

## 溶剂热制备条件对镍晶体结构的影响

米远祝<sup>1,2</sup> 刘应亮<sup>\*,1</sup> 肖勇<sup>1</sup> 袁定胜<sup>1</sup> 张静娴<sup>1</sup>

(<sup>1</sup>暨南大学化学系, 广州 510632)

(<sup>2</sup>湖北民族学院化学与环境工程学院, 恩施 445000)

关键词: 有机溶剂; 镍; 晶体结构

中图分类号: O614.81

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2005)04-0603-04

### Effect of Solvothermal Reduction Process on Crystal Phase of Nickel

MI Yuan-Zhu<sup>1,2</sup> LIU Ying-Liang<sup>\*,1</sup> XIAO Yong<sup>1</sup> YUAN Ding-Sheng<sup>1</sup> ZHANG Jing-Xian<sup>1</sup>

(<sup>1</sup>Department of Chemistry, Jinan University, Guangzhou 510632)

(<sup>2</sup>School of Chemistry & Environmental Engineering, Hubei Institute For Nationalities, Enshi 445000)

**Abstract:** Nickel powders were obtained after chemical reduction of nickel chloride by  $\text{KBH}_4$  using absolute ethylenediamine as solvent in a stainless autoclave. The product was characterized by X-ray powder diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). XRD results show that the as-prepared sample have different crystal structures at different reaction temperatures. It was face-centered cubic (fcc) nickel under 200 °C, and there was only hexagonal close-packed (hcp) Ni above 300 °C. At 250 °C, the patterns indicate that both fcc and hcp phases of Ni coexist in the as-prepared sample. When the ethylenediamine was respectively substituted by benzene and toluene, only fcc phase nickel was obtained. SEM and TEM indicate that the fcc Ni is nano-particles with about 100 nm in diameter, and hcp nickel is nano-crystalline clusters.

**Key words:** organic solvent; nickel; crystal phase

过渡金属材料诸如铁、钴、镍用途广泛,可应用于磁性材料、催化剂、太阳能吸收、磁流体及磁记录材料等<sup>[1-3]</sup>,因此在镍的制备和用途方面研究较多,特别是在镍的纳米材料方面已经有较深入的研究<sup>[4-8]</sup>。在这些研究中,较少有镍的晶形转变以及六方晶形镍的制备和性质方面的报道。因为六方晶镍是亚稳态结构,它需要在特定的条件下以薄膜的形式存在,非合金化的镍通常是面心立方结构。

Carturan等<sup>[9]</sup>报道了用 K/B 液态合金作为还原

剂,还原  $\text{Ni}^{2+}$ 得到了六方紧密堆集(hcp)的镍粉,发现这种结构在低温下是稳定的,当温度达 380 °C以上时则转变为面心立方结构。他们制备的六方晶形镍的 X 射线粉末衍射图,因此成为 JCPDS 卡中六方晶镍的标准图谱(No.45-1027)。Illy 等<sup>[10]</sup>在有机溶剂中用活性氢化钠还原  $\text{Ni}^{2+}$ 也得到了分散的镍纳米粉末,他们的实验发现,晶形的变化只与颗粒的大小有关,尺寸小于 4 nm 的颗粒为六方结构,而尺寸大于 4 nm 的颗粒为面心立方结构。

收稿日期:2004-09-20。收修改稿日期:2004-12-08。

广东省教育厅“千百十人才工程”资助项目(No.Q02059)和广东省科技计划资助项目(No.2KM02304G)。

\*通讯联系人。E-mail: tliuyi@jnu.edu.cn

第一作者:米远祝,男,31岁,讲师,硕士研究生;研究方向:环境材料与纳米材料。

本文工作是在不锈钢反应釜中溶剂热条件下, 用  $\text{KBH}_4$  还原  $\text{NiCl}_2$  制备金属镍粉。X-射线衍射 (XRD) 显示本工作的结果与 Carturan 等报道的温度相反, 如果用乙二胺作为溶剂,  $200\text{ }^\circ\text{C}$  以下生成单相的面心立方晶形结构的镍,  $250\text{ }^\circ\text{C}$  为立方和六方晶形的两相混合物,  $300\text{ }^\circ\text{C}$  以上为单相的六方晶形结构。在同等条件下, 换用甲苯和苯作为溶剂, XRD 结果显示在所有温度均为立方晶形的 Ni。实验结果证明, 在溶剂热还原过程中不同晶形镍的生成受有机溶剂和温度的影响。研究不同温度和不同溶剂中生成不同晶形的镍, 对于研究外界条件对镍晶形和性能的影响具有积极的意义, 不仅为单相六方晶形镍的制备提供新的方法, 促进六方镍的性质研究, 而且也为其单质和化合物的晶形转变条件研究提供参考。

