

反应物的变化对吸附相反应技术制备 NiO/SiO₂ 的影响

王 挺 蒋 新* 刘 斐

(浙江大学材料与化工学院, 杭州 310027)

摘要: 以 SiO₂ 为载体, 研究反应物种类和浓度对吸附相反应技术制备 NiO 粒子的影响。首先采用滴定法测定了各个反应物在载体表面的吸附过程, 利用 TEM、XRD 分析, 对比了不同反应物制备得到的 NiO 粒子的形貌。在确定了反应物的基础上, 进一步设计了 2 种水量下制备实验, 研究反应物浓度对粒子形貌的影响。XRD 结果表明, 1.0 mL 水量下 NiO 粒子的晶粒粒径随着反应物浓度增加先缓慢减少后增大。而随反应物浓度增加, 5.0 mL 水量得到的粒子晶粒粒径则一直变大。2 种吸附层中不同的反应速率使得相同条件下, 高水量(5.0 mL)得到的 NiO 粒子粒径要小于 1.0 mL 水量下得到的粒子。物理吸附层中形成的粒子与载体结合力较弱, 使得焙烧后 5.0 mL 水量下得到的粒子在 SiO₂ 上分布不均匀。

关键词: NiO; 微反应器; 反应物; 反应物浓度变化

中图分类号: O614.81+3; O613.72; TQ03

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2009)01-0136-06

Influence of Reactant on Preparation of NiO/SiO₂ via Adsorption Phase Reaction Technique

WANG Ting JIANG Xin* LIU Fei

(College of Material and Chemical Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract: Influence of reactant and its concentration was studied on preparation of NiO nanoparticles over SiO₂ surface via adsorption phase reaction technique. Titration methods were used to measure the change in adsorption of the reagents on the support surface. NiO particles prepared by different reagents were characterized by TEM and XRD analysis. The XRD results indicate that the grain size of NiO prepared under 1.0 mL water changes little first, then increases with the increase in reactant concentration. Whereas the grain size of samples prepared under 5.0 mL water continues to increase with reactant concentration increasing. Reaction rate in two adsorption layer is so different that the grain size of NiO prepared under high water concentration(5.0 mL) is larger than those gained under 1.0 mL water. The binding of supports and particles formed in physical-adsorption layer is very weak, leading to non-uniform distribution of particles on SiO₂ surface after calcination.

Key words: nickel oxide; microreactors; reagents; change of reagents concentration

吸附相反应技术是通过控制吸附层的尺度, 并限制晶核在其中生长, 达到控制晶核大小为目的的一种新型纳米材料制备技术。该技术对于控制纳米粒子的粒径及其分布提供了一种相对简单的方法, 而各种纳米材料, 尤其是纳米复合材料的发展, 又为

吸附相反应技术提供了广阔的应用前景。近年来, Dekany 等用吸附相反应技术, 在载体表面原位制备出了 Pd^[1,2]、CdS^[3,4]等纳米粒子, 并根据载体表面对不同溶剂的吸附特性, 从化学热力学上推导出载体表面可以形成富含一种溶剂组分的吸附层^[5]。该研究

收稿日期: 2008-09-23。收修改稿日期: 2008-10-27。

国家自然科学基金(No.20876137, 20806071)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: jiangx@zju.edu.cn; Tel: 0571-87952828

第一作者: 王 挺, 男, 28 岁, 博士后; 研究方向: 纳米复合材料的制备。

小组也已利用此技术成功地在 SiO₂ 表面制备出了 TiO₂^[6-8]、Ag^[9-11]、CuO^[12,13] 等纳米粒子,并用溶剂置换实验直接证明了 SiO₂ 表面吸附层的存在以及反应场所就是在吸附层中。

在吸附相反应过程中,2 种反应物均同时分配在吸附相和溶剂体相中,理论上,在吸附相和溶剂中均能发生反应。物质的相间分配和反应过程交互影响,传递速率和反应速率控制了最终样品的特征和形貌,目前这方面的研究还未见报道。本工作通过多种反应物的吸附和反应对比实验,探讨了反应物对 NiO/SiO₂ 制备过程的影响,并在此基础上设计了两种水量下不同反应物浓度实验,进一步探讨了反应物在不同吸附水层中的分配变化对载体表面 NiO

