

阳极氧化铝(AAO)模板法制备 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 和 CdO 纳米棒

张兰月^{1,2} 李兴华² 赵华涛¹ 朱俊杰² 白志平^{*,1}

(¹ 南京大学化学化工学院, 配位化学国家重点实验室,
南京大学-金川公司金属联合实验室, 南京 210093)

(² 南京大学化学化工学院, 生命分析化学教育部重点实验室, 南京 210093)

关键词: 离子电迁移; AAO 模板; 纳米棒; 氢氧化镉; 氧化镉

中图分类号: O614.24²

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2008)11-1919-04

Preparation of $\text{Cd}(\text{OH})_2$ and CdO Nanorods by AAO Template Method

ZHANG Lan-Yue^{1,2} LI Xing-Hua² ZHAO Hua-Tao¹ ZHU Jun-Jie² BAI Zhi-Ping^{*,1}

(¹ School of Chemistry and Chemical Engineering, State Key Laboratory of Coordination Chemistry,
Nanjing University - Jinchuan Group Co., Ltd. Joint Laboratory, Nanjing 210093)

(² School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Key Laboratory of Analytical
Chemistry for Life Science, Nanjing 210093)

Abstract: $\text{Cd}(\text{OH})_2$ nanorods were prepared with $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ solution and NaOH solutions in a U-shaped cell separated by anodic~aluminum oxide(AAO) template by means of negative and positive ions electromigration. The obtained products were characterized by X-ray powder diffraction(XRD), thermal analysis, scanning electron microscopy(SEM) and transmission electron microscopy(TEM). The morphology of the products was affected by lasting time of the electrodeposition and the concentration of CdCl_2 solution. The optimal experimental condition was: potential of 2 V, the electroposition time of 60 min, the concentration of CdCl_2 solution of $20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ and the NaOH solution concentration of $40 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$. The nanorods were 150~260 nm in diameter and up to about $3.5 \mu\text{m}$ in length. After the calcination of cadmium hydroxide nanorods at 350°C in air, the cadmium oxide nanorods were obtained.

Key words: ion electromigration; AAO template; nanorod; $\text{Cd}(\text{OH})_2$; CdO

一维纳米材料如纳米管、纳米棒和纳米线等由于其独特的性质及其潜在的应用前景而引起了人们广泛的关注^[1,2]。近几十年来,合成和表征一维纳米材料取得了很大的进步,迄今为止,已有许多合成纳米材料的方法^[3,4],但是这些方法往往需要多个步骤,操作复杂,条件苛刻。目前已经发展了多种液相合成 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 纳米线的方法,直径可控,成本低^[5],可无核

成长^[6,7],但是,不能在室温下制备且耗时,所得产物直径大小不太均一。因此,寻找一种反应条件温和、简单省时、一步就能完成一维纳米材料制备的方法尤为重要。自从 Martin^[8]开创模板法以来,模板法就成为制备纳米管,纳米线,特别是有序阵列纳米结构的有效方法。具有高度有序阵列的多孔氧化铝(anodic aluminum oxide, AAO)模板,由于其独特的性

收稿日期:2008-07-11。收修改稿日期:2008-09-16。

国家自然科学基金(No.20635020)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: baizp@nju.edu.cn; Tel&Fax: 025-83595619

第一作者: 张兰月, 女, 27 岁, 硕士研究生; 研究方向: 电化学, 功能材料。

质并且可以控制参数变量,因此可以被用于有效地合成纳米有序结构^[9]。本工作采用多孔氧化铝模板,在制备过程中结合电化学沉积^[10]、无电沉积^[11]两种技术,制得了相应的有序纳米阵列结构。而前者在模板的两侧施加一定的电位,加快阴阳离子相向电迁移,实现了实验的省时^[12]。

