

核壳结构镍卟复合物的红外光谱研究

石昂昂¹, 于洪霞², 顾敏芬^{1*}, 杨忠林³, 杨雪¹

1. 南京师范大学分析测试中心, 化学与材料科学学院, 江苏 南京 210046
2. 南京农业大学资源与环境科学学院, 江苏 南京 210095
3. 中石化南京化工研究院有限公司, 江苏 南京 210048

摘要 核壳结构纳米复合材料是材料领域研究的热点。一方面通过在核材料表面包覆性质较稳定的壳层可以防止核粒子发生物理化学变化, 提高核粒子的分散性、稳定性等, 另一方面通过内核和壳层材料相互作用共同作用, 表现出优于单一纳米粒子的理化性能。目前, 核壳结构纳米复合材料已经被应用于催化、光化学、电化学、微电子学、微波吸收及药物治疗等领域。以氯化镍和水合肼为主要原料, 采用反胶束法制备了镍卟络合物(NHC), 并以 NHC 为核, 包覆间苯二酚-甲醛(RF)树脂和二氧化硅(SiO₂), 合成核壳结构 NHC 复合物(NHC@RF, NHC@SiO₂ 和 NHC@RF@SiO₂)。采用透射电子显微镜(TEM)、X 射线衍射仪(XRD)、傅里叶变换红外光谱透射法(TR-FTIR)、衰减全反射法(ATR-FTIR)和漫反射法(DRS-FTIR)等测试手段对所得材料进行表征和分析。结果表明: NHC 为纳米棒状结构, 分散性较好。主要成分除了 Ni(N₂H₄)₂Cl₂, 还含有少量 Ni(NH₃)₆Cl₂。三种红外测试方法各有特点, 都能检测出 NHC 样品中主要官能团的特征峰; 对于核壳结构镍卟复合物, TR-FTIR 法采用 KBr 压片制样过程中可能会引起结构及表面性质的改变, 还可能同 KBr 发生离子交换; ATR-FTIR 法制样简单、无需对样品进行预处理, 不会对核壳结构样品造成损坏, ATR 法侧重于核壳结构外壳表征, 可用于定性分析核壳结构包覆情况; DRS-FTIR 法与 ATR-FTIR 一样可以做到无损测量, 一般仍需用 KBr 进行稀释, 检测深度及获取到的信号强度介于 TR-FTIR 与 ATR-FTIR 方法之间。RF 的包覆对 NHC 的红外特征峰影响不大, 但是 SiO₂ 的包覆使 N—H 的伸缩振动峰红移而弯曲振动峰蓝移, 说明 SiO₂ 与 N—H 键之间发生了相互作用。

关键词 镍卟络合物; 核壳结构; 纳米复合材料; 红外光谱

中图分类号: O657.33 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2020)10-3136-05

引言

近年来, 核壳结构纳米复合材料成为了纳米材料领域的研究热点。通过在纳米粒子表面使用性能稳定的外壳进行包覆, 可以产生许多单一纳米粒子无法得到的新性能, 进一步拓宽纳米材料的应用领域^[1-4]。间苯二酚-甲醛(RF)树脂是间苯二酚和甲醛在碱性催化条件下缩聚反应的产物, 常被用作核壳结构纳米复合材料的壳层材料, 将制备的 RF 核壳结构复合材料在高温煅烧后可形成碳基复合材料, 在催化、电池、超级电容器等领域有广泛应用。Yang 把含有 Ni 源的 RF 利用聚合过程原位生长在 SiO₂ 核的外层, 通过热处理过程制备了 SiO₂@C/Ni 复合材料, 在催化还原 4-NP 对硝基苯酚

