

## 非水体系中电解镍中间产物制备纳米 NiO\*

周幸福

韩爱杰

褚道葆

林昌健<sup>1</sup>田中群<sup>1</sup>

(安徽师范大学化学与材料科学学院有机化学研究所, 芜湖 241000;

<sup>1</sup> 厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门 361005)

**摘要** 采用纯镍为阳极, 乙酰丙酮和乙醇的混合溶液中加入少量有机胺导电盐为电解液, 施加一定电流使镍溶解, 然后将电解液直接水解, 控制一定的水解条件, 制备得到纳米 NiO 粉体. 采用拉曼光谱、红外光谱、元素分析、XRD 和 TEM 分别对电解得到的纳米 NiO 前驱体和纳米 NiO 进行了分析与表征, 并探讨了电化学溶解镍金属法制备纳米 NiO 反应的影响因素. 电化学溶解镍金属得到的前驱体为 Ni(OEt)<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub>, 这种不溶性镍醇盐配合物升温至 40 ~ 50 °C 即可溶解于乙醇溶液中, 可直接应用于溶胶-凝胶(Sol-gel)过程. 水解后的纳米 NiO 呈无定形结构, 350 °C 煅烧后形成立方晶型 NaCl 结构, 纳米 NiO 经 600 °C 煅烧后粒径分布在 5 ~ 10 nm. 该方法理论上为二价不溶性金属醇盐经溶胶-凝胶工艺制备纳米氧化物材料提供了一条新的途径.

**关键词:** 电解, 镍阳极, 非水体系, 溶胶-凝胶, 纳米 NiO, 拉曼光谱

**中图分类号:** O646

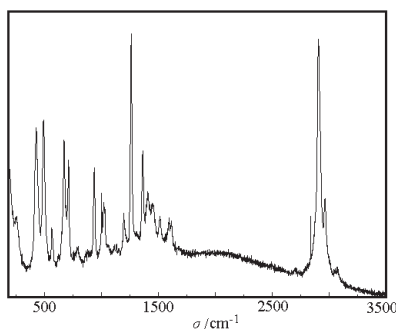
纳米级 NiO 具有良好的催化性能、热敏性能等多种优良的性质, 因而被广泛应用在催化剂<sup>[1-2]</sup>、电池电极<sup>[3-4]</sup>、光电转化材料<sup>[5-7]</sup>、电化学电容器<sup>[8-9]</sup>等方面. NiO 粉体的制备方法正逐步发展, 已报导的制备方法有胶溶法、超声波分解法、微波分解法<sup>[10-13]</sup>等. 如何利用简单易得的设备和廉价的试剂, 制备纳米级超细粉体, 是纳米粉体制备领域面临的一项重要任务. 80 年代发展起来的溶胶-凝胶(Sol-gel)工艺是分子级可控工艺, 能够在较低温度下合成具有良好的均一性、高纯度的产品<sup>[14]</sup>. 溶胶-凝胶法采用金属醇盐为前驱体, 但传统化学方法合成金属醇盐, 过程复杂, 后处理繁琐, 且二价金属醇盐 (Ni(OR)<sub>2</sub>、Cu(OR)<sub>2</sub>、Zn(OR)<sub>2</sub> 等) 在醇中溶解度很小, 很难采用溶胶-凝胶工艺制备相应的纳米氧化物粉体<sup>[15]</sup>. 本文首次报导采用纯镍为阳极, 乙酰丙酮和乙醇的混合溶液 ( $\varphi$ (乙酰丙酮) = 10%) 中加入少量有机胺导电盐为电解液, 施加一定电流使镍溶解, 然后将电解液直接水解, 控制一定的水解条件, 经溶胶-凝胶工艺制备纳米 NiO 粉体. 实验表明: 电解时温度宜控制在 30 ~ 40 °C, 电化学溶解镍金属

得到的前驱体为 Ni(OEt)<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub>. 这种前驱体升温至 40 ~ 50 °C 即可溶解在乙醇中, 从而使其经溶胶-凝胶工艺制备纳米 NiO 成为可能, 该方法制备的纳米 NiO 粉体粒径分布均匀, 约 5 ~ 10 nm 左右.

