

研究简报

高分子网络法制备纳米 NiO 超细粉的研究

刘胜峰* 吴春艳 韩效钊

(合肥工业大学化工学院, 合肥 230009)

关键词: 高分子网络法 氧化镍 软化学
分类号: TQ13 O614.81*3

纳米材料的制备是目前国内外正在进行的一门非常热门的研究课题。由于极细的晶粒、大量处于晶界和晶粒内缺陷的中心原子以及其本身具有的量子尺寸效应、小尺寸效应、体积效应、表面效应和宏观量子隧道效应等, 纳米材料在吸附、催化、光学、电学和磁学等领域具有许多新异的功能, 因而成为材料科学和凝聚态物理领域中的研究热点^[1]。

NiO 粉体是一种极为重要的工业原料, 广泛用于冶金、化学、电子等工业, 并具有优良的热敏性能^[2]。纳米 NiO 有望具备比普通 NiO 更优良的性质, 尤其令人感兴趣的是不同纳米尺寸的 NiO 对其性能有着怎样的影响, 但这首先需要制备不同纳米尺寸的 NiO 细粉。NiO 的制备方法主要有固相法^[3]、化学沉淀法^[4]、配位-沉淀法^[5]、离子交换树脂法^[1]等, 其中化学沉淀法最具有工艺应用前景。这种方法操作简单, 常用于一些简单体系的制备, 然而其虽可制得尺寸很小的氧化物细粉, 但产物粒径分布极不均匀^[6]。为制备物相纯、尺寸大小均匀、晶粒可控的纳米 NiO 粉体, 这里我们采用高分子网络凝胶合成法^[6-8]: 将水溶性丙烯酸酯单体、N, N'-亚甲基双丙烯酸酯网络剂及过硫酸铵引发剂溶于 Ni(NO₃)₂ 的水溶液中, 利用丙烯酸酯自由基聚合反应及 N, N'-亚甲基双丙烯酸酯的有两个双键的双功能团效应, 将高分子链联结起来构成网络, 水浴形成凝胶使 Ni(NO₃)₂ 均匀地分散在其中, 将此凝胶干燥后煅烧, 即可得到粒径小且均匀、团聚少的产物微粒。

1 实验部分

1.1 超细粉的制备

在 30mL 一定浓度的 Ni(NO₃)₂ 溶液中, 加入 15g 丙烯酸酯单体, 3.5g N, N'-亚甲基双丙烯酸酯网络剂及过硫酸铵引发剂少量, 加 10g 柠檬酸, 用 NH₃·H₂O 调 pH 值至中性, 水浴加热至透明高分子网络凝胶形成, 将所得凝胶真空干燥 48h 后, 于管式炉中煅烧除去有机物并分解 Ni(NO₃)₂, 即可获得所需的浅绿色氧化镍超细粉。

1.2 超细粉的表征

(1) 样品的 XRD 物相分析在 Rigaku D max/γB 型 X-射线粉末衍射仪上进行 (Cu 靶 Kα, λ = 0.154178nm), 晶粒粒径用 Scherrer 公式估算, 计算公式为: $d = 0.89 \lambda / B \cos \theta$ 。

(2) 样品形貌、大小及粒径分布在 Hitach H-800 型透射电镜上进行观测。

2 结果与讨论

图 1 给出了 Ni(NO₃)₂ 溶液浓度为 1.5mol·L⁻¹ 时, 不同煅烧温度及煅烧时间下, 利用高分子网络法得到的 NiO 的 X 射线衍射图谱。由图可知, 衍射峰的位置、强度与六方晶系 NiO 的 JCPDS 卡片 (22-1189) 基本一致, 由图中 a 曲线计算所得晶胞参数^[8] (a₀ = 0.2950nm, c₀ = 0.7228nm) 也与 JCPDS 卡片上的数据 (a₀ = 0.2954nm, c₀ = 0.7236nm) 基本一致, 从 X 射线衍射峰中没有观察到任何杂质相的存在。

