

文章编号: 1004-0609(2006)06-1019-09

钯镍和钯银合金纳米线的制备^①

翁百成¹, 余 刚¹, 司薇薇¹, 苑 娟¹, 王金银²

(1. 湖南大学 化学化工学院, 长沙 410082; 2. 湖南建材高等专科学校 化学化工系, 衡阳 421008)

摘 要: 用连续三脉冲(氧化、成核和生长)电势或电流在高定向石墨表面电沉积钯合金纳米线阵列。研究了电沉积工艺对合成纳米线的成分、尺寸及形貌的影响。在含高浓度铵离子的钯镍和钯银氨配合物系统中合成钯合金纳米线阵列有利于钯镍和钯银合金的共沉积, 提高电沉积溶液的导电性能。控制电势合成法能获得成分均匀的纳米线阵列, 但控制电流法能获得线径均匀的线条。在 $-1.5 \sim -1.4$ V 电势下成核 $5 \sim 1000$ ms, 在 $-0.5 \sim -0.25$ V 或 $-60 \sim -20$ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 下生长可得到成分均匀的钯合金, 线条尺寸均匀、连续、平行和分离的镍含量为 $8\% \sim 15\%$ 的钯镍合金纳米线和银含量为 $16\% \sim 25\%$ 的钯银合金纳米线阵列。

关键词: 钯; 合金纳米线; 高定向石墨; 电沉积

中图分类号: O 646; TB 383

文献标识码: A

Fabrication of Pd-Ni and Pd-Ag alloy nanowire arrays

WENG Baicheng¹, YU Gang¹, SI Weiwei¹, YUAN Juan¹, WANG Jinyin²

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China;

2. Department of Chemistry and Chemical Engineering,

Hunan College of Building Materials, Hengyang 421008, China)

Abstract: The palladium alloy nanowire arrays were electrodeposited on the surface of highly oriented pyrolytic graphite by successive three pulses of potential or current (oxidation, nucleation and growth). The effects of the deposition processes on the alloy compositions, sizes and morphologies of Pd alloy nanowire arrays were investigated. The palladium alloy nanowires synthesized in systems of Pd-Ni ammonia coordinates or Pd-Ag ammonia coordinates containing high ammonium ion concentration are apt to not only codeposit the Pd-Ni or Pd-Ag alloy, but also increase the conductivity of the plating solutions. The results show that the alloy nanowire arrays with even composition can be obtained by potentiostatic deposition, but those with narrow diameter distribution can be obtained by galvanostatic deposition. The parallel and separate palladium alloy nanowire arrays with equal composition and narrow diameters distribution with $8\% \sim 15\%$ Ni or $16\% \sim 25\%$ Ag can be obtained by nucleating at $-1.5 \sim -1.4$ V for $5 \sim 1000$ ms and growing at $-0.5 \sim -0.25$ V or $-60 \sim -20$ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Key words: Pd; alloy nanowires; high oriented pyrolytic graphite; electrodeposition

纳米线因其非线性光学性能、异向导电性能、分光特性以及独特的磁学性能而在电子和光电子器件和高密度磁存储等方面具有极其重要的应用^[1-3]。金纳米线、单壁纳米碳管(SWNTs)暴露在化学气体中能引起很大的电阻变化, 可用作二氧化氮、氧气、水蒸气和氨气等化学气体的传感器^[4, 5]。

利用模板合成纳米线有许多的研究报道^[6-8], 国内科学工作者应用氧化铝模板法电沉积 FeNi 和 CoNi 合金能形成高密度的纳米线阵列, 对于研究纳米级高密度磁性材料具有重要的意义^[9, 10]。层状晶体结构的台阶表面也可以作为合成一维线和带的模板, 如氯化钠、金、铂、Cu(111)、Ag(001)、W(110)、

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20373015); 湖南省教育厅资助项目(04C033)

收稿日期: 2005-11-23; 修订日期: 2006-03-13

通讯作者: 余 刚, 教授, 博士; 电话: 0731-8821770; E-mail: yuganghnu@163.com

Mo(110)、Si(100)、DNA分子和高定向石墨等单晶或层状结构的晶体都是理想的阶边精饰基底材料^[11~14]。而金、Ag(001)、W(110)和高定向石墨等导电性基材可以通过电化学沉积方法合成金属纳米线以制得^[15]。

用高定向热解石墨表面作为沉积纳米线阵列的模板,在石墨表面阶梯上沉积纳米线阵列,很容易平行转移到电绝缘的胶带上,便于研究纳米线阵列的吸氢动力学性能^[16, 17]。侯士敏等^[18, 19]报道了利用真空沉积方法在高定向石墨(HOPG)基底上直接制备粒径分布较小的金纳米粒子。采用电沉积法将金属沉积在石墨表面上,得到的金属纳米粒子和纳米线具有较宽范围的直径分布^[20]。

Favier等^[17]和Walter等^[21]用阶边精饰(Step-edge decoration)电沉积法在高定向石墨台阶上合成了钯纳米线阵列(Palladium mesowire arrays),它可以用作微型氢传感器和氢活性开关。这种氢传感器具有快速响应、灵敏度高、可室温操作、功率消耗低、抗其它气体干扰及选择性好等一系列的优点。

然而,纯钯的吸氢范围有限,在较高浓度的氢环境中易发生氢鼓泡,使纯钯制作的氢传感器在高氢浓度下容易失效。若在钯中添加银和镍等金属能稳定钯氢合金^[22, 23],防止钯氢化合物从 α 相向 β 相转化。含8%~15%镍的钯镍合金在室温时具有良好的可逆性、快速响应能力和抗硫化氢毒化的能力。因此,合成出8%~15%镍含量的钯镍合金纳米线和含银16%~25%的钯银合金纳米线就能克服纯钯形成氢化物时的不可逆性。

在高定向石墨上合成钯合金纳米线阵列国内外还没有文献报道,本文作者利用高定向石墨表面台阶边用电沉积法合成钯镍和钯银合金纳米线阵列,并研究了控制纳米线尺寸和合金成分的实验方法。

1 实验

1.1 材料与仪器

电沉积溶液均采用分析纯的PdCl₂(上海试剂公司),Pd(NH₂)₄Cl₂,Pd(NO₃)₂(贵研铂业有限公司),NiSO₄(上海三浦化工有限公司),NH₄Cl,NH₄NO₃(长沙安泰精细化工实业有限公司),AgNO₃(上海试剂一厂)等试剂,用二次蒸馏水配置成所需浓度的电解液。高定向石墨(ZYA型,镶嵌角,0.4°±0.1°,MikroMasch公司)。

