[Note]

www.chem.pku.edu.cn/whxb

化学沉积法制备 Ni-P 纳米线与纳米管有序阵列

任 鑫 黄新民* 张胡海

(合肥工业大学材料科学与工程学院, 合肥 230009)

摘要 以多孔氧化铝膜为模板, 在室温下的酸性化学镀镍槽中通过化学沉积法生长出纳米线与纳米管有序阵列. 分别用 X 射线衍射仪(XRD)与透射电子显微镜(TEM)对纳米线、纳米管阵列进行表征. 并通过对纳米线与纳米管的生长方式进行分析比较, 系统地研究了多孔氧化铝模板的前处理对纳米阵列生长的影响. 结果表明, 生成的纳米线与纳米管均为非晶态的镍磷合金. 室温下镍纳米管的生成主要取决于敏化、活化过程, 而当纳米管的厚度达到一定程度后就不再随时间变化.

关键词: 纳米线阵列, 纳米管阵列, 化学沉积, 多孔氧化铝模板

中图分类号: O643

Fabrication of Ni-P Nanowire and Nanotube Ordered Arrays by Electroless Deposition

REN, Xin HUANG, Xin-Min* ZHANG, Hu-Hai

(Department of Material Science and Engineering, Hefei University of Science and Technology, Hefei 230009, P. R. China)

Abstract Ni-P nanowire arrays and nanotube arrays were fabricated by electroless deposition using porous aluminum oxide membrane as templates in acidic coating bath at room temperature. The images of Ni-P nanowires and nanotubes are obtained by transmission electron microscope(TEM), respectively. X-ray diffraction(XRD) and selected area electron diffraction(SAED) are employed to study the morphology and chemical composition of the nanowires and nanotubes. The influence of pretreatment of alumina template on the growth of nano-arrays is studied by comparing the growing ways between nanowires and nanotubes. The results indicate that both Ni-P nanowires and nanotubes are amorphous nickel phosphor alloy. The growth of nanowires and nanotubes mainly depends on sensitization and activation process at room temperature. Using sensitization and activation together as pretreatment will cause the formation of nanowires. Using activation only as pretreatment will cause the formation of nanotubes. The thickness of nanotubes wouldn't rise with time when it reached a certain degree.

Keywords: Nanowire arrays, Nanotube arrays, Electroless deposition, Porous alumina template

自Masuda等人^[1]成功制备出有序多孔氧化铝膜以来, 用多孔氧化铝膜为模板进行合成组装纳米结构材料成为纳米材料领域中一大热点. 多孔氧化铝膜具有孔洞有序平行排列、孔径可调、孔密度高等优点, 以多孔氧化铝膜为模板已成功组装出聚合物^[2-3]

、半导体^[4]、金属^[5]及碳纳米管^[6]等多种纳米阵列. 模板法合成纳米阵列的方法主要有电化学沉积^[7]、化学沉积^[8-11]、化学聚合^[12]、溶胶-凝胶法^[13]及化学气相沉积法(CVD法)^[14]等. 其中, 化学沉积法的原理是通过在原本不具备催化活性的氧化铝模板的孔壁表

面,先沉积一层具有催化活性的金属层,然后将模板浸入化学镀液中,被还原的金属在孔壁上沉积形成了纳米管,通过控制浸泡时间来控制金属纳米管的内径尺寸,若时间足够长,最终会形成纳米线.化学沉积法看似简易可行,但到目前为止,用此方法在氧化铝模板上成功地合成纳米管的例子却鲜见报导.这主要是由于氧化铝模板孔壁上并不具备能将敏化剂离子连接在孔表面上的“分子锚”,使得活化后的催化活性粒子不能很好地附着在孔壁表面;另外,通常情况下,块状材料进行化学镀时的化学沉积速率相对于纳米级的模板孔洞来说明显太快,大多情况下只能得到纳米线,而通过调节浸泡时间来控制镍纳米管管壁厚度的操作手段在通常情况下并不十分现实.

本文采用室温酸性条件下进行化学镀镍的方法,使得镍层在将钯活化中心完全包围后即停止生长.并通过改变模板化学镀的前处理方式,使纳米管的合成不再只受浸泡时间的限制.此方法突破了以往只能通过调节沉积时间来控制纳米管生长的制备方式,为 Ni 纳米管的批量制备提供了可能.

1 实验部分

1.1 多孔氧化铝模板的制备

氧化铝模板的制备采用二步阳极氧化法^[1].首先,将已退火后的铝(99.99%)片用丙酮除脂并用蒸馏水洗后,放入 $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 草酸溶液中进行第一次阳极氧化,电压为 40 V,时间为 6 h.然后,在 H_3PO_4 (6%, w)+ H_2CrO_4 (1.8%, w)的混合液中浸泡 6 h,用以去除第一步阳极氧化产生的氧化层中的无序化部分.第二步阳极氧化采用与第一步相同的工艺条件,氧化时间 10 h.两步阳极氧化后,可制得具有高度有序孔洞结构的氧化铝模板.

