第 16 卷 第 4 期 复 合 材 料 学 报 Vol 16 No. 4
1999 年 10 月 ACTA MATERIAE COMPOSITAE SINICA October 1999

Fe_3O_4 纳米复合粒子研究

黄 俊 官建国 袁润章
(武汉工业大学 材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070)

摘 要 制备了酞菁镍(NiPc)-Fe_3O_4 纳米复合粒子, 研究了其化学稳定性和磁性能。结果表明, NiPc 在 Fe_3O_4 纳米粒子表面形成了复合层, 并且它们之间形成了一定程度的化学键。NiPc 复合层可有效地保护 Fe_3O_4 纳米粒子不被空气氧化, 显著提高了其抗氧化能力, 并降低了其矫顽力。

关键词 酞菁镍, 纳米复合粒子, 抗氧化, Fe_3O_4
中图分类号 TB383

电磁流变液是由微米级的复合粒子作为悬浮粒子与合适的液体载体所组成。复合粒子通常由两部分组成, 其中一部分在电场作用下具有电流变性, 另一部分则在磁场作用下具有磁流变性[1]。因此, 电磁流变液既具有电流变性又具有磁流变性, 有可能同时兼顾两者的优点[2], 是一类具有极高研究价值的智能材料。要制备高性能的电磁流变液, 关键是制备高性能的复合粒子。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, 可用来作为复合粒子中的磁性粒子。但是, Fe_3O_4 纳米粒子极易被氧化, 所以制备过程必须在隔绝空气的条件下进行, 这就使制备工艺复杂化。

本文中利用有机-无机纳米复合技术, 将酞菁镍(NiPc)与 Fe_3O_4 纳米粒子复合, 制备了微米级的NiPc-Fe_3O_4 纳米复合粒子, 简化了制备工艺。对NiPc-Fe_3O_4 纳米复合粒子进行了表征, 研究了其化学稳定性和磁性能。由于NiPc 具有半导体性质, 可组成电流变液, 因此NiPc-Fe_3O_4 纳米复合粒子的制备为获得高性能的电磁流变液打下了基础。

1 实验部分

原料 酞菁镍(NiPc)按文献[3]报道的方法制备。$FeSO_4 \cdot 7H_2O$, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 为分析纯, 其它试剂均为分析纯。

Fe_3O_4 纳米粒子的制备 将 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 和 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 按 1∶2 的摩尔比溶解于蒸馏水中, 滴加NaOH (6N)溶液并同时搅拌, 以生成 Fe_3O_4 纳米粒子。反应式如下:

$$Fe^{2+} + 2Fe^{3+} + 8OH^- = Fe_3O_4\downarrow + 4H_2O$$

用水反复洗涤 Fe_3O_4 纳米粒子以除去盐, 并使溶液中的pH≈ 7。

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, 在一定温度下(可以是室温)搅拌并真空蒸发此溶液, 则得NiPc-Fe_3O_4 纳米复合粒子。

收修改稿, 初稿日期: 1998-07-13, 1998-04-29
国家自然科学基金资助项目(29674021); 湖北省自然科学基金资助项目(97J086)

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.n

测试 NiPc-Fe_3O_4 纳米复合粒子的XRD 是在D/MAX-RB 型(日本)X-射线衍射仪上测定。SEM 是在SX-40 型(日本)扫描电子显微镜上测定。TEM 是在HITACHI H-600 型 (日本)电子显微镜上观察。IR 光谱是在60 SXB 型(美国)付里叶变换红外光谱仪上测定。磁性能是在3257-15 型(日本)直流磁滞徊线跟踪仪上测定。比重用比重瓶测定。

在空气中将NiPc-Fe_3O_4 纳米复合粒子缓慢加热,加热速度为10 ℃/min,观察其中Fe_3O_4 氧化成黄色的Fe_2O_3,并记录该温度$T_{氧化}$。将复合粒子置于一定浓度的酸或碱或有机溶剂中,观察复合粒子的变化。