## 1 实验部分

将  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  放于硬质试管中减压状态下  $160\text{ }^\circ\text{C}$  脱水 10 h, 作为反应的前驱体。在 60 mL 不锈钢反应釜中依次加入 0.54 g  $\text{KBH}_4$  (10 mmol), 50 mL 有机溶剂, 0.65 g  $\text{NiCl}_2$  (5 mmol), 用玻棒搅拌均匀, 封盖, 放于反应炉中设定温度下反应 10 h。反应完毕, 自然冷至室温, 产品依次用无水乙醇、蒸馏水、无水乙醇清洗, 室温条件下置于放有硅胶的干燥器中晾干。

用 MSAL-XD2 型全自动 X 射线粉末衍射仪 ( $\text{Cu K}\alpha$ ,  $\lambda=0.154\ 056\text{ nm}$ , 40 kV/20 mA) 进行物相分析, 用扫描电镜 (philips XL-30, 30 kV) 和透射电镜 (JEOL2010, 200 kV) 观察产物的形态和形貌。所有试剂均为分析纯。

## 2 结果与讨论

### 2.1 温度对 Ni 晶形的影响

用乙二胺作为溶剂, 将反应温度分别设定在  $160\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $400\text{ }^\circ\text{C}$ , 从 XRD 图可知, 在  $200\text{ }^\circ\text{C}$  时, 为单相的面心立方晶形结构,  $250\text{ }^\circ\text{C}$  时为面心立方和六方的两相混合物,  $300\text{ }^\circ\text{C}$  以上为单相的六方晶形镍。说明在  $200\text{ }^\circ\text{C}$  左右, 六方结构的镍开始生成,  $200\sim 300\text{ }^\circ\text{C}$  之间可以同时成立方和六方结构的镍, 温度越高立方晶形的镍越少, 六方晶形的镍越多。而温度达  $300\text{ }^\circ\text{C}$  以后, 已经观察不到立方晶形的镍, 只有六方晶形的结构。这说明了在乙二胺作为溶剂的条件下低温利于生成

立方晶形结构, 高温利于生成六方晶形结构。对比 Carturan 等人的反应条件, 在  $380\text{ }^\circ\text{C}$  以上的温度, 我们并没有得到立方晶形的镍, 证明镍的晶形跟反应介质有密切关系。图 1a 中在  $400\text{ }^\circ\text{C}$  时, 在  $2\theta$  为  $20^\circ\sim 30^\circ$  之间有一宽峰, 是因为乙二胺在较高的温度下碳化生成了无定形碳的原因所致。

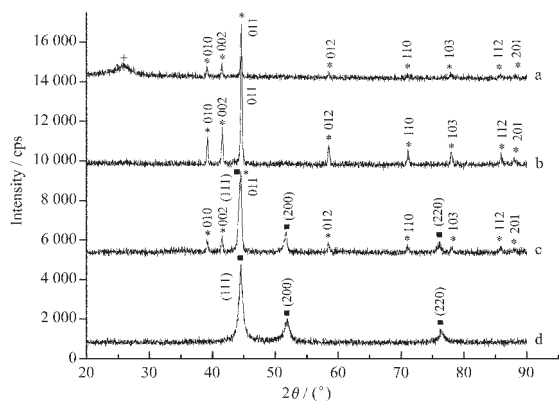


图 1 以乙二胺作为溶剂时, 不同温度下产品的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of the as-prepared Ni sample synthesized in ethylenediamine at different temperatures

■: fcc phase nickel; \*: hcp phase nickel;  
+: amorphous carbon  
(a)  $400\text{ }^\circ\text{C}$ , (b)  $300\text{ }^\circ\text{C}$ , (c)  $250\text{ }^\circ\text{C}$ , (d)  $200\text{ }^\circ\text{C}$ .

