文章编号:1008-1542(2021)03-0280-07　　开放科学(资源服务)标识码(OSID):

电沉积 Ni 纳米线阵列及其磁学性能研究

陆子彤[1],胡建文[1,2],张惠敏[1,2]

(1.河北科技大学材料科学与工程学院,河北石家庄　050018;2. 航空轻质复合材料与加工技术河北省工程实验室,河北石家庄　050018)

摘　要:为了解决因受阳极氧化铝(AAO)孔道直径限制导致合成的金属纳米线尺寸单一、磁性受限的问题,采用二次阳极氧化法制备了不同孔径的阳极氧化铝(AAO)模板,依据模板辅助电沉积法,在不同孔径 AAO 模板内生长了 Ni 纳米线阵列,利用 SEM,TEM,XRD 和 EDS 等技术对制备的 Ni 纳米线阵列形貌、微观结构和成分进行表征,通过物理性能测试系统(PPMS)研究了 Ni 纳米线的磁学性能。结果表明:Ni 纳米线的生长机制是交流电正半周期 Ni^{2+} 还原与负半周期 Ni 原子溶解的共同作用;Ni 纳米线具有磁各向异性,随着直径的增大,Ni 纳米线的易磁化方向由平行于纳米线轴线方向逐渐转变为垂直于纳米线的方向,易磁化方向的转变是由有效各向异性场和磁畴结构随纳米线直径的改变而导致的。研究电沉积 Ni 纳米线阵列及其磁学性能,可为深入研究交流电沉积法制备磁性纳米线的生长机制和磁性纳米线的磁化机理提供理论和实验依据,为拓宽纳米线的应用领域奠定基础。

关键词:低维金属材料;AAO 模板;模板辅助电沉积法;Ni 纳米线制备;磁学性能

中图分类号:O484.4^{+}3　　**文献标识码**:A　　**doi**:10.7535/hbkd.2021yx03010

Electrodeposition of Ni nanowire arrays and their magnetic properties

LU Zitong[1], HU Jianwen[1,2], ZHANG Huimin[1,2]

(1. School of Materials Science and Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang, Hebei 050018, China; 2. Hebei Engineering Laboratory of Aviation Lightweight Composite Materials and Processing Technology, Shijiazhuang, Hebei 050018, China)

Abstract: In order to solve the problem that the size of the synthesized metal nanowires is single and the magnetic property is limited due to the limitation of the diameter of the anodic aluminum oxide (AAO) pore, anodic alumina (AAO) templates with different pore sizes were prepared by twice anodic oxidation method, and then Ni nanowire arrays were grown in AAO templates with different pore sizes by template-assisted electrodeposition method. The morphology, microstructure and composition of the prepared Ni nanowire arrays were characterized by SEM, TEM, XRD and EDS techniques. The magnetic prop-

收稿日期:2021-03-22;修回日期:2020-05-07;责任编辑:张士莹

基金项目:国家自然科学基金(51874117,51702083)

第一作者简介:陆子彤(1997—),女,河北石家庄人,硕士研究生,主要从事纳米材料方面的研究。

通讯作者:胡建文教授。E-mail:hujianwen05@163.com

陆子彤,胡建文,张惠敏.电沉积 Ni 纳米线阵列及其磁学性能研究[J].河北科技大学学报,2021,42(1):280-286.

LU Zitong, HU Jianwen, ZHANG Huimin. Electrodeposition of Ni nanowire arrays and their magnetic properties[J]. Journal of Hebei University of Science and Technology, 2021, 42(1): 280-286.

erties of Ni nanowires were investigated by physical property measurement system (PPMS). The results show that the growth mechanism of Ni nanowires is the interaction between the reduction of positive half period Ni^{2+} by alternating current and the dissolution of negative half period Ni atoms. Ni nanowires have magnetic anisotropy, and with the increase of the diameter, the easy magnetization direction of Ni nanowires gradually changes from parallel to the axis of the nanowire to perpendicular to the axis of the nanowire. The change of easy magnetization direction is caused by the change of the effective anisotropic field and the magnetic domain structure with the diameter of the nanowire. The study of electrodeposition Ni nanowire arrays and their magnetic properties can provide theoretical and experimental basis for further study of the growth mechanism and magnetization mechanism of magnetic nanowires prepared by alternating current electrodeposition, it lays a foundation for widening the application field of magnetic nanowire.

