

乙二醇中纳米 Ni 粉的合成

Synthesis of Nickel Nanopowders in Ethylene Glycol

艾德生/AI De- sheng, 高 喆/GAO Zhe, 赵 昆/ZHAO Kun, 邓长生/DENG Chang- sheng

清华大学核能与新能源技术研究院, 北京 100084

Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 100084, China

[摘要] 以乙二醇为溶剂, 用还原法制备了纳米 Ni 粉。实验产物经 XRD 分析实验证实为粒度约为 20 nm 的面心立方结构的纳米 Ni 粉。制备过程中反应阶段可以根据颜色变化来推断, 纳米颗粒的尺寸与反应物的浓度、催化剂的浓度有直接的关系。在制备的过程中, 乙二醇对纳米 Ni 粉的分散效果很显著。

[关键词] 纳米 Ni 粉; 乙二醇

[中图分类号] TQ050.421

[文献标识码] A

[文章编号] 1000- 7857(2006)09- 0043- 03

Abstract: Nickel nanopowders were synthesized using ethylene glycol as the solvent. Based on X-ray diffraction data, the resulting powders were identified as pure crystalline nickel with an average crystal size of ~20 nm. The reaction stages can be judged from the changes of solution color. The mean diameter of the Ni powders is close related to the concentration of reactants and the nucleating agent. Ethylene glycol was found to be effective in keeping the nanopowders from agglomeration.

Key Words: nickel nanopowders; ethylene glycol

CLC Number: TQ050.421

Document Code: A

Article ID: 1000- 7857(2006)09- 0043- 03

1 引言

磁性材料无论在理论研究还是实际应用中都受到了广泛关注, 尤其在近年纳米技术发展起来以后, 纳米磁性材料的制备及其应用, 如碱性电池材料、磁性记忆介质和化学催化剂等方面已经获得了极大的进步, 其中纳米磁性颗粒的制备是其基础的一环^[1-4]。制备纳米 Ni 粉目前一般采用的物理方法有球磨、脉冲电解法(PED)、等离子法、气相沉积法(GDM)、 γ -射线法; 而采用化学路线制备纳米 Ni 粉的方法有化学沉积法、化学还原法、微波水热法、机械化学法和多羟基化合物过程法等^[5-11]。基于成本和过程的可控性来考虑, 化学还原法是湿化学法里最适合于制备纳米 Ni 粉的途径^[12-15]。在湿化学法制备纳米 Ni 粉的过程中, 控制 Ni 粉的分散性和颗粒尺寸是其关键。本研究为了找到一种简单的湿化学过程来制备分散良好的纳米 Ni 粉, 采用乙二醇作为溶剂, 在没有添加任何分散剂的条件下制备了纳米 Ni 粉, 并对制备过程中的化学反应机理、分散机理和尺度控制等问题进行了研究。

2 材料和方法

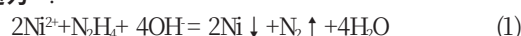
2.1 材料

Ni²⁺初始原料为商用的 NiCl₂·6H₂O (韩国 Duksan 纯化公司), 单胍 N₂H₄·H₂O (韩国 Duksan 纯化公司)、氨水 NH₄OH (韩国 Duksan 纯化公司)、乙二醇 HOCH₂CH₂OH (韩国 Samchun 纯化公司), 浓度为 0.1 mol/L 的 AgNO₃ 溶液 (日本 Shinyo 纯化公司), 分别作为还原剂、pH 调节剂、溶剂和催化剂。

2.2 方法

先将 NiCl₂·6H₂O 按一定配比溶解于乙二醇中并加热, 在混

合液均匀后分别滴加入单胍液和氨水。当混合液温度达到 85℃ 后迅速滴入 AgNO₃ 液, 均匀搅拌 20 min 后停止加热, 继续陈化 30 min。混合物用 Centrifuger MF 80 型离心机 (韩国 Hanil 科学公司) 过滤后再用乙醇清洗。最后的沉淀物在 50℃ 下加热 5 h 得到的黑色固体粉末即为纳米 Ni 粉。在溶液中进行的主要化学反应可以表达为^[15]:

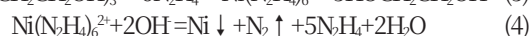
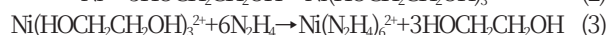


纳米颗粒的分析实验采用了透射电镜 (TEM), 而沉淀物的形貌分析则采用扫描电镜 (SEM), 物相分析和颗粒尺寸的确定采用 X 射线衍射 (XRD)。

3 结果与讨论

3.1 纳米 Ni 粉的形成

纳米 Ni 粉的形成过程可以从反应混合液的颜色变化来分析。一开始, 当 NiCl₂·6H₂O 溶解于水时, 形成绿色的水溶液, 此刻显色的是 Ni²⁺ 离子; NiCl₂·6H₂O 水溶液与乙二醇混合后, 颜色因 Ni(HOCH₂CH₂OH)₃²⁺ 离子的显色而变成深蓝色 (方程 2); 加入还原剂后, Ni(HOCH₂CH₂OH)₃²⁺ 很容易被取代成 Ni(N₂H₄)₆²⁺ (蓝黑色) (方程 3); 随着反应的进行, 尤其是一滴入催化剂后, 黑色的 Ni 即形成, 此时可以看到气泡 (N₂) 的形成 (方程 4)。整个反应过程按颜色变化可以推断如下:



反应中氨水的加入是很重要的, 它起到了 pH 值的调节作

收稿日期: 2006- 03- 12

基金项目: 国家自然科学基金青年基金资助项目 (50202011)

作者简介: 艾德生, 男, 清华大学核能与新能源技术研究院, 副教授, 研究方向为纳米颗粒制备与表征;

E- mail: ai_desh@mail.tsinghua.edu.cn

用,也起到了一定的催化作用。在加入氨水后,颜色变化加快,黑色Ni的形成变得更显著。另外,滴入适量的催化剂 AgNO_3 后,在 85°C 温度下反应在15 min内就结束,假如不添加催化剂,反应结束的时间将超过14 h。

3.2 纳米粉末的表征

图1显示了所制备的Ni粉末的XRD图谱。Ni的3个特征峰 $2\theta=44.5^\circ$ 、 51.8° 和 76.4° 非常清楚,它们分别对应着(111)、(200)和(222)3个晶面。图谱清晰地说明了所制备的粉末为单一的面心立方结构(fcc)的Ni。从衍射图上根据Scherrer方程计算得到的颗粒晶体尺寸为 18.5 nm 。

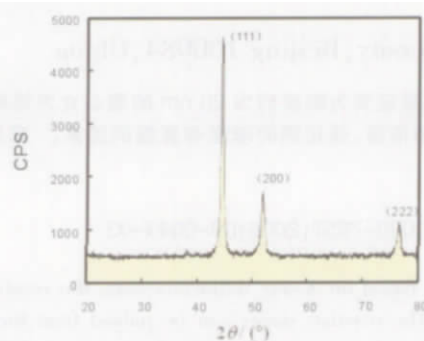


图1 纳米Ni粉的XRD图谱

注: $[\text{Ni}^{2+}]=0.05\text{ mol/L}$; $[\text{N}_2\text{H}_4\text{OH}]=0.5\text{ mol/L}$

Fig. 1 XRD pattern of nickel nanopowders

$[\text{Ni}^{2+}]=0.05\text{ mol/L}$; $[\text{N}_2\text{H}_4\text{OH}]=0.5\text{ mol/L}$

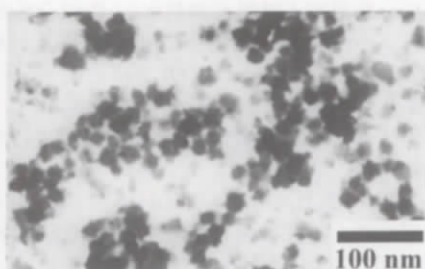


图2 纳米Ni粉的TEM照片形貌

注: $[\text{Ni}^{2+}]=0.05\text{ mol/L}$; $[\text{N}_2\text{H}_4\text{OH}]=0.5\text{ mol/L}$

Fig. 2 TEM morphology of nickel nanopowders

$[\text{Ni}^{2+}]=0.05\text{ mol/L}$; $[\text{N}_2\text{H}_4\text{OH}]=0.5\text{ mol/L}$

