

均匀沉淀法制备纳米氧化镍

郭广生 郑东华 王志华 卢洁欢 郭洪猷

(北京化工大学可控化学科学与技术基础教育部重点实验室,北京 100029)

摘要:文中采用 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为主要原料, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 为沉淀剂制备了球片状纳米 NiO 粒子,并研究了反应物料配比、反应温度以及煅烧温度等条件对产品粒径和产率的影响。采用热重-差热(TG-DTA)、透射电子显微镜(TEM)、电子衍射(ED)、X射线衍射(XRD)等分析手段对产物性能进行了表征。结果表明中间产物从 320 开始分解;粒子形貌基本呈球状,平均粒径 15 nm 左右,分散性良好;制得的纳米 NiO 粒子结晶性完好,属纯度较高的立方晶系结构,晶型完整。

关键词:氧化镍;纳米粒子;均匀沉淀法

中图分类号: O611.62

引言

纳米材料由于粒子尺寸进入了纳米量级,具有独特的量子尺寸效应、小尺寸效应、表面效应和宏观量子隧道效应,因此展现出许多特有的性质和功能。对于纳米氧化镍粒子来说,它还具备了优良的催化活性、超顺磁性和热敏性^[1-3]等,因而被广泛应用于催化剂、电池电极、磁性材料与电子材料等领域,是一种重要的无机纳米材料^[4-5]。

目前,纳米氧化镍粒子的制备方法很多,主要有固相法和液相法^[6-9]。但有些制备方法存在明显的缺陷和局限性,主要表现为设备复杂、操作步骤繁多、产物粒子团聚严重、粒径不易控制、成本高等缺点。液相法由于制备形式的多样性,操作简单、粒度可控等特点而备受人们重视。通常的制备方法选用一种适当的沉淀剂加入被沉淀的主体溶液中,这种沉淀方法造成沉淀剂暂时局部浓度过大,使得大量细小沉淀迅速形成,制备的纳米粒子团聚较严重。而均匀沉淀法沉淀过程较慢,沉淀晶核慢慢成长起来,因此制备出的粒子均匀紧密,含杂质少,分散性好。本文以 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为原料, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 为沉淀剂,采用均匀沉淀法制备纳米级氧化镍,并研究了实验参数对产品粒径大小、产率的影响。

1 实验部分

1.1 主要试剂和仪器

试剂 六水合硝酸镍($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (分析纯)、尿素($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) (分析纯),均由北京益利精细化学品有限公司生产;无水乙醇(99.7%),北京世纪红星化工有限责任公司生产,实验用水为去离子水。

仪器 H-800 型透射电子显微镜、PCT-1A 型差热天平(北京光学仪器厂,升温速率 10 /min);日本岛津 XRD-6000 型 X 射线粉末衍射仪(CuK 射线)。

1.2 纳米氧化镍的制备

根据实验方案设计要求,配置一定浓度的 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 溶液,按一定比例混和,搅拌并加热到一定温度,反应一定时间后,离心分离出前驱体,并将其洗涤至中性,在温度为 70 下干燥 12 h,最后将前驱体(样品 A)置于马弗炉中,在特定温度下煅烧 1 h 即得氧化镍产品。表 1 列出了纳米氧化镍的制备条件及部分实验结果。

表 1 样品的制备条件及部分实验结果

Table 1 Preparation conditions and results of the samples

样品编号	$n(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) / n(\text{CO}(\text{NH}_2)_2)$	反应温度/度	反应时间/h	煅烧温度/度	平均粒径/nm
A	1.4	90	10	/	/
B	1.4	90	10	300	11
C	1.4	90	10	400	15
D	1.4	90	10	500	28

收稿日期: 2003-11-21

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20271006)

