

文章编号: 1000-5013(2007)01-0042-04

反相微乳液法制备 Ni-B 非晶态合金团簇

郑一雄¹, 周绍民²

(1. 华侨大学 材料科学与工程学院, 福建 泉州 362021; 2. 厦门大学 化学化工学院, 福建 厦门 361005)

摘要: 采用 W/O 型微乳液法, 用 KBH_4 还原 $\text{Ni}(\text{Ac})_2$ 制备 Ni-B 非晶态合金团簇. 扫描电镜 (SEM) 和透射电子显微镜 (TEM) 测试表明, 团簇形貌呈球形, 尺寸为 10~15 nm, 分布较均匀, 基本达到单分散. 热分析 (DSC) 测试表明, Ni-B 样品的热稳定性明显高于水溶液体系用 KBH_4 还原 $\text{Ni}(\text{Ac})_2$ 制得的 Ni-B 非晶态合金纳米颗粒. 热处理实验及 XRD 测试结果表明, Ni-B 非晶态合金团簇的晶化过程包括两个步骤, 即 Ni-B 非晶态合金晶化成晶态 Ni-B 合金和 Ni-B 晶态合金分解成纳米晶 Ni 和单质 B.

关键词: Ni-B 非晶态合金; 微乳液法; 团簇; 晶化

中图分类号: O 751; TG 139+.8

文献标识码: A

在水溶液体系中, 以 KBH_4 为还原剂制得 Ni-B 非晶态合金纳米颗粒, 其在催化加氢中的初始活性和选择性均优于 Raney 镍^[1], 因而近年来备受关注. 但是, 目前所制备的 Ni-B 非晶态合金纳米粒子由于其粒径小、表面能高、颗粒之间易于团聚, 从而使尺寸分布难以控制, 粒径分布宽而其催化活性降低. 此外, 由于非晶态合金处于热力学亚稳态, 在较高温度及反应过程中会发生晶化, 从而使催化活性下降, 甚至会失活^[13]. 利用反相微乳液中的水核作纳米微反应器, 可方便地制备各种纳米颗粒^[46]. 针对上述问题, 本文采用水/二甲苯/十二烷基硫酸钠 (SDS)/正戊醇反相微乳液体系, 用 KBH_4 还原 $\text{Ni}(\text{Ac})_2$ 制备 Ni-B 非晶态合金纳米团簇, 具有尺寸分布较均匀、可有效抑制团聚、热稳定性好, 以及在空气中不着火等显著优点.

1 实验部分

1.1 样品制备

在 250 mL 四口烧瓶中, 加入 84 mL 二甲苯、15 mL 正戊醇和 10.5 g 十二烷基硫酸钠 (SDS), 加热搅拌至 SDS 溶解. 随即加入 15 mL 的 $0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Ni}(\text{Ac})_2$ 溶液, 得透明澄清的反相微乳液. 在流动高纯氩气保护及激烈搅拌下, 滴加 6 mL pH 值为 12 一定浓度 KBH_4 溶液, 20 min 内滴完. 继续反应 20 min, 控制反应温度 60°C 及恒定的滴加速度. 反应产物用丙酮破乳, 黑色沉淀物用体积分数为 50% 的乙醇水溶液洗涤多次, 再用无水乙醇脱水, 最后真空干燥, 得黑色 Ni-B 粉末. 所用试剂除 SDS 为化学纯外, 其余均为分析纯. 通过改变 KBH_4 浓度, 控制 KBH_4 和 $\text{Ni}(\text{Ac})_2$ 的物质的量比值 (γ) 进行系列实验.

1.2 样品表征

样品表面组成由 X-射线光电子能谱仪 (XPS) 测定, 测试仪器为 PHI Quanturn 2000 Scanning ESCA Microprobe (美国). 傅里叶红外光谱 (FTIR) 采用 NEXUS 傅里叶红外光谱仪 (美国) 测定, KBr 压片. 热分析 (DSC) 测试采用 SDT-2960 差热-热重分析仪 (美国 TA 公司), 高纯氩气流量为 $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 从室温程序升温到 873 K , 升温速度 $20 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$. 样品热处理在程序控温管式炉中进行, 抽真空后通高纯流动氩气保护, 缓慢升温至所需的温度, 恒温 1 h, 流动氩气保护下冷至室温. 样品结构用 D/MAX-RC 转靶 X 射线粉末衍射仪 (日本 RIGAKU 公司) 测定. 样品的晶粒尺寸按 Scherrer 公式 ($D_{hkl} = 0.89 \lambda / (\beta \cdot \cos \theta)$) 计算. 式中, λ 为 X-射线波长, β 为扣除仪器宽化后的衍射峰半峰宽 (rad), θ 为衍射

收稿日期: 2006-03-23

作者简介: 郑一雄 (1966-), 男, 副教授, 主要从事材料物理化学的研究. E-mail: yxzheng@hqu.edu.cn.

