

液相化学还原法制备不同形貌的多晶纳米镍

张锡凤¹, 程晓农², 殷恒波¹, 吴寅寅¹

(1. 江苏大学 化学化工学院, 镇江 212013;

2. 江苏大学 材料科学与工程学院, 镇江 212013)

摘要: 采用液相化学还原法, 在 1, 2-丙二醇体系中, 分别使用吐温-80(Tween-80)、聚乙二醇-6000(PEG-6000)和十二烷基硫酸钠(SDS)与聚乙二醇-6000(PEG-6000)的混合物作为修饰剂, 利用 1, 2-丙二醇还原相同母体醋酸镍, 制备形貌分别为海绵体、纤维状、雪花状的多晶纳米镍; 在水体系中, 使用 SDS 为修饰剂, 利用水合肼还原相同母体醋酸镍, 制备球形多晶纳米镍。通过 X 射线衍射(XRD)、透射电子显微镜(TEM)、选区电子衍射(SAED)对纳米镍进行表征。利用傅立叶红外(FTIR)分析初步解释不同形貌纳米镍的形成机理。

关键词: 纳米镍; 液相还原法; 吐温-80; 聚乙二醇-6000; 十二烷基硫酸钠

中图分类号: TB 383; O 614.121

文献标识码: A

Preparation of Ni nanocrystals with different morphologies by liquor-phase reduction

ZHANG Xi-feng¹, CHENG Xiao-nong², YIN Heng-bo¹, WU Yin-yin¹

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China;

2. School of Material Science and Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

Abstract: Ni nanocrystals with different morphologies, such as spongy, fibrillar, and snowflake-like, were prepared by using nickel acetate as precursor, 1, 2-propanediol as solvent and reductant, with different surfactants as modifiers. These modifiers are polyoxyethylene sorbitan monooleil 80 (Tween-80), polyethylene glycol 6000 (PEG-6000) and mixture of sodium dodecyl sulfate (SDS)+PEG-6000, respectively. The spherical Ni nanocrystals were synthesized in nickel acetate solution by using hydrazine hydrate as reductant, with surfactant SDS as modifier. The as-prepared Ni nanoparticles were characterized by transmission electron microscope (TEM), selected area electron diffraction (SAED), powder X-ray diffractometer (XRD) and Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. The fabrication mechanisms of Ni nanocrystals with different morphologies were investigated.

Key words: nickel nanocrystals; liquor-phase reduction synthesis; Tween-80; polyethylene glycol 6000; sodium dodecyl sulfate

纳米金属材料在润滑、电磁功能(高密度磁记录)、吸波材料、磁流体、催化、传感器元件、陶瓷增韧、生物医学、助燃等方面显示了优异的性能, 赋予其潜在应用价值, 是目前材料、化工研究的新方向, 受到材料学界、物理学界、化学界和产业界的普遍关注和

重视^[1-4]。纳米金属材料的晶粒尺寸与形貌、表面状态和微结构直接影响到纳米金属的物化性质与用途^[5-7]。如粒径为 15 nm 的纳米镍具有超顺磁性特性, 粒径为 85 nm 的纳米镍则具有很高的矫顽力。目前各种纳米结构的构筑对构筑基元的纳米微粒的形貌、结构和尺

