

二茂铁酰肼镍配位聚合物热解产物的表征

林 云¹ 朱世富² 赵北君² 林展如^{*,1}

(¹ 四川师范大学化学与材料科学学院, 成都 610066)

(² 四川大学材料与工程学院, 成都 610065)

摘要: 二乙酰二茂铁间苯二甲酰肼与 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 在 DMSO 中反应合成了二乙酰二茂铁间苯二甲酰肼镍配位聚合物(PFZNi), 将其在空气中高温(500~1 200 °C)热解, 并用 XRD、XPS、SEM 和超导量子强磁计(SQUID)对热解产物进行表征。结果表明, 产物是一种纳米 $\text{NiFe}_2\text{O}_4 \cdot \text{Fe}_3\text{O}_4$ 混合型反尖晶石结构的铁磁相固溶体。在 5 K 及 300 K 时, 产物有较高的饱和磁化强度(分别为 42.57 和 39.05 $\text{emu} \cdot \text{g}^{-1}$)和较低的剩磁(分别为 6.87 和 6.27 $\text{emu} \cdot \text{g}^{-1}$), 其磁参数随热解温度而增加。

关键词: 二茂铁; 配位聚合物; 热解; 表征

中图分类号: O614.81¹; O614.81³

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2006)06-1013-06

Characterization of Products by Pyrolysis of Ferrocenylacylhydrazone-Nickel Coordination Polymer

LIN Yun¹ ZHU Shi-Fu² ZHAO Bei-Jun² LIN Zhan-Ru^{*,1}

(¹College of Chemistry and Material Science, Sichuan Normal University, Chengdu 610066)

(²College of Material Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065)

Abstract: A diacetylferrocenyl isophthalicdihydrazone-Nickel coordination polymer (PFZNi) was synthesized using diacetylferrocenylisophthalic dihydrzone and $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ as the raw materials in DMSO solvent, and then it was pyrolyzed at high temperatures (500~1 200 °C) under air, the product was characterized by XRD, XPS, SEM and SQUID. It is found that the product prepared by pyrolysis was a ferromagnetic solid solution with the mixed-type inverse spinel microstructure of nanocrystalline $\text{NiFe}_2\text{O}_4 \cdot \text{Fe}_3\text{O}_4$. When magnetized by an external field at 5 K and 300 K, it exhibits a higher saturation magnetization ($M_s=42.57$ and 39.05 $\text{emu} \cdot \text{g}^{-1}$) and lower residual magnetism ($M_r=6.87$ and 6.27 $\text{emu} \cdot \text{g}^{-1}$), respectively, their magnetic parameters increase with pyrolytic temperature.

Key words: ferrocene; coordination polymer; pyrolysis; characterization

随着信息产业的迅猛发展, 纳米无机铁氧体磁性材料已广泛应用于生产和科技领域的各方面。虽然, 传统的制备方法(物理或共沉淀法)仍为主要技术^[1], 但为了适应未来的科技发展和许多特殊用途, 加拿大的 Manners 等^[2]将高分子量的二茂铁硅烷聚合物(PFS)在 1 000 °C 高温下热解, 得到具有氧化还原性、半导体性和磁性的纳米磁性陶瓷材料。这种方

法的特点是磁性可调、结构可自组装和便于化学计量, 并在保护涂层、光、数字纪录和磁共振成像技术等方面有潜在的应用, 因此, 引起了人们的极大兴趣, 并已发展成高分子科学的新分支^[3]。然而, 热解产物的饱和磁化强度仅约为 3.5 $\text{emu} \cdot \text{g}^{-1}$, 合成也较困难^[4,5]。但基于其潜在的应用价值, 我们合成了分子量高达 6×10^5 ($\bar{M}_n$) 的二乙酰二茂铁苯二甲酰肼

