[Review]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201204093

www.whxb.pku.edu.cn

阳极氧化物纳米孔道和TiO₂纳米管形成机理的研究进展

朱绪飞^{1,*} 韩 华² 宋 晔¹ 段文强²¹南京理工大学, 软化学与功能材料教育部重点实验室, 南京 210094;²中国科学院自动化研究所, 国家专用集成电路设计工程技术研究中心, 北京 100190)

摘要: 自组织有序的TiO₂纳米管和多孔型阳极氧化膜(PAO)因其潜在的应用价值而倍受关注. 阀金属的阳极氧化研究了80多年, 但是六棱柱元胞结构和多孔纳米管的形成机理至今尚不清楚. 本文不是简单地综述PAO的形成机理, 而是从更宽的视角综述了致密型阳极氧化膜与PAO的本质联系和形貌差异. 对比两种膜的形貌差异和生长过程有助于孔洞形成本质的认识. 简要综述了PAO的传统“场致助溶(FAD)”理论和局限性, 重点综述了PAO形成机理的最新研究进展, 包括粘性流动模型、阻挡层击穿模型、氧气气泡成孔模型、等电场强度模型等. 在充分对比分析最新成果的基础上, 对PAO机理研究的发展趋势进行了展望: 采用超声氧化、真空或高压条件下氧化以及对电解液中添加碳酸钠或还原剂等方法, 对揭示孔洞形成和自组织的本质将会有很大帮助; 从电流和阳极氧化效率角度入手, 是探究传统FAD理论的物理本质的有效途径.

关键词: 致密型阳极氧化物; 多孔型阳极氧化物; 形成机理; 阳极氧化; 自组织

中图分类号: O646

Research Progress in Formation Mechanism of TiO₂ Nanotubes and Nanopores in Porous Anodic Oxide

ZHU Xu-Fei^{1,*} HAN Hua² SONG Ye¹ DUAN Wen-Qiang²¹Key Laboratory of Soft Chemistry and Functional Materials of Education Ministry, Nanjing University of Science & Technology, Nanjing 210094, P. R. China; ²The National Engineering and Technology Research Center for ASIC Design,

Institute of Automation, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, P. R. China)

Abstract: Self-ordered porous anodic TiO₂ nanotubes and other porous anodic oxides (PAO) have received considerable attention because of their potential for high technological application in a number of fields. The anodization of valve metals has been widely investigated over the last eight decades. The formation mechanisms of hexagonal cells and nanotubes, however, have remained unclear until now. Simply reviewing the mechanisms of PAO formation was not the aim of this research and we were more interested in reviewing the forming processes of compact anodic oxides (CAO) and investigating the relationship between the PAO and CAO, to better understand the pore generating mechanisms. The present work introduces the differences between PAO and CAO films, as well as reviewing the traditional theories of PAO films and their deficiencies. Recent progress in the formation mechanism of PAO, including the viscous flow, breakdown, equifield strength, and oxygen bubbles models has been reviewed in detail. The perspective on future developments for the PAO forming mechanism has been tentatively discussed. Based on sufficient analysis of the latest findings, it has been proposed that several approaches may be employed for investigating the pore forming and self-ordering mechanisms. These new approaches include ultrasound-assisted anodizing, anodizing under vacuum or high pressure and adding sodium carbonate or

Received: February 22, 2012; Revised: April 1, 2012; Published on Web: April 9, 2012.

*Corresponding author. Email: zhuxufei.njust@gmail.com; Tel: +86-25-84315949.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (61171043, 51077072) and National Science and Technology Major Project of the Ministry of Science and Technology of China (2009ZX01021-002).

国家自然科学基金(61171043, 51077072)和国家科技重大专项资金项目(2009ZX01021-002)资助

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

a reducing agent to the PAO-forming electrolytes. An investigation of changes in the current and anodizing efficiencies would also be an effective approach for better understanding the physical nature of field-assisted dissolution (FAD).

Key Words: Compact anodic oxide; Porous anodic oxide; Formation mechanism; Anodization; Self-ordering

1 引言

随着纳米材料的兴起, 贵金属(Al、Ti、Zr等)的阳极氧化这个古老的、多学科交叉的基础课题又被挖掘出新的价值,¹⁻⁶ 这一类金属阳极氧化物特殊的纳米多孔结构受到广泛的关注, 其中多孔阳极氧化铝(porous anodic alumina, PAA)作为纳米模板被广泛用于各种纳米功能材料的制备中;⁷⁻¹² 而多孔阳极氧化钛纳米管(porous anodic TiO₂ nanotubes, PATNT)成为光催化材料和太阳能电池的研究热点;¹³⁻¹⁸ 多孔阳极氧化锆也成为超级电容器和储能元件的候选材料。¹⁹⁻²³ 总之, 有关这些多孔氧化物的制备与应用研究的文献至今仍层出不穷,²⁴⁻²⁸ 尤其是对 PATNT 研究的火热程度从下面两篇综述文献中可见一斑。例如在 2010 年王道爱等²⁹ 全面综述了 TiO₂ 纳米管的各种制备方法, 重点讨论了阳极氧化法对 PATNT 纳米结构的可控生长; 2011 年李欢欢等³⁰ 也综述了 PATNT 的发展历程, 简述了其形成机理, 探讨了电解液种类、pH 值、氧化电压、氧化时间和氧化温度以及后处理方法等各个因素对 PATNT 结构的影响, 综述了利用 TiO₂ 纳米管组装染料敏化、量子点和本体异质结等太阳能电池所取得的进展。2011 年叶秋梅等³¹ 综述了各种特殊结构 PAA 纳米模板的制备方法, 从中可见纳米孔道结构的复杂性和多样性。与制备方面的文章相比, 对形成机理的研究相对较少, 至今纳米孔道的产生机理和自组织过程仍无统一的认识, 正如周保学等³² 指出, 尚无一种模型或机理能够完美地解释有序多孔结构。但自 2006 年以来, 在机理研究方面也出现了不少有启发性的新学说, 本文将对众多文献提出的、涉及 PAA 和 PATNT 形成机理的新观点进行全面系统的综述。这项工作对深入认识纳米孔道的形成机制, 探讨 PAA 六棱柱蜂窝状元胞结构和 PATNT 有序纳米管阵列的自组织过程具有重要的意义。^{3,29-32}

2 对比认识两种氧化膜的差异和本质联系

为了全面认识多孔阳极氧化物的形成过程, 需要对阳极氧化过程进行深入地了解, 然而多数文献

中只有粗浅的介绍。贵金属的阳极氧化过程是以 Al、Ti 等金属作为阳极, 以其他金属(Pt、Au、Al、Ti 等)或石墨作为阴极, 在一定的电解液中对两个电极施加一定电压或者电流, 结果在阳极金属的表面就会得到阳极氧化膜。³³⁻³⁶ 把施加恒定电压的氧化过程称为恒电压(constant voltage, CV)阳极氧化, 用电极过程中的电流-时间(current-time)曲线来记录其阳极氧化全过程; 把施加恒定电流的氧化过程称为恒电流(constant current, CC)阳极氧化, 用电极过程中的电压-时间(voltage-time)曲线来记录其阳极氧化过程。随着电解液的变化或者其他条件的变化, 同一种金属(Al 或 Ti)在酸性强弱不同的电解液中阳极氧化时可得到形貌完全不同的两种阳极氧化膜: 致密型阳极氧化(compact anodic oxide, CAO)膜和多孔型阳极氧化(porous anodic oxide, PAO)膜, 下文分别简称致密膜和多孔膜。这里用图 1(a, b)分别形象地表示恒电压和恒电流两种阳极氧化过程。³³⁻³⁶

图1 致密阳极氧化(CAO)膜、多孔阳极氧化(PAO)膜及对应的阳极氧化曲线的示意图³³⁻³⁶

Fig.1 Schematic diagrams of the compact anodic oxide (CAO) and the porous anodic oxide (PAO) films and their corresponding anodizing curves³³⁻³⁶

(a) two kinds of current-time curves under constant voltage anodization; (b) two kinds of voltage-time curves under constant current anodization

在恒电压氧化的条件下, 在不同电解液中氧化时可以得到两种电流-时间曲线, 标注 CAO 和 PAO 的曲线分别对应生成的两种氧化膜(图 1(a)).³³⁻³⁵ 在形成 CAO 膜的电解液(如: 硼酸、己二酸等溶液)中, 金属铝在阳极氧化过程中的电流随着时间、致密膜厚度的增加而逐渐降低, 当氧化膜中电流降低到很低的时候, 离子迁移停止, 致密膜停止生长. 这种致密膜具有良好的介电特性,^{33,34} 可以作为电化学电容器的电介质, 广泛用于铝电解电容器和部分超级电容器,³⁷⁻⁴³ 因此这类文献中也将致密膜称之为阻挡型的阳极氧化膜(barrier anodic oxide films). 而在能形成 PAO 膜的电解液(如: 磷酸、硫酸、草酸等)中, 金属铝阳极氧化过程中的电流变化分为三个阶段(I、II、III), 开始时电流随时间增加而逐渐减小, 进而又逐渐增加, 最后达到电流基本维持不变的状态, 形成了多孔膜. 显然, 图 1(a)中形成两种膜的电流-时间曲线差别很大, 通常认为 CAO 和 PAO 膜的生长机理是完全不同的.³⁴⁻³⁶

在恒电流氧化的条件下, 在不同电解液中氧化时也得到两种电压-时间曲线, 分别对应生成的两种氧化膜 CAO 和 PAO(图 1b).^{35,36} 在形成致密膜的电解液中, 金属在阳极氧化过程中的电压是随着时间、CAO 厚度的增加而增加的, 当增加到致密膜击穿厚度时, 阳极表面不断有气体冒出(图 1(b)), 并伴随火花放电, 即电解液和氧化膜界面发生击穿并伴有闪火(sparking)现象, 氧化膜停止生长.^{33,34,36} 致密膜的击穿厚度决定了 CAO 膜的最高耐压(或击穿场强).^{44,45} 而在形成多孔膜的电解液中, 金属氧化过程中的电压变化也分为三个阶段(I、II、III), 初始阶段电压随时间增加而增加, 进而又逐渐减小, 最后达到稳态电压, 形成多孔膜. 显然, 图 1(a)和图 1(b)中的 PAO 生长过程的三个阶段是相似的, 这说明无论恒电压还是恒电流氧化, PAO 膜生长的过程是一样的.³³⁻³⁶