Keywords: low dimensional metallic materials; AAO; template assisted electrodeposition; preparation of Ni nanowires; magnetism performance

磁性纳米线具有低维特性和尺寸效应，在传感、数据存储、自旋电子学、生物医学和微波器件等领域具有很好的应用前景[1]。一维金属 Ni 纳米线因具有良好的磁学、光学及催化性能而引起人们的广泛关注[2]。制备 Ni 纳米线的常用方法很多，包括模板辅助电沉积法[3-5]、水热合成法[6-8]、磁控溅射法[9-10]、分子束外延法[11]和溶胶凝胶法[12]等。其中，模板辅助电沉积法简单、高效、成本低，通过该方法获得的纳米线的几何特征、形貌和化学成分可控，具有可调节的磁学性能和电输运性能[13]。

有序多孔的阳极氧化铝(AAO)具有良好的绝缘性、化学稳定性和耐高温性，常被用作制备一维纳米材料的模板。国内外很多研究者采用电沉积技术在 AAO 孔道中生长了一维磁性金属及其合金纳米材料[14-18]。然而，受 AAO 孔道直径的限制，合成的金属纳米线的尺寸单一，致使磁性纳米线的磁性受限。此外，金属纳米线是阵列式嵌入在模板中的，传统的磁性机理研究方法不再适用，为了实现磁性纳米线阵列的广泛应用[19]，需要对纳米线阵列的磁性及其机理进行深入研究。

笔者利用二次阳极氧化法制备了不同孔径的 AAO 模板，采用交流电沉积技术在 AAO 模板的孔道中生长了不同直径的 Ni 纳米线阵列，探讨了 Ni 纳米线阵列磁学性能随纳米线直径的变化规律。

1　实验过程

1.1　基材预处理

以纯度为 99.999%的高纯铝片为基材，首先，对基材进行退火处理以消除应力，于石英管式炉中进行退火，在氩气气氛下以 5 ℃/min 的升温速率升温至 400 ℃，保温 2 h 后随炉冷却至室温，将基材裁剪成直径为 3 cm 的圆片；然后，在体积比为 4∶1 的乙醇和高氯酸的混合液中进行电解抛光，于丙酮、去离子水、无水乙醇中清洗、干燥后待用。

1.2　AAO 与 Ni 纳米线的制备

采用二次阳极氧化法制备 AAO 模板。二次阳极氧化过程的实验参数见表 1，需注意的是，在一次氧化之后，将带有一次氧化膜的铝片浸泡在 0.4 mol/L 铬酸和 0.6 mol/L 磷酸的 1∶1 混合溶液中，除去一次氧化膜，再进行二次氧化。

表 1　制备 AAO 模板的实验参数

Tab.1　Experimental parameters of preparing AAO template

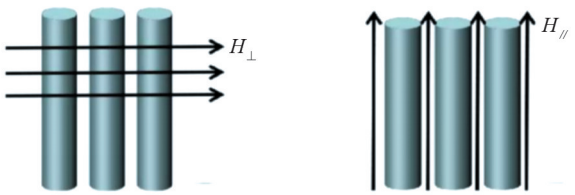
序号	温度/℃	一次氧化			二次氧化		
		电解液及浓度	电压/V	时间/h	电解液及浓度	电压/V	时间/h
1	3	硫酸，0.5 mol/L	18	13	硫酸，0.5 mol/L	18	14
2	11	草酸，0.3 mol/L	20	12	草酸，0.3 mol/L	20	16
3	11	草酸，0.3 mol/L	50	2	草酸，0.3 mol/L	50	4
4	11	草酸，0.3 mol/L	50	2	草酸/磷酸，体积比为 4∶1	80	3
5	11	草酸，0.3 mol/L	50	2	草酸/磷酸，体积比为 9∶1	80	0.5
6	11	草酸，0.3 mol/L	50	2	草酸/磷酸，体积比为 4∶1	100	1

