

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2017.08.005

氧化铝模板制备方法及其影响因素

任青文, 赵丕阳, 王岩伟, 董一, 丁明凯, 殷继丽,
翟晓庆, 郭娜娜, 王宗申, 朱光明
(山东理工大学机械工程学院, 山东 淄博 255000)

摘要: 对氧化铝模板制备方法及其影响因素进行了综述。论述了刻蚀参数对氧化铝模板制备的影响,介绍了目前应用广泛的刻蚀液及刻蚀参数,总结了电流密度/电压、电解液浓度以及电解时间等氧化工艺参数的影响,归纳了阳极氧化过程中电解液的种类。对于氧化铝模板的制备及生产可起到一定的指导意义。

关键词: 氧化铝; 纳米孔; 电解液; 阳极氧化

中图分类号: TG174.451 **文献标识码:** A

Research Review of the Preparation of Alumina Template and Its Influence Parameters

REN Qingwen, ZHAO Piyang, WANG Yanwei, DONG Yi, DING Mingkai, YIN Jili,
ZHAI Xiaoqing, GUO Nana, WANG Zongshen, ZHU Guangming
(School of Mechanical Engineering, ShanDong University of Technology, Zibo 255000, China)

Abstract: The paper mainly summarizes the alumina template preparation method and its influencing parameters. The influence of etching parameters on the template of alumina preparation was discussed. The most widely used etching liquid and etching parameters were introduced. The influence of oxidation process parameters, such as current density/voltage, electrolyte concentration, electrolysis time, were summarized. The type of electrolyte in the anodic oxidation process were concluded. This review for preparation of different alumina templates have important guiding significance.

Keyword: alumina; nanopore; electrolyte; anodic oxidation

引言

氧化铝模板法是制备纳米材料的一种重要的金属模板法,通过对高纯铝材料进行阳极氧化得到纳米级别的通孔或者盲孔,利用覆膜的方式得到其他材料的纳米线或纳米颗粒。氧化铝模板法主要

采用的是电化学腐蚀的原理,目前的制备方法有恒电压法和恒电流法,在工业生产中,阳极氧化铝模板主要用于防护、装饰与绝缘,氧化铝的制备方法主要是恒电压法。由于氧化铝模板具有孔隙均匀、制备简单和成本低等优点,其在纳米材料的制备方面应用极为广泛^[1-5],因此,有关氧化铝模板制备方

收稿日期: 2017-03-16 修回日期: 2017-04-13
基金项目: 国家自然科学基金(51104096)

法的系统综述对工业生产具有很重要的指导意义。目前,根据氧化次数的不同,氧化铝模板的制备又可分为一次阳极氧化和二次阳极氧化,本文主要综述二次阳极氧化法。

1 二次阳极氧化工艺

二次阳极氧化工艺是基于电化学理论的一种制备氧化薄膜的技术。该工艺中将铝材连接电源阳极,以铜、石墨或铂为阴极材料,放置在特定的电解液中,使阳极材料表面生成氧化膜。该工艺主要分为三步,第一步先将铝材在电解液中氧化,获得一定厚度的氧化膜;第二步将具有一定厚度氧化膜的铝材放置在刻蚀溶液中,使氧化膜腐蚀溶解;第三步利用与第一步相同的方法,通过改变电解时间获取不同厚度的氧化膜。因此,不同的刻蚀参数、氧化工艺参数及电解液种类等因素对氧化铝模板的制备有重要的影响。

2 刻蚀参数的影响

刻蚀是在一次阳极氧化完成后,去除第一次氧化形成的氧化膜,以便于进行二次阳极氧化时形成高质量纳米孔的步骤。在去除第一步阳极氧化生成的氧化膜时多采用 H_3PO_4 溶液,但是单一的 H_3PO_4 刻蚀后不能都得到高度有序的纳米孔,而 CrO_3 粒子可以渗透到氧化铝结构的缺陷中并与铝样品反应形成 Cr_2O_3 ^[6], Cr_2O_3 可以修复改善氧化铝结构,使纳米孔更加有序,因此目前应用最多的是采用 H_3PO_4 与 CrO_3 的混合液为刻蚀液。Pembe Erdogan 等^[7]研究了以草酸溶液为电解液,不同的刻蚀时间与温度对纳米孔成孔的影响规律。其实验过程中采用 0.6 mol/L 的草酸为电解液,40 V 稳定电压,通过不同的化学刻蚀方案以确定最佳蚀刻溶液浓度与比例。

