

微波法合成一维结构 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 螺旋形纳米线

彭 银, 刘正银, 刘述华

(安徽师范大学化学与材料科学学院, 安徽省功能性分子固体重点实验室, 芜湖 241000)

摘要 通过微波辐照法一步合成了长 $1 \sim 3 \mu\text{m}$, 直径 $30 \sim 100 \text{ nm}$ 的螺旋形纳米线, 实验结果表明它是由更细的纳米线组装成束的. 通过改变反应物浓度可以调控螺旋纳米线的直径和长度, 不同的镉盐对产物的结构与形貌有较大的影响. 讨论了螺旋形纳米线可能的形成机理.

关键词 微波合成; 氢氧化镉; 螺旋形纳米线

中图分类号 O611.4

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2010)01-0007-04

$\text{Cd}(\text{OH})_2$ 是一类重要前驱物, 通过高温煅烧或与合适的元素及化合物反应, 可以转化为如 $\text{CdO}^{[1]}$, $\text{CdS}^{[2]}$ 和 $\text{CdSe}^{[3]}$ 等具有重要应用价值的功能材料. $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 还可作为电池的阴极填充材料, 有利于延长电池的使用寿命和保持较高的稳定性^[4,5]. 一维 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 纳米材料的制备方法仅限于溶液法^[6~11]. 如 Shinde 等^[6] 以硝酸镉和氨水为原料, 在不同底物上得到了超长纳米线; Ichinose 等^[7] 以硝酸镉和氢氧化钠为原料, 通过调节溶液的 pH 值, 得到纵横比长达 1000 的 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 纳米丝.

微波加热能够给晶核生长提供一个均匀受热的环境, 有利于对最终产物尺寸与形貌的控制. 微波加热技术的应用是一个快速发展起来的具有巨大潜力的研究领域^[12~16], 与普通加热相比, 微波加热可以在短时间内进行具有选择性和能效性的化学反应.

本文以硝酸镉和六次甲基四胺为原料, 经微波辐照 10 min, 得到宽 $30 \sim 100 \text{ nm}$, 长 $1 \sim 5 \mu\text{m}$ 的纳米线, 这些纳米线是由许多更细的纳米短棒组装成的类螺旋结构. 在一维材料的合成中, 很少有关于螺旋纳米线结构的报道.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

WG800SL23-K6 型美的微波炉(输出功率 800 W, 微波频率 2450 MHz); 日本 Rigaku D/max- γ_A 型 X 射线衍射仪, Cu $K\alpha$ 射线, $\lambda = 0.154178 \text{ nm}$, 工作电压 40 kV, 工作电流 30 mA, 扫描速度 $0.02^\circ/\text{s}$, 扫描范围 $10^\circ \sim 80^\circ$; 日本 Hitachi S-4800 型场发射扫描电子显微镜(SEM); 日本 JEOL JEM-2010 型电子显微镜(TEM), 操作电压 200 kV; 日本 JEOL JEM-2010 型电子显微镜, 操作电压 200 kV.

硝酸镉 [$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 分析纯, 国药集团化学有限公司]; 蒸馏水; 聚乙二醇(PEG, 分子量 10000, 德国 Aldrich 公司); 六次甲基四胺(Hexamethylenetetramine, HMT, 分子式 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_6$, 分析纯, 中国医药集团上海化学试剂公司).

1.2 实验过程

将 0.5 g 聚乙二醇(PEG-10000)加入 4 mL 蒸馏水中超声溶解后, 加入 4 mL $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ (0.8 mol/L) 溶液中, 混合后搅拌 5 min. 将 4 mL HMT(0.8 mol/L) 溶液加入到混合溶液中, 继续搅拌使溶液混合均匀. 然后将混合溶液转移到瓷坩埚内, 加盖, 将其置于家用微波炉中, 低温加热 8 min 后, 自然冷却至室温. 产物用一次水和无水乙醇多次洗涤后置于干燥箱内, 60°C 干燥 4 h.

