

学校编码: 10384

分类号\_\_\_\_\_密级\_\_\_\_\_

学号: 20720131150078

UDC\_\_\_\_\_

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

镍纳米片的化学液相法制备  
和表征

Solution synthesis and characterization of  
nickel nanosheets

汪志超

指导教师姓名: 陈远志 教授

专业名称: 材料加工工程

论文提交日期: 2016年 月

论文答辩时间: 2016年 月

学位授予日期: 2016年 月

答辩委员会主席:

评 阅 人:

2016年 月

厦门大学博硕士学位论文摘要库

## 厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为( )课题(组)的研究成果,获得( )课题(组)经费或实验室的资助,在( )实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月

# 厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，  
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

目 录

摘要.....	I
Abstract.....	II
<b>第一章 绪论.....</b>	<b>1</b>
1.1 引言.....	1
1.2 镍纳米晶的应用.....	2
1.2.1 催化.....	2
1.2.2 生物应用-医药/检测/分离.....	3
1.3 金属纳米晶形貌和尺寸控制理论.....	4
1.3.1 纳米晶的尺寸控制.....	4
1.3.2 纳米晶的形貌控制.....	6
1.3.2.1 晶体生长热力学.....	6
1.3.2.2 晶体生长动力学.....	7
1.4 镍纳米晶的制备方法.....	9
1.4.1 硬模板法.....	9
1.4.2 软模板法.....	11
1.4.3 水相法.....	12
1.4.4 多元醇法.....	13
1.4.5 有机液相法.....	13
1.5 选题思路及主要内容.....	14
参考文献.....	16
<b>第二章 实验内容及测试方法.....</b>	<b>25</b>
2.1 实验试剂及仪器设备.....	25
2.2 制备方法.....	26
2.3 测试表征方法.....	27
2.3.1 X 射线衍射分析.....	27
2.3.2 透射电子显微分析.....	27
2.3.3 红外光谱分析.....	27

2.3.4 磁性测试分析.....	28
2.3.5 催化性能测试.....	28
<b>第三章 镍纳米片的制备与结构表征.....</b>	<b>31</b>
3.1 引言.....	31
3.2 结果与讨论.....	32
3.2.1 微观形貌表征.....	32
3.2.2 成分和结构分析.....	34
3.3 镍纳米片制备过程中的影响因素.....	36
3.3.1 反应溶剂的影响.....	36
3.3.2 镍前驱体的影响.....	38
3.3.3 羰基金属化合物的影响.....	39
3.3.4 六羰基钨浓度的影响.....	40
3.3.5 反应温度的影响.....	42
3.4 反应机理的探究.....	45
3.4.1 六羰基钨可能的作用方式.....	47
3.4.2 纳米片形成机理.....	50
3.5 本章小结.....	51
参考文献.....	52
<b>第四章 镍纳米片的磁性和催化性能表征.....</b>	<b>57</b>
4.1 引言.....	57
4.2 磁学性能分析.....	57
4.2.1 ZFC-FC 曲线和磁滞回线.....	57
4.2.2 镍纳米片的磁各向异性分析.....	59
4.3 催化性能分析.....	60
4.3.1 纳米片表面分析及分散性测试.....	60
4.3.2 催化活性测试.....	62
4.4 本章小结.....	65
参考文献.....	66
<b>第五章 全文总结.....</b>	<b>69</b>

