

溶剂热法合成花朵状钴磁性粉体及表征

谢木西丁·阿布拉 拜山·沙德克* 木提拉·阿曼 阿斯叶古丽·吾布力卡丝木 刘 静
(新疆大学物理科学与技术学院, 乌鲁木齐 830046)

摘要: 采用一种简单的溶剂热法成功的合成了花朵状的钴磁性粉体。通过 X 射线粉末衍射(XRD), 扫描电子显微镜(SEM)等对样品进行物相与形貌的表征。结果表明样品为六排堆积(hcp)和面心立方结构(fcc)混合结构的钴单质, 形貌为由很多个厚度约为 50~150 nm 的菱形花瓣构成的花朵状结构, 每个花朵的尺寸约为 2 μm 左右。采用振动样品磁强计(VSM)测试了样品的磁性能, 测试表明样品在室温下表现出铁磁性, 饱和磁化强度(M_s)为 140 $\text{emu}\cdot\text{g}^{-1}$, 剩磁(M_r)为 9.4 $\text{emu}\cdot\text{g}^{-1}$, 矫顽力(H_c)为 280 Oe。

关键词: 磁性材料; 纳米材料; 溶剂热法; 花朵状结构的钴

中图分类号: O782+1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2012)07-1403-06

Solvothermal Synthesis and Characterization of Flower-Like Co Magnetic Powder

Xiemuxiding Abula Beysen Sadeh* Mutila Aman Asiyeguli Wubulikasimu LIU Jing
(School of Physics Science and Technology, Xinjiang University, Urumqi 830046, China)

Abstract: High purity of flower-like Co magnetic powder were synthesized by a facile solvothermal process. The structure and morphologies of the as-prepared products were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) respectively. The results showed that the products were with the mixture of hexagonal close-packed structure (hcp) and face-centered cubic (fcc) structure. The morphology is flower-like structure constituted with several small rhombic particles with average thickness about 50~150 nm. The average diameter of flower-like Co microstructures was about 2 μm . The magnetic properties of the samples were characterized on vibrating sample magnetometer (VSM), results showed that these powders exhibited ferromagnetic character. The saturation magnetization (M_s) of the samples is 140, The remanent magnetization (M_r) of samples is 9.4 $\text{emu}\cdot\text{g}^{-1}$. The coercive field (H_c) of samples is 280 Oe.

Key words: magnetic materials; nanomaterials; solvothermal; flower-like Co

0 引 言

磁性材料一直是国民经济、国防工业的重要支柱和基础^[1]。纳米磁性展示了优异的电、磁、催化等性能。通过控制纳米磁性材料的形貌、晶型结构以及结晶度等因素有望获得具有理想性能和应用前景的纳米材料^[2-3]。作为一种具有代表性的磁性材料, 钴纳米晶具有独特的物理化学性质和应用价值, 它在催化、传导、永磁材料、磁流体、磁记录、磁存储等

领域都有非常广泛的应用前景^[4]。钴纳米结构的尺寸、形貌及其结晶度对其物理和化学性质有着重要的影响。具有特殊形貌的钴纳米磁性材料(如纳米线、纳米片、纳米花)展示出不同于并且往往优于球形纳米磁性材料的性能^[5-6]。所以近年来, 对该材料的制备和性能研究非常活跃。科研工作者已用微乳液法、气相沉积法、多元醇法、热分解前驱体法、电纺丝法、电化学沉积法以及磁场诱导法等一系列制备方法得到不同形貌和结构的钴纳米材料^[7], 如纳

收稿日期: 2011-12-05。收修改稿日期: 2012-01-24。

国家自然科学基金重点(No.11164027), 新疆维吾尔自治区高校科研计划立项(No.XJEDU2010I05)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: baishan@xju.edu.cn

