

酞菁钴/铁纳米填充母粒的制备及其稳定性*

龚荣洲** 官建国 方亮 袁润章

(武汉工业大学材料复合新技术国家重点实验室 武汉 430070)

摘要: 采用有机/无机原位复合技术,将酞菁钴(CoPc)的DMF溶液与 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 混合、加热回流制备出稳定的、规则球形的、平均粒径为 $1.4\ \mu\text{m}$ 的酞菁钴/铁纳米填充母粒。其内部为 $10\sim 15\ \text{nm}$ 的 $\alpha\text{-Fe}$ 填充,外部为厚 $50\sim 150\ \text{nm}$ 的酞菁钴层包覆。纳米填充母粒的填充密度为 $3.664\ \text{g}/\text{cm}^3$,比饱和磁化强度为 $76.3\ \text{Am}^2/\text{kg}$,矫顽力为 $4.15\ \text{kA}/\text{m}$ 。纳米填充母粒的热稳定性高于 $150\ ^\circ\text{C}$,与甲基硅油组成的磁流变液有良好的抗沉降性。

关键词: 纳米填充母粒; 性能; 酞菁钴/铁纳米复合; 原位复合

中图分类号: TB383, TB333

文献标识码: A

1 前言

在磁流体^[1]和磁流变液^[2]等广泛应用的智能材料中,磁性微粒与其流体分散相(基液)的亲合性及其流体的长期稳定性是目前该领域的研究重点而引起广泛关注^[3-5]。改善磁性分散微粒的结构特性,制备粒径小(密度小)、稳定性高、与基液亲合性良好和比饱和磁化强度高、矫顽力小的微粒是提高磁致变智能材料应用性能的主要研究思路。

目前广泛应用的铁磁性微粒,由于铁微粒在空气中易被氧化,随微粒的粒径减小(比表面积越大),虽可降低微粒的密度,但其抗氧化性减弱,提高铁磁性微粒的稳定性与降低其密度相矛盾^[3]。有机/无机复合技术可制备具有有机包覆层的有机/无机纳米填充母粒。致密的有机包覆层不仅可阻隔其中纳米铁微粒受氧化侵蚀,也可提高其与基液的亲合性;同时,随粒径的减小,纳米填充母粒密度可得到有效降低。有机/无机复合技术为磁致变功能材料向更高层次发展提供了可能。

本研究采用有机/无机原位复合技术,进行酞菁钴(CoPc)与羰基铁的原位(in situ)复合,制备出CoPc/Fe纳米填充母粒。以下报道CoPc/Fe纳米填充母粒的制备,及其结构、性能特征。

2 实验

2.1 纳米填充母粒的制备过程

图1为CoPc/Fe纳米填充母粒的制备过程。CoPc超声分散于N,N-二甲基甲酰胺(DMF)中。在不同实验阶段加入羰基铁,在 $114\sim 120\ ^\circ\text{C}$ 油浴加热回流。羰基铁受热分解,产生的CO

* 国家自然科学基金项目(No. 29674021和No. 29904005)和武汉工业大学材料复合新技术国家重点实验室开放基金资助。

** 通讯联系人, Email: rzhong@public.wh.hb.cn

收稿日期: 1999-10-29; 修回日期: 2000-04-03。

气体用 KMnO_4 水溶液吸收; 产生的铁与 CoPc 一起聚积形成 CoPc/Fe 纳米复合粒子, 从 DMF 中离心、沉降分离出纳米填充母粒; 控制加热温度在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 以下, 真空干燥 24 h, 获得备用的纳米填充母粒。

在制备过程(图 1)中, 方式 A 为酞菁钴的 DMF 溶液与羰基铁混合, 其混合物加热回流使羰基铁受热分解的制备方式; 方式 B 为酞菁钴的 DMF 溶液加热回流过程中滴加羰基铁受热分解的制备方式。

