

气氛对 MnCr_2O_4 尖晶石纳米线生长的影响

骆丽杰, 童张法, 莫丽珍, 梁钟媛, 陈拥军
(广西大学化学化工学院, 南宁 530004)

摘要 建立了一种在氮气和氢气的还原性混合气氛和 1100 °C 条件下加热商业不锈钢箔(304)制备 MnCr_2O_4 尖晶石纳米线的简单方法, 并研究了不同气氛对纳米线生长的影响. 研究发现, 混合气体中氢气含量的变化会影响纳米线的形貌和产率; 而氧化性气氛(如空气)下则得不到纳米线. 在还原性气氛下, Mn 和 Cr 原子可以和反应室内残留的痕量氧反应生成 MnCr_2O_4 尖晶石, 而 Fe 和 Ni 原子不能被氧化, 但是 Fe 和 Ni 可以起到催化纳米线生长的作用, 纳米线的生长机理属于自催化性的气-液-固(VLS)机制.

关键词 MnCr_2O_4 纳米线; 不锈钢箔; 气氛; 气-液-固生长机制

中图分类号 O614

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2009)04-0647-04

一维纳米材料因其独特的物理和化学性质以及在纳米器件、光电及传感器等方面潜在的应用前景而在近十多年来受到了越来越多的关注^[1,2]. 尖晶石(AB_2O_4)是一类阳离子占据氧离子立方密堆积中的四面体和八面体孔隙的立方结构, 因为其优异的电磁性能而具有广泛的应用价值^[3,4], 特别是作为电池材料的锂锰尖晶石氧化物引起了很多研究者的兴趣^[5~7]. MnCr_2O_4 尖晶石也具有优异的电磁性能^[8~10], 并在固体氧化物燃料电池(SOFC)中能增强连接件的导电性能^[11]. 纳米尖晶石型复合氧化物是一类很有前途的材料, 具有与常规氧化物不同的性质, 近年来因其在纳米器件、传感器、电子和催化材料等方面的重要应用而备受关注^[12], 如 ZnCr_2O_4 和 CoFe_2O_4 纳米颗粒作为磁性材料已得到了广泛的应用^[13~15], ZnFe_2O_4 纳米颗粒则被发现是一种优良的特别是针对于酒精的敏感材料^[16].

迄今, 关于尖晶石一维纳米结构的研究报道很少^[17~19], 而关于 MnCr_2O_4 尖晶石纳米线的报道则更为稀缺^[20]. 本文建立了一种简单经济地制备 MnCr_2O_4 尖晶石纳米线的方法, 即在氮气和氢气混合的还原性气氛下加热 304 商业不锈钢箔制备 MnCr_2O_4 尖晶石纳米线, 并详细地研究了不同气氛对 MnCr_2O_4 纳米线形貌和产率的影响及其生长机制.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

不锈钢箔(广东潮安住友不锈钢商社, 厚度 0.15 mm), 氮气和氢气均为 99.999% 的瓶装高纯气体. 采用 X 射线衍射(XRD, $\text{Co } K\alpha$, $\lambda = 0.178897$ nm)、场发射扫描电子显微镜(FE-SEM, Hitachi S4500, 3400)、高分辨透射电子显微镜(HRTEM, JEM-3000F)、X 射线能谱(EDX)和电子能量损失谱(EELS)对样品进行表征和分析.

1.2 实验过程

MnCr_2O_4 尖晶石纳米线的生长是在高温气氛管式电炉中进行. 将清洁过的 304 商业不锈钢箔片放入氧化铝瓷舟中, 然后将瓷舟置于电炉炉管的最高温度中心位置. 在加热前, 先通入 1000 mL/min 的高纯 N_2 气冲刷炉管 30 min, 以完全去除炉管内残留的空气. 然后, 将电炉在 200 mL/min 的氮气和体积分数 5% 氢气(95% N_2 + 5% H_2) 的混合气氛下以 15 °C/min 的升温速率加热至 1100 °C, 并恒温 90 min.

收稿日期: 2008-09-19.

基金项目: 广西大学引进人才项目(批准号: DD040042)、清华大学新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室开放基金和教育部科学技术研究重点项目(批准号: 208106)资助.

