

## Pt<sub>3</sub>Co 核-Pt 壳型纳米粒子的制备及磁性

戴兢陶<sup>1</sup> 杜玉扣<sup>1</sup> 狄国庆<sup>2</sup> 华南平<sup>1</sup> 杨 平<sup>\*1</sup>

(<sup>1</sup> 苏州大学化学化工学院, 苏州 215123)

(<sup>2</sup> 苏州大学物理科学与技术学院, 苏州 215006)

关键词: Pt<sub>3</sub>Co 纳米粒子; Pt<sub>3</sub>Co 核-Pt 壳结构纳米粒子; 吸氢再还原法; 磁性

中图分类号: O614.81<sup>2</sup>, O614.82<sup>6</sup>

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2006)10-1908-03

### Synthesis and Magnetic Property of Pt<sub>3</sub>Co Core-Pt Shell Nanoparticles

DAI Jing-Tao<sup>1</sup> DU Yu-Kou<sup>1</sup> DI Guo-Qing<sup>2</sup> HUA Nan-Ping<sup>1</sup> YANG Ping<sup>\*1</sup>

(<sup>1</sup>Department of Chemistry and Chemical Engineering, Suzhou, Jiangsu 215123)

(<sup>2</sup>Department of Physical Science and Technology, Suzhou University, Suzhou, Jiangsu 215006)

**Abstract:** Pt<sub>3</sub>Co alloy nanoparticles were prepared by the reduction of H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> and Co (OOCCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> using NaBH<sub>4</sub> as a reducing agent. The Pt<sub>3</sub>Co core-Pt shell nanoparticles (Pt<sub>3</sub>Co@Pt) were synthesized using hydrogen absorption reduction and characterized by plasma-atomic emission spectrometry (ICP), transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffraction (XRD) and SQUID magnetometer. The results show that average size of Pt<sub>3</sub>Co@Pt nanoparticles is 3.6 nm with a standard deviation of 0.9 nm. Heating Pt<sub>3</sub>Co nanoparticles in air at 700 °C for 1 h, Co in Pt<sub>3</sub>Co nanoparticles was oxidized to Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and CoO; while no oxidation tendency was detected for Pt<sub>3</sub>Co@Pt nanoparticles. The crystallize structure of Pt<sub>3</sub>Co@Pt changed from the face centered cube (fcc) to the face centered tetragonal (fct) after the heating treatment. The coercivity of the heated Pt<sub>3</sub>Co@Pt reached to 276 Oe at room temperature.

**Key words:** Pt<sub>3</sub>Co nanoparticle; Pt<sub>3</sub>Co core-Pt shell nanoparticle; method of hydrogen absorption reduction; magnetic property

近年来磁性纳米材料的研究已成为新材料研究的热点之一<sup>[1-7]</sup>。钴<sup>[8,9]</sup>及其与贵金属的合金<sup>[7,10,11]</sup>纳米颗粒被认为是未来最有希望的高密度磁记录材料,但含钴纳米材料因金属钴较活泼在高温下易被氧化,不仅需要在氮气等惰性气体保护下进行合成和热处理,而且在使用过程中对环境也有苛刻的要求。因此探索新的磁性纳米粒子合成方法,获得更为稳定的磁性纳米粒子,仍是目前磁性纳米材料研究重点之一。我们利用 Pt<sub>3</sub>Co 纳米粒子为核,通过吸氢再还原法,在 Pt<sub>3</sub>Co 纳米粒子表面生长上一铂壳层,形成 Pt<sub>3</sub>Co 核-Pt 壳结构(Pt<sub>3</sub>Co@Pt)。由于 Pt 壳层对

Pt<sub>3</sub>Co 内核具有很好的保护作用,核-壳型 Pt<sub>3</sub>Co@Pt 纳米粒子在空气气氛中于 700 °C 下加热 1 h 后,纳米粒子从面心立方(fcc)转变成具有硬磁性质的面心四方(fct)结构,Pt<sub>3</sub>Co@Pt 纳米粒子中的钴仍为零价。而没有 Pt 壳层的 Pt<sub>3</sub>Co 纳米粒子在 700 °C 下处理 1 h 后,金属钴被氧化成钴氧化物。

## 1 实验部分

### 1.1 化学试剂

所有药品均购自上海化学试剂公司,聚乙烯吡咯烷酮 (PVP)(平均分子量为 40 000),H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O、