粒子制备过程的影响。

1 实验部分

1.1 吸附相反应制备原理

将纳米 SiO₂ 均匀分散在无水乙醇中,并加入微量水,根据 SiO₂ 表面对水的优先选择性吸附,吸附达到平衡时在 SiO₂ 表面将会形成数纳米厚富含水的吸附层。根据相平衡原理(如图 1),反应过程中首先加入的反应物 X 如果易在 SiO₂ 表面或吸附层中富集,则当另一反应物 Y 加入到体系中时,就有可能把发生的反应限制在吸附层中进行,从而在 SiO₂ 表面原位制备出纳米粒子。

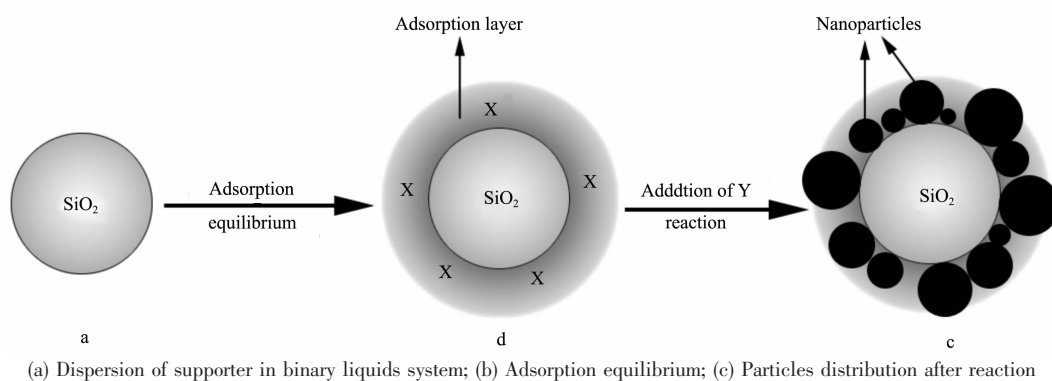


图 1 吸附相反应过程原理示意图

Fig.1 Scheme for preparation of nanoparticles in adsorption layer

1.2 反应物的吸附测定实验

根据吸附相反应的机理,为了使得载体表面的吸附层作为纳米反应器以及粒子生长的场所,作者选择了易溶解于乙醇的 Ni(NO₃)₂、NiCl₂ 和 NaOH 3 种物质,测定了其在吸附层中的分配,从而选择合适的反应物,进行更进一步的研究。

称取 0.5 g 纳米 SiO₂ 置于三口烧瓶中,均匀分

散在 200 mL 无水乙醇中后,加入 1 mL 去离子水在 25 ℃下搅拌分散,待达到吸附水平衡后,将一定量的反应物加入到体系中,在不同时间下取样,离心取上层清液 2 mL,利用滴定的方法得到清液中各个离子的量(各个反应物的滴定方法参见表 1),然后用加入的总量减去清液中的量,得到硅胶表面的吸附量。

表 1 3 种反应物的加入量和测定方法

Table 1 Amount of reactant added and assay method

Reactants	Amount of reactant added / mmol	Ion measured	Titration method
NiCl ₂	1.5	Ni ²⁺	Complexometric(EDTA)
Ni(NO ₃) ₂	1.5	Ni ²⁺	Complexometric(EDTA)
NaOH	3.0	OH ⁻	Acid-base(hydrochloric acid)

1.3 NiO/SiO₂ 的制备实验

取 0.5 g、120 ℃烘干过的 SiO₂ 加入到 200 mL 无水乙醇中,SiO₂ 分散均匀后加入 1.0 mL 水至吸附平衡,然后加入一定量的反应物 X,在 25 ℃的恒温水浴环境下搅拌、吸附,达到平衡(实验中吸附时间

统一为 16 h)。以相同的速率加入 50 mL 对应量的反应物 Y 的乙醇溶液(Ni²⁺和 OH⁻的物质的量的比为 1:2),反应 5 h 后,经多次离心、分散、洗涤,常温干燥后 600 ℃焙烧 2 h,得到 5 个不同反应物浓度的样品。

