

熔盐法合成 NiO 纳米微晶

王 健 邓小芝 邱新平* 朱文涛 武增华

(清华大学化学系, 北京 100084)

关键词: 氧化镍; 纳米晶; 熔盐法; 弱团聚

中图分类号: O614.81+3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2006)10-1874-05

Synthesis of NiO Nano-crystal Powders by Molten Salt Method

WANG Jian DENG Xiao-Zhi QIU Xin-Ping* ZHU Wen-Tao WU Zeng-Hua

(Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084)

Abstract: NiO nano-crystal powders with cubic structure were synthesized by molten salt method. The synthesized materials were characterized by XRD, TEM, N_2 adsorption-desorption and TG, etc. Not only are the eminent characters of weak agglomeration, narrow distribution and fine crystalline configuration, but the average crystal sizes of synthesized NiO powders could be efficiently controlled from 10 nm to 100 nm by changing the calcination conditions, such as calcination temperature, calcination time, and proportion of molten salt KNO_3 . Molten salt method is technologically easy and cheap, for the production of NiO nano-crystal powders in industrial scale.

Key words: NiO; nano-crystal; molten salt method; weak agglomeration

纳米科技的基础是纳米结构材料的合成,它是纳米科技在分散与包覆、高比表面材料、功能纳米器件、强化材料等方面实现突破的起点^[1]。纳米颗粒(1~100 nm)本身具有宏观量子隧道效应、量子尺寸效应、表面效应许多独特的性能,其制备研究日益得到广泛关注和重视^[2]。

NiO 粉体是一种重要的工业原料,纳米 NiO 粉体具备更多优良性能,被广泛应用在催化剂^[3-7]、电容器^[8-11]、电极^[12-18]、传感器^[19]、磁性材料^[20,21]、半导体^[22,23]和功能陶瓷^[24]等研究领域。目前纳米 NiO 粉体材料的制备方法研究较多,主要有固相法^[25]、燃烧法^[26]、化学沉淀法^[27]、混合溶剂法^[28,29]、高分子网络法^[30]等。其中由于化学沉淀法方法简单、成本较低,最具备工业化的可能性;但化学沉淀法常具有团聚

较严重、晶化程度有限、粒径分布不太均匀等缺点,影响工业推广使用。为了得到晶化程度高、颗粒均匀、避免团聚并且粒度可控的纳米 NiO 微晶,本工作采用试剂价格低廉、工艺简单的熔盐法^[31]进行合成。

1 实验部分

1.1 NiO 纳米微晶的合成

分别配置 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 浓度的 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液,在室温剧烈搅拌条件下,缓慢地将 200 mL 的 $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液滴入到 180 mL 的 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中,以保证 $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 稍过量,使得 Ni^{2+} 充分沉淀;待沉淀反应完全后继续搅拌陈化反应 3 h,抽滤并充分洗涤沉淀,在 80 °C 烘箱中充分干燥得到前体;将前体与熔

收稿日期:2006-04-27。收修改稿日期:2006-08-10。

国家自然科学基金(No.90410002)、“973”项目(No.2002CB211803)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: qiuxp@mail.tsinghua.edu.cn

第一作者:王 健,男,25 岁,硕士,助理工程师;研究方向:纳米材料,氢能开发利用。

盐 KNO_3 按照不同的 Ni:K 物质的量比(1:1~1:9)充分研磨混和,并在不同温度(500~800 $^{\circ}\text{C}$)下进行焙烧,冷却后以去离子水充分洗涤、过滤后干燥,即可得到所需的 NiO 纳米微晶。

1.2 性质表征

在日本理学 D/max-RB 型 X 射线衍射仪上进行 XRD 测试(Cu 靶, $K\alpha$, $\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$, 40 kV, 20 mA), 2θ 角为 $5^{\circ}\sim 90^{\circ}$, 扫描速度为 $6^{\circ}\cdot\text{min}^{-1}$ 或 $1^{\circ}\cdot\text{min}^{-1}$; 在 Quantachrome NOVA 4000 型高速自动比表面与孔隙度分析仪上,以 N_2 气物理吸附法测定 BET 比表面积; 在美国 PA 2050 型热分析天平上,测定热重变化,升温速率为 $15\ ^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,升温范围为 $50\sim 850\ ^{\circ}\text{C}$; 样品微观形貌用 Hitachi H-800 型透射电子显微镜(TEM)进行表征。

