

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200410065110.2

[51] Int. Cl.

C25D 5/02 (2006.01)

C25D 5/18 (2006.01)

C25D 1/00 (2006.01)

C25D 1/10 (2006.01)

C30B 29/62 (2006.01)

B82B 3/00 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009年1月21日

[11] 授权公告号 CN 100453707C

[22] 申请日 2004.10.22

[21] 申请号 200410065110.2

[73] 专利权人 中国科学院合肥物质科学研究院

地址 230031 安徽省合肥市 1110 信箱

[72] 发明人 李亮 张勇 李广海 张立德

[56] 参考文献

CN1401558A 2003.3.12

US6187165B1 2001.2.13

FABRICATION OF Bi NANOWIRE ARRAY BY ELECTRODEPOSITION TECHNOLOGY. 王为, 王惠, 巩运兰. 天津大学学报(英文版), 第7卷第3期. 2001

Processing and Characterization of Single - crystalline Ultrafine Bismuth Nanowires. Zhibo Zhang, Dmitry Gekhtman. Chem. Mater., No. 11. 1999

电沉积技术及其在合成纳米材料中的应用. 鲍英, 杨金凯, 孙金全, 王积森, 徐庆莘, 刘静萍, 闫怀英. 山东机械, 第4期. 2003

电化学组装一维纳米线阵列温差电材料. 王为, 贾法龙, 巩运兰, 王惠, 张伟玲. 天津大学学报, 第37卷第8期. 2004

审查员 郑金

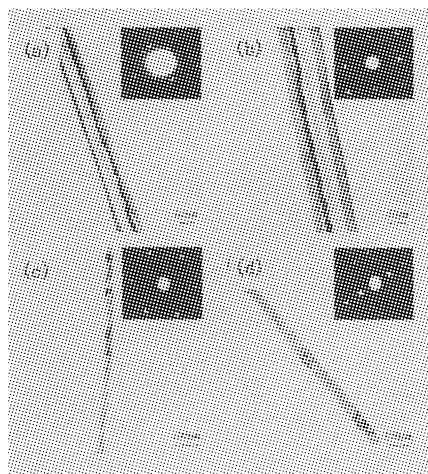
权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 2 页

[54] 发明名称

使用单一孔径氧化铝模板制备不同直径单晶铋纳米丝微阵列的方法

[57] 摘要

本发明公开了一种使用单一孔径氧化铝模板制备不同直径单晶铋纳米丝微阵列的方法。方法包括脉冲电沉积法,特别是电沉积液由5~15g/l的三氯化铋、40~60g/l的酒石酸、85~105g/l的甘油和40~60g/l的氯化钠配制而成,其pH值为0.9~1.3,脉冲电压由0伏的脉冲延迟电压和-1.1~-1.8伏的脉冲沉积电压构成,其中,脉冲延迟电压的时间为40~60ms间的某点时,脉冲沉积电压的时间为10~45ms;微阵列包括单晶铋纳米丝微阵列,特别是单晶铋纳米丝由以下原料制成:三氯化铋5~15g/l、酒石酸40~60g/l、甘油85~105g/l和氯化钠40~60g/l,单晶铋纳米丝的直径为5nm~氧化铝模板孔径,单晶铋纳米丝的生长取向为[110]或[202]向。它能于单一孔径模板上制出所需不同直径的单晶铋纳米丝微阵列。



1、一种使用单一孔径氧化铝模板制备不同直径单晶铋纳米丝微阵列的方法，包括脉冲电沉积法，其特征在于：

1.1、所说电沉积液由 5~15g/l 的三氯化铋、40~60g/l 的酒石酸、85~105g/l 的甘油和 40~60g/l 的氯化钠配制而成，其 pH 值为 0.9~1.3，电沉积液配制的顺序为，先将氯化钠与甘油相混匀，再加入酒石酸并混匀，最后加入三氯化铋且混匀；

1.2、所说脉冲电压由 0 伏的脉冲延迟电压和-1.1~-1.8 伏的脉冲沉积电压构成，其中，脉冲延迟电压的时间为 40~60ms 间的某点时，调节脉冲沉积电压的时间为 10~45ms，从而制得所需不同直径的单晶铋纳米丝微阵列。

2、根据权利要求 1 所述的使用单一孔径氧化铝模板制备不同直径单晶铋纳米丝微阵列的方法，其特征是电沉积液由 10g/l 三氯化铋、50g/l 酒石酸、95g/l 甘油和 50g/l 氯化钠配制而成，其 pH 值为 1。