收稿日期: 2009-08-13.

基金项目: 安徽省教育厅基金(批准号: 2006KJ006TD)资助.

联系人简介: 彭 银, 女, 博士, 副教授, 主要从事功能纳米材料的合成及性能研究. E-mail: kimipeng@mail.ahnu.edu.cn

2 结果与讨论

2.1 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 纳米线束表征

图 1(A) 为所合成产物的 XRD 衍射谱. 所有指标化的衍射峰归属于单斜晶系的 $\text{Cd}(\text{OH})_2$, 与标准卡片图谱(JCPDS No. 40-0760)一致. 未指标化的衍射峰可能来自于碱式硝酸镉(JCPDS No. 40-1491), 它可能是溶液中 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 与 NO_3^- 相互作用产生的. 在溶液中, NO_3^- 浓度较大, 这些阴离子有可能通过取代 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 中的 OH 而进入晶体中. 通过 NaOH 溶液进行离子交换反应或热处理, NO_3^- 很容易被除去^[17,18], 相似的氢氧化物形成在一些文献中已有报道^[18~20].

低倍 SEM[图 1(B)]显示, 产物形貌为 100% 的纳米线结构. 高倍 SEM[图 1(C)]显示, 每根纳米线直径约 100~30 nm, 长约 1~5 μm , 是由更细的纳米短棒按一定方式组装起来, 形成螺旋结构的纳米线束. 将纳米线束长时间超声处理(>1 h)后, 线束分散为单个的纳米棒[图 1(D)], 这些棒的长短粗细不均一. 对单根纳米棒进行选区电子衍射[如图 1(E)]的结果显示, 纳米棒为单晶结构.

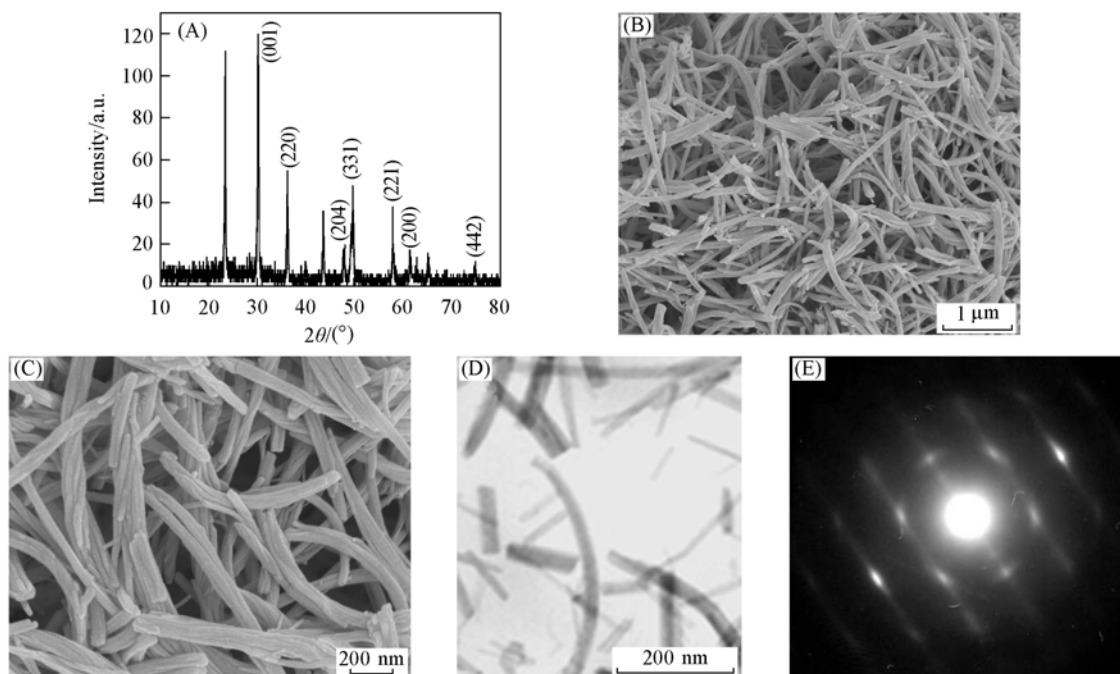


Fig. 1 XRD pattern(A), low(B) and high(C) magnifications SEM images, TEM image(D) and SAED pattern(E) of the product

