

循环伏安法制备 Ag 纳米线阵列

孙秀玉 徐法强* 李宗木 张 旺

(中国科学技术大学国家同步辐射实验室, 合肥 230029, 国家纳米科学中心)

关键词: 多孔阳极氧化铝模板 循环伏安法 银纳米线阵列
分类号: O614.122

纳米有序阵列体系在光电子学、信息储存、传感、功能器件等方面有着巨大的潜在应用前景^[1-4]。近年来,随着对纳米材料研究的不断深入,利用化学和物理方法合成和组装各种高度有序的纳米线阵列已经成为研究热点之一。在众多的合成方法之中,模板法^[5]合成纳米线阵列体系具有独特的优势,越来越引起人们的关注。多孔阳极氧化铝模板(AAO)是一种典型的自组织纳米结构材料,具有六方排列高度有序的圆柱形孔道,孔径与厚度可调、热稳定性好等优点使其在纳米结构的合成中得到了广泛应用。电化学沉积技术所需条件温和,不需要高纯度的起始反应物,产品不需要纯化,简单经济,因此电化学沉积技术的多种方法,如脉冲电沉积^[6]、恒电流密度沉积^[7]、恒电位沉积^[8]等通过将电流或电位设在某一定值,已经成功地在多孔阳极氧化铝模板中制备出均匀的导电聚合物^[9]、金属^[10,11]和许多半导体^[12,13]纳米线。循环伏安法与其他方法的明显不同之处在于电位的施加方式不同,其电位从某一起始值扫描到另一电位值,再反向扫描到原来的起始电位值。如果前半部扫描为反应物在电极上被还原的阴极过程,则后半部扫描为还原产物重新被氧化的阳极过程。所以,一次电位扫描完成一个还原过程和氧化过程的循环。由于循环伏安法采用这种电位扫描的循环方式,一般认为很难生成纳米线等纳米材料,或者生成的纳米材料不均匀。因此,尽管循环伏安法在电化学分析,如研究化合物电极过程的机理、吸附现象、电极过程动力学等方面有着广泛的应用,但却很少应

用于纳米材料的电化学合成。本文中,尝试采用循环伏安法电化学技术在 AAO 模板中制备 Ag 纳米线阵列,结果表明不仅成功制备出平行平铺于表面的高长径比 Ag 纳米线阵列,而且成功合成了去掉模板后仍能直立的 Ag 纳米线阵列。

1 实验部分

1.1 多孔阳极氧化铝模板的制备

实验采用了两步阳极氧化法制备 AAO 模板。将厚为 0.5 mm、纯度为 99.999% 的 Al 片依次用乙醇、丙酮和去离子水超声清洗,在空气中 500 °C 退火 5 h,以消除铝基体内部应力和局域缺陷。然后,将铝片放入 95vol% H₃PO₄ (85%)+5vol% H₂SO₄ (97%)+20 g·L⁻¹ CrO₃ 的混合溶液中,于 20 V 电压下,86 °C 时进行电抛光 20 s,得到光亮洁净的样品。处理好的铝片在 0.3 mol·L⁻¹ 的草酸中进行第一次氧化,氧化电位为 40 V,温度恒定在 5 °C,氧化时间为 6 h。第一次氧化之后,将铝片放入 60 °C 的磷酸与铬酸的混合溶液中浸泡 10 h,以除去第一次氧化过程中形成的氧化膜。接着进行第二次阳极氧化,实验条件与第一次相同,氧化时间为 10 h,这样便制成了氧化铝模板。背面的铝基底用饱和的 SnCl₄ 溶液去除,然后将 AAO 模板放入磷酸中进行后处理,便得到透明通孔的 AAO 模板。