采用模板辅助电沉积法制备 Ni 纳米线。电沉积过程采用二电极体系，AAO 模板为工作电极，碳棒为对电极，在 0.2 mol/L 的 $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ 和 0.5 mol/L 的 H_3BO_3 组成的电解液中，在恒压为 15 V、频率为 50 Hz 的交流电源下沉积 20 min，得到长度约为 1 μm 的 Ni 纳米线。

1.3 样品表征及性能测试

不同直径 AAO 模板的形貌和 Ni 纳米线的形貌由场发射扫描电子显微镜(SEM，Hitachi S-4800)进行表征，Ni 纳米线的结构、成分和物相采用透射电子显微镜(TEM，Hitachi H-7650)、X 射线能量色散谱仪(EDS)和 X 射线衍射仪(XRD)进行表征。

Ni 纳米线的磁学性能采用物理性能测试系统(PPMS，Quantum Design Model 6700)在室温下进行测试。测试时所加外磁场方向分别为垂直于纳米线轴线方向($H_\perp$)和平行于纳米线轴线方向($H_{/\!/}$)，如图 1 所示。测试过程中的样品均未除去 AAO 模板和铝基底。



a) 垂直于纳米线方向$H_\perp$ b) 平行于纳米线方向$H_{/\!/}$

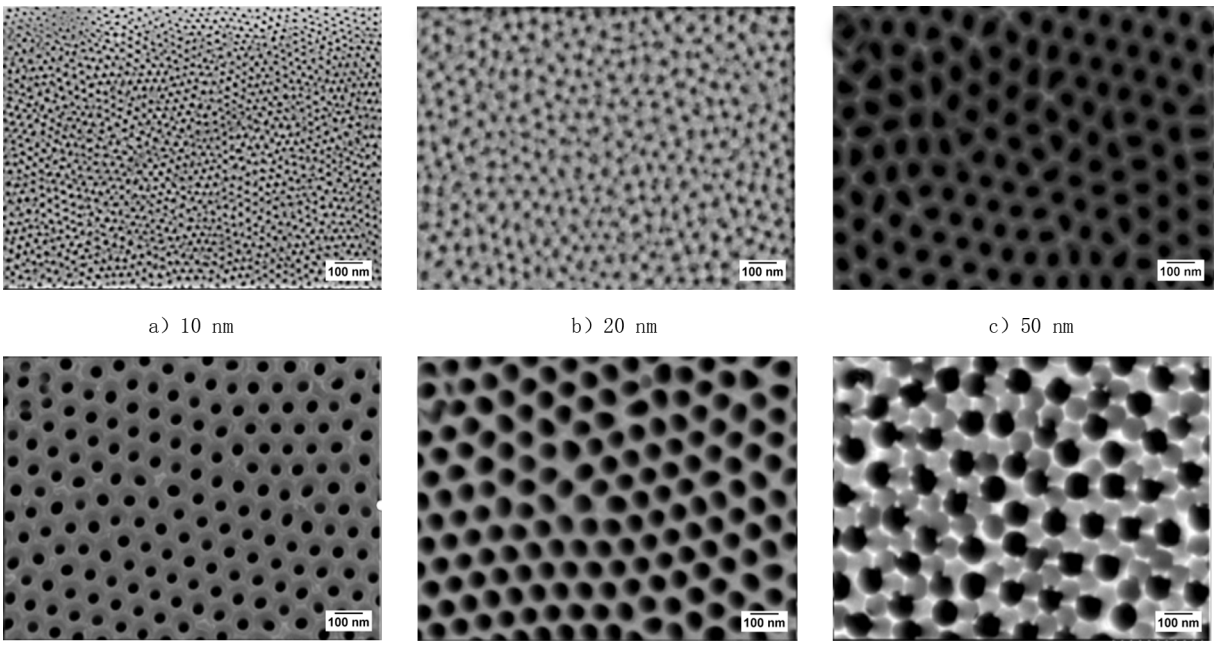
图 1 外加外磁场 H 的方向与 Ni 纳米线轴向关系示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the axial relationship between the direction of external magnetic field H and Ni nanowire

