

Microwave Hydrothermal Synthesis of Self-Assembled Nickel Hydroxide Microspheres

Zhen-feng Zhu, Na Wei, Hui Liu, Zuo-li He

(School of Materials Science and Engineering, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, P.R.China)

Email: zhuzf@sust.edu.cn, nmlab@sust.edu.cn

Abstract: Using nickel nitrate as nickel source, urea as a hydrolysis-controlling agent and ethylene glycol(PEG) as the surfactant, the hierarchical Ni(OH)₂ microspheres with different morphologies have been successfully synthesized by a microwave hydrothermal method. The as-obtained products were well characterized by XRD, SEM, FTIR. The SEM results shown that Ni(OH)₂ microspheres with a diameter of about 2.5 μm. As the increase of the amount of urea was from 6 g to 15 g, NiOOH and NiO particles were formed, thus influenced the surface morphology of microspherical assembly. The possible growth mechanism of microspheres self-assembly was proposed based on the of polyethylene glycol.

Keywords: Ni(OH)₂; Microwave-assisted hydrothermal method; Microspheres

微波水热法合成自组装 Ni(OH)₂ 微球

朱振峰, 魏娜, 刘辉, 何作利

(陕西科技大学 材料科学与工程学院, 西安 710021)

Email: zhuzf@sust.edu.cn, nmlab@sust.edu.cn

摘要: 以六水合硝酸镍为镍源, 尿素为水解控制剂及聚乙二醇 (PEG) 为表面活性剂, 采用微波水热法成功合成了具有不同形貌的 Ni(OH)₂ 微球。利用 XRD、SEM、FTIR 等对产物进行了表征, SEM 表明 Ni(OH)₂ 微球的直径约为 2.5 μm。增加尿素用量由 6 g 至 15 g, 形成了 NiOOH 和 NiO 的颗粒, 从而改变微球表面形貌, 结合 PEG 的模板作用, 提出了 Ni(OH)₂ 微球可能的形成机理。

关键词: 氢氧化镍; 微波水热; 微球

1 引言

氢氧化镍作为镍-氢(Ni-MH)、镍-镉(Ni-Cd)和镍-铁(Ni-Fe)等系列碱性二次电池的主要正极活性材料, 对电池的容量和寿命起着关键性的作用^[1]。因此, 高活性高容量的镍正极材料, 特别是Ni(OH)₂的研究具有重要的现实意义。对于微纳尺度的氢氧化镍而言, 其实际性能就取决于其形貌、粒径及相组成^[2-4]。最近, 形貌控制制备和将纳米结构单元自组装成复杂结构已经在材料化学和装置制备方面引起广泛关注^[5-10]。目前, 人们已采用一系列方法成功制备出了多种形貌的Ni(OH)₂, 如纳米片状^[11-13]、纳米管^[14-15]、纳米棒^[16]、空心球^[17-18]、饼状^[19]、花状^[20]等。微波水热法因其加

热迅速、传热均匀及产物粒径小、纯度高^[21]的特点不断受到人们的广泛研究, 而且应用这种方法已有成功制备多级、纳米结构材料的报道。如Lai等^[22]利用微波水热制备出珊瑚状纳米结构Ni(OH)₂, Xu等^[23]则成功合成了纳米级花片状α-Ni(OH)₂。

本文采用简单快捷的微波水热法, 以 PEG 为表面活性剂, 通过 Ni(NO₃)₂·6H₂O 和尿素的反应制备出不同形貌的 Ni(OH)₂ 微球结构, 对产物结构组成进行了表征及测试, 提出了可能的生长机理并给予了分析。