1.2 Ag 纳米线阵列的制备

电化学沉积在 LK98BII 微机电化学分析系统上进行。将模板的一面真空蒸镀上一层 Ag 膜作为工

收稿日期:2003-12-02。收修改稿日期:2004-02-02。

中国科技大学高水平大学重点研究项目资助课题(No.KY2903)。

* 通讯联系人。E-mail: fqxu@ustc.edu.cn

第一作者:孙秀玉,女,27岁,博士研究生;研究方向:纳米材料的合成。

作电极,参比电极和对电极分别采用 Ag/AgCl 电极和石墨棒。循环伏安法用来沉积 Ag 纳米线,扫描电位范围 0.000 0~-0.600 0 V,扫描速率根据实际情况进行选择。电镀液采用 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ AgNO}_3$ 水溶液。

1.3 结构表征

产物的形貌通过场发射扫描电镜 (FESEM) (JEOL JSM-6700F) 获得。采用日本产 MXP18AHF 型转靶 X-射线衍射仪 (XRD) 表征产物的物相与晶体结构,辐射源为 $\text{CuK}\alpha$, $\lambda=0.154178 \text{ nm}$ 。

2 结果与讨论

图 1 给出了多孔阳极氧化铝模板的表面(a)与截面(b)的场发射扫描电镜照片。从图中可以看到模板呈高度有序的多孔结构,孔呈规则的六方点阵排列,像蜂窝状。孔的分布均匀有序,平均孔径约为 70 nm,孔密度高达 10^{11} cm^{-2} 。AAO 模板的截面图中显示出纳米孔道高度有序,且互相平行,孔道内壁均匀光滑,模板厚度为 40 μm 。AAO 的上述特点使制备高密度的金属及半导体纳米线阵列成为可能。

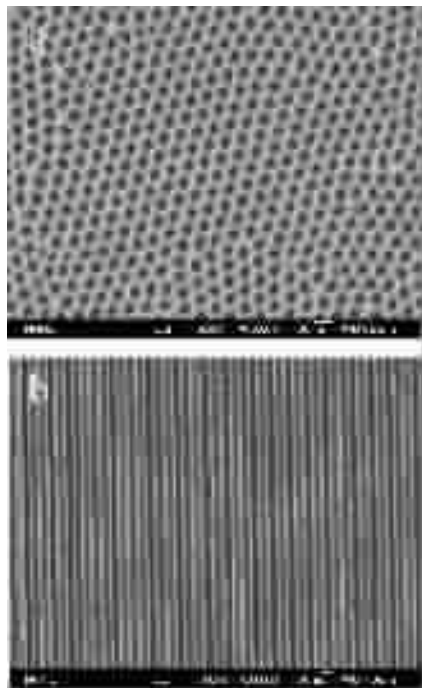


图 1 AAO 模板的 FESEM 图(a) AAO 模板的正面,(b) AAO 模板的截面

Fig.1 FESEM photographs of AAO template (a) the top-view of the AAO template, (b) the cross-section of the AAO template

利用制备的 AAO 模板,采用循环伏安法电化学沉积技术制备了长度达几十个微米的高长径比的

Ag 纳米线阵列,如图 2(a)所示。电沉积过程中所用的实验参数也在注释中给出。大量的 Ag 纳米线整齐平行地平铺在底物表面上,而且纳米线非常紧密、连续。从局部放大的图片中(图 2b)可以看出纳米线的直径非常均匀,约为 60 nm,长度达到 30 μm ,甚至更长,长径比可达 500。纳米线的直径与长度和 AAO 模板的孔径与长度相一致,通过控制 AAO 模板的孔径和厚度可以制备出不同长径比的 Ag 纳米线。图中的 Ag 纳米线平铺在底物表面上,这是由于部分氧化铝模板已经溶去,失去了它的支撑作用从而聚集到一起,尽管如此,Ag 纳米线依然保持着高度有序的特征。

