

近二维结构的六边形金属镍纳米片的水热合成

李玉禾 胡海龙*

(西南科技大学,分析测试中心 四川 绵阳 621000)

摘 要 片状二维镍纳米材料具有较高的形状各异性,在催化、磁记录以及生物探测方面具有重要的应用价值,因此寻找一种简单,成本低的方法制备表面无活性剂的片状镍纳米材料显得尤为重要。在没有有机表面活性剂和形貌控制剂的条件下,在氟掺杂氧化铟锡(FTO)导电玻璃表面,通过水热制备得到金属镍纳米薄片。系统地研究了反应条件对产物形貌的影响,发现镍源、氢氧化钠、氨水的浓度以及反应温度对纳米镍的形貌有较大的影响。只有在合适的氨水和氢氧化钠浓度共同存在下,才能获得具有较大的特征长度以及较薄的近二维结构的六边形镍金属纳米薄片。经过条件优化,制备得到的厚度约为10 nm,横向特征长度超过1 μm 金属镍纳米薄片。经过分析认为,体系的pH值及温度影响了反应速度,最终导致产物的形貌受到影响,在pH值约为10的条件下,氨水对镍离子的络合作用对镍纳米薄片的二维生长具有一定的促进作用。

关键词 氨水络合;镍纳米片;水热条件

中图分类号:O614

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2017)08-0918-10

DOI:10.11944/j.issn.1000-0518.2017.08.160464

金属镍纳米材料在光、电、磁以及催化等方面独特的性能,使其在高密度磁记录、磁传感器、超级电容器、电磁屏蔽、光催化、电催化、低温超塑性、储氢材料等方面有着广泛的应用前景^[1-9]。目前,制备金属镍纳米材料的主要方法有溶胶-凝胶法^[10]、电化学沉积法^[11]、化学气相沉积法^[12]、化学还原法^[13]、水热还原法^[14]、微乳液法^[15]、辐射法^[16]等。与贵金属Pd、Au和Ag等不同,金属镍纳米结构的可控合成还具有一定的困难,关于制备纳米金属镍的相关报导较少,所制备的金属镍纳米结构多为纳米颗粒、纳米花以及纳米链状等不规则结构,且尺寸较大。晋传贵等^[17]在水和乙醇混合介质中,利用化学还原法制备了直径10~40 nm的金属镍纳米颗粒;湛菁等^[18]以联氨为还原剂,在硫酸镍水溶液中控制液相还原反应条件,制备了尺寸在300~400 nm的镍粉;陈哲等^[19]通过水热反应合成了海胆型镍的分级结构;雅典波罗等^[20]利用磁场诱导,在无模板条件下得到了多晶结构的镍纳米线,其平均直径在200 nm左右。此外,米远祝等^[21]用溶剂热法制备了多边形薄片结构的镍粉,但片的尺寸较大,其厚度在200~400 nm。最近,Kuang等^[22]成功制备了超薄网络结构纳米镍,其厚度降低到10 nm以下,但其反应条件要求较高。传统制备金属镍纳米结构的方法为氧化铝模板法,但这种方法的实验设备要求较高,实验过程复杂,效率低,无法大规模生产。液相化学还原法因具有设备简单、条件温和、过程简洁、生产效率高而受到广泛关注。常用的纳米金属合成还原剂有水合肼、硼氢化钠、硼氢化钾等以及部分有机还原剂^[23],其中,硼氢化钠和硼氢化钾的还原性较强,还原的速率较快,使得反应不易控制,且得到的产物为Ni-B复合物,非镍单质。有机还原剂的速率太慢且产物不易清洗。而水合肼的还原能力随环境碱性的增强而增大,便于控制反应速率,其氧化产物为 N_2 ,不污染产物,是理想的还原剂^[17]。本实验拟在不使用任何表面活性剂和形貌控制剂的条件下,只通过控制基本的实验条件,在碱性环境中,利用水合肼缓慢还原 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 和 Ni^{2+} 得到了多种金属镍的纳米结构,通过对氨水和NaOH的调控得到了近似二维结构的六边形金属镍纳米片。

2016-11-17 收稿,2017-02-23 修回,2017-04-06 接受

国家级大学生创新创业训练计划项目(201510619024)资助项目

通讯联系人:胡海龙,讲师; Tel:0816-6089508; Fax:0816-6089509; E-mail:hlhu@swust.edu.cn; 研究方向:纳米结构制备与应用

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

Ultra 55 型场发射扫描电子显微镜 (SEM, 德国蔡司仪器公司), X'Pert PRO 型多功能 X 射线衍射仪 (荷兰帕纳科公司)。

六水氯化镍、氨水、水合肼、丙酮、异丙醇、无水乙醇、钛酸丁酯、甲苯 (均购自成都市科龙化工试剂厂)、NaOH (四川航嘉生物医药科技有限责任公司); 氟掺杂氧化铟锡 (FTO) 导电玻璃 (厚度 2.2 mm, 电阻 7 Ω, 透光率 80%, 武汉格奥科教仪器有限公司)。所用化学试剂均为分析纯, 实验用水均为去离子水。

1.2 实验方法

为了能够让金属镍在导电基底上沉积生长, 本实验使用 FTO 作为基底, 导电基底分别用丙酮、异丙醇和无水乙醇超声清洗。为了使镍附着更加牢固, 可在其表面镀一层较薄的氧化钛层, 其具体方法为: 将超声完成的基片导电面朝上用含 3 mL 钛酸丁酯的 30 mL 甲苯和混合液室温下浸泡 16 h, 晾干, 然后在马弗炉中空气气氛 500 °C 中退火 3 h。

纳米金属镍的制备: 将 0.2 g 六水氯化镍溶于 10 mL 去离子水, 充分溶解, 再加入含有 0.1 g NaOH 的水溶液 10 mL, 之后缓慢加入 2 mL 浓氨水 (质量分数为 25% ~ 28%), 最后缓慢加入 1 mL 水合肼, 反应溶液中氯化镍浓度约为 36 mmol/L, NaOH 浓度约为 0.11 mol/L, 氨水浓度约为 0.57 mol/L。将基片导电面朝上 90 °C 下在聚四氟乙烯反应釜中水热反应 17 h。反应结束后将基片取出, 分别用丙酮、异丙醇、乙醇以及去离子水超声。反应釜中的粉末用丙酮、异丙醇、乙醇以及去离子水反复离心清洗。

