

多角金属纳米镍的化学液相制备、表征以及负载 TiO_2 的光催化研究

胡方能¹ 陈玉萍¹ 朱俊杰^{*,1,2}

(¹ 南京大学化学化工学院, 生命分析化学教育部重点实验室, 南京 210093)

(² 南京大学-金川公司金属化学联合实验室, 南京 210093)

摘要: 用不同剂量的水合肼还原镍盐以制备金属镍纳米材料。通过调节添加剂(十六烷基三甲基溴化铵(CTAB), 聚乙烯吡咯烷酮(PVP), 聚乙二醇(PEG-20000))用量, pH 值等来控制金属镍的形貌和尺寸。用 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)和透射电子显微镜(TEM)对所合成样品的物相结构及形貌进行了表征, 结果表明: 以 CTAB 为添加剂, pH 控制在 12.4 时可得到具有特殊多角结构的立方相镍纳米颗粒, 其内核直径为 400~600 nm, 分散较均匀。采用表面吸附仪测定了样品的 N_2 吸附脱附等温线, 并由 BET 理论模型计算出样品的比表面积。通过层层组装的方法在其表面负载 TiO_2 , 制备了镍-二氧化钛复合材料, 研究了复合材料在紫外光照射下降解亚甲基兰的性能。实验结果表明, 复合材料具有良好光催化性能, 利用镍的磁性, 还能方便地实现从催化体系中的分离, 以便回收利用。

关键词: 镍; 复合材料; 光催化; 纳米材料

中图分类号: O614.81+3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2009)01-0081-06

Synthesis, Characterization of Multiangular Nickel Nanoparticles and its Photocatalytic Properties after Loaded TiO_2

HU Fang-Neng¹ CHEN Yu-Ping¹ ZHU Jun-Jie^{*,1,2}

(¹School of Chemistry and Chemical Engineering, Key Laboratory of Analytical Chemistry for Life Science (MOE)
Nanjing University, Nanjing 210093)

(²Nanjing University-Jinchuan Group Ltd. Joint Laboratory of Metal Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210093)

Abstract: Nickel Nanoparticles were synthesized via the reduction reaction between $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. The morphology and size of the nickel nanoparticles were controlled by adjusting the amount of cetyltrimethylammonium bromide(CTAB), polyvinylpyrrolidone(PVP), polyethylene glycol(PEG-20000) and the pH value. The product was characterized by X-ray diffraction(XRD), transmission electron microscopy(TEM) and scanning electron microscopy(SEM). The Nitrogen absorption-desorption isotherm of the samples was measured by volumetric absorption analyzer. The specific surface area and average particle diameter of the sample were calculated from the BET academic model. The experimental results indicated that the special multiangular nickel nanoparticles with the core diameter of 400~600 nm could be obtained by adjusting the pH at 12.4 and the additive CTAB. TiO_2 was loaded on the surface of nickel nanoparticles by a layer-by-layer technique. The TiO_2 -Ni composites showed the effect of photocatalytic degradation for methylene blue. Moreover, the composites could be magnetic separation due to the magnetism of Ni.

Key words: nickel; composite materials; photocatalytic; nanoparticles

收稿日期: 2008-07-23。收修改稿日期: 2008-10-06。

国家自然科学基金(No.20635020)和江苏自然科学基金(No.BK2006114)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: jjzhu@nju.edu.cn

第一作者: 胡方能, 男, 25 岁, 硕士研究生; 研究方向: 功能纳米材料。

近年来,由于工业快速发展及人口剧增,环境污染日益严重,各国对环境保护的研究愈来愈重视,对于污染物分解处理投入大量的资源。纳米 TiO_2 由于具有无毒、性能稳定、抗化学和光腐蚀、光催化活性高、对水污染中有机物降解无选择性、矿化彻底、无二次污染等优点,是当前最受重视和具有广阔应用前景的光催化氧化剂^[1-7]。但如直接利用 TiO_2 纳米粉体处理废水,虽然其光催化分解效率高,但是光催化反应结束后纳米 TiO_2 粒子不易回收。由于其悬浮于水中,要分离回收极稀的纳米 TiO_2 光催化剂,非常不便且浪费时间,增加回收过程的费用。因此研究将纳米 TiO_2 粒子负载在磁性纳米粒子的表面,形成核@壳结构复合材料,变成可磁性分离的光催化剂,不但能利用外来磁场增加光催化剂分离效果,解决在废水中回收纳米 TiO_2 粒子的难度,且具有流体化效果,可提高光催化剂在废水中的反应效果。