1.4 试剂和表征

二氧化硅(平均粒径 12 nm, 比表面积 $200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, Degussa 公司 AEROSIL200), 乙醇(分析纯, 上海试剂一厂), 乙二醇四乙酸二钠(EDTA, 分析纯, 天津顶福化工厂), 盐酸(分析纯, 杭州化学试剂有限公司), 氢氧化钠(分析纯, 杭州化学试剂有限公司), 六水合硝酸镍(分析纯, 原上海试剂二厂), 六水合氯化镍(分析纯, 杭州化学试剂有限公司)。紫脲酸铵(分析纯, 上海试剂一厂), 甲基橙(分析纯, 上海试剂一厂)。

TEM 分析采用日本的 Jeol 公司的 JEM-200CX 透射电子显微镜(工作电压 100 kV), 样品的 XRD 分析在日本 Rigaku 公司的 D/max-rA 转靶 X 射线多晶衍射仪上进行。采用 $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda=0.15406 \text{ nm}$), 功率为 1600 W (40 kV $\times$ 40 mA), 采用固体探测器(Sol-X)测量 X 射线强度, 扫描范围为 $10^\circ \sim 90^\circ$ 。

2 结果与讨论

2.1 反应物的吸附测定

如图 2 所示, 随着时间的变化, 无论是 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 还是 NiCl_2 作为首先加入的反应物, Ni^{2+} 在硅胶表面的吸附都很快达到平衡。 NiCl_2 在 3 h 后仍维持在 1% 的相对吸附量, 而 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 在吸附 8 h 后也只达到约 5% 的吸附率。吸附量低说明 Ni^{2+} 在吸附层中富集现象不明显, 很难控制反应在吸附层中进行, 不符合首先加入的反应物 X 选择的原则, 因此排除以 Ni^{2+} 作为吸附质。

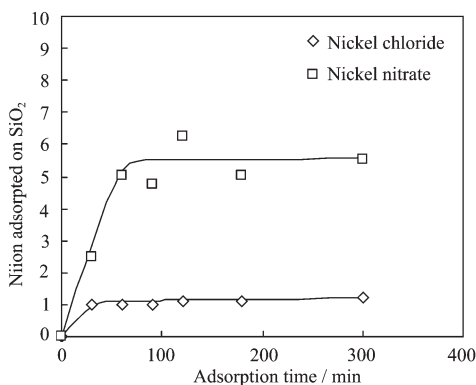


图 2 Ni^{2+} 在硅胶表面的吸附率随时间的变化关系

Fig.2 Dependence of nickel ion adsorbed by silica on adsorption time

图 3 的结果表明吸附 12 h 后基本达到平衡后, NaOH 在硅胶表面的吸附率在 30% 左右。由前期工作结果可知^[6]吸附层的厚度在几纳米左右, 其体积远远小于乙醇本体相的体积, 在如此小的空间中却

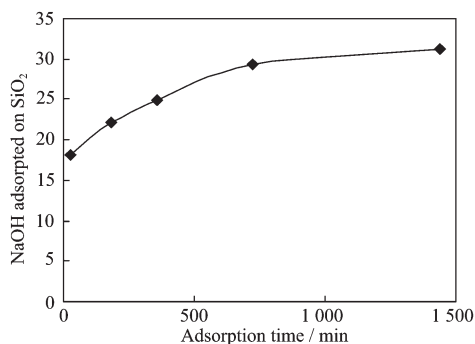


图 3 NaOH 在硅胶表面的吸附率随时间的变化关系

Fig.3 Dependence of NaOH adsorbed by silica on adsorption time

有 30% 的 NaOH, 因此吸附层内的 NaOH 相对浓度远大于乙醇本体相, 可以初步判断, 在如此大的两相浓度差下, 吸附层可以作为 Ni^{2+} 与 OH^- 反应的主要场所, 也是 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 粒子生成和长大的场所, 故在后续制备研究中选择 NaOH 作为首先加入的反应物 X。

