

脉冲电沉积法制备 Pd-Pt 合金纳米线及吸氢性能的研究

关 钰, 曹冬梅, 吴世超, 张海黔

(南京航空航天大学材料科学与技术学院, 江苏南京 210016)

摘 要: 氢气易燃易爆, 在工业生产中, 快速、准确地对其进行检测是非常必要的。采用 AAO 模板法制备 Pd-Pt 合金纳米线, 电化学沉积溶液的配制如下: 60 mmol/L 的 PdCl_2 + 40 mmol/L 的 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + 0.2 mol/L 的 H_3BO_3 , pH 值为 5.9。实验参数选择设置为 -0.4 V (1 s), 0 V (3 s), 沉积 2 h, 能谱 (EDX) 测得 Pt 质量分数为 30% 左右。

关键词: Pd-Pt 纳米线; 电化学沉积法; 多孔阳极氧化铝模板

中图分类号: O635; TM 555 文献标志码: A

Preparation of Pd-Pt alloy nanowire by potentiostatic pulse electrodeposition method and its hydrogen absorption properties

GUAN Yu, CAO Dong-mei, WU Shi-chao, ZHANG Hai-qian

(College of Material Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing Jiangsu 210016, China)

Abstract: In chemical production, the in situ rapid accurate and quantitative monitoring of hydrogen has important significance for safety production because of its inflammable and explosive properties. In the study, we first prepared the Pd-Pt alloy nanowires with AAO as the template by potentiostatic pulse electrodeposition in the solutions of 0.2 mol/L H_3BO_3 containing 60 mmol/L PdCl_2 and 40 mmol/L $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ with pH value of 5.9. For pulsed electrodeposition, rectangular potential pulses were used. During each pulse, a potential of -0.4 V versus SCE was applied for 1 s, followed by a potential of 0 V versus SCE being applied for 3 s, with the effective electrodeposition time of 2 h. The energy spectrum suggested content of Pt was approximately 30%.

Key words: Pd-Pt nanowires; electrodeposition; anodic aluminum oxide template

替代化石燃料的氢能是新的、洁净的可再生能源, 它的应用越来越受到人们的关注。一方面, 从环保方面考虑, 各国进行各种氢能方面应用的研究, 包括核能发电、燃料汽车等, 然而氢气非常危险, 容易发生泄漏及爆炸^[1], 后果不堪设想。因此, 在应用氢能的同时, 与之相配套的检测设备的开发也是非常必要的。

氢气的检测主要以光学式、半导体式、表面波式、电化学式等传感原理进行检测^[2-3], 本实验采用 Pd-Pt 合金作为气敏材料, 对氢气的浓度进行检测。传感器就像人的鼻子, 通过核心部件感知外界刺激, 进行信号输出, 其性能直接决定了检测的好坏。Pd 具有很好的氢气响应性能, 1 体积的 Pd 可以吸附 900 体积的 H_2 。Pt 具有很好的延展性, 能提高 Pd 对氢气的吸附和脱附性能。本研究采用氧化铝 (AAO) 模板^[4]制备 Pt 含量在 30% (质量分数, 下同) 左右的 Pd-Pt 合金纳米线, 并对其性能进行测试。

收稿日期: 2010-12-02; 修回日期: 2011-01-06; 责任编辑: 张士莹

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (20975052); 江苏省自然科学基金资助项目 (200922574)

作者简介: 关 钰 (1986-), 男, 辽宁大连人, 硕士, 主要从事气敏传感器制备与应用方面的研究。

通讯作者: 张海黔教授。E-mail: zhanghq@nuaa.edu.cn

1 实验部分

1.1 仪器与药品

电沉积溶液均采用 PdCl_2 (上海试剂一厂提供, AR 级), $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (国药集团化学试剂有限公司提供, AR 级), H_3BO_3 (南京中东化玻有限公司提供, AR 级), 用二次蒸馏水配成所需浓度的溶液。

采用电化学工作站 (CH I660C, 上海辰华仪器公司提供) 控制电压、时间, 进行电化学沉积实验操作; 用透射电子显微镜 (TEM) 表征 Pd-Pt 合金纳米线的形貌及微观尺寸; 用 X 射线能谱仪 (EDX) 表征 Pd-Pt 合金纳米线成分; 用 KEITHLEY 6514 型静电计测量电阻; 用 D08-4D/ZM 型流量计控制测试气体的浓度。