2 实验结果与讨论

2.1 Fe_3O_4 纳米粒子的制备

图1为Fe_3O_4 纳米粒子在水溶液中的TEM 照片。制备此Fe_3O_4 纳米粒子时,NaOH(6N)的滴加速度为3 ml/min,溶液的最终pH = 11。从图中可知,Fe_3O_4 纳米粒子呈比较规则的球形,其平均粒径为10 nm。改变NaOH 的滴加速度分别为0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 6.0 ml/min, 所得到的Fe_3O_4 纳米粒子的大小和形状没有明显变化, 这表明NaOH 的滴加速度对Fe_3O_4 纳米粒子的生成影响较小。通过控制NaOH 的加入量,可得到具有不同最终pH 值的溶液。如果pH < 8,溶液呈棕黄色,沉淀的磁性很弱,这是由于大部分产物可能为FeOOH 的缘故。若pH 值= 10～12,可得到磁性较强的黑色Fe_3O_4 纳米粒子。若pH > 12,溶液的强碱性可使Fe_3O_4 纳米粒子团聚成较大的粒子,使其矫顽力增大,这对制备电磁流变液不利。因此,溶液最终pH = 10～12 时,可使反应完全并可获得较理想的Fe_3O_4 纳米粒子。

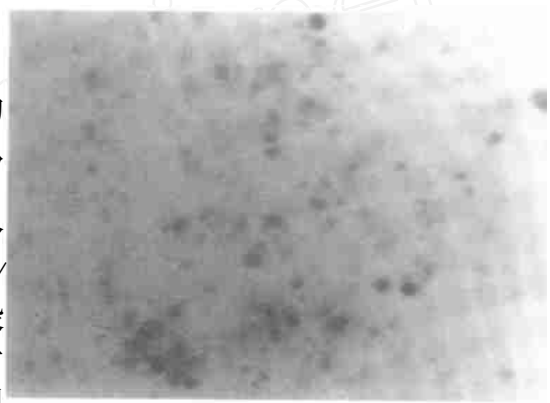

图1 Fe_3O_4 纳米粒子的TEM 照片(放大12 万倍)

Fig. 1 TEM of Fe_3O_4 nanoparticles (120,000 times)

2.2 NiPc-Fe_3O_4 纳米复合粒子的表征

图2为NiPc 和NiPc-Fe_3O_4 纳米复合粒子的XRD 图谱。由图2可知,NiPc 主要呈现酞菁的特征衍射峰,具有典型的晶体结构。当NiPc 与Fe_3O_4 纳米粒子复合以后,酞菁的特征衍射峰消失,出现了Fe_3O_4 的特征衍射峰。这说明NiPc 不再以晶体的方式堆积,而是以非晶态的单分散层复合在Fe_3O_4 纳米粒子的表面。

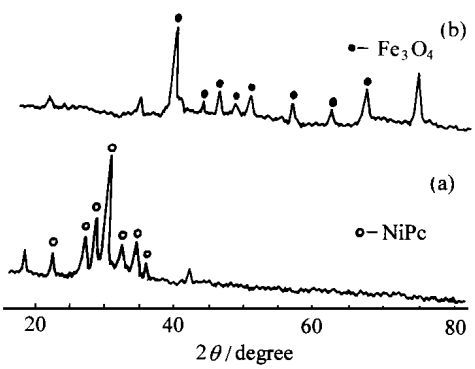

图2 NiPc (a) 和NiPc-Fe_3O_4 纳米复合粒子 (b) 的XRD 图谱

Fig. 2 XRD of NiPc (a) and NiPc-Fe_3O_4 nanoparticles complex (b)

图3为NiPc 和NiPc-Fe_3O_4 纳米复合粒子的SEM 照片。从图中可知,NiPc 呈不规则的柱状,再根据图2中NiPc 的XRD,可知NiPc 为柱状晶体,其平均尺寸为0.3 μm。当NiPc 与Fe_3O_4 纳米粒子形成复合粒子以后,其晶体结构消失,复合粒子呈现不很规则的球形结构,其平均粒径为0.2 μm, NiPc 则覆盖在其表面。一个复合粒子包含多个Fe_3O_4 纳米粒子,这可能是复合时Fe_3O_4 纳米粒子浓度较大的缘故。

