复合材料学报
ACTA MATERIAE COMPOSITAE SINICA
第18卷 第2期 5月 2001年
Vol. 18 No. 2 May 2001

文章编号: 1000-3851(2001)02-0081-04

酞菁镍与 Fe_3O_4 纳米粒子的复合机理及复合粒子的结构模型

黄 俊[1], 姜德生[1], 官建国[2], 袁润章[2]
(1. 武汉工业大学 光纤中心, 武汉 430070; 2. 武汉工业大学 材料复合新技术国家实验室, 武汉 430070)

摘 要: 分析了酞菁镍(NiPc)与 Fe_3O_4 纳米粒子的复合过程,提出了其复合机理。研究并建立了 NiPc-Fe_3O_4 纳米复合粒子的结构模型。

关键词: NiPc-Fe_3O_4 纳米复合粒子; 复合机理; 结构模型
中图分类号: TB383 **文献标识码:** A

COMPLEX MECHANISM OF PHTHALOCYANINE NICKEL WITH Fe_3O_4 NANOPARTICLES AND THE STRUCTURE MODEL OF THE NANOPARTICLES COMPOSITE

HUANG Jun[1], JIANG De-sheng[1], GUAN Jian-guo[2], YUAN Run-zhang[2]
(1. Fiber Optic Sensing Technology Center, Wuhan University of Technology; 2. State Key Lab. for Advanced Materials Synthesis Technology, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: In this article, the complex process of phthalocyanine nickel with Fe_3O_4 nanoparticles has been analyzed, the complex mechanism and the structure model for NiPc-Fe_3O_4 nanoparticles composite have been studied. For the complexes mechanism of NiPc with Fe_3O_4 nanoparticles, first, there are complex between NiPc and all Fe_3O_4 nanoparticles. Then, Fe_3O_4 nanoparticles accumulate together to form the accumulators; NiPc have the function of cohering Fe_3O_4 nanoparticles. A considerable number of NiPc combine with Fe_3O_4 nanoparticles and on the surface of the accumulators to form NiPc-Fe_3O_4 nanoparticles composite. All the processes above take place spontaneously. Inside the NiPc-Fe_3O_4 nanoparticles complex, Fe_3O_4 nanoparticles accumulate together without order, on the surface of composite, NiPc form a molecular dispersion layer. The threshold of the molecular dispersion layer is 0.06 g/g(Fe_3O_4).

Key words: NiPc-Fe_3O_4 nanoparticles composite; complex mechanism; structure model

虽然纳米材料因其独特的性能而在很多方面具有广泛的应用,然而,单一的纳米材料往往不能满足实际应用的需要,尤其是要将纳米粒子作为基本成分来组成其它特殊性能的材料的时候更是如此。这就需要根据特定的应用需求,将合适的无机纳米粒子与有机物复合成有机-无机纳米复合材料,这种复合材料有可能同时兼顾无机纳米粒子和有机物的优点,具有所需的特殊性能,以满足实际应用的需要。因此,有机-无机纳米复合技术发展很快,并已广泛用于材料研究中的许多领域[1~6]。

由于 Fe_3O_4 纳米粒子具有矫顽力小,饱和磁化强度高等特点,可组成磁流变液,而 NiPc 具有半导体性质,可组成电流变液,因此,NiPc-Fe_3O_4 纳米复合粒子可组成既具有电流变性又具有磁流变性的电磁流变液。我们利用有机-无机纳米复合技术,制备了微米级的 NiPc-Fe_3O_4 纳米复合粒子,Fe_3O_4 纳米粒子与 NiPc 复合以后,其抗氧化能力大大提高,矫顽力显著下降[7],这对于获得高性能的电磁流变液

收稿日期: 1999-08-20; 收修改稿日期: 1999-10-15
基金项目: 国家自然科学基金资助项目(29674021)
作者介绍: 黄 俊(1958), 男, 博士, 副教授, 主要从事智能复合材料方面的研究。

