

• 研究简报 •

溶剂热法制备硫化镍空心微球

陈广大^{a,b} 褚海斌^a 李雪梅^a 金钟^a 李彦^{*,a}

(^a北京大学化学与分子工程学院 北京 100871)

(^b上饶师范学院化学系 上饶 334001)

摘要 以醋酸镍和硫代乙酰胺为原料, 乙醇为溶剂, 在 150 °C 的溶剂热条件下制备了硫化镍空心微球, 并用 XRD, TEM, SAED 和 SEM 对产物进行了表征. 结果显示, 这些空心微球由 β -NiS 和 α -NiS 组成, 从反应开始得到的 α -NiS 实心球通过内核的消溶演变而成.

关键词 NiS; 空心微球; 溶剂热

Preparation of NiS Hollow Microspheres by Solvothermal Method

CHEN, Guang-Da^{a,b} CHU, Hai-Bin^a LI, Xue-Mei^a JIN, Zhong^a LI, Yan^{*,a}

(^a College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871)

(^b Department of Chemistry, Shangrao Normal College, Shangrao 334001)

Abstract NiS hollow microspheres were synthesized by the reaction of nickel acetate and thioacetamide in ethanol at 150 °C. XRD, TEM, SAED (selected area electron diffraction), and SEM were utilized to characterize the products. The results show that the products were hollow microspheres made of β - and α -NiS, while the hollow spheres were transformed from the α -NiS solid ones.

Keywords nickel sulfide; hollow microsphere; solvothermal

微米、纳米大小的空心球结构的物质具有密度小、比表面积大等优点, 在填充材料、药物传输^[1]、催化^[2,3]等领域具有潜在的应用前景, 因而得到了广泛的关注. 例如 Dhas 等^[2]用超声化学法制备的二硫化钼纳米空心球催化噻吩加氢脱硫的反应, 发现纳米空心球的活性是实心二硫化钼纳米颗粒的 3~5 倍, 更是高出普通二硫化钼粉末的几十倍. 此外, 微纳级级的空腔还提供了一个合适尺度的反应空间^[4].

硫化镍(NiS)主要有两种物相: 低温下容易得到斜方六面体相(β -NiS), 高温下容易得到六方相(α -NiS). NiS 有特殊的磁学性质, 当温度降至临界温度时, 高温相 NiS 由顺磁性的导体转变为反铁磁性的半导体^[5,6]. 除了有优异的磁学性质外, NiS 还被广泛地用于红外探测器^[7]、太阳能存储装置^[8]、加氢脱硫催化反应^[9,10]中, 以及用做光电导材料^[7]和充电锂电池的阴极材料^[11]等. 迄

今为止, 只有 Hu 等^[12,13]在 γ 射线照射下, 以 PMMA (聚甲基丙烯酸甲酯)分解得到的 MMA (甲基丙烯酸甲酯)油滴为模板制得了 NiS 空心球. 在本文中, 我们以乙醇为溶剂用溶剂热的方法, 第一次在无模板、无表面活性剂辅助的情况下制得了硫化镍空心微球, 并对空心微球的形成机理进行了探讨.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

用日本 Rigaku Dmax-RA 型高功率旋转阳极 1200 kW X 射线衍射仪(Cu K α 线, $\lambda=0.15406$ nm, 电压 40 kV, 电流 100 mA)进行 XRD 结构分析. 用日本 JEOL JEM-200CX 型透射电镜(TEM)观测产物形貌和进行选区电子衍射(SAED), 电镜工作电压为 160 kV. 用美国

* E-mail: yanli@pku.edu.cn; Fax: 010-62756773.

Received June 10, 2005; revised and accepted September 27, 2005.

Amray 1910FE 场发射扫描电子显微镜(SEM)研究其立体形貌。

主要试剂: 醋酸镍[$\text{Ni}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 分析纯, 北京市红星化工厂], 硫代乙酰胺(CH_3CSNH_2 , 简称TAA, 分析纯, 北京市朝阳区旭东化工厂), 乙醇、乙二醇、正丁醇、正癸醇(分析纯, 北京化工厂)。

1.2 实验步骤

硫化镍空心微球是在密闭的溶剂热反应釜中, 以醋酸镍为镍源, 硫代乙酰胺为硫源, 在一定温度下反应一定的时间得到的。一个典型的合成条件是: 分别称取 0.25 g 醋酸镍(1.0 mmol)和 0.15 g 硫代乙酰胺(2.0 mmol)加入反应釜中混合。量取约 10 mL 乙醇加入反应釜中(反应釜体积约 15 mL)搅拌约 1 min。盖严反应釜, 放入 150 °C 的烘箱中反应 6 h 后取出。自然冷却后打开反应釜, 得到的黑色沉淀经水洗、醇洗后于 60 °C 下干燥得到产物。