收稿日期: 2005-12-12。收修改稿日期: 2006-04-17。

国家自然科学基金会重点资助项目(No.20134020)及基金委主任基金项目(No.50543008)。

*通讯联系人。E-mail: LZRN@VIP.163.com; Tel: 028-84760980

第一作者: 林 云, 男, 35 岁, 博士生, 副教授; 研究方向: 高分子/无机复合功能材料的电磁性能。

(PFZ)^[6], 并将其在二甲基亚砷 (DMSO) 中与 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 反应制得二乙酰二茂铁间苯二甲酰腈镍配位聚合物(PFZNi)。然后, 将其分别在 500, 800, 1000, 1200 °C 下热解, 产物用 XRD、XPS、SEM 及超导量子强磁计(SQUID)进行表征, 以便提供一种制备可控的高磁化强度的纳米软磁性材料新技术。

1 实验部分

1.1 试剂及测试仪器

所有操作在精制的高纯氮保护下用 Schlenk 技术进行, 试剂二茂铁、乙酰氯、间苯二甲酰肼以及溶剂二甲基亚砷(DMSO)都为分析纯试剂, 未进一步精制。X 射线衍射(XRD) 用美国 X'Pert MPP 型 X 射线衍射仪测定。Cu $K\alpha$, $\lambda=0.1504$ nm, 工作电压 40 kV, 电流 40 mA; SEM 用 Hitachi; C-650 扫描电子显微镜; XPS 在 XSAM-800 型光电子能谱仪上(Mg $K\alpha$)测, 分析模式: FAT, 结合能 477.0~457 eV, 定标 C-H 284.8 eV; 本征性饱和磁化强度用 MPMS-7 型超导量子强磁计(SQUID)测(QUANTUM DESIGN, INC. U.S.), 最大外加磁场强度 20 000 Oe; 并用 Perkin-Elmer1700 型对 PFZNi 进行热重-差热 (TG-DTA) 分析。晶粒的 Fe、Ni 含量用美国 J-A 公司 ICAP9000 (N+M)型(简称 ICP)等离子体光谱仪测。

1.2 二乙酰二茂铁间苯二甲酰腈镍配位聚合物 (PFZNi) 的合成

在 150 mL 三口瓶中, 加入按文献^[6]合成的 10.7 g (25 mmol) 可溶性二乙酰二茂铁间苯二甲酰腈聚合物(PFZ)及 60 mL DMSO, 在高纯氮保护下, 加入 11.9 g (50 mmol) $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 加热回流 6 h, 将黑色沉淀物用沸水、热乙醇洗涤, 在真空下 80 °C 干燥 6 h, 得产物二乙酰二茂铁间苯二甲酰腈镍配位聚合物(PFZNi) 6.5 g。

1.3 PFZNi 的高温热解

将上述合成的 PFZNi 置于石英坩锅中, 在 KXX-8-13A 箱式电炉及空气中, 以 $20\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 缓慢升温到 500 °C, 恒温 2 h, 待冷却后取出, 样品供测试用。按此操作分别在 800、1000 及 1200 °C 热解, 得到不同热解产物。

2 结果与讨论

2.1 PFZNi 的 TG-DTA 分析

图 1 的 TG-DTA 表明, 在 169.7 °C 对应有一宽的吸热峰, 样品发生失重约 15.1%, 与理论值失重

16.1% 相当。这是由于样品失去配位水^[7], 而配位氯则以 HCl 形式释放所致^[8,9]。285.2 °C 为样品氧化燃烧的放热峰, 接着急剧失重, 表明此时 PFZNi 大分子链快速断裂并进一步炭化分解, 在此温度下, 伴随分解产物的化学反应及晶化过程, 也有一定的热量放出。450 °C 以上样品的重量几乎没有变化, 表明 PFZNi 分解完全, 产物晶化过程初步完成。

