

文章编号: 1004-0609(2005)01-0061-05

均相沉淀法制备氧化镍纳米线^①

吴莉莉, 吕 伟, 吴佑实, 石元昌, 魏慧英, 胡春霞

(山东大学 材料科学与工程学院, 济南 250061)

摘 要: 以尿素、硫酸镍为原料, 用均相沉淀法制备了氧化镍纳米线, 并通过 X 射线衍射(XRD)、透射电镜(TEM)及红外光谱等测试手段对所得产物的组成和形貌进行了研究。TEM 结果表明, 所得产物为多晶氧化镍纳米线, 直径和长度分别为 5~15 nm 和 250~350 nm。通过对前驱体产物在不同温度下煅烧, 发现纳米线在 600 ℃ 分解为颗粒。作为比较, 以尿素为沉淀剂, 用水热法制得氧化镍纳米粉体, 结果得到球形和排列整齐的棒状两种形态。

关键词: 氧化镍; 纳米线; 均相沉淀法; 水热法

中图分类号: O 611

文献标识码: A

Preparation of nickel oxide nanowire by homogeneous precipitation method

WU Lili, LÜ Wei, WU Youshi, SHI Yuanchang, WEI Huiying, HU Chunxia

(School of Materials Science and Engineering, Shandong University, Jinan 250061, China)

Abstract: Nickel oxide nanowires were prepared by urea-based homogeneous precipitation process. The structure, morphology and composition of the as precipitated and heat-treated materials were characterized by means of XRD, TEM, and IR spectra analysis. The result of the electron diffraction shows that the NiO nanowires are polycrystalline with 5~15 nm in diameter. The nanowires were broken into particles when calcined at 600 ℃. For comparison, the hydrothermal method was also used to prepare NiO nanopowders. As a result, assembled nanocrystals and comb-like nanobars were obtained.

Key words: nickel oxide; nanowire; homogeneous precipitation method; hydrothermal method

纳米材料是当前国内外材料领域研究的热点, 纳米微粒的形态特征在很大程度上决定了粉末的性能。准一维纳米材料包括纳米线、纳米棒、纳米管等作为纳米器件中必不可少的功能组件, 其在材料研究领域中的地位日益突出^[1-3]。准一维纳米材料的制备方法包括化学气相沉积法、激光烧蚀法、热解法、水热法、模板法等。

氧化镍作为一种重要的无机功能材料, 广泛应用于冶金、电子、化学等工业, 并且具有优良的热敏性能。纳米级氧化镍因尺寸小、比表面积大、化

学活性高, 在热敏元件、功能陶瓷、催化剂、电极材料、磁性材料、器皿元件和电子元件等方面得到更广泛的应用。虽然关于氧化镍纳米晶的制备已有很多报道^[4-7], 但准一维氧化镍纳米材料的报道并不多见^[8, 9], 对氧化镍纳米线的制备还未见报道。

尿素均相沉淀法制备无机纳米晶已有很多报道^[10-12]。但文献上用此方法所得到的绝大多数为球形颗粒。本文作者用尿素均相沉淀法在无模板和添加剂的情况下, 制备了准一维氧化镍多晶纳米线, 并对其进行了表征。

① 收稿日期: 2004-03-08; 修订日期: 2004-09-30

作者简介: 吴莉莉(1976-), 女, 博士研究生。

通讯作者: 吴佑实, 教授; 电话: 0531-8392724; E-mail: wllzjb@eyou.com

1 实验

1.1 样品的制备

实验中所用的药品均为分析纯。氧化镍纳米线的制备过程是:称取一定量的六水合硫酸镍,溶解于 200 mL 水中,然后加入 9 g 尿素,溶解,混合均匀,用硫酸或氨水调节 pH 值为中性。将溶液转移到锥形瓶中,封口,恒温 98 °C,在磁力搅拌器中匀速搅拌,反应 6 h,然后用冷水淬冷,终止反应。将产物离心分离,用水和丙酮清洗,以除去杂质离子,然后在 75 °C 时干燥,最终得到浅绿色的前驱体粉末。将前驱体在马弗炉中不同温度下煅烧,得到黑色粉末。

