

文章编号: 1000-5692(2003)03-0293-04

均匀沉淀法合成氢氧化镍超微粉

冯炎龙¹, 郭建忠¹, 刘力¹, 薛永强²

(1. 浙江林学院 理学院, 浙江 临安 311300; 2. 太原理工大学 化工学院, 山西 太原 030024)

摘要: 为了制备具有高电化活性和高堆积密度的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 正极材料, 以尿素和硝酸镍为原料, 采用均匀沉淀法制备了纳米级 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 。通过设计正交试验, 找出了最佳工艺条件。以红外光谱、XRD 和 SEM 等测试手段, 对纳米级 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的粉体结构及形貌进行了研究。结果表明, 在 95℃ 以上温度下, $n_{\text{尿素}}: n_{\text{Ni}^{2+}}=3:1$ 时, 可得到粒度较细, 平均粒径在 0.4~0.5 μm 左右的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 粉体, 且收率较高。图 6 参 5

关键词: 氢氧化镍; 均匀沉淀法; 纳米材料; 超微粉

中图分类号: TM912.2 **文献标识码:** A

目前使用的碱性二次电池中, 镍系列电池占有很重要的地位, 其中金属氢化物-镍电池的研究更是热点。制备出高容量、高活性和高堆积密度的正极活性材料是提高电池性能的措施之一。目前以开发球形 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 和包覆金属粉为重点。纳米材料是 20 世纪 80 年代末兴起的新材料, 它具有许多与传统晶体不同的性质。超微粒子是指颗粒尺寸进入大于原子簇(cluster)而小于微粉(fine powder)。当小粒子尺寸进入纳米量级时, 显示出了普通大颗粒材料不具有的特征, 即小尺寸效应、表面与界面效应、量子效应和宏观量子隧道效应。目前, 伴随着超微粉的研究与应用, 其制备方法主要有固相法^[1]、氨络合法^[2]、高压法^[3]和电解法^[4]等。均匀沉淀法既改进了直接沉淀法制备粉体中存在的反应物混合不均匀的缺点, 又克服了溶胶-凝胶法使用的金属盐成本高的缺点。它还具有工艺简单、操作简便、对设备要求不高、产品粒度和组成均匀等优点, 所以这里采用了均匀沉淀法制备纳米氢氧化镍, 并对其影响因素进行了研究, 对材料的性能进行了测试。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

硝酸镍, 尿素, 均为分析纯; 恒温磁力搅拌器 (JB-2 型); 真空干燥器 (YB-1A 型); 扫描电镜 (KYKY1000B); 自动 X 射线衍射仪 (日本理学 D/max-3C); 红外分光光度计 (TJ270-30)。

1.2 纳米 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 粉体的制备

先将分析纯的尿素用二次去离子水溶解在烧杯中得澄清溶液, 再补加适量的水, 达到所需体积。在搅拌下, 加入硝酸镍, 使尿素与硝酸镍的摩尔浓度比为 3:1, 在沸腾状态下进行反应。反应 3.5 h 以上, 可得到均匀的氢氧化镍沉淀。经过滤后, 用二次去离子水洗涤数次, 再用无水乙醇洗涤。于 100℃ 下真空干燥 10 h 以上, 不用研磨, 即可得到氢氧化镍粉末。

考虑到 Ni^{2+} 与 NH_3 要发生络合反应, 使沉淀过程不能完全进行。故上述反应结束后, 往过滤后

收稿日期: 2002-12-27; 修回日期: 2003-05-26

作者简介: 冯炎龙(1964—), 男, 浙江嘉兴人, 讲师, 从事无机材料及其物理化学性质的研究。E-mail: fyanlong@sina.com.cn
©1994-2016 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

的滤液中滴加 NaOH ($0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), 搅拌, 通过调节滴加 NaOH 的速度来控制溶液的 pH 值约 11 ~ 12, 再反应 1 h, 过滤, 洗涤, 真空干燥后, 得氢氧化镍粉末。

1.3 Ni(OH)₂ 堆积密度的测定

本文所用的方法是用小量筒测定的。向经校准过的容量为 5 mL 的小量筒内倒入少量待测的 Ni(OH)₂ 粉末, 然后在桌面上轻轻振动 200 次, 直到体积不再减少为止, 记下毫升数, 然后倒出 Ni(OH)₂ 粉, 在分析天平上称量, 其质量和体积比即为堆积密度。为了使测得的堆积密度具有可比性, 同一批样品应由同一实验者用相同的方法装入 Ni(OH)₂, 用相同力度敲击。