$\text{Cd}(\text{OH})_2$ 作为电极添加物能很好地增加镍/镉电池的放电容量,并能减少电极本身的自放电^[13]。 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 是制备 CdO 的前驱物^[14],而 CdO 作为良好的半导体材料有着很广泛的应用前景,比如作为光电二极管和太阳能电池^[15-18]。本工作利用简单快捷有效的模板法制备出一维 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 纳米棒,同时利用 XRD、TGA-DTA、TEM 和 SEM 等方法表征了其结构和形貌。 CdCl_2 溶液浓度为 $20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, NaOH 溶液浓度为 $40 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,所得的 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 产物为直径 $150 \sim 260 \text{ nm}$, 长度 $3.5 \mu\text{m}$ 左右的纳米棒。该 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 纳米棒在空气氛围下 350°C 焙烧后形成立方结构的 CdO 纳米棒。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

$\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (分析纯), NaOH (分析纯)。多孔氧化铝模板(AAO)(WhatMan 公司)。IM6ex 型电化学仪(ZAHNER 公司), XRD-6000 型 X 射线衍射仪(岛津公司, Cu 靶, 管流 30 mA , 管压 40 kV , 镍滤波片滤波波长为 0.15418 nm), 扫描速率为 $6.00^\circ \cdot \text{min}^{-1}$, 扫描范围: $10^\circ \sim 80^\circ$ 。S-4800 型扫描电子显微镜(日立公司, 加速电压为 20 kV), JEM-200CX 型透射电子显微镜(Jeol 公司, 加速电压为 200 kV), VECTOR 22 型红外光谱仪(Bruker 公司), SDT2960 型差热-热重联用热分析仪(TA 公司)

1.2 样品制备

将模板置入 U 形管的中间。将 $20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 CdCl_2 溶液缓慢滴加至 U 形管的正极一侧 4/5 处, 将 $40 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液滴入 U 形管的负极一侧 4/5 处, 两支 Pt 片电极分别置于 U 形管两侧, 利用 IM6ex 电化学仪在 U 型管两 Pt 电极间施加 2 V 的电位。加压时间为 1 h , 后小心将模板取出, 用超纯水洗涤, 用砂纸打磨模板表面, 得到第一步产物。该产物在空气气氛下 350°C 烧结 3 h 后得到第二步产物。

将打磨后的样品置于 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液中, 浸泡 15 min , 将大部分的氧化铝模板溶解去除, 用超纯水洗涤 3 次, 用于 SEM 表征。用 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的

NaOH 溶液将氧化铝模板完全溶解去除, 分离、超纯水洗涤 3 次后, 将产物分散于乙醇中, 用铜网捞起, 用于 TEM 表征。

2 结果与讨论

2.1 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 的 X-射线衍射分析

将打磨后的样品贴在载玻片上, 进行 X-射线衍射表征。图 1 是载有 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 产物的多孔氧化铝模板的 XRD 图, 由图可以看出, $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 为非晶产物。图中 23° 左右的宽峰为多孔氧化铝模板的衍射峰^[19]。

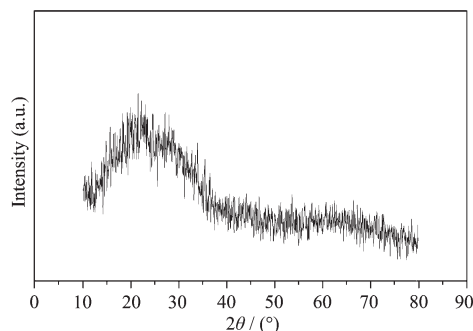


图 1 载有 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 的多孔氧化铝模板的 XRD 图

Fig.1 XRD pattern of $\text{Cd}(\text{OH})_2$ within AAO template

2.2 原料浓度对产物形貌的影响

以 SEM 和 TEM 为检测手段, 考察了原料浓度对产物形貌的影响。本实验中, 分别尝试了 CdCl_2 溶液的以下浓度: $1, 5, 10, 20, 30, 40, 50 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。结果显示只有在 CdCl_2 溶液浓度为 $20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, NaOH 溶液浓度为 $40 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时才得到由 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 纳米粒子组装成的纳米棒, 其余条件下只能得到一些粒子。图 2 为 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 纳米棒的 SEM 图, 图 3 为该样品的 TEM 图。