2.2 镍盐的选择

确定了以 NaOH 为反应物 X 之后, 论文首先选择了溶于乙醇的镍盐 NiCl_2 和 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, 分别制备 NiO 粒子。图 4 和图 5 分别是 2 个样品的 TEM 照片和 XRD 图。

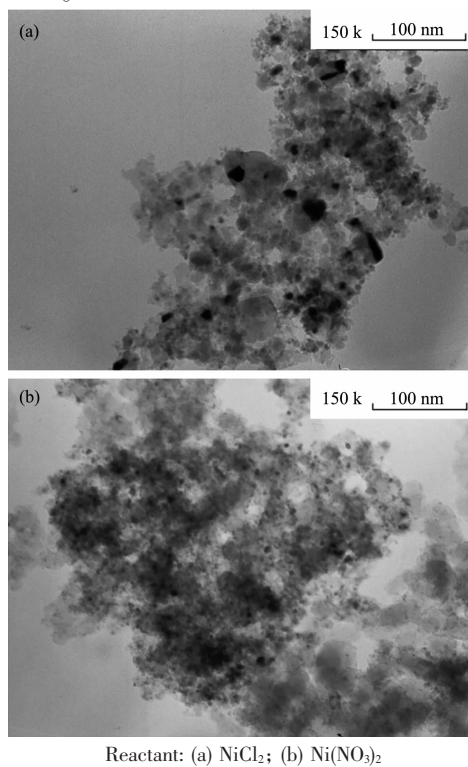


图 4 不同反应质制得的 NiO/SiO₂ 电镜照片

Fig 4 TEM pictures of different NiO/SiO₂ nanoparticles

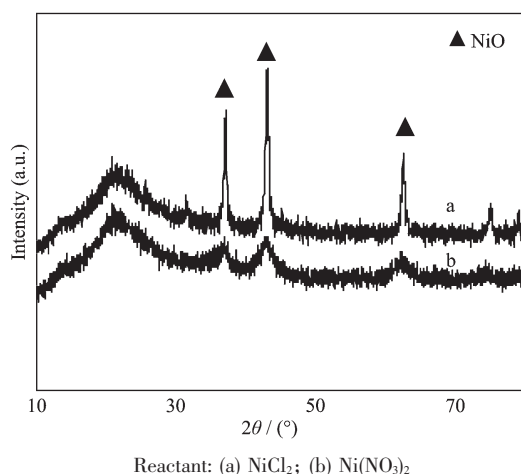


图 5 不同反应质制备的 NiO/SiO₂ 样品的 XRD 图比较
Fig.5 XRD patterns of different NiO/SiO₂ nanoparticles

由图 4 可以看出 Ni(NO₃)₂ 作为反应物得到的 NiO 粒子(样品 B)均匀地分布于 SiO₂ 表面,且粒径较小在 5 nm 左右。而 NiCl₂ 为反应物得到的 NiO 粒子(样品 B)粒径在 10 nm 左右,且在载体表面的分布也不均匀,局部出现了大块的片状颗粒形貌。

2 个样品的形貌差异还体现在 2 个样品的 XRD 图中(图 5),以 NiCl₂ 为反应物得到的 NiO 粒子的结晶峰高且非常尖锐。而 Ni(NO₃)₂ 反应后得到的 NiO 粒子的结晶峰则非常平缓且呈明显的宽化。这就说明后者 NiO 粒子的粒径较小。进一步拟合 XRD 中

63°的结晶峰并利用 Scherrer 公式拟合得到样品 A 和样品 B 中 NiO 的平均晶粒粒径分别是 3 nm 和 9 nm,这进一步说明了以 Ni(NO₃)₂ 作为反应物得到的 NiO 粒子粒径非常小。

