

文章编号: 1000-324X(2007)05-0889-05

## 溶液 pH 对液相沉积氢氧化镍薄膜的影响

王汝娜, 李群艳, 王志宏, 韦 奇, 聂祚仁

(北京工业大学 材料科学与工程学院, 北京 100022)

**摘 要:** 采用液相沉积法在不同 pH 值溶液中制备了多孔氢氧化镍 ( $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ) 薄膜. 当溶液 pH 值在 7.5~8.8 之间变化时, 能在基片上形成均匀连续的由  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  纳米棒搭接组成的多孔薄膜, 主要晶型为  $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ . 溶液 pH 值的微小变化会引起薄膜中棒状  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  尺寸的显著改变: 当 pH=7.5 时,  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  纳米棒的长度约为 80nm, 直径约为 50nm; 当 pH=7.8 时,  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  纳米棒的长度增大到 180nm, 直径约为 60nm; 当 pH=8.0 时,  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  纳米棒的长度显著增大到 300nm, 直径约为 70nm. 然而, 当 pH=8.3 时,  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  纳米棒的长度减小到 230nm, 直径约为 80nm; 当 pH=8.8 时, 纳米棒长度迅速减小到 110nm, 直径减小到 55nm. 结合  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  成核、生长过程和  $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$  晶体结构特点讨论了溶液 pH 值对  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  薄膜微观形态的影响机制.

**关 键 词:** 氢氧化镍; 液相沉积; 多孔薄膜

**中图分类号:** TM912 **文献标识码:** A

## Influence of Solution pH on Nickel Hydroxide Thin Films Prepared by Liquid Phase Deposition

WANG Ru-Na, LI Qun-Yan, WANG Zhi-Hong, WEI Qi, NIE Zuo-Ren

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100022, China)

**Abstract:** Nickel hydroxide ( $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ) thin films were deposited from a variety of solutions with different pH values by liquid phase deposition. Continuous  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  thin films were obtained within the pH ranging from 7.5 to 8.8. The nucleation and growth process of  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , and  $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$  crystallization were used to discuss the influence of solution pH on the microstructures of the  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  films. The thin films are made of  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  nanorods mainly with  $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$  crystallinity and there are a lot of open pores between the nanorods in the  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  films. The dimensions of  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  nanorods change remarkably with the pH of reactive solutions. When solution's pH is 7.5, the length of nanorods is about 80nm and the diameter is about 50nm. When solution's pH increases to 7.8, the length of nanorods increases to about 180nm and the diameter is about 60nm. When solution's pH increases to 8.0, the length of nanorods sharply increases to about 300nm and the diameter is about 70nm. However, when solution's pH increases to 8.3, the length of nanorods decreases to about 230nm and the diameter is about 80nm. When solution's pH increases to 8.8, the length of nanorods sharply decreases to about 110nm and the diameter is about 55nm.

**Key words:** nickel hydroxide; liquid phase deposition; porous thin films

## 1 引言

极活性材料成为国内外研究的热点. 与普通微米球形  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  相比, 纳米  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  具有更高的质子迁移速率、更小的晶粒电阻、更快的活化速度<sup>[1-5]</sup>.

制备高容量、高活性的氢氧化镍 ( $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ) 正

收稿日期: 2006-09-25, 收到修改稿日期: 2006-11-28

基金项目: 国家杰出青年科学基金 (50525413); 北京工业大学博士启动基金 (00200); 北京工业大学青年科学基金 (00295)