3、根据权利要求 1 所述的使用单一孔径氧化铝模板制备不同直径单晶铋纳米丝微阵列的方法，其特征是脉冲延迟电压的时间为 50ms 时，脉冲沉积电压的时间为 10~45ms。

4、根据权利要求 1 所述的使用单一孔径氧化铝模板制备不同直径单晶铋纳米丝微阵列的方法，其特征是将单一孔径的三氧化二铝双通模板的一面覆上金膜后置于电沉积液中，并以金膜为阴极、石墨为阳极。

5、根据权利要求 1 所述的使用单一孔径氧化铝模板制备不同直径单晶铋纳米丝微阵列的方法，其特征是三氧化二铝双通模板的孔径为 98nm。

## 使用单一孔径氧化铝模板制备不同直径单晶铋纳米丝微阵列的方法

**技术领域** 本发明涉及一种制备单晶铋纳米丝微阵列的方法，尤其是使用单一孔径氧化铝模板制备不同直径单晶铋纳米丝微阵列的方法。

**背景技术** 当今社会对各种元器件性能的要求越来越高，促使人们不断地探索能够突破器件尺寸极限的途径，而准一维纳米材料不论是作为新型的光、电、磁器件，如扫描探针显微镜 STM 的针尖、光子电缆、量子芯片等，还是器件节点之间的连线，都具有极为广阔的应用前景。铋是典型的半金属材料，具有高度各相异性的费米面、非常小的电子有效质量、大的载流子平均自由程和半金属-半导体转变等特性，在热电、传感器和巨磁阻等领域有着极其广阔的应用前景。因此，人们为了获得铋的纳米丝阵列，采用过多种技术措施，如在 2001 年 9 月出版的《天津大学学报》第 7 卷第 3 期中“采用电沉积技术制备铋纳米线阵列” (Transactions of Tianjin University, Vol 7 No. 3 Sep. 2001, Fabrication of Bi nanowire array by electrodeposition technology) 一文曾公开了一种使用脉冲电沉积工艺制备铋纳米线材料，在该工艺中，以铂为电极，采用固定脉宽的脉冲电沉积技术，通过将铋沉积到氧化铝多孔膜的纳米级微孔内，来制备出铋纳米线阵列材料。但是，这种工艺存在着不足之处，首先，制备出的纳米线的直径是固定不变的，其直径的大小取决于氧化铝多孔膜的孔径，也即与氧化铝多孔膜的纳米级微孔径是相同的；其次，理论研究表明，随着纳米丝直径的减小，铋的热电性能会有明显的改善，而由于小孔径氧化铝模板的制备技术尚未完善，故模板极难获得，使制备小直径的铋纳米丝难以实现；其三，即使小孔径氧化铝模板易得，随着氧化铝模板孔直径的减小，高质量纳米丝的组装也变得愈加困难。

**发明内容** 本发明要解决的技术问题为克服现有技术中的不足之处，提供一种实用，使用方便的使用单一孔径氧化铝模板制备不同直径单晶铋纳米丝微阵列的方法。

使用单一孔径氧化铝模板制备不同直径单晶铋纳米丝微阵列的方法包括

脉冲电沉积法，特别是所说电沉积液由 5~15g/l 的三氯化铋、40~60g/l 的酒石酸、85~105g/l 的甘油和 40~60g/l 的氯化钠配制而成，其 pH 值为 0.9~1.3，电沉积液配制的顺序为，先将氯化钠与甘油相混匀，再加入酒石酸并混匀，最后加入三氯化铋且混匀；所说脉冲电压由 0 伏的脉冲延迟电压和 -1.1~-1.8 伏的脉冲沉积电压构成，其中，脉冲延迟电压的时间为 40~60ms 间的某点时，调节脉冲沉积电压的时间为 10~45ms，从而制得所需不同直径的单晶铋纳米丝微阵列。

作为使用单一孔径氧化铝模板制备不同直径单晶铋纳米丝微阵列的方法的进一步改进，所述的电沉积液由 10g/l 三氯化铋、50g/l 酒石酸、95g/l 甘油和 50g/l 氯化钠配制而成，其 pH 值为 1；所述的脉冲延迟电压的时间为 50ms 时，脉冲沉积电压的时间为 10~45ms；所述的将单一孔径的三氧化二铝双通模板的一面覆上金膜后置于电沉积液中，并以金膜为阴极、石墨为阳极；所述的三氧化二铝双通模板的孔径为  $\leq 98\text{nm}$ 。