角. TEM 测试设备为 JEM-100CXII 型透射电子显微镜(日本电子株式会社); SEM 测试设备为 LEO-1530 型扫描电子显微镜(德国).

2 结果与讨论

2.1 样品表面组成

图 1 为 $\gamma=3.5$ 时的样品 XPS 全谱图(01 000 eV), $\text{Ni}2\text{p}_{3/2}$, $\text{Ni}2\text{p}_{1/2}$, $\text{B}1\text{s}$, $\text{O}1\text{s}$ 的 E_{B} (eV) 分别在 852.7, 870.3, 193.5 和 532.7 处出现谱峰, 而 E_{B} 在 700 eV 处出现 Ni 的俄歇峰. 由 $\text{Ni}2\text{p}$, $\text{B}1\text{s}$ 窄谱峰面积及其灵敏度因子, 可计算得到 Ni-B 样品的表面组成为 $\text{Ni}_{56.46}\text{B}_{43.54}$.

2.2 样品的结构表征

图 2 为不同 γ 值的样品 XRD 谱图. 图中, 曲线 1~7 的 γ 分别为 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 3.5, 4.0.

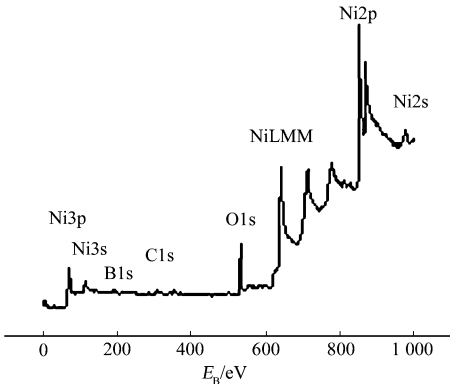


图 1 Ni-B 样品的 XPS 全谱图

Fig. 1 XPS survey spectra of Ni-B sample

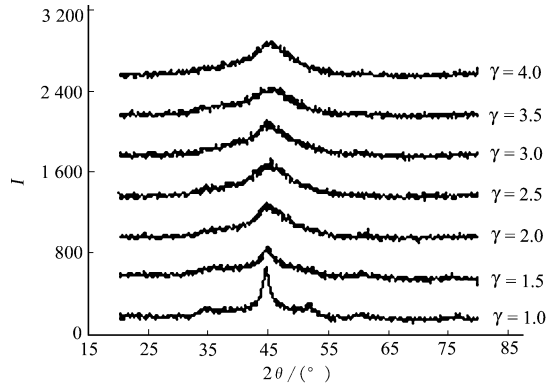


图 2 不同 γ 的 Ni-B 样品的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD spectra of Ni-B samples with different γ

当 $\gamma=1.0$ 时, 样品的 XRD 谱图在 44.48° 出现一个锐化衍射峰, 对应于面心立方 Ni(111) 晶面结构, 晶面间距为 0.203 5 nm, 由 Scherrer 公式计算得微晶尺寸为 5.41 nm. 与标准粉末 Ni(111) 的晶面间距 d 值(0.203 4 nm) 比较可知, 样品中 B 含量很少, 主要应为纳米 Ni 晶态. 当 γ 增大时, 衍射峰进一步宽化, 表明微晶尺寸降低, 同时衍射峰对应的 2θ 值明显增大, 据 $2d \sin \theta = \lambda$ 可知, d 值应降低. 当 $\gamma=3.5$ 时, Ni-B 样品的表面组成为 $\text{Ni}_{56.46}\text{B}_{43.54}$. 由此可见, 随着 γ 值的增大, 样品中 B 摩尔分数增加. 由 Ni-B 二元相图可知, 硼在镍中的饱和溶解度只有 0.03%^[7], 而 B 的原子半径(0.097 nm) 小于 Ni 的原子半径(0.124 6 nm), B 能与 Ni 形成过饱和的间隙固溶体, 引起镍的面心结构产生晶格畸变而导致 d 值变小. 随着 B 摩尔分数的增加, 晶格畸变增大, 合金的长程有序结构逐渐遭到破坏, 晶粒取向向短程有序转变, 衍射峰逐步宽化, 样品由晶态逐步过渡到非晶态.