采用电化学工作站(CHI 660B,上海辰华仪器公司)控制电解池进行电化学合成实验;扫描电子

显微镜(SEM,JSM-5600LV)表征合金纳米线的形貌及测量尺寸;X-射线能谱仪(EDX,Noran Vantage 4105)表征合金纳米线成分。

1.2 方法

高定向石墨用锋利的刀片割成5 mm×3 mm×1 mm的方片用环氧树脂浇铸成研究电极。使用前用胶粘带将其粘贴在高定向石墨电极的表面上,然后沿一定方向连续扯开,露出新鲜的具有大量台阶的表面作为沉积钯合金纳米线阵列的模板。用饱和甘汞电极作参比电极,铂片作辅助电极。实验前向溶液中通入15 min 99.999%的高纯氩气以除去其中的溶解氧,然后进行电化学实验。

合金纳米线的制备采用连续氧化、成核和生长三脉冲(电势或电流)法。电极电势数值均相对饱和甘汞电极的电势值。在HOPG电极上制备的钯合金纳米线阵列用二次蒸馏水小心冲洗并风干后,通过扫描电镜(SEM)和X射线能谱仪(EDX)表征合金纳米线的形貌和成分。应用X射线能谱仪(EDX)测定合金成分时,通过测定纳米线上颗粒成分和全表面的成分分析合金成分的均匀度。

2 结果与讨论

2.1 信号控制方法

分别采用连续恒电势三脉冲和连续恒电流三脉冲的控制方法来合成钯合金纳米线见附页。纳米线合成条件列于表1。合成钯镍合金纳米线的电解液组成为:70 mmol/L PdCl₂,30 mmol/L NiSO₄,0.2 mol/L NH₄Cl,NH₃·H₂O调节pH=8.5;钯银合金电解液为:0.033 mmol/L AgNO₃,0.5 mmol/L Pd(NO₃)₂,2.0 mol/L NH₄NO₃,pH为2~3。被合成钯镍和钯银合金纳米线阵列的形貌如图1和2所示。

由图1可见,钯镍合金纳米线阵列平行排列在高定向石墨基底上,纳米线直径分布比较均匀。图1(a)中的用控制电势脉冲合成的纳米线直径为120~150 nm,HOPG的平台成核数少,纳米颗粒为圆形。图1(b)中的用控制电流脉冲合成的纳米线直径较粗(约400 nm左右),高定向石墨平台上颗粒较多,表面选择性成核差,但台阶处的纳米颗粒成线连续。

图2所示为在一块与高定向石墨基面成45°的新剪切的表面合成钯银纳米线阵列的SEM像。图2(a)所示为控制电势三脉冲合成的纳米线的SEM像。

表 1 钯合金纳米线的合成条件

Table 1 Synthesis conditions of Pd alloy nanowires

Alloy	Triple voltage pulses(Sample A)						Triple current pulses(Sample B)					
	φ_{ox}/V	t_{ox}/s	φ_{nucl}/V	t_{nucl}/s	φ_{grow}/V	t_{grow}/s	$J_{ox}/(mA \cdot cm^{-2})$	t_{ox}/s	$J_{nucl}/(mA \cdot cm^{-2})$	t_{nucl}/s	$J_{grow}/(mA \cdot cm^{-2})$	t_{grow}/s
Pd-Ni	1.0	5	0.85	0.30	-0.43	1 800	3	5	-15	0.30	-0.25	1 800
Pd-Ag	0.8	5	-1.50	0.05	-0.25	1 200	4	5	-4	0.05	-20.00	1 200

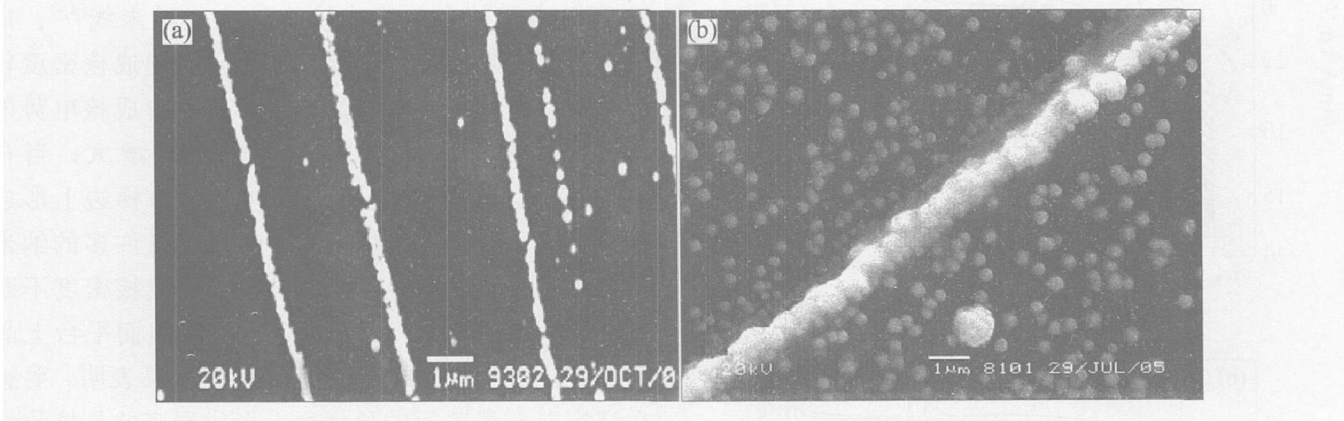


图 1 应用恒电势法和恒电流法合成的 Pd-Ni 合金纳米线的 SEM 像

Fig.1 SEM images of Pd-Ni nanowires synthesized by potentiostatic (a) and galvanostatic (b) method

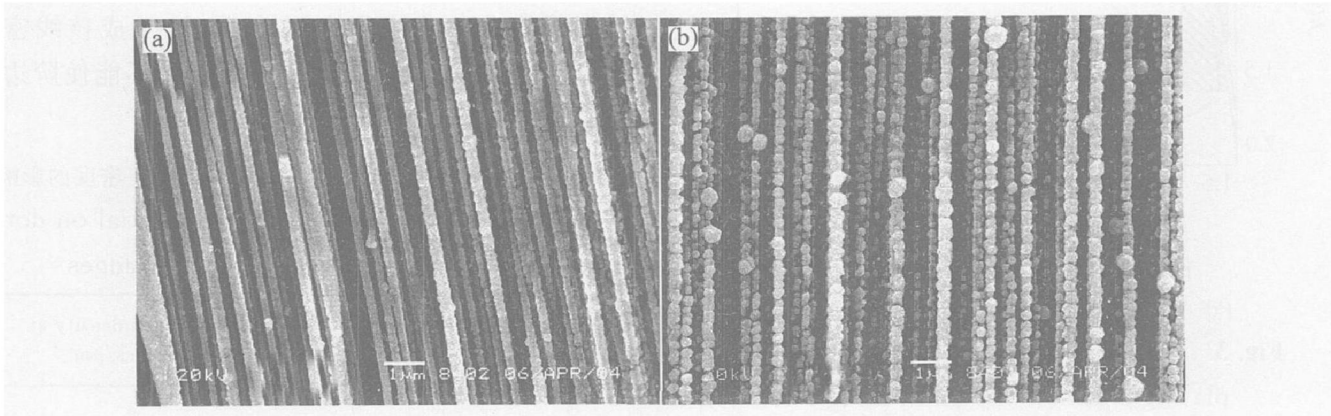


图 2 应用恒电势法和恒电流法合成的 Pd-Ag 合金纳米线的 SEM 像

Fig.2 SEM images of Pd-Ag alloy nanowire arrays synthesized by potentiostatic (a) and galvanostatic (b) method

