

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C25D 11/04 (2006.01)
B82B 3/00 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200810045582. X

[43] 公开日 2008 年 12 月 10 日

[11] 公开号 CN 101319341A

[22] 申请日 2008.7.17

[21] 申请号 200810045582. X

[71] 申请人 四川大学

地址 610065 四川省成都市武侯区一环路南
一段 24 号

[72] 发明人 闫康平 鲁厚芳

权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图 1 页

[54] 发明名称

金属铝模板中组装纳米 - 微米阵列材料的电
镀方法

[57] 摘要

本发明涉及一种在金属铝模板中组装纳米 - 微米阵列材料的电镀方法, 其特点是: 将金属铝模板浸入电镀液中, 在一定条件下施镀。施镀前金属铝模板不需要使用溅射或蒸发法涂上一层导电金属薄膜。施镀过程中, 金属铝模板作为阴极, 待镀金属板或石墨碳或金属铂作为阳极, 电镀液的 pH 值在 4.0 - 12.0 之间, 金属离子源可为镍盐、铜盐、锌盐和贵金属盐等, 高分子单体为苯胺、吡咯、三甲基噻吩等, pH 调节剂可用盐酸、硫酸、氢氧化钠、氢氧化钾、氨水等, pH 缓冲剂可用硼酸、醋酸 - 醋酸钠、磷酸氢钾 - 磷酸二氢钾、氨 - 铵盐等体系, 施镀温度从室温 - 60℃, 电流密度为 10.0 - 2000.0A/m²。施镀完毕后, 金属铝模板用水洗涤, 洗去表面残留的电镀液, 然后用 4.0% - 15.0% 的

NaOH 溶液溶去金属铝模板。得到的金属或高聚物薄膜用水洗涤, 除去表面残留的碱液。然后干燥, 即得到具有不同长径比、不同管壁厚度的管状或柱状小尺寸阵列材料。用上述电镀方法制备金属纳米 - 微米阵列材料工艺简单、成本低, 由此方法制得的各种纳米 - 微米阵列材料可广泛用于光、电、磁、声、热、催化、纳米机械、纳米电子器件领域的研究及应用。

1. 一种金属铝模板中组装纳米-微米阵列材料的电镀方法，包括以下步骤：

- 1) 将金属铝模板进行预处理；
- 2) 对预处理后的铝模板置于电镀液中作为阴极，待镀金属或石墨碳或金属铂作为阳极，进行电镀；
- 3) 施镀完毕后，用氢氧化钠溶液溶去模板；
- 4) 得到的薄膜用水洗涤、烘干。

2. 按照权利要求 1 所述的金属铝模板中组装纳米-微米阵列材料的电镀方法，其特征在于：所使用的模板为金属铝模板。

3. 按照权利要求 1、2 所述的金属铝模板中组装纳米-微米阵列材料的电镀方法，其特征在于：金属铝模板在电镀过程中作为阴极，无需在模板上沉积导电层。

4. 按照权利要求 1、2 所述的金属铝模板中组装纳米-微米阵列材料的电镀方法，其特征在于：电镀过程中电流密度为 $10.0\text{--}2000.0\text{A/m}^2$ 。

5. 按照权利要求 1、2 所述的金属铝模板中组装纳米-微米阵列材料的电镀方法，其特征在于：电镀液的 pH 值在 4.0-12.0 之间。pH 调节剂可用盐酸、硫酸、氢氧化钠、氢氧化钾、氨水等，pH 缓冲剂可用硼酸、醋酸-醋酸钠、磷酸氢钾-磷酸二氢钾、氨-铵盐等体系。

6. 按照权利要求 1、2 所述的金属铝模板中组装纳米-微米阵列材料的电镀方法，在铝模板中制备的小尺寸阵列材料金属离子源可为镍盐、铜盐、锌盐和贵金属盐等，高分子单体为苯胺、吡咯、三甲基噻吩等。

7. 按照权利要求 1、2 所述的金属铝模板中组装纳米-微米阵列材料的电镀方法，其特征在于：电镀温度为室温-60℃。

8. 按照权利要求 1、2 所述的金属铝模板中组装纳米-微米阵列材料的电镀方法，其特征在于：金属铝模板在电镀前用稀酸或稀碱浸泡预处理。

9. 按照权利要求 1、2 所述的金属铝模板中组装纳米-微米阵列材料的电镀方法，其特征在于：制得的小尺寸阵列材料面积较大，长度、管壁厚可控。

金属铝模板中组装纳米-微米阵列材料的电镀方法

一、技术领域

本发明涉及一种在金属铝模板中组装纳米-微米阵列材料的电镀方法，属于纳米材料制备及电镀领域。

二、背景技术

目前由于纳米结构材料的各种奇异性质和功能，使得其有关制备、表征、应用成为研究热点。利用厚膜模板组装纳米阵列材料是一种重要方法，根据模板特性及组装材料性质的不同，适于在厚膜模板中沉积纳米阵列材料的方法有：电镀法、化学镀法、化学聚合法、溶胶-凝胶法、化学气相沉积法等。