作者简介: 王汝娜 (1982-), 女, 硕士研究生. 通讯联系人: 聂祚仁. E-mail: zrnjie@bjut.edu.cn

纳米  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  通常是以薄膜的形态应用. 镍盐水解沉淀法由于具有工艺简单、薄膜均匀、形态易于调控等优点常常用于纳米  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  薄膜的制备<sup>[6]</sup>. 液相沉积法 LPD(Liquid Phase Deposition) 是近年发展起来的一种镍盐水解沉淀法制备金属氧化物 / 氢氧化物薄膜的方法<sup>[7-10]</sup>. 该方法是将基质浸渍到含有前驱体物质(氟配离子)的溶液中, 通过前驱物质缓慢水解生成金属氧化物 / 氢氧化物的过饱和溶液, 金属氧化物 / 氢氧化物在基质表面上沉积, 形成固定涂层. 它的特点是: 沉积过程可在常温下进行, 不需特殊的设备, 很容易在大表面或 / 和复杂形状的基质上成膜. 沉积溶液的 pH 值会直接影响金属氧化物 / 氢氧化物沉淀在基片上的形核与长大过程, 从而影响到薄膜中沉淀物的微观形态和薄膜形成速率. Nagayama 等人<sup>[9]</sup> 发现在液相沉积法制备金属氧化物 / 氢氧化物薄膜的过程中, 溶液 pH 值直接影响薄膜沉积的速度. 然而, 溶液 pH 值对薄膜微观形态的影响, 特别是对  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  薄膜微观形态的影响, 没有见到相关的文献报道. 本工作采用液相沉积法在不同的溶液 pH 值条件下制备了  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  薄膜, 研究了溶液 pH 值对薄膜微观形态的影响, 对其影响机制进行了初步分析与解释.

## 2 实验方法

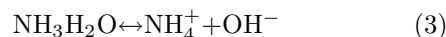
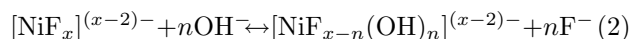
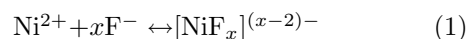
实验中, 载玻片作为基片, 在浸入反应溶液之前分别经过稀硝酸、乙醇超声洗涤 30min, 然后用蒸馏水冲洗, 自然干燥、待用. 将一定量的固体  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  溶解在 100mL 蒸馏水中, 得到绿色的  $\text{NiCl}_2$  水溶液. 其中, 溶液中  $\text{Ni}(\text{II})$  摩尔浓度为 0.03mol/L. 在  $\text{NiCl}_2$  水溶液中加入质量浓度为 40% 的氢氟酸, 氢氟酸的加入量由  $\text{Ni}(\text{II})$ 、F 原子比而定. 在本实验中  $\text{Ni}(\text{II})$ 、F 原子比取为 1:3. 然后, 在上述混合溶液中滴加质量浓度为 25% 的氨水, 调节溶液 pH 值到一定值. 本实验中能够得到连续、均匀薄膜的 pH 值的取值范围为 7.5~8.8. 迅速将配置好的溶液转入反应容器中, 垂直插入预先处理好的载玻片, 将反应容器放入 333K 的水浴中静置. 反应 2h 后取出覆有薄膜的载玻片, 然后放入 50mL 蒸馏水中超声洗涤 5min, 分别洗涤三次. 室温下自然干燥, 即可得到  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  薄膜样品.

采用 X 射线衍射仪 (X'Pert Pro MPD diffractometer) 测定氢氧化镍薄膜的晶型结构. 采用扫描电子显微镜 (FEI Quanta 200 ESEM) 观察薄膜的微

观结构. 采用原子力显微镜 (Pico Plus) 进行原子范围内的形貌和结构分析, 测定不同溶液 pH 值下薄膜的表面粗糙度.

## 3 结果和讨论

本实验中,  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  薄膜的形成过程, 用下面三个化学反应表示如下:



Deki 等人<sup>[10]</sup> 认为沉积溶液中金属与氟原子的比例会影响薄膜的成膜过程. 与已报道的文献不同<sup>[7-11]</sup>: 本实验没有直接采用固定金属与氟固定原子比的络合物作为反应物, 而是在镍盐溶液中加入一定的氢氟酸. 镍离子与溶液中的氢氟酸配位生成  $[\text{NiF}_x]^{(x-2)-}$ , 如化学反应式 (1) 所示. 其中, 金属镍与氟原子比可以通过改变氯化镍溶液和氢氟酸溶液的加入量进行调节.  $[\text{NiF}_x]^{(x-2)-}$  在水溶液中存在水解平衡反应, 生成  $[\text{NiF}_{x-n}(\text{OH})_n]^{(x-2)-}$  和  $\text{HF}$ , 如化学反应式 (2) 所示. 随着氨水的加入, 溶液中  $\text{OH}^-$  增大 (如化学反应式 (3) 所示), 推动反应 (2) 向右进行. 当水解反应进行到一定程度,  $[\text{NiF}_x]^{(x-2)-}$  完全水解形成  $[\text{Ni}(\text{OH})_x]^{(x-2)-}$ .  $[\text{Ni}(\text{OH})_x]^{(x-2)-}$  之间发生缩合反应生成  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  的沉淀. 当溶液的温度由室温升到 333K, 溶液中  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  的过饱和度迅速增大,  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  沉淀在基片上成核、长大形成  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  薄膜. 溶液中 pH 值的高低直接影响到溶液中  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  过饱和度的大小. 当溶液的  $\text{pH} < 7.5$  时, 溶液中  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  过饱和度太小, 成膜速度十分缓慢; 当溶液的  $\text{pH} > 8.8$  时, 溶液中  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  过饱和度太大, 形成大量的  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  游离颗粒, 在基片上难以形成连续的  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  薄膜. 与其他的溶液生长方法相比, 比如与以尿素为沉淀剂的均相水解沉淀法相比<sup>[12,13]</sup>, 本实验具有较宽的 pH 值调节范围, 使  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  薄膜的制备过程更具可控性.

将在不同溶液 pH 值下生长  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  薄膜的载玻片直接进行 X 射线衍射测试, 实验结果表明各薄膜样品主要为  $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$  晶型. 图 1 是溶液  $\text{pH}=8.0$  时  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  薄膜的 XRD 图谱. 由于载玻片的影响, 在  $15^\circ$  和  $38^\circ$  之间出现大的非晶峰. 将图 1 中得到的尖锐的衍射峰与  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  标准谱表对照得出, 本实验制备的薄膜主要为  $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$  晶型 ( $a=3.126\text{\AA}$ ,  $c=4.605\text{\AA}$ , P-3m1(164)). 由图 1 可以看出, 在薄膜

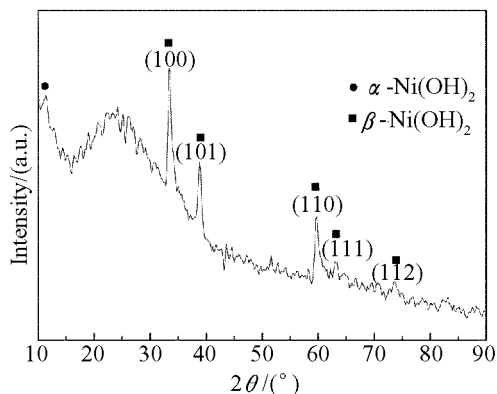


图1 溶液 pH=8.0 时  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  薄膜的 X 射线衍射图谱  
Fig. 1 XRD pattern of the  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  thin films deposited from the solution with pH=8.0

中有少量的  $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$  存在.

当溶液在 pH=7.5~8.8 范围内变化时, 能够在一定时间内得到均匀、连续的  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  薄膜. 图 2 是不同溶液 pH 下  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  薄膜的扫描电镜照片.

由图 2 可以看出,  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  薄膜是由  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  的纳米棒搭接而成, 在这些纳米棒之间形成了许多小的开孔洞.  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  纳米棒尺寸随着沉积溶液 pH 值的微小变化而发生显著变化: 当溶液 pH=7.5 时, 薄膜中  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  纳米棒的长度约 80nm, 直径约为 50nm; 当溶液 pH=7.8 时, 薄膜中  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  纳米棒的长度增大为 180nm, 直径约为 60nm; 当溶液 pH=8.0 时,  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  纳米棒的长度显著增大为 300nm, 直径约为 70nm. 然而, 当溶液 pH=8.3 时,  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  纳米棒的长度减小为 230nm, 直径约为 80nm. 当溶液 pH=8.8 时,  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  纳米棒长度迅速减小为 110nm, 直径约为 55nm.

