

(8) 43-47

沉淀转化法制备不同形状的氢氧化镍

及氧化镍超微粉末的研究

周根陶^{*1)} 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)TF125.212
TF123.72

本工作采用沉淀转化法制备了不同形状的氢氧化镍及氧化镍超微粉末, 详细的研究了转化温度、沉淀转化剂及阻聚剂的浓度等实验参数对超微粉末组成和结构的影响。

关键词: 超微粉末 沉淀转化法 氢氧化镍 氧化镍

0 引言

粒子的超细化将赋予材料许多新的特性和功能, 这些已引起材料学家和化学家的普遍关注^[1,2]。近年来, 随着对超微粉制备、结构和性能研究的深入, 合成和制备超微粉末的方法应运而生, 概括起来可分为三大类: 固相法、液相法和气相法^[3,4]。本工作是采用作者建立的沉淀转化法^[5], 以草酸钠为沉淀剂, 沉淀 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液, 得到 $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 沉淀, 再以 NaOH 为沉淀转化剂和表面活性剂吐温-80 作为阻聚剂, 于一定温度下转化, 制得不同形状的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 及 NiO 超微粉。

1 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) 溶液和 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (AR) 溶液, 混合后不断搅拌, 得到绿色的 $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 沉淀, 将此沉淀在 70°C 左右水浴中陈化 30 min 左右, 使其进一步沉淀完全, 然后将此沉淀过滤并经蒸馏水洗涤数次, 除去 NO_3^- 离子, 再加入一定量的阻聚剂和转化剂氢氧化钠溶液, 在一定的温度下转化一小时, 趁热过滤, 经热的蒸馏水洗涤数次, 在 80°C 真空干燥八小时以上, 得到浅绿色 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 超微粉末。同样条件下制备 $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 沉淀, 未经过滤和洗涤除去 NO_3^- 离子, 直接加入同量的阻聚剂和转化剂氢氧化钠溶液, 在一定的温度下转化一小时, 亦得到浅绿色 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 超微粉末。 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 超微粉未经热处理分解脱水得到黑色的 NiO 超微粉末。用 Rigaku MAX-RD 型粉末衍射仪检测超微粉末的相组成和晶粒的生长情况 ($\text{Cu K}\alpha$ $1.5418 \text{ \AA}$); 用 Rigaku 标准型热分析仪分析试样在不同温度的热行为

* 收稿日期: 1996-12-18。收修改稿日期: 1996-08-02。

国家自然科学基金和中国科学院专项基金资助。

* 通讯联系人。

第一作者: 周根陶, 男, 31 岁, 讲师; 主要从事纳米材料和稳定同位素地球化学方面的研究工作。

(空气氛; 90 ml/min, 10 C/min); 用 Hitachi H-800 型透射电镜观察超微粒子的大小和形貌。

2 结果与讨论

2.1 最佳转化条件的选择

沉淀转化的程度, 受温度和二水草酸镍后处理方式等不同因素的影响较大。图 1 是不同条件下制得的试样的 XRD 谱图。在转化温度为 80 C、60 C 和 40 C 时, XRD 谱图中, 仅有氢氧化镍相, 而且氢氧化镍呈现两种不同形状的衍射峰形, 除 (100)、(110) 衍射面外, 其它衍射面宽化为“馒头峰”, 表明这些衍射面的生长速率慢, 晶粒尺度小, 此结果与 TEM 观测结果一致(见图 2)。当转化温度为 20 C 时, 试样的 XRD 谱中, 尚有少许二水草酸镍相存在(图 1 中 × 号标识), 表明在该温度下沉淀转化不完全, 但转化生成的氢氧化镍仍呈两种不同的衍射峰形, 而且宽化方式与图 1 中 (a)、(b)、(c) 谱图相似。此外, 从氢氧化镍的 XRD 谱图中还可以看出, 氢氧化镍的晶粒大小随着转化温度的降低而减小, Scherrer 公式^[6]估计的晶粒大小列于表 1 中。经 80 C 真空干燥数小时除去吸附水的二水草酸镍沉

