

• 研究论文 •

电化学合成镍配合物的研究

周幸福^{*, a} 韩爱杰^a 褚道葆^a 林昌健^b

(^a 安徽师范大学化学与材料科学学院有机化学研究所 芜湖 241000)

(^b 厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室 厦门 361005)

摘要 采用金属镍为“牺牲”阳极,首次在无隔膜电解槽中,电化学溶解金属镍一步制备了纳米 NiO 前驱体 Ni(OEt)₂, Ni(OBu)₂, Ni(OEt)₂(acac)₂, Ni(OBu)₂(acac)₂ [acac 为乙酰丙酮基]. 产物通过红外光谱 (FT-IR)、拉曼光谱 (Raman spectrum) 进行表征. 同时讨论了影响电合成镍醇盐及其配合物的关键因素. 实验表明,防止阳极钝化,温度控制在 30~40 °C,采用有机胺溴化物为导电盐,可以提高电合成效率.

关键词 镍配合物, 电解合成, 纳米材料, “牺牲”阳极

Direct Electrochemical Preparation of Nickel Complexes

ZHOU, Xing-Fu^{*, a} HAN, Ai-Jie^a CHU, Dao-Bao^a LIN, Chang-Jian^b

(^a Institute of Organic Chemistry, College of Chemistry and Materials Science, Anhui Normal University, Wuhu 241000)

(^b State Key Laboratory for Physics Chemistry of Solid Surfaces, Xiamen University, Xiamen 361005)

Abstract Nickel complexes were directly prepared by electrochemical dissolution of nickel in non-aqueous media. The products were characterized by FT-IR spectrum and Raman spectrum. The influence of temperature and conductive additives on product yield was also investigated. The experiments at the temperature under 30~40 °C with R₄NBr as a conductive additive gave improve yields. The study showed that the direct electrochemical preparation of nickel complexes had high current efficiency and electrolysis yield. These nickel complexes had high purity and could be directly used as precursor of nanometer oxides.

Keywords nickel complex, electrosynthesis, nanometer material, sacrificing anode

随着纳米材料科学的发展,纳米材料制备技术日益成熟. 纳米 NiO 具有良好的催化性能,热敏性能等性质,因而被广泛应用在催化剂^[1,2]、电池电极^[3,4]、光电转化材料^[5~7]、电化学电容器^[8,9] 等各个方面. 近年来,纳米 NiO 粉体的制备方法有很大发展^[10],如配位-沉淀法、超声波分散法、激光化学法、微波分解法、溶胶-凝胶法等. 其中溶胶-凝胶法是制备纳米材料的有效方法,金属醇盐是溶胶-凝胶法制备纳米材料的重要原料. 因此,研究金属醇盐的新型合成方法具有重要的实际意义.

有机电解合成一般在常温常压下进行,可通过调节电极电位控制电极反应的方向和电极的反应速度. 根据计算,电极电位每改变 1 V,活化能可降低 40 kJ·mol⁻¹,这可以使反应速率增加 10⁷ 倍. 有机电解合成方法制备的金属醇盐纯度高,工作环境好,后处理容易,对环境污染少,属于“绿色化学”范畴^[11~13].

本文研究在无水醇体系中电化学溶解金属镍,一步得到 Ni(OEt)₂, Ni(OBu)₂, Ni(OEt)₂(acac)₂, Ni(OBu)₂(acac)₂. 产物通过红外光谱 (FT-IR)、拉曼

* E-mail: xfzhu@263.net

Received September 11, 2001; revised January 29, 2001; accepted March 5, 2002.

国家自然科学基金 (No. 29873039)、安徽省自然科学基金 (No. 00046112) 及安徽省教育委员会自然科学基金资助项目.

光谱(Raman spectrum)分析,并研究了Ni电极在乙醇中的阳极溶解行为.结果表明,电化学一步法直接制备纳米材料前驱体,克服了传统化学方法合成金属醇盐步骤多、产率低、纯度达不到要求及后续分离繁琐等缺点.一步电解法合成镍醇盐及其配合物,具有较高的电流效率和收率,产物纯度高,可直接作为Sol-gel法制备纳米NiO的前驱体.

