

文章编号: 1000-324X(2008)05-1054-05

# 千层饼状 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 微米结构的合成与表征

彭 银, 鲍 玲, 刘正银, 魏先文

(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:** 以羧基修饰的聚丙烯酰胺 (缩写为 PAM-COOH) 作为形貌控制剂, 采用水相法合成了千层饼状  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  微米结构. 产物结构与形貌用 X 射线衍射仪 (XRD), 扫描电子显微镜 (SEM)、透射电子显微镜 (TEM) 和选区电子衍射仪 (SAED) 进行了表征. 研究了不同实验条件 (PAM-COOH 的浓度、反应物浓度、反应温度和反应时间等) 对产物形貌与尺寸的影响. 讨论了 PAM-COOH 作用下  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  千层饼可能的形成机理. 结果表明,  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  千层饼尺寸约  $1\mu\text{m}$ , 每个千层饼由尺寸约为  $35\text{nm}$  的  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  单晶薄片组成. 反应物浓度、反应温度对  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  尺寸与形貌都有一定的影响, 但起关键作用的是 PAM-COOH. 在  $350^\circ\text{C}$  煅烧  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  3h, 得到立方结构千层饼状  $\text{CdO}$  微米材料.

**关 键 词:** 氢氧化镉; 合成; 表面活性剂

**中图分类号:** O611 **文献标识码:** A

## Synthesis and Characterization of Doughnuts Like $\text{Cd}(\text{OH})_2$ Microstructure

PENG Yin, BAO Ling, LIU Zheng-Yin, WEI Xian-Wen

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

**Abstract:** Doughnuts like  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  microstructures were synthesized by aqueous-phase method using carboxyl functionalized polyacrylamide (PAM-COOH) as crystal growth modifiers, which were characterized by X-ray powder diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), transmission electron microscope (TEM) and the selected area electron diffraction (SAED). The influence of experimental conditions such as concentration of surfactant and reactants, temperature and reaction time on the structure and morphology of as-products were carried out in detail. Furthermore, possible formation mechanism of  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  doughnuts in the presence of PAM-COOH was discussed. Results show that the obtained  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  doughnuts with size of  $1\mu\text{m}$  is composed of many single-crystal thin flakes with size of about  $35\text{nm}$ . The temperature and concentration of reactants have effect on the morphology and size of the obtained product, but PAM-COOH plays a key role in the formation of  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  doughnuts. Cubic phase  $\text{CdO}$  with doughnuts structure can be obtained by calcination of  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  doughnuts at  $350^\circ\text{C}$  for 3h.

**Key words:**  $\text{Cd}(\text{OH})_2$ ; synthesis; surfactant

## 1 引言

$\text{Cd}(\text{OH})_2$  是一类重要前驱物, 通过高温煅烧或与合适的元素或化合物反应, 可以转化为一些具有重要应用价值的功能材料, 如  $\text{CdO}$ <sup>[1-4]</sup>、 $\text{CdS}$ <sup>[5]</sup>、

$\text{CdSe}$ <sup>[6]</sup> 等.  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  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<sup>[7,8]</sup>. 最近研究表明,  $\text{Cd}^{2+}$  在合适的 pH 值范围可自发生成  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  纳米丝<sup>[9]</sup>, 这些纳米丝仅有  $1.9\text{nm}$  宽, 带有正电荷, 可有效捕获带负电荷

收稿日期: 2007-10-18, 收到修改稿日期: 2007-12-12

基金项目: 安徽师范大学校基金; 安徽省杰出青年基金 (04046065); 国家自然科学基金 (20671002)

作者简介: 彭 银 (1973-), 女, 博士, 副教授. E-mail: kimipeng@mail.ahnu.edu.cn

的 DNA. 由于正负电荷吸引, DNA 链平行吸附在  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  纳米丝上, 得到白色的沉淀. 通过过滤, 95% 的 DNA 可从稀溶液中 ( $<40\text{ng/mL}$ ) 分离出来. 将这些沉淀加入到 EDTA 溶液中后,  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  纳米丝迅速消失, DNA 等量释放. 这一特性给出了不需要加入有机溶剂, 就可以分离短链 DNA 碎片的有效方法<sup>[10]</sup>.

