

2002-11-28

## Electrochemical Preparation and Reaction Mechanism of Nanocrystalline NiO

Jia-shan GU

Ai-jie HAN

Xing-fu ZHOU

Dao-bao CHU

Chang-jian LIN

---

### Recommended Citation

Jia-shan GU, Ai-jie HAN, Xing-fu ZHOU, Dao-bao CHU, Chang-jian LIN. Electrochemical Preparation and Reaction Mechanism of Nanocrystalline NiO[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2002 , 8(4): 427-432.

DOI: 10.61558/2993-074X.1471

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol8/iss4/5>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

文章编号:1006-3471(2002)04-0427-06

# 电化学方法制备纳米 NiO 及反应机理初探

顾家山<sup>1</sup>, 韩爱杰<sup>1</sup>, 周幸福<sup>1</sup>, 褚道葆<sup>1\*</sup>, 林昌健<sup>2</sup>

(1. 安徽师范大学化学与材料科学学院有机化学研究所, 安徽 芜湖 241000;

2. 厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室, 福建 厦门 361005)

**摘要:** 采用电化学法一步制备了镍醇盐配合物  $\text{Ni}(\text{OEt})_2(\text{acac})_2$  (acac 为乙酰丙酮基), 并以其作为前驱体, 控制一定水解条件制得胶体, 分别在 450、600 煅烧均得到具有立方晶型的纳米 NiO 粉体. 通过红外光谱 (FT-IR)、核磁共振 ( $^1\text{H NMR}$ )、拉曼光谱 (Raman spectrum)、X-射线粉末衍射 (XRD)、透射电子显微镜 (TEM) 等手段对前驱体和 NiO 粉体进行了表征. 结果表明, 电解合成的最佳温度为 30~40, 不溶性镍醇盐配合物升温到 40~50 即可溶解. 电解法制备得到的纳米 NiO 层呈球形单分散结构, 粒径在 10~15 nm 左右. 本文同时讨论了电合成纳米 NiO 的反应机理.

**关键词:** 电化学; 溶胶-凝胶; 纳米 NiO

**中图分类号:** O 646

**文献标识码:** A

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>等各个方面. NiO 粉体的制备方法正逐步发展, 已报道的制备方法有胶溶法、超声波分解法、微波分解法<sup>[10~11]</sup>. 但这些方法分别存在制备流程太长, 操作繁琐, 成本高等缺点. 如何利用简易的设备、廉价的试剂, 制备出纳米级 NiO 超细粉体, 是此项研究的重要课题<sup>[12]</sup>. 新近发展起来的溶胶-凝胶工艺属分子级可控工艺, 能够在较低合成温度下得到具有良好均一性、高纯度的产品<sup>[13]</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. 采用有机电解合成金属醇, 具有产物纯度高、后处理容易、清洁无污染、成本低等优点. 本文探索一种电化学溶解金属阳极-直接水解制备纳米 NiO 粉体的新方法. 结果表明, 电解镍合成的纳米 NiO 前驱体为  $\text{Ni}(\text{OEt})_2(\text{acac})_2$ , 电解温度宜控制在 30~40, 升温到 40~50 即可实现镍配合物的可溶性转变. 制备得到的纳米 NiO 粉体粒径分布均匀, 约 10~15 nm. 本文同时探讨了电合成纳米 NiO 的可能的反应机理.

收稿日期:2001-10-11, 修订日期:2002-04-13

\* 通讯联系人, Tel: 0553-3869303 E-mail: dbchu@sina.com

基金项目:国家自然科学基金(29873039), 安徽省自然科学基金(00046112, 00045317)资助

## 1 实 验

### 1.1 仪器与试剂

红光光谱测试在美国 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于毛细玻璃管中测定其拉曼光谱. 采用日本 SHIMADZU 公司制造的 XD-3A diffractometer 系统检测微晶晶型. TEM 测试在 HITACHI 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极无隔膜玻璃电解槽. 无水乙醇, AR; 乙酰丙酮, AR; 氨水, AR; 有机胺导电盐  $\text{Bu}_4\text{NBr}$ , AR 经重结晶备用; 二次蒸馏水, 实验室自制; 金属镍片, 纯度为 99.99%. 金属镍片经除油、活化、清洗处理后待用.

