

纤维状纳米镍粉的 γ 射线辐射合成

殷亚东 徐相凌⁽¹⁾ 葛学武 吴洪开 张志成

(中国科技大学应用化学系 合肥 230026)

摘要 以 AgNO_3 为成核剂, 用 γ 射线辐照 NiSO_4 的水溶液, 合成了多晶纳米镍粉。研究了 pH 值对产物组成的影响, 发现保持溶液碱性是制备纳米镍粉的必要条件。用透射电镜、X 射线光电子能谱对产物进行了表征, 发现镍粉呈纤维状, 粗约 10nm 以下, 银作为晶核被金属镍包裹在内部。研究表明, AgNO_3 的存在不仅为 Ni^{2+} 的还原、聚集提供了生长中心, 而且还影响了最终产物的微观形态。

关键词 γ 射线, 辐射合成, 纳米镍晶, 微观形态, 纤维状

纳米金属微粉作为纳米材料科学研究的重要领域, 在催化、敏感材料、电学和磁学等方面均有广泛应用, 因而从纳米材料概念形成一开始便受到了科学家的重视^[1~3]。就催化领域来讲, 纳米粉末具有高比表面积, 高密度表面晶格缺陷以及高的表面能, 是极有前途的高活性、高选择性催化剂。这方面的研究一般注重于对粉末粒径进行控制以达到较好的催化活性, 而对纳米粒子的形状控制则研究较少。但催化性能不仅与金属微粉的粒径有关, 而且与纳米粒子的形状密切相关。因此, 如何制备尺寸小、有特定形状的纳米粉末是一个值得研究的课题。最近 Ahmadi 等^[4]指出对纳米粒子形状控制的必要性, 并制备了具有特定形状的 Pt 纳米颗粒。文献^[5~7]报道了具有一定形状的 Au、Cu 片晶的制备方法, 并对其形成机理作了初步解释。

纳米镍粉由于其表面活性高, 比表面积大, 是良好的催化剂^[8]。但镍的氧化还原电位较低, 性质活泼, 用一般方法制备其纳米粉末比较困难, 粒径及其分布也不易控制, 对其形状的控制更是少有报道。1985 年法国科学家 Belloni 等^[9]用磁铁从 γ 射线辐照过的胶体溶液中分离得到了钴和镍的纳米微粒, 这是辐射合成用于纳米微粉制备的开始, 经过近几年的发展, 该方法不仅可以用于制备各种贵金属、活泼金属和金属氧化物纳米微粒^[10~12], 还可以用于制备纳米金属硫化物和聚合物-无机纳米复合材料^[13~15]。本文用辐射合成法, 以硝酸银作为成核剂, 制备了纤维状纳米镍粉, 并研究了溶液 pH 值对产物组成的影响。

1 实验部分

1.1 试剂

实验中所用试剂硫酸镍 ($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)、硝酸银 (AgNO_3)、氨水 ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、醋酸铵 (NH_4Ac)、十二烷基苯磺酸钠 (SDBS) 均为分析纯试剂, 水为蒸馏水。

1.2 溶液配制与辐照

硫酸镍和硝酸银分别溶于蒸馏水中, 用 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{NH}_4\text{Ac}$ 作为缓冲体系, 调节 pH 值为 10~11, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 同时作为金属离子的络合剂, 然后把两者按一定比例混合, 得到 Ag^+ 浓度为 0.01mol/L,

⁽¹⁾ 通讯联系人

收稿日期: 初稿 1998-07-14, 修回 1998-09-19

Ni^{2+} 浓度为 0.05 mol/L 的混合溶液。其中加入表面活性剂 SDBS 以稳定金属胶体粒子, 并加入异丙醇以清除具有氧化性的 $\bullet\text{OH}$ 自由基。配制好的溶液通氮气 1h, 除去溶解的氧气, 然后用 $11.1\times 10^{14}\text{Bq}$ ^{60}Co γ 辐射源辐照, 剂量率为 50Gy/min, 吸收剂量为 $3.6\times 10^4\text{Gy}$ 。

1.3 后处理

辐照后溶液静置, 从溶液中分离出沉淀, 用 25% 氨水及蒸馏水洗涤数次, 干燥即得黑色纳米金属超细粉末。

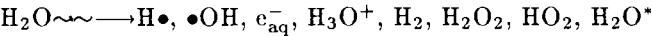
1.4 表征

用 X- 射线衍射 (XRD) 对产物进行物相分析, 实验在 Rigaku Dmax γA 型 X 射线衍射仪上进行, 采用高强度 $\text{Cu K}\alpha$ 射线 ($\lambda=0.154178\text{nm}$) 和石墨单色器。产物的微观形态用 Hitachi 透射电子显微镜 (TEM) 观察, 加速电压为 200 kV。X 射线光电子能谱 (XPS) 用于物质表面成分分析, 实验中使用 ESCA LAB MK-II 型光电子能谱仪, 真空室中真空度为 $1.33\mu\text{Pa}$, 并采用真空中污染物碳的 C_{1s} 峰标准结合能作内标。