使用单一孔径氧化铝模板制备不同直径单晶铋纳米丝微阵列的方法制备的单晶铋纳米丝微阵列包括单晶铋纳米丝微阵列，特别是所说单晶铋纳米丝是由以下比例的原料制成的：三氯化铋 5~15g/l、酒石酸 40~60g/l、甘油 85~105g/l 和氯化钠 40~60g/l；所说单晶铋纳米丝的直径为 5nm~三氧化二铝双通模板的孔径。

相对于现有技术的有益效果是，其一，对制得的单晶铋纳米丝微阵列分别使用 X-射线衍射仪、透射电子显微镜和场发射扫描电子显微镜进行表征与测试后，从得到的 X-射线衍射图谱、透射电镜照片和对应的选区电子衍射照片，以及扫描电镜照片可知，铋纳米丝是高度取向的，并且随着脉冲沉积时间的增加出现了从 (110) 到 (202) 方向的转移，对应的纳米丝的选区电子衍射分析证明所得到的铋纳米丝是很好的单晶，同时，随着脉冲沉积电压时间的增加铋纳米丝的直径是逐渐增大的，此点可由铋纳米丝的直径比包裹着的模板的孔径小的事实得以清晰地见证，从而实现了铋纳米丝直径的大范围可调；其二，经过大量的、反复的试验，仅在采用不同的电沉积液配方，以及严格地限定电沉积液配置的先后顺序的情况下，才能既于同一孔径的氧化

铝模板中制备出不同直径的单晶铋纳米丝，又能确保制备出的单晶铋纳米丝的直径的均一性；其三，通过大量的试验，由其结果得出，只有分别设定和调节合适的脉冲延迟电压和脉冲沉积电压的时间点和相应的宽度，才可制得所需直径的单晶铋纳米丝；其四，铋纳米丝的直径可大范围的可调，尤其是小直径的纳米丝可调节到 5nm 左右，充分满足了将来应用的需要；其五，于双通模板的一面覆上金膜后置于电沉积液中，并以金膜为阴极、石墨为阳极，使电沉积液中的铋离子更易于沉积到三氧化二铝模板的微孔内；其六，三氧化二铝双通模板的孔径选为  $\leq 98\text{nm}$ ，完全可以满足目前对单晶铋纳米丝的直径的需求。

附图说明 下面结合附图对本发明的优选方式作进一步详细的描述。

图 1 是对采用不同的脉冲沉积时间所制备的单晶铋纳米丝微阵列用 Philips Pw 1700X 型旋转阳极 X 射线衍射仪测试后，得到的单晶铋纳米丝阵列的 X 射线衍射图谱 (XRD)，其中，XRD 的纵坐标为强度，横坐标为角度 ( $2\theta$ )，图中的四条谱线分别对应脉冲沉积时间为 10ms、20ms、30ms、40ms 时的测试结果；

图 2 是对采用不同的脉冲沉积时间所制备的单晶铋纳米丝用 H-800 型普通透射电子显微镜观测后摄得的照片，其中，(a) 为用 10ms 的脉冲沉积时间制备的铋纳米丝的透射电镜照片，片中右上角为其对应的选区电子衍射照片，(b) 为用 20ms 的脉冲沉积时间制备的铋纳米丝的透射电镜照片，片中右上角为其对应的选区电子衍射照片，(c) 为用 30ms 的脉冲沉积时间制备的铋纳米丝的透射电镜照片，片中右上角为其对应的选区电子衍射照片，(d) 为用 45ms 的脉冲沉积时间制备的铋纳米丝的透射电镜照片，片中右上角为其对应的选区电子衍射照片，可由照片 (a)、(b) 清晰地看见，铋纳米丝的直径比包裹其的模板的孔径小得多；

图 3 是对采用不同的脉冲沉积时间所制备的单晶铋纳米丝微阵列，溶掉其中的三氧化二铝模板后，再用 JEOL JSM-6700F 型场发射扫描电子显微镜观测后摄得的照片，其中，(a) 为用 20ms 的脉冲沉积时间制备的铋纳米丝的扫描电镜照片，片中的单晶铋纳米丝为正面，其直径为 16nm，(b) 为用 30ms 的脉冲沉积时间制备的铋纳米丝的扫描电镜照片，片中的单晶铋纳米丝为侧