很有利。在此基础上,本文作者分析了 NiPc 与 Fe_3O_4 纳米粒子的复合过程,研究了其复合机理,并建立了复合粒子的结构模型,这对于进一步研究 NiPc-Fe_3O_4 纳米复合粒子的性质,探讨有机化合物与无机纳米粒子复合的更普遍的规律,都是很有必要的。

1　实验部分

1.1　原　料

NiPc 按文献报道的方法制备[8], Fe_3O_4 纳米粒子则按我们以前的方法制备[7],其它试剂均为分析纯。

1.2　NiPc-Fe_3O_4 纳米复合粒子的制备

将 Fe_3O_4 纳米粒子从水溶液中转移至合适的有机溶剂中,往其中加入适量溶有 NiPc 的 DMF 溶液,在室温下搅拌并真空蒸发此混合液,则得到 NiPc-Fe_3O_4 纳米复合粒子。若改变 NiPc 与 Fe_3O_4 纳米粒子的相对重量,则可获得一系列含有不同 NiPc 重量百分含量的复合粒子(文中以后提到的含量均为重量百分含量)。

1.3　测　试

IR 是在 60 SXB 型(美国)付里叶变换红外光谱仪上测定; XRD 是在 HZG4/B PC 型(德国)X-射线衍射仪上测定;粒度分析是在 BI-XDC 型(美国)X 射线重力/离心粉末粒度分析仪上进行;比重用比重瓶测定。

1.4　NiPc 的含量分析

在 NiPc 与 Fe_3O_4 纳米粒子的复合过程中,在不同的复合时间(混合液已经搅拌和真空蒸发的时间),首先取一定量固体粒子(此为 Fe_3O_4 纳米粒子或与 NiPc 作用的 Fe_3O_4 纳米粒子)反复用 DMF 洗去未复合的 NiPc,在氮气保护下干燥并称重,然后置于 2N 的 HCl 中,使 Fe_3O_4 纳米粒子完全溶解,发现有少量深兰色残留固体,这是与 Fe_3O_4 纳米粒子复合并且不溶于稀 HCl 的 NiPc,洗去其中的 Fe^{2+}, Fe^{3+}, Cl^- 等离子,将 NiPc 干燥称重,即得到经过一定的复合时间与 Fe_3O_4 纳米粒子作用的 NiPc 的含量。

2　结果与讨论

2.1　复合过程分析

图 1 为固体粒子经过不同复合时间的 IR。从图中可知,复合时间为 1 h 时未出现 Ni-O 的振动吸收峰,这说明 NiPc 还没有与 Fe_3O_4 纳米粒子形成复合,或者形成复合的量很少,在 IR 中没有显示出来。当复合时间为 4 h,则出现位于 894 cm^{-1} 处的峰,这是 Ni-O 的振动吸收峰,说明此时已有相当一部分 NiPc 与 Fe_3O_4 纳米粒子形成了 Ni-O 共价键。由 NiPc 的平面结构[8]可知, Ni^{2+} 与 4 个 N 原子形成位于 NiPc 平面内的两个配位键和两个共价键,而 Ni^{2+} 在合适的条件下很容易形成配位数为 6 的八面体配合物。因此, Ni^{2+} 还可在沿着垂直于 NiPc 平面的上下两个方向与具有孤对电子的原子或离子形成轴向配位键,而 Fe_3O_4 纳米粒子表面则存在具有孤对电子的氧离子,因此氧离子的孤对电子可进入 Ni^{2+} 的空价轨道形成 Ni-O 配位共价键。随着复合时间的增加, Ni-O 吸收峰的面积增大,说明与 Fe_3O_4 纳米粒子复合的 NiPc 的量增加。当复合时间达 8 h 以后,随着复合时间的增加,吸收峰的面积不再改变,这说明复合时间达到一定值以后,与 Fe_3O_4 纳米粒子复合的 NiPc 的量趋于一定值。