2 结果与讨论

2.1 样品形貌与结构分析

图 1A 为该条件下产物的 SEM 照片。从图 1A 可以看出, 产物的主要形貌为六边形薄片, 并且透过产物可以看到部分基底 (FTO) 的形貌, 证明该片状产物的厚度很薄。图 1B 为该片状产物的 X 射线衍射谱图, 从图 1B 可以看出, 其从低角度到高角度有 3 个衍射峰 ($2\theta = 44.7^\circ$ 、 52.0° 和 76.6°), 这与镍的标准卡片衍射峰非常吻合, 分别与面心立方镍的 (111)、(200) 和 (220) 3 个衍射晶面对应, 几乎不存在有其他对应于 NiO 或 Ni(OH)₂ 的衍射峰, 这表明所制备的最终产物主要为金属镍纳米薄片。

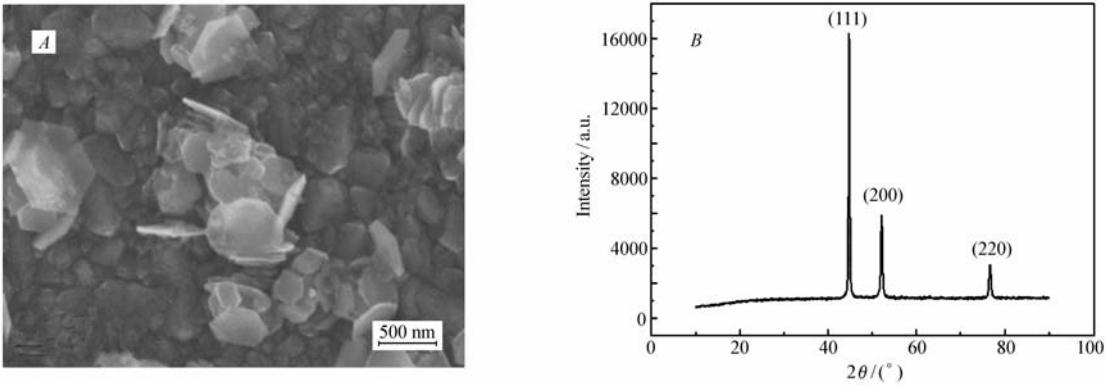


图 1 纳米金属镍的 SEM 照片(A) 及其 XRD 图谱(B)

Fig.1 SEM image(A) and XRD pattern(B) of the nano nickel

$c(\text{NiCl}_2) = 36 \text{ mmol/L}$, $c(\text{NaOH}) = 0.11 \text{ mol/L}$, $c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 0.57 \text{ mol/L}$, 1 mL hydrazinehydrate, reaction temperature = 90 °C keeps for 17 h

在本实验中, 反应过程中生成的 Ni(OH)₂ 和部分被氨水络合的 Ni²⁺ 离子在一定温度下, 被水合肼还原成镍单质。一般氢氧化镍有 α-Ni(OH)₂ 和 β-Ni(OH)₂ 两种主要晶型, 皆为典型的六方晶系层状化

合物,而在均匀水溶液中易于形成六边形的 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 纳米薄片^[24],这主要是因为碱性环境易于生成 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$,且 $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 结构不稳定,在强碱性溶液中, $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 会脱水转化为 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ ^[25]。而六边形的形成是由其几何结构稳定性和系统表面能最低决定的^[26]。实验中,利用水合肼还原六边形的氢氧化镍得到六边形的镍晶核,再还原络合的 Ni^{2+} 沿着晶核的平面生长,从而得到了尺寸较大的六边形纳米镍片。镍片的厚度接近10 nm,片的横向特征长度达到1 μm 左右。

2.2 反应条件对产物形貌的影响

在水热还原法制备纳米材料过程中,反应物浓度往往对产物的形貌结构有较大的影响,所以本文研究了不同条件对纳米镍形貌的影响。

2.2.1 不同氯化镍浓度对纳米形貌的影响 图2为在控制其它条件一定:NaOH浓度0.11 mol/L,氨水浓度为0.57 mol/L,水合肼加入量为1 mL,反应温度为90 $^{\circ}\text{C}$,反应时间17 h。不同镍浓度条件下产物的SEM照片。从图2中可以看出,在镍源浓度为3.6 mmol/L, pH = 10.20时,如图2A所示,得到的产物主要为片状结构;随着镍源浓度的增大到18 mmol/L, pH值10.17时,如图2B所示,镍片尺寸有明显增大;而随着镍源浓度的进一步增大,且pH值为9.91及9.12,如图2C和2D所示,产物聚集强度增大,最终表现为大小较为均一的球形大颗粒,镍源的浓度增大,导致反应溶液的pH值略微减小,以及反应产物的形貌产生较大的变化。另外,经XRD衍射分析,所得产物均为面心立方相金属镍。

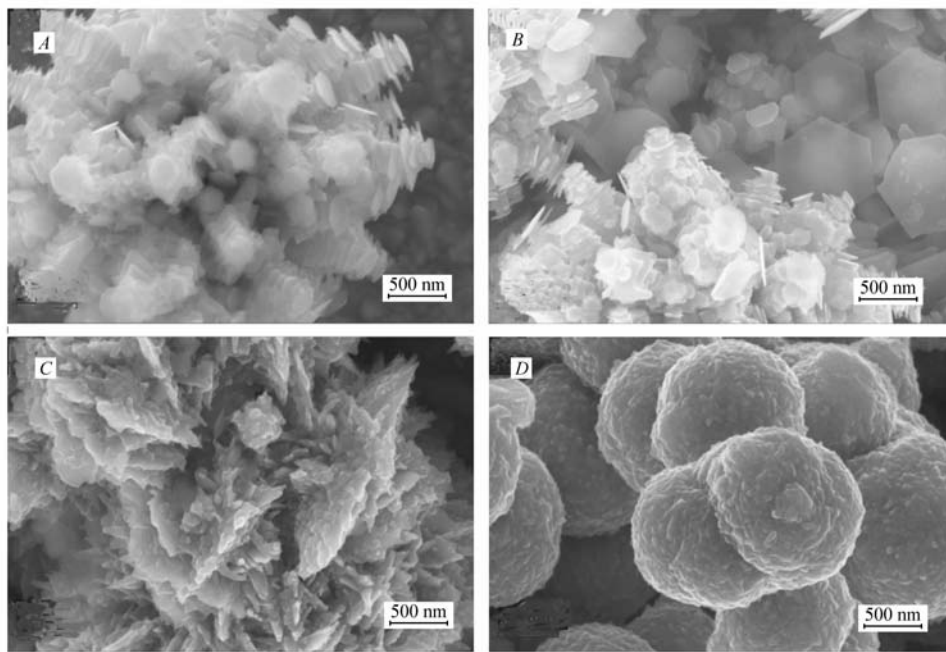


图2 不同镍源浓度下产物的SEM照片

Fig. 2 SEM images of products with different concentrations of nickel source

The concentration of nickel and pH of solution: A. $c(\text{NiCl}_2) = 3.6 \text{ mmol/L}$, pH = 10.20; B. $c(\text{NiCl}_2) = 18 \text{ mmol/L}$, pH = 10.17; C. $c(\text{NiCl}_2) = 73 \text{ mmol/L}$, pH = 9.91; D. $c(\text{NiCl}_2) = 0.18 \text{ mol/L}$, pH = 9.12

