



利用二氧化硅欧泊模板合成三维多孔金属镍

曹洁明* 陈勇平 常欣 郑明波 季红梅

(南京航空航天大学材料科学与技术学院纳米材料研究所, 南京 210016)

关键词: 多孔金属镍; SiO_2 欧泊; 模板

中图分类号: O614.81+3; O611.4

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2006)01-0183-04

Synthesis of Three-dimensional Porous Metallic Nickel Using SiO_2 Opal as Template

CAO Jie-Ming* CHEN Yong-Ping CHANG Xin ZHENG Ming-Bo JI Hong-Mei

(Nanomaterials Research Institute, College of Materials Science and Technology,

Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016)

Abstract: Porous metallic nickel has been synthesized using SiO_2 opal as template. The template was prepared by self-assembled sedimentation of monodispersed SiO_2 spheres. The metallic nickel precursor was impregnated into the void of the SiO_2 opal template. The precursor transferred to metallic nickel after calcination in the nitrogen atmosphere. Then, the SiO_2 opal template was removed and three-dimensional porous metallic nickel with a meso-/macroporous structure was obtained. The as-synthesized samples were characterized by XRD, FESEM and nitrogen adsorption-desorption methods.

Key words: porous metallic nickel; SiO_2 opal; template

金属镍在高效催化剂、传感器、导电浆料、高密度磁记录材料、高性能电极材料等领域具有广阔的应用前景,在材料科学和凝聚态物理领域引起了广泛的研究兴趣。多孔金属镍结构由金属镍骨架及孔隙所组成,与致密块体镍相比,其内部具有大量的孔隙,因而具有诸多优异的特性,如密度小、比表面积大、光学性能优异等。多孔金属镍可用来制作过滤器、催化剂及催化剂载体、多孔电极等^[1]。

1987年 Yablonovitch^[2]和 John^[3]几乎同时提出了光子晶体这一新概念和新材料。构成三维模板的途径之一是在液体中自组装成具有光波长级的单分散胶体微球——胶体晶体,这种广义上的胶体晶体又称欧泊(Opal)。二氧化硅欧泊模板的制备是先利用 Stöber 方法^[4]制备出大小均一的二氧化硅微球,再通

过重力场自组装成三维有序结构,通常所制得的二氧化硅欧泊结构具有面心立方晶格,同时也具有光子晶体特性^[5,6]。利用 SiO_2 欧泊为模板已成功合成出 ZnS 光子晶体^[7]。

本文利用 SiO_2 欧泊为模板,制备了孔缩率相对较小、较为纯净的有序多孔金属镍。将金属镍的前驱体(实验中为草酸镍)填充到 SiO_2 欧泊的空隙内,在氮气保护气氛下煅烧使镍的前驱体转变为金属镍单质,随后除去模板就得到多孔金属镍。场发射扫描电子显微镜(FESEM)观察表明,所制备的样品具有大孔结构;氮气吸附-脱附实验表明多孔金属镍具有较高的比表面积,且孔壁内具有纳米级孔道结构,所以其具有大孔和纳米孔的二级孔道结构。

收稿日期:2005-07-08。收修改稿日期:2005-09-23。

江苏省自然科学基金青年创新项目(No.BK2002414)。

*通讯联系人。E-mail: jmciao@nuaa.edu.cn

第一作者:曹洁明,男,35岁,博士后,副教授;研究方向:纳米材料。

1 实验部分

1.1 合成

采用 Stöber 方法^[4]合成不同直径的单分散二氧化硅胶体微球,洗净后分散于无水乙醇中,在常温常压下静置 10~30 d。无水乙醇缓慢蒸发, SiO₂ 微球在重力场作用下沉积自组装成有序欧泊结构,产物在 120 °C 下干燥 12 h。

合成多孔镍的主要步骤如下:将 0.5 g 醋酸镍(国药集团化学试剂有限公司,分析纯)溶于 5 mL 蒸馏水(自制)和 5 mL 无水乙醇(上海实意化学试剂有限公司,分析纯)的混合溶液中,取 0.5 g SiO₂ 欧泊模板放入其中浸泡 5~10 min,取出后,在 60 °C 干燥 2 h。将 1 mol·L⁻¹ 的草酸无水乙醇溶液滴到用醋酸镍处理过的欧泊上,并进行抽滤(如图 1 所示),取出模板后,在 60 °C 干燥 2 h。重复上述实验过程 3 次。最后将其放入通过氮气的管式炉中 450 °C 煅烧 8 h。冷却至室温后,采用 5 % 的氢氟酸浸泡 3 h 除去 SiO₂ 模板。所得样品经蒸馏水多次洗涤,在 60 °C 下干燥 10 h。