2.3 样品的形貌尺寸

图 3, 4 分别为 $\gamma=3.5$ 时, Ni-B 非晶态合金纳米团簇的 TEM 和 SEM 照片. 样品尺寸在 1015 nm

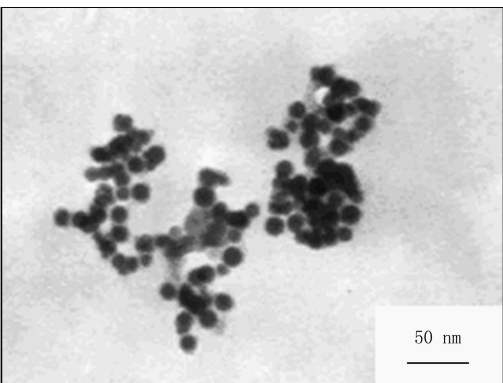


图 3 Ni-B 样品的 TEM 照片

Fig. 3 TEM graph of Ni-B sample

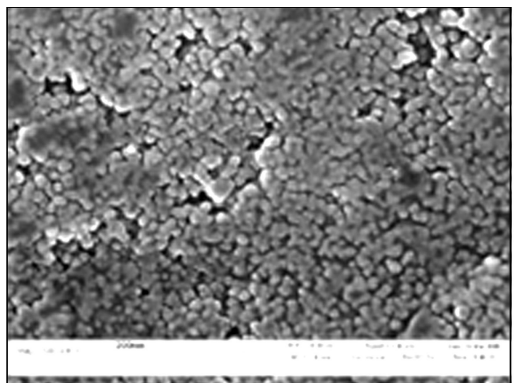


图 4 Ni-B 样品的 SEM 图

Fig. 4 SEM image of Ni-B sample

左右,团簇形貌为球形.与水溶液体系中以 KBH_4 作还原剂制备非晶态 Ni_3B 纳米颗粒比较^[3,8],本实验制得的样品尺寸分布均匀,具有良好的分散性.

2.4 FTIR 表征

图 5 为 SDS 和样品(Ni_3B -SDS)的 FTIR 谱图.分析 SDS 的 FTIR 谱图可知,在 $1\,219\text{ cm}^{-1}$ 处有强特