2.2 纳米填充母粒的测试

用 XRD(D/MAX-YB Model) 确定纳米填充母粒中各种组分的物相、形态。用 TEM(H-9000 NAR) 和 SEM(JOEL JSM-35CF) 表征纳米填充母粒粒径大小、粒径分布、形貌及其的内部结构。用 TG 和 DTA(TAS-100) 指示纳米填充母粒的热稳定性, 及其有机成分与无机成分的相对含量。用液体石蜡分散剂, 采用比重瓶法测定纳米填充母粒的填充密度。用横河-35 直流磁场磁滞循环扫描仪(YEW-3257) 扫描纳米填充母粒的磁滞回线, 表征其比饱和磁化强度和矫顽力。将纳米填充母粒分散于甲基硅油中组成磁流变液(MRS), 用长时间放置和离心的方法考察其抗沉降性。

3 结果与讨论

3.1 纳米填充母粒的制备过程与粒径

在制备方式 A 中, 当 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 与酞菁钴的 DMF 溶液的比例从 1:1 降低到 1:5 时, 所得的纳米填充母粒的平均粒径从 $1.6\text{ }\mu\text{m}$ 降低到 $1.2\text{ }\mu\text{m}$ 。在方式 B 中, 由于 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 为边回流边滴加反应, $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 在酞菁钴的 DMF 溶液的浓度最低, 所得的纳米填充母粒粒径最小(平均粒径为 $0.8\text{ }\mu\text{m}$)。在 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 加热分解过程中, 系统中 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 浓度越小, 形成的铁在反应体系中的聚集几率越小, 形成的纳米填充母粒粒径就越小。

纳米填充母粒的粒径分布和形状规则程度与其制备方式有关, 其它实验条件相同, 采用方式 A 可制备出粒径分布狭窄、球形和似球形的规则纳米填充母粒, 控制适当实验条件, 可制备出粒径 $(1.4 \pm 0.2)\text{ }\mu\text{m}$, 表面为 CoPc 完全包覆的球形、似球形纳米填充母粒。

3.2 CoPc/Fe 的结构

图 2 为 CoPc/Fe 纳米填充母粒剖面(切片)薄膜的 TEM 图及其内部组分和外部包覆层的衍射图。它表明: 纳米填充母粒内部为 $10\text{ } \sim 15\text{ nm}$ 的 $\alpha\text{-Fe}$ 团簇填充, 纳米粒子之间存在有机层间隔。纳米填充母粒外层为厚 $50\text{ } \sim 150\text{ nm}$ 的酞菁(可见晶态)层完全包覆。

SEM 结果显示纳米填充母粒平均粒径为 $1.2\text{ }\mu\text{m}$; 当把 SEM 中不可见的酞菁钴有机层计算在内, TEM 所见的纳米填充母粒的粒径为 $1.4\text{ }\mu\text{m}$, 它进一步证明纳米填充母粒存在平均厚度为 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 的有机包覆层。

3.3 纳米填充母粒的热稳定性

方式 A 所制备的 CoPc/Fe 纳米填充母粒热重分析(TG)和差热分析(DTA)结果(图 3)表

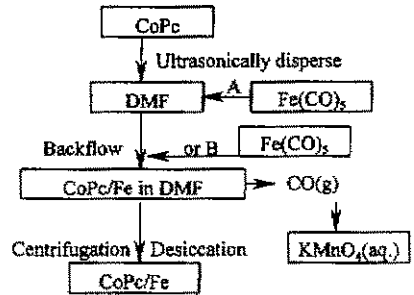


图 1 CoPc/Fe 纳米填充母粒的制备过程
Fig. 1 Experimental process of the synthesizing of filled clusters of CoPc/Fe nanoparticles

