

## 氢氧化镍微米棒的合成和表征

陶菲菲<sup>\*,1,2</sup> 鲁金萍<sup>1</sup> 郎雷鸣<sup>2</sup> 徐 正<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> 绍兴文理学院化学化工学院, 绍兴 312000)

(<sup>2</sup> 南京大学配位化学国家重点实验室, 南京 210093)

**摘要:** 以  $\text{NiCl}_2$  为镍源, 乙二醇(EG)为溶剂, 采用溶剂热法成功地制备了  $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$  微米棒, 制备方法简单、易行。通过扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)、X 射线衍射(XRD)、傅立叶红外光谱(FTIR)和电感耦合等离子直读光谱仪(ICP)对产物的形貌和物质结构进行了表征, 证实了反应中间体是 Ni-EG 配合物。利用扫描电子显微镜(SEM)考察了实验参数, 如聚乙二醇 200 浓度、反应温度和反应时间, 对产物形貌的影响, 结果表明一维棒状  $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$  的形成经历了溶解-再结晶的过程。Ni-EG 配合物经退火处理, 可以得到由纳米线自组装的 NiO 微管。

**关键词:** 氢氧化镍; 微米棒; 溶剂热法

中图分类号: O614.81+3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2009)02-0296-05

## Fabrication and Characterization of Nickel Hydroxide Microrods

TAO Fei-Fei<sup>\*,1,2</sup> LU Jin-Ping<sup>1</sup> LANG Lei-Ming<sup>2</sup> XU Zheng<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> School of Chemistry and Chemical Engineering, Shaoxing University, Shaoxing, Zhejiang 312000)

(<sup>2</sup> State Key Laboratory of Coordination Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210093)

**Abstract:** Using nickel chloride as nickel source and ethylene glycol (EG) as the solvent,  $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$  microrods have been successfully fabricated by the solvothermal method. This method is simple and facile. The morphologies and structure of the samples were characterized by scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffraction (XRD), Fourier transform IR (FTIR) and Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometer (ICP). The above experimental results proved that the intermediate product was the Ni-EG coordination polymer. The effect of the experimental parameters, such as the concentration of polyethylene glycol 200 (PEG200), the reaction temperature and the reaction time, on the morphologies of the samples was investigated by using the scanning electron microscopy (SEM). The experimental results showed that the formation of  $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$  microrods went through the dissolution-recrystallization process. After the anneal treatment, Ni-EG coordination polymer changed into the NiO microtubes self-assembled by nanowires.

**Key words:** nickel hydroxide; microrod; solvothermal method

自从 19 世纪末瑞典人发明 Cd/Ni 碱性蓄电池以来, 一系列碱性蓄电池(MH-Ni)无论从种类还是性能等方面都有了很大的发展<sup>[1-5]</sup>。以氢氧化镍为主要正极活性材料的多种碱性蓄电池(如镍-氢、镍-镉、

镍-铁等), 由于具有生产成本低、循环寿命长、比能量和比功率较高、环境友好、使用安全性高等突出优点, 而被认为是目前最有竞争力的电动车或混合电动车的动力电源。

收稿日期: 2008-10-27。收修改稿日期: 2008-11-28。

国家自然科学基金重大研究计划(No.90606005), 南京大学配位化学国家重点实验室开放课题资助项目。

\*通讯联系人。E-mail: fengal.tao@gmail.com

第一作者: 陶菲菲, 女, 29 岁, 博士, 讲师; 研究方向: 纳米功能材料和电化学技术研究。

为了提高电池的容量、寿命和电化学性能,进行有关高活性、高容量  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  正极材料的研究具有重要意义<sup>[6-11]</sup>。关于  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  的制备方法有很多,如赵力等<sup>[12]</sup>用沉淀转化法制备直径为 30~60 nm 的球形  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、韩喜江等<sup>[13]</sup>用超声波共沉淀法制备形状不规则的氢氧化镍纳米颗粒、吴正翠等<sup>[14]</sup>以大环多胺的镍配合物为反应物制备了花状  $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 、田周玲等<sup>[15]</sup>采用水热法在 180~200 °C、pH 为 9~10 的条件下制备出一种新晶型的氢氧化镍纳米棒。