2.2 影响因素

纳米线束的直径与长度可以通过反应物的浓度来调控. 随着反应物浓度降低, 纳米线束的直径不断下降, 同时线束的长度也明显变短(如图 2 所示).

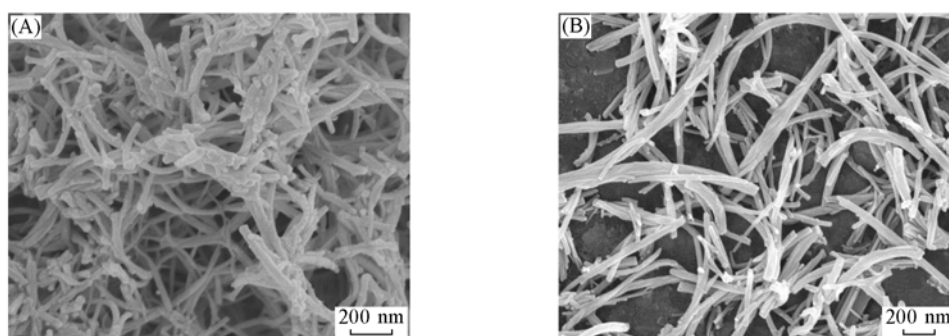


Fig. 2 SEM images of $\text{Cd}(\text{OH})_2$ nanowire bundles with different concentrations of reactants

(A) Concentration of $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$: 0.05 mol/L; (B) concentration of HMT: 0.2 mol/L.

改用不同的镉盐作为反应物, 所得产物物相及形貌有明显区别. 由图 3(A) 可见, 当以 CdSO₄ 为反应物时, 产物为棒状及不规则的块状. 由 XRD 衍射结果 [图 3(C)] 可见, 产物为单斜晶系的 Cd₂(OH)₂SO₄ (标准卡片号 25-01050). 而以 CdCl₂ 为反应物时, 产物为大尺寸的棒状及不规则的块状 [图 3(B)], XRD 衍射结果 [图 3(D)] 表明, 产物为六方晶系的 CdOHCl (标准卡片号 18-0259).

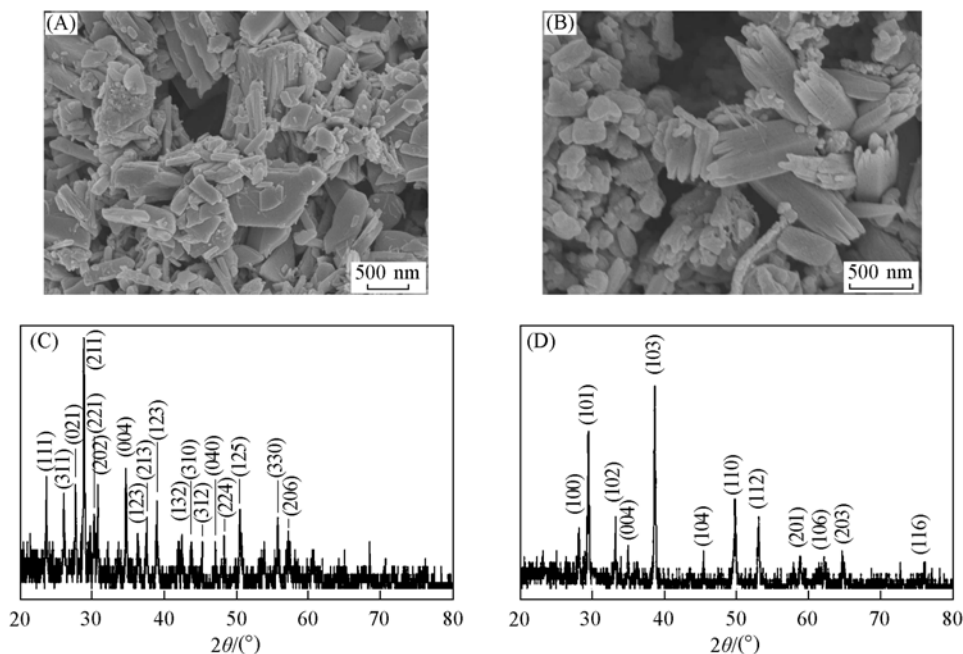
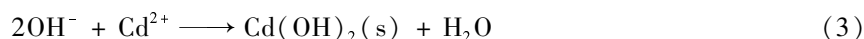
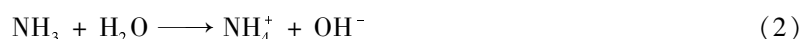
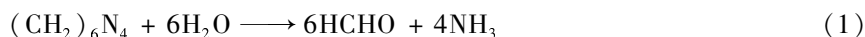


