

一步法合成双亲的 Ag, Cu, Cd 和 Ni 纳米金属单质

李新昊 曹学静 张东慧 陈接胜*

(吉林大学化学学院, 无机合成与制备化学国家重点实验室, 长春 130012)

摘要: 本文报道利用简单的溶剂热方法, 以相应的金属盐作为唯一的反应物来制备 Ag, Cu, Cd, Ni 等纳米结构金属。采用 XRD, SEM, TEM 等测试手段对产物进行了表征。实验结果表明, 反应条件特别是反应时间对产物最后的化学组成起重要作用。该制备方法具有一定的普适性, 而且简单实用; 涉及的反应条件相对温和, 获得的产物具有双亲性质, 能均匀分散于大部分极性和非极性溶剂中。

关键词: 溶剂热法; 过渡金属; 纳米结构; 双亲

中图分类号: O614.123; O614.121; O614.24*2; O614.8*3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2006)08-1401-05

Single-step Synthesis of Amphiphilic Nanostructured Ag, Cu, Cd and Ni

LI Xin-Hao CAO Xue-Jing ZHANG Dong-Hui CHEN Jie-Sheng*

(State Key Laboratory of Inorganic Synthesis and Preparative Chemistry, College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130012)

Abstract: Nanostructured Ag, Cu, Cd, Ni were synthesized using the corresponding metal salts as mono-precursors via a facile solvothermal method, and the products were characterized by XRD, SEM and TEM. It is proved that the reaction time plays a key role in determining the composition of the products. This simple and general process is environment-friendly, and the products obtained are amphiphilic and dispersible well in most of the polar and nonpolar solvents.

Key words: solvothermal; transition metal; nano-structure; amphiphilic

纳米金属单质及其合金相对于它们的块体材料具有小粒径和大的比表面积、表面能和表面张力, 因而表现出特殊的光学、电学、磁学、化学和机械性质, 并在材料和微型器件制作、催化、储氢、电池电极、光子晶体、粉体冶金等领域得到广泛研究和应用^[1-7]。传统的纳米结构金属单质制备方法很多, 包括机械球磨法、过饱和蒸汽法、化学法等^[8]。前两种方法因为对设备的依赖性及缺乏新材料设计与合成的适应性在实际应用中受到局限, 而化学法则由于其自身的优点, 比如容易控制粒径、形貌和表面修饰等, 在材料科学中的作用与日俱增。化学法中应用最多的就是在乙二醇等多元醇溶剂中加热还原有机金属化

合物来制备单分散的金属颗粒, 即所谓的多元醇法 (polyol process)^[9]。这个方法多使用价格昂贵的有机金属化合物作原料, 而且有时需要加额外的强还原剂。

本文介绍一种简单的溶剂热方法, 以常见的金属盐作为唯一前驱物来制备 Ag, Cu, Cd, Ni 等纳米金属单质; 所获得的产物具有双亲性质, 能均匀分散于大部分极性和非极性溶剂中。该方法是一种合成纳米金属粉末的普适方法, 在很多领域有潜在应用价值。采用晶体粉末 X-射线衍射仪 (XRD)、场发射扫描电子显微镜 (FE-SEM) 和透射电子显微镜 (TEM) 对产物进行了表征, 以镍的产物为例研究了实验条件

收稿日期: 2006-04-27。收修改稿日期: 2006-07-07。

国家自然科学基金资助项目 (No.20331010)。

*通讯联系人。E-mail: chemcj@mail.jlu.edu.cn

第一作者: 李新昊, 男, 25 岁, 硕士研究生; 研究方向: 主-客体材料化学与物理。

的改变对产物物相的影响,并对形成机理进行了初步探讨。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

试剂:实验中所用试剂的纯度皆为分析纯,使用前未进一步纯化。PEO-PPO-PEO 三嵌段聚合物购于 Aldrich,分子量(M_n)变化范围为 1 900~1 4600。

仪器:样品的粉末 X-射线衍射数据通过 Siemens D5005 X-射线衍射仪($\text{Cu K}\alpha$, $\lambda=0.154\ 18\ \text{nm}$)测得;用透射电镜(TEM; Hitachi H-8100)和场发射扫描电镜(SEM; JEOL JSM-6700)来表征产物的形貌。

