

液相法制备纳米镍粉研究进展

熊 杰, 廖其龙, 宁海霞

(西南科技大学 材料科学与工程学院, 四川 绵阳 621000)

摘 要: 详细介绍了液相法制备纳米镍粉的研究进展, 并对液相法制备纳米镍粉的一些影响因素进行了探讨, 例如反应物和还原剂的浓度、温度、表面活性剂等。对比分析了一些制备方法的特点, 同时简单地介绍了纳米镍粉的应用前景和发展趋势。

关键词: 液相法; 纳米镍粉; 制备

中图分类号: TB383 文献标识码: A

文章编号: 1008-5548(2008)01-0042-04

A View of Research on Preparation of Nickel Nano-particles by Solution Method

XIONG Jie, LIAO Qi-long, NING Hai-xia

(School of Material Science and Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China)

Abstract: The research status of preparation of nickel nano-particles by solution method were analyzed in details, and some factors of solution method were discussed, such as concentration of reactant and reducer, temperature, surface active reagent and so on. The characteristics of some preparation methods were analyzed. The application foreground and progress tendency of nickel nano-particles was also explained briefly.

Key words: solution method; nickel nano-particles; preparation

纳米镍粉具有独特光学、催化、吸附和化学反应性等性质, 在高密度记录材料^[1]、催化剂^[2]、磁流体^[3]等领域内都具有广泛的应用前景。目前制备纳米镍粉的方法较多, 主要有金属丝电爆破法^[4]、燃烧还原法^[5]、溶胶-凝胶法、有机化合物热分解法^[6]、羰基镍热分解法。但这些方法有的设备投资太高, 有的污染环境。而液相法具有成本低、耗能少、操作简单、产品收率高, 质量好的特点, 目前被广泛的应用于制备纳米镍粉中。

收稿日期: 2007-06-07。

基金项目: 国家自然科学基金-中国工程物理研究院联合基金资助项目, 编号: 10476024。

第一作者简介: 熊杰(1981-), 男, 湖北黄冈人, 硕士研究生, 从事激光聚变靶材料及磁性复合材料研究。联系作者: 廖其龙, E-mail: liaoqilong@swust.edu.cn

1 溶液还原法

1.1 还原剂的选择

溶液还原法就是把反应物配置成一定浓度的溶液, 在一定的反应条件下进行反应得到产物。反应的机理是氧化还原反应, 还原剂在表面活性剂存在的条件下将镍盐还原成金属纳米镍粉。使用的还原剂一般是水合肼和 NaBH_4 或者 KBH_4 , 还有人使用某些有机还原剂也能得到纳米镍粉。水合肼是一种常用的还原剂, 在碱性条件下具有较强的还原性, 使用水合肼作为还原剂有不带入杂质、反应产物容易清洗的优点。具体的反应机理还有争论, 有人认为是 Ni^{2+} 首先与 OH^- 反应生成 $\text{Ni}(\text{OH})_2$, 然后发生 $\text{N}_2\text{H}_4 + 2\text{Ni}(\text{OH})_2 \rightarrow 2\text{Ni} + 4\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2 \uparrow$ 的反应^[7-10]。廖戎^[11]等人考虑了镍离子初始浓度、 NaOH 用量、反应温度、表面活性剂用量、 N_2H_4 和 Ni^{2+} 的物质的量比, 得出结论最佳工艺组合条件为: $n[\text{N}_2\text{H}_4]/n[\text{Ni}^{2+}] \geq 2.2$, $c[\text{Ni}^{2+}] = 2.0 \text{ mol/L}$, $n[\text{NaOH}]/n[\text{Ni}^{2+}] = 1$, 反应温度在 80°C 。也有人认为是 N_2H_4 先和 Ni^{2+} 生成配合物, 然后在碱性条件下还原得到镍粉。Jung Woo Park^[12]等人首先使用过量的 N_2H_4 与 Ni^{2+} 反应, 生成 $\text{Ni}(\text{N}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}_2$, $[\text{Ni}(\text{N}_2\text{H}_4)_3]\text{Cl}_2$, 和 $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ 。

前驱体在 60°C 温度时加入适量的 NaOH , 搅拌 1 h, 得到 $150 \sim 380 \text{ nm}$ 黑色纳米镍粉。Jung Woo Park 采用的 Ni^{2+} 与 N_2H_4 的物质的量比是 1:4.5, 这与前面的观点不同。Kening Yu^[13]等人利用氢氧化镍作为前驱体, 加入乙烯基乙二醇, 使用水合肼作为还原剂, 控制温度在 $80 \sim 95^\circ\text{C}$, 得到 $1 \sim 8 \mu\text{m}$ 长, 直径 $100 \sim 500 \text{ nm}$ 的多分散棒状镍粉。