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.n

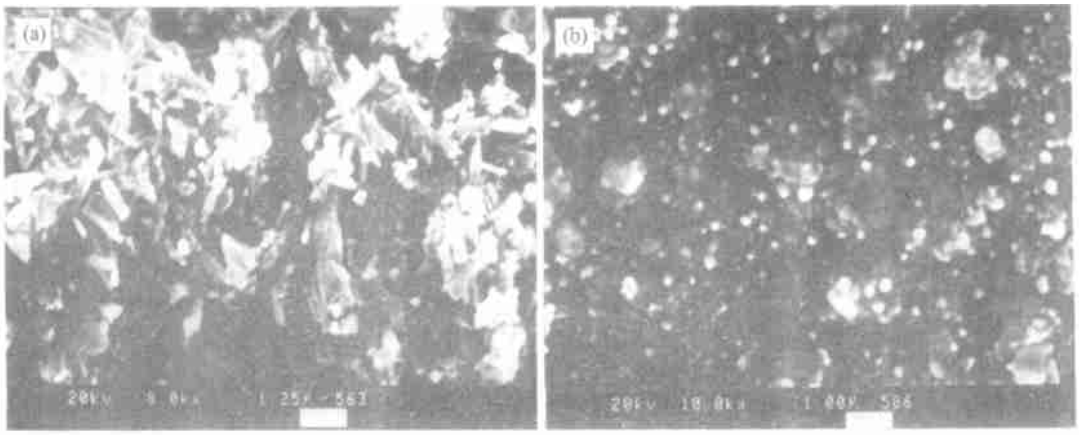

图 3　NiPc (a) 和 NiPc-Fe_3O_4 纳米复合粒子 (b) 的 SEM 照片

Fig. 3　SEM of NiPc (a) and NiPc-Fe_3O_4 nanoparticles complex (b)

根据NiPc 结构[3]和其中各键的键长[4], 可估算出一个NiPc 分子的有效覆盖面积为 7.57 $\times 10^{-15}$ cm^2。测得NiPc-Fe_3O_4 纳米复合粒子的比重为 2.60 g/cm^3, 可估算出 1g 复合粒子的总表面积为 1.15 $\times 10^5$ cm^2, 并可估算出在 Fe_3O_4 纳米粒子表面包覆一层NiPc 需要 0.015 gNiPc, 此时NiPc 在复合粒子中的重量百分含量为 1.5 %, 由此也可估算出NiPc 的其它重量百分含量对应的包覆层数 n。

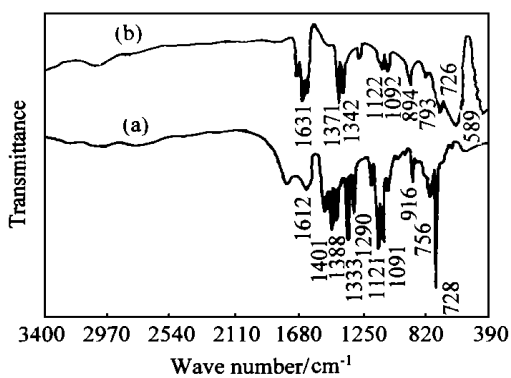

图 4　NiPc (a) 和 NiPc-Fe_3O_4 纳米复合粒子(b) 的 IR 图谱

Fig. 4　IR of NiPc (a) and NiPc-Fe_3O_4 nanoparticles complex (b)

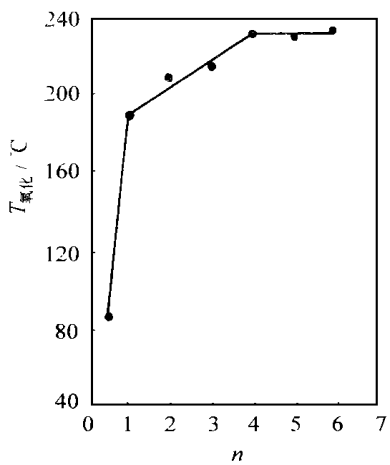

图 5　$T_{氧化}$随 n 的变化关系

Fig. 5　Relationship between $T_{oxidation}$ and n

图 4 为NiPc 和NiPc-Fe_3O_4 纳米复合粒子的 IR 图谱。从图中可知, 两者的 IR 差别很大, 说明NiPc 与 Fe_3O_4 纳米粒子之间存在化学键作用。在NiPc 的 IR 中, 出现较强的 1401 cm^{-1}, 1388 cm^{-1}二个吸收峰, 此为C=N 的伸缩振动。但在NiPc-Fe_3O_4 纳米复合粒子的 IR 中, 以上二个峰分别向长波方向移动至 1371 cm^{-1}, 1342 cm^{-1}处。这可作为NiPc 中C=N 上的电子与 Fe_3O_4 纳米粒子中 Fe (II), Fe (III) 离子形成了一定程度的化学键的依据, 由于这种化学键的形成, 使C=N 的电子更分散, 其吸收峰红移。