本文以氯化镍做镍源、乙二醇做溶剂,采用溶剂热法成功地制备了表面具有纳米结构的  $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$  微米棒。据我们所知,用乙二醇做溶剂合成具有纳米结构的  $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$  微米棒尚属首次。同时,通过研究各实验参数,如聚乙二醇 200 浓度、反应温度和反应时间,对产物形貌的影响,探讨其形成机理;控制反应温度可以得到不同尺寸的棒状结构;中间产物经退火处理,可以得到纳米线自组装的 NiO 微米管。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂

六水合氯化镍( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )、乙二醇(EG)、无水乙酸钠(NaAc)、聚乙二醇 200(PEG200)均为分析纯(A.R.)试剂。

### 1.2 棒状 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 和 NiO 微米管的合成

首先将 0.4754 g  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (2 mmol) 加到 16 mL 乙二醇(EG)中,搅拌至固体完全溶解,再向其中依次添加 1.44 g NaAc 和 1.0 g 聚乙二醇 200

(PEG200),搅拌一段时间后得亮绿色澄清溶液。将此溶液装入内衬为聚四氟乙烯的高压釜(22 mL 容量)中,置于烘箱中 140 °C 下恒温 8 h,反应结束后,自然冷却至室温。得到的绿色产物经离心分离、乙醇洗涤至少 5 次,然后放置在烘箱中 60 °C 下保持 3 h,经干燥后得到的产物为  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  微米棒的前驱体,即镍-乙二醇的配合物。

将  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  的前驱体置于  $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  KOH 水溶液中浸泡 10 h,经离心分离、二次水洗涤至溶液呈中性、干燥,所得产物即为  $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$  微米棒。

将经过干燥的  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  前驱体在 350 °C 下退火 2 h,即可得到纳米线自组装的 NiO 微米管。

### 1.3 表征手段

样品的形貌分别用扫描电子显微镜(SEM, JEOL JSM-6360LV,加速电压为 20 kV)和透射电子显微镜(TEM, JEM-200CX TEM,加速电压为 200 kV)进行表征。样品的组成和结构分别用 X 射线衍射仪(XRD, XRD-6000, Cu 靶  $K\alpha$  作为辐射源,  $\lambda=0.15418 \text{ nm}$ )、傅立叶红外光谱仪(FIR, RFS-100, BRUKER 公司)和电感耦合等离子直读光谱仪(ICP, JA1100, 美国 Jarrell-Ash 公司)进行表征。

## 2 结果与讨论

### 2.1 棒状 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的形貌和结构表征

以  $\text{NiCl}_2$  为镍源,乙二醇(EG)为溶剂,采用溶剂热法成功地制备了一维棒状结构,即  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  前驱体 Ni-EG 配合物,再经过  $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  KOH 溶液浸泡处理后,可得  $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$  微棒结构。图 1 显示了