米棒^[8]、纳米线^[9]、链状^[10-11]、花状^[12-13]、稻穗状^[14]微米球^[15]等。我们研究组已经利用溶剂热法成功的合成了花状镍^[6],在此基础上我们用乙酸钴为源氢氧化钠为氧化剂、乙二醇、去离子水和水合肼为溶剂合成单分散的花朵状结构的钴磁性粉体并分析了制备条件对钴的形貌和尺寸的影响。磁性测试表明我们合成的钴矫顽力(H_c)达 280 Oe,与胶状球形钴材料相比要高出许多^[16],同一些纳米级的钴材料相比也并不低^[17]。

1 实验部分

1.1 实验药品

使用试剂乙酸钴 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、氢氧化钠(NaOH)、乙二醇($\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}_2(\text{OH})$)、水合肼($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 80%)均为分析纯,未作进一步纯化处理;实验用的水为去离子水。

1.2 实验步骤

将 1.25 g 乙酸钴溶解在 15 mL 乙二醇溶液中,然后把 4 g 氢氧化钠溶解在 15 mL 去离子水中得到氢氧化钠溶液,再将两种溶液倒入 50 mL 聚四氟乙烯内,剧烈搅拌 10 min,然后在搅拌的情况下逐滴加入 5 mL 水合肼。去离子水、乙二醇和水合肼的比例为 3:3:1。盖紧后至于钢套中,放在 180 °C 烘箱中反应 36 小时后取出,自然冷却至室温。所得样品用去离子水和无水乙醇清洗 5、6 次,最后置于 60 °C 的真空干燥箱中干燥 6 h,获得灰黑色粉状样品。

1.3 测试条件

粉末样品 XRD 测试采用日本 MACsc IENCE 18 kW 转靶 X 射线衍射仪, $\text{Cu}(\text{K}\alpha)$ 靶,管压 40 kV,管流 200 mA,连续扫描范围 30°~80°。形貌利用德国 Leo1430vp 扫描电子显微镜(SEM)观测。磁学性能采用振动样品磁强计(美国, Lake Shore 7400)测试。

2 结果与讨论

2.1 物相分析

图 1 为 180 °C 条件下保温 36 h 制备出的钴粉末的 XRD 图。从图上可以看出,所得到的衍射峰位置在 41.68°、44.76°、47.56°和 75.93°处,它们对应的晶面指数分别为(100)、(002)、(101)和(110)晶面,与六方堆积相(hcp)的钴单质的标准图谱(PDF No.05-0727)基本一致,因此所制得的钴单质样品可以标定为六方堆积相(hcp)结构。从图中可以看到在 51.52°处还发现比较弱的面心立方(fcc)结构钴单质的衍射

峰,这说明样品里除了六方结构还存在面心立方(fcc)结构。除了这些峰以外没有其它杂峰,如氧化钴,氯氧化钴等的衍射峰出现。

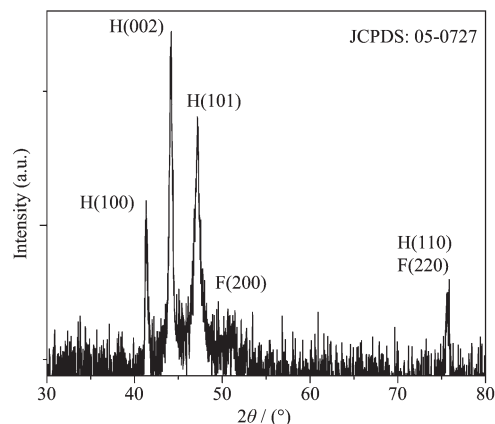


图 1 花朵状钴的 XRD 图

Fig.1 XRD pattern of flower-like cobalt

2.2 形貌表征

图 2 为溶剂热法制得的样品的电镜照片。图 2a 为低倍下的全景图,由图 2a 可知所得样品分散性好,形貌单一。图 2b 为图 2a 的局部放大图,由图可知所得的样品是结晶性好的花朵状结构,所形成的花朵状是由很多厚度约为 50~150 nm 的菱形花瓣构成,每个花朵状结构的尺寸约为 2 μm 左右。

