

# 水热法制备花状氢氧化镍的研究

姬学敏<sup>1</sup>, 赵煦曼<sup>2</sup>, 沈林叶<sup>3</sup>, 吴爱琴<sup>1</sup>, 刘宗健<sup>4</sup>, 黄新文<sup>1\*</sup>

(1. 浙江工业大学环境学院, 浙江 杭州 310014; 2. 东阳市机动车检测有限公司, 浙江 东阳 322100; 3. 浙江博利福节能科技有限公司, 浙江 杭州 310014; 4. 浙江工业大学化学工程学院, 浙江 杭州 310014)

**摘要:**采用直接水热法制备得到花状氢氧化镍,研究了六水合氯化镍、氨水等因素对花状氢氧化镍形貌的影响。筛选形貌较好的制备条件,合成4种花状氢氧化镍。利用X射线粉末衍射(XRD)、场发射扫描电镜(SEM)、比表面积测试(BET)对4种氢氧化镍进行了分析表征。结果表明,制得的4种氢氧化镍均呈花状结构,且为纯度较高的氢氧化镍。以刚果红为模型污染物,比较了4种氢氧化镍样品的吸附效果,结果发现,4种氢氧化镍样品均有较好的吸附性能,其中制备条件为氨水质量分数为13%,六水合氯化镍浓度为0.2 mol/L,尿素浓度为2.0 mol/L,反应温度为120℃的氢氧化镍样品能够达到98%的吸附效果。

**关键词:**环境科学;氢氧化镍;花状;水热法;吸附

**中图分类号:**X703.5

**文献标志码:**A

**文章编号:**0253-4320(2016)09-0062-05

**DOI:**10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.09.015

## Preparation of flower-like nickel hydroxide by hydrothermal method

Ji Xue-min<sup>1</sup>, Zhao Xi-man<sup>2</sup>, Shen Lin-ye<sup>3</sup>, Wu Ai-qin<sup>1</sup>, Liu Zong-jian<sup>4</sup>, Huang Xin-wen<sup>1\*</sup>

(1. College of the Environment, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China;

2. Dongyang Motor Vehicle Detection Co., Ltd., Dongyang 322100, China;

3. Zhejiang Belief Energy Efficiency of Building Co., Ltd., Hangzhou 310014, China;

4. College of Chemical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

**Abstract:** Flower-like Ni(OH)<sub>2</sub> is fabricated by direct hydrothermal method. The influence of NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O and ammonia on the morphology of flower-like Ni(OH)<sub>2</sub> are also researched. Four kinds of flower-like Ni(OH)<sub>2</sub> are prepared under the conditions that can obtain preferable morphology, which are then characterized by XRD, SEM and BET. Adsorption performance of these samples is evaluated using Congo Red. The results show that all of four kinds of flower-like Ni(OH)<sub>2</sub> have high purity and ideal structures, possessing good adsorption performance. The adsorption performance can reach up to 98% under the following conditions: 13% mass fraction of ammonia, 0.2 mol/L of NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, 2.0 mol/L of urea concentration and 120℃ of reaction temperature.

**Key words:** environmental sciences; nickel hydroxide; flower-like; hydrothermal method; adsorption

纳米材料因比表面积大,晶粒尺寸小,表面微结构可控等优势逐渐引起人们的关注<sup>[1-4]</sup>。纳米氢氧化镍的常见制备方法有固相沉淀转化法<sup>[5]</sup>、液相沉淀反应法<sup>[6]</sup>、反相胶束法<sup>[7]</sup>、离子交换法<sup>[8]</sup>、水热法<sup>[9]</sup>等。同时,花状氢氧化镍具有较高的比表面积,可有效地提高其吸附性能。吴正翠等<sup>[4]</sup>以大环多胺的镍(II)配合物溶液为反应物,用水热水解制备出花状氢氧化镍结构;魏娜<sup>[11]</sup>以六水合硝酸镍为镍源,尿素和氨水为水解控制剂及PEG-20000为表面活性剂,采用微波水热工艺制备出花状氢氧化镍。大部分研究者均以六水合硝酸镍为镍源,加入表面活性剂或添加剂,同时控制反应体系pH等方法来控制氢氧化镍形貌。