图 2 给出了纯度为 99.99% 铝经过阳极氧化后得到的两种氧化膜的电镜照片. 图 2a 是致密型阳极氧化铝(compact anodic alumina, CAA)膜的照片, 在 CAA 膜表面看不见孔洞或孔道. 图 2b 和 2c 都是多孔型阳极氧化铝膜, 这两张 PAA 膜的照片都是在含有磷酸的电解液中制得, 但因为其他阳极氧化条件的不同, 其孔道的形状和有序度差异很大. 图 2b 中的孔道直径远远小于图 2c, 图 2c 中孔道的有序度明显优于图 2b. 为了将 PAA 孔道底部阻挡层的氧化物

图 2 致密型阳极氧化铝(CAA) (a)和多孔型阳极氧化铝(PAA) (b, c)膜的扫描电镜(SEM)照片

Fig.2 Scanning electron microscope (SEM) images of the compact anodic alumina (CAA) (a) and the porous anodic alumina (PAA) (b, c) films

与致密型阳极氧化铝膜区分开, 本文将 PAA 孔道底部的阻挡型氧化物层(barrier oxide layer, BOL)统称为阻挡层, 在图 2c 中能明显看到 PAA 底部的阻挡层呈半球状, BOL 厚度大约等于 111.7 nm. 叶秋梅等³¹曾综述了各种特殊孔道形状(如: 分叉形、锯齿形、骨形、倒圆锥形等)的纳米模板, 由此也说明了 PAA 形成机理的复杂性.³³⁻³⁶

图 3 和图 4 分别是金属钛 Ti (纯度 99.5%, 宝鸡荣豪钛业公司无偿提供)阳极氧化后得到的两种阳极氧化钛膜的数码照片和扫描电镜(SEM)照片. 图 4a 是致密型阳极氧化钛(compact anodic titania, CAT)膜的 SEM 照片, 在 CAT 膜表面看不见孔洞. 图 4b-4f 都是多孔型阳极氧化钛(porous anodic titania, PAT)膜, 但随着阳极氧化条件的改变, PAT 膜的表面形貌和断面形貌都会发生变化, 这种情况与 PAA 形貌的复杂性是十分相似的. 从图 3 可见由于膜表面形貌的差异, 两种氧化钛膜的颜色差别很大.

图 4b 和 4d 都是 PAT 膜的表面形貌, 在孔道形成

图 3 致密型阳极氧化钛(CAT)和多孔型阳极氧化钛(PAT)膜的照片

Fig.3 Photographs of the compact anodic titania (CAT) and the porous anodic titania (PAT) films

图4 致密型阳极氧化钛(a)和多孔型阳极氧化钛(b-f)膜的SEM照片

Fig.4 SEM images of the compact anodic titania (a) and the porous anodic titania (b-f) films

的初期,从PAT表面看不见独立的纳米管(图4b),只看到纳米孔洞,这与PAA的表面形貌相似,但是随着阳极氧化时间的延长,从PAT表面也能看到纳米管(图4d),而在PAA中看到这种分离的纳米管则不容易,除非经过一定条件处理后才能得到分离的纳米管.⁴⁶图4c和4e都是PAT纳米管的断面形貌.从图4c中可见,纳米管断面均匀一致,没有任何环状或箍状的多余氧化物围绕;但是图4e则不同,在纳米管的外围有环状的氧化物围绕.图4f是PAT膜底部的SEM照片,每根纳米管的形状也不完全一致,有五边形、六边形和七边形等多种形状,说明PAT纳米管有五棱柱、六棱柱和七棱柱等多种形状.

总之,对PAA和PAT复杂的形貌做出合理的解释是相当困难的,³³因此为了解释以上种种实验现象,不同的研究者从各自的学科背景出发,提出了各自的理论学说.下面就对PAA和PAT形成机理的研究现状进行全面的综述. PAT的形成机理都是在PAA几十年研究基础上提出的,因此本文中并没有把两者隔离开来.

3 多孔型阳极氧化膜的传统成孔理论

阀金属阳极氧化物的研究历史已有80多年,³³1953年Keller等⁴⁷发现PAA的蜂窝状独立元胞的多孔结构.随后40年中,对阀金属的阳极氧化和PAA

孔道形成机理的研究未曾间断过.⁴⁸⁻⁵⁶随着纳米材料的兴起,1995年Masuda和Fukuda⁵⁷发表在《Science》上的论文,利用规则有序的PAA为模板复制了金属纳米阵列,从此阳极氧化技术和多孔阳极氧化物形成机理的研究受到众多学科长期广泛地关注,国内外学者发表了很多有价值的研究文章.⁵⁸⁻⁶⁵这期间在传统“场致助溶(field-assisted dissolution, FAD)”理论的基础上提出了各种新的学说,其中包括“场致喷射”学说、³⁶焦耳热和酸催化助溶、⁵⁸自组织学说、^{59,60}应力应变、体积膨胀和熵变等各种理论学说,⁶¹⁻⁶⁸其中的大部分在2005年江小雪和赵乃勤⁶⁷已经进行了详细综述,这里不再赘述.本文仅针对传统“场致助溶”和“场致喷射”等容易引起混淆的地方予以说明,并将普遍认可的PAT生长过程^{65,66}进行阐述.

其实,在不同的时期都有关于多孔阳极氧化物经典的综述性文章.1969年Diggle等³³撰写的综述性文章至今对多孔膜形成机理的研究仍具有极其重要的指导作用,尤其是阳极氧化过程中离子电导和电子电导的思想对现在的研究仍有启示作用.如图1所示,多数研究者认为两种膜的生长机制是不同的.但Diggle等³³认为两种膜的生长有本质联系,而且还报道了在同一种电解液中改变氧化的条件既能得到致密膜,又能得到多孔膜.因此本文没有单独围绕多孔膜来研究,而是从更宽的视角,着眼两种阳极氧化膜的区别和联系,采用对比方式来进行综述.图5给出了致密膜和多孔膜的生长示意图.在任何阳极氧化系统中,电解液、氧化物和金属基体三者同时存在.被学术界普遍公认的是:在阳极氧化过程中,存在电解液/氧化物(E/O)和氧化物/金属(O/M)两个界面.示踪原子技术的研究结果证明,由于电场(E ,图5a中的箭头所示)的方向是从金属基体横跨氧化物到电解液,在高电场作用下金属离子 M^{3+} 向E/O界面迁移,氧离子 O^{2-} 逆电场向O/M界面迁移,新的氧化物在E/O和O/M两个界面同时生长导致致密膜的生长增厚.^{33,36}需要特别指出的是,无论是致密膜还是多孔膜,电场 E 的方向始终是从金属基体到电解液,即从O/M界面到E/O界面.

1970年O'Sullivan等⁵⁰提出了PAA的FAD理论,后来提出的PAT、氧化钽、氧化锆等多孔膜的生长模型都是借鉴FAD理论.⁶⁵⁻⁶⁸因此,要研究其他多孔氧化物的形成机制,首要的是把PAA孔道加深的过程阐明清楚.在图1中的第I阶段致密膜生长完

图5 致密型氧化物(a)和多孔型氧化物(b)在电解液/氧化物(E/O)和氧化物/金属(O/M)两个界面的生长示意图

Fig.5 Schematic diagrams of the growing process of the compact oxide (a) and the porous oxide (b) in electrolyte/oxide (E/O) interface and oxide/metal (O/M) interface

成后, 由于致密膜表面局部电场的不均匀导致孔胚胎的产生, 孔底部电场将进一步加强, 因此多孔膜的生长变成了图5b中的模式. FAD理论认为, 在孔底部的E/O界面下方的区域(图5b中标注的FAD region)发生强烈的FAD反应(图5b中FAD箭头所示), 在E/O界面的Al₂O₃有相当一部分被离子化, 这样就破坏了Al₂O₃的晶格和Al—O键, 在电场作用下导致Al—O键的键长增加, 最后Al³⁺被电场拉入溶液中, 导致Al₂O₃在孔底部的E/O界面不断被溶解, 孔洞进一步加深; 而在O/M界面是新Al₂O₃生长的区域(图5b中oxidizing region的白色区域), 导致阻挡层不断加厚并向金属基体的纵深发展. 这样在O/M界面Al₂O₃不断生长, 而在E/O界面Al₂O₃不断被FAD溶解变成Al³⁺, 这样当FAD溶解和Al₂O₃生成反应达到平衡时, 孔道底部的阻挡层厚度维持不变.⁵⁰

图5b中FAD理论模型存在的疑问是E/O界面Al₂O₃不断溶解成Al³⁺, 在E/O界面Al₂O₃不再生长, 那么在图5a中从O/M界面向E/O界面迁移的Al³⁺到哪儿去了? Siejka等⁶⁹为了诠释致密膜表面孔洞形成的原因, 把FAD改进成为Al³⁺离子的“场致喷射(field-assisted ejection, FAE)”学说, 因为在FAD过程中, 他们发现Al₂O₃中的氧并没有溶解进入到溶液中, 因此他们提出了从O/M界面向外迁移的铝离子, 到达E/O界面后可能直接喷射进入溶液中. 这种“场致喷射”被Thompson³⁶发展为形成孔洞和孔道

加深的必要条件. Thompson³⁶认为, Al³⁺离子和O²⁻离子都要在高电场作用下发生迁移, 但是, 向外迁移的Al³⁺在到达E/O界面后的命运强烈地取决于E/O界面的条件. 在高的电流效率下, 所有向外迁移的Al³⁺在E/O界面全部形成Al₂O₃(图5a);³⁶ 相反, 在某一临界电流密度下, 所有向外迁移的Al³⁺在E/O界面直接喷射到溶液中, 在E/O界面不形成Al₂O₃. 对于电解液pH值和阳极氧化的电流密度处于中间值时, 在E/O界面化学溶解是无关紧要的, 溶液中的铝离子主要来源于场致喷射的部分Al³⁺离子;³⁶ 向外迁移的Al³⁺还可以与其他阴离子结合, 但是不能在E/O界面形成固体的Al₂O₃, 这是形成多孔膜的必要条件. 否则, 向外迁移的Al³⁺若在E/O界面形成固体的Al₂O₃就会堵塞新形成的孔洞胚胎, PAA膜将无法形成,³⁶ 这就是“场致喷射”学说.

