

# 利用 AAO 模板合成纳米材料

张吉林 洪广言\*

(中国科学院长春应用化学研究所稀土化学与物理开放实验室 长春 130022)

**摘要** AAO 模板具有高度有序的纳米孔阵列,其孔径在 5~200 nm 范围内可调控,已被用于制备金属、非金属、半导体、导电高分子等纳米粒子阵列、纳米电缆、纳米“三明治”结构、纳米管和纳米线等纳米材料。这些纳米材料在光、磁、电和催化等方面不仅具有重要的理论研究价值而且具有潜在的应用前景。本文综述了 AAO 模板纳米阵列孔的有序化、孔径的调控、组装技巧和合成的纳米材料的性质及应用。

**关键词** 氧化铝,模板,纳米材料,纳米结构,综述

中图分类号:O611

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2004)01-0006-06

随着纳米材料研究的不断深入,纳米结构组装体系(如纳米阵列体系、介孔组装体系和薄膜镶嵌体系等)正在成为研究的热点和发展趋势<sup>[1~3]</sup>,其重点是控制纳米颗粒的尺寸、形状、结构及其特性。

阳极氧化铝(Anodic Aluminum Oxide, AAO)模板合成技术是近年来发展起来的纳米结构材料组装的最重要的技术之一。它的优点是:(1)制备工艺简单、孔径大小均匀可调、价廉;(2)AAO 模板本身耐高温、绝缘、在可见和大部分红外光区透明;(3)适用于金属、合金、非金属、半导体氧化物和硫化物、导电高分子、高分子聚合物等多种材料的组装;(4)适合制备纳米粒子直径大小一致的单分散阵列体系,去除 AAO 模板得到纳米粒子、线、棒和管纳米结构单元,复制金属和高分子聚合物等模板;(5)采用层层组装,可制备同轴纳米套管(或电缆)及“三明治”纳米结构材料;(6)可通过改变模板内被组装物质的成分和纳米颗粒的形状比来调节纳米结构材料的性能。

目前,利用 AAO 模板合成技术,人们不仅制备出了多种有序纳米阵列材料及其纳米结构单元,而且研究了它们的光、磁、电和催化等纳米特性,同时还探索了它们在光学材料、垂直磁性记录材料、锂电池的电极材料和光催化剂等方面的应用前景<sup>[4,5]</sup>。本文综述了用 AAO 模板合成的纳米材料及其性质的研究。

## 1 AAO 模板纳米阵列孔的有序化和孔径的调控

对于 AAO 模板的制备,人们最关注的是纳米阵列孔洞的有序性和孔径大小的调节控制。AAO 模板的制备<sup>[6~9]</sup>一般步骤为:高纯铝片(一般 $\geq 99.99\%$ , 0.1~0.5 mm)→预处理(高温退火,去除油污,电解抛光)→阳极氧化(在恒温、恒压下,一步或二步阳极氧化)→膜的剥离(阶梯降压法,饱和 HgCl<sub>2</sub>溶液浸泡法, HCl-CuCl<sub>2</sub>溶液腐蚀法)→阻挡层的去除(H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>溶液腐蚀法,碱液刻蚀法,等离子打磨刻蚀法)→通孔的 AAO 模板。AAO 模板的制备的关键是阳极氧化条件的控制,如阳极氧化电压、温度、电解质的种类和浓度等,其难点是膜的剥离。

### 1.1 AAO 模板纳米阵列孔的有序化

制备有序化阵列孔 AAO 模板一般采用 2 种技术:一种是二次阳极氧化自组织生长技术<sup>[6,9]</sup>,其具体工艺为:采用经退火、脱脂和电解抛光预处理后高纯铝片,在一定浓度的硫酸、草酸或磷酸溶液中,低温下进行恒压或恒流较长时间的一步阳极氧化,这样纳米孔的分布逐渐从无序变为有序,尤其是孔底分布更加有序。随后,用质量分数为 6%的 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>和质量分数为 1.8%的 H<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>的混合溶液,在 60 °C、约 10 h 反应溶解掉氧化铝薄层,从而在基体铝片上得到有序分布的锯齿状有序凹槽。然后在相同的条件

