

# 超微镍粉的微乳液法制备研究

高保娇\* 高建峰 周加其 葛 震  
(华北工学院化学工程系, 太原 030051)

采用水(溶液)/二甲苯/SDS/正戊醇反相微乳液体系,用水合肼还原硫酸镍制备了纳米级(15~100nm)镍微粒,采用XRD、TEM等法对产物进行了鉴定与表征,考察了微乳液体系诸构成因素对纳米级镍制备的影响规律。

关键词: 反相微乳液 还原反应 镍 纳米微粒  
分类号: O614.12

超细镍粉作为一种纳米金属材料,具有一系列独特的物理化学性质,在催化剂、电池材料及硬质合金粘结剂等许多领域都有广泛的应用前景,据报道,在火箭固体推进剂中加入约1%的纳米镍,使其燃烧热增加至两倍<sup>[1]</sup>,以纳米镍制成的复合催化剂可使有机物加氢或脱氢反应的效率比传统镍催化剂提高十倍<sup>[2,3]</sup>。目前超细镍粉的制备方法主要有羧基镍热分解法及蒸发-冷凝法等方法<sup>[4,5]</sup>。这些方法都有各自的特点,但同时也存在一定的局限性。本文采用反相微乳液法制备了超细金属镍微粒。

反相微乳液是在表面活性剂及助表面活性剂作用下水(或水溶液)以及其微小的液滴(8~80nm)<sup>[6]</sup>分散在连续的油相之中,形成的透明(或半透明)、热力学稳定的分散体系。在反相微乳液体系中,微小的水滴被表面活性剂和助表面活性剂所组成的界面膜所包围,彼此分离,这种特殊的微环境可视为“微反应器”,为化学反应提供了一个纳米级空间,可方便地用来制备多种纳米微粒,这是近年来制备纳米微粒研究十分活跃的一种方法。在国内有人用该法通过沉淀反应制取了 $\text{Co}_2\text{O}_3$ 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ <sup>[7]</sup>、草酸铜<sup>[8]</sup>等氧化物及盐类超细微粒。本研究则在反相微乳液介质中通过氧化还原反应制备了金属镍的超细微粒。用水合肼还原硫酸镍,制得了球形超细镍粉,并研究了微乳液诸构成因素对镍粉粒径大小的影响,从而可控制条件,制得不同粒径(15~100nm)的超细镍粉,并用透射电镜、X-衍射等方法,对纳米粒子进行了鉴定与表征。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

所用水合肼( $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,北京中联化工试剂厂)、硫酸镍( $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,北京双环化学试剂厂)、正戊醇(天津市化学试剂二厂)及氢氧化钠均为分析纯试剂,十二烷基硫酸钠(SDS,郑州市化学试剂厂)及二甲苯为化学纯试剂。

日本日立公司 Hitach-H 800 型透射电子显微镜(TEM),日本理学机电公司 D/max- $\gamma$ BX 型

收稿日期 2001-01-02。收修改稿日期:2001-03-05。

山西省教委开发项目(No. 10155)。

\* 通讯联系人。

第一作者:高保娇,女,54岁,教授,研究方向:功能材料的物理化学。

X 射线衍射仪(XRD)。

### 1.2 微乳液配制

称取 4.00g SDS, 加入 6.00g 正戊醇、28mL 二甲苯, 再加入 6mL  $6\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的水合肼水溶液, 在  $90^\circ\text{C}$  水浴中稍加搅拌, 体系变得澄清透明(无色), 得水合肼反相微乳液。称取 4.00g SDS, 加入 6.00g 正戊醇、28mL 二甲苯, 再加入 6mL  $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的硫酸镍水溶液, 在  $90^\circ\text{C}$  水浴中稍加搅拌, 体系变得澄清透明(淡绿色), 得硫酸镍反相微乳液。

### 1.3 超细镍粉的制备

在装有回馏冷凝管、搅拌器及恒压滴液漏斗的三口瓶中, 倒入水合肼反相微乳液, 加入浓度为  $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 NaOH 溶液至微乳液体系呈强碱性。用水浴  $90^\circ\text{C}$  下恒温加热, 从恒压漏斗中滴加硫酸镍反相微乳液, 50 ~ 60min 内滴完, 继续在搅拌下反应 30min, 完成反应。高速离心分离产物, 用水与乙醇的混合溶剂洗涤多次后, 置于烘箱中干燥, 得黑色粉末产物。

改变反相微乳液反应体系的构成情况, 在不同条件下制备超细镍粉: 在配制反相微乳液时, 表面活性剂用量不变, 改变水溶液的加入量, 从而改变反应体系中分散相水与表面活性剂的相对含量; 改变反相微乳液中正戊醇的用量; 改变硫酸镍水溶液的浓度, 探索反相微乳液法制备超细微粒的若干规律。

