

纳米氧化镍、氧化锌的合成新方法

俞建群 贾殿赠* 郑毓峰

(新疆大学化学系, 乌鲁木齐 830046)

忻新泉 ✓

(南京大学配位化学研究所, 配位化学国家重点实验室, 南京 210093)

0614.241
0614.813

以草酸和醋酸盐为原料, 用室温固相化学反应首先合成出前驱配合物二水合草酸镍和二水合草酸锌, 进而二水合草酸镍和二水合草酸锌分别在 380°C 和 460°C 热分解 2 h, 得到产物纳米氧化镍和氧化锌。用 X-射线粉末衍射、透射电镜对产物的组成、大小、形貌进行表征。结果表明, 产物纳米氧化镍为球形立方晶系结构, 平均粒径均为 40 nm 左右, 产物氧化锌为粒度分布均匀的球形六角晶系结构, 平均粒径约为 20 nm。

关键词: 纳米氧化物 氧化镍 氧化锌 固相反应

分类号: O614

合成

经过十多年的研究, 固相配位化学反应已在合成化学中取得许多好的结果并日益渗透到材料学科中, 合成得到了一系列新颖的金属配合物、原子簇合物、非线性光学材料等^[1-3]。固相配位化学反应不仅是无溶剂反应, 而且许多反应可在室温或低温条件下发生, 因此从原料的使用, 合成条件及合成工艺等方面考虑, 利用固相配位化学反应法合成新材料具有其潜在的优点。

纳米微粒是颗粒尺寸为纳米量级(1~100 nm)的超细微粒, 其本身具有量子尺寸效应、表面效应和宏观量子隧道效应等, 因而展现出许多特有的性质和功能。随着对纳米粉体性能研究的深入, 纳米粉体的制备方法应运而生, 概括起来可分为物理法和化学法, 化学法主要有溶胶-凝胶法、微乳法、化学沉淀法、醇解法等^[4]。这类方法的特点均是首先在液相制得前驱物, 而后前驱物经干燥、焙烧等步骤获得相应的纳米氧化物。最近, 我们在研究固相配位化学反应的基础上, 将室温固相配位化学反应应用于纳米材料的合成中, 提出一步室温固相化学反应合成纳米材料的新方法, 用此新方法已制得纳米 CuO、ZnS、CuS、PbS、CdS 等^[5,6]。纳米氧化镍、氧化锌具有广泛的用途, 本文提出应用室温固相配位化学反应首先制得前驱物, 进而前驱物经热分解得纳米 NiO、ZnO 的新方法。与现有文献报道的液相方法相比, 该法克服了传统湿法存在团聚现象的缺点, 同时也充分显示了固相合成反应无需溶剂、产率高、反应条件易掌握等优点。

收稿日期: 1998-01-12。 收修改稿日期: 1998-03-22。

国家自然科学基金资助项目(No. 29861002)。

* 通讯联系人: 贾殿赠。

第一作者: 俞建群, 女, 26岁, 硕士研究生, 研究方向: 固相配位化学。

1 实验部分

1.1 试剂、仪器和测试

乙酸镍、乙酸锌、草酸均为分析纯。

固相合成前驱配合物的 C、H 含量由 PE-240C 型自动元素分析仪测定; TG-DTA 分析由 PE-DTA1700 型热分析仪测定, Al_2O_3 为参比, 升温速率 $10^\circ/\text{min}$, 静态空气; XRD 谱由中国丹东 Y-4Q 型 X-射线衍射仪测定, Cu 靶; TEM 图由日本理学 JEM-1000 型透射电子显微镜测定。

1.2 前驱物的制备

分别准确称取以摩尔比 1:1 的草酸和 $\text{Ni}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 置于研钵中, 充分研磨 30 min, 固相产物在烘箱中于 70°C 真空干燥 4 h, 得前驱物 $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。

1.3 纳米 NiO、ZnO 的制备

由前驱物的热分析得 $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的热分解温度分别为 380°C 和 460°C 。将 $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 置于马福炉中加热升温至分解温度, 保持 2 h, 即得纳米 NiO、ZnO。

2 结果与讨论

2.1 前驱物的元素分析

前驱物元素分析结果列于表 1, 由表 1 可看出实验值与理论值基本吻合, 说明由室温固相化学反应制得的前驱配合物符合化学式 $\text{MC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}=\text{Ni}$ 、 Zn)。