### 1.2 制备方法

电解的反应在无水体系中进行. 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, 电解溶液采用 0.02 mol/L  $\text{Bu}_4\text{NBr}$  的乙醇溶液. 氩气经由银分子筛、钾钠合金组成的干燥系统处理后, 进入电解反应装置. 控制电解温度为 30~40 °C, 保持电流恒定为 0.2 A, 连续电解 6 h. 电解过程中滴加 1 mL 的乙酰丙酮作为稳定剂. 电解结束, 电解液直接用二次蒸馏水进行水解. 先升高温度到 40~50 °C, 在此温度下滴加  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  调节 pH = 6.5~7.0, 然后加入二次蒸馏水水解, 在不断搅拌下降回室温. 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 1500 rpm 的离心速度进行沉降分离. 对下层胶状物再反复醇洗、离心分离二次. 放置陈化, 得到具有弹性的胶体. 将其在红外灯下干燥, 得到分散的粉体. 将此粉体分别在 350 °C, 600 °C 煅烧 1 h, 均得到纳米 NiO 粉体.

## 2 结果与讨论

### 2.1 前驱体的电化学合成研究及表征

在干燥的氩气保护下, 用重蒸过的苯对电解产物进行重结晶分离提纯. 经分析产物可能为  $\text{Ni}(\text{OEt})_2(\text{acac})_2$ . IR : 2 975, 2 932, 2 842, 1 585, 1 527, 1 262, 1 019, 669  $\text{cm}^{-1}$ [14];  $^1\text{H}$ NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz)  $_{\text{H}}$ : 5.45 (s, 2H), 3.65 (q, 4H), 2.10 (s, 6H), 1.57 (s, 6H), 1.20 (t, 6H)[15]. 拉曼光谱 580  $\text{cm}^{-1}$  ~ 490  $\text{cm}^{-1}$ [16] 处有明显的 Ni-O 键吸收峰.

导电盐 ( $\text{Bu}_4\text{N}$ )Br 等在乙醇中, 20 °C 时电导率为  $10^{-3}$  ~  $10^{-4}$   $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ , 70 °C 时为  $10^{-2}$  ~  $10^{-3}$   $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ . 这说明温度升高, 有利于导电盐的导电能力的提高, 可使电解时的电流强度增大. 在一定槽电压下, 温度由 10 °C 升高到 78 °C, 电流随之增大. 10~30 °C, 电流上升很快, 至 30~40 °C, 电流上升减缓, 出现近似平台; 40 °C 以上, 虽然电流仍有增加, 但溶剂损失加速; 78 °C 时, 溶剂沸腾. 所以电解的最佳温度宜控制在 30~40 °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, 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, 电解过程中采用滴加有机整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的引入, 一方面大大增加了前驱体在乙醇中的溶解性, 另一方面于水解时, 因乙酰丙酮基的空间位阻效应而降低了水解反应

活性,使得水解速度减缓且易于控制.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.

## 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,在以母体醇作为溶剂的电解液中,温度升至 40 ~ 50 时产物就逐渐溶解,电解液呈澄清状,可不经分离,并于此温度下对电解液直接进行水解.若不引入乙酰丙酮,得到的  $\text{Ni}(\text{OEt})_2$  虽升高温度但不溶解.

干燥后的凝胶,在不同温度下煅烧.图 1 为经 450 处理 1 h 后的 NiO 粉体的 XRD 图,从图中可看出, NiO 已经生长成较好的 NaCl 结构的立方晶型(JCPDS file:4-0853),分别在  $2\theta$  为 37 ( $d = 0.2413 \text{ nm}$ ), 43 ( $d = 0.2090 \text{ nm}$ ), 63 ( $d = 0.1478 \text{ nm}$ ), 76 ( $d = 0.1253 \text{ nm}$ ), 80 ( $d = 0.1212 \text{ nm}$ ) 处出现了清晰的特征吸收峰<sup>[10]</sup>.但处理温度越高,由于粒子的超细化,颗粒边界的表面能很大,在这种驱动力的作用下,小粒子会逐渐扩散,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.图 2a, b 分别给出于 450 下烧结 1 h 和于 600 下烧结 1 h 后 NiO 的 TEM 照片.可以看到前者平均粒径为 100 nm,后者平均粒径 15 nm,且有轻度团聚现象,这表明随着处理温度的升高, NiO 的粒径逐渐增大.

