

2008-05-28

Preparation of Zn-Ni Alloy Whisker by Electrochemical Method

Zhen-hai LIANG

Xi-hua XIA

Recommended Citation

Zhen-hai LIANG, Xi-hua XIA. Preparation of Zn-Ni Alloy Whisker by Electrochemical Method[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2008 , 14(2): 180-183.

DOI: 10.61558/2993-074X.1887

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol14/iss2/14>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

文章编号: 1006-3471(2008)02-0180-04

电 化 学 法 制 备 Zn-Ni 合 金 晶 须

梁镇海*, 夏玺华

(太原理工大学化学化工学院, 山西 太原 030024)

摘要: 应用电化学方法制备 Zn-Ni 合金晶须, 样品的成分、形貌用 XRD、SEM、EDS 等方法表征, 结果表明, 晶须的物相是 NiZn₂₁ 和 NiZn₂₂, 直径 250 nm, 长度 2~4 μm, 长径比 8~16. 同时用循环伏安法探讨了该过程的电化学行为, 为晶须的制备提供了一种新的方法.

关键词: NiZn₂₁; NiZn₂₂; 晶须; 电化学

中图分类号: TQ13; TQ15

文献标识码: A

以单晶形式生长的高原子有序度晶须, 以其耐高温、高强度、高弹性模量等优良性质而展现出广阔的应用前景, 目前已广泛用作许多功能复合材料的增强剂和阻燃剂等^[1].

现今的晶须产品主要由物理气相沉积 (PVD)、金属有机化学气相沉积 (MOCVD)、金属有机气相外延生长 (MOVPE)、微波辐射法和水热法等方法制备^[2-5], 但这些方法都需要在高温高压的环境下进行, 工艺复杂, 能量消耗较高. 为了克服上述方法的缺点, 国外已有采用电化学方法在常压常压下制备晶须的报道, 如德国 Marcus Rohnke^[6] 等在固体电解质上电沉积银晶须, 日本 Masatou Ishihara^[7] 等研究在液相电解质中晶须的生长. 本文报道应用电化学方法在电解质溶液中制备 Zn-Ni 合金晶须, 国内目前还未见开展此领域的研究工作.

2 实验部分

2.1 试剂和仪器

ZnSO₄ · 7H₂O (分析纯, 天津科密欧化学试剂公司)、NiSO₄ · 6H₂O (≥99.5%, 山西瑞士化工有限公司)、NaSO₄ · 10H₂O (分析纯, 天津华东试剂厂)、NaCl 溶液由二次蒸馏水配制.

JSM-6700F 型场发射扫描电镜 (日本), D/

max-2500 型 X 射线衍射仪 (日本) (Cu 靶, 步长 0.02°, 8°/min), Vmp3 Multi Potentiostat 型恒电位仪 (美国).

2.2 Zn-Ni 合金晶须制备

准确称取 14.377 g ZnSO₄ · 7H₂O、1.314 g NiSO₄ · 6H₂O、16.195 g NaSO₄ · 10H₂O 放在 50 mL 蒸馏水中搅拌溶解, 滴加适量盐酸调节 pH 值到 2, 再置于水浴中加热至 50°C 恒温保持. 以金电极作为阳极, 15% 盐酸溶液处理 20 min 后的铜片作为阴极, 在 30 mA/cm² 的电流密度下电解, 反应过程中不断用磁力搅拌器充分搅拌电解液. 随着电解反应的进行, 溶液逐渐由浅绿变为绿色, 并伴有混浊出现, 铜阴极上逐渐出现黑色、簇状沉积物. 经二次蒸馏水洗净, 自然风干后刮下, 即得产物 Zn-Ni 合金晶须.

3 结果和讨论

3.1 SEM 和 EDS 分析

图 1 是 Zn-Ni 合金式样分别放大 30000 倍 (a) 和 20000 倍 (b) 的 SEM 照片. 如图, 该产物是结晶良好截面近似呈正方形的柱状体, 直径约为 250 nm, 长 2~4 μm, 长径比为 8~16. 表明本法电解生成的 Zn-Ni 合金晶须, 符合晶须的定义.

