



无溶剂热分解单源前驱体法制备有机单分子层表面修饰 NiS 纳米微粒

张春丽 张晟卯 卢 春 吴志申* 张平余
(河南大学特种功能材料重点实验室, 开封 475001)

关键词: 纳米颗粒; 无溶剂合成; 单源前驱体; NiS

中图分类号: O614.81+3; O611.4

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2006)03-0581-04

Solventless Synthesis of Monolayer Protected NiS Nanoparticles from Nickel Hexadecylxanthate Single-Source Precursor by a Thermolytic Method

ZHANG Chun-Li ZHANG Sheng-Mao LU Chun WU Zhi-Shen* ZHANG Ping-Yu

(Key Lab for Special Functional Material, Henan University, Kaifeng, Henan 475001)

Abstract: NiS Nanoparticles were synthesized from nickel hexadecylxanthate single-source precursor via a thermolytic method. The partial xanthate ligand dissociated from precursor absorbed to the surface of NiS nanoparticles as capping agent. The products were characterized by FTIR, XRD and TEM. The results indicate that NiS nanoparticles have excellent dispersibility with hexagonal structure and the average diameter is 15 nm.

Key words: nanoparticles; solventless synthesis; single-source precursor; thermolytic method

纳米微粒由于具有很多特别的物理和化学性质,在光、电、磁、机械等各个领域显示出了广阔的应用前景,所以纳米微粒的制备与性能研究是近年来化学、物理和材料科学中最热门和最前沿的课题之一。尽管目前有多种纳米微粒的制备方法见诸文献报道,但是新的纳米微粒的制备方法依然是人们追求的目标之一。无溶剂合成纳米材料是近年来开始研究的制备纳米材料的新方法,在无溶剂环境中,微粒之间的碰撞基本不发生,微粒生长过程是通过单体加成来实现的,这样就较易得到形状和尺寸单分散的纳米材料。但是采用无溶剂合成纳米材料时通常需要加入捕获剂来控制微粒生长^[1-3]。烷基黄原酸是制备金属纳米材料的很好的捕获剂^[4,5],同时近年来以金属黄原酸盐作为前驱体通过热分解的方法制

备了多种金属硫化物。Efrima 等就以烷基铵为溶剂通过热分解烷基黄原盐制备了多种金属硫化物纳米微粒^[6,7]。

镍的硫化物具有较强的微波吸收能效,可以作为飞机的隐身材料;具有很强的磁热效应,可作为磁制冷材料,广泛应用于空间技术、地球物理探测、磁共振成像、粒子加速器、超导体等领域;另外,镍的硫化物还可在石油化工中用作加氢脱硫和氢化的催化剂以及用以制备硫化燃料,可以作为光学增感剂等^[8]。但是关于硫化镍纳米材料的制备方面的文献报道的并不是很多。

在本文中我们以长链烷基黄原酸镍为单源前驱体在无溶剂条件下制备了硫化镍,反应中不需加入表面活性剂,从前驱体中解离出来的黄原酸配体同

收稿日期:2005-10-17。收修改稿日期:2005-12-26。

国家自然科学基金资助课题(No.20401006)及河南省自然科学基金资助课题(No.2004430003,200510475019)。

*通讯联系人。E-mail: zsm@henu.edu.cn; Tel: 0378-2852533

第一作者:张春丽,女,24岁,硕士研究生;研究方向:离子液体中纳米材料的制备及摩擦学性能研究。

时作为捕获剂化学吸附于生成的硫化镍纳米微粒表面,使其具有良好的分散性能,得到的硫化镍平均粒径小于 15 nm。该方法适于制备多种金属硫化物。

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

六水合硫酸镍(洛阳市化学试剂厂,化学纯);甲醇(上海化学试剂总厂,分析纯);丙酮(天津市化学试剂一厂,分析纯);十六烷黄原酸钾参照文献^[4,7]制备。试验用水为二次蒸馏水。