2003-04-24 收稿, 2003-08-28 修回

通讯联系人:洪广言,男,1940年生,研究员,博士生导师; E-mail: gyhong@ciac.jl.cn; 研究方向:无机固体化学与新材料

下进行一定时间的 2 次氧化, 再经剥离、去除阻挡层和扩孔处理后, 即可得到有序纳米阵列孔的 AAO 模板。该法设备要求低, 工艺和操作简单, 成本低廉; 另一种是有序阵列压痕诱导阳极氧化技术<sup>[10, 11]</sup>。该技术是采用具有适当尺寸和良好机械强度并带有一定形状有序突起的模具(如 SiC 模具和光学光栅)在高纯铝片上压制出有序的凹痕, 然后进行阳极氧化, 从而得到有序孔分布的 AAO 模板。该法可制备六角形、正方形和三角形纳米孔眼的 AAO 模板。不过, 它受模具的限制, 其孔眼较大、孔密度较低且制作费用相对较高。2 种技术的共同点是在阳极氧化时必须先得到高度有序的孔眼成核纹理。另外, Gösele 小组<sup>[12]</sup>认为, 在未退火和未抛光的高纯铝片上, 不能得到有序阵列孔。同时, 文献[13]提出了 AAO 模板有序阵列孔形成的体积膨胀应力模型和多孔氧化铝自有序方式的“10%孔隙率规则”。应该指出: 由于 AAO 模板孔洞分布的有序化是一个复杂的过程, 受多种因素共同影响, 因而目前尚无一种模型能够很好地解释清楚。

## 1.2 孔径的调控

AAO 模板的孔径一般是可在 5 ~ 200 nm 范围内可调, 通常采用控制阳极氧化条件和腐蚀扩孔来实现。前者可以控制不同阳极氧化条件(如电流密度、电解质的种类和浓度、温度)来调控 AAO 模板的孔径大小。表 1 给出了在硫酸和草酸电解质体系中, AAO 模板的孔径变化的一些实验数据<sup>[14, 15]</sup>。可以看出, 在其它条件不变的情况下, 孔径随电流密度、温度的升高和浓度的降低而增大。在硫酸、草酸和磷酸电解质中制备出的有序阵列纳米孔, 其孔径大小的顺序一般为:  $\text{H}_2\text{SO}_4 < \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 < \text{H}_3\text{PO}_4$ <sup>[6, 12, 13]</sup>。后者则是采用腐蚀扩孔的方法来调控孔径的大小, Moskovits 等<sup>[16]</sup>用 0.085 mol/L  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 37 °C 的溶液对 AAO 膜进行了腐蚀扩孔, 发现其孔径  $D$  与扩孔时间  $t_w$  呈二次方的关系, 即  $D(\mu\text{m}) = 0.018 - 1.27 \times 10^{-4} t_w + 4.73 \times 10^{-5} t_w^2$ 。

表 1 有关 AAO 膜孔径的一些实验数据

Table 1 Pore diameter in AAO membranes

		Pore diameter/ nm	References
Current density/ ( $\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) *	0.01	14.5	[14]
	0.025	16.0	
	0.05	18.0	
	0.08	21.5	
Concentration of $\text{H}_2\text{SO}_4$ / ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) **	1.5	14.5	
	1.0	18.0	
	0.5	23.0	
Temperature/ °C ***	17 ± 0.5	45 ± 5	[15]
	21 ± 0.5	56 ± 3	

\* in 1.5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solution, 20 °C; \*\* 20 °C, 0.01  $\text{A}/\text{cm}^2$ ; \*\*\* in 0.3 mol/L  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  solution, 40 V.