$\text{Cd}(\text{OH})_2$  纳米材料的制备方法较为单一, 主要为水相法. 如 Zhang 等<sup>[11]</sup> 报道以柠檬酸作为调节剂, 水热法合成  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  纳米片、纳米晶须; Tang 等<sup>[12]</sup> 用碱金属盐作为矿化剂, 水热法合成超长单晶  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  纳米线; Shi 等<sup>[1]</sup> 水热合成  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  六方纳米盘; Ichinose 等<sup>[9]</sup> 以硝酸镉和稀的氢氧化钠为原料, 通过调节溶液的 pH 值, 得到纵横比长达 1000 之多的  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  纳米丝<sup>[10,13]</sup>. 最近, Miao 等<sup>[14]</sup> 用超声法合成了结构新颖的  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  纳米环.

目前,  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  纳米材料的形貌仅限于纳米盘、纳米环、纳米线 (包括纳米丝、纳米晶须), 形貌上缺乏多样性. 由于形貌对产物的物理、化学性能有很大的影响, 所以合成形貌各异的  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  具有重要的现实意义. 本工作采用水相法合成千层饼状  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  微米结构, 研究了不同的实验条件, 如表面活性剂浓度、反应时间、反应温度等对产物的尺寸与形貌的影响, 讨论了千层饼状  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  可能的形成机理.

## 2 实验

### 2.1 试剂与仪器

硝酸镉 ( $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 分析纯, 上海亭新化工厂); 蒸馏水; 羧基修饰的聚丙烯酰胺 Poly(acrylamide, carboxyl modified, carboxyl content: 30mol%, 简称为 PAM-COOH,  $M_w=200000$ , 德国 Aldrich 公司); 六次甲基四胺 (Hexamethylenetetramine, 分子式  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_6$ , 简称为 HMT, 分析纯, 中国医药集团上海化学试剂公司).

### 2.2 千层饼状 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 微米材料的制备

称取 3.08g 水合硝酸镉 ( $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), 1.40g 六次甲基四胺, 0.1g 表面活性剂 PAM-COOH, 分别溶解在蒸馏水中. 将 PAM-COOH 加入到  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  溶液中, 在搅拌条件下再加入六次甲基四胺溶液, 然后加水配制成 100mL 的混合溶液. 继续搅拌 5min 后, 将混合溶液转移至 250mL 圆底烧瓶,  $100^\circ\text{C}$  加热回流 8h. 反应结束后, 自然冷却到室温. 将合成

产物用蒸馏水洗涤 3~4 次,  $60^\circ\text{C}$  干燥 5h.

### 2.3 产物表征

X 射线粉末衍射 (XRD): Rigaku (Japan) D/max- $\gamma_A$  X 射线衍射仪,  $\text{Cu K}\alpha$  射线, 波长  $\lambda=0.154178\text{nm}$ , 工作电压 40kV, 工作电流 30mA, 扫描速度  $0.02^\circ/\text{s}$ , 扫描范围  $10^\circ \sim 80^\circ$ . 扫描电镜 (SEM): Hitachi S-4800 型场发射扫描电子显微镜. 透射电镜 (TEM) 和选区电子衍射 (SAED): JEOL JEM-2010 型电子显微镜, 操作电压 200kV.

## 3 结果和讨论

### 3.1 千层饼状 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 结构与形貌表征

X 射线粉末衍射 (XRD) 图 1 表明, 合成产物为六方晶系的  $\text{Cd}(\text{OH})_2$ , 空间群为  $P\bar{3}m1(164)$ , 与标准卡片图谱一致 (JCPDS card No. 31-228).