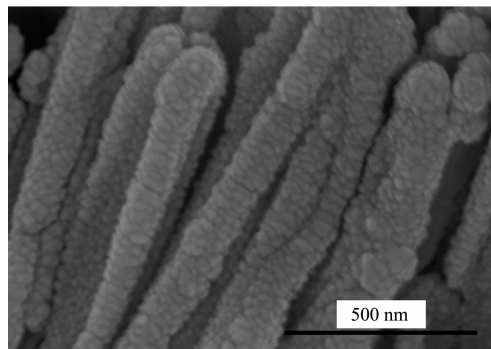


图 2 $20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 CdCl_2 溶液与 $40 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液在电位 2 V 电沉积 60 min 下 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 的 SEM 图

Fig.2 SEM image of $\text{Cd}(\text{OH})_2$ after electrodeposition for 60 min at 2 V in $20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ CdCl_2 and $40 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH

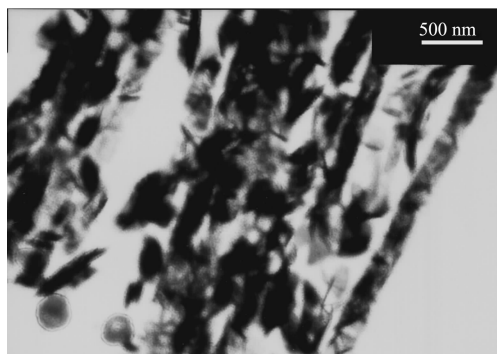


图 3 20 mmol·L⁻¹ 的 CdCl_2 溶液与 40 mmol·L⁻¹ 的 NaOH 溶液在电位 2 V 电沉积 60 min 下 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 的 TEM 图

Fig.3 TEM image of $\text{Cd}(\text{OH})_2$ after electrodeposition for 60 min at 2 V in 20 mmol·L⁻¹ CdCl_2 and 40 mmol·L⁻¹ NaOH

由于 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 的溶度积为 5.01×10^{-11} , 所以当原料浓度太小时不容易形成沉积物, 而浓度过大时又将导致沉积过快而堵塞模板孔道, 使得沉积物在表面上形成, 不能很好地在孔道中生长。

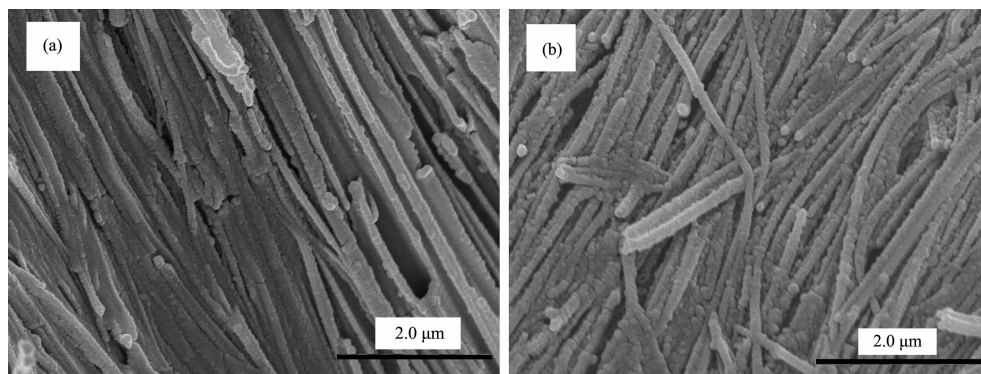


图 4 (a) 无电沉积 12 h 的 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 的 SEM 图, (b) 电沉积 1 h 的 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 的 SEM 图

Fig.4 (a) SEM image of $\text{Cd}(\text{OH})_2$ after electroless deposition for 12 h (b) SEM image of $\text{Cd}(\text{OH})_2$ after electrodeposition for 1 h

2.4 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 的热重分析

图 5 是 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 纳米棒的热重分析结果。在氮气气氛保护下, 加热温度从室温升温到 600 °C。氢氧化镉纳米棒在温度低于 100 °C 时就出现失水趋势, 到 172 °C 时失水 2.3%, 这主要为氢氧化镉纳米棒表面吸附的乙醇和水的脱附。172~250 °C 呈现快速失重状态, 基本上对应于文献所报道的 245 °C 的吸热峰^[20], 此温度区间失重约为 14.5%, 这说明氢氧化镉纳米棒在 172 °C 之前具有较高的热稳定性, 而在升温至 250 °C 后, 氢氧化镉纳米棒呈现缓慢的脱水趋势, 样品总的失重约为 21.9%, 这与文献报道的 18%^[21]相近, 但均高于 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 的理论含水量(12.3wt%)。由吸热峰 DTA 可以看出 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 产物没有明显的吸热