## 2 AAO 模板的组装技巧

由于 AAO 模板在合成中仅起一种模具作用, 材料的形成仍然要采用化学反应等途径来完成, 所以在进行纳米组装时, 应考虑以下几点: (1) 前驱液能够浸润模板的孔壁, 以便进入孔道; (2) 控制反应速度和组装物质的颗粒大小, 以免孔道堵塞; (3) 组装物质不能与模板起反应。AAO 模板的组装方法主要有电化学沉积法、化学沉积法(或称化学镀)、化学聚合法、溶胶-凝胶法、化学气相沉积法等, 这些方法已有文献综述<sup>[4, 5]</sup>。下面重点地介绍一些组装技巧。

### 2.1 纳米粒子阵列的控制组装

Masuda 等<sup>[17]</sup>在单晶硅上沉积出了 20 nm 厚 Au 和 Ag 的多重有序纳米点阵(见图 1)。具体方法是: 将 AAO 模板作为掩模板放在单晶硅片上, 控制蒸发源与模板的偏离距离(如偏离 3 cm 和相距 34 cm)和入射角度(约 5°角)及方向进行适量的金属蒸镀, 去除掩模板后即在单晶硅片上形成有序的纳米点阵。Gao 等<sup>[18]</sup>则采用真空蒸镀法直接沉积出了高度有序的半球形 Au 纳米点阵(见图 2)。具体过程为: 首先将高纯铝箔在 0.3 mol/L 草酸溶液中, 在 40 V、15 °C 下阳极氧化 3 h, 然后去除这层氧化铝膜, 从而

在基体铝上形成高度有序半球形凹槽阵列, 再将 Au 真空蒸镀到其表面上并溶解除去基体铝, 就得到了 Au 纳米点阵膜。

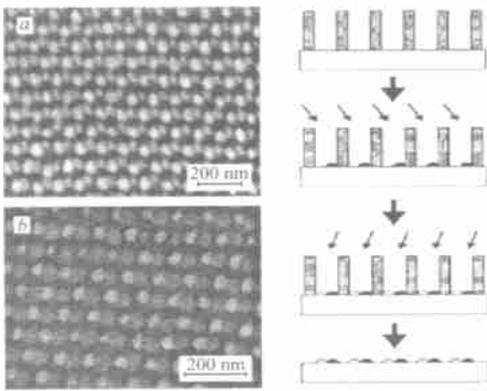


图 1 Au 和 Ag 的多重有序纳米点阵

Fig. 1 An array of multiple ordered nanosized dots of Au and Ag

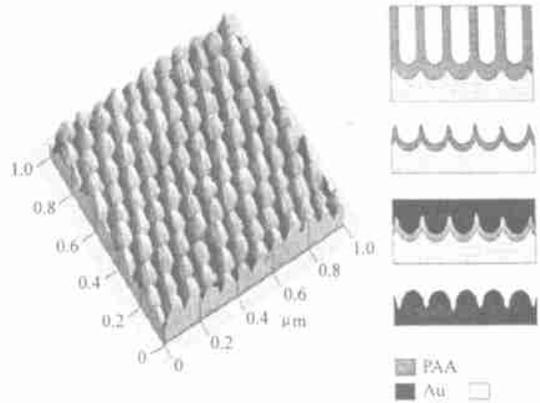


图 2 高度有序的半球形 Au 纳米点阵膜

Fig. 2 The Au membrane with highly ordered hemispherical dot arrays

## 2.2 不同长径比的纳米线控制组装

Coby 等<sup>[19]</sup>采用电化学沉积法, 通过控制沉积量制备了一系列不同长径比的 Au 纳米线。当金属电沉积量增多时, 长径比增加, 反之则减少。另外, 在沉积过程中, 可以通过恒压下的时间-电流曲线加以监控, 因为该曲线反映了被沉积纳米线的生长过程<sup>[20]</sup>。