### 2.2 有机溶剂对 Ni 晶形的影响

在温度为  $160\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $400\text{ }^\circ\text{C}$  条件下, 分别换用甲苯和苯作为溶剂。图 2 是以苯作为溶剂的 XRD 图, 由图可以看出, 用苯作为溶剂, 不同的温度下均为面心立方晶形的 Ni, 没

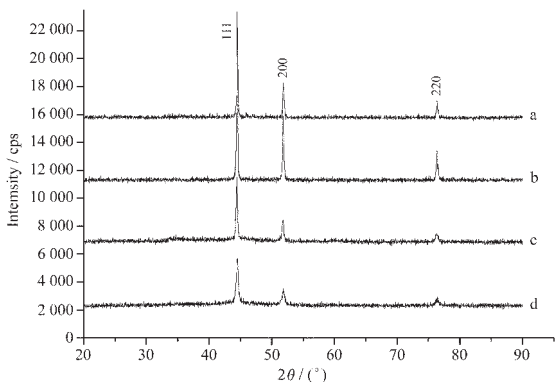


图 2 以苯作为溶剂对, 不同温度下产品的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of the as-prepared Ni sample synthesized in benzene at different temperatures

(a)  $400\text{ }^\circ\text{C}$ , (b)  $300\text{ }^\circ\text{C}$ , (c)  $250\text{ }^\circ\text{C}$ , (d)  $200\text{ }^\circ\text{C}$ .

有出现六方晶形结构。甲苯的 XRD 图与苯类似。对比图 1 的结果,说明在溶剂热条件下溶剂对镍的晶形变化有着显著的影响。

### 2.3 形貌观察

图 3a 是面心立方晶镍的扫描电镜图,由图可

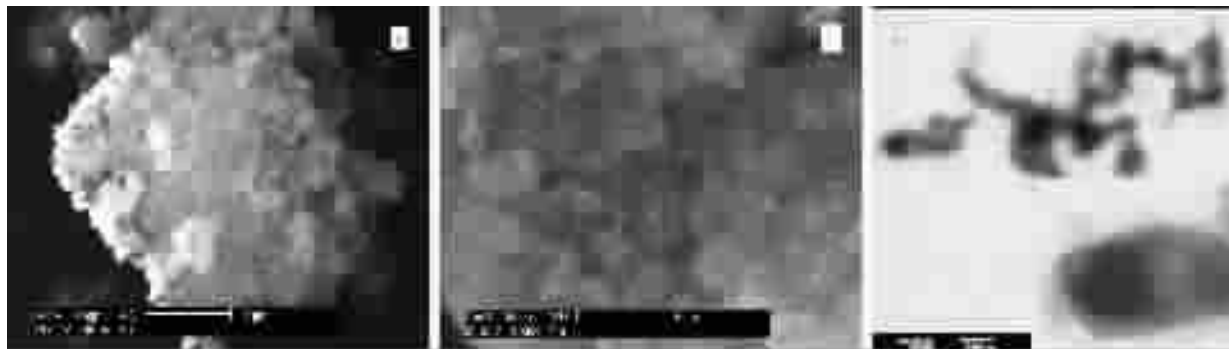


图 3 不同晶形镍的 SEM 图和 TEM 图

Fig.3 SEM and TEM images of different crystal phases

(a) SEM image of fcc nickel, (b) SEM image of hcp nickel, (c) TEM image of hcp nickel.

### 2.4 反应机理分析

Yang 等<sup>[11~14]</sup>认为溶剂不仅影响晶体的生长和形态,而且影响晶体的形成和结构,因为溶剂能选择性地控制不同晶面的表面能<sup>[15,16]</sup>。Pearson 等<sup>[17]</sup>认为,通常情况下镍的稳定结构是面心立方结构,但是当金属镍中含有氮化物、氢化物和碳化物时就会诱发六方结构镍的生成。六方结构是比面心立方结构更高能量状态的一种结构,当镍中含有杂质硫或碳时,这些杂质的存在使得镍中的某些原子处于高能状态,从而使得六方晶形镍的存在成为可能<sup>[18]</sup>。Sun 等<sup>[17,19]</sup>认为,由于堆集缺陷而产生的低活化能也容易导致在同一样品中同时出现两相。在本文的实验中,我们认为乙二胺在较高温度下分解生成的氮化物和碳化物可能是六方晶镍生成的主要诱因。200℃以下乙二胺基本没有分解,反应体系中没有诱发六方结构镍生成的因素,只生成面心立方结构的镍;而当温度在 250℃左右时,乙二胺发生分解生成碳化物等杂质,从而诱发六方结构镍的生成;当温度高于 300℃时,乙二胺分解增加,于是就大量生成了六方结构的镍。用甲苯和苯作为溶剂,在 400℃以下较难分解或分解较少,没有诱发六方镍生成的因素,因此产物中没有六方结构的镍。