用水热法合成花状氢氧化镍,以六水合氯化镍为镍源,不添加表面活性剂等辅助材料,研究六水合氯化镍、氨水、尿素、温度等不同变量对花状结构的影响。改变不同影响因素合成氢氧化镍,研究其对

刚果红染料的吸附效果,探究花状氢氧化镍微球结构形成机理。

## 1 实验部分

### 1.1 原料与仪器

采用水热法合成花状氢氧化镍;六水合氯化镍,上海勤工化工厂生产;尿素,国药集团化学试剂有限公司生产;氨水,杭州龙山精细化工有限公司生产;无水乙醇,安徽安特食品股份有限公司生产;去离子水,采用去离子水机(DZG-303A型,杭州永洁达净化科技有限公司生产)制得。

粉末XRD测试由X'Pert PRO型X射线衍射仪(荷兰PANalytical公司生产)测定,Cu K $\alpha$ ,  $\lambda = 0.1541 \text{ nm}$ ,扫描步长为0.02(2 $\theta$ ),扫描范围为10~80°。SEM图利用Hitachi S-4700场发射扫描电镜(加速电压为15 kV)测得。BET测试由ASAP2020型全自动比表面分析仪(美国麦克默瑞

收稿日期:2016-03-07

基金项目:浙江省自然科学基金资助(LY12B07011)

作者简介:姬学敏(1990-),女,硕士,研究生,研究方向为固废处理与资源化,529063533@qq.com;黄新文(1968-),男,硕士研究生,副教授,研究方向为固废处理与资源化,通讯联系人,x.w.huang@163.com。

克提仪器有限公司生产)测得。吸光度值由 V-550 型紫外可见分光光度计(日本 Jasco 公司生产)测得。

## 1.2 氢氧化镍的制备

向烧杯中加入一定浓度的六水合氯化镍、无水乙醇和尿素,形成淡绿色透明溶液。在强烈搅拌下将不同浓度的氨水逐滴滴入上述溶液,形成蓝色溶液。将形成的溶液转移至 50 mL 聚四氟乙烯内衬的高压反应釜中,将高压反应釜密封并放置在恒温箱一定温度下反应 12 h,自然冷却到室温。将得到的淡绿色浆液移入 50 mL 离心管中,用去离子水清洗、离心 3 遍,去除可溶性杂质。将清洗、离心后的产物在 60℃ 烘箱中干燥 6 h,得到所需氢氧化镍样品。

## 1.3 吸附实验

根据不同变量对样品合成的影响合成了 4 种样品。样品的吸附性能通过降解刚果红来评价。按实验条件,在 250 mL 烧杯中加入 200 mL 质量浓度为 50 mg/L 的刚果红溶液和 0.05 g 不同的样品粉末进行电磁搅拌和避光反应,每隔 10 min 取出少量的混合液离心分离,取其上层清液用分光光度计测其在 498 nm 波长(最大吸收波长)的吸光度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 各因素对合成氢氧化镍花状结构的影响

#### 2.1.1 氨水的影响

控制六水合氯化镍溶液的浓度为 0.2 mol/L,尿

素溶液的浓度为 2 mol/L,反应温度为 120℃ 的条件不变,分别制备出含不同质量分数氨水的 4 种样品。其扫描电镜图如图 1 所示。

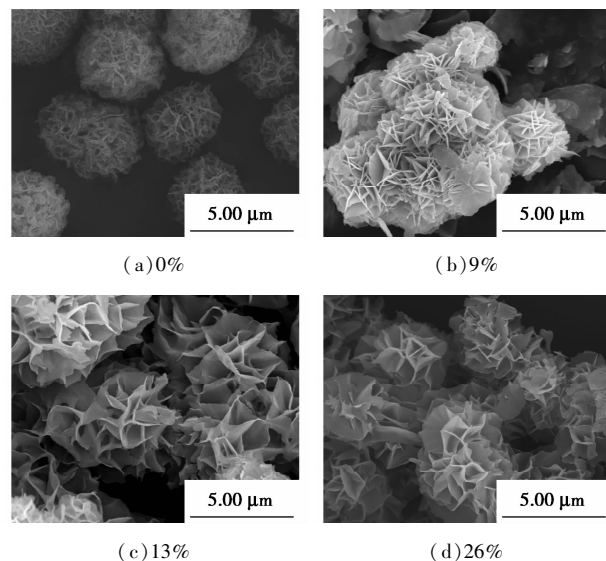


图 1 不同质量分数的氨水合成的样品的 SEM 图谱

从图 1 可知,不同质量分数氨水制备的样品均基本能够形成花状结构。随着氨水质量分数的增加,氢氧化镍微球出现一定的团聚现象。氨水质量分数较低时,微球呈现蜂窝状结构的微体系;随氨水质量分数的增加,花状结构逐渐清晰,花片逐渐松散、变薄,微球之间开始合并,花状结构呈溶解状。当氨水质量分数达到 26% 时,微球结构基本融合在

