



水热法制备氢氧化镍纳米线

田周玲 矫庆泽*

(北京理工大学化工与环境学院, 北京 100081)

关键词: 氢氧化镍 纳米 水热 反应时间 填充度
分类号: O611.4 O614.81*3

近年来,在化学电池的发展中,镍系列电池作为蓄电池占有很重要的地位,如广泛使用的 Cd-Ni、MH-Ni、Zn-Ni 蓄电池等。氢氧化镍是这一系列电池的主要正极活性材料,对电池的容量和寿命起着关键的作用^[1]。随着新一代碱性蓄电池的迅速发展,特别是随着移动式通讯设备与便携式电子计算机的飞速发展,人们对充放电电池的要求也越来越高。因此对高活性高容量镍正极材料特别是氢氧化镍的研究具有重要的现实意义。

纳米材料是 20 世纪 80 年代以来兴起的新材料。纳米材料由于晶粒尺寸小、比表面积大、量子效应明显和表面微结构在纳米尺度上的可调性,使其具有区别于传统材料的优异的物理化学性能。在诸如催化材料、电极材料等领域有广阔的应用前景,其制备、表征及应用研究已成为材料化学研究的热门课题之一。目前,制备纳米级氢氧化镍的方法很多,已有文献报道的有:用配位沉淀法^[2]和沉淀转化法^[3-6]制备大小约为 30 nm 的片状纳米氢氧化镍;用超声波共沉淀法^[7]制备直径为 20~50 nm 形状不规则的氢氧化镍颗粒;用反胶束法^[8]制备氢氧化镍纳米粉体;用沉淀转化水热法制备氢氧化镍纳米薄片和纳米棒^[9];用醋酸镍和氨水水热制备单晶氢氧化镍纳米片^[10]。本文以氢氧化钠和硫酸镍为原料,采用直接沉淀水热法成功的制备了氢氧化镍纳米线。同时对水热反应时间和填充度对合成样品的形貌和结构的影响进行了研究,并对氢氧化镍纳米线的形成机理进行了探讨。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

氢氧化钠(NaOH)(A.R.);六水合硫酸镍($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)(A.R.)。内衬聚四氟乙烯的高压反应釜。

1.2 样品表征

样品的结构表征采用日本 Rigaku 公司 D/max-RB12KW 型旋转阳极 X-射线粉末衍射(XRD)仪。采用 $\text{CuK}\alpha$, 波长 0.154 06 nm, 工作电压 40 kV, 工作电流 150 mA, 步长 0.02° , 扫描范围 $5^\circ \sim 70^\circ$ 。样品的形貌表征采用日本日立 Hitach-700 型透射电子显微镜(TEM)。

1.3 实验过程

1.3.1 不同反应时间的实验

取 20 mL $0.8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硫酸镍水溶液于 100 mL 烧杯中,在磁力搅拌下,加入 20 mL $1.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氢氧化钠水溶液,待沉淀完全后,继续搅拌 10 min,将反应混合物加入 50 mL 内衬聚四氟乙烯的反应釜内,填充度为 80%,放入 180°C 烘箱内,分别反应 4 h、8 h、12 h、25 h。自然冷却到室温,过滤,用蒸馏水和无水乙醇分别洗涤 3 次,在 80°C 下干燥 2 h。

1.3.2 不同填充度的实验

取 22.5 mL $0.8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硫酸镍水溶液于 100 mL 烧杯中,在磁力搅拌下,加入 22.5 mL $1.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氢氧化钠水溶液,待沉淀完全后,继续搅拌 10 min,将反应混合物加入 50 mL 内衬聚四氟乙烯的反应釜内,填充度为 90%,放入 180°C 烘箱中,反应