我们也尝试了用乙二胺作溶剂,采用不同的反应时间,结果显示不同的反应时间,XRD 图基本一致,说明立方和六方晶镍是同时生成的,并没有先后之分。而且我们也在同等条件下换用  $\text{LiAlH}_4$ 、 $\text{CaH}_2$ 、

知,六方晶镍是纳米颗粒,颗粒直径在 100 nm 左右,分布均匀且没有团聚。图 3b 显示的是六方晶镍的扫描电镜图,由图可见,六方晶镍呈絮状。由图 3c 六方晶镍的透射电镜图可知,这些絮状物是由小的纳米颗粒组成的纳米束。

Zn 粉等作为还原剂,但是结果跟上面一致,说明还原剂对镍晶形的转变没有影响。在我们的实验中,镍晶形的转变只与温度和溶剂有关。

## 3 结 论

用乙二胺作为溶剂,在不锈钢反应釜中用  $\text{KBH}_4$  还原  $\text{NiCl}_2$ ,在不同的温度得到了晶形不同的 Ni,200℃相对较低的温度以下形成单相的面心立方晶形结构,250℃为立方和六方晶形的两相混合物,300℃以上为单相的六方晶形结构。在同等条件下,换用甲苯和苯作为溶剂,XRD 结果显示在所有温度范围内均为立方晶形结构。面心立方晶镍为直径约 100 nm 的颗粒,这些颗粒呈规则的球形。六方晶镍呈絮状,透射电镜下观察这些絮状物为纳米颗粒组成的纳米束。在乙二胺中生成六方晶形镍,可能是因为较高温度下,溶剂分解生成氮化物和碳化物等,从而诱发生成了六方结构的镍。这对于我们研究六方镍的生成和稳定条件及其性能具有重要的意义。

### 参考文献:

- [1] Stanley W M. *Solar Energy Materials*, **1985**,**12**(6):435~447
- [2] Lion S H, Chien C L. *J. Appl. Phys.*, **1988**,**63**(8):4240~4242
- [3] Bridger K, Watts J, Chien C L. *J. Appl. Phys.*, **1988**,**63**(8):3233~3255
- [4] Riccardo H. *J. Magn. Magn. Mater.*, **2002**,**249**(1~2):251~256

- [5] Nadège C, Marc R, Francois S, et al. *Nano Lett.*, **2001**,**1**(10): 565~568
- [6] Bao J, Tie C, Xu Z, et al. *Adv. Mater.*, **2001**,**13**(21):1631~1633
- [7] Liu Z, Li S, Yang Y, et al. *Adv. Mater.*, **2003**,**15**(22):1946~1948
- [8] Wu M L, Zhu Y C, Zheng H G, et al. *Inorganic Chemistry Communication*, **2002**,**5**(11):971~974
- [9] Carturan C, Cocco G, Enzo S, et al. *Mater. Lett.*, **1988**,**7**(1~2):47~50
- [10] Illy S, Tillement O, Machizaud F, et al. *Philosophica Magazine*, **1999**,**79**:1021~1031
- [11] Yang Q, Tang K B, Wang C R, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2002**, **106**(36):9227~9230
- [12] Yang Q, Tang K B, Wang C R, et al. *J. Mater. Res.*, **2002**,**17**(5):1147~1152
- [13] An C H, Jin Y, Tang K B. *J. Mater. Chem.*, **2003**,**13**(2):301~303
- [14] Yang Q, Wang F, Tang K B. *Mater. Chem. Phys.*, **2003**,**78**(2): 495~500
- [15] Lee S M, Cho S N, Cheon J. *Adv. Mater.*, **2003**,**15**(5):441~444
- [16] Dinega D P, Bawendi M G. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1999**,**38**(12):1788~1791
- [17] Pearson W B. *A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys*. London: Pergamon, **1958**.871
- [18] GE Fu-Yun(葛福云), YAO Shi-Bing(姚士兵), XU Shu-Kai(许书楷), et al. *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao(Chem. J. Chinese Univ.)*, **1994**,**15**(11):1666~1669
- [19] Sun S, Murray C B. *J. Appl. Phys.*, **1999**,**85**(8):4325~4310