

作者简介:李启厚,男,27岁,中南工业大学博士生,主要研究方面为超细粉体制备及其结构形貌控制。

Ni(OH)₂ 晶型构造控制研究

李启厚,安然,陈松,刘志宏,郭学益,张多默

(中南工业大学有色金属冶金系,湖南长沙410083)

摘要:采用氨络合沉淀法制备了 Ni(OH)₂ 微粒。基于 Ni(OH)₂ 的结构特征,考察了阴离子、氨浓度、反应陈化时间对 Ni(OH)₂ 的结构控制规律,并用负离子配位多面体生长基元理论对此进行解释,认为通过改变反应体系物理化学条件来改变有关生长基元及其维度、连接方式是控制粉体结构的有效途径。

关键词: Ni(OH)₂; 结构控制; 负离子配位多面体; 生长基元

中图分类号: TQ138.1⁺3 **文献标识码:** A

文章编号: 1008-5548(2000)03-0006-04

晶体的结晶习性是指一种晶体在一定生长物理化学条件下的结晶形貌特征^[1],而晶体的结晶形貌除了与晶体内部结构有关外,还与生长时物理、化学条件密切相关。研究晶体的结晶习性就是把晶体的结构(内因)与生长时的条件(外因)密切结合起来,这是研究晶体生长机理的一个重要途径,也是对晶体粉末结构形貌实施有效控制的理论依据。本文以 Ni(OH)₂ 粉末晶型构造控制为例,结合前人的研究,系统地探讨晶体生长时的物理、化学条件对其结构形貌的影响。

有关 Ni(OH)₂ 晶型转变的研究已有不少报道^[2~5],但主要侧重于氧化镍单电极充放电过程中不同晶型 Ni(OH)₂ 和 NiOOH 之间转化机理的研究。至于液相化学制备 Ni(OH)₂ 沉淀的晶型转变行为,文献主要从反应溶液 pH^[2]、沉淀干燥温度^[6]和金属阳离子^[7]的作用等3个方面进行了探讨,而在不同物理、化学条件下,存在的生长基元及其维度、连接方式对沉淀结构的影响却没有做深入研究。本研究根据液相化学制备的 Ni(OH)₂ 的结构特征,结合负离子配位多面体生长基元理论,探讨不同条件下沉淀的生长基元叠合规律,进而预测、控制 Ni(OH)₂ 沉淀的结构,从而为其它金属氧化物粉末

结构的控制提供参考。

1 实验

1.1 实验原料

NiSO₄、Ni(NO₃)₂、NiCl₂、NH₃·H₂O、NaOH 均为分析纯,溶液配制好后均经活性炭吸附和过滤处理,再送样分析确定溶液中各有关离子的浓度;实验所用水为去离子水。

1.2 实验方法

采用氨络合沉淀法制备 Ni(OH)₂ 沉淀。具体步骤是:先在反应器中加入去离子水 30mL,升温至 45℃,并保持恒定。用一定浓度的 NH₃·H₂O 和浓度为 0.1mol/L 的 NaOH 混合溶液调节溶液 pH 值,通过保持 pH 值恒定,使浓度为 0.1mol/L 镍盐溶液与沉淀剂溶液以一定的流速比并流加入反应器中,并保持强烈搅拌。加料完毕,继续搅拌一定时间使反应完全和陈化。为避免加入的沉淀剂局部浓度过大,本实验中采用一种超声喷雾装置使沉淀剂以雾化的形式加入。为强化搅拌,反应器中特别设置了4块挡板,从而尽可能使反应溶液微观混合均匀。

将离心分离、倒掉上清液后的沉淀在磁力搅拌条件下用蒸馏水进行洗涤,重复4次,然后用丙酮处理沉淀,送样检测。

1.3 分析与测试

粉未经超声分散、喷金后,用 JSM-35C 扫描电镜或 H800 透射电镜观察其形貌与粒度。反应产物的组成结构用 D/max-rA10 衍射仪和红外光谱(美国 Nicolet 510pF1-IR 光谱仪)分析测定。