2.2.2 无氨水条件下,NaOH浓度对产物形貌的影响 在实验中,pH值对纳米材料制备有着重要影响,本文pH值主要受NaOH浓度的影响,但氨水在一定程度上也会对pH值的改变有一定影响,为此进行了纯NaOH条件下的实验。图3为在没有氨水条件下,六水氯化镍0.2 g,水合肼加入量1 mL以及反应温度90 $^{\circ}\text{C}$ 及反应时间17 h,不同NaOH浓度所得到的各产物的SEM照片。从图3中可以看出,在无氨水条件下,当NaOH浓度为54 mmol/L, pH值为9.26时,如图3A所示,产物表现为球形颗粒,随着NaOH浓度增大到0.11 mol/L, pH值为9.85时,如图3B所示,开始出现了片状结构但片的比例较小,而在NaOH的浓度达到0.22 mol/L, pH值为10.23以及更高时,如图3C和3D所示,产物形貌变化较大,表现为棒状花型结构,并在NaOH浓度继续提高后保持一致。对此的分析是,在NaOH浓度较低时,

易于生成 $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 微球,微球之间容易发生氢键作用导致微球团聚为更大的颗粒^[27],即便 $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 转化为 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 仍保持着球形,故此条件下还原得到的是球形颗粒状的镍。在碱性增加到一定时,出现片状。而随着碱性的继续增强,溶液的过饱和度增大,使得成核速度增大超过了晶体生长速度的增大,同时导致 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 晶体结构缺陷增多,结晶有序度下降^[28],从而表现为了棒状花型结构。另外,通过 XRD 分析发现所得产物均为面心立方相金属镍。

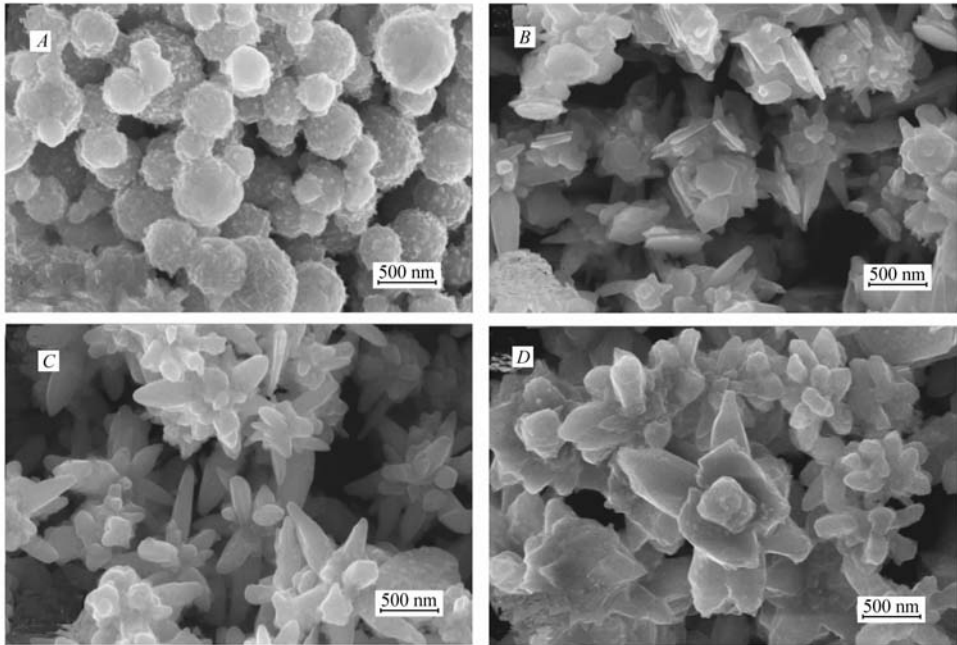


图3 不加氨水,不同 NaOH 浓度及溶液 pH 值下产物的 SEM 照片

Fig.3 SEM images of products with different concentrations of NaOH and different pH values without addition of ammonia

A. $c(\text{NaOH}) = 0.054 \text{ mol/L}$, $\text{pH} = 9.26$; B. $c(\text{NaOH}) = 0.11 \text{ mol/L}$, $\text{pH} = 9.85$; C. $c(\text{NaOH}) = 0.22 \text{ mol/L}$, $\text{pH} = 10.23$;
D. $c(\text{NaOH}) = 0.43 \text{ mol/L}$, $\text{pH} = 10.44$

2.2.3 无 NaOH 条件下氨水浓度对产物形貌的影响 因考虑到氨水在一定程度上对 pH 值的改变,同时一定条件下,氨水对镍离子的络合作用,故探究了无氢氧化钠,在纯氨水条件下不同氨水浓度对实验结果的影响。图 4 为无 NaOH 条件下,保持其它反应物加入量一定:六水氯化镍 0.2 g,水合肼 1 mL,反应温度 90 ℃,反应时间为 17 h,调节氨水浓度后所得到的各产物的形貌图。从图中可以看出,在氨水掺入量为 0.14 mol/L,pH 值为 8.41 时,如图 4A 所示,镍的形貌为类球状颗粒,颗粒表面布满了纵横交错的竖着的片状结构,随着氨水浓度增大到 0.28 mol/L,pH 值为 8.92 时,如图 4B 所示,主要表现为颗粒表面的变化,在氨水浓度为 0.57 mol/L,pH 值为 9.21,如图 4C 所示,产物表面出现平置的片结构,并随着氨水浓度的进一步增大到 2.26 mol/L,pH 值为 9.64 时,如图 4D 所示,片的尺寸有一定的增大和增厚。纯氨水条件下,当氨水浓度较低的时候,溶液的 pH 值较低,导致氢氧化镍的生成速度较低,而还原剂浓度不变,因此生成的氢氧化镍迅速被还原为单质镍,反应体系基本以镍单质为核形成各向同性生长,从而导致其形成较为均匀的球形,随着氨水浓度的增加,溶液的 pH 值增加,从而使得氢氧化镍的生成速度增加,形成片状氢氧化镍,再被还原剂还原,从而形成片状结构。同时,由于在较大的氨水浓度下,氨水对镍离子具有一定的络合作用,在反应体系中,部分络合的镍离子与—OH 结合,在片状镍表面形成片状生长。因此氨水浓度越大,其形成的片状结构越大,且越厚。由于氨水电解能力较弱,其形成的水溶液 pH 值较低,同时一定条件下,其具有络合作用,因此对于片状形貌的形成,相对 NaOH 的影响较弱,故在较高浓度时没有表现出像 NaOH 的影响强度,虽然仍有出现刺状结构的趋势,但表面基本维持在片状形貌。与相近 pH 值条件,无氨水在纯 NaOH 加入条件下反应制备得到的镍片相比,纯氨水

