

纳米 Ni/SiO₂ 介孔复合体的制备与超顺磁性 *

樊三强, 蔡维理 **, 牟季美

(中国科学技术大学材料科学与工程系, 合肥 230026)

陈慧余

(中国科学技术大学物理系, 合肥 230026)

摘要: 采用溶胶—凝胶法制备了含 Ni²⁺ 的 SiO₂ 干凝胶, 再通过化学还原得到了纳米 Ni/SiO₂ 介孔复合体。从样品的透射电子显微镜观测结果可估算出, 介孔复合体中 Ni 粒子的尺寸约为 1112 nm。样品的磁性测量结果表明, 与通常的 Ni 纳米颗粒相比, 纳米 Ni/SiO₂ 介孔复合体中纳米 Ni 粒子的粒径在大于理论计算的纳米 Ni 粒子的临界尺寸时, 仍能够保持超顺磁状态。在一定温度范围内, 提高还原温度有利于复合体中纳米 Ni 粒子向超顺磁状态转变。

关键词: 超顺磁性; 介孔复合体; 磁各向异性

中图分类号: O482.5 文献标识码: A

1 前言

随着纳米微粒、薄膜以及纳米有序体系等制备技术的发展, 纳米材料的磁性研究进一步深入。Martinez 等人在研究 γ -Fe₂O₃ 纳米粒子的磁性时^[1], 观察到了常温下的纳米 γ -Fe₂O₃ 的超顺磁现象。都有为等计算了在高达 12kOe 的磁场下纳米 Ni 的超顺磁临界尺寸为 6.7nm, 并利用热处理使纳米 Ni 颗粒长大来解释退火处理后部分纳米 Ni 粒子脱离超顺磁状态^[2]。王成伟等人利用穆斯堡尔谱方法研究纳米 α -Fe 阵列膜的各向异性^[3], 发现纳米 Fe 粒子的尺寸小于其超顺磁状态的临界尺寸时, 并不一定会出现超顺磁性。这表明由于结构等的不同, 粒子尺寸的大小并不是决定是否出现超顺磁性的唯一因素。

介孔复合材料作为一种新型材料, 已经成为凝聚态物理和材料科学领域的一个新的学科前沿。由于处于介孔固体中的纳米粒子的分散性好, 粒子之间的耦合作用减弱, 粒子与介孔固体壁之间的界面耦合效应等等, 使介孔复合体往往呈现新的性质。例如, Vendange 等人观察到处于介孔固体孔中的磁性粒子呈现某些新的磁学特性^[4]。利用溶胶—凝胶法制备的介孔复合体材料的磁性研究还鲜有报道。为了研究金属 Ni 纳米粒子的超顺磁性质及其向超顺磁性转变的特性, 我们制备了纳米 Ni/SiO₂ 介孔复合体, 研究了纳米 Ni 的饱和磁化强度和矫顽力随还原温度的变化及所得到的超顺磁性结果, 并对其变化机制进行探讨。

2 样品制备与测试

我们采用溶胶—凝胶法^[5]制备含 Ni²⁺ 的 SiO₂ 凝胶, 再通过氢还原来制备纳米 Ni/SiO₂ 介

* 国家自然科学基金资助项目(19974041)。

** 通讯联系人, Email: wlcai@ustc.edu.cn

收稿日期: 2000-07-20; 修回日期: 2000-10-08。

孔复合体。我们选用正硅酸乙酯 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、乙醇和蒸馏水按 15:8 的摩尔比配制。先将正硅酸乙酯和乙醇按配比充分混合,然后将用 0.01 mol/L 的稀硝酸所配制的 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 溶液缓慢地加入混合溶液中,并均匀搅拌 20 min,使正硅酸乙酯充分水解。这里,所加入 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中水的含量应等于按配比所需添加的蒸馏水量。改变 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 溶液的浓度,可得到不同 Ni 掺入量的介孔复合体。在纳米 Ni/SiO₂ 介孔复合体中 Ni 的掺杂质量分数列于表 1 中。稀硝酸的加入是为了调节混合溶液的 pH 值,以促进正硅酸乙酯水解。反应方程如下:

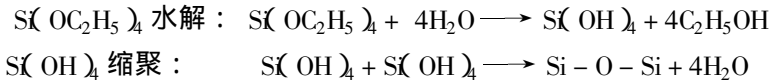


表 1 纳米 Ni/SiO₂ 介孔复合体中 Ni 的掺入量

Table 1 Doping amount of Ni in nano-Ni/mesoporous SiO₂ composites

Sample	1	2	3	4	5	6	7	8
(Ni/SiO ₂)%	1	2	3	4	5	6	7	8

形成掺 Ni²⁺ 的 SiO₂ 溶胶,然后在 60℃ 下恒温 24 h 左右,溶胶凝聚成为含 Ni²⁺ 的多孔 SiO₂ 湿凝胶。接着,湿凝胶继续在 60℃ 下保持 23 天使之干燥。将干凝胶切片,并在 300~550℃ 内,在 H₂ 气氛中还原处理 3 h,在凝胶的孔洞和孔壁上还原出金属 Ni 的纳米微粒来,得到纳米 Ni/SiO₂ 介孔复合体。

样品的 X 射线衍射实验是在转靶 X 射线衍射仪(Rigaku D/MAX-γA 型)上进行的,测量条件为铜靶的 K_α 辐射,工作电压为 40 kV,测量的角度范围为 20° ≤ 2θ ≤ 70°。用透射电子显微镜(Hitachi H800 型)观察介孔复合体中纳米 Ni 粒子的形貌,工作电压为 200 kV。用自制的交流梯度磁强计测量样品中纳米 Ni 的磁化曲线,磁测量前,样品要精确称重以便求出样品的比饱和磁化强度。

3 结果与讨论

图 1 为刚制备好的、在 350℃ 下还原的、掺 6% Ni 的纳米 Ni/SiO₂ 介孔复合体(样品 6)的 X

射线衍射谱。从图 1 可以看出,Ni 的(111)衍射峰较为明显,与此同时,NiO 的衍射峰也相当明显,这表明 Ni 纳米粒子已局部被氧化。由于 Ni 的晶粒较小,其衍射峰明显宽化。

图 2 a 和 b 分别为在 450 和 550℃ 下还原后样品 6 的暗场透射电子显微镜照片。照片上的亮斑为 Ni 的纳米颗粒,较灰暗的部分为 SiO₂ 凝胶骨架。由图 2 可以看出,由于 SiO₂ 凝胶骨架的限制,纳米 Ni 颗粒较均匀地分散在 SiO₂ 凝胶的网络中,颗粒与颗粒之间相对较为独立。当还原温度(T_r)为 450℃ 时,介孔复合体中纳米 Ni 的颗粒比较小,其平均颗粒尺寸约为 11 nm。

当 T_r 为 550℃ 时,有一部分 Ni 纳米粒子明显长大,但也还有相当一部分 Ni 纳米粒子并没有长大,仍与 T_r = 450℃ 时的大小一样,每个颗粒的平均尺寸约为 12 nm。总的说来,在 T_r 为

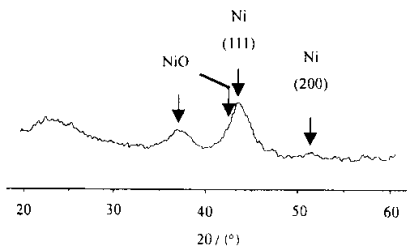


图 1 纳米 Ni/SiO₂ 介孔复合体的 X 射线衍射谱

Fig. 1 X-ray diffraction spectrum of a nano-Ni/mesoporous SiO₂ composite

球链 颗粒之间有较强的静磁相互作用,其磁化方向要受球链的影响,因而表现出较强的磁各向异性。而对于纳米 Ni/SiO₂ 介孔复合体来讲,由于受到二氧化硅介孔和骨架的限制,纳米 Ni 粒子在介孔复合体中均匀分散,颗粒之间相互较为独立(如图 2 所示),颗粒之间的磁耦合作用比较微弱。这样,在纳米 Ni 颗粒尺寸较小的情况下,不仅颗粒本身的磁各向异性小,更重要的是每个纳米 Ni 粒子的磁化方向受其它粒子磁化的影响小,从而在 Ni 纳米粒子的尺寸大于其出现超顺磁的临界尺寸的理论值时,纳米 Ni/SiO₂ 介孔复合体中的 Ni 纳米颗粒仍能保持超顺磁状态。