近年来,磁性纳米粒子已被应用到磁性液体、生物靶向材料、高梯度磁性分离器、微波吸波材料、静电复印显影剂、基因及药物传输等领域^[8-10]。其中,金属 Ni 在催化、电池电极、磁性存储介质、基因及蛋白分离等方面的应用引起了人们的广泛关注^[11-13]。制备纳米 Ni 粉目前一般采用的物理方法有球磨、脉冲电解法(PED)、等离子法、气相沉积法(GDM)、 γ -射线法;而采用化学路线制备纳米 Ni 粉的方法有声化学沉积法、化学还原法、水热法、机械化学法和多羟基化合物过程法等^[14-20]。基于成本和过程的可控性来考虑,化学还原法是湿化学法里最适合于制备纳米 Ni 粉的途径^[21-24],在湿化学法制备纳米 Ni 粉的过程中,控制 Ni 粉的分散性和颗粒尺寸是其关键。

本文用 $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 化学还原 Ni 离子,通过控制不同的 pH 值,添加不同的分散剂(CTAB, PVP, PEG-20000) 制备出具有多角形状的镍金属纳米粒子,并用 X 射线衍射法(XRD)、扫描电镜观察法(SEM)、透射电镜观察法(TEM)、氮吸附法对其表征及研究。在制得的 Ni 纳米粒子表面负载 TiO_2 粒子,通过紫外灯下催化分解亚甲基蓝,来研究其作为光催化材料载体的性能。

1 实验部分

1.1 主要药品与仪器

$\text{NiSO}_4\cdot6\text{H}_2\text{O}$ (上海凌峰化学试剂有限公司), CTAB(上海凌峰化学试剂有限公司), PVP(K-30)(国药集团化学试剂有限公司), PEG 20000 江苏华康科

技公司化学试剂厂); JEM-200CX 透射电镜(TEM), Philips XL30 扫描电镜(SEM), 日本 SHIMADZU X-射线衍射仪 (XRD-6000), Micromeritics 公司的 ASAP2020 型表面吸附仪。

1.2 实验步骤

1.2.1 金属镍的制备及表征

称取 0.53 g $\text{NiSO}_4\cdot6\text{H}_2\text{O}$ 加少量水溶解,另称取添加剂(CTAB 0.5 g, 或 PVP 1 g, 或 PEG 1 g)加少量去离子水溶解并混合。在混合液中,加入 7.5 mL $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$, 用 NaOH 溶液迅速调节溶液 pH 值为 11~14, 并控制溶液总体积为 48 mL, 将溶液转入 50 mL 反应釜, 在 95 °C 下反应 22 h。产物离心分离, 分别用去离子水洗 2 次, 乙醇洗 1 次, 在红外灯下烘干备用。

样品用 JEM-200CX 透射电镜(TEM), Philips XL30 扫描电镜(SEM)观测形貌, 物相分析采用日本 SHIMADZU X-RAY DIFFRACTOMETER (XRD-6000)。用美国 Micromeritics 公司的 ASAP2020 型表面吸附仪测定样品的 BET 比表面积。

1.2.2 金属镍-二氧化钛复合材料的制备

称取 0.1 g 前期制备的多角 Ni 粉, 超声分散于 20 mL 水中, 然后加入 $5\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 聚丙烯酰胺(PAH) 5 mL, 超声分散 20 min 后, 产物离心分离, 洗涤 3 次后再超声分散于 25 mL 水中, 另取 0.05 g TiO_2 (自制) 加入 25 mL 水超声分散, 将两混合液混合, 继续分散 6 h, 产物经离心分离, 洗涤 3 次后烘干备用。