### 1.4 镍微粒的表征

#### 1.4.1 X 射线衍射分析

将干燥后的样品进行 XRD 谱图的测定, 分析产物物相, 鉴定产物是否为金属镍, 并用 Scherrer 方程计算镍粉的晶粒尺寸。

#### 1.4.2 透射电镜观察

将制得的粉末样品分散在水中, 进行涂片制样, 进行 TEM 观察, 以确定微粒的粒径大小与均匀性, 观察粒子的形貌, 并拍摄有代表性的电镜照片。

## 2 结果与讨论

### 2.1 X 射线衍射分析

对粉末产物进行 X 射线衍射分析, 结果示于图 1, 图中各衍射峰的  $d$  值依次为: 2.040、1.776、1.246、1.046、1.018, 这些峰恰为金属镍的特征峰, 且粉末呈面心立方结构的晶态。衍射谱图中未见其它物相, 故所制产物为纯净的镍粉, 只是由于晶粒细小, 衍射峰有些宽化。

### 2.2 透射电镜分析

图 2 给出了不同条件下制备的具有代表性的镍粉透射电镜图象, 用统计法确定粒子的平均粒径。

从图中可以看出镍粉为球形, 而且比较均匀。在本研究中, 可控制不同条件, 制备粒径在 15 ~ 100nm 范围内变化的超细镍微粒。由 XRD 谱线上 1 号峰即(111)晶面衍射峰的半高宽, 根据 Scherrer 方程  $d = 0.89 \lambda / \beta \cos \theta$ , 计算出对应于图 2 中 (a)、(b)、(c) 样品的平均晶粒尺寸分

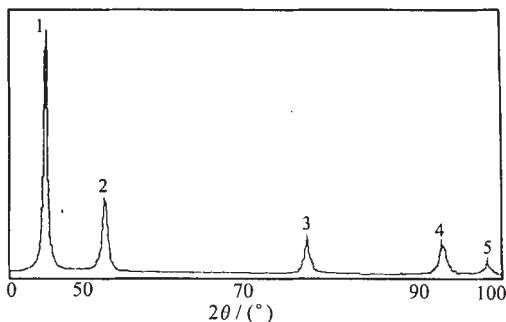


图 1 镍粒子的 X 衍射图

Fig. 1 X-ray diffraction pattern of nickel powder

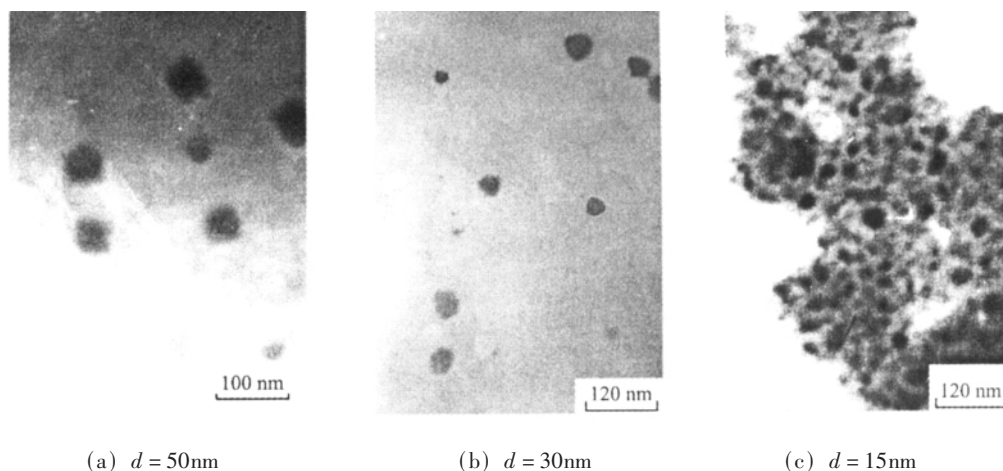


图2 超细镍粉的TEM图片

Fig. 2 TEM image of ultrafine nickel powders

别为 48.5、29.3、15.4 nm, 与 TEM 所测的结果基本吻合。上式中的  $\lambda = 0.154 \text{ nm}$ ,  $\beta$  为衍射峰的半高宽, 为布拉格衍射角。