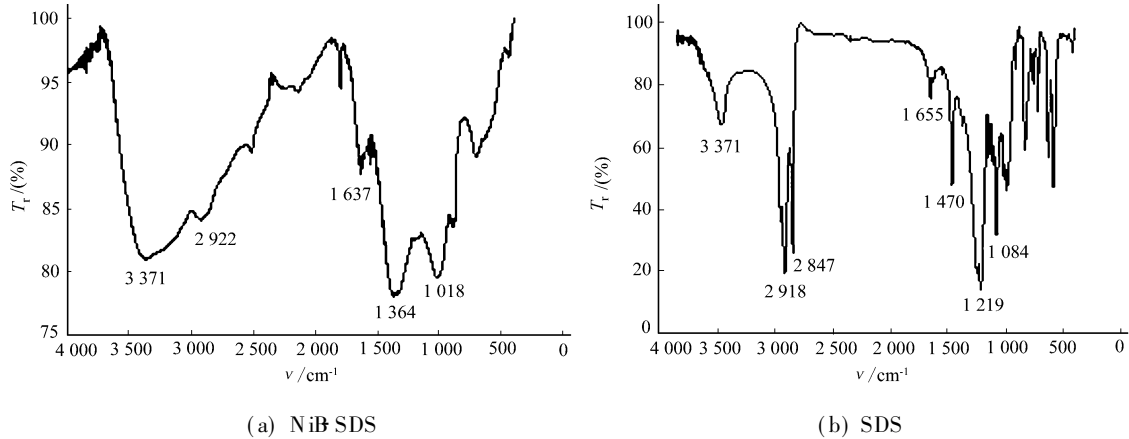


图 5 Ni_3B SDS 样品和 SDS 的 FTIR 谱图
Fig. 5 FTIR spectra of Ni_3B SDS sample and SDS

征吸收带,对应于 $\text{S}=\text{O}$ 不对称伸缩振动,谱带略分裂; $1\,084\text{ cm}^{-1}$ 谱带对应于 $\text{S}=\text{O}$ 对称伸缩振动,而 $2\,918\text{ cm}^{-1}$ 谱带对应于 $-\text{CH}_2$ 的对称和不对称振动. Ni_3B -SDS 的 FTIR 谱带峰强度均较弱,表明大部分 SDS 在洗涤过程中被除去.它在 $2\,922\text{ cm}^{-1}$ 处出现 $-\text{CH}_2$ 吸收带,与 SDS 中 $-\text{CH}_2$ 振动频率一致;在 $1\,364\text{ cm}^{-1}$ 处出现 $\text{S}=\text{O}$ 不对称伸缩振动带,谱带宽化,其振动频率较 SDS 蓝移了 145 cm^{-1} ;在 $1\,018\text{ cm}^{-1}$ 处出现 $\text{S}=\text{O}$ 对称伸缩振动带,谱带亦宽化,其振动频率较 SDS 红移 66 cm^{-1} .可见,在 Ni_3B 样品表面存在 SDS 中的 $-\text{CH}_2$ 和 $-\text{O}-\text{SO}_3$ 基团,且 $-\text{O}-\text{SO}_3$ 基团已键合到 Ni_3B 合金团簇表面,键合于 Ni_3B 合金团簇表面的 SDS 分子可有效抑制制粒子间的团聚.

2.5 Ni_3B 非晶态合金纳米团簇的晶化

非晶态是一种热力学亚稳态,在较高温度会转变为稳定的晶态并放出热量,在 DSC 曲线上表现为放热峰.图 6 为 $\gamma=3.5$ 时的 Ni_3B 非晶态合金纳米团簇 DSC 曲线.在 353.8 K 处出现水的脱附峰,表现为吸热峰.DSC 曲线上出现 2 个强放热峰,其峰温(K)分别为 662.7 和 738.1 .与水溶液体系以 (KBH_4) 作还原剂制备 Ni_3B 非晶态纳米颗粒的 2 个强放热峰温值 598 K 和 653 K 比较^[9],本实验采用反相微乳液法制得的 Ni_3B 非晶态纳米团簇的晶化温度显著提高,表明其热稳定性显著增强.

图 7 为热处理前后 Ni_3B 样品的 XRD 谱,其结构参数如表 1 所示.表中, d 为晶面间距, I 为衍射峰强度.在热处理前,样品在 2θ 为 45° 左右出现一宽化弥散峰,呈现非晶态结构特征;而经 473 K 和 573 K 热处理后,样品在 2θ 为 44.82° 和 44.90° 处出现弱衍射峰,晶面间距 d 值(nm)分别为 0.2021 和 0.2017 ,说明样品出现部分晶化,但主要仍呈非晶态结构特征. 623 K 热处理后,衍射峰强度显著增加,样

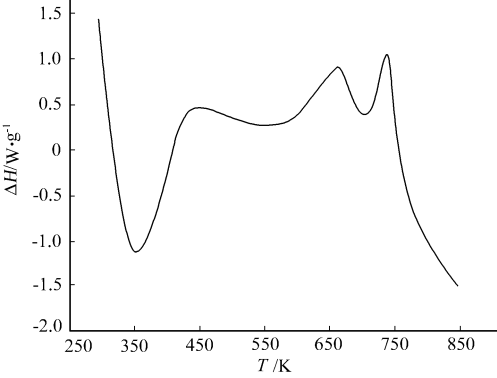


图 6 Ni_3B 样品的 DSC 曲线
Fig. 6 DSC curve of Ni_3B sample

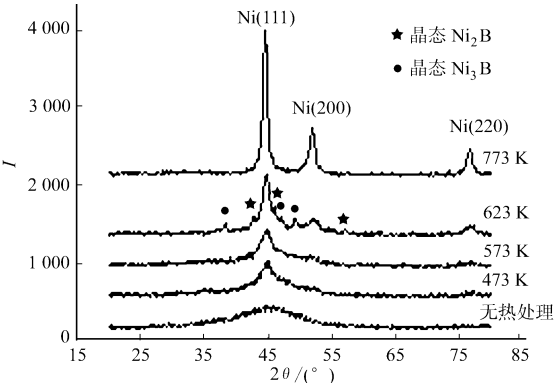


图 7 热处理前后 Ni_3B 样品的 XRD 谱图
Fig. 7 XRD patterns of Ni_3B samples before and after heat treatment