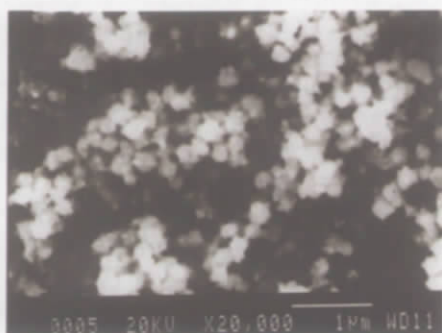


图3 纳米Ni粉的SEM照片形貌

注: $[\text{Ni}^{2+}]=0.05\text{ mol/L}$; $[\text{N}_2\text{H}_4\text{OH}]=0.5\text{ mol/L}$

Fig. 3 SEM morphology of nickel nanopowders

$[\text{Ni}^{2+}]=0.05\text{ mol/L}$; $[\text{N}_2\text{H}_4\text{OH}]=0.5\text{ mol/L}$

图2和图3分别是纳米Ni粉的TEM和SEM照片。图2中TEM照片上Ni颗粒呈现出圆形或小扁豆形,直径大约为 20 nm ,与衍射图谱计算得到的大小基本一致;图3中扫描电镜照片上可以看到粉体呈松散的团聚,团聚体的直径大约是 $100\sim 200\text{ nm}$ 。众所周知,磁性颗粒诸如Ni、Co等是很难被分散的^[4],尤其在纳米尺度上更是如此。对比商业上一般所用的Ni粉体团聚大小在微米级别的标准而言,本实验所得到的Ni粉分散性能是很好的。在湿化学法中为了得到分散良好的纳米粉体,一般都要添加分散剂。本研究溶剂采用了乙二醇,没有添加任何其他分散剂。

3.3 反应物浓度与催化剂浓度参数对颗粒尺寸的影响

本研究中 $[\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}]/[\text{Ni}^{2+}]$ 的比值以及催化剂的浓度 $[\text{Ag}^+]$ 对形成的纳米粉颗粒尺寸的影响是显著的,结果分别在图4和图5中有清晰的显示。

图4显示出,随着 $[\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}]/[\text{Ni}^{2+}]$ 浓度比值的增加,颗粒尺寸下降,直到比值达到10以后,尺寸不再有明显变化。从图3所显示的浓度变化与颗粒尺寸的趋势看来, $[\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}]/[\text{Ni}^{2+}]$ 在5~10这个范围内可以获得粒度小的纳米粉体。

$[\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}]/[\text{Ni}^{2+}]$ 对颗粒尺寸的影响可以从浓度与化学反应中的还原速率来分析。湿化学法过程中,沉淀物的生长速率一般快于成核速率。成核过程对于颗粒尺寸的影响是很重要的。还原反应一开始,核子在乙二醇中形成,此时还原剂单胺浓度很低的时候,即 $[\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}]/[\text{Ni}^{2+}]<10$ 时, Ni^{2+} 的还原速率非常低,该阶段形成的核子很少,颗粒的长大占据主导地位,形成的颗粒相对大;随着单胺浓度的加大,还原速率加快,更多的核子产生,在 $[\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}]/[\text{Ni}^{2+}]<10$ 的阶段,核子的形成占据主导地位。当 $[\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}]/[\text{Ni}^{2+}]$ 足够大,超过或等于10的时候,还原速率达到最大值,核子数量不再增加,成核速率与颗粒长大速率相对平衡。

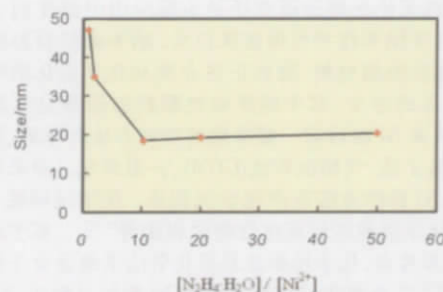


图4 $[\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}]$ 与 $[\text{Ni}^{2+}]$ 浓度比对纳米Ni粉尺寸的影响

Fig. 4 Effect of $[\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}]$ and $[\text{Ni}^{2+}]$ ratio on the size of nickel powders