联系人简介: 陈拥军, 男, 博士, 教授, 主要从事纳米材料研究. E-mail: yongchen@gxu.edu.cn

最后, 将电炉在 100 mL/min 的氮气保护下自然冷却至室温. 取出不锈钢箔后, 发现不锈钢箔的两面都生长了一层绿色毛绒状物质. 分别在纯氮气及 10%, 15% 氢气-氮气混合气氛下进行了纳米线生长的对比实验. 此外, 还进行了氧化性气氛(即空气气氛)下纳米线生长实验.

2 结果与讨论

2.1 纳米线的表征

在 95% N₂ + 5% H₂ 混合气氛下获得的产物的 XRD 谱图见图 1. 在 $2\theta = 51.1^\circ$, 59.7° 和 89.3° 处的衍射峰是由纳米线膜下面的不锈钢箔基底(立方相 Cr_{0.19}Fe_{0.70}Ni_{0.11}, JCPDS 33-0397)产生的(用 SS 标识), 其它衍射峰全部与面心立方结构($a = 0.8437$ nm)的 MnCr₂O₄ 尖晶石相(JCPDS 75-1614)相对应.

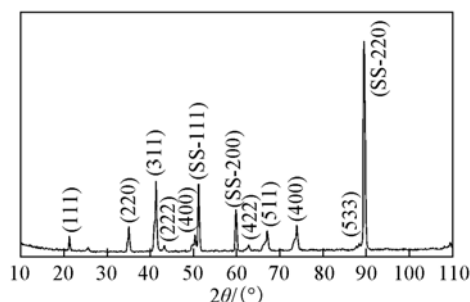


Fig. 1 XRD pattern of the nanowires grown on the stainless steel substrate

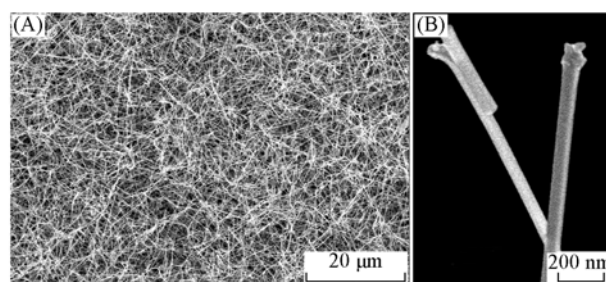


Fig. 2 SEM images of the nanowires (A) Low magnification; (B) high magnification.

图 2 为产物的 SEM 照片. 图 2(A) 显示生成了大量的纳米线, 产率很高. 放大图像[图 2(B)] 则更清晰地展示出纳米线为四方柱状结构, 直径均匀, 约为 50 nm, 纳米线的表面非常干净, 在顶端附有纳米颗粒, 具有气-液-固(Vapor-Liquid-Solid, VLS)生长机制的典型特征^[21,22].

图 3 为产物的高分辨透射电镜照片和电子衍射图(插图). 由图 3 可见, 纳米线的结晶性非常好, 0.487 nm 的晶面间距对应于 MnCr₂O₄ 的(111)晶面, 而插图中的电子衍射花样也证明纳米线具有非常高的结晶度, 纳米线沿着[002]方向生长. 图 4 为纳米线本体和其顶端颗粒的 X 射线能谱(EDX). 由图 4 可见, 纳米线本体主要是由 O, Cr 和 Mn 元素组成, 并含有少量的 Si 元素; 纳米线顶端颗粒主要由 Fe, S 和 Ni 元素组成, 并含有少量的 Cr 和 P 元素, 图 4(A) 和(B) 中的 Cu 峰都是由透射电镜铜微栅中的铜元素产生的.

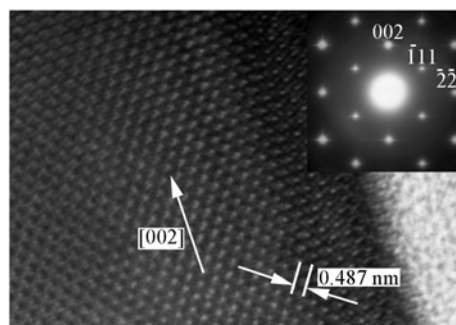


Fig. 3 High-resolution TEM image of one of the nanowires and the corresponding microbeam electron diffraction pattern(inset)