结合实验过程的现象,作者认为 2 种 NiO 粒子形貌上的差异可能是 NiCl₂ 反应产物 NaCl 形成的结晶而引起。NaCl 微溶于乙醇,NiCl₂ 与 NaOH 反应后生成的 NaCl 需要大量的乙醇洗涤才能除去,否则在 XRD 图谱中就会出现非常尖锐的 NaCl 的结晶峰(拟合晶粒粒径在数百纳米)。而反应过程中大颗粒的 NaCl 结晶的生成大大影响了 Ni(OH)₂ 粒子的成核和生长过程,因此焙烧后得到的 NiO 粒子在载体表面分布不均匀且粒径也较大。所以在后续反应物浓度实验中,作者选择了 Ni(NO₃)₂ 作为另一反应物。

2.3 反应物浓度实验

反应物浓度影响过饱和度,从而影响粒子的成核和生长,最终影响粒子粒径和形貌。在吸附相反应技术中,吸附层也是影响过饱和度的因素之一,加入水量的变化会引起吸附层的改变,同样也会影响反应物在吸附层中的分配以及反应后粒子的形貌。

为了更全面地认识体系中反应物的浓度变化对制备纳米 NiO/SiO₂ 过程的影响,作者在相同的其它条件下,设计了以下 1.0 mL 和 5.0 mL 条件下不同碱浓度的实验(加入的反应物的量见表 2)。

表 2 反应物浓度和反应后 NiO 的负载量
Table 2 Concentration of reactants and different Ni loadings

NaOH added / mmol	Corresponding Ni(NO ₃) ₂ concentration / (mmol·L ⁻¹)	NiO supported / %
0.8	1.6	5.64
1.5	3.0	10.08
3.0	6.0	18.31
5.0	10.0	27.19
10	20.0	42.76

2.3.1 TEM 分析

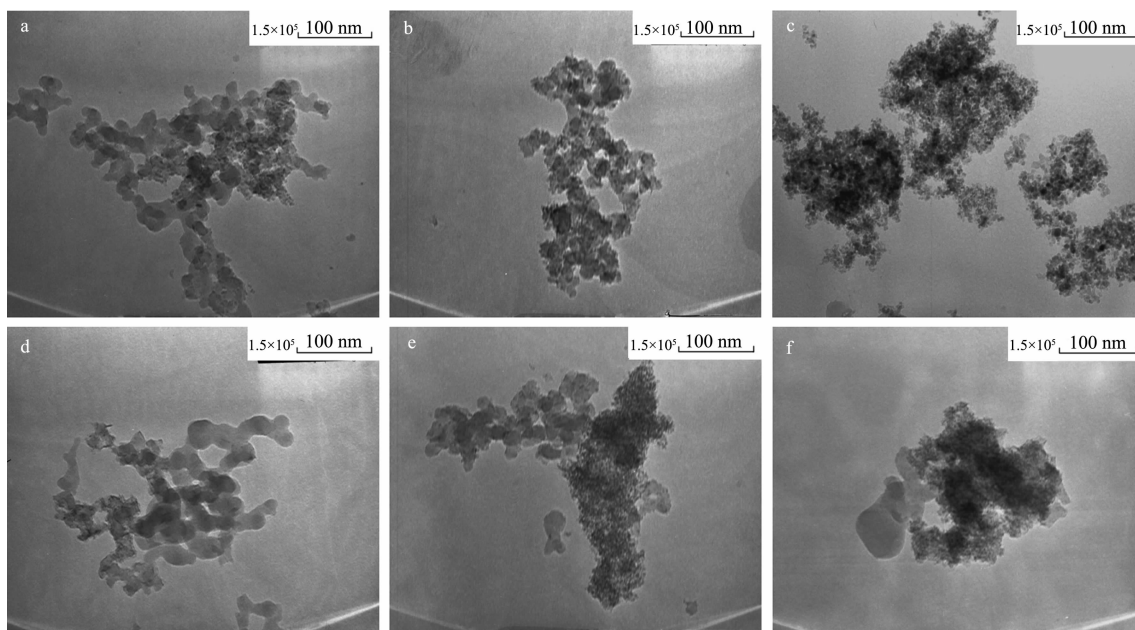
图 6 是各反应物浓度下制得的 NiO/SiO₂ 样品的形貌。从图中可以看出,随着体系反应物浓度的增加,照片中的黑点逐渐增多,说明硅胶表面 NiO 粒子的数量逐渐增大。比较不同水浓度条件下的样品形貌发现,1.0 mL 的水浓度下得到的粒子比 5.0 mL 水浓度下得到的粒子分散更均匀,从图 b 和 c 可以清楚的看到小粒子均匀分散在硅胶表面,而图 e 和 f 中黑点在局部密集分散,一些硅胶表面相对比较光滑,说明局部硅胶表面 NiO 负载量很小,甚至没有 NiO 粒子负载。Ni 浓度在 1.6 mmol·L⁻¹ 和 6.0 mmol·