1.2 实验步骤

银纳米粒子的制备:取 1.486 g ($0.25\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) AgNO_3 和 1.244 g PEO-PPO-PEO 嵌段聚合物($M_n=1\ 900$)溶于 35 mL 乙二醇(ethylene glycol)中搅拌至澄清溶液后,装入 50 mL 带有聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中,在 $160\ ^\circ\text{C}$ 烘箱中反应 1~2 h。

铜纳米粒子的制备:取 5 mmol 的 $\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 或者 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 1.244 g PEO-PPO-PEO 嵌段聚合物($M_n=1\ 900$)溶于 35 mL 乙二醇中搅拌至澄清溶液后,装入 50 mL 带有聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中,在 $200\ ^\circ\text{C}$ 烘箱中反应 4 h。

镉纳米结构的制备:取 5 mmol 的 $\text{CdCl}_2\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 或者 $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 1.244 g PEO-PPO-PEO 嵌段聚合物($M_n=1\ 900$)溶于 35 mL 乙二醇中搅拌至澄清溶液后,装入 50 mL 带有聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中,在 $200\ ^\circ\text{C}$ 烘箱中反应 2 h。

镍的杂化纳米结构的制备:取 1.244 g (5 mmol) 的 $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 1.244 g PEO-PPO-PEO 嵌段聚合物($M_n=1\ 900$)溶于 35 mL 乙二醇中搅拌至澄清溶液后,装入 50 mL 带有聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中,在 $200\ ^\circ\text{C}$ 烘箱中反应 6 h。

反应结束后,将反应釜自然冷却至室温,然后将产物通过离心分离、无水乙醇清洗、再离心分离 1~2 次,将表面的一些离子、多余的聚合物和其他杂质除去。将所得固体在室温真空下干燥得到固体粉末。

2 结果与讨论

2.1 X-射线衍射(XRD)分析

所得的纳米结构的 Ag, Cu, Cd 的 X-射线衍射谱图如图 1 所示。Ag 和 Cu 的各个峰的位置和强度

与面心立方 Ag (JCPDS 87-0720) 和 面心立方 Cu (JCPDS 85-1326) 的衍射数据分别对应,而且没有其他杂峰的出现,证明所得产品为纯相。由于纳米结构的 Cd 存在多种高维的形貌(如空心球壳,片状和棒状结构),导致了其衍射谱图峰强不是很高,但各个峰的位置和强度与六方素晶胞 Cd (JCPDS 85-1238) 对应,说明样品同样也是纯相。

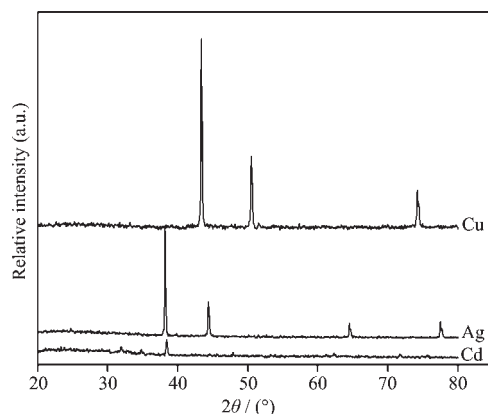


图 1 纳米结构 Ag, Cu 和 Cd 样品的 XRD 谱图
Fig.1 XRD patterns of nanostructured silver, copper and cadmium

通过对不同反应时间制备的纳米镍的 XRD 分析(图 2),我们发现反应时间对最终产物的化学组成起重要作用。在反应时间较短时,如 30 min 和 1 h,所得到的产物主要是斜方六面体心(rhomb-centered)结构的 $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ (JCPDS 38-0715),相应的衍射峰在图 2 中以星号(*)标记;随着时间的延长,如 2 h 和 4 h,所得产物仍为 $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$,但各个衍射峰的强度反而下降,当反应时间超过 6 h 时,产物衍射谱出现单