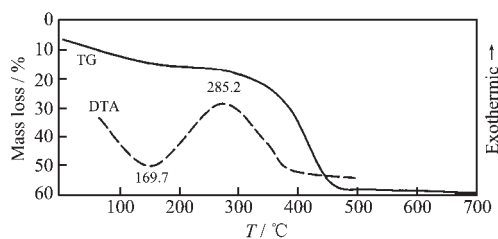


图 1 PFZNi 的 TG-DTA 曲线

Fig.1 TG-DTA curves of PFZNi

2.2 XRD 与微观形态

图 2 (a) 为热解前 PFZNi 的 XRD 图, 在 $2\theta=22.48^\circ, 34.66^\circ$ 及 60.70° 处有 3 个既不尖锐, 也不弥散的“突出峰”(或称次晶峰), 显示有结晶存在, 但很不完全; 另外在 $2\theta=39.16^\circ, 40.06^\circ$ 及 52.42° 有 3 个非晶态弥散宽峰。图 2(b~e) 表明, 不同温度下热解产物的 XRD 峰形基本不变, 但半峰宽随热解温度增加而减小。从表 1 可知, 对照 X 射线衍射 PDF 标准卡 (10-352), 发现热解产物的六强峰与 NiFe_2O_4 完全一致, 但也与卡号为 11-614 的 Fe_3O_4 强峰基本相同, 因此, 仅用 XRD 难以判断热解产物的类型, 尚需用 XPS 及其他方法作进一步比较。

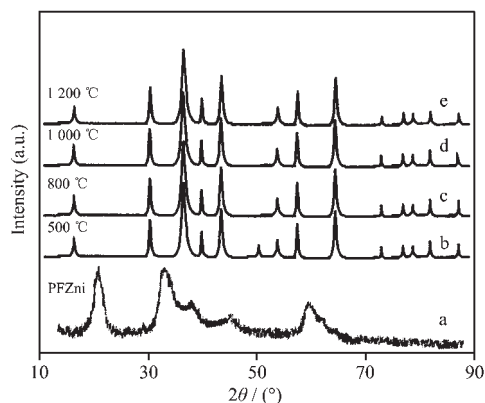


图 2 不同温度下 PFZNi 热解产物的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of the products by pyrolysis in different temperature

由图 2 及表 1 可知, 随热解温度由 500~1200 °C, XRD 的半峰宽值减小, 宽度窄, 谱线的强度增高, 峰形更加尖锐, 晶粒也不断增大。值得注意的是,

表 1 不同温度下热解产物的 XRD 数据

Table 1 XRD data of the products prepared by pyrolysis in different temperature

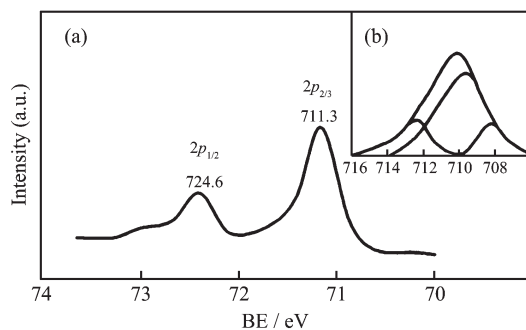
	Peak		1	2	3	4	5	6
Products prepared by pyrolysis	$2\theta / (^{\circ})$	500 $^{\circ}\text{C}$	30.34	35.74	37.30	43.42	57.46	63.1
		800 $^{\circ}\text{C}$	30.40	35.86	37.32	43.48	57.32	63.10
		1 000 $^{\circ}\text{C}$	30.40	35.80	37.30	43.42	43.42	63.10
		1 200 $^{\circ}\text{C}$	30.52	35.92	37.30	43.60	43.60	63.12
	Spacing	500 $^{\circ}\text{C}$	0.294 58	0.251 22	0.240 81	0.208 39	0.160 37	0.147 32
	d / nm	800 $^{\circ}\text{C}$	0.294 01	0.250 90	0.240 31	0.208 12	0.160 23	0.147 32
		1 000 $^{\circ}\text{C}$	0.294 02	0.250 81	0.240 69	0.208 39	0.160 31	0.147 32
		1 200 $^{\circ}\text{C}$	0.293 89	0.251 00	0.240 69	0.207 18	0.160 06	0.147 32
NiFe ₂ O ₄	PDF File							
$2\theta / (^{\circ}) / d / \text{nm}$	10-325		30.35 / 0.294 5	35.71 / 0.251 3	37.30 / 0.240 8	43.45 / 0.208 5	57.42 / 0.160 5	63.12 / 0.147 0
Fe ₃ O ₄								
$2\theta / (^{\circ}) / d / \text{nm}$	11-614		30.28 / 0.295 0	35.68 / 0.251 0	37.30 / 0.241 2	43.65 / 0.207 6	57.36 / 0.161 4	63.07 / 0.147 5