收稿日期:2004-04-12。收修改稿日期:2004-06-25。

国防“十五”预研基金资助项目(No.41328030507)。

* 通讯联系人。E-mail:jjaoqz@bit.edu.cn

第一作者:田周玲,女,26 岁,硕士研究生;研究方向:功能材料。

12 h, 自然冷却到室温, 过滤, 用蒸馏水和无水乙醇分别洗涤 3 次, 在 80 °C 下干燥 2 h。

2 结果与讨论

2.1 不同水热反应时间的影响

图 1 为不同水热反应时间产物的 X-射线衍射图像。由图中可以看出, 水热反应 4 h 的产物衍射峰强度很高, 基线平稳, 表明结晶度很好。与标准图谱

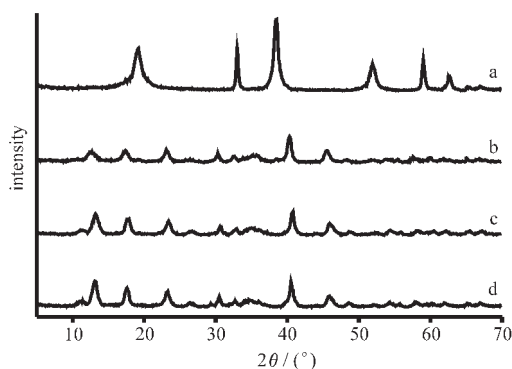


图 1 不同水热反应时间产物的 XRD

Fig.1 XRD patterns of $\text{Ni}(\text{OH})_2$ prepared through hydrothermal for different reaction time
a: 4 h; b: 8 h; c: 12 h; d: 25 h

(JCPDS No.14-117)对比, 可以确定样品为 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$, 衍射角 2θ 为 18.8° , 33.1° , 38.2° , 51.8° , 59.1° 和 62.4° , 分别对应于 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 的 (001), (100), (101), (102), (110), (111) 晶面的衍射峰。水热反应 8 h、12 h 和 25 h 的产物具有相同的衍射谱峰位置, 衍射峰在 13.2° , 17.8° , 23.4° , 30.6° , 33.2° , 40.7° 和 45.9° , 这些衍射峰与 JCPDS38-715 ($\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$) 和 JCPDS22-444 ($3\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 衍射峰相对位置均不符合。用赫尔-戴维图表法^[1]进行指标化, 这些衍射峰分别对应于六方晶体的 (108), (102), (001(3)), (111), (104), (203), (001(6)) 面, 为确定分子结构, 我们将水热反应 8 h 产物在 700 °C 焙烧 2 h, 所得产品的 XRD 谱图表明为 NiO。水热产物 700 °C 时热重分析的失重量计算表明, 水热反应 8 h 后产物的分子结构为 $\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 0.16\text{H}_2\text{O}$ 。

图 2 为 180 °C 水热反应条件下, 不同反应时间所制备氢氧化镍的透射电镜照片。如图 2 所示, 不同水热反应时间氢氧化镍的形态发生了明显的变化。图 2a 为水热反应 4 h 的样品, 呈颗粒状, 粒径约为 50~80 nm; 图 2b 为水热反应 8 h 的样品, 呈长片状, 并有少量的颗粒, 形状很不规则; 图 2c 为水热 12 h