的过程中表现了较高的催化活性, 并且在 5 个循环周期后没有明显失活^[5]。Yu 等通过以镍卟(NHC)纳米棒为核, 外层包覆 RF, 为了防止团聚再在外层包覆了 SiO₂ 制备了 NHC@RF@SiO₂ 复合材料, 在惰性气氛下高温煅烧后经 NaOH 和 HCl 溶液刻蚀后得到多孔管状碳纳米棒, 证明当用作超级电容器的活性电极材料时, 所制备的管状碳纳米棒显示出优于商业石墨和碳纳米管的电化学性能^[6]。SiO₂ 因其在水溶液中的高度稳定性以及表面易于改性的特点, 常被用作壳层对纳米粒子进行包裹, 使复合材料具有良好的化学稳定性、磁性核稳定性、亲水性和生物相容性。例如, 有研究利用一种新方法制备 Au@SiO₂, 后在其表面涂覆一层聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA), 制得 Au@SiO₂@PMMA 复合材料, 得到物理稳定性较好且 SERS 信号重复性好的纳米复合颗粒。磁性

收稿日期: 2019-08-28, 修订日期: 2019-12-20

基金项目: 国家自然科学基金项目(51608269), 江苏省自然科学基金项目(BK20150778)资助

作者简介: 石昂昂, 1999 年生, 南京师范大学化学与材料科学学院本科生 e-mail: 675772439@qq.com

* 通讯联系人 e-mail: 40033@njnu.edu.cn

纳米粒子具有稳定性差、易团聚、易氧化等缺点, SiO_2 的包裹有效阻止粒子团聚, 增强磁性粒子的稳定性。Shao 等通过原位生长法合成了具有花状形貌、均匀介孔的 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2 @ \text{NiAl-LDH}$ 微球, 在药物传递和生物传感器等多种生物医学领域具有潜在的应用^[7]。

本工作采用反胶束法, 以氯化镍和水合肼为主要原料合成了 NHC, 并以 NHC 为核心, 对其包裹 RF 和 SiO_2 , 合成了核壳结构镍卟啉复合物 ($\text{NHC} @ \text{RF}$, $\text{NHC} @ \text{SiO}_2$, $\text{NHC} @ \text{RF} @ \text{SiO}_2$)。通过透射电子显微镜 (TEM) 对所得材料进行形貌表征; 利用 X 射线衍射仪 (XRD) 对所得材料进行物相分析; 采用傅里叶变换红外光谱透射法 (TR-FTIR)、衰减全反射法 (ATR-FTIR) 和漫反射法 (DRS-FTIR) 对其进行红外测试, 分析所得材料的组分信息, 比较了三种红外测试方法在对核壳结构纳米材料进行检测的特点, 研究了 RF 及 SiO_2 包覆对 NHC 红外特征峰的影响。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

主要化学试剂: 37% 甲醛溶液、氯化镍、二乙胺、氢氧化钠、37.5% 盐酸、环己烷和异丙醇购于 Fisher 公司; 聚氧乙烯 (20) 十六烷基醚 (Brij58) 和间苯二酚由 Sigma-Aldrich 贸易有限公司提供; 水合肼 ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 100%, N_2H_4 64%) 和正硅酸四乙酯 (TEOS) 购于 Acros 化学试剂有限公司。所有试剂均为分析纯, 无需进一步提纯; 实验用水为去离子水。

1.2 NHC 的制备

将 15 mL 环己烷和 8.5 g Brij58 在 50 °C 下持续搅拌 0.5 h, 充分溶解。再逐滴加入 1.7 mL $0.8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氯化镍水

溶液, 在 50 °C 下持续搅拌 2 h。将 0.45 mL 水合肼加入到混合溶液中, 在 50 °C 下持续搅拌 3 h, 溶液颜色由绿色透明瞬间变为蓝色透明, 随后又逐渐变为浅紫色不透明。将所得溶液在 $8000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的转速下离心 3 min, 异丙醇洗涤, 真空干燥, 即可得 NHC 样品。

1.3 NHC 复合物的制备

首先配制 RF 溶液, 将 0.5 g 间苯二酚和 0.7 mL 甲醛溶液依次加到 2 mL 异丙醇中, 充分搅拌。再将 1 mL 二乙胺和 2 mL RF 溶液依次加入到 NHC 混合溶液中, 在 50 °C 下持续搅拌 2 h, 溶液颜色由浅紫色逐渐变为深棕色。离心, 异丙醇洗涤, 真空干燥, 得 $\text{NHC} @ \text{RF}$ 样品。将 1 mL 二乙胺和 3 mL TEOS (正硅酸四乙酯) 依次加入到 NHC 混合溶液中, 即可得 $\text{NHC} @ \text{SiO}_2$ 样品。将 1 mL 二乙胺和 3 mL TEOS 依次加入到 $\text{NHC} @ \text{RF}$ 混合溶液中, 即可得 $\text{NHC} @ \text{RF} @ \text{SiO}_2$ 样品。