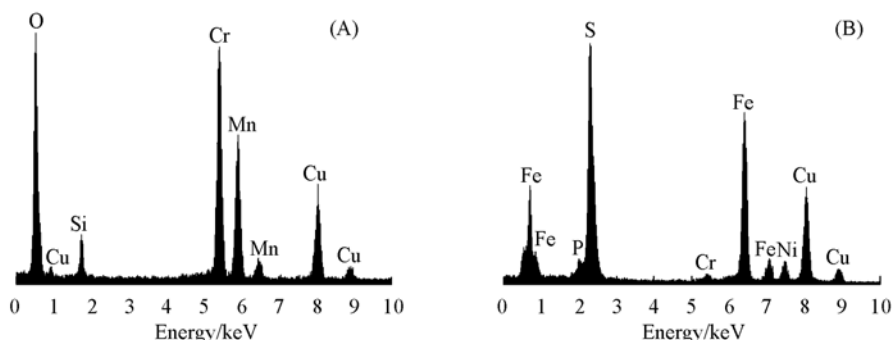


Fig. 4 EDX spectra of nanowires(A) and particles at the tip of the nanowires(B)

图 5 为纳米线的电子能量损失谱(EELS), 表明纳米线只由 O, Cr 和 Mn 3 种元素组成, 进一步的定量计算表明 Mn, Cr 和 O 原子比为 1:2:4, 从而证明纳米线的成分是 MnCr₂O₄.

图 6 为不锈钢箔在不同氢气含量的氮气-氢气混合气氛下以及在空气中加热后所得产物的 SEM 照

片. 在纯氮气的气氛下[图 6(A)], 不锈钢箔表面会生长出直径不均匀的纳米线, 纳米线的直径在几十至几百个纳米之间. 仔细观察还可以发现, 有的纳米线端部呈多边形锥状, 这被认为是气-固(Vapor-Solid, VS)生长机制的特征^[21,22]. 图 6(B)是在 $\text{N}_2 + 10\% \text{H}_2$ 混合气体中所得产物的 SEM 照片. 可以看出, 纳米线的产率虽然较高, 但不如 5% 氢气含量时所得纳米线产率高(图 2), 且直径也不很均匀. 当氢气含量进一步提高到 15% 后[图 6(C)], 纳米线的产率大幅降低. 另外, 如果在氧化性气氛即空气中加热不锈钢箔, 则不锈钢表面被氧化, 得到颗粒状氧化铁和含铁尖晶石的产物[图 6(D)].

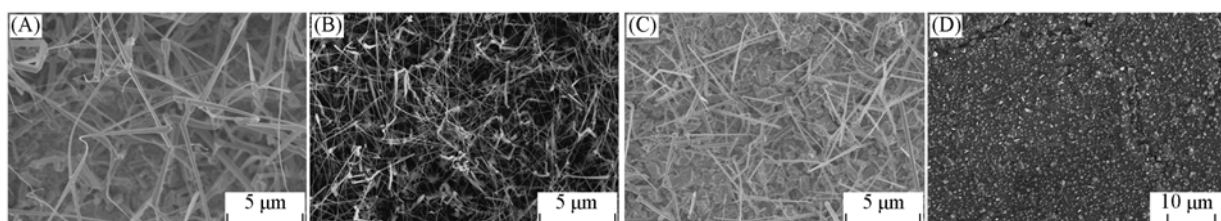


Fig. 6 SEM images of the products obtained by heating stainless steel foils in different atmosphere

(A) N_2 ; (B) $\text{N}_2 + 10\% \text{H}_2$; (C) $\text{N}_2 + 15\% \text{H}_2$; (D) Air.