热解温度由 500~800 $^{\circ}\text{C}$, XRD 的衍射特征发生明显的跃迁, 故可以认为晶粒的增大过程主要发生于这一温区, 这与用溶胶-凝胶法制备纳米 NiFe₂O₄ 时观察到晶粒在 600~800 $^{\circ}\text{C}$ 长大的结果相似^[10]。热解产物的晶粒随温度变化而增大的规律可用晶界弛豫理论^[11]来解释, 如上所述, 当热解温度 500 $^{\circ}\text{C}$ 时, PFZNi 已完全分解为无机物, 此时晶粒取向无规律, 原子排列混乱晶界缺陷较多, 但随温度的升高, 晶粒中原子重排趋于有序, 晶界的自由能降低杂峰消失, 这一温度在 800 $^{\circ}\text{C}$ 左右时完成, 此时晶粒大小比较一致, 在 800~1 000 $^{\circ}\text{C}$ 温区, 由于晶界结构的弛豫作用, 故在这一温区, 晶粒增大缓慢, 表现为 XRD 数据基本不变, 而在 1 000~1 200 $^{\circ}\text{C}$ 温区, XRD 数据变化又较大, 说明结构的弛豫过程结束晶界迁移开始, 峰形虽未变化但衍射峰的强度增加, 说明晶粒结晶比较完整粒径变大。

2.3 XPS 谱图与热解机理分析

图 3(a) 为 1 200 $^{\circ}\text{C}$ 热解产物的 Fe2p 能谱, 图 3(b) 的 Fe2p_{2/3} 分峰表明, 除低自旋 Fe²⁺ 的 708 eV 峰位外, 还在 710.0 eV 及 713 eV 附近出现高自旋 Fe³⁺

的宽形分峰, 说明热解产物中除 NiFe₂O₄ 外还存在 Fe₃O₄, 图 4 为热解产物中 Fe3p 与 Ni3p 的 XPS 能谱。它的峰形及峰位与部分氧化的 Fe₃O₄ 能谱^[12] 及晶胞常数^[13] 十分相似 (NiFe₂O₄ $a_0=0.8339 \text{ nm}$, Fe₃O₄ $a_0=0.8396 \text{ nm}$)。表明 Fe₃O₄ 晶格中的 Fe²⁺ 被 Ni²⁺ 交换不影响能谱的结合能, 故仍为反尖晶石结构, 热解产物中 Fe2p 及 Fe3p 的结合能如表 2 所示。



(a) Fe2p; (b) spectra line fit of a portion of the Fe2p_{2/3} spectrum

图 3 1 200 $^{\circ}\text{C}$ 热解产物中 Fe2p 的 XPS 能谱
Fig.3 XPS spectra of Fe2p in the products prepared by pyrolysis at 1 200 $^{\circ}\text{C}$

表 2 热解产物中 Fe2p 及 Fe3p 的结合能

Table 2 Binding energies of Fe2p and Fe3p in the products prepared by pyrolysis (BE / eV) ^a

No.	Fe2p _{2/3}	Fe2p _{1/2}	Fe3p	Ref.
NiFe ₂ O ₄	711.3	724.6	55.6	This work
	(710.6 $\pm$ 0.2)	(724.6 $\pm$ 0.2)	(55.9 $\pm$ 0.2)	[11]
Fe ₃ O ₄	711.0	724.6	55.9	This work
	(710.8)	(724.7)	(55.7 $\pm$ 0.15)	[11,12]

^a Values in the parentheses are reference ones.

