Vol. 18, No. 2 Feb., 2002

A 研究简报 B

油溶性金属 Ni 纳米微粒的制备与表征

阎玺庆 吴志申* 周静芳 张治军 党鸿辛 (河南大学润滑与功能材料重点实验室,开封 475001)

关键词: 镍 纳米微粒 表面修饰 油溶性 分类号: 0614.81*3

纳米材料的制备、性能与应用已成为近年来的 研究热点之一[1]。由于在催化、光学和电学材料中的 广泛应用、超细单分散的金属微粒的制备与性质已 引起人们的广泛兴趣。通常制备金属纳米微粒的方 法有两种: 一是把固体金属材料分裂为纳米尺寸的 颗粒、如机械粉碎、电弧放电及金属原子蒸气沉 积^[2],用这种方法制备的金属微粒粒径一般都比较 大,且粒子尺寸分布宽,另一种是把金属原子制成纳 米尺度的颗粒,如乳液聚合法^[1]、热解^[4]、y-射线辐 照159、脉冲电沉积160和化学还原171等,这种方法制备 的微粒粒径通常分布窄且粒子小。但以上方法所制 备的金属纳米微粉在有机介质中难以长期稳定分 散。而且当所制备的金属微粉粒径小时在空气中容 易被氧化。超细金属粉润滑油添加剂是一类迅速兴 起的新型固体润滑材料,有希望解决目前边界润滑 技术中存在的难题、它的研制和应用日益受到重 视。但是超细金属粉在润滑油系统中一般存在着分 散稳定性不好、易沉淀的问题 [4]。为了克服以上不 足,拓宽金属纳米微粒的应用范围,使之能够应用于 油相之中、本文采用化学还原法、在水-甲苯体系 中,制备了有机化合物表面修饰的油溶性的 Ni 纳米 微粒、并用多种方法表征了其形貌和结构。

1 实验部分

I.I 试剂与仪器

实验用试剂如四水合乙酸镍、水合联氨、无水碳 酸钠、甲苯、乙醇等均为分析纯、实验用水为蒸馏水、 双十八烷氧基二硫代磷酸吡啶盐 (PyDDP):

《 Mus- K</br>

Wis- K

纳米微粒分别用 AVATAR 360FT-IR 红外光谱仪、 JEM-2010 透射电子显微镜(TEM), EXSTAR 6000 热 分析仪, X'Pert Pro X- 射线粉末衍射仪(XRD)等进 行了表征。

1.2 PyDDP 表面修饰和未修饰 Ni 纳米微粒的制备

在 250mL 的三颈瓶中加人 40mL 蒸馏水、磁力 搅拌下,加入 0,0056mol 乙酸镍和 0.0188mol 无水 碳酸钠,室温混合均匀后加入适量水合联氨,溶液呈 浅蓝色。随即将含 0.0014mol PyDDP 的 60mL 甲苯 溶液加入上述反应液,搅拌下加热回流反应 5h。减 压蒸馏,依次用水、醇洗至中性,真空干燥,得灰黑色 粉末,即得到双十八烷氧基二硫代磷酸(即 PyDDP) 修饰的 Ni 纳米微粒(以下简称 Ni-DDP)。

在反应体系中不加入 PyDDP,即得到未修饰的 Ni 纳米微粒。

2 结果与讨论

2.1 实验条件的选择

根据反应方程式: 2Ni²⁺ + N₂H₄ + 40H⁻ → 2Ni + N₂ + 4H₂O 可知 Ni²⁺的还原过程中有氮气生 成, 氮气的存在可保证溶液中新生成的 Ni 不被氧 化, 因此实验中未通人惰性气体。另一方面, 从反应 方程式中还可以看到, 该反应水合联氨只有在碱性 条件下才能发挥还原作用, 为保证反应充分进行, 本

收稿日期:2001-07-06。收修改稿日期:2001-09-[8。

国家自然科学基金资助课题(No. 29771010)。

^{*} 通讯联系人。 第一作者: 阎玺庆, 男, 30岁, 研究生; 研究方向: 纳米润滑材料。

实验选择的反应温度为 85℃、Ni²⁺和水合联氨的比 例选为 1: 8, pH 值在 10 左右进行。实验中加入的无 水碳酸钠作为 pH 值调节剂。PyDDP 的加入主要有 两方面的作用,首先 PyDDP 在碱性条件下电离出 DDP⁻,然后 DDP⁻和 Ni²⁺络合形成配位化合物、配 合物的生成降低了 Ni²⁺的浓度、减缓了 Ni²⁺的还原 速度,从而使 Ni 微晶的生成和聚集速度下降,有利 于在反应起始阶段溶液中存在大量细小的 Ni 纳米 晶核,由于新生的 Ni 纳米核表面存在着大量的配位 不饱和悬空键,有高的反应活性、DDP⁻以其极性端 基吸附在纳米核的表面,疏水端向外,降低了 Ni 纳 米核的表面能,阻止了微晶的进一步团聚,并且增强 了 Ni 纳米微粒的油溶性。同时合适的水合联氨的用 量已足以保证反应的顺利进行,因而实验中未加入 成核剂。