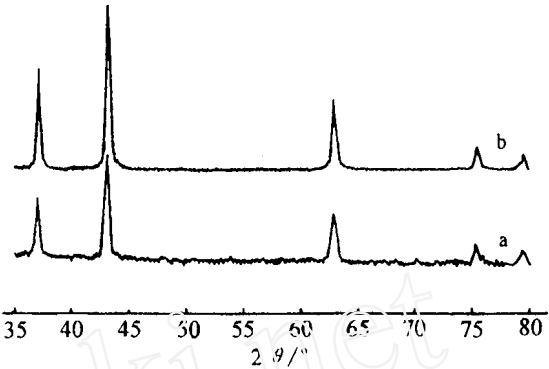


图 1 纳米 NiO 粉体的 XRD 图

Fig. 1 XRD spectrum of nanocrystalline NiO.  
a: calcined at 450 ; b: calcined at 600

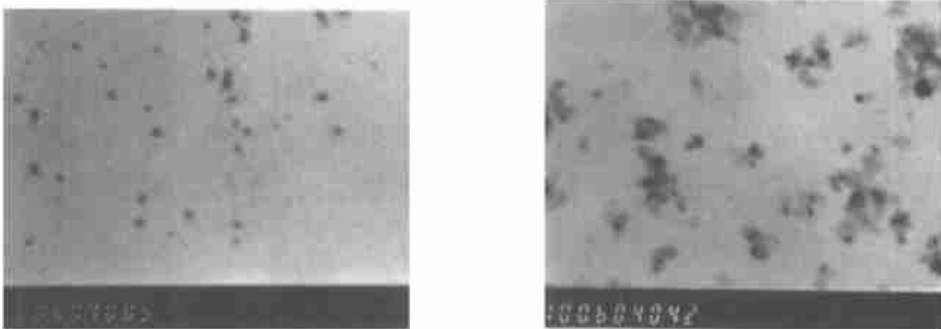


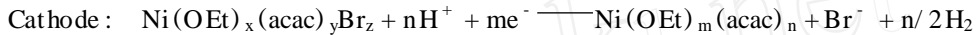
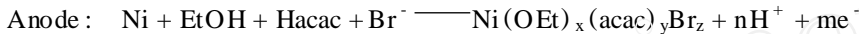
图 2 纳米 NiO 粉体的 TEM 照片( $100 \times 10^3$  倍)

Fig. 2 TEM photographs of nanocrystalline NiO. a: calcined at 450 ; b: calcined at 600

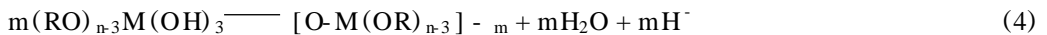
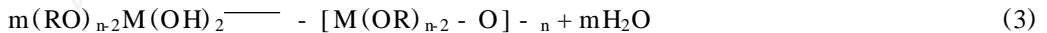
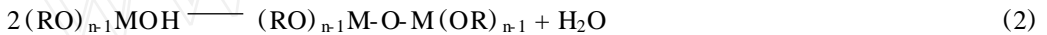
### 2.3 电解法制备纳米 NiO 的反应机理

电解开始 10 min 后, 电解液中出现白色混浊. 生成的镍醇盐在乙醇中的溶解度很小, 阻止了电解反应的顺利进行. 此时用微量注射器加入 0.1 mL 的乙酰丙酮, 由于乙酰丙酮的配位作用, 电流迅速上升. 在不断搅拌下, 电解液恢复澄清. 保持电流恒定为 0.2 A, 连续电解 6 h, 电解液浓度逐渐增大, 颜色由无色变为绿色, 最终呈墨绿色.