1.2.3 光催化降解亚甲基蓝

向石英烧杯中加入 100 mL 亚甲基蓝溶液($10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)和 0.1 g 复合材料, 超声搅拌使催化剂悬浮, 采用 500 W 紫外灯距 30 cm 照射反应体系, 每隔 10 min, 磁力沉降, 取上层清液 5 mL 测定其紫外-可见光谱。作为对比, 用 0.33 g 自制 TiO_2 作光催化剂, 在同样条件下进行实验。

2 结果与讨论

2.1 产物镍的结构及形貌表征

2.1.1 XRD 分析

样品的 X 射线衍射谱如图 1 所示。由图 1 可见, 图中 Ni 的 3 个特征峰 $2\theta=44.5^\circ, 51.8^\circ$ 和 76.4° 分别对应立方相镍的(111)、(200)和(220)衍射晶面, 衍射图中未出现其他衍射峰, 说明不存在其他杂质, 在该实验条件下所制产物为纯净的立方相镍(PDF 04-0850)。

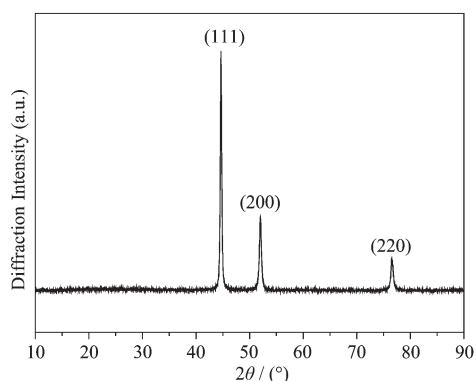


图 1 Ni 纳米粉的 X 射线衍射图

Fig.1 XRD pattern of Ni nanopowders

2.1.2 SEM、TEM 表征及比表面积

图 2、图 3 分别为在 pH 值为 12.4, CTAB 添加量为 0.5 g 时所制得产物的 SEM 及 TEM 图。由图 2、3 可见, 纳米粒子形貌较为均一, 为多角星型, 中间核的直径在 500 nm 左右。

我们对样品进行了 N_2 吸附测试, 得出样品的 BET 比表面积为 $6.2358 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。样品的 N_2 吸附曲线如图 4 所示。

