

花状 β -氢氧化镍的合成和表征

吴正翠 朱 熹 潘 铖 姚震宇 谢 毅*

(中国科学技术大学,合肥微尺度物质科学国家实验室纳米材料与化学研究部,合肥 230026)

摘要: 本文介绍了以大环多胺(六甲基-1,4,8,11-四氮环 14-4,11-二烯)的镍(II)配合物溶液为反应物,水热水解制备出花状 β -Ni(OH)₂ 亚微米结构,该花状 β -Ni(OH)₂ 由几十个相互连接的纳米片构成。对中间产物的研究结果表明,随着配合物浓度的增加、反应时间的延长,产物形貌从卷曲的片状转变成纳米片组成的花状且花状结构逐渐增密。采用粉末 X-射线衍射(XRD)、透射电子显微镜(TEM)和场发射扫描电子显微镜(FESEM)表征了产物,并采用 Rietveld 精修方法拟合了晶体结构。

关键词: 大环多胺; 镍配合物; 氢氧化镍; 合成

中图分类号: O614.81+3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2006)08-1371-04

Synthesis and Characterization of β -Ni(OH)₂ Flower-like Patterns

WU Zheng-Cui ZHU Xi PAN Cheng YAO Zhen-Yu XIE Yi*

(Department of Nanomaterials and Nanochemistry, Hefei National Laboratory for Physical Sciences
at Microscale, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

Abstract: β -Ni(OH)₂ flower-like submicroscaled patterns composed of dozens of nanoflakes were successfully synthesized by hydrothermal hydrolysis of the nickel(II) complex solution of macrocycle polyamine (hexamethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradeca-4,11-diene). Investigation on the intermediates shows that the shape of products changes from curled nanoflakes to flower-like patterns then dense flower-like patterns with the increase of complex concentration and reaction time. The product was characterized by XRD, TEM and FESEM and the crystal structure was simulated with Rietveld Refined Method.

Key words: macrocycle polyamine; nickel complex; nickel hydroxide; synthesis

无机纳米材料的磁、电、光和其他一些性能与形貌有密切的关系,因而近些年来无机纳米材料的形貌控制受到广泛的关注^[1]。在形貌控制技术中有很多因素影响产物的形貌,比如,产物的内在结构,外在条件诸如溶剂、温度、反应物的浓度和表面活性剂等。

氢氧化镍是碱性可充电电池的一种重要原料。目前 Ni(OH)₂ 电极由密集的球形 Ni(OH)₂ 粉体制得,由于核心区域材料的惰性,其高速和高温充电放电应用的电化学行为并不令人满意^[2]。初步研究表

明当纳米相 Ni(OH)₂ 加入到微米球形 Ni(OH)₂ 中, Ni(OH)₂ 电极的电化学行为显著提高^[3]。因此,合成出纳米结构的 Ni(OH)₂ 及其组装体在高能量密度电池中将有重要的潜在应用,因此一直吸引着材料化学工作者的目光。最近文献报道了用聚苯乙烯丙烯酸共聚物为模板或氨基乙酸、氢氧化钠强碱条件下制备的 β -Ni(OH)₂ 空球结构^[4,5],以及丁二酮肟镍和氢氧化钠反应制备的 β -Ni(OH)₂ 花状结构^[6],还报道了使用醋酸镍、六次甲基四胺和醋酸钠合成的 α -Ni(OH)₂ 无机-有机杂化材料^[7]。考虑到大环多胺能与镍等许

收稿日期:2006-05-10。收修改稿日期:2006-07-07。

国家自然科学基金资助项目(No.20321101)。

*通讯联系人。E-mail:yxie@ustc.edu.cn; Tel:86-551-3603987

第一作者:吴正翠,女,32岁,讲师;研究方向:无机纳米材料的合成和性能研究。

多金属离子配位形成稳定配合物的性质,我们用大环多胺镍配合物溶液为反应物,利用水热条件下的水解反应制备了纳米片组成的 β -Ni(OH)₂亚微米级花状结构。据我们所知,用大环多胺镍配合物溶液制备 Ni(OH)₂ 尚属首次。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