条件下制备得到的镍纳米片,在氨水的作用下,镍更容易形成片,且形成的片的尺寸较大,但厚度较厚。可以认为,在整个氨水调控中,产物虽然没有出现较好的片状结构,但向片状生长的趋势却很强,同时溶液的 pH 值以及氨水自身的络合作用对镍形成片状形貌都有一定的影响。

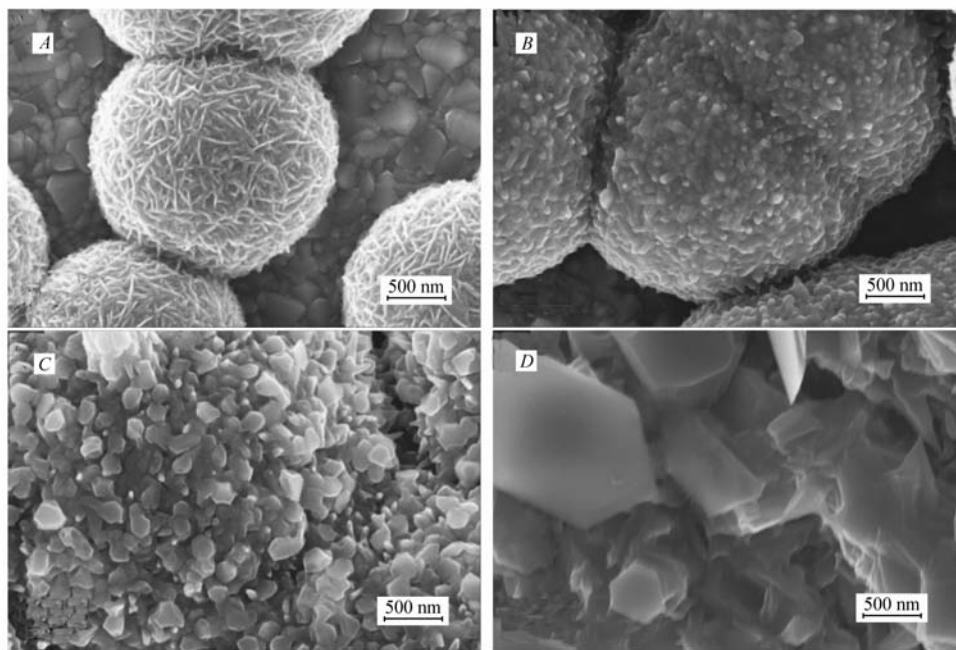


图 4 不加 NaOH 条件下,不同氨水浓度及 pH 值下产物的 SEM 照片

Fig. 4 SEM images of products with different concentrations of ammonia and different pH values without addition of NaOH

A. $c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 0.14 \text{ mol/L}$, $\text{pH} = 8.41$; B. $c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 0.28 \text{ mol/L}$, $\text{pH} = 8.92$; C. $c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 0.57 \text{ mol/L}$, $\text{pH} = 9.21$; D. $c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 2.26 \text{ mol/L}$, $\text{pH} = 9.64$

2.2.4 氨水浓度固定下 NaOH 浓度对产物形貌的影响 为了探究氨水与 NaOH 同时存在时,NaOH 浓度的变化对实验结果的影响是否与其单独存在时对实验结果有相近的影响,控制其它反应物加入量不变,六水氯化镍 0.2 g,水合肼 1 mL,氨水浓度 0.57 mol/L,反应温度为 90 ℃,反应时间 17 h,进行了在固定氨水浓度下调节 NaOH 浓度的实验。图 5 为氨水存在时,不同 NaOH 的浓度的产物形貌图。由图 5 可知,在该条件下,控制 NaOH 的浓度在 0.22 mol/L,溶液 $\text{pH} < 10.29$ 时(图 5A、5B 和 5C),产物基本保持为片状形貌,且在 0.22 mol/L NaOH 条件下得到了轮廓较为规则的六角金属镍片。由此可认为,在氨水存在时,NaOH 浓度对镍片的尺寸和结晶度起着至关重要的作用。在一定的 NaOH 浓度范围(小于 0.22 mol/L 及 pH 值为 10.29 以下时)内,随着 NaOH 浓度的增大,成片的趋势明显。通过对比图 3C 和图 5C 两组实验结果,可以发现,在引入了氨水后,实验条件同为 0.22 mol/L NaOH 时,在无水环境, pH 值为 10.23(图 3C),有氨水下 pH 值为 10.29(图 5C),产物由棒状花型结构变为片状结构,这可能是因为氨水的存在相对纯 NaOH 调控条件下减弱了溶液的过饱和度^[29],增大了成片的条件范围,即增大了成片的几率和产额。同样在 0.43 mol/L NaOH 条件时,如图 5D 所示,片状结构转变为棒状花型结构,这是因为 NaOH 在达到足够高浓度时,氨水的作用大大减弱,从而恢复为 NaOH 的主导作用,溶液的过饱和度增大,结晶有序度下降,产物由片状变为柱状,这与单独的 NaOH 作用结果一致。