1.2 AAO 模板的预处理

实验所用的氧化铝模板是通过阳极氧化自制的, 由于氧化铝模板底部并未通孔, 故底层铝膜可以作为导电基底。用 AAO 模板作为沉积电极, 进行电化学沉积, 沉积前用 0.36 mol/L 磷酸扩孔 25 min , 目的是减薄阻挡层, 提高导电性能, 图 1 为 AAO 模板 SEM 图。

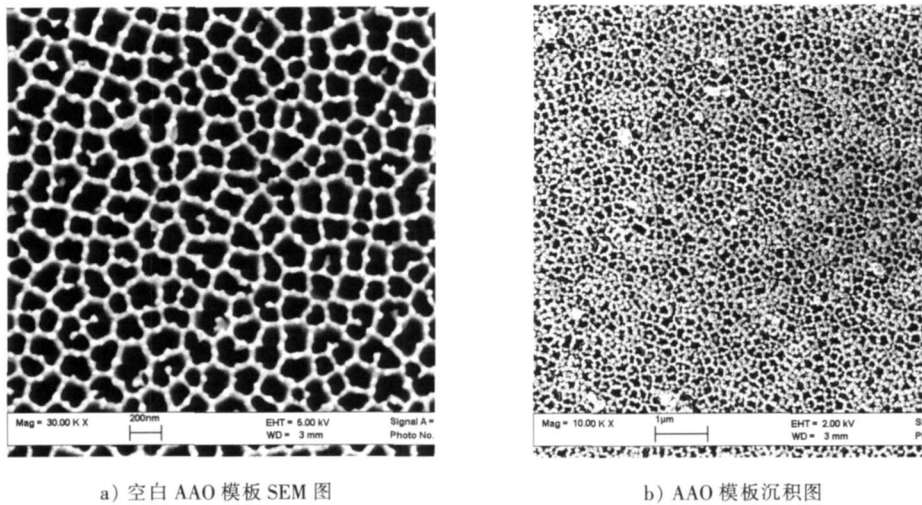


图 1 AAO 模板 SEM 图

Fig. 1 SEM images of AAO

从扫描的空白样结果来看, 其孔径不是非常规则, 并且非常不一致, 部分孔径小于 100 nm , 孔之间的隔离并不是很完全, 排列无序。观察图 1 b) 中的孔道, 会发现有部分孔道是灰色的, 另一部分是黑色的。对比样板可知, 黑色部分是孔道的本来颜色, 灰色部分就是沉积了 Pd 纳米线的孔道。

1.3 Pd-Pt 合金纳米线的制备方法

实验在 CH I660C 电化学工作站上采用四电极体系多电位脉冲电沉积 Pd-Pt 合金纳米线。将铜导线通过防水胶带与氧化铝模板铝膜面连接起来, 再用 NQ-704 硅橡胶将此面与边缘部分封闭, 使其与溶液隔离绝缘^[5-7]。用 Pt 电极作为对电极, 饱和甘汞电极 (SCE) 作为参比电极, 在配置的溶液中进行电沉积制备。

采用电解液如下: 60 mmol/L 的 PdCl_2 + 40 mmol/L 的 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + 0.2 mol/L 的 H_3BO_3 , pH 值为 5.9 (采用二次蒸馏水配制, pH 值用硼酸进行调节)。电极电势采用相对于饱和甘汞电极的电势数据值。

2 结果与讨论

2.1 AAO 模板沉积 Pd-Pt 合金的时间

Pd-Pt 合金纳米线制备时间通过电量 Q 来确定。实验参数选择如下: -0.4 V (1 s), 0 V (3 s)。当沉积电势 E 为 -0.4 V 时, 电量达到 1 C 即可停止。

2.2 Pd-Pt 合金纳米线的组成及形貌

将沉积了 Pd-Pt 合金纳米线的 AAO 模板用 0.5 mol/L 的 CuCl₂ 与 Al 基底进行置换,然后把模板在 2 mol/L 的 NaOH 水溶液中浸泡 20 min,待模板溶解完全后,用二次蒸馏水离心冲洗数次,待 pH 值接近中性,再用乙醇清洗 2 次,在常温下自然晾干,通过透射电子显微镜(TEM)观察制备出的 Pd-Pt 合金纳米线的形貌和尺寸(见图2)。合金纳米线成分用 EDX 能谱进行测试,见图3。经计算得出,Pd-Pt 合金中 Pt 质量分数约为 32.6%,Pd 质量分数约为 67.4%。