2 实验部分

2.1 试剂及样品制备过程

本实验中所用试剂有六水合硝酸镍 (Ni(NO₃)₂·6H₂O)、尿素、聚乙二醇 6000 (Polyethylene

*基金项目: 陕西科技大学博士启动基金 (BJ08-01); 陕西科技大学研究生创新基金资助。

glycols (PEG), $Mn=6000$), 所有试剂均为分析纯(A.R.)级, 实验用水均为去离子水。

首先, 将 0.9 g PEG6000 溶解在 75 mL 去离子水中, 搅拌至透明; 再将浓度为 0.1 mol L^{-1} 六水合硝酸镍在磁力搅拌下添加到上述聚乙二醇溶液中, 搅拌至溶解, 溶液呈浅绿色; 再向混合溶液中加入一定量的尿素。最后将混合溶液转入容量为 100 mL 的带聚四氟乙烯衬底的反应釜中, 在微波消解仪(MDS-8, 上海新仪微波化学科技有限公司)中 160°C 下微波水热反应 30 min, 反应结束后将水热釜自然冷却至室温, 得到浅绿色沉淀, 沉淀经去离子水、无水乙醇多次洗涤, 并在 80°C 真空干燥 12 h, 即可获得最终产物。

2.2 分析与表征

利用日本 Rigaku 的 D/Max-2550 型 X 射线衍射仪(X-ray diffraction, XRD)对样品的物相结构进行分析($\text{Cu K}\alpha$ 辐射, $\lambda=0.15418 \text{ nm}$); 样品的形貌和结构采用 JSM-6360 型扫描电子显微镜(Scanning Electronic Microscopy, SEM)进行观察; 样品的红外光谱(Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR)由布鲁克公司的 V70 型红外光谱仪测定。

3 结果与讨论

3.1 物相结构分析

图 1 为前驱体和黑色煅烧产物的 XRD 图谱。其中(a)为前驱物, 所有的衍射峰可标定为六方 $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$, 且与标准谱图(JCPDS 22-752)相符合。图 1a 中 (100) 晶面衍射峰的强度比其它晶面都强, 说明前驱物中 [100] 晶向有一定的选择生长趋势。由于 $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 的层间嵌入了 H_2O 分子或者 CO_3^{2-} , NO_3^- 等阴离子, 其层间距较大, 约为 $0.7\sim 0.8 \text{ nm}$ 。在 $34^\circ\sim 40^\circ$ 间连续几个小峰对应材料的螺旋式结构。将前驱物在 400°C 煅烧 2 h 后, 其 XRD 图谱如图 1(b)所示, 其峰位对应于面心立方的 NiO (JCPDS 22-752), 衍射角 $2\theta=37.28^\circ$, 43.28° , 62.88° , 75.28° 和 79.48° 分别对应于晶面(111), (200), (220), (311)和(222), 峰形尖锐, 且无明显杂峰。

3.2 形貌结构分析

图 2 为前驱物和 NiO 的 SEM 图。由图 2(a)可见球形前驱体形貌均一, 微球直径约 $2 \mu\text{m}$ 。图 2(a)中的插图为其放大的照片, 可以看出微球状前驱体类似核桃状, 是由弯曲的纳米片单元结构组装而成, 纳米片