2.3 加电沉积和无电沉积对比

无电沉积是在 U 型管的两端分别加入一定浓度的 CdCl_2 溶液和 NaOH 溶液。静置 12 h, Cd^{2+} 和 OH^- 通过 AAO 模板的孔道相向迁移, 然后形成 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 产物附着在孔道中。加电沉积是在 U 型管两端分别滴加一定浓度的 CdCl_2 溶液和 NaOH 溶液, 然后在 U 型管的两侧分别加一支形状大小相同的 Pt 片电极, 在两极间加 2 V 的电位, 电沉积时间为 1 h。 Cd^{2+} 和 OH^- 在 2 V 电压作用下通过 AAO 模板的孔道相向迁移, 然后形成 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 产物附着在孔道中, 由于在电位的作用下, 阴阳离子迁移的速度加快, 从而节省了时间。

图 4(a) 是无电沉积 12 h 的 SEM 图, 图 4(b) 是电沉积 1 h 的 SEM 图。实验表明电沉积 1 h 所得的 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 纳米棒在结构上比无电沉积 12 h 的 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 纳米棒更加致密整齐。因此, 电位在阴阳离子迁移的过程中起到了加速迁移的作用, 节省了实验的时间。

峰, 进一步表明所得的 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 产物为非晶态。

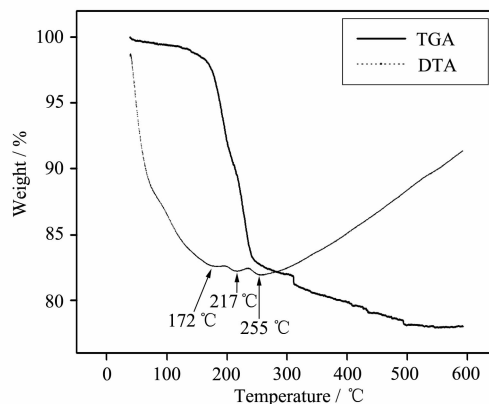


图 5 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 纳米棒的 TGA-DTA 图

Fig. TGA-DTA of $\text{Cd}(\text{OH})_2$ nanorods

2.5 CdO 的 X-射线衍射分析

图 6 的 XRD 分析结果显示,在空气气氛中 350 °C 下恒温焙烧处理 3 h 后,氢氧化镉可以转化为氧化镉。通过与 CdO 的标准 PDF 卡片 (PDF No 75-0591) 对照,图中 2θ 值为 33.2°、38.5°、55.6°、66.2°、69.4° 左右的较强的峰,分别对应于立方相 CdO 的 (111)、(200)、(220)、(311)、和 (222) 晶面。而图中 23° 左右的宽峰是多孔氧化铝模板的非晶态 Al_2O_3 衍射峰^[9]。

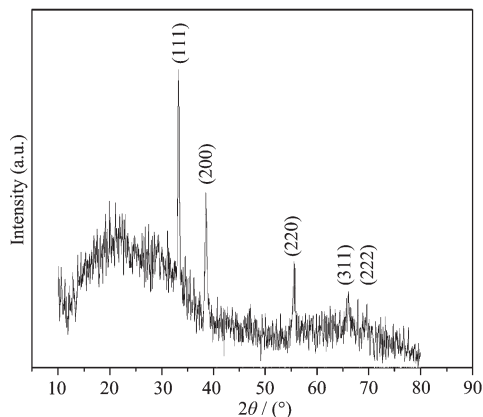


图 6 载有 CdO 的多孔氧化铝模板的 XRD 图

Fig.6 XRD pattern of CdO within AAO template

2.6 CdO 的扫描、透射电子显微

图 7 为在 $20\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 CdCl_2 溶液条件下制备的氢氧化镉纳米棒在 350 °C 下恒温脱水 3 h 后得到的氧化镉产物的 SEM 图。由图可以看出,在焙烧的过程中,CdO 断裂成很短的棒,由无定型的棒状 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 转化为晶型的棒状 CdO,棒的表面趋于光滑。

