

利用环糊精包结的醋酸镍制备 NiO 纳米粒子

赵 斌 杨 阳 包建华 陈慧兰*

(南京大学化学化工学院, 配位化学国家重点实验室, 南京 210093)

关键词: NiO 纳米粒子; 环糊精; 醋酸镍; 热分解

中图分类号: O614.81*3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2006)05-0952-05

Preparation of NiO Nanoparticles *via* Thermal Decomposition of Nickel Acetate Coated by CDs

ZHAO Bin YANG Yang BAO Jian-Hua CHEN Hui-Lan*

(State Key Laboratory of Coordination Chemistry, School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093)

Abstract: NiO nanoparticles are prepared *via* thermal decomposition of nickel acetate coated by β -CD, and characterized by using X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM). Thermo-gravimetric (TG) analysis and electro spray mass spectrum (ESI-MS) are performed to investigate the thermal decomposition process and the possible formation mechanism of obtaining good morphology NiO nanoparticles by this method. Further, different CDs are used to prepare the precursors of inclusion complexes, and there are little affect of CD's type on the NiO nanoparticles.

Key words: NiO nanoparticles; cyclodextrin; nickel acetate; thermal decomposition

NiO是一种优良的无机材料。它在电极^[1,2]、大容量电容器^[3]、气体传感器^[4]和催化^[5]等诸多领域得到了广泛的应用,并且作为一种性质稳定的宽带隙物质可以用来制备透明的P型半导体薄膜^[6]。氧化镍纳米粒子具有很多不同于块体材料的性质,因而具有更为广阔的应用前景。目前已经发展出了很多制备纳米氧化镍粒子的方法,如沉淀法^[7]、溶胶-凝胶法^[8]、微胶束法^[9]以及利用表面活性剂制备的方法^[10]等。金属有机酸盐热分解也是一种制备金属氧化物纳米粒子的常用方法^[11]。醋酸镍与草酸镍有较低的分解温度而且易于提纯,因此作为热分解制备氧化镍常用的前体物质。然而由于纳米粒子具有很高的表面能,通过热分解前体物质得到的氧化镍纳米粒子会发生很严重的团聚现象,导致氧化镍纳米粒子

的粒径分布变宽并且形貌很不均匀,这是热分解制备纳米材料中经常出现的问题。

环糊精(Cyclodextrins CDs)是一类水溶性的低聚糖($n=6,7,8$ 分别为 α, β 和 γ -环糊精)。具有圆台型的疏水内腔以及亲水的外壁, α, β 和 γ -环糊精的内径分别为 0.470~0.530 nm; 0.600~0.650 nm 和 0.750~0.830 nm。很多无机及有机分子都能通过弱相互作用包结到环糊精的腔内^[12]。环糊精被广泛应用于构造超分子化合物以及人工酶领域,近年来环糊精也被应用于纳米材料的制备,如利用环糊精控制金纳米粒子的形貌及自组装^[13,14], Sb_2Se_3 纳米棒的制备^[15]等。本课题组曾利用环糊精包结的醋酸锌通过热分解成功地制备出纳米氧化锌^[16,17]。在此基础上,我们进一步制备纳米氧化镍,并对不同种类的环糊精($\alpha,$

收稿日期:2006-01-09。收修改稿日期:2006-03-22。

国家自然科学基金资助项目(No.50272029)。

*通讯联系人。E-mail: hlchen@nju.edu.cn

第一作者: 赵 斌,男,30岁,讲师,在职博士研究生;研究方向:纳米光电材料。

β 、 γ -CD) 在纳米氧化镍的制备过程中的影响也进行了比较。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

在 SHIMADZU XD-3A 型 X 射线衍射仪上进行产物氧化镍的物相分析 (Cu 靶, $K\alpha$, $\lambda=0.15406$ nm, 35 kV, 15 mA), 扫描速率为 $4^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ 。用 JEM-200CX 型透射电子显微镜观察产物形貌; 以 FINIGAN ICQ MS 型质谱仪分析环糊精与醋酸镍的包结作用, 溶剂为水; 热重与差热分析在 TG-DSC16 型热分析仪上进行, 载气为空气 ($100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$), 升温速率为 $10^\circ \text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 升温范围为 $30 \sim 600^\circ \text{C}$, 参比为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。