(上接第 61 页)

- [3] 吕荣湖,张红岩,于建宁. 阳离子型改性淀粉絮凝剂的制备及絮凝性能研究[J]. 中国石油大学学报(自然科学版),2006,30(4):118-122.
- [4] Sagar Pal, Ghorai S, Dash M K, *et al.* Flocculation properties of polyacrylamide grafted carboxymethyl guar gum (CMG-g-PAM) synthesised by conventional and microwave assisted method[J]. J Hazard Mater,2011,(192):1580-1588.
- [5] Yang Zhen, Yuan Bo, Li Haijiang, *et al.* Amphoteric starch-based flocculants can flocculate different contaminants with even opposite surface charges from water through molecular structure control[J]. Colloids Surf A,2014,455:28-35.
- [6] 张昌军,张波,艾仕云,等. 季胺化功能高分子絮凝剂的制备及其性能研究[J]. 山东大学学报(理学版),2006,41(5):134-137.
- [7] 曹建苹,张胜,韩宝丽. 阳离子型聚丙烯酰胺絮凝剂的合成及表征[J]. 北京化工大学学报(自然科学版),2011,38(4):52-57.
- [8] Fu Yuncong, Peng Liang, Zeng Qingru, *et al.* High efficient removal of tetracycline from solution by degradation and flocculation with nanoscale zerovalent iron[J]. Chem Eng J,2015,270:631-640.

- [9] 李风云,龙柱,张荣. 2,3-环氧丙基三甲基氯化铵壳聚糖接枝共聚物的制备研究[J]. 嘉兴学院学报(自然科学版),2007,19(3):51-54.
- [10] Hideaki Tokuyama, Junichi Hisaeda, Susumu Nii, *et al.* Removal of heavy metal ions and humic acid from aqueous solutions by co-adsorption onto thermosensitive polymers[J]. Sep Purif Technol, 2010,71:83-88.
- [11] 郑怀礼,苗树祥,朱俊任,等. 阳离子聚丙烯酰胺 P(AM-DAC) 阳离子度的测定[J]. 重庆大学学报,2014,37(1):110-115.
- [12] 胡慧仁,徐立新,董荣业. 造纸化学品[M]. 北京:化学工业出版社,2008:259-264.
- [13] 涂世俭,胡明,何培新. 聚酰胺多胺环氧氯丙烷的合成[J]. 胶体与聚合物,2004,2(2):23-25.
- [14] 王孟,申迎华,李万捷. 阳离子聚丙烯酰胺表征及其阳离子度测定方法[J]. 太原理工大学学报,2004,35(4):495-497.
- [15] Liang Can-zeng, Sun Shi-peng, Li Fu-yun, *et al.* Treatment of highly concentrated wastewater containing multiple synthetic dyes by a combined process of coagulation/flocculation and nanofiltration[J]. J Membr Sci,2014,469:306-315.
- [16] 杨会娟,张海荣,郭海军,等. 羧甲基纤维素基阳离子絮凝剂的合成及其性能研究[J]. 新能源进展,2015,3(2):93-97. ■

一起。根据文献[10]中所述,当氨水质量分数较低时,氢氧化镍的成核速度低,可以形成结晶良好的氢氧化镍;增加氨水质量分数,可以加快反应速度并提高整个反应体系的 pH,有利于氢氧化镍晶核向六方规整层状转变,影响氢氧化镍的形貌结构。这与本实验得到的结果相一致。

### 2.1.2 六水合氯化镍浓度的影响

控制尿素溶液的浓度为 2 mol/L,氨水质量分数为 9%,反应温度为 120℃ 的条件不变,分别制备出 5 种不同六水合氯化镍的浓度的 5 种样品,其扫描电镜图如图 2 所示。

