

Fe, Co, Ni 纳米粉化学还原制备 机理的光谱研究 *

郑化桂 曾京辉 梁家和

(中国科学技术大学化学系, 合肥 230026)

摘要 通过 Fe(II), Co(II) 和 Ni(II) 的 H₂O, NH₃, OH⁻, C₂H₅OH 及 N₂H₄ 配合物的紫外-可见光谱研究, 表明了金属离子被 N₂H₄ 还原过程中, 可以通过和金属离子配位而活化, 通过表面吸附或高压诱导作用消除动力学障碍, 实现金属纳米粉的合成. 并首次在水-乙醇体系中高效快速合成了纯度高、性能良好的纳米金属粉以及一些金属的复合粒子.

关键词 铁, 钴, 镍, 金属粒子, 联氨, 光谱

中图分类号 TF123.7, O657.32

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(1999)08-0837-04

STUDY ON Fe(II), Co(II) AND Ni(II) REDUCTION MECHANISM BY UV-VISIBLE SPECTRUM

ZHENG Huagui, ZENG Jinghui, LIANG Jiahe

Department of Chemistry, University of Science and Technology of China, Hefei 230026

Correspondent: ZHENG Huagui, Tel: (0551)9601634, Fax: (0551)9631760, E-mail: zengjh@163.net

Manuscript received 1999-01-25, in revised form 1999-05-04

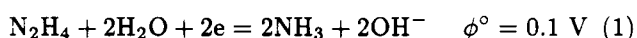
ABSTRACT By studying the coordinates of Fe(II), Co(II) and Ni(II) with ammonia, OH⁻, alcohol and N₂H₄ with UV-visible spectrum it is discovered that when metallic ions are reduced by hydrazing hydrate, the metallic ions can be activated by coordinating and surface absorption and high pressure inductive effect may remove the kinetic difficulty and realize the production of metallic powders. And we firstly synthesized highly pure metallic nanopowders and metal-metal composites in the alcohol-aqueous system. These reactions are performed at fast speed and the powders have very good catalyst and magnetic properties.

KEY WORDS iron, cobalt, nickel, metallic nanopowder, hydrate hydrazine, spectrum

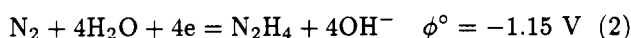
过渡金属纳米粉在催化材料、电子材料、磁性材料等方面有着广泛的应用^[1-4]. 尽管有多种合成方法, 但水溶液中的化学还原法因其快速、高效, 产物粒径、形貌、纯度、性质易控, 以及工艺简单、成本低廉, 适于工业化规模生产等优点, 一直是金属纳米粉合成方法研究的重点. 水合肼作为还原剂, 廉价易得, 其还原能力强, 它的氧化产物是极为干净的 N₂, 不致引进有害杂质, 因而倍受人们的注意, 尤其对还原金属 Fe(II), Co(II) 和 Ni(II) 盐的研究有重要意义.

N₂H₄ 作为还原剂需在碱性介质中进行. 但在碱性介质中 N₂H₄ 存在如下氧化及还原反应

作氧化剂时

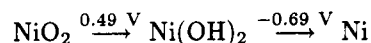
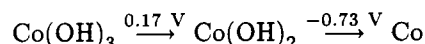
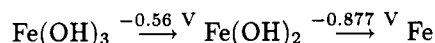


作还原剂时



式中, ϕ° 是半电池的标准电极电位.

Fe, Co 和 Ni 在碱性介质中的 Latimer 电势图如下



可见, 在碱性介质中, N₂H₄ 还原 Fe(II) 到 Fe(0), 在热力学上就存在困难. 因为 N₂H₄ 作氧化剂将 Fe(OH)₂ 氧化到 Fe(OH)₃ 的电池电动势按上述数据计算为 0.66 V, 而作为还原剂把 Fe(OH)₂ 还原到 Fe(0) 的电动势为 0.273 V. 由此可知 N₂H₄ 作氧化剂的优势远远大于作为还原剂. 用 N₂H₄ 将 Co(II) 还原到 Co(0), Ni(II) 还原到 Ni(0) 是可行的.