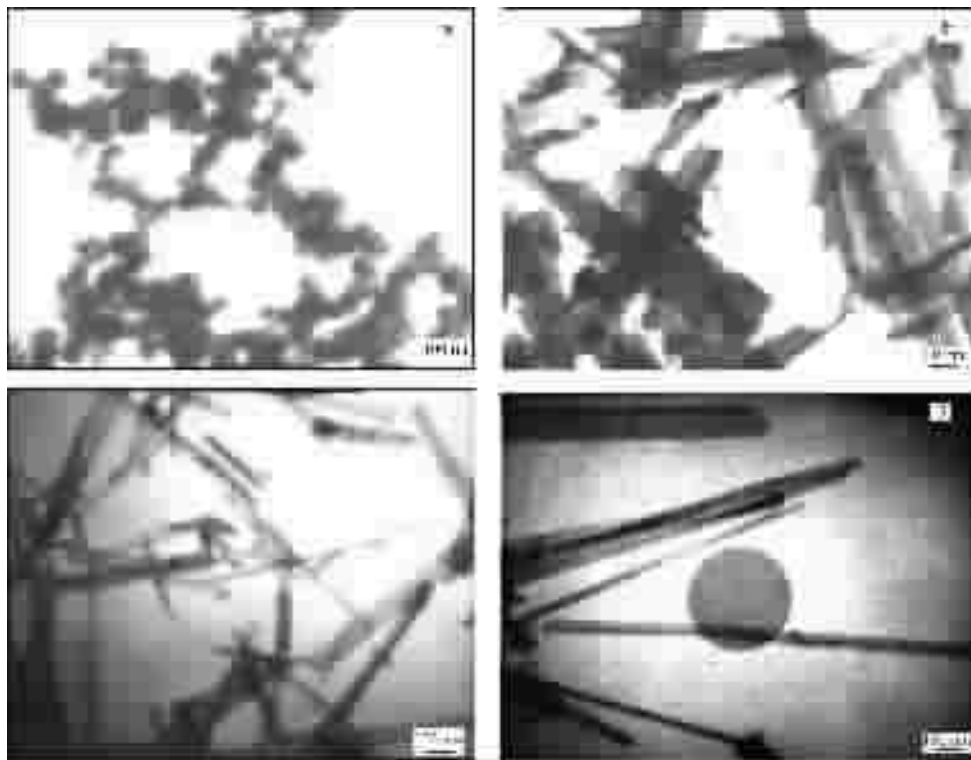


图 2 不同水热反应时间产物的透射电镜照片

Fig.2 TEM images of $\text{Ni}(\text{OH})_2$ prepared through hydrothermal for different reaction time
a: 4 h; b: 8 h; c: 12 h; d: 25 h

的样品,呈大小不均一的短棒状;图 2d 为水热反应 25 h 的样品,呈规则光滑的线状,直径约 30~40 nm,长度约 1~2 μm 。

根据以上实验结果,我们认为 180 $^{\circ}\text{C}$ 水热条件下,氢氧化镍纳米线的形成可能经历了成核期、生长期、破碎增长期三个过程。(1) 在水热条件下,氢氧化镍沉淀逐渐形成颗粒,我们称为晶体的成核期,即图 2a 形成的过程;(2) 随着水热反应时间的增加,氢氧化镍颗粒逐渐长大形成短棒状,进而长成长片状,这为晶体的增长期,即图 2a 到图 2b 的过程;(3) 这种长片状的氢氧化镍结构并不稳定,随着水热反应时间的进一步增加,长片状的氢氧化镍逐渐破碎,并最终形成直径为 30~40 nm,长度为 1~2 μm 的规则光滑纳米线,这为破碎增长期,即图 2c 到图 2d。上述结果与水热法制备 $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 晶须^[12]、

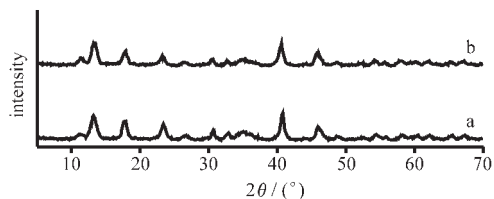


图 3 不同填充度水热反应产物的 XRD

Fig.3 XRD patterns of $\text{Ni}(\text{OH})_2$ for different fill factors
a: 90%; b: 80%



图 4 不同填充度水热反应产物的透射电镜照片

Fig.4 TEM images of $\text{Ni}(\text{OH})_2$ for different fill factors
a: 90%; b: 80%

MgO ^[13,14]纳米棒及氧化钪纳米管^[15]中的报道类似。

2.2 不同填充度的影响

图 3 给出了不同填充度水热反应产物的 X-射线衍射图像,图 3a 和 3b 具有相同的衍射峰位置。表明填充度不同对产物的结构没有影响,为同一种物质。

图 4 给出了不同填充度水热反应产物的透射电镜照片。从图 4 可见,增大填充度可以合成直径为 20~30 nm、长度为几个微米的均匀光滑的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 纳米线。由此可知,填充度改变可影响产物的形貌。原因如下:

一定水热温度下,压强大小依赖于反应容器中的原始溶剂的填充度^[6]。反应釜内的压强随填充度增大而升高。对比图 4a 和图 4b 表明,增大填充度,氢氧化镍纳米线明显细化、增长。即增大压强有利于氢氧化镍纳米线的生长。

3 结 论

在 180 $^{\circ}\text{C}$ 水热条件下,成功的制备了氢氧化镍纳米线。通过增加水热反应时间和增大填充度均能使氢氧化镍纳米线细化、增长。实验结果表明:水热反应时间对纳米氢氧化镍的形貌和结构都有重要影响;填充度只对纳米氢氧化镍的形貌有重要影响,而对纳米氢氧化镍结构没有影响。