L⁻¹ 之间时,黑点粒子较小,约 3 nm 左右,如图 a、b、d、e;浓度增大到 20 mmol·L⁻¹ 时,小黑点明显增大,说明粒子粒径有所增加。

2.3.2 XRD 分析

利用 XRD 分析 600 °C 焙烧后的各个样品,同样拟合图中 63°的结晶峰并计算得到 NiO 的晶粒粒径与反应物浓度的关系(图 7)。

由图 7 可以看出,随着反应物浓度增加,1.0 mL 水量下 NiO 粒子的晶粒粒径都随之先缓慢减少后增大,而 5.0 mL 水量下粒子的晶粒粒径则随反应物浓度增加而变大。仔细对比两条曲线则发现高水浓



1.0 mL water soln ($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$): (a) 1.6, (b) 6.0, (c) 20; 5.0 mL water soln ($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$): (d) 1.6, (e) 6.0, (f) 20

图 6 不同反应物浓度下制得 NiO/SiO_2 样品的电镜照片

Fig.6 TEM images of NiO/SiO_2 prepared under different reactants concentrations

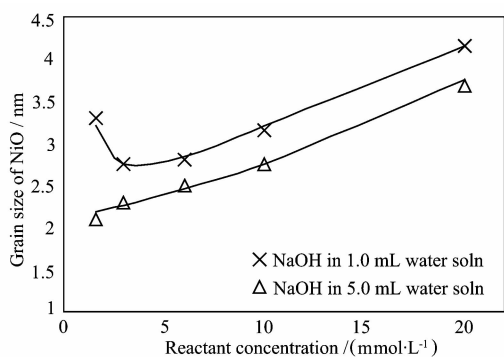


图 7 NiO 粒子晶粒大小随反应物浓度的变化关系图

Fig.7 Dependence of NiO grain size on reactant concentration

度下(5.0 mL), NiO 粒子的粒径均小于同样反应物浓度下低水条件得到的粒子粒径。结合 TEM 分析可知, 高水浓度下虽然载体表面 NiO 粒子分布不均匀但 XRD 得到的粒子晶粒粒径却较小, 再次仔细观察电镜照片, 在高水浓度下确实没有出现大的粒子。

结合前期工作中对吸附层的研究, 作者认为两个水浓度下 NiO 粒子形貌的差异是由于不同水浓度下吸附层的性质变化引起的。根据前期工作的结果, 当体系中吸附水浓度为 1.0 mL 时, 硅胶表面化学吸附水层初步形成。由于吸附水层对 NaOH 的富集作用, 此时吸附水层中碱浓度大大高于体相中的碱浓度, 反应集中在吸附层内进行。但化学吸附水

层受到载体的束缚, 分子运动得到限制, 反应速率较慢。在这种情况下反应物浓度对反应速率起到决定性作用, 从而决定产物粒子的大小。在反应物浓度从 $1.6 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加到 $6.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 过程中, 吸附层中反应物浓度逐渐增大, 反应速率加快, 过饱和度大而有利于成核, 得到的 NiO 粒子粒径较小。而随着浓度继续增大, 虽然粒子粒径会随过饱和度的增大而减小, 但局部产物粒子的浓度也增大, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 粒子在硅胶表面分布密集, 焙烧后得到的 NiO 粒子容易团聚长大。