* 收到初稿日期: 1999-01-25, 收到修改稿日期: 1999-05-04

作者简介: 郑化桂, 男, 1945 年生, 副教授

N_2H_4 在还原 Fe(II), Co(II) 和 Ni(II) 盐的过程中, 虽然碱性越强, 还原能力越大, 但却存在动力学障碍. 这种障碍对 Fe(II) 盐表现最大, Co(II) 盐次之, Ni(II) 盐最小. 在水溶液中高浓度碱条件下直接用 N_2H_4 还原 Co(II) 盐制备 Co 粉从未获得成功^[5]. Ni(II) 虽较容易被联氨还原, 但反应速度和反应彻底性因条件的变化差别也是非常大的^[6,7]. 至于 Fe(II), 由于动力学障碍, 加之热力学因素, 故从未有过在水溶液中 N_2H_4 把 Fe(II) 还原至 Fe(0) 的报道. 除非在动力学上采取措施, 即加快它作还原剂的反应进程, 否则实现 N_2H_4 还原 Fe(II) 到 Fe(0) 是不可能的.

我们在乙醇 - 水体系中首次实现 Fe(II), Co(II) 和 Ni(II) 被 N_2H_4 还原而制备出金属纳米粉. 根据它们具有广泛的应用前景, 本文试图从这些金属离子的配位作用来探讨它们的还原机理, 以结合光谱性质研究这些反应的细节, 在制备特殊性质和结构的过渡金属纳米材料方面做出有意义的工作.

1 实验方法

本实验所采用的试剂 $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, $NiSO_4 \cdot 6H_2O$, $CoSO_4 \cdot 7H_2O$, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, $NH_2OH \cdot HCl$, 50% $N_2H_4 \cdot H_2O$ 和 NaOH 均为分析纯; Ni(II) 盐及 Co(II) 盐分别溶于蒸馏水、1:2 氨水、乙醇溶液中, 并加入适量 NaOH. 然后加入化学计量二倍左右的 $N_2H_4 \cdot H_2O$. 在常温常压及高压釜内进行反应; $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 溶于乙醇后, 用适量的 $NH_2OH \cdot HCl$ 还原至 Fe^{2+} , 碱性条件下, 加入 $N_2H_4 \cdot H_2O$ 后, 在高压釜内进行反应; 在 Fe(II) 盐的乙醇溶液中加入适量用上述方法制备出的 Ni 和 Co 金属粉, 在碱性条件下, 加入 $N_2H_4 \cdot H_2O$, 于常温常压下进行反应; 所有产物用蒸馏水洗涤至中性, 真空中干燥.

在制备反应的各步骤中, 通过沪产 756MC 型分光光度计记录了紫外 - 可见吸收谱图, 研究其反应机理. 反应产物用 XRD 进行物相鉴定; 在酸化后的制 Co 母液中用 SCN^- 显色, 鉴定母液中剩余 Co 的含量, 用丁二酮肟在 pH=8 时鉴定制 Ni 母液中 Ni 的含量. 分别用亚硝基 R 盐分光光度法及丁二酮肟分光光度法测定产物中 Co 和 Ni 的含量.

2 实验结果与讨论

在乙醇 - 水体系中高效快速地制备出了 Co 和 Ni 的金属粉, 在纳米级 Co, Ni 粉存在下, 以及高压条件下制备出了金属 Fe 和 Co, Ni 及 Fe 的氧化物的复合粉. 产物在日产 Rigaku D/Max rA 粉末衍射仪上记录 XRD 谱, 所用波长为 $\lambda_{CuK\alpha} = 0.15318 \text{ nm}$, 衍射谱如图 1 和 2 所示. 通过 Scherrer 公式计算得到平均粒径: Co 为 30 nm, Ni 为 10 nm. 母液经显色均未见 Co 和 Ni 的特征颜色, 故反应的转化率高达 99% 以上. 产物的纯度用分光光度法测得 Co 为 97%, Ni 为 99%. 金属 Fe 由于其反应机理不同于 Co, Ni 的反应机理, 只得到 Co 和 Ni 与 Fe 的包覆产物及含氧化