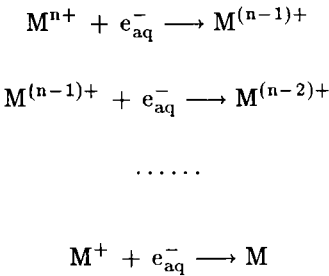
2 结 果 和 讨 论

2.1 γ 射线辐射合成纳米粉末基本过程

γ 射线辐照金属盐溶液制备纳米粉末的基本原理是水辐解产生许多初级产物,



其中 $\bullet\text{OH}$, e_{aq}^- , $\text{H}\bullet$ 三种粒子是主要产物, 前者具有氧化性, 在实验中通过加入 $\bullet\text{OH}$ 自由基清除剂异丙醇而使之清除, 后两者为还原性粒子, 金属离子可被它们逐级还原, 用 e_{aq}^- 表示其大体过程如下 [16]:



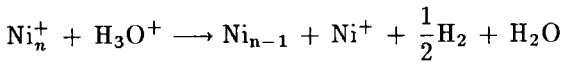
新生成的金属原子聚集成核, 最终长成纳米颗粒。

一般来说, 为了防止颗粒长得过大而从溶液中沉淀出来, 需要加入一定量的表面活性剂, 如聚乙烯醇 (PVA)、十二烷基苯磺酸钠 (SDBS) 等。表面活性剂可以对纳米微粒表面进行修饰, 降低其表面能, 使其稳定存在。

2.2 pH 值对产物组分的影响

实验发现, 当溶液中不使用 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}/\text{NH}_4\text{Ac}$ 缓冲体系调节 pH 值至碱性时, 体系 pH 值约为 6.0 左右, 经辐照后处理得到黑色产物。但用 X 射线衍射分析得到图 1(a), 发现这些峰均为金属银的特征衍射峰, 而无金属镍的特征衍射峰存在, 说明银的氧化还原电位较高 ($E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ = +0.7991\text{V}$), 易被还原, 受 pH 值影响不大。而镍的氧化还原电位较低 ($E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^\circ = -0.250\text{V}$), 在酸性条件下较

难还原，即使有还原反应进行，也可能因为体系 H_3O^+ 浓度高而发生重新氧化：



使新生成的 Ni 团簇粒子重新氧化溶解。

当用 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}/\text{NH}_4\text{Ac}$ 缓冲体系使 pH 值保持在 10~11 之间时，溶液中 H_3O^+ 浓度较低，以上反应可反向进行，从而促进了金属镍纳米颗粒的形成。这可从该条件下所得产物的 XRD 图 (图 1(b)) 上看出，与图 1(a) 相比，出现了 44° 、 52° 、 77° 三个金属镍的特征衍射峰，其中 44° 、 77° 的峰因与银的 44.5° 、 77.5° 两峰相近而不能很好分辨，但 52° 的峰是金属镍所特有的，说明产物中不仅有银，而且有镍，是复相粉末。

2.3 纳米粉末结构的 XPS 分析

X 射线光电子能谱可以检测物质表面的成分。图 2 即为在碱性条件下得到产物的 XPS 图。图 2(a) 中显示出 C、O、Ni 三元素的峰，C 峰是内标，而 O 峰是粉末吸附的氧气造成的。图中不出现 Ag 的峰，说明粉末表面组分中几乎没有银原子。但是用 Ar^+ 离子枪 (3kV, $24\mu\text{A}$) 溅射样品表面 13 min 后，能谱图 (图 2b) 上便出现了 Ag 的峰。由此可以认为金属银被包裹在镍的内部，位于粒子表面的银原子相对来说极少，以至于检测不到。从 XPS 分析结果我们得出纳米粉末的可能生长历程： γ 射线辐照 AgNO_3 和 NiSO_4 的水溶液时，由于 Ag^+ 的还原电位较高，很快被水合电子、H 自由基等还原，形成大量金属银的微细颗粒，而镍的还原电位较低，还原速度较慢，在银的微细颗粒形成以后， Ni^{2+} 以这些银颗粒作为成核中心进行还原生长，最终将银颗粒包覆其中。