2 结果与讨论

2.1 AAO 模板

采用二次阳极氧化法，通过改变氧化条件(见表 1)制备了一系列孔径的 AAO 模板。图 2 是不同条件下制备的 AAO 模板的形貌，在相应的制备条件下，均获得了有序多孔的 AAO 模板。所制备的 AAO 模板的孔径分别为 10，20，50，70，100，140 nm，孔间距分别为 70，130，150，180 nm。



a) 10 nm b) 20 nm c) 50 nm

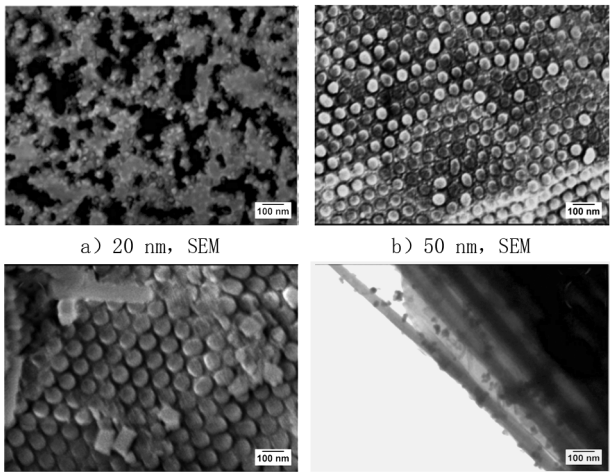
d) 70 nm e) 100 nm f) 140 nm

图 2 不同孔径 AAO 模板的 SEM 照片

Fig. 2 SEM photos of AAO templates with different pore sizes

2.2　Ni 纳米线的表征

图 3 是电沉积生长典型 Ni 纳米线的微观形貌。图 3 表明，Ni 纳米线有序规则定向排列，直径与 AAO 模板的孔径基本一致，并且纳米线的尺寸均匀(见图 3 d))。



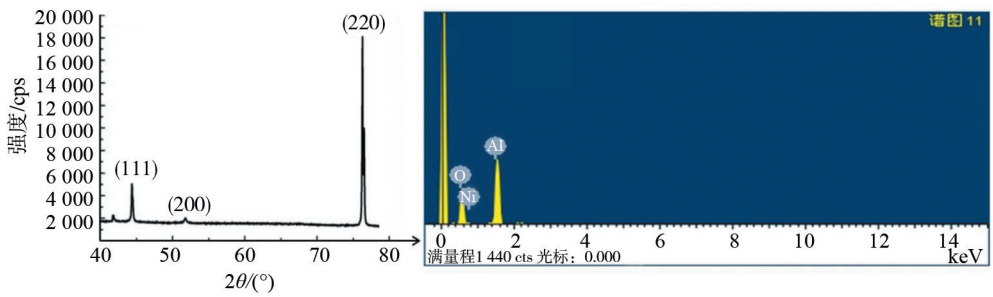
a) 20 nm，SEM　　b) 50 nm，SEM

c) 70 nm，SEM　　d) 70 nm，TEM

图 3　典型 Ni 纳米线的 SEM 和 TEM 照片

Fig. 3　SEM and TEM images of typical Ni nanowires

图 4 是在 20 V 的交流电位下沉积生长的 Ni 纳米线的 XRD 和 EDS 图谱。通过与标准卡片(PDF04-0850)对比可知，Ni 纳米线具有立方面心结构。由图 4 a)可知，图谱中在 2θ 等于 44.507°，51.846°和 76.370°位置处的衍射峰分别对应 Ni 纳米线的(111)，(200)和(220)晶面，(220)晶面的衍射峰远远强于其他 2 个晶面的衍射峰，这说明制备的 Ni 纳米线沿(220)晶面取向生长，这一结论与文献[20]一致。EDS 图谱如图 4 b)所示，除了来自 AAO 模板的 Al 元素和 O 元素外，只检测到 Ni 元素。图 3 和图 4 证明采用模板辅助电沉积法可成功制备不同直径的 Ni 纳米线阵列。



