

镍/铁复合纳米微粒中与 粒径相关的控制参数及磁性能分析*

胡林**, 张朝平

(贵州大学物理系,化学系,贵阳 550025)

勾华

(遵义师范学院化学系,遵义 563003)

摘要: 根据样品的 TEM、EDX 和 VSM 检测结果,分析制备纳米微粒工艺中与粒径相关的水/有机物(摩尔比 R)比例对颗粒成核尺寸的影响,以及不同镍/铁比例(摩尔比)对粉末材料磁性能的影响。给出控制颗粒尺寸大小的 R 取值。

关键词: 纳米微粒;颗粒尺寸;磁性能

中图分类号: TF125.8 文献标识码: A

1 引言

纳米材料是颗粒尺度在 1 ~ 100 nm 的固体粉末材料。它具有与一般固体材料不同的特殊性能,表现出表面效应、体积效应、量子尺寸效应、磁流变效应和宏观隧道效应等,在电子学、光学、陶瓷、化工、流变学、生物和医药等方面有广泛的应用前景,因而受到人们的广泛关注^[1-3]。复合纳米材料通常有无机载体和聚合物载体,分散相粒子为纳米金属粒子或纳米化合物粒子的复合材料体系。由于以聚合物为载体的无机纳米复合材料在汽车工业、电气工业和生活日用品工业等方面均有广泛应用,因此,它的制备及性能是目前纳米材料领域的研究重点。其制备方法有原位聚合^[4]、球磨法等,一般是将聚合物吸附在金属表面上,再用还原剂还原,或将已制备好的纳米粉末和聚合物进行充分的机械球磨混合。制备超细纳米氧化物铁系磁粉或合金微粒的方法有软化学法^[5]、超声分解法^[6]、LB 膜技术组装^[7]等。微乳液和反向微乳液法是近几年发展起来的制备纳米微粒的一种有效而简单的方法。张岩等人用 NaOH 与十二烷基苯磺酸钠(DBS)/甲苯/H₂O 微乳体系与 FeCl₃ 制备了 Fe₂O₃ 超细粉末^[8]; Lufimpadio 等用反向微乳液法以 NaBH₄ 还原 Fe³⁺ 制备了 Fe-B 复合物^[9]。我们曾用 w/o 型微乳液法制备了包裹型纳米铁粉^[10],以及明胶-铁氧化物纳米复合微粒。在纳米颗粒材料的制备工艺中,哪些因数对颗粒成核大小有影响,从未见定量的相关报道。我们在前面工作的基础上,进行了镍/铁复合纳米微粒的制备。在普通微乳液法基础上添加天然高分子明胶蛋白质参与化学反应,改进成核反应条件,有效地改善了磁性纳米微粒相互聚集的问题,获得具有良好分散性的镍/铁复合纳米磁性微粒。同时,我们进行了不同水/有机物比例(摩尔比 R ,下同)和不同镍/铁比例(摩

* 国家自然科学基金资助项目(19872021)。

** 通讯联系人, Email: lhu@fudan.edu.cn 或 lhu@tmail.edu.cn

收稿日期: 2001-08-14; 修回日期: 2001-08-31。

尔比,下同)的系列实验,通过对系列样品进行透射电子显微镜(TEM)、电子能谱(EDX)和振动样品磁强计(VSM)检测技术,分析工艺中与粒径相关的水/有机物比例对颗粒成核尺寸的影响,给出控制颗粒尺寸大小的 R 取值,以及不同镍/铁比例对粉末材料磁性能的影响。

2 实 验

2.1 试剂和仪器

试剂:十二烷基硫酸钠(SDS),CP,上海试剂公司;正庚烷 AR,北京金星化工厂;正戊醇,AR,中国医药公司北京采购供应站; $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,CP,上海大场南化工厂; $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,CP,上海勤工化工厂; KBH_4 ,AR,上海精化科技研究所;二次蒸馏水。

仪器:JEM-2000FXII型高分辨透射电镜(日本电子公司);电子能谱仪(英国 Link 公司);VSM model 155 振动样品磁强计(美国 PRINCETON 公司)。