扫描电子显微 (SEM) 分析表明, 产物  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  为千层饼状结构, 这些千层饼尺寸均匀, 大小约  $1\mu\text{m}$  (图 2), 每个千层饼由许多薄片卷曲而成, 片的厚度约 35nm. 透射电子显微镜图像 (TEM) 表明 (图 3), 大部分  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  千层饼中心是空的, 且每个千层饼的尺寸与 SEM 结果一致. 沿着千层饼的边缘做选区电子衍射 (SAED) (图 3 右上角图), 结果如图所示, 说明组成千层饼的  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  薄片为单晶结构, 并可标定为六方  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  结构, 这与 XRD 结果相符. 这种独特的形貌结构与 Ghoshal 等<sup>[15]</sup> 合成的  $\text{ZnO}$ , Ma 等<sup>[16]</sup> 合成的  $\text{NbBO}_3$  形貌有相似之处.

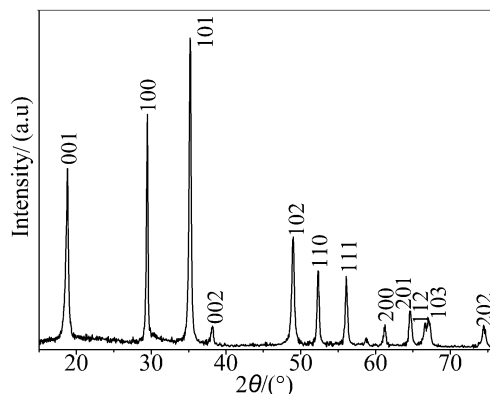


图 1 合成产物  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  的 XRD 图谱 ( $100^\circ\text{C}$ , 8h, PAM-COOH: 1g/L)

Fig. 1 XRD pattern of the  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  obtained at  $100^\circ\text{C}$  for 8h with PAM-COOH concentration of 1g/L

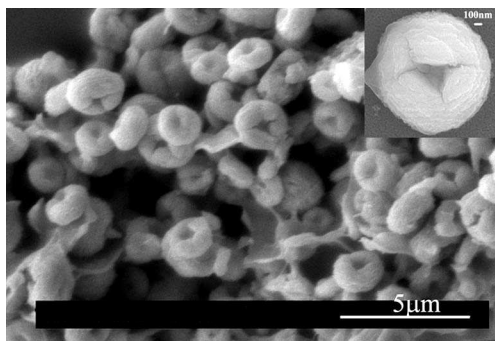


图2 产物  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  的 SEM 照片 ( $100^\circ\text{C}$ , 8h, PAM-COOH: 1g/L)

Fig. 2 SEM image of the  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  obtained at  $100^\circ\text{C}$  for 8h with PAM-COOH concentration of 1g/L

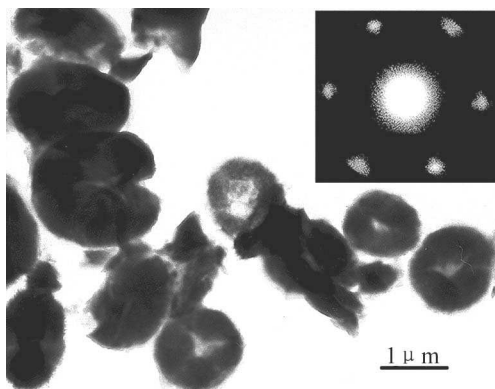


图3 产物  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  的 TEM 照片和 SAED 衍射花样

Fig. 3 TEM image of the obtained  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  and the SAED pattern