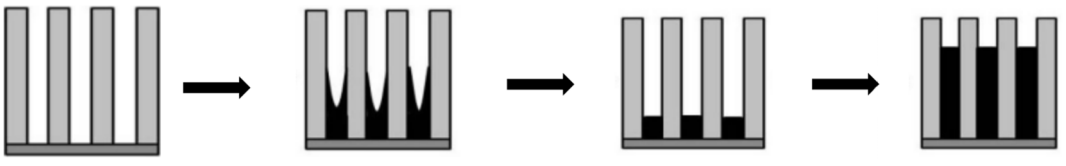
a) XRD　　b) EDS

图 4　典型 Ni 纳米线的 XRD 和 EDS 图谱

Fig. 4　XRD and EDS patterns of typical Ni nanowires

2.3　电沉积 Ni 纳米线的生长机制

由图 3 可知，采用交流电沉积法制备的 Ni 纳米线为直径均匀的柱状结构，根据所制备 Ni 纳米线的结构特点和交流电正弦波的周期性变化，提出 Ni 纳米线生长机制为交流电正半周期 Ni^{2+} 的还原与负半周期 Ni 原子溶解的共同作用。在交流电正半周期，溶液中 Ni^{2+} 在电场的作用下向阳极(AAO 模板)迁移，并在 AAO 孔道与溶液的界面处获得电子被还原为金属 Ni 原子，在还原过程中，Ni 原子优先占据界面能低的 AAO 模板底部和边缘位置，结果表现为 Ni 纳米线沿 AAO 孔道内壁呈锅底状生长(如图 5 b)所示)；在负半周期，Ni^{2+} 在电场作用下向对电极(碳棒)迁移，受电极电位的限制，Ni^{2+} 不能在碳棒上被还原析出，但在此阶段，先沉积的 Ni 原子会在电场作用下被溶解，根据结晶学原理，晶体的溶解首先从高能量的棱角部分开始。由于受电极电位和涡流作用的影响，Ni 原子的溶解速率远远小于正半周期 Ni^{2+} 的沉积速率。因此，经过负半周期的溶解作用后，AAO 模板的孔道中会生长如图 5 c)所示的纳米棒，纳米棒经过若干周期的作用后逐渐长大形成如图 5 d)所示的纳米线。