假设所制得的 Ni 纳米颗粒为圆球, 根据公式 $d=6/(\rho S_w)$ 可计算出颗粒直径为 108 nm, 但根据 TEM,

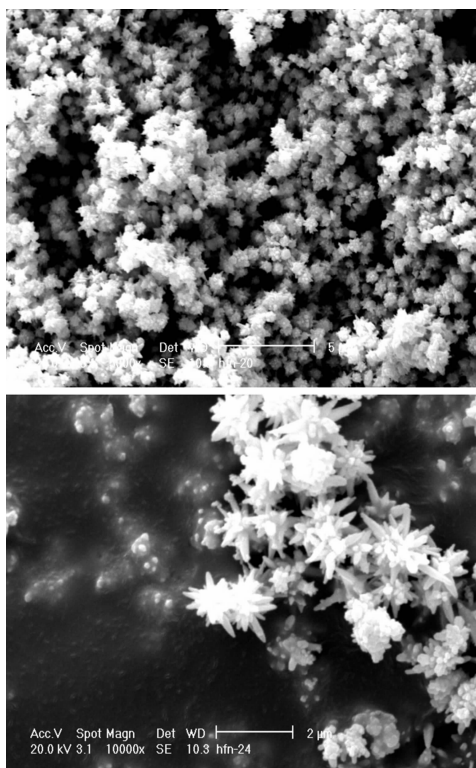


图 2 Ni 纳米粉的 SEM 照片形貌

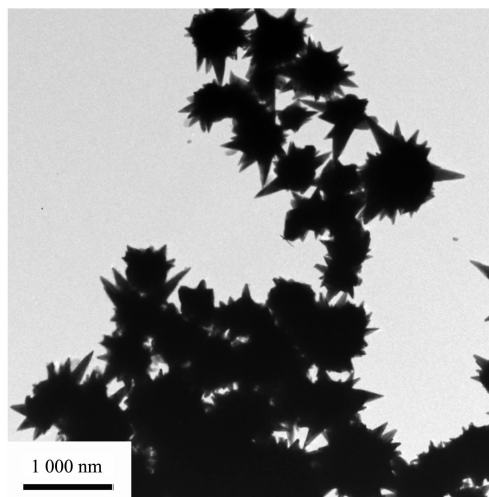
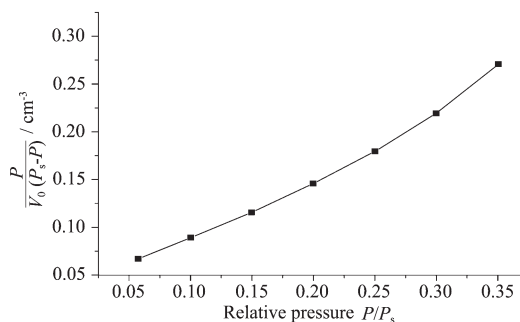
Fig.2 SEM morphology of nickel nanopowders
pH=12.4, CTAB

图 3 Ni 纳米粉的 TEM 照片形貌

Fig.3 TEM morphology of nickel nanopowders
pH=12.4, CTAB图 4 样品的 N_2 吸附图Fig.4 N_2 adsorption curve of sample

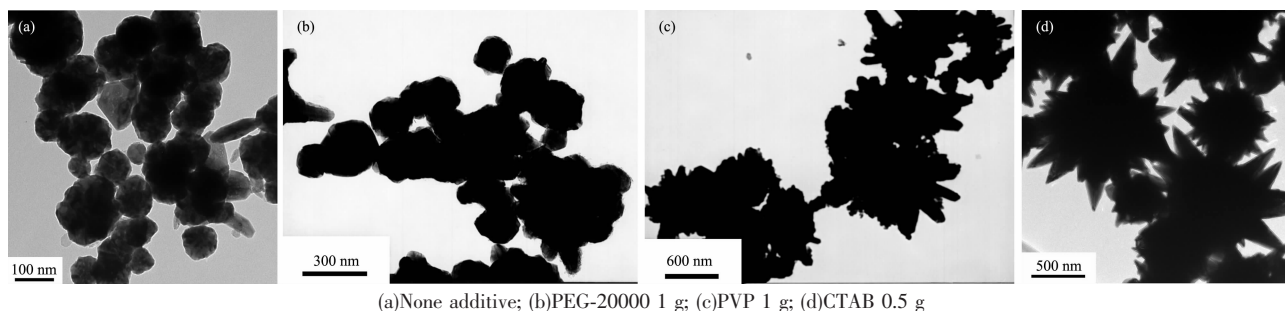
SEM 显示多角粒子直径在 500 nm 左右, 由此可知, 由于粒子呈多角形结构, 其表面毛糙, 因此比相同直径的圆球具有更高的比表面积。

2.2 不同反应条件对产物形貌的影响

2.2.1 添加剂的影响

为了研究不同添加剂对产物形貌的影响, 我们在制备过程中尝试在不改变其他实验条件的情况下加入不同的添加剂——PEG-20000, 聚乙烯吡咯烷酮(PVP)。图 5 是无添加剂及加入 CTAB, PVP, PEG-20000 后所得产物的 TEM 图。

从图 5 明显看出, 添加剂对产物形态、尺度影响较大。当不用添加剂时, 产物为球形; 改用 PEG-20000 作为添加剂时, 产物接近球形, 但已有棱角趋势, 不明显; 改用 PVP 作为添加剂时, 产物虽然也呈多角趋势, 但其棱角较为圆滑; 而当改用 CTAB 作为添加剂时, 产物形成了明显的多角结构。其原因可能与 CTAB 在 Ni 纳米粒子生长过程中的定向吸附有关。