2 实验结果与讨论

2.1 Ni(OH)₂ 的晶型特征

结晶完好的 Ni(OH)₂ 属于六方晶系^[7,8],具有层状结构。其中[OH]⁻呈六方最紧密堆积,每一大层由两层[OH]⁻与夹在其间的一层镍离子

所组成,两个 $[\text{OH}]^-$ 层之间形成或完全被 Ni^{2+} 填充的八面体间隙或完全空缺的八面体间隙,即 Ni^{2+} 位于6个 $[\text{OH}]^-$ 之间(如图1(a)), $\text{Ni}-[\text{OH}]_6$ 八面体平行以共棱的方式联结成层(如图1(b))。通常把八面体间隙中充满 Ni^{2+} 的两个层与其中填充的 Ni^{2+} 一起称为 NiOH 层, NiOH 层内 Ni^{2+} 与 OH^- 的比值为1:2, NiOH 层中 $\text{O}-\text{H}$ 键与 c 轴平行。而 NiOH 层中应该有 Ni^{2+} 占据的八面体间隙可能成为空穴,也可能被其它金属离子填充而形成的 Ni^{2+} 晶格缺陷。层间的八面体间隙可能填充有 H_2O 、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 K^+ 、 Na^+ 等,正是这些结构特点,决定了 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 组成上的非化学定比性及晶格参数变化的多样性^[9],从而使 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 具有不同的结构。可见,控制 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的结构,就是控制基层间距离和杂质的种类及数量。

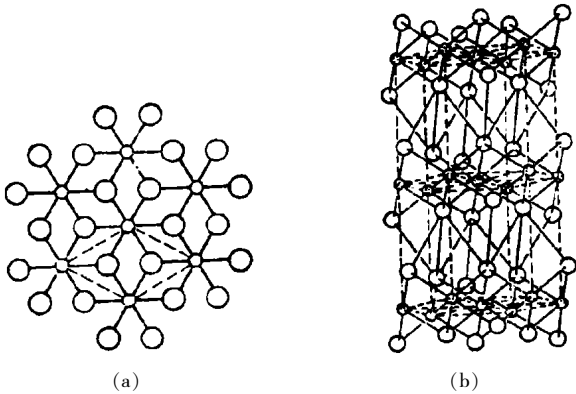


图1 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 晶体结构特征^[7]

根据负离子配位多面体生长基元理论^[1], $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 结构的变化归因于溶液体系中 $\text{Ni}-[\text{OH}]_6$ 八面体生长基元及其连接方式的改变,而这种改变与反应体系中存在的阴、阳离子、溶液的 pH 值、添加剂、反应时间和反应温度是密切相关的。因此, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的晶体型构造控制应主要从上述几个方面来考虑。

2.2 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 晶型构造控制

如上所述,考察阴离子、氨镍物质的量比、反应陈化时间对 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 结构控制规律。

2.2.1 阴离子对 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 结构的影响

在液相化学制粉体系中,阴离子对沉淀物结构的影响主要表现为:改变反应历程或参与化学成键^[1],而阴、阳离子这种相互作用则由离子大小、电荷、形状和动力学等互补性所决定。对 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 而言,除了所带电荷及其分布有差别外,它们的离子半径依次减小,反应时, SO_4^{2-} 以正四面

体形式存在或参与成键, NO_3^- 以正三角形形式存在或参与成键, Cl^- 则往往以络合物形式存在,这些特征导致阴离子参与反应时具有分子识别性。

在镍盐体系中,阴离子电负性强弱次序为: $\text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^-$,电负性较强的 SO_4^{2-} 可取代部分包围在水化成核前驱物分子表面的 OH^- ,改变其电荷分布。另一方面,由于 SO_4^{2-} 络离子半径(2.95 $\text{\AA}$)较大, Ni^{2+} 半径相对较小,则在 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 沉淀形成过程中,外面包上一层水分子,即溶液中 $\text{Ni}-[\text{H}_2\text{O}]_{6-x}[\text{OH}]_x$ 八面体生长基元在 SO_4^{2-} 存在下 H_2O 分子数目较多,构晶离子在定向排列时将带有较多的 SO_4^{2-} 和 H_2O ,表现为在低 pH 值下, SO_4^{2-} 比 NO_3^- 、 Cl^- 更易导致 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 非晶型沉淀或 $\alpha-\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的生成,相应的产物红外光谱中往往出现 SO_4^{2-} 的伸缩振动峰,而基本上无 NO_3^- 、 Cl^- 的谱峰。因此,根据反应溶液体系中阴离子的特征可以预测、控制 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的晶型结构,这一点为图2、图3所证实。