攻读硕士学位期间发表的论文..... 71

致谢..... 72

厦门大学博硕士论文摘要库

---

## Table of Contents

<b>Abstract in Chinese.....</b>	<b>I</b>
<b>Abstract in English.....</b>	<b>II</b>
<b>Chapter 1 Preface.....</b>	<b>1</b>
<b>1.1 Introduction.....</b>	<b>1</b>
<b>1.2 The Application of Ni Nanocrystals.....</b>	<b>2</b>
1.2.1 Catalysis.....	2
1.2.2 Biology-Medicine/Detection/Separation.....	3
<b>1.3 Principles of Morphology and Size Control of Metal Nanocrystals.....</b>	<b>4</b>
1.3.1 Size Control of Nanocrystals.....	4
1.3.2 Shape Control of Nanocrystals.....	6
1.3.2.1 Thermodynamics of Crystal Growth.....	6
1.3.2.2 Dynamics of Crystal Growth.....	7
<b>1.4 The Synthesis Methods of Ni Nanocrystals.....</b>	<b>9</b>
1.4.1 Hard-Template Method.....	9
1.4.2 Soft-Template Method.....	11
1.4.3 Aqueous Phase Process.....	12
1.4.4 Polyol Process.....	13
1.4.5 Organic Liquid Phase Method.....	13
<b>1.5 Research Importance and Main Contents.....</b>	<b>14</b>
<b>References.....</b>	<b>16</b>
<b>Chapter 2 Experiment and characterization methods.....</b>	<b>25</b>
<b>2.1 Experiment Materials and Instruments.....</b>	<b>25</b>
<b>2.2 Preparation Method.....</b>	<b>26</b>
<b>2.3 Measurement and Characterization Methods.....</b>	<b>27</b>
2.3.1 X-ray Diffraction Analysis.....	27
2.3.2 Transmission Electron Microscopy Analysis.....	27
2.3.3 Infrared Spectroscopic Analysis.....	27



2.3.4 Magnetic Test Analysis.....	28
2.3.5 Catalytic Performance Test.....	28
<b>Chapter 3 Preparation and Structure Characterization of Ni Nanosheets.....</b>	<b>31</b>
<b>3.1 Introduction.....</b>	<b>31</b>
<b>3.2 Results and Discussion.....</b>	<b>32</b>
3.2.1 Characterization of Microtopography.....	32
3.2.2 Composition and Structure Analysis.....	34
<b>3.3 Influencing Factor in the Preparation of Ni Nanosheets.....</b>	<b>36</b>
3.3.1 Effect of Solvent.....	36
3.3.2 Effect of Precursor.....	38
3.3.3 Effect of Species of Metal carbonyls.....	39
3.3.4 Effect of Amount of Tungsten carbonyl.....	40
3.3.5 Effect of Reaction Temperature.....	42
<b>3.4 Exploration of Reaction Mechanism.....</b>	<b>45</b>
3.4.1 Possible Mode of Action of $W(CO)_6$ .....	47
3.4.2 Formation Mechanism of Nanosheets.....	50
<b>3.5 Summary of the Section.....</b>	<b>51</b>
<b>References.....</b>	<b>52</b>
<b>Chapter 4 Characterization of Magnetic and Catalytic Performance of Ni Nanosheets.....</b>	<b>57</b>
<b>4.1 Introduction.....</b>	<b>57</b>
<b>4.2 Magnetic Property Test.....</b>	<b>57</b>
4.2.1 ZFC-FC Curves and Hysteresis Loops.....	57
4.2.2 Magnetic Anisotropy Analysis of Ni Nansosheets.....	59
<b>4.3 Catalytic Property Test.....</b>	<b>60</b>
4.3.1 Surface Analysis and Dispersity Test of Nanosheets.....	60
4.3.2 Catalytic Activity Test.....	62
<b>4.4 Summary of the Section.....</b>	<b>65</b>
<b>References.....</b>	<b>66</b>

<b>Chapter 5 Conclusions.....</b>	<b>69</b>
<b>Publications.....</b>	<b>71</b>
<b>Acknowledges.....</b>	<b>72</b>

厦门大学博硕士论文摘要库

## 摘要

具有形状各向异性的镍纳米晶在催化、磁记录、生物、电极材料等诸多领域具有重要的应用价值,因此探索一种简便可靠的合成方法来制备尺寸和形貌可控的镍纳米晶具有重要的研究意义。本论文通过有机液相法合成出了镍纳米片,研究了不同的制备参数对镍纳米晶的形貌、尺寸和结构的影响,并表征了其磁学性质和催化对硝基酚还原的性能。

本文首先以油胺作为溶剂和还原剂,乙酰丙酮镍作为镍前驱体,六羰基钨作为形核诱导剂,合成出了尺寸可控的镍纳米片。在较低的反应温度(160℃)和较短的保温时间下可以得到尺寸为15 nm的镍纳米片,而升高反应温度至180℃并延长保温时间可以得到尺寸为70 nm的镍纳米片。对样品进行XRD和选区电子衍射分析,结果表明制备的镍纳米片为面心立方结构。研究了各种参数对于镍纳米晶制备的影响,结果表明,只有乙酰丙酮镍、六羰基钨和油胺在一定的反应配比条件下才能获得镍纳米片。