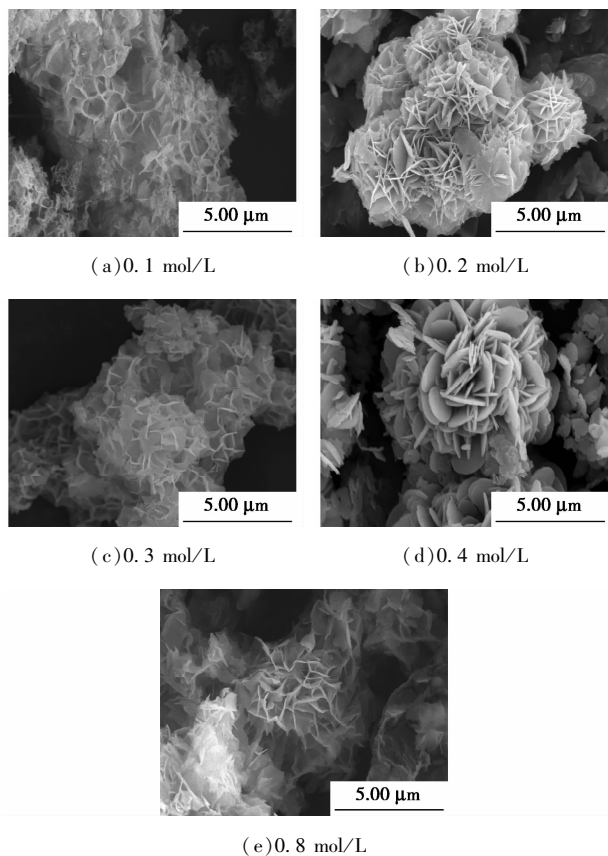


图2 不同浓度的六水合氯化镍合成的样品的 SEM 图谱

从图 2 可知,随着六水合氯化镍浓度的增大,样品从隐约的片状纹理逐渐变为较为明显的花状结构,可以明显观察到片状结构交错嵌合在一起,这是由于新形成的  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  远大于其过饱和浓度,形成的晶核有充足的  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  片用于其晶粒继续生长;但随着六水合氯化镍浓度的再增加,形成的  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  片逐渐出现松散状态和溶解状态,这是由于  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  的成核速度小于晶体聚集长大速度,使得晶核的生长速度减慢。

### 2.1.3 尿素浓度的影响

控制六水合氯化镍溶液的浓度为 0.2 mol/L,氨水的质量分数为 9%,反应温度为 120℃ 条件不变,分别制备 4 种不同浓度的尿素溶液的样品。其扫描电镜图如图 3 所示。

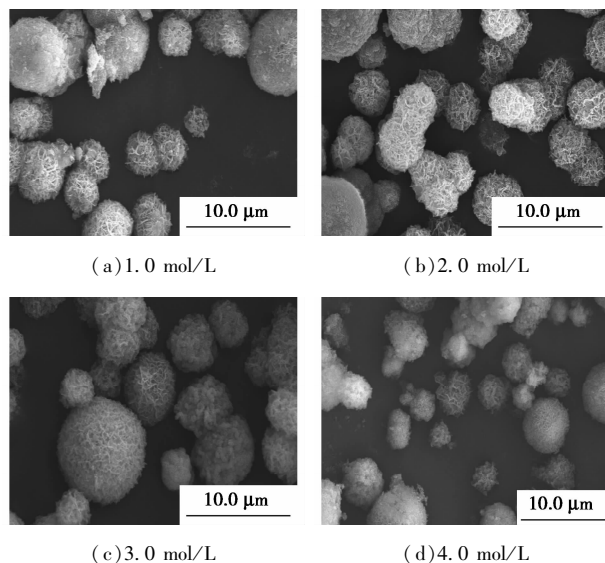


图3 不同浓度的尿素合成的样品的 SEM 图谱

从图 3 可知,4 组氢氧化镍微球均呈现花状微球结构。在尿素浓度较低时,花状结构较为松散,片状结构也不明显;随着尿素浓度的增加,花状结构逐渐变紧密,片状结构逐渐清晰;当尿素浓度达到 4.0 mol/L 时,样品的花状结构又呈松散状,片状结构有溶解趋势,且微球粒径差异性增大。这是由于尿素具有缓慢水解的特性,可以控制反应体系的 pH 保持在较低水平。尿素浓度增加时反应体系的 pH 改变,同时产生大量的气泡和  $\text{NH}_3$ ,导致体系中晶体成核速度加快,结晶状况变差,片状结构逐渐消失<sup>[11]</sup>。