红外光谱检测用 Nicolet Avatar 360 型红外光谱仪(FTIR,美国 Nicolet 公司)测定,记录范围 4 000~400 cm^{-1} ; 结构分析采用 Philips X' Pert Pro 型 X 射线粉末衍射仪(XRD,荷兰 Philips 公司),采用 $\text{Cu K}\alpha$ 发射源, $\lambda=0.15405 \text{ nm}$,电压 40 kV,电流 40 mA,扫描角度为 $3^\circ \cdot \text{min}^{-1}$; 形貌分析在 JEM-2010 透射电子显微镜(TEM,日本 JEOL 公司)下进行,加速电压 200 kV。

1.2 十六烷黄原酸镍前驱体的合成

十六烷黄原酸镍参照文献^[7]制备。称取 0.005 mol $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 加 50 mL 水溶解,称取 0.01 mol 十六烷黄原酸钾用 200 mL 甲醇溶解,将硫酸镍水溶液滴加入黄原酸钾溶液中,立即得到橙色沉淀,滴加完毕后,充分搅拌 20 min。所得混合物抽滤,滤饼用甲醇:水为 3:1(体积比)的溶液洗涤 3 次后,再用甲醇洗涤 1 次,抽滤,滤饼真空干燥待用。

1.3 NiS 纳米微粒的制备

称取 0.03 g 十六烷黄原酸镍粉体加入 50 mL 单口瓶中,密闭搅拌十六烷黄原酸镍粉体并从室温缓慢加热升温至 150 $^\circ\text{C}$,恒温反应 1 h,冷却,加入大量丙酮,过滤出其中的黑色固体,用丙酮洗 3 次,晾干所得黑色粉末即目标产物。

2 结果与讨论

2.1 透射电子显微镜分析

图 1 是所得粉末样品的透射电子显微镜(TEM)图。由图中可以看出所制备的 NiS 纳米微粒粒径均匀,呈球形,样品分散性能良好,没有团聚,平均粒径为 15 nm。图 2 是所得样品的高分辨电子显微镜图。从图中可以看到其内部没有晶界,表明我们制备的单个纳米颗粒为单晶。图中 NiS 的晶格间距为 0.30 nm,对应于六角 NiS JCPDS(75-0613)的(100)晶面。