1.2 Ni-P 纳米线阵列的组装

将二次阳极氧化后的模板用 $19 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 SnCl_2 与 $47.2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 混合液进行敏化约 2 min,水洗之后用 $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 PdCl_2 与 $11.8 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 混合液进行活化,活化时间约 40 s.将活化后的模板用蒸馏水充分清洗后,放入化学镀液中进行化学沉积,镀液组分为 $25 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 30 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + 15 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 15 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} (\text{NH}_2)_2\text{CS} + \text{少量乳酸}$.化学沉积在室温下进行,大约持续 1 h.

1.3 Ni-P 纳米管阵列的组装

将二次阳极氧化后的模板不经敏化,直接用 $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 PdCl_2 与 $11.8 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 混合液进行活化约 3 min.然后用蒸馏水略微清洗后浸入化学镀液中进行沉积,镀液组分与纳米线组装时相同,温度为室温.

1.4 结构表征

用浓度为 $150 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 SnCl_4 溶液通过置换反应溶去氧化铝模板背面未氧化的铝层,分别对热处理前与 400°C 热处理 1 h 后的组装纳米阵列用 Dmax r/b X 射线衍射仪进行物相分析;将组装体放入乙醇中,在研钵中研磨 30 min,均匀分散后,用带有碳膜的铜网捞取样品,在透射电子显微镜(TEM, HITACHI-800)下进行观察,同时对其进行选区电子衍射(SAED)分析.

2 结果与讨论

化学沉积与电沉积的机理不同,因此模板孔洞中的纳米阵列生长方式也不一样.电沉积组装时, Ni-P 纳米线生长于氧化铝膜背面蒸镀的金膜上,随沉积时间的延长纳米线长度逐渐增加,此种生长方式只能形成纳米线,若不对孔壁进行特殊处理则不能形成纳米管.化学沉积时,自身氧化还原反应首先在具有催化活性的 Pd 粒子表面进行. Ni^{2+} 被还原为单质形态沉积到 Pd 粒子表面.还原剂(NaH_2PO_2)则被氧化产生游离电子,这些游离电子可在催化表面还原溶液中的 Ni^{2+} ,只要沉积出的金属层对于还原剂具有催化活性就可以不断地沉积出金属.而本实验采用室温下的化学镀工艺,当沉积出的金属 Ni 层完全将 Pd 表面覆盖后,由于 Ni 层的自催化能力在室温下不足以维持反应的继续进行,反应即中止.

图 1 Ni-P 纳米线组装体 X 射线衍射图

Fig.1 XRD patterns of Ni-P nanowire arrays

(a) before heat treatment, (b) after heat treatment

图2 多根 Ni-P 纳米线的 TEM 照片

Fig.2 TEM image of Ni-P nanowires

with sensitization, deposition time 30 min

图1为 Ni-P 纳米线组装体热处理前后的 X 射线衍射图. 由图 1(a)可以看出沉积后的纳米线阵列为非晶态, 热处理后(图1b)观察到 Ni 与 NiP、Ni₂P 合金的衍射峰, 说明组装的纳米线阵列成分为 Ni、P. 纳米线的沉积反应如下

当反应(1)完成后, 反应(2)~(4)会在 Pd 表面进行, 当 Pd 被完全覆盖后即停止.

图2为 Ni-P 纳米线的 TEM 照片. 从图中可以看到纳米线的直径约为 70 nm, 这是由氧化铝模板孔洞的孔径决定的, 因此纳米线的直径可通过调节氧化铝膜的阳极氧化工艺来控制. 从图2还可以看到纳米线中含有许多小颗粒, 这说明氧化铝孔壁对

图3 单根 Ni-P 纳米线的 TEM 照片与电子衍射花样

Fig.3 TEM image of single Ni-P nanowire and its electron diffraction pattern

with sensitization, deposition time 45 min

图4 Ni-P 纳米管组装体 X 射线衍射图

Fig.4 XRD patterns of Ni-P nanotube arrays

(a) before heat treatment, (b) after heat treatment

敏化剂的吸附能力有限, 敏化剂在孔中的吸附很不连续, 部分敏化剂甚至在孔洞中直接水解成胶体粒子, 造成随后形成的活化层亦不连续, 最终沉积出包含有众多颗粒的纳米线. 很明显, 若按敏化后活化的方式沉积纳米管, Ni 会在孔壁与孔中的 Pd 胶体粒子上同时沉积, 导致形成的纳米管中会有很多颗粒, 不能形成通管. 图3为单根 Ni-P 纳米线的 TEM 照片及其选区电子衍射花样(SAED, 右上方插图), 通过 SAED 进一步证实形成的纳米线为非晶态.