2.2.5 NaOH 浓度不变条件下,氨水浓度对产物形貌的影响 同时在氨水和 NaOH 共同存在下,六水氯化镍仍为 0.2 g,NaOH 浓度为 0.11 mol/L,水合肼加入量 1 mL,反应温度 90 ℃,时间 17 h,探究了在 NaOH 浓度不变,调节氨水浓度对产物形貌的影响。图 6 为氨水和 NaOH 并存条件下,调节氨水浓度所得到的各产物的形貌图。从图 6A、6B 和 6C 可以看出,在 NaOH 与氨水并存条件下,氨水浓度的变化对镍片形貌的影响作用相对较弱,仅仅随着其浓度及相应的 pH 值的增大,球聚趋势有所增大,在氨水掺

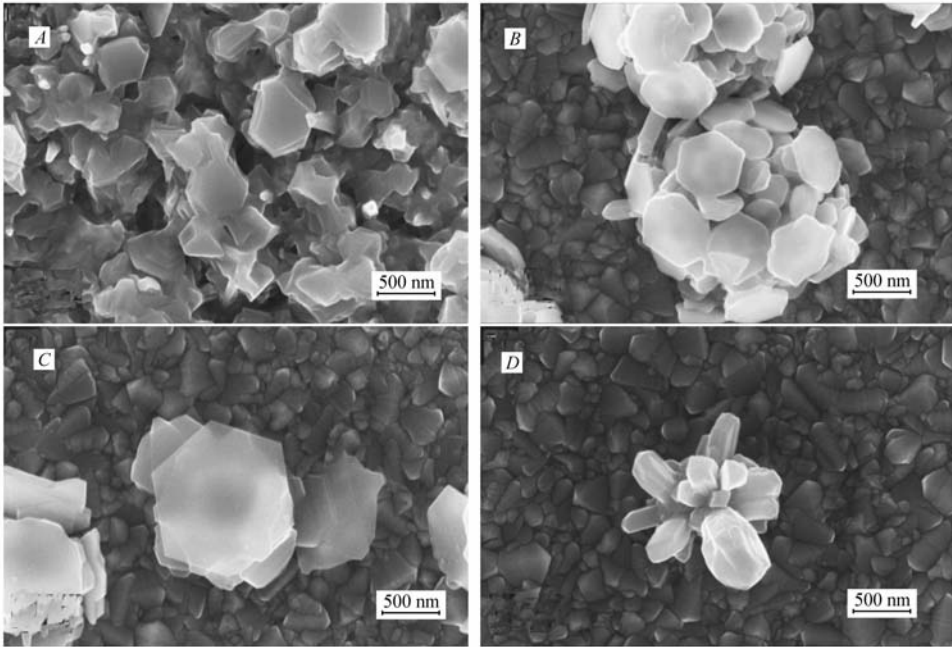


图 5 不同 NaOH 浓度产物的 SEM 照片

Fig.5 SEM images of products under different concentrations of NaOH

A. $c(\text{NaOH}) = 0.054 \text{ mol/L}$, $\text{pH} = 9.82$; B. $c(\text{NaOH}) = 0.054 \text{ mol/L}$, $\text{pH} = 10.07$; C. $c(\text{NaOH}) = 0.054 \text{ mol/L}$, $\text{pH} = 10.29$; D. $c(\text{NaOH}) = 0.054 \text{ mol/L}$, $\text{pH} = 10.45$

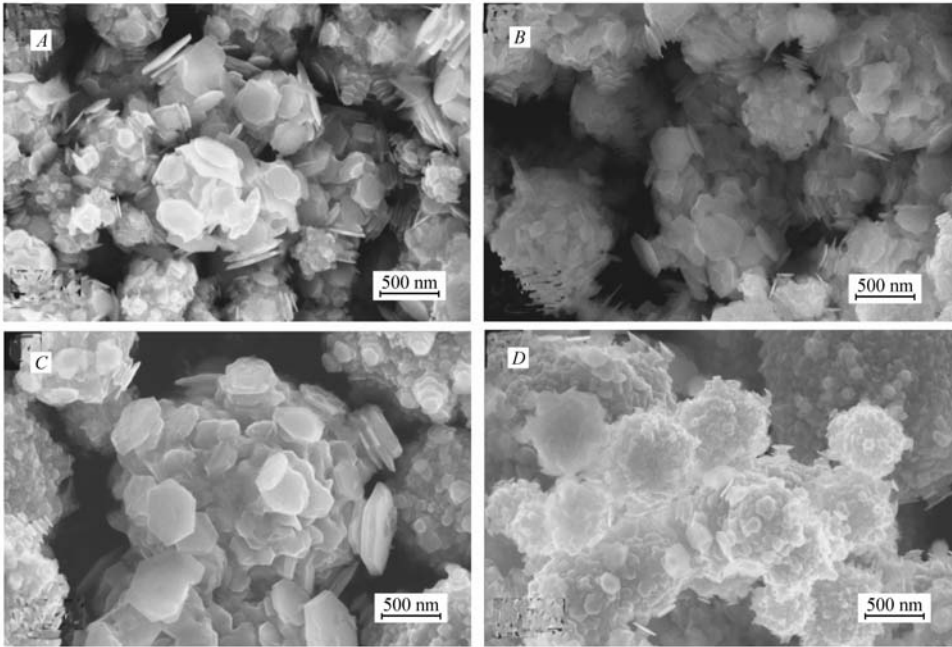


图 6 不同氨水浓度所得产物的 SEM 照片

Fig.6 SEM images of products under different concentrations of ammonia

A. $c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 0.14 \text{ mol/L}$ (Deionized Water 21.5 mL), $\text{pH} = 9.87$; B. $c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 0.75 \text{ mol/L}$ (Deionized Water 21 mL), $\text{pH} = 9.94$; C. $c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 1.5 \text{ mol/L}$ (Deionized Water 20 mL), $\text{pH} = 10.02$; D. $c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 2.26 \text{ mol/L}$ (Deionized Water 14 mL), $\text{pH} = 10.36$

入达到 2.26 mol/L, pH 值为 10.36(图 6D)时,片状产物的尺寸有明显的减小。在 pH 值相近的情况下,

有了氨水的参与,镍更容易形成纳米片。通过 Acharya^[30-31] 的研究知道,氨水和 NaOH 均生成 β -Ni(OH)₂,而 β -Ni(OH)₂ 易于生成片状;同时在水热过程中, Ni²⁺-氨水络合物解离增大溶液中 Ni²⁺ 浓度, Ni²⁺ 与 OH⁻ 快速反应,有利于 β -Ni(OH)₂ 纳米片的生成^[32],故通过二者的合适调控可以得到最佳的镍纳米片。而由于部分氨气挥发形成气泡作为聚集和生长的中心^[33],致使最终形成了由大量纳米片组装而成的球聚体。