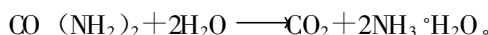
1.4 Ni(OH)₂ 的红外光谱分析和电镜分析

采用 TJ270-30 红外分光光度计分析 Ni(OH)₂ 进行红外光谱。用扫描电镜分析 Ni(OH)₂ 粉末的形貌和粒度分布分析, 将固体样品镀上导电膜后, 由高能电子束成像, 在较高的放大倍数下, 可清晰地观察样品颗粒的形状、大小及表面状况。

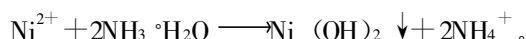
2 结果与讨论

2.1 反应原理

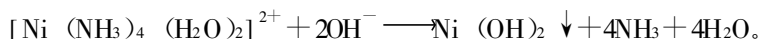
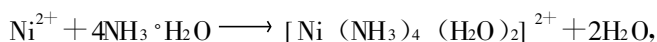
溶液在加热的过程中, 首先尿素在较高温度下开始缓慢水解:



水解产生的氨均匀地分布在溶液中。随着氨的不断产生, 溶液中 OH^- 浓度逐渐增大, 在整个溶液中均匀生成氢氧化镍沉淀:



考虑到 Ni^{2+} 与氨要发生络合反应, 应再滴加 NaOH 溶液, 使反应完全。



2.2 最佳工艺条件的选择

实验中, 选取反应温度、反应时间和反应物配比 3 个因素进行考察。根据产品的收率和产品的堆积密度, 按三水平三因素正交表进行试验, 寻找最佳工艺条件, 确定最佳反应温度、反应时间和反应物配比。结果如图 1~3 所示。

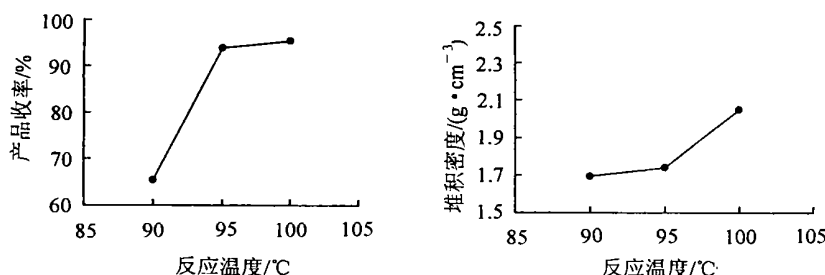


图 1 反应温度对产品收率和堆积密度的影响

Figure 1 The influence of reaction temperature on yield and bulk density of production

当温度过高时, 尿素会发生异构化缩合, 不仅使溶液中氨的有效浓度下降, 且对设备腐蚀严重, 故反应温度不宜过高。另外, 尿素在 60 °C 下水解速率几乎为零, 故反应温度亦不宜过低。

通过电镜测试, 在 100 °C 以下, 所得颗粒表面并非光滑而且呈现出多个粒子互相粘连的形态 (图 4-a), 而在 95 °C 时, 所得产品呈球形或类球形分布且粒径相对较小 (图 4-b)。由图 1 可知, 温度为 95 °C 时, 产品的收率较大, 而堆积密度又相对较小。故选取最佳反应温度为 95 °C, 所得产品收率较高, 粒度又较细。