为了研究上述介孔复合体中 Ni 纳米粒子由铁磁向超顺磁转变的过程,我们进一步讨论纳米 Ni/SiO₂ 介孔复合体的比饱和磁化强度(σ_s)和矫顽力随 Ni 的掺入量及 T_r 的变化。图 4 给

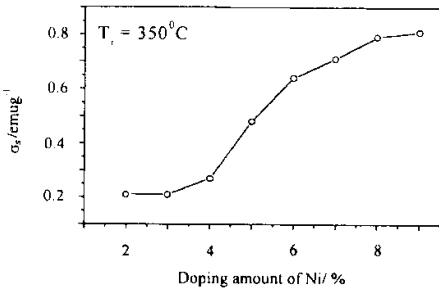


图 4 比饱和磁化强度与 Ni 含量的关系

Fig.4 Relationship between σ_s and doping amount of Ni

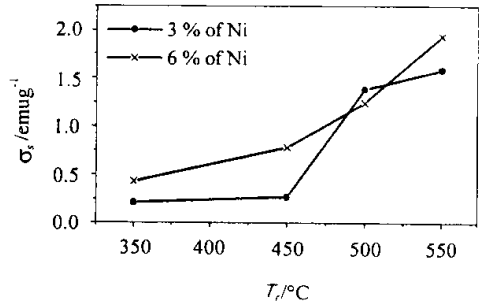


图 5 比饱和磁化强度与 T_r 的关系

Fig.5 Plot of σ_s vs. T_r

出了在 350 $^\circ\text{C}$ 下还原的样品的 σ_s 与介孔复合体中 Ni 含量的关系。可以看出,在 Ni 含量低于 7%时, σ_s 随 Ni 掺入量的减少有较明显的下降。这表明此时介孔复合体内的 Ni 颗粒尺寸明显减小,纳米 Ni 的颗粒尺寸接近于或者小于出现超顺磁状态的临界尺寸。于是,我们选定 Ni 含量低于 7%含量的系列(图 5 样品中 Ni 含量分别为 3%和 6%),研究纳米 Ni/SiO₂ 介孔复合体随还原温度的变化而趋近于超顺磁状态的过程。图 5 为 σ_s 与 T_r 的关系曲线,从图 5 可以看出,当温度低于 450 $^\circ\text{C}$ 时, σ_s 随温度的升高而增大并不明显,当高于 450 $^\circ\text{C}$ 时, σ_s 明显增大。图 6 给出了矫顽力($\mu_0 H_c$)随 T_r 的变化关系。可以看出,在我们实验的温度范围内,矫顽力随温度的升高而单调下降。当 T_r 高于 450 $^\circ\text{C}$ 时, σ_s 明显增加,按理说应当有相当一部分 Ni 纳米颗粒会由于尺寸的增加而脱离超顺磁状态,矫顽力应该增加。然而,从图 6 看出,当 T_r 高于 450 $^\circ\text{C}$ 时,样品的矫顽力不但没有增加反而趋于零,这说明绝大部分 Ni 纳米粒子仍处于超顺磁状态。为什么会出

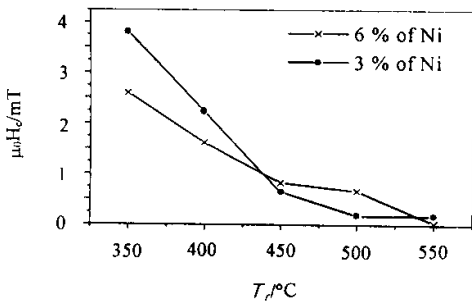


图 6 矫顽力随 T_r 的变化关系

Fig.6 Plot of $\mu_0 H_c$ vs. T_r

会出现这种现象呢?从图 2 的电镜照片中我们可以看出,当 T_r 从 450 $^\circ\text{C}$ 增加至 550 $^\circ\text{C}$ 时, Ni 纳米粒子的平均尺寸仅从 11 nm 略为增加至 12 nm,每个 Ni 纳米粒子平均尺寸的增大并不明显,但由于部分 Ni 纳米粒子明显长大,每个粒子中所含的 Ni

