

纳米氢氧化镍粒子微乳液/反相胶团法制备与表征*

严少平

(淮南工业学院数理系 淮南 232001)

摘要 微乳液为制备纳米级材料提供了良好的微环境.文章首次分别采用微乳液法与反相胶团法合成了纳米 β -Ni(OH)₂和纳米 α -Ni(OH)₂.采用粉末晶体衍射、透射电镜和选区电子衍射对纳米氢氧化镍颗粒进行了表征.粉末晶体衍射与透射电镜分析表明这两种纳米颗粒的基本直径为10nm.选区电子衍射表明,两种纳米颗粒主要由多晶结构组成,同时其表面还存在有非晶氢氧化镍.非晶相的产生是由于快速成核的氢氧化镍颗粒在表面活性剂的作用下,长大的速度被迅速“冻结”而形成的.

关键词 纳米氢氧化镍,选区电子衍射,非晶氢氧化镍相

FABRICATION AND CHARACTERIZATION OF NICKEL HYDROXIDE NANOPARTICLES BY W/O TYPE MICROEMULSION AND REVERSED MICELLE

YAN Shao-Ping

(Department of Mathematics & Physics, Huainan Institute of Technology, Huainan 232001, China)

Abstract A microemulsion provides a superior microenvironment for preparing nanoscale materials. A reversed micelle method has been used to synthesize α -Ni(OH)₂ and a w/o type microemulsion method to synthesize β -Ni(OH)₂. The microstructure of Ni(OH)₂ nanoparticles has been determined by SAD, XRD and TEM. The diameter of the nanoparticles is shown by XRD and TEM to be 10nm, while SAD reveals that both kinds of nanoparticles consist mainly of polycrystallites. However, some amorphous nickel hydroxide also exists because the surfactant greatly decreases the growth speed of nucleation.

Key words Ni(OH)₂ nanoparticles, SAD, amorphous Ni(OH)₂

1 前言

纳米氢氧化镍材料是一种高效的镍电极材料,它具有高电化学容量^[1,2],低反应过电位与小反应阻抗^[3]等优点.

目前纳米氢氧化镍的制备方法主要有 US Nano-corp. Inc.(USN)发明的湿化学法^[1]和周根陶等发明的沉淀转化法^[4].本文首次采用了微乳液/反相胶团法合成出纳米级氢氧化镍颗粒.在微乳液与反相胶团(reversed micelle)溶液中,1—100nm的微小水域(water pool)分散于连续的油相内.通过控制聚合反应所依赖的体系中水和表面活性剂的相对比例,从而达到控制水核的半径,进而得到纳米级的、稳定的超细粉体.所以,微乳液/反相胶团也被称为纳米反应器.

机械粉碎法与其他快速凝固法制备的纳米颗粒往往产生非晶相^[5],甚至完全是非晶相.氢氧化镍电极活性材料主要有两种相结构: α 相与 β 相.那么,

微乳液制备的纳米氢氧化镍表面是否也存在非晶相?

电子衍射可以得到材料表层的结构信息,本文首次采用了选区电子衍射(SAD)法,并结合常用的X射线衍射(XRD)与透射电镜(TEM)法,对氢氧化镍纳米颗粒的表面微结构进行了表征,推断纳米氢氧化镍表面存在非晶相.

2 实验方法

2.1 纳米氢氧化镍颗粒的制备

合成纳米氢氧化镍粉体的主要步骤包括:配制w/o型微乳液或反相胶团溶液,镍盐、碱液溶于上述溶液中,纳米颗粒的液相合成,过滤、干燥、清洗、超声分散、过滤、干燥.w/o型微乳液由表面活性剂、环己烷、去离子水配制而成.纳米氢氧化镍粒子的尺寸、结构与溶液的pH值、水/表面活性剂的比例、表

* 2001-07-02 收到初稿,2001-08-16 修回

面活性剂的性质以及相应的温度有关。

2.2 纳米氢氧化镍颗粒的表征

我们采用 w/o 型微乳液合成出 β -Ni(OH)₂, 采用反相胶团合成出 α -Ni(OH)₂ 与 β -Ni(OH)₂. 这里我们分别选用微乳液合成的 β -Ni(OH)₂ 和反相胶团微乳液合成的 α -Ni(OH)₂ 进行结构分析. XRD 谱选用了 Cu K_α 线 ($\lambda = 0.15418\text{nm}$), 用于分析氢氧化镍颗粒的结构与颗粒大小; 应用 JEM-200CX 型透射电镜 (TEM) 确定纳米颗粒的大小和观测纳米粒子的团聚情况, SAD (选区电子衍射) 用于分析颗粒表面的微结构.

3 结果与讨论

图 1 是 α -Ni(OH)₂ 与 β -Ni(OH)₂ 的 XRD 谱; 它们的面间距 d_{hkl} 与不同晶向的颗粒尺寸 D_{hkl} 的计算结果列于表 1 和表 2 中.