结合实验观察和红外光谱分析,探索了镍纳米片可能的形成机理,认为溶液中六羰基钨并不是采用直接完全分解形成钨和一氧化碳的方式,而是先逐步脱离一氧化碳形成 $W(CO)_n$ ( $n=1\sim 5$ )这种中间产物,随后这种中间产物与油胺发生络合而活化了油胺的胺基,从而增强了油胺的还原能力,使溶液中乙酰丙酮镍的形核温度降低至150℃。在一氧化碳的吸附作用下,还原出来的镍原子进一步形核生长为镍纳米片。15 nm和70 nm纳米片的磁学性质测试表明,两种尺寸的镍纳米片在室温下都表现出铁磁性。催化还原对硝基酚的测试表明,15 nm镍纳米片的催化效率高于70 nm镍纳米片。

**关键字:** 镍纳米片; 有机液相法; 纳米晶; 磁性; 催化

## Abstract

Ni nanocrystals with anisotropic shapes have important applications in many fields such as catalysis, magnetic recording, biology and electrode materials. Therefore, it has important research meanings to explore a simple and reliable synthetic method to prepare Ni nanocrystals with controlled size and morphology. In this thesis, we prepared Ni nanosheets by organic liquid phase method, investigated the effects of various synthesis parameters on the morphology and size as well as structure of Ni nanocrystals, and characterized their magnetic properties and catalytic performance on the catalytic reduction of paranitrophenol.

We employed acetylacetonate nickel as precursor, oleylamine as solvent and tungsten carbonyl as nucleation inducer to prepared Ni nanosheets with controlled size. 15 nm Ni nanosheets can be obtained in a state of low reaction temperature (160°C) and short aging time while raising reaction temperature to 180°C and increasing aging time lead to the formation of 70 nm Ni nanosheets. The result of X-ray diffraction and selected area electron diffraction indicated that the Ni nanosheets as prepared have a face-centered cubic structure. The effect of various parameters on the preparation of Ni nanocrystals was investigated and the results indicated that Ni nanosheets can be obtained only in the case that acetylacetonate nickel, oleylamine and tungsten carbonyl were mixed with a certain proportioning.

Based on the experimental observation with FTIR spectra analysis, we explored the possible formation mechanism of Ni nanosheets and believed that tungsten acarbonyl in the solution did not adopt the directly decomposition pattern to form tungsten and carbon monoxide but firstly formed an intermediate compound with a molecular formula of  $W(CO)_n$  ( $n=1 \sim 5$ ) by gradual shift carbon monoxide away from tungsten acarbonyl. Subsequently, the intermediate compound might coordinate with oleylamine and the activated amido group of oleylamine enhanced the reducing ability of oleylamine, as a result, the nucleation temperature of acetylacetonate nickel in oleylamine can be decreased to 150°C. Under the adsorption of carbon monoxide, the

Ni nuclei would be formed and then grew into nanosheets. The magnetic test result of 15 nm and 70 nm Ni nanosheets revealed that both of them exhibited ferromagnetism at room temperature and the test result of catalytic reduction of paranitrophenol showed that the catalytic efficiency of 15 nm Ni nanosheets exceeded to that of 70 nm Ni nanosheets.

**Keywords:** Ni nanosheets; organic liquid phase method; nanocrystals; magnetism; catalysis.

厦门大学博硕士学位论文摘要

## 第一章 绪论

### 1.1 引言

纳米材料,顾名思义是指在三维空间中至少有一维处于纳米尺度范围(1-100 nm)或者是由他们作为基本单元构成的材料,大致相当于 10-100 个原子紧密堆叠起来的尺度。相比于块体材料,纳米材料具有多重效应如小尺寸效应、量子尺寸效应、表面效应和宏观量子隧道效应等<sup>[1-3]</sup>,表现出独特的光学、电学、磁学、催化等物理和化学特性,自诞生之日起便受到了众多的关注。依据材料在三维上所处的尺度,纳米材料可以分为零维纳米材料、一维纳米材料和二维纳米材料<sup>[4]</sup>。依据材料的化学组成和物理性质,又可以将纳米材料分为金属纳米材料、无机纳米材料、有机纳米材料<sup>[5]</sup>等。