2.3　NiPc-Fe_3O_4 纳米复合粒子的化学稳定性和磁性能

从表 1 可知, NiPc-Fe_3O_4 纳米复合粒子在碱和常用有机溶剂中很稳定, 但易被酸溶解。这

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.n

是因为包覆在 Fe_3O_4 纳米粒子表面的相邻NiPc之间存在空隙, H^+ 的体积很小, 可以穿过这些空隙与 Fe_3O_4 纳米粒子作用而使其溶解。

表1 NiPc-Fe_3O_4 纳米复合粒子在酸、碱及有机溶剂中的化学稳定性(NiPc的含量为3 wt%)

Table 1 Chemical stability of NiPc-Fe_3O_4 nanoparticles complex in acid, alkali and organic solvent (The component of NiPc is 3 wt%)

溶剂	H_2O	HCl (2N)	NaOH (6N)	无水乙醇	丙酮	乙酸乙酯	正辛烷
稳定性	稳定*	2小时溶解	稳定	稳定	稳定	稳定	稳定

* 15天无变化

Fe_3O_4 纳米粒子在空气中很容易氧化成黄色的 Fe_2O_3, 加热可使此氧化过程加快。当形成了NiPc-Fe_3O_4 纳米复合粒子以后, 其抗氧化能力显著提高。图5表明了复合粒子的氧化温度 $T_{氧化}$ 与NiPc包覆层数 n 的关系。从图5可知, 当 $n \geq 4$ 时, $T_{氧化}$ 最高, 达230 ℃, 当 n 递减至1时, $T_{氧化}$ 也缓慢下降至190℃, 若 n 继续减少, 则 $T_{氧化}$ 急剧下降。这说明 $n \geq 4$ 时, NiPc可很好地保护 Fe_3O_4 纳米粒子不被氧化, 当 $n < 1$ 时, 由于NiPc不能有效地覆盖 Fe_3O_4 纳米粒子表面, 其保护效果差。这种变化趋势可解释如下: O_2 中O=O键长为1.32 Å[4], 当 $n = 4$ 时, Fe_3O_4 纳米粒子表面的多层NiPc包覆层有效地阻止了 O_2 与其接触而起到较好的保护作用。当 n 下降时, Fe_3O_4 纳米粒子表面的CuPc包覆层的空隙程度逐渐增大, 阻止 O_2 的能力下降, 故 $T_{氧化}$ 下降。

当 $n > 4$ 时, 取少量此复合粒子在水中和DMF中超声分散后, 再用永久磁铁吸清, 发现溶液中存在游离的NiPc, 而当 $n \leq 4$ 时则无此现象。这说明NiPc用量过高时, 有一部分NiPc与 Fe_3O_4 纳米粒子不能形成有效的复合。

将此复合粒子在室温下放置6个月再进行上述实验, 其结果不变, 说明此复合粒子长时间放置后稳定性较好。

经测定 Fe_3O_4 纳米粒子的矫顽力 H_c 为376 A/m, 而NiPc-Fe_3O_4 纳米复合粒子的 H_c 显著降低, 为19.0 A/m, 这对制备电磁流变液非常有利, 可以缩短其响应时间。其原因有待于进一步研究。

3 结 论

(1) 制备了NiPc-Fe_3O_4 纳米复合粒子。其中NiPc以非晶态的单分散层复合在 Fe_3O_4 纳米粒子的表面, 并通过一定程度的化学键与 Fe_3O_4 纳米粒子形成了有效的复合。

