

交流电沉积法制备 金属氧化物纳米材料及形貌控制

王翠英^{ab*}, 陈祖耀^c

(厦门大学 a. 化学系, b. 厦大宝龙电池研究所, 厦门 361005;

c. 中国科学技术大学结构研究开放实验室和化学系, 合肥 230026)

摘要: 以不同种类的金属丝为电极, 采用交流电沉积的方法在液相水溶液中制备了多种金属氧化物纳米材料, 并对其形貌进行了控制。由 XRD 和 TEM 分析结果表明, 在相同的 NaCl 电解质水溶液中, 不同的金属电极对应的不同金属氧化物纳米产物具有明显不同的形貌。

关键词: 交流电沉积; 金属氧化物; 纳米材料; 形貌控制

中图分类号: O648.2 文献标识码: A

1 前言

纳米材料由于其特殊的光、电、声、磁、热和化学性能而被称为“21 世纪最有前途的材料”, 并且不同形貌的纳米材料又因其独特的异向导电、磁性和非线性光学性能而在电子和光电子设备微型化方面有着极其重要的应用^[1,2]。其中金属氧化物纳米材料因其广泛的应用前景倍受青睐! 例如: 具有尖晶石结构的 Fe_3O_4 纳米晶磁性材料, 在磁流体、磁制冷和信息存储等方面具有极其重要的潜在应用价值^[3,4]。纳米氧化锌在磁、光、电敏感材料方面呈现常规材料所不具备的特殊性能, 使得高品质氧化锌的应用前景广阔。而合成高纯度的、粒径和形貌可控的纳米氧化锌粉体是制备高性能纳米材料的第一步^[5]。纳米 Al_2O_3 作为重要的陶瓷材料, 具有其非常的应用价值。迄今为止, 已经开拓了多种多样制备氧化物的方法, 如溅射热解法^[6]、强制水解法^[7-9]、溶胶-凝胶法^[10]、溶液-悬浮液蒸发法^[11]、溶液的气相分解法^[12]、传统的陶瓷合成法^[13,14]和湿化学合成法^[15]、微乳液技术^[16,17]以及新近发展起来的水热制备技术^[18,19]。

本文报道了采用交流电沉积的新型方法制备多种金属氧化物纳米材料, 并对其形貌进行控制。与以前制备金属氧化物纳米材料的方法相比, 此方法具有许多优点, 例如操作简单, 反应前驱物价格低廉, 反应产率高, 对产物形貌容易控制等。

2 试验部分

本实验采用的实验装置如图 1 所示。50 Hz 的交流电源为实验电源, NaCl 水溶液为电解液, 用 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 调节 pH 值。两个金属丝作为电极, 两电极间距离大约 3 cm。一个电极的末端固定在电解液中, 另一个电极的末端与电解液周期性瞬间接触, 每个运动周期大约 5 s。两个电极间的电压采用调压变压器在 50 ~ 200 V 间进行调节。在电弧放电过程中, 电极因强烈