磁性金属纳米材料是金属纳米材料研究领域的一个重要分支,这主要是由于磁性纳米材料在磁流体、药物靶向运输、催化、能源、电子器件、数据存储等方面具有重要的应用价值<sup>[6-8]</sup>。金属镍作为磁性材料的一员,具备良好的稳定性、耐腐蚀性及生物相容性,这些性质使镍纳米晶在诸多领域具有重要的研究价值和使用价值。就力学性能来说,镍纳米晶通过预压烧结后形成的块体纳米晶表现出高强度、超高延展性的特点,最大抗压断裂强度可以达到 600 MPa<sup>[9]</sup>。镍纳米晶具有较强的微波吸收能力,通过与石墨烯复合后,这种微波吸收能力大大加强,在军事工程和民用微波设施领域具有重大的应用价值<sup>[10]</sup>。镍的磁学性质如饱和磁化强度、矫顽力、磁化率等也不同于其他材料,能够适应不同的应用<sup>[11]</sup>。此外,镍纳米晶还具有优异的导电性和场电子发射性能,能够用作电子发射材料,在诸多领域如电子枪、光源、电子束照明源、X 射线源、电子显微镜等方面具有广泛的应用<sup>[12,13]</sup>。

催化和生物医学领域的应用是镍纳米晶应用研究中十分重要的方向。由于与钪、钼处于同一副族,具有相似的 d 轨道电子排布<sup>[14]</sup>,镍纳米晶表现出优异的催化活性和高度的催化选择性<sup>[17]</sup>。另一方面,镍具有较好的生物相容性,能够用作种植牙和金属骨骼的材料。由于镍纳米晶在诸多领域展现出重大的应用价值,其制备方法也受到了大量关注。本章将进一步介绍镍纳米晶在催化和生物领域的应用并对现阶段镍纳米晶的制备方法的研究进展做一个总结。

## 1.2 镍纳米晶的应用

### 1.2.1 催化

催化科学与技术的发展对于人类社会的发展具有举足轻重的作用，最简单的例子是合成氨工业的发展，使人类摆脱了大自然的束缚，可以人工合成化肥，解决了人类吃的问题；齐格勒-纳塔聚合反应和三大合成（塑料、橡胶、纤维）解决了人类穿和用的需要；石油工业中广泛运用的催化剂使石油的分离，提炼成为可能，解决了人类行的问题。由此可见，人类社会的发展离不开催化，而催化技术的发展会极大的促进人类社会的发展。

化工反应的核心是催化剂<sup>[14]</sup>。催化剂能够改变反应物的活化能，从而提高反应速率。大部分的过渡金属都具有催化活性，比如贵金属如钯、铂、钌、铑等的催化活性很高，但是由于其昂贵的价格，近些年来贵金属催化剂有被其他过渡金属取代的趋势，这其中，金属镍凭借高的催化活性，选择性及可回收利用的性质，成为贵金属催化剂替代产品的最好选择之一<sup>[15-17]</sup>。

镍和钯、铂在催化应用上具有很多相似性，许多使用铂、钯等作为催化剂的反应，都可以使用镍来代替。在传统的工业催化领域如催化加氢/脱氢<sup>[15,18]</sup>、氧化/还原<sup>[16,19]</sup>、Suzuki偶联反应<sup>[20]</sup>等，镍纳米晶催化剂已经开始发挥作用。但是，镍作为催化剂仍然具有一定的缺陷，那就是与贵金属催化剂相比，镍的催化活性有些不足。为了增加镍的催化活性，各种方法都有进行尝试。Chen<sup>[21]</sup>通过在石墨烯上原位生长镍纳米颗粒，形成了石墨烯包覆的镍纳米复合材料。制得的Ni/rGO复合材料不仅增大了镍纳米颗粒的比表面积，而且具有近红外吸收，在808 nm波长的光照下，石墨烯将吸收的光能转化为热能，在较低的催化剂浓度下就可以有很好的催化氧化还原性能。Zhao<sup>[22]</sup>则以ZSM-5分子筛作为多重孪晶镍纳米晶的载体，负载后，分子筛的孔径并没有发生变化，但是其比表面积从230.3 m<sup>2</sup>/g增加至269.1 m<sup>2</sup>/g，表现出良好的催化纤维素水解加氢性能。此外，制备暴露某些特殊晶面的镍纳米晶同样可以提升镍的催化活性。理论研究显示，低指数晶面中，氢气首先在镍（111）晶面发生分解，而不是通常认为的具有更高表面能的（110）晶面<sup>[23]</sup>；而且，镍（111）晶面对原子氢具有最高的排斥性<sup>[24]</sup>，这说明氢气在镍表面分解后，反应物在镍（111）晶面可以以最快的速度 and 原子氢发生