将产物用无水乙醇重新分散后滴到铜网上, 进行 TEM 和 SAED 表征。将产物用无水乙醇重新分散后滴到硅片上, 进行 SEM 表征。

2 结果与讨论

在实验过程中分别以水、乙醇、乙二醇、正丁醇、正癸醇作溶剂合成了硫化镍。在相同条件下, 以水为溶剂得到直径为 2 μm 左右的 α -NiS 实心粒子。当用乙醇、乙二醇、正丁醇、正癸醇等醇作溶剂时, 除了得到实心颗粒外, 同时都得到了硫化镍空心微球。与其它醇类相比, 乙醇是一种廉价且环境友好的溶剂。而且以乙醇作溶剂得到的产物形貌和大小最为均匀, 空心球比例最高。因此我们选用乙醇体系做了较为系统的研究。

XRD 结果(图 1a)表明, 以乙醇作溶剂, $\text{Ni}(\text{Ac})_2$ 和 TAA 的物质的量比为 1 : 1, 在 150 °C 下反应 6 h 得到的产物主要由 β -NiS (JCPDS 12-0041)和少量 α -NiS (JCPDS 75-0613)组成。由 TEM 照片(图 1b)可以看出, 得到的产物为空心微球。进一步研究发现, 当 $\text{Ni}(\text{Ac})_2$ 和 TAA 的物质的量比为 1 : 1~1 : 4 时, 产物均为空心微球, 硫源较多时会有少量立方相 Ni_3S_4 (JCPDS 43-1469)产生(图 2f)。图 1c 和 1d 分别是保持其它条件不变, $\text{Ni}(\text{Ac})_2$ 和 TAA 的物质的量比改为 1 : 2 时得到产物的 TEM 和 SEM 照片。所得的空心微球的大小在 200~

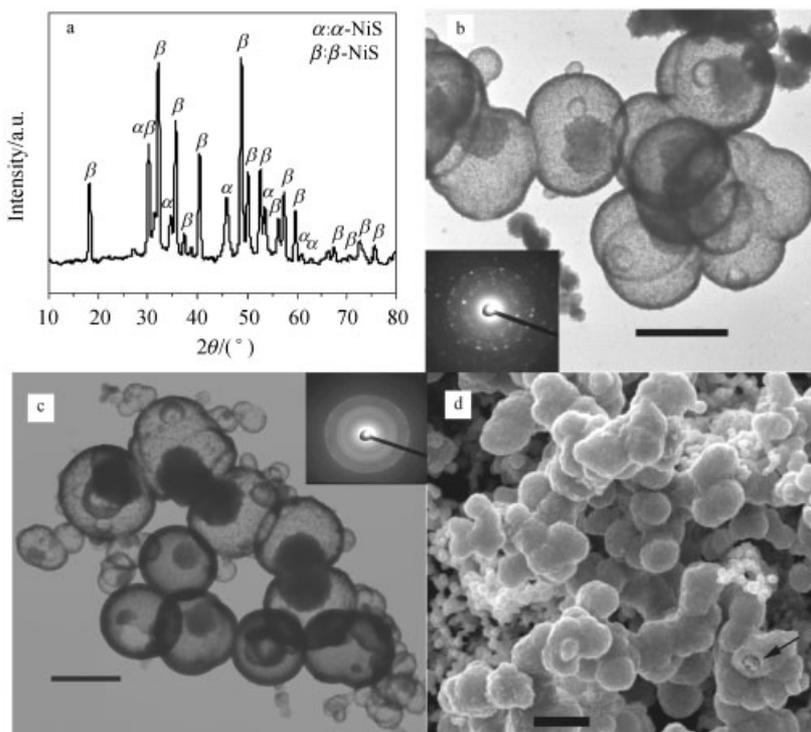


图 1 $\text{Ni}(\text{Ac})_2$ 与 TAA 的物质的量比为 1/1 时产物的 XRD (a), TEM 和 SAED (b)图及 $\text{Ni}(\text{Ac})_2$ 与 TAA 的比例为 1/2 时产物的 TEM 和 SAED (c), SEM (d)图

Figure 1 XRD pattern (a), TEM image with SAED pattern as inset (b) of NiS products obtained at 150 °C for 6 h with molar ratio of $\text{Ni}(\text{Ac})_2$: TAA = 1 : 1, and TEM image with SAED pattern as inset (c) and SEM image (d) of the products obtained at that with molar ratio of $\text{Ni}(\text{Ac})_2$: TAA = 1 : 2

Scale bar = 1 μm

1400 nm, 平均直径约 1 μm , 球壳厚度为 50~150 nm, 平均 105 nm. TEM 图中可以发现较大的空心球内部有实心的核. SEM 图中箭头所指位置也可以很清楚地看到一个破碎空心球的内核. 这种核壳结构的形貌对于了解空心球的形成过程非常重要. 产物 SAED 照片(图 1b 和图 1c 的插图)中的衍射环表明得到的产物为多晶, 这些衍射环的指标化数据与 XRD 结果相符.