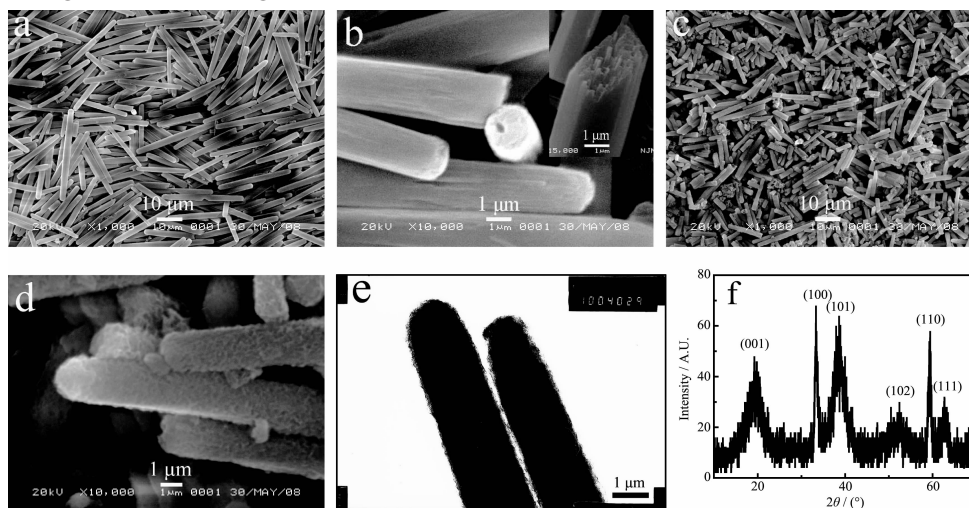
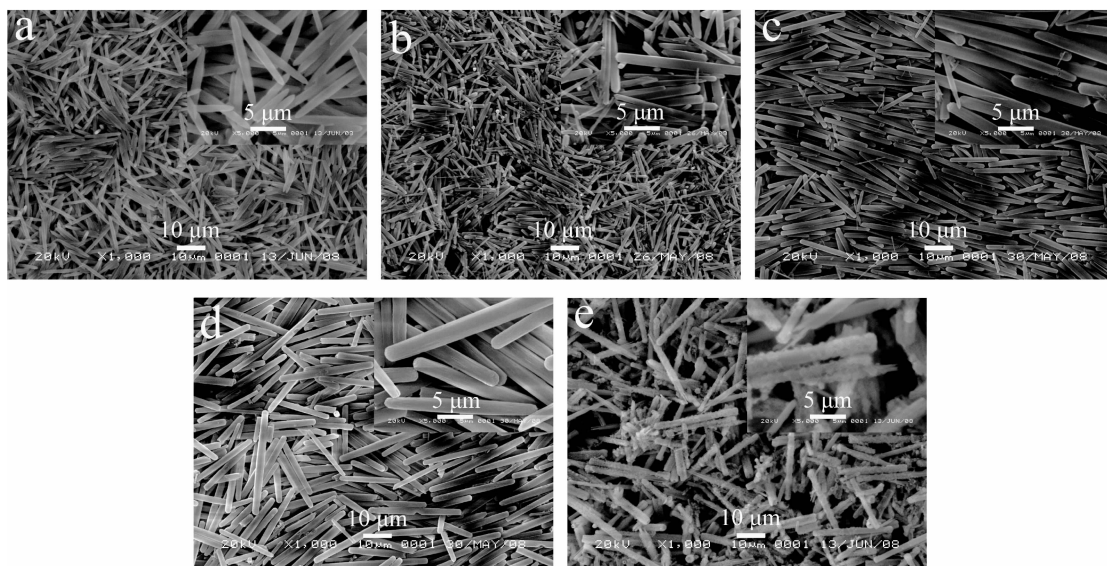


图1  $\text{Ni}$ -EG 配合物的 SEM(a 和 b)、 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$  微米棒的 SEM(c 和 d)、TEM(e)图和 XRD 图(f)

Fig.1 SEM images (a and b) of Ni-EG coordination polymer, SEM (c and d), TEM (e) images and XRD pattern (f) of  $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$  microrods

