

离子液体中电沉积制备钴纳米线阵列

杨培霞^{*,1,2} 安茂忠¹ 苏彩娜¹ 王福平²

(¹ 哈尔滨工业大学应用化学系, 哈尔滨 150001)

(² 哈尔滨工业大学材料科学与工程博士后流动站, 哈尔滨 150001)

关键词: 多孔氧化铝模板; 离子液体; 电沉积; 钴纳米线

中图分类号: O614.81⁺2; O646

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)09-1501-04

Electrodeposition of Cobalt Nanowires Array from an Ionic Liquid

YANG Pei-Xia^{*,1,2} AN Mao-Zhong¹ SU Cai-Na¹ WANG Fu-Ping²

(¹ Department of Applied Chemistry, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001)

(² Research Station on Material Science and Engineering for Postdoctoral Fellows, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001)

Abstract: Porous anodic alumina (PAA) was used as a template to prepare Co nanowires array from 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride ionic liquid by direct current method. The surface morphology of porous anodic alumina template was observed by field emission-scanning tunneling microscopy (FE-SEM) before and after the electrodeposition of Co nanowires. The electrodeposition of Co nanowires was characterized by transmission electron microscopy (TEM) and X-ray powder diffraction (XRD). TEM results indicate that the Co nanowire surface is coarse and porous when aqueous solution was used as electrolyte, and the Co nanowire deposited from the ionic liquid is uniform and smooth. XRD results show that the electrodeposition of Co is a mixture of crystal and microcrystal phase.

Key words: porous anodic aluminum oxide template; ionic liquids; electrodeposition; cobalt nanowires

从 20 世纪 90 年代开始, 采用模板法组装各种纳米线成为一种非常有吸引力的纳米结构材料的合成方法。模板的种类很多, 如多孔阳极氧化铝膜^[1]、聚碳酸酯膜^[2]、多孔硅^[3]、碳纳米管模板^[4]等, 其中多孔阳极氧化铝(PAA)由于具有高度有序的纳米级柱状孔阵列结构, 孔径及膜厚可以通过调整阳极氧化参数进行调控, 同时又具有较好的热稳定性和化学稳定性而成为理想的模板材料^[5,6], 在制备垂直磁记录材料^[7]、光电元件^[8]、电子器件^[9]等方面得到广泛的应用, 并取得了一些研究成果。

目前, 以多孔阳极氧化铝为模板采用电沉积方

法制备纳米材料, 大都是在水溶液中进行的。在水溶液中电沉积金属时, 不可避免地会产生氢气, 其滞留在纳米孔中很难排出, 气泡的存在会影响纳米线的均匀性, 进而影响到纳米材料的性能。以离子液体做电解液进行金属电沉积是近年来发展起来的新技术, 离子液体是指完全由离子构成的在室温或近于室温下呈液态的物质, 组成离子液体的阳离子通常为有机的烷基咪唑、烷基吡啶、季胺盐等, 阴离子一般为 Cl^- 、 Br^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 CF_3SO_3^- 、 $\text{N}(\text{CN})_2^-$ 等^[10]。可见, 离子液体中不含有 H^+ , 电沉积金属时不会产生气体, 同时, 离子液体还具有电导率高、电化学窗口宽

收稿日期: 2007-05-28。收修改稿日期: 2007-07-01。

高等学校博士学科点专项科研基金(No.20060213020)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: yangpeixia@hit.edu.cn