基金项目: 江苏省高新技术研究项目(BG2006025); 江苏大学校科研项目

收稿日期: 2007-03-30; 修订日期: 2007-07-13

通讯作者: 张锡凤; 电话: 0511-8791800; E-mail: zhangxf_chzh@163.com

寸都提出了更高的要求^[1,4], 纳米金属的形貌控制合成与应用研究尚处于起步阶段, 进行形貌、尺寸和结构可控的纳米金属材料的制备及纳米分子结构的重组装是人们的研究热点。目前已有关于六边形、四边菱形、三角形和棒状等不同形貌纳米钴、银和钯的报道^[8-13]。然而已报道的纳米镍晶粒的形貌大多是粒径在几十至几百纳米的球形颗粒, 少有其它形貌的报道, 有关影响不同形貌纳米镍的制备因素及其作用机理的研究亦刚刚起步^[14-15]。纳米镍在催化剂、磁性材料、烧结活化剂、导电浆料、表面涂层材料、电池、硬质合金粘结剂、固体润滑剂等方面具有广阔的应用前景, 是国内外新颖功能材料开发的热点之一^[6, 16]。我国有丰富的镍资源, 为充分利用资源, 提高经济效益, 推进我国纳米镍技术的进展, 进行形貌、尺寸和结构可控的纳米镍的制备研究意义重大。

本文作者采用反应条件温和的液相还原法, 分别利用水或多元醇作溶剂, 氢氧化钠调节 pH 值, 在不同温度下, 利用不同的还原剂及修饰剂, 分别制备海绵体、纤维状、雪花状及球形多晶纳米镍, 并初步研究不同形貌纳米镍的形成机理。

1 实验

1.1 原材料

实验中所使用的 1, 2-丙二醇(99.0%)、醋酸镍(98.5%)和氢氧化钠(96.0%)等均为分析纯试剂, 丙酮(99.0%)、水合肼(85%)、吐温-80(Tween-80)、聚乙二醇-6000(PEG-6000)和十二烷基硫酸钠(SDS)等均为化学纯试剂。

1.2 纳米镍的制备

1) 海绵体纳米镍的制备

取 0.01 mol 醋酸镍溶于 50 mL 1, 2-丙二醇中, 搅拌条件下(300 r/min), 加入 8 mL Tween-80 为修饰剂。以 25 滴/min 的速度滴入 30 mL $c(\text{NaOH})=1.0 \text{ mol/L}$ 的水溶液。以 10 °C/min 的速度升温至 180 °C 以上, 蒸馏、反应 0.5 h, 再冷却至 50 °C, 加入适量丙酮分散, 得到黑色粘稠胶体状纳米镍, 待测。

2) 纤维状纳米镍的制备

修饰剂为 8 mL PEG-6000, 其它条件如上。

3) 雪花状纳米镍的制备

修饰剂为 4 g SDS+4 mL PEG-6000, 其它条件如上。

4) 球形纳米镍的制备

取 8 g SDS, 在搅拌下溶于 50 mL 浓度为 0.2 mol/L 的醋酸镍水溶液中, 以 25 滴/min 的速度滴入 30 mL $c(\text{NaOH})=1.0 \text{ mol/L}$ 的水溶液。在 80 °C 的水浴、搅拌条件下, 滴加 85% 的水合肼 8 mL。滴加完毕后, 回流反应 2.5 h, 再冷却, 得到黑色纳米镍, 待测。

1.3 纳米镍的表征

将所制备的产物经丙酮、水洗涤, 离心分离得固体样品。将固体样品分别均匀涂布于玻璃片上, 用 Rigaku, D-max 2200 型 X 射线粉末衍射仪进行相组成、晶型分析, 测试条件为: Cu 靶 K_{α} 射线, 石墨单色器, 管电压 50 kV, 管电流 100 mA, 扫描速度 5 (°)/min。将所得固体样品分别以丙酮分散, 并经超声波超声振荡 10 min, 然后滴在喷有无定型石墨的铜网上, 晾干后, 用 Phillips TECNAI-12 型透射电子显微镜(加速电压为 100~120 kV)和选区电子衍射(SAED)观察粒子形貌、晶形、团聚状况、单个粒子的大小。从 TEM 图像中测量出粒子的直径来计算纳米镍的粒径分布, 用加权平均法计算出平均粒径。利用 Nicolet Nexus 470 型傅立叶红外光谱仪(FTIR)、KBr 压片技术分析确定修饰剂在不同形貌纳米镍合成中的作用规律。