2 结果与讨论

利用 TEM (JEOL JEM-2100F, 日本电子株式会社) 在 200 kV 条件下对所得材料进行形貌表征; 利用 XRD (D/max 2500/PC, 日本理学株式会社) 分析所得材料的物相组成, 扫描条件是: 光源为 K_α 射线 ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$), 铜靶电压为 40 kV, 电流为 100 mA, 扫描范围为 $10^\circ \sim 70^\circ$, 扫描速度为 $15^\circ \cdot \text{min}^{-1}$; 利用 TR-FTIR, ATR-FTIR 和 DRS-FTIR (VERTEX 70, 德国布鲁克公司) 分别对所得材料进行红外光谱测试, 扫描次数为 32, 分辨率为 4 cm^{-1} , 光谱范围为 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ 。

2.1 形貌表征

由图 1(a, b) 可知 NHC 为纳米棒状结构, 平均直径为 30 nm, 长度为 150 nm。合成过程中在表面活性剂 Brij 58 与

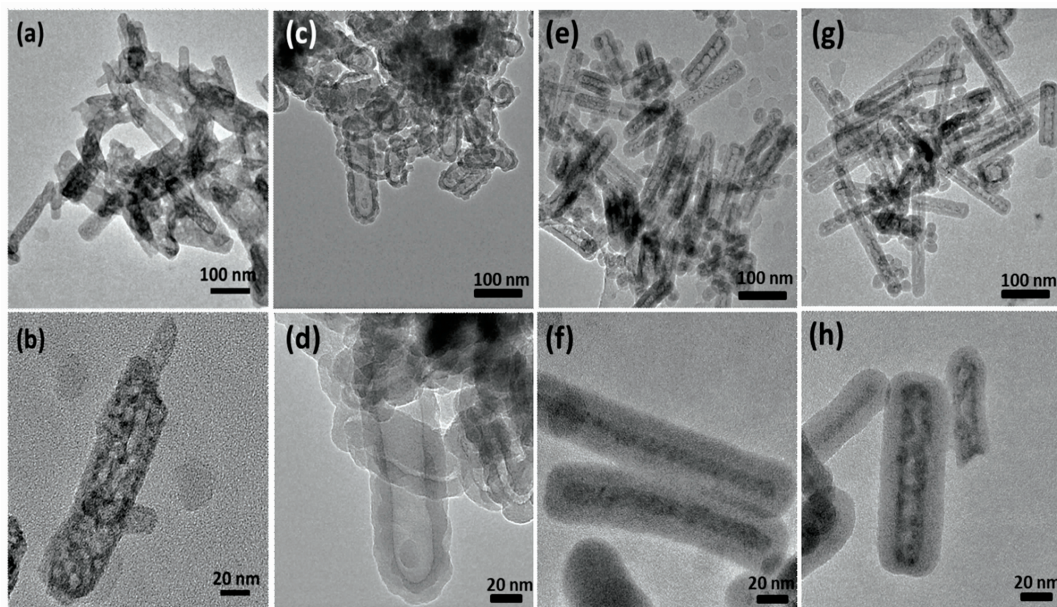


图 1 样品的 TEM 图像

(a, b): NHC; (c, d): $\text{NHC} @ \text{RF}$; (e, f): $\text{NHC} @ \text{SiO}_2$; (g, h): $\text{NHC} @ \text{RF} @ \text{SiO}_2$

Fig. 1 TEM images of samples

(a, b): NHC; (c, d): $\text{NHC} @ \text{RF}$; (e, f): $\text{NHC} @ \text{SiO}_2$; (g, h): $\text{NHC} @ \text{RF} @ \text{SiO}_2$