## 1 实验

### 1.1 仪器与试剂

所有试剂均为分析纯. 二次蒸馏水为实验室自制; 金属镍片纯度为 99.99%; 有机胺导电盐经重结晶备用. 镍片经除油、活化、清洗处理后作为“牺牲”阳极待用. 红外光谱测试在美国 BIO-RAD 公司的 FTS-40 型光谱仪 (KBr 压片) 上进行. 核磁共振谱图用 EM-360I 型核磁共振仪测定. 拉曼光谱测量采用 Labram I 型共聚焦显微拉曼系统 (Dilor, France), 激发线波长为 632.8 nm 的 He-Ne 激光器, 前驱体在惰性气氛下密封在毛细玻璃管中测定. 采用日本 SHIMADZU 公司制造的 XD-3A diffractometer 系统检测微晶的晶型. TEM 测试在日立 H-600 透射电子显微镜上进行. 电解电源采用 HYL-A 型直流电源. 电解槽采用自行设计的两电

图 1  $\text{Ni}(\text{OEt})_2(\text{acac})_2$  的拉曼光谱Fig. 1 Raman spectrum of  $\text{Ni}(\text{OEt})_2(\text{acac})_2$ 

极无隔膜玻璃电解槽。

## 1.2 制备方法

电解反应在自行研制的电解系统中进行。处理后的金属镍片分别作为阴极和阳极，平行放置在干燥的无隔膜玻璃电解槽中，电解液采用 100 mL 乙醇溶液 ( $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Bu}_4\text{NBr}$  为导电盐)，电解时逐滴加入乙酰丙酮 10 mL。控制电解温度为  $30 \sim 40 \text{ }^\circ\text{C}$ ，电流恒定为 0.2 A，连续电解 6 h。电解液直接用二次蒸馏水进行水解，先升高温度至  $40 \sim 50 \text{ }^\circ\text{C}$ ，此时电解液变为澄清，在此温度下加入 1 mL 二次蒸馏水水解，然后滴加  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  调节  $\text{pH} = 6.5 \sim 7.0$ ，在不断搅拌下使温度降至室温后继续搅拌 2 h，溶液粘稠度逐渐增大，得到均质绿色胶状物。将此胶状物用无水乙醇清洗，以 2 500 rpm 的离心速率进行沉降分离。用乙醇洗涤下层胶状物、离心分离二次。放置陈化，得到具有弹性的胶体。将其放置，真空干燥 12 h，得到分散的粉体。将此粉体分别在  $350 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $600 \text{ }^\circ\text{C}$  煅烧 1 h，均得到纳米 NiO 粉体。

## 2 结果与讨论

### 2.1 前驱体电化学合成的研究及表征

$20 \text{ }^\circ\text{C}$  时，导电盐 ( $\text{Bu}_4\text{N}$ )  $\text{ClO}_4$ 、( $\text{Bu}_4\text{N}$ )  $\text{Cl}$ 、( $\text{Bu}_4\text{N}$ )  $\text{Br}$ 、( $\text{Bu}_4\text{N}$ )  $\text{BF}_4$ 、 $\text{NaBr}$ 、 $\text{NH}_4\text{Br}$  和  $\text{NH}_4\text{Cl}$  等在乙醇中的电导率为  $10^{-3} \sim 10^{-4} \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ， $70 \text{ }^\circ\text{C}$  时为  $10^{-2} \sim 10^{-3} \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ，这说明温度升高，有利于提高导电能力，可使电流强度增大。研究表明在一定槽电压下，电解温度在  $10 \sim 30 \text{ }^\circ\text{C}$  之间，电流上升很快；在  $30 \sim 40 \text{ }^\circ\text{C}$  之间，电流上升减缓，出现近似平台；在  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  以上，虽然电流仍有所增加，但溶剂