综上所述, FAD是孔道加深的必要条件, FAE是孔洞胚胎不会被堵塞的前提条件. 诸多研究者^{46,58,70}认为, 这两个学说都无法解释PAA和PAT蜂窝状元胞的形成机理, 即无法解释图4中元胞之间缝隙的形成. 事实上, 这种FAD加深孔道的方式还有很多不能解释的地方, 例如图2c中孔道底部的半球形也无法解释, 以图6说明之. 原来处于金属基体中的p₃点(图6a)随着氧化时间的加长会变成多孔膜孔壁上的p₃点(图6b), 这说明孔壁是向上生长的, 而孔底是向下发展的, 本文把FAD加深孔道的模式称为“从上向下”的FAD挖掘方式, 按照这种挖掘模式孔底部不但无法保证半球形, 还可能出现图6c和6d所示的情形, 方形底部或者其他不规则的形状. 因为

图6 “场致助溶(FAD)”的孔道发展模式示意图

Fig.6 Schematic diagrams showing the manner of field-assisted dissolution (FAD) of the pore development

按照最初致密膜表面裂纹导致孔胚胎的形成方式,^{35,36,50,58} 在已经形成的孔底部很可能出现新的FAD点,如图6c所示在孔底部角落的位置FAD更强烈,按照这种模式,很可能得到图6d所示的不规则的孔道(在一个孔底部出现树根形的多个孔道);而事实上树根形孔道也确实存在,但在通常氧化条件下一般得到的是规则的、半球形圆柱孔道。

与铝的阳极氧化过程一样,金属钛的阳极氧化过程中也会出现两种氧化钛的薄膜(图3和图4)。通常认为金属钛在硫酸、草酸、磷酸等不含F⁻离子的电解液中阳极氧化时,能得到致密膜;在含有F⁻离子的电解液中能得到多孔膜(图7)。^{65,66} PAA和PAT两种多孔膜的不同仅仅是两个FAD反应的差异,在PAA中导致孔洞加深的Al₂O₃的FAD反应是:

在PAT中导致孔洞形成和加深是有F⁻离子参与的TiO₂的FAD反应:

根据Schmuki与合作者^{65,66}的经典综述文献的描述,参照PAA的机理,PAT纳米管的形成过程也分成三个阶段,如图7所示。

图7中第I阶段:在恒定电压的阳极氧化中,高电场导致阴、阳离子以图5a的方式发生迁移,在致密膜的两侧界面同时形成TiO₂ (Ti⁴⁺+2O²⁻→TiO₂)。随着氧化钛致密膜(compact TiO₂ layer)的加厚,图7a

中电流逐渐下降到最低点,随之电流开始升高进入第II阶段。

图7中第II阶段:由于内应力、体积膨胀等作用在致密膜表面产生微裂纹,导致电场分布不均匀,在局部电场集中的部位强烈溶解该处的TiO₂,形成孔洞的胚胎,这时发生有F⁻离子参与的TiO₂的FAD反应,导致孔洞的不断加深,最初不规则的多孔结构形成。关于第II阶段电流增加的原因有各种不同的解释,文献⁶⁶的解释是:由于膜表面有活性的不规则孔洞开始形成,孔与孔之间互相干扰导致了所需要的电流增加;而进入第III阶段后,每个孔开始有序的自组织,孔与孔之间达到最优优化后,他们之间平均分享所需要的电流,因此电流逐渐开始回到稳定状态。同时还明确指出第III阶段稳态电流的大小随着电解液中F⁻离子浓度的增加而增加。⁶⁶ 文献³³的解释是由于孔洞在第II阶段开始产生后,原来的氧化膜变薄了,因此电流开始增加,当孔道底部的阻挡层厚度基本一致时,电流又回到稳态。

值得注意的是:以上两种多孔膜的FAD反应中没有电子交换或转移,这两个反应属纯粹的化学溶解,无法体现电场E在成孔过程中的作用,作者认为外加电场加速FAD反应的机制尚有待于探究。此外,H⁺离子在电场作用下应该移动到阴极释放H₂,不可能停留在阳极界面参与FAD反应。

图7中第III阶段:在金属界面向下发生氧化反应加厚阻挡层,同时在孔底部FAD反应向下腐蚀阻挡层,即图5b中的氧化区域与腐蚀区域的两个反应互相平衡,因此阻挡层厚度恒定,孔道不断向下加深。不规则的多孔结构经过这个阶段的自组织过程变成有序的多孔氧化钛纳米管。但自组织的本质和纳米管之间的缝隙(图7b中的gaps)的成因至今没有令人信服的解释。^{46,58,65,66,70}

4 多孔型阳极氧化膜形成理论的新观点

4.1 粘性流动模型

对阳极氧化膜研究具有几十年丰富经验的曼彻斯特大学的Skeldon教授及其合作者^{71,72}用示踪原子技术,在2006年发现了PAA中多孔孔壁的生长模式与传统FAD理论期望的孔壁生长模式(图6(a, b))完全不同,学术界称之为粘性流动模型,⁷¹⁻⁷⁵ 如图8所示。图8(a-c)是在0.4 mol·L⁻¹的磷酸溶液中阳极氧化不同时间下,示踪元素钨(W)在多孔膜中的分布情况。⁷² 钨的分布情况证实:PAA的孔壁是由于底

图7 钛阳极氧化过程的电流-时间曲线(a)及多孔阳极TiO₂纳米管(PATNT)形成的三个阶段(b)示意图^{65,66}

Fig.7 Schematic diagrams showing the current-time curve for Ti anodizing process (a) and three stages of the forming process of porous anodic TiO₂ nanotubes (PATNT)^{65,66}

图8 在不同氧化时间下多孔阳极氧化铝(PAA)中W的分布情况(a-c)和PAA的流动模型(d)示意图^{71,72}

Fig.8 Schematic diagrams showing the relative distributions of tungsten in porous anodic alumina (PAA) at different moments (a-c) and the flow model of PAA (d)^{71,72}

部的阻挡层向孔壁的粘性流动而形成的。^{71,72} 这个结果说明, 长期恒定的阻挡层不是氧化物的生长与FAD溶解相互平衡的结果, 而是氧化物从孔底部向孔壁流动所造成, 其驱动力可能是电致伸缩引起的压缩应力, 也可能是Al₂O₃的体积膨胀力。⁷² 图8的流动模型所示的孔壁的生长方式与FAD挖掘方式所期望的结果是相悖的。^{71,72} 对比图6a和6b中三个点(p₁、p₂、p₃)的变化情况就可知, 按照FAD的挖掘方式, 在图8d中的孔底部(pore bottom)发生FAD溶解反应, 在阻挡层中心部分的氧化物(图8d中标注pore base的部分)将会全部被溶解掉, 这样作用的结果是中心部分的W原子就不可能流动到孔壁上。

后来Houser和Hebert⁷⁴用计算机模拟了PAA的稳态生长过程, 2009年发表在《Nature Materials》的模拟结果表明与图8所示的粘性流动的模型是一致的。他们认为阻挡层向孔壁粘性流动的发生与电解液阴离子相关的效应所引起。导致粘性流动的驱动力是孔底部压缩的应力, 压缩的应力则来源于阴离子的吸附竞争。^{74,75}

图8(d)的流动模型为PAA和PAT形成机理的研究开辟了新思路。不少研究者已经用流动模型去诠释PAA和PAT中的一些疑难问题。⁷⁶⁻⁸¹ 传统“场致助溶”和“场致喷射”学说中无法解释的诸多问题有望得到合理的解释。但图8(d)所示的流动模型仅仅是PAA中孔壁生长的实验事实, 最初的孔胚胎到底

是如何产生的? 圆柱形孔道又是如何形成的? 孔底部始终保持半球形的原因等诸多问题尚需要深入研究。

4.2 阻挡层击穿成孔的模型

自2005年以后, 国内众多高校和中国科学院研究所在PAA和PAT的制备和机理方面也做了大量的工作。⁸²⁻¹¹⁹ 上海交通大学的研究最为广泛深入, 沈文忠和郑茂俊、^{82,84,90,91} 周保学、^{32,85} 姜传海、^{86,87} 陈险峰^{88,89} 和金学军⁹² 等多个课题组先后发表了众多优秀论文。北京大学的张耿民、^{95,108} 郭等柱和侯士敏⁶⁴ 等多个课题组, 南京大学的夏兴华团队、^{98,99} 华南理工大学的凌志远团队、¹⁰⁰⁻¹⁰² 兰州化学物理研究所的周峰、^{29,104} 上海微系统研究所的丁古巧^{105,111} 等众多研究团队也发表了许多优秀论文。^{27-32,82-114} 本文作者的团队¹¹⁵⁻¹¹⁹ 也有幸在国家自然科学基金资助下研究PAA和PAT纳米管的形成机理和结构调控。众多研究者分别从化学、物理化学、金属腐蚀与防护、凝聚态物理、物理电子学、微电子学等多个学科角度进行了研究, 提出了许多新的观点。但多数文献主要还是侧重研究电压、电流、电解液等因素对多孔膜形貌、孔径、孔密度的影响, 而形成机理多数仍沿用了传统理论。作者试图把众多文献中的不同观点和存在问题进行对比, 为读者提供更宽的视角, 希望能从繁纷复杂的表象背后, 找到孔洞产生和纳米管形成的本质。

在众多的PAA和PAT文献中, 对于最初孔洞胚胎产生的过程始终存在争议。早期文献多认为是氧化膜表面裂纹导致孔胚胎的形成,³³⁻³⁶ 2005年清华大学的Wang等¹⁰⁷ 提出: 在最初TiO₂致密膜形成以后微晶的形成导致了致密膜的爆裂产生了PAT的孔胚胎。澳大利亚Murdoch University的Poinern等¹²⁰ 在2011年最新的PAA综述文献中仍然认为, 孔洞成核或者孔胚胎是源自氧化物的自发重结晶。这是由于在靠近Al基体的Al/Al₂O₃界面形成的氧化物晶格不稳定造成的, 微晶之间产生破裂就导致了附近区域孔胚胎的产生。¹²¹