具有规整纳米-微米孔洞结构的模板是制备小尺寸阵列结构的基础，现在常用的模板有：有序孔洞阵列氧化铝膜模板(AAO 模板)、含有孔洞无序分布的高分子膜模板、纳米孔洞玻璃、介孔沸石、多孔硅模板等。

电镀法是获得金属或合金的重要方法。用电镀方法在模板中制备小尺寸阵列材料是以模板作为阴极，被组装金属的盐溶液作为电解液。用这种方法已成功制备了 Cu、Pt、Au、Ag、Ni、聚吡咯、聚苯胺和聚三甲基噻吩等纳米丝和纳米管阵列。通过控制沉积量可调节金属丝、管的长度；控制电镀时间控制纳米管的壁厚。

由于通常使用的上述模板本身不导电，用电镀法在这些模板中沉积制备小尺寸阵列时，需要在电镀前通过溅射或蒸发等方法在模板的一面涂上一层导电金属薄膜（一般是金属金或银）。这样就使工艺变得复杂，并且由于贵金属的使用而使制备成本增加。另外，为制备金属纳米管，需在模板上用适当的物质（“分子锚”）修饰，使金属能很好地沉积在孔壁上。

中国专利 CN101104953A 公开了一种以阳极氧化铝为模板利用直流电沉积法制备二氧化钛纳米材料的方法，该方法在直流电沉积之前，即在阳极氧化铝模板溅射一层金，然后以 AAO/Au 作为阴极进行电镀。

中国专利 CN1807701 公开了一种用于组装纳米-微米阵列材料的模板制备方法，用这种方法制备的金属铝模板具有金属特性，能导电。如在这种模板中用电镀法制备金属或合金、导电高分子聚合物小尺寸阵列材料即可省去预先沉积导电层工序，并降低制备

成本。

金属模板具有金属特性，有韧性，能导电，具有足够的机械强度，在制备大面积的小尺寸阵列材料方面具有其它模板不可比拟的优势。在金属模板中用电镀法制备金属或合金、导电高分子聚合物小尺寸阵列材料即可省去预先沉积导电层工序，并降低制备成本。

三、发明内容

本发明的目的是针对现有技术的不足，而提供一种可用于组装纳米-微米尺度阵列材料的新的电化学制备方法，金属模板的应用可克服其他模板所具有的弊端，使在厚膜模板中用电镀法制备小尺寸阵列材料工艺更简单、成本更低。

本发明的目的是由以下技术措施实现。

1. 金属模板制备。将高纯铝箔预处理，放入含氯离子的酸性溶液中浸蚀，浸蚀结束后，对此铝模板作进一步的孔径调节处理，得到具有微-纳米尺度孔径的金属铝膜模板。
2. 金属模板预处理。将模板浸入稀 HCl 或稀 NaOH 溶液中 5-60s，取出用清水冲洗干净，最后浸入无水乙醇中，取出，完成预处理过程。
3. 电镀。将制得的金属铝隧道孔模板置于电镀液中作为阴极，待镀金属或石墨碳或金属铂作为阳极，电镀温度为室温-60℃，电镀液的 pH 值在 4.0-12.0 之间，电流密度为 10.0-2000.0A/m²。
4. 去除模板。施镀完毕后，将金属铝隧道孔模板取出，用水清洗干净。然后用 4.0%-15.0%的 NaOH 溶液溶去铝隧道孔模板。得到的薄膜用水洗涤，除去表面残留的碱液。然后干燥，即得到具有不同长径比、不同管壁厚度的管状或柱状小尺寸阵列材料。

本发明具有以下优点：

1. 利用的模板具有韧性，可以制备大面积的纳米-微米尺度阵列材料；
2. 制备工艺简单，无需预先沉积导电层工序；
3. 制备成本较低，无需贵金属沉积于模板上作导体。

四、具体实施方式

下面通过实施例对本发明进行具体描述，有必要在此指出的是本实施例只用于对本发明进行进一步说明，不能理解为对本发明保护范围的限制，该领域的技术熟练人员可以根据上述本发明的内容作出一些非本质的改进和调整。