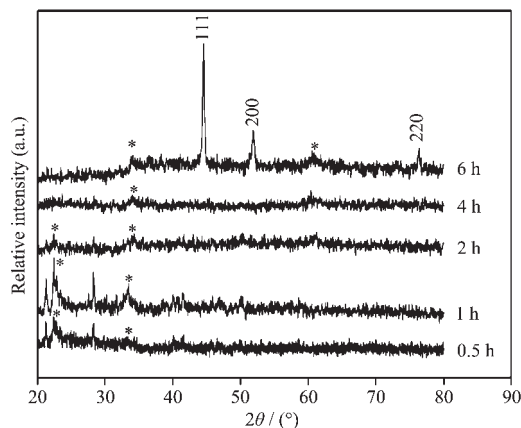


图 2 不同反应时间制备的纳米结构镍的 XRD 谱图
Fig.2 XRD patterns of nanostructured nickel samples obtained by varying the reaction time

质镍的特征衍射峰,这些特征峰可归属为面心立方 Ni(JCPDS 87-0712)的(111)、(200)和(220)晶面反射;同时还有较弱的 α -Ni(OH)₂ 衍射峰出现。这是因为由乙二醇和 PEO-PPO-PEO 嵌段聚合物组成的溶剂热体系是一个较温和的弱还原性体系;在这个体系中,醋酸镍先反应生成 α -Ni(OH)₂,并自组装成高维片状纳米结构,然后当反应时间足够长时, α -Ni(OH)₂ 在原位被还原为镍的单质,形成 α -Ni(OH)₂ 表面负载镍单质的高维片状纳米结构。同时,通过图 2 我们看到,随着反应时间的延长, α -Ni(OH)₂ 的第二个衍射峰有一定的位移,主要原因可能是单质镍的生成导致 α -Ni(OH)₂ 的层间距的变化。

2.2 形貌分析

图 3a 为银纳米粒子的透射电镜照片,粒径分布较为单一,平均直径为 100 nm。图 3b 和图 4a 分别为铜纳米粒子的透射和扫描电镜照片,所得到的铜的粒子形状并不规整,特别是在图 4a 中,很多粒子粘连甚至融合在一起形成棒状或者枝状结构,直径均在 50 nm 到 200 nm 之间。图 4b 为反应 6 h 的氢氧化镍负载镍单质杂化结构的扫描电镜照片。从图中我们可以看到大量花冠状的纳米结构,表面由极薄的只有大约 10~20 nm 厚的片状结构组成。正是这种高维片状纳米结构导致了各个衍射峰的强度的下降。最近,有文献报道通过各种方法合成出类似的 α -Ni(OH)₂ 的花冠状的高维纳米结构,空心球壳和片层组成的薄膜材料^[10-13]。文献大多使用多种反应物来制备这种结构,而我们使用单一的反应物醋酸镍便可得到这种花冠状的纳米结构,而且表面修饰使我们的产物具备了双亲的性质。

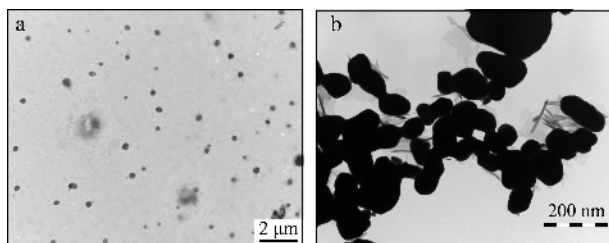


图 3 银(a)和铜(b)纳米粒子的透射电镜照片

Fig.3 TEM images of silver (a) and copper (b) nanoparticles

通过图 4c~e,我们看到在本文介绍的溶剂热体系中得到的镉的形貌主要为纳米薄片(图 4d),还有一定量的空心球壳(图 4c)和纳米线(图 4e),这些结构的表面都非常光滑平整。图 4e 表明,溶剂热体系合成的镉的纳米线大多规整挺直,平均直径为 90 nm