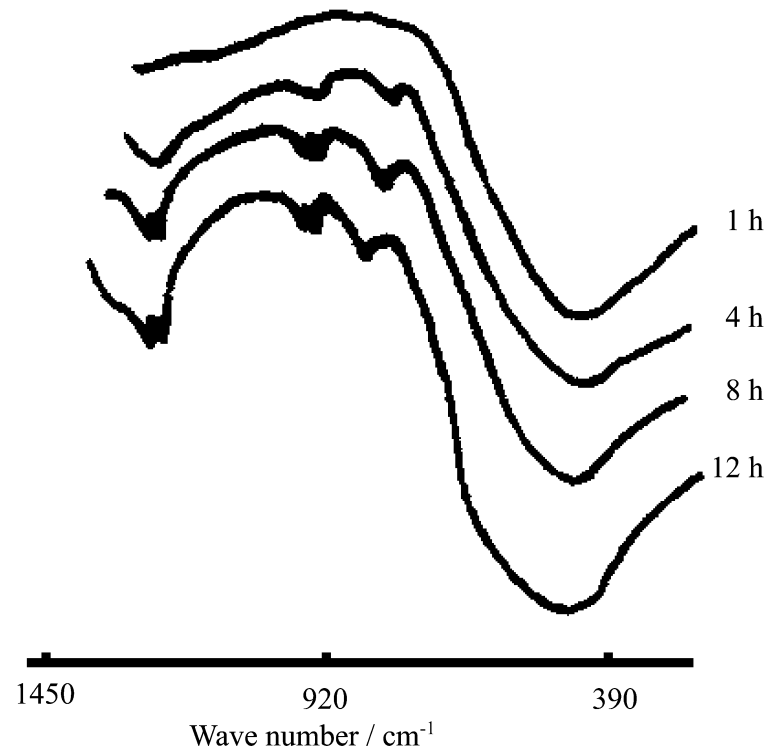

图 1　不同复合时间固体粒子的 IR

Fig. 1　IR of the particles at different complex time

经不同复合时间与 Fe_3O_4 纳米粒子复合的 NiPc 的含量如表 1 所示。由表 1 可知,随着复合时间的增加,与 Fe_3O_4 纳米粒子复合的 NiPc 的含量增

表 1　不同复合时间与 Fe_3O_4 纳米粒子复合的 NiPc 的含量 (w/w)

Table 1　The weight component of NiPc reacted with Fe_3O_4 nanoparticles at different complex time　wt%

复合时间/h	1	4	8	12	形成复合粒子
Q_f	< 0.02	0.3	0.9	0.9	0.9
Q_0					2.1
Q					3.0

加, 但达到一定的复合时间后, NiPc 的含量保持不变, 为 Q_0; 这与前面 IR 分析的结果一致。根据以前的方法[7]可计算出当 NiPc 的含量≤0.9 %时, NiPc 不足以在平均粒径为 10 nm 的 Fe_3O_4 纳米粒子表面形成一层复合层。故此时 NiPc 在 Fe_3O_4 纳米粒子表面的某些位置优先复合, 这些位置的氧离子更容易与 NiPc 中的 Ni 形成 Ni-O 共价键, 这是由于固体表面的不均匀性和形成化学键的原子(或离子)的结构和电子构型以及所处的化学环境不同所造成的[9]。当溶剂完全蒸发后, 则得到平均粒径为 0.2 μm 的 NiPc-Fe_3O_4 纳米复合粒子; 洗去未复合的 NiPc, 按前面的方法测定 NiPc 的总含量 Q_0。根据上述实验步骤, 由于达到一定的复合时间后, 与 Fe_3O_4 纳米粒子复合的 NiPc 的含量保持不变, 故可认为 Q_1 为复合粒子内部 NiPc 的含量, $Q_2 = Q_0 - Q_1$ 为复合粒子表面 NiPc 的含量。