收稿日期: 2002-11-25。收修改稿日期: 2003-03-03。

* 通讯联系人。E-mail: shengfengliu@yahoo.com.cn

第一作者: 刘胜峰, 男, 41 岁, 博士, 教授; 研究方向: 无机功能材料。

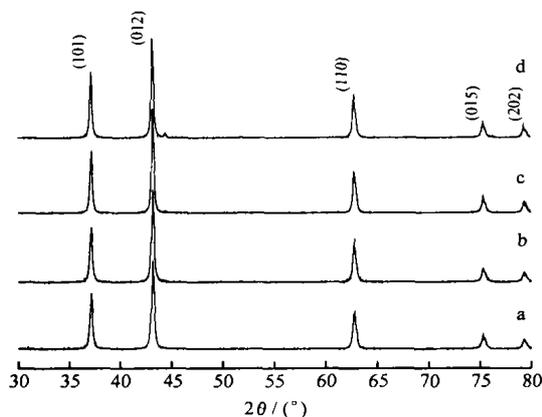


图 1 产物的 X-射线衍射图谱

Fig. 1 XRD patterns of the samples

a: 450°C, 2h; b: 550°C, 2h;

c: 650°C, 2h; d: 550°C, 3h

图 2 为不同温度、浓度等条件下利用高分子网络法得到的 NiO 的透射电镜图 (TEM) 和电子衍射 (ED) 照片, 从图中可以看出, 产物为球形颗粒, 结晶

良好, 分布较为均匀。

2.1 煅烧温度对产物粒径的影响

由图 1 可知, 煅烧时间相同(2h)时, 随着煅烧温度从 450°C (a) 升高到 650°C (c), 相应产物的衍射峰强度逐渐增强, 半峰宽也略有减小, 表明产物结晶渐趋完善, 但粒径略有增加。用 Scherrer 公式估算所得粒径分别 26.5nm、29.4nm 和 33.1nm。这与图 2 中 TEM 照片结果基本一致, 溶液浓度为 $1.5\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 于 450°C 煅烧 2h, 产物粒径约为 20nm (图 2b), 而于 600°C 煅烧 2h, 产物粒径则增加到 34nm 左右 (图 2c)。数据表明, 煅烧温度直接影响产物的结晶情况和粒径大小, 溶液浓度与煅烧时间相同时, 产物粒径随煅烧温度的升高而增大。

2.2 煅烧时间对产物粒径的影响

图 1 中 (b) 和 (d) 为相同温度 (550°C) 下煅烧 2h 和 3h 所得产物的 XRD 图谱, 同样可观察到相应的衍射峰强度增强, 半峰宽略有减小的现象, Scherrer 公式估算所得粒径分别为 29.4nm 和 39.2nm。图 2