### 3.2 影响因素

#### 3.2.1 PAM-COOH 浓度

图4给出了PAM-COOH浓度不同时,产物 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 的扫描电镜图像.不加PAM-COOH时,产物 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 为大块状(未给出图).PAM-COOH的浓度为0.5g/L,产物为尺寸较大的千层饼状结构(图4(a)).组成千层饼的片较厚,同时千层饼中心生长为实心,但大部分千层饼已经碎裂为无规则的小块状. PAM-COOH浓度增大到3.0g/L,产物为较完美的千层饼结构(尺寸约 $1\mu\text{m}$ ),如图4(b)所示.而且与PAM-COOH浓度为1.0g/L相比,尺寸没有明显变化.以上结果表明, PAM-COOH浓度较低( $<1.0\text{g/L}$ )时,对产物的形貌已经起到了一定的控制作用,但由于浓度太低,对形貌的控制作用不是很强.随着温度升高, PAM-COOH对形貌的控制能力增强,在浓度为1.0~3.0g/L,形成尺寸均匀的,形貌完美的千层饼状结构.因此通过调节PAM-COOH的浓度,可以有效控制产物的尺寸与形貌.

#### 3.2.2 反应物浓度

图5给出了反应物浓度不同时产物的扫描电镜

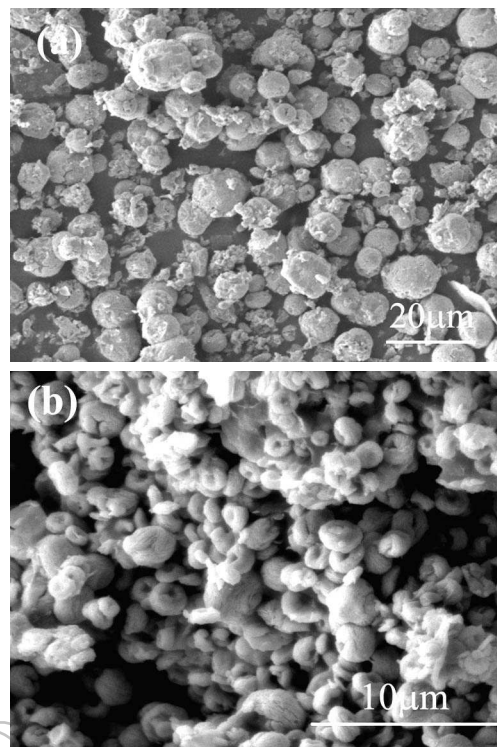


图4 不同PAM-COOH浓度得到的产物  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  的 SEM 照片

Fig. 4 SEM images of  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  samples obtained with different concentrations of PAM-COOH (a) 0.5g/L; (b) 3.0g/L; at  $100^\circ\text{C}$  for 8h

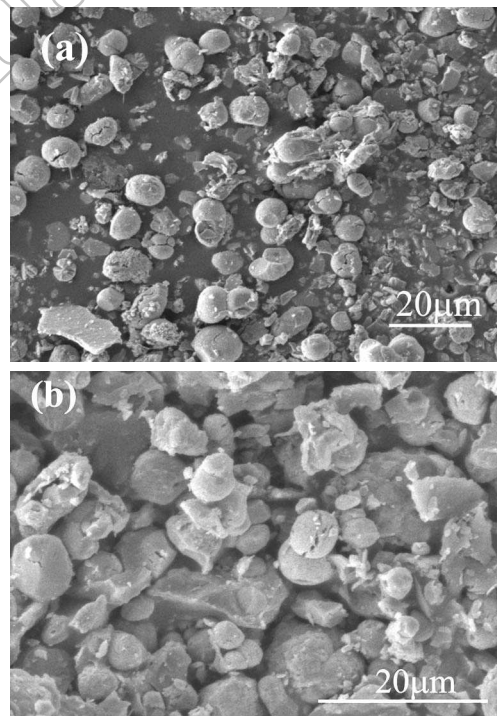


图5 不同反应物浓度得到的  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  的 SEM 照片

Fig. 5 SEM images of  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  samples obtained with different concentrations of reactants

(a) 0.2mol/L; (b) 0.05mol/L; at  $100^\circ\text{C}$  for 8h (PAM-COOH:1g/L)

图像. 反应物浓度增大到  $0.2\text{mol/L}$ ,  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  的形貌为尺寸较大的实心千层饼 (约  $8\sim 13\mu\text{m}$ ), 如图 5(a) 所示, 这些千层饼易碎裂为小碎块, 同时千层饼的产率也较低. 降低反应物浓度到  $0.05\text{mol/L}$ , 产物为无定形的大块状及少量千层饼, 且千层饼尺寸明显比图 5(a) 的大 (如图 5(b)). 以上结果表明, 反应物浓度过高或过低都不利于合成小尺寸的千层饼结构.