钯银合金纳米线是球形的纳米粒子串形成的纳米线。图 2(b)所示为控制电流三脉冲合成的钯银纳米线,显示纳米线的线条更加连续,成线性更好。

将图 1 和 2 所示的钯合金纳米线的 EDX 成分分析结果列入表 1 中。采用恒电势三脉冲方法制备的钯镍合金组成为: Pd 87.6%, Ni 12.4%; Pd 87.6%, Ni 12.4%; Pd 87.2%, Ni 12.8%。恒电流三脉冲方法制备的钯镍合金的组成为: Pd 86.6%, Ni 13.4%; Pd 85%, Ni 15%; Pd 83.8%, Ni 16.2%。采用恒电势三脉冲法制备的钯银合金的组成为: Pd 74.3%, Ag 25.7%; Pd

74.3%, Ag 25.7%; Pd 74.4%, Ag 25.6%。采用恒电流三脉冲法制备的钯银合金的组成为: Pd 76.1%, Ag 23.9%; Pd 74.6%, Ag 25.4%; Pd 72.6%, Ag 27.4%。每个试样有 3 个部位的 EDX 成分结果,在同一试样的不同位置得到的 EDX 成分表明,用恒电势法合成纳米线的合金成分均匀,而恒电流法合成的合金纳米线的成分较为分散。说明控制电势法合成纳米线更能有效地控制合金成分,而控制电流法合成纳米线的线条更连续。

2.2 钯合金纳米线合成氧化脉冲的条件

图3所示为HOPG电极在按表1中的Pd-Ni和Pd-Ag电沉积溶液中的循环伏安曲线。图中箭头和阴影部分所表示的是三脉冲电沉积纳米线选择的电势或电流区间。

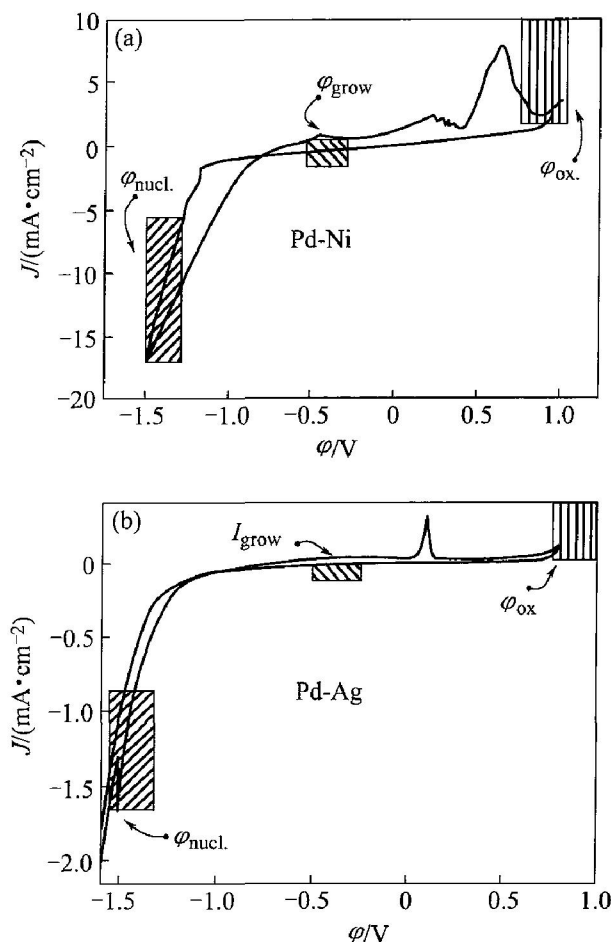


图3 HOPG电极在Pd-Ni和Pd-Ag电沉积溶液中的循环伏安曲线

Fig. 3 Cyclic voltammograms of Pd-Ni plating solution (a) and Pd-Ag solution (b) at HOPG electrode

从图3中可以看出,在0.8~1.1 V的电势区间内,曲线并无明显的电流峰,只是随着电势的增大,电流缓慢增加,溶液中发生的主要反应为石墨的氧化分解反应,则石墨表面吸附的杂质物可因石墨的氧化分解而脱附,从而可减少因电结晶金属在电极表面吸附的杂质处聚集沉积对纳米线的形貌影响。当施加的电势低于石墨的分解电势(1.2 V)时,石墨分解主要集中在表面缺陷等低自由能的位置如断裂的台阶边,且发生的主要为碳-碳化学键断裂生成羰基官能团(羟基、羧基、羰基和内酯等)的反应,生成的含氧官能团是供电子基团可以和钯镍银的空电子轨道形成的配位键,增加金属在台阶边的成核倾向,使得金属在这些位置优先成核^[24]。

2.3 钯合金纳米线合成成核条件的影响

按照表1的钯镍合金镀液,用0.8 V的电势氧化5 s,变化成核电势(见表2),在-0.5 V的生长电势下生长50 min后,所得纳米线的形貌如图4所示。

石墨层的不完美性缺陷使相邻的石墨层间形成了0.3~0.7 nm高的线性纳米级原子台阶,原子台阶具有催化电子向溶液中的金属离子转移的能力,这种成核能量的不均匀性和原子台阶的催化性能使HOPG表面的台阶边成核生长合成纳米线^[15]。由图4可见,在-0.8 V成核时,金属的成核密度较低,只是形成断断续续的纳米串。随着成核电势的负移,台阶上金属的成核密度逐渐增大;当在-1.6 V成核时,除了在高定向石墨阶梯边上形成晶核稠密、连续纳米线外,平台上也有许多的纳米颗粒存在;继续负移成核电势,台面成核密度不断增大;达到-2.6 V时,高定向石墨表面平台上晶体颗粒十分稠密。成核电势的实验结果表明,要想在高定向石墨表面的阶梯边上形成稠密的晶核数量而又不使台面有更多的成核点,成核电势不宜过高,否则会引起过多的台面晶核使阶梯边的纳米线连接成片向二维方向生长成膜,而不能形成分离的纳米线条。当成核电势过低时,由于成核线密度低,晶粒间的距离较大,小电流生长不能使阶边上的晶粒合并形成连续的纳米线。