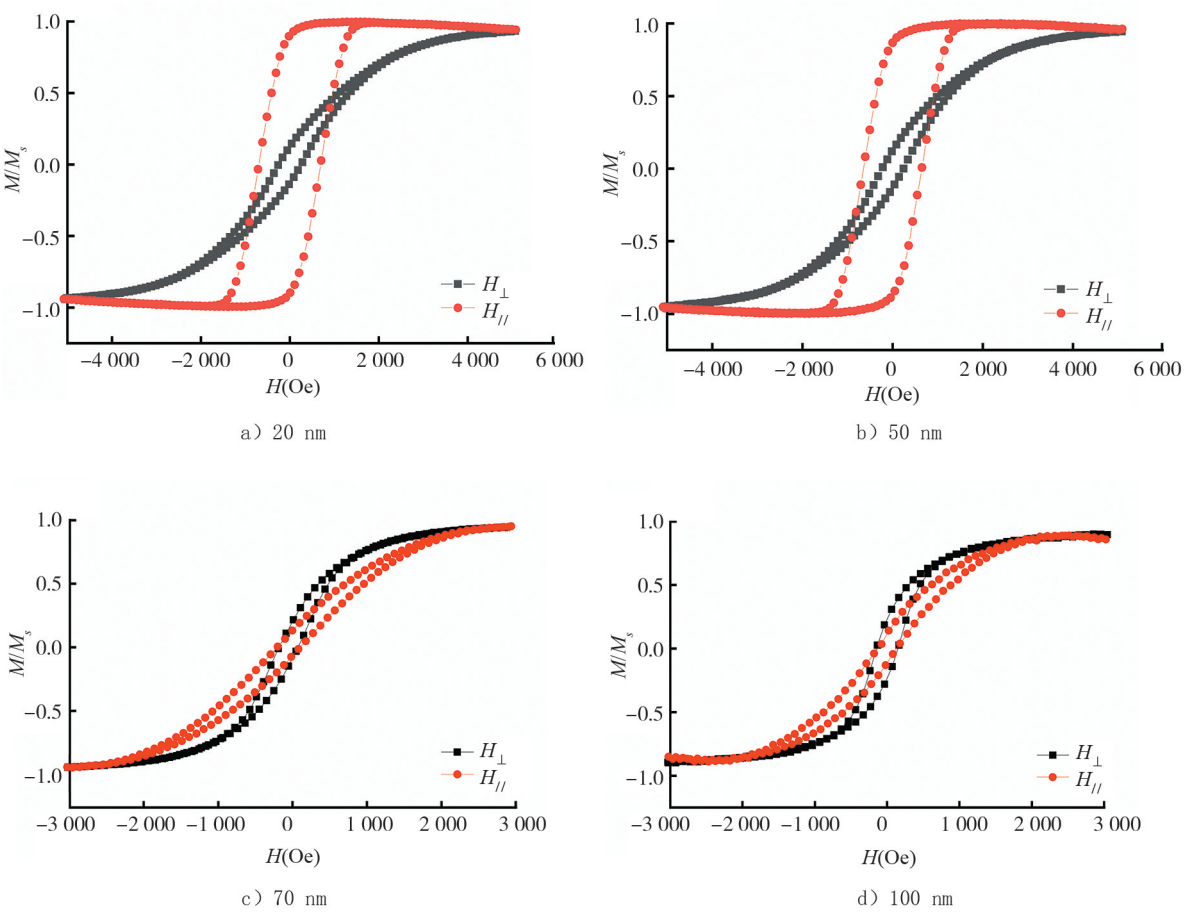
a）AAO模板 b）交流电正半周期 c）交流电负半周期 d）生长若干周期

图 5 交流电沉积 Ni 纳米线生长过程示意图

Fig. 5 Schematic diagram of the growth process of Ni nanowires deposited by alternating current

2.4 Ni 纳米线阵列磁学性能研究

采用 PPMS 检测了 Ni 纳米线在室温下的磁学性能。检测时施加外磁场的方向分别沿平行和垂直纳米线轴线方向(如图 1 所示),在检测时未破坏纳米线阵列结构。相对于强磁性的 Ni 纳米线而言,AAO 的室温铁磁性极弱[21],所以可忽略 AAO 模板对 Ni 纳米线磁性性能的影响。图 6 为不同直径 Ni 纳米线的磁滞回线,表明所有纳米线都显示磁各项异性,这是 Ni 纳米线形状的各向异性所致。



a）20 nm b）50 nm

c）70 nm d）100 nm

图 6 不同直径 Ni 纳米线的磁滞回线

Fig. 6 Hysteresis loops of Ni nanowires with different diameters

由图 6 a)和图 6 b)可知,直径为 20 nm 和 70 nm 的纳米线在平行方向的矫顽力和剩磁比大于垂直方向,说明纳米线的易磁化方向为平行于纳米线方向,而直径为 100 nm 和 140 nm 的 Ni 纳米线(见图 6 c)和图 6 d))表现出相反的磁滞回线特点,易磁化方向为垂直于纳米线轴线方向。这一现象可由有效各向异性场(H_k)对易轴起主导作用来解释。$H_k>0$,表示易轴与纳米线平行;$H_k<0$,表示易轴与纳米线垂直。而有效各向异性场则由 3 个因素决定:一是形状各向异性场($2\pi M_s$),它将诱导易磁化方向平行于纳米线;二是静磁相互作用场,它将诱导垂直于纳米线的易轴;三是磁晶各向异性(H_{ma}),总有效各向异性场(H_k)由以下公式给出[22]:

$$H_k = 2\pi M_s - 6.3\pi M_s r^2 L/D^3 + H_{ma}。\tag{1}$$

式中:M_s 为饱和磁化强度;r 为纳米线半径;L 为长度;D 为线间距;$2\pi M_s$ 表示形状各向异性场;

$6.3\pi M_s r^2 L/D^3$ 表示总静磁场。通过电沉积制备的纳米材料通常是多晶或非晶结构，而且具有面心结构的金属 Ni 的磁晶各向异性非常小，所以式(1)中 H_{ma} 项可以忽略不计[23]。

由式(1)可知，当 $r^2=2D^3/(6.3L)$ 时，$H_k=0$。Ni 纳米线长度为 1 μm，当 $r=20$ nm 或 50 nm 时，$r^2<2D^3/(6.3L)$，$H_k>0$，易磁化方向与纳米线轴向平行；当 $r=70$ nm 或 100 nm 时，$r^2>2D^3/(6.3L)$，$H_k<0$，易磁化方向与纳米线轴向垂直，具体参数见表 2。

