

用有机相还原法制备钴纳米颗粒*

龚晓钟 汤皎宁 李均钦 高继华

(深圳大学)

摘要 硼氢化钠在乙二醇的碱性溶液中比在水溶液中更稳定,使还原醋酸钴制备金属 Co 纳米颗粒的反应平稳进行,制备出六方晶型的 Co 纳米颗粒,平均粒径为 50.2 nm. 原子力显微镜和激光散射分析表明,Co 纳米粒子为类球形. 制备 Co 纳米粒子的最佳温度为 60 ℃,最佳 pH 为 11~12. 用不同种类的表面活性剂对 Co 纳米颗粒进行表面修饰,能减少其在正己烷中的软团聚,以吸附作用为主的非离子表面活性剂的效果最佳,可以使团聚体的平均尺寸由 80.0 nm 降低至 50.2 nm.

关键词 金属材料, 纳米粒子, 钴, 原子力显微镜, 激光散射, 表面修饰

分类号 TB383, O614

文章编号 1005-3093(2005)02-0153-06

Reductive preparation of cobalt nanoparticles in organic medium

GONG Xiaozhong TANG Jiaoning** LI Junqin GAO Jihua
(School of Science, Shenzhen University, Shenzhen 518060)

* Supported by National Natural Science Foundation of China No.10405018, Natural Science Foundation of Guangdong No.04011311, 021286 and Natural Science Foundation of Shenzhen. Manuscript received September 1, 2004; in revised form January 10, 2005.

** To whom correspondence should be addressed, Tel:(0755)26538536,
E-mail:tjn@szu.edu.cn

ABSTRACT Cobalt nanoparticles with hexahedron crystal structure have been prepared using the alkalescent solution containing glycol as solvent and NaBH_4 as reducing agent. The average diameter of these nanoparticles measured by N-14 plus laser method is 50.2 nm. The AFM observation showed that the Co nanoparticles are spherical. The optimal parameters are the pH value of 11 and temperature of 60 ℃ for obtaining the smallest nanoparticle. The surfactant was employed to decrease the soft agglomeration of the cobalt nanoparticles in the hexane. The best surfactant and its best dosage were found in this experiment. The average particles size decreases from 80.0 nm to 50.2 nm by using the proper surfactant.

KEY WORDS metallic materials, nanoparticle, cobalt, AFM, N-14 plus laser, surface modification

过渡金属纳米粒子具有表面效应、体积效应、量子尺寸效应和宏观量子隧穿效应,并具有奇特的电性、磁性、光学性质和结构性质,在催化、发光材料、磁性材料、半导体材料和纳米器件等

* 国家自然科学基金 10405018、广东省自然科学基金 021286, 04011311 和深圳市自然科学基金资助项目。
2004年9月1日收到初稿;2005年1月10日收到修改稿。
本文联系人:汤皎宁,教授,深圳市518060,深圳大学理学院

领域得到了广泛的应用^[1~4]. 磁性金属纳米粒子在超高密度信息存储、单电子器件、磁密封以及催化领域的应用价值, 引起科学家的兴趣^[5~7].

目前, 制备磁性金属纳米粒子的主要方法有物理方法和化学方法, 化学方法因其工艺简单而被广泛采用. 化学方法主要包括超声还原^[8]、液相还原^[9~12]、有机金属前驱体的热分解^[13,14]和电化学沉积^[15]. 美国 IBM 公司的 S.Sun^[16,17] 用化学还原制备了 Fe、Pt 纳米粒子合金, 并将其组装成了超晶格纳米颗粒膜, 还用化学还原法制备了 Co 纳米粒子, 但制备过程较为复杂, 有机金属前驱体的热分解成本较高, 并且反应过程中条件苛刻, 如需要高温等. Valderes 等以联氨为还原剂制备了 Fe、Ni 纳米粒子合金^[18]. 国内对磁性金属纳米粒子的制备, 尤其是将纳米粒子组装成超晶格纳米膜也已开展了研究^[19,20]. 本文采用一种新方法, 以乙二醇为溶剂, 以价廉的 NaBH_4 为还原剂, 在碱性环境中还原钴盐制备金属 Co 纳米粒子.

