

氧化镍微纳米结构的模板法制备及应用研究进展

董晓杰, 邵 谦*

(山东科技大学化学与环境工程学院, 山东 青岛 266590)

摘要: 综述了近年来利用模板法制备氧化镍微纳米结构的研究进展, 同时介绍了其目前在催化材料、电池材料、光电材料、陶瓷添加剂和玻璃染色剂以及气敏传感材料等方面的应用情况。

关键词: 氧化镍; 模板; 制备; 应用

中图分类号: TB34

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)05-0029-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2016.05.008

Research progress of NiO micro/nano-structural materials prepared via template method and its applications

DONG Xiao-jie, SHAO Qian*

(School of Chemistry and Environment Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266590, China)

Abstract: The research progresses of NiO micro/nano-structural materials prepared via template method is introduced. Meanwhile, the applications of micro/nano-structural NiO in the fields of catalytic materials, battery materials, photoelectrical materials, ceramic additives, glass stain and gas sensor materials are reviewed.

Key words: nickel oxide; template; preparation; application

氧化镍作为过渡金属氧化物中不多见的P型半导体,具有稳定而较宽的带隙,微纳米级的氧化镍以其独特的微观结构和巨大的比表面积拥有许多普通氧化镍所没有的性能。目前已作为一种重要的无机功能性材料应用于多个领域。氧化镍常见的制备方法有沉淀法、溶胶-凝胶法、固相法、微乳液法、水热法、机械球磨法等^[1],这些制备方法往往需要一些大型的仪器设备或者较为苛刻的合成条件,且不能有效地控制产物的形貌。与上述直接合成法相比,模板法有着显著的优势,以模板为载体可以精确地控制产物的形貌和尺寸,并且操作简单、重现性好^[2]。本文中综述了近年来利用生物模板、软模板、硬模板法合成氧化镍微纳米材料的研究进展,并对其在不同领域的应用研究进行了介绍。

1 生物模板法

相比于传统的模板,天然的生物质模板有着多样的形貌结构,均一稳定的几何尺寸,且含有多种活性官能团,可以与多种金属离子发生配位反应。以天然生物体作模板省去了模板制备的过程,有效地节约了成本,且绿色无毒。目前,以生物质作模板制

备NiO主要包括动物模板、植物模板等。

Wang等^[3]以鸡蛋膜作模板制备出层状结构的NiO/CeO₂纳米催化剂,并研究了浸泡时间和煅烧温度对其结构的影响。He等^[4]则用卤虫壳作模板制备得到了一种新颖的纳米NiO结构。该NiO材料由多层带孔的纳米片组成,其孔隙结构高度有序,具有优异的电化学性能。

Faezeh等^[5]用叶酸为模板制备合成了紫外光下对刚果红染料具有较高催化活性的NiO纳米粒子,增加由叶酸、氢氧化钠、醋酸镍、水和乙醇组成的反应混合液的回流时间会使NiO粒径尺寸减小,而增加叶酸的量则会增大粒径尺寸,该项研究为NiO在有机污染物处理领域的应用提供了指导。Mironova-Ulmane等^[6]则以天然滤纸纤维素材料作为模板,制备出了网状和珊瑚状的NiO微晶,该NiO微晶很好地复制了模板的形状,尺寸在26~36 nm,并且在室温下呈现反铁磁性。

2 软模板法

软模板可以通过分子间或分子内的弱相互作用形成一定空间结构特征的簇集体,并通过这种特有

收稿日期:2015-10-10;修回日期:2015-03-07

作者简介:董晓杰(1989-),女,硕士生;邵谦(1964-),女,博士,教授,研究方向为应用化学,通讯联系人,0532-86057567, gss620818@

的结构界面使无机物的分布呈现特定的趋向,从而获得特异结构的纳米材料。

2.1 表面活性剂模板

表面活性剂模板法利用多个表面活性剂分子相互聚集形成的多分子聚集体作为模板合成所需的材料,所合成的纳米材料具有孔径均一可调,形貌易于剪裁等优点。Liu 等^[7]用 SDS 和 EO₂₀ PO₇₀ EO₂₀ (P123)以一定比例制成的混合液作为模板,结合水热法制备出介孔 NiO,并研究了 2 种表面活性剂对比对产物形貌的影响。电化学测试显示,制备得到的介孔 NiO 有着较好的充放电性能和循环稳定性,且显示出很强的氧化还原能力。Anjali 等^[8]以聚乙烯吡咯烷酮(PVP)为模板制备得到了 1 μm 左右的粒度分布均匀的花状 NiO 微球,该微球被用作了超级电容器的电极材料。