### 3.2.3 反应时间及反应温度

实验还发现, 反应时间、反应温度对产物的尺寸与形貌均有一定的影响. 图 6 给出了延长反应时间或降低反应温度得到的产物的扫描电镜图像. 从图 6(a) 看到, 延长反应时间到  $16\text{h}$ , 产物形貌仍为小尺寸的空心千层饼结构 (约  $1\mu\text{m}$ ), 且尺寸分布较为均匀. 与反应时间  $8\text{h}$  相比, 千层饼以及组成千层饼结构的薄片尺寸均未有明显变化. 降低反应温度到  $70^\circ\text{C}$ , 只能得到大块状结构, 如图 6(b) 所示. 以上结果显示, 低温条件下, PAM-COOH 对产物的尺寸与形貌没有控制作用, 而延长反应时间, PAM-COOH 对产物形貌仍有很强的控制能力, 这说明 PAM-COOH 是很强的形貌控制剂<sup>[17]</sup>.

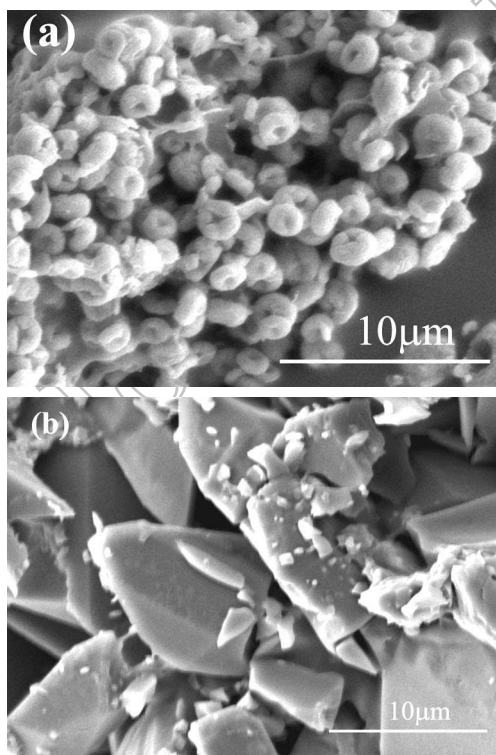


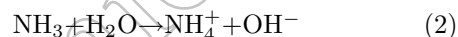
图 6  $100^\circ\text{C}$  反应  $16\text{h}$ (a) 和  $70^\circ\text{C}$  反应  $8\text{h}$ (b) 产物  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  的 SEM 照片 (PAM-COOH:  $1\text{g/L}$ )

Fig. 6 SEM images of  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  samples obtained at  $100^\circ\text{C}$  for  $16\text{h}$ (a); at  $70^\circ\text{C}$  for  $8\text{h}$ (b) (PAM-COOH:  $1\text{g/L}$ )

通过对 PAM-COOH 浓度、反应物浓度、反应温度和反应时间对产物结构与形貌影响的研究发现, PAM-COOH 是强形貌控制剂, 对  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  千层饼的形成起到关键作用. 通过调节 PAM-COOH 的浓度, 可以有效控制产物的形貌与尺寸. 然而, 要合成高产率的  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  千层饼, 最佳反应条件为: 反应物浓度为  $0.1\text{mol/L}$ , 反应温度为  $100^\circ\text{C}$ , 反应时间  $\geq 8\text{h}$ , PAM-COOH 浓度  $\geq 1.0\text{g/L}$ .