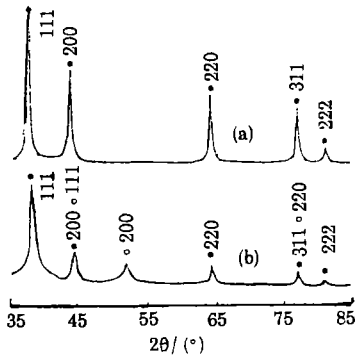


Fig.1 XRD pattens of products prepared by the γ -radiation method

Diffraction peaks:(●) Metallic silver, (○) Metallic nickel
Solutions: 0.01 mol/L AgNO_3 , 0.05 mol/L NiSO_4 , 0.01 mol/L SDBS, 2.0 mol/L $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$. (a) pH=6.0; (b) pH=10~11, using $\text{HN}_3\cdot\text{H}_3\text{O}/\text{NH}_4\text{Ac}$ as buffering agent. Absorbed dose; 3.6×10^4 Gy, Dose Rate: 50 Gy/min

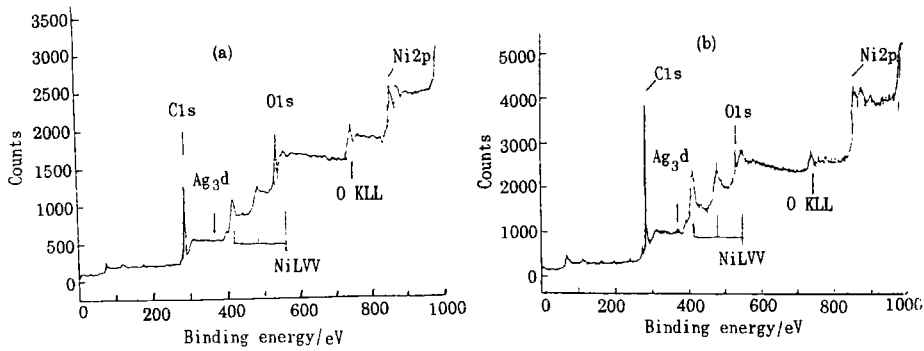


Fig.2 XPS patterns of the same product as shown in Fig.1(b)

(a) Before sputtering, (b) After sputtering with Ar^+ ion gun for 13 minutes

2.4 纳米粒子形态的 TEM 分析

图 3 为碱性条件下所得产物的透射电镜照片及相应的电子衍射图,从图 3(a)中可以看到产物主要是粗约 10 nm 以下的纤维状金属镍粉末,但也有极少量的准球形银粒子散布其中,其相应电子衍射图(图 3(b))中某些衍射点不出现在金属镍的衍射环上,说明有两种不同的金属存在。但 TEM 观察发现粉末中很多区域不存在球形粒子(图 3(c)),对这些区域进行电子衍射分析只出现金属镍的电子衍射环(图 3(d)),说明这些区域是较纯的纤维状多晶镍粉末,银即使存在也位于镍内部,而且相对量很少。

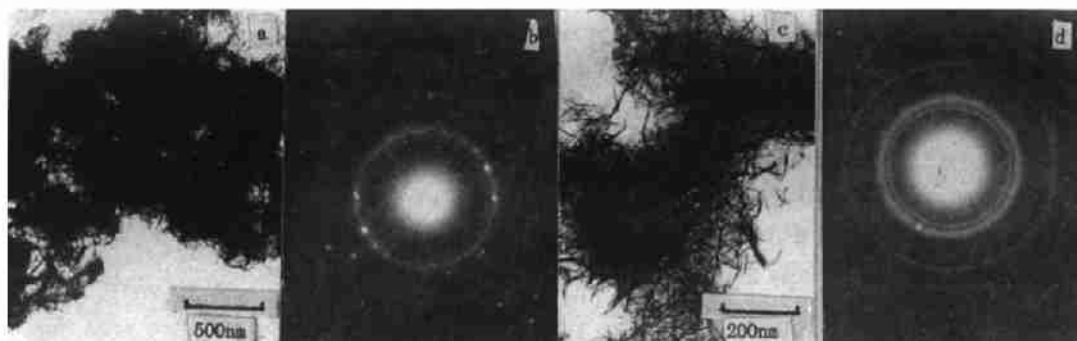


Fig.3 TEM micrographs and their corresponding electron diffraction patterns of the same product as shown in Fig.1 (b)

(a) Area containing spherical silver particles and fibrelake nickel particles, (b) Electron diffraction pattern of area (a), (c) Area containing only fibrelake nickel particles, (d) Electron diffraction pattern of area (c)