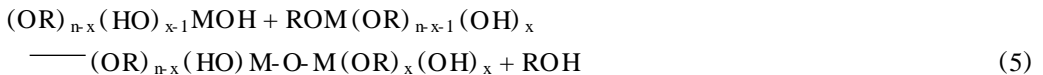
金属表面在酸性或含有中性卤离子(如  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ) 的醇溶液中易受到点蚀, 水的含量和电极电位是决定金属表面是否处于活化状态的决定性因素, 而金属表面是否处于活化溶解状态又是电合成金属醇盐的关键. 一般认为乙醇和卤离子对金属的溶解起活化作用. 在电解液中加入卤离子, 不仅可以防止镍阳极钝化, 也能使已钝化了的镍阳极重新活化<sup>[17]</sup>. 结合文献及实验现象提出的电合成的反应方程式可能为:



电解液不需分离直接进行水解, 金属醇盐( $\text{M}(\text{OR})_n$ ) 的溶胶-凝胶过程通常包括水解反应(反应式 1)和脱水缩合反应(反应式 2~4)<sup>[18]</sup>. 依次如下:



此外, 羟基和烷氧基之间也可以缩合.



反应(3)可以生成线形聚金属氧化物, 反应(4)则生成体型聚合物, 而反应(5)可生成线形或体型缩合产物. 若水解缩聚的结果形成溶胶初始粒子, 初始粒子逐渐长大, 联结成链, 最后形成三维网络结构, 便得到凝胶. 但如果水解速度太快, 粒子聚结程度加大, 就会得到独立的聚集体, 形成沉淀.

电解得到的前驱体配合了乙酰丙酮基, 这种稳定中间体由于空间位阻效应降低了水解反应活性, 并不影响水分子的 OH 基逐步取代 OR 基, 因而最终可以制得分布均匀、分散性好的纳米 NiO 粉体<sup>[19]</sup>. 同时, 因煅烧时有机官能团被燃烧除去, 留下疏松的空隙, 也减轻了粉体的团聚.

## 3 结 论

本文探索了一种电化学合成前驱体直接水解制备纳米 NiO 粉体的方法, 并初步探讨了反应机理. 该方法采用金属镍片为“牺牲”阳极, 在无隔膜电解槽中, 电化学一步法制备了纳米 NiO 前驱体. 由于不需对电解液进行处理, 大大减少了操作步骤. 电解时控制温度为 30~40 可以提高电合成效率, 水解时控制温度为 40~50 可以将不溶性镍配合物在其母液中转化为可溶性的. 电化学溶解金属阳极-直接水解法制备的纳米 NiO 呈球形单分散结构, 平均粒径在 10~15 nm 左右. 该方法理论上为系列纳米氧化物材料的制备提供了一条新的途径.

# Electrochemical Preparation and Reaction Mechanism of Nanocrystalline NiO

GU Jia-shan<sup>1</sup>, HAN Ai-jie<sup>1</sup>, ZHOU Xing-fu<sup>1</sup>,  
CHU Dao-bao<sup>1\*</sup>, LIN Chang-jian<sup>2</sup>

(1. College of Chemistry and Materials Science, Anhui Normal University,  
Wuhu 241000, 2. State Key Laboratory for Physics Chemistry of Solid Surfaces,  
Xiamen University, Xiamen 361005, China)

**Abstract:** Metallic nickel was electrochemically dissolved in absolute ethanol and acetylacetone mixed solutions and in the presence of Bu<sub>4</sub>NBr (as an electron-conductive additive). The electrolyte solution containing the precursor was then directly hydrolyzed to obtain nanocrystalline NiO. The precursor was characterized by FTIR, HNMR, Raman spectra and the nano-powder was characterized by XRD and TEM. The results showed that the NiO powder after calcined at 450 °C had formed the cubic NaCl structure and the nanocrystalline NiO prepared by this method had narrow size distribution of 10 ~ 15 nm. Moreover, the product yield could be improved by controlling temperature below 30 ~ 40 °C. The reaction mechanism was also discussed in this paper.