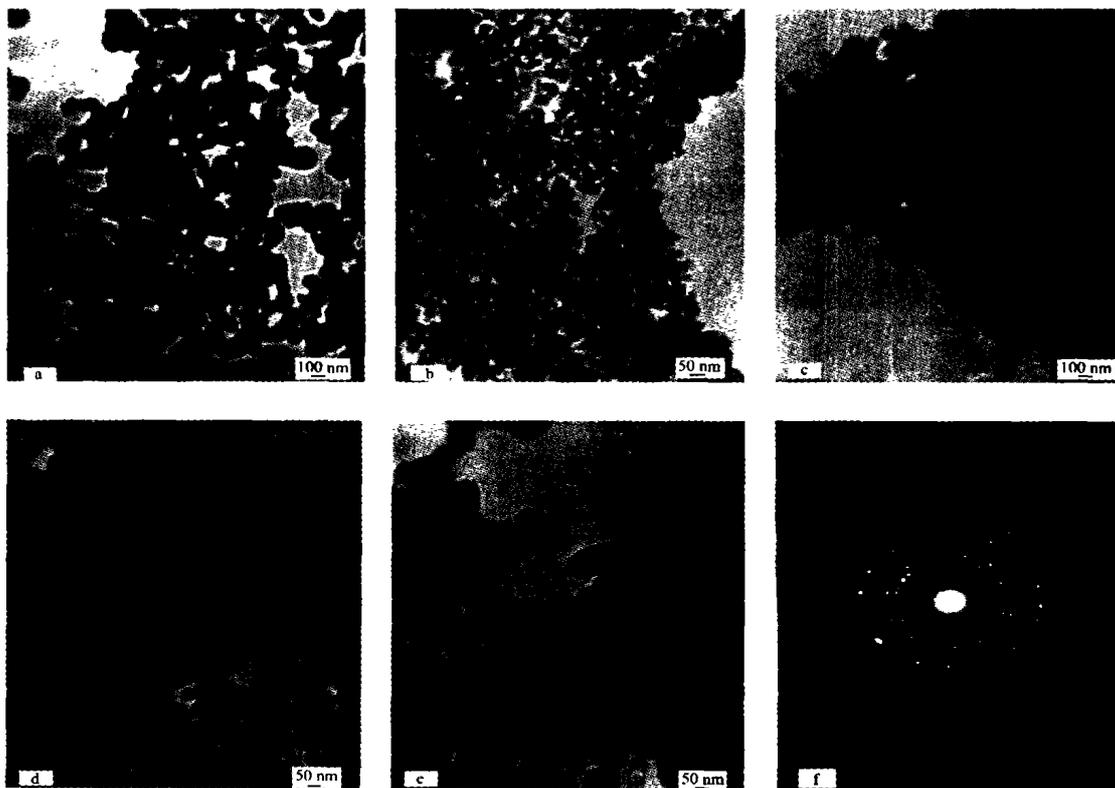


图 2 产物的透射电镜照片

Fig. 2 TEM images of the products

a: $0.15\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 450°C, 2h; b: $1.5\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 450°C, 2h; c: $1.5\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 450°C, 5h;d: $1.5\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 600°C, 2h; e: $1.5\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 600°C, 5h; f: ED image

中(b)和(c)、(d)和(e)的粒径变化证实了 XRD 分析的结果。因此煅烧时间对产物的结晶情况和粒径大小也有很大的影响,即溶液浓度与煅烧温度相同时,产物粒径随煅烧时间的延长而增大。

2.3 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 溶液浓度对产物粒径的影响

用高分子网络法制备纳米 Fe_2O_3 时,硝酸铁溶液浓度对 Fe_2O_3 微粉的粒径影响很大^[6],其它影响因素相同时,溶液浓度越高,所得产物的粒径相应增大。本实验中,我们发现 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 溶液的浓度也影响 NiO 产物粒径,但影响并不十分明显。从产物的 TEM 照片可以看出,相同煅烧温度、煅烧时间等条件下,当 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 溶液浓度从 $0.15\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (图 2a)上升到 $1.5\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (图 2b)时,产物粒径仅从 15nm 增大到 20nm。

3 结 论

(1) 用高分子网络方法制备了平均粒径为 15 ~ 50nm 的 NiO 超细粉,粒径分布均匀、结晶良好、没有严重团聚。该法在一定程度上克服了湿法制备纳米材料的过程中团聚严重的问题。

(2) 产物粒径与煅烧温度、煅烧时间及无机盐溶液的浓度成正比,选择适宜的条件,可以制备粒径在十几到几百纳米范围内的 NiO 超细粉。

(3) 高分子网络法以廉价的硝酸盐溶液为原料,工艺简单,操作方便,易于推广,尤其适于超细氧化物、特别是多元氧化物纳米材料的制备。

参 考 文 献

- [1] ZHANG Xiu-Ying(张秀英), HU Zhi-Guo(胡志国), ZHAO Chun-Xia(赵春霞) *Gongneng Cailiao (J. of Functional Materials)*, **2000**, **31**(1), 109.
- [2] Fahim R. B., Abu-shady A. I. *J. Catalysis*, **1970**, **17**, 10.
- [3] 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**(1), 95.
- [4] ZHOU Gen-Tao(周根陶), LIU Shuang-Huai(刘双怀), ZHENG Yong-Fei(郑永飞) *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese Journal of Inorganic Chemistry)*, **1997**, **13**(1), 43.
- [5] LI Ya-Dong(李亚栋), LI Cheng-Wei(李成韦), ZHENG Hua-Gui(郑化桂) et al *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao (Chem. J. Chinese University)*, **1997**, **18**(12), 1921.
- [6] LIU Sheng-Feng(刘胜峰), QIAN Xiao-Liang(钱小亮), LIN Jian-Hua(林建华) et al *J. Rare Earths (Special Issue)*, **1995**, 187.
- [7] LIU Sheng-Feng(刘胜峰), LU Jun-Fang(吕俊芳), LIN Jian-Hua(林建华) et al *Huaxue Tongbao (Chemistry)*, **2000**, **63**(10), 3.
- [8] LIU Sheng-Feng(刘胜峰), LU Jun-Fang(吕俊芳), LIN Jian-Hua(林建华) et al *Huaxue Tongbao (Chemistry)*, **1998**, **7**, 33.
- [9] 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**, p146.

Preparation of Nanoscale NiO Powders by Polymer-network Gel Process

LIU Sheng-Feng* WU Chun-Yan HAN Xiao-Zhao

(School of Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009)

Superfine NiO powders, 15 ~ 50nm ca., with single phase and uniform particle size have been prepared from $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ by a polymer-network gel process. The results demonstrate that the distribution of the particle sizes of final oxides depends on the heated temperature, time and concentration of original nickel nitrate solution. The control of particle size of nano-NiO powders can be realized by the control of the condition of the process.

Keywords: polymer-network gel nickel oxide soft chemistry