在两次阳极氧化条件相同且刻蚀液和刻蚀温度也相同的条件下,当一次阳极氧化和二次阳极氧化 t 均为 60 min,使用 3.5% 的 H_3PO_4 和 2% 的 CrO_3 混合刻蚀液时发现,刻蚀 t 在 30 ~ 60 min 时获得的纳米孔相对较好,纳米孔的尺寸约为 35 ~ 60 nm。

当增加一次阳极氧化和二级氧化 t 为 420 min 时,刻蚀 t 增加至 60、210 和 420 min 后获得的纳米孔直径和深度将会进一步扩大。后续的实验中通过改变不同的刻蚀液的不同配比以及刻蚀温度,最终得出在 3.5% 的 H_3PO_4 中增加 2% 的 CrO_3 ,氧化铝的孔隙特性得到显著改善,并且刻蚀温度 θ 为 55 °C 时效果最佳。

3 氧化工艺参数的影响

氧化工艺参数主要包括电流密度/电压、氧化时间、电解液浓度及氧化前的热处理、抛光。不同的参数对于氧化铝模板成孔都有着不同的作用。通过前期的研究,已经得出改变纳米孔直径的大小可以控制氧化电压,改变孔间距可以控制氧化时间^[8-9]。Patrizia Bocchetta^[10]等也重点研究了各个参数对于氧化铝膜形成的影响。

3.1 电流密度/电压的影响

Debabrot Borgohain^[11]在研究导电与绝缘基体对氧化铝模板制备的影响时,对不同的氧化电压如何影响纳米孔成孔作出了解释。该实验以草酸为电解液,分别在 15、20、25 和 30 V 的电压下进行氧化,得出在 30 V 的氧化电压下制备的纳米孔最为理想。陈永坤等^[12]以草酸为电解液研究了电流密度对氧化铝模板形成的影响。实验采用草酸浓度为 0.3 mol/L,氧化温度 θ 为 10 ~ 15 °C,通过改变电流密度最终得出电流密度与阳极氧化得到的纳米孔孔径的关系如图 1 所示。

根据图 1,可得出氧化铝的孔径随着电流密度的增大而增大,直至 J_a 达到 1.25 A/dm² 以后,其影响变小。张华等^[13]在制备镍纳米线的过程中分析了电流密度对纳米孔的影响规律。该研究采用 0.4 A/dm² 时获得 50 ~ 80 nm 的模板孔,由于电流密度较小有些孔未完全腐蚀出来导致孔不均匀,当将 J_a 增加至 0.8 A/dm² 时,获得规则有序的孔,当 J_a 增加至 1.2 A/dm² 时,模板表面开始溶解表面变得不平整。Khaled M. Chahrour^[14]在以硫酸为电解液的研究中通过改变氧化电压,来获得不同的氧化铝纳米孔的形貌,当电压以 5 V 为梯度的变化规律从

35 V 增加至 55 V 时, 纳米孔径的变化呈线性增加的趋势。通过 AFM 图像的分析, 认为在较低的电压下纳米孔具有更好的有序性。Grzegorz D. Sulka 等^[15]也研究了以硫酸为电解液时, 氧化电压在 15 ~ 25 V 之间对于纳米孔形成的影响, 其指出随着氧化电压的增加, 氧化铝模板纳米孔的有序性会变好, 但是有序的区域将会变小, 当电压达到 25 V 时一些具有缺陷的纳米孔将会变少。