2007年上海交通大学的Huang等⁸³ 突破了FAD的传统思路, 从最初氧化物致密膜被击穿的全新角度, 提出了PAA生长的新模型, 为后来者提供了一条新的思路。其成孔的过程如图9所示。Huang等⁸³ 认为击穿和溶解过程在阳极氧化开始后不久即发生了, 导致最初氧化铝致密膜表面的电场分布不均匀, 氧化物的击穿就发生在表面弯曲的、局部电场

图9 PAA孔道生长模型示意图⁸³Fig.9 Schematic diagrams showing the pore growing process in PAA⁸³

最强区域(图9a). 表面的凹凸不平随着氧化铝生长后的体积膨胀而逐渐加强. 新形成的氧化物导致邻近晶格的弯曲变形, 从而氧化物表面产生凹凸式脊背. 这些粗糙的结构有利于孔成核和局部的电击穿. 一旦电击穿发生, 孔生长的动力学受到孔附近几何形状的影响(图9(a, b)), 孔的生长就沿着 $E_{\max}$ 的方向. 介质的击穿一直沿着电场最强的方向, 同时电化学溶解也是沿着这个方向.⁸³ 孔底部电场最强, 导致孔道加深(图9a中 $E_{\max}$); 孔壁处电场强(图9b中 $E_{\max}$), 导致孔道加宽. 这种不受约束的孔道生长并非无限制的进行, 在孔加深的同时, 孔也在加宽, 这样相邻的孔壁最终都要相遇, 就会造成在图9c中C点的合并.⁸³ 最终孔壁之间就被氧化物相连, 而且孔壁之间的缝隙(图4(c-f)中的SEM照片中纳米管之间的缝隙)也就自然形成了. 我们认为能解释纳米管之间缝隙的形成是本模型最大的特点, 但与图7模型的共同之处是不能很好地解释自组织有序纳米孔道的形成机制. 文献⁸³提出的击穿成孔模型可以理解为: 图9a中最初形成的阻挡层的厚度始终保持不变, 在击穿状态下靠近电解液的表面被溶解, 而靠近铝基体的界面被氧化, 孔道不断向着铝基体深处发展, 最后这层完整的阻挡层变成了PAA中所有的孔壁(图9d中的C点是孔壁合并的地方, 而实际上经过C点的一条缝就是相邻两个元胞之间的缝隙, 即图7b中的gaps). 阻挡层厚度 d (单位为nm)约等于所施加电压(V)的1.30–1.43倍. 这个数字是由 Al_2O_3 的击穿电场强度($7 \times 10^6 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$)推导得出的. 原文也验证了40 V下阳极氧化后阻挡层的厚度约等于52 nm.⁸³

4.3 氧气泡模具成孔模型

本文作者所在的团队^{38,40,42,45}曾长期致力于致密型阳极氧化膜的研究, 致密膜生长到一定厚度都要发生电介质的击穿, 击穿的同时伴随有 O_2 的析出. 1997年Li等⁴⁴提出了致密膜形成过程中 O_2 的析出是氧化膜电介质击穿的前驱点的观点, 后来本课题组^{45,119}也验证了这个观点. 2001年, 我们也发现在不含 F^- 离子的溶液中也得到钛铝合金的多孔膜,³⁸ 2005年我们又在非酸性的溶液中也得到了PAA.¹¹⁵ 因此, 我们认为电解液的酸性强弱或者 F^- 离子存在与否, 并非是成孔的前提条件. 从学科交叉的思路出发, 既然致密膜在生长到一定厚度后会发​​生电击穿产生雪崩的电子电流, 即恒电流氧化时图1b中的闪火现象. 因为在恒电流氧化中, 阳极氧化的总电流始终维持恒定, 但CAO的厚度不可能无限增长, 最终总要达到击穿厚度 d_b 发生电击穿, 达到该电解液最高的闪火电压, 这种电击穿实际上就是生长氧化物的离子电流(J_{ion})转变成不生长氧化物电子电流(J_e).^{43–45,54,119} 当然引发电击穿的因素也包括晶格形变、应力集中等因素.^{43–45,83} 由此可推断在PAO的阻挡层生长到一定厚度时也会有小部分电子电流产生, 但没有达到完全击穿的程度. 因为Diggle等³³认为CAO和PAO膜的生长机理本质上有必然的联系. 后来我们把形成CAO和PAO膜的两种电解液混合进行了研究(例如将形成CAO的癸二酸铵溶液与形成PAO的磷酸溶液混合), 在这种混合电解液中能巧妙地实现两种膜的互相转换.^{116,119} 由此证明了Diggle等³³的观点, 两种膜的生长机制没有本质差异, 区别仅仅在于 J_e 产生的早晚的差异, 而且已经证明 J_e 的大小与磷酸浓度成正比, 当 J_e 产生时就伴随极少量的 O_2 析出.¹¹⁹ 早在1987年, Albella等⁵⁴就证实在阳极氧化过程中除了形成氧化物的离子电流之外, 还有少量的电子电流产生. 我们在文献¹¹⁹中也论证了在恒电流阳极氧化过程中(例如: 采用电流密度是 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$), 最初这 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 电流密度全部以 J_{ion} 形式用于生长氧化物, 氧化膜的生长效率接近100%, 但当氧化膜生长到它的击穿厚度 d_b 时, 氧化膜必然发生击穿(结构缺陷引起的机械击穿和电击穿的混合), 这时 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 电流密度就全部转化成了 J_e , 氧化膜停止生长(因为 J_{ion} 几乎等于0), 发生常见的闪火现象.¹¹⁹ 而我们认为恒定电流密度 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 由氧化初期的全部离子电流密度转变成击穿后的全部电子电流密度不可能在瞬间完成, 必然有一个演变和转换的过程. Albella等⁵⁴发现 J_e 随着

氧化膜厚度的增加而成指数式增加, 而 J_{ion} 随着氧化膜厚度的增加是逐渐减小的, 详细的证明过程参见相关文献.^{54,119}

PAA经典的Wood模型中早已报道了多孔膜中靠近电解液的界面有阴离子污染层(anion contaminated alumina, ACA)的存在.⁵² 基于Wood模型中ACA层的存在和电子电流的思想, 我们提出了氧气气泡是形成最初规则圆柱形孔洞的观点. 氧气气泡模具效应的PAA生长模型如图10所示.¹¹⁸ 图10a和10b分别是铝在恒电流和恒电压下阳极氧化时的电压-时间曲线和电流-时间曲线. 这里也把PAA的生长过程分为三个阶段(图10中标记为I、II、III). 两种曲线都能说明PAA的形成过程, 图10a的解释参见文献¹¹⁸, 这里以图10b的电流-时间曲线为例进行分析.

在第I阶段, 致密膜厚度增加很快, 因此图10b中的电流逐渐降低; 同时致密膜靠近电解液的部分由于电解液中的阴离子污染变成污染层(图10c中的ACA), 靠近铝基体的部分变成阻挡层(图10c中的BOL). 当氧化膜厚度到了一个临界厚度 d_c 时, 电子电流开始产生,^{54,119} 因此总电流减小的幅度放缓(两种膜的电流曲线相比), 这时候O₂开始析出, O₂气泡如图10c中的第I阶段所示. 当膜厚度进一步增加, J_{ion} 的下降被 J_c 的增长拉升, 因此对外表现的阳极氧化总电流从最低点开始增加, 当然这时析出的

氧气也逐渐增多($2\text{O}^{2-} \rightarrow \text{O}_2 \uparrow + 4\text{e}^-$, O₂析出反应取决于电位和过电位, 是O²⁻还是OH⁻析出氧气还有待于电化学机理的深入研究), 随后进入第II阶段.

一旦氧化开始, 电解液中的酸根阴离子必然要在电场作用下进入氧化物的最外层形成很薄的ACA, 而且阴离子的污染维持到阳极氧化过程的自始至终. 当氧气在ACA/BOL界面析出后, 因为在外界压力(ACA压力+电解液压力+大气压力)作用下, O₂气泡无法马上析出到电解液外, O₂气泡就像一个气体模具起到模具效应, 这样最初的规则性圆柱孔的胚胎就形成了.¹¹⁸

在第II阶段, J_{ion} 仍然维持氧化物生长, 氧气继续析出导致O₂气泡的增大. 由于O₂气泡的膨胀压力和氧化铝的体积膨胀, 导致BOL/Al界面的阻挡层发生弯曲变形, 阻挡层变形后的形状与半球形O₂气泡形状是一致的, 这就决定了孔底部两个界面的规则半球形状(参见图2c中的SEM照片), 而这正是FAD挖掘模式无法解释的. 需要指出的是, 在O₂气泡模具存在的情况下, 向电解液界面迁移的铝离子(图10c中标注Al³⁺两个箭头)将绕开O₂气泡向上生长, 这样新生成的氧化铝就会抱紧O₂气泡模具, 向两侧产生膨胀力, 也就是新生成的氧化铝围绕气泡模具生长, 其生长的方式正好与图8(d)所示的流动模型的生长方式一样, 因此流动模型中的氧化物从孔底部向孔壁迁移的动力除了体积膨胀的因素外, 最重要是由于气泡模具两侧外围的导向作用(气泡模具在内, 塑性流动绕开模具), 才形成了规则的半球形底部. 这与高分子材料在塑料模具内部加热流动成型塑料制件是相似的(钢模具在外, 塑性流动在模具内). 曼彻斯特大学的Skeldon等^{76,122-125}曾经多次报道了躲在致密型氧化膜内部极少量O₂气泡(参见图1中CAO膜的示意图)的压力大约在100 MPa左右, 他们采用表面张力的算法估算而得. 由于污染层很薄, 因此大多数O₂气泡躲在界面上时间很短, O₂气泡开始顶开微薄污染层进入溶液, 电解液自然就渗入孔洞胚胎中, 这时图10a的电压开始下降, 图10b的电流开始增加, 因为析出的O₂增多, J_c 开始增加, 这样当大部分孔洞胚胎中的O₂气泡析出后, 全部孔道中都渗入了电解液, 这样电解液与阳极Al之间的距离不再变化, 即孔底部的阻挡层厚度, 图10b中电流也很自然地处于稳定的水平状态, 因为Albella等⁵⁴验证了当氧化膜厚度不变化时, J_{ion} 和 J_c 也不再发生变化. 同理, 图10a中因为是恒电流

