

文章编号: 1000-324X(2003)01-0149-07

## 液相法制备 $\text{Ni}_3\text{S}_4$ 纳米粉

耿新玲, 袁 伟

(北京化工大学理学院, 北京 100029)

**摘 要:** 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, 采用液相法室温合成了  $\text{Ni}_3\text{S}_4$  纳米粉. 考察了影响粉体质量的各种因素, 获得了最佳工艺条件, 并对制备的纳米粉采用 TEM、XRD 和络合分析等方法进行了表征. 结果表明: 本法制备的  $\text{Ni}_3\text{S}_4$  纳米粉呈尖晶石型、平均粒径为 10nm、粒度分布窄、分散性好、纯度高、转化率高.

**关 键 词:** 液相法;  $\text{Ni}_3\text{S}_4$ ; 纳米粉

**中图分类号:** TF 123 **文献标识码:** A

### 1 引言

纳米材料是指粒度在 1~100nm 之间的超细材料, 是近十余年来材料科学与工程的新兴领域, 被誉为 21 世纪最有前途的材料. 纳米粒子的最大特点是其具有表面效应和体积效应, 并由此导致许多特殊的磁、电等微观特性.  $\text{Ni}_3\text{S}_4$  粒子具有较强的微波吸收效能, 可作飞机的隐身材料;  $\text{Ni}_3\text{S}_4$  具有很强的磁热效应, 可作磁致冷材料, 从而广泛应用于空间技术、地球物理探测、磁共振成像、粒子加速器、超导体及军事防卫等领域. 另外,  $\text{Ni}_3\text{S}_4$  还可在石油化工中用作加氢脱硫和氢化的催化剂以及用以制备硫化染料. 因此,  $\text{Ni}_3\text{S}_4$  是一种新型功能材料, 对它的研制成功具有重大意义<sup>[1~4]</sup>.

目前关于  $\text{Ni}_3\text{S}_4$  粉的制备, 虽能制备出  $\text{Ni}_3\text{S}_4$ , 但有粒径大、纯度不高等缺点. G.Kullerud 等<sup>[5]</sup> 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  $\text{NiS}_2$  杂质的  $\text{Ni}_3\text{S}_4$ . V.M.Anischik 等<sup>[6]</sup> 尝试用脉冲激光法由与含硫液体接触的镍片制备的  $\text{Ni}_3\text{S}_4$ , 也含有大量的杂质; A.Olivas 等<sup>[7]</sup> 由硝酸镍和硫化铵均匀沉淀反应制备, 在混合气体 (20% $\text{H}_2\text{S}$  和 80% $\text{H}_2$ ) 的气氛中于 100°C 下进行热处理, 有一部分较宽的  $\text{Ni}_3\text{S}_4$  衍射峰, 其余大部分则分解为 NiS. 由此可知, 以上制备方法工艺复杂、温度高、反应时间长, 且不能制得纯净的  $\text{Ni}_3\text{S}_4$ . Y.U.Jeong 等<sup>[8,9]</sup> 利用  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  制备出了较纯的  $\text{Ni}_3\text{S}_4$ , 但产品粒径很大.

本文采用液相法, 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, 控制反应条件, 在室温下首次制备出纯度高、粒径小、粒度分布均匀、分散性好的  $\text{Ni}_3\text{S}_4$  纳米粉.

### 2 实验部分

#### 2.1 试剂与仪器

收稿日期: 2002-01-07, 收到修改稿日期: 2002-03-18

作者简介: 耿新玲 (1973-), 女, 硕士研究生. E-mail: Lusi\_1973@sina.com

试剂:  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (AR, 开原化学试剂厂);  $\text{NaOH}$  (AR, 天津市化工三厂); 无水乙醇和 1,2-二氯乙烷 (AR, 北京益利精细化学品有限公司);  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (AR, 中国医药公司北京分公司) 仪器: 磁力搅拌器 (DZ-1 型, 上海市实验仪器厂); 透射电子显微镜 (HTTA CHIH-800 型); 真空干燥箱 (ZK-82 型, 上海市实验仪器厂); X 射线衍射仪 (日本理学 D/MAX-RB 型,  $\text{CuK}\alpha$   $\lambda=1.54\text{\AA}$ )

## 2.2 实验原理

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, 液相法室温合成  $\text{Ni}_3\text{S}_4$ , 其反应方程式为:

$$3\text{Ni}^{2+} + 11\text{S}_2\text{O}_4^{2-} + 10\text{H}_2\text{O} = \text{Ni}_3\text{S}_4 + 18\text{HSO}_3^- + 2\text{H}^+$$

反应过程中, 有 2 个  $\text{Ni}^{2+}$  被  $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$  氧化成  $\text{Ni}_2\text{S}_3$ , 1 个  $\text{Ni}^{2+}$  生成  $\text{NiS}$ , 然后两者复合而成  $\text{Ni}_3\text{S}_4$ , 其中镍的氧化值为 2.7.