第一作者: 杨培霞, 女, 37 岁, 博士; 研究方向: 应用电化学。

等优点。离子液体的这些特点决定了它非常适合于作为在多孔氧化铝的纳米孔内电沉积金属的电解液。

金属钴由于具有特殊的磁性能而一直受到人们的关注,关于离子液体中电沉积金属钴的研究已取得一些进展。Carlin 等^[11]研究了 Co^{2+} 在 1.5:1.0 的 $\text{AlCl}_3\text{-EMIC}$ 离子液体中的电沉积过程。当电极电势为 0.4 V 时,发生钴的电沉积;当电极电势负于 0.4 V 时,得到 Co-Al 合金镀层。Chen 等^[12]在 EMIC-ZnCl_2 离子液体中加入 CoCl_2 ,当沉积电势为 0.15 V(vs Zn) 时,在镍基体上可形成纯钴的沉积;当电极电势低于 -0.1 V 时,则形成 Zn-Co 合金镀层。而以 PAA 为模板,在离子液体中电沉积制备钴纳米线的研究至今未见报道。因此,本工作采用多孔阳极氧化铝为模板,以离子液体氯化 1-甲基-3-乙基咪唑 (1-ethyl-3-methylimi dazoliumchloride, EMIC) 为电解液电沉积制备钴纳米线阵列。

1 实验部分

1.1 实验材料及试剂

纯度为 99.99% 以上的铝片(由新疆众和铝业有限公司提供),规格为 20 mm×20 mm×0.5 mm;丙酮、氢氧化钠、高氯酸、乙醇、磷酸、铬酸、草酸、硫酸、乙二醇等试剂均为分析纯;离子液体 EMIC 的纯度为 99%,购于河北蓝深科技有限公司;无水 CoCl_2 为分析纯,固安恒业精细化工有限公司生产。

1.2 多孔阳极氧化铝模板的制备

铝试样阳极氧化前,在丙酮中超声除油,蒸馏水冲洗,之后置于 1 mol·L⁻¹ NaOH 中,以去除铝表面上形成的自然氧化层,用蒸馏水冲洗干净。以 1:1 (0.15 mol·L⁻¹ 硫酸:0.15 mol·L⁻¹ 草酸)的混合酸为电解液^[13]。以石墨为阴极,进行两步阳极氧化。温度控制在 5℃ 左右,一次氧化时间为 2 h。第一步阳极氧化后,在 60℃ 下将试样在组成为 CrO_3 20 g·L⁻¹、 H_3PO_4 60 g·L⁻¹ 的水溶液中浸泡 1 h,以去除第一步氧化所形成的氧化膜,而后用蒸馏水冲洗干净,进行第二步阳极氧化,时间为 2 h,其余条件与第一步相同。制备的 PAA 再经过去除铝基体、阻挡层后,得到通孔的多孔氧化铝膜,在其一侧喷镀一层厚度约 100 nm 的铂作为直流电沉积的电极。

1.3 钴纳米线阵列的制备

1.3.1 以离子液体为电解液钴纳米线阵列的制备

以一侧喷铂的多孔氧化铝膜为阴极,实验前将喷铂一侧用环氧树脂密封,防止电沉积钴时优先在喷铂一侧进行电沉积;以纯度为 99.99% 钴片为阳极,电解液组成为 EMIC、无水 CoCl_2 、乙二醇,三者的物质的量的比为 2:1:18,电解液温度为 80℃,电流密度为 30 A·m⁻² 电沉积时间为 1 h。也可以根据所需要的纳米线长度调整电沉积时间。实验结束后,依次用蒸馏水、无水乙醇小心清洗多孔膜的表面,干燥器中储存。

1.3.2 水溶液中钴纳米线阵列的制备

采用三电极体系进行金属钴的电沉积。以一侧喷铂且用环氧树脂密封的多孔氧化铝膜为工作电极,以纯度为 99.99% 的钴片为对电极;以饱和甘汞电极为参比电极。电解液组成为 $\text{CoSO}_4\cdot7\text{H}_2\text{O}$: 120 g·L⁻¹、 H_3BO_3 : 45 g·L⁻¹、pH: 2~3^[14],电极电势为 1.0 V,在室温下沉积 2 h。