第一作者: 男,1963 年生,教授

E-mail: guogs@mail.buct.edu.cn

2 结果与讨论

2.1 样品的分析与表征

图 1 给出了反应中前驱体(样品 A)的热重

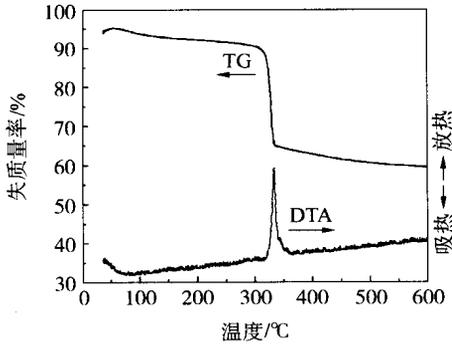


图 1 前驱体的 TG-DTA 曲线

Fig. 1 TG-DTA curves of the precursor

(TG)和差热(DTA)分析曲线。从 TG 曲线上可以看出,前驱体在 320 开始失质量,直至 370 失质量完全,对应为 DTA 曲线中从 320 到 370 之间出现一个较强的放热峰,这归结于前驱体在此温度区间内的晶化过程,也说明前驱体在 320~370 基本完全分解为氧化镍。图 2 是 NiO 纳米粒子(样品 C)的透射电镜(TEM)照片。从图 2 中可以看出,NiO 粒子呈球状,粒径大小分布较均匀,分散性好,平均粒径为 15 nm 左右。样品 C 的电子衍射(图 3)呈现衍射点阵,中间为一亮白点,周围环绕几个明亮的圆环,环上出现较多的小亮点,说明制得的纳米 NiO 粒子晶型较好。

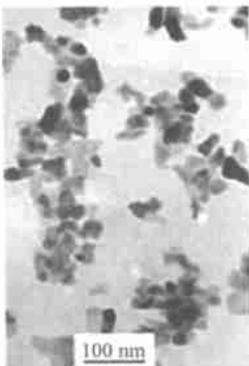


图 2 样品 C 的透射电镜照片

Fig. 2 TEM micrograph of sample C



图 3 样品 C 的电子衍射图

Fig. 3 Electron diffraction image of sample C

2.2 反应物配比的影响

图 4 是在不同的反应物配比条件下反应的产率和产物的粒子直径。从图 4 中可以看出,随着反应

物 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 和 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 物质的量的比逐渐增加,NiO 纳米粒子的产率大幅度提高,而粒子的平均粒径逐渐减小,这是因为随着 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 量的增加,释放出的氨水的量随之增多,生成的沉淀物的量也随之增多,沉淀更加完全,产率也随即逐渐增大。而且当 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 浓度较高时,反应中晶核的形成速度较快,使得成核速度明显高于晶核的生长速度,从而导致生成的粒子直径比较小。当 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 的摩尔比为 1:4 时, Ni^{2+} 近乎完全反应,因此实验中选取摩尔比为 1:4 作为最佳摩尔比。后续的实验均是基于这个最佳浓度比的基础上完成的。

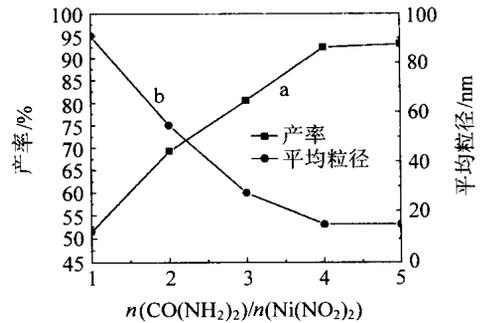


图 4 反应物物料配比对产品产率(a)和平均粒径(b)的影响

Fig. 4 Effect of reactant ratio on productivity (a) and mean size (b)

2.3 反应温度的影响

由于 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 在低于 60 很难发生分解,所以整个体系的反应温度都在高于 60 的情况下进行。由图 5 可知,随着反应温度的增加,产率大小明