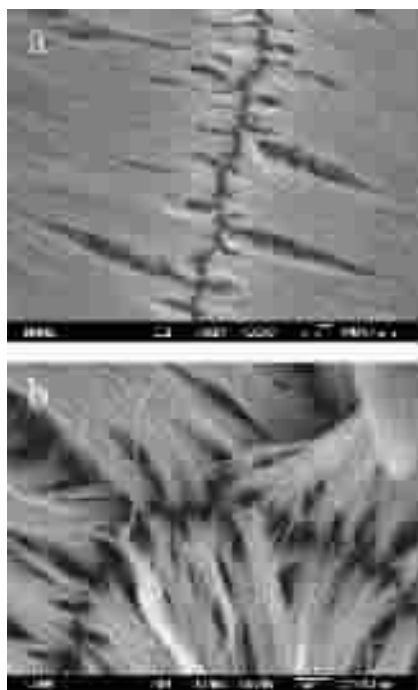


图 2 高长径比的 Ag 纳米线阵列的 FESEM 图(a)低倍,(b)高倍

Fig.2 FESEM images of highly ordered Ag nanowire arrays with high aspect ratio (a) low-magnification image, (b) high-magnification image
(the experimental parameters of cyclic voltammetry: scan rate: $2 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, scan numbers: 360 cycles)

利用 X 射线衍射技术测定了 Ag 纳米线的晶体结构。图 3(a)给出了高长径比的 Ag 纳米线阵列与 AAO 模板复合物的 XRD 图,可以清晰地看到 5 个衍射峰,分别对应于(111),(200),(220),(311),(222)面的衍射,与标准卡片 JCPDS(4-783)相对照,合成的 Ag 纳米线具有面心立方的晶体结构。值得注意的是,最强峰来自于 Ag 的(220)面,峰强度约为(111)峰

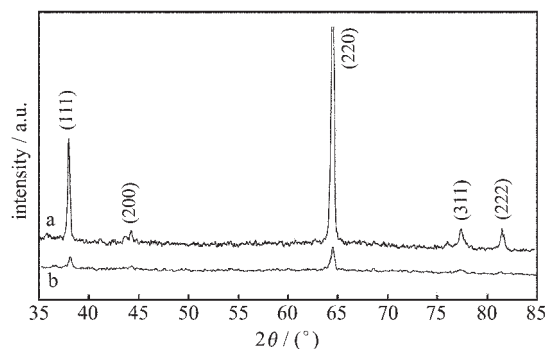


图3 (a) Ag 纳米线阵列与 AAO 模板复合物的 XRD 图, (b)去掉 AAO 模板后直立的 Ag 纳米线阵列的 XRD 图

Fig.3 (a) XRD pattern of the Ag nanowire arrays embedded in AAO template. (b) XRD pattern of the standing Ag nanowire arrays after removal of the AAO template

强度的 2 倍。然而,在标准卡片中,(111)峰强度却为(220)峰强度的 2 倍。另外,与文献^[14]中报道的以 AAO 为模板制备的 Ag 纳米线阵列的 XRD 也不同。由于循环伏安法的电位扫描方式与恒电流、恒电位等沉积方式有着明显的不同,存在氧化与还原过程的循环,所以 Ag 纳米线在成核过程中可能是不连续的,在结晶、生长等过程中也存在着不连续过程,这使得 Ag 纳米线可能沿着一定的方向结晶生长,最终导致了生成的 Ag 纳米线峰强度比值的不同。

众所周知,通过控制 AAO 模板的孔径和厚度可以控制纳米线的长径比。这种方法对于制备高长径比的纳米线比较容易做到,但合成小长径比的纳米线阵列就难以实现,因为这时 AAO 模板要求做的非常薄,实验过程较难操作,并且 AAO 模板很脆,易碎,更加重了下一步在 AAO 模板中合成材料的难度。如果采用变化电沉积参数的方法,就可以简单方便地控制纳米线的长径比,从而获得所需要的纳米线阵列。通常以多孔阳极氧化铝为模板制备的各种材料的纳米线阵列都被包夹在模板的孔道中,一旦失去模板的支撑,纳米线就会倒塌,不能直立,这一缺点大大限制了纳米线阵列的应用,而合成具有特定结构或性能的纳米结构体系是研究其相关物理性质和应用的重要前提。