的厚度在几十纳米左右。由图 2 (b)可见, 经高温处理, 所得 NiO 仍然呈球状分布, 且结构和尺寸与煅烧之前一致。

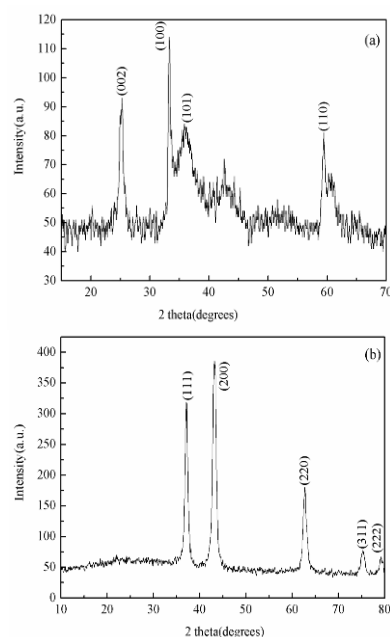


Figure. 1. Curve: XRD patterns of the precursor and NiO

图 1. 前驱体和 NiO 的 XRD 图谱

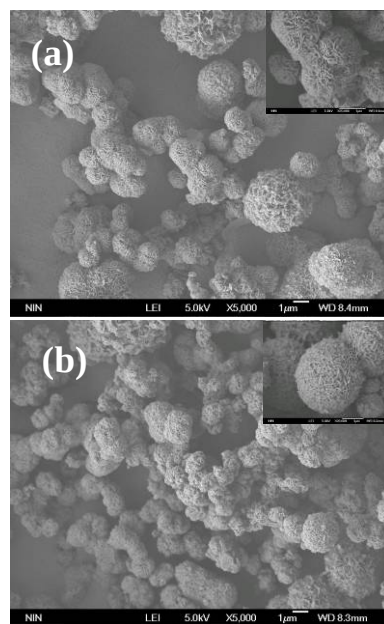


Figure. 2. Curve: SEM patterns of the precursor and NiO

图 2. 前驱体和 NiO 的 SEM 图谱

3.3 红外光谱分析

图3为所制备的前驱体和在400℃下煅烧得到样品的红外光谱图,其中a为前驱体,b为经400℃煅烧后的样品。在波数3485 cm^{-1} 和1629 cm^{-1} 附近的吸收带是由样品中吸附水中的伸缩振动和弯曲振动引起的。在波数2231 cm^{-1} 附近的吸收峰表明前驱物中有层间杂离子(C-O)存在,说明前驱体中 $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 的存在,与XRD分析结果一致,并且在煅烧后消失(如图3b)。图3a中1493, 1383和1288 cm^{-1} 处的吸收峰说明前驱物中有 CO_3^{2-} 存在,煅烧后逐渐消失,它是由尿素的少量残留引起的。645 cm^{-1} 处为 $\delta_{\text{Ni-O-H}}$ 的伸缩振动特征峰。谱图3b中478 cm^{-1} 附近的吸收带都对应于Ni-O伸缩振动模,说明煅烧后形成了稳定的无机NiO相。

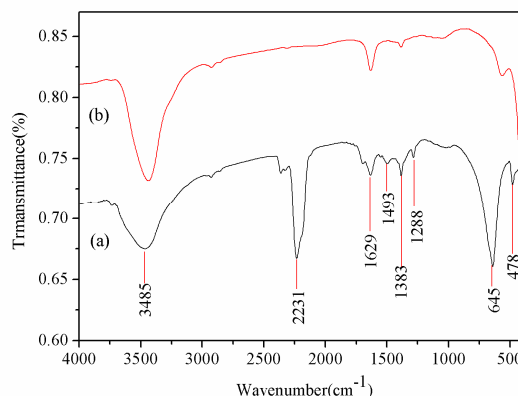


Figure. 3. Curve: FTIR patterns of the precursor and NiO

图3. 前驱体和NiO的红外光谱图

3.4 尿素用量对产物形貌的影响

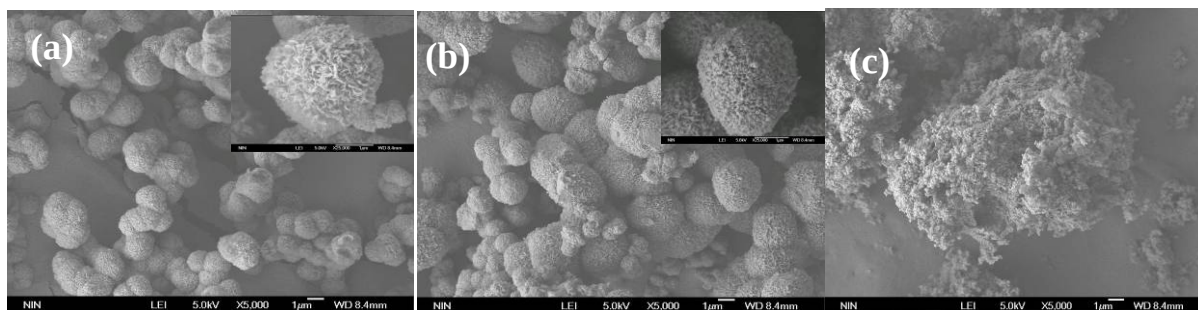


Figure.4. Curve: SEM images of the precursor obtained by using different amounts of urea(a, 6g; b, 12g; c, 15g)