2.2 讨 论

304 不锈钢箔的主要成分是 Fe, Cr 和 Ni, 并含有 Mn, Si, S 和 P 等微量元素. EDX 结果表明, 所得产物是 MnCr_2O_4 尖晶石纳米线. 原因可能是由于不锈钢中的 Mn 和 Cr 等元素较 Fe 和 Ni 元素更容易被氧化. 在还原性气氛(如氮-氢混合气氛)下, Fe 和 Ni 元素不能被氧化, 但 Mn 和 Cr 元素依然能被反应室内残留的痕量氧所氧化^[23,24]. 文献[24~26]也报道过在还原性气氛下加热不锈钢形成 MnCr_2O_4 尖晶石颗粒的现象. 纳米线的形成过程可以描述如下: 在高温下, 不锈钢箔中的 Mn 和 Cr 元素与反应室内残留的痕量氧反应形成 MnO 和 Cr_2O_3 , 而 Fe, S, P, Ni 和 Cr 等元素在不锈钢的表面形成低共熔合金液滴; MnO 和 Cr_2O_3 溶解在这些液滴中, 并不断扩散, 反应形成 MnCr_2O_4 尖晶石晶核, 一旦溶解达到过饱和, 就会在气-液界面析出 MnCr_2O_4 尖晶石晶体. 从周围气体环境中不断地吸收氧并形成 MnO 和 Cr_2O_3 , 从而连续地生长出 MnCr_2O_4 尖晶石晶体. 然而, 反应室内的流动性气氛以及很低的氧分压只会有一利于一维 MnCr_2O_4 尖晶石纳米晶体(即纳米线)生长. 因此, MnCr_2O_4 尖晶石纳米线生长过程属于 VLS 机制, 而纳米线端部的颗粒也证明了这一点. 由于不锈钢箔本身的一些组成元素, 特别是纳米线的组成元素之一 Cr 也参与了纳米线的催化生长, 因此, 这是一个自催化性的 VLS 机制.

由于氢气的还原性气氛导致 Mn 和 Cr 元素的选择性氧化, 从而生长 MnCr_2O_4 纳米线, 因此, 氢气在混合气氛中的含量对纳米线的产率和直径会产生影响. 过高的氢气含量(即过强的还原性气氛), 只会使得 Mn 和 Cr 元素的氧化也变得困难, 从而降低纳米线的产率, 如图 6(B)和(C)所示. 但如果没有了氢气, 即在纯氮气气氛下, 氧分压偏高, 则 Mn 和 Cr 元素氧化偏快, 甚至 Fe 元素也会被氧化, 于是合金液滴难以形成; 这时 MnCr_2O_4 晶体的生长速率很快, 缺少了合金液滴的催化作用, 从而以气-固(VS)机制生长. 在 VS 机制中, 通常周围环境中气态生长物料在已生长晶体的表面被吸收和沉积, 使得晶体进行横向生长, 因此得到直径较粗、产率较低的纳米线[图 6(A)]. 但如果是在更强的氧化性气氛(如空气)中进行实验[图 6(D)], 则因不锈钢的最主要元素 Fe 也会被大量氧化, 故在其表面几乎不可能形成 MnCr_2O_4 尖晶石纳米线, 得到的往往是氧化铁和含铁尖晶石的颗粒.

澳大利亚国立大学的 Chen Ying 博士和悉尼大学的 Liu Zongwen 博士及 Simon P. Ringer 教授提供了电镜分析, 并进行了有益的讨论, 特此致谢.