2 结果与讨论

2.1 焙烧温度对 NiO 微晶的影响

以 $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液为沉淀剂, KNO_3 为熔盐, Ni:K 物质的量比固定为 1:3, 分别在 500、600、700 和 800 $^{\circ}\text{C}$ 高温下焙烧 3 h, 得到不同的 NiO 纳米微晶。图 1 所示为不同温度下所得 NiO 微晶的 XRD 图。由图 1 可见, 所得 NiO 微晶为立方相, 其 XRD 峰形清晰且很强, 不存在其它杂峰, 说明得到了单一立方相的 NiO 微晶; 而随焙烧温度的不断升高, NiO 微晶的峰强不断增加, 半峰宽逐渐减小, 说明 NiO 微晶的晶粒尺寸在不断增加。

以 NiO 微晶(220)面对应 XRD 峰为标准, 利用 Scherrer 公式估算其晶粒尺寸, 表 1 为所得的晶粒尺寸数据。由表 1 可见, 随焙烧温度逐渐升高, NiO

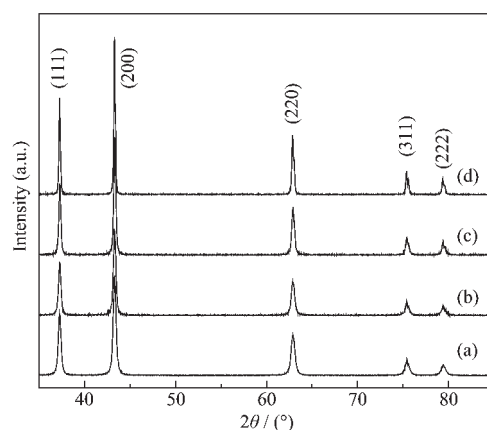


图 1 不同焙烧温度下所得 NiO 微晶的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of NiO micro-crystals calcined under different temperatures

的晶粒尺寸由 500 $^{\circ}\text{C}$ 对应的 22.6 nm 迅速升高到 800 $^{\circ}\text{C}$ 的 63.9 nm。同时测得 500 $^{\circ}\text{C}$ 温度下 NiO 微晶的 BET 比表面积为 $46\ \text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 与 NiO 微晶的密度和粒径相符。

表 1 NiO 微晶的算得晶粒尺寸

Table 1 Calculated crystal sizes of NiO materials

Calcination temp. / $^{\circ}\text{C}$	500	600	700	800
Crystalline size / nm	22.6	29.1	42.8	63.9

在 TEM 下对 NiO 粉体的微观形貌进行观察, 图 2 即为所得 NiO 微晶的 TEM 图像。可见, 在 500 和 600 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧温度下, 所得 NiO 粒径分布较为均匀, 外观接近于球形; 而在 700 和 800 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧温度下, NiO 的平均粒径尺寸大幅增加, 且粒径尺寸分布相对不太均匀, 颗粒形貌在向矩形过渡。由于