Fig. 3 SEM images(A, B) and XRD patterns(C, D) of the obtained products with different cadmium salts (A, C) CdSO₄; (B, D) CdCl₂.

2.3 Cd(OH)₂ 纳米线束形成机理

硝酸镉与六次甲基四胺在溶液中发生下列反应:



在反应初期, 当 Cd(OH)₂ 离子积超过溶度积时, 带有正电性和各项异性的 Cd(OH)₂ 晶核将在溶液中形成, 这些晶核组装在一起形成具有较高纵横比的纳米丝^[7-10]. 这些纳米丝表面电荷可能是正电性的, 导致这些纳米丝在结构热力学上不稳定. 因此它们是理想的构筑单元, 倾向于组装成有序纳米结构, 随后这些纳米丝生长为单个纳米线. 当离子积不断增大, 纳米粒子沿一定方向在这些纳米线上沉积、生长, 从而形成螺旋形纳米线束. 随着纳米线的增多, 纳米线束直径也不断增大.

反应体系中 PEG-10000 对最初纳米线的成核和生长以及螺旋形线束的形成都起到关键的结构导向作用. 不加 PEG 时只能得到单斜晶系的 Cd(OH)₂ 微米棒束和一些块状结构(图 4).

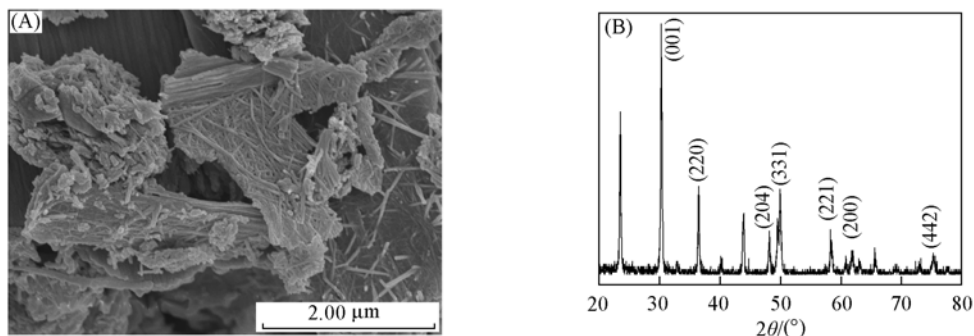


Fig. 4 SEM image(A) and XRD pattern(B) of the obtained products without PEG-10000

3 结 论

通过简单的微波法合成了结构新颖的螺旋形 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 纳米线, 这些纳米线的直径与长度可以通过改变反应物浓度来调控. 不同的镉盐对产物的物相结构及形貌具有较大的影响. 在 PEG-10000 结构导向作用下, $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 成核生长为纳米丝构筑单元, 并进一步生长和组装为结构有序的螺旋形纳米线.