图10 铝阳极氧化过程的示意图¹¹⁸

Fig.10 Schematic diagrams showing the Al anodizing process¹¹⁸

(a) voltage-time curves of anodizing process in constant current anodization; (b) current-time curves of anodizing process in constant voltage anodization; (c) the oxygen bubbles mould effect and three stages of the pore growing in PAA

氧化,到了阻挡层厚度不变时,电压自然就降到接近水平状态,进入到第III阶段。

在第III阶段,等被污染层盖住的1号孔道贯通后(图10c),就进入了平稳的第III阶段,电流或者电压曲线均处于稳态,即传统理论图7b中命名的自组织阶段。图10c中标注了1、2、3号三种孔道,孔道1和孔道3是 O_2 析出孔道,孔道1是处于临界的 O_2 气泡冒出的时刻,要在SEM样品中找到这种密封孔道的证据十分困难,但在文献¹¹⁸中已经报道了密封孔道。孔道2是传统的酸性溶解孔道,其不规则的长孔道在文献¹¹⁸中也有报道,我们认为酸性溶解或者下文提到水解反应可能是存在的,但FAD反应的电场作用仍需要深究。2号这种不规则孔道,它是按照传统FAD模式“从上向下”挖掘而成(图10c标注FAD的箭头所示),这也是造成PAA表面形貌复杂多变的主因,这里不进行讨论。在这里只讨论气泡模具效应对孔道的影响,当所有孔道的氧气冒出后,孔道变成了开口的孔道,电解液必然进入孔道,此时电场的分布与第I阶段相比发生了根本变化。电场在1和3号孔道底部分布呈半球形分布(参见文献¹¹⁸),即孔底部的电场是从半球形的金属界面横跨到孔底部(图8(d)中的pore bottom)的电解液界面,这样每个孔底部扇形分布的电场,必然导致 Al^{3+} 向孔底部的电解液迁移, O^{2-} 向半球形的铝基体呈发散状迁移,但由于 O_2 气泡依然在孔底部的ACA层下方析出(污染层自始至终存在),因此靠近电解液界面的新生成的 Al_2O_3 必然按照图10c中所示向孔壁两个方向迁移。这与第II阶段的 Al^{3+} 迁移的方向是一样的,孔底部的 O_2 气泡的模具效应仍然影响底部的形状,导致新生长的 Al_2O_3 从孔底部向孔壁方向膨胀,增高了孔壁,这与图8(d)的流动模型是一致的。

正是由于电场在两个孔底部的扇形分布,因此处于两个元胞的中点位置m处的 Al^{3+} 离子向两个孔底部都有迁移的可能性。由于电场的平衡作用,使得每个孔底部的阻挡层厚度基本相等。因为当3号孔底部电场大于1号时(图10c),中点m处的 Al^{3+} 离子就向3号孔底部迁移,这样势必导致3号孔底部的阻挡层变厚,因此3号孔底部电场随着厚度增加又降低,使得1号和3号相邻的两孔之间的电场始终处于平衡。这个电场平衡思想得益于多位前人的研究成果。^{33,60,83,87,126-132}正是由于孔底部的电场呈扇形分布,每个孔底部的新的 Al_2O_3 围绕着各自的孔道生长,相邻孔中点m处必然产生交界面,因此纳米管

之间的缝隙(图10c中的boundary)自然就形成了。

氧气气泡模型虽然能基本上解释圆柱形孔道和半球形底部的成因,但是在一般阳极氧化过程中肉眼很难看到 O_2 的析出,因此 O_2 气泡在多孔膜生长过程中的作用被长期忽视了。在铝合金或钛合金的氧化过程中肉眼很容易能看到氧气的析出,^{76,122-125}因此不少研究者把 O_2 的析出原因归因于晶格缺陷或者微结晶,而不认为是电子电流导致的。在纯铝的氧化中要看到氧气的析出就更难一些,但也有不少文献报道纯铝氧化中能看到氧气析出。^{46,70,87,133}另外由于阳极氧化反应是动态的电化学反应,在纳米孔道中析出的 O_2 气泡又无法用原位表征手段进行直接的表征,¹³⁴因此寻找直接证据是研究的难点。为了验证 O_2 气泡在纳米孔道中的存在,作者通过在磷酸溶液中添加还原剂次亚磷酸铵($NH_4H_2PO_2$)的方法,既没有降低电解液的酸度,又没有降低原来磷酸的浓度,但是孔道结构却发生了明显的改变(图11a),这种分段式孔道用FAD理论很难解释,我们认为是孔道底部析出的 O_2 被强还原剂阴离子部分吸收,致使气泡模具变小导致主孔道的侧壁上形成了一个一个小孔,构成了这种奇特的分段式孔道。同时作者还发现,随着还原剂含量的变化,分段式孔道结构也随着变化;添加还原剂改变孔道的方法,在金属(Ti、Ta等)的阳极氧化中预计也能改变PAT的

图11 各种形状的PAA孔道的SEM照片¹¹⁵⁻¹¹⁹

Fig.11 SEM images of different shape channels in PAA¹¹⁵⁻¹¹⁹

(a) the subsection channels; (b) the sealed channels; (c) the filled pores after anodized under the high pressure in a sealed container; (d) the irregular channels of PAA anodized under the vacuumized condition; (e) channels with adjustable inner diameter; (f) bamboo shape channels

形貌结构甚至禁带宽度, 这将是十分有意义的研究.

此外, 我们还发现在其他阳极氧化条件不变的情况下, 通过改变阳极氧化小环境的气压(抽真空或者增加气压)的方法, 来控制纳米孔道中O₂析出的快慢, 也能实现PAA孔道的改变, 例如图11b是完全密封的PAA孔道的SEM照片, 可见四个孔道上部仍然被图10c中的氧化物或ACA层所覆盖; 图11c是控制电化学阳极氧化小环境的气压达到1 MPa左右时, 在电解液和氧化条件未改变的情况下, 氧化膜中原先形成的孔道已经被新形成的氧化物完全填充, 但从SEM照片中仍能看到原来孔道的形态和半球形底部. 这张SEM照片能证明新生长的氧化物在氧化物/电解液界面进行的, 这就与Al³⁺直接喷射进入溶液的学说相悖. 图11d是在真空的环境下阳极氧化后, 得到的不规则的PAA纳米孔道的SEM照片, 在照片中明显可见PAA的表面只有许多微小的孔, 其直径远远小于表层下O₂孔道的直径, 这也说明孔道不是FAD反应从上向下挖掘形成的, 同时由于真空条件下, O₂气泡很容易冒出, 所以O₂气泡的模具效应明显减弱, 因而孔道形状呈不规则. 在真空下阳极氧化时能明显看到阳极表面无数的小气泡冒出,¹¹⁷ 这是常压下氧化时无法看到的. Ding等¹⁰⁵最新提出了超声阳极氧化能加速PAA的生长也是一个佐证, 他们发现在超声条件下的阳极表面有很多O₂气泡的冒出. 程伟⁹²和Panaitescu^{135,136}等在含有氯化铵的溶液中制备PAT纳米管, 他们认为在TiO₂表面有Cl₂产生才能得到纳米管, 因为Cl⁻与O²⁻相比更容易在阳极先放电. 另外多个研究小组^{17,137-139}也发现在Ti和Ta的阳极氧化过程中有氧气析出. 值得借鉴的是, Wang等¹⁰⁶最新报道在传统的氟化铵电解液中添加少量碳酸钠能明显加速PAT纳米管的形成, 他们认为是碳酸钠在纳米孔道中分解为CO₂气体起了加速作用, 我们认为纳米孔道中析出CO₂必然加强O₂气泡的模具效应. 总之, 不少报道证明在非氟离子的溶液中也得到PAT纳米管,^{17,92,132,135,136} 可见, 生成[TiF₆]²⁻离子的FAD反应不是形成孔道的唯一原因, 本文提到的O₂气泡成孔的观点也被不少研究者认可并引用.^{46,70,86,87,101,102,105,140-142}

Lee等⁷⁰采用硬(hard)氧化和温和(mild)氧化交替的方法得到了直径变化的孔道, 文章刊登在2008年的《Nature Nanotechnology》上, 随即硬氧化快速制备PAA的方法得以普遍采用, 但是对于孔径变化的机理很难解释. 2009年, 我们研究了阳极氧化过

程中两种电流对阳极氧化效率的影响,¹¹⁹ 通过控制离子电流(导致离子迁移生长氧化物)和电子电流(导致氧气析出)比例的大小, 可以解释孔道直径变化的原因, 图11e中内径变化非常明显的PAA孔道就是通过这种方法而制得的. 2011年的《Small》期刊上报了上海交大的Chen等⁸⁹设计了电流脉冲氧化的新方案, 制备了三维周期性的TiO₂纳米管阵列, 这种孔内径呈周期性变化的PAT薄膜显示了分布于整个可见光波段的光子禁带, 具有巨大的潜在的应用价值. 该文也从侧面佐证了利用电流变化能调整PAT的孔内径, 进而也说明PAT的生长机理与PAA是相通的.

2010年, 北京大学的李仕琦等⁹⁵设计了直流电压与交流电压交替使用的方法, 制得了内壁光滑、而外部呈竹子结构段的PAT纳米管. 图11f是我们通过调控阳极氧化的电流制得了孔的内部出现竹子状的PAA纳米孔道. 可见, 根据O₂气泡模型和两个电流比例的调控, 可以适当的实现纳米孔道结构的调整, 这也是气泡模型的一个佐证.

4.4 等电场强度模型

英国University of St Andrews的Zhou教授的研究团队^{126-132,138}最近几年致力于PAT和PAA形成机理的研究, 他们提出的等电场强度模型、水解反应导致孔道加深、水解电流等思想很值得借鉴.