面，其直径为 40nm，(c) 为用 45ms 的脉冲沉积时间制备的铋纳米丝的扫描电镜照片，片中的单晶铋纳米丝为底面，其直径为 80nm。

具体实施方式 先依次用阳极氧化法、金属氯化物去除法和磷酸开孔法获得同一孔径的三氧化二铝有序介孔双通模板，其中，双通模板的比表面积为  $9 \sim 19 \text{m}^2/\text{g}$ 、孔隙率为  $30 \sim 50\%$ 、孔径为 98nm，模板的厚度为  $60 \sim 120 \mu\text{m}$ 。

实施例 1: 先将制得的孔径为 98nm 的三氧化二铝有序介孔双通模板的一面用真空蒸镀法喷涂上厚度为 30nm 的金箔；再将覆有金箔的模板置于由三氯化铋、酒石酸、甘油和氯化钠配制而成的 pH 值为 0.9 的电沉积液中，其中，三氯化铋为 5g/l、酒石酸为 60g/l、甘油为 85g/l、氯化钠为 60g/l，该电沉积液配制的顺序为：先将氯化钠与甘油相混匀，再加入酒石酸并混匀，最后加入三氯化铋且混匀；最后，以模板上的金箔为阴极，电沉积液中的石墨片为阳极，在阴极和阳极间分时地加以 0 伏的脉冲延迟电压和 -1.1 伏的脉冲沉积电压，其中，脉冲延迟电压的时间为 60ms，脉冲沉积电压的时间为 10ms，从而制得如图 1 中的谱线、图 2 (a)、近似于图 3 (a) 所示直径的单晶铋纳米丝微阵列。

实施例 2: 先将制得的孔径为 98nm 的三氧化二铝有序介孔双通模板的一面用真空蒸镀法喷涂上厚度为 30nm 的金箔；再将覆有金箔的模板置于由三氯化铋、酒石酸、甘油和氯化钠配制而成的 pH 值为 1 的电沉积液中，其中，三氯化铋为 8g/l、酒石酸为 55g/l、甘油为 90g/l、氯化钠为 55g/l，该电沉积液配制的顺序为：先将氯化钠与甘油相混匀，再加入酒石酸并混匀，最后加入三氯化铋且混匀；最后，以模板上的金箔为阴极，电沉积液中的石墨片为阳极，在阴极和阳极间分时地加以 0 伏的脉冲延迟电压和 -1.2 伏的脉冲沉积电压，其中，脉冲延迟电压的时间为 55ms，脉冲沉积电压的时间为 20ms，从而制得如图 1 中的谱线、图 2 (b)、图 3 (a) 所示直径的单晶铋纳米丝微阵列。

实施例 3: 先将制得的孔径为 98nm 的三氧化二铝有序介孔双通模板的一面用真空蒸镀法喷涂上厚度为 30nm 的金箔；再将覆有金箔的模板置于由三氯化铋、酒石酸、甘油和氯化钠配制而成的 pH 值为 1.1 的电沉积液中，其中，三氯化铋为 10g/l、酒石酸为 50g/l、甘油为 95g/l、氯化钠为 50g/l，该电

沉积液配制的顺序为：先将氯化钠与甘油相混匀，再加入酒石酸并混匀，最后加入三氯化铋且混匀；最后，以模板上的金箔为阴极，电沉积液中的石墨片为阳极，在阴极和阳极间分时地加以 0 伏的脉冲延迟电压和-1.4 伏的脉冲沉积电压，其中，脉冲延迟电压的时间为 50ms，脉冲沉积电压的时间为 25ms，从而制得近似于如图 1 中的谱线、图 2 (c)、图 3 (b) 所示直径的单晶铋纳米丝微阵列。

实施例 4：先将制得的孔径为 98nm 的三氧化二铝有序介孔双通模板的一面用真空蒸镀法喷涂上厚度为 30nm 的金箔；再将覆有金箔的模板置于由三氯化铋、酒石酸、甘油和氯化钠配制而成的 pH 值为 1.2 的电沉积液中，其中，三氯化铋为 12g/l、酒石酸为 45g/l、甘油为 100g/l、氯化钠为 45g/l，该电沉积液配制的顺序为：先将氯化钠与甘油相混匀，再加入酒石酸并混匀，最后加入三氯化铋且混匀；最后，以模板上的金箔为阴极，电沉积液中的石墨片为阳极，在阴极和阳极间分时地加以 0 伏的脉冲延迟电压和-1.6 伏的脉冲沉积电压，其中，脉冲延迟电压的时间为 45ms，脉冲沉积电压的时间为 30ms，从而制得如图 1 中的谱线、图 2 (c)、图 3 (b) 所示直径的单晶铋纳米丝微阵列。