(a)None additive; (b)PEG-20000 1 g; (c)PVP 1 g; (d)CTAB 0.5 g

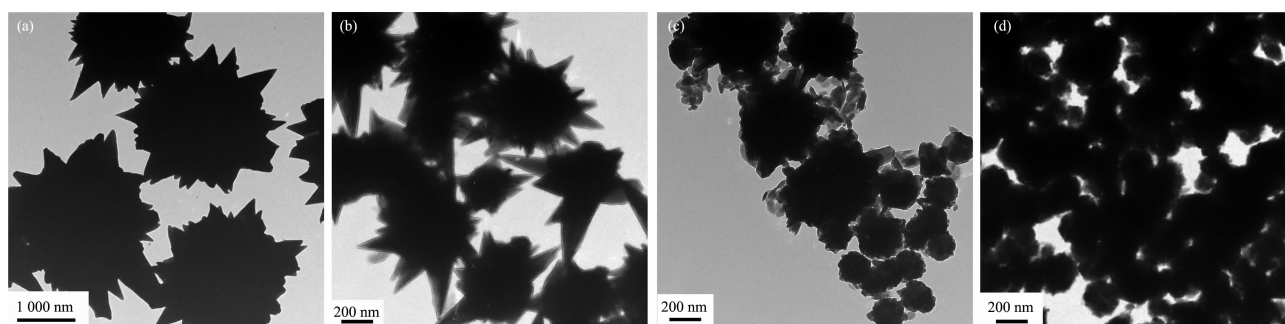
图 5 不同添加剂的影响

Fig.5 Effect of different additives

2.2.2 pH 值的影响

由于 CTAB 有利于产物形成多角形状,在后续反应中我们在使用 CTAB 为添加剂且保持其他反应

条件不变的情况下,研究不同的 pH 值对反应产物形貌的影响。不同 pH 值条件下得到产物的形貌如图 6 所示。



pH=10.8; (b) pH=12.4; (b) pH=13.1; (c) pH=13.6

图 6 不同 pH 值的影响

Fig.6 Effect of different pH value

由图 6 可见,在低 pH 值条件下得到的是多角形状 Ni,高 pH 值条件下得到的是近球形 Ni。实验中我们还发现,当 pH 值低于 10 时,反应后得到紫红色溶液,不能得到金属镍。因为水合肼在碱性环境下还原能力较强,随着 pH 值的降低,还原能力逐渐减弱。而当 pH 值高于 13.6 时,粒子逐渐圆球化,这可能是由于还原能力增强,导致化学反应速度加快,成核较快,同时得到的粒子直径也较小,大约在 300 nm。综上,较好的合成多角形 Ni 的 pH 值为 12.4。

2.3 复合材料的结构及形貌表征

2.3.1 复合材料的结构

复合材料的 XRD 如图 7 所示。由图 7 可见,图中出现了立方相 Ni 的 3 个特征峰,其位置与未复合时相比未发生改变,复合后出现了锐钛型 TiO_2 (PDF 84-1286) 的特征峰, $2\theta=25.3^\circ$ 、 37.8° 和 48.1° , 未见其他杂质峰,证明产物为金属镍-二氧化钛复合材料。

2.3.2 复合材料的形貌

复合材料的透射电镜图如图 8 所示。由图 8 可见,在 Ni 基体表面包覆上了 TiO_2 纳米粒子,且 TiO_2

粒子基本保持分散状态,表明通过静电层层组装可以成功将 TiO_2 负载到 Ni 纳米粒子的表面。

2.3.3 复合材料的光催化性能

为了研究复合材料的光催化性能,我们以亚甲基蓝的降解实验作为探针反应,通过测量不同光照时间下溶液的紫外吸收以确定亚甲基蓝的降解率。低浓度范围内吸光度 A 与浓度 c 之间有很好的线