NaBH_4 和 KBH_4 也是常用的还原剂, 还原性要比水合肼强, 但是反应速度快, 难以控制, 而且得到的产物为 Ni-B 复合物, 而不是镍单质, 要得到单质金属镍, 必须选用其他的还原剂。同样次亚磷酸钠也可作为还原剂, 但还原出来的是 Ni-P 合金, 无法得到单质镍。

还有人用有机还原剂来还原镍盐得到纳米镍

粉。张锡凤^[14]等人利用 1, 2- 丙二醇还原醋酸镍, 使用了几种不同的表面修饰剂, 在 180 °C 下得到各种不同形状的纳米镍。JIN Sheng ming 使用多羟基化合物和乙烯基乙二醇为溶剂和还原剂, 聚乙烯吡咯烷酮为表面活性剂制备了球形纳米镍粉。使用有机还原剂可以避免反应过于剧烈、有毒或价格昂贵的缺点, 但是也存在反应慢, 产物不易清洗的缺点。

1.2 反应物浓度的确定

一般认为, 增大镍离子浓度有助于减小镍粉的粒径, 但是也有人提出了不同的观点。廖立^[15]通过实验发现在其它还原条件不变的情况下, 当 Ni^{2+} 的初始浓度为某一个值时镍粉平均粒径达到最小值, 随着 Ni^{2+} 的初始浓度增加或减小, 镍粉的平均粒径都呈增大的趋势。这是由于 Ni^{2+} 的初始浓度过小, 反应诱导阶段和成核阶段生成的镍晶核少, 不利于自催化反应进行, 反应速率慢, 生成的镍粉易发生二次团聚而使镍粉粒径增大。 Ni^{2+} 的初始浓度过大, 反应的诱导阶段和成核阶段生成的镍晶核浓度大, 容易发生二次团聚, 因此镍离子初始浓度不宜过大。

1.3 反应温度的确定

随着温度的增加反应速度会随之加快, 成核时间变短, 有利与形成粒度较小的镍粒子。温度太低反应会太缓慢甚至根本不反应, 应当适当升高反应温度。但是温度太高反应会变得剧烈而难以控制, 因此一般使用水作为溶剂时温度控制在 70 ~ 80 °C 为宜。

1.4 表面活性剂的选择

常用的表面活性剂有十二烷基硫酸钠、十六烷基磺酸钠、十六烷基三甲基溴化铵、吐温系列 (Tween- 20、Tween- 40、Tween- 80)、聚乙烯吡咯烷酮、二烷氧基二硫代磷酸吡啶盐、聚乙二醇系列 (PEG- 200, PEG- 600, PEG- 2000, PEG- 6000)、明胶、聚乙烯醇、聚酰亚胺、油酸等, 还有石墨和二氧化硅这样的包覆剂。加入适当的表面活性剂能抑制纳米粒子的生长, 阻止颗粒之间团聚, 但是表面活性剂加入过量也能使粒子重新团聚并使产物清洗困难。表面活性剂对生成的纳米镍粒子的表面形貌也能产生较大影响。在文献^[14]中, 作者发现随修饰剂种类的不同, 所制备的纳米镍样品出现了十二面体、八面体、三角形薄片、棒形和雪花状不规则形貌。作者还讨论了两种修饰剂复配的情况, 发现 PEG- 600, PEG- 6000 与十二烷基硫酸钠复配后易形成颗粒较大的雪花状晶体。

1.5 溶剂的选择

一般使用水作为溶剂, 也有人使用乙二醇和 1, 2- 丙二醇作为溶剂。用 1, 2- 丙二醇在体系中兼作溶剂和还原剂时, 其还原性能温和, 利于控制粒径及形貌, 并可回收使用以降低成本, 具有广阔的应用前景^[16]。李忠平等^[17]人对比了上述三种溶剂, 得出结论: 在乙二醇溶液中制得的镍粉呈分散状态, 且颗粒尺寸分布均匀, 直径为 30 ~ 100 nm, 较在其它两种溶液中制备的镍粉电极具有更高的氧化还原电流密度, 即具有更高的电化学活性。