溶液中 pH 值的高低直接影响到溶液中  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  过饱和度的大小, 从而影响到溶液中  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  成核、生长过程. 因此不同溶液 pH 值下得到的薄膜中  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  纳米棒尺寸之间的差异可

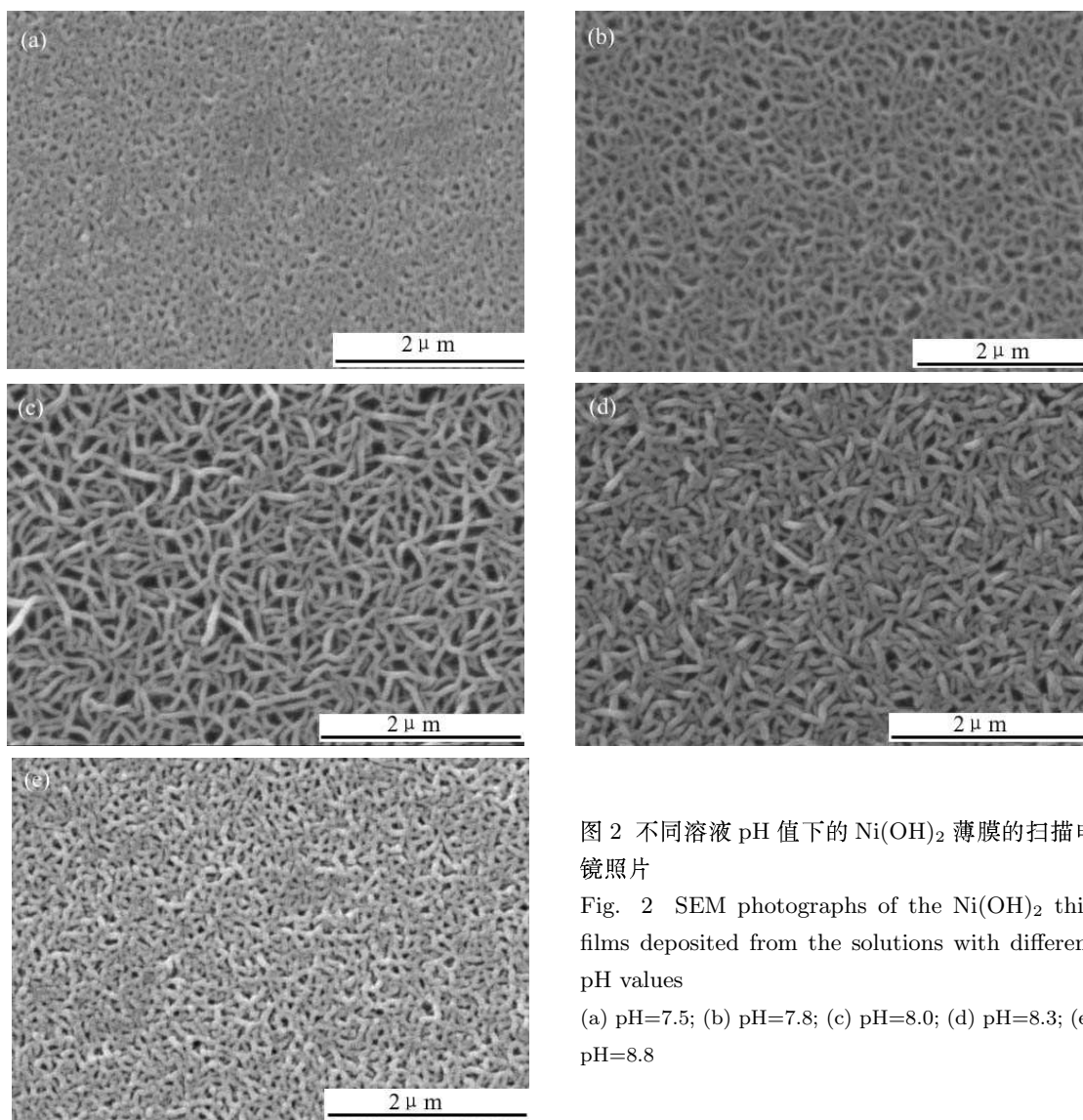


图2 不同溶液 pH 值下的  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  薄膜的扫描电镜照片

Fig. 2 SEM photographs of the  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  thin films deposited from the solutions with different pH values

(a) pH=7.5; (b) pH=7.8; (c) pH=8.0; (d) pH=8.3; (e) pH=8.8

以结合溶液中  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  成核、生长过程和  $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$  晶体结构特点进行解释.