水热法制备氧化镍粉末。反应物与上同,将原料溶液 40 mL 转移到容积为 60 mL 的聚四氟乙烯内衬反应釜中,密封,在电子炉中 98 °C 恒温反应 6 h,未加搅拌,随着反应的进行反应釜自动产生一定压力。反应 6 h 后,将反应釜取出,放入冷水中终止反应。产物经离心清洗得到浅绿色粉末。

1.2 样品的表征

样品的 XRD 物相分析在 Bruker D8-advance X 射线衍射仪上进行($\text{Cu K}\alpha$, $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$),衍射角范围为 $20^\circ \sim 70^\circ$,扫描速度为 $0.02^\circ/\text{s}$ 。晶粒大小采用 Scherrer 公式进行计算: $D = 0.89\lambda / (B \cos\theta)$,式中 D 为晶粒大小, λ 为 X 射线波长, θ 为 Bragg 衍射角, B 为衍射线的半高宽。

用 Hitachi H-800 透射电镜观察样品的形貌及粒径分布。用 Nicolet 7900 傅立叶红外光谱仪比较了前驱体产物和煅烧产物的红外特征。

2 结果与讨论

2.1 X 射线衍射分析

图 1 所示为均相沉淀法所制氧化镍纳米线前驱体在不同温度下煅烧所得 NiO 的 X 射线粉末衍射图谱。由图可知,样品的各个衍射峰的位置与强度与立方晶系 NiO 的基本一致,表明产物为立方晶型的 NiO 微晶,3 个典型衍射峰分别为(111), (200) 和(220) 晶面。从 X 射线衍射峰没有观察到任何杂质相的存在。且与体相材料相比,所得样品的衍射峰大大宽化,表明样品晶粒尺寸很小。当煅烧温度从 400 °C 升高到 600 °C,样品的结晶程度逐渐提高。

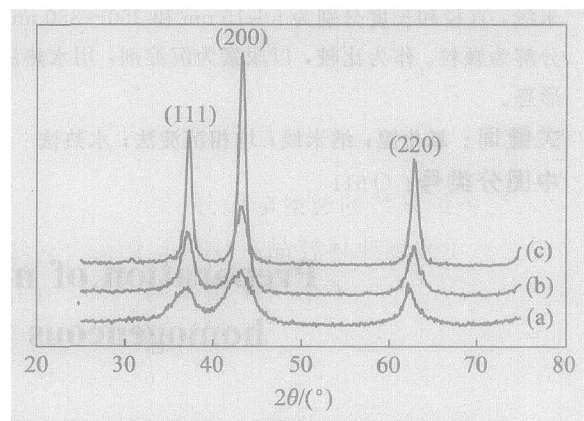


图 1 不同温度下煅烧的氧化镍纳米线的 X 射线衍射谱

Fig. 1 XRD patterns of NiO nanowire calcined at 400 °C (a), 500 °C (b) and 600 °C (c)

2.2 前驱体粒子的透射电镜和红外光谱分析

图 2 所示为氧化镍纳米线前驱体样品的透射电镜照片。从图中可看出,所得到的前驱体样品形貌为线状,直径在 5~15 nm,长度在 250~350 nm 之间,最高长径比可达 70。从电子衍射图 2(b) 可知,所得到的前驱体为多晶结构。从图 3 的红外光谱可知,在 3340 cm^{-1} 和 1630 cm^{-1} 处的吸收峰是羟基和结晶水的吸收峰。 $1530 \sim 1320 \text{ cm}^{-1}$ 处是 CO_3^{2-} 的振动吸收峰,这与选区电子衍射分析前驱体的组成是 $\text{Ni}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ 的结果相一致,并且与文献 [10] 的报道一致。