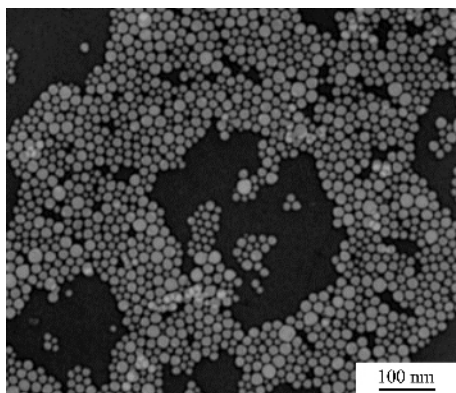


图 1 无溶剂法制备的粉末样品的 TEM 图

Fig.1 TEM image of specimen from solventless method

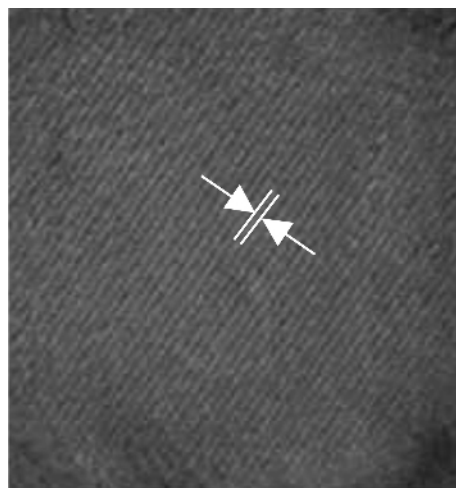


图 2 无溶剂法制备的粉末样品的 HRTEM 图

Fig.2 HRTEM image of specimen from solventless method

2.2 X 射线衍射分析

图 3 是粉末样品的 X 射线衍射图。在 $2\theta=25^\circ\sim90^\circ$ 范围内的衍射强峰经过与 JCPDS(75-0613)标准卡片对照,对应于六角结构 NiS (100)、(101)、(102)、(110)、(202)晶面衍射。将(100)、(101)晶面对应晶面间距带入六方晶系晶面间距计算公式: $1/d^2=4(h^2+hk+k^2)/3a^2+l^2/c^2$ 得到其晶胞参数为 $a=3.421$, $c=5.247$, 与 JCPDS(75-0613)标准卡片上给出的 $a=3.420$, $c=5.300$ 基本一致。在图中还有一些杂乱的弱峰存在,我们认为这是由于反应体系中存在氧,这就使得体系中有少量镍的氧化物以及硫酸盐生成,引起 X 射线衍射图中一些杂乱的弱峰存在。从图中还可以看出,衍射峰都有非常明显的宽化现象,由于 X-射线衍射峰宽化是纳米微粒的特性之一,这表明我们所制备的样品粒径较小,处于纳米量级。根据(101)、(102)、(110)晶面衍射峰的宽化,由 Sherrer 公式估算其平均粒径

为 15 nm, 而透射电子显微镜结果表明所得纳米微粒的平均粒径也为 15 nm, 因此我们认为所得到的 NiS 纳米微粒为单晶。

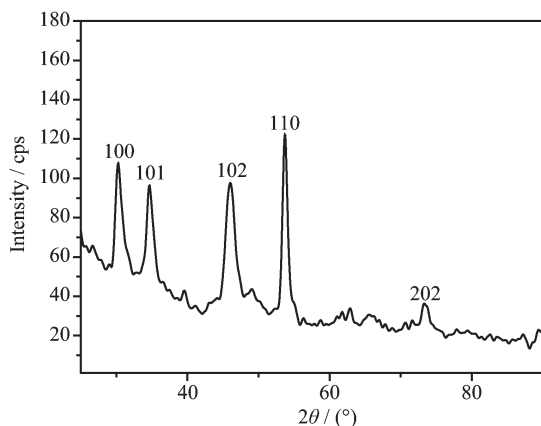


图3 无溶剂法制备的粉末样品的 XRD 图

Fig.3 XRD pattern of specimen from solventless synthesis

2.3 红外图谱分析

图4所示为原料十六烷基黄原酸镍及其分解产物的红外光谱(FTIR)图。从图上可以看出前驱体十六烷基黄原酸镍和无溶剂法制备的粉末样品都具有位于 1375 cm^{-1} 处的甲基的对称变形振动吸收峰, 2910 cm^{-1} 和 2844 cm^{-1} 的对应于亚甲基的伸缩振动吸收峰, $930\sim 1050\text{ cm}^{-1}$ 附近的 $-\text{OCH}_2-$ 的振动吸收峰, 710 cm^{-1} 附近的对应于长链烷基中 $-(\text{CH}_2)_n-(n>4)$ 的 C-H 骨架振动吸收峰。这些由长碳链烷基部分引起的吸收在前驱体以及粉末样品中都存在, 并且与前驱体相比没有峰位的变化, 表明纳米颗粒表面存在长碳链烷基。而与配位原子有关的吸收发生了位移。前驱体中位于 1638 cm^{-1} 附近对应于 $-\text{C}=\text{S}-$ 的振动吸收峰在粉末样品中移至 1647 cm^{-1} 处。 1260

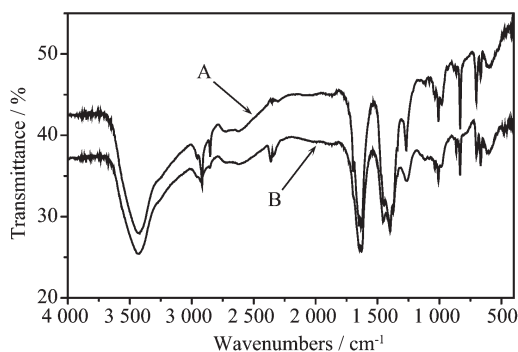


图4 前驱体(A)及无溶剂法制备的粉末样品(B)的 FTIR 图谱

Fig.4 FTIR spectra of precursor (A) and specimen from solventless synthesis (B)