### 2.1.4 温度的影响

控制六水合氯化镍溶液的浓度为 0.2 mol/L,氨水的质量分数为 9%,尿素溶液的浓度为 2.0 mol/L,分别制备出不同反应温度的 4 种样品。其扫描电镜图如图 4 所示。

从图 4 可知,随着温度的增加,样品的碎片增多,花状结构逐渐不明显;当温度升到 180℃ 时,样品的花状结构消失,片状结构不可见。这是由于温度升高,体系中的  $\text{Ni}^{2+}$  和  $\text{OH}^-$  与晶体表面的接触机率增高,加快了体系中粒子的运动,使反应速度变快,导致生成的晶粒尺寸逐渐变大,逐渐溶解片状结构,碎片增多,花状结构消失。

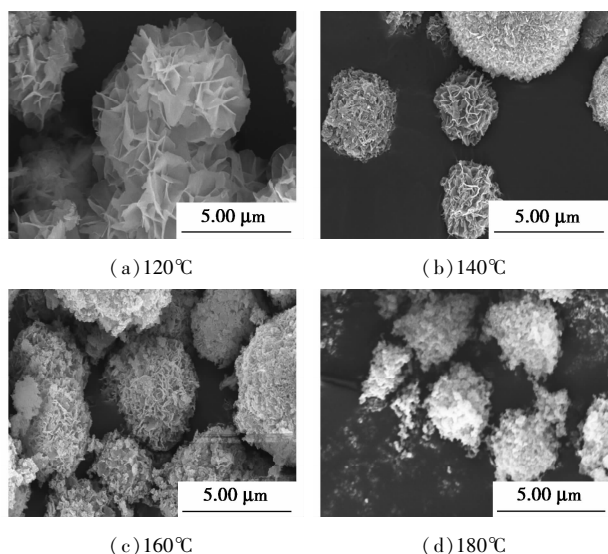


图4 不同温度合成的材料的SEM图谱

## 2.2 改变不同影响因素合成的4种氢氧化镍的表征

根据上述制备条件,改变不同影响因素合成4种氢氧化镍。4种氢氧化镍的制备条件如表1所示。

表1 4种氢氧化镍的制备条件

样品序号	氨水的质量分数/%	六水合氯化镍的浓度/(mol·L <sup>-1</sup> )	尿素的浓度/(mol·L <sup>-1</sup> )	反应温度/℃
(a)	9	0.4	2	120
(b)	13	0.2	2	120
(c)	26	0.2	2	120
(d)	9	0.2	2	120