1.4 表征方法

采用日本 Hitachi S4700 型场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)对多孔阳极氧化铝膜及纳米线的形貌进行观察;采用 HCC-25A 数字式电涡流测厚仪测量多孔阳极氧化铝膜的厚度,测量精度 1 μm;采用荷兰飞利浦公司的 JEM200CX 型透射电镜对单根及多根纳米线进行观察。样品的制备方法:取一块已沉积金属钴的模板,在 5wt% 的 NaOH 溶液中全部溶去 PAA 模板,再在无水乙醇中进行超声分散 20 min,用吸管吸取少量悬浊液滴在带有碳膜覆盖的铜网上,干燥后用于 TEM 观察;另取一块已沉积了金属钴的 PAA 模板,采用日本 Rigaku D/MAX-3B 型 X 射线衍射仪分析钴纳米线晶体结构,测试条件: Cu Kα 射线($\lambda=0.15406$ nm),石墨单色器,管电压 15 kV,管电流 14 mA,扫描速度 0.02°·s⁻¹。

2 结果与讨论

以 1:1 的硫酸/草酸混合酸为电解液进行多孔阳极氧化铝模板的制备,二次氧化时间为 2 h,测得模板的厚度为 17.6 μm,制备的多孔阳极氧化铝模板的表面形貌见图 1。

从图 1 可以看出,以混合酸为电解液制备的 PAA,纳米孔高度有序且大小均匀,纳米孔孔径为 50 nm,孔密度约为 3.4×10^{10} cm⁻²,多孔氧化铝膜的纳米孔道为垂直于基体并彼此平行的贯穿孔,多孔氧化铝可以作为组装纳米材料的模板使用。

图 2 是多孔氧化铝模板电沉积金属钴后,其表

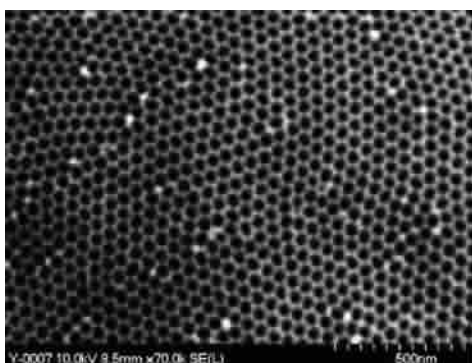


图1 多孔阳极氧化铝膜的表面形貌

Fig.1 Surface morphology of porous anodic alumina film prepared in mixture acid electrolyte at 26 V

面及断面经 5wt% NaOH 溶液处理约 5~7 min, 部分溶去氧化铝后的试样的 FE-SEM 照片。

从图 2 可以看出, 离子液体中电沉积的金属钴均已组装在多孔氧化铝的纳米孔中, 钴的填充率很高, 并且钴纳米线的密度与 PAA 模板的纳米孔的密度一致。从断面照片看, 金属钴均匀、密排地沉积在

纳米孔中, 每一个纳米孔中都填满了金属钴, 钴纳米线的直径与 PAA 模板的纳米孔的直径相一致。

图 3 是分别以离子液体和水溶液为电解液电沉积制备的钴纳米线的 TEM 图像。

由图 3 可见, 钴纳米线的直径约为 50 nm, 与多孔氧化铝模板的纳米孔直径相一致。从图 3(a、a')可以看出, 水溶液中电沉积制备的纳米线表面粗糙、不光滑、有空洞。尽管直流电沉积时采用三电极体系严格控制阴极电势, 使沉积电势处在析氢较少的区域, 但在实际的电沉积过程中, 在模板的表面还是能够观察到气泡的生成, 纳米孔中气泡的生成造成纳米线粗细不均匀、表面粗糙、不光滑。由图 3(b、b')可见, 在离子液体中制备的钴纳米线粗细比较均匀, 表面比较光滑。纳米线的形貌明显好于在水溶液中制备的纳米线。这充分体现了以离子液体为电解液在纳米孔中制备纳米材料的优势。钴纳米线不均匀、纳米线上存在空洞等缺陷会使材料内部磁化不均匀, 从而影响到钴纳米线阵列的磁性能。由此可以推测,