表 1 前驱物的元素分析数据

Table 1 Elemental Analysis Date of Precursor

precursor	C		H	
	calc.	exp.	calc.	exp.
$\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	13.15	12.97	2.21	2.59
$\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	12.68	12.81	2.13	2.12

2.2 前驱物的热重与差热分析

前驱物二水合草酸锌的 TG 和 DTA 曲线如图 1b 所示, 由图 1b 可知, 二水合草酸锌在 460°C 分解完全, 其热失重分两步, 第一步失去结晶水, 实际失重率 19.03% 与理论失重率 19.02% 吻合很好; 第二步草酸锌完全分解得到最终产物氧化锌, 实际产率 42.26% 与理论量 42.96% 基本一致。由此确定二水合草酸锌的热分解温度为 460°C 。按同样方法确定二水合草酸镍的分解温度为 380°C , 其 TG 和 DTA 曲线图 1a 所示。

2.3 纳米 NiO、ZnO 的 X-射线分析和透射电镜形貌分析

图 2a、图 2b 分别为 NiO 和 ZnO 的 X-射线粉末衍射图谱, 由图可知, 纳米 NiO、ZnO 的峰位置与强度均与 JCPDS 卡上的立方相 NiO 和六角相 ZnO 的数据基本一致, 但产物的衍射峰宽度稍大于分析纯样品的衍射峰宽度。

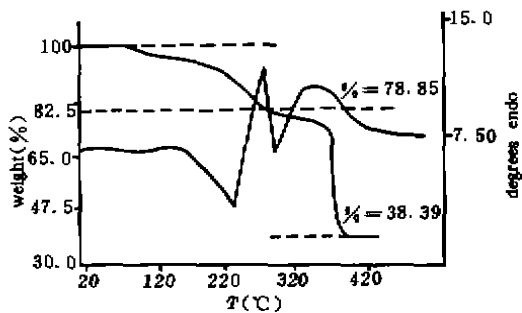


图 1a 二水合草酸镍的 TG-DTA 曲线
Fig. 1a TG-DTA curve of $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

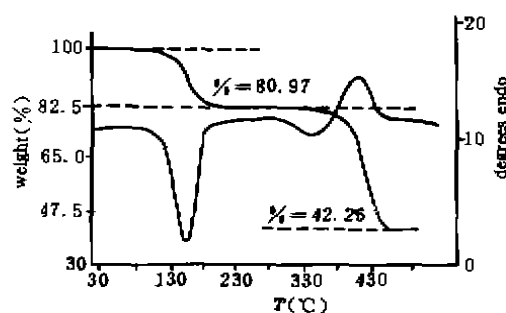


图 1b 二水合草酸锌的 TG-DTA 曲线
Fig. 1b TG-DTA curve of $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

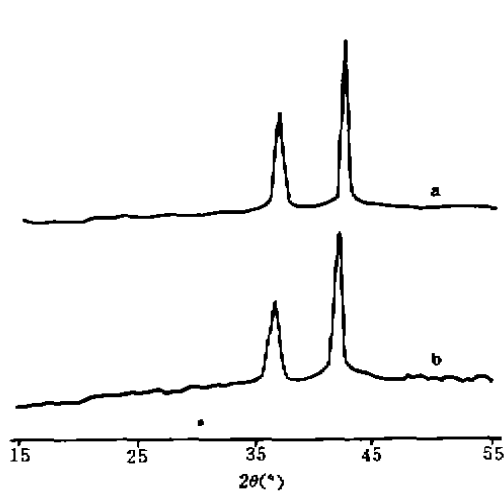


图 2a 氧化镍的 X-射线粉末衍射图
Fig. 2a X-ray powder diffraction pattern of NiO
a)analytic grade NiO b)nanometer NiO