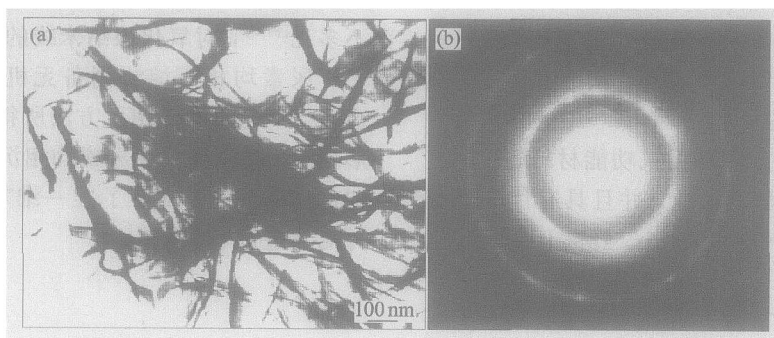


图 2 氧化镍前驱体的透射电镜形貌及其电子衍射图像

Fig. 2 TEM image of as-prepared NiO precursor (a) and electron diffraction pattern (b)

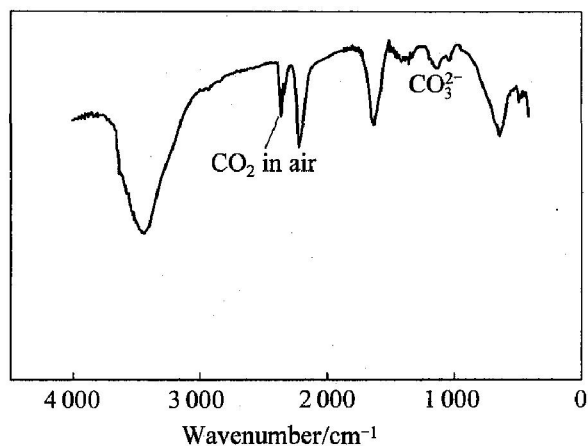


图 3 氧化镍前驱体的红外光谱

Fig. 3 IR spectrum of as-prepared NiO precursor

2.3 氧化镍纳米线的透射电镜分析

图 4 所示是前驱体样品在 400 °C 煅烧 2 h 之后的透射电镜照片, 电子衍射图结果与 XRD 衍射结果一致, 表明前驱体碱式碳酸镍 ($\text{Ni}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$) 在 400 °C 煅烧 2 h 之后分解为 NiO。但从图 4(a) 和图 4(b) 看出, 纳米线的形态在经过分解之后没有变, 仍为线状。从透射电镜图可知, 在纳米线的末端无作为催化活性的纳米粒子存在, 说明它的生长不符合 VLS 机理。从图 2(a) 和图 4(a) 可以清楚地看到, 在纳米线的底层有一层膜, 作者认为所生成

的纳米线是由底层的膜卷曲而成的, 这种卷曲机理在其它的文献中也有报道^[13~16]。从图 4(b) 可以明显地看到膜的卷曲。在 500 °C 煅烧前驱体样品 2 h, 经过稍高温度的煅烧, 底层的膜分解为 5 nm 左右的纳米颗粒(图 4(c))。图 4(d) 所示的是前驱体样品在 600 °C 煅烧 2 h 之后的样品形貌, 经过 600 °C 高温煅烧, 前驱体 $\text{Ni}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ 经过分解过程, 纳米线断裂, 形成轻微团聚的纳米颗粒, 其中仍然可辨别出纳米线的痕迹。

本实验以尿素均相沉淀法制备了氧化镍纳米线, 所用反应物 Ni^{2+} 和尿素的浓度分别为 0.1 和 0.75 mol/L, 远大于文献[13, 17]中的报道值, 反应温度接近于水的沸腾温度, 以加快尿素水解速率, 从而使成核速率加快, 以便生成直径细小的纳米线。另外, 纳米线的生成可能也与反应物中的硫酸镍有关。

2.4 水热法制备氧化镍纳米粉的透射电镜分析

作为比较, 本文以相同的反应原料, 用水热法处理制备了氧化镍样品。其透射电镜图片如图 5 所示。在相同的温度下, 经过高压环境, 未经搅拌的氧化镍产物显示两种形态。图 5(a), (b) 为不规则的球形, 尺寸大约为 500 nm, 从图 5(b) 放大的照片可看出, 这些不规则的大颗粒是由非常细小的纳