## 2.3 纳米管的控制组装

被组装的物质在模板孔壁上优先成核和生长是形成纳米管的必要条件。通常, 电化学沉积法直接组装得到的是纳米线, 若沉积前用适当的化学试剂处理模板的孔壁, 则金属等材料优先在孔壁上沉积形成纳米管。例如, 金在氟基硅烷处理过的孔壁上优先沉积, 形成金纳米管<sup>[21]</sup>; 而钴(或镍)磁性纳米管则优先在含胺基硅烷处理过孔壁上沉积出来<sup>[22]</sup>。当然, 若时间足够长则可形成纳米线。化学沉积法的主要特征是金属首先在膜的孔壁上形成镀层, 沉积反应时间短则形成空心管状结构, 沉积时间长则形成实心线状结构。该法只能调节纳米管的壁厚, 而不能控制其长度。化学聚合、溶胶-凝胶法和化学气相沉积法与化学沉积法类似, 均可通过控制时间来得到纳米管。

## 2.4 层层组装(layer by layer assembly)

在 AAO 模板纳米孔中, Shelimov 等<sup>[23]</sup>采用气相沉积法(CVD)横向层层组装出 C/BN/C(碳/氮化硼/碳)等同轴纳米“电缆”线, 该法的关键是 AAO 模板的孔径要大一些和各前驱物的分解反应速率要控制适当。这种方法可以组装出“导体/绝缘体/导体”、“导体/半导体/导体”和“导体/绝缘体/导体等同轴纳米“电缆”线结构”。Kovtyukhova 等<sup>[24]</sup>和 Pena 等<sup>[25]</sup>则采用纵向层层组装方式分别制备出 Au/Ag/(ZnO/PAN)<sub>9</sub>ZnO/Au(PAN = polyaniline, 聚丙烯腈)和 Au-CdSe-Au 等“三明治”型纳米线。该法可以组装出“金属-半导体与聚合物-金属”和“金属-半导体-金属”2 种类型的结构; 而 Marinakos 等<sup>[26]</sup>也采用纵向层层组装方法, 巧妙地利用聚吡咯把 Au 纳米球形粒子粘结在一起形成“金珍珠项链”纳米线结构。

另一种方式的层到层的组装是 Das 等<sup>[27]</sup>报道的多层 p-n 结纳米结构阵列。其方法是首先在基底上沉积一薄层铝, 然后经阳极氧化制得孔径均匀且大小和厚度可控的多孔有序阵列 AAO 膜, 随后在孔道中选择性电化学沉积 CdS、ZnS、CdSe、CdS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>、Cd<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>S、GaAs 等半导体材料。这样可以先沉积一层 n 型材料, 再沉积一层 p 型材料, 从而得到纳米 p-n 结结构。重复上述过程就得到了堆积多层 p-n 结半导体纳米阵列结构。由于该技术应用的是在电化学制造业中广泛使用的方法, 因而费用低、可靠、适合大规模制备并且可应用于众多的基底和半导体材料。

## 2.5 掩模组装

Wang 等<sup>[28]</sup>将阴罩掩模技术与模板合成技术结合制备出高低相间的平行碳纳米管阵列, 其制备方

法很简单,首先在石英玻璃上罩上掩模板,然后蒸镀上一层金属铝并通过阳极氧化形成的高低相间的平行阵列纳米孔模板。接着采用 CVD 法制备了碳纳米管阵列。Bae 等<sup>[29]</sup>则采用预图案化多孔 AAO 模板法选择生长碳纳米管。首先利用 2 次阳极氧化制备出有序纳米孔洞的阵列 AAO 模板,然后沉积一层 SiO<sub>2</sub> 薄层并进行图案化处理,利用 CVD 法生长碳纳米管,这样就得到了图案化的碳纳米管阵列图形。这种碳纳米管阵列在场发射平板显示和真空微电子源方面有着广阔的应用前景。