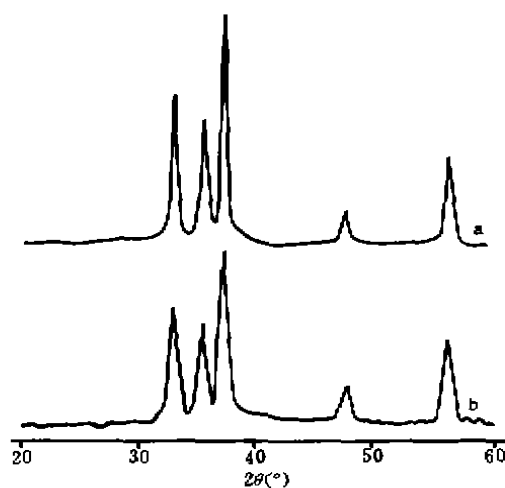


图 2b 氧化锌的 X-射线粉末衍射图
Fig. 2b X-ray powder diffraction pattern of ZnO
a)analytic grade ZnO b)nanometer ZnO

图 3a、图 3b 分别给出了纳米 NiO、ZnO 的透射电镜照片。由图可知,由前驱物二水合草酸镍和二水合草酸锌经热分解制得的纳米 NiO 和 ZnO 粒子形貌呈球形,粒度分布均匀,NiO 的平均粒径约为 40 nm,ZnO 的平均粒径约为 20 nm,均无明显的团聚现象。

3 结 论

用低热固相配位化学反应首先合成前驱配合物,进而前驱物经热分解制备纳米氧化物是一种简单可行的方法。该法克服了传统湿法存在团聚现象的缺点,同时也充分显示了固相合成反应无需溶剂、产率高、反应条件易掌握等优点。

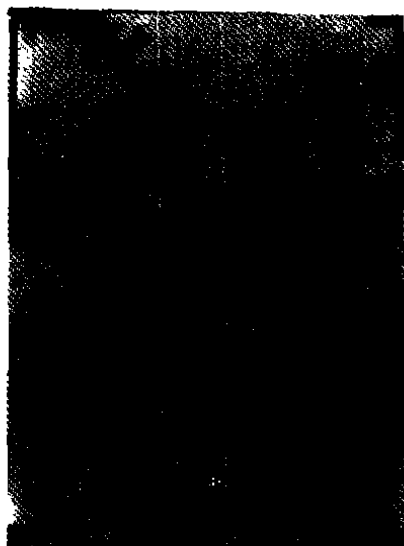


图 3a 纳米氧化镍透射电镜图
Fig. 3a TEM picture of nanometer NiO



图 3b 纳米氧化锌的透射电镜图
Fig. 3b TEM picture of nanometer ZnO

参 考 文 献

- [1] Hou H. W., Xin X. Q., Shi S. *Coord. Chem. Rev.*, **1996**, *153*, 25.
- [2] Hou H. W., Long D. L., Xin X. Q. et al. *Inorg. Chem.*, **1996**, *35*, 5363.
- [3] Long D. L., Shi S., Xin X. Q. et al. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1996**, 2617.
- [4] LI Xin-Yong(李新勇), LI Shu-Ben(李树先) *Huaxue Jinchuan(Chinese Progress in Chemistry)*, **1996**, *8*(3), 231.
- [5] JIA Dian-Zeng(贾殿赠), YU Jian-Qun(俞建群), XIA Xi(夏熙) *Kexue Tongbao(Chinese Science Bulletin)*, **1998**, *43*(2), 172.
- [6] YU Jian-Qun(俞建群), JIA Dian-Zeng(贾殿赠), XIA Xi(夏熙) et al. *Huaxue Tongbao(Chinese Chem. Bull.)*, **1998**, (2), 35.

A NOVEL PREPARATION ROUTE TO NANOCRYSTALLINE NICKEL OXIDE AND ZINC OXIDE

YU Jian-Qun JIA Dian-Zeng ZHENG Yu-Feng

(Chemistry Department, Xuzhou University, Wuhuaqi 830046)

XIN Xin-Quan

(Coordination Chemistry Institute, State Key Laboratory of Coordination Chemistry,
Nanjing University, Nanjing 210093)

NiO and ZnO nanocrystalline materials were obtained by decomposition of precursors $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ at 380°C, 460°C. The reaction precursors were synthesised by solid state reaction of $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ with $\text{Ni}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ at room temperature. TEM studies show that the NiO and ZnO crystalline in cubic and hexagonal structure with spherical parties and uniform size distribution of 40 nm and 20 nm.

Keywords: nanocrystalline oxide nickel oxide zinc oxide solid state reaction