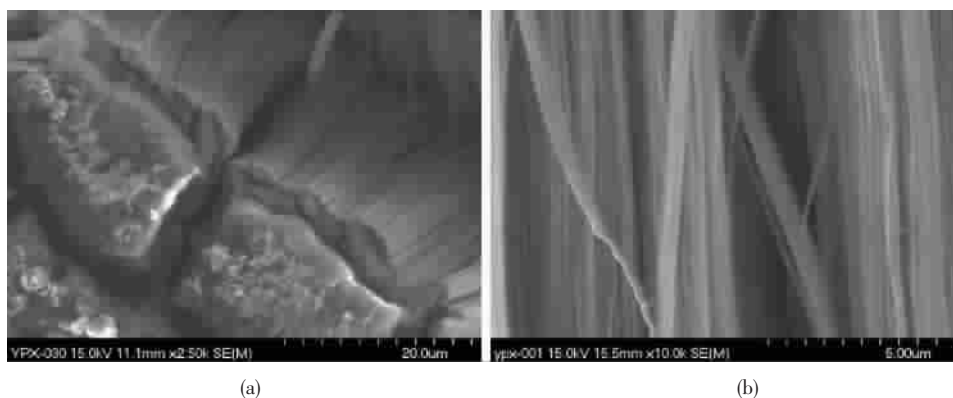
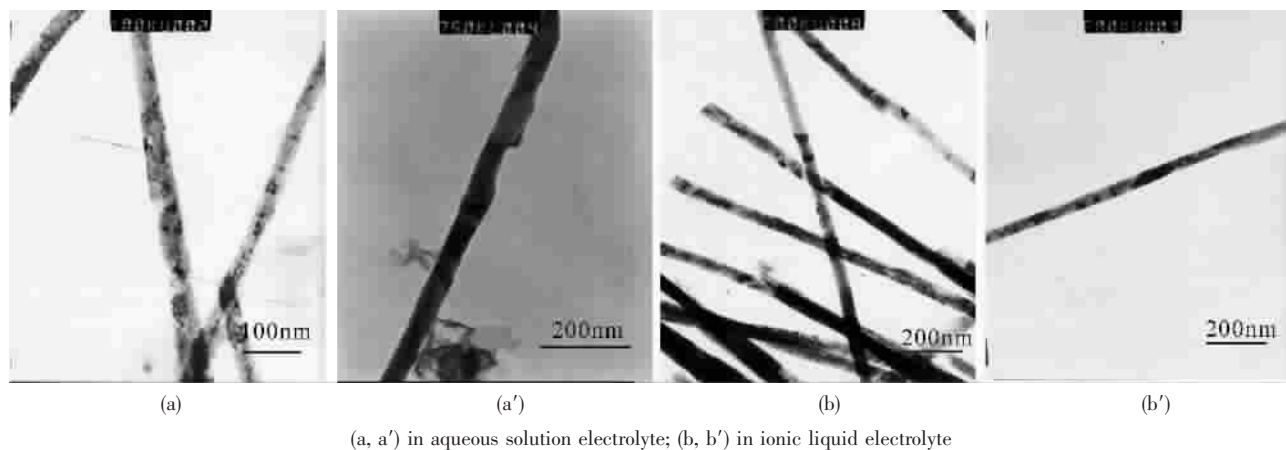


图2 电沉积钴的 PAA 膜的表面及断面形貌

Fig.2 FE-SEM images of surface (a) and cross-sectional (b) morphology of PAA electrodeposited Co



(a, a') in aqueous solution electrolyte; (b, b') in ionic liquid electrolyte

图3 钴纳米线的 TEM 照片

Fig.3 TEM images of Co nanowire prepared in ionic liquid electrolyte and aqueous solution

