

Ni₃S₄ 纳米粒子的合成与表征

耿新玲 袁 伟*

(北京化工大学理学院 北京 100029)

摘 要 以 NiSO₄ · 6H₂O 和 Na₂S₂O₄ · 2H₂O 为原料, 室温合成了平均粒径为 10nm、粒度分布窄、分散性好、纯度高的尖晶石型 Ni₃S₄ 纳米粒子, 并用 TEM、XRD 和络合分析等方法进行了表征。

关键词 Ni₃S₄ 纳米粒子 合成 表征

Synthesis and Characterization of Nano-Ni₃S₄ Particles

Geng Xinling, Yuan Wei*

(College of Science, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

Abstract The synthesis of nano-Ni₃S₄ particles from NiSO₄ · 6H₂O and Na₂S₂O₄ · 2H₂O at ambient temperature has been reported in this paper. Ni₃S₄ particle obtained was spinel and its average size was 10nm with narrow distribution, good dispersity and high purity. Samples were characterized by TEM, XRD and complexometric analysis.

Key words Ni₃S₄, Nano-particle, Synthesis, Characterization

Ni₃S₄ 纳米粒子具有较强的微波吸收性能和磁热效应, 可作吸波材料和磁致冷材料, 此外, 还可在石油化工中作加氢脱硫和氢化的催化剂以及用以制备硫化染料。目前关于 Ni₃S₄ 纳米粉的制备, 国内外未见报道, 仅有的几篇相关报道虽能制备出 Ni₃S₄, 但有粒径大、纯度不高、温度高、反应时间长等缺点。Kullerud 等^[1]利用 Ni 和 S 之间的固相反应, 在 200~300°C 下反应 6~8 个月, 得到了含有 NiS 和 NiS₂ 杂质的 Ni₃S₄。Olivas 等^[2]由硝酸镍和硫化铵均匀沉淀反应制备的 Ni₃S₄, 也含有大量的杂质。Jeong 等^[3,4]用 NiCl₂ · 6H₂O 和 Na₂S₂O₄ · 2H₂O 制备出了较纯的 Ni₃S₄, 但产品粒径很大。

本文以 NiSO₄ · 6H₂O 和 Na₂S₂O₄ · 2H₂O 为原料, 控制反应条件, 在室温下制备出纯度高、粒径小、粒度分布均匀、分散性好的 Ni₃S₄ 纳米粉。

1 实验部分

1.1 实验方法

量取 40 mL 0.1mol/L Ni²⁺溶液, 向其中加入 10 mL 1,2-二氯乙烷和 10 mL 乙醇, 室温下, 将一定量的 Na₂S₂O₄ · 2H₂O 和 NaOH 同时迅速加入到反应体系中, 反应 30 min 后, 静置分层, 抽滤, 用去离子水和丙酮多次洗涤, 制得的样品在真空干燥箱中于 50°C 下烘干 2h。

耿新玲 女, 29 岁, 硕士生, 现从事无机化工与纳米粒子的研究工作。 *联系人 E-mail:Lusi-73@263.net
2001-10-24 收稿, 2002-04-20 修回

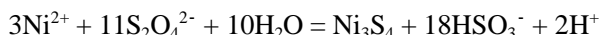
1.2 样品的表征

用 EDTA 络合滴定法测定样品的镍含量；用 X 射线衍射(XRD)分析鉴定其相组成；用透射电镜(TEM)观察粒子的形态及大小。

2 结果与讨论

2.1 关于制备 Ni_3S_4 的讨论

以 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 为原料，室温合成 Ni_3S_4 ，其反应方程式为：



由于反应过程中有 H^+ 产生，为使反应顺利进行，需向反应体系中加入 NaOH 溶液；实验表明，室温下向反应体系中加入连二亚硫酸钠水溶液，反应比较慢，另一方面，由于其水溶液易发生歧化反应，若将其配成溶液进行反应，会因发生水解而降低有效成分，故本实验选择加其粉末。

温度对反应转化率和粒度的影响很大，温度高时，反应转化率高，样品粒径大，团聚严重；温度太低时，反应转化率低，反应初期生成的晶核少，导致粒径也很大。就 Ni^{2+} 的浓度而言，初始浓度增大，反应速率增加， Ni_3S_4 晶核数目也相应增加，从而有利于获得粒径小的 Ni_3S_4 粒子；浓度太大，晶核过多，会导致晶核团聚，反而使粒径变大。过滤洗涤后的粉末含有大量的吸附水，需干燥除去。为防止干燥过程中产生凝聚体和产物价态改变，干燥温度不宜过高，所以选择真空干燥。

实验条件的选择如图 1~3 所示，所确定的最佳工艺条件： Ni^{2+} 的浓度为：0.1~0.2mol/L；25℃ 下反应 30min；在 50℃ 下真空干燥 2h。