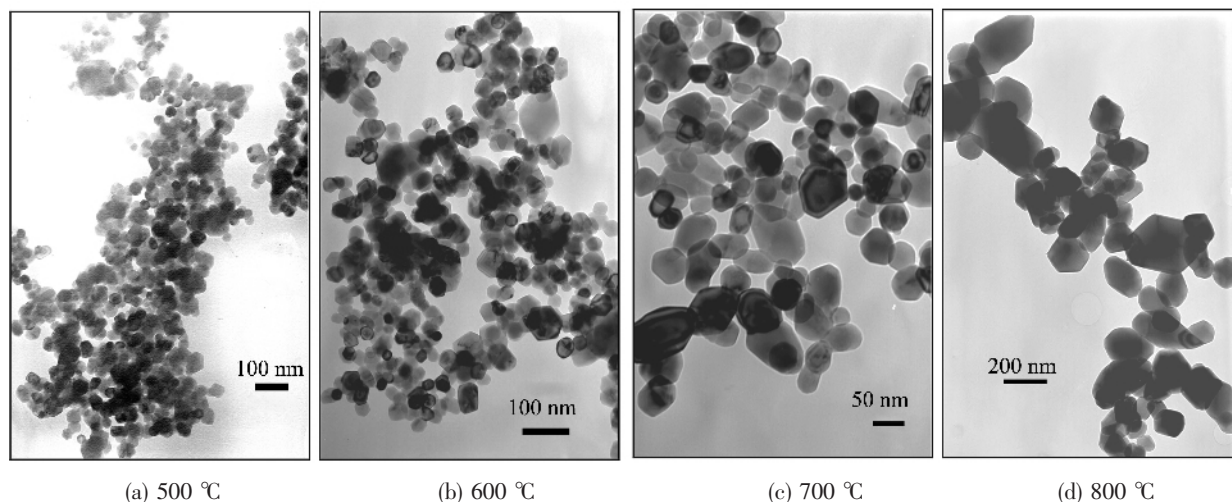


图 2 不同焙烧温度下所得 NiO 微晶的 TEM 图像

Fig.2 TEM images of NiO micro-crystals calcined at different temperatures

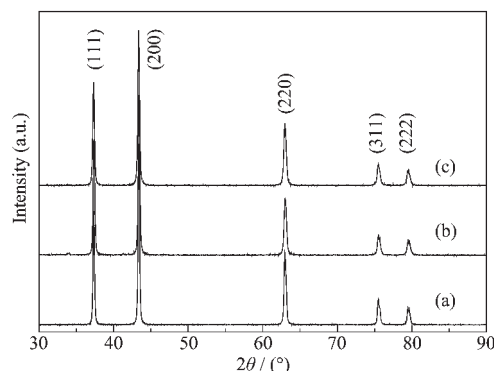
KNO_3 的熔点为 $334\text{ }^\circ\text{C}$, 在 500 和 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 温度下 KNO_3 呈液态, 在反应物周围形成了稳定的隔离环境, NiO 产物品粒生长均匀, 并避免了颗粒团聚, 利于生成粒径分布窄的类球状的晶体颗粒; 而当温度继续升高至 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 以上时, 晶粒生长速度随温度升高而加快, KNO_3 剧烈分解, 一定程度上破坏了液态环境的稳定性, 使得 NiO 的晶粒尺寸随温度升高不断增加, 且其粒径分布也相对较宽。

对比算得晶粒尺寸和 TEM 图像颗粒大小, 发现二者基本吻合; 同时观察 NiO 颗粒的 TEM 图像颜色均匀、一致, 多个晶粒的叠加像清晰可辨, 推断所得 NiO 晶粒为单晶, 此推断有待 HRTEM 实验证实。

2.2 KNO_3 比例对 NiO 微晶的影响

改变熔盐 KNO_3 的比例, 考察熔盐量对 NiO 晶粒生长的影响。分别将前体与 KNO_3 按 $\text{Ni}:\text{K}$ 物质的量比 $1:1$ 、 $1:5$ 、 $1:9$ 充分研磨混和, 在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 温度下焙烧 3 h 得到产物。图 3 和图 4 所示分别为不同熔盐比例所得 NiO 微晶的 XRD 和 TEM 图。由两图可见, 混和不同比例的 KNO_3 熔盐, 均可得到立方相的单一 NiO 微晶, 且所得 NiO 的形貌均为类球形。当 $\text{Ni}:\text{K}$ 物质的量比为 $1:1$ 时, NiO 微晶的平均晶粒尺寸超过了 40 nm , 且粒径尺寸偏大的颗粒数量较多; 而随着 $\text{Ni}:\text{K}$ 物质的量比逐渐减小到 $1:3$ 以下, NiO 微晶算得的平均晶粒尺寸减小到 30 nm 左右, 且不