当体系中吸附水浓度为 5.0 mL 时, 硅胶表面形成了数纳米的物理吸附层。物理吸附层水分子受到的束缚要小于化学吸附层中的水分子, 比化学吸附水层更有利于反应物离子的富集和离子反应的进行, 因此反应主要集中在物理吸附层中进行, 反应速率较快。如图 7 可知, 当反应物浓度很低时($1.6 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$), 得到的 NiO 粒子粒径只有 2.1 nm 左右。此时反应物浓度增加, 过饱和度增加对降低粒径的作用减小, 而粒子数量增多, 团聚加强的影响就提前显露出来。因此, 随着浓度的增加, 产物粒子的粒径一直保持增加趋势。此时吸附层中的反应速率对晶粒粒径的影响不明显, 而负载量的大小起关键作用。但厚的物理吸附层中反应生成的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 粒子与载体 SiO_2 结合力相对化学吸附层中形成的粒子较弱, 在

600 °C焙烧后物理吸附层中形成的粒子容易形成部分团聚,导致 TEM 形貌中出现了局部硅胶载体表面无 NiO 粒子,而局部地方又出现了少量粒子的聚集。

3 结 论

(1) 载体表面 Ni²⁺的吸附达到平衡的时间很快但吸附率较小,最大的仅为 6%左右。而载体对 NaOH 的吸附达在 12 h 后达到平衡,其吸附率达到了 30%,因此选择 NaOH 作为首先加入的反应物。

(2) 氯化镍反应后生成微溶于乙醇的 NaCl 结晶,对吸附层中的粒子形成产生影响,得到的粒子分散性差,粒径大。而硝酸镍反应后生成的 NaNO₃ 在乙醇中溶解性好,不影响吸附层中粒子的形成,因此反应后粒子分布均匀,粒径在 5 nm 以下。

(3) 随着反应物浓度的增加,物理吸附层和化学吸附层中形成的粒子粒径都先缓慢减少后增大。

(4) 物理吸附层中反应速率较快,相同条件下在物理吸附层中形成的粒子粒径要比化学吸附层中的粒子小,但分布较不均匀。

参考文献:

- [1] Kiraly Z, Dekany I, Mastalir A, et al. *J. Catal.*, **1996**, **161**(1):401~408
- [2] Beck A, Horvath A, Gucci L, et al. *Catal. Lett.*, **2000**, **65**(1~3): 33~42
- [3] Dekany I, Turi L, Tombacz E, et al. *Langmuir*, **1995**, **11**(6): 2285~2292
- [4] Dekany I, Turi L, Kiraly Z. *Appl. Clay Sci.*, **1999**, **15**(1~2):221~239
- [5] Dekany I, Nagy L. *J. Colloid Interface Sci.*, **1991**, **147**(1): 119~128
- [6] Jiang X, Wang T, Wang Y W. *Colloids & Surfs. A*, **2004**, **234**(1~3):9~15
- [7] WANG Ting(王 挺), JIANG Xin(蒋 新), WANG You-Wen(王幼文). *Chem. J. of Chinese Universities(Gaodengxue Xiaohuaxue Xuebao)*, **2003**, **24**(11):1929~1932
- [8] Jiang X, Wang T. *Environ. Sci. Technol.*, **2007**, **41**(12):4441~4446
- [9] MAO Cong-Wen(毛从文), JIANG Xin(蒋 新). *Acta Materialiae Compositae Sinica(Fuhe Cailiao Xuebao)*, **2006**, **23**(4):88~94
- [10] MAO Cong-Wen(毛从文), JIANG Xin(蒋 新). *J. Chem. Eng. of Chinese universities (Gaoxiao Huaxue Gongcheng Xuebao)*, **2007**, **21**(2):328~333
- [11] MAO Cong-wen(毛从文), JIANG Xin(蒋 新). *J. Zhejiang University(Zhejiang Daxue Xuebao)*, **2007**, **41**(6):1047~1052
- [12] LI Yuan-Pu(李元朴), JIANG Xin(蒋 新), WANG Ting(王 挺). *J. Zhejiang University(Zhejiang Daxue Xuebao)*, **2005**, **39**(12):1866~1870
- [13] LI Yuan-Pu(李元朴), JIANG Xin(蒋 新). *Acta Phys.-Chim. Sin.(Wuli Huaxue Xuebao)*, **2008**, **24**(3):465~470