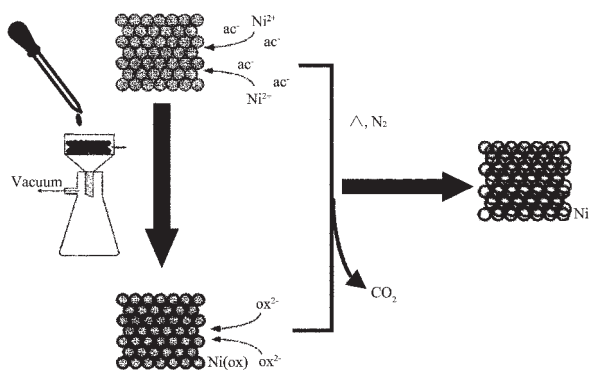


图 1 实验中合成多孔镍的装置示意图

Fig.1 Schematic drawing of settings for the preparation of porous metallic nickel

1.2 表征

采用 Bruker D8-ADVANCE X 射线衍射仪对样品进行物相分析, Cu 靶 K α 射线($\lambda=0.154\ 178\ \text{nm}$), 管流 50 mA, 管压 30 kV; 采用 LEO1530VP 场发射扫描电子显微镜(FESEM)对样品的形貌进行表征; 氮气吸附-脱附实验在 Micromeritics ASAP 2010 仪器上完成。

2 结果与讨论

2.1 二氧化硅模板结构与性质的讨论

选用 SiO₂ 欧泊作为模板是因为: 首先, SiO₂ 微

球的尺寸很容易控制。准确控制其前驱物的浓度, 就能准确控制得到的 SiO₂ 微球粒径^[8], 这样就可以控制最后得到的多孔镍的大孔孔径; 其次, 因为其表面具有亲水性, 金属离子很容易被吸附至其表面, 而且模板很容易被去除。如果用聚合物作模板, 如将镍的前趋体和聚苯乙烯球的复合物在氮气保护下于 450 °C 加热 10 h 后, 元素分析显示, 有 39% 的碳残留在样品中^[9]。

SiO₂ 胶体微球在自组装晶化过程中, 颗粒所带电荷的相互作用及类似分子间相互作用力的 Van der Waals 力起主要作用, 系统最终处于热力学平衡态, 即体系自由能最低的状态。我们把所制备的 SiO₂ 欧泊模板用 FESEM 进行表征, 平均粒径分别为 162 nm 和 200 nm (如图 2 所示), 这种有序结构为 FCC 结构, 其中平行于底面的晶面是面心立方的(111)晶面。

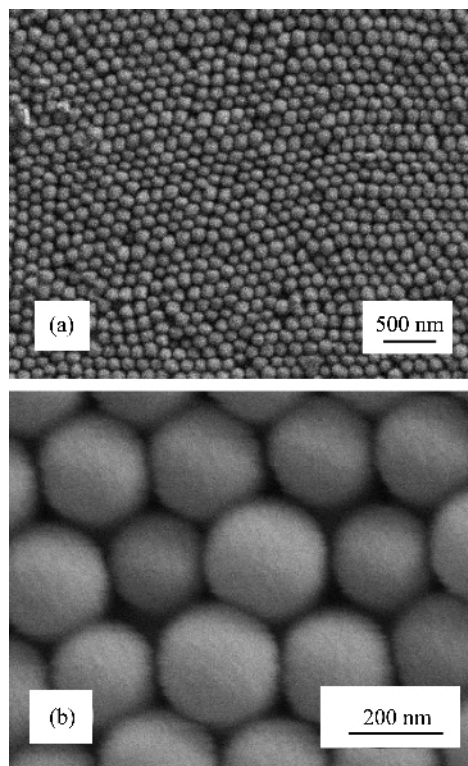


图 2 合成多孔镍所用的 SiO₂ 欧泊模板

Fig.2 SiO₂ opal (a) 162 nm and (b) 200 nm templates for the preparation of porous metallic nickel

2.2 多孔金属镍的制备与研究

制备多孔金属镍的关键是如何在模板空间内设计可以进行的液-固化学反应。这一化学反应过程必须满足以下条件: 首先, 溶解前驱体的溶剂必须能很好地润湿模板, 这样可以使液体流过整个模板内部,