2 结果与讨论

2.1 纳米镍的化学结构

图 1 所示为不同修饰剂作用下样品的 XRD 谱。由图可见: 在衍射角为 44.507°、51.846°和 76.370°处显示的衍射强峰, 分别归属于金属镍(fcc)的(111)、

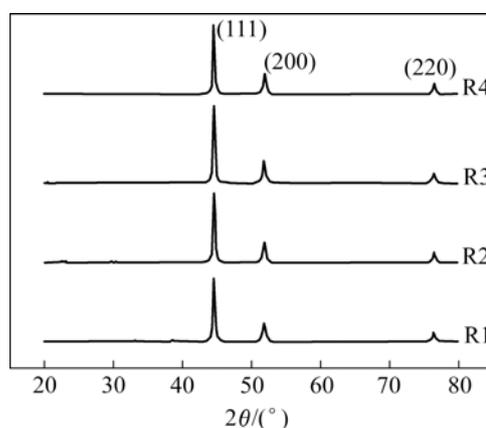


图 1 不同修饰剂作用下样品的 X 射线衍射谱

Fig.1 XRD patterns of samples prepared with different modifiers: R1—Tween-80; R2—PEG-6000; R3—SDS+PEG-6000; R4—SDS

(200)和(220)的晶面衍射,与镍的粉末衍射卡片(PDF)标准卡片所指示XRD数据一致,可确认合成产物为镍粉;衍射峰出现了宽化现象,说明所制备的镍粉晶粒尺寸在纳米级范围;图谱中除金属镍的衍射峰外,几乎没发现其它镍的化合物的衍射峰,说明这些修饰剂能够有效保护纳米镍不被氧化,制备出的是纯净的金属镍。

图2(e)所示为样品R1的选区电子衍射图谱。从样品的选区电子衍射图谱可知,样品的衍射谱线由4个衍射环组成,由内向外分别对应Ni(111)、Ni(200)、Ni(220)和Ni(311)晶面,所形成的纳米镍为多晶结构。

2.2 纳米镍的形貌分析

纳米金属具有表面原子配位不足、表面能高、较活泼等特点,使之在制备过程中易团聚和氧化。修饰剂的选择是制备分散良好、粒径、形貌可控的高浓度纯纳米金属的关键。表面活性剂作为修饰剂使用,可起到控制晶体生长与粒子分散的重要作用。本研究由于在反应体系中添加有效修饰剂,由TEM图像(图2)可验证所制备的样品R1~R4都分散良好,未见明显团聚现象,但随着反应体系不同、引入修饰剂种类不同,所制备的镍颗粒具有各自不同的形貌。

在1,2-丙二醇为还原剂兼溶剂、以醋酸镍为母体的反应体系内,引入Tween-80为修饰剂后获得了海绵体镍(见图2(a));引入PEG-6000为修饰剂后形成

了直径30 nm长为几百纳米到几微米的纤维状纳米镍(见图2(b));引入SDS和PEG-6000复配为修饰剂后生长出平均粒径90 nm的雪花状镍颗粒(见图2(c))。以醋酸镍为母体,以SDS为修饰剂,在水体系中利用水合肼为还原剂所得到的样品是平均粒径63 nm的球形镍颗粒(见图2(d))。

由此可知,不同类型的修饰剂,对所形成纳米镍的尺寸和形貌产生明显不同的影响。

2.4 不同形貌纳米镍的形成机理

利用红外光谱分析了纳米镍制备过程中修饰剂特征峰的变化。图3(a)中曲线1,2分别为纯净修饰剂Tween-80的FTIR谱和Tween-80修饰制备所得纳米镍母液的FTIR谱。图3(b)中曲线1、2分别为纯净修饰剂PEG-6000的FTIR谱和PEG-6000修饰制备所得纳米镍母液的FTIR谱。图3(c)所示为SDS+PEG-6000修饰制备所得纳米镍母液的FTIR谱。图3(d)中曲线1、2分别为纯净修饰剂SDS的FTIR谱和SDS修饰制备所得纳米镍母液的FTIR谱。