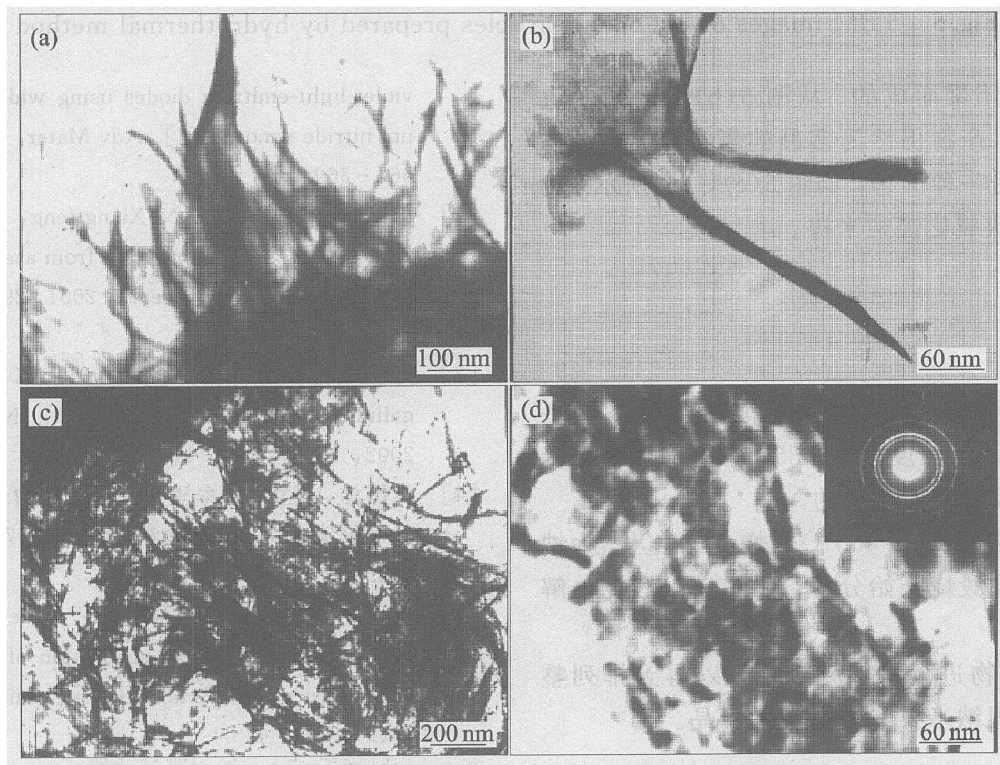


图 4 不同温度下煅烧的氧化镍纳米线的透射电镜像

Fig. 4 TEM images of NiO nanowires calcined at 400 °C((a) and (b)), 500 °C(c) and 600 °C(d) for 2 h