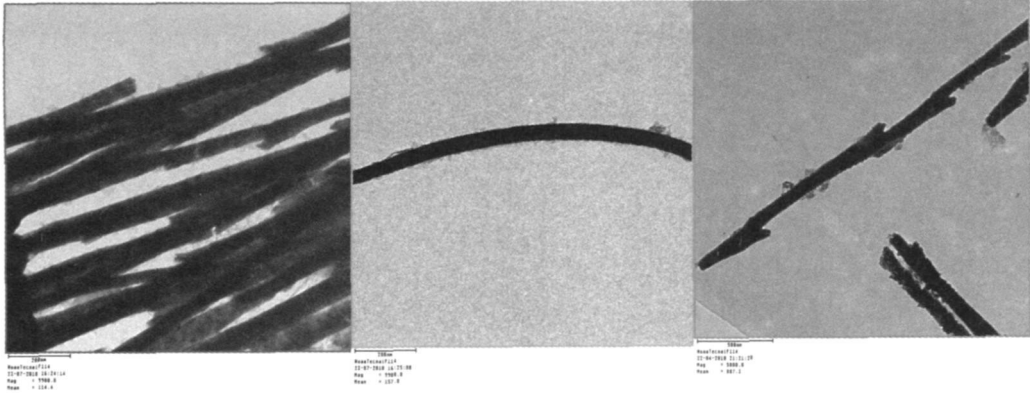


图2 Pd-Pt 合金纳米线的 TEM 形貌
Fig. 2 TEM images of Pd-Pt alloy nanowires

从图2可以看出,Pd-Pt 合金纳米线连续,其直径与 AAO 模板 SEM 图的孔径一致,且比较长。图2右侧图片中 Pd-Pt 合金纳米线呈分叉状,经分析认为其与模板孔道有关,可能是磷酸扩孔时孔壁变薄穿孔所致,但依然连续,说明沉积效果很好。

2.3 器件制备

通过光刻蚀法^[8]制备微电极阵列,在 Si 基底上热氧化制备 300 nm 的 SiO₂ 氧化层,然后在 SiO₂ 氧化层磁控溅射 30 nm 的 Ti 和 100 nm 的 Au 叉指电极阵列,叉指宽度约为 10 μm,带隙宽度为 1.2 μm。叉指电极示意图见图4。图4表明 Pd-Pt 合金纳米线成功搭载在电极之间,形成电化学接触。

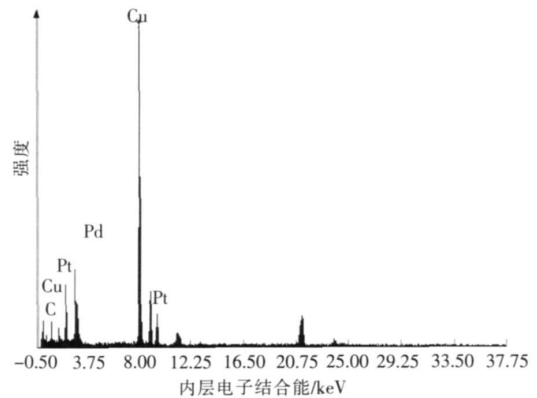
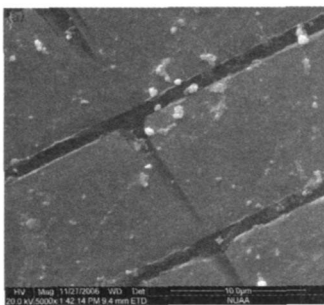
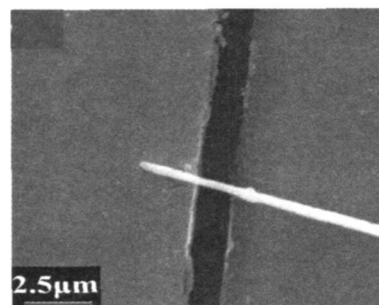


图3 Pd-Pt 合金纳米线成分的 EDX 能谱
Fig. 3 EDX of Pd-Pt alloy nanowires



a) 空白叉指电极 SEM 图



b) 单根 Pd-Pt 合金纳米线叉指电极 SEM 图

图4 叉指电极示意图

Fig. 4 Schematic diagram of interdigital electrode

2.4 性能测试

将 PdPt 合金纳米传感器放入到一个容量约为 100 mL 密闭容器中, 首先通入空气, 流量为 $50 \text{ cm}^3/\text{min}$ 。10 min 后, 通入氢气体积分数为 4.1% 的氢氮混合气体(流量为 $50 \text{ cm}^3/\text{min}$)。80 s 后, 再通入空气(流量为 $50 \text{ cm}^3/\text{min}$)。通过电流响应特性($I-t$) 测试传感器的传感性能, 图 5 为 PdPt 合金纳米传感器对 4.1% (体积分数) H_2 的响应曲线。