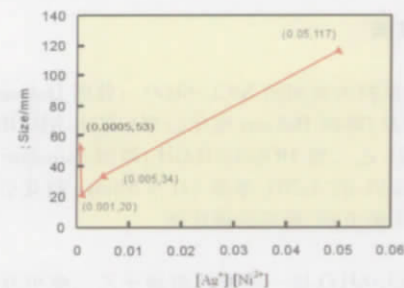


图5 催化剂 Ag^+ 浓度对纳米Ni粉尺寸的影响

注: $[\text{Ni}^{2+}]=0.05\text{ mol/L}$; $[\text{N}_2\text{H}_4\text{OH}]=0.5\text{ mol/L}$

Fig. 5 Effect of Ag^+ concentrations on the size of nickel powders

$[\text{Ni}^{2+}]=0.05\text{ mol/L}$; $[\text{N}_2\text{H}_4\text{OH}]=0.5\text{ mol/L}$

参考文献(References)

- [1] MISRA R D K, GUBBALA S, KALE A, et al. A comparison of the magnetic characteristics of nanocrystalline nickel, zinc, and manganese ferrites synthesized by reverse micelle technique[J]. Materials Science and Engineering: B, 2004, 111 (2- 3): 164- 174.
- [2] BOUDJAHM AG, MONTEVERDI S, MERCY M, et al. Study of nickel catalysts supported on silica of low surface area and prepared by reduction of nickel acetate in aqueous hydrazine[J]. Journal of Catalysis, 2004, 221 (2): 325- 334.
- [3] TSENG WENJEA J, HSU CHUNG- KING, CHI CHIH- CHEN, et al. Thermal and microstructural characterizations of nickel nanoparticles at elevated temperatures[J]. Materials Letters, 2002, 52 (4- 5): 313- 318.
- [4] GAO JINZHANG, GUAN FEI, ZHAO YANCHUN, et al. Preparation of ultrafine nickel powder and its catalytic dehydrogenation activity[J]. Materials Chemistry and Physics, 71(2001): 215- 219.
- [5] WANG WEI- NING, ITOH YOSHIFUMI, LENGGORO I. et al. Nickel and nickel oxide nanoparticles prepared from nickel nitrate hexahydrate by a low pressure spray pyrolysis[J]. Materials Science and Engineering: B, 2004, 111(1): 69- 76.
- [6] TAO DONGLIANG, WEI FEI. New procedure towards size - homogeneous and well- dispersed nickel oxide nanoparticles of 30 nm[J]. Materials Letters, 2004, 58 (25): 3226- 3228.
- [7] MI YUANZHU, YUAN DINGSHENG, LIU YINGLIANG et al. Synthesis of hexagonal close- packed nanocrystalline nickel by a thermal reduction process[J]. Materials Chemistry and Physics, 2005, 89 (2- 3): 359- 361.
- [8] LI GUO- JUN, HUANG XIAO- XIAN, RUAN MEILING, et al. Synthesis of nickel nanoparticles dispersed in γ - alumina by heterogeneous precipitation[J]. Ceramics International, 2002, 28 (2): 165- 169.
- [9] JUNG JIN- SEUNG, CHOI KYONG- HOON, CHAE WEON- SIK, et al. Synthesis and characterization of Ni magnetic nanoparticles in AlCM41 host[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2003, 64 (3): 385- 390.
- [10] NI XIAO- MIN, SU XIAO- BO, YANG ZHI- PING, et al. The preparation of nickel nanorods in water- in- oil microemulsion[J]. Journal of Crystal Growth, 2003, 252 (4): 612- 617.
- [11] SYUKRI BAN, TAKAYUKI OHYA YUTAKA, TAKAHASHI YASUTAKA. A simple synthesis of metallic Ni and Ni- Co alloy fine powders from a mixed- metal acetate precursor [J]. Materials Chemistry and Physics, 2003, 78 (3): 645- 649.
- [12] LI Y D, LI C W, WANG H R, et al. Preparation of nickel ultrafine powder and crystalline film by chemical control reduction [J]. Materials Chemistry and Physics, 1999, 59: 88- 90.
- [13] HOU Y, KONDOH H, OHIA T, et al. Size- controlled synthesis of nickel nanoparticles [J]. Applied Surface Science, 2005, 241 (1- 2): 218- 222.
- [14] TADAO SUGIMOTO. Preparation of monodispersed colloidal powders. Adv[J]. Colloid and Interface Sci, 1987, 28: 65- 70.
- [15] ZHENG HUA- GUI, LIANG JIA- HE, ZENG JING- HUI, et al. Preparation of nickel nanopowders in ethanol - water system (EWS)[J]. Materials Research Bulletin, 2001, 36 (5- 6): 947- 952.