1 实验方法

实验用醋酸钴、硼氢化钠、乙二醇、氢氧化钠、正己烷、油酸、无水乙醇、聚(N-乙炔基-2-吡咯烷酮)PVP、十二烷基磺酸钠、十六烷基三甲基溴化铵均为市售分析纯化学试剂. 取浓度为 $4.42 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的醋酸钴乙二醇溶液 10 mL, 分别加入 $2.58 \times 10^{-3} \sim 1.05 \times 10^{-2} \text{ g}$ PVP、 $3.74 \times 10^{-3} \sim 5.98 \times 10^{-3} \text{ g}$ FC6203 和 FC134、十二烷基磺酸钠、十六烷基三甲基溴化铵表面活性剂, 调节得到不同的 pH 值, 并在不同的温度下超声振荡, 配制出一系列溶液 A_i ; 取浓度为 $0.29 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的硼氢化钠乙二醇溶液 10 mL, 调节得到不同的 pH 值, 配制成溶液 B; 然后在超声波振荡的条件下, 用滴管把 B 液缓慢(控制其速度 10~15 滴/min)滴入 A_i 液中, 待反应完成后获得黑色 Co 溶胶, 以 7000 r/min 的速度离心进行固液分离, 用无水乙醇反复洗涤去除杂质, 在氮气保护下真空干燥得到黑色金属 Co 粉体.

使表面活性剂 PVP 与 Co^{2+} 的摩尔比为 0.05~1 制备了一系列样品, 用浓度为 $1.495 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 FC6203 乙二醇溶液制备了一系列样品, 研究表面活性剂的用量对粒径的影响.

用日本理学公司 D/max- γ B 型 X 射线衍射仪分析金属 Co 粉体物相, 所用 X 射线为 $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=0.15418 \text{ nm}$); 用 CSPM-2000 型原子力显微镜和 N4PLUS 型激光光散射仪观察并测定纳米 Co 粒子的形态、粒径大小及分布.

2 结果与讨论

2.1 反应体系的 pH 值和反应温度对 Co 粒子粒径的影响

由 NaBH_4 还原制备的 Co 纳米粉末物相为六方晶形(图 1). 用溶剂乙二醇将 NaBH_4 溶液的 pH 值由中性逐渐提高到强碱性, 使 NaBH_4 溶液的稳定性逐渐提高. pH 值为 8~9 时, Co 纳米微粒的粒径为 100.3 nm, 当 pH 上升到 11~12 时, 粒径则下降为 80.2 nm. 当 $\text{pH} < 11$ 时, 原子 H 以很高的速度产生, 并因其极大的活性很快地复合成氢气. 而当 $\text{pH} > 12$ 时, 因产生原子 H 的速度过低而使反应速度下降. 由于 NaBH_4 能在碱性有机溶剂中稳定地存在, 将硼氢化钠乙二醇溶液滴入钴盐溶液时, Co 的晶核迅速生成, 晶粒的成核所需的时间较短, 由此形成的晶核直径较小, 晶核数较多, 晶粒的直径较小^[21]. 可以得到的 Co 粒子粒径最小为 57.5 nm, 平均粒径为 80.2 nm.

由图 2 可见, 在反应温度为 60 °C 时粒子的平均粒径最小(80.2 nm). 在此反应系统中, 温度不适宜高于 100 °C. 过高的温度将导致水解、络合等副反应的发生, 产生杂质; 但是如果反应温