醋酸镍 [$\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$]: 分析纯, 上海试剂厂生产; β -环糊精: 南京发酵研究所生产, 两次重结晶; 制备过程中所用的水均为去离子水。

1.2 样品制备

0.50 g 醋酸镍 $\text{Ni}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (2 mmol) 以及 4.54 g β -环糊精 (4 mmol) 溶于 100 mL 水中, 室温下经磁力搅拌 2 h 后, 在低于 40°C 的条件下进行旋转蒸发, 得到浅绿色的 β -环糊精与醋酸镍的包结物。

为了研究不同种类的环糊精 (α -和 γ -环糊精) 对产物形貌的影响, 我们将 β -环糊精分别换成 α -环糊精 (3.89 g, 4 mmol) 和 γ -环糊精 (5.19 g, 4 mmol), 保持其他制备条件不变得到对应的 2 种环糊精与醋酸镍的包结物。

将上述包结物室温下真空干燥 24 h, 研磨后进行下面的实验。

将包结物 ($n_{\text{醋酸镍}}:n_{\text{环糊精}}=1:2$) 与纯醋酸镍 $\text{Ni}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 各 0.50 g 分别放入瓷坩埚, 在马弗炉中于 500°C 下灼烧 1 h, 所得的产物用 X 射线衍射仪进行物相分析, 利用透射电镜观察形貌。

2 结果与讨论

2.1 产物氧化镍的成分及形貌分析

2.1.1 XRD 测试结果

图 1 为纯醋酸镍与环糊精-醋酸镍包结物分解产物的 XRD 图。2 种分解产物的衍射峰均与标准衍射图一致 (JCPDS: 78-0643, 立方晶系, $a=0.4176$ nm), 而且没有明显的杂质峰, 表明前体已经充分分解, 并且氧化镍是唯一的产物, 此外衍射结果 (b) 比 (a) 的峰有一定的展宽现象, 可见环糊精包结物分解得到的氧化镍比纯醋酸镍分解得到的产物粒径相对要小一

些^[18]。利用 Sherrer 公式计算包结物分解得到的产物 NiO 粒径约为 19.9 nm。

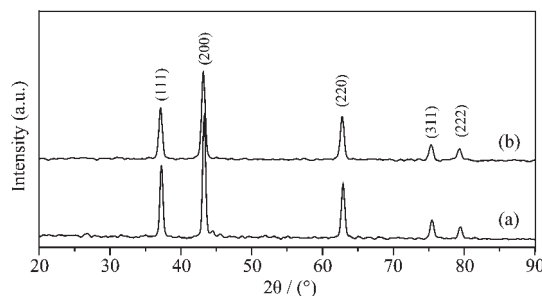


图 1 NiO 的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of NiO powders thermal decomposed from (a) pure $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and (b) $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ coated by β -CD

2.1.2 产物氧化镍的形貌

图 2 为分解产物的 TEM 照片, 二者形貌差异非常大, 纯醋酸镍的分解产物其粒径分布非常广, 范围从几十纳米直到几百纳米, 而且形貌有球形、片状等, 而环糊精包结物的分解产物粒径分布则相当均匀, 基本都在 20 nm 左右, 与 Sherrer 公式计算的结果符合的比较好, 而且纳米粒子的形貌基本都呈球形, 由此可见环糊精在形貌控制方面起了非常重要

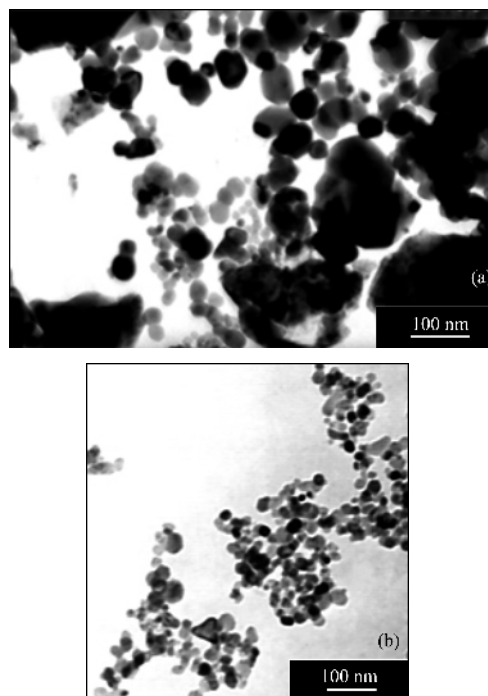


图 2 分解产物氧化镍的 TEM 照片

Fig.2 TEM images of NiO nanoparticles decomposed from (a) pure $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and (b) $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ coated on β -CD