粉末 X-射线衍射(XRD)用 Rigaku Dmax 衍射系统,铜靶($\lambda=0.15418$ nm)。透射电镜使用日立 H-800 透射电子显微镜,加速电压 200 kV。扫描电镜使用 JEOL-JSM-6700F 场发射扫描电子显微镜。

所用试剂均为分析纯(A.R.)试剂。

1.2 大环多胺的合成

大环多胺(六甲基-1,4,8,11-四氮环 14-4,11-二烯)使用甲醇、乙二胺、氢溴酸、丙酮为原料,用两步法合成^[8]。

1.3 花状 Ni(OH)₂ 的合成

称取 5.0 g 大环多胺溶于 30 mL 水中,加入过量的碱式碳酸镍,将混合物水浴加热约 30 min,滤除未反应的碱式碳酸镍,所得到的大环多胺-镍(II)配合物滤液备用。

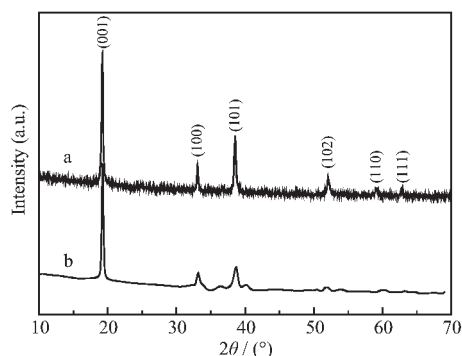
取 27 mL 大环多胺-镍(II)配合物滤液,用 13 mL 二次蒸馏水稀释后,装入聚四氟乙烯为内衬的 50 mL 不锈钢釜中,放在程序控温炉中,180 °C 下反应 24 h。自然冷却后,得到的浅绿色产物用水泵抽滤,并用蒸馏水和无水乙醇分别洗 3 遍,50 °C 下真空干燥 6 h。

2 结果与讨论

2.1 Ni(OH)₂ 纳米结构和形貌表征

产物的晶体结构和相组成用 X 射线衍射技术(XRD)分析。产物的粉末 XRD 花样见图 1a,所有的峰可以指标为六方 β -Ni(OH)₂,空间群 $P\bar{3}m1$,晶胞参数 $a=0.3123$ nm, $c=0.4620$ nm,与 JCPDF 卡片(No. 14-0117)一致。没有其他相的杂峰出现,表明产物有很高的纯度。值得提出的是产物的粉末 XRD 花样上(001)峰强度是标准 XRD 图峰值的 4.5 倍,表明所制备的 β -Ni(OH)₂ 样品有明显的取向生长。我们采用 Rietveld 精修方法拟合了晶体结构,图 1b 为根据该结构理论计算得到的 XRD 图。采用的是 Pseudo-Voigt 函数,此处不考虑温度因素和原子占有率,精修结果的加权图 R 指标为 $R_{wp}=11.07\%$,符合较好