### 3.3 形成机理

硝酸镉与六次甲基四胺在溶液中存在下列反应:



只要  $\text{Cd}^{2+}$  离子浓度与  $\text{OH}^-$  离子浓度的乘积大于  $K_{\text{sp}}(\text{Cd}(\text{OH})_2)$ ,  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  晶种形成. 这些  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  晶种根据晶体对称性堆积在一起, 形成六方平面晶核. 在晶核生长过程中, 各晶面生长速度不同导致了晶体各相异性生长. Lee 等<sup>[18]</sup> 报道在液相反应条件下, 有四种参数: 动力学能垒、温度、时间和帽型分子影响晶体生长方式. 在本实验中, 帽型分子是最关键的影响参数. PAM-COOH 分子中含有大量的  $-\text{NH}_2$  与  $-\text{COOH}$ , 可以作为帽型材料, 通过共价键或其他键连接在  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  晶核表面, 从而降低  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  某些晶面的生长速度, 最终导致  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  纳米片形成. 同时, 在帽型分子 PAM-COOH 作用下, 这些纳米片经历了一个连接过程 (attachment process): 每个纳米片有两个面暴露在外, 所以表面能很高, 为了减少暴露面, 相邻两个纳米片倾向于通过共用一个角来降低其表面能. 另一方面,  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  晶体具有较好的晶格对称性和表面活性, 受表面自由能和晶格自由能<sup>[19]</sup> 驱使, 相邻平面之间也趋向于相互融合. 因此,  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  纳米片经历以上连接过程, 最终形成了千层饼状结构. 这种结构较为稳定, 长时间超声形貌也不会破坏.

帽型试剂浓度对千层饼一端的空穴深度和产物的尺寸有较大的影响. 随着 PAM-COOH 浓度增大, 产物颗粒尺寸明显减小, 组成千层饼结构片与片之间的作用力显著增强, 形成一个更为紧密的结构. 这一结果也导致相邻薄片之间的角度减小, 空穴深度增大, 由浓度为  $0.5\text{g/L}$  实心大尺寸演变到浓度为  $1.0\sim 3.0\text{g/L}$  时小尺寸空心千层饼状结构.

### 3.4 千层饼状 $\text{CdO}$ 合成

以  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  为前驱体, 在  $350^\circ\text{C}$  煅烧  $3\text{h}$ , 得到

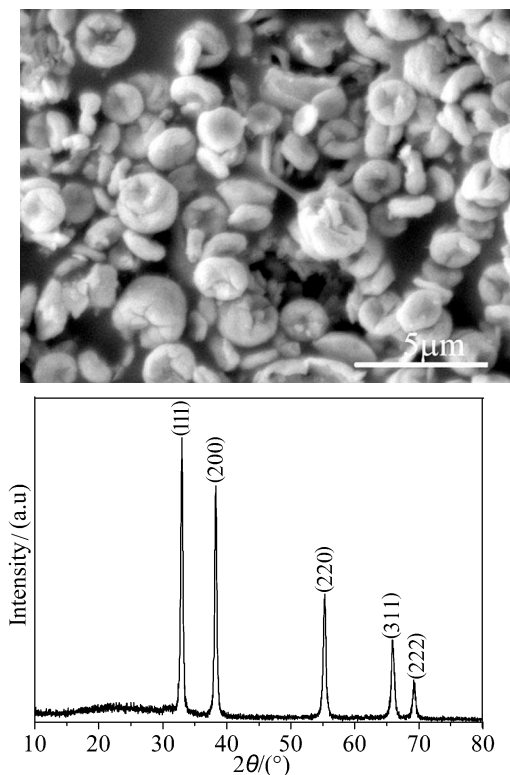


图 7 350℃ 煅烧 3h  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  得到的 CdO 的 SEM 照片和 XRD 图谱

Fig. 7 SEM image and XRD pattern of CdO through calcinating  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  at 350℃ for 3h

棕红色产物. 图 7 给出产物的 XRD 图谱和扫描电镜图像. 所有的衍射峰均可以指标化为立方相 CdO, 空间群为  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$  (JCPDS 65-2908). SEM 图像显示, 千层饼结构基本被保持下来, 但结构有明显收缩现象, 中心部分出现较大空穴. 这是因为  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  在脱水后, 结构由六方相转变为立方相, 组成千层饼结构的薄片体积缩小, 从而使整个结构出现收缩现象. 同时由于薄片体积缩小, 从而使相邻片与片之间的角度减小, 千层饼结构的中心出现了较大的空穴.