的作用。

2.2 环糊精与醋酸镍的包结物研究

2.2.1 包结物的电喷雾质谱分析

为了研究 β -环糊精与醋酸镍之间的相互作用,我们对该体系进行了电喷雾质谱测定(图3),利用这种方法来表征溶液中所存在的各种物种。结果表明质荷比为1192.7处出现最强峰,该峰对应于 β -环糊精+ CH_3COO^- ; (质荷比为1133.0处的另一强峰对应于 β -环糊精本身)。可见醋酸根与环糊精之间可以形成相对稳定的1:1包结物,醋酸根离子进入环糊精的疏水腔中^[12],这也是我们在制备前体的时候选择醋酸镍与环糊精的物质的量之比为1:2的依据。

2.2.2 包结物的热重分析

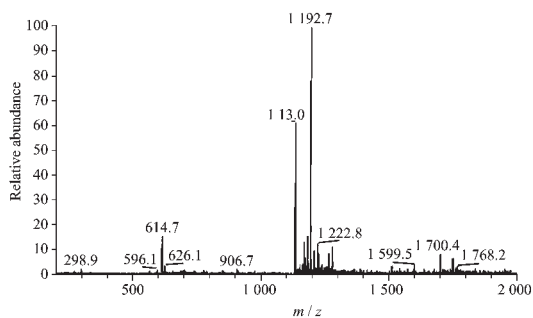


图3 β -环糊精包结物的 ESI-MS 谱图

Fig.3 ESI-MS spectrum of β -CD/ $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ system in solution

利用热重-差热测试可以进一步分析纯醋酸镍与环糊精包结物的热分解过程。从图4的曲线a可以看出醋酸镍的分解分为两个阶段:第一阶段70~150 $^{\circ}\text{C}$ 的失重为32.62%,DTA曲线上在 $T=119.9^{\circ}\text{C}$ 处为吸热峰,对应于醋酸镍的失水以及部分分解;第二阶段300~360 $^{\circ}\text{C}$ 失重37.23%对应醋酸镍的完全分解生成氧化镍的过程,DTA曲线在 $T=321.0$ 和350.1 $^{\circ}\text{C}$ 处有2个放热峰,对于此放热峰的解释可以参考Li^[11]与Bailar^[19]报道的草酸镍的分解机理。他们认为在惰性气氛下草酸镍实际上是分解为镍与 CO_2 ,而在我们的体系里由于为空气气氛,所以在这个阶段醋酸镍也分解为镍,不过马上就被继续氧化为 NiO ,总的热效应呈放热过程。一、二阶段总的失重为69.85%这与醋酸镍分解生成氧化镍的理论值69.99%符合的很好;对于环糊精包结物的分解过程(图4曲线b)中第一阶段失重的温度与曲线a一致,而且也是吸热峰,失重质量比较小是因为在这个体系里醋酸镍只占很少的比例,大量的环糊精在此温度下并不分解;在第二阶段与曲线a差异明显,在

DTA曲线对应于 $T=325.4^{\circ}\text{C}$ 和378.6 $^{\circ}\text{C}$ 处出现强的放热峰,表明在TG曲线上280~420 $^{\circ}\text{C}$ 的范围内发生了很多复杂的反应,伴随醋酸镍的热分解, β -环糊精发生了分解与碳化过程^[20],形成的超细碳粉均匀地涂布在醋酸镍表面。Jiang^[21]等曾报道过利用超细碳粉包覆在前体上通过热分解来制备纳米粒子是一种有效抑制团聚的方法,因为包覆在前体上的超细碳粉将在热分解过程中发生气化反应,从而有效地阻止了纳米粒子的团聚,以获得小粒径、形貌均匀的纳米粒子。在我们的制备过程中,环糊精包结物在热分解过程中形成的超细碳粉也起到了类似的抑制团聚的作用,有效地改善了分解产物的形貌。