## 3 性质与应用

### 3.1 光学性质

近年来, Martin 小组<sup>[4]</sup>对不同粒径和长径比的 Au 纳米粒子/AAO 纳米结构阵列体系的光学特性进行了研究。实验结果表明,最大吸收峰的波长随粒径的减小而蓝移,随长径比的降低而红移,即  $\lambda_{\max}$  从 518 nm (长径比 7.7) 红移至 738 nm (长径比 0.38)。这个结果与 Maxwell-Garnett 的有效介质理论计算的结果是相符的,其原因是由于 Au 纳米粒子粒径和形状的改变,使其等离子共振吸收带也随之发生变化。利用 Au/AAO 纳米结构材料的 Au 纳米粒子的尺寸效应,可实现可见光区的连续可调以达到对可见光区选择吸收的控制。这在实现光过滤和光截止的连续可调光通讯等方面具有重要的应用前景。

文献[30, 31]对 Au/AAO 和 Ni/AAO 等纳米结构材料的偏光特性进行了研究。结果表明,这些相互平行的金属纳米线在偏振光照射时,平行于纳米线方向的偏光(H 偏光)和垂直于纳米线方向的偏光(V 偏光)的衰减常数相差很大,并且不同金属对衰减常数的影响也各不相同,其消光比(H 偏光和 V 偏光的衰减常数之差)随波长的变大而逐渐变大。它们所显示出的优异的偏光性将在光开关、偏光子、光位相板等光学元件方面大有用武之处。

### 3.2 磁学性质

磁性氧化铝模板纳米阵列材料的研究重点是纳米阵列结构与磁性质的关系,它主要包括 3 个方面:(1)磁性材料的选择,因为磁的固有性质是由材料本身的电子结构等特性决定的;(2)磁的各向异性和磁化反转机制,因为它是选择垂直记录方式来提高存储密度的前提;(3)磁性纳米线的尺寸大小和离散特性,因为这是降低噪音、提高信噪比和避免超顺磁限制的有效手段。

Almawlawi 等<sup>[32]</sup>对 Fe/AAO 膜纳米阵列的 Fe 纳米线的长径比  $k$  与矫顽力  $H_c$  的关系进行了较详细的研究。结果表明,样品的矫顽力具有高度各向异性,且  $H_c$  与  $k$  的关系符合 Jacobs 和 Bean 的对称展开(symmetric fanning)的磁性反转模型,得到的拟合关系式为:  $H_c = H_{\infty} [1 - 2.002 \exp(-0.808k^{1/2})]$ 。他们认为其可能的原因是这些未退火的金属纳米沉积物是由圆柱形的磁单畴粒子组成的。力虎林小组<sup>[33]</sup>研究了 Co/AAO 膜纳米阵列的磁特性,其磁力显微镜(MFM)的测试观察表明,Co 纳米线是单畴结构,并且相邻的位有相反的磁化状态。当施加 1 T 外场磁化时,几乎所有位瞬间反转为同一方向,这意味着可以读写信息。同时,他们发现直径约为 15 nm 的 Co 纳米线增加到一定的长度(约 2.5  $\mu\text{m}$ )后,不再影响矫顽力的值。短纳米线具有畴壁位移磁化反转机制,而长纳米线为曲折式磁化反转机制。