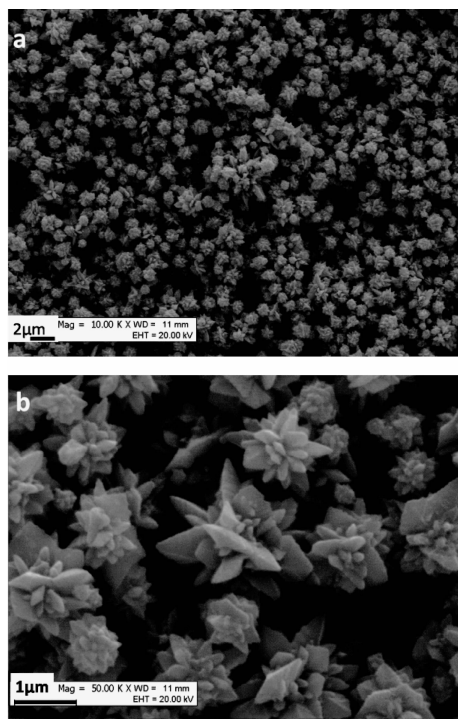
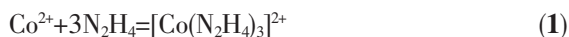


图 2 花朵状钴的低倍 SEM 图(2a)和放大 SEM 图(2b)

Fig.2 SEM images of flower-like cobalt low magnification (2a) and high magnification (2b)

3 反应条件的影响

3.1 反应方程



3.2 氢氧化钠的影响

究报道证明不同形貌、不同尺寸的纳米颗粒的合成主要由实验条件决定^[24]。碱性物质的浓度对样品的形核、生长起重要作用,因此对颗粒的形貌也有很大的影响^[6,18-19]。为了探究 NaOH 的浓度对钴的形貌的影响,我们在其他条件不变的情况下改变 NaOH 的量做了一系列实验。图 3 是氢氧化钠的物质质量分别为 0.05、0.1、0.15、0.2 mol 时候的 SEM 图。当氢氧化钠的物质质量为 0.05 mol 的时候得到的花朵状结构的尺寸较小,花瓣的数目较多,花开的程度也不明显,如图 3a 所示。当氢氧化钠增加到 0.1 mol 的时候得到的花的瓣数比较少,花开的更明显,每一个菱形花瓣的尺寸也较大形成完美的花朵状结构,如图 3b 所示。当氢氧化钠的物质质量继续增大到 0.15

mol, 0.2 mol 的时候花朵状结构被破坏,得到了尺寸在 0.3~0.6 μm 之间像丸子的不均匀的小颗粒,如图 3c, 3d 所示。这是因为在乙二醇溶液中加入水合肼溶液(80%),水合肼先与钴离子形成配合物 $[\text{Co}(\text{N}_2\text{H}_4)_3]^{2+}$,其在常温下是很稳定的,但升温至 180 $^{\circ}\text{C}$ 时,溶液中过量的水合肼就与钴配离子发生还原反应生成钴粒子。研究发现 pH 值对氧化还原反应有很大的影响,在 pH 值较小的溶液中水合肼具有较弱的还原作用^[23]。氢氧化钠存在的情况下水合肼的还原作用增强,而且氢氧化钠能加快反应速率,所以钴单质的形核、生长速度也随着改变,因此不同浓度的氢氧化钠是从动力学角度上控制形核和长大速率同时调节最终产物的尺寸和形貌^[3,20-23]。

适量浓度的氢氧化钠溶液能提供晶粒各向异性生长的环境,使钴颗粒生长成花朵状结构。但是过多的氢氧化钠导致快的反应速度,快的反应速度有利于快形核,控制继续生长而产生小尺寸不规则颗粒^[18]。图 3e 为用不同浓度的氢氧化钠所合成样品的 XRD 图,由图可知,这 3 条曲线的谱峰的位置是一样的。从上面的一系列变化过程表明适量浓度的氢氧化钠可以控制钴原子的形貌,因此控制钴单质的聚合和生长,但对它的成分和结晶度并没有大的影响。