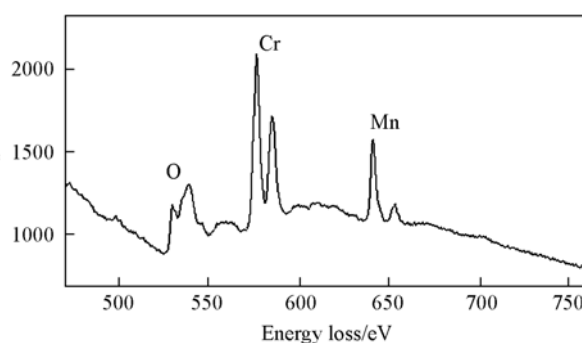


Fig. 5 EELS spectrum taken from an individual nanowire

参 考 文 献

- [1] Cui Y., Wei Q. Q., Park H. K., *et al.*. Science[J], 2001, **293**: 1289—1292
- [2] Favier F., Walter E. C., Zach M. P., *et al.*. Science[J], 2001, **293**: 2227—2231
- [3] Krupika S., Novak P.; Ed.: Wohlfarth E. P.. Ferromagnetic Materials[M], Amsterdam: North-Holland Publishing Company, 1982, **3**: 189—304
- [4] Lüders U., Bibes M., Bouzehouane K., *et al.*. J. Appl. Phys.[J], 2006, **99**: 08K301-1—3
- [5] LIU Xing-Quan(刘兴泉), CHEN Zhao-Yong(陈召勇), LI Shu-Hua(李淑华), *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2002, **23**(2): 179—181
- [6] TONG Qing-Song(童庆松), LIU Han-San(刘汉三), LIN Su-Ying(林素英), *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2005, **26**(1): 138—141
- [7] FENG Ji-Jun(冯季军), XU Rong-Qi(徐荣琪), TANG Zhi-Yuan(唐致远), *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2007, **28**(8): 1532—1536
- [8] Fava F. F., Baraille I., Lichanot A., *et al.*. J. Phys.: Condens. Matter.[J], 1997, **9**: 10715—10724
- [9] Bhowmik R. N., Ranganathan R., Nagarajan R.. Phys. Rev. B[J], 2006, **73**: 144413-1—9
- [10] Lu Z. G., Zhu J. H., Payzant E. A., *et al.*. J. Am. Ceram. Soc.[J], 2005, **88**: 1050—1053
- [11] Zhu W. Z., Deevi S. C.. Mater. Sci. Eng. A[J], 2003, **348**: 227—243
- [12] HAN Bing(韩冰), YANG Gui-Qin(杨桂琴), YAN Le-Mei(严乐美), *et al.*. Chem. Indust. Engin. (化学工艺与工程)[J], 2002, **19**(6): 448—452
- [13] Chen X. H., Zhang H. T., Wang C. H., *et al.*. Appl. Phys. Lett.[J], 2002, **81**: 4419—4423
- [14] Kahn M. L., Zhang Z. J.. Appl. Phys. Lett.[J], 1999, **78**: 3651—3653
- [15] QI Xing(祁欣), CHEN Xiu-Xia(陈秀霞), ZHOU Xiao-Duo(周小多), *et al.*. J. Magn. Mater. Devices(磁性材料及器件)[J], 2008, **39**(1): 18—27
- [16] Chu X. F., Liu X. Q., Meng G. Y.. Sens. Actuators B[J], 1999, **55**: 19—22
- [17] Wu X. C., Tao Y. R., Han Z. J., *et al.*. J. Mater. Chem.[J], 2003, **13**: 2649—2651
- [18] Na C. W., Han D. S., Park J. H., *et al.*. Chem. Commun.[J], 2006: 2251—2253
- [19] Zeng D. W., Xie C. S., Dong M., *et al.*. Appl. Phys. A; Mater. Sci. Process[J], 2004, **79**: 1865—1868
- [20] Chen Y. J., Liu Z. W., Ringer S. P., *et al.*. Crystal Growth & Design[J], 2007, **7**(11): 2279—2281
- [21] Evans C. C.. Whiskers[M], London: Mills and Boon Limited, 1972
- [22] Levitt A. P.. Whisker Technology[M], New York: John Wiley & Sons, Inc. 1970
- [23] Lochner H.. Developments in the Annealing of Sheet Steels[C], Warrendale, 1991: 426—429
- [24] Wilson P. R., Chen Z.. Scr. Mater.[J], 2005, **53**: 119—123
- [25] Saeki I., Saito T., Furuichi R., *et al.*. Corros. Sci.[J], 1998, **40**: 1295—1302
- [26] Olefjord I., Leijon W., Jelvestam U.. Appl. Surf. Sci.[J], 1980, **6**: 241—255

Effect of Atmosphere on the Growth of MnCr_2O_4 Spinel Nanowires

LUO Li-Jie, TONG Zhang-Fa, MO Li-Bin, LIANG Zhong-Yuan, CHEN Yong-Jun*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, China)

Abstract MnCr_2O_4 spinel single-crystalline nanowires were synthesized by heating commercial stainless steel foil under a reducing atmosphere. The hydrogen content in the atmosphere has important influence on the yield and morphology of the grown nanowires. It was found that the reducing atmosphere plays a key role in the nanowire growth. In the reducing atmosphere, the Mn and Cr elements in the stainless steel could be selectively oxidized because of their higher affinity for oxygen than the Fe and Ni elements. The Fe and Ni elements in the stainless steel, however, acted as the catalyst for the vapor-liquid-solid (VLS) growth of the MnCr_2O_4 nanowires.

Keywords MnCr_2O_4 nanowire; Stainless steel foil; Atmosphere; VLS growth mechanism

(Ed.: F, G)