4种氢氧化镍的XRD图谱如图5所示。

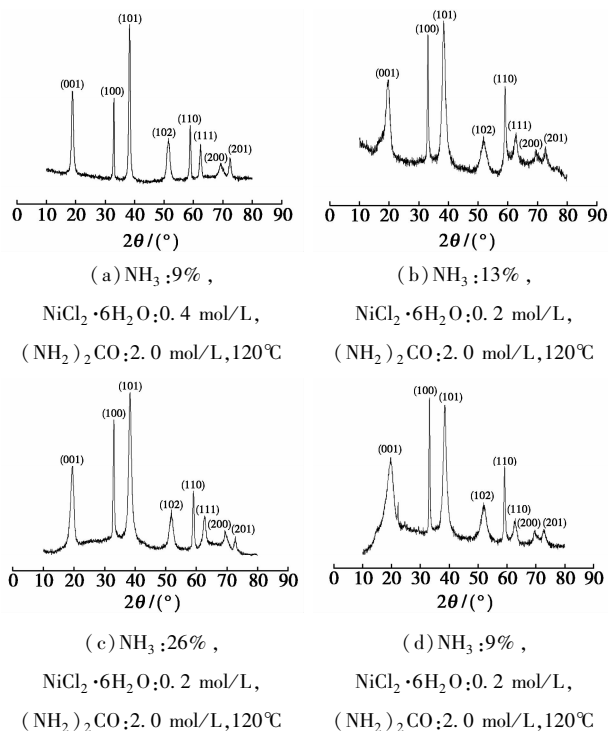


图5 不同样品的XRD图谱

从图5中可以得出,4种氢氧化镍的衍射峰位置与六方晶系Ni(OH)<sub>2</sub>(JCPDS卡:No. 14-0117)一致。从图谱中可以发现,样品(a)、(b)、(c)没有出现其他杂峰,纯度很高;样品(d)出现杂峰,该杂峰与Ni<sub>3</sub>N(JCPDS卡:No. 89-5144)相一致,表明样品在合成过程中产生了其他物质,纯度不高。

4种氢氧化镍的电子扫描电镜图如图6所示。

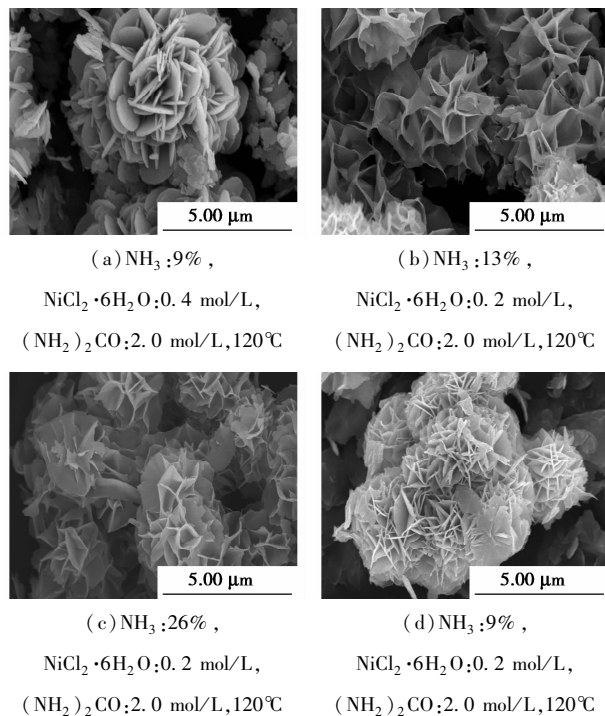


图6 不同样品的SEM图谱

从图6中可以看出,4种氢氧化镍均呈较好的花状结构且花片状结构明显,样品(a)花片较厚,样品(b)、(c)、(d)的花片都较薄;样品(b)、(c)、(d)的花片边缘都较为光滑,花片排列较为紧密。因此,4种样品都具有较理想花状形貌。

4种氢氧化镍的比表面积、孔体积及平均孔径如表2所示。

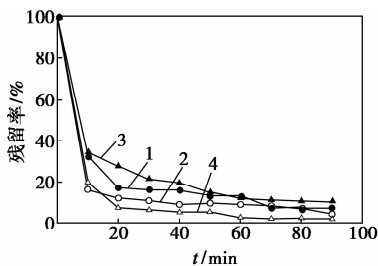
表2 不同样品的比表面积、孔体积及平均孔径

样品序号	BET/(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	孔体积/(cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	平均孔径/nm
(a)	25.323	0.146	23.069
(b)	65.083	0.320	19.654
(c)	52.784	0.253	19.199
(d)	28.698	0.176	24.591

从表2可知,4种氢氧化镍中样品(b)和样品(c)的比表面积较大,样品(a)和样品(d)的比表面积相对较小。

## 2.3 不同影响因素合成的4种氢氧化镍的吸附效果

4种氢氧化镍对刚果红的吸附效果如图7所示。



1— $\text{NH}_3$ :9%,  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ :0.4 mol/L,  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ :2.0 mol/L, 120℃; 2— $\text{NH}_3$ :13%,  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ :0.2 mol/L,  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ :2.0 mol/L, 120℃; 3— $\text{NH}_3$ :26%,  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ :0.2 mol/L,  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ :2.0 mol/L, 120℃; 4— $\text{NH}_3$ :9%,  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ :0.2 mol/L,  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ :2.0 mol/L, 120℃