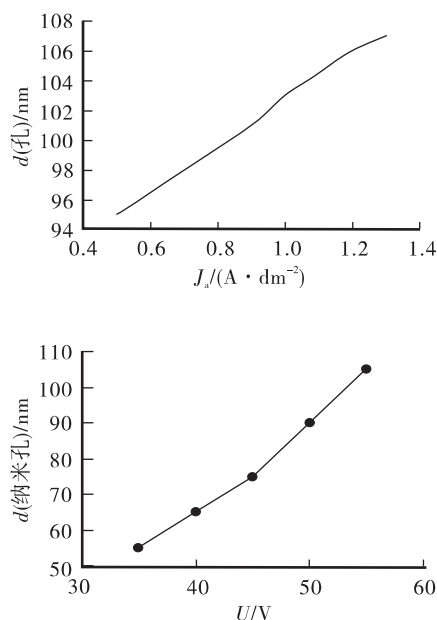


图1 电流密度/电压对氧化铝孔径的影响

3.2 氧化时间的影响

阳极氧化时间主要影响纳米孔的间距和氧化铝膜的厚度^[16]。Khaled M. Chahrour^[14]研究了二次阳极氧化时间对于氧化铝膜厚度的影响, 其将二次阳极氧化 t 以 5 min 为梯度从 5 min 提高至 25 min, 发现氧化铝薄膜大概以 60 nm/min 的生长速度增加, 这种规律与 N. Tas, altun^[8]的研究得出的结果一致。

陈永坤^[12]研究电解时间对于氧化铝模板的影响。结果表明, 随着氧化时间的增加, 氧化膜的厚度也随之增大, 氧化 3 h 以后厚度达到最大值, 之后随着时间的增加厚度不再增加, 而氧化膜孔径的大小随着时间一直呈现增大的趋势。张华^[13]在研究中发现, 氧化 t 为 8 h 与 18 h 制备的模板孔径大小基本一致, 但对表面形貌具有较大的影响。随氧化时

间的增加, 氧化铝模板孔壁会被溶解而导致塌陷, 使表面凹凸不平, 孔径变小; 对于氧化层厚度, 当氧化时间达到一定数值后厚度不再增加, 反而减小, 原因是氧化时间过长导致氧化铝模板表面开始溶解。

3.3 电解液浓度的影响

刘丽来^[17]在制备氧化铝模板时, 研究了草酸电解液浓度对氧化铝模板的影响。实验中发现氧化铝膜的生长与溶解是同时发生的, 当电解液的浓度较大时, 氧化速度较快, 氧化膜形成的速度快于氧化膜溶解的速度, 但由于电解液浓度较高, 其溶解速度也相对较快, 因此获得的氧化膜较薄, 最终得出在以草酸为电解液时, 草酸浓度 0.3 ~ 0.4 mol/L 最好。

在陈永坤^[12]的研究中, 电解液的浓度对于氧化铝模板的影响如图 2 所示。由图 2 可以看出, 随着草酸浓度的增加, 孔径在浓度达到 0.3 mol/L 之后便不再随浓度的增加而增加, 而厚度却随浓度的增加呈线性增加。根据实验确定最佳工艺条件: J_a 为 1.25 A/dm², 氧化 t 为 1 ~ 2 h, 草酸电解液浓度为 0.3 ~ 0.5 mol/L。

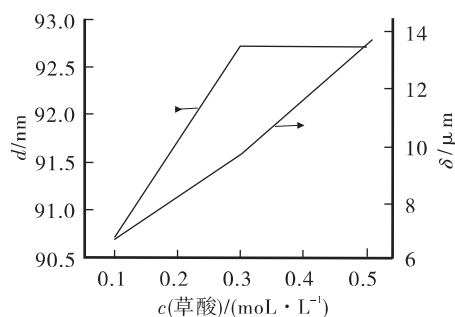


图2 电解液浓度对氧化膜的影响

3.4 热处理及抛光的影响

阳极氧化前对铝箔进行电解抛光是制备氧化铝模板一个重要的步骤^[16], 但在某些场合中这个步骤也可省略。王书霞等^[18]通过二次阳极氧化法研究了未抛光的高纯铝箔在合适的氧化电压和时间下也能够获得有序度较高的氧化铝模板。该研究采用 0.4 mol/L 的草酸为电解液, 电解温度 θ 为 8 °C, 一次氧化 10 h 后采用 6% 磷酸和 1.8% 铬酸的混合液浸泡刻蚀掉一次氧化得到的氧化层, 二次氧