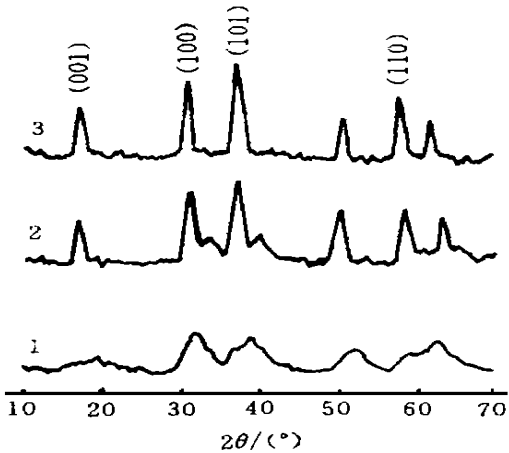


图2 不同阴离子体系下,产物的XRD图

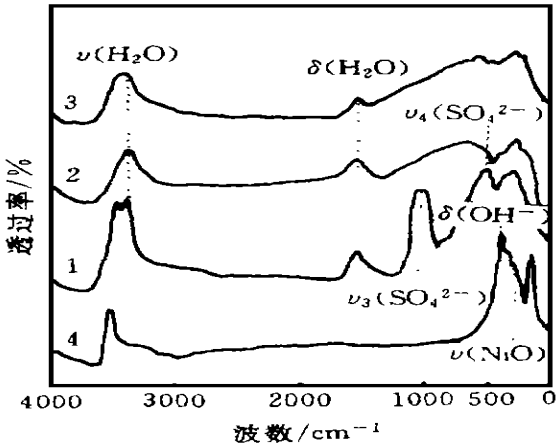


图3 沉淀产物的IR图

pH 值对粉末结构的影响实质上可以归结为 OH^- 阴离子的作用。在较低的 pH 条件下, $\text{Ni}-(\text{H}_2\text{O})_{6-x}(\text{OH})_x$ 八面体生长基元仍含数目较多的 H_2O 分子, 构晶离子定向排列时 $(\text{OH})^-$ 层间的八面体间隙填充有大量 H_2O 分子, 生成结晶度较差的 $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$, 甚至无定形产物。而在较高的 pH 条件下, 水化 Ni^{2+} 周围被大量 OH^- 包围, 生长基元 $\text{Ni}-(\text{H}_2\text{O})_{6-x}(\text{OH})_x$ 八面体中 H_2O 分子因被 OH^- 取代而数目较少, 这些生长基元相互碰撞、联结而生成一联、二联和多联分子, 虽然此时沉淀聚集速度更快。但是根据成核理论^[10], 此时晶体生长被抑制, 而这些多联羟聚物发生结构重排, 本身形成分子簇就是一个细小的晶体, 所以得到结晶较完整的 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$, 图 4 进一步证实了这一结果, 相应的红外光谱图见图 3。这一点与化学沉淀法制备的纳米 Al_2O_3 晶型转变结果相符(不同物理、化学条件下 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 生长基元及其维度、连接方式, 另文撰述)。

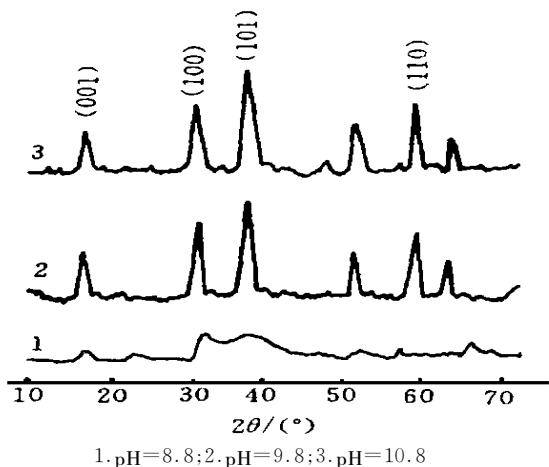


图 4 SO_4^{2-} 体系中不同 pH 值下沉淀 XRD 图

2.2.2 $n(\text{NH}_3)/n(\text{Ni}^{2+})$ 物质的量比对 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 结构的影响