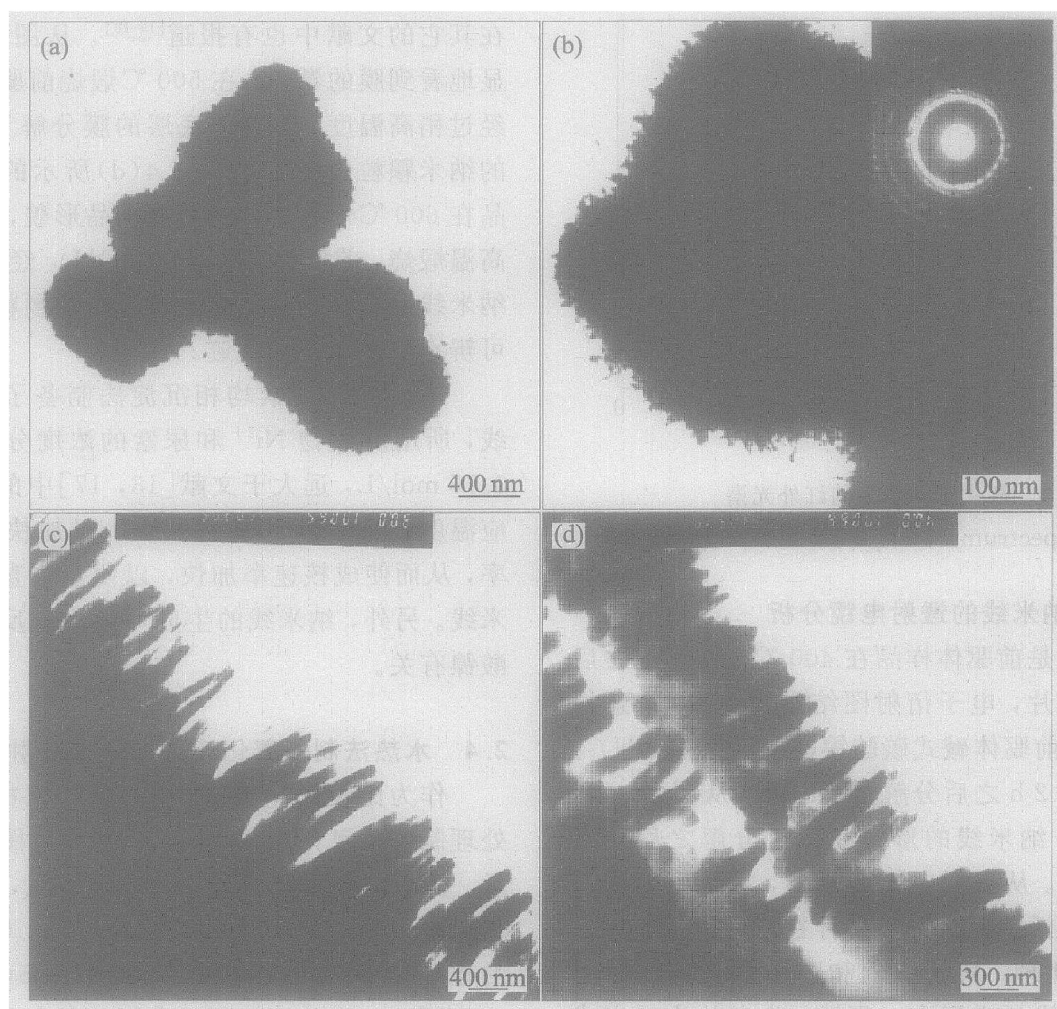


图 5 水热法制备的氧化镍纳米粉的透射电镜像

Fig. 5 TEM images of NiO nanoparticles prepared by hydrothermal method

米晶(约 5 nm)团聚而成的。从图 5(b) 右上角的电子衍射图可知,产物仍然为多晶的氧化镍,但结晶程度不高;而另一种形态,如图 5(c), (d) 所示,为排列整齐的梳状氧化镍纳米棒。