当硝酸镍浓度一定时, 尿素与硝酸镍配比越大, 相应溶液中 OH^- 浓度增大, pH 值上升, 过饱和

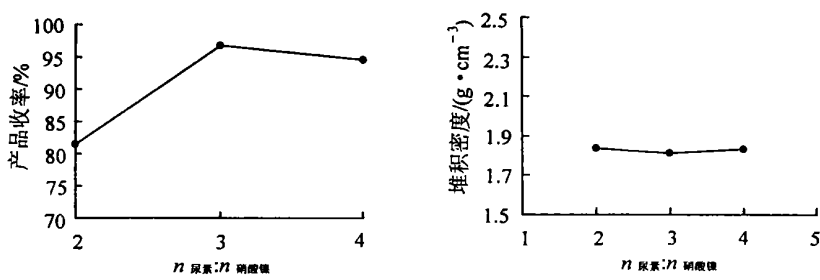


图 2 尿素与硝酸镍的对比对产品的影响

Figure 2 The influence of proportion of urea and nickel nitrate on production

度增加，有利于形成粒径较小的沉淀。同时，过量的尿素还能保证在一定时间内硝酸镍的充分反应。由图 2 可知，最佳反应物配比为 3∶1。

由于尿素水解速率随保留时间的增大而增大，因而要得到高的收率，就必须维持一定时间。由图 3 可看出，反应时间越长，产品的收率越大，反应越完全。通过实验确定最佳反应时间为 3.5 h。

以产品收率为指标，通过极差大小比较，温度对反应的影响最显著，尿素与硝酸镍配比的影响次之。

从而选出最佳工艺条件为反应温度为 95 ℃，反应物配比为 3∶1，反应时间为 3.5 h。按这一条件进行了 3 次重复性试验，氢氧化镍的收率均可达 95% 左右，其堆积密度可达 1.8~2.0 g·cm⁻³。

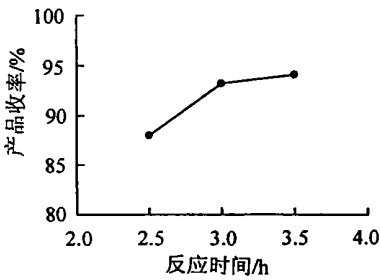


图 3 反应时间对产品收率的影响

Figure 3 The influence of reaction time on the yield of production

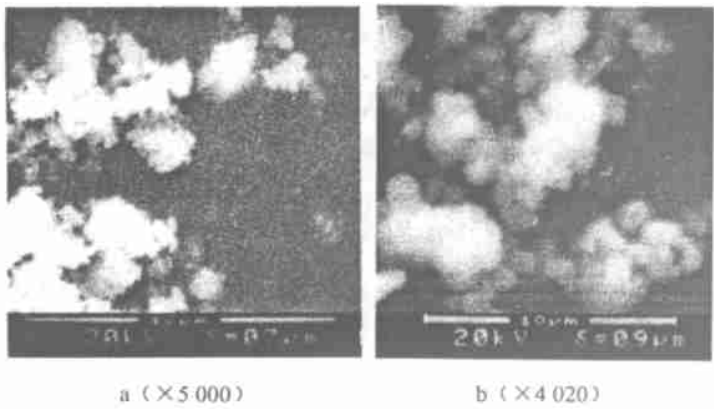


图 4 样品的 SEM 电镜图

Figure 4 SEM photo of sample

2 3 样品的 XRD 和 SEM 测试

利用日本理学 D/max-3C 自动射线衍射仪检测晶型。图 5 是采用均匀沉淀法制备出的 Ni(OH)₂ 的 X 光衍射图。结果表明，其特征峰出现在 19°，33°，38°，59°，所得样品为 β-Ni(OH)₂。由图 4-b 可清楚地看出，以均匀沉淀法制备的 Ni(OH)₂ 是球形或类球形的，晶粒尺寸在 0.4~0.5 μm，分散性较好，表面较光滑，但仍有颗粒的粘连现象，这种结构决定了粒料表面发达。可通过加入适当表面活性剂，使表面活性剂包覆在新生成的氢氧化镍颗粒表面，以有效地抑制颗粒的团聚。

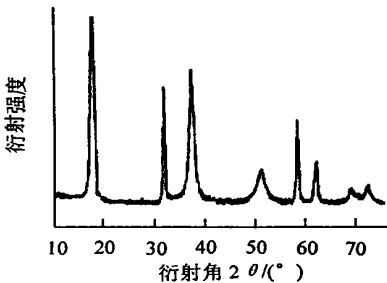


图 5 Ni(OH)₂ 的 X 光衍射图

Figure 5 XRD pattern of nickel hydroxide powder

2.4 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的红外光谱 (IR) 研究

$\text{Ni}(\text{OH})_2$ 有多种晶型, 而其中能表现出电化活性的主要是 $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 和 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 。图 6 是采用均匀沉淀法制备出的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的红外光谱图。