图4为 Ni-P 纳米管组装体热处理前后的 X 射线衍射图. 由图 4(a)可以看出沉积后热处理前的纳米管阵列为非晶态; 热处理后(图4b)可看到 Ni(111)、(200)面与 Ni₂P(210)、(310)面的衍射峰, 说明纳米管阵列的成分亦为 Ni、P. 纳米管的沉积反应如下

图5 多根 Ni-P 纳米管的 TEM 照片

Fig.5 TEM image of Ni-P nanotubes

without sensitization, deposition time 45 min

图 6 单根 Ni-P 纳米管的 TEM 照片与电子衍射花样

Fig.6 TEM image of single Ni-P nanotube and its electron diffraction pattern

without sensitization, deposition time 1.5 h

因为 $\varphi_{\text{Pd}^{2+}/\text{Pd}}^0 > \varphi_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^0$, 所以 Pd^{2+} 首先被还原, 即反应(4)、(5)首先发生. 从热力学观点看, 初生的新相均属小颗粒, 比表面积较大, 相应的表面吉布斯自由能较高, 无疑此时在孔壁上形成新相要比在孔洞的溶液中成相时能量低, 因此 Pd 优先在孔壁沉积. 随后在 Pd 的催化作用下反应(2)、(3)开始, 当 Pd 表面完全被 Ni 覆盖后, 因温度为室温, Ni 层在室温下无足够能力维持沉积反应, 反应即中止.

图 5 为多根 Ni-P 纳米管的 TEM 照片, 沉积时间为 45 min. 从图 5 可以看到, 管壁厚度均匀, 管外径尺寸约 70 nm, 内径尺寸约 64 nm. 在本实验中, 化学沉积的开始阶段, 管壁随时间延长逐渐增厚, 当厚度达到一定值后就不再随时间变化, 管壁厚度的最大值取决于前处理阶段的活化剂浓度. 图 6 为将模板浸入镀镍溶液 1.5 h 形成的纳米管. 可以看到, 管壁厚度与图 5 相比并未改变. 通过选区电子衍射(见图 6 右上方插图), 证实单根纳米管亦为非晶态.

3 结 论

通过室温下在多孔氧化铝模板中进行化学沉积, 成功组装出 Ni-P 纳米线与纳米管阵列. 由 XRD、SAED 分析得知组装体均为非晶态. 在室温与酸性化学镀液条件的限制下, 只有 Pd 对沉积反应具有足够的催化活性, 而 Ni 的催化活性不足以维持反应, 故当 Pd 层被完全覆盖后, 沉积即中止. 通过此种方法组装的 Ni 纳米管, 当厚度达到一定值后, 将不再随时间变化. 这种方法使得大规模制备孔壁厚度均匀, 内、外径尺寸均一的 Ni 纳米管成为可能.

References

- 1 Masuda, H.; Fukuda, K. *Science*, **1995**, *268*: 1446
- 2 Martin, C. R. *Adv. Mater.*, **1991**, *3*: 457
- 3 Martin, C. R.; Parthasarathy, R. V. *Adv. Mater.*, **1995**, *7*: 487
- 4 Hiruma, K.; Yazawa, M.; Katsuyama, T.; Ogawa, K.; Haraguchi, K.; Koguchi, M.; Kakibayashi, H. *J. Appl. Phys.*, **1995**, *77*: 447
- 5 Xue, K. H.; Pan, G. P.; Ming, H. P.; Lu, M.; Wang, G. H. *Superlattice Microst.*, **2003**, *33*: 119
- 6 Parthasarathy, R. V.; Phani, K. L. N.; Martin, C. R. *Adv. Mater.*, **1995**, *7*: 896
- 7 Brumlik, C. J.; Menon, V. P.; Martin, C. R. *J. Mater. Res.*, **1994**, *9*: 1174
- 8 Menon, V. P.; Martin, C. R. *Anal. Chem.*, **1995**, *67*: 1920
- 9 Nishizawa, M.; Mewon, V. P.; Martin, C. R. *Science*, **1995**, *268*: 700
- 10 Tsai, T. K.; Chao, C. G. *Appl. Surf. Sci.*, **2004**, *233*: 180
- 11 Fu, Y. B.; Zhang, L. D.; Zheng, J. Y. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, **2004**, *14*(2): 152
- 12 Parthasarathy, R. V.; Martin, C. R. *Chem. Mater.*, **1997**, *9*: 857
- 13 Lakshmi, B. B.; Dorhont, P. K.; Martin, C. R. *Chem. Mater.*, **1994**, *6*: 1627
- 14 Chen, G. S.; Zhang, L. D.; Zu, Y. *Appl. Phys. Lett.*, **1999**, *75*: 2455