* 通讯联系人, Email: cyw@jingxian.xmu.edu.cn

收稿日期: 2000-11-04; 修回日期: 2001-04-12。

放电而熔化,同时在电解液中产生沉淀物。分离沉淀物,并多次用蒸馏水和乙醇洗涤,然后在真空烘箱中于 50℃ 烘干 5 h。

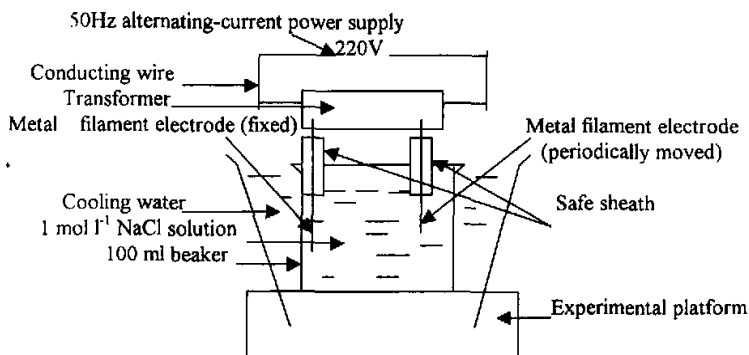


图1 采用交流电沉积的方法制备金属氧化物纳米粉的实验装置

Fig.1 The apparatus of the so-called EDACC method

样品的 XRD 花样由 Rigaku Dmax - γ A 型 X 射线衍射仪获取 ($\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 0.154178 \text{ nm}$), TEM 图像由 Hitachi H - 800 型透射电子显微镜得到。

3 结果与讨论

图2 为以不同金属丝为电极,电极两端的电压为 100 V 时采用交流电沉积法制备产物的 X 射线衍射谱。图 2a 为以金属铁丝为电极所制备产物的 X 射线衍射谱。很明显地看出图 2a 中的所有衍射峰完全与具有尖晶石结构的 Fe_3O_4 对应。指标化的计算结果得到的晶格常数为 $a = 0.8408 \text{ nm}$, 与文献报道的尖晶石结构的 Fe_3O_4 的晶格常数 $a = 0.8398 \text{ nm}$ 基本吻合^[19]。

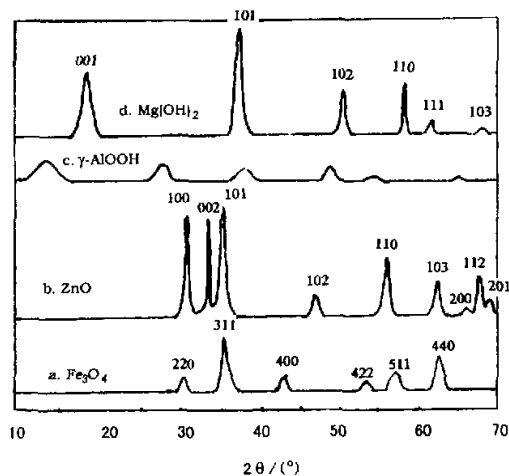
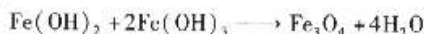


图2 采用交流电沉积法制备金属氧化物纳米粉的 X 射线衍射谱

Fig.2 The XRD of the obtained metal oxide nanomaterials by arc-electrodeposition

采用交流电沉积法制备 Fe_3O_4 纳米材料的可能机理为:在交流放电过程中产生的大量热,使两金属铁丝电极熔解,并首先形成金属铁的纳米粒子。金属铁纳米粒子因其极大的反应活性,而迅速氧化成 Fe^{2+} 。在 $\text{pH} = 7$ 的水溶液中, Fe^{2+} 水解形成 $\text{Fe}(\text{OH})_2$, 并继续氧化成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 。由于两电极附近的高温作用,使 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 与新生成的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 以中和反应形式生成更加稳定的 Fe_3O_4 相:



采用不同的金属丝(或片)为电极,可以得到不同金属的氧化物或氢氧化物纳米材料。图 2 b、c、d 为在相同的条件下,分别采用锌丝、铝丝和镁丝为电极得到的产物的 X 射线衍射谱。由图分析可得产物分别为 ZnO 、 $\gamma\text{-AlOOH}$ 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 。不同的金属对应产物可能是氧化物或可能是氢氧化物,这是因为不同金属纳米团簇氧化成的金属离子在水溶液中水解生成的氢氧化物的稳定程度不同,有的最后产物转变为氧化物,有的依然为氢氧化物。

在研究中发现不同产物具有明显不同的形貌。图 3 a、b、c 和 d 分别为对应图 2 a、b、c 和 d 的产物的透射电镜形貌照片。由图可见,图 3a 中大部分 Fe_3O_4 的形貌为球形,其中夹杂少量的棒状,图 3b 中 ZnO 粒子形貌皆为椭球形,图 3c 中 $\gamma\text{-AlOOH}$ 粒子的形貌皆为纤维状,图 3d 中 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 粒子的形貌为中空管状。很显然,在其他条件相同的情况下,不同的金属氧化物或氢氧化物纳米粒子形貌差别很大,这可能是在相同的条件下,不同晶体结构的产物具有不同的生长特性造成的,例如管状 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的生成很可能与具有六方的层状结构密切相关。