$\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$  是典型的  $\text{CdI}_2$  层状结构, 属六方晶系, 由  $\text{Ni}(\text{OH})_6$  八面体通过共用边堆垛而成. 图 3 是其晶体结构的棍球模型, 可见晶体相邻 (100) 或 (010) 面的  $\text{Ni}^{2+}$  通过  $\text{OH}^-$  相连, 而相邻 (001) 面的  $\text{Ni}^{2+}$  则被两层  $\text{OH}^-$  隔离, 这一结构特点有助于理解不同 pH 值下的晶体生长习性. 在碱性溶液中,  $\text{OH}^-$  浓度较高, 晶体 (001) 面呈负电性的表面羟基浓度较 (100), (010) 面大, 晶体 (001) 面之间相应的排斥作用也大, 晶体生长倾向于 (100) 和 (010) 方向. 这解释了本实验在碱性条件下制备  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  薄膜中  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  粒子呈现纳米棒形状的现象. 在一定的 pH 值范围内, pH 值越大,  $\text{OH}^-$  浓度越高, 晶体沿 (100) 和 (010) 方向生长的倾向越明显, 也就是说薄膜中  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  棒的长径比 (长度与直径比值) 会越大. 然而, 当溶液中的 pH 值增大到一定程度,  $\text{OH}^-$  浓度进一步增大, 过剩的  $\text{OH}^-$  会插入 (001) 层面间, 扩大了 (001) 晶面间距, 表现在 (001) 方向上的尺寸变大, 薄膜中  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  纳米棒的直径会增大, 长径比会相对减小.

当溶液  $\text{pH}=7.5$  时, 溶液中  $\text{OH}^-$  浓度相对较低,  $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$  晶体 (100), (010) 面较 (001) 面的优先生长倾向并不明显, 所以薄膜中  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  纳米棒的长径比较小. 而且, 当溶液  $\text{pH}=7.5$  时,  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  过饱和度较低, 生成沉淀速率小, 纳米棒的总体尺

寸较小. 当溶液中  $\text{pH}=7.8$ , 继而增大到 8.0 时,  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  晶体沿着 (100) 和 (010) 方向生长的倾向随 pH 值的增大更为明显, 表现为薄膜中  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  棒的长径比显著增大.  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  纳米棒的长度从 80nm 迅速增大到 300nm, 而纳米棒的直径增大较小, 从 50nm 增大到 70nm. 当溶液 pH 值继续增大到 8.3 时, 过剩的  $\text{OH}^-$  会插入 (001) 层面间, 扩大了 (001) 晶面间距, 表现在 (001) 方向上的尺寸变大, 因此  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  纳米棒的直径增大, 而  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  纳米棒长度有所减小. 当溶液 pH 值继续增大到 8.8 时, 由于溶液中的  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  形核速度很快, 大量的  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  核心的形成导致了  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  纳米棒的总体尺寸较小.

图 4 表明不同溶液 pH 值下得到的  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  薄膜的 AFM 照片. 由图 4 可以看出,  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  薄膜是由  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  的纳米棒搭接而成, 在这些纳米棒之间形成了许多小的开孔洞. 而且,  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  纳米棒尺寸随着沉积溶液 pH 值的微小变化而发生显著变化. 经测定分析和扫描电镜下得到的尺寸相一致.

AFM 分析除了进一步证明了纳米棒的尺寸之外, 还得到了不同溶液 pH 值下  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  薄膜的表面粗糙度. 溶液 pH 值分别为 7.5、7.8、8.0、8.3、8.8 时,  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  薄膜的表面粗糙度分别为 25.2、79.8、147.1、95.5、33.2nm. 本实验中,  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  薄膜的表面粗糙度主要与薄膜孔洞尺寸有关, 薄膜表面粗糙度随着薄膜中孔洞尺寸的增大而增大. 由于  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  薄膜中的孔洞是由  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  的纳米棒搭接过程中形成的, 因此薄膜孔洞尺寸由  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  纳米棒长度和长径比决定. 孔洞尺寸随纳米棒的长度和长径比的增大而增大. 当溶液 pH 值从 7.5 增大至 7.8 时, 纳米棒的长度和长径比都增大, 孔洞的尺寸相应增大, 薄膜的表面粗糙度从 25.2nm 增大到 79.8nm. 当溶液 pH 值增大至 8.0 时, 纳米棒的长度和长径比继续增大, 孔洞的尺寸相应增大, 薄膜的表面粗糙度继续增大至 147.1nm. 当溶液 pH 值增大至 8.3 时, 由于纳米棒的长度和长径比都减小, 孔洞尺寸相应减小, 导致薄膜的表面粗糙度减小为 95.5nm. 当溶液 pH 值增大至 8.8 时, 纳米棒的长度和长径比显著减小, 孔洞的尺寸减小, 薄膜的表面粗糙度明显下降到 33.2nm. 上述对薄膜表面粗糙度与溶液 pH 值关系的分析进一步证实了溶液 pH 值对  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  薄膜微观结构的影响.

