

纳米晶氧化镍的制备及表征

李国军^{*1} 任瑞铭¹ 黄校先² 郭景坤²

(¹ 大连铁道学院材料科学与工程系, 大连 116028)

(² 中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

关键词: 纳米晶 NiO 乙醇溶剂 分布窄 弱团聚
分类号: O611.4 O614.81*3

0 引言

氧化镍(NiO)是一种很有前途的材料,它被广泛应用在催化剂^[1]、电极^[2,3]、气体传感器^[4]和磁性材料等方面^[5,6]。在自然界中,氧化镍具有六方结构,以绿镍矿石的形式存在。由于其固有的缺陷结构,所以Ni_{1-x}O也是一种良好的P型半导体。众所周知,高性能材料制备越来越取决于对材料的晶粒尺寸、分布和形貌的控制,而这些因素又强烈地受制备工艺的影响。由于纳米颗粒(1~100 nm)本身具有量子尺寸效应、表面效应和宏观量子隧道效应等,展现出许多特有的性质和功能,所以纳米材料的制备引起人们的高度重视和广泛研究^[7,8]。

制备纳米氧化镍的方法归纳起来可分为固相法和液相法^[9]。液相法由于工艺简单,设备成本较低及易于控制等优点而被广泛研究。但传统的水系液相法^[10-12]制备的纳米粉体中,团聚(通常指硬团聚)现象普遍存在,表明这些工艺存在一定的缺陷。在成型过程中,团聚不能消除,会导致最终获得的材料不能完全致密,引入缺陷,影响其性能和应用。因此,合成团聚少,分布范围窄的纳米NiO粉体成为制备高性能材料的基础和前提。为了解决传统液相法的团聚问题,本文将采用醇法来制备纳米晶NiO粉体。

1 实验部分

称取硝酸镍(Ni(NO₃)₂·6H₂O) 29.1 g 和草酸

(H₂C₂O₄·2H₂O) 12.6 g 分别溶于乙醇中,配制成0.2 mol·L⁻¹和1.0 mol·L⁻¹的溶液。在不断搅拌硝酸镍溶液的过程中,将同为0.1 mol(或略过量)的草酸溶液逐渐转移到上述溶液中,最终生成浅蓝色沉淀。然后将沉淀过滤,在室温下干燥24 h,得到浅蓝色前驱体。将前驱体在400℃、500℃、600℃和700℃煅烧2 h,得到黑色的纳米氧化镍粉体。

采用差热和热重分析(DTA-TGA)分析前驱体的热分解过程。该实验在德国Netzsch公司制造的STA429型热分析仪进行,升温速度10℃·min⁻¹,工作气氛为空气。XRD进行物相分析,红外光谱(IR)分析乙醇对前驱体表面的吸附情况,TEM观察颗粒形貌,在美国Micromeritics仪器公司制造的AS-AP2010型比表面积和孔径测试仪上测定粉体的比表面积(BET)。假设颗粒是球形、实心的,那么粉体的比表面积和粒径的关系式可用下列方程表示^[13]:

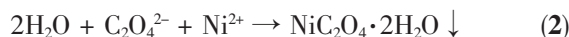
$$D=6\,000/\rho S \quad (1)$$

在这里, S 为比表面积,单位m²·g⁻¹; ρ 为粉体的密度,单位g·m⁻³; D 为粒径,单位nm。

2 结果与讨论

2.1 前驱体的合成

在Ni(NO₃)₂·6H₂O溶液中滴加沉淀剂H₂C₂O₄·2H₂O溶液时,发生如下反应:



由XRD(图1)证实沉淀物为草酸镍(NiC₂O₄·2H₂O)。

收稿日期:2003-06-12。收修改稿日期:2003-11-07。

国家973基金资助项目(No.G2000067204-2)。

* 通讯联系人。E-mail: guo_junlee@yahoo.com.cn

第一作者: 李国军, 男, 33岁, 副教授; 研究方向: 功能陶瓷材料。

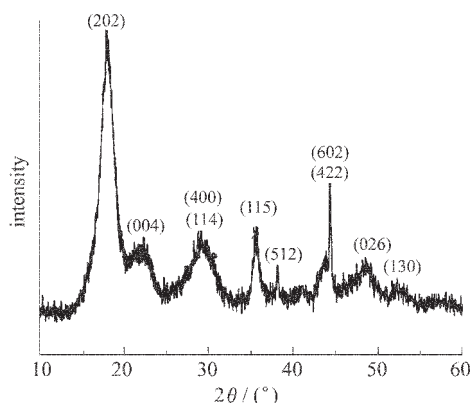


图 1 前驱体的 XRD 图谱

Fig.1 XRD pattern of the as-synthesized precursor

2.2 前驱体($\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)的 DTA 和 TGA 分析

图 2 是前驱体的 DTA 和 TG 热分析曲线。在 DTA 曲线上,位于 100 °C 的吸热峰主要贡献于前驱体脱水,273 °C 的峰为前驱体分解吸热峰,而 348 °C 和 422 °C 的峰则为草酸根氧化分解放出 CO 及 CO_2 并生成稳定晶型结构 NiO 的放热峰。众所周知, $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 在真空或惰性气氛下热分解为 Ni 和 CO_2 ^[14]。由于在分解过程中 Ni 氧化导致的质量增加远小于由 CO 及 CO_2 释放导致的失重,所以在 TGA 曲线上 370 °C 之前都是失重的,观察到与失重相关的 3 个特征。高于 370 °C 时,TGA 曲线上有 1.5 mg 的质量增加,可能与少量 Ni 氧化时间的延迟有关。TGA 曲线表明整个过程失重为 61.11 %,而理论失重为 59.13 %,这种差异是由吸附醇导致的。从 TGA 曲线也可以看出,前驱体在 35 °C 开始失重,表明物理吸附醇存在于前驱体中。

2.3 合成的 $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的 IR 分析

合成的 $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 在测试前先在 60 °C 干燥 1 h,以便脱去物理吸附醇,其 IR 图谱如图 3(b)所

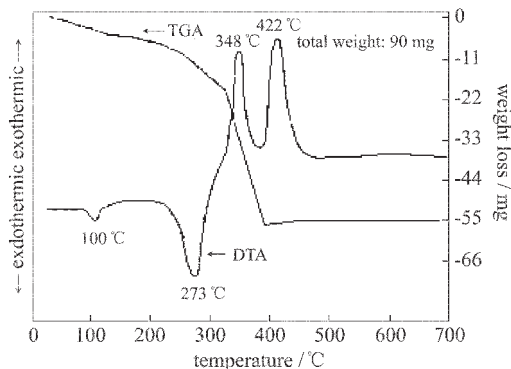


图 2 前驱体的 DTA 和 TGA 热分析曲线

Fig.2 DTA-TGA curves of the precursor

示,同分析纯 $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的 IR 图谱(图 3(a))相比,在接近 1360 cm^{-1} 处有一个新峰,这是与乙醇的 C-O 键的伸缩振动有关^[15]。由于物理吸附醇测试前已去除,所以这个新吸收峰应是化学吸附醇引起的,即在结晶水和乙醇之间通过氢键将乙醇吸附在 $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 颗粒上。从热分析结果和 IR 结果可知,物理吸附醇和化学吸附醇共存于前驱体中。

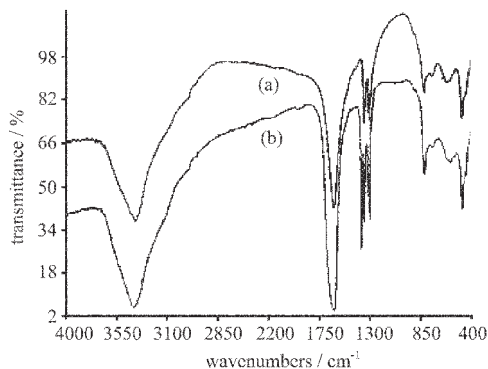


图 3 样品的红外光谱图

Fig.3 IR spectra of the samples

(a): analytically pure $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
(b): as-synthesized precursor

2.4 XRD 物相分析

图 4 是在不同温度煅烧 2 h 所得样品的 XRD 图谱。XRD 表明煅烧后所得的粉体是立方相 NiO。在相对较低的温度下,衍射峰宽化效应明显,表明晶粒尺寸很小。一般情况下,NiO 在空气中加热至 400 °C 时氧化为 Ni_2O_3 ,在 600 °C 则又还原为 NiO^[16]。然而,从 XRD 可以看出,在不同温度下煅烧,除了 NiO 外没有任何新相生成。这说明用此种方法制备的 NiO 在 700 °C 以下是稳定的。

2.5 TEM 观察及比表面积

图 5 是在 400 °C 煅烧所得 NiO 粉体的显微形貌。从图中可以看出,所得粉体颗粒接近球形,粒径约 6~10 nm。采用多点氮吸附法测得 NiO 粉体的比表面积为 $114.8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,而其密度为 $6.67 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ^[17]。根据式(1)计算出粉体的粒径为 8 nm,这与 TEM 观察和结果是一致的。这一结果表明颗粒是实心球体,相互靠近颗粒的可测量面积没有丢失。和 TEM 的观察结果相比较,说明粉体的团聚很少或呈弱团聚状态。

2.6 弱团聚机理

通常情况下,在湿法制备纳米粉体的过程中,从化学反应成核、生长到洗涤、干燥、煅烧,每个阶段都

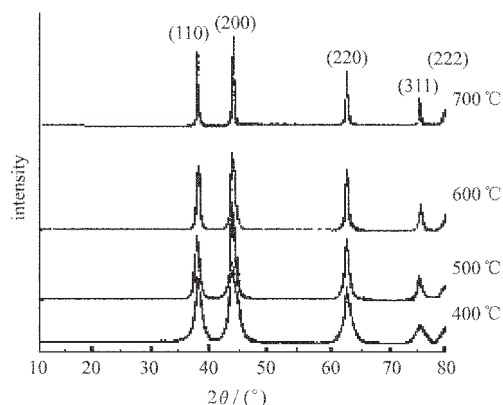


图4 不同温度下煅烧后所得样品的 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns of as-calcined samples at different temperatures