此反应在室温下进行, 所得产物不会因高温而发生晶粒长大和价态改变; 实验中加入有机物以控制粒径增长和改善分散性, 从而制备出粒径小、分布均匀、分散性好的  $\text{Ni}_3\text{S}_4$  纳米粉.

## 2.3 实验步骤

### 2.3.1 $\text{Ni}_3\text{S}_4$ 纳米粉的制备

量取 40mL 0.1mol/L  $\text{Ni}^{2+}$  溶液, 向其中加入 10mL 1,2-二氯乙烷和 10mL 乙醇, 室温下, 在磁力搅拌作用下, 将 4.2g  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  和 0.32g  $\text{NaOH}$  (配成 5mL 溶液), 同时迅速加入到反应体系中, 反应 30min 后, 静置分层, 抽滤, 用去离子水洗涤 6 次, 丙酮洗涤 6 次, 制得的样品在真空干燥箱中于  $50^\circ\text{C}$  下烘干 2h.

### 2.3.2 镍含量的测定

称取 0.1g 样品, 称准至 0.0002g, 加数毫升 1mol/L  $\text{HNO}_3$ , 加热溶解, 冷却后用  $\text{NaOH}$  调溶液 pH 为 7~8, 然后加 10mL  $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$  缓冲溶液 (pH=10), 50mL  $\text{H}_2\text{O}$  和 0.2g 紫脲酸铵和氯化钠的混合指示剂, 摇匀, 用 0.05 mol/L 乙二胺四乙酸二钠标准溶液滴定至溶液呈蓝紫色.

$$\text{Ni}\% = 0.05870VC/G \times 100$$

式中: V—乙二胺四乙酸二钠标准溶液用量 (mL); C—乙二胺四乙酸二钠标准溶液浓度 (mol/L); G—样品重量 (g); 0.05870—每毫克分子 Ni 的克数.

## 2.4 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.

## 3 结果和讨论

### 3.1 反应条件对产品性能的影响

#### 3.1.1 加料速度及搅拌方式的影响

超细粉体制备过程是新相的晶核形成及生长过程, 加快晶核的形成并控制其生长过程有利于获得粒径细小的粉体<sup>[10]</sup>. 因为此氧化还原反应比较慢, 为增大反应初期的晶核数, 需将硫酸镍和连二亚硫酸钠一次性迅速加入, 以减小  $\text{Ni}_3\text{S}_4$  的粒子大小. 磁力搅拌速度要尽可能的快.

#### 3.1.2 连二亚硫酸钠加料方式的选择

实验表明, 室温下向反应体系中加入其水溶液, 反应比较慢. 另一方面, 由于连二亚硫酸钠水溶液易发生歧化反应:  $2\text{S}_2\text{O}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} = \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 2\text{HSO}_3^-$  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.

### 3.1.3 NaOH 加入量对 $\text{Ni}_3\text{S}_4$ 纯度及反应转化率的影响

由于反应过程中有  $\text{H}^+$  产生, 为使反应顺利进行, 需向反应体系中加入 NaOH 溶液. 固定其它反应条件, 只改变 NaOH 的用量, 实验结果如表 1. 从表 1 可以看出, NaOH 的加入量较小的时候反应进行得不完全, 溶液中还存在着尚未反应的  $\text{Ni}^{2+}$ ; 而当 NaOH 的加入量过大时, 由于  $\text{Ni}^{2+} + 2\text{OH}^- = \text{Ni}(\text{OH})_2$ , 产物中有少量  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , 从而影响  $\text{Ni}_3\text{S}_4$  的纯度. 本实验选择 NaOH 与  $\text{Ni}^{2+}$  的摩尔比为 2.0.