Zhu 等^[10]曾在相似的体系中用 γ 射线辐照制得了准球形的纳米镍粉末,其体系与本文的体系主要差别在于前者是 NiSO_4 溶液,而后者是 NiSO_4 与 AgNO_3 的混合溶液,可见 AgNO_3 的存在影响了纳米镍粒的形成过程,改变了其最终形态。文献^[11]报道了在分子保护剂聚乙烯吡咯烷酮(PVP)存在下引入成核剂 AgNO_3 ,以 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 为还原剂还原 NiSO_4 水溶液,制备了亚微米级的球形超细镍粉。在该体系中, AgNO_3 与 NiSO_4 的摩尔比极小,为 $\text{AgNO}_3/\text{NiSO}_4=10^{-3}$,因而还原得到的银颗粒成为相对来说数量不多的成核中心,在这些成核中心上生长的镍原子数量极大,同时因为还原剂是非均匀地从外部加入,金属离子的还原聚集过程很不均匀,所以最终得到粒子尺寸较大。而本文的体系中 $\text{AgNO}_3/\text{NiSO}_4=1/5$,当 γ 射线辐照金属盐水溶液时,在整个体系中均匀产生还原性粒子,进而还原银离子生成大量成核中心,并且表面活性剂的存在使金属离子基本上在原位被还原以及团聚,导致最后生成尺寸很小的粉末。另外,虽然还不很清楚纤维状镍粉的形成机理,但可以认为较高的 AgNO_3 浓度影响了 Ni 原子的聚集过程,使其在晶核上的生长变成各向异性,从而在某个方向上优先生长,形成纤维状纳米粉末。

参 考 文 献

- 1 Herr U, Gleiter H. Trans Jpn Inst Metal Suppl, 1986, 27:43~47
- 2 Harbold T, Bohn R, Birringer R et al. Mater Sci Engr, 1992, A153(1-2):679~682
- 3 Zhu X, Birringer U, Herr U et al. Phys Rev, 1987, B35:9085~9092
- 4 Ahmadi T S, Wang Z L, Green T C et al. Science, 1996, 272:1924~1927

- 5 Milligan W O, Morriss R H. J Am Chem Soc, 1964, **86**:3461~3463
- 6 Bruche B. Kolloid-Z, 1960, **170**:97~99
- 7 Curtis A C *et al.* Angew Chem Int Ed Engl, 1988, **27**:1530~1534
- 8 王亚明, 黄若华, 洪少波. 化学通报, 1996, 5:20~22
- 9 Marignier J L, Belloni J, Delcourt M O *et al.* Nature, 1985, **317**:344~345
- 10 Zhu Y, Qian Y, Zhang M *et al.* Mater Lett, 1993, **17**:314~318
- 11 Liu Y, Qian Y, Zhang M *et al.* Mater Lett, 1996, **26**:81~83
- 12 Zhu Y, Qian Y, Zhang M *et al.* Mater Res Bull, 1994, **29**:377~383
- 13 Yin Y, Xu X, Ge X *et al.* Chem Comm, 1998, 1641~1642
- 14 Yin Y, Xu X, Ge X *et al.* Radiat Phys Chem, 1998, **53**(5), 567~570
- 15 Yin Y, Xu X, Xia C *et al.* Chem Comm, 1998, 941~942
- 16 Mulvaney P, Henglein A. J Phys Chem, 1990, **94**:4182~4188
- 17 Zhu Y, Qian Y, Zhang M *et al.* J Mater Sci Lett, 1994, **13**:1243~1245
- 18 沈 勇, 张宗涛, 赵 斌等. 化学通报, 1996, 1:41~42

PREPARATION OF FIBRELIKE NANOCRYSTALLINE NICKEL POWDERS BY THE γ -RADIATION METHOD

YIN Yadong XU Xiangl⁽¹⁾ GE Xuewu WU Hongkai ZHANG Zhicheng
(Department of Applied Chemist. y, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

ABSTRACT Nanocrystalline nickel powders were prepared by irradiating the aqueous solution of NiSO_4 with γ -ray, using AgNO_3 as nucleation agent. It was found that the pH value of the system before irradiation affected the composition of products and alkalinity of solution was necessary to prepare nickel nanopowders. The characterization of products with transmission electron microscope(TEM) and X-ray photoelectron spectrum(XPS) indicated that the powders were fibrelike nickel particles(diameter <10nm). Metallic silver, as crystal nucleus, was wrapped up in metallic nickel. The existence of AgNO_3 not only supplied the aggregation center, but also affected the micromorphology of products.

KEYWORDS γ -ray, Radiation synthesis, Nickel nanocrystalline, Micromorphology, Fibrelike

⁽¹⁾ Author to whom all correspondence should be addressed