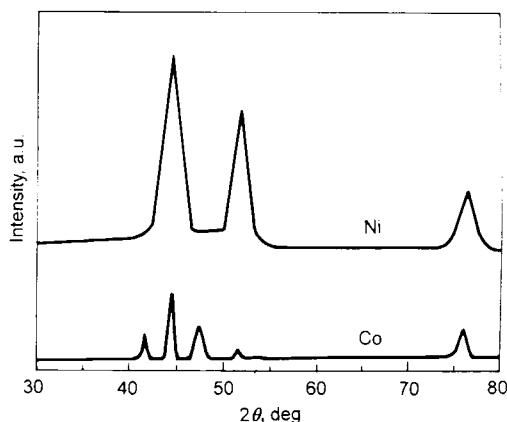


图 1 合成出的 Co 和 Ni 的 XRD 衍射谱
Fig.1 XRD patterns of as-prepared Co and Ni

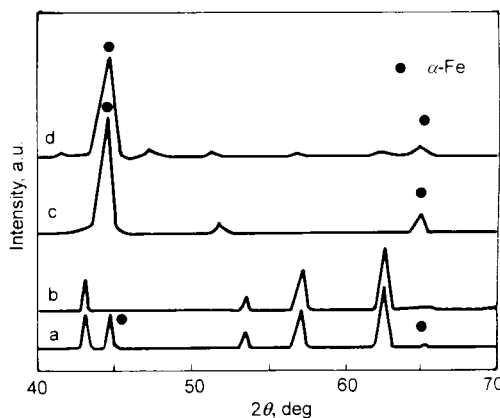


图 2 合成出的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粉、含氧化物的 $\alpha\text{-Fe}$ 粉及与 Co, Ni 金属复合的 $\alpha\text{-Fe}$ 粉的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of as-prepared $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (pattern, b), and $\alpha\text{-Fe}$ composites with Fe_2O_3 (pattern a), Ni (pattern c) and Co (pattern d)

物的 Fe 粉. 复合粉的平均粒径在 25 nm 左右.

N_2H_4 还原一些过渡金属离子时除了作还原剂, 还能和这些金属离子有一定程度的配合. 因为 N_2H_4 和 NH_3 一样, 是一个较强 Lewis 碱, 可以提供电子对和金属离子配位, 这种配位可能有利于它和金属离子之间的电子流动. 在碱性介质中, 若 N_2H_4 起不到还原剂的作用, 它将自身氧化还原, 即歧化分解. 碱性足够强时, Co(II) 可生成蓝色配离子 $Co(OH)_4^{2-}$. 与难溶的 $Co(OH)_2$ 相比, 这种形式似乎有利于 Co(II) 被还原. 然而其他学者的文章与简单的实验告诉我们, 由 $Co(OH)_4^{2-}$ 被 N_2H_4 还原生成金属粉很难实现. 开始我们以为在这种情况下, 可能是歧化分解的反应占主导地位, 而作为还原剂被氧化的反应不能顺利进行. 为了抑制歧化分解, 我们将反应体系放到反应釜中加热升温至 $2.5 \times 10^6 \text{ Pa}$. 结果仅获得产率为 10% 左右的金属 Co 粉, 其它为晶化良好的粉红色 $CoO \cdot xH_2O$ 和棕色 $Co_2O_3 \cdot yH_2O$.