通过改变反应时间研究了硫化镍空心球的形成过程. 从 $\text{Ni}(\text{Ac})_2$ 和 TAA 的摩尔比为 1 : 2 时不同反应时间下得到的样品的 XRD 图(图 2)中可以看到: 当反应时间为 0.5 h 时产物基本上为无定形态; 当反应时间为 1 h 时, 开始出现 α -NiS 的特征峰, 此时 β -NiS 和 Ni_3S_4 的峰均未检出, 表明此时产物以晶态的 α -NiS 为主; 随着时间的延长, α -NiS 特征峰变得越来越高, 越来越窄, 在 6 h 之后基本上不再变化. 当反应时间为 2 h 时, 开始出现 β -NiS 和 Ni_3S_4 的特征峰, 但此时的峰宽而矮, 随着时间的延长, β -NiS 和 Ni_3S_4 的特征峰逐渐变得高而窄, 在反应时间为 20 h 之后所有产物的相态基本上不再变化. 从以上的分析中可以得出以下结论: 反应初始阶段(1 h 之内)主要生成 α -NiS; 随后的时间内(2~6 h), α -NiS 缓慢晶化, 同时伴有 β -NiS 和 Ni_3S_4 的生长; 在 6~24 h 区间内, β -NiS 和 Ni_3S_4 相对 α -NiS 的含量有所增加; 最后所有相态趋于稳定.

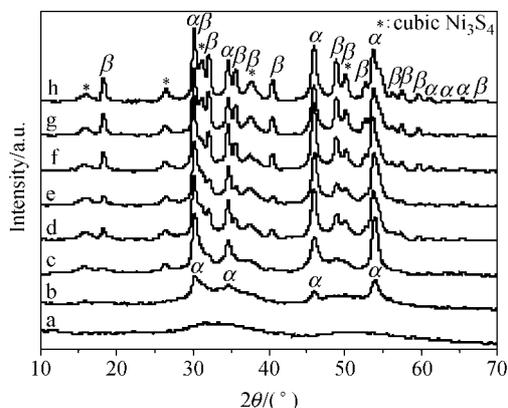


图 2 $\text{Ni}(\text{Ac})_2$ 和 TAA 的物质的量比为 1 : 2 时产物 XRD 结果随反应时间的变化

Figure 2 XRD patterns of products obtained at 150 $^{\circ}\text{C}$ with molar ratio of $\text{Ni}(\text{Ac})_2$: TAA = 1 : 2 for different reaction times of 0.5, 1, 2, 3, 4, 6, 10, 20 h (a to h), respectively

我们还结合 TEM 观察随反应时间变化产物形貌的变化. 在 0.5 和 1 h 时生成的是由小颗粒组成的尺寸分布均匀的实心球, 在 1 h 时生成的实心球平均直径为 450 nm (图 3a). 在 2~4 h 的范围内, 实心球内部开始变得疏松(图 3b). 而在 6 h 时生成非中心对称的核壳结构, 此时已基本形成完整的空壳外壁(图 1c, 1d). 随着时间继续

延长, 空心球内部的核逐渐变小乃至完全消溶(图 3c).

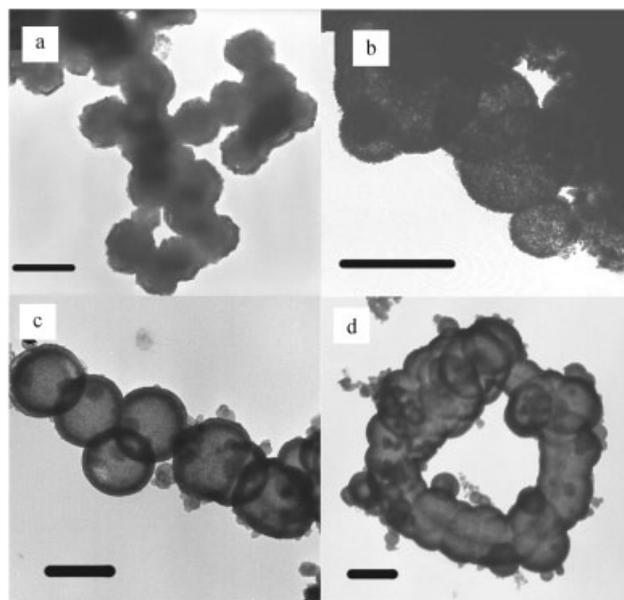


图 3 $\text{Ni}(\text{Ac})_2$ 和 TAA 的物质的量比为 1 : 2 时不同反应条件下得到的硫化镍的 TEM 照片

Figure 3 TEM images of NiS products obtained with molar ratio of $\text{Ni}(\text{Ac})_2$: TAA = 1 : 2 under different conditions (a) 150 $^{\circ}\text{C}$, 1 h; (b) 150 $^{\circ}\text{C}$, 4 h; (c) 150 $^{\circ}\text{C}$, 24 h; (d) 180 $^{\circ}\text{C}$, 6 h. Scale bar = 1 μm