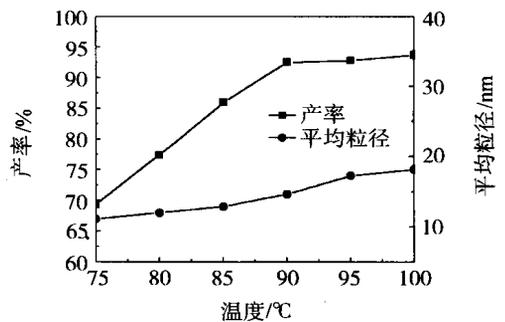


图 5 反应温度对产品产率和平均粒径的影响

Fig. 5 Effect of reaction temperature on productivity and mean size

显增加,粒径大小也有略微增加。因为随着反应温度的升高, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 分解速度随之增大,消耗 Ni^{2+} 速度越快,生成的沉淀也越多,产率就越高。但是,当温度超过 90 后,可能由于粒子的生长速

度比成核速度快,从而容易发生粒子间的二次团聚使粒子粒径增大,虽然反应温度越高产率越高,但考虑到温度对粒径大小及分散性的影响,实验选择最佳反应温度为 90 。

2.4 煅烧温度的影响

从前面的讨论可看出,当反应物摩尔比为 1:4,反应温度为 90 时,可以制得粒径相对较小,产率较高的纳米 NiO 粒子。为了进一步确定合适的煅烧温度,实验中测定了样品 A、B、C、D 的 X 射线衍射图。从图 6 中的 a 曲线可以看出前驱体的 XRD

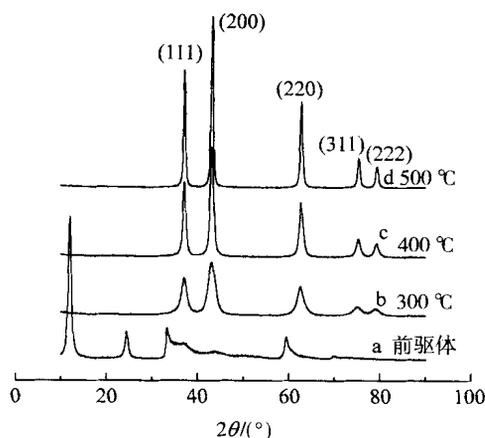


图 6 前驱体及不同温度下所得产物的 XRD 谱图

Fig. 6 XRD spectra of precursor and products obtained at different temperatures

图峰形较混乱,还未出现纳米 NiO 粒子的特征峰,说明前驱体由多种物质组成;从 b、c、d 曲线可以看出,煅烧温度从 300 开始,已经出现纳米 NiO 的特征峰,衍射峰位置与峰强度也跟标准立方晶系的 NiO 衍射谱图(2 衍射角分别为 37.249°,43.276°,62.879°,75.416°,79.409°)相一致,说明产物具有立方晶系结构,并且没有其他杂质相存在。而且,煅烧温度越高,生成粒子的 XRD 图所对应衍射峰强度越大,半峰宽越窄,说明温度越高,颗粒逐渐生成的粒子晶型越好。在 300 时粒子的衍射峰较宽,可能是由于煅烧温度较低,生成的粒子晶型较差,也有可能是产品宽化弥散所致。在 500 时衍射峰较尖锐,说明此温度下制得的粒子粒径较大或者是因为粒子的在较高煅烧温度下的团聚现象。因此确定 400 为纳米 NiO 粒子的最佳煅烧温度。根据 Scherrer 公式,可推算出 400 煅烧的纳米 NiO 粒

子的粒径约为 13.4 nm,与透射电镜分析的结果基本符合。

3 结 论

采用均匀沉淀法制备了分散性良好、粒子呈球状、平均粒径在 15 nm 左右的立方晶系纳米氧化镍粒子。实验结果表明,反应物料配比、反应温度和煅烧温度对产品的产率和平均粒径有较大的影响。经过一系列的实验,得出的最佳工艺条件为:反应物 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 的摩尔比为 1:4,反应温度和煅烧温度分别为 90 和 400。本实验方法操作简单、制得的纳米粒子性能优良,具有一定的工业化生产价值。