实施例 1：将模板浸入 1%的 HCl 中，取出用清水冲洗干净，最后浸入无水乙醇中，取出，完成预处理过程。将预处理后的铝隧道孔模板置于镍电镀液中作阴极，镍板作阳极。电镀液为 350g/L 的 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 30g/L 的 H_3BO_3 混合溶液，用 NaOH 溶液调节使混合溶液的 pH 值为 4.3。电流密度为 $500.0\text{A}/\text{m}^2$ ，通电时间为 1h。施镀完毕后，将金属铝隧道孔模板取出，用水清洗干净。然后用 5.0%的 NaOH 溶液溶去铝隧道孔模板。得到的薄膜用水洗涤，除去表面残留的碱液，然后干燥。

其他电镀镍实施例操作步骤如实施例 1 所述，实施例 2—实施例 4 的工艺条件如表 1。

表 1 实施例条件

条件	预处理 时间 s	$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 浓度 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	H_3BO_3 浓度 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	pH	电镀时间 时间 min	电流密度 $\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$	电镀温度 $^{\circ}\text{C}$
实施例 1	20	350	30	4.3	60	500	25
实施例 2	5	250	35	4.5	40	250	30
实施例 3	30	300	40	4.2	90	700	40
实施例 4	10	350	40	5.0	60	450	35
实施例 5	40	300	30	5.2	120	800	25

表 2 为实施例 6、实施例 7 的工艺条件。实施例 6、实施例 7 为电镀铜。

条件	预处理 时间 s	焦磷酸铜 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	焦磷酸钾 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	柠檬酸铵 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	pH	电镀时间 时间 min	电流密度 $\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$	电镀温度 $^{\circ}\text{C}$
实施例 6	20	65	300	15	8.5	60	100	18
实施例 7	10	70	280	10	8.3	50	200	25

在实施例中得到的小尺寸阵列镍材料，采用 XRD 表征其结构，用扫描电镜可观察到其形貌。

图 1 为实施例 1 的 XRD 图，表明所得材料为面心立方镍，其晶粒尺寸为 25.9nm。

图 2a、b 分别为实施例 1 的扫描电子显微镜照片，照片显示了本发明制备的纳米-微米尺度镍阵列。

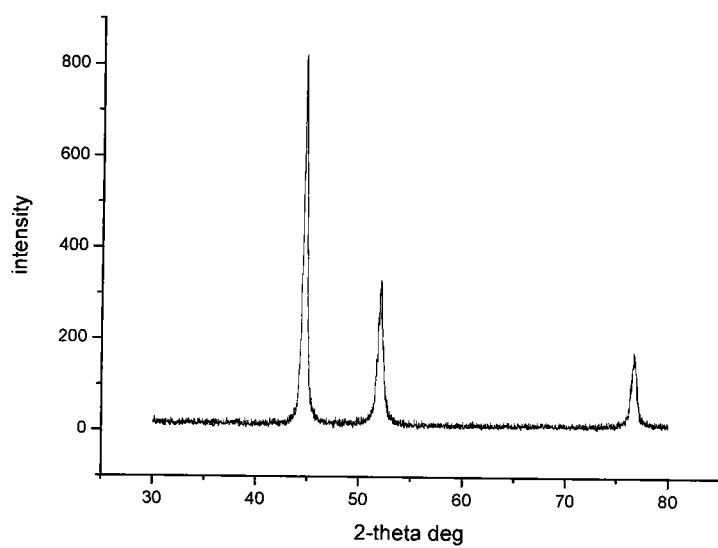
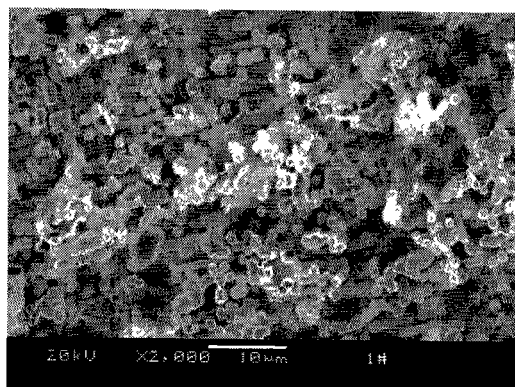
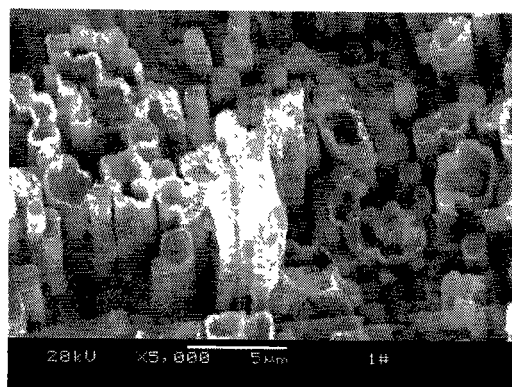


图 1



A 俯视图



B 侧面图

图 2