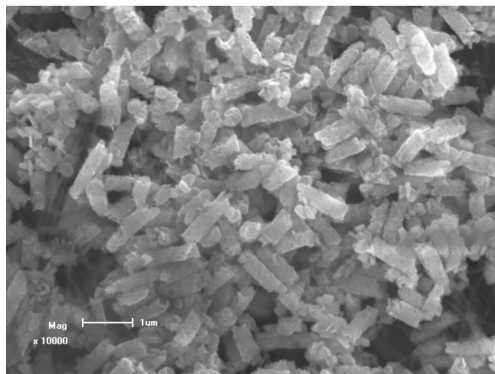


图 7 CdO 纳米棒的 SEM 图

Fig.7 SEM image of CdO nanorods

3 结 论

本文提出的制备 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 纳米棒的模板结合电沉积的方法,简单、便捷、省时。可以通过采用不同孔径的多孔氧化铝模板来控制纳米棒产物的直径大

小,且所得纳米棒直径均一。阴阳离子在一定电位作用下快速移动并在 AAO 模板的孔道内沉积形成纳米棒。研究发现,溶液浓度对产物的形貌有很大的影响。在 CdCl_2 溶液浓度为 $20\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$,NaOH 溶液浓度为 $40\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,制备的 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 纳米棒形态较好,其直径为 150~260 nm,长度在 3.5 μm 左右。该氢氧化镉纳米棒在空气氛围下 350 °C 焙烧后形成立方相的 CdO 纳米棒。

参考文献:

- [1] Saito S. *Science*, **1997**,**278**:77~78
- [2] Mceuem P L. *Nature*, **1998**,**393**:15~18
- [3] Remskar M. *Adv. Mater.*, **2004**,**16**:1497~1504
- [4] Rao C N R, Nath M. *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.*, **2003**,**1**: 1~24
- [5] Ye M F, Zhong H Z, Zheng W J, et al. *Langmuir*, **2007**,**23**: 9064~9068
- [6] Vaishali R S, Hee-Sang Shim, Tanaji P G, et al. *Adv. Mater.*, **2008**,**20**:1008~1012
- [7] Tang B, Zhuo L H, Ge J C, et al. *Inorg. Chem.*, **2005**,**44**: 2568~2569
- [8] Martin C R. *Science*, **1994**,**266**:1961
- [9] Yuan J H, He F Y, Xia X H, et al. *Chem. Mater.*, **2004**,**16**: 1841~1844
- [10] Tao F F, Guan M Y, Zheng X. *Adv. Mater.*, **2006**,**18**:2161~2164
- [11] Niu X. *Mater. Lett.*, **2007**,**61**:5098~5101
- [12] Chen W, Xia X H. *Chem. Phys. Chem.*, **2007**,**8**:1009~1012
- [13] Kalaigan G P, Umprakatheeswaran C, Muralidharan B, et al. *J. Power Sources*, **1996**,**58**:29~34
- [14] Tang B, Zhuo L H, Niu J Y, et al. *Inorg. Chem.*, **2005**,**44** (8):2568~2569
- [15] Ortega M, Santana G, Morales-Acevedo A. *Solid-State Electron.*, **2000**,**44**:1765~1769
- [16] Ferro R, Rodriguez I A. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2000**, **64**:363~370
- [17] Subramanyam T K, Uthanna S, Srinivasulu Naidu B. *Mater. Lett.*, **1998**,**35**:214~220
- [18] Liu X, Li C, Han S, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2003**,**82**:1950~1952
- [19] Sander M S, Gronsky R, Sands T, et al. *Chem. Mater.*, **2003**, **15**:335~339
- [20] Ristic M, Popovic S, Music S. *Mater. Lett.*, **2004**,**58**:2494~2499
- [21] Singh N. *Mater. Lett.*, **2006**,**60**:3492~3498