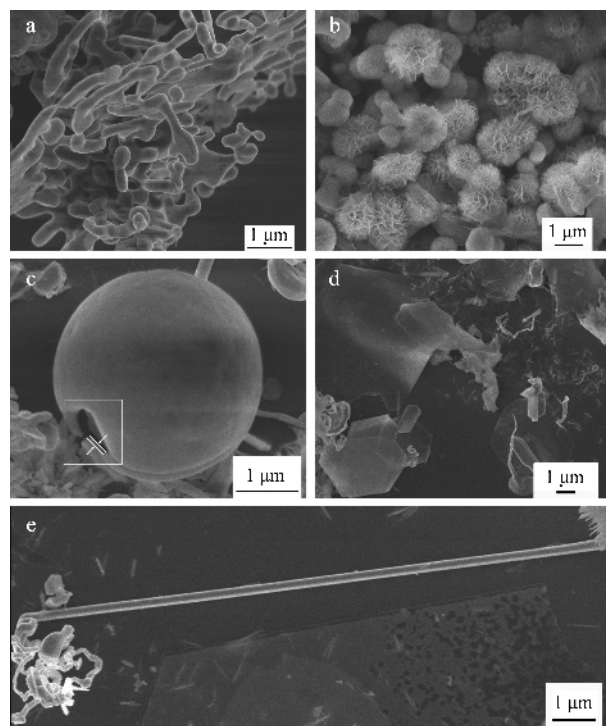


图 4 纳米铜(a),镍(b)和镉样品(c~e)的扫描电镜照片

Fig.4 FE-SEM images of nanostructured copper (a), nickel (b) and cadmium samples (c~e)

左右。由于镉单质的熔点较低(熔点:320.9 °C),一定强度的电子束就能将其熔化破坏形貌,我们很难得到镉的纳米结构的高倍电子显微镜照片;薄片的面积都相对较大而且很少卷曲,也很难得到竖立起来的薄片的照片,因此准确测得镉的纳米薄片的厚度比较困难。我们利用电子束将空心球壳的壁熔融破裂,如图 4c 中的矩形边框所示,通过估算其平均壁厚为 40 nm。相对于球壳,大多数的纳米薄片能被同样强度的电子束在相同或者更短时间内熔融变形,因此我们推断纳米薄片的平均厚度接近 40 nm。

2.3 样品在各种溶剂中的分散性

我们以银纳米粒子为例研究了表面修饰有 PEO-PPO-PEO 嵌段聚合物的纳米粒子在各种溶剂中的分散性。我们将所得的灰色银纳米粒子的粉末通过超声能分散于大部分极性和非极性溶剂中,如己烷、甲苯、氯仿、甲醇、乙腈、二甲基亚砜、水等,这种现象证明了所得产物的双亲性质。当将银纳米粒子分散于油/水两相体系中的一相时,银纳米粒子会更倾向于分散在开始所处的相而不向另一相转移。当震荡或者超声处理这个两相体系时,银纳米粒子则稳定存在于两相的界面上形成膜,并沿玻璃瓶壁

向上蔓延。

2.4 生长机理

对于纳米结构的生长机理,由于合成方法的不同,产物的物理化学性质的差异,很难有一个普遍适用的机理能解释所有的实验现象。即使是在液相合成方法中,如液相体系共沉淀法、微乳液法、水热/溶剂热法和有机体系热分解法,也很难用一种机理来描述纳米粒子的生长。但是在有机物或者聚合物为表面活性剂合成无机纳米结构的体系中,大家普遍接受的是:有机物或者聚合物表面活性剂在控制无机纳米结构的大小和形貌过程中起关键性作用^[14]。

在典型的液相反应体系中,纳米结构形成大致分为 2 个过程:结晶成“晶种”和继续生长。在高生长速率的动力学形貌控制的反应体系中,高能量晶面(high-energy facets)生长速率要快于低能量晶面(low-energy facets)。而当体系中存在有机或聚合物分子时,它们会选择性地附着在特定的晶面上,导致这个晶面的生长速率慢于其它晶面,从而起到控制形貌和粒径的作用。

在本工作中使用的溶剂热体系中,金属盐反应生成晶种,嵌段聚合物 PEO-PPO-PEO 作为表面活性剂起到控制形貌和粒径的作用。如图 5 所示,银的各个方向生长速率区别不大,最后得到的形貌为粒子;而铜的生长则是一个晶面生长速率略高于其他晶面,或者是相近粒子生长在一起,形成如图所示的短棒形结构;而镉的结构则是因为嵌段聚合物 PEO-PPO-PEO 附着于晶种的不同面,从而使各个晶面生长速率分化,生成最后的纳米薄片,空心球壳和纳米