表 1 由 XRD 与 SAD 谱计算出纳米 α -Ni(OH)₂ 的晶体结构常数*

$2\theta(^{\circ})$	10.8	19.3	33.5	39.3	59.6	69.8
$d_{hkl}(\text{nm})$	0.819	0.46	0.268	0.229	0.155	0.135
$D_{hkl}(\text{nm})$	2.27	1.54	7.38	2.71	6.69	4.56
$d_{hkl}^{\circ}(\text{nm})$	ND	0.378	0.266	0.222	0.155	0.13

* ND 未检测出

表 2 由 XRD 与 SAD 谱计算出纳米 β -Ni(OH)₂ 的晶体结构常数*

$2\theta(^{\circ})$	18.4	33.1	38.6	52.1	59.2	62.8	69.5
$d_{hkl}(\text{nm})$	0.482	0.271	0.233	0.176	0.156	0.148	0.135
$D_{hkl}(\text{nm})$	2.15	22.1	4.81	3.22	21.5	7.45	9.67
$d_{hkl}^{\circ}(\text{nm})$	ND	0.311	0.225	0.192	0.153	ND	0.133

* ND 未检测出

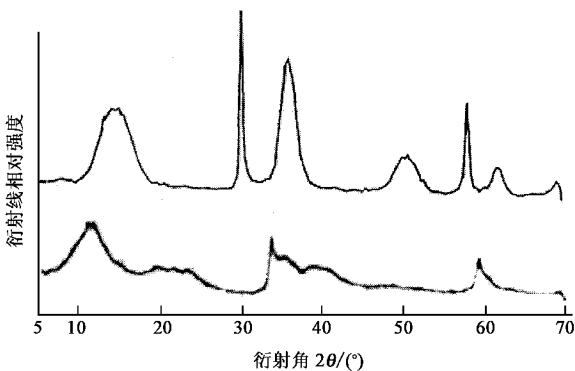


图 1 α -Ni(OH)₂(下)与 β -Ni(OH)₂(上)的 XRD 谱

纳米粒子的颗粒尺寸可以根据衍射峰宽化程度由谢乐公式: $D_{hkl} = \frac{k \cdot \lambda}{\beta_{1/2} \cdot \cos \theta}$ 计算得出. α 相氢氧化镍的晶格常数为 $c = 0.819\text{nm}$, $a = 0.268\text{nm}$; 而 β 氢氧化镍的晶格常数为 $c = 0.482\text{nm}$, $a = 0.271\text{nm}$. α 相与 β 相氢氧化镍颗粒在 c 方向的尺寸分别为 2.3

与 2.1nm, 而在 a 方向的尺寸分别为 16.6 与 20.7nm. 部分衍射角处出现较严重的宽化现象是由于晶粒细化所造成的.

图 2 是 α 相氢氧化镍和 β 相氢氧化镍颗粒放大 100 万倍的 TEM 谱. 从 TEM 谱中我们可以发现, 两种纳米粒子的尺寸均在 5nm 左右, 颗粒尺寸分布很窄, 颗粒大小比较均匀. 在制备材料的过程中, 不需要极端的温度和压力, 且通过调节乳液的组成可以控制颗粒的大小.