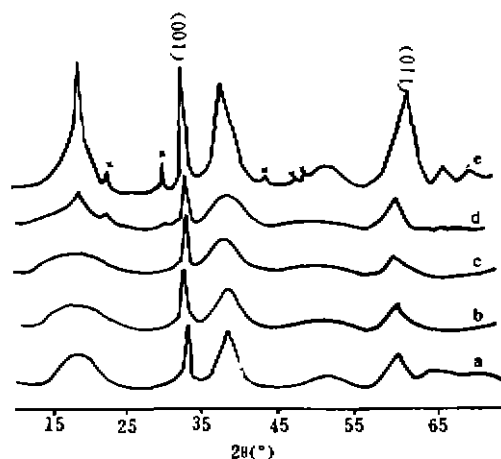


图 1 不同条件下获得的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 样品 X-射线衍射图

Fig. 1 XRD patterns of the $\text{Ni}(\text{OH})_2$ samples of obtained from different conditions

(a) 80 C (b) 60 C (c) 40 C (d) 20 C (e) the sample gotten from the dried $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

淀, 在阻聚剂、沉淀转化剂浓度相同时, 于 80 C 转化一小时以上, XRD 谱图中(图 1(e)), 氢氧化镍和二水草酸镍两相共存, 这可能是由于二水草酸镍沉淀在一定温度烘干以后, 沉淀进一步的老化, 溶解性降低, 从而导致在其他条件不变的情况下, 沉淀转化不完全。

表 1 不同转化温度下的晶粒大小*

Table 1 Relation of Grain Size to the Transformation Temperature

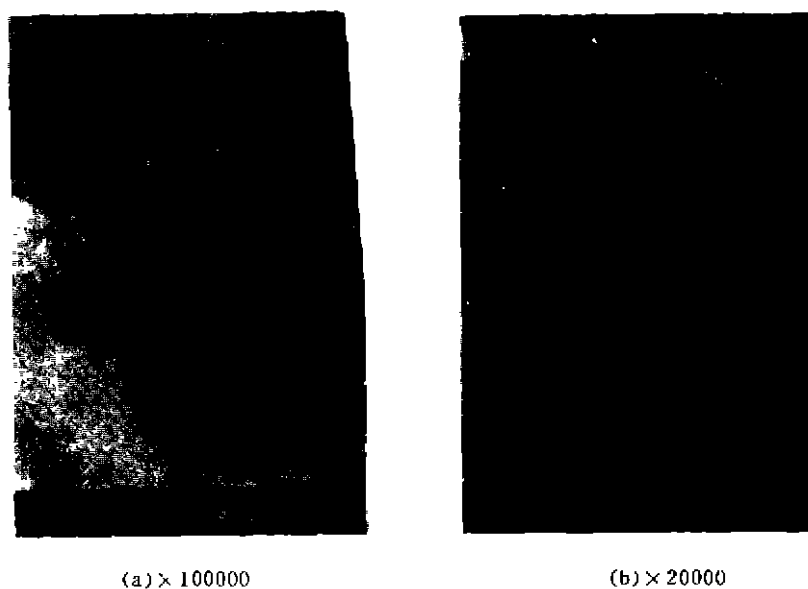
transformation temperature (C)	80	60	40
grain size (nm)	2×14	1.5×14	1×14

* The grain size were calculated from the diffraction peaks of (001) and (101) or (100) and (110), respectively.

2.2 NO_3^- 离子对氢氧化镍形状的影响

经过滤除去 NO_3^- 离子和未除去 NO_3^- 的二水草酸镍沉淀, 在阻聚剂和沉淀转化剂浓度相同情况下, 经 80 C 转化一小时的试样, X-射线粉末衍射证明(XRD 图略), 两种条件下, 沉淀均转化完全, 生成氢氧化镍, 而且衍射峰形相似, 但 TEM 结果显示, 两种氢氧化镍的形貌完全不同, 除去 NO_3^- 的氢氧化镍超微粒子为针形, 未除去 NO_3^- 的氢氧化镍超微粒子为薄片形, 见图 2 所示, 这说明氢氧化镍的形状受 NO_3^- 存在的影响较大, 不同阴离子的存在影响化合物胶