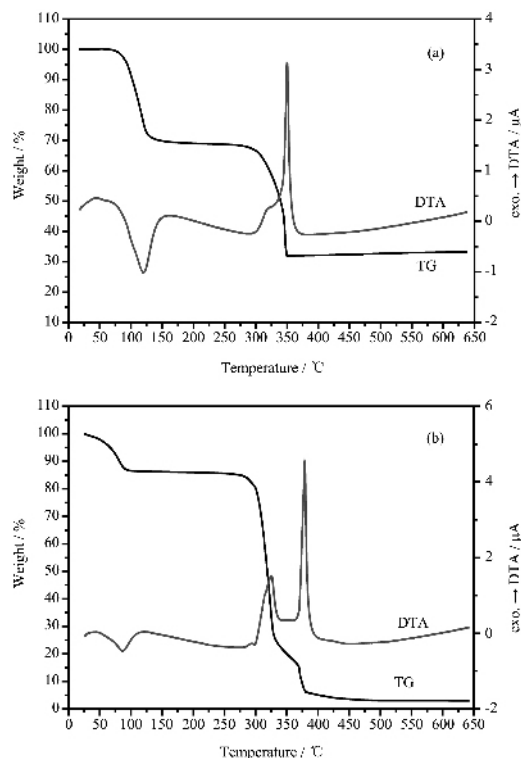


图4 (a)纯醋酸镍与(b) β -环糊精包结物的TG/DTA曲线

Fig.4 TG and DTA curve of (a) pure $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and (b) $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} / \beta\text{-CD}$ system

2.3 不同种类的环糊精包结物作为前体制备氧化镍的研究

由 β -环糊精形成的包结物对分解产物氧化镍的形貌有着重要的影响,那么其他种类的环糊精是否也会有同样的作用呢?为此我们也制备了 α -环糊精和 γ -环糊精的醋酸镍包结物,其热分解产物的TEM照片如图5。与图2的 β -环糊精包结物分解产物的TEM照片相比,这2种包结物分解产物的形貌也相当理想,但是平均粒径要比 β -环糊精包结物的

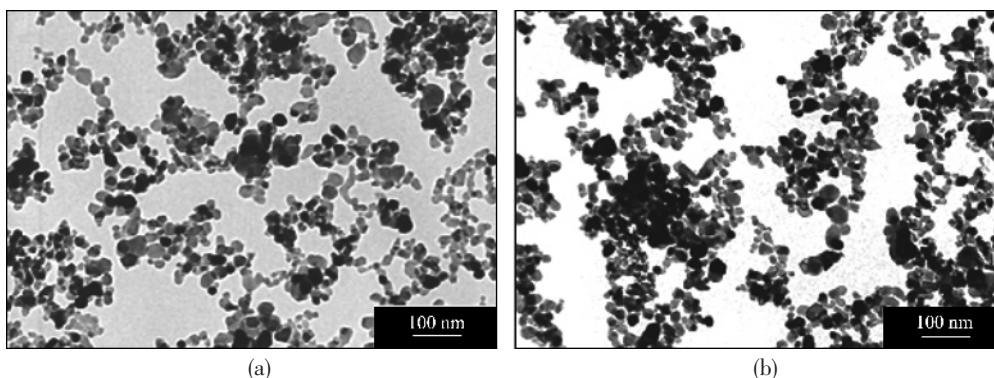


图5 (a) α -环糊精包结物与(b) γ -环糊精包结物热分解产物的 TEM 照片

Fig.5 TEM images of NiO nanoparticles decomposed from (a) $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} / \alpha\text{-CD}$ system and (b) $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} / \gamma\text{-CD}$ system

分解产物要稍小一些(10~20 nm),产生这种现象的原因并非由于不同环糊精的腔径不同,而是因为 β -环糊精在水中的溶解度比 α -和 γ -环糊精要小,25℃时3种环糊精在水中的溶解度分别为12.7 g(α -环糊精)、1.88 g(β -环糊精)和25.6 g(γ -环糊精)。在制备前体的旋转蒸发过程中 β -环糊精很快析出,包结物部分分解,因此包结作用受到了影响,导致分解产物的平均粒径相对变大。可见 α -环糊精和 γ -环糊精起着与 β -环糊精相同的作用,也能在溶液中与醋酸镍产生包结作用。这个结论也从电喷雾质谱的结果得到了证实, α -环糊精和 γ -环糊精的包结物分别在质荷比为1031.1和1355.1处出现最强峰,对应于(α -、 γ -)环糊精+ CH_3COO^- 。