2.2 分散性实验

PyDDP修饰和未修饰的 Ni 纳米微粒在溶剂中的分散性见表 1。

可见: DDP 修饰 Ni 纳米微粒在有机溶剂如氯 仿,甲苯、苯,白汽油及石蜡油等中均有良好的分散 性,在水和乙醇中不分散,而未修饰的 Ni 纳米微粒 在以上有机溶剂及水中均不分散。这一结果表明表 面修饰的金属微粒表面存在有有机疏水基团,从而 提高了金属 Ni 纳米微粒在有机介质中的分散能 力。

2.3 表面修饰 Ni 纳米微粒的表征

2.3.1 红外光谱分析

图 1 和图 2 分别为 PyDDP 和 Ni-DDP 的 IR 图. 在 PyDDP 的图谱上、2954em⁻¹ 是甲基的非对称伸 缩振动峰、2850em⁻¹ 为 C-H 对称伸缩振动、 1471em⁻¹和1372em⁻¹为 C-H 不对称和对称弯曲振 动峰、717cm⁻¹为 $n \ge 4$ 时的亚甲基链 CH₂ 平面摇 摆振动吸收峰、1260em⁻¹~1160em⁻¹和99 em⁻¹~ 855 em⁻¹为 P-O-C 的 C-O 键伸缩振动和 P-O 伸缩振 动所产生的、686em⁻¹和582em⁻¹分别是 P=S 双键 和 P-S 单键的吸收峰、1600em⁻¹和801em⁻¹为 N-H 变形振动吸收峰、1522em⁻¹、1480em⁻¹和737em⁻¹



为吡啶环特征吸收峰, 说明所合成的产物确为 PyD-DP, 与 PyDDP 的 IR 图谱相比, Ni-DDP 的 IR 图上 DDP 长链烷氧基的特征峰未发生明显的变化, 主要 区别在于吡啶环和 N-H 振动吸收峰消失, P=S 双键 和 P-S 单键的吸收峰分别从 686em⁻¹ 和 582cm⁻¹ 向 低波数移至 669cm⁻¹ 和 559cm⁻¹. 产生了较大的红 移, 这一结果表面修饰剂 PyDDP 与 Ni 纳米微粒表 面之间发生了化学键合作用, 而非简单的物理吸 附。

2.3.2 热重分析(TGA)

图 3a、b 分别是 PyDDP(a) 和 Ni-DDP(b) 的 TG 分析图。从曲线 a 可见、PyDDP 在 95℃和 220℃有两 个失重过程、而曲线 b 的 Ni-DDP 只存在一个失重过 程。PyDDP 和 Ni-DDP 失重曲线的显著差异是由于

表 1 修饰和未修饰的 Ni 纳米微粒在溶剂中的分散性 Table 1 Dispersion of Modified and Non-modified Ni Nanoparticle in Solvents

solvent	water	- rthanol	chloroform	toluene	benzene	gasoline	paraflin
Ni-DDP	non-disperse	non-disperse	disperse	disperse	disp=rse	disperse	disperse
Nı	non-disperse						





Fig. 3 TG curves of Ni-DDP(h) and DDP(a)

它们的组成结构及作用强弱不同造成的。同时也说 明了样品中不存在游离的 PyDDP,另一方面,在室 温到 500℃的温度范围内、PyDDP 失重约 92%,而 Ni-DDP 在约 320℃以后达到恒重,失重约 59%、说 明样品中有无机 Ni 纳米核的存在。由曲线 b 还可看 出: Ni-DDP 最终失重达 59%、即 Ni: DDP(*w*/*w*) = 3:2,从面摩尔比为 4:1.这与投料比一致、说明反应 进行的比较完全。

2.3.3 XRD 分析

图 4 为 Ni-DDP 的 XRD 图、图中在 2 θ = 44.36°, 51.59°, 76.08°的宽化的衍射峰分别对应于 Ni标准卡片上 (111)、(200)、(220) 面、对应的晶面 间距分别为 2.03Å, 1.76Å, 1.24Å, 说明所合成的样 品中含有面心立方 (fcc) 结构的 Ni 纳米核、且其晶 粒细小。在 2 θ =21.45°附近的衍射峰推测为表面修 饰层所引起。图中未见到 Ni 氧化物的峰, 说明在反 应过程中 Ni 纳米核没有发生明显的氧化。根据