从而消除在未润湿区域产生的晶体缺陷。其次,前驱体必须在所选择的溶剂中有很高的溶解度,这样可以将更多的前驱体引入到模板的内部。我们采用了 Yan^[10]等人的方法,利用乙醇和水的等比溶液作为溶剂,以醋酸镍作前驱体,通过毛细作用力,将溶解于溶剂中的前驱体随溶剂一起引入到 SiO₂ 微球模板内部,待溶剂挥发后,前驱体沉积在模板的空间内,由于醋酸镍熔点低,所以在第二步中再将草酸根离子引入到含有醋酸镍的模板中,使草酸根与镍离子发生作用,生成草酸镍沉积在模板内部。草酸镍具有相对高的熔点,在其分解转化成金属镍时还没有熔化,把模板去除后能够保持其有序性,孔结构没有塌陷。

在用模板法合成多孔镍时,模板内镍的前驱物填充不充分将容易导致在除去模板后孔结构的塌陷。基于这个原因,使镍的前驱物尽可能多的填充到模板内部是防止孔塌陷的根本方法。图 3 为只填充 1 次的样品,从图中可以看出没有得到有序大孔结构,所以我们在实验中采用填充 3 次的方法来达到保持孔结构的目的。同时我们还应用了抽滤浸泡的方法,应用这种方法可以使草酸溶液由于负压的存在更加容易地去润湿经过处理的欧泊表面,从而使镍离子以草酸盐的形式存在。

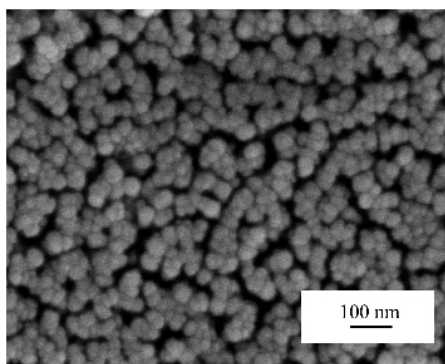


图 3 未形成大孔结构样品的 FESEM 照片

Fig.3 FESEM image of non-porous structure of the sample

图 4 为多孔镍的 X 射线衍射图。X 射线衍射峰宽化,表明晶粒尺寸较小,以(111)晶面衍射峰为基准,根据 Scherrer 公式计算得晶粒尺寸为 30 nm 左右。经 X 射线衍射分析,各衍射峰与块体镍的基本相同,粉末呈面心立方结构的晶态,衍射谱中未见其他杂质物相的峰存在,故所制产物为纯净镍粉。

图 5 为利用不同粒径 SiO₂ 模板制备的不同孔径多孔镍的 FESEM 照片,(a)和(c)为样品的表面,(b)和(d)为样品的断面。从图中可以看出其大孔的结构

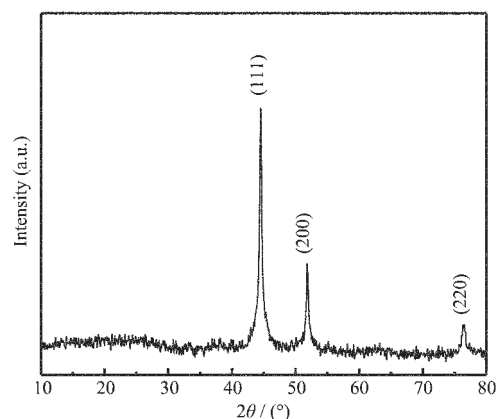
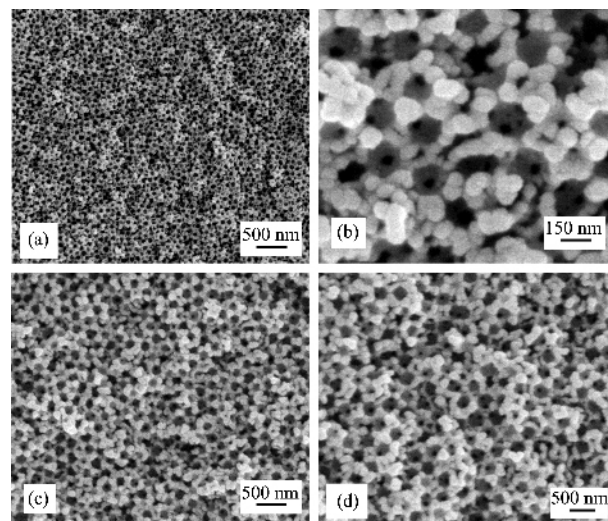