母液呈蓝色, 这是反应中产生的氨在高压封闭的条件下形成了 $\text{Co}(\text{NH}_3)_{4-6}^{2+}$ 等一类配位离子. 说明这部分能生成金属 Co 的反应并非是封闭加压引起的, 而是加热所致. 在紫外-可见谱图中, 表示 $\text{Co}(\text{NH}_3)_{4-6}^{2+}$ 的 400—600 nm 的吸收峰随着时间的推移, 因氨的不断逸出而不断下降, 但形状和位置不变 (见图 3 谱线 a, b). 并和蓝色 $\text{Co}(\text{OH})_4^{2-}$ 的紫外-可见吸收峰的形状和位置基本一致 (见图 3 谱线 c, d). 随着氨气的逸出, 蓝紫色逐渐变成灰蓝色. 实验表明, Co(II) 以 $\text{Co}(\text{NH}_3)_{4-6}^{2+}$ 和 $\text{Co}(\text{OH})_4^{2-}$ 状态存在, 也不利于被 N_2H_4 还原而得到金属粉. 但若使 N_2H_4 同金属离子配合将可能活化它们之间的氧化还原反应. 然而 $\text{Co}(\text{OH})_4^{2-}$ 和 $\text{Co}(\text{NH}_3)_{4-6}^{2+}$ 中的配体 OH^- 和 NH_3 而不易被 N_2H_4 取代, 在这种情况下 Co(II) 却容易被氧化不易被还原. 也就是说 $\text{Co}(\text{OH})_4^{2-}$ 和 $\text{Co}(\text{NH}_3)_{4-6}^{2+}$ 取代活性差, Co(II) 一旦生成这类稳定配位离子, N_2H_4 就很难和 Co(II) 配位. 为此, 应设法避免中间过程中出现 $\text{Co}(\text{OH})_4^{2-}$, $\text{Co}(\text{NH}_3)_{4-6}^{2+}$ 以及 Co(III) 的配位离子生成反应, 而让 Co 等金属离子与某种配体形成高活性配合物, 在常压下 N_2H_4 便可容易地取代该配体形成金属- N_2H_4 的配合物. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 就具有这种配位性质, Co(II) 与之形成的是高活性配合物, 之所以称 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 配合物为高活性配合物, 是因为 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 配合物与 H_2O 配合物极易发生互相取代. 将深蓝色 Co(II)- $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 配合物放置片刻, 它可自动转变为粉红色, 稍加热则粉红色又变为深蓝色. 从配位体碱性大小分析, 金属离子同 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 配位相对其它配体 (如 OH^- , NH_3) 来说, 金属离子价轨道处于缺电子状态, 而有丰富孤电子对的 N_2H_4 能取代 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 而优先和金属离子配合, 从而使 N_2H_4 活化产生自由基 $\text{NH}_2\cdot$ 或 $\text{N}_2\text{H}_3\cdot$ [6], 因而使对称性禁阻的协同反应变为对称性允许的分步反应. 在紫外-可见吸收图中可见, 由于乙醇的存

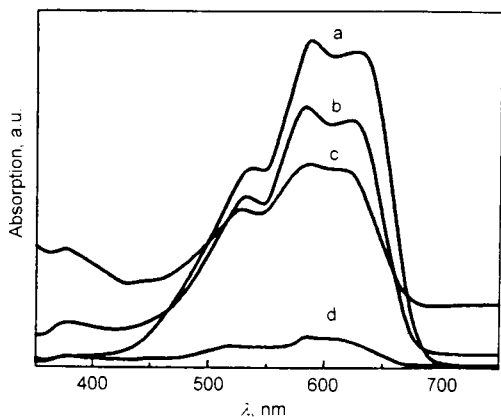


图 3 通常情况下 Co 形成配合物的紫外-可见吸收峰

Fig. 3 UV-visible absorption peaks of coordinations of cobalt

Pattern a — $\text{Co}(\text{NH}_3)_{4-6}^{2+}$
 Pattern b — $\text{Co}(\text{NH}_3)_{4-6}^{2+}$ after 4 h reaction
 Pattern c — $\text{Co}(\text{OH})_4^{2-}$ formed under pressure
 Pattern d — $\text{Co}(\text{OH})_4^{2-}$ formed at normal conditions

在, 560 nm 的吸收峰移至 650 nm (见图 4 谱线 a, b). 说明 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 配合物的存在. 在乙醇-水体系中, 反应前, 反应中 400—500 nm 吸收峰以及吸收峰的增强, 表明了金属 Co(II) 同 N_2H_4 的配合作用 (见图 4 谱线 c, d). 正是这种体系下的 N_2H_4 同 Co(II) 的作用, 15 min 左右就实现了由 Co(II) 和 Ni(II) 盐合成出 Co 和 Ni 的金属粉.