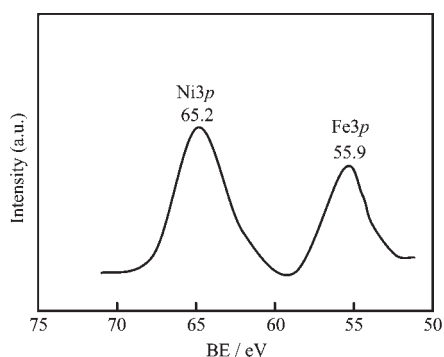
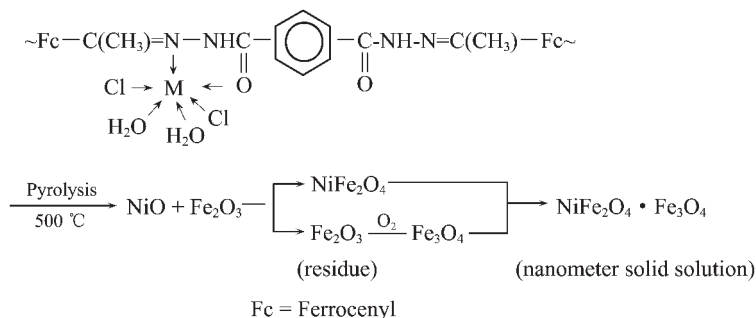


图 4 1200 °C热解产物中 Fe3p 与 Ni3p 的 XPS 能谱
Fig.4 XPS spectrum of Fe3p and Ni3p in the products prepared by pyrolysis at 1200 °C

由表 3 XPS、ICP 对不同温度下热解产物的表面及晶粒的化学组成进行分析可知, 热解温度为 500 °C 时产物的 XPS 分析表明, 晶粒表面的 Fe 较 NiFe₂O₄ 的理论值高 10.2%, 而 Ni 的含量却低于理

论值 80.6%, 但用 ICP 对晶粒的分析表明, Fe 和 Ni 的含量分别仍较理论值高 1.5 及 6.0%, 说明晶粒形成的初始阶段, 其表面与内部的 Fe, Ni 含量不同。然而, 随着热解温度的增加, 用 XPS 和 ICP 所测得的 Fe 和 Ni 比较一致, 但与 NiFe₂O₄ 中的理论含量仍有较大的偏差, 这是由于高分子量的二乙酰二茂铁间苯二甲酰脲(PFZ)的结构单元中, 二茂铁基及苯环的位阻较大, 因此, 它与镍离子的配位很难完全。陈秋玲等^[14]的研究表明, PFZ 与 Ni、Cu 及 Co 的配位率分别为 56.2%、65.4% 及 69.9%, 即其配位率仅为理论值的 1/2~2/3; Prabakar 等^[9]发现, 结构类似的含氮脲类聚合物与金属离子的配位率更低。因此, PFZNi 热解生成的 NiO 及 Fe₂O₃ 是不等量的, 即 Fe₂O₃/NiO > 1.0, 由此推断, 当 PFZNi 完全分解成 NiO 及 Fe₂O₃ 并生成纳米 NiFe₂O₄·Fe₃O₄ 混合型反尖晶石结构的铁磁固溶体^[15]时, 其生成机理概述如下:



2.4 SEM 形貌分析

通常, 用 XRD 半峰宽法按 Scherrer 公式^[16]可算出晶粒的粒径, 如热解温度 500 °C 时 $2\theta=37.74^\circ$, 由测得半峰宽可估算得粒径为 31 nm, 平均粒径为 33 nm, 同样, 用此法可算得热解温度 800、1000、1200 °C 时, 晶粒的平均粒径分别为 46、47 和 52 nm, 这比通过 SEM 照片所算得样品的平均粒径分别为 80、110、115 及 150 nm 小得多, 这可能是纳米颗粒的磁

性, 表现出粒子间有一定相互作用引起聚集的结果^[10]。

由图 5(a)可知, 热解温度为 500 °C 时, NiFe₂O₄·Fe₃O₄ 固溶体处于形成初始阶段, 故晶粒小晶界模糊并有一些空洞, 随着热解温度的增加, 晶粒界面逐渐清晰粒径也继续增大(图 5b), 但由于磁性晶粒的相互作用, 竟出现由许多纳米晶粒聚集而成粒径约 1.5 μm 的菜花状团簇(图 5c), 这与 Manners 等^[25]发现