2.2 镍/铁复合纳米微粒的制备

在 500 mL 三孔烧瓶中将 0.17 mol/L $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 0.138 mol/L SDS, 40 mL 正戊醇, 40 mL 正庚烷, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 于电磁搅拌器上搅拌,并加热至 50°C,同时将 50°C 下预热的 20 mL 66.7% 的明胶溶液加入,继续搅拌乳化 1.5 h,得微乳液 A。将 3.2 g KBH_4 与 18 mL 正戊醇和 120 mL 正庚烷混合,电磁搅拌 1 h 得 B 液。然后,将 B 液缓慢加入 A 液中,于水浴上通 N_2 气加热 80-82°C,回流 1.5 h。冷却后,80°C 热水多次洗涤,过滤。于 80°C 真空干燥,得复合磁性微粒粉末。

3 结果及讨论

根据微乳理论,微乳液实为表面活性物质与水形成的具有某种化学结构的复杂液体。我们称微乳液中的大分子为水球反应器,利用化学的方法,可以把金属离子装入水球中进行还原成核反应,因而,水球的大小也就决定了成核后颗粒的大小。那么,水/有机物(下称调制参数 R)与颗粒尺寸之间有什么关系呢?我们试图通过系列实验,研究它们的关系。

3.1 磁性微粒的形貌

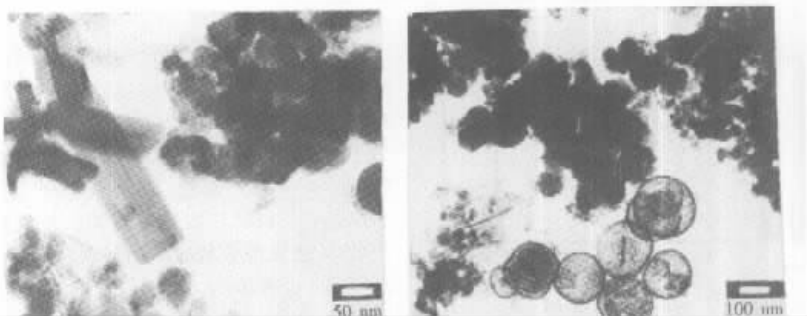


图1 镍/铁纳米复合微粒的 TEM 照片

Fig.1 The TEM image of Ni/Fe composite nano particles

微乳液中加入天然高分子明胶蛋白质改进微粒成核反应条件后,镍/铁纳米复合微粒的形

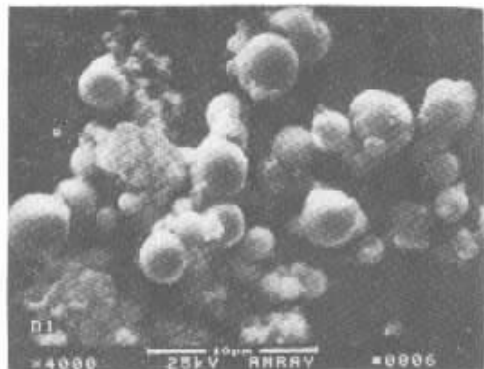


图 2 明胶-铁复合微粒的 SEM 照片

Fig. 2 The SEM of gelatin-iron composite particles

貌如图 1 中透射电子显微镜 (TEM) 照片所示。同样方法制备的明胶-铁复合微粒的形貌 (SEM) 照片如图 2 所示。可见:微粒为圆球形,边缘清晰可辨,颗粒彼此独立,絮状物为化学反应中残留的其他杂质。根据蛋白质分子的结构知,双螺旋结构的蛋白质分子有三个容易与金属离子结合的位置,即碳端羧基的氧,氮端氨基的氮和酰基上的氮。微乳液中加入明胶蛋白质后,进入微球反应器中的铁离子在还原成核的过程中不断与蛋白质分子键合,成核后缠绕在蛋白质分子中。微乳水球反应器表面是一层双亲表面活性分子,反应结束后,表面电荷形成双电层表面势,于是,每个微球反应器生长成一个