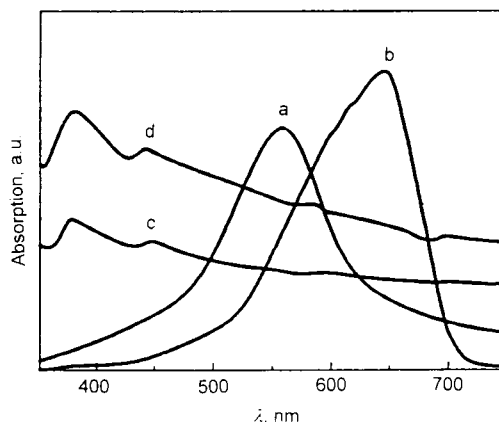


图 4 在设计体系中 Co 的配合物的紫外-可见吸收峰

Fig. 4 UV-visible absorption peaks of coordinations of cobalt in designed systems

Pattern a — Co^{2+} in aqueous solution
 Pattern b — Co^{2+} in alcohol solution
 Pattern c — after addition of $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
 Pattern d — after increasing dose of NaOH

Ni(II) 同 N_2H_4 作用要容易得多. 其原因是 Ni(II) 具有 d^8 结构, 大多数配位离子为平面四方结构. 取代反应将取决于配位基团的 Lewis 碱性和它的亲核性. 在我们设计的反应条件下, 标志动力学因素的亲核性对 N_2H_4 来说是比较大的, 也即 Ni(II) 的一些配位离子对 N_2H_4 来说都是活性较大的配位离子, 故较容易形成 Ni(II) 与 N_2H_4 的配合, 且碱性越强取代越容易. 实验事实也说明了以上判断是符合实际的. 当 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 加到 Ni(II) 溶液中随即有粉红色沉淀产生, 离心后溶液的紫外-可见谱线如图 5 中谱线 a 所示. 24 h 后仍未见氧化还原反应发生. 加入 NaOH 后, 在紫外-可见光谱图中表示 Ni(II)- N_2H_4 配合的两个峰增强 (见图 5 谱线 b), 这和在 Ni(II) 中直接加 N_2H_4 -NaOH 混合液的紫外-可见光谱图一致. 此时 Ni(II) 被 N_2H_4 还原的反应立即激烈进行. 但如果将 Ni(II) 先与 NH_3 配合, 溶液为蓝紫色, 然后再加 N_2H_4 , 溶液颜色几乎无变化, 长时间放置或者加热均不见反应. 在紫外-可见光谱图中的两个吸收峰的位置与 Ni- N_2H_4 并不相同 (见图 5 谱线 c). 这是因为体系中主要存在 Ni(II)- NH_3 配合物. 在此体系中加入 NaOH 后, Ni(II)- NH_3 配合物被破坏, Ni(II) 形成 Ni(II)- N_2H_4 配合物. 溶液由蓝紫色变为天蓝色, 反应快速进行. 这充分说明了通过 Ni(II) 和 N_2H_4 的配合导致氧化还原反应的发生, 但是这种反应并不彻底. 因为上述反应分

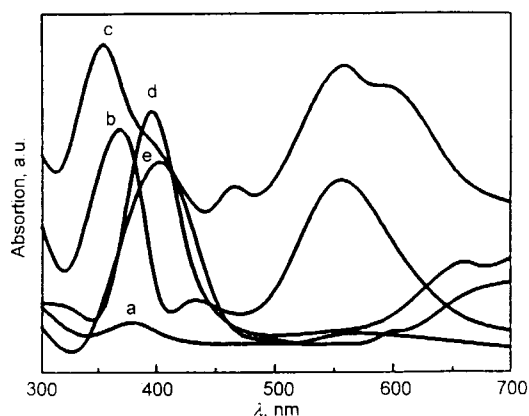


图5 Ni在合成体系中生成配合物的紫外-可见吸收谱图

Fig.5 UV-visible absorption peaks of Ni coordinations in synthesis systems

Pattern a — Ni(II)-N₂H₄ prepared at normal conditions
 Pattern b — after NaOH addition
 Pattern c — Ni(II)-NH₃
 Pattern d — Ni²⁺ in aqueous solution
 Pattern e — Ni²⁺ in alcohol solution

离掉沉淀产物后, 在母液中补加 NaOH 仍能继续反应. 正如 Co 盐的情况一样, 如果首先通过乙醇配合 (见图 5 谱线 d, e), 再在碱性条件下较小浓度的 N₂H₄ 就能迅速并几乎是 100% 地将 Ni 盐转化为 Ni 的纳米金属粉.