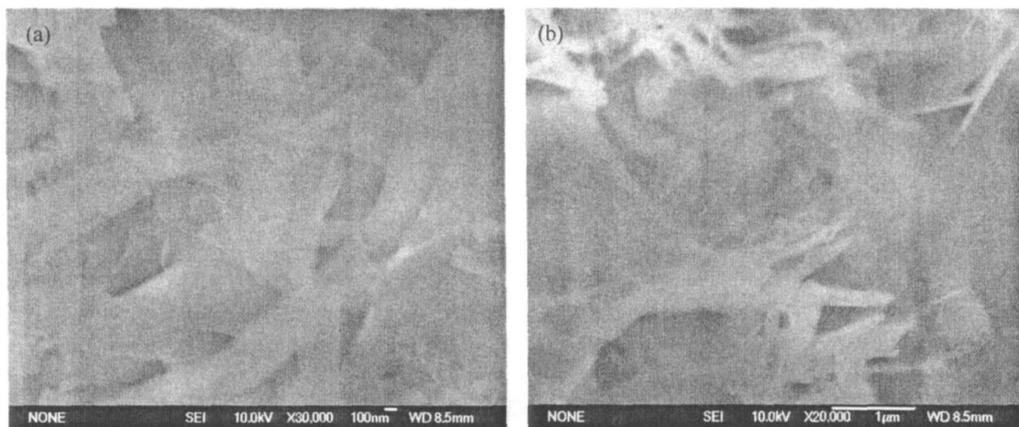


图 1 Zn-Ni 合金晶须的 SEM 照片

Fig 1 SEM images of the Zn-Ni alloy whisker a) ×30000 b) ×20000

图 2 是 Zn-Ni 合金晶须样品的 EDS 谱图,可以看出电解过程沉积在铜片(阴极)上的元素有 Zn、O、Ni、Cl 和 S 等.其中以 Zn、O 为主要元素,分别占 58.57% (by mass 下同)和 31.39%, Ni、Cl、S 的含量分别为 2.41%、1.87%和 5.76%.这里 Ni 含量较少,原因当与溶液中 Ni 离子浓度甚低有关,Cl 元素的存在则是由于调节 pH 值时加入盐酸所致.

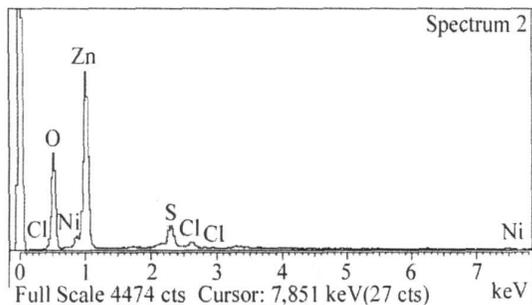


图 2 Zn-Ni 合金晶须的 EDS 能谱图

Fig 2 EDS diagram of the Zn-Ni alloy whisker

3.2 XRD 图谱分析

图 3 是 Zn-Ni 合金晶须样品的 XRD 图谱,图中显示在 $2\theta=32.640, 34.441, 36.560$ 处的 1、2、3 峰分别归属于 ZnO 100、002、101 晶面衍射峰,而 4、7、9 峰 ($2\theta=38.911^\circ; 254.272^\circ; 70.531^\circ$) 则为 Zn 的 100、102、110 晶面衍射峰,5、6、8 峰 ($2\theta=42.830^\circ; 49.819^\circ; 61.568^\circ$) 是 Ni₅Zn₂₁ 330、422、600 晶面的衍射峰,而峰 10 ($2\theta=78.240^\circ$) 乃是 Ni₃Zn₂₂ 426 晶面的衍射峰.