收稿日期:2006-05-23。收修改稿日期:2006-07-09。

国家自然科学基金(No.20543001)及江苏省教委自然科学基金(No.04KJB150120)资助项目。

\*通讯联系人。E-mail:pyang@suda.edu.cn

第一作者:戴兢陶,女,42岁,博士研究生;研究方向:金属纳米材料的合成和性能。

Co(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, 纯度均为 G.R. 级。

## 1.2 Pt<sub>3</sub>Co 和 Pt<sub>3</sub>Co@Pt 纳米颗粒的制备

7.72 mmol·L<sup>-1</sup> 氯铂酸溶液和 2.61 mmol·L<sup>-1</sup> 醋酸钴溶液各 6 mL 与 0.10 g PVP 在 250 mL 烧杯中混合, 使得 PVP(按单体计)与金属盐的物质的量之比为 15, 用 180 mL 二次蒸馏水稀释, 搅拌均匀, 得浅黄色透明溶液。在搅拌下向溶液中缓慢滴加新鲜配制的 0.08 mol·L<sup>-1</sup> NaBH<sub>4</sub> 1 mL, 溶液立刻由浅黄色变为灰黑色, 同时有大量气泡逸出。室温下, 继续搅拌数小时, 得 Pt<sub>3</sub>Co 双金属溶胶。

以 Pt<sub>3</sub>Co 纳米颗粒为核, 采用吸氢还原法制备 Pt<sub>3</sub>Co@Pt 溶胶, 制备流程如图 1 所示。

Pt<sub>3</sub>Co 双金属溶胶经透析除去剩余的 NaBH<sub>4</sub> 后, 向 Pt<sub>3</sub>Co 双金属溶胶中通入氢气, 通气时间约 1 h。将充分吸氢后的 Pt<sub>3</sub>Co 溶胶滴加到另一装有氯铂酸溶液的烧瓶中, 待氯铂酸与 Pt<sub>3</sub>Co 胶粒表面上的氢充分反应后, 再吸氢, 重复 1, 2 两步, 得核-壳型 Pt<sub>3</sub>Co@Pt 溶胶。吸氢再还原反应时, 除让双金属纳米粒子充分吸氢外, 同时控制加入的氯铂酸量远小于吸附氢的量, 以防止在反应的过程中氯铂酸与双金属纳米颗粒中的钴反应。吸氢还原反应共进行 15 次。每次反应后, 通过透析除去多余的氯铂酸和其它离子。

每次加入的氯铂酸量列在表 1 中, 从表中可以看出, 最初每次被还原的氯铂酸中铂的量只有原 Pt<sub>3</sub>Co 样品中的 1/12, 同样的量共使用了 3 次, 随着颗粒表面铂原子的增加, 氯铂酸用量慢慢增加, 氯铂酸的总量是原样品中铂含量的 3 倍。

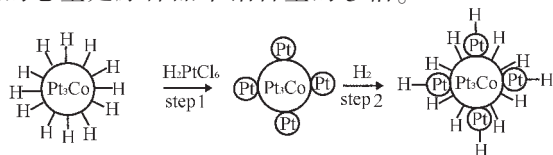


图 1 Pt<sub>3</sub>Co 纳米颗粒吸氢还原生成 Pt<sub>3</sub>Co@Pt 颗粒流程图

Fig.1 Synthesis process of Pt<sub>3</sub>Co@Pt nanoparticles

表 1 吸氢还原法制备 Pt<sub>3</sub>Co@Pt 的氯铂酸的用量

Table 1 H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> used for every hydrogen absorption reduction cycle

| Sequence of reduction reaction | Ratio of H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> to Pt <sub>3</sub> Co each time |
|--------------------------------|---------------------------------------------------------------------------|
| No.1~No.3                      | 1/12                                                                      |
| No.4~No.7                      | 1/8                                                                       |
| No.8~No.12                     | 1/4                                                                       |
| No.13~No.15                    | 1/3                                                                       |

## 1.3 样品表征

用日立 H-600 透射电子显微镜测量纳米粒子

粒径, 工作电压为 100 kV; 用美国 Leeam 公司的等离子发射光谱仪测定样品中元素含量; 纳米粒子物相分析在日本理学 DMAX-3C Rigaku X-ray 粉末衍射仪上进行, Cu 靶(λ=0.154 18 nm), 管压 40 kV, 管流 35 mA, Ni 滤波片, 扫描范围 2θ 为 10°~80°。磁滞回线的测定在 BH-55 型 SQUID 上完成, 测定温度 293 K。

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品的元素分析

表 2 是等离子发射光谱仪测定 Pt<sub>3</sub>Co 和 Pt<sub>3</sub>Co@Pt 两种溶胶中钴和铂含量。从表中可以看出, Pt<sub>3</sub>Co 纳米粒子中钴、铂物质的量之比为 1:3.1, 与 Pt<sub>3</sub>Co 很接近; Pt<sub>3</sub>Co@Pt 溶胶中铂含量, 与合成过程中 Pt 总量相当。