实施例 5：先将制得的孔径为 98nm 的三氧化二铝有序介孔双通模板的一面用真空蒸镀法喷涂上厚度为 30nm 的金箔；再将覆有金箔的模板置于由三氯化铋、酒石酸、甘油和氯化钠配制而成的 pH 值为 1.3 的电沉积液中，其中，三氯化铋为 15g/l、酒石酸为 40g/l、甘油为 105g/l、氯化钠为 40g/l，该电沉积液配制的顺序为：先将氯化钠与甘油相混匀，再加入酒石酸并混匀，最后加入三氯化铋且混匀；最后，以模板上的金箔为阴极，电沉积液中的石墨片为阳极，在阴极和阳极间分时地加以 0 伏的脉冲延迟电压和-1.8 伏的脉冲沉积电压，其中，脉冲延迟电压的时间为 40ms，脉冲沉积电压的时间为 45ms，从而制得如图 1 中的谱线、图 2 (d)、图 3 (c) 所示直径的单晶铋纳米丝微阵列。

显然，本领域的技术人员可以对本发明的使用单一孔径氧化铝模板制备不同直径单晶铋纳米丝微阵列的方法进行各种改动和变型而不脱离本发明的精神和范围。这样，倘若本发明的这些修改和变型属于本发明权利要求及其等同技术的范围之内，则本发明也意图包含这些改动和变型在内。

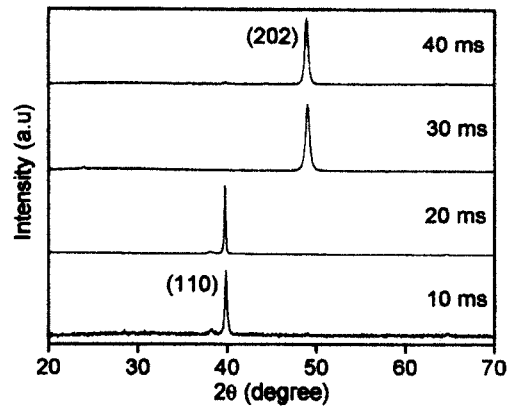


图 1

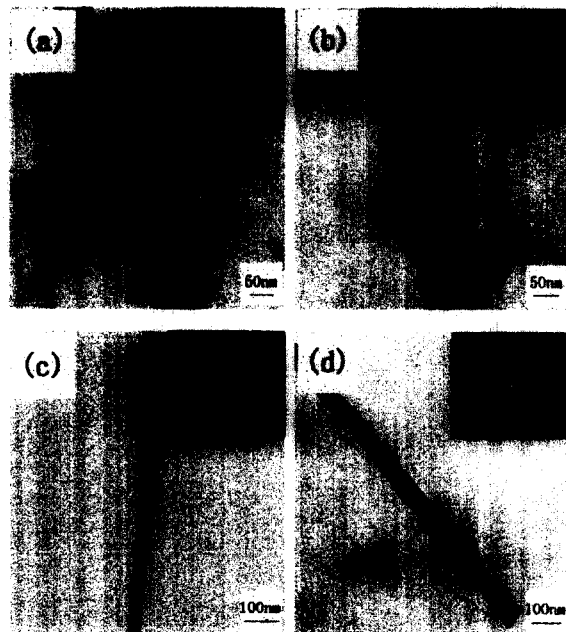


图 2



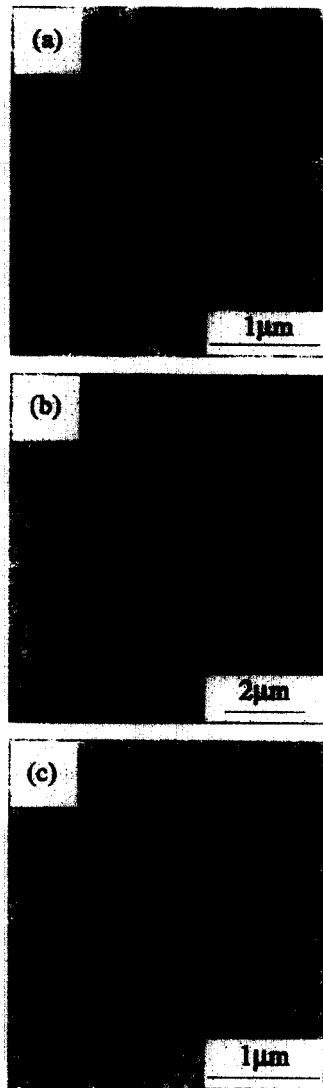


图 3