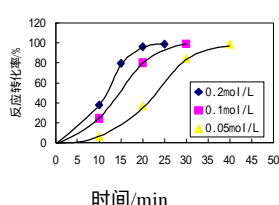


图 1 Ni^{2+} 初始浓度的影响

Fig.1 Effect of Ni^{2+} concentration on reaction

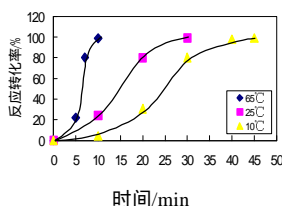


图 2 反应温度的影响

Fig.2 Effect of temperature on reaction

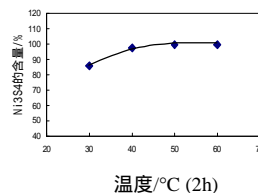


图 3 干燥条件的影响

Fig.3 Effect of drying temperature on product

2.2 有机物对产品粒径和分散性的影响

2.2.1 与水不溶有机相的影响 由于有机物的表面张力小于水的表面张力，吸附在 Ni_3S_4 表面可以降低其表面能，使体系更加稳定；又因为 Ni_3S_4 的密度大于水的密度，选用密度大于水的有机物作为第二相，使生成的 Ni_3S_4 粉末沉降于有机相中，从而阻止粒子的生长。图 4 A、B、C 分别为不添加有机物、添加四氯化碳和 1,2-二氯乙烷的 TEM 图。由图 4 A 可知，在不加有机物的情况下，粉末粒径大，且团聚严重。图 4B、C 中的样品粒径明显变小，粒度均匀，前者为 30~50nm，后者为 10nm 左右，这说明与水不溶有机物的加入可以阻止 Ni_3S_4 颗粒的生长，并且由于 1,2-二氯乙烷的极性比四氯化碳大，较容易吸附在颗粒表面，阻止颗粒生长的效果更佳。且 1,2-二氯乙烷的沸点较水低，为 83.4℃，在干燥时容易除去，不会对样品纯度带来太大的影响。

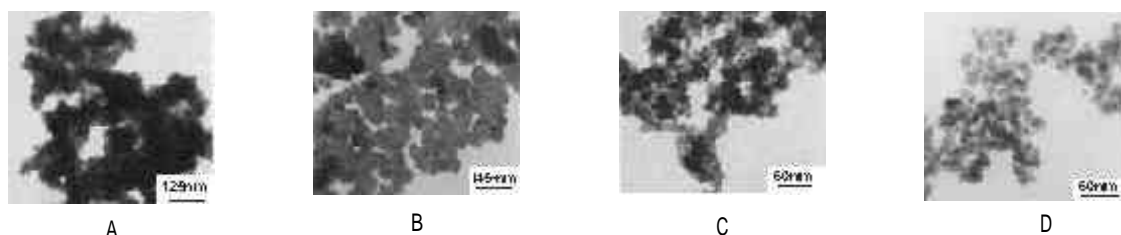


图 4 在加入不同有机物时所制备的样品的 TEM 图

Fig 4 TEM photograph of nano- Ni_3S_4 powder prepared by adding organic matters

A 无有机物 B 四氯化碳 C 1,2-二氯乙烷 D 1,2-二氯乙烷和乙醇

2.2.2 样品分散性的进一步改善 为了改善样品的分散性,除 1,2-二氯乙烷外,进一步加入在水中有较大溶解度的有机物以增强有机物对颗粒的保护作用。实验中对多种分散剂进行了考察,如乳化剂 OP、十二烷基苯磺酸钠、乙二胺、三乙醇胺、乌洛托品、异丁醇、正丁醇、乙醇等。实验结果表明:三乙醇胺和正丁醇起到了一定的改善作用,乙醇的改善效果最好(如图 4D),而其它的分散剂基本上没有改善。与水能完全互溶的乙醇能最大改善分散性的原因可以解释为:在样品干燥过程中,对于纯水相来讲,样品表面吸附为水;对于混合物来讲,其表面吸附的是水和乙醇的混合液,由于乙醇水混合液的表面张力远小于纯水的表面张力,因此整个体系表面能降低,比较稳定,使样品的分散性得到改善。

2.3 X 射线衍射分析及纯度分析

对所得粉末进行 X 射线衍射分析,结果如图 5 所示。

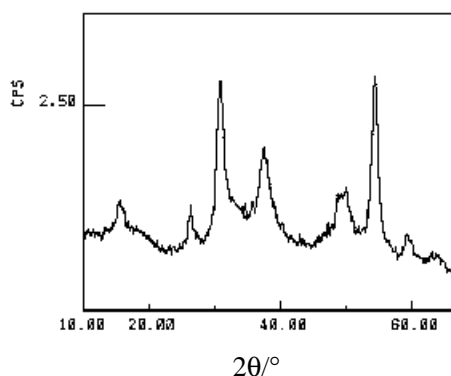


图 5 样品的 XRD 谱图

Fig.5 X-ray diffraction pattern of Ni_3S_4 powder

由图 5 可以看出,粉末的衍射峰相当尖锐,说明粒子呈晶态,其 d 值与 Ni_3S_4 (56F)的标准衍射卡完全一致,证明其为尖晶石型 Ni_3S_4 。未见其它衍射峰存在,说明样品纯度相当高。

采用 EDTA 络合滴定法,测定样品的镍含量从而推知其中的 Ni_3S_4 含量约为 98.69%,与 X 射线衍射分析结果一致。

3 结论

以 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 为原料,控制适当条件,可以室温合成 Ni_3S_4 。实验中,加入 1,2-二氯乙烷为第二相,可以阻止粒子的增长,从而控制粒径;加入乙醇可以改善粒子的

分散性，通过两者的协同作用首次制备出平均粒径为 10nm、粒度分布窄、分散性好、纯度高、转化率高的 Ni_3S_4 纳米粉。

参考文献

- [1] Kullerud G, Yund J R A. J. Petrology, 1962, 3:126~129.
- [2] Olivas A, Cruz-Reyes J, Fuentes S. J.Vac.Sci.Technol.,1998,A16:3515~3520.
- [3] Manthram A, Jeong Y U. J.Solid State Chem.,1999,147:679~681.
- [4] Jeong Y U, Manthiram A. Inorg. Chem.,2001,40:73~77.