3.3 溶剂成分的影响

本实验发现溶剂成分对样品的形核、生长和形貌有很重要的作用。为了研究溶剂成分对样品的影响,在其他实验条件包括,溶剂的总体积为 35 mL, NaOH 的物质量为 0.1 mol, 水合肼 5 mL 都保持不变,仅改变去离子水和乙二醇的配比,分别为 1:5, 1:2 和 1:1 讨论混合溶剂配比的改变给实验结果带来的影响。图 4 为不同溶剂配比所合成样品的扫描电镜图和 XRD 图。图 4(a)为去离子水和乙二醇的配比为 1:5($V_{\text{H}_2\text{O}}:V_{\text{EG}}=1:5$)的时候得到的形貌图,从图中可以看出样品是形貌均匀,分散性好的链状亚微米球,球的尺寸在 200~300 nm 之间。图 4(b)为去离子水和乙二醇的配比为 1:2($V_{\text{H}_2\text{O}}:V_{\text{EG}}=1:2$)的时候得到的形貌图,我们发现所得样品是形貌不均匀、分散性不好的不规则小颗粒。图 4(c)为去离子水和乙二醇的配比 1:1($V_{\text{H}_2\text{O}}:V_{\text{EG}}=1:1$)时所得样品的形貌图,发现其形貌发生了很大的变化,样品为 2 μm 左右的花朵状结构。这可能是由于,溶液的粘度会影响晶核的扩散、生长等因素^[26-27]。因为较高粘度的溶液

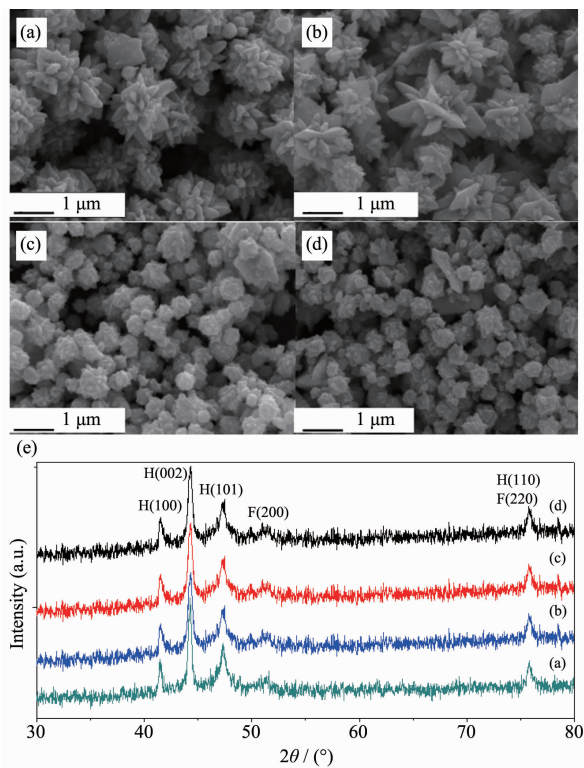


图 3 不同浓度的 NaOH 0.05 mol (3a), 0.1 mol (3b), 0.15 mol (3c), 0.2 mol (3d) 得到的钴粉的 SEM 图

Fig.3 SEM images of as-prepared cobalt with different concentrations of NaOH 0.05 mol (3a), 0.1 mol (3b), 0.15 mol (3c), 0.2 mol (3d)

有利于快形核,产生小尺寸颗粒^[3],随着粒径的减小,颗粒的表面能及表面结合能都迅速增大,这些颗粒为了减少高的表面能自组装成稳定的链状结构^[18,28]。此外水的分子极性比乙二醇的分子极性更强,导致了颗粒的不同方向上具有不同生长速率。水和乙二醇 20 ℃下的电介质常数分别为 78.5 和 41。水可以增加溶液中的电介质常数,因而可以改变氧化还原反应速率,改变新产生的钴颗粒的表面能和团聚情况。Wang 等报道过相似的结果^[23]。图(4d)为不同溶剂配比所合成样品的 XRD 图,由图可知,这三条曲线的谱峰的位置是一样的,但是随着溶剂中水份的增大衍射峰的强度有所增强,这说明,实验所得的样品是同一物质,但结晶度变好。