表2 成核电势对Pd-Ni合金台阶边成核点密度的影响

Table 2 Effect of nucleation potential on dot density of Pd-Ni alloy on step edges

Sample	$\phi_{\text{nuc}} / \text{V}$	$t_{\text{nuc}} / \text{s}$	Nucleation density at step edges/ μm^{-1}
A	-0.8	0.5	3
B	-1.1	0.5	4
C	-1.4	0.5	5
D	-1.6	0.5	8
E	-2.0	0.5	9
F	-2.6	0.5	11

成核步骤是在台阶边形成高密度的成核金属点,使得在合适的生长电势或生长电流下电沉积能将这些金属点串联成纳米线。成核电势低则成核密度低,串联纳米点就需要很长的生长时间,金属的侧向生长会影响纳米线的形貌甚至得不到纳米线。过高电势下平台上晶体颗粒稠密也会影响纳米线的形貌。

将表1中的钯银合金镀液电沉积在不同成核电势于-40 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 生长10 min所得电沉积物的形貌如图5所示。这些SEM像与钯镍合金成核存在类

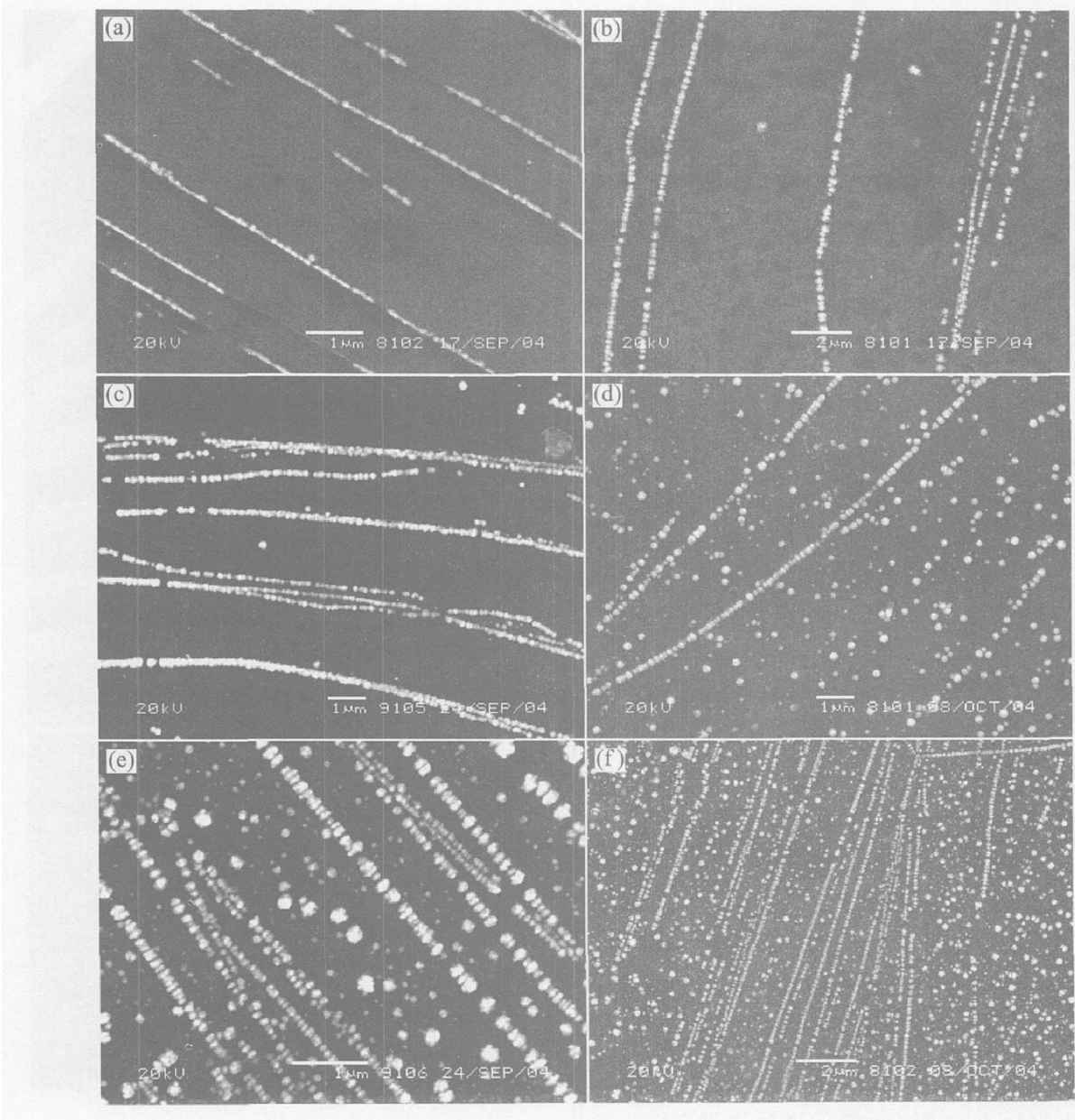


图 4 在不同的成核电势下沉积的 Pd-Ni 合金纳米线的 SEM 像

Fig. 4 SEM images of Pd-Ni alloy nanowires arrays deposited under various nucleation potentials

