

## 溶胶-凝胶模板法制备氧化镍纳米线

汤宏伟,王蒋亮,常照荣,苗旺,孙东

(河南师范大学化学与环境科学学院,河南 新乡 453007)

**[摘要]** 采用二次阳极氧化的方法,以5%磷酸为电解液,制得具有一定厚度有序性较高的阳极氧化铝模板(AAO),结合溶胶-凝胶法在模板微孔内合成氧化镍纳米线。利用扫描电镜(SEM)对模板和纳米线材料的形貌进行了表征,结果表明:采用该方法成功制得线状的氧化镍,长度可达亚微米级,直径约为100nm,与AAO模板的孔径大小基本一致,因此可以通过调节AAO模板的孔径大小来实现氧化镍纳米线的可控生长。

**[关键词]** NiO纳米线;AAO模板;溶胶-凝胶法;孔径

**[中图分类号]** TQ153.6

**[文献标识码]** A

**[文章编号]** 1001-3660(2007)04-0015-02

## Sol-gel Template Synthesis of NiO Nanowires

TANG Hong-wei, WANG Jiang-liang, CHANG Zhao-rong, MIAO Wang, SUN Dong

(College of Chemistry and Environmental Science, Henan Normal University, Xinxian 453007, China)

**[Abstract]** In our experiments, anodic aluminum oxide(AAO) templates with an uniform pore diameter and periodicity were fabricated using a two-step oxidization method in a solution with 0.5% phosphoric acid. Then, arrays of manganese dioxide nanowires were prepared using AAO template by sol-gel method. The structure of AAO and NiO nanowires was characterized with SEM. The results show that the length of the NiO nanowires is about sub-micron-scale, and the diameter of the NiO nanowires is 100nm, which is consistent with the pore size of the AAO template. So the diameter of the NiO nanowires is determined by the pore size of the AAO template.

**[Key words]** NiO nanowires; AAO template; Sol-gel method; Pore diameter

## 0 引言

电化学电容器是20世纪70年代发展起来的一种新型储能元件,它有着比电池高10倍以上的功率密度,储存电荷的能力也比普通电容器高许多,且具有充放电速度快、对环境无污染、循环寿命长等优点,有望成为21世纪新型的绿色能源<sup>[1]</sup>。氧化镍是一类广泛应用于化学、冶金、电子等领域的重要无机材料,而纳米氧化镍由于其晶粒尺寸小、比表面积大、分散性好和量子效应明显,具有与传统材料不同的物理化学性质<sup>[2-3]</sup>。近年来,纳米氧化镍用作电化学电容器电极材料的报导层出不穷,而且氧化镍资源丰富、价格便宜、对环境友好,倍受国内外研究者的关注。

纳米线是准一维纳米材料,指直径在10~100nm而长度可达亚微米级的线状纳米材料,因其表现出特异的光、电、磁、热、力学、机械等性能而引起国内外科研工作者的极大兴趣。模板法合成纳米材料是20世纪90年代中期发展起来的一种靠自组装构筑纳米结构的新技术。它是用孔径为纳米级的多孔材料作为模板,应用电化学沉积、化学气相沉积和溶胶-凝胶等技术,在

其纳米孔洞中沉积各种材料的纳米点阵的技术,最典型的特点是可以合成分散性好的纳米线、纳米管及其它复合结构体系,具有良好的可控制性。目前,模板法合成的纳米线材料主要有金属单质、金属氧化物和半导体材料,例如Jin C G等人<sup>[4]</sup>在氧化铝模板上通过电沉积制得Ni纳米线,Sugantha M等人<sup>[5]</sup>利用模板法合成了MnO<sub>2</sub>纳米线,Cheonho Yoon等人<sup>[6]</sup>用多孔阳极氧化铝模板交流电沉积CdS纳米线。模板法拥有诸多的优势,迅速发展成为制备纳米线和纳米管的一种十分重要的方法。本文用溶胶-凝胶模板法成功制得氧化镍纳米线,并对其进行了形貌表征。

## 1 试验部分

### 1.1 阳极氧化铝模板的制备工艺

把高纯铝片(99.99%)剪成直径为35mm的圆形,在氮气气氛500℃下退火处理4h,消除铝基体内部应力。退火后的铝片在丙酮溶液中超声波清洗15min,除去表面的油脂,然后在15V的直流电解电压下,于高氯酸和无水乙醇的体积比为1:4的溶液中电解抛光2~3min,得到光亮洁净的铝片。将2个特制的玻璃模具把抛光后的铝片夹在中间,用皮筋把2个玻璃模具夹紧以防电解液外漏。在其中一个模具中加入5%的磷酸电解液,进行第1次阳极氧化。采用DDY-2稳压稳流电泳仪(北京市六一仪器厂),阳极为铝片,阴极为碳棒,电解电压100V,将水