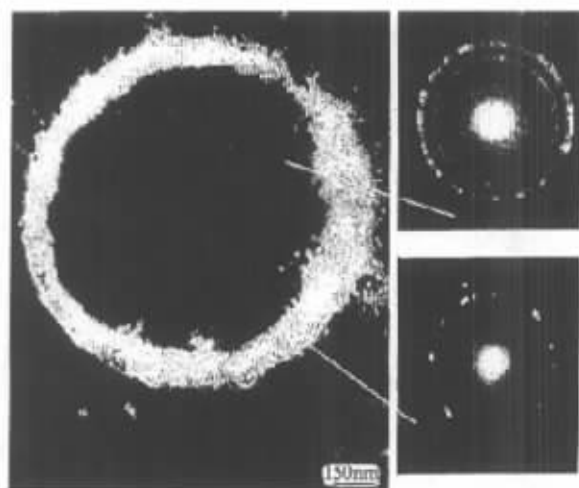


图 2 纳米填充母粒(切片)薄膜的 TEM 照片及各组分的衍射图

Fig. 2 TEM micrograph of the thin section cut from filled clusters of cobalt-phthalocyanine/iron nanoparticles and diffraction of the components

明: 纳米填充母粒在 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 内无失重和吸、放热特征出现; 纳米填充母粒中 CoPc 在 $314.2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 存在明显的放热峰, $\alpha\text{-Fe}$ 纳米粒子存在两氧化放热峰 (454.6 和 $509.3\text{ }^{\circ}\text{C}$); 纳米填充母粒 TG 曲线在 $545\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之后完全与基线平行。

与粉末铁的热分析标准图谱比较可以推断: ①在纳米填充母粒中有有机物 (CoPc) 存在。②在 CoPc 燃烧后, 纳米填充母粒中的 $\alpha\text{-Fe}$ 纳米晶粒的表面积极大, 极易迅速、彻底地被氧化。TG 曲线表明在 $545\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之前已将 $\alpha\text{-Fe}$ 彻底氧化成 Fe_2O_3 。用文献[6]的方法, 可计算获得纳米填充母粒中 $\alpha\text{-Fe}$ 的质量分数为 78.6% 。

3.4 纳米填充母粒的磁学性质

在 101.325 kPa 和 $28\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下, 横河-35 直流磁场磁滞循环扫描仪 (YEW-3257) 扫描 CoPc/Fe 纳米填充母粒的磁滞回线。测得 CoPc/Fe 纳米填充母粒的比饱和磁化强度为 $76.3\text{ Am}^2/\text{kg}$, 矫顽力为 4.15 kA/m 。

3.5 磁流变液 (MRS) 抗沉降性

CoPc/Fe 纳米填充母粒的表面存在 CoPc 的有机包覆层; 其填充密度为 3.664 g/cm^3 。

纳米填充母粒与甲基硅油组成的 MRS, 在常温常压下放置 30 天后, 未见其纳米填充母粒的沉降; 在高、低剪切速率的作用下, MRS 的流变性能未有明显改变。

在 500 r/min 下对各种浓度的 MRS 进行离心沉降试验来考察其抗沉降性, 表明: 10% 、 25% 和 40% 的 MRS 经 5 min 离心, 离心试管上层均不见有甲基硅油的清液; 经过 30 min 的离心分离后, 上层出现体积分数分别为 5% 、 4% 和 2% 的甲基硅油清液。随着离心分离时间的增长, 上层甲基硅油清液的体积也随之增多。

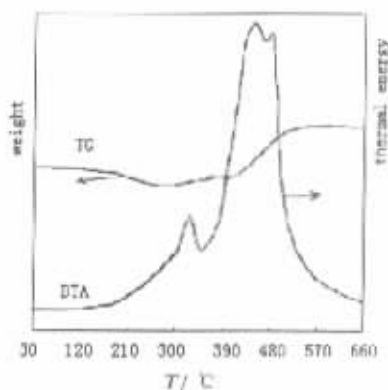


图 3 纳米填充母粒的 TG 和 DTA 图

Fig. 3 TG and DTA of the filled clusters of cobalt-phthalocyanine/iron nanoparticles

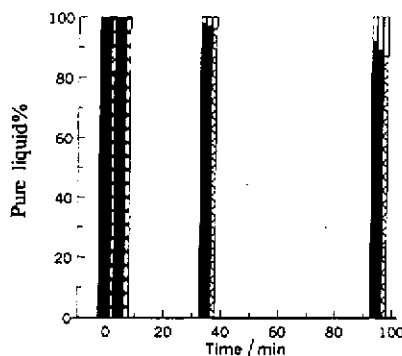


图4 500 r/min离心条件下,MRS两相分离随离心时间变化

▨ 40% ■ 25% ▧ 10% □ 0%

Fig. 4 The figure of two phases separated when centrifugal effect of the MRS is done at 500 r/min