反应，因此，镍的（111）晶面具有较高的催化加氢活性<sup>[25,26]</sup>。

不仅仅是在传统的工业催化领域，在能源催化领域，镍纳米晶同样发挥了巨大的作用。随着地球上化石燃料储量的逐步减少以及大气环境的恶化，人们迫切的希望找到安全、高效的绿色能源。但是，这些新型能源如氢能、太阳能、生物质能等的制取或者使用过程大都需要使用催化剂，因此，制备高效、无毒、廉价的新型催化剂成为新能源研究领域的一个重要组成部分<sup>[27-30]</sup>。近些年来，随着镍纳米晶体的制备方法的逐步成熟，使用镍纳米晶体作为能源领域的催化剂吸引了大量的研究兴趣。采用甲烷热分解制备氢气<sup>[31]</sup>或者直接用于燃料电池<sup>[32]</sup>是近些年来新能源领域的研究热点。但是甲烷的热分解温度相当高，超过了1200℃<sup>[31,33]</sup>，而且，甲烷热解会导致碳的沉积<sup>[34]</sup>，使燃料电池效率降低。然而，有研究表明，采用镍纳米晶作为催化剂后，甲烷的热分解温度可以显著降低<sup>[31]</sup>，也不会产生有害的一氧化碳。镍催化剂还在二氧化碳甲烷重整反应<sup>[35]</sup>以及常温催化产氢方面具有很重要的应用价值。氨硼烷由于具有极高的储氢含量（19.6 wt %），并且室温下非常稳定而受到了人们的关注<sup>[36]</sup>。但是，氨硼烷的分解温度也相对较高，且氢气的释放效率极低，在85℃下，仅有6.5%氢气释放<sup>[37]</sup>，而在更高的分解温度下，氨硼烷又会分解产生氨气。因此寻找一种催化剂催化氨硼烷常温下选择性分解释放氢气具有十分重要的意义<sup>[38]</sup>。Sun<sup>[39]</sup>使用油相法制备出了单分散性的镍纳米颗粒，并采用科琴炭黑作为负载剂，发现得到的镍/碳催化剂具有良好的催化分解氨硼烷能力，并且制得的氢气十分纯净，没有检测到氨气的存在。

### 1.2.2 生物应用-医药/检测/分离

镍纳米晶在生物医学方面的应用十分广泛，使用广泛，价格便宜的镍烤瓷牙便是很好的例子，这主要是利用了镍具有良好的生物相容性及耐腐蚀性。可调控的磁学性质又赋予了镍其他的生物医学方面的应用，比如在磁性纳米颗粒上接入抗癌药剂，制成磁靶向药物，通过外部磁场引导，可以达到精确杀灭癌细胞，又不对健康细胞产生危害的目的<sup>[40]</sup>。镍同时还可以直接作为药物杀灭癌细胞，Wen<sup>[41]</sup>等通过PVP包裹制备的NiCo纳米环被发现具有杀灭人类宫颈癌细胞和肺非小细胞能力。随着镍的含量逐步上升，NiCo纳米颗粒的抗癌作用越发明显，并且表现出良好的磁响应。

镍纳米晶体在分子检测方面也具有重要的应用价值。Yang<sup>[42]</sup>通过电化学方



Degree papers are in the “[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)”.

Fulltexts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to [etd@xmu.edu.cn](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.