随 $\text{Ni}:\text{K}$ 物质的量比的继续降低而明显改变。

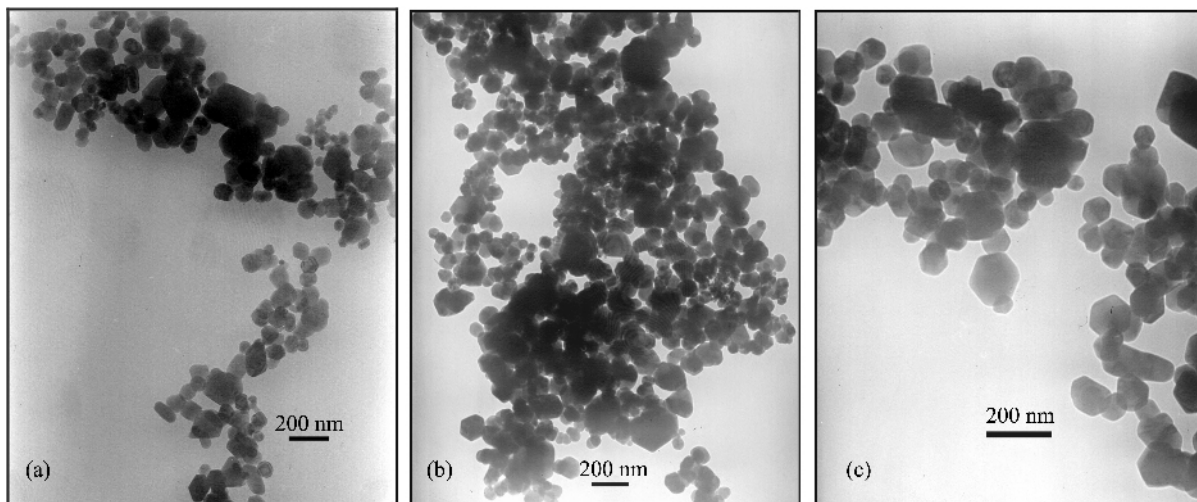


Ni to KNO_3 molar ratio: (a) $1:1$; (b) $1:5$; (c) $1:9$

图 3 不同比例 KNO_3 熔盐所得 NiO 微晶的 XRD 图

Fig.3 XRD patterns of NiO micro-crystals obtained with different molar ratios of Ni to molten salt KNO_3

这可能是由于当熔盐含量低时, 反应前体周围的熔盐量较少, 不足以在前体周围形成稳定的微环境, 增加了 NiO 微晶接触生长的机会, 因此 NiO 微晶的平均晶粒尺寸相对较大, 粒径分布较不均匀; 当熔盐比例达适当比例后, 反应物周围构成稳定的微液相环境, 既控制了 NiO 微晶的晶粒尺寸, 又利于微晶均匀生长; 而当熔盐比例进一步增加时, 熔盐形成的微环境已经稳定, 对 NiO 的晶粒尺寸和粒径分布影响不大。因此选择适当的熔盐比例, 既利于晶粒尺寸和尺寸分布的控制, 又可以降低熔盐试剂的消耗量。



Ni to KNO_3 molar ratio: (a) $1:1$; (b) $1:5$; (c) $1:9$

图 4 不同比例 KNO_3 熔盐所得 NiO 微晶的 TEM 图像

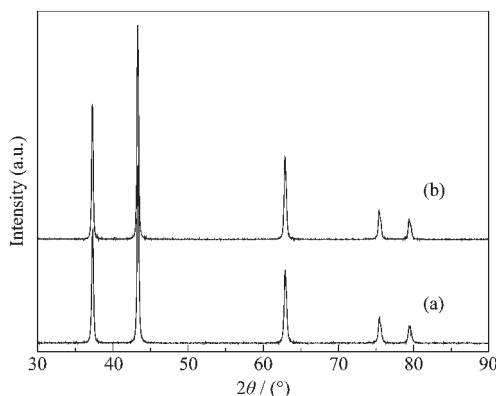
Fig.4 TEM images of NiO micro-crystals obtained with different ratios of Ni to molten salt KNO_3

2.3 焙烧时间对 NiO 微晶的影响

改变焙烧时间, 考察焙烧时间对 NiO 晶粒生长

的影响。固定前体 $\text{Ni}:\text{KNO}_3$ 物质的量比为 $1:3$, 分别在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 温度下焙烧 1 h 和 9 h 得到 NiO 微晶。图

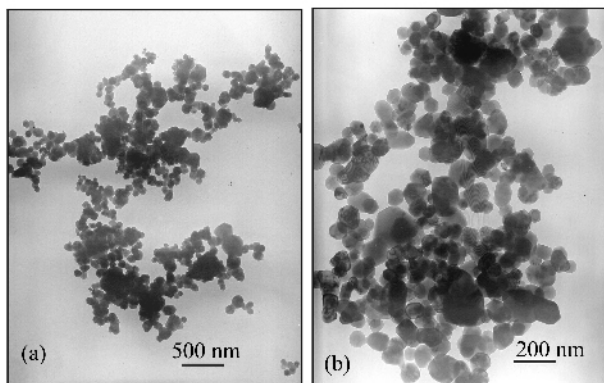
5 和图 6 所示分别为不同焙烧温度下所得 NiO 微晶的 XRD 和 TEM 图。可见,经过一定时间焙烧,即可得到晶型完好的 NiO 微晶;而随焙烧时间的延长,NiO 微晶的平均晶粒尺寸将有一定程度的增大,但并不明显,这是由于微环境稳定不变所致。