表 2　Ni 纳米线阵列测量参数与计算参数

Tab.2　Measurement and calculation parameters of Ni nanowire array

半径 r/nm	线间距 D/nm	r^2/nm^2	$(2D^3/(6.3L))$/nm^2	H_k
10	70	100	108	>0
25	130	625	697	>0
35	150	1 225	1 071	<0
50	180	2 500	1 851	<0

上述实验结果还可以用磁畴理论定性解释[24]。交流电沉积过程中，多晶 Ni 颗粒在 AAO 孔道中的排列受到孔径大小的限制。当晶粒尺寸接近 AAO 孔道的直径时，晶粒通常沿 Ni 纳米线的轴向平行排列，形成单畴结构，增强了直径为 20 nm 或 50 nm 纳米线的矫顽力。随着阳极氧化铝孔道直径的增大，Ni 晶粒的排列受到破坏，形成了多畴结构，降低了直径较大的 Ni 纳米线的矫顽力。因此，随着直径的增大，Ni 纳米线沿平行于轴线方向的矫顽力逐渐减小，而垂直于纳米线轴向方向的矫顽力逐渐增大，导致易磁化方向由平行于纳米线轴向转变为垂直于纳米线轴向。

3　结　语

1)采用二次阳极氧化法制备了一系列不同孔径的 AAO 模板，在不同孔径模板的辅助作用下，采用交流电沉积技术制备了直径对应模板孔径的 Ni 纳米线，阐述了交流电沉积条件下纳米线的生长机制——纳米线的生长是在交流电正半周期 Ni^{2+} 还原和负半周期 Ni 原子溶解 2 方面共同作用的结果。

2)磁性测量结果表明，不同直径的 Ni 纳米线都具有形状各向异性，且随着纳米线直径的增大，Ni 纳米线的易磁化方向从平行于纳米线轴线逐渐向垂直于纳米线轴线的方向转化。理论分析认为，随着 Ni 纳米线直径的增大，其有效各向异性场由 $H_k>0$ 转变为 $H_k<0$，磁筹结构由单筹转变为多筹。二者共同作用的结果，使得 Ni 纳米线的易磁化方向发生了转变。

3)采用模板辅助电沉积技术制备的纳米线的尺寸仍然有限，也未能准确获得 Ni 纳米线发生磁性转化的尺寸。未来可通过改变模板制备中电解液、电压等条件，制备尺寸连续可调的模板，从而获得相应尺寸的 Ni 纳米线，进一步探讨其磁学性能。

参考文献/References：

[1] XU J C, WANG J, HONG B, et al. Growth and magnetic interaction of single crystalline Ni gradient-diameter magnetic nanowire arrays [J]. Journal of Materials Science, 2019, 54(17): 11538-11545.

[2] 张璐，张园园，王宏智，等. Ni 纳米线阵列的电化学组装及磁性能研究[J]. 电镀与精饰，2018，40(5)：1-4.
ZHANG Lu, ZHANG Yuanyuan, WANG Hongzhi, et al. Study on electrochemical assembly of the nanowire array and its magnetic properties[J]. Plating & Finishing, 2018, 40(5): 1-4.

[3] GUILIANI J, CADENA J, MONTON C. Template-assisted electrodeposition of Ni and Ni/Au nanowires on planar and curved substrates [J]. Nanotechnology, 2018, 29(7): 075301.

[4] ZHANG J, JIN Y X, WANG H B, et al. Growth and magnetic properties of single crystalline Ni nanowire arrays prepared by pulse DC electrodeposition[J]. Science China Physics, Mechanics and Astronomy, 2011, 54(7): 1244-1248.

[5] RAZEEB K M, RAHMAN I Z, RAHMAN M A. Growth of Ni-nanowires by electrodeposition technique[J]. Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials, 2003, 17: 1-8.

[6] WU X Y, LI S M, LIU J H, et al. Multiplex compounds of Ni, Cu, Co-based oxyphosphide nanowire arrays grown on Ni foam: A well-designed free-standing anode for high-capacity lithium storage[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 799: 406-414.