通过实验发现, 当 Q_0 较小时, Q_1 将随着 Q_0 的增加而增加, 当 Q_0 大于一定数值时, Q_1 将趋于一定值, 如表 2 所示。这表明当 Q_0 在一定的范围内变化时, 若 NiPc 的总含量大于一定数值, 与复合粒子内部的 Fe_3O_4 纳米粒子作用的 NiPc 含量将不随 Q_0 的变化而变化。因此, 当改变 Q_0 时, Q_1 将相应地变化。我们曾计算出在平均粒径为 0.2 μm 的 NiPc-Fe_3O_4 纳米复合粒子表面形成一层 NiPc 复合层时, 所需 NiPc 的含量为 1.5 %[7]。所以, 当 Q_0 大于此含量时, 复合在复合粒子表面的 NiPc 将不止一层。我们还测定了不同 NiPc 含量的 NiPc-Fe_3O_4 纳米复合粒子的粒径, 结果表明当 Q_0 在 1 %～6 %范围内变化时, 复合粒子的粒径基本不变, 为 0.20 μm。

表 2　Q_1 随 Q_0 的变化关系

Table 2　The relationship between Q_1 and Q_0　　wt%

Q_0	1	2	3	4	5	6
Q_1	0.4	0.7	0.9	0.9	0.9	0.9

2.2　NiPc 与 Fe_3O_4 纳米粒子的复合机理

根据前面对 NiPc 与 Fe_3O_4 纳米粒子的复合过程的分析, 我们认为 NiPc 与 Fe_3O_4 纳米粒子的复合主要包括以下几个步骤:

(1) NiPc 与 Fe_3O_4 纳米粒子的相互作用: 开始复合时, NiPc 分子与高度分散的 Fe_3O_4 纳米粒子表面接触。随着复合过程的进行, NiPc 可与所有 Fe_3O_4 纳米粒子表面特定位置的活化态氧离子形成化学键作用。

(2) Fe_3O_4 纳米粒子聚集体形成: 当混合体系中还存在一定量的溶剂时, Fe_3O_4 仍以单个纳米粒子的形式存在。随着溶剂的蒸发, Fe_3O_4 纳米粒子的浓度变大, 粒子之间的碰撞机会增多, 可形成一定尺寸的聚集体。这种聚集体与通常的团聚不同, 由于 NiPc 中 Ni^{2+} 还可在沿着垂直于 NiPc 平面的上下两个方向与外来原子或离子形成两个配位键, 即一个 NiPc 分子可同时与两个 Fe_3O_4 纳米粒子形成化学键。因此, 在这种聚集体中, Fe_3O_4 纳米粒子不是直接接触, 而是通过与 NiPc 形成化学键而聚集, NiPc 分子将位于相互接触的 Fe_3O_4 纳米粒子的接触部位之间。

(3) NiPc 在 Fe_3O_4 纳米粒子聚集体表面的复合: 当 Fe_3O_4 纳米粒子的聚集体形成后, 由于体系中还存在相当一部分 NiPc, 而且此时体系还存在一部分溶剂, 溶剂中的 NiPc 将与聚集体表面的 Fe_3O_4 纳米粒子复合, 最后形成 NiPc-Fe_3O_4 纳米复合粒子。

以上三个过程都可使体系的能量降低, 故均为热力学自发过程。

2.3　NiPc-Fe_3O_4 纳米复合粒子的结构模型

(1) 在复合粒子内部 Fe_3O_4 纳米粒子呈无规堆积状态

NiPc-Fe_3O_4 纳米复合粒子的内部结构就是前面所述的 Fe_3O_4 纳米粒子聚集体结构。复合粒子的形貌为不规则球形[7], 说明所形成的聚集体呈无规堆积状态。通过密度计算证明复合粒子中的 Fe_3O_4 纳米粒子不是密堆积状态。因为在密堆积中粒子的体积至少应占总体积的 68.02 %[10], 测得 Fe_3O_4 纳米粒子的比重为 4.74 g/cm^3, 复合粒子的平均粒径为 0.20 μm, 若 Fe_3O_4 纳米粒子的体积占复合粒子的体积的 68.02 %, 则可计算出复合粒子的密度应为 3.22 g/cm^3, 但实测复合粒子的密度为 2.60 g/cm^3, 所以复合粒子内部的 Fe_3O_4 纳米粒子不是密堆积。这也为复合粒子内部的 Fe_3O_4 纳米粒子呈无规堆积状态提供了依据。