#### 4 结论

在 PAM-COOH 作用下, 通过水相法合成了千层饼状  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  微米结构. 每个  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  微米结构约  $1\mu\text{m}$ , 由尺寸约为 35nm 的单晶薄片组成. 研究了不同实验条件对产物结构与形貌的影响, 结果表明: 反应温度、反应时间、反应物浓度及表

面活性剂浓度对产物的形貌与尺寸都有一定的影响, 但 PAM-COOH 对产物的形貌起关键作用. 只有 PAM-CCOH 存在下, 才能获得结构新颖的千层饼状结构. 通过优化实验条件, 在 PAM-COOH 浓度  $\geq 1.0\text{g/L}$ , 反应物浓度为  $1.0\text{mol/L}$  下,  $100^\circ\text{C}$  加热回流 8h, 可以得到尺寸均匀细小的千层饼状  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  微米材料. 将这种结构在  $350^\circ\text{C}$  下高温煅烧 3h, 得到形貌相似的 CdO 微米结构.

#### 参考文献

- [1] Shi W D, Wang C, Wang H S, et al. *Crystal Growth & Design*, 2006, **6** (4): 915–918.
- [2] Varkey A J, Fort A F. *Thin Solid Films*, 1994, **239**(2): 211–215.
- [3] Alétru C, Greaves G N, Sankar G. *J. Phys. Chem. B*, 1999, **103** (20): 4147–4152.
- [4] Ristić M, Popović S, Musić S. *Mater. Lett.*, 2004, **58** (20): 2494–2499.
- [5] Li X M, Chu H B, Li Y. *J. Solid State Chem.*, 2006, **179** (1): 96–102.
- [6] Zhu J J, Xu S, Wang H, et al. *Adv. Mater.*, 2003, **15** (2): 156–159.
- [7] Singh D. *J. Electrochem. Soc.*, 1998, **145** (1): 116–119.
- [8] Motupally S, Jain M, Srinivasan V, et al. *J. Electrochem. Soc.*, 1998, **145** (1): 34–39.
- [9] Ichinose I, Kurashima K, Kunitake T. *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126** (23): 7162–7163.
- [10] Ichinose I, Huang J G, Luo Y H. *Nano. Lett.*, 2005, **5** (1): 97–100.
- [11] Zhang H, Ma X Y, Ji Y J, et al. *Mater. Lett.*, 2005, **59** (1): 56–58.
- [12] Tang B, Zhuo L H, Ge J C. *Inorg. Chem.*, 2005, **44** (8): 2568–2569.
- [13] Luo Y H, Huang J G, Ichinose I. *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127** (23): 8296–8297.
- [14] Miao J J, Fu R L, Zhu J M. *Chem. Commun.*, 2006, **29**: 3013–3015.
- [15] Ghoshal T, Kar S, Chaudhuri S. *Crystal Growth & Design*, 2007, **7** (1): 136–141.
- [16] Ma J, Wu Q S, Ding Y P, et al. *Crystal Growth & Design*, 2007, **7** (8): 1553–1560.
- [17] Peng Y, Xu A W, Antonietti M, et al. *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110** (7): 2988–2993.
- [18] Lee S M, Cho S N, Cheon J. *Adv. Mater.*, 2003, **15** (5): 441–444.
- [19] Pacholski C, Kornowski A, Weller H. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, **41** (7): 1188–1191.