CoPc/Fe纳米填充母粒的表面有机层不仅提高了其中Fe的稳定性;同时也改善了纳米填充母粒与有机相(甲基硅油)的亲合力,降低了纳米填充母粒的密度,与其它铁磁性粒子比较,CoPc/Fe纳米填充母粒具有与甲基硅油更适配的表面结构和密度。因而,它能在甲基硅油中充分分散,具有良好的抗沉降性。

4 结论

1. 采用羰基铁与酞菁钴DMF溶液的混合物回流方式可获得粒径 $(1.4 \pm 0.2) \mu\text{m}$ 、内部为纳米 $\alpha\text{-Fe}$ 填充、表面为CoPc完全包覆、规则球形的CoPc/Fe纳米填充母粒。

2. 羰基铁在回流液中的浓度越低,获得的纳米填充母粒粒径越小。羰基铁与酞菁钴DMF溶液混合物回流方式制备的纳米填充母粒比酞菁钴DMF溶液回流过程中滴加羰基铁的制备方式获得的纳米填充母粒具有粒径分布狭窄、微粒形状规则等特征。

3. CoPc/Fe纳米填充母粒的表面有机包覆层结构,使其热稳定性提高;与甲基硅油组成的MRS具有良好的抗沉降性。纳米真充母粒的表面有机包覆层结构为其提供了更优异的性能和更广泛的应用领域。

参 考 文 献

- [1] Johansson C, Hanson M, Lundqvist P. *J. Magn. Magn. Mater.*, 1996, **157**: 599
- [2] Spencer Jr B F, Sain M K. *IEEE Control System*, 1997, **17**(6): 19
- [3] Hu Lin (胡林), Pan Sheng (潘胜), Wu Jianyao (吴建耀), et al. Evolution of Liquid Physics (I) (液态物理进展(I)), Wuhan Univ. Press (武汉大学出版社), 1997: 276
- [4] Sun Shuqing (孙树清), Chen Ping (陈萍), Wu Peiji (吴培基), et al. *Chin. Sci. Bull.* (科学通报), 1999, **44**: 339
- [5] Zeng Huanxing (曾桓兴). *J. Fountion Materials* (功能材料), 1993, **24**: 14
- [6] Arnes S P, Gottesfeld S, Beery J G, et al. *Polymer*, 1991, **32**: 2325

Synthesis and Stability of Filled Clusters Consisting of Cobalt – Phthalocyanine/Iron Nanoparticles*

Gong Rongzhou** Guan Jianguo Fang Liang Yuan Runzhang

(State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070)

Abstract Filled clusters of cobalt – phthalocyanine/iron nanoparticles have been obtained using method of organic – inorganic composite in situ with cobalt – phthalocyanine (CoPc) and carbonyl iron. The filled clusters consist of α – Fe nanoparticles in the inner of the nanocomposite particle and interface of CoPc layers. And interface of the α – Fe nanoparticles and surface of the clusters are completely covered by CoPc layers. Diameters of the α – Fe nanoparticles are ranged from 10 nm to 15 nm. And average diameter of the clusters was 1.4 μ m including thickness of CoPc layers from 50 to 150 nm. For the filled clusters, the density is 3.664 g/cm³, the saturation intensity of magnetization is 76.3 Am²/kg, and the coercive force is 4.15 kA/m. Thermal stability of the filled clusters is excess of 150 °C. There is a long – term stability of anti – sedimentation for the magnetorheological suspension consisting of the filled clusters and methylic silicone oil.

Key words Filled clusters of nanoparticles, Properties, Cobalt – phthalocyanine/iron nano – composites, Composite in situ

* The financial support of Chinese National Natural Science Foundation (No. 29674021 and No. 29904005) and Open Foundation from State Key Lab of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing.

** To whom correspondence should be addressed.