损失加速；在  $78 \text{ }^\circ\text{C}$  时，溶剂沸腾。所以电解的最佳温度控制在  $30 \sim 40 \text{ }^\circ\text{C}$  之间。若只采用乙醇作为电解液，电解得到的  $\text{Ni}(\text{OEt})_2$  在乙醇中的溶解度很小，而且自身的水解速度过快，不易控制，不适宜直接作为溶胶-凝胶过程的前驱体。因此，在电解过程中用滴加有机螯合剂乙酰丙酮的方法来解决这一问题。乙酰丙酮作为稳定剂引入，增加了前驱体在乙醇中的溶解性，同时在水解时，乙酰丙酮基的空间位阻效应降低了水解反应活性，使水解速度减缓且易于控制<sup>[15]</sup>。由于乙酰丙酮基键合在颗粒表面，降低了表面羟基的作用力，从而在一定程度上防止了硬团聚。电解液经减压蒸馏浓缩后采用重蒸过的苯对电解产物进行重结晶<sup>[16]</sup>。红外测试<sup>[17]</sup> IR  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 2 975, 2 932, 2 842, 1 585, 1 527, 1 262, 1 019, 669; 核磁共振  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta_{\text{H}}$ : 5.45(s, 2H), 3.65(q, 4H), 2.10(s, 6H), 1.57(s, 6H), 1.20(t, 6H), 与文献<sup>[18]</sup>提供的  $\text{Ti}(\text{OEt})_2(\text{acac})_2$  核磁共振谱类似，表明此化合物中氢的种类和个数与  $\text{Ti}(\text{OEt})_2(\text{acac})_2$  类似。另外，元素分析显示该物质中 C 为 48.7%，H 为 6.3%，与化合物  $\text{Ni}(\text{OEt})_2(\text{acac})_2$  中的 C 48.4%、H 6.9% 含量接近，表明电化学溶解镍金属生成的前驱体为  $\text{Ni}(\text{OEt})_2(\text{acac})_2$ 。图 1 是电解产物的拉曼光谱，产物在 580, 490, 450  $\text{cm}^{-1}$  有明显的 Ni-O 键吸收峰，2 930, 1 440  $\text{cm}^{-1}$  附近是 C-H 键的谱峰，在 1 105  $\text{cm}^{-1}$  附近是 Ni-O-C 中 C-O 键的谱峰。也表明电化学溶解金属镍生成的前驱体为  $\text{Ni}(\text{OEt})_2(\text{acac})_2$ 。

### 2.2 纳米 NiO 粉体的制备及表征

电解得到的前驱体为固体产物，不适宜直接进行胶溶。实验发现，在乙醇作为溶剂的电解液中，温度升高至  $40 \sim 50 \text{ }^\circ\text{C}$  产物逐渐溶解，电解液变为澄清溶液，即在温度  $40 \sim 50 \text{ }^\circ\text{C}$  时可以对电解液直接进行水解。研究发现不引入乙酰丙酮得到的  $\text{Ni}(\text{OEt})_2$  在乙醇溶液中即使升高温度也不溶解。图 2 为纳米 NiO 粉体的 XRD 谱图。谱图表明水解后的纳米 NiO 呈无定形结构，由 Scherrer 方程估算，纳米粉体  $350 \text{ }^\circ\text{C}$  煅烧 1 h 后，颗粒粒径为 5 nm 左右，从图中看出此时已经生长成较好的立方晶型 NaCl 结构纳米 NiO (JCPDS Card No. 4-0831)，分别在  $2\theta/(\text{ }^\circ)$  为 37 ( $d=2.413$ )，43 ( $d=2.090$ )，63 ( $d=1.478$ )，76 ( $d=1.253$ )，80 ( $d=1.212$ ) 处

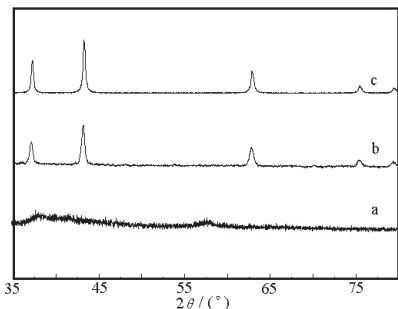


图2 纳米 NiO 粉体的 XRD 图

Fig. 2 XRD spectrum of nanocrystalline NiO

a) blue powder after hydrolysis; b) calcined at 350 °C;  
c) calcined at 600 °C

出现清晰的 NiO 特征峰, 这与 Jimenez-Gonzalez 等人采用  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  为前驱体制备纳米 NiO 的结果相符<sup>[19]</sup>. 处理温度越高, 由于粒子的超细化, 颗粒的表面能很大, 在这种驱动力的作用下, 小粒子会逐渐聚集, 熔合而形成较大的粒子, 从而降低了表面能. 烧结温度越高, 粒子越大, 600 °C 烧结 1 h 后的 NiO 经 Scherrer 方程估算, 颗粒粒径为 10 nm 左右.