环糊精通过弱相互作用(范德华力、氢键、疏水作用等)与醋酸盐发生包结作用,在氧化镍的生成阶段,多个环糊精分子的协同作用限制了其进一步生长,因此得到了相对均匀的氧化镍纳米粒子。此外,环糊精的分解为体系提供了超细碳粉,并均匀地包覆在前体上,使氧化镍纳米粒子的团聚现象进一步削弱,因此通过热分解环糊精包结物得到了低团聚的氧化镍纳米粒子。各种环糊精都具有类似的控制形貌的作用,但是由于 β -环糊精的成本相对较低,因此利用它制备纳米粒子是一种比较有实际意义的方法。

3 结 论

以 β -环糊精包结的醋酸镍为前体通过热分解的方法成功制备出了氧化镍纳米粒子,与单纯用醋酸镍为前体热分解得到的氧化镍相比,其形貌与粒径分布均得到了明显的改善,对不同类型的环糊精形成的包结物也进行了研究,结果表明,其他种类的

环糊精对于分解产物的形貌控制也能起到类似的作用。

参考文献:

- [1] WANG Ying, ZHANG Ya-Fei, LIU Hai-Rong, et al. *Electrochimica Acta*, **2003**,**48**:4253~4259
- [2] Palombari R, Pierri F. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **1997**,**433**:213~217
- [3] ZHANG Fei-Bao, ZHOU Ying-Ke, LI Hu-Lin. *Materials Chemistry & Physics*, **2004**,**83**:260~264
- [4] Matsumiya M, QIU Fa-Bin, Shin Woosuck, et al. *Thin Solid Films*, **2002**,**419**:213~217
- [5] Christosfova St G, Danova N, Georgieva M, et al. *Applied Catalysis A: General*, **1995**,**128**:219~229
- [6] Nakaoka K, Ueyama J, Ogura K. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **2004**,**571**:93~99
- [7] XIANG L, DENG X Y, JIN Y. *Scripta Materialia*, **2002**,**47**:219~224
- [8] Corrias A, Mountjoy G, Piccaluga G, et al. *J. Phys. Chem. B*, **1999**,**103**:10081~10086
- [9] HAN D Y, YANG H Y, SHEN C B, et al. *Powder Technology*, **2004**,**147**:113~116
- [10] WANG Yu-De, MA Chun-Lai, SUN Xiao-Dan, et al. *Inorganic Chemistry Communications*, **2002**,**5**:751~755
- [11] LI Guo-Jun, HUANG Xiao-Xian, SHI Ying, et al. *Materials Letters*, **2001**,**51**:325~330
- [12] Bender M L, Komiyama M. *Cyclodextrin Chemistry*. New York, Berlin Heidelberg: springer-verlag, **1978**.10,23
- [13] LIU Ya-Li, Male Keith B, Bouvrette Pierre, et al. *Chem. Mater.*, **2003**,**15**:4172~4180
- [14] HUANG Yun-Jie, LI Di, LI Jing-Hong, et al. *Chemical Physics Letters*, **2004**,**389**:14~18

- [15]Batabyal S K, Basu C, Sanyal G S, et al. *Materials Letters*, **2004**,**58**:169~171
- [16]YANG Yang, CHEN Hui-Lan, ZHAO Bin, et al. *Journal of Crystal Growth*, **2004**,**263**:447~453
- [17]YANG Yang, LI Xue-Fei, CHEN Jian-Bin, et al. *Chem. Phys. Letter.*, **2003**,**373**:22~27
- [18]Klug H P, Leroy E A. *X-ray Diffraction Procedures*. New York: Wiley, **1974**.656
- [19]Bailar J C, Emeleus H J, Nyholm R, et al. *Comprehensive Inorganic Chemistry*, USA: Pergamon, **1973**.1130
- [20]HAN Bao-Hang, ZHOU Wu-Zhong, Sayari A. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**,**125**:3444~3445
- [21]Jiang S S, Stangle G C, Schulze W A, et al. *J. Matter. Res.*, **1996**,**11**:2318~2324