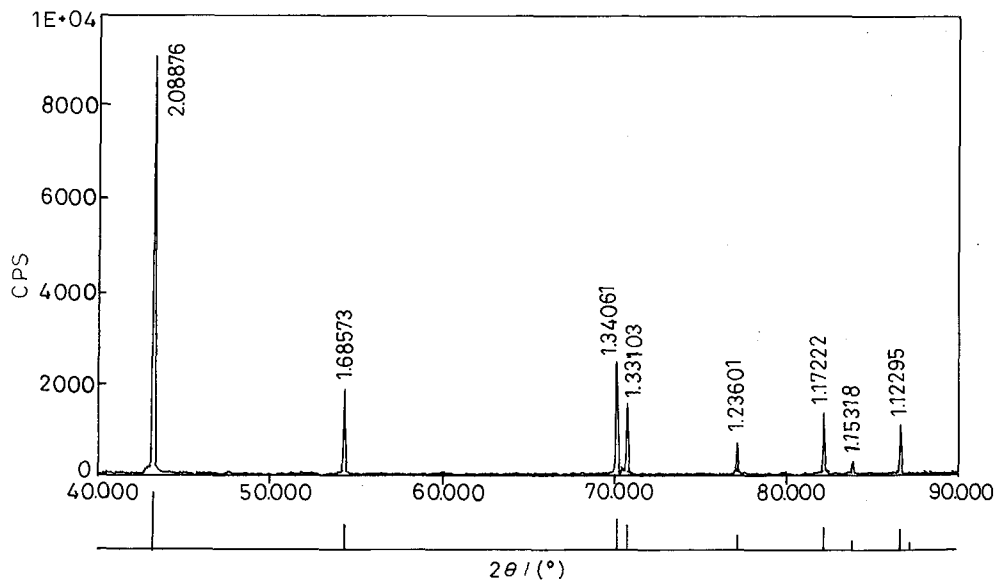


图 1 金属 Co 粉末的 XRD 图

Fig.1 XRD diagram of Co powder

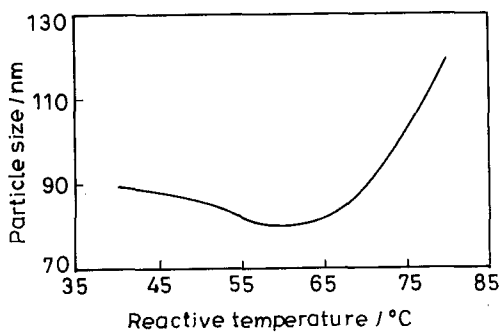


图 2 反应温度与粒子粒径关系图

Fig.2 Effect of reactive temperature on particle size

度低于 60 °C, Co 粒子的粒径反而增大, 而且反应速率很低. 其原因可能是反应温度过低时产生的原子 H 的速度减慢, 使反应速度下降.

2.2 表面活性剂对 Co 粒子粒径的影响

Co 纳米粒子的磁性使颗粒间发生团聚. 使用表面活性剂, 能使合成出的 Co 纳米粒子不仅以单分散的形式存在, 还可以避免表面氧化.

使用表面活性剂 PVP 制备出的金属 Co 粒子粒径最小, 为 50.2 nm; 使用表面活性剂 FC6203 制备出的 Co 粒子粒径为 58.0 nm; 使用其他类型表面活性剂, 如十二烷基磺酸钠、十六烷基三甲基磺酸钠或 FC134, 都使 Co 粒子的粒径增大, 最大的为 88.1 nm. 可见, 非离子表面活性剂 PVP、FC6203 的效果最好. 非离子表

面活性剂提供的分散力为空间力, 当表面活性剂分子吸附在粒子表面时, 它们的亲水端扩展到溶液中, 并与溶液相互作用. 液体-表面活性剂链相互作用是一种混合效应, 这种相互作用增加体系的自由能并产生一个能量位垒, 防止粒子靠近. 而阴阳离子表面活性剂是由静电的排斥作用提供分散力, 阻止粒子的团聚. 在分散高浓度粒子时, 空间力比静电排斥更有效. 在实验中, 加入 PVP 和 FC6203 时产生气泡明显比加入其他表面活性剂少, 反映较为缓和, 有利于 Co 纳米微粒的成核和生长, 能起到分散作用, 所以制备出的微粒粒径较小.

表面活性剂 PVP 的最佳用量范围为 0.05~0.2, 粒径达到最小值 50.2 nm(图 3a). PVP 的用量较高时, 反应过程中起泡严重, 也是影响粒径的一个重要因素. 随着加入 PVP 量的减少, 产生的气泡减少, 反应缓和, 有利于 Co 微晶晶核生长, 又能充分包裹 Co 微粒, 防止了微粒之间发生团聚; 若 PVP 用量过少, 就不能完全包裹 Co 微粒. FC6203 的用量在 2.0~4.0 mL 之间时粒径较小, 以 2.5 mL 最佳, 粒径最小达到 52.3 nm(图 3b). 增加 FC6203 的用量, 反应制备的 Co 纳米微

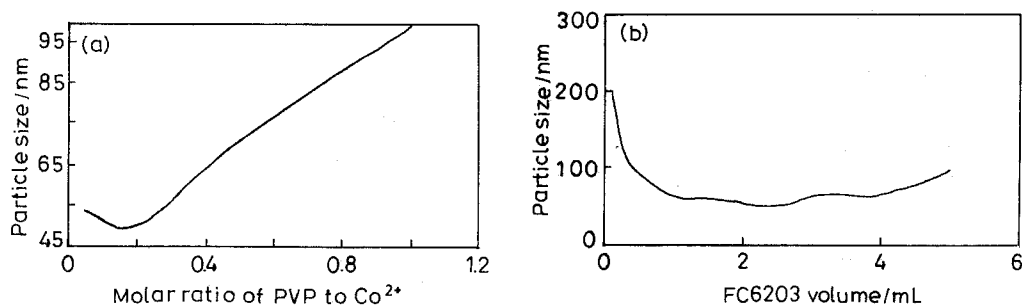


图 3 PVP 和 FC6203 的用量与粒子粒径关系图

Fig.3 Relationship between the particle size and content of (a) PVP; (b) FC6203

表 1 用 FC6203 和 PVP 修饰的 Co 微粒粒径分布

Table 1 Size distribution data for Co nanoparticle modified by the FC6203 and PVP surface