图5 经 400 °C煅烧所得粉体的 TEM 照片

Fig.5 TEM image of the as-calcined nanocrystalline NiO at 400 °C

可能产生团聚体^[18]。这些过程中发生团聚的主要根源首先是沉淀颗粒表面存在非架桥羟基^[19],其次是沉淀颗粒在脱水干燥过程中毛细管收缩作用^[20]。由于本实验采用醇作溶剂,避免了非架桥羟基的形成及脱水干燥过程中毛细管收缩作用。再者,由于前驱体中存在物理和化学吸附醇(图2和图3的分析结果),能够进一步阻止颗粒靠近,防止了团聚的形成。在加热过程中,物理吸附醇首先被脱去,随着温度的升高,发生脱水 and 转移化学吸附醇,最后 CO₂ 释放出去,得到纳米 NiO 粉体。

3 结 论

(1) 以 Ni(NO)₂·6H₂O 和 H₂C₂O₄·2H₂O 为原料,采用醇法成功地制备了平均粒径为 8 nm, 且分布窄, 团聚少的 NiO 粉体。

(2) DTA-TG 和 IR 分析表明物理吸附醇和化学

吸附醇共存于前驱体中。

(3) 阐明了采用醇法制备纳米晶 NiO 粉体时产生的弱团聚机理。

参 考 文 献

- [1] Li Y. D., Chen J. L., Chang L. *Appl. Catal. A*, **1999**,**163**(1-2),45.
- [2] Yoshio M., Todorov Y., Yamato K. et al *J. Power. Sources*, **1998**,**74**(1),46.
- [3] Alcantara R., Lavela P., Tirado J. L. et al *J. Electrochem. Soc.*, **1997**,**145**(3),730.
- [4] Takenoshita, Hidehiro Patent *JP 09263444* 7,10,**1997**, 5pp.
- [5] Miller E. L., Rocheleau R. E. *J. Electrochem. Soc.*, **1997**, **144**(9),3 072.
- [6] Alonso J. A., Martinez-Lope M. J., Casais M. T. et al *Chem. Mater.*, **1999**,**11**(9),2 463.
- [7] Cavicchi R. E., Silsbee R. H. *Phys. Rev. Lett.*, **1984**,**52**(16), 1 453.
- [8] Ball P., Garwin L. *Nature*, **1992**,**355**,761.
- [9] ZHU Cheng-Yi(朱诚意), LIU Zhong-Hua(刘中华), CHEN Wen(陈 雯), HE Fa-Quan(何发泉) *Gongneng Cailiao (Journal of Functional Materials)*, **1999**,**30**(4),345.
- [10] Shi J. L., Gao J. H., Lin Z. X. *Solid State Ionics*, **1989**,**32**, 537.
- [11] Chatterjee A., Chakravoty D. J. *J. Mater. Sci.*, **1992**,**27**, 4 115.
- [12] WANG Yan, KE Jia-Jun *Mater. Res. Bull.*, **1996**,**31**(1),55.
- [13] Roth P., Hospital A. *Journal of Aerosol Science*, **1994**,**25**(1), 61.
- [14] Bailar J. C., Emeleus H. J., Sir Ronald Nyholm A. F. *Trotman-Dickenson Comprehensive Inorganic Chemistry*, Pergamon Press Ltd., U.S.A., **1973**.
- [15] Zwolinski B., Hass J. Ed., *Selected Infrared Spectral Data*, American Petroleum Institute Research Project 44, Department of Chemistry, Texas A and M University, College Station TX77843.
- [16] FU Xian-Cai(傅献彩) *Chemurgy Enchiridion (实用化学便览)*, Nanjing: Nanjing University Publishing House, **1989**, p253.
- [17] Dean J. A. Ed. *Lange's Handbook of Chemistry, Thirteenth Edition*, McGraw-Hill Book Company: Columbus, **1985**.
- [18] Jones S. L., Norman C. L. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1988**,**71**(4), C-190.
- [19] Rhodes W. H. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1981**,**64**,19~28.
- [20] Tsuchida T., Kitajima S. *Chem. Lett.*, **1990**,**10**,1 769.

Preparation and Characteristics of Nanocrystalline NiO Powder

LI Guo-Jun^{*,1} REN Rui-Ming¹ HUANG Xiao-Xian² GUO Jing-Kun²

(¹*Department of Materials Science and Engineering, Dalian Railway University, Dalian 116028*)

(²*Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050*)

Nano-NiO powder was prepared by thermal decomposition of the precursor of $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ obtained via $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ reacting in ethanol solvent. IR and TGA-DTA indicate physisorption and chemisorption ethanol co-exist in the precursor. XRD suggests the obtained cubic NiO is stable below 700 °C. TEM shows the as-calcined NiO at 400 °C for 2 hours was of narrow distribution, weak agglomeration and small particle size (average 8 nm). The reason for weak agglomeration was explained.

Keywords: nano-NiO ethanol solvent narrow distribution weak agglomeration