品在 44.72(°) 处出现一锐化衍射峰, 对应于晶态 Ni-B 间隙固溶体, 并出现晶态 Ni₂B, Ni₃B 衍射峰, 呈现明显的晶态特征. 773 K 热处理后, 衍射峰强度迅速增至 2 168, 晶面间距 *d* 值等于标准粉末 Ni 的 (111) 晶面间距 *d* 值(0.203 4 nm), 仅出现晶态 Ni, 表明晶态 Ni-B 间隙固溶体、Ni₂B 和 Ni₃B 全部分解成晶态 Ni 和单质 B, 晶粒尺寸提高至 14.64 nm. 因此, Ni-B 非晶态合金纳米团簇的晶化过程包括以下两个步骤. 即 Ni-B 非晶态合金晶化成 Ni-B 晶态合金, Ni-B 晶态合金分解成纳米晶 Ni 和单质 B.

3 结束语

本文将反相微乳液法引入非晶态合金的制备中, 获得了可达到基本单分散、尺度在 1015nm 的 Ni-B 非晶态合金团簇. 这是迄今为止看到的非负载型非晶态合金团簇的单分散最小尺寸. 该研究目前尚未见报道, 其小尺寸、单分散性、以及显著提高晶化温度等特性, 对催化性能可能有重要的潜在应用价值.

参考文献:

[1] DENG Jing fa, LI He xing, WANG Wei jiang. Progress in design of new a morphous alloy catalysis[J]. Catal T or day, 1999, 51(1): 113- 125.

[2] TONY S, VESSELINA R. Hydriding properties of amorphous Ni-B alloy studied by DSC and thermogravimetry [J]. Thermochimica, 1999, 326: 69- 73.

[3] 郑一雄, 姚士冰, 周绍民. Ni-B 非晶态合金纳米颗粒的抗氧化性能研究[J]. 物理化学学报, 2004, 20(11): 1 352- 1 356.

[4] CAPEK I. Preparation of metal nanoparticles in water in oil(W/ O) microemulsions[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2004, 110: 49- 74.

[5] CHEN Dong han, WU Su har. Synthesis of nickel nanoparticles in water in oil microemulsions [J]. Chem Mater, 2000, 12(5): 1 354- 1 360.

[6] 梁桂勇, 翟学良. 微乳液法制备纳米银粒子[J]. 功能材料, 1999, 30(5): 484- 485.

[7] 郭建华, 张蕴珊. 电镀镍石朋合金镀层结构与性能[J]. 东北大学学报: 自然科学版, 1995, 16(1): 41- 45.

[8] DAI Wei lin, LI He xing, CAO Yong, et al. Evidence for the antioxidation effect of beren on the ultrafine amorphous Ni-B alloy catalyst[J]. Langmuir, 2002, 18(24): 9 605- 9 608.

[9] 韦世强, 李忠瑞, 张新夷, 等. 超细 Ni-B 非晶态合金的退火晶化及其催化性能[J]. 科学通报, 2000, 45(18): 1 941- 1 944.

Preparation of Ni-B Amorphous Alloy Nanoclusters by W/ O Microemulsion

ZHENG Yi-xiong¹, ZHOU Shao-min²

(1. College of Material Science and Engineering, Huaqiao University, Quanzhou 362021, China;
2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: The nearly monodispersed Ni-B amorphous alloy nanoclusters were prepared through the reduced reaction of Ni(Ac)₂ by KBH₄ in W/O. The nearly monodispersed Ni-B amorphous alloy nanoclusters were prepared through the reduction (Ac)₂ by KBH₄ in W/O microemulsion. The DSC Characterization shows that the Ni-B sample exhibits better thermal stability than the nanosize Ni-B amorphous alloy powder prepared from chemical reduction by KBH₄ in aqueous solution. XRD results reveal that the crystallization process of Ni-B amorphous alloy nanoclusters, which had been heat treated, includes two steps: one is the transformation of Ni-B amorphous alloy into Ni-B crystalline alloy, the other is the decomposition of Ni-B crystalline alloy into Ni nanocrystalline and free B.

Keywords: Ni-B amorphous alloy; microemulsion; nanocluster; crystallization

(责任编辑: 黄仲一)