$\text{Ni}(\text{OH})_2$  前驱体的扫描电子显微镜 (SEM) 照片,  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  的 SEM、透射电子显微镜(TEM)照片和 X 射线衍射图(XRD)。如图 1a 和 b 可知,  $\text{Ni-EG}$  配合物是由尺寸均一、表面光滑的微米棒组成, 直径、长度和长径比分别为  $\sim 2\ \mu\text{m}$ 、 $20\sim 30\ \mu\text{m}$  和  $10\sim 30$ , 图 1b 中的插图进一步说明微米棒是由更小的纳米线组装的。图 1c 和 d 表明  $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$  微米棒的形貌与  $\text{Ni-EG}$  配合物基本一致, 都是由尺寸非常均一的微米棒组成, 但是  $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$  微米棒的表面粗糙, 这是由于碱溶液处理所引起的。微米棒粗糙的外表面和低的长径比, 使  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  微米棒表面具有纳米结构, 从而有望成为一种好的电极材料和催化剂。图 1e 显示了  $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$  的 TEM 照片, 对其表面的观察, 进一步证明产物为具有纳米表面结构的实心微米棒。图 1f 显示了产物的 XRD 图, 所有的衍射峰都与标准图谱 (PDF No.14-0117) 相对应, 说明产物为  $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ , 并且在谱图中未发现其它峰, 说明  $\text{Ni-EG}$  配合物经碱溶液处理后, 转变为  $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ , 且形貌基本不发生变化, 因而在研究  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  微米棒的形成机理时, 均是考察各实验因素对  $\text{Ni-EG}$  配合物形貌的影响。



(a) 80 °C; (b) 100 °C; (c) 120 °C; (d) 140 °C; (e) 160 °C

图 2 在不同反应温度下制备的  $\text{Ni-EG}$  配合物的 SEM 照片

Fig.2 SEM images of  $\text{Ni-EG}$  coordination polymers fabricated at the different reaction temperatures

### 2.3 反应时间的影响

研究反应时间对产物形貌的影响是考察其生长机理的一个极其重要的方法, 图 3 显示了不同反应时间下产物的 SEM 照片, 图中的插图是对应图的放大照片。如图 3a 所示, 在反应的初始阶段 1 h 时, 产物是一维棒状结构, 直径和长度分别约为  $1.5$

### 2.2 反应温度的影响

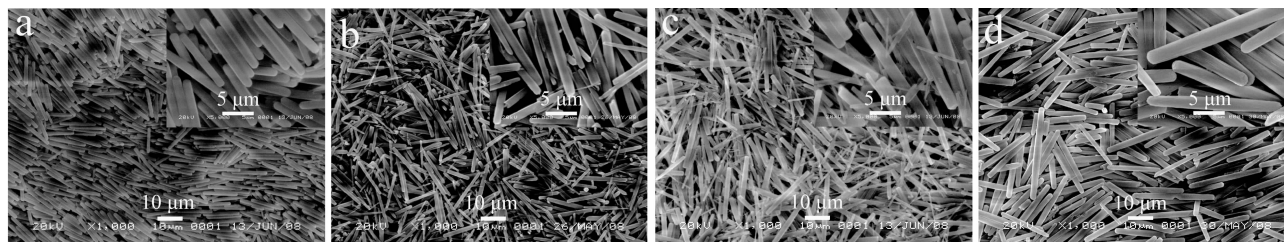
反应温度是影响产物形貌的重要因素, 图 2 显示了不同反应温度下得到产物的 SEM 照片, 图中的插图是对应图的放大照片。如图 2a 可知, 在反应温度为 80 °C 时, 得到的是表面光滑、尺寸均一、两端略细、直径约  $1\ \mu\text{m}$  的微棒; 随着反应温度的升高, 微棒的尺寸逐渐增大; 当反应温度为 140 °C 时 (图 2d), 微棒的直径已增加至约  $3\ \mu\text{m}$ , 长度约  $40\ \mu\text{m}$ ; 随着反应温度升高至 160 °C 时, 微米棒的直径减小, 表面变得粗糙, 同时出现大量丝状物附着在微棒的表面。