2.2 气泡模板

用气泡作模板制备纳米材料不需要外加模板,省去了后期模板去除的工序,大大缩短了制备时间,节约了成本,越来越受到人们的关注。张恩爽^[9]用氢气气泡作模板,制备得到了具有三维介孔结构的 Ni/NiO。Zhu 等^[10]将硝酸镍和尿素溶液完全混合后,于 120℃ 下进行水热反应,直接以反应过程中尿素水解产生的 CO₂ 气体作模板,再经高温煅烧得到了分层的 NiO 空心微球。该层状 NiO 微球具有巨大的比表面积,与普通的相似粒径下的 NiO 纳米粒子相比,显示出更强的气体传感性能。

2.3 嵌段共聚物模板

Sumikura 等^[11]用聚乙二醇-聚环氧丙烷-聚乙二醇(PEO-PPO-PEO)三嵌段共聚物作为模板制备得到了多孔的 NiO 纳米薄膜,通过控制 PEO/PPO 的大小,可以控制产品的形貌结构,PEO/PPO 高,得到的 NiO 纳米膜粒子分布均匀,并且粒子之间的孔隙较小,比表面积大。Bräutigam 等^[12]用聚苯乙烯与 2-甲基-1,3-丁二烯(PS-*b*-P2VP)二嵌段共聚物胶束为模板得到了 NiO_x 纳米结构。Sasidharan 等^[13]则用聚苯乙烯-聚丙烯酸-聚氧乙烯(PS-PAA-PEO)作为高效的胶态模板制备得到了粒径在 28 nm 左右的 NiO 空心纳米球(图 1)。

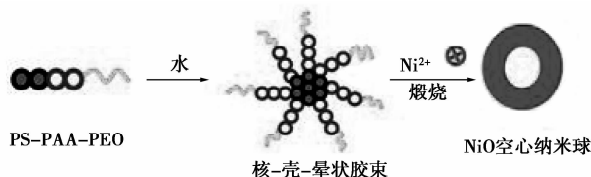


图 1 PS-PAA-PEO 模板合成 NiO 空心球示意图

3 硬模板法

硬模板通常以共价键来维持其特定结构,基于模板良好的空间限域和调控作用实现对目标纳米材料的微观尺寸和空间有序排列的控制,合成所需纳米材料。

3.1 碳球模板

以葡萄糖或蔗糖为前驱物,经由水热反应合成的胶体碳球表面分布有大量的羟基和羧基,具有良好的亲水性。与传统模板相比,碳球合成过程中不需要添加有机溶剂、表面活性剂,是一种绿色合成方法,有着广阔的应用前景。崔振珍等^[14]用碳球作为模板,以氯化镍和尿素为原料制备得到了花状的核壳 NiO/C 微球。通过循环伏安法和计时电流法对其电化学行为进行研究,发现与单纯的 NiO 相比, NiO/C 微球具有优异的葡萄糖传感性能。Yao 等^[15]则用介孔碳球作模板制备得到了分层的介孔带状 NiO。将其用作超级电容器的电极材料测试其电学性能,当电流密度为 1 A/g 时,其比电容量达到 1 260 F/g,经 5 000 次充放电循环后仍能保持 95% 的比容量,表现出较好的电化学稳定性。

3.2 阳极氧化铝(AAO)模板

AAO 模板因其微观结构可控、模板易于除去、制备成本低而被广泛使用。Yang 等^[16]用 AAO 作模板制备了 NiO 纳米线和纳米管,循环伏安测试显示,负载有 Pt-Pd 催化剂的 NiO 纳米管相比于纳米线有着更高的电化学活性。Yu 等^[17]则以多孔阳极氧化铝膜(AAM)为模板,结合溶胶-凝胶法合成了高度有序的 NiO 纳米线,实验发现, NiO 纳米线的长度和直径取决于 AAM 的厚度以及孔隙的直径。而用相同的方法通过改变反应过程中浸泡的时间还可以得到 NiO 纳米管。