离子液体中制备的钴纳米线阵列由于缺陷很少,其磁性能必将优于水溶液中制备的纳米线阵列。关于离子液体中制备的钴纳米线阵列的磁性能研究将另文叙述。

图 4 是在离子液体电解液中制备的钴纳米线阵列的 XRD 图。

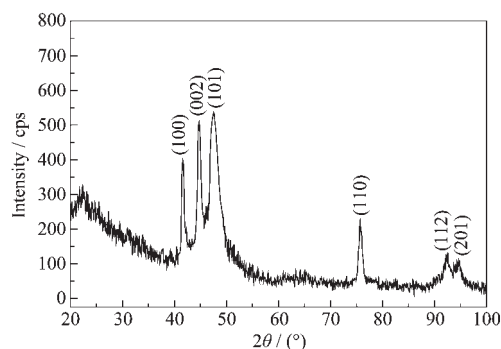


图 4 钴纳米线阵列膜的 XRD 图

Fig.4 XRD patterns of the cobalt nanowires array film

在 XRD 图中,出现了金属钴的特征衍射峰,它们与密排六方结构(hcp)的钴的衍射峰相对应,说明在多孔氧化铝的纳米孔中电沉积的钴为 hcp 结构。在离子液体中直流电沉积制备的钴纳米线阵列出现了 6 个钴的特征衍射峰,没有出现择优取向生长,这是因为离子液体中电沉积的钴晶粒粒径很小,在纳米孔中晶粒受到的孔壁的限制作用减小,因此没有出现明显的择优取向。从图 4 还可看出,衍射峰的宽度较大,并且(100)、(002)、(101)衍射峰连在了一起,出现了微晶态的特征,可以认为,离子液体中电沉积的钴纳米线是晶态与微晶态的混合物。图中 2θ 在 $20^\circ\sim 30^\circ$ 之间的馒头峰是氧化铝膜的非晶态特征峰。由于孔壁的作用,使金属纳米线内有较强的内应力,因此不能用半峰宽来计算纳米孔中钴晶粒的大小。

3 结 论

以多孔阳极氧化铝为模板,在物质的量的比为 2:1:18 的 EMIC/ CoCl_2 /乙二醇电解液中,直流电沉积

制备了直径为 50 nm 的钴纳米线阵列。与水溶液中制备的纳米线相比,在离子液体中制备的钴纳米线粗细均匀、表面光滑,纳米线的形貌明显好于在水溶液中制备的纳米线。对离子液体中制备的钴纳米线阵列的 XRD 测试表明,纳米线为多晶结构。

参考文献:

- [1] Keller F, Hunter M S, Robinson D L. *J. Electrochem. Soc.*, **1953**,**100**(9):411~419
- [2] Martin C R. *Chem. Mater.*, **1996**,**8**(8):1739~1746
- [3] Fan S, Chaphine M G, Frarcklin N R, et al. *Science*, **1999**, **283**:512~515
- [4] Han W Q, Fan S S, Li Q Q. *Appl. Phys. Lett.*, **1997**,**71**(16): 2271~2273
- [5] Li A P, Müller F, Birner A, et al. *J. Appl. Phys.*, **1998**,**84**(11): 6023~6026
- [6] Masuda H, Yaanada H, Satoh M, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **1997**,**71**(19):2770~2772
- [7] Khana H R, Petrikowskia B K. *J. Magn. Magn. Mater.*, **2002**, **249**:458~461
- [8] Jia R P, Shen Y, Luo H Q, et al. *Solid State Commun.*, **2004**, **130**:367~372
- [9] Forrer P, Schlottig F. *J. Appl. Electrochem.*, **2000**,**30**(5):533 ~541
- [10] LI Ru-Xiong(李汝雄), WANG Jian-Ji(王德基). *Huagong Jinzhan(Chemical Industry and Engineering Progress)*, **2002**, **21**(1):43~48
- [11] Carlin R T, Trulove P C, Delong H C. *J. Electrochem. Soc.*, **1996**,**143**(9):2747~758
- [12] Chen P Y, Sun I W. *Electrochimica Acta*, **2001**,**46**:1169~177
- [13] YANG Pei-Xia(杨培霞), AN Mao-Zhong(安茂忠), ZHENG Tie-Shuai(郑铁帅). *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2005**,**21**(12):1907~1910
- [14] Xu J X, Huang X M, Xie G Z, et al. *Mater. Lett.*, **2005**,**59** (8~9):981~984