### 3.3 电学性质

Moskovits 小组<sup>[34]</sup>采用 CVD 法在 AAO 模板上成功地生长出高度有序的碳纳米管阵列膜,并用作场发射的阴极,得到了 3~4 V/ $\mu\text{m}$  的开启电场和较高的发射电流密度。力虎林研究小组<sup>[35]</sup>也采用 CVD 法在 AAO 模板上制备出了大面积分立有序的碳纳米管阵列膜。初步研究其场电子发射特性的结果表明,它的开启电场为 2~4 V/ $\mu\text{m}$ ,最大发射电流可达 0.012 A/cm<sup>2</sup>;在发射电流密度  $j \leq 1 \times 10^{-3}$  A/cm<sup>2</sup> 时,可稳定发射,有很长的耐久性。Holland 等<sup>[37]</sup>利用 AAO 模板制备出大面积格眼碳纳米管场发射体阵列,其密度高达  $5 \times 10^8$  个/cm<sup>2</sup>。在含有大约 200 000 个发射体的阵列上获得了 0.030 A/cm<sup>2</sup> 的发射电流密度(50 V)。

Davydov 等<sup>[36]</sup>巧妙地利用 AAO 模板的结构特点,通过电沉积 Ni 形成特殊的 Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al 纳米复合结构,并通过该器件观察到了库仑堵塞效应。

Kovtyukhova 等<sup>[24]</sup>在 Au/Ag/(ZnO/PAN)<sub>9</sub>ZnO/Au 等“三明治”型纳米线结构材料上观察到了电

流的整流特性。而 Pena 等<sup>[23]</sup>在 Au-CdSe-Au、Ni-CdSe-Ni 等“三明治”型纳米线结构材料上观察到了光导特性。很显然这些特殊的纳米结构材料在电子器件和光导器件的理论和应用方面具有重要的意义。

### 3.4 电化学性质

Das 等<sup>[27]</sup>报道的多层 p-n 结纳米结构阵列光伏电池, 具有在很宽的波长范围内吸收光的能力。这不仅能够大大地提高电池的转换效率, 而且通过控制纳米结构的尺寸和材料组成比, 可以调节带宽并使其吸收更短波长的光。在上述结构的电池中, 容易实现结构均一、纳米量级的单个 p-n 结, 从而消除了现有的薄膜太阳能电池制备中, 要求得到大面积均一结构的困难。

Nishizawa 等<sup>[37]</sup>利用 AAO 模板制备出  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  纳米管阵列电极并研究它的充放电特性。结果发现, 聚吡咯涂敷的  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  纳米管电极比相同条件下得到的聚吡咯涂敷的  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  薄膜电极容量高得多, 如当电流密度为  $0.0001 \text{ A/cm}^2$  时, 前者容量是后者的 2.5 倍, 而当电流密度为  $0.001 \text{ A/cm}^2$  时, 容量则是后者的 12 倍。其原因是纳米管电极的高比表面积使得实际的电流密度降低了, 并且纳米管电极充放电时  $\text{Li}^+$  离子迁移地距离也大大地减小了。Che 等<sup>[38]</sup>采用 CVD 法, 在金微米管表面上淀积出了涂敷  $\text{Li}^+$  插入材料的  $\text{TiS}_2$  电极, 这种以金属作为集流极的微米管  $\text{TiS}_2$  电极与薄膜  $\text{TiS}_2$  电极相比, 具有高容量、小电阻和很低的极化率。

### 3.5 催化性质

目前, 在半导体光催化剂中,  $\text{TiO}_2$  以其价廉、无毒、光催化活性高、稳定性好而备受青睐。Martin 小组<sup>[4]</sup>研究了  $\text{TiO}_2$  纳米线阵列对水杨酸的光分解特性。实验结果表明, 同薄膜  $\text{TiO}_2$  相比, 纳米线  $\text{TiO}_2$  对水杨酸的光催化效果十分显著, 其主要原因是  $\text{TiO}_2$  纳米线的比表面远大于  $\text{TiO}_2$  薄膜的比表面 (二者的比值为 315:1)。然而, 他们发现,  $\text{TiO}_2$  纳米线的催化速率同  $\text{TiO}_2$  薄膜相比, 并没有达到预期的 315 倍。通过计算,  $\text{TiO}_2$  纳米线的催化速率常数为  $0.03 \text{ min}^{-1}$ , 而  $\text{TiO}_2$  薄膜的催化速率常数为  $0.003 \text{ min}^{-1}$ , 即只有 10 倍。他们认为, 一方面是由于大块的  $\text{TiO}_2$  薄膜表面粗糙, 实际的表面积比计算的大; 另一方面是由于  $\text{TiO}_2$  纳米线阵列排列的太紧密, 使得许多表面积照不到太阳光。