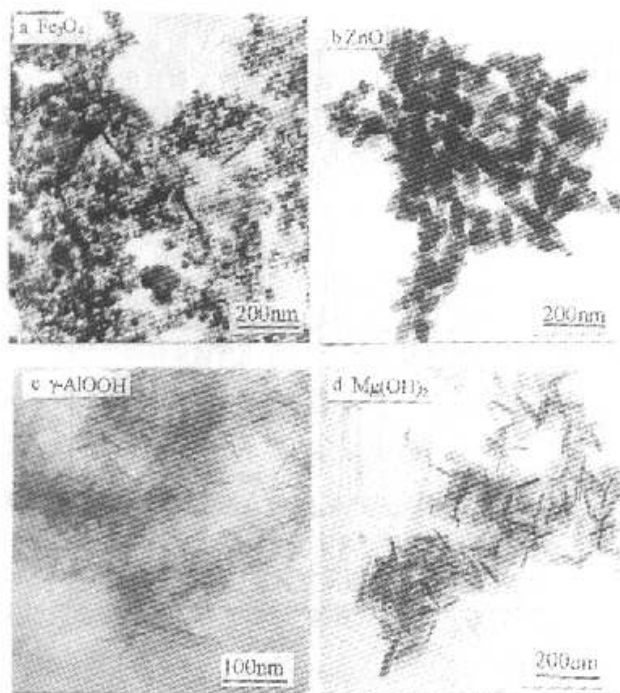


图3 采用交流电沉积的方法制备金属氧化物纳米粉的透射电镜照片

Fig. 3 The TEM of the obtained metal oxide nanomaterials by arc-electrodeposition

我们在试验过程中还研究了在 50 ~ 200V 的不同电压和 pH 值条件下产物的物相和形貌,结果表明相同电极在不同条件下产物的物相相同。 Fe_3O_4 产物中球形纳米粒子的尺寸大小以及棒状产物的比例和电极两端的电压 pH 值有密切的关系。关于 Fe_3O_4 产物中两种形貌的共存以及控制产物形貌的关键因素还需要进一步探讨。众所周知,磁性纳米晶的磁性能与粒子的大小和形貌有非常重要的关系。通过控制条件来制备不同粒径和形貌的具有尖晶石结构的 Fe_3O_4 磁性纳米材料具有重要的意义。

采用交流电沉积法制备的 ZnO 、 $\gamma\text{-AlOOH}$ 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的形貌几乎不受电压和 pH 值的影响,这可能是在本试验条件下 ZnO 、 $\gamma\text{-AlOOH}$ 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的生长特性受电压和 pH 值的影响较小。

4 结 论

由金属作为电极,采用最简单的交流电沉积的方法制得多种金属氧化物和金属氢氧化物。在相同的条件下,不同的金属电极对应的产物形貌绝然不同。 Fe_3O_4 的形貌多为球状,随电压和溶液组分的改变,有不同含量的棒状产物存在。而采用此方法得到的 ZnO 为椭球状, AlOOH 为纤维状, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 为管状,这可能是不同的物质具有不同的结构和不同的生长特性造成的。总之,采用此种方法可以得到与常规方法得到的球状形貌的纳米粒子不同的其他形貌的纳米粒子,尤其是对纳米棒和纳米管的研究很有必要。由于生成的六方层状结构的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 为管状,我们可以推测,采用此方法有可能得到的其他具有六方层结构的纳米材料,也可以在控制条件的情况下得到纳米管,这种思想的实现将有非常重要的意义。