比较图3(a)中的谱线发现,在纳米镍母液中,Tween-80因吸附结合了纳米镍,虽然其特征峰仍出现,但由于受纳米镍表面原子不足及高表面能的影响,和纯净Tween-80的谱图相比,出现一定程度的漂移,如聚氧乙烯链的特征峰 950.79 cm^{-1} ($\nu_s\text{ C—O—C}$)漂移

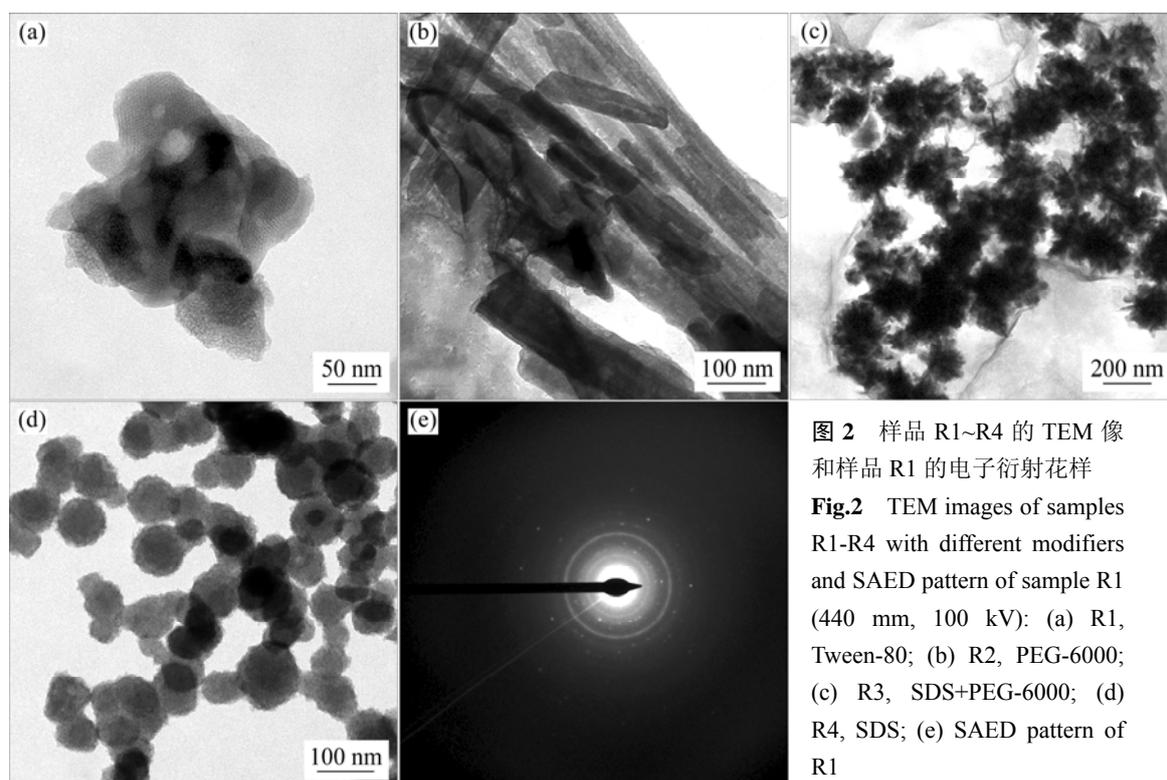


图2 样品R1~R4的TEM像和样品R1的电子衍射花样
Fig.2 TEM images of samples R1-R4 with different modifiers and SAED pattern of sample R1 (440 mm, 100 kV): (a) R1, Tween-80; (b) R2, PEG-6000; (c) R3, SDS+PEG-6000; (d) R4, SDS; (e) SAED pattern of R1