在复合粒子内部, 由于 NiPc 是溶解在 DMF 中形成溶液后再与 Fe_3O_4 纳米粒子复合, 在溶液中 NiPc 是以单个分子的形式存在, 而且一个 NiPc 分子可以同时与两个 Fe_3O_4 纳米粒子复合, 因此可认为在复合粒子内部 NiPc 是以单个分子的形式与 Fe_3O_4 纳米粒子复合。

(2) 在复合粒子表面 NiPc 呈分子分散层状态

为了研究 NiPc 在 NiPc-Fe_3O_4 纳米复合粒子表面的存在形式, 我们按不同的 NiPc-Fe_3O_4 纳米复合

粒子的组成制备样品,然后测定其 XRD(图 2),发现

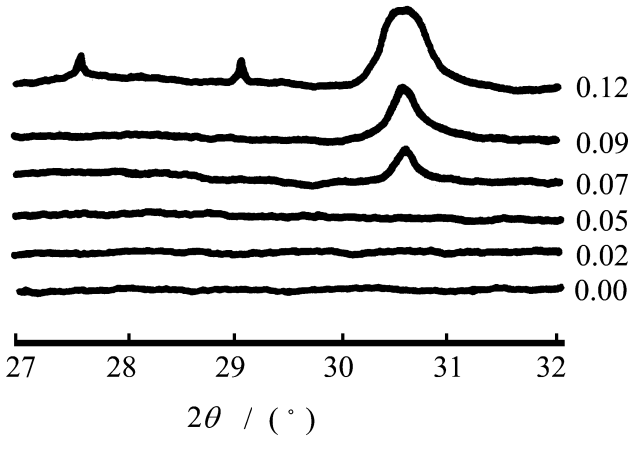

图 2　NiPc-Fe_3O_4 纳米复合粒子的 XRD

Fig. 2　XRD of NiPc-Fe_3O_4 nanoparticles complex with different componets of NiPc

当 NiPc 的 Q≤5.0 %时,复合粒子的 XRD 不出现 NiPc 的特征衍射峰。为了排除因 NiPc 含量少而不出现其衍射峰的可能性,我们用机械混合的方法制备了 Fe_3O_4 纳米粒子与 NiPc(其重量为前者的 2 %)的机械混合样品,并测定其 XRD(图 3),发现在 2[= 27～32 度范围内呈现 NiPc 的特征衍射峰(Fe_3O_4 在此范围内无衍射峰)。这就证明了图 2 中当 NiPc 的 Q≤5.0 %时,复合粒子不出现 NiPc 的衍射峰,不是因为 NiPc 的含量低,而是因为 NiPc 是以分子分散层的形式与复合粒子表面的 Fe_3O_4 纳米粒子复合。这种分子分散层是指当 NiPc 在复合粒子表面形成一层复合层时,NiPc 均以单个分子的形式将复合粒子表面全部覆盖而形成复合层,而且在适当的条件下,复合粒子表面可形成随机叠加的多层分子分

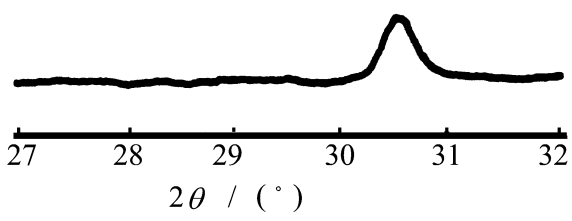

图 3　Fe_3O_4 纳米粒子与 NiPc(其重量为前者的 2%)的机械混合样品的 XRD

Fig. 3　XRD of Fe_3O_4 nanoparticles mixed mechanically with 2 wt% of NiPc

散层。从图 2 还可看出,当 NiPc 的重量百分含量超过一定数值时,就会出现 NiPc 的衍射峰,也就是说,NiPc 以分子分散层分散在复合粒子表面是有限度的,当超过这个限度时,一部分 NiPc 就不再以分子分散层的形式存在,而是以晶体的形式存在,即复合粒子表面出现剩余晶相。以上方法与谢有畅等人研究 La_2O_3 在 Al_2O_3 表面的分散状况的方法[11]有相似之处,说明这类方法可用于多种体系。