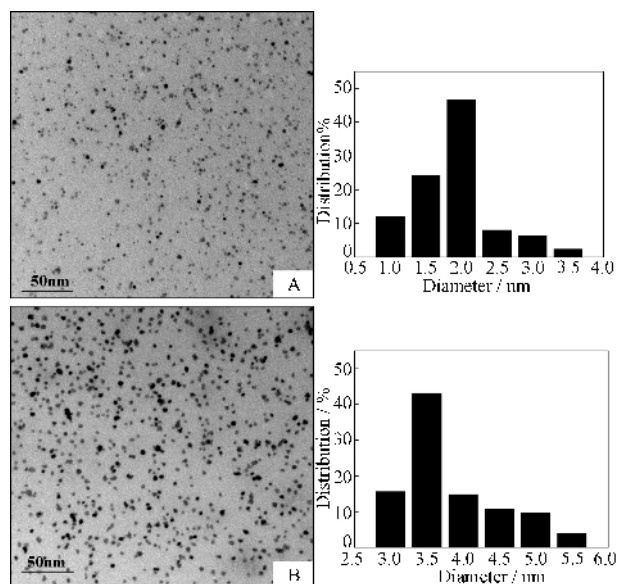
表 2 Pt<sub>3</sub>Co 和 Pt<sub>3</sub>Co@Pt 中钴和铂含量

Table 2 Content of Co and Pt in Pt<sub>3</sub>Co and Pt<sub>3</sub>Co@Pt

| Sample                | Cu / (mg·L <sup>-1</sup> ) | Pt / (mg·L <sup>-1</sup> ) | Co:Pt  |
|-----------------------|----------------------------|----------------------------|--------|
| Pt <sub>3</sub> Co    | 0.011 5                    | 0.117 8                    | 1: 3.1 |
| Pt <sub>3</sub> Co@Pt | 0.025 4                    | 0.850 2                    | 1:10.1 |

### 2.2 TEM

将溶胶样品滴加到覆盖有 Formvar(聚乙烯醇缩甲醛)膜的铜网上, 自然干燥后在电镜下观察颗粒直径大小 (图 2)。由图可见 Pt<sub>3</sub>Co 平均粒径约为 2.3±0.7 nm, 分布较窄。经吸氢再还原法制备的核-壳型



A. Pt<sub>3</sub>Co; B. Pt<sub>3</sub>Co@Pt

图 2 纳米粒子 TEM 照片及其粒径分布图

Fig.2 TEM micrographs of nanoparticles and size distribution graphs

Pt<sub>3</sub>Co@Pt 纳米粒子平均粒径约为 3.6±0.9 nm。与 Pt<sub>3</sub>Co 相比粒径增加了约 1.3 nm。并且经吸氢再还原后样品中极少有粒径小于 2.5 nm 的颗粒,这说明在吸氢还原反应过程中主要是在原颗粒表面上进行的。

### 2.3 XRD

样品的 XRD 图如图 3 所示。Pt<sub>3</sub>Co 样品为面心立方结构 (fcc), 其 XRD 衍射峰较宽, 说明合成的 Pt<sub>3</sub>Co 晶粒粒径较小。将样品在空气气氛中于 700 °C 下处理 1 h 后, 出现了钴氧化物 (CoO 和 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) 的衍射峰 (图 3 b), 说明未经保护的 Pt<sub>3</sub>Co 粒子中的钴在高温下较易被氧化。而核-壳结构的 Pt<sub>3</sub>Co@Pt 纳米粒子经相同条件下热处理后没有检出钴的氧化物的衍射峰, 表明 Pt 壳层对 Pt<sub>3</sub>Co 纳米颗粒具有一定的保护作用, 提高了 Pt<sub>3</sub>Co 纳米粒子的热稳定性。热处理后, Pt<sub>3</sub>Co@Pt 纳米粒子的主衍射峰 (111) 2θ 值由热处理前的 39.84° 移至 40.34° 说明 Pt<sub>3</sub>Co@Pt 的晶形由面心立方 (fcc) 转变成面心四方 (fct) 结构。