表 1 NaOH 用量对反应的影响

Table 1 Effect of NaOH amount on reaction results

NaOH/ $\text{Ni}^{2+}$	0.5	1.0	2.0	3.0	4.0
End point pH	<5	5	~6	~7	~8
Product color	Black	Black	Black	Black green	Black green
Product	$\text{Ni}_3\text{S}_4$	$\text{Ni}_3\text{S}_4$	$\text{Ni}_3\text{S}_4$	$\text{Ni}_3\text{S}_4, \text{Ni}(\text{OH})_2$	$\text{Ni}_3\text{S}_4, \text{Ni}(\text{OH})_2$
Reaction fraction/%	75	95	>99	>99	>99

### 3.1.4 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的加入量对反应转化率的影响

以一定浓度的  $\text{Ni}^{2+}$  溶液为基础, 寻找与  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  的最佳配比. 按化学反应理论摩尔比为 11: 3, 考虑到  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  在水溶液中发生水解而有损失, 选择  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  与  $\text{Ni}^{2+}$  的摩尔比为 4.0、5.0、6.0、7.0, 在其它条件一定时分别进行实验, 结果如图 1 所示.

由图 1 可知, 当  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  与  $\text{Ni}^{2+}$  的摩尔比为 6.0 时, 反应转化率较高且消耗  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  的量较少, 故为最佳配比.

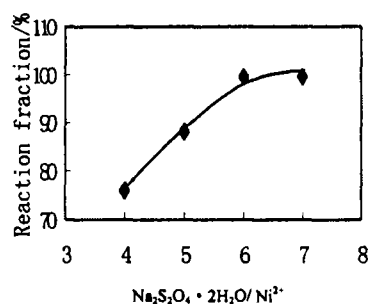


图 1  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{Ni}^{2+}$  对反应转化率的影响

Fig. 1 Effect of  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  amount on reaction fraction

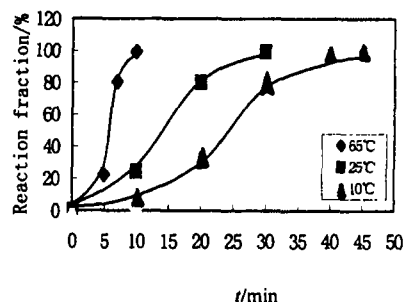


图 2 反应温度和反应时间的影响

Fig. 2 Effect of temperature and time on reaction fraction

### 3.1.5 反应温度和反应时间对反应转化率及产品粒度的影响

固定其它条件, 只改变反应温度和反应时间进行实验, 以研究反应转化率的变化, 结果

如图 2 所示. 由图可知, 在不同的反应温度下, 随着反应温度的升高, 反应速率不断加快. 以反应转化率达 80% 为例, 反应温度为 65°C 时需要约 7min, 25°C 时需要约 20min, 10°C 时需要约 30min, 温度对反应转化率的影响很大.

在同一反应温度下, 反应刚开始时较慢, 随着  $\text{Ni}_3\text{S}_4$  粒子的生成, 反应速率迅速增加, 在反应将要结束时, 反应速率再次减慢. 动力学曲线呈 S 型, 说明反应有诱导期, 速率曲线有最大值. 由此可以推断该反应属于自催化反应, 反应速率既取决于反应的温度和时间, 也取决于反应物的浓度.

由不同温度下样品的 TEM 图 (图 3) 可以看出, 温度高时, 样品粒径大, 团聚严重; 温度太低时, 反应初期生成的晶核少, 导致粒径也很大.

因此本实验选择在 25°C 下, 反应 30min 为宜.