图 3(a) 为 350 °C 烧结 1 h 后的 NiO 拉曼光谱, 谱图在  $500 \text{ cm}^{-1}$  附近有 NiO 拉曼谱峰,  $1400$  和  $1580 \text{ cm}^{-1}$  附近为残存乙酰丙酮基的拉曼谱峰, (b) 为 600 °C 烧结 1 h 后的 NiO 拉曼光谱, 此时乙酰丙酮基的拉曼谱峰完全消失, 说明烧结温度高于 350 °C 时才能彻底除去有机官能团<sup>[20]</sup>.

图 4 为不同烧结温度的纳米 NiO 经超声分散在乙醇中的透射电镜图片(放大倍数为  $10^5$ ). (a) 为 350 °C 烧结 1 h 后的 NiO, 粒径分布在 5 nm 左右; (b) 为 600 °C 烧结 1 h 后的 NiO, 粒径分布在 10 nm 左右, 这表明随着处理温度的升高, NiO 的粒径逐渐增大, 与 Scherrer 方程计算结果符合.

### 3 结论

本文探索了一种非水体系中电解镍, 电解液直接水解制备纳米 NiO 粉体的方法. 该方法采用金属镍片为“牺牲”阳极, 首次在无隔膜电解槽中, 电化学一步法制备了纳米 NiO 前驱体  $\text{Ni}(\text{OEt})_2(\text{acac})_2$ . 电解时温度控制在 30 ~ 40 °C 之间可以提高电合成效率, 水解时控制温度为 40 ~ 50 °C 可以将不溶性镍配合物在乙醇溶液中转化为可溶性的, 从而为其

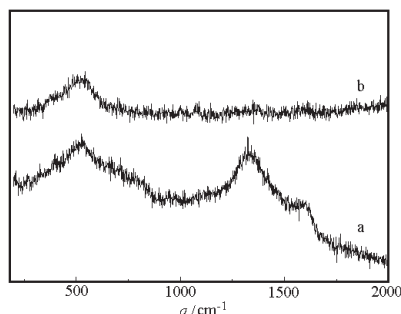
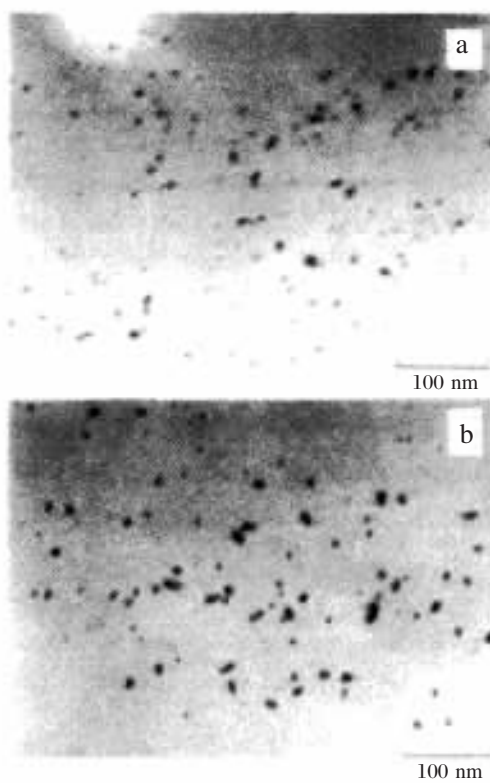


图3 纳米 NiO 粉体的拉曼光谱

Fig. 3 Raman spectrum of nanocrystalline NiO

a) calcined at 350 °C; b) calcined at 600 °C

图4 纳米 NiO 粉体的 TEM 照片 ( $\times 10^5$  倍)Fig. 4 TEM photographs of nanocrystalline NiO ( $\times 10^5$ )

a) calcined at 350 °C; b) calcined at 600 °C

经溶胶-凝胶过程制备纳米 NiO 提供可能. 电化学溶解金属阳极-直接水解法制备的纳米 NiO 呈球形单分散, 水解后的纳米 NiO 呈无定形结构, 350 °C 煅烧后形成立方晶型 NiO 结构, 600 °C 煅烧后的纳米 NiO 粒径分布在 5 ~ 10 nm. 该方法为二价不溶性金属醇盐 [如:  $\text{Ni}(\text{OR})_2$ 、 $\text{Cu}(\text{OR})_2$ 、 $\text{Zn}$

(OR)<sub>2</sub>等]经溶胶-凝胶工艺制备纳米氧化物材料提供了一条新的途径.

