

研究简报

配位-沉淀法制备 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 和 NiO 超微粉

* 周根陶^{1), 2)} 周双生³⁾ 刘双怀²⁾ 郑永飞¹⁾

(中国科学技术大学地球和空间科学系¹⁾, 应用化学系²⁾, 合肥 230026)

(安徽中医学院药理学系³⁾, 合肥 230038)

本工作采用配位-沉淀法成功的制备了薄片形氢氧化镍和氧化镍超微粉末, 通过 XRD、TG-
DTA、IR 及 TEM 等实验手段对超微粉的组成结构进行分析表征。

关键词: 超微粉末 氢氧化镍 氧化镍 配位-沉淀法

引言

氧化镍具有优良的热敏性能, 纳米氧化镍比普通方法制得的氧化镍的热敏性能更优良, 显示出了超微粒子的奇异特性^[1]。本工作借鉴配位-沉淀法^[2], 制备出薄片状的氢氧化镍和氧化镍超微粉末。

实验过程

准确配制一定浓度的 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (AR) 溶液, 加入稍过量的分析纯乙二胺, 加热搅拌 20 min, 冷却至室温得到紫红色的镍的乙二胺配合物溶液, 在不断磁搅拌下, 加入一定浓度计量的氢氧化钠溶液, 继续搅拌一小时后, 过滤洗涤得到浅绿色的氢氧化镍超微粉末沉淀, 再于 80 °C 真空干燥八小时以上, 经热处理分解脱水得到氧化镍超微粉末。用 Rigaku MAX-RD 型 X-射线粉末衍射仪检测超微粒子的相组成结构和晶粒大小 ($\text{CuK}\alpha$ $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$); 用 Hitachi H-800 型透射电镜观测超微粒子的形貌、大小和分布; 用 Rigaku 标准型热分析仪检测试样的热稳定性 (空气氛, 90 ml/min, 10 °C/min)。

结果与讨论

图 1(a)、(b) 和 (c) 是以不同浓度的氢氧化钠为沉淀剂制得的氢氧化镍的 XRD 谱图, 沉淀剂的浓度在 0.03 到 0.12 mol/L 范围内变化时, 均能得到氧化镍超微粉。分析各衍射峰的形状可以看到, 氢氧化镍呈两种完全不同的衍射峰形, 除 (100)、(110) 衍射面外, 其他衍射峰宽化为

* 收稿日期: 1995-04-11。

国家自然科学基金和中国科学院专项基金资助项目。

* 通讯联系人。

第一作者: 周根陶, 男, 30 岁, 讲师。主要从事纳米材料和同位素地球化学方面的研究工作。

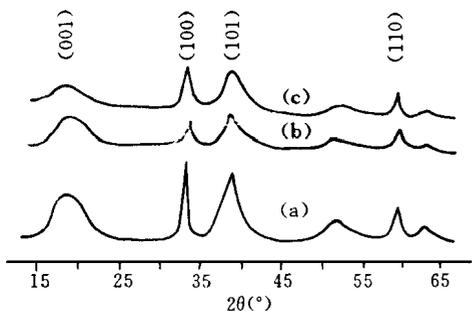


图 1 不同浓度沉淀剂得到的 Ni(OH)₂ 超微粉的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of ultrafine powder of Ni(OH)₂ obtained from different concentrations of precipitant
(a) 0.03 mol · L⁻¹; (b) 0.06 mol · L⁻¹; (c) 0.12 mol · L⁻¹

“馒头峰”，说明在以上碱度范围内，氢氧化镍的 (100) 和 (110) 晶面生长速率较快，而其他衍射面的生长速率慢，有较大的晶格畸变发生，因而其 XRD 峰宽化为“馒头峰”，此结果与我们利用沉淀转化法制备的氢氧化镍超微粒相似。将上述氢氧化镍试样在 80℃ 真空干燥后，超声分散在无水乙醇中，TEM 观察发现，氢氧化镍为薄片形，其大小为 30 nm 左右，TEM 照片如图 2(a) 所示。另外，根据不一样品的 XRD 峰的半峰宽，采用 Scherrer^[3] 公式估算的晶粒大小列于表 1 中。从表 1 的结果可以看出，氢氧化镍的晶粒大小随着碱浓度的降低反而略有增大，这可能是由于碱浓度过低时，开始生成的氢氧化镍的晶核浓度低，绝对晶核数目少，由这些少量的晶核逐渐生长成的氢氧化镍晶粒大。从样品的制备产率也可以得到说明，随着碱浓度的降低，在相同的反应时间

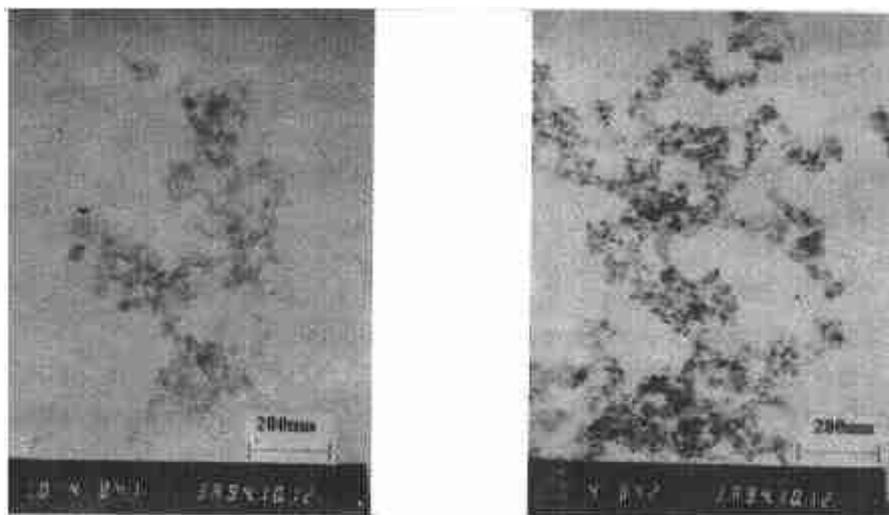
下，生成的氢氧化镍量减少。以上沉淀剂浓度与颗粒大小变化关系与文献报道一致^[4]。