FC6203		PVP	
Size/nm	Amount/%	Size/nm	Amount/%
1.5	0.0	1.5	0.0
2.4	0.0	2.4	0.0
3.7	0.0	3.7	0.0
5.6	0.0	5.6	0.0
8.7	0.0	8.7	0.0
13.3	0.0	13.3	0.0
20.5	0.0	20.5	0.0
31.6	5.4	31.6	7.4
48.7	74.5	48.7	56.8
75.0	20.1	75.0	35.8
115.5	0.0	115.5	0.0
177.8	0.0	177.8	0.0
273.8	0.0	273.8	0.0
421.7	0.0	421.7	0.0
649.4	0.0	649.4	0.0
1000.0	0.0	1000.0	0.0

粒粒径有减小的趋势, 但是增加到 4 mL 时, 制备的 Co 微粒粒径反而增大, 这是由于表面活性剂过量, 反应过程中产生过多气泡, 使反应过于激烈而破坏了晶核的形成, 造成粒径增大. 故本实验 FC6203 最佳用量是 2.5 mL 左右.

可见, 表面活性剂的加入是必需的, 但用量不宜过高 (表 1). 用表面活性剂修饰使 Co 粒子的粒径明显减小, 由修饰前的 75.0 nm 左右减小到 48.7 nm 左右. 加入非离子表面活性剂可以明显改善 Co 纳米微粒的粒径 (图 4~图 6). 粒径从未修饰前的 77.8 nm 左右降至表面修饰后的 48.0 nm 左右. Co 纳米粒子为类球形晶体.

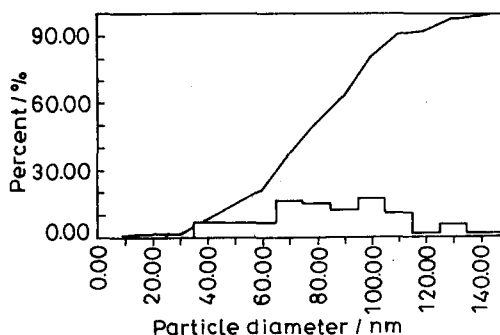


图 4 未加表面活性剂制备的纳米 Co 微粒样品的 AFM 分析图

Fig.4 AFM micrograph for the Co powder without surface modification

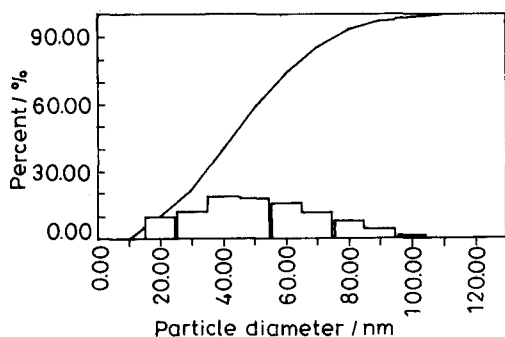


图 5 用 PVP 修饰的 Co 微粒 AFM 分析图 (PVP:Co²⁺=0.2)

Fig.5 AFM micrograph for the Co powder modified by the PVP surface with PVP:Co²⁺=0.2

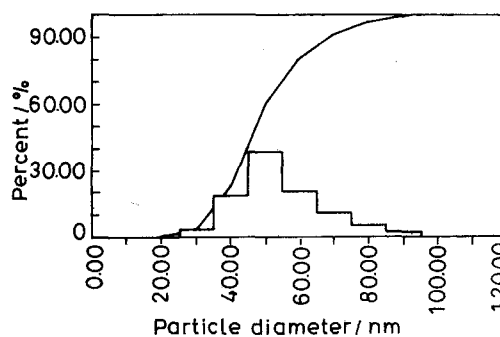


图 6 用 FC6203 修饰的 Co 微粒 AFM 分析图 (FC6203 最佳用量 2.5 mL)

Fig.6 AFM micrograph for the Co powder modified by the FC6203 surface with optimum content 2.5 mL