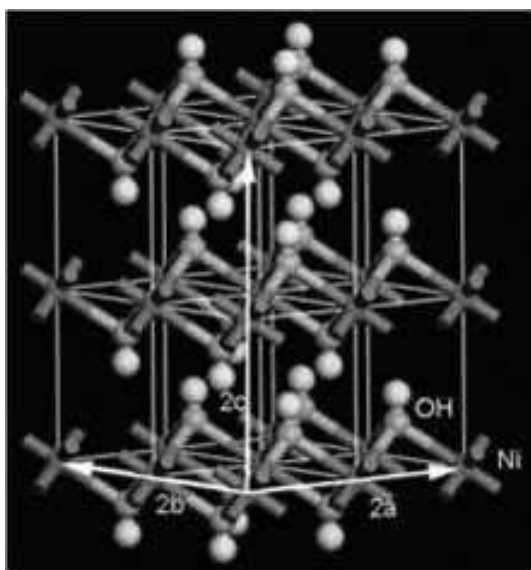


图 3  $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$  的晶体结构的棍球模型 ( $2\times 2\times 2$  单胞)

Fig. 3 Ball and stick model for  $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$  crystalline structure

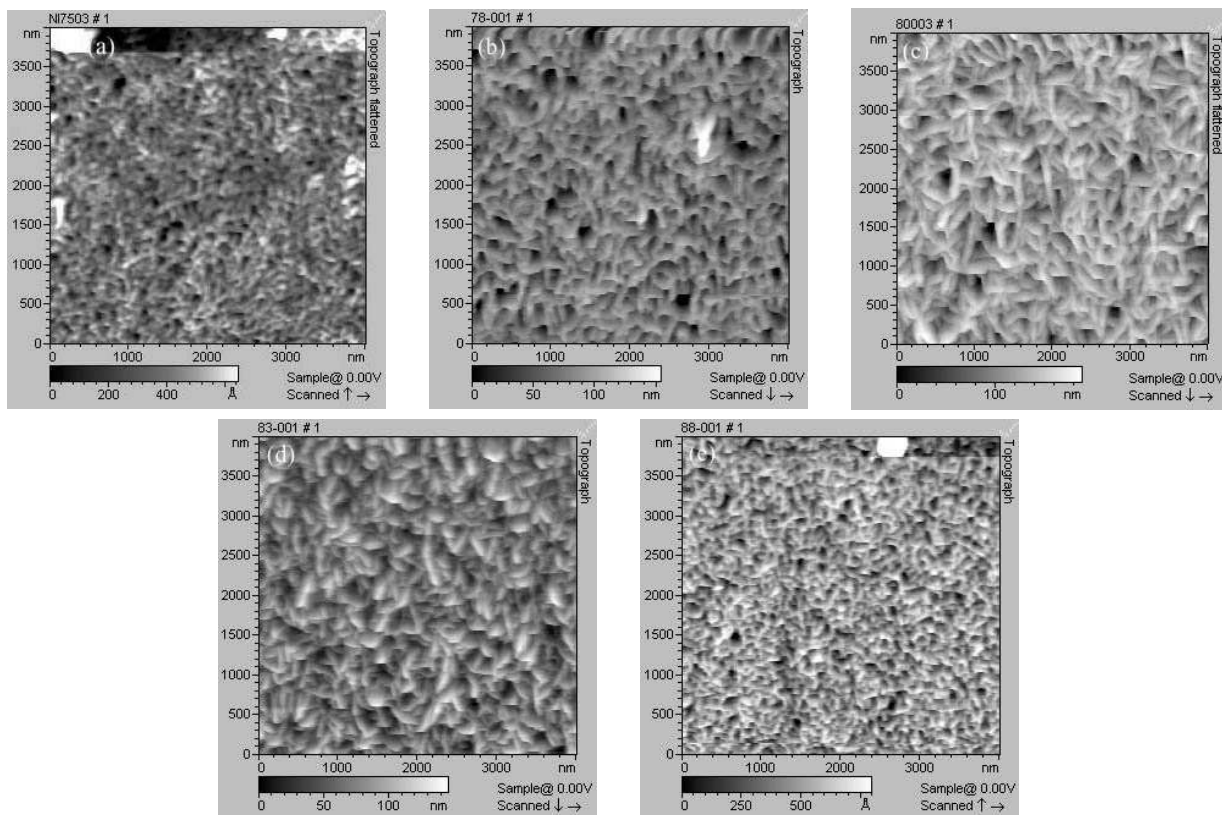


图 4 不同溶液 pH 值下的  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  薄膜的原子力显微镜照片

Fig. 4 AFM images of the  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  thin films deposited from the solutions with different pH values

(a) pH=7.5; (b) pH=7.8; (c) pH=8.0; (d) pH=8.3; (e) pH=8.8

## 4 结论

当溶液 pH 值在 7.5~8.8 之间变化时, 能在基片上形成均匀连续的由纳米棒状  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  组成的多孔薄膜, 薄膜晶型主要为  $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 。溶液中 pH 值的微小变化会引起薄膜中棒状  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  微观形貌和尺寸的显著改变: 当溶液 pH=7.5 时, 薄膜中  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  纳米棒的长度约为 80nm, 直径约为 50nm; 当溶液 pH=7.8 时, 薄膜中  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  纳米棒的长度约为 180nm, 直径约为 60nm; 当溶液 pH=8.0 时,  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  纳米棒的长度显著增大为 300nm, 直径约为 70nm。然而, 当溶液 pH=8.3 时,  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  纳米棒的长度减小为 230nm, 直径约为 80nm; 当溶液 pH=8.8 时, 纳米棒的尺寸迅速减小, 长度约为 110nm, 直径约为 55nm。