(责任编辑 王 芷)

催化剂 Ag^+ 的浓度与 Ni 颗粒的尺寸大小也有关系, 具体的关系可以见图 5。在反应中, 假如不添加催化剂, 黑色 Ni 颗粒的形成将非常缓慢, 在清洗和过滤的时候可以看到所形成的粉体团聚程度也很严重。当在混合液中添加催化剂 AgNO_3 后, 大量的 Ni 核子快速形成。为了保证得到粒度较小的颗粒, $[\text{Ag}^+]$ 与 $[\text{Ni}^{2+}]$ 的比值应该在 0.001 左右。过多的催化剂将会导致颗粒的团聚, 对纳米 Ni 粉的纯度也有影响。有人采用过用 $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 或者 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 作为制备纳米 Ni 粉末的催化剂, 他们也得到了类似的结论, 但是基于成本考虑, 我们还是选择了 AgNO_3 作为催化剂。

3.4 纳米粉体的团聚

在湿化学法中, 分散剂的引入是减小纳米颗粒之间的静电引力, 从而控制粉体团聚的最普遍的有效途径。本研究中没有添加任何的分散剂, 在乙二醇中就制备了分散良好的纳米 Ni 粉 (图 2)。还原反应中乙二醇可能在粒子表面形成了有机保护层, 从而起到了一定的分散作用, 其作用机理可能是与 OH 基团和 Ni 原子相互作用, 达到分散的目的。

图 6 显示了反应的沉淀物在用乙醇清洗后, 烘干前样品的扫描电镜照片。此刻样品中的乙二醇尚未完全消除, 样品因而呈现黏糊状, 但在烘干时乙二醇蒸发后样品的图片来看 (图 2), 纳米粉体的分散性能良好。整个过程中可以看到乙二醇对分散纳米颗粒的显著作用。我们做了另外一个实验, 反应中溶剂采用水的时候, 清洗后样品不出现黏糊状, 但是烘干后的终产物 Ni 粉的团聚却很严重。

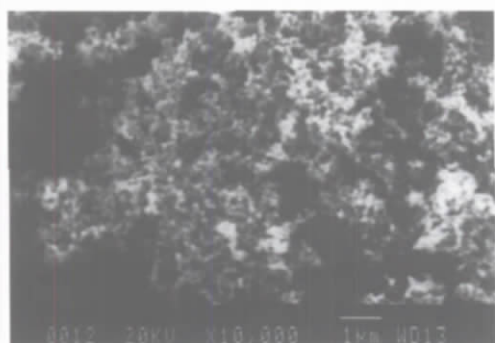


图 6 烘干前纳米 Ni 粉的 SEM 形貌

注: $[\text{Ni}^{2+}] = 0.05 \text{ mol/L}$, $[\text{N}_2\text{H}_4\text{OH}] = 0.5 \text{ mol/L}$.

Fig. 6 SEM morphology of nickel nanopowders after before drying

$[\text{Ni}^{2+}] = 0.05 \text{ mol/L}$, $[\text{N}_2\text{H}_4\text{OH}] = 0.5 \text{ mol/L}$

4 结论

本研究中以乙二醇为溶剂制备了纳米 Ni 粉, 经分析得到以下结论。

- 1) 所制备的纳米 Ni 粉晶粒直径约为 20 nm, 团聚体直径为 100~200 nm。
- 2) 乙二醇在还原反应中起到了分散纳米颗粒的作用。
- 3) 纳米 Ni 粉的颗粒尺寸与反应物的浓度配比有直接的关系。
- 4) 催化剂在纳米 Ni 粉的形成过程中起到了重要的促进作用, 而催化剂的浓度与所制备的纳米 Ni 粉的颗粒大小、团聚程度也有一定的量化关系。