3.3 介孔二氧化硅模板

介孔二氧化硅是一种具有超高比表面积、大孔隙、形貌和尺寸可控的新型无机材料。Wahab 等^[18]用 SBA-15 作为模板制备得到了介孔 NiO,并将抗生素蛋白有效地负载在其上面。Fain 等^[19]则以平均孔隙直径为 32 ~ 140 nm 的介孔二氧化硅膜为模板制备得到了粒径在 9 ~ 128 nm 的 NiO 纳米粒子,二氧化硅膜通过电解溶解的方法去除。

3.4 聚苯乙烯球(PS)模板

聚苯乙烯球的分散性能较好,表面的反应能力较强,且其制备工艺简单,现在已成为一种制备金属氧化物纳米材料的常用模板。Zhao 等^[20]用 PS 微

球作模板制备得到了厚度大约在 10 nm 的超薄 NiO 纳米片。Yuan 等^[21]则以自组装单层 PS 微球为模板制备得到了高度有序的介孔 NiO 膜。Xia 等^[22]同样也用 PS 微球作模板经化学浴沉积的方法得到了多层介孔 NiO 薄膜(图 2),电化学性能测试显示,由于其介孔结构的存在,其比容量要大大高于密集的 NiO 薄膜。

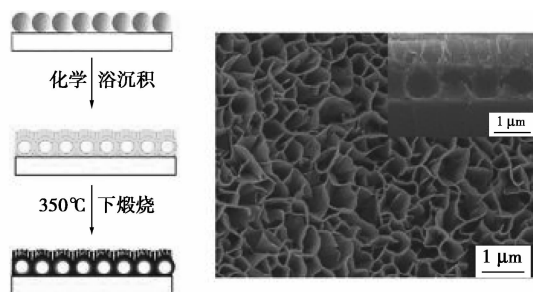


图 2 介孔 NiO 薄膜的形成过程示意图和 SEM 照片

3.5 其他硬模板

除上述常用模板外,以下模板也被用于 NiO 的制备。Elzatahry^[23]用电纺聚丙烯腈(PAN)纤维作模板制得了 NiO 纳米纤维,循环伏安法和计时安培分析法测试表明,该 NiO 纳米纤维在碱性介质中对甲醇氧化有着较高的催化活性。Han 等^[24]用 ZnO 作模板,制备得到了层状的 NiO 纳米管,并作为超级电容器的电极材料使用。肖凯等^[25]用自制的 Cu₂O 立方体作模板,通过协同刻蚀的方法获得 Ni(OH)₂ 空心壳材料,并经进一步热处理得到了中空立方 NiO。该产品在 250℃ 下对正丁醇具有较好的敏感性。Tian 等^[26]则以 Mg₅(CO₃)₄(OH)₂·4H₂O 为模板制备得到了层状的 NiO 微球,其生长机理可以用柯肯达尔效应来解释。产品表现出良好的分离和再生性能,此次尝试有望为层状纳米氧化物的制备开辟出一条新的道路。

4 NiO 微纳米材料的应用

NiO 在电学、磁学、催化学等方面有独特的性质,广泛应用于催化剂、燃料电池、磁性材料和气体传感器等领域,是一种有着巨大应用前景的功能性无机材料。

4.1 催化材料

微纳米结构的 NiO 具有比表面积大和高活性等特点,且 Ni²⁺ 具有 3d 轨道,对多电子氧具有择优吸附的倾向,使其作为新一代的催化剂在许多应用领域发挥了重要作用。Adekunle 等^[27]制得的 NiO

对亚硝酸盐和氧化氮在酸性或中性介质中的氧化降解有着较好的催化活性。Tao 等^[28]通过湿化学法制得的花状 NiO 则对废水中的多种污染物表现出较好的光催化降解性能。

4.2 电池、电极材料

纳米级的 NiO 蓄电池较普通蓄电池表现出更好地充放电性能,Sasidharan 等^[13]制得的 NiO 环在电流密度为 0.3C 时经 50 次充放电循环后仍具有较高的比容量。此外,NiO 制备方法简单,价格低廉,可代替诸如氧化钨等贵金属作为电极材料制造超级电容器^[15]。碳酸盐熔盐燃料电池中也用 NiO 作阴极,用煤气或天然气作燃料,是一种发电效率高于传统火力发电的清洁能源。