参 考 文 献

- [1] Whitesides G M, Mathius J P. *Science*, 1991, **254**: 1312
- [2] Cao Lixin (曹立新), Wan Haibao (万海保), Yuan Xundao (袁迅道). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 1999, **2**: 191
- [3] Kiyama M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1974, **47**: 646
- [4] Chen Bin (程彬), Zhu Yurui (朱玉瑞), Chen Zuyao (陈祖耀). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2000, **2**: 215
- [5] Gupta T K. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1990, **73**: 1817
- [6] Gonzalez - Catteno T, Morales M P. *Mater. Lett.*, 1993, **18**: 151
- [7] Hamada S, Matijevic E. *J. Chem. Soc. Faraday. Transl.*, 1982, **78**: 2147
- [8] Hamada S, Niizuki S. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1986, **59**: 3443
- [9] Visalakshi G, Sakata G. *J. Colloid Interface Sci.*, 1994, **165**: 244
- [10] Lauf R J, Bond W D. *Ceram. Bull.*, 1984, **63**: 278
- [11] Sonder E, Quinky T C, Kinser L. *Amer. Ceram. Soc. Bull.*, 1984, **63**: 278
- [12] Iver - Tiffie E, Seitz K. *Amer. Soc. Bull.*, 1987, **66**: 1348
- [13] Chen Y C, Shen C Y, Chen H Z. *Jap. J. Appl. Phys.*, 1991, **30**: 84
- [14] Lee N Y, Kim M S, Chung I J. *J. Materials. Sci.*, 1991, **26**: 1126; *Jap. J. Appl. Phys.*, 1991, **30**: 1017
- [15] Dosch R G, Tuttle B A, Brooks R A. *J. Mater. Res.*, 1986, **1**: 90
- [16] Bandow S, Kimura K. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1987, **26**: 713

- [17] Chhabra V, Ayyub P. *Mater. Lett.*, 1996, **26**: 21
[18] Qian Y, Xie Y. *Mater. Res. Bull.*, 1994, **29**: 953
[19] Li Y, Liao H, Qian Y. *Mater. Res. Bull.*, 1998, **33**: 841

The Synthesis of Metal Oxide Nanomaterials by Arc – electrodeposition Method and the Morphology Controlling

Wang Cuiying^{ab*}, Chen Zuyao^c

(*Xiamen University, a Department of Chemistry, b Xiamen University
and Powerlong Battery Research Institute. Inc., Xiamen 361005;
c. Structure Research Laboratory and Department of Chemistry, USTC, Hefei 230026*)

Abstract A various of metal oxide nanomaterials were synthesized by arc – electrodeposition method in NaCl aqueous electrolyte, with different metal electrodes, under the voltage of 100V. The morphologies of the obtained nanomaterials were controlled successfully. The products were characterized by X – ray diffraction (XRD) and the XRD patterns were recorded with a Rigaku D/max – γ A rotating anode X – ray diffractometer in the 2θ range $10^\circ \sim 70^\circ$. The morphology and particle size of the products were investigated by transmission electron microscopy (TEM) and the TEM analyses were taken with a Hitachi H – 800 transmission electron microscope. From the results of XRD and TEM, it is obvious that different metal oxide products had different morphologies. The produced Fe_3O_4 is spherical mixed by a few of rod – like product, ZnO is elliptic, γ – AlOOH is acicular and $\text{Mg}(\text{OH})_2$ is acicular. It is apparent that the morphologies of the products obtained corresponding to different metal electrodes are greatly different from each other, under the same other experimental conditions. One can conclude from the TEM results that the products with different phase structures have different growth habits under the same experimental conditions, for example, the formation of tube – like $\text{Mg}(\text{OH})_2$ may be closely related to the hexahedral structure of $\text{Mg}(\text{OH})_2$. It is very necessary to further study the relationship between the morphology of the product and the experimental conditions, especially the conditions for the formation of nanotubes.

Key words Arc – electrodeposition, Metal oxide, Nanomaterial, Morphology control

* To whom correspondence should be addressed, Email: cyw@jingxian.xmu.edu.cn