1 实验

1.1 材料与仪器

试剂均为分析纯,醇和有机胺导电盐使用前均进一步除水.作阳极材料的金属镍片纯度为99.99%.电解电源采用HYE-A型直流电源(延边化学仪器厂).电解槽自行设计,单室电解槽体积为80 mL,电解槽装备一个回流冷凝管.红外分析采用美国BIO-RAD公司的FTS-40型光谱仪(KBr压片).拉曼光谱测量采用Labram I型共聚焦显微拉曼系统(Dilor, France),激发线波长为632.8 nm的He-Ne激光器.镍醇盐及其配合物在惰性气氛下密封在毛细玻璃管中测定其拉曼光谱.电化学研究在计算机控制下的CHI-660型的电化学测试仪上进行.

1.2 实验方法

金属经打磨,除油,活化后作为“牺牲”阳极待用.在干燥的氩气保护下,阴极阳极平行放置在80 mL无隔膜电解槽内,电解槽装备一个回流冷凝管.阳极面积为3 cm×4 cm,阴极面积为4 cm×4 cm.将乙醇、正丁醇分别配制成0.022 mol/L的四乙基溴化胺溶液,用金属镍作“牺牲”阳极,电解过程中滴加少量的乙酰丙酮,得到金属镍醇盐的配合物.

电化学测试采用三电极系统,饱和甘汞电极经过相应乙醇溶液盐桥作为参比电极,纯镍丝(ϕ 0.2 cm)为工作电极,铂片(2 cm×2 cm)为辅助电极.镍电极在测试前,均经6#金相砂纸打磨抛光,丙酮清洗除油,得到新鲜的粗糙镍表面,再经相应乙醇溶液清洗,迅速移入研究体系.电化学测试数据由计算机输出.文中电极电位均相对于饱和甘汞电极(SCE).

2 结果与讨论

2.1 镍阳极的电化学行为研究

采用三电极系统研究金属镍在乙醇中的电化学行为.配制0.022 mol/L Et₄NBr的乙醇溶液.图1是镍阳极的阳极极化曲线.在0~0.6 V(vs. SCE)电位

间,电流没有太大变化,表明此时电极呈钝化状态;0.6 V以上,随着电位的升高,电流迅速增大,阳极呈现活化溶解状态.所以电解合成时,电极电位宜控制在0.6 V(vs. SCE)以上.卤素离子(Br⁻, Cl⁻)不仅能够防止镍阳极钝化,而且也能使已钝化的镍阳极重新活化^[14].而当有微量水存在时,就会出现镍阳极的钝化现象.因此,电解要保证在无水状态下进行.

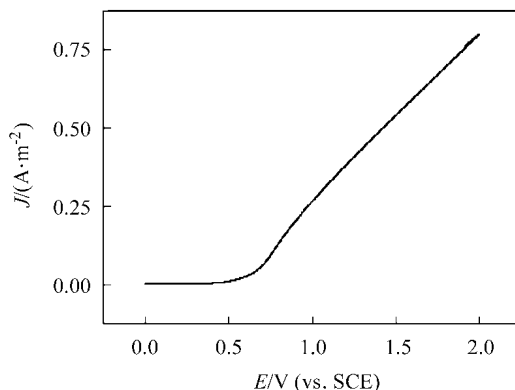


图1 镍在乙醇中的阳极极化曲线(扫描速度:1 mV/s)
Figure 1 Anodic polarization curve of nickel in ethanol solution