[7] WANG N N, ZHANG Y F, HU T, et al. Facile hydrothermal synthesis of ultrahigh-aspect-ratio V_2O_5 nanowires for high-performance

supercapacitors[J].Current Applied Physics,2015,15(4):493-498.

[8] 裴娟,韩亚楠.Zn/ZnO 纳米线电极的制备及其在柔性杂化太阳电池中的应用[J].河北科技大学学报,2014,35(6):543-547.
PEI Juan,HAN Yanan.Preparation of Zn/ZnO electrode and its application in flexible hybrid solar cells[J].Journal of Hebei University of Science and Technology,2014,35(6):543-547.

[9] VERBENO C H,KROHLING A C,PASCHOA A,et al.Cobalt nanowire arrays grown on vicinal sapphire templates by DC magnetron sputtering[J].Journal of Magnetism and Magnetic Materials,2020,507:166854.

[10] LIU J,HUANG S H,CHEN L P,et al.Tin catalyzed silicon nanowires prepared by magnetron sputtering[J].Materials Letters,2015,151:122-125.

[11] ISAKOV I,PANFILOVA M,SOURRIBES M J L,et al.Growth of ZnO and ZnMgO nanowires by Au-catalysed molecular-beam epitaxy[J].Physica Status Solidi,2013,10(10):1308-1313.

[12] YU M,LIU J H,LI S M.Fabrication and characterization of highly ordered $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ nanowire/tube arrays by sol-gel template method[J].Journal of University of Science and Technology Beijing,2007,14(5):469-472.

[13] ZHANG A Q,ZHOU J J,DAS P,et al.Revisiting metal electrodeposition in porous anodic alumina:Toward tailored preparation of metal nanotube arrays[J].Journal of the Electrochemical Society,2018,165(3):D129-D134.

[14] HURST S J,PAYNE E K,QIN L D,et al.Multisegmented one-dimensional nanorods prepared by hard-template synthetic methods[J].Angewandte Chemie International Edition,2006,45(17):2672-2692.

[15] MDJANI A M,LOSIC D,VOELCKER N H.Nanoporous anodic aluminium oxide:Advances in surface engineering and emerging applications[J].Progress in Materials Science,2013,58(5):636-704.

[16] YU Y L,LI J P,WANG J,et al.Orientation growth and magnetic properties of electrochemical deposited nickel nanowire arrays[J].Catalysts,2019,9(2):152.

[17] WANG Y W,WANG G Z,WANG S X,et al.Fabrication and magnetic properties of highly ordered $Co_{16}Ag_{84}$ alloy nanowire array[J].Applied Physics A,2002,74(4):577-580.

[18] ZARASKA L,KUROWSKA E,SULKA G D,et al.Template-assisted fabrication of tin and antimony based nanowire arrays[J].Applied Surface Science,2012,258(24):9718-9722.

[19] JAVED K,ZHANG X M,PARAJULI S,et al.Magnetization behavior of NiMnGa alloy nanowires prepared by DC electrodeposition[J].Journal of Magnetism and Magnetic Materials,2020,498:166232.

[20] ZHANG H M,ZHANG X L,ZHANG J J,et al.Template-based electrodeposition growth mechanism of metal nanotubes[J].Journal of the Electrochemical Society,2012,160(2):D41-D45.

[21] WU T S,SUN H Y,HOU X,et al.Significant room-temperature ferromagnetism in porous TiO_2 thin films[J].Microporous and Mesoporous Materials,2014,190:63-66.

[22] HAN G C,ZONG B Y,LUO P,et al.Angular dependence of the coercivity and remanence of ferromagnetic nanowire arrays[J].Journal of Applied Physics,2003,93(11):9202-9207.

[23] HAN X F,SHAMAILA S,SHARIF R,et al.Structural and magnetic properties of various ferromagnetic nanotubes[J].Advanced Materials,2009,21(45):4619-4624.

[24] ZHANG H M,JIA W Y,SUN H Y,et al.Growth mechanism and magnetic properties of Co nanowire arrays by AC electrodeposition[J].Journal of Magnetism and Magnetic Materials,2018,468:188-192.