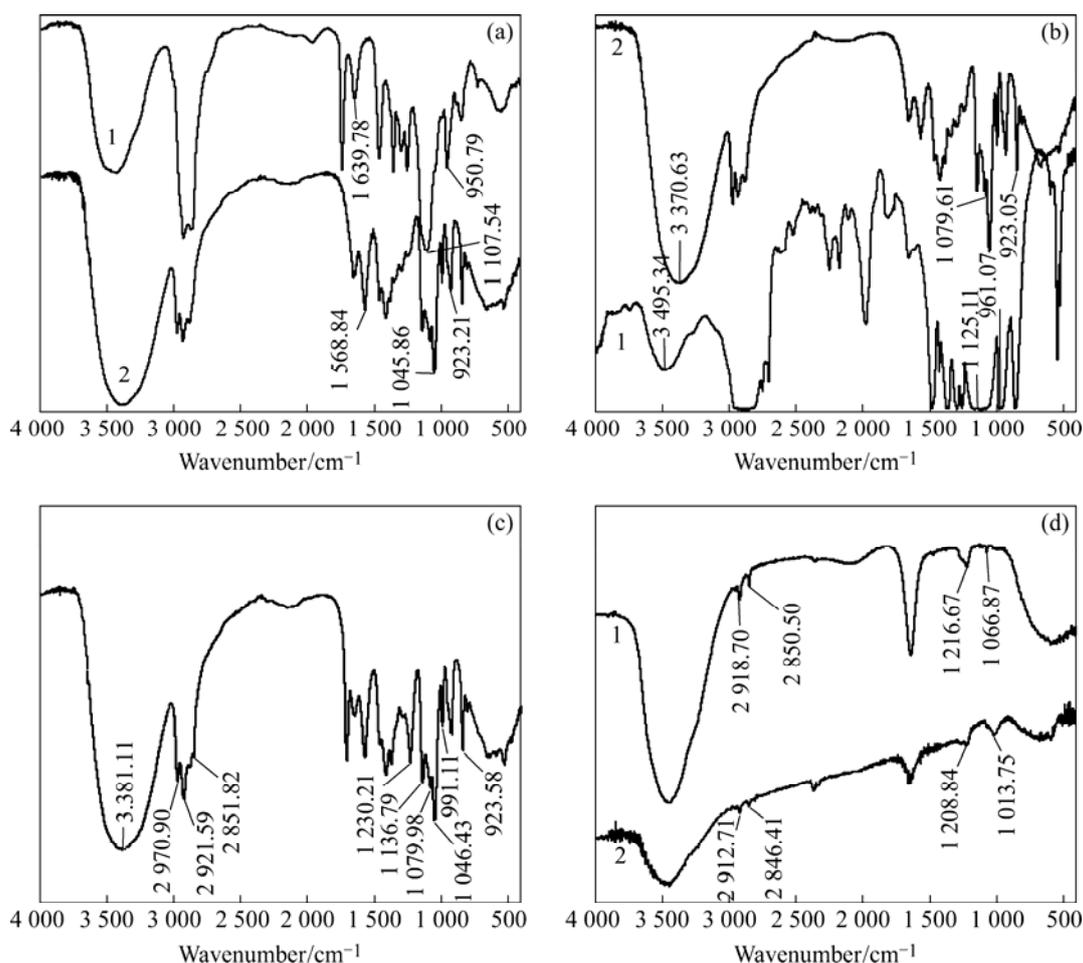


图 3 傅立叶红外谱

Fig.3 Fourier transform infrared spectra: (a) Curve 1—pure Tween-80, Curve 2—sample R1 with Tween-80 as modifier; (b) Curve 1—pure PEG-6000, Curve 2—sample R2 with PEG-6000 as modifier; (c) Curve 1—sample R3 with SDS+PEG-6000 as modifier; (d) Curve 1—pure SDS, Curve 2—sample R4 with SDS as modifier