3 结 论

在碱性条件下以乙二醇为溶剂, 在硼氢化钠中还原钴盐能够制备出六方密排 Co 纳米粒子, 形状为类球形. 表面活性剂对 Co 纳米微粒表面修饰使其粒径有所降低, 以吸附作用为主的非离子表面活性剂 PVP、FC6203 效果最佳, 使 Co 纳米粒径从未修饰前的 80.0 nm 降到 50.2 nm. PVP 的空间位阻对横向振动模式的影响大于纵向振动模式, 表明表面活性剂 PVP 完全包覆于 Co 纳米微粒的表面, 形成一层致密的自组装单层膜, 使磁性 Co 微粒相互隔离, 防止了团聚, 使粒径减小.

参考文献

- 1 C.T.Black, C.B.Murray, R.L.Sandstorm, S.H.Sun, *Science*, **290**, 1131(2000)
- 2 HE Shentai, YAO Jiannian, WANG Yuping, JIANG Peng, SHI Dongxia, XIE Sishen, PANG Shijin, GAO Hongjun, *Acta Phys. Sin.*, **50**, 765(2001)
(何声太, 姚建年, 汪裕萍, 江 鹏, 时东霞, 谢思深, 庞世瑾, 高鸿钧, *物理学报*, **50**, 765(2001))
- 3 B.A.Korgel, D.Fitzmaurice, *Adv. Mater.*, **10**(9), 661(1998)
- 4 SHI Dongxia, SONG Yanlin, ZHANG Haoxu, XIE Sishen, PANG Shijin, GAO Hongjun, *J. phys.*, **50**, 361(2001)
(时东霞, 宋延林, 张昊旭, 谢思深, 庞世瑾, 高鸿钧, *物理学报*, **50**, 361(2001))
- 5 H.Graf, J.Vancea, H.Hoffmann, *Appl. Phys. Lett.*, **80**(7), 1264(2002)
- 6 T.Shima, T.Moriguchi, S.Mitani, K.Takanashi, *Appl. Phys. Lett.*, **80**(2), 288(2002)
- 7 C.B.Murray, S.H.Sun, W.Gaschler, H.Doyle, T.Betley, C.R.Kagan, *IBM. J. Res. & Dev.*, **45**, 47(2000)
- 8 S.K.Suslick, M.M.Fen, T.Hyeoum, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 11960(1996)
- 9 F.Bonet, V.Delmas, S.Grugeon, R.H.Urbina, P.Y.Silvert, K.T.Elhissen, *Nanostructured Mater*, **11**, 1277(1999)
- 10 J.E.Martin, J.P.Wilcoxon, J.Odinek, P.Provencio, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 9475(2000)
- 11 E.E.Foos, R.M.Stroud, A.D.Bery, A.W.Snow, J.P.Armistead, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 7114(2000)
- 12 C.Petit, P.Lixon, M-P. Pileni, *J. Phys. Chem.*, **97**, 12974(1993)
- 13 V.F.Puntes, K.M.Krishnan, A.P.Alivisatos, *Science*, **291**(5511), 2115(2001)
- 14 P.D.Dinega, M.G.Bavendi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **38**, 1788(1999)
- 15 T.Teranishi, M.Hose, M.Miyake, *Adv. Mater.*, **9**, 65(1997)
- 16 S.Sun, C.B.Murray, *J. Appl. Phys.*, **85**(8), 4325(1999)
- 17 S.Sun, C.B.Murray, D.Weller, *Science*, **287**(5460), 1989(2000)
- 18 Enio Lima Jr., V.Drago, R.Bolsoni, *Solid State Communications*, **125**, 265(2003)
- 19 SHEN Chengmin, SU Yikun, YANG Haitao, YANG Tianzhong, WANG Yuping, GAO Hongjun, H.J.Gao, *Acta Phys. Sin.*, **52**(2), 483(2003)
(申承民, 苏轶坤, 杨海涛, 杨天中, 汪裕萍, 高鸿钧, *物理学报*, **52**(2), 483(2003))
- 20 C.M.Shen, Y.K.Su, H.T.Yang, T.Z.Yang, H.J.Gao, *Chem. Phys. Letters*, **373**, 39(2003)
- 21 LI Wenjun, SHI Erwei, ZHONG Weizhuo, *Journal of Chinese Ceramic Society.*, **27**(2), 164(1999)
(李汶军, 施尔畏, 仲维卓, *硅酸盐学报*, **27**(2), 164(1999))