

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: O614.81*3

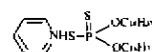
纳米材料的制备、性能与应用已成为近年来的研究热点之一^[1]。由于在催化、光学和电学材料中的广泛应用, 超细单分散的金属微粒的制备与性质已引起人们的广泛兴趣。通常制备金属纳米微粒的方法有两种: 一是把固体金属材料分裂为纳米尺寸的颗粒, 如机械粉碎、电弧放电及金属原子蒸气沉积^[2], 用这种方法制备的金属微粒粒径一般都比较大, 且粒子尺寸分布宽, 另一种是把金属原子制成纳米尺度的颗粒, 如乳液聚合法^[3]、热解^[4]、 γ -射线辐照^[5]、脉冲电沉积^[6]和化学还原^[7]等, 这种方法制备的微粒粒径通常分布窄且粒子小。但以上方法所制备的金属纳米微粒在有机介质中难以长期稳定分散, 而且当所制备的金属微粒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

1.1 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):



根据文献在实验室合成^[9]。所合成的

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 的三颈瓶中加入 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: $2\text{Ni}^{2+} + \text{N}_2\text{H}_4 + 4\text{OH}^- \rightarrow 2\text{Ni} + \text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ 可知 Ni^{2+} 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, 因此实验中未通入惰性气体。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, 收修稿日期: 2001-09-18。

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。

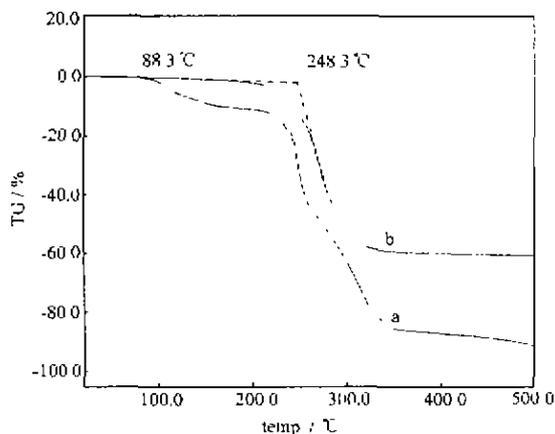


图 3 Ni-DDP 和 DDP 的热分析图

Fig. 3 TG curves of Ni-DDP(b) 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°C 的温度范围内, PyDDP 失重约 92%, 而 Ni-DDP 在约 320°C 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, 从而摩尔比为 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 $2\theta = 44.36^\circ, 51.59^\circ, 76.08^\circ$ 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 $2.03\text{\AA}, 1.76\text{\AA}, 1.24\text{\AA}$, 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 $2\theta = 21.45^\circ$ 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

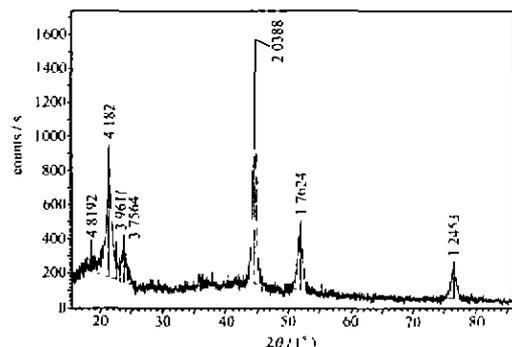


图 4 Ni-DDP 的 XRD 图

Fig. 4 XRD pattern of Ni-DDP

Scherrer 公式:

$$D_{hkl} = K\lambda / B_{1/2}\cos\theta$$

(式中 D_{hkl} = 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 纳米微粒的粒径大小, 经计算得: $D_{200} = K\lambda / B_{1/2}\cos\theta = 0.89 \times 0.154 \times 57.3 / (0.7 \times \cos(51.59/2)) = 12.4\text{nm}$, 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

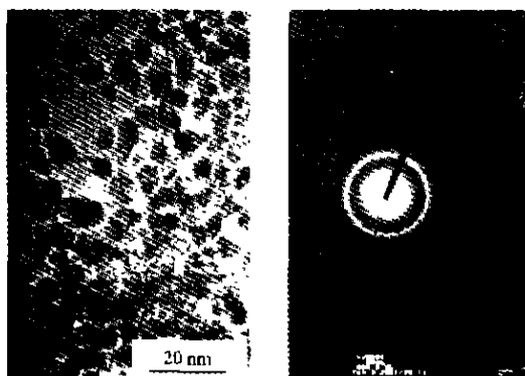


图 5 Ni-DDP 的 TEM 图和电子衍射图

Fig. 5 TEM and ED images of Ni-DDP



图 6 未修饰 Ni 的 TEM 图

Fig. 6 TEM image of Ni

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] CHENG Bin, ZHU Yu-Rui, JIANG Wan-Quan, CHEN Zu-Yao, 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 Sinica)*, **1994**, *30*(6), B259.
- [6] Natter H., Schmelzer M., Hempelmann R. *J. Mater. Res.*, **1998**, *13*(5), 1186.
- [7] Tekaiia-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