由以上的实验结果可知, 在 80~140 °C 温度范围内, 得到的均是表面光滑的微棒, 且随着反应温度的升高, 微棒逐渐变粗, 长度略有增加。当反应温度高于 140 °C 时, 微棒开始溶解、变细 (如图 2e 所示), 表面变得粗糙, 并且有大量丝状物附着在微棒表面。这说明, 微米棒的尺寸随着反应温度的升高而增大, 当温度高于 140 °C 时, 微米棒变得不稳定, 开始溶解。因此, 调节反应温度, 可以控制微棒的尺寸, 这也是调控产物形貌的有效方法。

和  $15\ \mu\text{m}$ ; 当反应时间延长至 2 h 时, 微棒的尺寸变得粗细不均匀, 部分微棒变粗, 部分微棒变细, 而长度几乎不发生变化; 随着反应时间进一步延长至 4 h, 这种现象进一步加剧; 当反应时间达到 8 h 时 (图 3d), 细的微棒已经完全溶解, 粗的微棒的直径已经达到约  $3\ \mu\text{m}$ , 且尺寸均匀。从以上的实验结果看,

随着反应时间的延长,微棒的生长与溶解是同时进行的,反应初始阶段得到的微棒,随后,部分微棒变

粗、部分微棒变细直至完全溶解,而长度基本保持不变,这是一个溶解-再结晶的过程。



(a) 1 h; (b) 2 h; (c) 4 h; (d) 8 h

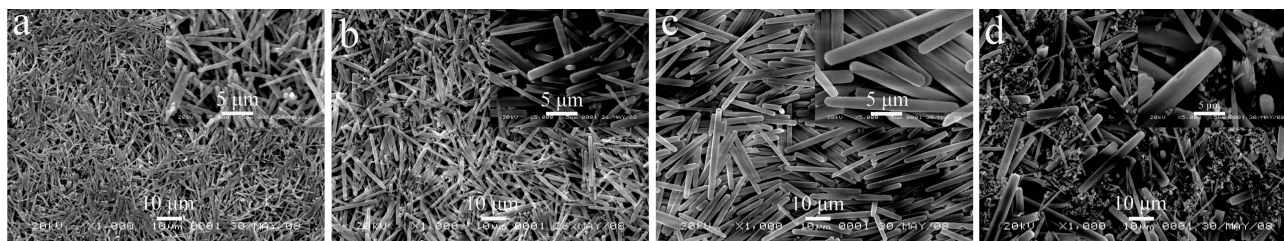
图3 在不同反应时间下制备的 Ni-EG 配合物的 SEM 照片

Fig.3 SEM images of Ni-EG coordination polymers fabricated at the different reaction times

## 2.4 聚乙二醇 200 浓度的影响

在研究  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  微米棒的形成机理时,我们发现聚乙二醇 200(PEG200)的浓度也是影响其形貌的一个重要因素,因此我们考察了 PEG200 的浓度对产物形貌的影响。图 4 显示了在相同反应体系中加入不同量 PEG200 时,得到的 Ni-EG 配合物的 SEM 照片,图中插图是对应图的放大照片。如图 4a 可知,向体系中加入 0.2 g PEG200 时,得到的产物是尺寸均一,直径和长度分别约为 1 和 7  $\mu\text{m}$  的微棒;随着 PEG200 加入量的增大,微米棒的直径和长度也进一步增加;当 PEG200 量为 1.0 g 时,此时微棒的尺寸均匀、表面光滑(如图 4c);当 PEG200 的量增

加到 1.6 g 时(图 4d),产物中除了微棒外还出现了大量的粒子,且微棒的尺寸也变得不一致。以上实验结果表明,微棒的尺寸随着 PEG200 浓度的增大而增大,PEG200 的量超过 1.0 g 时,产物中出现大量粒子,因此,1.0 g PEG200 是制备均匀的  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  微米棒的重要条件。产生这一现象的原因可能是 PEG200 具有较强的电负性,会与镍产生强亲合力,随着溶液中 PEG200 浓度的增大,使更多的镍与乙二醇形成的链状结构(见下文)在 PEG200 的作用下相互靠拢,从而促使微米棒尺寸的增大(图 4c);当 PEG200 的浓度超过某一数值时,PEG200 相互聚集在一起,促使粒子的形成(图 4d)。