(a) — 0.8 V; (b) — 1.1 V; (c) — 1.4 V; (d) — 1.6 V; (e) — 2.0 V; (f) — 2.6 V

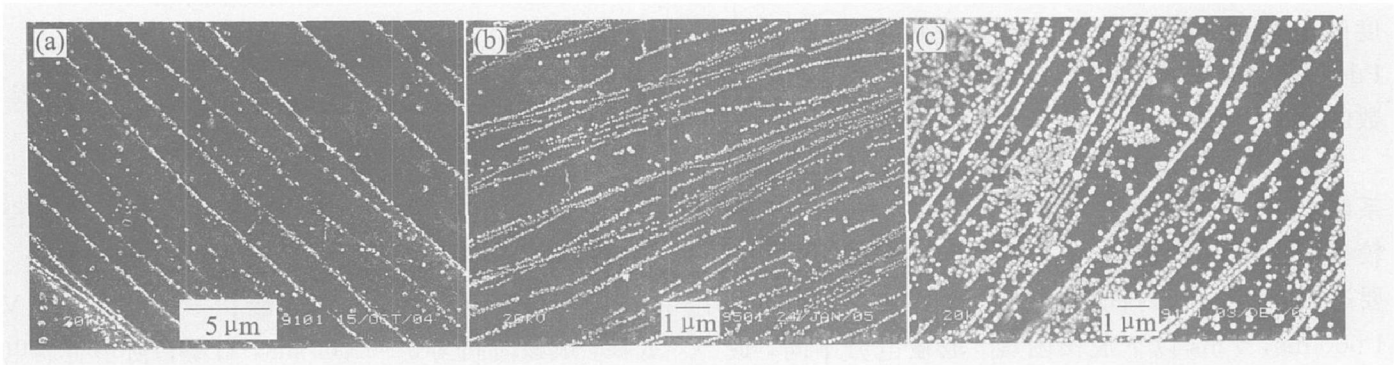


图 5 在不同的成核电势和相同的生长电流(- 40 $\mu\text{A}/\text{cm}$) 10 min 时 Pd-Ag 合金纳米线的 SEM 像

Fig. 5 SEM images of Pd-Ag nanowire arrays under various nucleation potentials and growth at - 40 $\mu\text{A}/\text{cm}$ for 10 min

(a) — 0.6 V (0.6 s); (b) — 1.5 V (0.2 s); (c) — 2.0 V (0.2 s)

似的规律性,即高超电势下成核易在石墨阶梯上形成较连贯的纳米粒子链,但由于台面有许多晶粒形成,因此当电势不大于 -1.5 V 时,成核台面的粒子数较少。

在 -1.9 V 的成核电势、不同成核时间于 -0.45 V 生长 1 h 后,测得合成钯镍合金纳米线在HOPG的阶边上的晶粒点密度与时间之间几乎成线性关系(图6)。

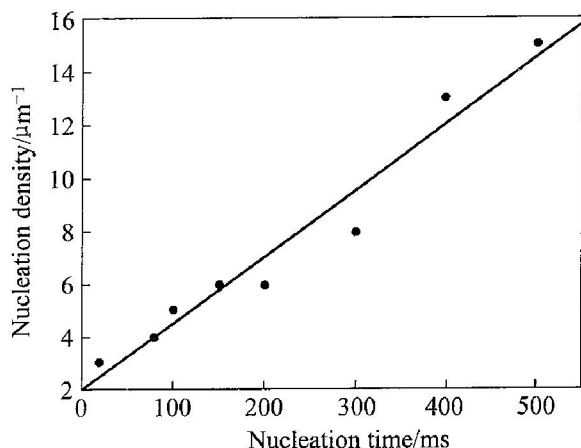


图6 Pd-Ni合金成核密度和成核时间的关系

Fig. 6 Relationship between nucleation density and nucleation time of Pd-Ni alloy

在 -1.9 V 的电势下成核 $100, 500$ 和 $1\,000\text{ ms}$ 于 -0.45 V 生长 1 h 的钯镍合金纳米线阵列的SEM像如图7所示。较长的成核时间不仅有较多的成核密度,也会使原有的晶核不断生长,形成粗壮的纳米粒子和大直径的线条。成核 $1\,000\text{ ms}$ 于 -0.45 V 下再生长 1 h 使纳米线条直径达到 $323\sim 506\text{ nm}$,并使线条间相互接触不能形成分离的钯镍纳米线阵列。

Pd-Ag合金成核对HOPG石墨的阶梯边晶核密度的影响如图8所示。由图8可看出,晶核数密度随电势的增加而增加,电势越负增加越显著,Pd-Ag合金的晶核数密度随成核电势负移成指数函数的速率增加。

在钯合金的合成过程中,由于采用了氨的配合系统,其电沉积电势比简单离子系统要负得多,在较负的电势下成核生长都伴有析氢反应的发生,需要适当延长成核时间,一般控制成核时间为 $5\sim 1\,000\text{ ms}$, 5 ms 以下成核困难。成核电势不同,成核时间可作适当调整,高电势成核时间要短,低电势适当延长成核时间。在高电势下成核时间过长,晶核数增多,同时还包含了晶核的快速生长过程。钯镍合金和钯银合金的氨配合物镀液中在

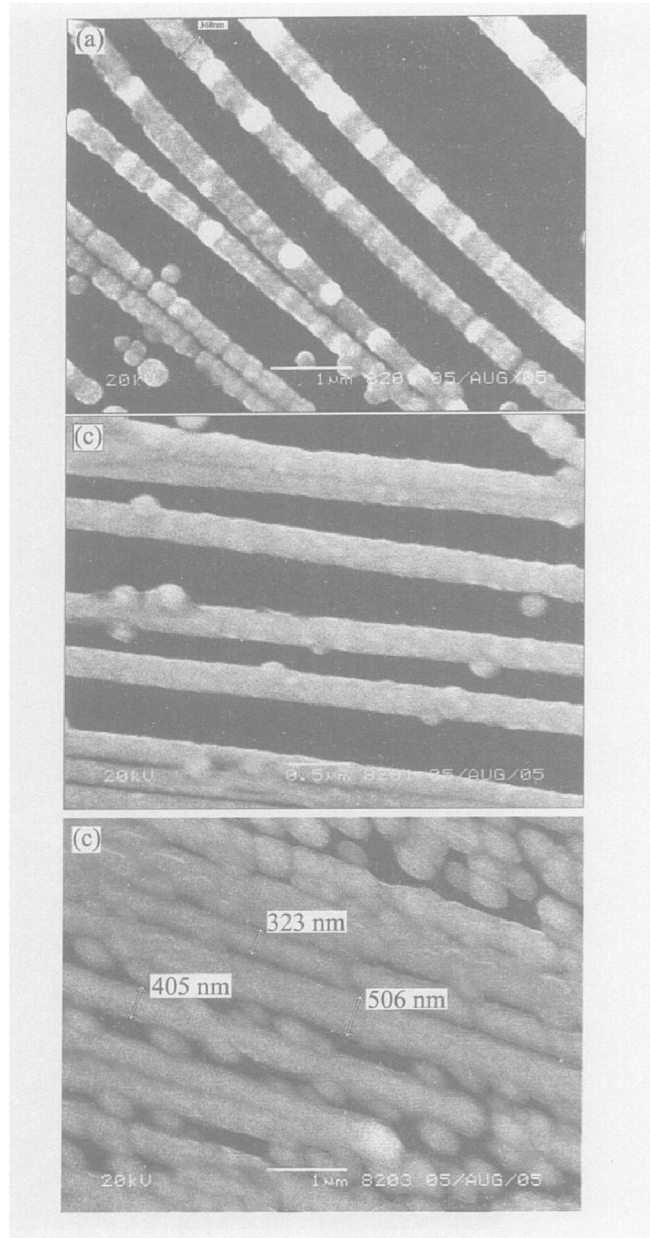


图7 Pd-Ni合金纳米线阵列在 -1.9 V 成核不同时间后于 -0.45 V 下生长 1 h 后的形貌

Fig. 7 Morphologies of Pd-Ni alloy nanowire arrays electrodeposited at -1.9 V for different nucleation time and growth at -0.45 V for 1 h
(a) -100 ms , $150\sim 368\text{ nm}$; (b) -500 ms , $241\sim 389\text{ nm}$;
(c) $-1\,000\text{ ms}$, $323\sim 506\text{ nm}$