2 微乳液法

Leung 等^[18]给“微乳液”定义为: 两种相对不互溶的液体的热力学稳定、各向同性、透明或半透明的分散体系, 体系中包含有由表面活性剂所形成的界面膜所稳定的其中一种或两种液体的液滴。微乳液将连续介质分散成为微小空间, 这种微小空间粒度细小, 粒径大小在 10 ~ 100 nm 范围内, 稳定性高, 一般可以稳定存在几个月, 它包括油包水型(W/O)、水包油型(O/W)以及双连续相 3 种。微乳液法已经广泛的应用于纳米镍粉在内的无机纳米粒子的制备。

2.1 含水量的影响

使用微乳液方法制备纳米粒子的影响因素很多, 以油包水的微乳体系合成纳米粒子时, 由于反应是在分散相——水相中进行的, 因而体系中水相所占的比例即含水量是考虑的首要因素。Pileni 等从理论上研究了水 / AOT (琥珀酸二异辛酯磺酸钠) / 异辛烷体系中水的含量与所形成的水滴大小的关系, 在假设所形成水滴单分散且为球形的情况下, 得出在一定范围内的水滴半径与水含量的关系式, 得出结论: 水滴半径随水含量的增加而增大。

2.2 表面活性剂的选择

使用微乳液法制备纳米镍可以使用的表面活性剂很多, 与上文的液相还原法差不多。常用的十二烷基硫酸钠、十六烷基磺酸钠、十六烷基三甲基溴化铵需要加入一定的助表面活性剂才能形成稳定的微乳液。壬基苯聚氧乙烯醚类表面活性剂、十二烷基二甲基溴化铵、聚氧乙烯醚类和 AOT 类的表面活性剂可以不加助表面活性剂而直接形成稳定的微乳液体系。

2.3 助表面活性剂含量的影响

助表面活性剂多是中长链的醇, 不同结构的助

表面活性剂及其含量对微乳的界面膜有着不同的影响。高保娇等^[19]研究了水/二甲苯/十二烷基硫酸钠/正戊醇反相微乳液体系,所研究的助表面活性剂正戊醇在含量范围内,随其含量增加,镍粒子的粒径逐渐减小。但正戊醇含量也不能过多,否则界面膜中正戊醇分子太多反而使界面膜可能变得疏松,不利于微乳液体系的稳定。有时也可以不需要加助表面活性剂。AOT 是一种阴离子表面活性剂,其特有的双链结构使其在应用中无须加入助表面活性剂就可以形成稳定的微乳体系。是目前应用与研究较多的表面活性剂之一。Q Connor^[20]等以水/AOT/异辛烷体系合成了纳米 γ - Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 MnFe_2O_4 及 $\text{CoMnFe}_2\text{O}_4$ 等,所合成粒子的尺寸范围为 10~20 nm。此法也可以用来制备纳米镍粉。

2.4 还原剂的选择

微乳液体系中水相直径为 10~100 nm,还原剂就在这些微小的反应容器中将镍盐还原成纳米粒子,常用的还原剂有 N_2H_4 和 NaBH_4 或 KBH_4 。两种还原剂有各自的优缺点。 N_2H_4 得到的产物纯净,但是还原性相比较弱,而且有毒。 NaBH_4 或 KBH_4 还原性强,但是得到的产物是 Ni-B 复合物而不是单质 Ni。马玉亮^[21]等对比了 NaBH_4 和 $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 两种还原体系,在反相微乳液中制备了纳米镍粒子,认为在相同条件下, NaBH_4 还原体系得到的产物的粒径要小于 $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 体系,且粒子均匀密实。XRD 分析表明在 NaBH_4 体系所得产物的结晶性好于 $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 体系。

除以上因素外,反应物浓度、反应温度以及对微乳体系本身性质或沉淀的成核和生长过程等,都将影响所得粒子的大小。重要的是,反应所得粒子的大小也决定于反应初始时所形成的沉淀核的数目。

3 溶胶-凝胶法

溶胶法是将金属醇盐或者无机盐经水解直接形成溶胶或经解凝形成溶胶,然后使溶质聚合胶化,再将凝胶干燥,焙烧去除有机成分,最后得到无机材料的方法。通过溶胶-凝胶法能制备出各种优良的线型、膜状及粉状材料。其工艺特点是:无机化温度低、化学计量容易控制、产物颗粒小、粒度分布窄、组成精确,但是由于金属醇盐价格昂贵,成本高,对环境也有污染,因此对使用有限制。Chatterjee^[22]等采用溶胶-凝胶法制备出 5~11 nm 的纳米镍粒子。汪萍^[23]等