**Key words:** Electrochemistry, Sol-gel, Nano-sized NiO

## References:

- [1] Gabr R M, El-Naimi A N, Al-Thani M. G. Effect of thermal treatment on the kinetics and sintering characteristics of nickel hydroxide as a precursor for the thermal genesis of nickel oxide catalyst[J]. *Thermochimica Acta*, 1992, 197:307 ~ 318.
- [2] Christosfova St G, Danova N, Georgieva M, et al. Investigation of a nickel oxide system for heterogeneous oxidation of organic compounds[J]. *Applied Catalysis A: General*, 1995, 128:219 ~ 229.
- [3] Ken-ichiro Ota, Shigenori Mitsushima, Shigemi Kato, et al. Solubilities of nickel oxide in molten carbonate [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1992, 139(3):667 ~ 671.
- [4] Varkey A J, Fort A F. Solution growth technique for deposition of nickel oxide thin films[J]. *Thin Solid Films*, 1993, 235:47 ~ 50.
- [5] Masaya Chigane, Masami Ishikawa. Characterization of electrochromic nickel oxide thin film prepared by anodic deposition[J]. *J. Chem. Soc. Faraday trans.*, 1992, 88(15):2 203 ~ 2 205.
- [6] Xiaofeng Chen, Xingfang Hu, Jingwei Feng. Nanostructured nickel oxide films and their electrochromic properties[J]. *Nanostructured materials*, 1995, 6:309 ~ 312.
- [7] Yoshiyuki Sato, Shigeharu Tamura, Kensuke Murai. Electrochromic properties of nickel oxide films prepared

- by the oxidation of nickel-carbon composite films[J]. *J. Appl. Phys.*, 1996, 35(12A): 6 275 ~ 6 279.
- [8] Kuo-Chuan Liu, Marc A. Anderson Porous nickel oxide/ nickel films for electrochemical capacitors[J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1996, 143(1): 124 ~ 130.
- [9] Venkat Srinivasan, John W. Weidner An electrochemical route for making porous nickel oxide electrochemical capacitors[J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1997, 144(8): L210 ~ L213.
- [10] Wang Z C, Zhang L H, Li X, et al. Preparation of Nanocrystalline NiO by sol - gel process[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 1992, 13(10): 1 287 ~ 1 290 (in Chinese).
- [11] Wang S W, Chen X L, Chen X, et al. Preparing fine powder by method of laser chemistry-preparation of nickel series powder[J]. *Chinese Laser*, 1989, 16(12): 741 ~ 742.
- [12] Zhu C Y, Liu Z H, Chen W, et al. Advances in preparation and application of NiO ultra-fine powder[J]. *Function Materials*, 1999, 30(4): 345 ~ 349.
- [13] Sun G, Yan S, Zhang Z D, Novel route to prepare glass-sol-gel process[J]. *Chemistry Bulletin*, 1990, 11: 45 ~ 51.
- [14] Baranwal B P, Ram C, Mehrotra. Chemistry of alkoxy complexes, part . Synthesis and characterization of some mono(chelato) mono(alkoxy) nickel( ) complexes[J]. *Transition Met. Chem.*, 1978, 3: 220 ~ 224.
- [15] John Errington R, John Ridland, William Clegg. -diketonate derivatives of titanium alkoxydes: X-ray crystal structures and solution dynamics of the binuclear complexes  $Ti(OR)_3(dik)_2$ [J]. *Polyhedron*, 1998, 17(5-6): 659 ~ 674.
- [16] Johann Desilvestro, Dennis A. Corrigan, Michael J. Weaver. Characterization of redox states of nickel hydroxide film electrodes by in situ surface Raman spectroscopy[J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1988, 135(14): 885 ~ 891.
- [17] Li D. *Electrochemical Theory*[M]. Beijing: Beijing - Univ. of Aeronautics and Astronautics Press, 1998.
- [18] J. Livage, C. Sanchez. Sol-gel Chemistry[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1992, 145: 11 ~ 19.
- [19] Yan Y L, Lin G L, Lin B L. Agglomeration prevention of particles of nanometer powders prepared by liquid-phase method[J]. *Cai Liao Dao Bao*, 1998, 12(2): 11 ~ 13.