$-1.5\sim -1.4\text{ V}$ 成核,电沉积物在高定向石墨平台上的晶核数量较少。

钯镍和钯银的电沉积溶液在 $-1.5\sim -1.4\text{ V}$ 成核,成核时间为 $5\sim 1\,000\text{ ms}$,石墨台阶边金属电结晶线密度大,且台阶上成核点少,是制备合金纳米线的最优化成核条件。

2.4 钯合金纳米线合成生长条件的影响

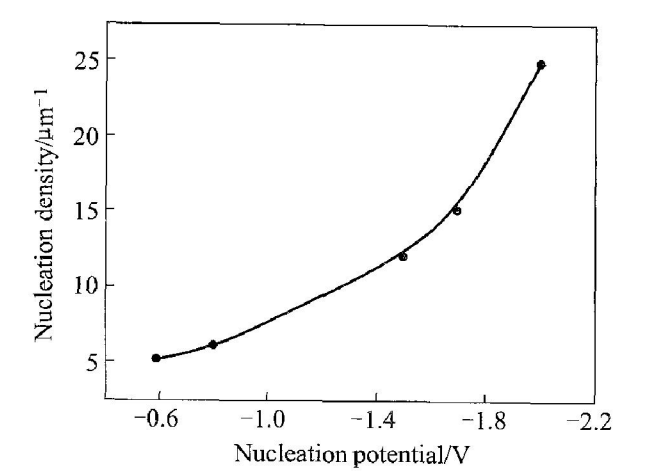


图 8 成核电势对 Pd-Ag 台阶边点密度的影响

Fig. 8 Effect of nucleation potential on Pd-Ag alloy dot density on step edges of HOPG

为使不连续的纳米粒子串形成连续的纳米线, 需要在低电势或低电流密度下慢速生长合并纳米粒子串。用表 1 所列的钯镍合金镀液, 控制生长电势和生长时间所得的 3 种钯镍合金纳米线阵列的形貌如图 9 所示。高定向石墨表面仍用 0.8 V 的电势氧化优化台阶边, 成核生长参数及合成钯镍纳米线的平均直径如表 3 所列。

表 3 成核、生长电势和
时间对 Pd-Ni 纳米线尺寸的影响

Table 3 Effect of nucleation, growth potentials and time on sizes of Pd-Ni nanowire arrays

Sample	$\varphi_{\text{nuc}}/\text{V}$	t_{nuc}/s	$\varphi_{\text{grow}}/\text{V}$	$t_{\text{grow}}/\text{min}$	Average diameters/nm
A	- 1.4	0.5	- 0.25	180	102
B	- 1.4	0.5	- 0.33	50	120
C	- 1.4	1.0	- 0.50	50	733

从表 3 中的数据可看出, 试样 B 和 C 在相同的成核电势- 1.4 V 下成核; 但在试样 B 成核 0.5 s 后于- 0.33 V 下生长 50 min; 而试样 C 成核 1 s 于- 0.5 V 下生长 50 min, 试样 C 纳米线阵列直径 (295 nm) 比试样 B 直径 (120 nm) 大两倍多, 说明生长电势偏负, 金属电沉积的速率较快。此外, 试样 C 成核 1 s 显然包含有生长因素。试样 A 在- 0.25 V 条件下生长 3 h 所得纳米线的平均直径也很小 (只有 102 nm), 说明在- 0.25 V 条件下生长速率都是很缓慢的。因此, 成核、生长电势和时间都影响纳米线直径, 可以通过成核、生长电势和成

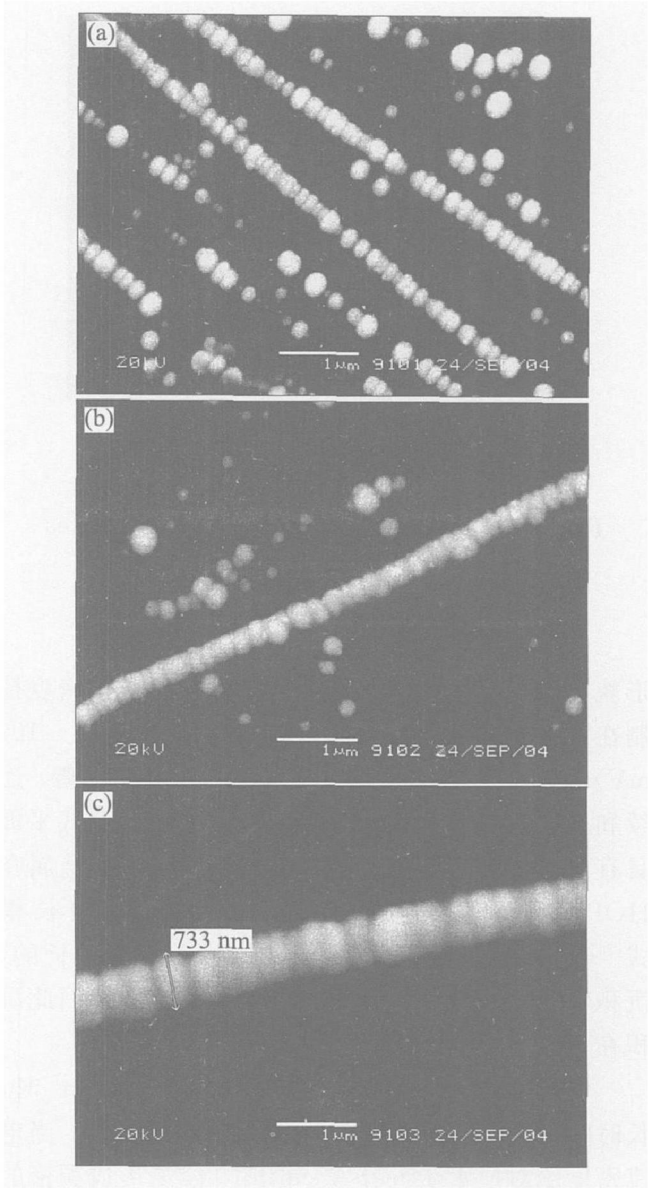


图 9 不同生长电势和时间下 Pd-Ni 纳米线的形貌

Fig. 9 Morphologies of Pd-Ni nanowires obtained by various growth potentials and times