至 923.61 cm^{-1} , 酯键吸收峰 1107.54 cm^{-1} ($\nu_{\text{as}} \text{C—O—C}$) 漂移至 1045.86 cm^{-1} , 发生了红移现象; 单油酸酯中双键的特征峰 1639.78 cm^{-1} ($\nu_{\text{s}} \text{C}=\text{C}$) 漂移至 1653.04 cm^{-1} , 发生了明显的蓝移现象。由此可推测修饰剂 Tween-80 酯中的双键结构正是形成海绵体镍的关键。

比较图 3(b) 中的谱线发现, 在纳米镍母液中, PEG-6000 的端羟基的特征峰 3495.34 cm^{-1} ($\nu_{\text{s}} \text{C—O—H}$) 漂移至 3370.63 cm^{-1} , 醚键吸收峰 125.11 cm^{-1} ($\nu_{\text{as}} \text{C—O—C}$) 漂移至 1079.61 cm^{-1} , 961.07 cm^{-1} ($\delta \text{C—H}$) 漂移至 923.05 cm^{-1} 。PEG-6000 的 FTIR 谱图中端羟基和醚键等对应的特征峰发生了红移现象, 这是由于 PEG-6000 修饰剂加入到醇体系中时, 醚键中 O 原子与纳米镍吸附结合, 给电子的纳米 Ni 粒子会影响该醚键, 它们之间存在较强的化学作用, 促进纤维状纳米镍的生成。

将图 3(c) 中的 FTIR 谱与图 3(b) 和图 3(d) 中的纯 PEG-6000 和 SDS 的 FTIR 谱进行比较, 可观察到图 3(c) 中 PEG-6000 和 SDS 对应特征峰的峰值和峰形都发生了一定程度的变化, 但与单一使用时的变化并不相同, 说明这两种修饰剂的协同作用诱导了雪花状纳米镍的形成。

对比图 3(d) 中的 FTIR 谱线可知, SDS 的硫酸盐型特征峰 1066.87 cm^{-1} ($\nu_{\text{s}} \text{S}=\text{O}$) 漂移至 1013.75 cm^{-1} , 1216.67 cm^{-1} ($\nu_{\text{s}} \text{SO}_3$) 漂移至 1208.84 cm^{-1} , 1634.66 cm^{-1} 漂移至 1626.52 cm^{-1} , 烷基也出现了一定的漂移, 2918.70 cm^{-1} ($\nu_{\text{as}} \text{C—H}$) 漂移至 2912.71 cm^{-1} , 2850.50 cm^{-1} ($\nu_{\text{s}} \text{C—H}$) 漂移至 2846.41 cm^{-1} 。这是由于 SDS 的硫酸根基团与给电子的纳米镍吸附结合, 使得硫酸根的 S=O、 SO_3 的振动频率减小, 发生了明显的红移现象。正是通过 SDS 与纳米镍微晶表面结合, 产生良好的静电效应和空间位阻效应, 促使纳米镍分散良好,

形成了规则的球形结构。

3 结论

1) 利用醋酸镍为母体, 1, 2-丙二醇为溶剂及还原剂, 分别以 Tween-80、PEG-6000、SDS + PEG-6000 为修饰剂, 各自得到海绵体、纤维状、雪花状的多晶纳米镍; 利用醋酸镍为母体, 水合肼为还原剂, 以 SDS 为修饰剂, 在水体系中得到球形多晶纳米镍。

2) 不同系列、不同型号的表面活性剂的修饰作用不同, 使得所制备的纳米镍呈现不同的形貌。

3) 修饰剂对纳米镍的作用机理在于其化学吸附在纳米镍上, 不同基团的 C—O—C、C—O、S=O 中的氧分别与纳米镍颗粒表面形成了各具特征的桥氧键, 控制了纳米镍颗粒的生长, 诱导纳米镍颗粒按照一定的生长模式生长, 使得所制备的纳米镍呈现出一定的形貌。