2.2.6 温度对产物形貌的影响 在纳米材料制备尤其是水热合成过程中,温度往往有较大的影响。在保持其他制备条件(镍源加入量 0.2 g, NaOH 浓度为 0.11 mol/L,氨水浓度为 0.57 mol/L,水合肼加入量 1 mL,时间 17 h)不变,条件反应温度,研究温度为镍产物的形貌影响。图 7 为不同温度条件(50、90、130 和 170 ℃)下产物的 SEM 照片。从图中可以看出,温度对产物的形貌影响较大,在其它条件相同,温度降低至 50 ℃时,如图 7A 所示,几乎没有镍片生成,而在升温至 90 ℃(图 7B)和 130 ℃(图 7C)后产物表现为较好的片状形貌,这可能是因为在其它条件一定时,随着温度升高和热扰动的作用,致使生成的 β -Ni(OH)₂ 与溶液中的氨水络合而发生了溶解,导致球状 β -Ni(OH)₂ 消失,而出现较薄的 β -Ni(OH)₂ 纳米片^[34]。在温度继续升高到 170 ℃时,如图 7D 所示,几乎已经没有明显的片状产物,而得到了具有平面的不规则立方体形貌。可以认为,在 90~130 ℃ 范围内均是有利于成片的,在 90 ℃ 条件下得到的镍片更加规则,且厚度也更薄。经 XRD 分析,所得产物均为面心立方相金属镍。

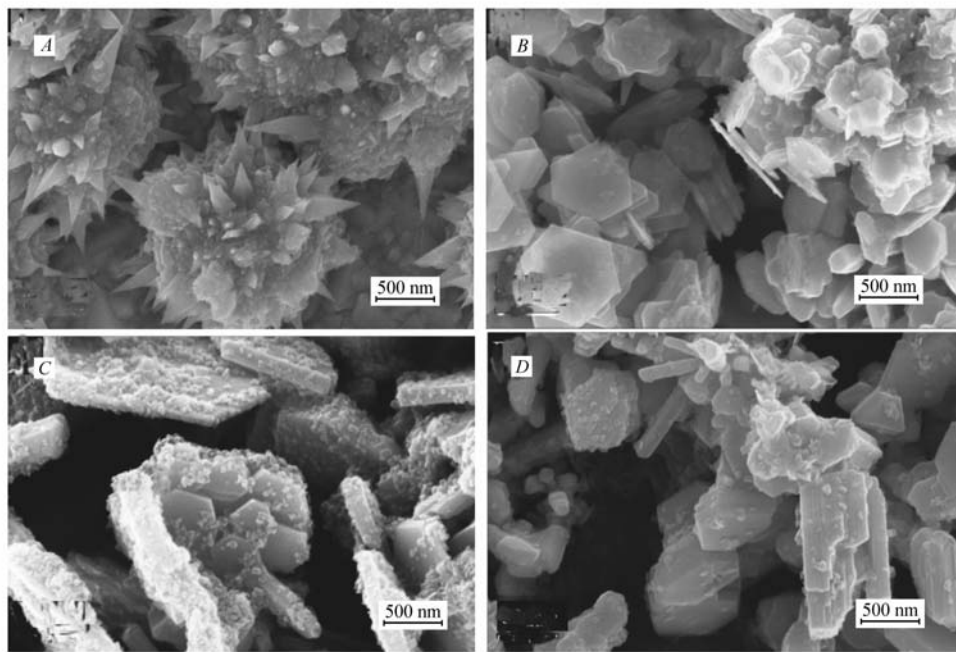


图 7 不同温度下产物的 SEM 照片

Fig. 7 SEM images of products under different reaction temperatures

A. 50 ℃, pH = 10.06; B. 90 ℃, pH = 10.05; C. 130 ℃, pH = 10.07; D. 170 ℃, pH = 10.04

从以上结果可以看出,在水热还原制备纳米镍片过程中,当镍源浓度增加至 73 mmol/L(图 2C)和 0.18 mol/L(图 2D), pH 值为 9.91 及 9.12 时,反应所得产物形貌已经不再是纳米片;而无氨水条件下,当 NaOH 浓度为:54 mmol/L(图 3A), pH 值为 9.26 时,反应没有形成纳米片,而当 NaOH 浓度为 0.11 mol/L(图 3B), pH 值为 9.85 时,反应形成纳米薄片,而当 NaOH 浓度及 pH 值进一步增加至 0.22 mol/L 和 10.23 以上(图 3C、图 3D);反应形成棒状花结构。而在无 NaOH 参与反应,当氨水浓度为 0.57 mol/L, pH 值为 9.21 以上时(图 4C 和图 4D),反应得到纳米片状结构。而当氨水与 NaOH 共同参与反应,氨水浓度为 0.57 mol/L,当溶液的 pH 值在 9.82~10.29 时(图 5A、5B 和 5C),反应可得到片状纳米镍,且在 pH 值为 10.29 时,纳米片的尺寸较大,且厚度较薄。当 pH 值为 10.45 时(图 5D),反应生成棒状花结构。当 NaOH 浓度不变,增加氨水浓度时,当氨水浓度在 0.14~2.26 mol/L(图 6A~6D), pH

值在9.87~10.36时,所得产物均为片状,但在浓度为2.26 mol/L,pH值为10.36时(图6D),反应所得片的尺寸较小。另外,反应温度对产物的形貌也存在一定的影响。综上所述,当反应体系的pH值在9.91以下,镍浓度较大时,反应未得到镍纳米片,而在低镍浓度下,pH值为9.85时,反应均出现镍纳米片,可见,镍浓度对产物形貌有一定的影响。另外,在一定的镍浓度下,只有pH值在合适的范围内,才能够制备得到镍纳米片,因此反应体系的pH值对镍纳米片的制备有较大的影响;pH值的大小能够控制初产物 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的形貌,对后续还原得到的镍片形貌产生影响,只有在合适的pH值下,才会形成片状 $\text{Ni}(\text{OH})_2$,从而能够进一步生长还原形成镍纳米薄片。而氨水对pH值的影响相对较弱,在其单独存在时对实验结果的影响并不明显,但因其具有络合等作用,通过络合镍离子,并且在反应中缓慢释放镍离子,从而有利于 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 的生长,因此加入氨水有利于增大镍片的产额并能提高镍片的质量,同时可以使反应体系在较宽的pH值范围内生长得到镍纳米片,并且在反应体系中,适当的氨水浓度以及pH值有利于得到更大更薄的镍纳米片。温度虽然同样影响较大,但在相对较大的温度范围内,均可以得到片状结构的纳米镍,并且相对温和的条件反而能使镍片更薄。