(a) — - 0.25 V, 102 nm; (b) — - 0.33 V, 120 nm; (c) — - 0.50 V, 295 nm

核、生长时间的调整来控制纳米线的尺寸。

为弄清除生长过程中有无新增成核问题, 研究了- 0.10、- 0.20、- 0.25、- 0.30、- 0.35、- 0.40、- 0.45、- 0.5 和- 0.55 V 的生长电势下不经过瞬间成核步骤直接生长 1 h, 观察高定向石墨表面有无钯镍合金晶粒存在。实验结果表明, 只有在- 0.55 V 下生长 1 h 时才观察到有钯镍合金晶粒存在的在 (图 10)。而当电势大于- 0.5 V 时, 达不到 HOPG 基底上钯镍成核的活化能, 不能产生新晶核, 只能在有晶核存在的地方生长长大原晶核。

合成钯银合金纳米线时采用控制- 1.5 V 成核, 控制不同电流生长得到钯银合金纳米线阵列的形貌如图 11 所示。实验结果表明, 生长电流密度控

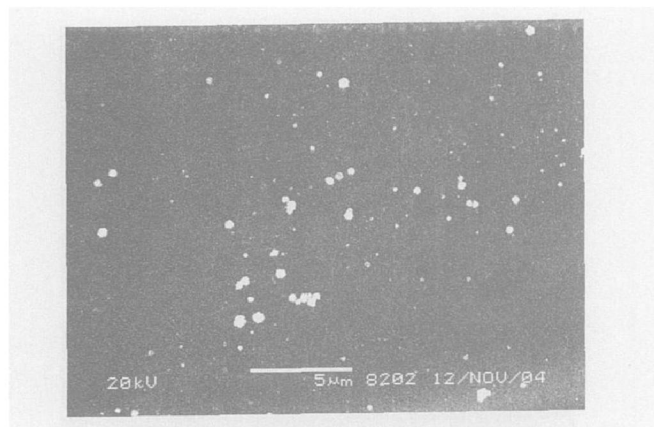


图 10 在无成核脉冲仅生长脉冲条件下生长得到的 PdNi 颗粒 SEM 像

Fig. 10 SEM image of PdNi nanoparticles obtained by only growth pulse without nucleation pulse

制在 $-60 \sim -20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (相应的超电势为 $40 \sim 100 \text{ mV}$) 的条件下生长钯银合金, 能获得线条分离、连续和尺寸均匀的合金纳米线阵列。HOPG 基底平面具有非常低的表面自由能(约 0.035 N/m), 金属在 HOPG 上电沉积都遵循 Volmer-Weber 生长模式^[20], 即沉积早期阶段的纳米结构是三维生长的, 沉积粒子与表面间存在非常弱的范德华力, 因此沉积在 HOPG 上的金属易于被转移出来。

但是, 当电流密度绝对值小于 $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 时, 长时间生长也难以合并纳米粒子形成纳米线。当电流密度绝对值大于 $60 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 时, 容易形成稠密的晶核点布满在 HOPG 表面上。在较高的电流下生长, 在成核的颗粒周围的离子逐渐被消耗形成空间的消耗层, 消耗层外离子向消耗层内迁移逐渐达到稳定状态, 消耗层的厚度可用公式 $\delta = \sqrt{kDt}$ 来描述, 在极短时间范围内, 随着时间的增长, 消耗层的厚度会越大。若给定的电流过大(电流密度绝对值大于 $60 \mu\text{A}/\text{cm}^2$), 达到稳定时, 相邻晶粒的消耗层相互重叠, 晶粒间的区域浓度过低, 使在粒子间的晶粒生长相对困难, 晶粒会向上向两侧生长, 最终得到的为离散颗粒, 而不是晶粒间长大合并形成连续的纳米线。因此, 选择 $-60 \sim -20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 的电流密度来生长钯银合金纳米线较为合适。

3 结论

控制电势三脉冲法合成钯合金纳米线的成分均匀, 而控制电流法合成的钯合金纳米线的线条直径均匀且连续。HOPG 阶边上的成核数密度随成核电

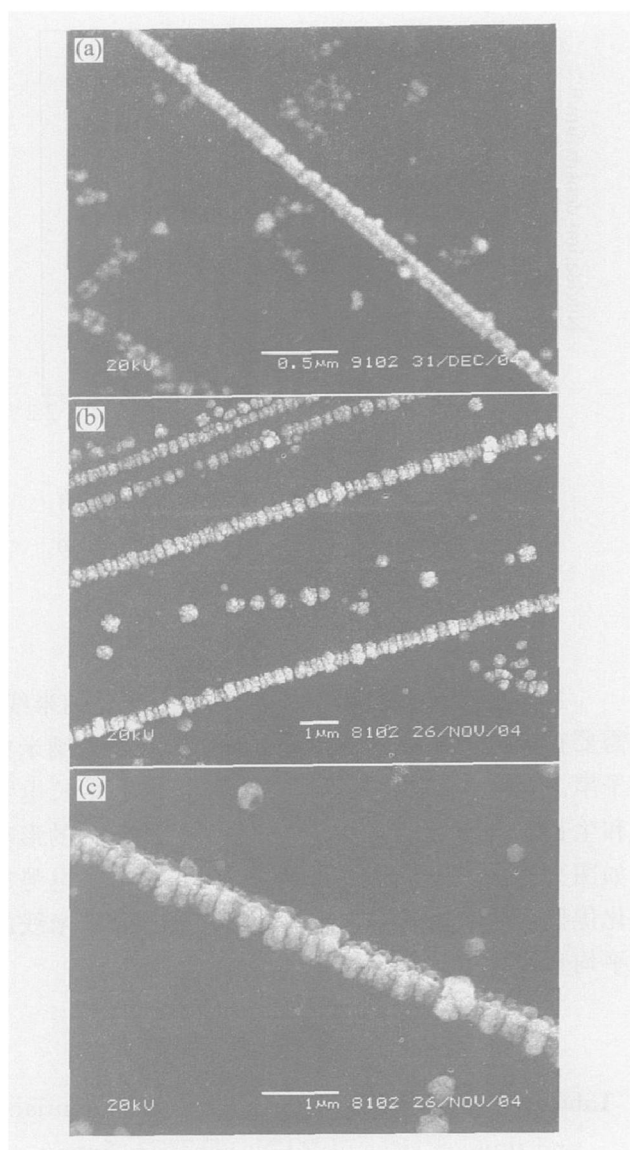


图 11 恒电流生长条件下 PdAg 合金纳米线的形貌

Fig. 11 Morphologies of PdAg alloy nanowires synthesized by galvanostatic growth

- (a) — $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (600 s), 109 nm;
- (b) — $40 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (1200 s), 430 nm;
- (c) — $60 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (600 s), 400 nm