化只进行 10 min。该实验得出,在电压为 30 V 时,纳米孔的有序性较差;当电压采用 40 V 时,其效果较为改善;将电压提高至 50 V 后,纳米孔的有序性最好,但表面却出现较大的杂质缺陷。因此最终得出,当采用 0.4 mol/L 草酸溶液, θ 为 8 °C 时,对未抛光的铝箔进行阳极氧化时电压采用 40 V 效果最佳。

P Bocchetta 等^[19]研究了退火铝箔及电解抛光工艺对纳米孔结构形成的影响,并对比了不退火工艺下的铝箔。将进行退火处理的铝箔与未进行退火处理的铝箔分别在 0.4 mol/L H_3PO_4 的电解液中,160 V 的电压下进行氧化,分析得出进行了退火工艺的铝箔为了避免不规则的孔洞产生,必须进行电解抛光处理,原因是由于内表面与外表面的结构不同,导致其薄壁孔严重不对称。杨培霞等^[20]对不经过高温退火处理的铝基体进行实验研究,也得到高度有序的氧化铝膜,将进行 500 °C 热处理的铝片与未进行热处理的铝片在相同的阳极氧化条件下进行阳极氧化,发现退火前后其有序性有所改变但不明显。该研究结果可以大大简化氧化铝模板制备的过程。

4 电解液种类对成孔的影响

4.1 草酸电解液

草酸作为阳极氧化铝模板制备最常用的电解液,目前广泛应用于学术研究中,前文中对此有详细的介绍。C. K. Chung^[21]以草酸溶液为电解液制备氧化铝模板,以 40 V 直流恒压 25 °C 下进行阳极氧化 1 h,研究了不同的电解液浓度对于成孔的影响。该研究分别采用 0.3、0.5 和 0.7 mol/L 草酸溶液,最后制备出的纳米孔的平均直径分别为 55.1、55.9 和 56.8 nm,即随着电解液浓度的增加,其孔径也逐渐增加。而纳米孔的厚度在不同的浓度下分别为 16.0、19.1 和 22.3 nm,如图 3 所示。

由图 3 可以看出,氧化层的厚度随着电解液浓度的增加呈现增加的趋势。C. K. Chung^[21]认为增加电解液的浓度,在氧化的过程中会使铝板表面的电流和温度增加,因此有了更大的电解率,使得孔径增大。