**[收稿日期]** 2007-03-09

**[基金项目]** 河南省科技厅基金资助项目(424270075)

**[作者简介]** 汤宏伟(1974-),男,河南淮阳人,副教授,博士,主要从事应用电化学的研究。

浴温度控制在  $10^{\circ}\text{C}$ , 电解时间  $6 \sim 7\text{h}$ , 让铝片的一侧进行阳极氧化。第 1 次阳极氧化生成的氧化膜的有序性太差, 用  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (6%) 与  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  (1.8%) 的混合液将其洗掉。进行第 2 次阳极氧化的条件和第 1 次阳极氧化完全相同, 氧化时间为  $12 \sim 14\text{h}$ , 从而形成有序而平整的氧化层。再用氯化铜的饱和溶液除去铝基, 最后用  $10\% \text{H}_3\text{PO}_4$  进行扩孔处理得到多孔氧化铝模板。试验装置如图 1 所示。

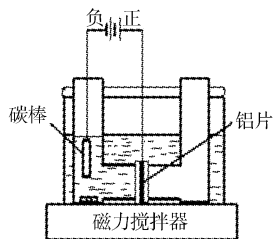


图 1 AAO 模板制备装置图

Figure 1 Schematic of equipment for preparing AAO template

## 1.2 氧化镍纳米线的制备

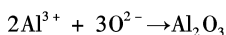
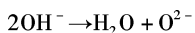
称取一定量的  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和柠檬酸, 其中  $\text{Ni}^{2+}$  与柠檬酸物质的量之比为  $1:2$ , 将两者溶于  $50\text{mL}$  无水乙醇中, 用水浴控制温度在  $70^{\circ}\text{C}$ , 搅拌至透明溶胶状态。把制备好的氧化铝模板浸入溶胶中, 小心抽真空直至模板表面不再冒泡, 保持  $30\text{min}$ , 胶体溶液充分进入氧化铝模板孔洞内, 有利于纳米线的生长。取出模板用去离子水冲洗干净, 置于  $80^{\circ}\text{C}$  干燥箱中真空干燥  $12\text{h}$ , 再放入马弗炉中  $400^{\circ}\text{C}$  焙烧  $2\text{h}$ , 冷却后用  $3\text{mol/L}$  的  $\text{NaOH}$  溶液<sup>[7]</sup> 溶解掉氧化铝膜, 用去离子水洗涤, 过滤、烘干得到所需要的产品。

## 2 结果与讨论

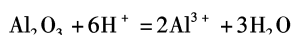
### 2.1 氧化铝模板的形成机理

电解开始, 氧化铝膜开始慢慢形成, 在弱酸性溶液中, 氧化铝也有轻微的溶解, 但是由于外加辅助电场的存在, 成膜的速度大于溶解的速度, 因此氧化铝膜增厚。阳极氧化后, 在铝片表面形成一层纳米多孔氧化膜, 微孔呈六角形状, 垂直于基体表面, 并具有一定的深度, 如图 2 所示。孔的大小和深度可以通过控制电流密度、氧化时间和扩孔时间来决定。在 AAO 模板的微孔内, 硝酸镍和柠檬酸实现溶胶-凝胶转变, 经过高温煅烧还原生成氧化镍纳米线。

氧化铝膜生成反应式:



氧化铝膜溶解反应式:



### 2.2 形貌表征

图 3 为氧化铝模板正面的扫描电镜照片。其中, 图 3a 是经二次氧化并扩孔处理后的 SEM 照片, 氧化工艺: 5% 的磷酸为电解液, 电解电压  $100\text{V}$ , 温度保持在  $10^{\circ}\text{C}$ , 第 1 次氧化时间  $6\text{h}$ , 第 2 次氧化时间  $12\text{h}$ 。图 3b 是一次氧化后的 SEM 照片, 氧化工

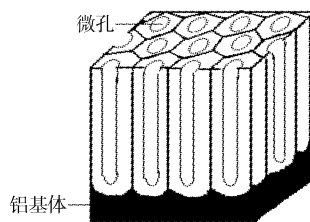
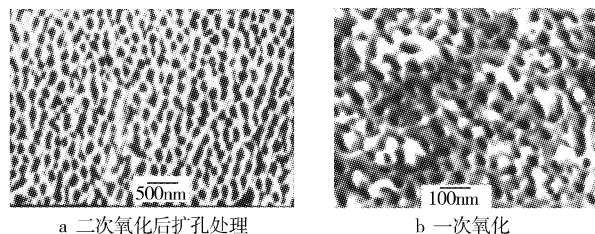