线等结构。

而镍的形成则遵循不同于以上提到的生长机理,前面小节已经讨论,在镍存在的体系中,先生成 $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ 高维片状纳米结构,然后在原位被还原成金属单质。

3 结 论

我们采用条件相对温和的溶剂热法使用单一的金属盐作反应物,制备了一系列具有双亲性质纳米结构的金属单质,并通过改变反应时间来控制产物的化学组成。实验证明,我们的方法具有一定的普遍适用性,在其它金属单质的合成和形貌控制方面有很高的参考价值。同时,由于最终产物的双亲性质,可以分散于大部分极性和非极性溶剂中,我们制得的纳米结构金属单质在水相和有机相催化方面皆有潜在的应用前景。而且由于其特殊的双亲性更倾向于在水油两相界面稳定存在,这些金属单质催化剂易于从水或油相中分离,即催化反应结束后将油/水相反应体系与水/油相组成简单的两相体系,震荡即可快速分离。由于不同金属本身性质的差异,所得到的形貌差异较大,因此要得到特定的形貌和粒径,还需要对反应条件分别进行摸索,而且对于形成的特殊形貌的机理也有待进一步研究。

参考文献:

- [1] Hadjipanayis G C, Siegel R W (ed). *Nanostructured Materials: Synthesis, Properties, and Applications*. Dordrecht: Kluwer, **1994**. NATO ASI Series E, 260
- [2] Milliron D J, Hughes S M, Cui Y, et al. *Nature*, **2004**,**430**: 190~195
- [3] Hyeon T. *Chem. Commun.*, **2003**:927~934
- [4] Sun S H, Murray C B, Weller D, et al. *Science*, **2000**,**287**: 1989~1992
- [5] Figlarz M, Ducamp-Sanguesa C, Fievet F, et al. *Powder Production and Spray Forming-advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials*, **1992**, Vol.1
- [6] Roychowdhury C, Matsumoto F, Mutolo P F, et al. *Chem. Mater.*, **2005**,**17**:5871~5876
- [7] Chen J, Wiley B, Xiong Y, et al. *Nano Lett.*, **2005**,**5**:2058~2062
- [8] Cushing B L, Kolesnichenko V L, O'Connor C. *J. Chem. Rev.*, **2004**,**104**:3893~3946
- [9] Figlarz M, Fievet F, Lagier J P. *French Patent*, No. 8221483,

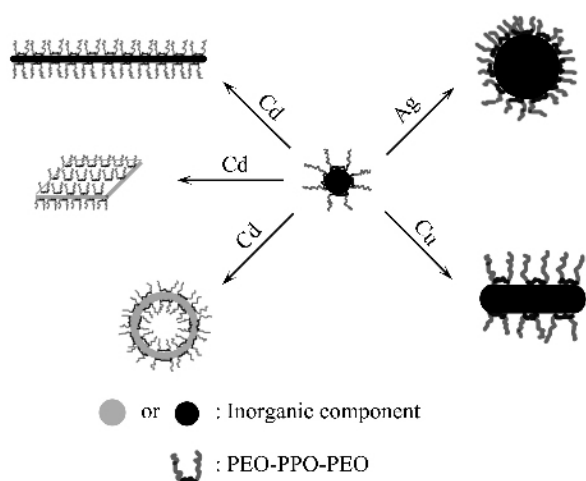


图 5 纳米结构的银、铜和镉的生长机理示意图

Fig.5 Schematic representation for the growth mechanism of nanostructured silver, copper and cadmium

- 1985.**
- [10]Soler-Illia G J. de A A, Jobbagy M, Regazzoni A E, et al. *Chem. Mater.*, **1999**,**11**:3140~3146
- [11]Liang Z H, Zhu Y J, Hu X L. *J. Phys. Chem. B*, **2004**,**108**: 3488~3491
- [12]Wang D, Song C, Hu Z, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2005**,**109**: 1125~1129
- [13]Liu B H, Yu S H, Chen S F, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2006**, **110**:4039~4046
- [14]Yin Y, Alivisatos A P. *Nature*, **2005**,**437**:664~670