体粒子的形状,已有诸多文献报道^[7,9],但也尚未作机理的探索。



(a) × 100000

(b) × 20000

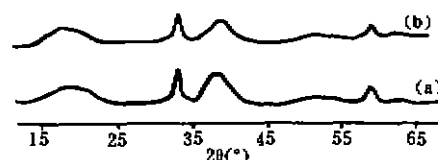
图2 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 超微粉的透射电镜照片Fig. 2 TEM photographs of $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ultrafine powder

(a) needle shape

(b) thin-piece shape

2.3 沉淀转化剂及阻聚剂的浓度对颗粒度的影响

沉淀转化剂氢氧化钠的浓度在 0.1 至 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内变化时,沉淀均能转化完全,其 XRD 谱图如图 3 所示,但生成的氢氧化镍平均粒径略有增大,这可能是由于转化剂的浓度过低时,生成的晶核浓度低,绝对晶核数目少,在一定的过饱和度下,由这些数目少的晶核逐渐生长成的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 微晶颗粒反而较转化剂浓度相对较大时生成的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 微晶的颗粒大,此结果与文献报道一致^[10]。改

图3 不同浓度转化剂下的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的 XRD 图Fig. 3 XRD patterns of $\text{Ni}(\text{OH})_2$ obtained from different concentrations of transformation agent(a) $\text{NaOH } 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (b) $\text{NaOH } 0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

变阻聚剂的浓度,同样也发现,阻聚剂的浓度在一定的范围内变化时,沉淀亦能转化完全,但随着阻聚剂浓度的降低,颗粒度增大,可能是由于阻聚剂量小时,不完全包裹新生成的氢氧化镍颗粒,使得氢氧化镍颗粒长大,此结果与我们在研究 CuO 超微粒时所得结果一致。以上实验表明,利用该法制备超微粉,具有实验参数易于控制等优点。

2.4 氢氧化镍超微粉的热分析(TG-DTA)

图 4 是氢氧化镍超微粉的 TG-DTA 曲线,在 40°C 左右 DTA 曲线上有一吸热峰,相应的温度下 TG 曲线有失重,这是氢氧化镍脱去吸附水所致,在 230°C DTA 曲线上小的放热峰,是氢氧化镍超微粒吸附的阻聚剂的氧化燃烧,相应的 TG 曲线亦有失重,在 270°C 左右 DTA 曲线上又有一吸热峰,相应温度下的 TG 曲线有较大的失重台阶,这是氢氧化镍分解脱水生成

氧化镍。图 5 是不同形状的氢氧化镍经 300 °C 热处理一小时的 XRD 谱图, 两种试样均得到立方晶系的 NiO, Scherrer 公式估算的晶粒大小分别为 9 nm 和 7 nm。图 6 是两种不同形状的氢氧化镍热分解后得到的 NiO 的 TEM 照片, 针形氢氧化镍得到针形 NiO, 薄片状氢氧化镍得到片状氧化镍。

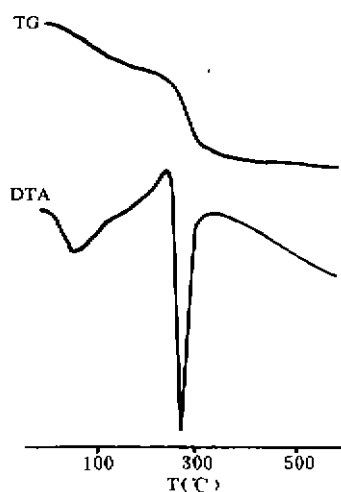


图 4 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 超微粉的 TG-DTA 曲线

Fig. 4 TG-DTA curve of $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ultrafine powder