本实验中,利用循环伏安法,通过调整电沉积过程中的实验参数,如沉积电位、扫描速度、生长时间等成功地在 AAO 模板孔道内组装了高密度的金属 Ag 纳米线阵列,完全去除模板后依然整齐地直立在

导电基底上。其场发射扫描电镜图片显示在图 4 中。该纳米线阵列在大面积内具有很好的取向性且高度有序,垂直于底物表面。从放大的图片中(图 4b)可以更清晰的看到纳米线与纳米线之间相互独立,彼此平行,且高度一致。纳米线的直径约为 60 nm,长度约为 1 μm 。从上述实验可以看出,循环伏安法能够成功地合成 Ag 纳米线阵列,调整电沉积参数可以简单方便地控制纳米线的生长,而且生成的纳米线直径非常均匀。

图 4 所示直立的 Ag 纳米线阵列也用 X 射线衍射进行了表征,如图 3(b)所示。比较明显的有(111)和(220)两个衍射峰,与图 3(a)相对照,峰强度最高的依然是(220)衍射峰,强度约为(111)衍射峰强度的 2 倍,与图 3(a)得出的结论相一致。因此可以推测,Ag 纳米线生长取向优先在(220)方向,很可能与循环伏安法电沉积技术有关。失去模板的支撑仍能直立的这些 Ag 纳米线阵列由于是在呈六方排列的模板孔道内生成的,所以完全复制了模板的六方结构。有关 Ag 的纳米材料已经在摄影^[15]、光学^[16]、表面增强的拉

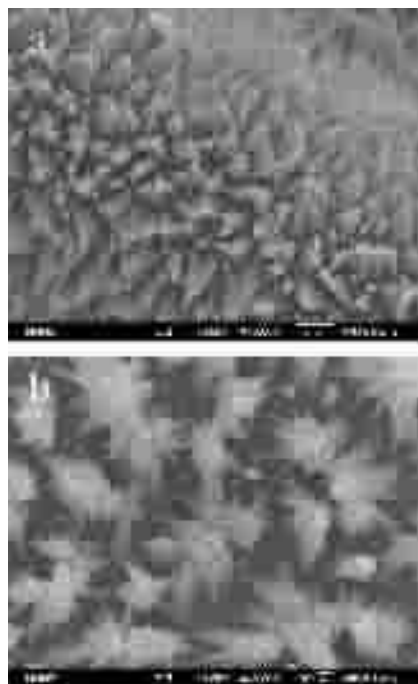


图4 无模板支撑的直立的 Ag 纳米线阵列的 FESEM 图 (a) 低倍,(b) 高倍

Fig.4 FESEM images of Ag nanowire arrays without supporting of AAO template (a) low-magnification image, (b) high-magnification image (the experimental parameters of cyclic voltammetry: scan rate: 20 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$, scan numbers: 4 cycles)

曼光谱^[17]等领域进行了探索研究,相信这些裸露的直立的 Ag 纳米线阵列不论对于基础研究还是实际应用都有着重要意义。

3 结 论

通过两步阳极氧化法制备了高度有序的呈六方点阵排列的多孔阳极氧化铝模板。采用循环伏安法在该氧化铝模板孔道内合成了高长径比的 Ag 纳米线阵列;通过调整电沉积参数成功合成了没有模板支持仍能直立的高密度金属 Ag 纳米线阵列;实现了对纳米线长径比的控制。证明循环伏安法电化学技术与模板相结合是制备一维纳米线阵列的有效方法。X 射线衍射结果表明 Ag 纳米线沿(220)方向优先生长,很可能与循环伏安法电化学技术有关。