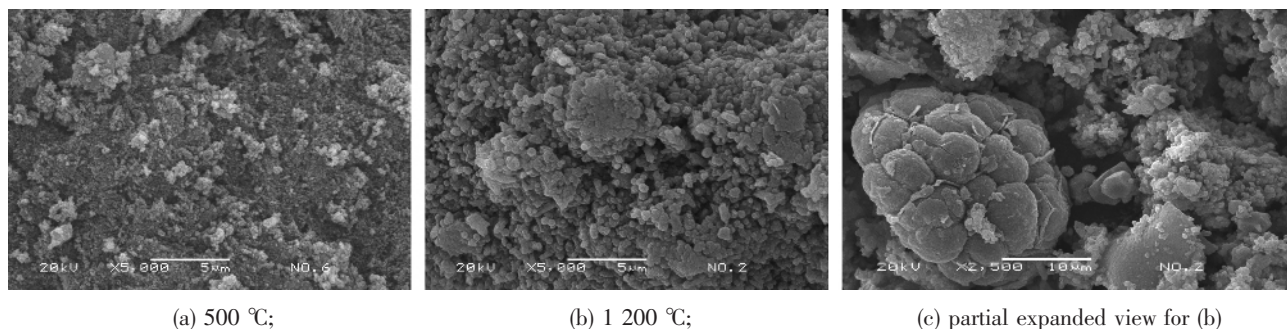


图 5 热解产物的 SEM

Fig.5 SEM images of the products prepared by pyrolysis

600 ℃以上热解二茂铁硅烷聚合物得到许多铁磁团簇相似。

2.5 热解产物的磁性能

用 MPMS-7 型超导量子强磁计(SQUID)测出 PFZNi 于 1 200 ℃时热解产物在 5 K 及 300 K 的磁参数分别为 $M_s=42.57$ 及 $39.05 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$; $M_r=6.87$ 及

$6.27 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$; $H_c=100$ 及 81 Oe ; 这比 Manners 等^[4]将高分子量的二茂铁硅烷在 1 000 ℃热解制得 M_s 仅 $3.5 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$ 的磁性陶瓷高 10 多倍,也较 Sun 等^[17]报道的聚 1,1'-二茂铁甲基硅烷在 N_2 中 1 000 ℃热解所得 $M_s \approx 21 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$ (5 K)的 Fe/Si/C 磁性复合材料高 1 倍左右。

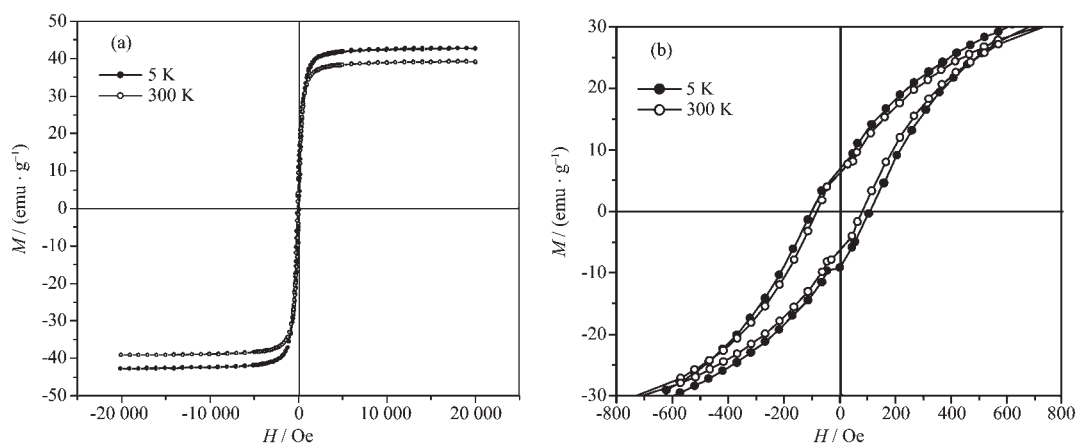


图 6 (a)热解产物外加磁场与磁化强度的关系(5 K 及 300 K), (b)图 6(a)中低磁场区的部分放大

Fig.6 (a) Magnetization vs applied magnetic field plots at 5 K and 300 K for the product prepared by pyrolysis; (b) Enlarged part in the low magnetic field region for Fig.6(a)