针对传统机理的FAD反应的缺陷, 因为酸性条件下有H⁺离子参与的FAD溶解反应是不可能发生在阳极附近发生的. 因此他们提出了PAA和PAT孔道加深的水解反应模式:¹²⁸⁻¹³¹

这两个反应中 n 是参与水解反应的水摩尔数与被溶解的氧化物的摩尔数之比, 反应中产生的OH⁻和O²⁻数量是不确定的. 在电场作用下, H⁺离子和Al³⁺离子不在阳极停留, 会立即离开固体表面进入溶液中, H⁺离子跑到阴极放出氢气. 而水解出的阴离子迁移到氧化物/金属界面形成氧化物, 导致阻挡层厚度的增加, 而电解液/氧化物界面的水解反应刚好又降低阻挡层的厚度, 于是一个氧化增厚与溶解变薄的平衡就建立了.¹²⁸⁻¹³¹

在接近中性的溶液(形成致密膜的电解液)中, 氧化铝的溶解很慢. 当电场使阴离子迁移, 氧化物的厚度 d 不断增加. 另一方面, 电场强度 E 与恒定电压 U 的关系是 $E=U/d$, 显然当 d 增加时, E 就降低, 这

就导致阴离子迁移的速率降低,当厚度增加到一个临界值 d_c ,电场也降低到 $E_c=U/d_c$ 这个临界值的时候,氧化过程将趋向终止,电场不足以使阴离子迁移,在氧化物/金属界面上氧化物不再生成,氧化接近终止.最后,恒定的电场 E_c 就施加在厚度均匀的阻挡层上(这时 $E_c=0.7\text{ V}\cdot\text{nm}^{-1}=7\times 10^8\text{ V}\cdot\text{m}^{-1}$),氧化膜停止生长,这就是等电场强度模型的简单概念.¹²⁸

当铝在酸性的溶液(形成多孔膜的磷酸、草酸电解液)中,氧化铝的溶解(被上述水解反应变成 Al^{3+} 离子)将变得很快.¹²⁸因为 Al_2O_3 是两性的,在酸性和碱性的溶液中都能溶解产生 Al^{3+} 离子.当 Al_2O_3 的厚度较厚的时候,这个溶解反应就占主导地位,溶解反应趋向降低 Al_2O_3 层的厚度.当 Al_2O_3 层薄的时候,高的电场强度将会加速氧化反应导致厚度增加.因此,针对这种酸性电解液,一个溶解与氧化的平衡厚度 d_p 就存在了.显然,这个厚度 d_p 将小于 d_c ,即, $d_p<d_c$.同样,在这个酸性溶液中,相应的电场强度 $E_p>E_c$.事实上,在氧化物层的表面,对 Al_2O_3 的溶解反应在纳米尺度的表面是很难保证均匀的.各种各样的缺陷,例如杂质中心、水解、晶界、非金属的杂质以及氧化物表面的粗糙度都会导致最初孔胚胎的形成.一旦这个孔胚胎形成后,上述氧化物的溶解和增厚平衡就持续下去,导致孔洞的不断加深.等电场平衡模型不但能调整氧化物纵向阻挡层厚度的平衡,还能调整横向的孔壁厚度和孔与孔之间的距离.¹²⁸当两个孔之间距离太近时,小于某个临界值,两个孔之间就会随着孔壁厚度的增加而将孔间距扩大;当两个孔之间距离太远时,在电解液/氧化物界面的场致水解速率就会加快,孔壁变薄导致孔间距变小.总之,场致水解变薄与氧化物增厚的平衡在等电场模型下始终维持.当孔间距之间的调整在整个区域完成后,六边形的密堆积图案就自然形成了.这个等电场强度模型(equifield strength model)对PAA和PAT等多孔氧化物是通用的.¹²⁸

Su和Zhou¹²⁸还详细推导计算了PAA膜的孔密度 P_{PAA} , $P_{\text{PAA}}=3/(n+3)$.对PAT膜的孔密度 P_{PAT} , $P_{\text{PAT}}=2/(n+2)$.两式中的 n 就是前面参与水解反应时,水分子与氧化物分子的摩尔数之比.Nielsch与其合作者⁶³曾经提出了孔密度的10%法则.根据上面的孔密度公式,他们认为参与水解反应的水的摩尔数是 Al_2O_3 的27倍,因此当 $n=27$ 时, $P_{\text{PAA}}=10\%$.¹²⁸

此外,Zhou等^{129,130}还提出了水解电流的新思想,用 j 表示所有越过阻挡层氧化物的氧阴离子电

流,这个总电流由两部分组成,一部分 j_{oxide} 来源于电场增强下氧化物在氧化物/电解液界面的溶解电流;另一部分 j_{water} 是来自水解电流.因此, $j=j_{\text{oxide}}+j_{\text{water}}$.对于多孔氧化铝的孔密度又可以表示成: $P_{\text{PAA}}=3/(n+3)=j_{\text{oxide}}/j$.而水解电流则可以表示为: $j_{\text{water}}=j(1-P_{\text{PAA}})$.

可见,等电场强度模型在描述PAA的孔密度具有独特之处.然而,他们在2011年撰写的最新综述文章¹³²中也论述到:尽管对PAT纳米管进行了广泛的研究,仍然还有一些问题尚未被解决.第一,对金属钛的二次(two-step)氧化中,经一次氧化后脱膜,留下来的金属基体上所带有的规则凹坑图案,不能对二次氧化中孔洞的形成有指导.这与PAA的情况完全不同,这就意味着PAT和PAA开始的机理(initiation mechanism)可能是不同的.第二,PAT纳米管之间缝隙的形成原因仍无法解释.为了全面理解PAT的形成机理和更好的控制纳米管的形貌,阐明孔洞的起源和缝隙的形成机制是至关重要的.¹³²

5 结 论

本文从致密型和多孔型阳极氧化膜对比的角度入手,对2006年以来PAO形成机理的最新研究成果进行了综述,包括粘性流动模型、击穿模型、气泡成孔模型、等电场强度模型等,分析了各个模型的合理性和局限性.但由于电化学反应是在外加电源下进行,纳米孔道的形成过程无法用原位的表征技术进行动态跟踪研究,¹³⁴因此对纳米管结构的形成机理、六棱柱元胞的自组织过程和自组织本质还有待于深入地探索.作者认为从以下几个方面入手探究PAO的形成机理,将有助于PAO的结构调控和应用研究.(1)从溶解电流、电子电流和阳极氧化效率入手,是探究外加电场加速“场致助溶”成孔机制的有效思路.(2)纳米管的有序结构与阳极氧化过程的电流-时间曲线的对应关系至今无法解释,^{65,66,143}对多孔结构与电流之间关系的深入研究,将有助于对 TiO_2 等光催化材料光电性质的清楚认识.(3)尽管多孔膜的研究文献众多,但很少触及电化学反应的物理电子学本质(电介质击穿的电子电流),且忽视了多孔型氧化膜和致密型氧化膜的内在联系,³³这正是几十年来多孔膜研究的空白点.因此,亟待研究者换个视角进行细致的探索,这不但有助于认识PAO纳米孔道产生的电化学反应机理和自组织本质,对PATNT电子学和导电机理的认识也具有重要科学意义;进而改善PATNT的限域效应,解决 CO_2