REFERENCES

- [1] Edelstein A S, Murday J S, Rath B B. Challenges in nanomaterials design [J]. *Progress in Materials Science*, 1997, 42: 5–21.
- [2] Braos G P, Mairalles T P, Rodriguez C E, Jimenez L A. Gas-phase hydrogenation of acetonitrile on zirconium-doped mesoporous silica-supported nickel catalysts[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2003, 193: 185–181.
- [3] Takimoto M, Nakamura Y, Kimura K, Mori M. Highly enantioselective catalytic carbon dioxide incorporation reaction: nickel-catalyzed asymmetric carboxylative cyclization of bis-1, 3-dienes[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2004, 126: 5956–5957.
- [4] Andrievski R A, Glezer A M. Size effects in properties of nanomaterials[J]. *Scripta Materials*, 2001, 44: 1621–1642.
- [5] Sun X C, Gutierrez A, Yacaman M J, Dong X, Jin S. Investigations on magnetic properties and structure for carbon encapsulated nanoparticles of Fe, Co, Ni[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2000, 286: 157–160.
- [6] Dragieva I D, Stoynov Z B, Klabunde K J. Synthesis of nanoparticles by borohydride reduction and their applications[J]. *Scripta Materials*, 2001, 44: 2187–2191.
- [7] Wang H C, Sun S G, Yan J W, Yang H Z, Zhou Z Y. In situ STM studies of electrochemical growth of nanostructured Ni films and their anomalous IR properties[J]. *Journal of Physics and Chemistry B*, 2005, 109: 4309–4316.
- [8] Puentes V F, Zanchet D, Erdonmez C K, Alivisatos A P. Synthesis of hcp-Co nanodisks[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2002, 124(43): 12874–12880.
- [9] Wang A L, Yin H B, Ren M, Cheng X N, Zhou Q F, Zhang X F. Effects of different functional group-containing organics on morphology-controlled synthesis of silver nanoparticles at room temperature[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2006, 19: 362–370.
- [10] Zhang X F, Yin H B, Cheng X N, Hu H, Yu Q, Wang A L. Effects of various polyoxyethylene sorbitan monoools (Tweens) and sodium dodecyl sulfate on reflux synthesis of copper nanoparticles[J]. *Materials Research Bulletin*, 2006, 41: 2041–2048.
- [11] Yen M Y, Chiu C W, Chen F R, Kai J J, Lee C Y, Chiu H T. Convergent electron beam induced growth of copper nanostructures: Evidence of the importance of a soft template[J]. *Langmuir*, 2004, 20(2): 279–281.
- [12] Cheng X N, Zhang X F, Yin H B, Wang A L, Xu Y Q. Modifier effects on chemical reduction synthesis of nanostructured copper[J]. *Applied Surface Science*, 2006, 253: 2727–2732.
- [13] Bradley J S, Tesche B, Busser W, Maase M, Reetz M T. Surface spectroscopic study of the stabilization mechanism for shape-selectively synthesized nanostructured transition metal colloids[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2000, 122: 4631–4636.
- [14] 张晟卯, 张春丽, 吴志申, 张治军, 党鸿辛, 刘维民, 薛群基. 室温离子液体介质中尺寸、结构可控 Ni 纳米微粒的制备及结构表征[J]. *化学学报*, 2004, 62(15): 1443–1446.
ZHANG S M, ZHANG C L, WU Z S, ZHANG Z J, DANG H X, LIU W M, XUE Q J. Preparation and characterization of ni nanoparticles with tunable size and controllable structure in room temperature ionic liquid[J]. *Actachimicasinica*, 2004, 62: 1443–1446.
- [15] Hou Y, Kondoh H, Ohta T, Gao S. Size-controlled synthesis of nickel nanoparticles[J]. *Applied Surface Science*, 2005, 241: 218–222.
- [16] 牛明勤, 吴介达. 超细镍粉的制备进展[J]. *精细化工*, 2003, 20(12): 715–718.
NIU Ming-qin, WU Jie-da. Research progress in preparation of ultrafine nickel powder[J]. *Fine Chemicals*, 2003, 20: 715–718.

(编辑 何学锋)