(R_{wp} 理想值为 10%左右)。由图可见,计算与实验所得 XRD 衍射峰全部对应,符合较好。



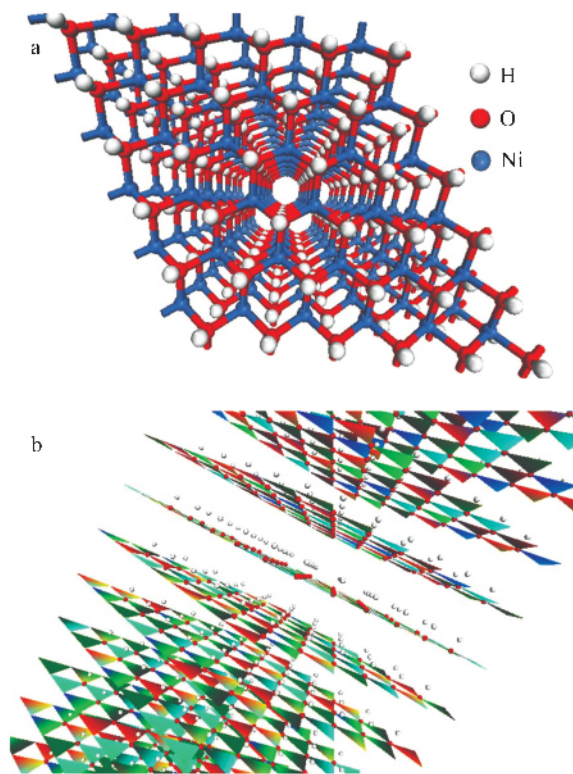
(a) Experimental results;

(b) Calculated results by rietveld refined method

图 1 产物 β -Ni(OH)₂ 的 X 射线衍射花样

Fig.1 XRD pattern of the as-prepared β -Ni(OH)₂ products

图 2 显示了 Ni(OH)₂ 晶体结构图。图 2a 为沿 z 轴的晶体结构透视图,图 2b 显示了沿 xy 平面的俯视图。从图中可清楚地观察到晶体的层状结构,其中 Ni(OH)₂ 分子在垂直于 z 轴的平面上,镍、氧原子呈层状分布,层间距离 4.608 nm。氢原子单独形成一“氢层”,氢原子距最近层距离大约 1.1 nm。



(a) Perspective along z axis; (b) Planform along xy plane

图 2 β -Ni(OH)₂ 晶体结构图

Fig.2 Crystal structure pictures of β -Ni(OH)₂

产物的形貌用场发射扫描电子显微镜(FESEM)和透射电子显微镜(TEM)进行了表征。图 3a 和 3b 显示了花状 β -Ni(OH)₂ 亚微米结构的 FESEM 照片。图 3a 显示了花状 Ni(OH)₂ 全貌照片,表明用我们的方法可以得到大量的、均匀的花状 β -Ni(OH)₂ 亚微米结构,大多数花直径都在 5.5~6.5 μ m,每朵花由几十个彼此相互连接的纳米片构成。图 3b 是放大的单个花状 β -Ni(OH)₂ 的 FESEM 照片,可以清晰地看出纳米片彼此交错构成花状图案,每片纳米片的厚度大约 15 nm。图 3c 是相应的 TEM 照片,其花状边缘依稀可见。