光催化转换成甲烷燃料、光解水制H₂、染料敏化太阳能电池等前沿领域中的关键技术难题也具有重要的指导意义。^{3,144}

致谢: 感谢宝鸡荣豪钛业有限公司无偿提供的高纯钛箔, 感谢南京理工大学化工学院张常山博士对电化学机理的指导。

References

- (1) Vermilyea, D. A. *Acta Metall.* **1953**, *1*, 282.
- (2) Hunter, M. S.; Fowler, P. J. *Electrochem. Soc.* **1954**, *101*, 481.
- (3) Shankar, K.; Basham, J. I.; Allam, N. K.; Varghese, O. K.; Mor, G. K.; Feng, X. J.; Paulose, M.; Seabold, J. A.; Choi, K. S.; Grimes, C. A. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 6327.
- (4) Spooner, R. C. *Nature* **1963**, *200*, 1002.
- (5) Tsuchiya, H.; Macak, J. M.; Sieber, I.; Taveira, L.; Ghicov, A.; Sirotna, K.; Schmuki, P. *Electrochem. Commun.* **2005**, *7*, 295.
- (6) Sieber, I.; Hildebrand, H.; Friedrich, A.; Schmuki, P. *Electrochem. Commun.* **2005**, *7*, 97.
- (7) Whitney, T. M.; Searson, P. C.; Jiang, J. S.; Chien, C. L. *Science* **1993**, *261*, 1316.
- (8) Zhao, L. L.; Steinhart, M.; Gösele, U.; Schlecht, S. *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 1218.
- (9) Mahima, S.; Kannan, R.; Komath, I.; Aslam, M.; Pillai, V. K. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 601.
- (10) Evans, P. R.; Zhu, X. H.; Baxter, P.; McMillen, M.; McPhillips, J.; Morrison, F. D.; Scott, J. F.; Pollard, R. J.; Bowman, R. M.; Gregg, J. M. *Nano Lett.* **2007**, *7*, 1134.
- (11) Huang, C.; Jiang, J.; Lu, M.; Sun, L.; Meletis, E. I.; Hao, Y. *Nano Lett.* **2009**, *9*, 4297.
- (12) Gu, D.; Baumgart, H.; Abdel-Fattah, T. M.; Namkoong, G. *ACS Nano* **2010**, *4*, 753.
- (13) Jha, H.; Song, Y. Y.; Yang, M.; Schmuki, P. *Electrochem. Commun.* **2011**, *13*, 934.
- (14) Beranek, R.; Hildebrand, H.; Schmuki, P. *Electrochem. Solid State Lett.* **2003**, *6*, B12.
- (15) Cai, Q. Y.; Paulose, M.; Varghese, O. K.; Grimes, C. A. *J. Mater. Res.* **2005**, *20*, 230.
- (16) Albu, S. P.; Kim, D.; Schmuki, P. *Angew. Chem. Int. Edit.* **2008**, *47*, 1916.
- (17) Habazaki, H.; Teraoka, M.; Aoki, Y.; Skeldon, P.; Thompson, G. E. *Electrochim. Acta* **2010**, *55*, 3939.
- (18) Lee, K.; Kim, D.; Roy, P.; Paramasivam, I.; Birajdar, B. I.; Spiecker, E.; Schmuki, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1478.
- (19) Wei, W.; Macak, J. M.; Schmuki, P. *Electrochem. Commun.* **2008**, *10*, 428.
- (20) Tsuchiya, H.; Macak, J. M.; Sieber, I.; Schmuki, P. *Small* **2005**, *1*, 722.
- (21) El-Sayed, H.; Singh, S.; Greiner, M. T.; Kruse, P. *Nano Lett.* **2006**, *6*, 2995.
- (22) Allam, N. K.; Feng, X. J.; Grimes, C. A. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 6477.
- (23) Tsuchiya, H.; Schmuki, P. *Electrochem. Commun.* **2004**, *6*, 1131.
- (24) Yang, S.; Aoki, Y.; Habazaki, H. *Appl. Surf. Sci.* **2011**, *257*, 8190.
- (25) Barbara, P.; Andreas, K.; Thomas, B. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 2395.
- (26) Alam, K. M.; Singh, A. P.; Bodepudi, S. C.; Pramanik, S. *Surf. Sci.* **2011**, *605*, 441.
- (27) Li, M.; Liu, Y.; Wang, H.; Shen, H. *Appl. Energ.* **2011**, *88*, 825.
- (28) Jin, Z.; Meng, F. L.; Liu, J. Y.; Li, M. Q.; Kong, L. T.; Liu, J. H. *Sensor. Actuat. B-Chem.* **2011**, *157*, 641.
- (29) Wang, D. A.; Liu, Y.; Wang, C. W.; Zhou, F. *Prog. Chem.* **2010**, *22*, 1035. [王道爱, 刘 盈, 王成伟, 周 峰. 化学进展, **2010**, *22*, 1035.]
- (30) Li, H. H.; Chen, R. F.; Ma, C.; Zhang, S. L.; An, Z. F.; Huang, W. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2011**, *27*, 1017. [李欢欢, 陈润锋, 马 琮, 张胜兰, 安众福, 黄 维. 物理化学学报, **2011**, *27*, 1017.]
- (31) Ye, Q. M.; Song, Y.; Liu, P.; Hu, J. J. *Prog. Chem.* **2011**, *23*, 2617. [叶秋梅, 宋 晔, 刘 鹏, 胡隽隽. 化学进展, **2011**, *23*, 2617.]
- (32) Zheng, Q.; Zhou, B. X.; Bai, J.; Cai, W. M.; Liao, J. S. *Prog. Chem.* **2007**, *19*, 117. [郑 青, 周保学, 白 晶, 蔡为民, 廖俊生. 化学进展, **2007**, *19*, 117.]
- (33) Diggle, J. W.; Downie, T. C.; Goulding, C. W. *Chem. Rev.* **1969**, *69*, 365.
- (34) Despic, A.; Parkhutik, V. P. *Modern Aspects of Electrochemistry*; Plenum Press: New York, 1989; Vol. 23, pp 401–458.
- (35) Parkhutik, V. P.; Shershulsky, V. I. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **1992**, *25*, 1258.
- (36) Thompson, G. E. *Thin Solid Films* **1997**, *297*, 192.
- (37) Dickey, J. R.; Davidson, J. L.; Tzeng, Y. J. *Electrochem. Soc.* **1989**, *136*, 1772.
- (38) Song, Y.; Zhu, X. F.; Wang, X. L.; Che, J. F.; Du, Y. J. *Appl. Electrochem.* **2001**, *31*, 1273.
- (39) Seruga, M.; Hasenay, D. J. *Appl. Electrochem.* **2001**, *31*, 961.
- (40) Zhu, Q.; Song, Y.; Zhu, X. F.; Wang, X. L. *J. Electroanal. Chem.* **2007**, *601*, 229.
- (41) Simon, P.; Gogotsi, Y. *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 845.
- (42) Song, Y.; Zhu, X. F.; Wang, X.; Wang, M. J. *J. Power Sources* **2006**, *157*, 610.
- (43) Overmeere, Q. V.; Proost, J. *Electrochim. Acta* **2010**, *55*, 4653.
- (44) Li, Y.; Shimada, H.; Sakairi, M.; Shigyo, K.; Takahashi, H.; Seo, M. J. *Electrochem. Soc.* **1997**, *144*, 866.
- (45) Zhu, X. F.; Liu, L.; Zhao, B. C. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals* **2003**, *13*, 1031. [朱绪飞, 刘 霖, 赵宝昌. 中国有色金属学报, **2003**, *13*, 1031.]
- (46) Lee, W.; Scholz, R.; Gösele, U. *Nano Lett.* **2008**, *8*, 2155.
- (47) Keller, F.; Hunter, M. S.; Robinson, D. L. *J. Electrochem. Soc.* **1953**, *100*, 411.
- (48) Vermilyea, D. A. *Acta Metall.* **1954**, *2*, 482.

- (49) Lakhiani, D. M.; Shreir, L. L. *Nature* **1960**, 188, 49.
- (50) O'Sullivan, J. P.; Wood, G. C. *Proc. R. Soc. Lond. A* **1970**, 317, 511.
- (51) Thompson, G. E.; Furneaux, R. C.; Wood, G. C.; Richardson, J. A.; Goode, J. S. *Nature* **1978**, 272, 433.
- (52) Thompson, G. E.; Wood, G. C. *Nature* **1981**, 290, 230.
- (53) Shimizu, K.; Thompson, G. R.; Wood, G. C. *Thin Solid Films* **1981**, 81, 39.
- (54) Albella, J. M.; Montero, I.; Martinez-Duart, J. M. *Electrochim. Acta* **1987**, 32, 255.
- (55) Furneaux, R. C.; Rigby, W. R.; Davidson, A. P. *Nature* **1989**, 337, 147.
- (56) Shimizu, K.; Kobayashi, K.; Thompson, G. E. *Philos. Mag. A* **1992**, 66, 643.
- (57) Masuda, H.; Fukuda, K. *Science* **1995**, 268, 1466.
- (58) Li, F. Y.; Zhang, L.; Metzger, R. M. *Chem. Mater.* **1998**, 10, 2470.
- (59) Masuda, H.; Hasegawa, F.; Ono, S. *J. Electrochem. Soc.* **1997**, 144, L127.
- (60) Ono, S.; Saito, M.; Asoh, H. *Electrochim. Acta* **2005**, 51, 827.
- (61) Jessensky, O.; Müller, F.; Gösele, U. *Appl. Phys. Lett.* **1998**, 72, 1173.
- (62) Li, A. P.; Müller, F.; Birner, A.; Nielsch, K.; Gösele, U. *J. Appl. Phys.* **1998**, 84, 6023.
- (63) Nielsch, K.; Choi, J.; Schwirn, K.; Wehrspohn, R. B.; Gösele, U. *Nano Lett.* **2002**, 2, 677.
- (64) Guo, D. Z.; Hou, S. M.; Xue, Z. Q. *Chin. Phys. Lett.* **2002**, 19, 385.
- (65) Macak, J. M.; Tsuchiya, H.; Ghicov, A.; Yasuda, K.; Hahn, R.; Bauer, S.; Schmuki, P. *Curr. Opin. Solid St. M* **2007**, 11, 3.
- (66) Ghicov, A.; Schmuki, P. *Chem. Commun.* **2009**, 2791.
- (67) Jiang, X. X.; Zhao, N. Q. *Journal of Functional Materials* **2005**, 36, 487. [江小雪, 赵乃勤. 功能材料, **2005**, 36, 487.]
- (68) Lai, Y. K.; Sun, L.; Zuo, J.; Lin, C. J. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2004**, 20, 1063. [赖跃坤, 孙 岚, 左 娟, 林昌健. 物理化学学报, **2004**, 20, 1063.]
- (69) Siejka, J.; Ortega, C.; An, O. *J. Electrochem. Soc.* **1977**, 124, 883.
- (70) Lee, W.; Schwirn, K.; Steinhart, M.; Pippel, E.; Scholz, R.; Gösele, U. *Nat. Nanotechnol.* **2008**, 3, 234.
- (71) Skeldon, P.; Thompson, G. E.; Garcia-Vergara, S. J.; Iglesias-Rubianes, L.; Blanco-Pinzon, C. E. *Electrochem. Solid. St.* **2006**, 9, B47.
- (72) Garcia-Vergara, S. J.; Skeldon, P.; Thompson, G. E.; Habazaki, H. *Electrochim. Acta* **2006**, 52, 681.
- (73) Garcia-Vergara, S. J.; Habazaki, H.; Skeldon, P.; Thompson, G. E. *Electrochim. Acta* **2010**, 55, 3175.
- (74) Houser, J. E.; Hebert, K. R. *Nat. Mater.* **2009**, 8, 415.
- (75) Houser, J. E.; Hebert, K. R. *J. Electrochem. Soc.* **2006**, 153, B566.
- (76) Garcia-Vergara, S. J.; Skeldon, P.; Thompson, G. E.; Habazaki, H. *Corrosion Sci.* **2007**, 49, 3772.
- (77) Li, D. D.; Jiang, C. H.; Jiang, J. H.; Ren, X. *Mater. Chem. Phys.* **2008**, 111, 168.
- (78) Matykina, E.; Arrabal, R.; Skeldon, P. *Surf. Coat. Tech.* **2010**, 205, 1668.
- (79) Coz, F. L.; Arurault, L.; Datas, L. *Mater. Charact.* **2010**, 61, 283.
- (80) Yang, S.; Aoki, Y.; Skeldon, P.; Thompson, G. E.; Habazaki, H. *J. Solid State Electrochem.* **2011**, 15, 689.
- (81) Oh, J.; Thompson, C. V. *Electrochim. Acta* **2011**, 56, 4044.
- (82) Li, Y. B.; Zheng, M. J.; Ma, L.; Shen, W. Z. *Nanotechnology* **2006**, 17, 5101.
- (83) Huang, Q.; Lye, W. K.; Reed, M. L. *Nanotechnology* **2007**, 18, 405302.
- (84) Yao, Z. W.; Zheng, M. J.; Ma, L.; Shen, W. Z. *Nanotechnology* **2008**, 19, 465705.
- (85) Bai, J.; Zhou, B. X.; Li, L. H.; Liu, Y. B.; Zheng, Q.; Shao, J. H.; Zhu, X. Y.; Cai, W. M.; Liao, J. S.; Zou, L. X. *J. Mater. Sci.* **2008**, 43, 1880.
- (86) Li, D. D.; Jiang, C. H.; Jiang, J. H.; Lu, J. G. *Chem. Mater.* **2009**, 21, 253.
- (87) Li, D. D.; Zhao, L.; Jiang, C. H.; Lu, J. G. *Nano Lett.* **2010**, 10, 2766.
- (88) Lin, J.; Chen, J. F.; Chen, X. F. *Electrochem. Commun.* **2010**, 12, 1062.
- (89) Lin, J.; Liu, K.; Chen, X. F. *Small* **2011**, 7, 1784.
- (90) Ding, G. Q.; Shen, W. Z.; Zheng, M. J.; Zhou, Z. B. *Nanotechnology* **2006**, 17, 2590.
- (91) Ding, G. Q.; Zheng, M. J.; Cu, W. L.; Shen, W. Z. *Nanotechnology* **2005**, 16, 1285.
- (92) Cheng, W.; Xu, J. Y.; Hu, J.; Jin, X. J. *Chin. J. Inorg. Chem.* **2009**, 25, 92. [程 伟, 徐金叶, 胡 静, 金学军. 无机化学学报, **2009**, 25, 92.]
- (93) Tao, J.; Tao, H. J.; Bao, Z. G.; Wang, L. *Rare Metal Mater. Eng.* **2009**, 38, 967. [陶 杰, 陶海军, 包祖国, 王 玲. 稀有金属材料与工程, **2009**, 38, 967.]
- (94) Zhou, C. F.; Wang, Z. Y. *J. Inorg. Mater.* **2009**, 24, 1125. [周成凤, 王志义. 无机材料学报, **2009**, 24, 1125.]
- (95) Li, S. Q.; Yin, J. B.; Zhang, G. M. *Sci. China Chem.* **2010**, 53, 1068. [李仕琦, 尹建波, 张耿民. 中国科学: 化学, **2010**, 53, 1068.]
- (96) Chen, X. Q.; Zhang, X. W.; Lei, L. C. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals* **2010**, 20, 1724. [陈秀琴, 张兴旺, 雷乐成. 中国有色金属学报, **2010**, 20, 1724.]
- (97) Li, H. Y.; Wang, J. S.; Chen, X.; Zhou, M. L.; Sun, G. S.; Huang, K. L.; Guo, Q. N. *Chin. J. Inorg. Chem.* **2010**, 26, 217. [李洪义, 王金淑, 陈 欣, 周美玲, 孙果宋, 黄科林, 郭秋宁. 无机化学学报, **2010**, 26, 217.]
- (98) Chen, W.; Wu, J. S.; Yuan, J. H.; Xia, X. H.; Lin, X. H. *J. Electroanal. Chem.* **2007**, 600, 257.
- (99) Chen, W.; Wu, J. S.; Xia, X. H. *ACS Nano* **2008**, 2, 959.
- (100) Li, Y.; Ling, Z. Y.; Chen, S. S.; Wang, J. C. *Nanotechnology*