图4.不同尿素使用量制备的前驱体微球的SEM 照片

尿素是一种常见的沉淀剂,可用于多种纳米金属氧化物的合成。尿素作为一种pH缓冲剂,通过水解慢慢释放 OH^- ,使得反应体系处于偏碱性条件,同时还提供 CO_3^{2-} 和 NH_4^+ 。实验中发现尿素的用量对产物形貌有着重要影响。图4为不同尿素用量制备的前驱体的SEM照片。如图4(a)所示,增加尿素用量至6g时,产物主要是由片状结构单元组装而成的类似蜂窝状的氢氧化镍微球,直径为2~3 μm ,分散性不是很好。当增加尿素用量至12 g时,表面片状结构单元消失,长出颗粒状物质,前驱体微球表面形貌发生很大的改变,周围散落大量颗粒状物质(图4(b))。如图4(b)所示,微球体表面沉积了大量小颗粒,导致微球尺寸有所增大,直径为3~4 μm 。当增加尿素用量至15 g时,没有微球结构的存在,产物为颗粒状物质。对图4所得产物分别进行了XRD物相分析(图5)。经过对特征衍射峰的比对,发现增加尿素用量为6 g和12 g时,产物为六方 $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ (图5a, 5b)。而当尿素增加量为15 g时,产物中出现

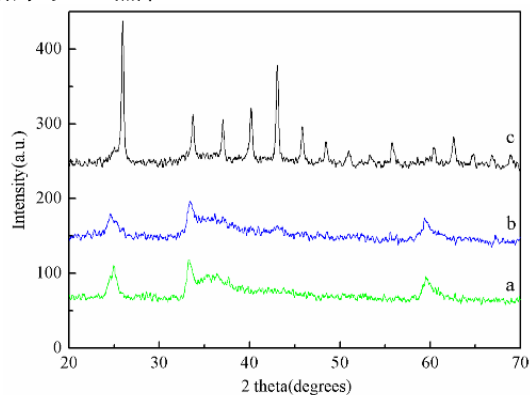


Figure. 5. Curve: XRD patterns of the precursor microspheres obtained by using different amounts of urea

图5. 不同尿素使用量制备的前驱体微球的XRD图谱

NiOOH 和 NiO 。在图5c中,衍射角 $2\theta=25.98^\circ$, 48.50° , 68.9° 分别对应于 NiOOH 的(006), (107)和(0015)晶面。

在 2θ 为 37.081° , 43.08° , 62.58° 分别对应于 NiO 的(111), (200)和(220)晶面。由此认为,一定量的尿素有

利于片状结构的氢氧化镍微球的形成, 而尿素用量过多, 会产生大量 CO_2 和 NH_3 , 反应体系压力增大, pH增大, 则会破坏微球形貌, 致使氢氧化镍分解为氧化镍, 氧化镍在碱性条件下部分生成碱式氧化镍。

3.5 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 自组装结构的形成机理

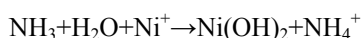
(1) 70℃温度以上时, 尿素开始缓慢水解。



(2) 在中性和碱性溶液中进一步水解。



(3) 生成的 NH_3 以及 CO_3^{2-} 均匀分布在溶液中, 其中 H_2O , CO_3^{2-} 则与溶液中游离的 Ni^{2+} 相遇碰撞, 最后生成层间夹杂 H_2O 分子和 CO_3^{2-} 阴离子的 $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 。



PEG在形成过程中起着模板诱导的作用, 是一种非离子表面活性剂, 分子式为 $\text{H}(\text{OCH}_2\text{-CH}_2)_n\text{OH}$, 其中的-O-亲水, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 亲油。随着尿素的分解, 溶液的pH升高, 纳米晶数量增多, 纳米晶的羟基官能团与PEG的氧基官能团键合。