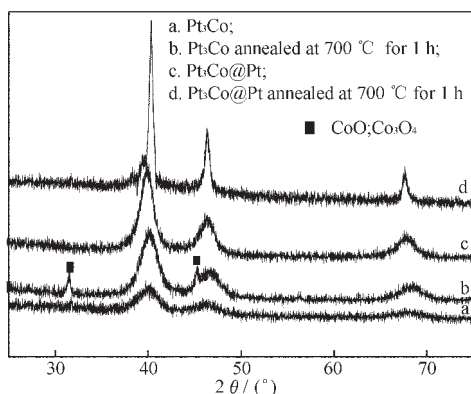


图 3 样品 XRD 图

Fig.3 XRD patterns of samples

### 2.4 矫顽力

图 4 是经 700 °C 处理 1 h 后的 Pt<sub>3</sub>Co@Pt 纳米

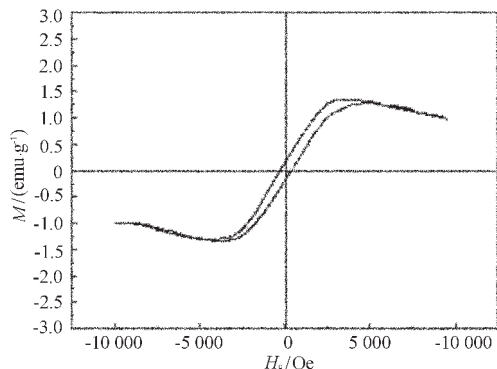


图 4 Pt<sub>3</sub>Co@Pt 纳米颗粒的磁滞回线

Fig.4 Magnetic hysteresis loop of Pt<sub>3</sub>Co@Pt

颗粒在室温下磁滞回线, 从图中可看出处理后的 Pt<sub>3</sub>Co@Pt 纳米颗粒的矫顽力 ( $H_c$ ) 为 276 Oe, 剩余磁化强度 ( $M_r$ ) 为 0.2 emu·g<sup>-1</sup>, 饱和磁化强度 ( $M_s$ ) 为 1.3 emu·g<sup>-1</sup>, 高温热处理后的 Pt<sub>3</sub>Co@Pt 纳米颗粒成为永磁材料<sup>[12]</sup>。热处理后 Pt<sub>3</sub>Co@Pt 由面心立方 (fcc) 转变成面心四方 (fct) 的晶形, 提高了被 Pt 包裹的 Pt<sub>3</sub>Co 纳米粒子的有序性<sup>[13,14]</sup>, 因而矫顽力增强。

## 3 结 论

利用 Pt<sub>3</sub>Co 纳米颗粒为核, 采用吸氢还原法合成了具有较高单分散性的 Pt<sub>3</sub>Co 核-Pt 壳型纳米粒子 Pt<sub>3</sub>Co@Pt, 该纳米粒子具有较高的热稳定性, 经高温热处理后, Pt<sub>3</sub>Co@Pt 由面心立方 (fcc) 转变成面心四方 (fct) 结构, 室温下其矫顽力达 276 Oe。

### 参考文献:

- [1] Park J I, Cheon J W, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*:5743~5746
- [2] Tripp S L, Pusztay S V, Ribbe A E, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*:7914~7915
- [3] Teranishi T, Inoue Y, Nakaya M, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*:9914~9915
- [4] Kang Y S, Risbud S, Rabolt J F, Stroeve P. *Chem. Mater.*, **1996**, *8*:2209~2211
- [5] Maceira V S, Luis M L M, Michael F. *Langmuir*, **2004**, *20*:6946~6950
- [6] Wu N Q, Fu L, Su M, Aslam M, et al. *Nano Lett.*, **2004**, *4*:383~386
- [7] Shevchenko E V, Talapin D V, Rogach A L, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*:11480~11485
- [8] Wu N Q, Fu L, Su M, Aslam M, et al. *Nano Lett.*, **2004**, *4*:383~386
- [9] YANG Hai-Tao (杨海涛), SHEN Cheng-Min (申承民), DU Shi-Xuan (杜世萱), et al. *Wuli Xuebao (Chinese J. Phys.)*, **2003**, *52*(12):3114~3119
- [10] DU Yu-Kou (杜玉扣), BEISHI Xin-Ying (白石幸英), LU Chen (陆 诚), et al. *Huaxue Tongbao (Chinese Chem. Bul.)*, **2002**, *10*(10):702~704
- [11] Dai Jing-Tao, Du Yu-Kou, and Yang Ping. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2006**, *632*:1108~1111
- [12] ZHONG Weng-Ding (钟文定). *Ferric Magnetism (铁磁学 (中册))*, Beijing: China Science Press, **1987**:421
- [13] Liou S H, Huang S, Klimek E, et al. *J. Appl. Phys.*, **1999**, *85*:4334~4336
- [14] Liou S H, Liu Y, Malhotra S S et al. *J. Appl. Phys.*, **1996**, *79*:5060~5062