仅用氢氧化钠作沉淀剂时, 由于镍离子与氢氧根离子直接反应, 过饱和度很大, 生长基元向颗粒表面叠合速度大大增加, 而与之相连的结合水、吸附水来不及脱附, 从而使颗粒形成无定形结构或结晶性能很差。而通过加入氨, 由于氨与镍之间的络合作用, 改变了溶液中生长基元及其维数和连结方式。通过分析溶液体系热力学平衡^[11]和对不同氨镍比(物质的量比)下, 各级络离子在体系中存在的摩尔分数以及体系的平衡 pH 值进行计算^[12]可以看到, 随着氨镍比增大, 体系中各级络离子存在摩尔分数不同, 低配位数络离子的存在摩尔分数减小, 高配位

数络离子的存在摩尔分数增加; 同时, 平衡 pH 值也增加, 即镍氨络离子在体系中稳定存在区域扩大, 也就是说镍氨络离子释放镍离子难度加大。

由上述分析可见, 配体氨的作用表现在: 一方面与镍离子络合, 降低溶液中镍离子过饱和度, 使沉淀速度减慢, 有利于构晶离子排列, 同时络合物在高 pH 值下分解, 提供沉淀长大所需的镍离子; 另一方面, 由于配离子带有电荷具有极性, 从而对溶液中存在的负离子配位多面体的维数和连接方式产生影响。图 5 表明, 随着氨镍比增大, 沉淀产物结构愈趋于完整, 结晶度增加。因此, 可以通过调节氨镍比来控制沉淀物结构。

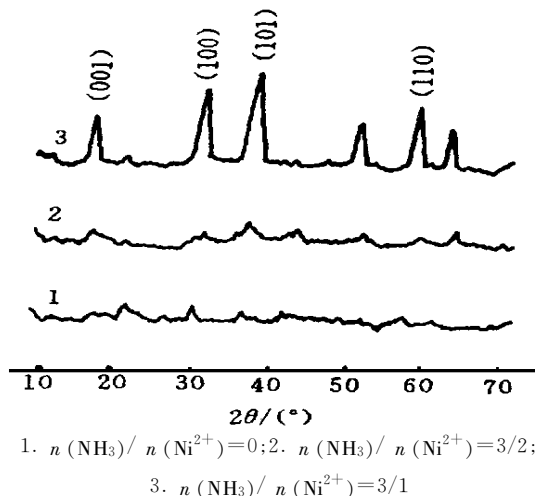


图 5 不同氨镍比下产物的 XRD 图

2.2.3 陈化时间对 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 结构的影响

图 6 表明, 陈化时间延长有利于提高 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 沉淀物结晶性能。这是因为溶解、结晶是同时进行的过程, 虽然溶液中生长基元没发生变化, 但是反应总是趋于能量低的方向进行, 陈化到一定时间, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 沉淀产物会按照其固有的格子构造规律进行定向重排, 表现出较好的结晶性能。

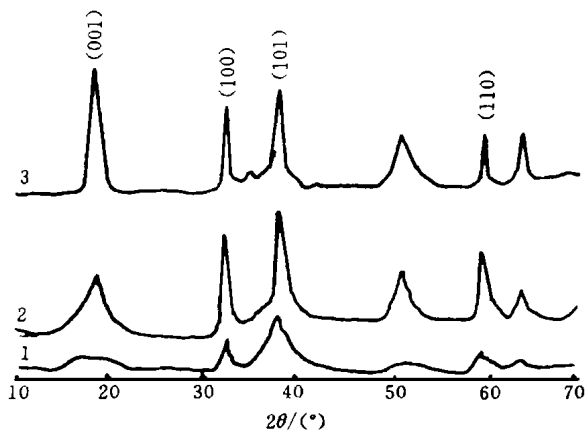


图 6 不同陈化时间下产物的 XRD 图

3 结 论

通过上述实验结果与分析,可以得到如下结论:

(1)阴离子对粉末结构的影响是通过改变沉淀生长基元及其维度、连接方式来实现的,因此可以通过阴离子与构晶离子的分子识别作用来达到控制粉末结构目的;

(2)配体的络合作用一方面降低溶液中沉淀离子的过饱和度,另一方面由于其所带电荷影响生长基元连接方式,从而影响沉淀产物结构,调节氨镍比,可以控制 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的结晶性能;

(3)陈化时间延长有利于提高沉淀的结晶性能,通过控制陈化时间就可以控制 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 沉淀产物结构。

〔参考文献〕

〔1〕仲维卓·人工水晶〔M〕·第 2 版·北京:科学出版社,1994.

〔2〕杨长春,陈鹏磊·电池用 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 及其电化学行为研究现状〔J〕·电池技术,1999,23(1):37.

〔3〕Cornilsen B C,Shan Xiaoyin,Loyselle P L·Structural comparison of nickel electrodes and precursor phase〔J〕·Journal of Powder Sources, 1990, 29, 453.

〔4〕Kamath P V·Observation of mixed valency in electrosynthesized nickel hydroxide〔J〕·Journal of Applied Electrochemistry, 1992, 22, 483.

〔5〕张胜涛,黄宗卿· $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 与 NiOOH 间相互转化的波长扫描椭圆偏振光谱分析研究〔J〕·无机化学,1994,22(12):1193.

〔6〕周根陶,刘双怀,郑永飞·沉淀转化法制备不同形状的氢氧化镍及氧化镍超微粉的研究〔J〕·无机化学学报,1997,13(1):43.

〔7〕Oliva P,Leonatade J,Laurent J F,et al·Review of the structure and the electrochemistry of nickel hydroxides and oxyhydroxides〔J〕·J Power Sources, 1982, 8, 229.

〔8〕杨长春,陈鹏磊·电池用及其电化学行为研究现状〔J〕·电源技术,1999,23(1):37.

〔9〕Armstrong R D,Sood A K,Moore M·Studies on the lithium and potassium uptake of nickel hydroxide electrode〔J〕·J Appl Electrochem, 1985, 5(34):603.

〔10〕姚连增·晶体生长基础〔M〕·合肥:中国科学技术大学出版社,1995.

〔11〕钟竹前,梅光贵·湿法冶金过程〔M〕·长沙:中南工业大学出版社,1988.

〔12〕柯家骏,陈劲松·湿法冶金中金属——氨络合物体系平衡的研究〔J〕·有色金属(冶炼部分),1983,(4):30.

Study on Control of Crystal Structure of $\text{Ni}(\text{OH})_2$

LI Qi-hou, AN Ran, CHEN Song,
LIU Zhi-hong, GUO Xue-yi, ZHANG Duo-mo

(Department of Non-ferrous Metallurgy, Central South
University of Technology, Hunan, Changsha, 410083)

Abstract $\text{Ni}(\text{OH})_2$ powder is prepared by virtue of the method of NH_3 coordination precipitation. Based on characters of $\text{Ni}(\text{OH})_2$ structure, the effects of anion, NH_3 amount and precipitation time on $\text{Ni}(\text{OH})_2$ structure are investigated, which is explained with the theoretical model that the grow units are polyhedral structure of coordination anions. The results show that $\text{Ni}(\text{OH})_2$ structure can be effectively controlled by grow unit and its dimension, connection patterns varying with change of physical and chemical conditions in aqueous solution.

Key words $\text{Ni}(\text{OH})_2$; structural control; polyhedral structure of coordination anion; grow unit

信息之窗

本刊服务热线开通

为便于广大作者、读者及广告客户与本刊联系,更好地发挥本刊在促进我国粉体技术发展中的作用,日前,本刊的服务热线电话已经开通,热线号码为:0531-7154935。

本刊作为国内唯一的粉体工程的专业技术期刊,具有面向国内国际市场、权威媒介宣传报道的优势。热忱欢迎广大作者、读者积极为本刊投稿和订阅本刊,竭诚欢迎国内外粉体企业以本刊为媒介宣传企业产品、树立企业形象!

中国粉体技术杂志社服务热线:0531-7154935