参 考 文 献

- [1] Marc Serra, Pilar Salagre, Yolanda Cesteros, *et al.* Nickel and nickel-magnesia catalysts active in the hydrogenation of 1,4-butanedinitrile[J]. *Journal of Catalysis*, 2001, 197:210 - 219
- [2] Salah A Makhlof, Parker F T, Spada F E, *et al.* Magnetic anomalies in NiO nanoparticles[J]. *Journal of Applied Physics*, 1997, 81(8):5561 - 5563
- [3] 王子忱,张丽华,李熙,等. 胶溶法制备 NiO 纳米晶热敏材料[J]. *高等学校化学学报*, 1992, 13(10):1287 - 1290
- [4] Corrie L Carnes, Jennifer Stipp, Kenneth J Klabunde. Synthesis, characterization and adsorption studies of nanocrystalline copper oxide and nickel oxide[J]. *Langmuir*, 2002, 18:1352 - 1359
- [5] 俞建群,贾殿赠,郑毓峰,等. 纳米氧化镍、氧化锌的合成新方法[J]. *无机化学学报*, 1999, 15(1):95 - 98
- [6] 朱诚意,刘中华,陈雯,等. 超微 NiO 粉体的制备及其应用现状[J]. *功能材料*, 1999, 30(4):345
- [7] Biju V, Abdul Khadar M. Analysis of AC electrical properties of nanocrystalline oxide[J]. *Materials Science and Engineering*, 2001, A304 - 306:814 - 817
- [8] Francesca Porta, Sandro Recchia, Claudia Bianchi, *et al.* Synthesis and full characterization of nickel() colloidal particles and their transformation into NiO[J]. *Colloids and Surfaces A*, 1999, 155:395 - 404
- [9] 邓祥义,向兰,金涌. 氨水单相沉淀法制备纳米 NiO 的研究[J]. *化学工程*, 2002, 30(4):39 - 40

(下转第 81 页)

Removal of HCl from chlorinated natural rubber during a heating process

He Lan-zhen¹ Zhong Jie-ping³ Yang Lei² Zhou Jiang³

(1. Science Institute, 2. Experimental Modern Biochemistry Center, Zhanjiang Ocean University, Guangdong Zhanjiang 524088;

3. Key lab of Ministry of Agriculture for Natural Rubber Processing, Guangdong Zhanjiang 524001, China)

Abstract: The conductance method used to measure the rate of HCl escaped from chlorinated natural rubber (CNR) has the characteristics of high measuring accuracy and repetitiveness, which can be used to measure the rate of HCl escaped from CNR continuously and is an effective method to study the thermal degradation of CNR at low temperature. The effects of the temperature and the quantity, granularity and the method for preparation of the test sample were studied. It is shown that among them the temperature has a remarkable effect on the rate of HCl escaped and at a low temperature, the amount of HCl escaped is too little to affect the quality and application of CNR either in oxygen or in nitrogen.

Key words: conductance method; chlorinated natural rubber; rate of HCl escaped from CNR

(责任编辑 曾宪玉)

(上接第 76 页)

Preparation of NiO nanoparticles by homogeneous precipitation method and its characterization

Guo Guang-sheng Zheng Dong-hua Wang Zhi-hua Lu Jie-huan Guo Hong-you

(The Key Laboratory of Science and Technology of Controllable Chemical Reactions, Ministry of Education, Beijing University of

Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: NiO nanoparticles were prepared by a homogeneous precipitation method with an aqueous solution of nickel nitrate hexahydrate and urea. The effects of $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} / \text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ratio, reaction temperature and heat-treating temperature on NiO yield and mean size were discussed. The samples of NiO precursors and particles were characterized by TG-DTA, XRD, TEM, etc. It was found that the decomposition temperature of the precursor began at 320 °C. The prepared NiO particles under optimum conditions are pure with a spherical shape and a mean size of 15 nm and well dispersed. The particles are of a single crystal phase (belong to cubic syngony).

Key words: nickel oxide; nanoparticles; homogeneous precipitation

(责任编辑 曾宪玉)