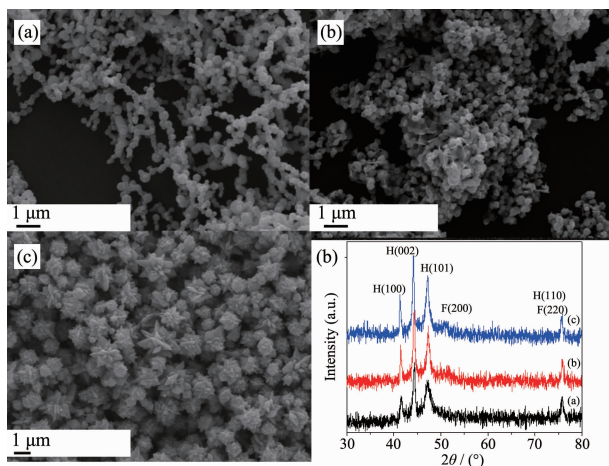


图 4 不同配比的去离子水和乙二醇 $\text{H}_2\text{O}:\text{EG}$ 分别为 ((a) 1:5, (b) 1:2, (c) 1:1) 得到钴粉的 SEM 图和 XRD 图

Fig.4 SEM images of as-prepared microstructured cobalt with different ratios of deionized water to ethylene glycol: ((a) 1:5 (b) 1:2 (c) 1:1) and XRD patterns

3.4 生长过程

理论上反应时间越短晶粒粒径越小,粒径分布越窄,但是反应随着时间的进行而趋向完全。为了研究钴的花朵状结构的形成过程,在其他反应条件不变的情况下用不同的反应时间(4、12、24、36 h)做一组试验如图 5 所示。从图可见反应时间为 4 h 时只产生尺寸 $0.3\sim 0.7\ \mu\text{m}$ 的不规则小颗粒,如图 5a 所示。当反应时间为 12 h 的时候颗粒继续生长刚开始形成花朵状结构尺寸为 $0.64\sim 0.94\ \mu\text{m}$ 左右,如图 5b 所示。当时间延长到 24 h 的时候一些花朵状结构已经出现,但不是全部颗粒形成花朵状结构,颗粒大小很不均匀约为 $1\sim 2.5\ \mu\text{m}$,如图 5c 所示。表明晶体的生长过程还没完成。当反应时间延长到 36 h

得到了尺寸为 $2\ \mu\text{m}$ 左右的完整的花朵状结构,如图 5d 所示。这表明足够的反应时间为晶粒形核及晶粒各向异性生长提供必要的条件,能够把晶粒生长到完整的花朵状结构。

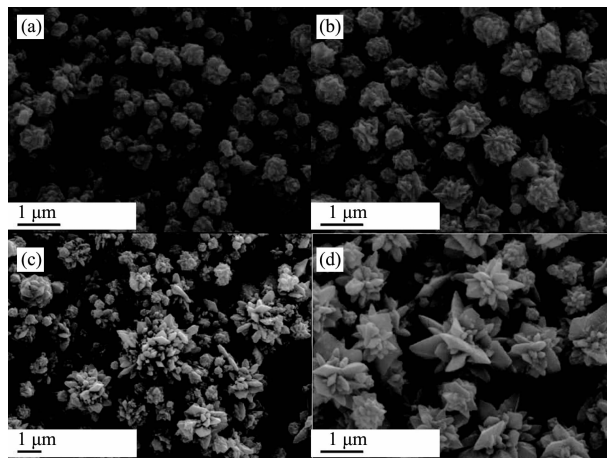


图 5 不同的时间 4 h(5a)、12 h(5b)、24 h(5c)、36 h(5d)的 SEM 图

Fig.5 SEM images of as-prepared cobalt with different time 4 h (5a), 12 h (5b), 24 h (5c), 36 h (5d)