据此我们提出 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 微球自组装结构的形成机理: 在反应初期, 体系中水解游离的 Ni^{2+} 与 OH^- 形成 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 纳米晶生长单元, 尿素分解出的 CO_2 、 NH_3 及微波扰动过程中产生的大量气泡为 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 生长单元的聚集成核提供了成核媒介。而加入的PEG6000在此过程中也发挥着不可忽视的作用, PEG分子溶解后, 其链段C-O-C中的氧易于吸引金属离子, 并与其产生作用, 使笼络金属离子的PEG大分子链缠绕成孤立的小球状^[24], 这也就意味着 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 纳米晶的成核以及后续片状 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的形成都很可能是在PEG小球模板上进行。这样, 随着反应进行, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 纳米片就沿着PEG小球模板自组装成花状结构, 而不是单一借助气泡界面聚集自组装; 由于PEG分子链的紧密缠绕, 使得最终产物不同于其它文献所报道的空心微球结构^[25]。经过400℃煅烧后, 片状 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 就脱水形成片状 NiO , 整体上也得到了花状 NiO 自组装结构。

4 结论

1) 通过 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 微波水热反应制备出一种球形自组装的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 前驱体, 经400℃热处理得到相同形貌的球形 NiO 。

2) 尿素用量决定纳米结构单元的形貌, 过多的尿素用量会使微球表面的片状结构遭到破坏, 产物中出现 NiOOH 和 NiO 的晶相。

3) 在实验的基础上, 提出了 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 微球自组装结构的形成机理。

5 致谢

本文由国家自然科学基金(No. 50772064), 高校博士点专项科研基金(20096125110001), 陕西科技大学研究生创新基金资助。

References (参考文献)

- [1] B.K. Guo, X.H. Li, S.Q. Yang. Chemistry Electrical Source—Battery Principle and Preparation Technology [M], Changsha: Central South University Press, 2003: 208-209.
- [2] R. Yang, L. Gao. Synthesis of single-crystal $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ nanodisks and $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanocrystals in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH-NaOH-NH}_3$ center dot H_2O system [J]. J. Colloid Interface Sci. 297 (2006) 134-137.
- [3] S.L. Chou, F.Y. Cheng, J. Chen. Electrochemical Deposition of $\text{Ni}(\text{OH})_2$ and Fe-Doped $\text{Ni}(\text{OH})_2$ Tubes [J]. Eur. J. Inorg. Chem. 20 (2005) 4035-4039.
- [4] Y. Hou, H. Kondoh, M. Shimojo, T. Kogure, T. Ohta. High-Yield Preparation of Uniform Cobalt Hydroxide and Oxide Nanoplatelets and Their Characterization [J]. J. Phys. Chem. B 109 (2005) 19094-19098.
- [5] I. Bitai, J.K.W. Yang, Y.S. Jung, C.A. Ross, E.L. Thomas, K.K. Berggren. Graphoepitaxy of Self-Assembled Block Copolymers on Two-Dimensional Periodic Patterned Templates [J]. Science 321 (2008) 939-943.
- [6] J.J. Cheng, A.M. Mayes, C.A. Ross. Nanostructure engineering by templated self-assembly of block copolymers [J]. Nat. Mater. 3 (2004) 823-828.
- [7] H. Coiffen, S. Mann. Higher-Order Organization by Mesoscale Self-Assemble and Transformation of Hybrid Nanostructures [J]. Angew. Chem., Int. Ed. 42 (2003) 2350-2365.
- [8] A.G. Kanaras, C. Soñnichsen, H. Liu, A.P. Alivisatos. Controlled synthesis of hyperbranched inorganic nanocrystals with rich three-dimensional structures. [J]. NanoLett. 5 (2005) 2164-2167.
- [9] S. Sun, C.B. Murray, D. Weller, L. Folks, A. Moser. Monodisperse FePt nanoparticles and ferromagnetic FePt nanocrystal superlattices [J]. Science 287 (2000) 1989-1992.
- [10] M.P. Pileni. Nanocrystal self-assemblies: Fabrication and collective properties [J]. J. Phys. Chem. B 105 (2001) 3358-3371.
- [11] Z.H. Liang, Y.J. Zhu, X.L. Hu. β -nickel hydroxide nanosheets and their thermal decomposition to nickel oxide [J]. J. Phys. Chem. B 108 (2004) 3488-3491.
- [12] D.L. Chen, L. Gao. A new and facile route to ultrafine nanowires, superthin flakes and uniform nanodisks of nickel hydroxide [J]. Chem. Phys. Lett. 405 (2005) 159-164.
- [13] M. Meyer, A. Bée, D. Talbot, et al. Synthesis and dispersion of $\text{Ni}(\text{OH})_2$ platelet-like nanoparticles in water [J]. J. Colloid Interface Sci. 277 (2004) 309-315.
- [14] R. Yang, L. Gao. Synthesis of single-crystal $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ nanodisks and $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanocrystals in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH-NaOH-NH}_3$ center dot H_2O system [J]. J. Colloid Interface Sci., 297 (2006) 134-137.
- [15] S.L. Chou, F.Y. Cheng, J. Chen. Electrochemical Deposition of $\text{Ni}(\text{OH})_2$ and Fe-Doped $\text{Ni}(\text{OH})_2$ Tubes [J]. Eur. J. Inorg. Chem. 20 (2005) 4035-4039.
- [16] K. Matsui, T. Kyotani, A. Tomita. Hydrothermal Synthesis of Single-Crystal $\text{Ni}(\text{OH})_2$ Nanorods in a Carbon-Coated Anodic Alumina Film [J]. Adv. Mater. 14 (2002) 1216-1219.
- [17] Y. Wang, Q.S. Zhu, H.G. Zhang. Fabrication of $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ and NiO hollow spheres by a facile template-free process [J]. Chem. Commun. 41 (2005) 5231-5233.
- [18] D.B. Wang, C.X. Song, Z.X. Hu, et al. Fabrication of Hollow Spheres and Thin Films of Nickel Hydroxide and Nickel Oxide