## References

- Gabr R M, Elnaimi A N, Althani M G. *Thermochimica Acta*, **1992**, **197**(3): 307
- Christrofova S G, Danova N, Georgieva M. *Applied Catalysis A: General*, **1995**, **128**: 219
- Kenichiro Ota, Shigenori Mitsushima, Shigemi Kato. *J. Electrochem. Soc.*, **1992**, **139**: 667
- Varkey A J, Fort A F. *Thin Solid Films*, **1993**, **235**: 47
- Masaya Chigane, Masami Ishikawa. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1992**, **88**(15): 2203
- Chen X F, Hu X G, Feng J W. *Nanostructured Materials*, **1995**, **6**: 309
- Yoshiyuki Sato, Shigeharu Tamura, Kensuke Murai. *J. Appl. Phys.*, **1996**, **35**(12A): 6275
- Liu G C, Anderson M A. *J. Electrochem. Soc.*, **1996**, **143**: 124
- Weidner W J, Srinivasan V. *J. Electrochem. Soc.*, **1997**, **144**: L210
- Wang ZC, Zhang LH, Li X. *Chemical Journal of Chinese Universities*, **1992**, **10**: 1287 [王子忱,张丽华,李熙. 高等学校化学学报(*Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*), **1992**, **10**: 1287]
- Wang SW, Chen XK. *Chinese Laser*, **1989**, **12**: 741 [王守文,陈孝康. 中国激光(*Zhongguo Jiguang*), **1989**, **12**: 741]
- Wang Y. *Mater. Res. Bull.*, **1996**, (1): 51
- Ogawa H. *J. Electrochem. Soc.*, **1982**, **13**: 55
- Livage J, Sanchez C. *J. Non-Cryst. Solids*, **1992**, **145**: 11
- Atkinson A, Segal D L. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **1998**, **13**: 133
- Baranwal B P, Mehrotra R C. *Transition Met. Chem.*, **1977**, **2**: 204
- Baranwal B P, Mehrotra R C. *Transition Met. Chem.*, **1978**, **3**: 220
- Errington J R, John R, William C. *Polyhedron*, **1998**, **5-6**: 659
- Jimenez-Gonzalez A E, Cambray J G. *Surface Engineering*, **2000**, (1): 73
- Doeuff S, Heryny M, Sanchez C, Livage J. *Journal Non-Cryst. Solids*, **1987**, **89**: 206

## Preparation of Nanocrystalline NiO by Electrochemical Dissolution of Nickel in Nonaqueous Solution\*

Zhou Xing-Fu      Han Ai-Jie      Chu Dao-Bao      <sup>1</sup>Lin Chang-Jian      <sup>1</sup>Tian Zhong-Qun

(College of Chemistry and Materials Science, Anhui Normal University, Wuhu 241000; <sup>1</sup>State Key Laboratory for Physics Chemistry of Solid Surfaces, Xiamen University, Xiamen 361005)

**Abstract** Metallic nickel was electrochemically dissolved in absolute ethanol and acetylacetone solution in the presence of Bu<sub>4</sub>NBr (as electron-conductive additive). The electrolyte solution containing the precursor was then directly hydrolyzed to obtain nanocrystalline NiO. The precursor was characterized by FTIR, <sup>1</sup>HNMR, Raman spectra and the nano-powder was characterized by XRD and TEM. The results showed that the NiO powder after hydrolysis was amorphous but formed the cubic NaCl structure when calcined at 350 °C, the NiO powder have a narrow size distribution of 5 ~ 10 nm after annealed at 600 °C. Characterization of the electrochemical product revealed that Ni(OEt)<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub> was formed by anode dissolution of nickel in ethanol and acetylacetone mixed solution. The experiments also showed that the precursor of the nanocrystalline NiO prepared by this method can be dissolved in ethanol solution when temperature increase to 40 ~ 50 °C region.

**Keywords:** Electrolysis, Nickel anode, Sol-gel, Nanocrystalline NiO, Raman spectrum