3 结论

1) 以尿素、硫酸镍为原料用均相沉淀法制备了直径 5~15 nm, 长度 250~350 nm 的 NiO 纳米线。纳米线是膜卷曲而形成的。

2) 前驱体纳米线在 400 °C 煅烧 2 h 后仍然为纳米线, 在 500 °C 煅烧开始分解, 在 600 °C 煅烧分解为纳米颗粒。

3) 将反应物进行水热处理, 可以得到排列整齐的梳状氧化镍纳米棒和团聚的纳米晶。

REFERENCES

- [1] Kim H M, Kang T W, Chung K S. Nanoscale ultraviolet-light-emitting diodes using wide-band gap gallium nitride nanorods[J]. *Adv Mater*, 2003, 15(7-8): 567-569.
- [2] HUANG Yu, DUAN Xiang-feng, CUI Yi, et al. Logic gates and computation from assembled nanowire building blocks[J]. *Science*, 2001, 294(5545): 1313-1316.
- [3] Johnson J C, Choi H J, Knutsen K P, et al. Single gallium nitride nanowire lasers[J]. *Nature Materials*, 2002, 1(21): 106-110.
- [4] 汪国忠, 张立德, 牟季美. 氧化镍纳米微粉的制备及光吸收谱[J]. *物理化学学报*, 1997, 13(5): 445-448.
WANG Guo-zhong, ZHANG Li-de, MOU Ji-mei. Preparation and optical absorption of nanometer-sized NiO powder[J]. *Acta Physico-chimica Sinica*, 1997, 13(5): 445-448.
- [5] 刘胜峰, 吴春艳, 韩效钊. 高分子网络法制备纳米 NiO 超细粉的研究[J]. *无机化学学报*, 2003, 19(6): 624-626.
LIU Sheng-feng, WU Chun-yan, HAN Xiao-zhao.

- Preparation of nanoscale NiO powders by polymer network gel process [J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2003, 19(6): 624 - 626.
- [6] XIANG L, DENG X Y, JIN Y. Experimental study on synthesis of NiO nanoparticles[J]. Scripta Materialia, 2002, 47(4): 219 - 224.
- [7] LI Guo-jun, HUANG Xiao-xian, SHI Ying, et al. Preparation and characteristics of nanocrystalline NiO by organic solvent method[J]. Mater Lett, 2001, 51(4): 325 - 330.
- [8] WANG Wen-zhong, LIN Ying-kai, XU Cong-kang, et al. Synthesis of NiO nanorods by a novel simple precursor thermal decomposition approach[J]. Chem Phys Lett, 2002, 362(3 - 4): 199 - 322.
- [9] Matsui K, Pradhan B K, Kyotani T, et al. Formation of nickel oxide nanoribbons in the cavity of carbon nanotubes[J]. J Phys Chem B, 2001, 105(24): 5682 - 5688.
- [10] Pejova B, Kocareva T, Najdoski M, et al. A solution growth route to nanocrystalline nickel oxide thin films [J]. Appl Surf Sci, 2000, 165(4): 271 - 278.
- [11] Ko T, Hwang D K. Preparation of nanocrystalline lead zirconate powder by homogeneous precipitation using hydrogen peroxide and urea[J]. Mater Lett, 2003, 57(16 - 17): 2472 - 2479.
- [12] Caruso R A, Antonietti M. Sol-gel nanocoating: an approach to the preparation of structured materials [J]. Chem Mater, 2001, 13(10): 3272 - 3282.
- [13] 郭学益, 黄 凯, 张多默, 等. 尿素均相沉淀法制备均分散氧化亚镍粉末(I) [J]. 中南工业大学学报, 1999, 30(3): 255 - 259.
- GUO Xue-yi, HUANG Kai, ZHANG Duo-mo, et al. Preparation of monodispersed NiO powder by homogeneous precipitation method(I) [J]. J Cent South Univ Technol, 1999, 30(3): 255 - 259.
- [14] LI Xiao-lin, LIU Jun-feng, LI Ya-dong. Large-scale synthesis of tungsten oxide nanowires with high aspect ratio[J]. Inorg Chem, 2003, 42(3): 921 - 924.
- [15] Yada M, Hiyoshi H, Ohe K, et al. Synthesis of aluminum-based surfactant mesophases morphologically controlled through a layer to hexagonal transition[J]. Inorg Chem, 1997, 36(24): 5565 - 5569.
- [16] YANG Pei-dong, ZHAO Dong-yuan, Margolese D I, et al. Generalized synthesis of large-pore mesoporous metal oxides with semicrystalline frameworks [J]. Nature, 1998, 396(6707): 152 - 155.
- [17] 郭学益, 黄 凯, 张多默, 等. 尿素均相沉淀法制备均分散氧化亚镍粉末(II) [J]. 中南工业大学学报, 1999, 30(4): 379 - 381.
- GUO Xue-yi, HUANG Kai, ZHANG Duo-mo, et al. Preparation of monodispersed NiO powder by homogeneous precipitation method(II) [J]. J Cent South Univ Technol, 1999, 30(4): 379 - 381.

(编辑 龙怀中)