4 磁性分析

图 6 是样品在去离子水和乙二醇的配比为 1:1, NaOH 的物质的量为 0.1 mol, 水合肼 5 mL, 反应时间为 4 h(6a), 12 h(6b), 36 h(6c) 常温下的磁滞回线。从图中可以看出, 制得的样品呈现铁磁性。小颗粒、小尺寸花朵状和花朵状结构的饱和磁化强度(M_s), 剩磁(M_r), 矫顽力(H_c)分别表 1 所示, 由表 1 可以看出 3 个样品的饱和磁化强度稍小于块状钴单质($168\ \text{emu}\cdot\text{g}^{-1}$)^[29], 但矫顽力较块状钴单质(几十个

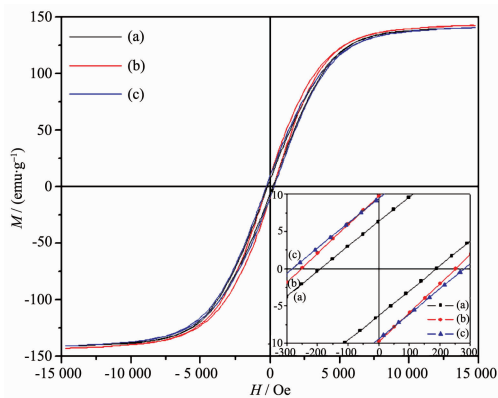


图 6 不同形貌的样品室温下的磁滞回线(6a)没有形成花朵状, (6b)小尺寸花朵状, (6c)花朵状

Fig.6 Room temperature hysteresis loops of samples with different morphologies no flowers (6a), smaller flower (6b), flower-like structure (6c)

表 1 不同形貌的样品的磁特征

Table 1 Magnetic properties of sample with different morphology

Morphology	Magnetic Properties		
	Saturation magnetization / ($\text{emu} \cdot \text{g}^{-1}$)	Remanence / ($\text{emu} \cdot \text{g}^{-1}$)	Coercivity / Oe
Small particles (a)	141	6.3	190
Smaller flower (b)	142	9.7	252
Flower-like structure (c)	140	9.4	280

Oe)要高很多^[14]。花朵状结构的钴单质的矫顽力相比 Wang 等^[11]合成的花状钴(230 Oe)还要高。较高的矫顽力是信息存储的关键因素,具有高矫顽力的六方结构(hcp)的钴是永磁材料方面的热点^[9]。因此,该结构的钴单质有利于制备高密度的磁记忆元器件^[6]。由表 1 可见,3 个样品矫顽力的关系为 $H_c(a) < H_c(b) < H_c(c)$,这是因为材料的磁性能与其尺寸、形貌及结构等因素密切相关^[25]。因此花朵状结构的钴单质的较大的矫顽力可能归因于其形貌的各向异性,即较大的长径比。由此可见我们合成的花朵状钴在同类钴磁性材料中有一定的优势。

5 结 论

利用一种简单的溶剂热法成功的合成出了花朵状结构的 Co 磁性粉体。讨论了不同浓度的 NaOH 溶液,不同配比的溶剂和不同的反应时间对产物的结构和形貌的影响并讨论了样品磁性形貌之间的变化关系。实验结果表明,氢氧化钠的浓度、溶剂的粘度,反应时间长短等实验参数对 Co 磁性颗粒的形貌和尺寸有非常显著的影响。适量浓度的 NaOH,去离子水和足够的反应时间对花朵状结构的形成有很大的作用。所制备的样品具有铁磁性,在室温下矫顽力(H_c)达 280 Oe。这种溶剂热过程很容易控制,因此可以推广到制备其他金属或非金属。

参考文献:

- [1] GAO Yin-Hao(高银浩), ZHANG Wen-Qing(张文庆). *Guangzhou Chem. Ind. Technol. (Guangzhou Huagong)*, **2009**, **37**(5):6-8
- [2] Senapati S, Srivastava S K, Singh S B. *Cryst. Growth Des.*, **2010**, **10**(9):4068-4075
- [3] LI Hao(李浩), ZHANG Xi-Bin(张喜斌). *Guangdong Chem. Ind. Technol. (Guangdong Huagong)*, **2010**, **37**(203):103-105
- [4] Li H, Liao S J. *Solid State Commun.*, **2008**, **145**(3):118-121
- [5] Zhu L P, Xiao H M, Zhang W D, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2008**, **8**(4):1113-1118
- [6] Yimamu Aerpati(依马木·阿尔帕提), Shadeke Baisan(沙德克·拜山), Aman Mutila(阿曼·木提拉), et al. *J. Xinjiang Univ. (Xinjiang Daxue Xuebao)*, **2011**, **28**(5):218-221
- [7] ZHU Lu-Ping(朱路平), LIAO Gui-Hong(廖桂红), et al. *J. Shanghai Second Polytechnic Univ. (Shanghai Dier Gongye Daxue Xuebao)*, 2010, **3**(27):111-115
- [8] Dumestre F, Chaudret B. *Chem. Int. Ed.*, **2003**, **42**(42):5213-5216
- [9] Xie Q, Dai Z, Huang W W, et al. *Insti. Phys. Publishing Nanotechnol.*, **2005**, **16**(12):2958-2962
- [10] Zhang Y J, Yao Q, Zhang Y, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2008**, **8**(9):3206-3212
- [11] Zhu L P, Zhang W D, Xiao H M, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2008**, **112**(27):10073-10078
- [12] Wang R H, Jiang J S, Hu M. *Mater. Res. Bull.*, **2009**, **44**(7):1468-1473
- [13] Zhu Y C, Yang Q, Zheng H G, et al. *Mater. Chem. Phys.*, **2005**, **91**(2/3):293-297
- [14] Li Y L, Zhao J Z, Zhu Y C, et al. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **2010**, **356**(1/2/3):156-161
- [15] HE Wen-Qi(贺文启), XIAO Yong(肖勇), CHENG Jia-Liang(成嘉亮), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2010**, **9**(26):1685-1689
- [16] Chen J P, Sorensen C M, Klabunde K J. *Phys. Rev. B*, **1995**, **51**(17):11527-11532
- [17] Cao H Q, Xu Z, Hai S, et al. *Adv. Mater.*, **2001**, **13**(2):121-123
- [18] Zhao L J, Wang Y J, Jiang Q. *Mater. Lett.*, **2010**, **64**(2):215-218
- [19] Bai L Y, Fan J M, Cao Y B, et al. *J. Cryst. Growth*, **2009**, **311**(8):2474-2479
- [20] An Z G, Pan S L, Zhang J J. *J. Phys. Chem. C*, **2009**, **113**(4):1346-1351
- [21] Yang X, Chen Q W, Zhang J Z. *Mater. Chem. Phys.*, **2009**, **113**(2/3):675-679
- [22] Zhang Y J, Ma S, Li D, et al. *Mater. Res. Bull.*, **2008**, **43**(8/9):1957-1965
- [23] Wang D P, Sun D B, Yu H Y, et al. *J. Cryst. Growth*, **2008**, **310**(6):1195-1201
- [24] Kim C W, Cha H G, Kim Y H, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2009**, **113**(13):5081-5086

- [25]El-Okr M M, Salem M A, Salim M S, et al. *J. Magnet. Magnet. Mater.*, **2011**,**323**(7):920-926
- [26]Liu Z T, Li X, Liu Z W, et al. *Powder Technol.*, **2009**,**189**(3):514-519
- [27]Wu M Z, Pang Z W, Liu X S, et al. *J. Alloys Compds.*, **2012**,**513**:245-250
- [28]Li H, Liao S J. *J. Magnet. Magnet. Mater.*, **2009**,**321**(17):2566-2570
- [29]Liu X H , Yi R, Wang Y T, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2007**, **111**(1):163-167