- with Hierarchical Structures [J]. J. Phys. Chem. B 109 (2005) 1125-1129.
- [19] C. Coudun, J.F. Hocheple, Nickel Hydroxide "Stacks of Pancakes" Obtained by the Coupled Effect of Ammonia and Template Agent [J]. J. Phys. Chem. B 109 (2005) 6069-6074.
- [20] L.X. Yang, Y.J. Zhu, H. Tong, et al. Hierarchical β -Ni(OH)₂ and NiO Carnations Assembled from Nanosheet Building Blocks [J]. Cryst. Growth Des. 7 (2007) 2716-2719.
- [21] H. Cheng, J. Cheng, Y. Zhang, et al. Large-scale fabrication of ZnO micro-and nano-structures by microwave thermal evaporation deposition [J]. J. Cryst. Growth. 299 (2007) 34-40.
- [22] T.L. Lai, Y.L. Lai, J.W. Yu, et al. Microwave-assisted hydrothermal synthesis of coralloid nanostructured nickel hydroxide hydrate and thermal conversion to nickel oxide [J]. Mater. Res. Bull. 44 (2009) 2040-2044.
- [23] L.P. Xu, Y.S. Ding, C.H. Chen, et al. 3D Flowerlike α -Nickel Hydroxide with Enhanced Electrochemical Activity Synthesized by Microwave-Assisted Hydrothermal Method [J]. Chem. Mater. 20 (2008) 308-316.
- [24] X.F. Zhou, S.Y. Chen, D.Y. Zhang, et al. Microsphere organization of nanorods directed by PEG linear polymer [J]. Langmuir 22 (2007) 1383-1387.
- [25] C.C. Li, Y.L. Liu, L.M. Li, et al. A novel amperometric biosensor based on NiO hollow nanospheres for biosensing glucose [J]. Talanta 77 (2008) 455-459.