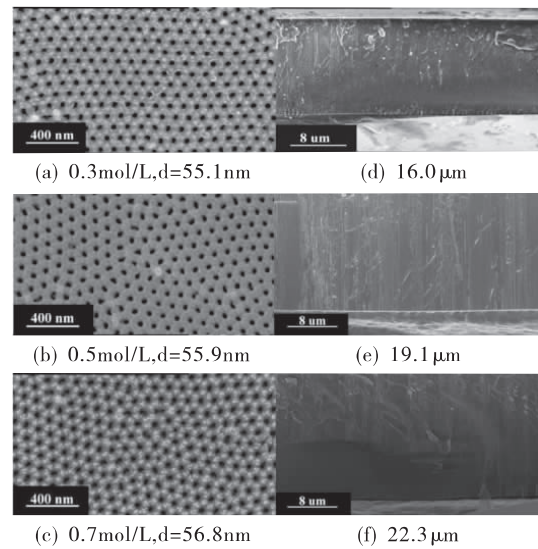


图 3 氧化铝薄膜的平面视图和横截面

4.2 硫酸电解液

S. Shibuichi^[22]等在制备超疏水和超疏油表面的过程中研究了以硫酸为电解液的氧化铝模板的制备过程。实验采用 0.5 mol/L 的硫酸为电解液,室温下以 10 mA/cm² 的电流密度进行 10 h 的阳极氧化,并成功获得氧化铝模板。在国内,于东亮^[23]采用 0.3 mol/L 的硫酸作为电解液,在 20 V 稳压下,一次阳极氧化 1 h,二次阳极氧化 4 h 获得了氧化铝模板。Tian He 等^[24]在研究铝在海水中的防腐问题时,以硫酸为电解液利用一次阳极氧化制备出了具有超疏水性的氧化铝模板,他采用浓度为 15% 的硫酸,电流密度为 0.32 A/cm²,氧化电压采用 21 ~ 27 V,氧化温度 θ 控制在 25 °C 左右,最终获得了所需的氧化铝模板。大连理工大学的李展望^[25]以硫酸为电解液,研究了不同浓度的电解液在 15 ~ 25 V 的阳极氧化电压下纳米孔的形成,最终发现随着阳极氧化电压的增加,模板的孔径随之增大,有序性也逐渐提高,并总结出 0.5 mol/L 浓度的电解液,氧化温度 θ 为 10 °C,采用氧化电压 25 V 时,有序性最好。天津大学的张少波^[26]分别以 0.3、0.6 和 1.2 mol/L 的硫酸电解液在 25 V 的氧化电压下,0 ~ 20 °C 之间制备出氧化铝模板,通过观察 SEM 得出,在 0.3 ~ 0.6 mol/L 之间的硫酸溶液制备的氧化铝孔有序性好,当电解液浓度达到 1.2 mol/L 后其有序性则较差。

4.3 磷酸电解液

在阳极氧化铝模板的制备技术中,磷酸更多的是用于去除氧化层。而 Hui Wang 等^[27]在制备具有超疏水性能的氧化铝时采用 50 g/L 磷酸做为电解液,电流密度为 1.0 ~ 2.0 A/dm², 10 ~ 20 °C 下腐蚀 120 min 获得了氧化铝模板。发现该方法得到的纳米孔呈蜂窝状,纳米孔直径在 0.15 ~ 0.20 μm 之间,孔壁的厚度 δ 在 20 ~ 50 nm 之间。李严波^[28]在研究氧化锌纳米结构时,对多孔阳极氧化铝的制备也进行了实验。采用 0.1 mol/L 的磷酸作为电解液,在氧化电压 195 V 的条件下,一次氧化 *t* 为 4 ~ 8 h,最终获得了 500 nm 孔间距的大间距氧化铝膜,并计算出孔间距和阳极氧化电压之间大致满足的关系式: $D_{int} = 2.5Ea$ 。R. A. Mirzoeva^[29]采用 150 V 的氧化电压, 25 °C, 0.005 mol/L 与 0.03 mol/L 浓度下制备出了氧化铝模板,并研究了电流密度对于纳米孔成形的影响。

4.4 混合酸电解液

对于混合酸为电解液的阳极氧化方法,四川大学的康超和肖仁贵^[30-31]在制备氧化铝模板的过程中均涉及到。康超采用盐酸与硫酸浓度比为 1:1 的电解液制备氧化铝模板,腐蚀 *t* 为 80 °C, J_a 为 25 A/m², 腐蚀 *t* 为 50 s, 并解释了高纯铝制备模板的机理,阐明了电解腐蚀过程中,随腐蚀时间的增加,模板孔的密度越大,其孔径也越长;腐蚀温度越高,孔的密度越低,孔径越小;腐蚀电流密度越大,得到的孔密度越大。而肖仁贵采用硫酸与盐酸浓度比为 3:1 的电解液, 0.2 A/cm² 的电流密度, 腐蚀 *t* 为 240 s, 通过不断改变温度参数得出了电解质温度对纳米孔的影响,以及分析了电解质种类对纳米孔形成的影响。Yan-fang Xu 等^[32]利用磷酸与草酸的混合溶液为电解质制备氧化铝模板,混合溶液的配比为 1% 的磷酸溶液,分别与 0.003 ~ 0.300 mol/L 不同浓度的草酸混合制成不同的电解液,在 1 °C 下分别在 200、190、180、170、150 和 130 V 的氧化电压下进行阳极氧化,最终获得了 300 ~ 500 nm 孔距的纳米孔,并且发现随着氧化电压的增加孔隙率也是增加的,最优草酸溶液浓度与氧化电压之间存在二次幂函数的关系。除此以外, Bai A^[33]利用草酸与硫