Calcined for time: (a) 1 h; (b) 9 h

图 5 不同焙烧时间所得 NiO 微晶的 XRD 图

Fig.5 XRD patterns of NiO micro-crystals obtained with different calcination time



Calcined for time: (a) 1 h; (b) 9 h

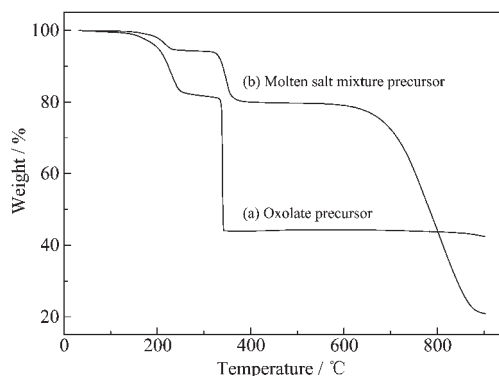
图 6 不同焙烧时间所得 NiO 微晶的 TEM 图像

Fig.6 TEM images of NiO micro-crystals obtained with different calcination time

2.4 焙烧过程的 TG 分析

图 7(a)、(b)分别为草酸镍前体与 Ni:KNO₃ 物质的量比为 1:3 的前体/熔盐混和物的热重曲线。由图 7(a)可见,草酸盐前体含有一定量的结晶水,在 150~280 °C 温度范围内结晶水逐渐失去形成了第 1 个平缓的失重峰,然后在 330~340 °C 草酸镍发生剧烈分解反应,造成了第 2 个陡峭的失重峰。

由图 7(b)可见,由于加入了 KNO₃ 熔盐,KNO₃ 的熔化过程与草酸镍的分解过程同步进行,熔化的 KNO₃ 迅速在反应物和产物周围形成液相环境,使得草酸镍的分解过程较为平缓,阻碍了 NiO 微晶的



(a) Oxalate precursor; (b) Molten salt mixture precursor

图 7 前体及其熔盐混和物的热分解曲线

Fig.7 TG curves of different precursors

团聚和生长。在 400~600 °C 温度范围内出现了一个稳定的热重平台,将焙烧温度控制在此范围内,利于晶粒的均匀生长,上述实验结果证实了这一点;可以推断,将焙烧温度控制在 400 °C,NiO 微晶的晶粒尺寸将更小。自 650 °C 起,KNO₃ 发生剧烈分解,在 TG 图上形成了一个平缓的大峰,这也造成了液相环境不稳定,影响粒径分布。

3 结 论

(1) 以 Ni(NO₃)₂ 和 K₂C₂O₄ 为原料,KNO₃ 为熔盐,采用熔盐法制备了一系列平均粒径大小不同的 NiO 纳米晶体。

(2) XRD 和 TEM 测试显示,NiO 纳米微晶接近球状,晶化良好,团聚很少,粒度分布较集中,属于立方晶系。

(3) 控制焙烧条件尤其是焙烧温度,可以有效控制材料的晶粒尺寸和形貌特征。

(4) 熔盐法成本低廉、工艺简单,可用于 NiO 纳米微晶的工业化生产。

参考文献:

- [1] ZHU Jing(朱 静), FAN Shou-Shan(范守善), LI Ya-Dong(李亚栋), et al. *Nano-material and Nano-device*(纳米材料和器件). Beijing: Tsinghua University Press, **2003**.
- [2] ZHANG Li-De(张立德), MOU Ji-Mei(牟季美). *Nanomaterial and Nanostructure*(纳米材料和纳米结构). Beijing: Science Press, **2001**.
- [3] Piao L Y, Li Y D, Chen J L, et al. *Catalyst Today*, **2002**,**74** (1~2):145~155
- [4] ZHOU Gui-Lin(周桂林), JIANG Yi(蒋 毅), QIU Fa-Li(邱