表 1 沉淀剂的浓度与 Ni(OH)₂ 晶粒大小的关系

Table 1 Relationship between Concentrations of Precipitant and Grain Sizes of Ni(OH)₂

concentration of precipitant (mol · L ⁻¹)	0.03	0.06	0.12
grain size (nm)	5 ^a × 17 ^b	4 × 17	3 × 16

a, b calculated from (001) and (101) or (100) and (110), respectively.



(a) (b)
(a) (b)

图 2 超微粉末的 TEM 照片

Fig. 2 TEM photographs of ultrafine powders
(a) Ni(OH)₂; (b) NiO

在配合物浓度相同的情况下, 改变碱的加入方式和沉淀温度, 对氢氧化镍晶粒大小影响较大。将碱溶液与配合物溶液混合后, 再于 60 °C 水浴加热一小时, 得到的氢氧化镍的 XRD 衍射峰与图 1 相比, 其宽化程度降低, 说明在热的溶液中, 氢氧化镍的晶粒生长快, 晶粒度大。这可能是由于镍的乙二胺配合物的稳定性随温度的升高而降低, 溶液中镍离子的浓度较室温时大, 因此相同的碱度下, 热溶液中制得的氢氧化镍晶粒大。在同样浓度的热配合物溶液中, 慢慢的滴加相同浓度的氢氧化钠溶液, 获得的氢氧化镍沉淀的 XRD 衍射峰不宽化, 表明氢氧化镍已是大颗粒的沉淀。这可能是由于溶液温度升高和碱度过低双重因素共同作用, 导致氢氧化镍晶粒迅速生长。

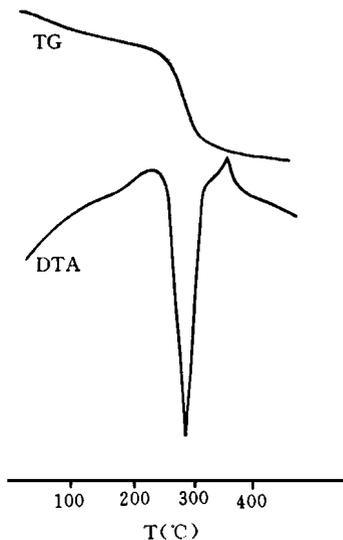


图 3 氢氧化镍超微粉的 TG-DTA 曲线

Fig. 3 TG-DAT curve of ultrafine powder of $\text{Ni}(\text{OH})_2$

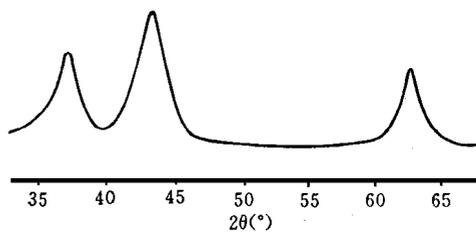


图 4 氧化镍超微粉的 XRD 谱图

Fig. 4 XRD patterns of ultrafine powder of NiO

图 3 是氢氧化镍超微粉的 TG-DTA 曲线。在 280 °C 左右 DTA 曲线上有一吸热峰, TG 曲线有失重台阶, 是氢氧化镍分解脱水生长氧化镍所致。340 °C 左右 DTA 曲线上的放热峰, 可能是氢氧化镍吸附的乙二胺的燃烧, 对应的 TG 曲线也有失重, 其失重率为 2%, 该试样的红外光谱未出现乙二胺的吸收峰, 这与 TG 分析结果一致。氧化镍超微粉经 350 °C 热处理一小时, X 射线粉末衍射证实为立方晶系的氧化镍超微粉, 其 XRD 谱图见图 4, 图 2(b) 是其 TEM 照片, 氧化镍为长约 18 nm 的薄片状超微粉, 且具有良好的单分散性。

参 考 文 献

- [1] 王子忱、张丽华、李 熙等, 高等学校化学学报, **13**(10), 1287(1992).
- [2] 董相廷、于德才、肖 军、洪广言, 稀土, **14**(2), 9(1993).
- [3] Cullity, B. D., Elements of X-Ray Diffraction (Second Edition), Addison-Wesley Publishing Company, Int., 102(1970).
- [4] Matijevic, E., Wan Peter Hsu, *J. Colloid and Interface Science*, **118**(2), 506(1987).

PREPARATION OF ULTRAFINE POWDERS OF $\text{Ni}(\text{OH})_2$ AND NiO BY COORDINATION-PRECIPIRATE METHOD

Zhou Gentao^{1),2)} Zhou Shuangsheng³⁾ Liu Shuanghuai²⁾ Zheng Yongfei¹⁾

*(Department of Earth and Space Sciences, Department of Applied Chemistry,
University of Science and Technology of China, Hefei 230026)*

(³Department of Pharmacy, Anhui College of Traditional Chinese Medicine, Hefei 230038)

Ultrafine powders of $\text{Ni}(\text{OH})_2$ and NiO were prepared by coordination-precipitate method. XRD, TG-DTA, IR and TEM were used to characterized the samples. Ultrafine powders of $\text{Ni}(\text{OH})_2$ and NiO all were thin piece-shape.

Keywords: **ultrafine powder** **nickel hydroxide** **nickel oxide**
coordination-precipitate method