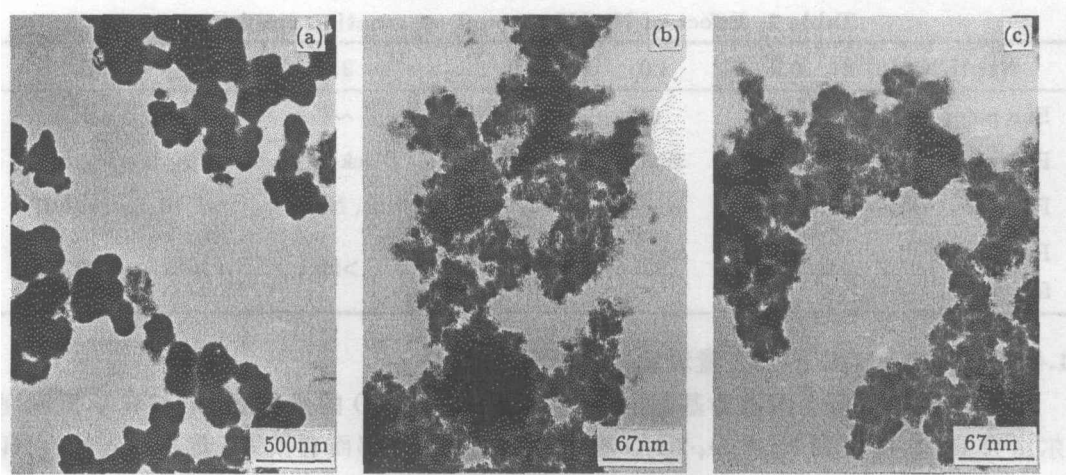


图 3 不同温度下制得的样品 TEM 图

Fig. 3 TEM photographs of  $\text{Ni}_3\text{Si}_4$  powders prepared at different temperatures

(a) 65°C; (b) 25°C; (c) 10°C

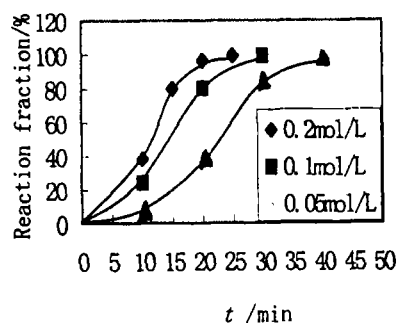


图 4  $\text{Ni}^{2+}$  初始浓度的影响

Fig. 4 Effect of  $\text{Ni}^{2+}$  concentration on reaction fraction

### 3.1.6 $\text{Ni}^{2+}$ 的初始浓度对反应转化率及产品粒度的影响

固定其它条件不变, 只改变  $\text{Ni}^{2+}$  的初始浓度, 考察其对反应转化率的影响, 结果如图 4 所示.

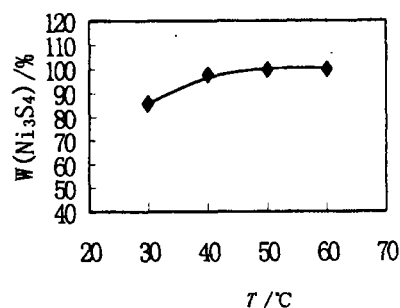


图 5 干燥条件的影响

Fig. 5 Effect of drying temperature on product

以  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  为原料合成  $\text{Ni}_3\text{S}_4$ , 其过程可以看成由两步完成: (1) 部分  $\text{Ni}^{2+}$  被氧化成  $\text{Ni}_2\text{S}_3$ , 另一部分  $\text{Ni}^{2+}$  生成  $\text{NiS}$ , 再由  $\text{Ni}_2\text{S}_3$  和  $\text{NiS}$  形成  $\text{Ni}_3\text{S}_4$  晶核, (2)  $\text{Ni}_3\text{S}_4$  晶核的团聚生长过程. 由图 3 可知, 随着  $\text{Ni}^{2+}$  初始浓度的增大, 反应速率也相应地增加. 提高反应速率能使  $\text{Ni}_3\text{S}_4$  晶核数量增加, 从而有利于获得粒径较小的  $\text{Ni}_3\text{S}_4$  粉体; 但反应浓度太大, 晶核数目过多, 会导致晶核团聚, 反而使粒径变大. 本实验选择  $0.1 \sim 0.2 \text{ mol/L}$   $\text{Ni}^{2+}$  溶液为宜.

### 3.1.7 干燥条件对产品性能的影响

过滤洗涤后的  $\text{Ni}_3\text{S}_4$  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, 所以选择真空低温干燥.

干燥温度与干燥时间有关, 将制备出的  $\text{Ni}_3\text{S}_4$  湿粉真空干燥, 在  $30^\circ\text{C}$  时需要 5h 才能完全除去水分, 而  $60^\circ\text{C}$  时只需 2h. 固定干燥时间为 2h, 考察样品中  $\text{Ni}_3\text{S}_4$  含量与干燥温度的关系, 结果如图 5 所示.