(a) 0.2 g; (b) 0.6 g; (c) 1.0 g; (d) 1.6 g

图4 在加入不同量的聚乙二醇 200(PEG200)条件下制备的 Ni-EG 配合物的 SEM 照片

Fig.4 SEM images of Ni-EG coordination polymers fabricated at the condition of the different concentrations of polyethylene glycol 200 (PEG200)

## 2.5 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 微米棒的形成机理

众所周知,乙二醇(EG)可以作为配体,与金属离子反应生成金属多醇化合物,进一步的聚合可以导致链状结构的形成,并在范德华力的作用下,这些链状结构彼此交联在一起形成棒状前驱体<sup>[16,17]</sup>。我们通过 XRD、傅立叶红外光谱(FTIR)和电感耦合等离子光谱(ICP)对具有一维棒状结构的产物中间体进行了详细表征,证实了它是 Ni-EG 配合物。分析结果如下:XRD 图中  $10^\circ$  附近出现了强的衍射峰,说明它是由金属离子与乙二醇组成的配合物<sup>[16,17]</sup>;

FTIR 光谱图中,出现了 C-H、C-OH 和 O-H 的伸缩振动峰,在  $1600\text{ cm}^{-1}$  附近出现的吸收峰可以归属于 C-C 伸缩振动,表明产物中含有乙二醇结构;ICP 的结果也进一步证实了微米棒是由 1 个镍配位 2 个乙二醇组成的。

通过一系列的表征可以确定,  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  的前驱体是镍和乙二醇的配合物,其中 1 个镍配位 2 个乙二醇,从而可以推测出镍分别与 2 个乙二醇中的氧配位形成链状结构,另一个乙二醇在长链的侧面与镍原子配位。链状结构在范德华力作用下形成具有

一定尺寸的棒状结构,这与文献报道<sup>[16,17]</sup>的结果是完全一致的。 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的前驱体经碱溶液处理后得到 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 微米棒,形貌基本不发生变化。

## 2.6 纳米线自组装的 NiO 微米管的制备

图 5 显示了 Ni-EG 配合物经 350 °C 退火处理 2 h 后产物的 SEM 照片和 XRD 图。图 5a 显示了退火处理后的产物是由纳米线构筑的微米管和少量散落下来的纳米线组成,通过图 5b 的放大照片能清

楚地看出微米管的空心结构,其管壁是由更细的纳米线组装的,进一步证实了 Ni-EG 配合物的棒状结构是由链状金属多醇化合物在范德华力作用下组装而成的。在 XRD 图中(图 5c),所有的衍射峰都与标准图谱(PDF No.47-1049)相对应,说明产物为面心立方晶相的 NiO,未发现其它衍射峰,说明 Ni-EG 已经全部转变为 NiO。对 NiO 微米管的形成机理,还需进一步研究。