参 考 文 献

- [1] Thurn-Albrecht T., Schotter J., Kastle G. A., Emley N., Shibauchi T., Krusin-Elbaum L., Guarini K., Black C. T., Tuominen M. T., Russell T. P. *Science*, **2000**,**290**,2126.
- [2] Sellmyer D. J., Zheng M., Skomski R. *J. Phys.: Condens. Matter.*, **2001**,**13**(25),R433.
- [3] Sone J., Fujita J., Ochiai Y., Manako S., Matsui S., Nomura E., Baba T., Kawaura H., Sakamoto T., Chen C. D., Nakamura Y., Tsai J. S. *Nanotechnology*, **1999**,**10**(2),135.
- [4] Favier F., Walter E. C., Zach M. P., Benter T., Penner R. M. *Science*, **2001**,**293**,2227.
- [5] Martin C. R. *Chem. Mater.*, **1996**,**8**(8),1739.
- [6] Sauer G., Brehm G., Schneider S., Nielsch K., Wehrspohn R. B., Choi J., Hofmeister H., Gösele U. *J. Appl. Phys.*, **2002**,**91**(5),3243.
- [7] Glanville Y. J., Narehood D. G., Sokol P. E., Amma A., Mallouk T. J. *Mater. Chem.*, **2002**,**12**(8),2433.
- [8] Gao T., Meng G. W., Wang Y. W., Sun S. H., Zhang L. D. *J. Phys.: Condens. Matter.*, **2002**,**14**(4),355.
- [9] Zhou P. H., Xue D. S., Luo H. Q., Chen X. G. *Nano Lett.*, **2002**,**2**(8),845.
- [10] Nielsch K., Muller F., Li A. P., Gösele U. *Adv. Mater.*, **2000**,**12**(8),582.
- [11] Yi G., Schwarzacher W. *Appl. Phys. Lett.*, **1999**,**74**(12), 1746.
- [12] Xu D. S., Xu Y. X., Chen D. P., Guo G. L., Gui L. L., Tang Y. Q. *Adv. Mater.*, **2000**,**12**(7),520.
- [13] Sapp S. A., Lakshmi B. B., Martin C. R. *Adv. Mater.*, **1999**, **11**(5),402.
- [14] Pang Y. T., Meng G. W., Fang. Q., Zhang L. D. *Nanotechnology*, **2003**,**14**(1),20.
- [15] Gould I. R., Lenhard J. R., Muentner A. A., Godleski S. A., Farid S. *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**,**122**(48),11934.
- [16] Jin R. C., Cao Y. W., Mirkin C. A., Kelly K. L., Schatz G. C., Zheng J. G. *Science*, **2001**,**294**,1901.
- [17] Dick L. A., McFarland A. D., Haynes C. L., van Duyne R. P. *J. Phys. Chem. B*, **2002**,**106**(4),853.

Silver Nanowire Arrays Fabricated by Cyclic Voltammetry

SUN Xiu-Yu XU Fa-Qiang* LI Zong-Mu ZHANG Wang

(National Synchrotron Radiation Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei 230029, National Center for Nanoscience and Nanotechnology)

In this paper, highly ordered anodic aluminum oxide (AAO) template with hexagonal close-packed arrays was successfully fabricated through a two-step anodization process. Ag nanowire arrays with high aspect ratio were prepared using cyclic voltammetry within the confined nanochannels of AAO template. In addition, standing Ag nanowire arrays free-support of templates were also fabricated successfully by cyclic voltammetry method. The micrographs and crystal structures of Ag nanowires were studied by field emission scanning electron microscope (FESEM) and X-ray diffraction (XRD). FESEM observation showed that the Ag nanowire arrays with high aspect ratio lie orderly on the surface of the substrate. The diameter of the Ag nanowire is about 60 nm and the length up to 30 μm or more. While the controlled nanowire arrays exhibit highly ordered structure in large area and the standing Ag nanowire in the array has the length of 1 μm and good orientation. XRD results illustrated that the Ag nanowires in the arrays deposited by cyclic voltammetry method have a face centered cubic structure and are preferentially oriented in the (220) direction.

Keywords: anodic aluminum oxide templates cyclic voltammetry method Ag nanowire arrays