大分子微粒,核与核之间被表面活性分子层隔开。也许,正是由于长链高分子蛋白质的空间位阻效应和微乳水球表面双电层的共同作用,使成核后的颗粒彼此分散,不易聚集。

3.2 调制参数 R 与颗粒尺寸的关系

利用 JEM-2000F 型 HRTEM 的成像分析技术对样品粒度、形貌分析结果如表 1 所示。成像分析结果表明,随着 R 增大,颗粒尺寸增大。原因是,制备过程中,当体系形成微乳稳定结构时,水分子与有机分子之间的键合服从某种结构规律。若保持有机物量(摩尔量,下同)不变,即双亲分子数量不变,增加水的摩尔量,则 R 增大,微乳水球体积增大,于是,成核后的颗粒尺寸增大;若保持水的摩尔量不变,减小有机物的摩尔量,即减少了有机双亲分子数量, R 也增大,这时,微乳水球体积增大以水球数量减少为代价,显然,成核后的颗粒尺寸也增大。

表 1 几种样品的分析结果

Table 1 Analysis of samples

Samples	R	Size distributed/nm				Shapes
1	13	> 80, 20%	8050, 35%	5020, 30%	< 20, 15%	Spherical
2	18	> 80, 25%	8050, 40%	5020, 25%	< 20, 10%	Spherical and bar
3	22	> 120, 10%	12080, 55%	5020, 25%	< 20, 10%	Spherical

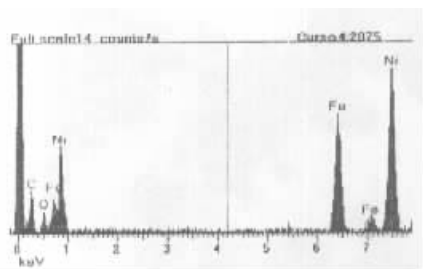
图 3 镍/铁复合微粒电子能谱 (EDX)
(Ni/Fe = 11, $R = 22$)

Fig. 3 The EDS of Ni/Fe composite particles

3.3 镍/铁比例与颗粒尺寸的关系

在制备镍/铁复合微粒的工艺中,除了考察水/有机物与颗粒成核的关系外,我们还研究了不同镍/铁比例对颗粒成核条件的影响。制备过程中,保持其他实验条件不变,改变镍/铁比例,系列样品的测量结果如表 2 所示。HRTEM 的成像分析表明,镍/铁比例对颗粒成核尺寸也有影响。化学反应前增加铁(或镍)的摩尔量,都会使颗粒尺寸增大;而且,从电子能谱中反应出,镍的还原反应速率比铁快,如图 3 所示。

表 2 颗粒尺寸与镍/铁比例的关系($R = 18$)
Table 2 The size of particles with Ni/Fe ratio($R = 18$)

NiFe	Size distributed/nm			
11	< 20 ,10%	2050 ,25%	5080 ,40%	> 80 ,25%
12	< 50 ,20%	5080 ,45%	80100 ,20%	> 100 ,15%
32	< 50 ,10%	50120 ,15%	120200 ,60%	> 200 ,15%

3.4 材料的磁性能

根据物质磁性理论，磁性颗粒的粒径越大，颗粒固有磁矩越大，在磁场中，颗粒的磁化强度与颗粒固有磁矩成正比。我们的实验也证实了这个关系，例如我们制备的明胶 - 氧化铁微粒，在粒径为 300 nm 时，比饱和磁化强度为 61.93 Am²/kg，粒径约为 1 μm 时，比饱和磁化强度为 92.40 Am²/kg。那么，复合磁性粉末材料的磁性能是否如此？表 3 中磁性测量结果表明，还原反应时，增大颗粒中铁含量，镍/铁复合纳米粉末材料的比饱和磁化强度增大。原因是铁的物质磁性比镍强。所以，镍/铁复合微粒材料中决定材料磁性能的主要因素是材料的铁含量，而不是颗粒大小。图 4 为镍铁 = 12， $R = 18$ 时镍/铁复合微粒的电子能谱。

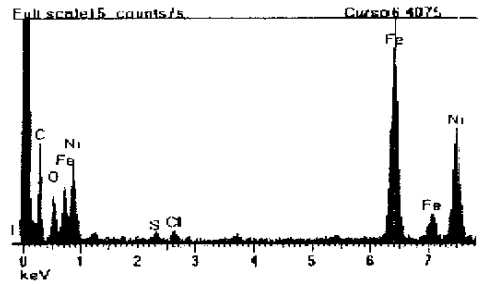


图 4 成核条件为 NiFe = 12， $R = 18$ 镍/铁复合微粒的电子能谱

Fig.4 The EDS of Ni/Fe composite particles

表 3 镍/铁比例与磁性能的关系($R = 18$)
Table 3 The magnetic parameters with Ni/Fe($R = 18$)