cm^{-1} 附近对应于 C-S 伸缩振动吸收带在粉末样品中移至 1268 cm^{-1} 处。表明其配位作用的存在。

基于 XRD 及以上结果,我们认为样品是由处于纳米量级的无机 NiS 纳米颗粒与有机配体组成。中科院兰州化学物理研究所王晓波等^[9]在以烷基硫代磷酸配合物为前驱体制备纳米颗粒时提出:从前驱体中解离出来的烷基硫代磷酸配体与生成的硫化银纳米颗粒表面的银原子相结合形成有机单分子层阻止硫化银的团聚。我们认为黄原酸镍在分解过程中发生了类似的过程。由于样品在表征前经过了多次的洗涤纯化,所以我们认为 NiS 纳米颗粒与有机配体之间不是简单的混合物,它们之间是通过化学键作用而结合为整体,其化学吸附是通过有机配体的吸附性基团与 NiS 纳米颗粒表面的镍原子发生作用。即核-壳结构的无机有机复合的 NiS 纳米微粒,其纳米核为 NiS,包覆于纳米核上的壳层为有机配体,配体通过配键与纳米核表面的 Ni 原子结合稳定吸附于无机纳米核的表面。通常纳米材料易团聚,且不能稳定分散于有机体系中,而样品所具备的不团聚、有机可分散性等特点正是由其有机单分子层表面修饰的结构所决定的。根据产物的结构特性,我们认为在热分解过程主要发生了以下的过程:在较高的温度下配体中的硫元素解离出来与 Ni 形成 NiS 并聚集成核(由于 $\text{C}=\text{S}$ 键较 $\text{C}-\text{S}$ 键稳定,所以我们可以认为提供 S 元素的原因是 C-S 键的断裂,即 C-S 键中的 S 为有效硫源);同时,前驱体中的 Ni 与单键硫原子之比为 1:2,而 NiS 中 Ni 与 S 原子之比为 1:1,即前驱体中的 S 元素是过量的,要将前驱体中的所有 Ni 转化为 NiS 只需要破坏 1/2 的配体。加之热分解温度不是太高,所以配体在裂解过程中有可能解离出来并化学吸附在 NiS 纳米核表面的 Ni 原子上,形成核-壳结构的无机有机纳米颗粒。

3 结 论

本文采用无溶剂热分解的方法以十六烷基黄原酸镍为单源前驱体制备了硫化镍的纳米微粒。用 FTIR, XRD 和 TEM 等表征了纳米微粒的形貌及结构。结果表明,得到的硫化镍纳米微粒具有良好的分散性,平均粒径为 15 nm。反应中从前驱体中解离出来的黄原酸配体同时作为捕获剂化学吸附于生成的硫化镍纳米微粒表面,使得到的 NiS 纳米微粒具有良好的分散性能。

参考文献:

- [1] Michael B S, Jr. Ali Ghezelbash, Brian A K, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**,**125**:16050~16057
- [2] Michael B S, Jr. Brian A K. *Chem. Mater.*, **2005**,**17**:1655~1660
- [3] Travis H L, Michael S, Brian A K, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**,**125**:5638~5639
- [4] Sawant P, Kovalev E, Efrima S, et al. *Langmuir*, **2001**,**17**: 2913~2917
- [5] Sawant P, Kovalev E, Efrima S, et al. *Langmuir*, **2002**,**18**: 3364~3369
- [6] Pradhan N, Efrima S. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**,**125**:2050~2051
- [7] Katz Beni, Efrima Shlomo. *J. Phys. Chem. B.*, **2003**,**107**: 13843~13854
- [8] HONG Jian-Ming(洪建明), BAO Jian-Chun(包建春), SI Ling (司 玲). *Dianzi Xianwei Xuebao(J. Chin. Electr. Microsc. Soc.)*, **2004**,**23**(4):382
- [9] WANG Xiao-Bo(王晓波). *Thesis for the Doctorate of Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences* (中科院兰州化学物理研究所博士论文). **2004**.