环己烷形成的反胶束体系中加入 NiCl_2 后, NiCl_2 会均匀分布在胶束的亲水极, 当引入水合肼时就会与其配位形成一维纳米棒状结构。如图 1(c, d) 所示为 NHC@RF , NHC 纳米棒外包装的 RF 树脂的平均厚度为 8 nm。在包覆 RF 的过程中二乙胺作催化剂, 不与 NHC 反应, 有助于在 RF 包裹期间保持样品纳米棒结构。核心处 NHC 纳米棒部分呈颗粒状, 这是样品在 TEM 成像期间在电子束辐射下 NHC 分解后重结晶形成的。图 1(e, f) 所示为 NHC@SiO_2 , 在 NHC 纳米棒外包装的 SiO_2 厚度约 12 nm。图 1(g, h) 所示为 NHC@RF@SiO_2 的微观形貌。

2.2 物相分析

图 2(a) 为 NHC 及其复合物的 XRD 图谱。如图 2(a) 中 a

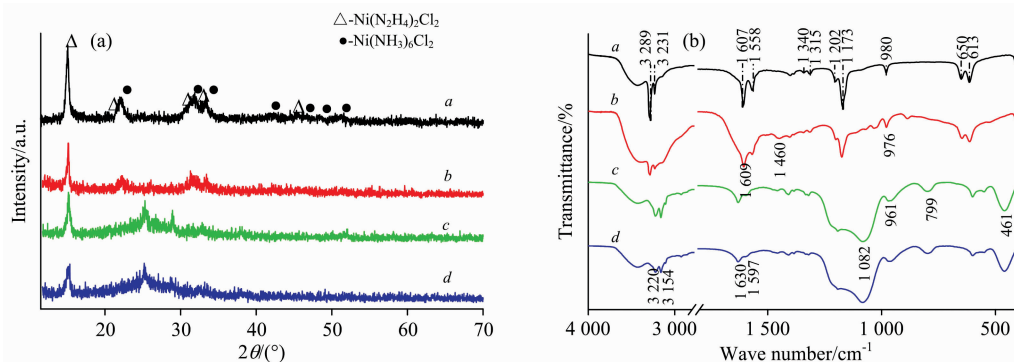


图 2 样品的 XRD 及 TR-FTIR 图谱

a : NHC ; b : NHC@RF ; c : NHC@SiO_2 ; d : NHC@RF@SiO_2

Fig. 2 XRD and TR-FTIR pattern of the samples

a : NHC ; b : NHC@RF ; c : NHC@SiO_2 ; d : NHC@RF@SiO_2

2.3 红外光谱分析

2.3.1 NHC 及其复合物的 TR-FTIR 分析

图 2(b) 为 NHC 及其复合物的 TR-FTIR 谱图, NHC 的主要特征峰归属如下: 在 3289 和 3231 cm^{-1} 处附近的峰归属于 $\text{Ni}(\text{N}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}_2$ 中 NH_2 和 $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$ 中 NH_3 的 N-H 伸缩振动, 1607 和 1568 cm^{-1} 处的尖锐吸收峰归属于 N-H 弯曲振动; 1340 和 1315 cm^{-1} 处的峰归属于配位体中 N-N 的伸缩振动, 1202 和 1173 cm^{-1} 处的峰归属于 N-N 的弯曲振动; 980 cm^{-1} 处的峰归属于 NH_2 摇摆振动, 650 和 613 cm^{-1} 处的峰对应于 NH_3 的摇摆振动^[8-9]。

由图 2(b) 中 b 可以看出, NHC 在包裹 RF 前后, 其红外特征吸收峰无明显位移。除了 NHC 的特征峰, 在 1609 , 1460 , $1000\sim 1300$ 和 976 cm^{-1} 处出现吸收峰, 分别为 RF 树脂中亚甲基 $-\text{CH}_2-$ 以及 C-O-C 基团的基团振动^[11]。 NHC@SiO_2 样品在图 2(b) 的 c 曲线中 1082 cm^{-1} 处有宽而强的吸收峰是 Si-O-Si 的反对称伸缩振动峰, 961 cm^{-1} 处的峰是 Si-OH 的弯曲振动峰, 799 和 461 cm^{-1} 处的峰是 Si-O 键的对称伸缩振动峰^[10]。 d 曲线 NHC@RF@SiO_2 的 TR-FTIR 谱图上可以同时看到 NHC , RF 及 SiO_2 的特征峰。 RF 树脂的包覆对油相 NHC 的红外特征峰没有明显的影响, 而包覆 SiO_2 后在 3280 和 3228 cm^{-1} 处的 N-H 伸缩振动吸收峰有明显的红移, 分别红移至 3220 和 3154 cm^{-1} , 在 1607 和 1568 cm^{-1} 处 N-H 的弯曲振动峰发生了蓝移, 为