由图 5 可知, 在  $50^\circ\text{C}$  时干燥 2h, 样品含水量已  $<0.5\%$ , 说明此时所含吸附水基本上完全除去. 因此, 实验选择干燥条件为: 在  $50^\circ\text{C}$  下真空干燥 2h.

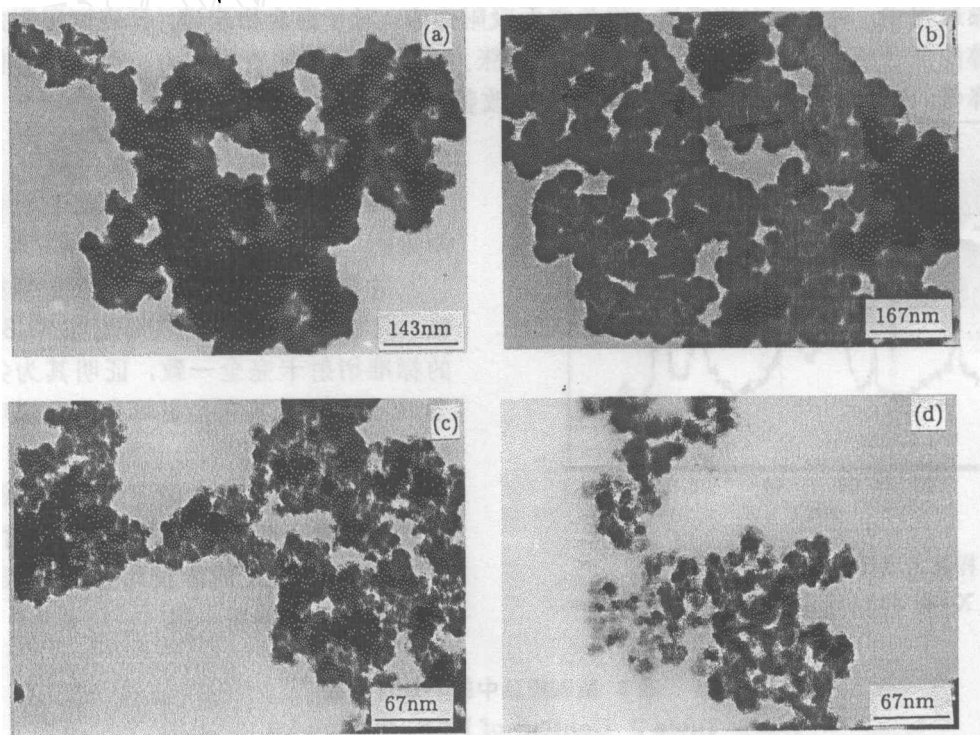


图 6 在加入不同有机物时所制备的样品的 TEM 图

Fig. 6 TEM photographs of nano- $\text{Ni}_3\text{S}_4$  powders prepared by adding different organic matters

(a) No organic matters; (b) Carbon tetrachloride; (c) 1,2-Dichloroethane; (d) 1,2-Dichloroethane and ethanol

### 3.1.8 与水不溶有机相对产品粒径的影响

由于有机物的表面张力小于水的表面张力, 吸附在  $\text{Ni}_3\text{S}_4$  表面可以降低其表面能, 使体系更加稳定; 又因为  $\text{Ni}_3\text{S}_4$  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  $\text{Ni}_3\text{S}_4$  粉末沉降于有机相中, 从而阻止粒子的生长. 图 6(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 6(a) 可知, 在不加有机物的情况下, 粉末粒径大, 且团聚严重. 图 6(b)、(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, 这说明有机物的加入可以阻止  $\text{Ni}_3\text{S}_4$  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°C, 在干燥时容易除去, 不会对样品纯度带来太大的影响.

### 3.1.9 样品分散性的进一步改善

液相反应形成一次粒子, 由于粒子有巨大表面能, 在热力学上是不稳定的, 有自动聚结的趋势. 湿样品中液体的表面张力越大, 毛细作用就越强, 干燥时颗粒之间的聚集就越严重<sup>[11]</sup>. 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 6(d)), 而其它的分散剂基本上没有改善. 与水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.