Fe(OH)₂ 的碱性强, 其取代活性差. 无论是乙醇还是 N₂H₄ 都难以实现与 Fe(II) 的配合. 故我们在乙醇-水体系中用 N₂H₄·H₂O 进行 Fe(II) 的还原反应, 产物中未见到 Fe(0), 而是 Fe 的氧化物 (见图 2 谱线 b), 说明体系中进行的是由热力学支配的 N₂H₄·H₂O 作氧化剂的反应. 在制备实验中改变实验条件, 在乙醇-水体系中采用 N₂H₄·H₂O 还原 Fe(II) 制备了金属 Fe 粉. 这说明 N₂H₄ 还原 Fe(II) 的机理将有别于 Co(II) 和 Ni(II) 的还原机理. 如将乙醇-水反应体系置入高压釜中, 反应结束时除了有些 Fe 的氧化物外, 还出现了 α-Fe 的衍射峰 (见图 2 谱线 a). 这是因为

在高压封闭体系中 N₂H₄ 的反应 (1) 受到抑制, 反应 (2) 被加速, 所以产物中存在金属 Fe 粉. 我们称之为高压诱导. 同时我们还发现, 当存在 Co 和 Ni 的金属时, 在乙醇-水体系中用 N₂H₄ 也可将 Fe(II) 还原到金属 Fe 粉 (见图 2 谱线 c, d). 这些反应都可能是表面催化下促使 Fe(II) 被还原的结果, 即在 Co 和 Ni 的表面加速了 N₂H₄ 还原 Fe(II) 的反应, 抑制了 N₂H₄ 氧化 Fe(II) 的反应. 这种催化的效果相当突出, 表现在所得产物的 XRD 谱图中没有出现 Fe 的氧化物的杂峰.

3 结论

通过热力学及动力学分析, 提出了合成体系和步骤, 成功地实现了 N₂H₄·H₂O 作还原剂制备出了 Co, Ni 及 Fe 复合纳米粉. 通过 N₂H₄ 和金属离子配合以及表面催化和高压诱导, 克服 N₂H₄·H₂O 在合成过程中的动力学障碍, 阻止了不利于还原反应的进行. 用乙醇代替部分水, 在乙醇-水体系中高效快速合成了催化及磁学性能都很优良的 Fe(II), Co(II) 和 Ni(II) 金属纳米粉.

3 参考文献

- [1] Kato T. *Ind Mater*, 1983; 31(7): 18
(加藤照夫. 工业材料, 1983; 31(7): 18)
- [2] Koda M. *Applications Collection of Super Fine Particles*. Tokyo, Japan: Argil Technology Center, 1985: 117
(小田正明. 超微粒子特集. 日本东京都: アゲ技术センターへ, 1985: 117)
- [3] Wada N. *Ind Mater*, 1983; 31(6): 1
(和田伸彦. 工业材料, 1983; 31(6): 1)
- [4] Wagner, Schmidt L D. *J Phy Chem*, 1995; 99: 805
- [5] Gibson C P, Kathy J P. *Science*, 1995; 267: 1338
- [6] Shen Y, Zhang Z T, Zhao B, Zhu Y Z, Hu L M, Dai M Z. *Bull Chem*, 1995; 1: 41
(沈勇, 张宗涛, 赵斌, 朱裕贞, 胡黎明, 戴慕帆. 化学通报, 1995; 1: 41)
- [7] Chai L Y, Zhang H Y. *Nonferrous Met Soc China*, 1996; 6(2): 22
- [8] Hayon E, Simic M. *J Am Chem Soc*, 1972; 94: 42