4.3 光电材料

Yuan 等^[21]以聚苯乙烯球为模板制备得到了高度有序的介孔 NiO 膜,该 NiO 膜表现出明显的由透明到深棕的可逆电致变色现象,而 Dirksen 等^[29]发现透明纳米 NiO 电极显示出 P 型半导体材料的特性,该纳米晶材料能产生 3.55 eV 的不连续光带,呈现出很强的原子电致变色特性,目前,纳米 NiO 材料制成的电致变色薄膜也已投入实际应用。

4.4 陶瓷添加剂和玻璃染色剂材料

陶瓷材料中,用 NiO 来提高其冲击力和电性能。AbdRahman 等^[30]的研究发现,在玻璃陶瓷中加入摩尔分数 1.5% ~ 2.0% 的磁性 NiO 粒子可明显提高其物理强度。

NiO 在玻璃中的应用主要是控制其颜色,透明玻璃镜、透明发光玻璃陶瓷和装饰用玻璃中,均添加了一定数量的 NiO 作着色剂。

4.5 气敏传感材料

NiO 材料具有良好的稳定性和敏感性,用其制作的甲醛气敏传感器是对人类社会相当有意义的一次研究体现。近年来,NiO 材料制作的 CO 传感器、H₂ 传感器等^[10]逐渐投入实际应用。另外,氧化镍在探测石油气、分析大气成分、汽车废气处理系统及探测 NO_x 的气敏元件中也有着广泛的应用。

5 结语

作为一种典型的 P 型半导体材料,微纳米级的 NiO 具有尺寸小、比表面积大和化学活性高等特点,在磁、电、光、气敏及催化等方面都有着很大的应用价值。在其众多的制备方法中,模板法由于可以准确地指导合成具有特定形貌结构的 NiO 微纳米材料而被广泛研究。但用模板法合成 NiO 材料也有

一些地方需进一步完善。如硬模板通常需要进行表面修饰才能更好地发挥作用,而软模板则对溶液环境如酸碱度、溶剂、离子强度等非常敏感。因此,寻找绿色无毒、结构稳定、易与金属离子结合和易于除去的新型模板如天然的生物材料等模板将是今后模板法合成的一个重要的研究方向。