从图 5 可知, 氮气条件下对 H_2 的响应非常迅速, 其响应信号在 20 s 时就可达到 90%, 50 s 后响应信号值趋于稳定。氢气脱附过程大约需要 50 s, 130 s 以后该氢气传感器信号值再次出现稳定平台, 完成了一个检测循环。PdPt 合金纳米线响应速度更快, 响应强度更大, 脱附更完全。

H_2 吸附在 PdPt 合金中, 改变其晶体结构, 发生相变, 并且使其原子膨胀, 改变原子间距离, 电阻明显减小, 电流迅速增大。在脱附过程中, 与空气接触, 氢气脱离 PdPt 合金, 电流慢慢减小, 最后接近原始状态。

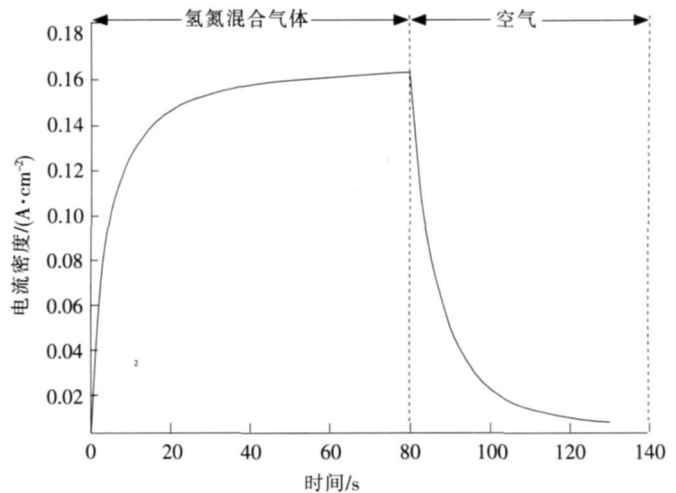


图 5 PdPt 合金纳米传感器对 H_2 的响应曲线

Fig. 5 H_2 response curve of PdPt alloy nanowires

3 结 语

1) 在氧化铝(AAO)模板中, -0.4 V 的电势下, 成功制备出 PdPt 合金纳米线阵列, 其直径尺寸比较均匀, 得到的 PdPt 合金纳米线连续, 长度与 AAO 模板的孔深几乎相同。

2) 多电位脉冲电沉积得到的 PdPt 合金纳米线长度客观。

3) 由于 Pt 的加入, 使氢气在合金中更容易扩散, 吸附、脱附更快, 而且更完全。

参考文献:

- [1] GUO Y, QIN D H, DING J B, et al. Annealing and morphology effects on the Fe_{0.39}Co_{0.61} nanowires arrays[J]. Applied Surface Science, 2003, 218: 106-112.
- [2] MOSELEY P. Trimethylamine sensor based on semiconductive metal oxides for detection of fish freshness[J]. Science Technology, 1997(8): 223-226.
- [3] OKAZAKI S, NAKAGAWA H, ASAKURA S, et al. Sensing characteristics of an optical fiber sensor for hydrogen leak[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2003, 93: 142-147.
- [4] JEON K J, JEUN M, LEE E, et al. Finite size effect on hydrogen gas sensing performance in single Pd nanowires[J]. Nanotechnology, 2008, 19: 1-6.
- [5] LIU P, LEE S, CHENG H M, et al. Stable Pd/V₂O₅ optical H₂ sensor[J]. Journal of Electrochemical Society, 2002, 149(3): 76-80.
- [6] SCHARNAGL K, ERIKSSON M, KARTHIGEYAN A, et al. Hydrogen detection at high concentrations with stabilized palladium[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2001, 78: 138-141.
- [7] 王金银, 岳二红, 余刚, 等. AAO 模板法制备 PdNi 合金纳米线[J]. 稀有金属材料与工程(Rare Metal Materials and Engineering), 2007, 36(1): 126-129.
- [8] HAZRA S K, BASU S. High sensitivity and fast response hydrogen sensor based on electrochemically etched porous titania thin films[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2006, 115: 403-411.