原子数增多,从而使得 σ_s 增大。另一方面,随着 T_r 的升高,由于纳米 Ni 颗粒的结构弛豫,特别是缺陷较多的表面层原子发生重排,使其磁各向异性随之减小,从而导致其矫顽力的降低。实际上,由(1)式可知,出现超顺磁的临界尺寸并不是固定不变的,而是与有效磁各向异性常数 K_1 和饱和磁化强度的大小密切相关的。有效磁各向异性常数 K_1 的减小将导致出现超顺磁的临界尺寸 d_c 增大,而饱和磁化强度的增加又会使 d_c 减小。我们的实验结果表明,在我们实验的温度范围内,有效磁各向异性常数 K_1 对出现超顺磁的临界尺寸 d_c 的贡献大于饱和磁化强度的贡献。也就是说,当 T_r 从 450℃ 增加至 550℃ 时, Ni 的临界尺寸 d_c 不是减小了而是增大了。所以,样品随着还原温度的升高,更加趋向于超顺磁状态。

4 结 论

用溶胶-凝胶法并通过氢气还原制备了纳米 Ni/SiO₂ 介孔复合体。复合体内的纳米 Ni 颗粒尺寸约为 1112 nm。由于介孔结构对纳米微粒的影响和限制,使 Ni 纳米粒子在复合体中均匀分散, Ni 纳米粒子相对独立,粒子之间静磁耦合作用较弱,因此,在大于理论估算的纳米 Ni 出现超顺磁的临界尺寸时,仍可观察到超顺磁现象。在一定温度范围内,随着还原温度的升高,由于纳米粒子的结构弛豫,其表面层原子发生重排,使得其磁各向异性减小,导致纳米 Ni 粒子的矫顽力降低,有利于向超顺磁状态转变。纳米粒子的尺寸并不是决定是否出现超顺磁现象的唯一因素,在某些情况下,粒子的磁各向异性也可起重要的作用。

参 考 文 献

- [1] Martinez B, Roig A, Molins E. *J. Appl. Phys.*, 1998, **83**:6
- [2] Du Youwei (都有为), Xu Mingxiang (徐明祥), *et al.*. *Acta Physica Sinica* (物理学报), 1992, **41**:149
- [3] Wang Chengwei (王成伟), Peng Yong (彭勇), *et al.*. *Acta Physica Sinica* (物理学报), 1999, **48**:2146
- [4] Vendange V, Colombari Ph. *Mater. Sci. Eng.*, 1993, **A168**:199
- [5] Venkateswara Rao A, Parvathy N N. *J. Mater. Sci.*, 1993, **28**:3021

Preparation and Superparamagnetism of Nano – Ni/mesoporous SiO₂ Composites^{*}

Fan Sanqiang , Cai Weili^{**} , Mou Jimei

(*Department of Materials Science and Engineering , University of
Science and Technology of China , Hefei 230026*)

Chen Huiyu

(*Department of Physics , University of Science and Technology of China , Hefei 230026*)

Abstract Nano – Ni/mesoporous SiO₂ composites were obtained by reducing Ni²⁺ – doped SiO₂ xerogels in H₂ , which were prepared via a sol – gel route. The average size of nano – Ni particles in mesoporous composites was estimated at 1112nm from TEM(Transmission Electron Microscope) photographs. The results of magnetic measurements show that compared with the conventional nano – Ni particles , the Ni particles in nano – Ni/mesoporous SiO₂ composites remain superparamagnetic state when their particle size is larger than the critical size of Ni calculated theoretically. Elevation of the reduction temperature promotes transformation of nano – Ni particles in mesoporous composites into the superparamagnetic state within a certain range of temperature.

Key words Superparamagnetism , Mesoporous composites , Magnetic anisotropy

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China.

^{**} To whom correspondence should be addressed , Email : wlcai@ustc.edu.cn