- 发礼). *Cuihua Xuebao(Chinese Journal of Catalysis)*, **2005**, **26**(2):93~95
- [5] CAO Xiao-Dong(操小栋), CHEN Tong(陈 铜), WU Ying(吴 瑛), et al. *Cuihua Xuebao(Chinese Journal of Catalysis)*, **2005**, **26**(2):148~152
- [6] Rodriguez J A, Hanson J C, Frenkel A I, et al. *J. Amer. Chem. Soc.*, **2002**, **124**(2):346~354
- [7] Quincoces C E, Basaldella E I, De Vargas S P, et al. *Materials Letters*, **2004**, **58**:272~275
- [8] Zhang F B, Zhou Y K, Li H L. *Materials Chemistry and Physics*, **2004**, **83**(2~3):260~264
- [9] Srinivasan V, Weidner J W. *J. Electrochem. Soc.*, **2000**, **147**(3):880~885
- [10] YU Wei-Ping, YANG Xiao-Ping, WANG Guang-Ming. *Chinese Science Bulletin*, **2004**, **49**(14):1446~1449
- [11] ZHANG Mi-Lin(张密林), YANG Chen(杨 晨). *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese Journal of Inorganic Chemistry)*, **2004**, **20**(3):283~286
- [12] Aronin A, Abrosimova G, Bredikhin S, et al. *J. Amer. Cera. Soc.*, **2005**, **88**(5):1180~1185
- [13] Liu Y L, Primdahl S, Mogensen M. *Solid State Ionics*, **2003**, **161**(1~2):1~10
- [14] Primdahl S, Mogensen M. *J. Appl. Electrochem.*, **2000**, **30**(2):247~257
- [15] Tasaka A, Suzuki Y, Oshida A, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **2003**, **150**(6):D108~D116
- [16] Yoshio M, Todorov Y, Yamato K, et al. *Journal of Power Sources*, **1998**, **74**:46~53
- [17] Miller E L, Rocheleau R E. *J. Electrochem. Soc.*, **1997**, **144**(9):3072~3077
- [18] Akántara R, Lavela P, Tirado J, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **1998**, **145**(3):730~736
- [19] Choi J M, Im S. *Appl. Surf. Sci.*, **2005**, **244**(1~4):435~438
- [20] Sort J, Nogues J, Surinach S, et al. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **2002**, **242**(2):1287~1289
- [21] Sort J, Surinach S, Munoz J S, et al. *Physical Review B*, **2002**, **65**(17):174420~174424
- [22] Cai W L, Mo C M, Zhang L, et al. *J. Mater. Sci. Tech.*, **1997**, **13**(5):435~439
- [23] Ohta H, Kamiya M, Kamiya T, et al. *Thin Solid Films*, **2003**, **445**:317~321
- [24] Houivet D, El F J, Bernard J, et al. *J. Eur. Cera. Soc.*, **2001**, **21**(10~11):1715~1718
- [25] YU Jian-Qun(俞建群), JIA Dian-Zeng(贾殿赠), ZHENG Yu-Feng(郑毓峰). *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese Journal of Inorganic Chemistry)*, **1999**, **15**(11):95~98
- [26] MI Yuan-Zhu(米远祝), LIU Ying-Liang(刘应亮), ZHANG Jing-Xian(张静娴), et al. *Huaxue Yanjiu Yu Yingyong(Chemical Research and Application)*, **2005**, **17**(1):81~82
- [27] Deng X Y, Chen Z. *Material Letters*, **2004**, **58**(3~4):276~280
- [28] LI Ya-Dong(李亚栋), LI Cheng-Wei(李成伟), ZHENG Hua-Gui(郑化桂), et al. *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao(Chem. J. Chinese Universities)*, **1997**, **18**(12):1921~1923
- [29] LI Guo-Jun(李国军), REN Rui-Ming(任瑞铭), HUANG Jiao-Xian(黄校先), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese Journal of Inorganic Chemistry)*, **2004**, **20**(4):287~290
- [30] LIU Sheng-Feng(刘胜峰), WU Chun-Yan(吴春艳), HAN Xiao-Zhao(韩效钊). *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese Journal of Inorganic Chemistry)*, **2003**, **19**(6):287~290
- [31] Wang X, Zhuang J, Li Y D. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2004**, (5):946~948