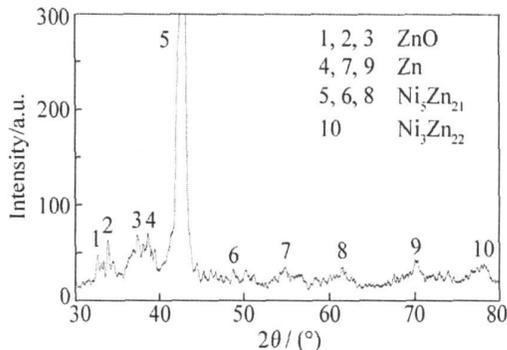


图 3 Zn-Ni 合金晶须样品的 XRD 图

Fig 3 XRD pattern of the Zn-Ni alloy whisker

由图可见, ZnO 的衍射峰 (1、2、3) 较弱,表明其生成时结晶度不高,而 Ni₅Zn₂₁ 的峰 (5) 高,说明该合金晶须的结晶度较好.但图 3 显示 5 峰的基部较宽,借助 MDI Jade5.0 分峰软件放大拟合分析发现(见图 4),该峰在 2θ 为 42.144° 和 42.339° 附近含有 ZnO 的衍射峰,在为 $41.799^\circ; 42.530^\circ$ 处含有 Ni₃Zn₂₂ 的衍射峰.此外,图 3 中还出现了 Zn 的衍射峰 (4、7、9),这是因为电沉积的初期以及当溶液中 ZnO 耗尽之后,Zn 在铜片表面沉积之故.

上述 Zn-Ni 合金晶须中有 ZnO 的存在与文献 [7] 的报道一致.据文献 [7] 报道,ZnO 的存在与否对 Zn-Ni 合金晶须的生长影响很大,且当 ZnO 不存在时晶须停止生长.结合晶须的生长机理^[1],本文初步判定,该 Zn-Ni 合金晶须的生长机理为“毒化诱导机理”^[1],即在反应过程中,由 $\epsilon\text{-Zn(OH)}_2$ 转化而来的 ZnO 作为毒化剂,它吸附在 Zn-Ni 晶体的若干晶面,降低了被吸附面的活性,而未被 ZnO

吸附的晶面得到持续生长,并最终生长成为晶须.但 ZnO 耗尽时, Zn, Ni 离子均匀沉积到晶体的各个晶面,使得原来的晶须生长面优势丧失,导致晶须停止生长.具体反应如下:

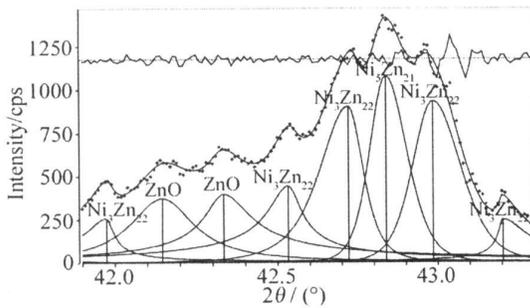
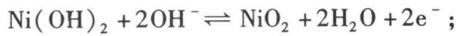
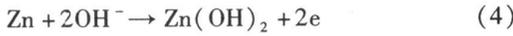
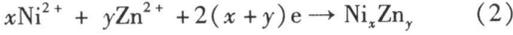
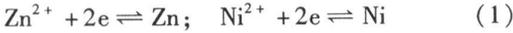


图 4 Zn-Ni 合金晶须样品的 XRD 图
Fig 4 XRD pattern of the Zn-Ni alloy whisker

3.3 循环伏安 (CV) 分析

图 5 是上述电解法制备的 Zn-Ni 合金晶须在硫酸溶液中的循环伏安曲线. 如图可见, 正向扫描在 -0.5 V 处显示一个强的氧化峰 a 对应于 Zn-Ni 合金在沉积物表面微孔底部的溶解 (式 1) 及 Zn, N 的钝化 (式 4)^[9-10]. 0.5V 左右又出现一个较弱

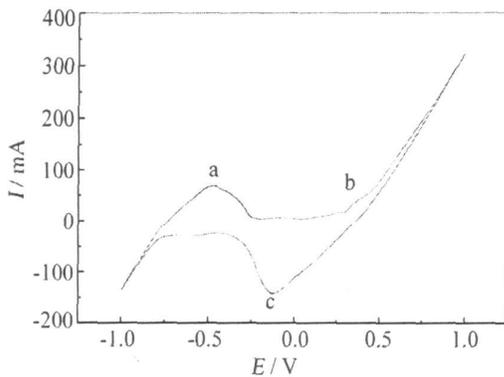


图 5 Zn-Ni 合金晶须在硫酸溶液中的循环伏安图
Fig 5 Cyclic voltammograms of the Zn-Ni alloy whisker in sulfuric acid solution scan rate: 50mV/s pH=2