Ni : Fe	Specific saturated magnetization	Residual magnetism	Coercive force
	σ_s (Am ² /kg)	σ_r (Am ² /kg)	H_c /Oe
1:1	33.76	6.86	177
3:2	46.13	3.99	49
1:2	48.69	5.99	74

4 结 论

在微乳法制备镍/铁复合纳米微粒工艺中，用天然明胶蛋白质加入到反应器中参与成核还原反应，可以获得颗粒分散性很好的纳米复合微粒。化学还原反应中，通过对水/有机物的控制可以设计颗粒尺寸的大小。在 NiFe = 12， $R = 18$ 的条件下，我们获得了粒径均匀分布为 50-100 nm 的圆球形镍/铁复合纳米微粒，粒径分布几率占 65% 以上。分析检测结果发现：保持其他条件不变，随着 R 增大，颗粒尺寸增大，镍的成核还原反应速率优于铁的还原反应速率，增加镍的摩尔比份，容易获得大尺寸的颗粒，增大铁的摩尔比例，可以提高镍/铁复合粉末材料的比饱和磁化强度。

致谢：感谢中科院物理研究所、地球化学研究所和复旦大学应用表面物理国家重点实验

室及物理系的支持。

参 考 文 献

- [1] Fender J H , Kurihara K. Microemulsion , Surfactant Vesicle and Polymerized Surfactant Vesicle Entrapped Colloidal Catalysts and Semiconductors : Preparation , Characterization and Utilization. Met - containing Polym. Syst , Edited by Sheets J E. *et al.* . New York. N . Y. 1985 : 34
- [2] Ni Yonghong (倪永红) , Ge Xuewu (葛学武) , Xu Xiangling (许向凌) , *et al.* . *Journal of Inorganic Mater.* (无机材料学报) , 2000 , **15** : 9
- [3] Sun Jihong (孙继红) , Zhang Ye (张晔) , Fan Wanhao (范文浩) , *et al.* . *Progress of Chemistry* (化学进展) , 1999 , **11** : 80
- [4] Yang F , Ou Y C , Yu Z Z. *J. Appl. Polym. Sci.* , 1998 , **69** : 355
- [5] Yang Shiqing (扬仕清) , Wang Haocai (王豪才) , Zhang Wanli (张万里) , *et al.* . *J. Appl. Sci.* (应用科学学报) , 1997 , **15** : 436
- [6] Lin Jingu (林金谷) , Wang Yueju (王钥菊) , Zou Bingsuo (邹炳琐) , *et al.* . *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报) , 1996 , **9** : 26
- [7] Liu Chenlin (刘成林) , Li Yuanguang (李远光) , Zhong Juhua (钟菊花) , *et al.* . *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报) , 1998 , **11** : 156
- [8] Zhang Yan (张岩) , Zou Bingsuo (邹炳琐) , Xiao Liangzhi (肖良质) , *et al.* . *Jilin Daxue Zhiran Kexue Xuebao* (吉林大学自然科学学报) , 1990 , **4** : 115
- [9] Lufimpadio N , Nagy J B , Detouane E G. *Surfactants Solution* , 1984 , **3** : 1483
- [10] Zhang Chaoping (张朝平) , Deng wei (邓伟) , Huli (胡林) , *et al.* . *Appl. Chem.* (应用化学) , 2000 , **17** : 248

The Size Related Control Parameter of Compound Ni/Fe Nanometer Particles and Magnetic Analysis^{*}

Hu Lin^{**} , Zhang Chaoping

(Department of Physics , Department of Chemistry , Guizhou University , Guiyang 550025)

Gou Hua

(Department of Chemistry , Zhenyi Normal College , Zhenyi 563003)

Abstract From the result of TEM EDX VSM , the effect of the ratio of water and organic compound (R) to the size of composite particles and the effect of the ratio of Ni/Fe to the magnetic performance of the material were analyzed. Then the R which control the particle size was given.

Key words Nanometer - Particle , Particle size , Magnetic performance

* Project supported by the National Science Foundation of China (19872021)

** To whom correspondence should be addressed , Email : lhu@fudan.edu.cn or lhu@tmil.gzu.edu.cn.