电催化氧化电极在燃料电池方面具有重要的应用价值。Martin 小组<sup>[39]</sup>采用 AAO 模板法合成了管内负载有 Pt 或 Pt/Rh 纳米粒子的碳纳米管阵列, 并以此作电催化剂使  $\text{O}_2$  还原和甲醇氧化。实验结果表明, Pt/C/AAO 阵列电极的  $\text{O}_2$  催化还原电流要比负载有相同几何面积的 Pt 的玻碳电极的催化还原电流高 20 倍, 其主要原因是碳纳米管具有很大的电化学活性表面。

利用 AAO 模板组装出纳米结构材料, 不仅具有重要的理论研究价值, 而且在光学材料、垂直磁性记录材料、锂电池的电极材料和光催化剂等方面也有着广阔的应用前景。存在的主要问题是制作大面积高度有序的阵列膜, 发展趋势是结合其它方法研制和开发具有一定功能的纳米器件。

## 参 考 文 献

- 1 Whitesides G M, Grzybowski B. *Science*[ J ], 2002, **295**(5 564): 2 418
- 2 Davis M E. *Nature*[ J ], 2002, **417**(6 891): 813
- 3 Xia Y N, Rogers J A, Paul K E, et al. *Chem Rev*[ J ], 1999, **99**(7): 1 823
- 4 Hultheen J C, Martin C R. *J Mater Chem*[ J ], 1997, **7**(7): 1 075
- 5 Huczko A. *Appl Phys A*[ J ], 2000, **70**(4): 365
- 6 Li A P, Mller F, Birner A, et al. *J Appl Phys*[ J ], 1998, **84**(11): 6 023
- 7 Li F Y, Zhang L, Metzger R M. *Chem Mater*[ J ], 1998, **10**(9): 2 470
- 8 Xu T, Zangari G, Metzger R M. *Nano Lett*[ J ], 2002, **2**(1): 37
- 9 Sui Y C, Saniger J M. *Mater Lett*[ J ], 2001, **48**: 127
- 10 Masuda H, Asoh H, Watanabe M, et al. *Adv Mater*[ J ], 2001, **13**(3): 189
- 11 Mikulskas I, Juodkakis S, Tomáškunas R, et al. *Adv Mater*[ J ], 2001, **13**(20): 1 574
- 12 Jessensky O, Müller F, Gösele U. *J Appl Phys*[ J ], 1998, **72**(10): 1 173
- 13 Nielsch K, Choi J, Schwirn K, et al. *Nano Lett*[ J ], 2002, **2**(7): 677
- 14 Wood G C, O'Sullivan J P. *Electrochimica Acta*[ J ], 1970, **15**: 1 685