图7 不同样品暗吸附刚果红的对比

由图7可知,4种氢氧化镍对刚果红均有较高的吸附效率。4种氢氧化镍的吸附效率分别为89.7%、98.0%、95.8%和92.7%。4种氢氧化镍中样品(b)的吸附效果最好。这是由于其比表面积最大,大大增加了样品粉末与刚果红染料的接触面积,从而提高了样品对染料的吸附作用。4种氢氧化镍的吸附效果与其测得的比表面积相符。

## 3 花状氢氧化镍形成机理

形成花状氢氧化镍的主要成因是奥斯瓦尔德熟化,其主要的自组装过程为:尿素水解生成了 $\text{NH}_3$ ,提高了水体中的 $\text{OH}^-$ 浓度,溶液中的 $\text{Ni}^{2+}$ 与 $\text{NH}_3$ 形成 $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 复合物。 $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 复合物不稳定,逐渐分解并释放出 $\text{NH}_3$ ,为水热合成氢氧化镍提供 $\text{OH}^-$ 。另外,溶液中的尿素在水热体系中能释放出大量微米级 $\text{CO}_2$ 气泡,体系中游离的 $\text{Ni}^{2+}$ 与 $\text{OH}^-$ 形成的氢氧化镍片状晶体,在气泡界面聚集组装成花状球型结构。

## 4 结论

(1)通过水热法成功制备花状氢氧化镍。通过控制变量法探究了不同影响因素对合成花状氢氧化

镍的影响。实验结果发现,六水合氯化镍、氨水、尿素以及温度都会对氢氧化镍的花状结构形貌产生影响。

(2)选取了不同影响因素合成的4种氢氧化镍进行表征。扫描电镜下均呈现花状球型结构;通过XRD发现,样品(d)制备条件为氨水质量分数为9%,六水合氯化镍浓度为0.2 mol/L,尿素浓度为2.0 mol/L,反应温度为120℃的样品中存在 $\text{Ni}_3\text{N}$ 相的杂峰,其余3个样品均表现为纯度很高的氢氧化镍衍射峰;通过BET测试,4种氢氧化镍中比表面积最大为65.083  $\text{m}^2/\text{g}$ ,最小为25.323  $\text{m}^2/\text{g}$ 。

(3)4种样品均能达到89%以上的吸附效率,其中样品(b)制备条件为氨水质量分数为13%,六水合氯化镍浓度为0.2 mol/L,尿素浓度为2.0 mol/L,反应温度为120℃的样品的吸附效果达到了98.0%,这与其比表面积最大相符。

## 参考文献

- [1] 陶菲菲,鲁金萍,郎雷鸣,等. 氢氧化镍微米棒的合成和表征[J]. 无机化学学报,2009,25(2):296-300.
- [2] 吴秋霞,沈水文,杨锡姣,等. 不同形貌氢氧化镍的可控合成[J]. 广东化工,2011,38(2):16-17.
- [3] 汤宏伟,王蒋亮,常照荣. 纳米氢氧化镍的水热合成及其表征[J]. 功能材料,2008,39(3):469-472.
- [4] 吴正翠,朱熹,潘铨,等. 花状 $\beta$ -氢氧化镍的合成和表征[J]. 无机化学学报,2006,22(8):1371-1374.
- [5] 庄新国,程杰,杨冬平,等. 沉淀转化法制备的纳米 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ -C复合材料的结构和电化学性能[J]. 无机材料学报,2005,20(2):337-344.
- [6] 王桂香,张西慧,韩恩山,等. 纳米氢氧化镍制备的最新进展[J]. 无机盐工业,2008,40(7):4-6.
- [7] 段浩,刘开宇,张莹,等. 水热修饰微乳法合成纳米 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 及其性能研究[J]. 电池工业,2008,13(6):397-400.
- [8] 张秀英,胡志国,赵春霞. 离子交换树脂法制备氢氧化镍和氧化镍超细微粒[J]. 功能材料,2000,31(1):109-110.
- [9] Liu H J, Peng T Y, Zhao D, et al. Fabrication of nickel oxide nanotubes by anionic surfactant-mediated templating method[J]. Materials Chemistry and Physics, 2004, 87:81-86.
- [10] 栗飞,郝文秀,张永强,等. 纳米花瓣状 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的制备及性能研究[J]. 人工晶体学报,2015,44(3):722-727.
- [11] 魏娜. 可控形貌氧化镍的微波水热制备化学性能研究[D]. 陕西:陕西科技大学材料科学与工程学院,2011. ■