对 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$, 位于 $3\,650\text{ cm}^{-1}$ 附近的吸收峰可归属为非氢键 OH 基团的伸缩振动。位于 $1\,630\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收分别为水分子的伸缩和弯曲振动^[5]。从图 6 中可看出: 本实验所制的氢氧化镍在高频区 $3\,000\sim3\,700\text{ cm}^{-1}$, 其特征吸收频率与 (O-H) 基本上吻合, 在 $1\,600\text{ cm}^{-1}$ 附近也出现一弱吸收峰, 与文献 [5] 一致。 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 在波数为 $1\,300\text{ cm}^{-1}$ 附近处的吸收峰分裂。根据结构化学原理, 指纹区由原来的单峰分裂成 2 个相距很近的单峰, 来源于晶体中分子间有方向性较强的相互作用。

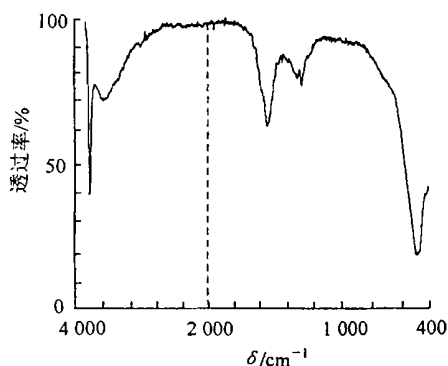


图 6 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的红外光谱图

Figure 6 IR spectra of nickel hydroxide

3 结论

以尿素为均匀沉淀剂, 硝酸镍为原料, 在不同的反应条件下制备了分散性较好、平均粒径在 $0.4\sim0.5\text{ }\mu\text{m}$ 左右的氢氧化镍粉体。

本反应较迅速, 所得产品易于沉淀, 非溶胶, 易过滤, 易洗涤。与一般沉淀法比较, 均匀沉淀法克服了反应物在溶液中混合不均匀的缺点, 保证了成核的均匀性, 因而制备的粉体粒径较小, 粒度分布较窄。

实验表明, 均匀沉淀法制备氢氧化镍超微粉是一个成功的方法。它具有工艺简单、投资少和产品综合成本低等优点。通过实验, 得到了粒度较小、团聚少和收率高的产品, 也积累了部分实验数据, 为进一步实现工业化打下良好的基础。

参考文献:

- [1] 刘长久, 叶乃清, 韦鸿会. 固相反应法制备氢氧化镍和氧化镍超微粉[J]. 桂林工学院学报, 2001, 21(2): 154-156.
- [2] 冷拥军, 张鉴清, 成少安, 等. 高堆积密度球形氢氧化镍制备及其理论分析[J]. 化学学报, 1998, 56(6): 557-563.
- [3] Eitel V A, Bahjak J, Baksa S J, et al. Nickel Hydroxide [P]. US P5281494, 1990-05-04.
- [4] 杨长春, 李祥杰, 陈鹏磊, 等. 电解法制备球形氢氧化镍工艺研究[J]. 电源技术, 2000, 24(5): 289-292.
- [5] Cabannes-Ott C. Structure of some natural hydroxides of the type XOOH_2 : diaspora, manganite, lepidocrocite [J]. Ann Chim, 1960, 5: 905-911.

Preparation of ultrafine powder of nickel hydroxide with homogeneous sedimentation method

FENG Yan-long¹, GUO Jian-zhong¹, LIU Li¹, XUE Yong-qiang²

(1. School of Science, Zhejiang Forestry College, Lin'an 311300, Zhejiang, China; 2. College of Chemical Engineering & Technology, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, Shanxi, China)

Abstract: To prepare $\text{Ni}(\text{OH})_2$ of high electrochemical activity and bulk density, with urea and nickel nitrate as the raw materials, the ultrafine particles of nickel hydroxide is prepared with homogeneous sedimentation method. The optimum processing conditions are found through designed orthogonal experiments. Microstructure and morphology of nickel hydroxide are investigated by means of IR, XRD and SEM. The results indicate that high-yield and fine granular nickel hydroxide can be achieved when the temperature is above $95\text{ }^\circ\text{C}$ and the mol rate of urea and nickel nitrate is 3:1. Nickel hydroxide power in the diameter of $0.4\sim0.5\text{ }\mu\text{m}$ is available by controlling reaction conditions. [Ch, 6 fig. 5 ref.]

Key words: nickel hydroxide; homogeneous precipitation method; nanometer-sized material; ultrafine powder