我们用文献报道的方法[12]测定了 NiPc 在复合粒子表面分子分散层最大量 C_0 为 0.06 g/g (Fe_3O_4)。当 NiPc 在复合粒子表面的含量低于 C_0 时,NiPc 在复合粒子表面以分子分散层形式存在,复合粒子的 XRD 不呈现 NiPc 的特征衍射峰。当 NiPc 在复合粒子表面的含量高于 C_0 时,高出部分的 NiPc 将以晶体的形式存在,即复合粒子表面出现剩余晶相。

3　结　论

(1) 对 NiPc 与 Fe_3O_4 纳米粒子的复合过程的分析结果表明,在复合过程中,一部分 NiPc 与所有 Fe_3O_4 纳米粒子表面特定位置的活化态 O 离子形成化学键,在此基础上,Fe_3O_4 纳米粒子发生聚集,形成聚集体。相当一部分 NiPc 与聚集体表面的 Fe_3O_4 纳米粒子复合从而形成 NiPc-Fe_3O_4 纳米复合粒子。

(2) 对 NiPc-Fe_3O_4 纳米复合粒子的结构模型的研究表明,在复合粒子的内部,Fe_3O_4 纳米粒子呈无规的非紧密堆积状态,在复合粒子表面,相当一部分 NiPc 以分子分散层的形式与 Fe_3O_4 纳米粒子复合,其分子分散层最大量为 0.06 g/g(Fe_3O_4)。

参考文献:

[1] 余锡宾,王华林,訾振军,等. 无机-有机杂化材料的进展[J]. 材料导报,1997, 11(2):49- 52.

[2] Wen J, Vasudevan V J, Wilkes G L. Abrasion resistant inorganic/organic coating materials prepared by the sol-gel methods [J]. J Sol-gel Sci Tech, 1995, 5:115- 126.

[3] Liu Yanjing, Wang Anbo, Claus Richard O. Lay-by lay electrostatic self-assembly of nanoscale Fe_3O_4 particles and polyimide precursor on silicon and silica surface[J]. App Phys Lett, 1997, 71(16):2265- 2267.

[4] Beecraft L L, Ober C K, Barber D B, et al. Optical composite materials[J]. Polym Mater Sci Eng, 1995, 73:162- 163.

[5] Hamdoun B, Ausserre D, Joly S, et al. New nanocomposite materials[J], J Phys II, 1996, 6(4):493- 501.

[6] Xu C Z, Eldada L, Wu C J, et al. Photoimageable, low shrinkage organic-inorganic hybrid materials for practical multimode channel waveguide[J]. Chem Mater, 1996, 8: 2701- 2703.

[7] 黄　俊,官建国,袁润章. Fe_3O_4 纳米复合粒子研究[J]. 复合材料学报,1999, 16(4):35- 38.

[8] Kuninotu Kasuga, Minoru Tsutsui. Some new developments in the chemistry of metallophthalocyanines[J]. Coordination Chemistry Review, 1980, 32:65- 95.

[9] Morrison S Roy. 赵璧英,刘英俊译,表面化学物理[M]. 北京:北京大学出版社,1984. 19- 29.

[10] 大连理工大学. 无机化学(第三版)[M]. 北京: 高等教育出版社,1990. 343- 345.

[11] 谢有畅,钱民协,唐有祺. 添加剂 La_2O_3 对甲烷化催化剂中镍的分散度和热稳定性的影响[J]. 中国科学 B 辑,1983, 9: 788- 795.

[12] 张世超,谭　杰, 魏建森,等. 单分子层复合微粉研究[J]. 复合材料学报,1997, 14(3):15- 18.