### 2.3 反应料液的混合方式及对反应过程的控制

本实验采用滴加料液的方式控制反应。加入 NaOH 溶液后呈强碱性的水合肼反相微乳液被置于三口瓶中, 而硫酸镍反相微乳液从恒压滴液漏斗中滴加, 其目的在于: 在水合肼大量过量的条件下  $\text{Ni}^{2+}$  易于被还原; 避免在强碱性条件下由于大量硫酸镍加入而生成  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  沉淀。实验中发现反应开始阶段需很缓慢地滴加硫酸镍反相微乳液, 否则实验会失败。在缓慢滴入数滴硫酸镍反相微乳液后, 当观察到体系中产生了黑色的产物(金属镍), 方可逐渐加快硫酸镍反相微乳液的滴加速度。实验表明, 该还原反应有一定的诱导期, 反应开始阶段速度比较慢, 体系中一旦有黑色 Ni 生成, 表明诱导期已过, 反应正在进行, 这时可加快硫酸镍反相微乳液的滴加速度, 使反应加快进行。

### 2.4 各种反应条件对镍粒子粒径大小的影响

#### 2.4.1 反相微乳液体系中含水量的影响

采用含水量不同的反相微乳液体系制备超细镍, 通过 TEM 观察镍微粒的大小。体系中含水量可用水与表面活性剂的摩尔比来表示,  $W = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{S}]$ , 镍微粒粒径与含水量的关系如图 3 所示。从图 3 中看出, 随着含水量  $W$  的增大, 镍微粒的粒径不断增大。这是由于当表面活性剂加入量相对不变而水的加入量增大时, “微反应器”即水核的半径将增大<sup>[9]</sup>, 直接导致镍粒子变大; 而且随着水核增大, 核内自由水增多, 使得界面膜强度变弱, 反应离子易于在不同水核之间交换, 也导致镍粒子变大<sup>[10]</sup>。显

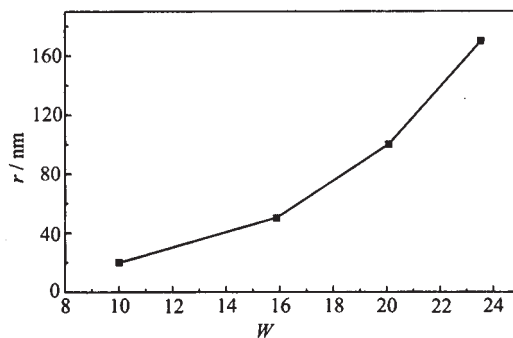


图3 镍粒子大小与含水量的关系

Fig. 3 Relation between the size of nickel powders and water content

然降低  $W$  的值对生成小粒径的产物有利。当然  $W$  值的降低是有限度的, 一定温度下表面活性剂在水中的浓度达到饱和溶解度时,  $W$  的值便达到其最小值。

#### 2.4.2 助表面活性剂含量的影响

当改变正戊醇的加入量 (SDS 的含量不变) 时, 所制镍粉粒径大小与正戊醇含量之间的关系如图 4 所示。正戊醇含量用其在表面活性剂总量中的质量含量表示。

从图中看出, 在本工作所研究的正戊醇含量范围内, 随其含量增加, 镍粒子的粒径逐渐减小。在反相微乳液体系中, 助表面活性剂分子插入形成油-水界面膜的表面活性剂分子之间, 消弱了离子型表面活性剂分子的离子头之间的静电斥力, 增强了界面膜的稳定性与强度。比较强的界面膜对已生成的超细粒子起保护作用, 可防止它们在碰撞过程中发生聚集, 故在一定的含量范围内增加正戊醇的量, 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 (若正戊醇加入过量, 便会出现体系变混浊的现象)。

#### 2.4.3 镍离子浓度的影响

在配制硫酸镍反相微乳液时改变硫酸镍溶液的浓度, 从而改变最终的反应体系中镍离子的浓度, 不同镍离子浓度下制得的镍微粒的粒径如图 5 所示。

从图中看出随着镍离子浓度的增大, 镍粒子粒径减小。水合肼还原  $\text{Ni}^{2+}$  生成镍粉的过程大致可视为由两个步骤完成的:  $\text{Ni}^{2+}$  被还原生成镍晶核; 溶液中的  $\text{Ni}^{2+}$  被镍晶核表面吸附, 进一步被还原, 使镍晶核长大。当镍离子浓度增大时, 每个水核内有较大数量镍离子存在, 加快了成核速度, 使镍晶核数量在较短时间内大量形成, 有利于生成粒径小的镍颗粒。

### 3 结 论

实验结果表明, 在反相微乳液体系中, 用水合肼还原硫酸镍, 可制得纳米级金属镍, 镍粒子呈球形且粒径分布比较均匀, 其尺寸可在 15 ~ 100 nm 范围内变化, 镍粒子的大小与微乳液的构成密切相关。水量/表面活性剂量的比值愈大, 水核半径大, 镍粒子愈大; 助表面活性剂含量在一定的范围增加时, 油-水界面膜增强, 镍粒子粒径变小; 反应体系中镍离子浓度增大时, 成核速度加快, 有利于小尺寸粒子的生成。通过控制微乳液体系的构成, 可制得不同粒径的产物。