3 结 论

在不使用表面修饰剂的条件下,通过水热还原 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 和 Ni^{2+} 得到了尺寸达到1 μm ,厚度近10 nm的六边形金属纳米镍片。通过控制反应条件,研究了各条件对产物形貌的影响以及不同纳米镍形貌的形成原因。实验发现,氨水有利于增大镍片的产生几率,NaOH有利于改善镍片的形貌,只有在氨水和NaOH共同调控下才能获得最佳的镍片和最大的镍片产额。而在有利于成片温度范围内,相对低的温度有利于减小镍片的厚度。

参 考 文 献

- [1] Valiev R Z. Structure and Mechanical Properties of Ultrafine-Grained Metals[J]. *Mater Sci Eng A*,1997,(234/235/236):59-66.
- [2] Gangopadhyay S,Hadjipanayis G C,Dale B. Magnetic Properties of Ultrafine Iron Particles[J]. *Phys Rev*,1992,**45**(17):9778-9783.
- [3] Wang Z K,Kuok M H,Ng S C,*et al.* Spin-Wave Quantization in Ferromagnetic Nickel Nanowires[J]. *Phys Rev Lett*,2002,**89**(2):027201.
- [4] Fendler J H. Atomic and Molecular Clusters in Membrane Mimetic Chemistry[J]. *Chem Rev*,1987,**87**(5):877-899.
- [5] Schmid G. Large Clusters and Colloids, Metals in the Embryonic State[J]. *Chem Rev*,1992,**92**(8):1709-1727.
- [6] Beecroft L L,Ober C K. Nanocomposite Materials for Optical Applications[J]. *Chem Mater*,1997,**9**(6):1302-1317.
- [7] Shmid G,Chi L F. Metal Clusters and Colloids[J]. *Adv Mater*,1998,**10**(7):515-527.
- [8] Shevchenko E V,Talapin D V,Schnablegger H,*et al.* Study of Nucleation and Growth in the Organometallic Synthesis of Magnetic Alloy Nanocrystals:The Role of Nucleation Rate in Size Control of CoPt_3 Nanocrystals[J]. *J Am Chem Soc*,2003,**125**(30):9090-9101.
- [9] XU Xiaobing,LIU Xiansong,Meridor U,*et al.* Ni Nanoparticles Synthesized by Microwave-assisted Polyol Method[J]. *J Magn Mater Dev*,2008,**39**(6):33-35(in Chinese).
徐小兵,刘先松,Meridor U,等. 微波辅助 polyol 法制备的纳米镍颗粒[J]. 磁性材料及器件,2008,**39**(6):33-35.
- [10] Chatterjee A,Chakravorty D. Preparation of Nickel Nanoparticles by Metal Organic Route[J]. *Appl Phys Lett*,1992,**60**(1):138-140.
- [11] Chu S Z,Wada K,Inoue S,*et al.* Fabrication and Characteristics of Ordered Ni Nanostructures on Glass by Anodization and Direct Current Electrodeposition[J]. *Chem Mater*,2002,**14**(11):4595-4602.
- [12] Park J,Kang E,Son S U,*et al.* Monodisperse Nanoparticles of Ni and NiO :Synthesis, Characterization, Self-assembled Superlattices, and Catalytic Applications in the Suzuki Coupling Reaction[J]. *Adv Mater*,2005,**17**(4):429-434.
- [13] Cordente N,Respaud M,Senocq F,*et al.* Synthesis and Magnetic Properties of Nickel Nanorods[J]. *Nano Lett*,2001,**1**(10):565-568.
- [14] Tani E,Yoshimura M,Somiya S. Hydrothermal Preparation of Ultrafine Monoclinic ZrO_2 Powder[J]. *J Am Ceram Soc*,1981,**64**(12):181.
- [15] Zhang D E,Ni X M,Li Y,*et al.* Synthesis of Needle-Like Nickel Nanoparticles in Water-in-Oil Microemulsion[J]. *Mater*