参 考 文 献

- [1] PENG Yin, LIU Zheng-Yin, YE Feng, *et al.*. Chin. J. Chem. [J], 2009, **27**: 295—298
- [2] Li X. M., Chu H. B., Li Y. J.. Solid State Chem. [J], 2006, **179**(1): 96—102
- [3] Zhu J. J., Xu S., Wang H., *et al.*. Adv. Mater. [J], 2003, **15**(2): 156—159
- [4] Singh D. J.. Electrochem. Soc. [J], 1998, **145**(1): 116—119
- [5] Motupally S., Jain M., Srmivasan V., *et al.*. J. Electrochem. Soc. [J], 1998, **145**(1): 34—39
- [6] Shinde V. R., Shim H. S., Gujar T. P., *et al.*. Adv. Mater. [J], 2008, **20**: 1008—1012
- [7] Ichinose I., Kurashima K., Kunitake T.. J. Am. Chem. Soc. [J], 2004, **126**(23): 7162—7163
- [8] Ichinose I., Huang J. G., Luo Y. H.. Nano. Lett. [J], 2005, **5**(1): 97—100
- [9] Luo Y. H., Huang J., Jin J., *et al.*. Chem. Mater. [J], 2006, **18**: 1795—1802
- [10] Luo Y. H., Huang J. G., Ichinose I.. J. Am. Chem. Soc. [J], 2005, **127**(23): 8296—8297
- [11] Tang B., Zhuo L. H., Ge J. C.. Inorg. Chem. [J], 2005, **44**(8): 2568—2569
- [12] Yang C. H., Du J. J., Peng Q., *et al.*. J. Phys. Chem. B [J], 2009, **113**(15): 5052—5058
- [13] Shim D., Jung S. H., Kim E. H., *et al.*. Chem. Commun. [J], 2009, (9): 1052—1054
- [14] Zhang H., Zhong X., Xu J. J., *et al.*. Langmuir [J], 2008, **24**(23): 13748—13752
- [15] Washington A. L., Strouse G. F.. J. Am. Chem. Soc. [J], 2008, **130**(28): 8916—8922
- [16] Ziegler J., Merkulov A., Grabolle M., *et al.*. Langmuir [J], 2007, **23**(14): 7751—7759
- [17] Park S. H., Kim H. J.. J. Am. Chem. Soc. [J], 2004, **126**: 14368—14369
- [18] Duan G., Cai W., Luo Y., *et al.*. Adv. Funct. Mater. [J], 2007, **17**: 644—650
- [19] Zhang W., Yanagisawa K.. Chem. Mater. [J], 2007, **19**: 2329—2334
- [20] Li Y., Tan B., Wu Y.. J. Am. Chem. Soc. [J], 2006, **128**: 14258—14259

Facile Microwave Heating Approach to Spiral $\text{Cd}(\text{OH})_2$ Nanowires with 1D Nanostructure

PENG Yin*, LIU Zheng-Yin, LIU Shu-Hua

(College of Chemistry and Materials Science, Anhui Key Laboratory of Functional Molecular Solids,
Anhui Normal University, Wuhu 241000, China)

Abstract We demonstrate a new strategy for the growth of spiral $\text{Cd}(\text{OH})_2$ with 1D nanostructure, yielding an average length of 1—3 μm and width up to 30—100 nm, in one-step process *via* microwave heating approach. The individual spiral nanowire is made of several smaller nanorods that are aggregated into a bundle. The size of diameter and length of the spiral nanowires are readily tunable by modifying the concentrations of the reactants. Different cadmium salts have more influence on the structure and morphology of the obtained products. The formation mechanism of the spiral $\text{Cd}(\text{OH})_2$ nanowires was discussed. This method may offer an elegant route for the direct growth of metal hydroxide nanowires with potential implications for attachment to electrodes for novel functional devices.

Keywords Microwave heating approach; $\text{Cd}(\text{OH})_2$; Spiral nanowire

(Ed.: F, G)