人以正硅酸乙酯为原料、草酸为催化剂,通过水解、缩聚反应制成了含镍的二氧化硅溶胶-凝胶,探讨了温度及草酸、水、乙醇的用量对正硅酸乙酯水解过程的影响,得出了制备含镍的 SiO_2 溶胶-凝胶的最佳工艺条件。

4 水(溶剂)热法

水(溶剂)热法是在特制的密闭反应容器内,采用水或特定的溶剂作为反应介质,通过对反应容器加热,制造高温、高压的反应环境,使得通常难溶或不溶的物质溶解并且重结晶而进行无机合成与材料处理的一种有效方法。米远祝^[24]等人以乙二醇作溶剂,在聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中,用 KBH_4 还原 NiCl_2 制备镍纳米颗粒。反应温度为 160 ,反应时间 10 h,得到尺寸均匀的球形颗粒,粒径在 30~50 nm,颗粒分布均匀,表面光洁。目前使用水热法制备纳米镍粉还未见报道。

此外,辐照法也被用于湿法制备纳米镍当中。HE Linfeng^[25]等人利用电子束辐照 $\text{NiSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液,以聚乙烯醇(PVA)作为表面活性剂,得到平均粒度 39.4 nm 的球形镍粉。陈祖耀^[26]采用剂量率约为 80 Gy/min 的 Co 源的 γ 射线源,得到粒径在 5~30 nm,平均粒径为 20 nm 的纳米镍粉,并得出结论: γ 射线辐照相应金属盐溶液可以从水溶液中制得金属镍纳米粉,在辐照初期,所得纳米粒子晶粒度随辐照剂量增加而增加,当达到一定饱和辐照剂量后,平均晶粒度保持定值。由此制得的金属镍超细粉的单畴和超顺磁性临界尺寸都有明显下降,矫顽力和比饱和磁化强度也较大。

5 应用前景展望及结语

常规骨架镍催化剂由于母合金中“ $\alpha\text{-Al-NiAl}_3$ ”共晶成分多,助剂组元的分布不均匀,孔容积和孔径较大、机械强度低、表面积小,限制了其活性和选择性的进一步提高^[27]。同骨架镍催化剂相比,纳米镍具有一些优良的特性。Tomiyama 等^[28]研究了镍粒径在 5 nm 以下的硅载体镍催化剂,反映选择性急剧提高。镍电极是多种碱性二次电池中使用的正极,近年来,性能优良的 Mn/Ni 电池迅速发展,将逐步替代严重环境污染问题的镍镉电池。孔景临等^[29]以纳米孔的多

孔氧化铝膜作为模板,制备出了镍纳米线电极。镍纳米线电极与镍块体电极比,具有很高的电化学活性和较宽的电位窗口,是一种理想的电池和电催化用电极。易国军^[30]利用化学沉积方法对碳纳米管进行镍包覆,实现对碳纳米管表面的控制,达到改变或改善碳纳米管的分散性,提高它的表面活性,使表面产生新的功能,并改善碳纳米管与其它物质的相容性。吴安如等^[31]在超细陶瓷涂层中添加纳米级镍微粒,提高了涂层在高温时的抗氧化性,提高了涂层和基体之间的结合力,在航空发动机中有着重要的应用前景。

纳米镍粉的制备方法很多,但理论与实践上都存在许多有待研究的问题,工业化尚需进一步努力。目前国内纳米镍粉生产一是产量低,二是规模小,造成国内市场对纳米镍粉的需求量快速增长而生产能力远不适应需求增长的局面。所以,纳米镍粉的生产急需进一步扩大,品种、结构有待进一步发展,以满足市场的需要。

参考文献(References):