- 15 WANG Ai-Hua(王爱华), GUAN Di-Hua(管荻华), ZHOU Wei-Ya(周维亚), *et al.* *Chin J Inorg Chem* (无机化学学报)[ J ], 2002, **18**(5): 448
- 16 AlMawlawi D, Coombs N, Moskovits M. *J Appl Phys*[ J ], 1991, **70**(8): 4 421
- 17 Masuda H, Yasui K, Nishio K. *Adv Mater*[ J ], 2000, **12**(14): 1 031
- 18 Gao T, Fan J C, Meng G W, *et al.* *Thin Solid Films*[ J ], 2001, **401**: 102
- 19 Foss Jr C A, Hornyak G L, Stockert J A, *et al.* *J Phys Chem*[ J ], 1994, **98**(11): 2 963
- 20 Whitney T M, Jiang J S, Searson P C, *et al.* *Science*[ J ], 1993, **261**(5 126): 1 316
- 21 Parthasarathy R V, Phani K L N, Martin C R. *Adv Mater*[ J ], 1995, **7**(11): 896
- 22 Bao J C, Tie C Y, Xu Z, *et al.* *Adv Mater*[ J ], 2001, **13**(21): 1 631
- 23 Shelimov K B, Moskovits M. *Chem Mater*[ J ], 2000, **12**(1): 250
- 24 Kovtyukhova N I, Martin B R, Mbindyo J K N, *et al.* *Mater Sci Eng C*[ J ], 2002, **19**: 255
- 25 Peña D J, Mbindyo J K N, Carado A J, *et al.* *J Phys Chem B*[ J ], 2002, **106**(30): 7 458
- 26 Marinakos S M, Brousseau L C, Jones A, *et al.* *Chem Mater*[ J ], 1998, **10**(5): 1 214
- 27 Das B, McGinnis S P. *Appl Phys A*[ J ], 2000, **71**(6): 681
- 28 Wang X, Liu Y Q, Hu P A, *et al.* *Adv Mater*[ J ], 2002, **14**(21): 1 557
- 29 Bae E J, Choi W B, Jeong K S, *et al.* *Adv Mater*[ J ], 2002, **14**(4): 277
- 30 Saito M, Kirihara M, Taniguchi T, *et al.* *Appl Phys Lett*[ J ], 1989, **55**(7): 607
- 31 Al-Rawashdeh N A F, Sandrock M L, Seugling C J, *et al.* *J Phys Chem B*[ J ], 1998, **102**(2): 361
- 32 AlMawlawi D, Coombs N, Moskovits M. *J Appl Phys*[ J ], 1991, **70**(8): 4 421
- 33 PENG Yong(彭勇), ZHOU Rong-Jie(周荣洁), XIAO Jun-Jun(肖君军), *et al.* *Chin Sci Bull*(科学通报)[ J ], 2001, **46**(1): 20
- 34 Davydov D N, Sattari P A, AlMawlawi D, *et al.* *J Appl Phys*[ J ], 1999, **86**(7): 3 983
- 35 WANG Cheng-Wei(王成伟), LI Meng-Ke(李梦柯), LI Hu-Lin(力虎林). *Sci China*(ser A)(中国科学(A 辑))[ J ], 2000, **30**(11): 1 019
- 36 Davydov D N, Haruyama J, Routkevitch D, *et al.* *Phys Rev B*[ J ], 1998, **57**(21): 13 550
- 37 Nishizawa M, Mukai M, Kuwabata S, *et al.* *J Electrochem Soc*[ J ], 1 997, **144**(6): 1 923
- 38 Che G, Jirage K B, Fisher E R, *et al.* *J Electrochem Soc*[ J ], 1997, **144**(12): 4 296
- 39 Che G, Lakshmi B B, Fisher E R, *et al.* *Nature*[ J ], 1998, **393**(6 683): 346

## The Nanomaterials Synthesized by Using AAO Template

ZHANG Ji-Lin, HONG Guang-Yan \*

(Key Laboratory of Rare Earth Chemistry and Physics, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

**Abstract** AAO template has a highly ordered nanoporous array with adjustable and controllable pore diameter ranged in 5 nm to 20 nm. It has been used to prepare nanoparticle arrays, nanosized cables, nanoscale “sandwich” structures, nanotubes and nanowires of metals, nonmetals, semiconductors, conductive polymers and so on. These nanomaterials not only are of theoretical interest but also have potential technological applications in optics, electronics, magnetism and catalysis. In this paper the order of nanosized array pores, adjustment and control of pore diameter, assembling techniques, and the properties and applications of synthesized nanomaterials in AAO template are reviewed.

**Keywords** Anodic Aluminium Oxide, template, nanomaterial, nanostructure, review