- Lett*, 2005, **59**(7): 2011-2014.
- [16] Chang Z Q, Liu G, Zhang Z C. *In Situ* Coating of Micro Reactor Inner Wall with Nickel Nano-Particles Prepared by γ -Irradiation in Magnetic Field[J]. *Radiat Phys Chem*, 2004, **69**(8): 445-449.
- [17] JIN Chuangui, TAN Jie. Preparation of Nickle Nanoparticles by Chemical Reduction Method[J]. *J Anhui Univ Technol*, 2007, **24**(1): 36-38 (in Chinese).
- 晋传贵, 檀杰. 化学还原法制备金属镍纳米颗粒[J]. 安徽工业大学学报, 2007, **24**(1): 36-38.
- [18] ZHAN Jing, YUE Jianfeng, ZHANG Chuanfu. Study on Preparation and Mechanism of Reduction and Growth of Ultrafine Nickel Powders[J]. *J Mater Eng*, 2011, **7**(1): 10-15 (in Chinese).
- 湛菁, 岳建峰, 张传福. 超细镍粉的制备及还原生长机理研究[J]. 材料工程, 2011, **7**(1): 10-15.
- [19] CHEN Zhe, CHEN Feng, XU Na. One-step Fabrication of Nickel Hierarchical Superstructures[J]. *J Jilin Inst Chem Technol*, 2012, **29**(9): 46-50 (in Chinese).
- 陈哲, 陈峰, 徐娜. 水热法合成海胆型镍的分级结构[J]. 吉林化工学院学报, 2012, **29**(9): 46-50.
- [20] YADIAN Boluo, LIU Ping, WEI Liangming, *et al.* Magnetic-field-induced Template-free Fabrication of Nickel Nanowires[J]. *J Zhengzhou Univ (Nat Sci Ed)*, 2009, **41**(2): 77-81 (in Chinese).
- 雅典波罗, 刘萍, 魏良明, 等. 磁场无模板法镍纳米线的制备[J]. 郑州大学学报: 理学版, 2009, **41**(2): 77-81.
- [21] MI Yuanzhu, YAN Xuemin. Preparation of Polygon Flake-shaped Nickel Powder *via* Solvothermal Route[J]. *J Magn Mater Dev*, 2010, **41**(3): 22-25 (in Chinese).
- 米远祝, 颜学敏. 溶剂热法制备的多边形薄片镍粉[J]. 磁性材料及器件, 2010, **41**(3): 22-25.
- [22] Kuang Y, Feng G, Li P S, *et al.* Single-Crystalline Ultrathin Nickel Nanosheets Array from *In Situ* Topotactic Reduction for Active and Stable Electrocatalysis[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2016, **55**(2): 693-697.
- [23] WANG Liying, CAI Lingjian, SHEN Di, *et al.* Reducing Agents and Capping Agents in the Preparation of Metal Nanoparticles[J]. *Prog Chem*, 2010, **22**(4): 580-592 (in Chinese).
- 王立英, 蔡灵剑, 沈岷, 等. 金属纳米颗粒制备中的还原剂与修饰剂[J]. 化学进展, 2010, **22**(4): 580-592.
- [24] QI Hongyan, QI Yajun, LU Chaojing. Synthesis and Microstructure of β -Ni(OH)₂ and NiO Single-crystal Nanostructures[J]. *J Chinese Electron Microsc Soc*, 2007, **26**(3): 179-183 (in Chinese).
- 祁红艳, 祁亚军, 卢朝靖. β -Ni(OH)₂ 和 NiO 单晶纳米结构的水热合成与 TEM 表征[J]. 电子显微学报, 2007, **26**(3): 179-183.
- [25] Michael R, Kamath P V. On the Relationship Between α -Nickel Hydroxide and the Basic Salts of Nickel[J]. *J Power Sources*, 1998, **70**(1): 118-121.
- [26] Sampanthar J T, Zeng H C. Arresting Butterfly-like Intermediate Nanocrystals of β -Co(OH)₂ *via* Ethylenediamine-mediated Synthesis[J]. *J Am Chem Soc*, 2002, **124**: 6668-6675.
- [27] FU Xiaoming, LIU Zhaowen. Hydrothermal Synthesis and Characterization of β -Ni(OH)₂ Petal-shaped Sphere and Nanoplate[J]. *Rare Met Cement Carb*, 2012, **40**(2): 29-32 (in Chinese).
- 傅小明, 刘照文. 水热法合成花瓣和纳米片 β -Ni(OH)₂ 及其表征[J]. 稀有金属与硬质合金, 2012, **40**(2): 29-32.
- [28] PENG Meixun, WANG Lingsen, SHEN Xiangqian, *et al.* Microstructures and Formation Mechanism of Spherical β -Ni(OH)₂[J]. *Chinese J Nonferrous Met*, 2003, **13**(5): 1130-1135 (in Chinese).
- 彭美勋, 王零森, 沈湘黔, 等. β -球形氢氧化镍的微观结构及其形成机理[J]. 中国有色金属学报, 2003, **13**(5): 1130-1135.
- [29] PENG Meixun. Formation Mechanism of the Microstructures and the Electrochemical Performance for Spherical Nickel Hydroxide[D]. Changsha: Powder Metallurgy Institute of Central South University, 2004 (in Chinese).
- 彭美勋. 球形氢氧化镍的微结构形成机理与电化学性能[D]. 长沙: 中南大学粉末冶金研究院, 2004.
- [30] Acharya R, Subbaiah T, Anand S, *et al.* Effect of Preparation Parameters on Electrolytic Behaviour of Turbostratic Nickel Hydroxide[J]. *Mater Chem Phys*, 2003, **81**(1): 45-49.
- [31] Acharya R, Subbaiah T, Anand S, *et al.* Effect of Precipitating Agents on the Physicochemical and Electrolytic Characteristics of Nickel Hydroxide[J]. *Mater Lett*, 2003, **57**(20): 3089-3095.
- [32] Yuan C Z, Zhang X G, Su L H, *et al.* Facile Synthesis and Self-assembly of Hierarchical Porous NiO Nano/Micro Spherical Superstructures for High Performance Supercapacitors[J]. *J Mater Chem*, 2009, **19**(32): 5772-5777.
- [33] Guo C, Tang Y H, Zhang E L, *et al.* Aggregation of Self-assembled Ni(OH)₂ Nanosheets under Hydrothermal Conditions[J]. *J Mater Sci*, 2009, **20**(11): 1118-1122.
- [34] LI Qunyan, LOU Zailiang, WANG Runa, *et al.* Influence of Solution pH Value on Synthesis of Flower-Like Ni(OH)₂ Microsphere[J]. *Rare Met Mater Eng*, 2009, **38**(S1): 316-320 (in Chinese).
- 李群艳, 娄载亮, 王汝娜, 等. 溶液 pH 控制合成 Ni(OH)₂ 花状微球[J]. 稀有金属材料与工程, 2009, **38**(S1): 316-320.

Hydrothermal Synthesis of an Approximate Two-Dimensional Hexagonal Nickel Nanoplatelets

LI Yuhe, HU Hailong*

(*Southwest University of Science and Technology, Mianyang, Sichuan 621002, China*)

Abstract 2D platelet like nickel nanomaterials have high anisotropy with the morphology, and have the significant application on the catalysis, magnetic recording, energy source and biological detection field. It is important to search a simple, low cost method to prepare platelet like nickel nanomaterials without any surfactant. Without any organic surfactant and other morphology control agent, thin nickel nanoplatelets were successfully prepared on the fluorine-doped tin oxide(FTO) under the hydrothermal condition. The influence of synthetic conditions on the morphology of the nanoplatelets was investigated. It is found that the concentration of nickel salt, sodium hydroxide, and ammonia and the reaction temperature have apparent influences on the morphology of the nickel nanoplatelets. The ideal nickel nanoplatelets with large lateral size and small thickness can be obtained only under optimal concentrations of both sodium hydroxide and ammonia together. Approximate two-dimensional(2D) hexagonal thin nickel nanoplatlets with a characteristic thickness of about 10 nm and the lateral feature width of about 1 μm were obtained under optimal synthetic conditions. The pH value and the reaction temperature affect the reaction speed, and finally the morphology of the nanoplatelets. At pH 10, the complexation of ammonia to the nickel ion can facilitate the 2D growth of nickel nanoplatelets.

Keywords ammonia complexation; nickel nanoplatelets; hydrothermal conditions

Received 2016-11-17; Revised 2017-02-23; Accepted 2017-04-06

Supported by National Innovation and Entrepreneurship Training Program for Undergraduate(No. 201510619024)

Corresponding author: HU Hailong, lecturer; Tel: 0816-6089508; Fax: 0816-6089509; E-mail: hlhu@swust.edu.cn; Research interests: synthesis and application of nanomaterials and nanostructure