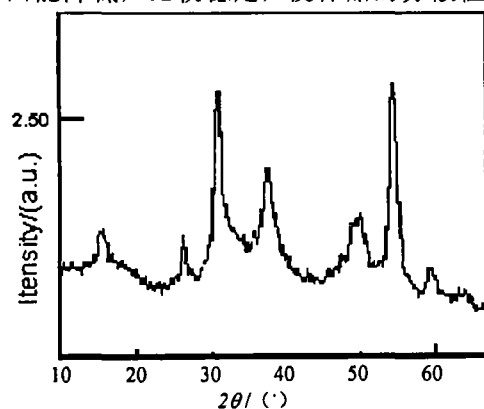


图 7 样品的 XRD 谱图

Fig. 7 X-ray diffraction pattern of  $\text{Ni}_3\text{S}_4$  powders

### 3.2 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 7 所示.

由图 7 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  $\text{Ni}_3\text{S}_4$  (56F) 的标准衍射卡完全一致, 证明其为尖晶石型  $\text{Ni}_3\text{S}_4$ . 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, 4 次测定样品的镍含量从而推知其其中的  $\text{Ni}_3\text{S}_4$  含量 (见表 2), 得知  $\text{Ni}_3\text{S}_4$  的含量约为 98.72%, 与 X 射线衍射分析结果一致.

表 2 所制样品中的  $\text{Ni}_3\text{S}_4$  含量  
Table 2 Content of  $\text{Ni}_3\text{S}_4$  in samples

Number	1	2	3	4	Average value
$W(\text{Ni})/\%$	57.14	57.02	57.40	57.08	57.16
$W(\text{Ni}_3\text{S}_4)/\%$	98.69	98.48	99.13	98.58	98.72

## 4 结论

1. 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, 采用液相法, 控制适当条件, 可以室温合

成  $\text{Ni}_3\text{S}_4$ .

2. 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  $\text{Ni}_3\text{S}_4$  纳米粉.

3. 制备  $\text{Ni}_3\text{S}_4$  纳米粉的最佳工艺条件:  $\text{Ni}^{2+}$  的初始浓度为: 0.1~0.2mol/L;  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  与  $\text{Ni}^{2+}$  的摩尔比为 6.0;  $\text{NaOH}$  与  $\text{Ni}^{2+}$  的摩尔比为 2.0; 乙醇与 1,2-二氯乙烷的加入量为 10%(体积比); 在室温 25°C 下反应 30min; 干燥条件: 在 50°C 下真空干燥 2h.

## 参考文献

- [1] 宣兆龙, 易建政, 于 鑫. 材料科学与工程, 1999, 17 (2): 94-97.
- [2] 滕 云, 李 培. 功能材料, 1994, 25 (2): 111-116.
- [3] Chianelli R R, Dines M B. *Inorg. Chem.*, 1978, 17: 2758-2761.
- [4] 程能林, 陈先知, 刘芹青. 非金属材料手册, 湖南科技出版社, 1989. 548-556.
- [5] Kullerud G, Yund J R A. *J. Petrology*, 1962, 3: 126-129.
- [6] Anischik V M, Markevich M I, Piskunov F A, et al. *Thin Solid Films.*, 1995, 261: 183-185.
- [7] Olivas O, Cruz-Reyes J, Avalos M, et al. *J. Vac. Sci. Technol.*, 1998, A 16: 3515-3520.
- [8] Manthram V, Jeong Y U. *J. Solid State Chem.*, 1999, 147: 679-681.
- [9] Jeong Y U, Manthiram A. *Inorg. Chem.*, 2001, 40: 73-77.
- [10] 杨荣榛, 姜 丽. 功能材料, 1999, 30 (5): 557-558.
- [11] 杨咏来, 宁桂玲. 吕秉玲. 材料导报, 1998, 12 (4): 11-13.

## Preparation of Nano- $\text{Ni}_3\text{S}_4$ Powders by the Liquid Phase Method

GENG Xin-Ling, YUAN Wei

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

**Abstract:** Nano- $\text{Ni}_3\text{S}_4$  powders from  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  at ambient temperature by the liquid phase method were prepared. The factors affecting qualities of the powders were researched and the most favorable experimental conditions were obtained. Samples were characterized by TEM, XRD and complexometric analysis. The results show that  $\text{Ni}_3\text{S}_4$  powders obtained are spinel and their average size is 10nm with narrow distribution, good separation and high purity.

**Key words** liquid-phase method;  $\text{Ni}_3\text{S}_4$ ; nano-powder