所示, \triangle 标记的衍射峰为 $\text{Ni}(\text{N}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}_2$ (JCDPS no. 28-065), \bullet 标记的衍射峰与 $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$ (JCDPS no. 76-1842) 吻合。由于在制备过程中, NiCl_2 与 N_2H_4 反应也会生成 $\text{Ni}(\text{N}_2\text{H}_4)_3\text{Cl}_2$, 但是 $\text{Ni}(\text{N}_2\text{H}_4)_3\text{Cl}_2$ 不稳定, 会逐渐分解为 $\text{Ni}(\text{N}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}_2$, 在 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 时 $\text{Ni}(\text{N}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}_2$ 部分又会缓慢转换为 $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$ 。图 2(a) 中 b 为 NHC@RF 复合物的 XRD 图谱。因为外层包裹的 RF 树脂为聚合物材料, 属于非晶态, 没有明显的 XRD 衍射峰, 所以 NHC@RF 总体显示为与 NHC 相似的衍射峰。图 2(a) 中 c 和 d 显示 NHC@SiO_2 及 NHC@RF@SiO_2 样品在 2° 附近有一宽峰, 是 SiO_2 的特征峰。

1630 和 1597 cm^{-1} 。 1173 及 650 cm^{-1} 的特征峰几乎消失, 说明 Si-OH 与 N-H 有相互作用。

2.3.2 同种样品三种红外方法的比较

TR-FTIR 是最常规的红外检测方法, 检测的是穿透样品的红外光信息, ATR-FTIR 需要样品与高折射率的晶体紧密接触, 入射光在晶体内部进行全反射的同时, 部分光会穿透样品表面一定深度, 测定衰减后的光线即可得到样品信息。DRS-FTIR 的基本原理是当入射光照射到样品时, 一部分被镜面反射, 其他部分进入样品内部向各个方向漫反射, 与样品分子相互作用, 收集这些漫反射光就可获得样品物质信息。由于检测原理的差异, 这三种方法对核壳结构材料进行检测的时候各有利弊。

从图 3 可以看出由于 TR-FTIR 法采用了 KBr 进行稀释和压片, DRS-FTIR 也用了 KBr 进行稀释, 所以在 3425 cm^{-1} 附近有比较明显的水吸收宽峰。而 ATR-FTIR 法在制样过程中不使用 KBr , 不需要对样品进行过多的预处理, 因此水分对检测结果的影响较小。图 3(a) 是 NHC 在三种红外测试方法下得到的谱图, 三种方法均能比较好地获得 NHC 的红外特征信号, 但是从精细图中可以看出 ATR-FTIR 谱线在 1160 和 1170 cm^{-1} 出现双峰, 而在 TR-FTIR 法和 DRS-FTIR 法中没有出现。这是由于样品在与 KBr 研磨过程中, 氨基类物质容易与 KBr 发生离子交换所导致的, 也体现了 ATR-FTIR 检测方法无需对样品进行预处理, 不会对核

壳结构样品造成损坏的优势。图 3(b), (c) 和 (d) 所示, 对于核壳结构的 NHC 复合物而言, TR-FTIR 法入射光穿透样品, 可以同时得到清晰的核、壳材料的组份信息; ATR-FTIR 谱线中 NHC 特征峰信号较为微弱, 而外层包覆物特征峰信号强烈。分析认为 ATR-FTIR 附件仅能测试样品表面一