参 考 文 献

- [1] GUO Kun(炳 焜), LI Xin-Hai(李新海), YANG Song-Qing(杨松青) *Chemistry Electrical Source-battery Principle and Preparation Technology*(化学电源-电池原理及制备技术), Changsha: Central South University Press, **2003**, p208.
- [2] HAN Xi-jiang(韩喜江), XIE Xiao-Mei(谢小美), XU Chong-Quan(徐崇泉) ZHOU De-Rui(周德瑞), ZHANG Hui-Jiao(张慧姣) *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2003**, **19**(3), 247.
- [3] ZHOU Gen-Tao(周根陶), LIU Shuang-Huai(刘双怀), ZHENG Yong-Fei(郑永飞) *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **1997**, **13**(1), 43.
- [4] ZHAO Li(赵 力), ZHOU De-Rui(周德瑞), ZHANG Cui-Fen(张翠芬) *Huaxue Tongbao(Chemistry Online)*, **2001**, **8**, 513.
- [5] ZHANG Yun-Shi, ZHOU Zhen, YAN Jie *Journal of Power Sources*, **1998**, **75**, 283.

- [6] HAN Xi-Jiang, XIE Xiao-Mei, XU Chong-Quan, ZHOU De-Rui, MA Yong-Li *Optical Materials*, **2003**, **23**, 465.
- [7] LIU Hong-Cheng(刘洪成), CHU Ying(褚莹), LIU Ying-Ying(刘莹莹) *Yingyong Huaxue(Chinese J. Appl. Chem.)*, **2003**, **3**, 302.
- [8] LI Yan, ZHANG Jing, SUN Xiao-Ming, DENG Zhao-Xiang, LI Ya-Dong *Materials Chemistry and Physics*, **2002**, **76**, 119.
- [9] LI Xiao-Lin, LIU Jun-Feng, LI Ya-Dong *Materials Chemistry and Physics*, **2003**, **80**, 222.
- [10] LIANG Zhen-Hua, ZHU Ying-Jie, HU Xian-Luo *J. Phys. Chem. B*, **2004**, **108**, 3488.
- [11] LI Shu-Tang(李树棠) *Base of X Radial Diffraction for Crystal*(晶体 X 射线衍射学基础), Changsha: Metallurgy Press, **1990**, p106.
- [12] YUE Tao(岳涛), GAO Shi-Yang(高世扬), ZHU Li-Xia(朱黎霞), WANG Bo(王波), XIA Shu-Ping(夏树屏) *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2002**, **18**(3), 313.
- [13] YAN Li, ZHUANG Jing, SUN Xiao-Ming, DENG Zhao-Xiang, LI Ya-Dong *Materials Chemistry & Physics*, **2002**, **76**, 119.
- [14] Nishizawa H., Kishikawa T., Minami H. *Journal of Solid State Chemistry*, **1999**, **146**, 39.
- [15] TANG Qun, LIU Zhao-Ping, LIU Shu, ZHANG Shu-Yuan, LIU Xiao-Ming *Journal of Crystal Growth*, **2003**, **259**, 208.
- [16] XU Ru-Ren(徐如人), PANG Wen-Qin(庞文琴) *Synthesis of Inorganic Compound and Preparation Chemistry*(无机合成与制备化学), Beijing: Higher Education Press, **1991**, p133.

Preparation of Nickel Hydroxide Nanowire under Hydrothermal Route

TIAN Zhou-Ling JIAO Qing-Ze*

(Department of Chemistry Engineer & Environment, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081)

Nickel hydroxide nanowires were prepared by hydrothermal method. The products were characterized by powder X-ray diffraction(XRD) and transmission electron microscopy(TEM). The results show that the morphology of nickel hydroxide nanowire is mainly straight. The diameters of the nanowires are about 20~30 nm and the lengths reach several micrometers. The effects of hydrothermal reaction time and filling factor on the morphologies and structure of the products were studied. The formation mechanism for nickel hydroxide nanowires is also discussed.

Keywords: **nickel hydroxide** **hydrothermal** **nanometer** **reaction time** **fill factor**