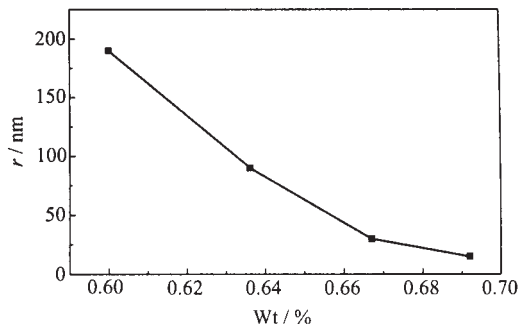


图 4 镍粒子大小与正戊醇含量的关系

Fig. 4 Relationship between the size of nickel powders and amyl alcohol content

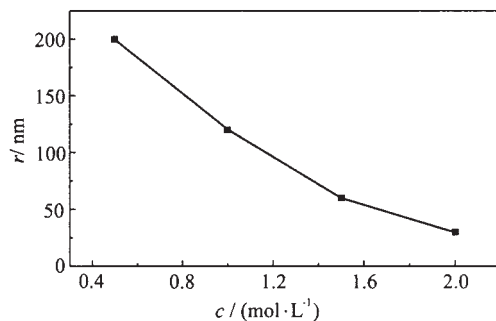


图 5 镍粒子大小与镍离子浓度的关系

Fig. 5 Relationship between the size of nickel powders and  $\text{Ni}^{2+}$  concentration

## 参 考 文 献

- [1] ZHANG Ru-Bing(张汝兵), LI Feng-Sheng(李凤生) *Huozhayao Xuebao*(*Chin. J. Prop. and Expl*), **1999**, **22**(1), 45.
- [2] Ueno A. *J. Chem. Soc, Faraday Trans.*, **1983**, **79**, 127.
- [3] Fendler J. H. *Chem. Rev.*, **1987**, **87**, 877.
- [4] Hamada Shuiqi, Koto Yoshishi *Japanese J. Chem. Soc.*, **1984**, **105**(6), 843.
- [5] Saida Junji, Akiyama Hidefumi *Japanese J. Met. Soc.*, **1996**, **60**(1), 79.
- [6] HA Run-Hua(哈润华), HOU Si-Jian(侯斯健), LI Fu-Ping(栗付平) et al *Gaofenzi Tongbao*(*Chin. J. Polymer Bulletin*), **1995**, **42**(1), 10.
- [7] CHEN Long-Wu(陈龙武), GAN Li-Hua(甘礼华), YUE Tian-Yi(岳天仪) et al *Wuli Huaxue Xuebao*(*Acta Physico-Chimica Sinica*), **1994**, **10**(2), 750.
- [8] GAN Li-Hua(甘礼华), YUE Tian-Yi(岳天仪), CHEN Long-Wu(陈龙武) et al *Wuli Huaxue Xuebao*(*Acta Physico-Chimica Sinica*), **1998**, **14**(2), 97.
- [9] WANG Du(王 笃), WU Jin-Guang(吴瑾光), XU Guang-Xian(徐光宪) *Huaxue Tongbao*(*Chemistry*), **1995**, **11**(9), 1.
- [10] SHEN Xing-Hai(沈兴海), GAO Hong-Cheng(高宏成) *Huaxue Tongbao*(*Chemistry*), **1995**, **11**(11), 6.

### Study on Preparation of Ultrafine Nickel Particles by the Method of W/O Microemulsion

GAO Bao-Jiao GAO Jian-Feng ZHOU Jia-Qi GE Zhen

(*Department of Chemical Engineering of North China Institute of Technology, Taiyuan 030051*)

Ultrafine nickel particles were prepared by the W/O microemulsion method through the reduced reaction of  $\text{NiSO}_4$  by  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . The product was characterized by TEM and XRD method. The prepared particles are spherical and their size is well-distributed. The factors of compositions of microemulsion system which influence the size of particles were studied. The experiment result shows that the greater the content ratio of water to surfactant(mol/mol) is, the smaller the water nucleus is, so the smaller the nickel particles are; the interface film changes more strongly when the content of amyl alcohol as assistant surfactant increases in a proper range, so the size of nickel particles decreases; and producing of crystal nucleus speeds up when the concentration of  $\text{Ni}^{2+}$  increases, so the size of nickel particles decreases.

**Keywords:** W/O microemulsion reduced reaction nickel ultrafine particle