图 2 AAO 模板的结构示意图

Figure 2 Schematic drawing of the structure of AAO template

艺: 5% 的磷酸为电解液, 电解电压  $100\text{V}$ , 温度保持在  $10^{\circ}\text{C}$ , 氧化时间  $12\text{h}$ 。由图 3 可以明显地看出, 二次阳极氧化制得的模板孔洞排列的规则性有很大提高, 孔径更大, 为  $100\text{nm}$  左右, 对于制备纳米尺寸的器件或材料都是有利的。因为第一次阳极氧化生成的氧化膜经除膜溶液处理后保留了表面分布的凹凸性, 而二次氧化法正是利用凹凸性进行进一步的氧化, 生成的多孔结构也大致与第 1 次阳极氧化时留下的凹痕排列相一致。由于第 1 次氧化后留下的凹痕已经比较规则, 因此二次氧化生成的多孔结构更加规则, 孔洞尺寸和分布更加有序。



a 二次氧化后扩孔处理

b 一次氧化

图 3 AAO 模板正面的扫描电镜照片

Figure 3 Facade SEM image of AAO template

胶体的粒径范围是  $1 \sim 100\text{nm}$ , 如果模板的孔径太小, 胶体溶液不能充分进入到模板孔洞内, 将不利于纳米线的生成。经过二次阳极氧化制得的 AAO 模板孔径较大, 孔洞具有一定的深度, 可以用来组装氧化镍纳米线。图 4 是溶去 AAO 模板后的氧化镍纳米线的扫描电镜照片。从图中可以明显看到线状的氧化镍, 表面光滑干净, 直径在  $100\text{nm}$  左右, 长度可达亚微米级。与 AAO 模板的孔径大小基本一致, 因此可以通过调节 AAO 模板的孔径大小来实现氧化镍纳米线的可控生长。



图 4 氧化镍纳米线的扫描电镜图

Figure 4 SEM image of NiO nanowires

### 2.3 XRD 分析

图 5 是氧化镍纳米线的 X 射线粉末衍射图谱, 由图可知, 衍射峰位置和峰强度与标准立方晶系的氧化镍衍射图谱 ( $2\theta$  衍射角分别为  $37.249^{\circ}$ 、 $43.276^{\circ}$ 、 $62.879^{\circ}$ 、 $75.416^{\circ}$ 、 $79.409^{\circ}$ ) 相一致, 说明产物具有立方晶系结构, 成分单一, 并没有其它杂质相存在。

(下转第 19 页)

表 1 试样电化学腐蚀试验结果

Table 1 The result of electro-chemical corrosion test in specimen

	自腐蚀电位/mV	自腐蚀电流/ $\mu$ A	极化阻抗/ $\Omega$
45 钢基体	-637.3	453.3	278.8
强化试样	-502.6	38.53	1.863

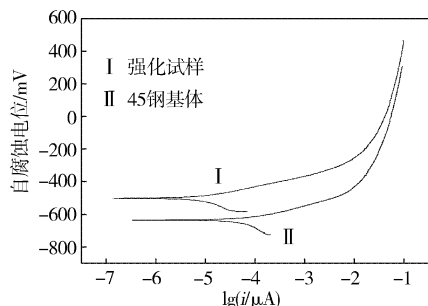


图 5 45 钢基体和强化试样的极化曲线

Figure 5 Potentiodynamic polarization curves of 45 steel

出 134.7mV,而且自腐蚀电流也比基体小一个数量级,即电火花强化试样的自腐蚀电位和腐蚀电流都优于基体,耐蚀性有所改善。这是由于原始基体 45 钢主要成分是 Fe,而 Fe 是比较活跃的金属,电位较低,容易被腐蚀,同时,45 钢中的含碳量达 0.45%,由于 Fe 和 C 电位不相等,所以在与同一种介质接触的时候就可能形成电偶,有电偶电流流动,造成接触处的局部电偶腐蚀。再者,一般情况下, $\text{Cl}^-$  容易引起应力腐蚀破裂,使腐蚀加剧,所以在有应力的情况下,腐蚀将更为严重。经电火花加工后,表面附有一层致密的含 Si 强化层,Si 元素不容易被腐蚀,对  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$  起到了阻碍作用,减缓了阳极和 NaCl 溶液中反应离子的交换速度;如果将承受应力的电火花沉积试样处在  $\text{Cl}^-$  环