参考文献

- [1] Ganachari S V, Bhat R, Deshpande R. Synthesis and characterization of nickel oxide nanoparticles by self-propagating low temperature combustion method[J]. *Recent Research in Science and Technology*, 2012, 4(4): 50 - 53.
- [2] Liu Y, Goebel J, Yin Y. Templated synthesis of nanostructured materials[J]. *Chemical Society Reviews*, 2013, 42(7): 2610 - 2653.
- [3] Wang Z, Shao X, Hu X, *et al.* Hierarchically structured NiO/CeO₂ nanocatalysts templated by eggshell membranes for methane steam reforming[J]. *Catalysis Today*, 2014, 228: 199 - 205.
- [4] He J, Zhao Y, Xiong D B, *et al.* Biotemplate assisted synthesis of 3D hierarchical porous NiO for supercapacitor application with excellent rate performance[J]. *Materials Letters*, 2014, 128: 117 - 120.
- [5] Faezeh F, Sara H. Facile Synthesis and characterization of nanoporous NiO with folic acid as photodegradation catalyst for congo red [J]. *Materials Sciences and Applications*, 2012, 3(10): 697 - 704.
- [6] Mironova-Ulmane N, Kuzmin A, Sildos I. Template-based synthesis of nickel oxide[J]. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. IOP Publishing, 2015, 77(1): 12025 - 12029.
- [7] Liu F, Yuan W, Li T, *et al.* Synthesis and electrochemical performance of mesoporous nickel oxide using mixed surfactant template [J]. *Materials Research Innovations*, 2015, 19(s2): 70 - 75.
- [8] Anjali P, Sonia T S, Shakir I, *et al.* On the synthesis and electrochemical characterization of ordered hierarchical NiO micro bouquets with trimodal pore size distribution[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 618: 396 - 402.
- [9] 张恩爽. 氢气泡模板电沉积 3D-多孔 Ni/NiO 薄膜及其脱嵌锂性能的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2012.
- [10] Zhu G, Xi C, Xu H, *et al.* Hierarchical NiO hollow microspheres assembled from nanosheet-stacked nanoparticles and their application in a gas sensor[J]. *RSC Advances*, 2012, 2(10): 4236 - 4241.
- [11] Sumikura S, Mori S, Shimizu S, *et al.* Syntheses of NiO nanoporous films using nonionic triblock co-polymer templates and their application to photo-cathodes of p-type dye-sensitized solar cells[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2008, 199(1): 1 - 7.
- [12] Bräutigam M, Weyell P, Rudolph T, *et al.* Porous NiO_x nanostructures templated by polystyrene-block-poly(2-vinylpyridine) diblock copolymer micelles[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(17): 6158 - 6166.
- [13] Sasidharan M, Gunawardhana N, Senthil C, *et al.* Micelle templated NiO hollow nanospheres as anode materials in lithium ion batteries [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(20): 7337 - 7344.
- [14] 崔振珍, 殷好勇, 赵红挺, 等. 核壳结构氧化镍/碳微球的制备及葡萄糖传感性能[J]. *无机材料学报*, 2015, 30(3): 305 - 310.
- [15] Yao M, Hu Z, Xu Z, *et al.* Template synthesis and characterization of nanostructured hierarchical mesoporous ribbon-like NiO as high performance electrode material for supercapacitor[J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 158: 96 - 104.
- [16] Yang P, Zhang J, Liu L, *et al.* Electroless deposition of nickel nanowire and nanotube arrays as supports for Pt-Pd catalyst for ethanol electrooxidation [J]. *Chinese Journal of Chemical Physics*, 2015, 28(2): 206 - 208.
- [17] Yu M, Liu J, Li S. Preparation and characterization of highly ordered NiO nanowire arrays by sol-gel template method[J]. *Journal of University of Science and Technology Beijing*, 2006, 13(2): 169 - 173.
- [18] Wahab M A, Darain F. Nano-hard template synthesis of pure mesoporous NiO and its application for streptavidin protein immobilization[J]. *Nanotechnology*, 2014, 25(16): 165701.
- [19] Fain J S, Mares J W, Weiss S M. Size-controlled nickel oxide nanoparticle synthesis using mesoporous silicon thin films[J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2015, 17(8): 1 - 10.
- [20] Zhao C, Chen C, Du F, *et al.* Template synthesis of NiO ultrathin nanosheets using polystyrene nanospheres and their electrochromic properties[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(48): 38533 - 38537.
- [21] Yuan Y F, Xia X H, Wu J B, *et al.* Enhanced electrochromic properties of ordered porous nickel oxide thin film prepared by self-assembled colloidal crystal template-assisted electrodeposition [J]. *Electrochimica Acta*, 2011, 56(3): 1208 - 1212.
- [22] Xia X, Tu J, Wang X, *et al.* Hierarchically porous NiO film grown by chemical bath deposition via a colloidal crystal template as an electrochemical pseudocapacitor material [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(3): 671 - 679.
- [23] Elzatahry A. Polyacrylonitril electrospun nanofiber as a template to prepare NiO nanostructure electrocatalyst [J]. *Int J Electrochem Sci*, 2014, 9: 22 - 31.
- [24] Han B, Lee E J, Kim J Y, *et al.* Porous nickel oxide nanotube arrays supported on carbon fiber paper: Synergistic effect on pseudocapacitive behavior [J]. *New Journal of Chemistry*, 2015, 39(3): 1996 - 2003.
- [25] 肖凯, 王小红, 张可喜, 等. 氧化镍空心壳材料的合成及其气敏特性测定[J]. *无机盐工业*, 2015, 47(1): 22 - 25.
- [26] Tian P, Ye J, Ning G, *et al.* NiO hierarchical structure: Template-engaged synthesis and adsorption property [J]. *RSC Advances*, 2012, 2(27): 10217 - 10221.
- [27] Adekunle A S, Oyekunle J A O, Oluwafemi O S, *et al.* Comparative Catalytic Properties of Ni(OH)₂ and NiO nanoparticles towards the degradation of nitrite (NO₂) and nitric oxide (NO) [J]. *Int J Electrochem Sci*, 2014, 9: 3008 - 3021.
- [28] Tao F, Shen Y, Wang L. Controlled fabrication of flower-like nickel oxide hierarchical structures and their application in water treatment[J]. *Molecules*, 2012, 17(1): 703 - 715.
- [29] Dirksen J A, Duval K, Ring T A. NiO thin-film formaldehyde gas sensor [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2001, 80(2): 106 - 115.
- [30] AbdRahman S F, Sahar M R, Ghoshal S K. Influence of NiO nanoparticles on physical Properties of TiO₂ doped magnesium ultra-phosphate glass-ceramics [J]. *Advanced Materials Research*, 2015, 1107: 32 - 37. ■