定厚度以内信息, 因而可以根据外层壳结构的红外信息, 对核壳结构的包覆完整度及包覆层的厚度做一些定性的探究。而 DRS-FTIR 法检测深度和样品信息强度介于 TR-FTIR 与 ATR-FTIR 之间, 更适用于避免 KBr 研磨, 表面疏松且不能与 ATR 附件中晶体紧密接触的样品。

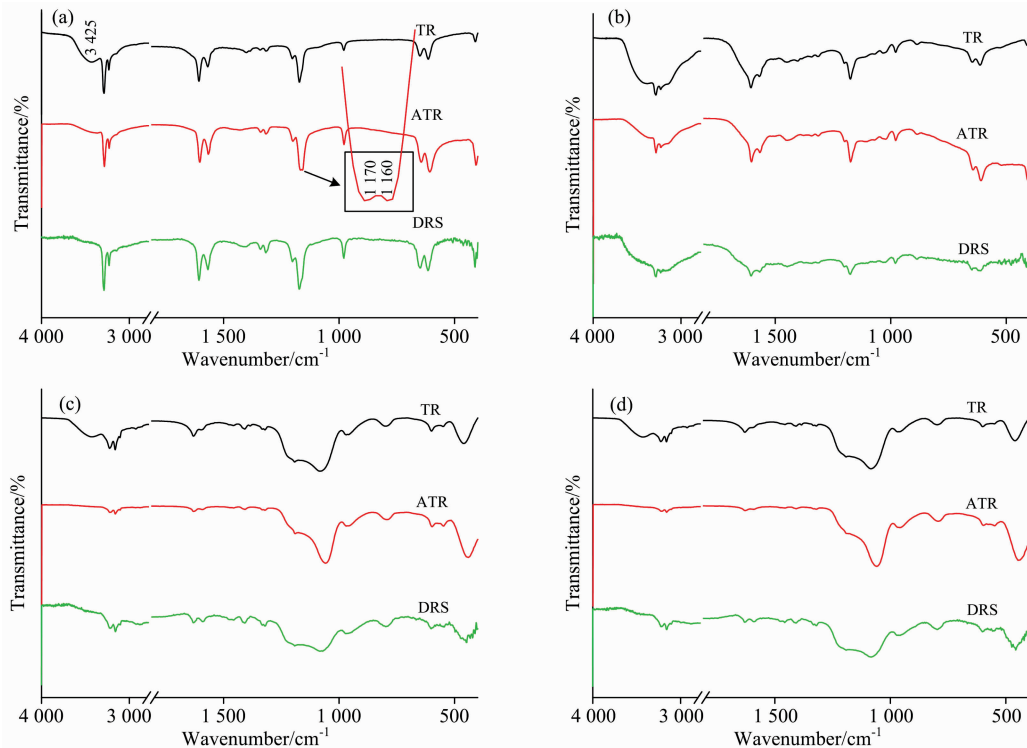


图 3 三种红外测试方法的比较

(a): NHC; (b): NHC@RF; (c): NHC@SiO₂; (d): NHC@RF@SiO₂

Fig. 3 Comparison of three infrared testing methods

(a): NHC; (b): NHC@RF; (c): NHC@SiO₂; (d): NHC@RF@SiO₂

3 结论

对 NHC 和 NHC@RF, NHC@SiO₂, NHC@RF@SiO₂ 核壳结构的 NHC 复合物进行了合成和表征。结果显示, NHC 为纳米棒状结构, RF 和 SiO₂ 在表面包覆时形成核壳结构复合物; 主要成分除了 Ni(N₂H₄)₂Cl₂, 还含有少量 Ni(NH₃)₆Cl₂; TR-FTIR, ATR-FTIR 和 DRS-FTIR 三种傅

里叶变换红外光谱法都能检测出 NHC 样品中主要官能团的特征峰; 对于核壳结构复合物, ATR-FTIR 谱线中外层包覆物特征峰信号更为显著, 因为 ATR-FTIR 附件仅能测试样品表面一定厚度以内信息, 因而可以根据外层壳结构的红外信息, 对核壳结构的包覆完整度及包覆层的厚度做一些定性的探究; RF 的包覆对 NHC 的红外特征峰影响不大, 但是 SiO₂ 的包覆使 N—H 的伸缩振动峰红移而弯曲振动峰蓝移。