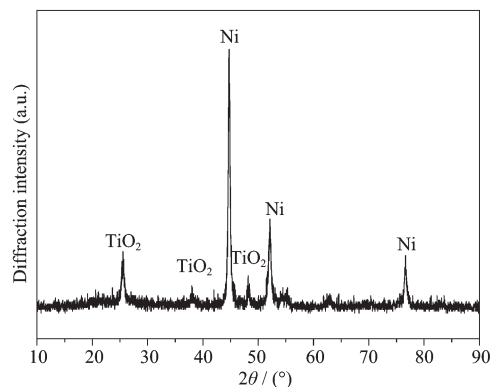


图 7 复合材料 X 射线衍射图

Fig.7 XRD pattern of composite

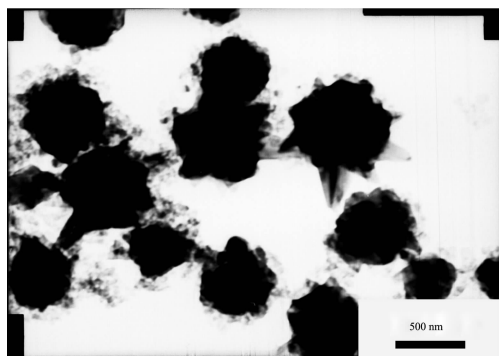
图 8 复合材料 Ni-TiO₂ TEM 图

Fig.8 TEM morphology of composite

性关系,符合朗伯-比耳定律,因此可以根据吸光度值计算染料浓度,从而进一步计算降解率。以降解率(D)来衡量染料的降解程度

$$D = (A_0 - A) / A_0 = (c_0 - c) / c_0$$

式中: A_0 和 A 分别为溶液的初始吸光度和降解后吸光度; c_0 和 c 分别为溶液的初始浓度和降解后浓度。不同降解时间下溶液的紫外-可见光谱如图 9 所示。

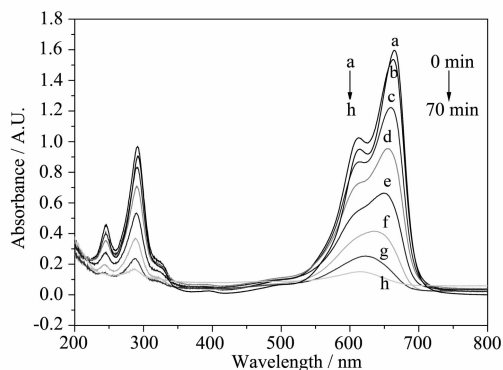


图 9 催化不同时间后亚甲基蓝溶液的紫外吸收图

Fig.9 UV absorption of methylene blue solution in different catalytic time

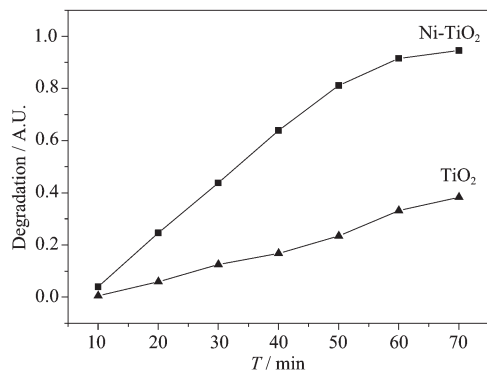


图 10 亚甲基蓝降解率随时间变化图

Fig.10 effects of time on degradation ratio

由图 9 可见,亚甲基蓝在 664 nm 附近有 1 个强紫外吸收峰,随着催化时间的延长,吸收峰强度逐渐减弱,表明亚甲基蓝正在不断被复合材料光催化降解,根据计算结果,以降解率对降解时间做图,得到图 10。

由图 10 可见,在紫外光下照射 10 min 时,复合材料大约降解了 5%亚甲基蓝,此后随着时间的延长降解速度基本不变,亚甲基蓝量线性减少,当剩余亚甲基蓝量低于 10%时,降解速度趋于平缓,最终此光催化剂大约能降解 95%的亚甲基蓝。