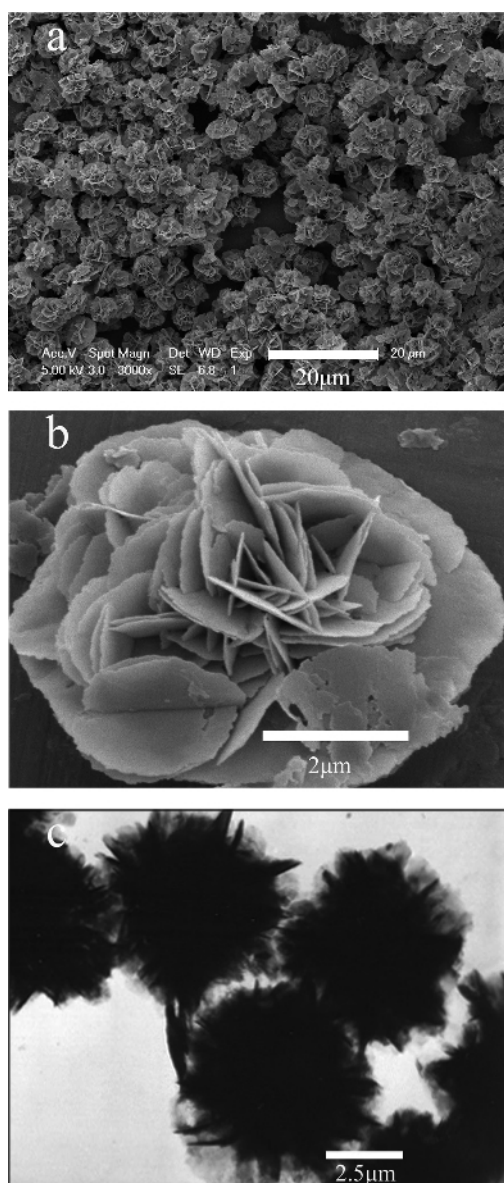
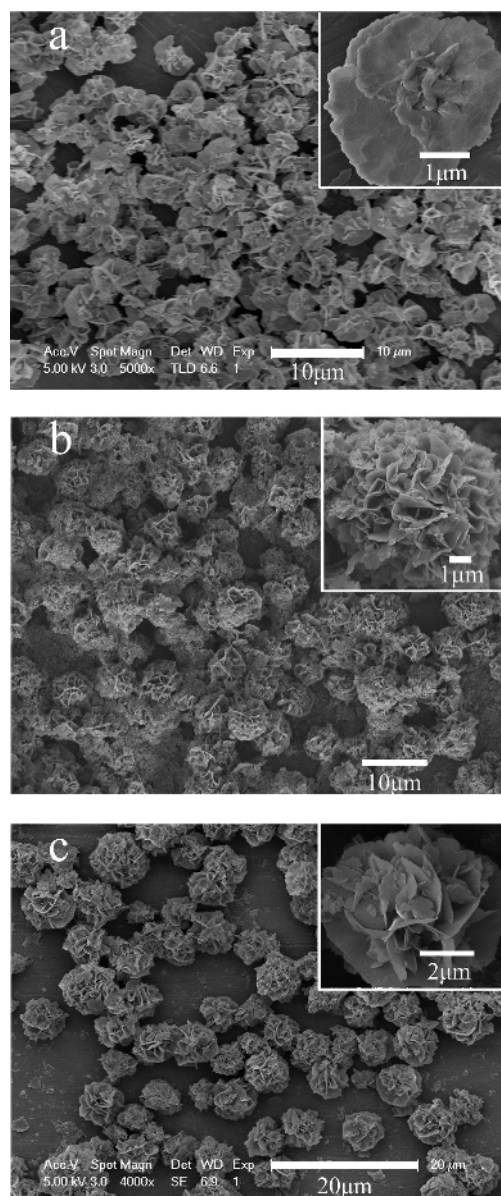


图 3 花状 β -Ni(OH)₂ 样品的 FESEM 和 TEM 图
Fig.3 FESEM (a, b) and TEM (c) images of as-prepared β -Ni(OH)₂ flower-like patterns

2.2 反应时间和配合物浓度对产物形貌的影响

在水热水解过程中,我们发现反应时间和配合物的浓度是合成和控制 β -Ni(OH)₂ 花状亚微米结构的重要因素。当反应时间缩短为 12 h,得到的是 Ni(OH)₂ 卷曲纳米片状结构(图 4a);反应时间延长到 48 h,得到的 Ni(OH)₂ 花状结构增密,但纳米片之间



(a, b) with 27 mL nickel(II) complex solution and 13 mL water and reaction time of 12 h and 48 h, respectively; (c) with 40 mL nickel(II) complex solution and reaction time of 24 h

Inset was FESEM image of a typical flower

图 4 不同反应条件下得到的花状 β -Ni(OH)₂ 样品的 FESEM 图

Fig.4 FESEM images of β -Ni(OH)₂ flower-like patterns obtained with different reaction conditions

的连接变得松散(图 4b)。也就是说,随着反应时间的延长,反应生成 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的量逐渐增多,片逐渐增密。当在同样的反应釜中,直接加入 40 mL 镍配合物溶液,得到的花状结构也变得松散(图 4c)。这也许是因为 Ni 配合物浓度的增大, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 生长速度加快所致。