图 4 所得样品的 XRD 图谱

Fig.4 XRD pattern of as-obtained sample

和有序的三维 FCC 结构,另外从图中也可以看出大孔的尺寸与 SiO₂ 模板的尺寸相比有一定的收缩,但收缩率较小,仅为 8%左右。



The surface image (a) and transect image (b) of the sample with a pore diameter of 150 nm; The surface image (c) and transect image (d) of the sample with a pore diameter of 185 nm.

图 5 不同孔径的多孔镍的 FESEM 照片

Fig.5 FESEM images of porous metallic nickel samples with different pore diameters

图 6 是多孔金属镍样品的氮气吸附-脱附等温线,出现了明显的滞后现象,表明发生了氮气在介孔孔道内的凝聚。同时测得样品的比表面积为 19.93 m²·g⁻¹,孔容为 0.055 cm³·g⁻¹。图 6 中的插图是样品的孔径分布图,可以看出样品中存在纳米级孔结构,孔的尺寸在 2~10 nm 之间,这可能是由镍的微晶晶粒堆积形成大孔孔壁时所形成的孔道结构造成的。因此,三维多孔金属镍由于孔壁的纳米孔结构和本

身的开放大孔结构使其具有了二级孔道结构。

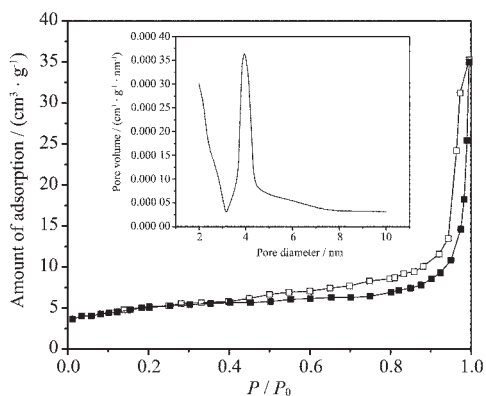


图 6 多孔镍样品氮气吸附-脱附等温线及其孔径分布图(插图)

Fig.6 Nitrogen adsorption-desorption isotherm plot and the pore size distribution plot (inset) of the porous nickel sample

3 结 论

本文利用不同平均粒径的 SiO_2 微球在重力场下自组装得到的三维有序欧泊为模板制备了多孔金属镍, FESEM 观察, 所制备的样品具有三维大孔结构, 孔的尺寸在 150~200 nm 之间。氮气吸附-脱附实验表明多孔金属镍具有相对高的比表面积, 为 $19.93 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 而且在其孔壁上由于微晶的堆积也存在一定

的纳米级孔结构, 所以其具有大孔和纳米孔的二级孔道结构。这种二级孔道结构有利于电解质在材料内部通畅地传输, 所以这种多孔镍有可能被广泛应用在多孔电极和固体电解质的支撑材料; 同时多孔镍可作为磁性材料用作磁记录以及作为催化剂用于催化领域。

参考文献:

- [1] Yan H W, Blanford C F, Holl B T, et al. *Chem. Mater.*, **2000**, **12**:1134~1141
- [2] Yablonovitch E. *Phys. Rev. Lett.*, **1987**, **58**:2059~2062
- [3] John S. *Phys. Rev. Lett.*, **1987**, **58**:2486~2489
- [4] Stober W, Fink A, Bohn E. *J. Colloid & Interf. Sci.*, **1968**, **26**: 62~69
- [5] Lopez C. *Adv. Mater.*, **2003**, **15**:1679~1704
- [6] Chang X, Cao J M, Ji H M, et al. *Mater. Chem. Phys.*, **2005**, **89**:6~10
- [7] CAO Jie-Ming(曹洁明), CHANG Xin(常 欣), et al. *Wuli Huxue Xuebao(Acta Phys. -Chim. Sin.)*, **2005**, **21**(5):560~564
- [8] Wang W, Gu B, Liang L, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2003**, **107**: 3400~3404
- [9] Woodcock L V. *Nature*, **1997**, **385**:141~143
- [10] Yan H W, Blanford C F, Holl B T, et al. *Adv. Mater.*, **1999**, **11**:1003~1006