未掺杂 TiO₂ 的光催化性能测试结果见图 10,由图 10 可见,复合材料的光催化能力比未掺杂的 TiO₂ 好得多。这一方面是由于用此法制备的复合材料 TiO₂ 纳米粒子能均匀分散在 Ni 的表面,与有色染料的接触及光催化效果更好;另一方面,由于金属镍具有良好的电子传导作用,有利于提高 TiO₂ 光生空穴及电子的分离效率,从而能有效提高 TiO₂ 的光催化性能。此外,利用 Ni 的磁性,我们还可以方便地实现催化剂的回收利用。

3 结 论

选用 CTAB 作为添加剂,调节 pH 值在 12.4,使用 N₂H₄·H₂O 水热还原制备了单分散多角形 Ni 纳米颗粒,粒度在 500 nm 左右。不同分散剂的使用,pH 值的大小对产物的形态,粒径影响较大。生成的粒子比同尺度圆球比表面积大。研究了在 Ni 表面担附 TiO₂ 所生成复合材料的光催化性能,研究结果表明,复合材料具有良好光催化性能,同时,利用镍的磁性,能方便地实现从催化体系中的分离,以便回收利用。

参考文献:

- [1] Legrini O, Oliveros E, Braun A M. *Chem. Rev.*, **1993**,**93**(2): 671~698
- [2] Ollis D F, Pelizzetti E, Serpone N. *Environ. Sci. Technol.*, **1991**,**25**(9):1523~1529
- [3] Li X P, Xu B K, Liu G F. *Funct. Mater.*, **1999**,**30**(6):242~246
- [4] Parent Y, Blake D, Magrini Bair K, et al. *Energy*, **1996**,**56** (5):429~437
- [5] Hoffmann M R, Martin S T, Choi W, et al. *Chem. Rev.*, **1995**, **95**(1):69~96
- [6] Fujishima A, Rao T N, Tryk D A. *Photochem. Photobiol.*, **2000**,**1**(1):1~2
- [7] Nowotny M K, Sheppard L R, Bak T, et al. *J. Phys. Chem. C*,

- 2008,112**(14):5275~5300
- [8] Sobal N S, Ebels U, et al. *J. Phys. Chem. B.*, **2003,107**(30): 7351~7354
- [9] Jennifer L L, David A F, Mattw B S, et al. *Nano Lett.*, **2004, 4**(4):719~723
- [10] Won J, Kim M, Yi Y, et al. *Science*, **2005,309**(5731):121~125
- [11] Zhou H, Kumar D, et al. *J. Appl. Phys.*, **2003,94**(8):4841~4846
- [12] In Su Lee, Nohyun Lee, Jongnam Park, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006,128**(33):10658~10659
- [13] Lee K B, Park S, Mirkin C A. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2004, 43**(23):3048~3050
- [14] Wang W N. *Mater. Sci. Eng.*, **2004,111**(1):69~76
- [15] Tao D L, Wei F. *Mater. Lett.*, **2004,58**(25):3226~3228
- [16] Mi Y Z, Yuan D S, Liu Y L, et al. *Mater. Chem. and Phys.*, **2005,89**(2):359~361
- [17] Li G J, Huang X X, Ruan M L, et al. *Ceram. Int.*, **2002,28** (2):165~169
- [18] Jung J S, Choi K H, Chae W S, et al. *J. Phys. Chem. Solids*, **2003,64**(3):385~390
- [19] Ni X M, Su X B, Yang Z P, et al. *J. Crystal Growth*, **2003,252** (4):612~617
- [20] Syukri Ban, Takayuki Ohya Yutaka, Takahashi Yasutaka. *Mater. Chem. Phys.*, **2003,78**(3):645~649
- [21] Li Y D, Li C W, Wang H R, et al. *Mater. Chem. Phys.*, **1999, 59**(1):88~90
- [22] Hou Y, Kondoh H, Ohta T, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2005,241** (1):218~222
- [23] Tadao Sugimoto. *Colloid Interface Sci.*, **1987,28**(2):65~70
- [24] Zheng H G, Liang J H, Zeng J H, et al. *Mater. Res. Bull.*, **2001,36**(5):947~952