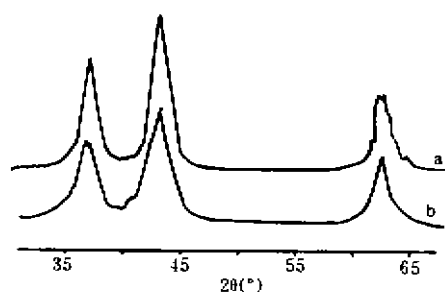
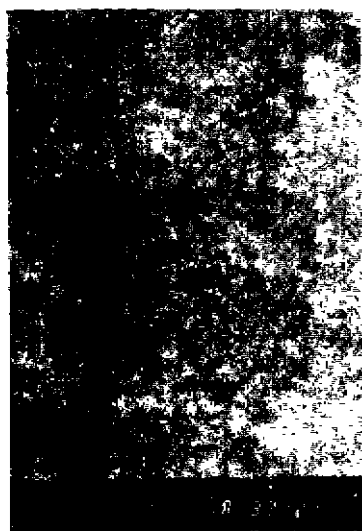


图 5 不同形状 NiO 超微粉的 X-射线衍射图

Fig. 5 XRD patterns of ultrafine powders of NiO with different shape

- (a) NiO gotten from $\text{Ni}(\text{OH})_2$ of needle shape
(b) NiO gotten from $\text{Ni}(\text{OH})_2$ of thin-piece shape



(a)



(b)

图 6 不同形状 NiO 超微粉的透射电镜照片

Fig. 6 TEM photographs of ultrafine powders of NiO with different shape

- (a) NiO gotten from $\text{Ni}(\text{OH})_2$ of needle shape
(b) NiO gotten from $\text{Ni}(\text{OH})_2$ of thin-piece shape

参 考 文 献

- [1] Chikara Hayashi; *Physica Today*, 1987, 12, 44.
- [2] 张立德、科学, 1993, 15(1), 13.
- [3] 周根陶, 中国科学技术大学硕士论文, 1993.
- [4] 段 波、赵兴中、李星国等, 材料工程, 1994, 6, 5.
- [5] 周根陶、刘双怀、郑永飞, 科学通报, 1996, 41(4), 321.
- [6] Cullity, B. D. *Elements of X-ray Diffraction*, 2nd ed.; Addison-Wesley Publishing Company, Int., 1987, 102.
- [7] Matijevic, E. *Ann. Rev. Mater. Sci.*, 1985, 15, 483.
- [8] Matijevic, E. *Pure Appl. Chem.*, 1988, 60(10), 1479.
- [9] 郝 策、王泽新、韩恩山等, 高等学校化学学报, 1993, 14(5), 714.
- [10] Matijevic, E.; Wan Peter Hsu. *J. Colloid and Interface Science*, 1987, 118(2), 506.

A STUDY ON PREPARATION OF ULTRAFINE POWDERS OF Ni(OH)₂ AND NiO WITH DIFFERENT SHAPES BY PRECIPITATION TRANSFORMATION METHOD

Zhou Gentao¹⁾ Liu Shuanghui²⁾ Zheng Yongfei¹⁾

(¹⁾Department of Earth and Space Sciences,

²⁾Department of Applied Chemistry, University of Science and Technology of China, Hefei, 230026)

Ultrafine powders of Ni(OH)₂ and NiO with different shapes were prepared by precipitation transformation method. The influence of transformation temperature and concentrations of transformation agent and anti-aggregative agent (a kind of surfactant tween-80) on phase composition and structure were studied in detail. The experimental results showed that, the precipitation transformation was not completed below 40 °C, and the XRD determined results indicated two phases of Ni(OH)₂ and NiC₂O₄ · H₂O coexisted. The precipitate was completely transformed when the transformation agent concentrations of NaOH is in the range of 0.1~0.05 mol · L⁻¹, and the single phase Ni(OH)₂ ultrafine powder was obtained. But the particle size increased with lowering concentrations of NaOH or anti-aggregative agent. The experimental results also showed that Ni(OH)₂ particles are in the shape of needles in the presence of NO₃⁻ anion or of thin pieces when no NO₃⁻ anion exists. The NiO ultrafine powder was obtained by calcining Ni(OH)₂ ultrafine powder.

Keywords: ultrafine powder precipitation transmutation method nickel hydroxide
nickel oxide