- [1] SUN S, MURRAY C B, WELLER D, et al. Monodisperse FePt nanoparticle and ferromagnetic FePt nanocrystal superlattices[J]. Science, 2000, 287: 1989-1992.
- [2] FANG Li, CUMARASWAMY Vipulanandan, KISHORE K Mohanty. Microemulsion and solution approaches to nanoparticle iron production for degradation of trichloroethylene[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng Aspects, 2003, 223: 103-112.
- [3] CANDACE T Seip, CHARLES J O Connor. The fabrication and organization of self-assembled metallic nanoparticles formed in reverse micelles[J]. Nano-structured Materials, 1999, 12:183-186.
- [4] TEPPER F. Nano-sized powders produced by electro-explosion of wire and their potential applications[J]. Powder Metall, 2000, 13(4): 320-322.
- [5] 米远祝,刘应亮,张静娴,等. 燃烧-还原法制备镍纳米微粒[J]. 化学与生物工程, 2004(4): 23-24.
- [6] 张展卯,张春丽,吴志申,等. 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.
- [7] 石玉光,廖青. 超细金属镍粉的低温液相还原法的制备[J]. 江苏冶金, 2003, 31(3): 11-13.
- [8] 张楠,翟秀静,翟玉春. 超细镍粉的溶液还原法制备研究[J]. 功能材料, 1999, 30(3): 265-267.
- [9] 谢克难,游贤贵. 超细镍粉的制备[J]. 四川有色金属, 1998, 2(11): 11-15.
- [10] 陈慧玉,汤皎宁,辛剑,等. 联氨还原法制备镍纳米粒子[J]. 功能材料与器件学报, 2005, 11(4): 10-12.
- [11] 廖戎,张云,周大利. 液相还原法制备超细球形镍粉[J]. 无机化学学报, 2003, 19(10): 1047-1052.
- [12] PARK Jung-Woo, EUN H Chaea, SANG H Kima, et al. Rapid nickel oxalate thermal decomposition for producing fine porous nickel metal[J]. Materials Chemistry and Physics, 2006, 97: 371-378.
- [13] YU Ke-ning, KIM Dong J, CHUNG Hun S, et al. Dispersed rodlike nickel powder synthesized by modified polyol process[J]. Materials Letters, 2003, 57: 3992-3997.
- [14] 张锡凤,殷恒波,程晓农. 修饰剂对 1, 2- 丙二醇体系中制备纳米镍的影响[J]. 精细化工, 2006, 23(4): 327-331.
- [15] 廖立. 液相还原法制备纳米镍粉的研究[D]. 成都: 四川大学, 2004.
- [16] 张锡凤,殷恒波. 修饰剂对液相还原法制备的纳米镍粒子形貌与尺寸的影响[J]. 金属学报, 2006, 42(4): 383-388.
- [17] 李忠平,俞宏英,孙冬柏. 制备条件对纳米镍粉电化学性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2006, 16(7): 1288-1294.
- [18] LEUNG R, HOU M J, MANHARETAL C. Macro-and-Microemulsions[M]. Am. Chem. Soc., Washington DC, 1985:325-344.
- [19] 高保娇,高建峰,周加其. 超微镍粉的微乳液法制备研究[J]. 无机化学学报, 2001, 17(4): 491-495.
- [20] Q'CONNOR C J, CANDACE T S, EVERETTETAL E C. Synthesis and reactivity of nanophase ferrites in reverse micellar solutions [J]. Nanostructured Mater, 1999, 12: 65-70.
- [21] 马玉亮,王洁炜,周琼. 两种还原剂体系制备纳米镍粒子结构与磁性的对比[J]. 稀有金属, 2006, 30(4): 43-439.
- [22] Chatterjee A, Chakravorty D. Electrical conductivity of sol-gel derived metal nano-particles[J]. J Mater Sci, 1992, 27: 4115.
- [23] 汪萍,王军,高四. 含镍的 SiO₂ 溶胶-凝胶的制备[J]. 有机硅材料. 2004, 18(5):5-8
- [24] 米远祝,但悠梦,桑秋章. 溶剂热还原法制备的镍纳米颗粒[J]. J Magn Mater Devices, 2005, 37(4): 32-34.
- [25] HE Lin-feng, ZHOU Rui-min XIN Li-hui. Synthesis of nickel nano-particles by EB irradiation [J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 2005, 23(1): 6-10.
- [26] 陈祖耀,陈日文,朱英杰. γ 射线辐照从水溶液环境中制得金属镍超细粉的晶粒度和磁学性质[J]. 化学物理学报, 1997, 10(1): 26-30.
- [27] 赵纯洁,夏少武. 骨架镍催化剂的研究进展[J]. 齐鲁石油化工, 2002, 30 (1): 43 - 47.
- [28] Tomiyama Satoshi, Takahashi Ryoji. Preparation of Ni SiO₂ catalyst with high thermal stability for CO₂-reforming of CH₄ [J]. Applied Catalysis A, 2003, 241(1-2): 349-361.
- [29] 孔景临,薛宽宏,何春建,等. 镍纳米线电极的电化学氧化还原行为及其对乙醇的电化学氧化催化作用[J]. 应用化学, 2001, 18 (6): 462.
- [30] 易国军,陈小华,蒋文忠,等. 碳纳米管的表面改性与镍的包覆[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(3): 479-483.
- [31] 吴安如,古一,夏长清. 纳米镍微粒在耐高温陶瓷涂层中的作用[J]. 表面技术, 2004, (6) :41-43.