另外,由表 4 可知,随着热解温度的增加 M_s 、 M_r 和 H_c 都增加,这可能是因为磁性颗粒的团聚引起的,表明了明显的尺寸及形态效应^[9]。

表 4 PFZNi 热解温度与磁参数的关系

Table 4 Dependence of pyrolysis temperature for PFZNi on magnetic parameters

$T / ^\circ\text{C}$	$M_s / (\text{emu} \cdot \text{g}^{-1})$		$M_r / (\text{emu} \cdot \text{g}^{-1})$		H_c / Oe	
	5 K	300 K	5 K	300 K	5 K	300 K
500	34.70	32.10	4.52	4.20	82.5	78.5
800	38.80	36.50	5.60	4.68	88.0	82.5
1 200	42.57	39.05	6.87	6.27	100	80

3 结 论

用 XPS、XRD、SEM 及 SQUID 强磁计对二乙酐二茂铁间苯二甲酐腈镍配位聚合物(PFZNi)在 500~1 200 ℃不同温度下热解产物进行表征,结果表明,它是一种纳米 $\text{NiFe}_2\text{O}_4 \cdot \text{Fe}_3\text{O}_4$ 混合型反尖晶石结构的铁磁相固溶体,其磁参数 (M_s 、 M_r 、 H_c) 随热解温度而增加。因此,本研究提供了一种用金属有机配位聚合物热解制备纳米软磁材料的新方法,并有可能将其应用于高频、微波通信领域。

参考文献:

- [1] LI Feng-Sheng(李凤生), YANG Yi(杨毅), MA Zheng-Yi(马振叶), et al. *Nanometer Functional Composite Materials and Applications*(纳米功能复合材料及应用). Beijing: Defence Press, 2003.
- [2] MacLachlan M J, Ginzburg M, Manners I, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, **122**:3878~3885
- [3] WANG Xue-Jie(王学杰), WANG Li(王立), WANG Jian-Jun(王建军). *Gongneng Gaofenzi Xuebuo(Chinese J. Functional Polymer)*, **2002**, **15**:368~374
- [4] Rasburn J, Tang B I, Manners I, et al. *Chem. Mater.*, **1995**, **7**: 871~879
- [5] Pudelski J K, Rulkens R, Foucher D A, et al. *Macromolecules*, **1995**, **28**:7301~7308
- [6] LIN Zhan-Ru, YU Zhi-Ping, HU Han-Jie. *Prog in Nat. Sci.*, **1999**, **9**(10):760~766
- [7] Zhang H Y, Li F, Chen P K, et al. *Polyhedron*, **1993**, **12**(2): 165~170
- [8] Zhao G, Li F, Xie J S, et al. *Polyhedron*, **1988**, **7**(5):393~398
- [9] Prabhakar L D, Palanirelu C B. *J.M.S.—Pure Appl. Chem.*, **1995**, **32**(1):129~142
- [10] KONG Xiao-Dong(孔小东), ZHENG Jia-Sheng(郑家桑).

- Cixing Cailiao Ji Qijian*(Chinese J. Magn. Mater. Devices), **2003**,**34**(2):7~9
- [11]ZHENG Li-De(张立德), MO Je-Mei(牟季美). *Nanometer Materials and Nanometer Structure*(纳米材料与纳米结构). Beijing: Science Press, **2001**.
- [12]McIntyre N S, Zetarule D G. *Anal. Chem.*, **1977**,**49**(1):1524~1540
- [13]Moulder J F, Stickle W F, Sobel P E, et al. *Hankbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy Perkin-Elmer*. Eden Prairie: Perkin-Elmer Corporation, **1992**.
- [14]CHEN Qiu-Ling(陈秋玲), LIN Zhan-Ru(林展如). *Sichuan Shifang Daxue Xuebao*(Chinese J. Sichuan Normal Univ.), **2000**,**23**(5):500~504
- [15]ZHANG You-Gang(张有纲), HUANG Yong-Lie(黄永烈), LUO Di-Ming(罗迪民). *Magnetic Materials*(磁性材料). Chengdu: Electronic Communication Engineering Institute Press, **1988**.
- [16]Guinier A. *X-rag Diffraction in Crystals Imperfect Crystals and Amphous Bodies*. New York: Dover, **1994**.
- [17]Sun Q, Jacky W Y, Tang B Z, et al. *Chem. Mater.*, **2001**,**11**: 1581~1590