酸混合,成功制备出了 50 ~ 150 nm 孔径大小的纳米孔,制备过程中主要以改变硫酸的浓度为变化参数,观察孔径的变化规律,发现随硫酸浓度的增加孔径是增大的。

5 结语及展望

阳极氧化铝模板作为现代纳米制备中不可缺少的一个环节,专家学者已经对其做了详细的研究。本文详细讨论了不同工艺参数对制备氧化铝模板的影响,对于以后制备不同的氧化铝模板具有重要的指导意义。

虽然目前阳极氧化铝模板制备技术已经很成熟,但对于其应用在不同的场合中的研究仍不详尽。因此研究不同应用场合下氧化铝模板的制备方法将是以后研究工作的重点。

参考文献

- [1] 李春鸿. 阳极氧化技术在功能材料方面的应用[J]. 表面技术, 1997, 26(2): 5-7.
- [2] 徐金霞, 黄新民, 钱利华, 等. 二次阳极氧化方法制备有序多孔氧化铝膜[J]. 化学物理学报, 2003, 16(3): 223-226.
- [3] Thongmee S, Pang H L, Ding J. Fabrication and magnetic properties of metallic nanowires via AAO templates[J]. J Magn Magn Mater, 2009, 321: 2712-2716.
- [4] Meng G W, Jung Y J, Cao A Y. Controlled fabrication of hierarchically branched nanopores, nanotubes, and nanowires[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2005, 102(20): 7074-7078.
- [5] Hong S H, Bae B J, Lee H. Fabrication of high density nano-pillar type phase change memory devices using flexible AAO shaped template[J]. Microelectron Eng, 2010, (87): 2081-2084.
- [6] Konno H, Kobayashi S, Takahashi H, et al. The hydration of barrier oxide films on aluminium and its inhibition by chromate and phosphate ions[J]. Corros. Sci, 1982, 22: 913-923.
- [7] Pembe Erdogan, Behiye Yuksel, Yucel Birol. Effect of chemical etching on the morphology of anodic aluminum oxides in the two-step anodization process[J]. Applied Surface Science, 2012, (258): 4544-4550.