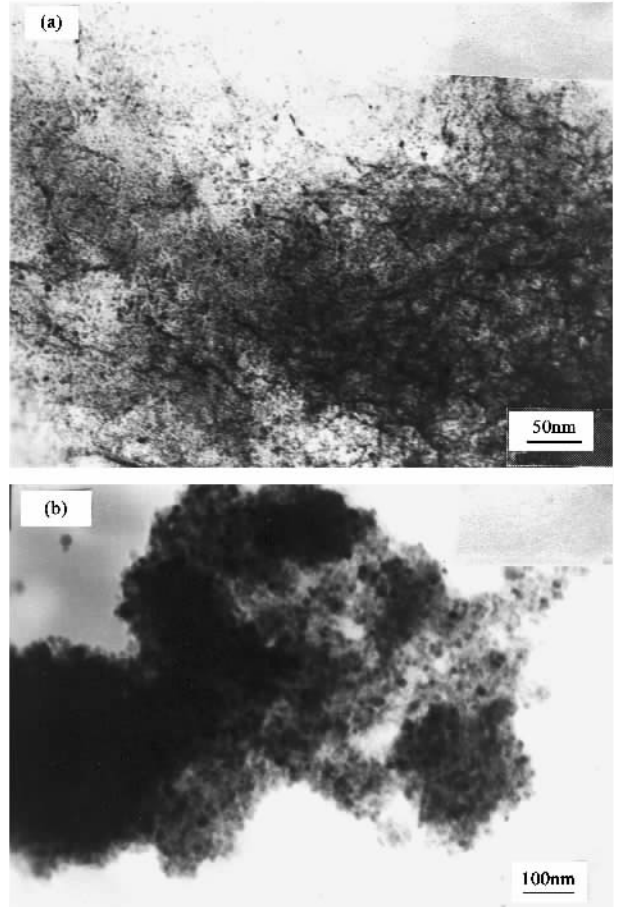


图 2 α -Ni(OH)₂(a)与 β -Ni(OH)₂(b)的 TEM 谱

图 3 是两种颗粒的电子衍射谱, 它们均由可见的多晶衍射环组成. 由 SAD 计算出的晶面间距 d_{hkl}°

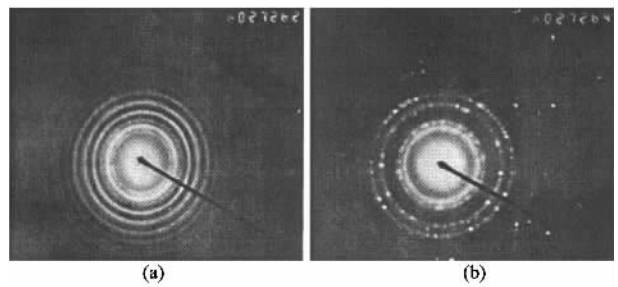


图 3 α -Ni(OH)₂(a)与 β -Ni(OH)₂(b)的 SAD 谱

列于表 1 和表 2 中. 晶面间距的计算公式为 $r \cdot d_{hkl}^e = L \cdot \lambda$, 其中 L 代表 (经校正的) 相机常数 (600mm), λ 代表电子波长 (0.0306nm), r 代表 SAD 中衍射环的半径.

比较 d_{hkl}^e 与 d_{hkl} 的计算结果发现, 两种方法得到的结构参数相近; 不过, 对应于 XRD 的第一衍射峰, SAD 中没有相应的衍射环出现. 我们认为这是由于纳米氢氧化镍颗粒的表面存在着非晶相, SAD 中非晶衍射环掩盖了晶态的第一级衍射环. 从实验过程分析, 推断非晶相的组成应为氢氧化镍相.

对于非晶氢氧化镍产生的原因, 我们认为这是因为纳米氢氧化镍材料的比表面积大, 表面能异常高, 使颗粒很容易自发长大. 但由于表面活性剂的作用, 快速抑制了迅速成核的氢氧化镍颗粒长大的趋势, 使表面的原子迅速“冻结”, 产生了一层非晶态的氢氧化镍. 由于非晶材料中电化学反应的活性点不受晶体结构的限制而明显增加, 对电极的性能带来新的特性. 这方面值得进一步研究.

4 结 论

本文采用微乳法合成出纳米 β -Ni(OH)₂, 反相

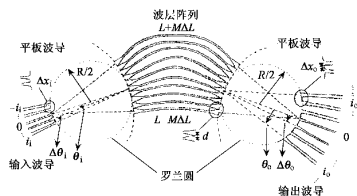
胶团法合成出纳米 α -Ni(OH)₂ 和 β -Ni(OH)₂. 由谢乐公式和 TEM 得出, 它们的基本直径为 10nm. 纳米氢氧化镍粒径均匀, 且实验中粒径大小可以调节. SAD 表明两种纳米颗粒的表面还存在有非晶氢氧化镍相. 这是由于迅速成核的晶态氢氧化镍颗粒在表面活性剂的作用下, 增长的趋势被迅速“冻结”, 产生了非晶这种非平衡相. 纳米氢氧化镍材料由于具有许多特有的物理、化学性质, 已成为物理、化学、材料等诸多学科研究的前沿领域. 其中非晶相氢氧化镍镍电极材料的研究可能会开辟一个全新的领域.

参 考 文 献

- [1] Reinsner D E, Salkind A J, Strutt P R *et al.* Journal of Power Sources, 1997, 65: 231
- [2] 魏莹, 夏熙. 电源技术, 1998, 22(4): 139 [Wei Y, Xia X. Chinese Journal of Power Sources, 1998, 22(4): 139 (in Chinese)]
- [3] Zhang Y, Zhou Z, Yan J. Journal of Power Sources, 1998, 75(2): 283
- [4] 周根陶, 刘双怀, 郑永飞. 科学通报, 1996, 41: 321 [Zhou G T, Liu S H, Zheng Y F. Chinese Science Bulletin, 1996, 41: 321 (in Chinese)]
- [5] Orimo S, Fuji H. Intermetallics, 1998, 6: 185

· 信息服务 ·

美国伦斯勒理工学院招生信息



Troy, New York, U.S.A.

April 2002

JOIN OUR GRADUATE SCHOOL IN PHYSICS

Ph.D. in Department of Physics, Applied Physics and Astronomy

Areas of research: Astronomy, Elementary Particles Physics, Origins of Life, THz Imaging, THz Electronics, Nano-Particles Physics.

Teaching, research assistantships and fellowships are available.

Application <http://www.rpi.edu/dept/grad-services/>

Information <http://www.rpi.edu/dept/phys/>

Email gradphysics@rpi.edu