势和时间的增加而增加, 控制在 $-1.4 \sim -1.5 \text{ V}$ 的电势下成核 $5 \sim 1000 \text{ ms}$, 在 $-0.5 \sim -0.25 \text{ V}$ 或 $-60 \sim -20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 下生长可得到合金成分均匀及尺寸均匀连续的钯合金纳米线阵列。钯银合金纳米线含银含量为 $8\% \sim 15\%$, 钯银合金纳米线银含量为 $16\% \sim 25\%$, 可制作可逆性高的纳米氢传感器中的敏感元件。

REFERENCES

- [1] Gambardella P, Blanc M, Brune H, et al. One-dimensional metal chains on Pt vicinal surfaces[J]. Phys Rev

- B, 2000, 61(3): 2254 - 2262.
- [2] He H X, Tao N J. Electrochemical fabrication of metal nanowires [J]. Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, 2003, X: 1 - 18.
- [3] 唐元洪, 裴立宅. 掺杂硅纳米线的光电特性[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(S1): 398 - 403.
TANG Yuanhong, PEI Lǐzhai. Optoelectronic characteristics of doped Si nanowires [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14(S1): 398 - 403.
- [4] Kong J, Nathan R, Franklin, et al. Nanotube molecular wires as chemical sensors[J]. Science, 2000, 287: 622 - 625.
- [5] Cui Y, Wei Q Q, Park H K, et al. Nanowire nanosensors for highly sensitive and selective detection of biological and chemical species science[J]. Science, 2001, 293(5533): 1289 - 1292.
- [6] Nielsch K, Wehrspohn R B, Barthel J, et al. Hexagonally ordered 100 nm period nickel nanowires[J]. Appl Phys Lett, 2001, 79(9): 1360 - 1362.
- [7] Fodor P S, Tsoi G M, Wenger L E. Fabrication and characterization of $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x$ alloy nanowires[J]. J Appl Phys, 2002, 91(10): 8186 - 8188.
- [8] Amy L P, Melissa S S, Marisol S, et al. Electrodeposition of ordered Bi_2Te_3 nanowire arrays [J]. J Am Chem Soc, 2001, 123(29): 7160 - 7161.
- [9] 肖君军, 孙超, 薛德胜, 等. 铁纳米线磁行为的微磁学模拟与研究[J]. 物理学报, 2001, 50(8): 1605 - 1609.
XIAO Junjun, SUN Chao, XUE Dēsheng, et al. Study on magnetic properties of Fe nanowires by micromagnetic simulation[J]. Acta Physica Sinica, 2001, 50(8): 1605 - 1609.
- [10] 刘青芳, 王建波, 彭勇, 等. 铁镍合金纳米线阵列的制备与穆斯堡尔谱研究[J]. 物理学报, 2001, 50(10): 2008 - 2011.
LIU Qingfang, WANG Jianbo, PENG Yong, et al. Fabrication and mossbauer study of arrays of $\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x$ nanowires[J]. Acta Physica Sinica, 2001, 50(10): 2008 - 2011.
- [11] Morin S, Lachenwitzer A, Magnussen O M, et al. Potential-controlled step flow to 3D step decoration transition: Ni electrodeposition on Ag(111)[J]. Phys Rev Lett, 1999, 83(24): 5066 - 5069.
- [12] Blanc M, Kuhnke K, Marsico, V, et al. Probing step decoration by grazing-incidence helium scattering [J]. Surface Science, 1998, 414(3): L964 - L969.
- [13] Francis G M, Kuipers L, Palmer R E, et al. Diffusion controlled growth of metallic nanoclusters at selected surface sites[J]. J Appl Phys, 1996, 79(6): 2942 - 2947.
- [14] Zach M P, Inazu K, Ng K H, et al. Synthesis of molybdenum nanowires with millimeter-scale lengths using electrochemical step edge decoration[J]. Chem Mater, 2002, 14(7): 3206 - 3216.
- [15] Walter E C, Murray B J, Favier F, et al. Noble and coinage metal nanowires by electrochemical step edge decoration[J]. J Phys Chem B, 2002, 106(44): 11407 - 11411.
- [16] Robinson R S. Morphology and electrochemical effects of defects on highly oriented pyrolytic graphite[J]. J Electrochem Soc, 1991, 138(8): 2412 - 2418.
- [17] Favier F, Walter E C, Zach M P, et al. Hydrogen sensors and switches from electrodeposited palladium mesowire arrays [J]. Science, 2001, 293(5338): 2227 - 2231.
- [18] 侯士敏, 陶成刚, 刘虹雯, 等. 高定向石墨表面金纳米粒和金纳米线的研究[J]. 物理学报, 2001, 50(2): 223 - 226.
HOU Shǐm, TAO Chenggang, LIU Hongwen, et al. Study on gold nanoclusters and gold nanowires on the surface of highly oriented pyrolytic graphite[J]. Acta Physica Sinica, 2001, 50(2): 223 - 226.
- [19] 侯士敏, 陶成刚, 刘虹雯, 等. 高定向石墨表面一维金纳米粒子链[J]. 中国科学(E辑), 2001, 31(3): 213 - 216.
HOU Shǐm, TAO Chenggang, LIU Hongwen, et al. One-dimensional gold nanochain on highly oriented pyrolytic graphite[J]. Science in China(Series E), 2001, 31(3): 213 - 216.
- [20] Penner R M. Mesoscopic metal particles and wires by electrodeposition[J]. J Phys Chem B, 2002, 106(13): 3339 - 3353.
- [21] Walter E C, Favier F, Penner R M. Palladium mesowire arrays for fast hydrogen sensors and hydrogen-actuated switches[J]. Anal Chem, 2002, 74(7): 1546 - 1553.
- [22] Scharnagl K, Eriksson M, Karthigeyan A, et al. Hydrogen detection at high concentrations with stabilised palladium[J]. Sensors and Actuator B, 2001, 78(1-3): 138 - 143.
- [23] Hughes R C, Schubert W K. Thin film of Pd/Ni alloys for detection of high hydrogen concentration [J]. J Appl Phys, 1992, 71(1): 542 - 544.
- [24] Zoval J V, Lee J, Gorer S, et al. Electrochemical preparation of platinum nanocrystallites with size selectivity on basal plane oriented graphite surfaces[J]. J Phys Chem B, 1998, 102(7): 1166 - 1175.

(编辑 李艳红)