关于无模板引导时自发形成空心球的报道很少, 只有 Zeng 等^[14,15]在最近的报道中探讨了水热体系中球形纳米颗粒, 如 TiO_2 , ZnS , Co_3O_4 在晶体生长过程中自发形成空心球和核壳结构的机理. 与他们报道不同的是, 我们研究的硫化镍体系在晶体生长过程中出现了较为复杂的物相演化. 我们根据 XRD 数据和透射电镜观察的结果, 推测硫化镍空心球的形成机理大致如下: 首先在反应时间较短时生成由小颗粒组成的 α -NiS 实心球. 实心球内部的小颗粒是在起始较高的过饱和度下快速形成的, 因此颗粒较小且结合疏松; 而实心球最外部的小颗粒是在过饱和度相对较低的情况下较慢地形成的, 因此会比较大. 由于颗粒尺寸越小, 其溶解度越大, 在随后的晶体演化过程中, 内部的小颗粒会逐渐溶解, 而在球最外部的较大颗粒上重新晶化生长. 这个过程相对缓慢, 因此容易生成该反应温度下稳定的 β -NiS, 同时伴有少量 Ni_3S_4 的生成.

在产物的 TEM 照片中, 发现有空心球之间互相连在一起的现象, 在图 1c 中还发现有两个空心球的核融合在一起, 这对由球形颗粒自组装形成二维或三维等高级结构的研究具有一定的启发意义. 在 180 $^{\circ}\text{C}$ 反应 6 h 的条件下发现了一种很有趣的高级结构(图 3d), 它是由十多个空心球融合到一起形成的环形结构, 内部具有一个较大的环形空腔.

3 结论

以乙醇作溶剂, 用溶剂热的方法在无表面活性剂和模板辅助的情况下一步反应制备了硫化镍空心微球. 对不同反应时间得到产物的 XRD 图和 TEM 照片进行了分析, 认为空心球的形成过程是一个比较复杂的异相晶化过程.

References

- 1 Couvreur, P.; Barratt, G.; Fattal, E.; Legrand, P.; Vauthier, C. *Crit. Rev. Ther. Drug Carrier Syst.* **2002**, *19*, 99.
- 2 Dhas, N. A.; Suslick, K. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2386.
- 3 Jin, P.; Chen, Q. W.; Hao, L. Q.; Tian, R. F.; Zhang, L. X.; Wang, L. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 6311.
- 4 Meier, W. *Chem. Soc. Rev.* **2000**, *29*, 295.
- 5 McWhan, D. B.; Marezio, M.; Remeika, J. P.; Dernier, P. D. *Phys. Rev. B* **1972**, *5*, 2552.
- 6 Bishop, D. W.; Thomas, P. S.; Ray, A. S. *Mater. Res. Bull.* **1998**, *33*, 1303.
- 7 Sartale, S. D.; Lokhande, C. D. *Mater. Chem. Phys.* **2001**, *72*, 101.
- 8 Pramanik, P.; Biswas, S. *J. Solid State Chem.* **1986**, *65*, 145.
- 9 Welters, W. J. J.; Vorbeck, G.; Zandbergen, H. W.; de Haan, J. W.; de Beer, V. H. J.; van Santen, R. A. *J. Catal.* **1994**, *150*, 155.
- 10 Cui, J.; Gao, Z. *Acta Chim. Sinica* **1996**, *54*, 838 (in Chinese). (崔峻, 高滋, 化学学报, **1996**, *54*, 838.)
- 11 Han, S. C.; Kim, K. W.; Ahn, H. J.; Ahn, J. H.; Lee, J. Y. *J. Alloys Compd.* **2003**, *361*, 247.
- 12 Hu, Y.; Chen, J. F.; Chen, W. M.; Lin, X. H.; Li, X. L. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 726.
- 13 Hu, Y.; Chen, J. F.; Chen, W. M.; Li, X. L. *Adv. Funct. Mater.* **2004**, *14*, 383.
- 14 Yang, H. G.; Zeng, H. C. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 3492.
- 15 Liu, B.; Zeng, H. C. *Small* **2005**, *1*, 566.

(A0506102 CHENG, B.; DONG, H. Z.)