References

- [1] Ling C C, Guo T C, Zhao L, et al. *Nanotechnology*, 2019, 30(41): 5203.
- [2] Dai J, Li S S, Liu J, et al. *Journal of Membrane Science*, 2019, 589: 7261.
- [3] Kosa S A, Zaheer Z. *Food Chemistry*, 2019, 298: 5014.
- [4] JIANG Wei-na, YANG Shi-long, LU Wen, et al(姜维娜, 杨世龙, 卢雯, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2018, 38(8): 2650.
- [5] Yang X, Wang Z, Shang Y, et al. *Journal of Nanoparticle Research*, 2019, 21(6): 120.
- [6] Yu H, Zhang Q, Joo J B, et al. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(39): 12198.
- [7] Shao M F, Ning F Y, Zhao J W, et al. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(2): 1071.
- [8] Eluri R, Paul B. *Journal of Nanoparticle Research*, 2012, 14(4).

- [9] WANG Bin-bin, FAN Bing-bing, CHEN Yong-qiang, et al(王彬彬, 范冰冰, 陈勇强, 等). Bulletin of the Chinese Ceramic Society(硅酸盐通报), 2014, 33(3): 629.
- [10] CHEN He-sheng, SUN Zhen-ya, SHAO Jing-chang(陈和生, 孙振亚, 邵景昌). Bulletin of the Chinese Ceramic Society(硅酸盐通报), 2011, 30(4): 934.

FTIR Spectroscopy of Core@Shell Structured Nickel-Hydrazine Nanocomposites

SHI Ang-ang¹, YU Hong-xia², GU Min-fen^{1*}, YANG Zhong-lin³, YANG Xue¹

1. Center for Analysis and Testing, School of Chemistry and Materials Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210046, China
2. College of Resources and Environmental Sciences, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China
3. SINOPEC Nanjing Research Institute of Chemical Industries Co., Ltd., Nanjing 210048, China

Abstract The investigation on core@shell structured nanocomposites is a hotspot in material science. The dispersion and stability of core particles can be enhanced by coating with a stable shell layer to prevent the physical or chemical changes. Compared to single nanoparticles, improved performance can be achieved via the combined interactions of the cores and shells of the nanocomposites. Thus, core@shell nanocomposites are widely used in the fields of catalysis, photochemistry, electro chemistry, microelectronics, microwave absorption, drug therapy, and so on. In this study, nano-scale nickel-hydrazine complex (NHC) is fabricated by the reverse micelle approach in the oil phase with the nickel chloride and the hydrazine hydrate. Core@shell structured nickel-hydrazine composites (NHC@RF, NHC@SiO₂, NHC@RF@SiO₂) are synthesized by NHC coated with the resorcinol formaldehyde (RF) resin and silicon dioxide(SiO₂). The fabricated samples are characterized by transmission electron microscope (TEM), X-ray diffraction (XRD), transmission, attenuated total reflection and diffuse reflection Fourier transform of infrared spectroscopy (TR-FTIR, ATR-FTIR and DRS-FTIR). It is proved that the nano-rod structured NHC mainly includes Ni(N₂H₄)₂Cl₂ with a little Ni(NH₃)₆Cl₂. For TR-FTIR, the structure and surface properties might be changed by the potassium bromide though the possible ion exchange during the process of KBr tablet pressing. No sample pretreatment is needed for ATR-FTIR without any damage to the core@shell structured composites. ATR-FTIR focuses on the shell characterization of core@shell structure and can be used for the qualitative analysis of coating. Similar to ATR-FTIR, the nondestructive DRS-FTIR still requires the potassium bromide for dilution, and its detection depth and intensity are higher than that of ATR-FTIR and lower than that of TR-FTIR. The RF coating has little influence on the characteristics of NHC peak, while SiO₂ coating leads to red-shift of the stretching vibration and blue-shift of the bending vibration of N—H bonds, demonstrating the interaction between SiO₂ and N—H bonds.

Keywords Nickel-hydrazine complex; Core@shell structure; Nanocomposite; Infrared spectroscopy

(Received Aug. 28, 2019; accepted Dec. 20, 2019)

* Corresponding author