## 参考文献

- [1] French H M, Henderson M J, Hillman A R, *et al.* *J. Electroanal. Chem.*, 2001, **500** (1-2): 192-207.
- [2] Opallo M, Prokopowicz A. *Electrochem. Commun.*, 2003, **5** (9): 737-740.
- [3] Kowal A, Niewiara R, Perończyk B, *et al.* *Langmuir*, 1996, **12** (10): 2332-2333.
- [4] 何平, 计亚军, 唐敏, 等. 南京航空航天大学学报, 2005, **37** (5): 664-668.
- [5] 李怀祥, 薛成山, 左传增. 山东师大学报 (自然科学版), 2000, **15** (1): 41-45.
- [6] 何向明, 李建军, 成宏伟, 等. (He Xiang-Ming, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2005, **20** (6): 1317-1321.
- [7] Pejova B, Kocareva T, Najdoski M, *et al.* *Appl. Surf. Sci.*, 2000, **165** (4): 271-278.
- [8] Richardson T J, Rubin M D. *Electrochimica Acta*, 2001, **46** (13-14): 2119-2123.
- [9] Nagayama H, Honda H, Kawahara H. *J. Electrochem. Soc.*, 1988, **135** (8): 2013-2016.
- [10] Deki S, Aoi Y, Hiroi O, *et al.* *Chem Lett.*, 1996, **25** (6): 433-434.
- [11] Deki S, Aoi Y, Okibe J, *et al.* *J. Mater. Chem.*, 1997, **7** (9): 1769-1772.
- [12] Wang D, Song C, Hu Z, *et al.* *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109** (3): 1125-1129.
- [13] He J, Lindström H, Hagfeldt A, *et al.* *J. Phys. Chem. B*, 1999, **103** (42): 8940-8943.