(2) 该复合粒子在碱和常用有机溶剂中稳定, 但在酸中易溶解。NiPc与 Fe_3O_4 纳米粒子复合后, 其抗氧化能力显著提高, 矫顽力大幅度降低。

参 考 文 献

1 Hideyuhi Takeda, Kunihiro Matsushita, *et al*. Mechanism of the synergistic effect in EMR fluids studied by direct observation. In: Proceedings of the 6th International Conference on ERF, MRS, and their Application. Japan: July-Yonezawa, 1997. 238

2 Postrekhin E V, Zhou L W. Effective medium and electromagnetorheological fluids, In: Proceedings of the 6th International Conference on ERF, MRS, and their Application. Japan: July-Yonezawa, 1997. 232

3 Kuninotu Kasuga, Minoru Tsutsui. Some new developments in the chemistry of metallophthalocyanines. *Coordination Chemistry Review*, 1980, 32: 67～95

4 大连理工大学编. 无机化学(第三版). 北京: 高等教育出版社, 1990. 322

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

STUDY ON Fe_3O_4 NANOPARTICLES COMPLEX

Huang Jun　　Guan Jianguo　　Yuan Runzhang
(State Key Laboratory for Advanced Technology of Materials Synthesis and Processing,
Wuhan University of Technology, Wuhan 430070)

Abstract　Nickel phthalocyanine (NiPc)-Fe_3O_4 nanoparticles complexes were prepared and their chemical stability and magnetic property were measured. The results show that NiPc forms complex layers on the surface of Fe_3O_4 nanoparticles and there is somewhat chemical bonding between them. NiPc can protect Fe_3O_4 nanoparticles effectively from oxidizing and improve their antioxidation ability greatly. In addition, H_c of NiPc-Fe_3O_4 nanoparticles complex is much lower than that of Fe_3O_4 nanoparticles.

Key words　nickel phthalocyanine, nanoparticles complex, antioxidation, Fe_3O_4

新书评介

《用于土木建筑领域的纤维增强复合材料》

本书是"新材料丛书"之一, 由日本 CCC (利用连续纤维的混凝土系复合材料) 研究会监修, CMC 公司出版, 1998 年 8 月发行, 16 开本 181 页, 订价高达 47000 日元(不含税, 约核人民币 3500 元)。

住友建设株式会社土木统括部技术部的中井裕司在书评中介绍说:

该书网罗了在土木建筑领域开始利用的连续纤维系补强材料情况, 介绍其适用现状和展望将来。

在建筑领域, 从古代起就采用土、石、水泥等抗拉强度不高的材料, 而钢筋补强混凝土的发明使材料学得到发展。然而到 1980 年代, 所谓"混凝土恐慌"成为社会性问题, 钢筋混凝土结构的耐久性神话破灭, 进行了提高耐久性的研究开发工作。其中之一就是连续长纤维补强材料在建设领域的适用性研究。1990 年前后开始搞实证性结构的建设, 现在在日本国内有 140 多个连续纤维补强棒材料(张紧材料, 代替钢筋) 的实施实例, 而连续纤维片材则是在 1995 年阪神淡路大震灾之后取得了质和量上的急速发展。日本国内的连续纤维复合材料研究触发了国外的研究, 现状是日本大大的领先。

该书由搞连续纤维补强材料在建设领域适用研究的CCC 研究会的主要成员执笔。内容记述了连续纤维系复合材料中所用材料的特性, 复合材料的制造方法和种类, 日本国内及海外的研究现状和适用实例, 还有对今后的展望。这样一来, "在建设领域为什么开始采用连续纤维系复合材料"这一问题, 一看就能理解; 能明确技术水平现状, 能体味出今后应该走的路。

这是一本首先对研究者, 并对把连续纤维复合材料应用于建设领域实务的技术人员, 还有相关专业学生最适合的参考书。从不同角度看, 对于试图在建设领域采用新材料的研究人员来说, 确信该书能指明研究方向, 特予推荐。全书有以下 7 章:

第 1 章　在建设领域中纤维增强复合材料的开发经纬
第 2 章　复合材料中所用材料和一般成型方法
第 3 章　混凝土补强用连续纤维(复合材料) 筋
第 4 章　现有混凝土结构的修补补强用纤维增强复合材料
第 5 章　代替钢筋用的纤维增强复合材料
第 6 章　纤维增强混凝土
第 7 章　纤维增强复合材料的将来展望

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.n