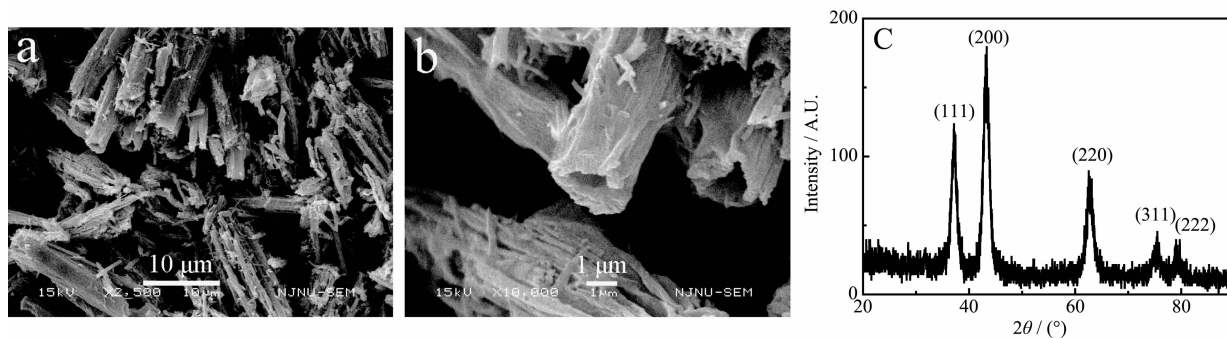


图 5 Ni-EG 配合物经 350 °C 退火处理 2 h 得到的产物的 SEM 照片(a 和 b)和 XRD 图(c)

Fig.5 SEM images (a and b) and XRD pattern (c) of the Ni-EG coordination polymer after annealed at 350 °C for 2 h

## 3 结 论

采用溶剂热法成功地制备了一维棒状 Ni-EG 配合物,经碱溶液处理后,形貌基本未发生改变,产物完全转变为 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 微米棒。该方法操作简单,产率高,易重复。通过扫描电子显微镜(SEM)研究了反应参数,如 PEG200 浓度、反应温度和反应时间,对产物形貌的影响,实验结果表明,产物经历了溶解-再结晶的过程;调节反应温度可以有效控制微米棒的尺寸;Ni-EG 配合物经退火处理可以得到纳米线自组装的 NiO 微米管,这是合成一维管状材料的可行方法。氢氧化镍是碱性可充电电池的一种重要原料,表面具有纳米结构的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 微棒必将为碱性电池的发展注入新的活力。

## 参考文献:

- [1] Paul G, John A, Dennis C, et al. *J. Power Sources*, **1999**,**80**: 157~163
- [2] Yang X G, Liaw B Y. *J. Electrochem. Soc.*, **2001**,**148**(9):1023~1028
- [3] Chen J, Bradhurst D H, Dou S X, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **1999**,**146**(10):3606~3612.
- [4] Zhitomirsky I. *J. Appl. Electrochem.*, **2004**,**34**:235~240.
- [5] Wang X, Luo H, Parkhutik P V, et al. *J. Power Sources*,

**2003**,**115**:153~160

- [6] Liang J H, Li Y D. *Chem. Lett.*, **2003**,**32**(12):1126~1127
- [7] Liang Z H, Zhu Y J, Hu X L. *J. Phys. Chem. B*, **2004**,**108**: 3488~3491
- [8] Yang D N, Wang R M, Zhang J, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2004**,**108**:7531~7533
- [9] Wang D S, Song C X, Hu Z S, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2005**, **109**:1125~1129
- [10] Wang Y, Zhu Q, Zhang H. *Chem. Commun.*, **2005**,**41**:5231~5233
- [11] Yang L X, Zhu Y J, Tong H, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2007**,**7**:2716~2719
- [12] ZHAO Li(赵力), ZHOU De-Rui(周德瑞), ZHANG Cui-Fen(张翠芬). *Chemistry (Huaxue Tongbao)*, **2001**,**8**:513~515
- [13] HAN Xi-Jiang(韩喜江), XIE Xiao-Mei(谢小美), XU Chong-Quan(徐崇泉), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2003**,**19**(3):247~251
- [14] WU Zheng-Cui(吴正翠), ZHU Xi(朱熹), PAN Cheng(潘铨), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2006**,**22**(8):1371~1374
- [15] TIAN Zhou-Ling(田周玲), JIAO Qing-Ze(矫庆泽), ZHAO Yun(赵芸). *Chem. J. Chinese Uni. (Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2005**,**26**(8):1387~1390
- [16] Wang Y, Jiang X, Xia Y. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**,**125**: 16176~16177
- [17] Jiang X, Wang Y, Herricks T, et al. *J. Mater. Chem.*, **2004**, **14**:695~703