- [8] Tas N ,altun ,Oztürk S ,et al. Simple fabrication of hexagonally well-ordered AAO template on silicon substrate in two dimensions [J]. *Appl. Phys* 2009 ,3(95) :781-787.
- [9] Zaraska L ,Sulka G D ,Jaskua M. Porous anodic alumina membranes formed by anodization of AA1050 alloy as templates for fabrication of metallic nanowire arrays [J]. *Surf. Coat. Technol* 2010 ,7(205) :2432-2437.
- [10] Patrizia Bocchetta ,Carmelo Sunseri ,Giovanni Chiavarotti. Microporous alumina membranes electrochemically grown [J]. *Electrochimica Acta* , 2003 , (48) : 3175-3183.
- [11] Debabrot Borgohain ,Raj Kishora Dash ,Ghanashyam Krishna Mamidipudi. Effect of conductive and non-conductive substrates on the formation of anodic aluminum oxide (AAO) template for mask-less nanofabrication [J]. *Microelectronic Engineering* 2016 ,(157) :1-6.
- [12] 陈永坤 ,龙晋明 ,刘方方 ,等. 氧化铝模板的制备工艺研究 [J]. *表面技术* 2006 ,35(3) :30-32.
- [13] 张华 ,胡耀娟 ,吴萍 ,等. 大长径比有序多孔阳极氧化铝模板的制备及用于镍纳米线阵列 [J]. *物理化学学报* 2012 ,28(6) :1545-1550.
- [14] Khaled M Chahrour ,Naser M Ahmed ,Hashim M R. Effects of the voltage and time of anodization on modulation of the pore dimensions of AAO films for nanomaterials synthesis [J]. *Superlattices and Microstructures* , 2015 ,(88) :489-500.
- [15] Grzegorz D Sulka ,Krzysztof G Parkoaa. Anodising potential influence on well-ordered nanostructures formed by anodisation of aluminium in sulphuric acid [J]. *Thin Solid Films* 2006 ,(515) :338-345.
- [16] Di Ma ,Shuying Li ,Chenghao Liang. Electropolishing of high-purity aluminium in perchloric acid and ethanol solutions [J]. *Corrosion Science* 2009 ,(51) :713-718.
- [17] 刘丽来. 阳极氧化铝模板的制备及其在纳米材料合成中的应用 [D]. 昆明: 昆明理工大学 2007.
- [18] 王书霞 ,甄营 ,王海. 多孔阳极氧化铝模板的制备研究 [J]. *首都师范大学学报(自然科学版)* ,2010 ,31(5) :7-10.
- [19] Bocchetta P ,Sunseri C. Influence of initial treatments of aluminium on the morphological features of electrochemically formed alumina membranes [J]. *Materials Science and Engineering* 2003 ,(23) :1021-1026.
- [20] 杨培霞 ,安茂忠 ,田兆清. 高度有序多孔阳极氧化铝模板的制备 [J]. *材料科学与工艺* ,2007 ,15(1) :87-94.
- [21] Chung C K ,Khor O K ,Syu C J. Effect of oxalic acid concentration on the magnetically enhanced capacitance and resistance of AAO humidity sensor [J]. *Sensors and Actuators* 2015 ,(B210) :69-74.
- [22] Shibuichi S ,Yamamoto T ,Onda T ,et al. Super water- and oil-repellent surfaces resulting from fractal structure [J]. *Journal of colloid and interface science* ,1998 , (208) :287-294.
- [23] 于冬亮 ,杨绍光 ,朱浩 ,等. Ni 纳米孔洞模板的制备 [J]. *南京大学学报(自然科学)* ,2001 ,37(4) :493-495.
- [24] Tian He ,Yuanchao Wang ,Yijian Zhang ,et al. Super-hydrophobic surface treatment as corrosion protection for aluminum in seawater [J]. *Corrosion Science* ,2009 , (51) :1757-1761.
- [25] 李展望 ,多孔阳极氧化铝模板的制备及结构表征 [D]. 武汉: 武汉理工大学 2010.
- [26] 张少波 ,郭敏 ,赵琢 ,等. 多孔阳极氧化铝模板制备工艺的研究 [J]. *电镀与精饰* 2009 ,31(11) :1-5.
- [27] Hui Wang ,Dan Dai ,Xuedong Wu. Fabrication of superhydrophobic surfaces on aluminum [J]. *Applied Surface Science* 2008 ,(254) :5599-5601.
- [28] 李严波. 多孔阳极氧化铝制备、表征及其在氧化锌纳米结构制备中的应用 [D]. 上海: 上海交通大学 2007.
- [29] Mirzoeva R A ,Davydov A D ,Kurmyalevskaya D K. Conditions for transition from barrier to porous oxidation of aluminum in phosphoric acid solutions [J]. *Electrochimica Acta* 2015 ,(184) :214-218.
- [30] 康超 ,鲁厚芳 ,袁绍军 ,等. 浸蚀多孔金属铝模板制备超亲水/超疏水镍阵列材料 [J]. *化学研究与应用* , 2012 ,24(10) :1522-1527.
- [31] 肖仁贵 ,闫康平 ,严季新 ,等. 利用铝(100) 面隧道孔制备纳米模板及有序阵列材料 [J]. *功能材料* ,2007 , (38) :2042-2045.
- [32] Yan-fang Xu ,Hao Liu ,Xiao-jiu Li. A novel method for fabricating self-ordered porous anodic alumina with wide interpore distance using phosphoric/oxalic acid mixed electrolyte [J]. *Materials Letters* 2015 ,151:79-81.
- [33] Bai A ,Hu C C ,Yang Y F. Pore diameter control of anodic aluminum oxide with ordered array of nanopores [J]. *Electrochim Acta* 2008 ,53(5) :2258.