2.2 镍醇盐及其配合物的电合成与表征

纯镍片经活化后作为“牺牲”阳极,在醇溶液中电化学溶解金属镍得到目标产物.电解发生后,生成的镍醇盐不适宜直接作为溶胶-凝胶法的前驱体,因此尝试滴加少量乙酰丙酮.乙酰丙酮具有强的螯合能力,电解得到修饰过的金属镍醇盐配合物.用重蒸苯重结晶提纯电解产物.表1列出电合成方法得到的几种金属镍醇盐及其配合物的性质、电解条件及FTIR测试结果.红外光谱图在1262~1019 cm⁻¹处出现了C—O键伸缩振动的特征吸收峰;在1585~1527 cm⁻¹有配位的乙酰丙酮基的两个特征吸收峰.在2975~2842 cm⁻¹处则出现了CH₃, CH₂的C—H伸缩振动吸收峰;669 cm⁻¹有Ni—O键的振动吸收峰.与文献[15]对照说明,乙酰丙酮基已经螯合成功,电解得到的前驱体可能为Ni(OR)₂(acac)₂.镍配合物的Raman光谱表明在580, 490, 450 cm⁻¹附近有明显的Ni—O键吸收峰.

2.3 电合成镍醇盐及其配合物的影响因素

导电盐 Bu₄NClO₄, Bu₄NCl, Bu₄NBr, Bu₄NBF₄, NaBr, NH₄Br 和 NH₄Cl 等在乙醇中, 20 °C时电导率 10⁻³~10⁻⁴ Ω⁻¹·cm⁻¹, 70 °C时为10⁻²~10⁻³ Ω⁻¹·cm⁻¹, 所以升高温度可以提高导电盐的导电能力,

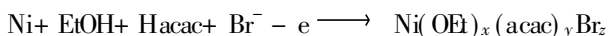
表 1 电化学方法制备镍醇盐与其配合物及产物性质

Table 1 Electrochemical synthesis of nickel alkoxides and characteristics of products

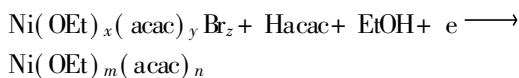
电极	电压 (V)	电流 (A)	时间 (h)	产物	电流效率 (%)	收率 (%)	电流密度 (A·m ⁻²)	颜色、状态	IR V/cm ⁻¹
Ni	10	0.18	5	Ni(OEt) ₂	88.3	82.9	150	Purple solid	2964, 2879, 1480, 1347, 1024, 640
Ni	30	0.18	3	Ni(OBu) ₂	87.6	70.8	150	Dark green solid	2958, 2934, 2872, 1396, 1260, 1077, 1014, 927, 763, 608, 464
Ni	10	0.2	6	Ni(OEt) ₂ (acac) ₂	138.4	85.7	167	Green solid	2975, 2842, 1585, 1527, 1459, 1406, 1262, 1019, 764, 669
Ni	30	0.2	8	Ni(OBu) ₂ (acac) ₂	115.2	70.3	167	Green solid	2960, 2871, 1591, 1517, 1396, 1258, 1094, 1022, 923, 799, 652

增加电合成的电流效率. 实验表明在一定槽电压下, 随着温度的升高, 电流随之增大. 在 30~ 40 °C 之间出现近似平台; 在 40 °C 以上, 虽然电流仍有所增加, 但溶剂损失加速, 所以反应的最佳温度控制在 30~ 40 °C 之间. 在温度为 30 °C 时, 保持电流强度不变, 从 0.005~ 0.05 mol/L 不断增加有机胺导电盐的浓度, 观察其与电压的变化规律. 在 0.005~ 0.022 mol/L 间, 电压减小趋势很大; 在 0.022~ 0.025 mol/L 间, 电压变化出现平台; 在 0.025~ 0.05 mol/L 间, 电压继续减小, 但变化趋势已经减慢. 虽然 0.025 mol/L 以上所需电压更小, 但导电盐消耗增加过多. 实验表明, 有机胺导电盐浓度为 0.022~ 0.025 mol/L 为最适宜浓度. 对电合成钛醇盐的反应机理研究表明在阳极生成的醇盐卤化物, 如果是可溶性的, 将被传输到阴极, 然后这种金属醇盐的卤化物在阴极被逐渐还原, 生成金属醇盐^[16]. 电解合成镍醇盐配合物时电流效率高达 100% 以上, 是由于乙酰丙酮基呈现强配位基团的特性, 在电极活化后自动与镍进行化学反应, 其可能的电化学反应表达如下:

Anode:



Cathode:



导电盐 NH₄Cl, NH₄Br, 仅能使用 0.6~ 2.0 A·h 就发生分解反应失去导电功能, Bu₄NBr, Bu₄NBF₄ 和 NaBr 的使用寿命则很长. 由于有机金属溴化物和有机金属碘化物在有机溶剂中的还原电势比有机金属氯化物低, 碘化胺的价格比溴化胺贵且对电极不稳

定. 所以, 最佳导电盐选择有机溴化胺, 如 Bu₄NBr, Et₄NBr 等.

3 结论

采用金属镍为“牺牲”阳极, 直接制备纳米材料前驱体, 克服了传统化学方法合成金属醇盐步骤多, 产率低及后续分离繁琐等优点. 电化学方法直接制备金属醇盐及其配合物的关键在于保持金属表面活化状态; 升高温度可以提高有机胺导电盐的导电能力, 有利于提高合成的电流效率; 最佳导电盐选择有机溴化胺 Bu₄NBr, Et₄NBr 等; 最佳电解温度应控制在 30~ 40 °C 之间.

References

- Gabr, R. M.; Elnaimi, A. N.; Althani, M. G. *Thermochim. Acta* **1992**, *197*, 307.
- Christosfova, S. G.; Danova, N.; Georgieva, M.; Argirov, O. K.; Mehandzhiev, D. *Appl. Catal., A* **1995**, *128*, 219.
- Ota, K.; Mitsushima, S.; Kato, S.; Yoshitake, H.; Kamiya, N. *J. Electrochem. Soc.* **1992**, *139*, 667.
- Varkey, A. J.; Fort, A. F. *Thin Solid Films* **1993**, *235*, 47.
- Chigane, M.; Ishikawa, M. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1992**, *88*, 2203.
- Chen, X. F.; Hu, X. F.; Feng, J. W. *Nanostruct. Mater.* **1995**, *6*, 309.
- Sato, Y.; Tamura, S.; Murai, K. *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1* **1996**, *35*(12A), 6275.
- Liu, K. C.; Anderson, M. A. *J. Electrochem. Soc.* **1996**, *143*, 124.

- 9 Srinivasan, V.; Weidner, J. W. *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144*, L210.
- 10 Zhu, C.-Y.; Liu, Z.-H.; Chen, W. *Funct. Mater.* **1999**, *30*, 345 (in Chinese).
(朱诚意, 刘中华, 陈雯, 功能材料, **1999**, *30*, 345.)
- 11 Chu, D.-B.; Zhou, X.-F.; Lin, C.-J. *Chem. J. Chin. Univ.* **2000**, *21*(1), 133 (in Chinese).
(褚道葆, 周幸福, 林昌健, 高等学校化学学报, **2000**, *21*(1), 133.)
- 12 Chu, D.-B.; Zhou, X.-F.; Lin, C.-J. *Electrochemistry* **1999**, *5*, 443 (in Chinese).
(褚道葆, 周幸福, 林昌健, 电化学, **1999**, *5*, 443.)
- 13 Zhou, X.-F.; Chu, D.-B.; Lin, C.-J. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2001**, *17*(4), 367 (in Chinese).
(周幸福, 褚道葆, 林昌健, 物理化学学报, **2001**, *17*(4), 367.)
- 14 Srinivasan, V.; Weidner, J. W. *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144*(8), L210.
- 15 Errington, R. J.; Ridland, J.; Clegg, W. *Polyhedron* **1998**, *18*, 659.
- 16 Zhou, X.-F.; Chu, D.-B.; Lin, C.-J. *Acta Chim. Sinica* **2000**, *58*(11), 1327.
(周幸福, 褚道葆, 林昌健, 化学学报, **2000**, *58*(11), 1327.)

(Y0109113 QIN, X. Q.; FAN, Y. Y.)