境中,强化层中的 Si 能有效提高钢在氯化物介质中的抗应力腐蚀破裂性能,所以由于受到 Si 元素的保护,腐蚀进一步降低。

### 3 结 论

- 1) 在其它工艺参数相同的条件下,峰值电流对表面影响很大,应选择较小的峰值电流,以便获得较好的表面质量。
- 2) 对 45 钢进行电火花加工表面强化,瞬间温度高,冷却速度快,强化层主要由非晶和金属间化合物所构成。
- 3) 利用硅电极对 45 钢进行电火花加工表面强化,能够显著提高强化层的耐磨性。
- 4) 强化层在 5%NaCl 溶液中的自腐蚀电位比基体高 134.7 mV,自腐蚀电流比基体小一个数量级,抗腐蚀性能提高。

#### [参 考 文 献]

- [1] 赵万生. 先进电火花加工技术[M]. 北京: 国防工业出版社, 2003. 76-82
- [2] 吴佩年, 王振龙, 赵万生. 基于电火花加工方法的表面陶瓷化处理研究[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2004, 36(2): 167-170
- [3] 朱世根, 狄平. 电火花表面强化层组织结构和性能的研究[J]. 材料科学与工艺, 2003, 11(3): 315-317
- [4] 朱健, 张全忠. 钛合金表面电火花沉积 WC 涂层的研究[J]. 金属热处理, 2005, 30(2): 11-14
- [5] 王振民, 黄石生. 电火花表面强化技术发展概况[J]. 工具技术, 2000, 34(5): 3-5
- [6] 赵福令, 周锦进. 电火花加工对模具表面的影响[J]. 电加工, 1996, (5): 8-11

(上接第 16 页)

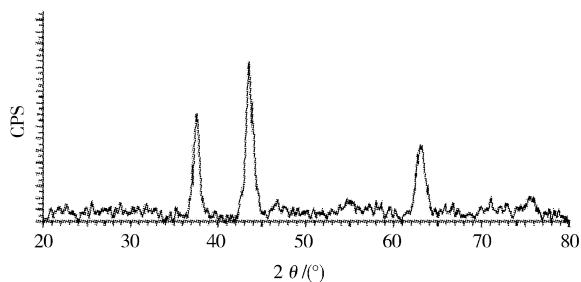


图 5 纳米氧化镍的 XRD 图

Figure 5 X-ray diffraction of NiO nanowires

### 3 结 论

以 5% 磷酸为电解液,经过二次阳极氧化,在稀酸溶液中进行扩孔处理,得到具有一定厚度、孔洞分布均匀、排列有序的 AAO 模板。相对于一次阳极氧化,二次阳极氧化得到的膜孔结构明显改善,更有利于用做组装纳米材料的模板。用溶胶-凝胶结合 AAO 模板,在模板微孔内实现溶胶向凝胶的转变,再经过高温煅烧还原生成氧化镍纳米线,产品的晶体结构完整,成分单一,没有其它杂质晶型,直径在 100nm 左右,长度达到亚微米级。

#### [参 考 文 献]

- [1] Conway B E. Transition from "Supercapacitor" to "Battery" behavior in electrochemical energy storage [J]. J. Electrochem. Soc., 1991, 138(6): 1539-1548
- [2] 张喜梅, 陈玲, 李琳, 等. 纳米材料制备研究现状及其发展方向[J]. 现代化工, 2000, 20(7): 3-5
- [3] 魏莹, 夏熙. 纳米级电极材料的制备及其电化学性质研究[J]. 电源技术, 1998, (4): 139-141
- [4] Jin C G, Liu W F, Jia C, et al. High-filling, large-area Ni nanowire arrays and the magnetic properties [J]. Journal of Crystal Growth, 2003, 258(3): 337-341
- [5] Sugantha M, Ramakrishnan P A, Hermann A M, et al. Nanostructure  $\text{MnO}_2$  for Li Batter [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2003, 28(6): 597-600
- [6] Cheonho Yoon, Jung Sang Suh. Electrochemical Fabrication of CdS/Co Nanowire Arrays in Porous Aluminum Oxide Templates [J]. Bull. Korean Chem. Soc., 2002, 23(11): 1519-1523
- [7] Zhou Yingke, Li Hulin. Sol-gel template synthesis of highly order  $\text{LiCo}_{0.5}\text{O}_2$  nanowire arrays and their structural properties [J]. Journal of Solid State Chemistry, 2002, 165(2): 247-253