2.3 花状 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 形成机理

一般说来,晶体的生长过程可分为两个阶段:起初的成核阶段和随后的晶体生长过程。在起初的成核阶段,由于晶体特殊的对称性和结构导致晶体固有的形貌,这是形成种子晶相的关键因素。在随后的晶体生长阶段,是一个动力学和热力学控制过程,通过温度、反应时间、浓度等反应参数的变化,在种子晶相形状得以一定程度保持的情况下,产生一维和其它复杂形状晶体^[9]。在我们的体系中,我们发现反应时间是形成独特的花状 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 的关键因素。反应时间影响晶体的生长过程,随着反应时间从 12 h 延长到 24 h 并进一步延长到 48 h,产物形状从卷曲的片过渡到片组成的花进一步转变成松散的片组成的花。通过反应时间变化得到的产物形貌,我们提出了花状 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 的形成机理:在水热体系中,大环多胺和 Ni^{2+} 的配位变得减弱(大环多胺与 Ni^{2+} 配位结构见图 5),加上大环多胺本身的碱性,游离出来的 Ni^{2+} 水解生成 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 。在 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 本身固有的层状结构和大环多胺的平面配位双重作用下,在反应的初始阶段,形成 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 纳米片状结构。随着进一步反

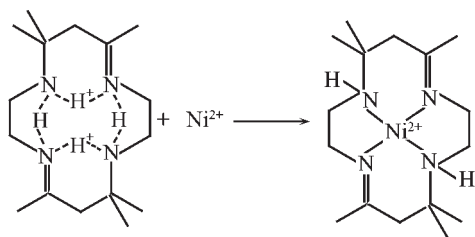


图 5 大环多胺与 Ni^{2+} 配位结构图

Fig.5 Scheme of coordination structure of macrocycle polyamine with Ni^{2+}

应,纳米片逐渐发生了卷曲并进一步裂分成更多的纳米片并彼此连接,从而形成花状 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 。如果纳米片裂分得多而快,花状结构将变得松散。

3 结 论

在水热条件下,利用大环多胺-镍(II)配合物溶液的水解反应,成功地制备出花状 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$,产率高,方法简便。合成出的亚微米结构 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 在高能量密度电池中有显著的意义,相关的电化学性质正在进一步研究中。

参考文献:

- [1] Murray C B, Norris D J, Bawendi M G. *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**,**115**:8706~8715
- [2] Cai F S, Zhang G Y, Chen J, et al. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2004**,**43**:4212~4216
- [3] Liu X H, Yu L. *J. Power Sources*, **2004**,**128**:326~330
- [4] Wang Y, Zhu Q S, Zhang H G. *Chem. Commun.*, **2005**,**41**: 5231~5233
- [5] Wang D B, Song C X, Hu Z S, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2005**, **109**:1125~1129
- [6] Ni X M, Zhao Q B, Jing C, et al. *Chemistry Letters*, **2005**,**34** (10):1408~1409
- [7] Liu B H, Yu S H, Chen S F, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2006**, **110**:4039~4046
- [8] (a)Curtis N F, Curtis Y M, Powell H K Y. *J. Chem. Soc. (A)*, **1966**,**8**:1015~1018
(b)Hay R W, Lawrance G A, Curtis N F. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1975**,**6**:591~593
(c)Curtis N F, Hay R W. *Chem. Commun.*, **1966**,**15**:524~525
- [9] (a)Jun Y W, Lee S M, Kang N J, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**,**123**:5150~5151
(b)Kim Y H, Jun Y W, Jun B H, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**,**124**:13656~13657
(c)Puntes V F, Zanchet D, Erdonmez C K, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**,**124**:12874~12880
(d)Puntes V F, Krishnan K M, Alivisatos A P. *Science*, **2001**, **291**:2115~2117