的氧化峰 b 与其对应的反应是式 (5), 即 Zn(OH)₂ 脱掉一个 H₂O 分子形成 ZnO 而 Ni(OH)₂ 氧化成 NiO₂. 反向扫描时在 -0.1V 左右出现一个还原峰 c 这是金属还原后共沉积造成的 (式 2). 上述正向扫描 (-1.0~1.0 V) 过程中, 共沉积的合金部分氧化, 而在负向扫描过程中, 则被氧化的金属被还原不断沉积^[11-12]并最终在阴极生成合金晶须.

4 结 论

电化学方法合成了直径 250 nm, 长 2~4 μm, 长径比为 8~16 的 Zn-Ni 合金晶须, 该晶须的主要物相是 Ni₃Zn₂₂ 和 Ni₃Zn₂₂.

参考文献 (References):

- [1] LI WU (李武). Inorganic whisker[M]. Beijing: Chemical Industry Press 2005. 1-29.
- [2] Pradhan B, Batabyal S K, Amlan J. Vertically aligned ZnO nanowire arrays in Rose Bengal-based dye-sensitized solar cells[J]. Solar Energy Materials & Solar Cells 2007, 91, 769-773.
- [3] Ntep JM, Said Hassani S, Lusson A, et al ZnO growth by chemical vapour transport[J]. Journal of Crystal Growth 1999, 207, 30-34.
- [4] Eriko O, Ogino H, Nikura I. Growth of the 2-in-size bulk ZnO single crystals by the hydrothermal method [J]. Journal of Crystal Growth 2004, 260, 166-170.
- [5] Wang X L, Xue D F. Direct observation of the shape evolution of MgO whiskers in a solution system [J]. Materials Letters 2006, 60, 3160-3164.
- [6] Rohnke M, Best T, Janek J. Controlled electrochemical growth on solid electrolytes [J]. Journal of Solid State Electrochemistry 2005, 9, 239-243.
- [7] Masato I, Hisami Y, Kazuo A. Zinc-nickel alloy whiskers electrodeposited from a sulfate bath [J]. Materials Science and Engineering B 1996, 38, 150-155.
- [8] Liu JH (刘建华), Yang JW (杨敬武), Tang ZY (唐致远). Study on cyclic voltammetry characteristics of doping Ni(OH)₂ [J]. Journal of Tianjin University 2000, 30, 118-121.
- [9] Zimmermann D, Munoz A G, Schultze JW. Formation of Zn-Ni alloys in the phosphating of Zn layers [J]. Surface & Coatings Technology 2005, 197, 260-269.
- [10] Zimmermann D, Munoz A G, Schultze JW. Microscopic local elements in the phosphating process [J].

Electrochimica Acta 2003, 48, 3267-3277.

1196.

[11] Petrauskas A, Grinceviciene L, Cesuniene A. Studies of phase composition of Zn-Ni alloy obtained in acetate-chloride electrolyte by using XRD and potentiodynamic stripping [J]. Electrochimica Acta 2005, 50, 1189-

[12] Petrauskas A, Grinceviciene L, Cesuniene A. Study of phase composition of Zn-Ni alloy electrodeposited in acetate-chloride electrolyte at a temperature of 50 °C [J]. Electrochimica Acta 2006, 51, 4204-4209.

Preparation of Zn-Ni Alloy Whisker by Electrochemical Method

LIANG Zhen-hai^{*}, XIA Xi-hua

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, Shanxi, China)

Abstract: The Zn-Ni alloy whiskers were prepared by electrochemical method and were characterized by XRD, SEM and EDS methods. The results showed that Ni₁Zn₂₁ and Ni₁Zn₂₂ whiskers were obtained with the length of 2 ~ 4 μm and the diameter of 250 nm, thereby the ratios of length/diameter fell between 8 and 16. The electrochemical behavior was investigated by cyclic voltammetry method simultaneously. A new method was provided on whisker preparation based on this work.

Key words: Ni₁Zn₂₁; Ni₁Zn₂₂; whisker; electrochemistry