- 2008, 19, 225604.
- (101) Li, Y.; Ling, Z. Y.; Hu, X.; Liu, Y. S.; Chang, Y. J. *Mater. Chem.* **2011**, 21, 9661.
- (102) Li, Y.; Ling, Z. Y.; Hu, X.; Liu, Y. S.; Chang, Y. *Chem. Commun.* **2011**, 47, 2173.
- (103) Yu, X. F.; Li, Y. X.; Ge, W. Y.; Yang, Q. B.; Zhu, N. F.; Kalantar-Zadeh, K. *Nanotechnology* **2006**, 17, 808.
- (104) Wang, D. A.; Liu, Y.; Yu, B.; Zhou, F.; Liu, W. M. *Chem. Mater.* **2009**, 21, 1198.
- (105) Zhang, R.; Jiang, K. M.; Zhu, Y.; Qi, H. Y.; Ding, G. Q. *Appl. Surf. Sci.* **2011**, 258, 586.
- (106) Wang, Y.; Wu, Y. C.; Qin, Y. Q.; Xu, G. B.; Hu, X. Y.; Cui, J. W.; Zheng, H. M.; Hong, Y.; Zhang, X. Y. *J. Alloy. Compd.* **2011**, 509, L157.
- (107) Zhao, J. L.; Wang, X. H.; Chen, R. Z.; Li, L. T. *Solid State Commun.* **2005**, 134, 705.
- (108) Li, S. Q.; Zhang, G. M.; Guo, D. Z.; Yu, L. G.; Zhang, W. *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113, 12759.
- (109) Wang, N.; Zhang, W. D.; Xu, J. P.; Ma, B.; Zhang, Z. Z.; Jin, Q. Y.; Bunte, B.; Hüpkens, J.; Bochem, H. P. *J. Solid State Electrochem.* **2010**, 14, 1377.
- (110) Xiao, X. F.; Liu, R. F.; Tian, T. *J. Alloy. Compd.* **2008**, 466, 356.
- (111) Zhu, Y. Y.; Ding, G. Q.; Ding, J. N.; Yuan, N. Y. *Nanoscale Res. Lett.* **2010**, 5, 725.
- (112) Elsanousi, A.; Zhang, J.; Fadlalla, H. M.; Zhang, F.; Wang, H.; Ding, X.; Huang, Z. X.; Tang, C. J. *Mater. Sci.* **2008**, 43, 7219.
- (113) Zhang, F.; Chen, S. G.; Yin, Y. S.; Lin, C.; Xue, C. R. *J. Alloy. Compd.* **2010**, 490, 247.
- (114) Ren, Y. W.; Zhang, K. S. *Mater. Lett.* **2009**, 63, 1925.
- (115) Zhu, X. F.; Li, D.; Song, Y.; Xiao, Y. *Mater. Lett.* **2005**, 59, 3160.
- (116) Yang, X. L.; Zhu, X. F.; Jia, H.; Han, T. *Monatsh. Chem.* **2009**, 140, 595.
- (117) Zhu, X. F.; Liu, L.; Song, Y.; Jia, H.; Yu, H.; Xiao, X.; Yang, X. L. *Mater. Lett.* **2008**, 62, 4038.
- (118) Zhu, X. F.; Liu, L.; Song, Y.; Jia, H.; Yu, H.; Xiao, X.; Yang, X. L. *Monatsh. Chem.* **2008**, 139, 999.
- (119) Zhu, X. F.; Song, Y.; Liu, L.; Wang, C.; Zheng, J.; Jia, H.; Wang, X. *Nanotechnology* **2009**, 20, 475303.
- (120) Poinern, G. E. J.; Ali, N.; Fawcett, D. *Materials* **2011**, 4, 487.
- (121) Patermarakis, G. J. *Electroanal. Chem.* **2009**, 635, 39.
- (122) Crossland, A. C.; Habazaki, H.; Shimizu, K.; Skeldon, P.; Thompson, G. E.; Wood, G. C.; Zhou, X.; Smith, C. J. *Corrosion Sci.* **1999**, 41, 1945.
- (123) Zhou, X.; Thompson, G. E.; Habazaki, H.; Paez, M. A.; Shimizu, K.; Skeldon, P.; Wood, G. C. *J. Electrochem. Soc.* **2000**, 147, 1747.
- (124) Habazaki, H.; Konno, H.; Shimizu, K.; Nagata, S.; Skeldon, P.; Thompson, G. E. *Corrosion Sci.* **2004**, 46, 2041.
- (125) Ono, S.; Ichinose, H.; Masuko, N. *J. Electrochem. Soc.* **1992**, 139, L80.
- (126) Su, Z. X.; Zhou, W. Z. *Science Foundation in China* **2008**, 16, 36.
- (127) Su, Z. X.; Hähner, G.; Zhou, W. Z. *J. Mater. Chem.* **2008**, 18, 5787.
- (128) Su, Z. X.; Zhou, W. Z. *Adv. Mater.* **2008**, 20, 3663.
- (129) Su, Z. X.; Bühl, M.; Zhou, W. Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 8697.
- (130) Su, Z. X.; Zhou, W. Z. *J. Mater. Chem.* **2009**, 19, 2301.
- (131) Su, Z. X.; Zhou, W. Z. *J. Mater. Chem.* **2011**, 21, 357.
- (132) Su, Z. X.; Zhou, W. Z. *J. Mater. Chem.* **2011**, 21, 8955.
- (133) Schwirn, K.; Lee, W.; Hillebrand, R.; Steinhart, M.; Nielsch, K.; Gösele, U. *ACS Nano* **2008**, 2, 302.
- (134) Patermarakis, G.; Moussoutzanis, K. *Electrochim. Acta* **2009**, 54, 2434.
- (135) Panaitescu, E.; Richter, C.; Menon, L. *J. Electrochem. Soc.* **2008**, 155, E7.
- (136) Friedman, A. L.; Panaitescu, E.; Richter, C.; Menon, L. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2008**, 8, 5864.
- (137) Sieber, I. V.; Schmuki, P. *J. Electrochem. Soc.* **2005**, 152, C639.
- (138) Al-Abdullah, Z. T. Y.; Shin, Y.; Kler, R.; Perry, C. C.; Zhou, W. Z.; Chen, Q. *Nanotechnology* **2010**, 21, 505601.
- (139) Matykina, E.; Arrabal, R.; Skeldon, P.; Thompson, G. E.; Habazaki, H. *Thin Solid Films* **2008**, 516, 2296.
- (140) Patermarakis, G.; Moussoutzanis, K. *J. Electroanal. Chem.* **2011**, 659, 176.
- (141) Ispas, A.; Bund, A.; Vrublevsky, I. *J. Solid State Electrochem.* **2010**, 14, 2121.
- (142) Chung, C. K.; Zhou, R. X.; Liu, T. Y.; Chang, W. T. *Nanotechnology* **2009**, 20, 055301.
- (143) Berger, S.; Albu, S. P.; Schmidt-Stein, F.; Hildebrand, H.; Schmuki, P.; Hammond, J. S.; Paul, D. F.; Reichmaier, S. *Surf. Sci.* **2011**, 605, L57.
- (144) Dong, H. Q.; Pan, X.; Xie, Q.; Meng, Q. Q.; Gao, J. R.; Wang, J. G. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2012**, 28, 44. [董华青, 潘西, 谢琴, 孟强强, 高建荣, 王建国. 物理化学学报, **2012**, 28, 44.]