Fig. 4 XRD pattern of N1-DDP

Scherrer 公式:

$$D_{\rm bb1} = K\lambda \wedge B_{\rm 1/2}\cos\theta$$

(式中 D_{·1} = 晶粒大小(沿晶面垂直方向), K 系
 Scherrer 常数, 取作 0. 89, λ = X 射线波长, B_{1/2} = 半
 峰宽度、单位: 弧度, θ = 布拉格角. 57.3 是将度换算
 成弧度的换算常数)

估算 Ni 纳米微晶的粒径大小、经计算得: *D*₂₀₀ = *K*λ/*B*_{1·2}cosθ=0.89×0.154×57.3/(0.7× cos(51.59/2))=12.4nm.即 Ni 纳米晶粒的大小约 为 12.4nm。

2.3.4 透射电子显微镜(TEM)分析和电子衍 射(ED)分析

图 5 为 PyDDP 修饰 Ni 的 TEM 和 ED 图, 图 6 为未修饰 Ni 的 TEM 图。由图可见: 表面修饰的 Ni 纳米颗粒粒径大小分布均匀,无明显的团聚现象、表



图 5 Ni-DDP 的 TEM 图和电子衍射图

Fig. 5 TEM and ED images of Nt-DDP



第18卷

面圆整, 平均粒径约为 12nm, 其电子衍射为均匀的 衍射环, 说明所合成的纳米核粒径细小, 计算得到晶 面间距分别为: 2.03, 1.76, 1.23Å, 这一结果与 XRD 分析结果相一致。而未修饰的 Ni 颗粒大小不均匀, 表面不圆整, 粒径约为 400nm, 且团聚在一起。这一 结果表明, PyDDP 作为修饰剂有效地限制了 Ni 纳米 微粒的粒径, 控制了 Ni 微晶的生长, 同时表面修饰 层的存在降低了纳米微粒的表面能, 抑制了纳米微 粒的团聚。

3 结 论

通过化学还原方法,在水-甲苯混合溶剂中制 备出了 PyDDP 修饰的 Ni 纳米微粒,分析结果表明: 表面修饰的 Ni 纳米微粒粒径约为 12nm,表面修饰 层的存在有效地抑制了 Ni 纳米微粒的粒径,且使 Ni 纳米颗粒具有良好的油溶性。从而解决了超细 Ni 粉末在基础油中分散性不好及易沉淀的问题,以期 应用于基础油中、成为新一代润滑剂。

参考文献

[1] RAO C. N. R. J. Mat. Chem., 1999, 9, 1.

- [2] Labunde K., K. J. j. L., Y. X., Tan B. J. Chem. Mater., 1991, 3, 3039.
- [3] CHENGBin, ZHU Yu-Rui, JIANG Wan-Quan, CHENZu-Yau, WANG Uni-Ying. ZHOU Gang-Yi, ZHANG Pei-Qiang Journal of Nanoparticle Research. 1999. 1, 491.
- [4] Esumi K., Tamo T., Torigoe K., Meguro K. Chem. Mater., 1990, 2, 564.
- [5] (a)ZHU Ying-Jie, QIAN Yi-Tai, ZHANG Man-Wei, CHEN Zu-Yao Materials Letters., 1993. 17, 314;
- (b)ZHU Ying-Jie(朱英杰), QIAN Yi-Tai(钱逸泰), ZHANG Man-Wei(张曼维), CHEN Zu-Yao(陈祖耀) Jinshu Xuebao(Chinese Acta Metallurgica Sinuca), 1994, 30(6), B259.
- [6] Natter H., Schmelzer M., Hempelmann R. J. Mater. Res., 1998, 13(5), 1186.
- [7] Tekaia-Elhsissen K., Bonet F., Grugeon S., Lambert S., Herrera-Urbina R. J. Mater. Res., 1999, 14(9), 3707.
- [8] HE Feng(何 峰), ZHANG Zheng-Yi(张正义), XIAO Yao-Fu(肖耀福), WANG Run(王 润), SHI Yu-Fang(史 或芳) Runhua Yu Mifeng(Chinese Lubr. Engineering), 1997.5, 65.
- [9] Water D. N., Paddy J. L. Spectrochim Acta, 1988, 44A, 393.

Preparation and Characterization of Oil-solubility Ni Nanoparticle

YAN Xi-Qing WU Zhi-Shen* ZHOU Jing-Fang ZHANG Zhi-Jun DANG Hong-Xin (Key Laboratory of Lubricating and Functional Materials, Henan University, Kaifeng 475001)

Pyridinium dioctadecyldithiophosphate(PyDDP) modified nickel nanoparticles were prepared by chemical reduction method in water-toluene mixing solution. By using FT-IR, TG, XRD and TEM, the resultant surface modified Ni particles were characterized. The results show that the nano-Ni core has an average diameter of 12nm with a fcc structure. The hydrophobic groups formed by the organic layer on the surface of Ni particles make the nanoparticles have good stability and oil-solubility.

Keywords: Ni nanoparticle surface modification oil-solubility