复合材料学报
ACTA MATERIAE COMPOSITAE SINICA
第17卷 第3期 8月 2000年
Vol 17 No. 3 August 2000

文章编号: 1000-3851(2000)03-0024-04

羰基铁/酞菁钴复合粒子的制备及表征

龚荣洲, 官建国, 方 亮, 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: 酞菁钴(CoPc)和羰基铁的原位复合,制备出稳定的铁/酞菁钴复合粒子。XRD、SEM、TG 和DTA 的表征表明: 复合粒子的结构、形态和组成与采用的制备方式有关。分解时,羰基铁的浓度越低,复合粒子的粒径越小。CoPc 和羰基铁的混合液回流,CoPc 用量不小于6.7% (质量分数),可得以铁为主、粒径1.20 μm ±0.10 μm、密度3.664 g/cm3、CoPc 完全包覆的铁/酞菁钴复合粒子。CoPc 的完全包覆提高了复合粒子中超微铁的抗氧化性。

关键词: 有机/无机复合粒子; 羰基铁; 酞菁钴; 原位复合
中图分类号: TB 383; TB 333 **文献标识码**: A

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF CARBONYL-IRON/COBALT-PHTHALOCYANINE COMPOSITES

GONG Rong-zhou, GUAN Jian-guo, FANG Liang, YUAN Run-zhang
(State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: The carbonyl-iron/cobalt-phthalocyanine composites were obtained while the solution of carbonyl-iron and cobalt-phthalocyanine (CoPc) mixing into DMF was backflowing for 3 hours at 114～120℃ composite *in situ*. Composite particles were analyzed using XRD, SEM, TG and DTA. The result shows that the composition and structure of the Fe/CoPc composites are different using various methods of synthesis. The lower the concentration of carbonyl iron decomposing and forming Fe particles, the smaller the average diameter of composites. The surface of the Fe/CoPc composites is covered completely by CoPc, they are almost regular spherical shape and their diameter is of 1.20 μm ±0.10 μm when the mass content of CoPc in the backflow solution is above 6.7%. Density of the composites is cut down to 3.664 g/cm^3 and anti-oxygenation of ultramarinen-Fe particles in the composites is advanced obviously.

Key words: organic/inorganic composites; carbonyl iron; cobalt-phthalocyanine; composite *in situ*

磁流变液(magnetorheological suspension, MRS)通常为可磁化微粒分散于基液(有机相)中组成悬浮液,外加磁场作用下表观粘度发生变化的磁致变智能材料。它在抗震减振系统、离合系统、阻尼器和刹车系统的应用引起研究的广泛关注[1,2]。目前MRS 存在(1)磁流变响应时间慢,(2)抗沉降性不好,和(3)材料的磁饱和强度不高等问题。磁致流变效应主要影响因素为铁磁介质(微粒)的结构与特性[3]。制备密度小、比饱和磁化强度高、与基液亲合性好的微粒是提高MRS 性能的主要研究思路。

然而,铁的低电极电势决定它在空气中易被氧化,且随其微粒的粒径减小,微粒比表面积越大,抗氧化性越弱。有机/无机复合型电磁功能材料的发展[4,5]为上述构想的实现提供了可能。微粒的有机包覆层不仅可以阻隔氧化剂对复合粒子中超微铁粒子的侵蚀,而且可提高微粒与基液的亲合性。

本研究采用有机/无机复合技术,羰基铁(Fe(CO)$_5$)与酞菁钴(CoPc)原位(*in situ*)复合,制备出粒径1.20 μm ±0.10 μm、CoPc 完全包覆的铁/酞菁钴(Fe/CoPc)复合粒子。以下为Fe/CoPc 复合粒子的制备及表征。

收稿日期: 1999-07-28; 收修改稿日期: 1999-10-08
基金项目: 国家自然科学基金资助项目(29674021 和 29904005); 武汉工业大学材料复合新技术国家重点实验室开放基金资助
作者简介: 龚荣洲(1963), 男, 博士, 副教授, 主要从事有机-无机复合材料和电磁流变液等方面的研究。

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

1 实 验

1.1 复合粒子的合成

图 1 为 $Fe(CO)_5$ 与 CoPc 原位复合过程。CoPc 超声分散于 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)中, 不同实验阶段加入 $Fe(CO)_5$, 在 114~120℃油浴加热回流 3h。羰基铁受热分解, 产生的 CO 气体被 $KMnO_4$ 水溶液吸收, 产生的铁与 CoPc 一起聚积在 DMF 中形成各类复合粒子。离心、磁铁加速沉降, 分离出的复合粒子, 控制温度≤100℃真空干燥 24 h, 获得备用复合粒子。

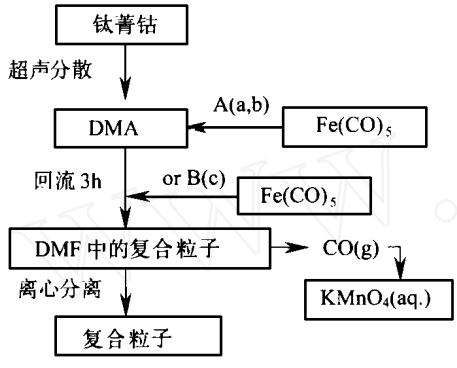

图 1 $Fe(CO)_5$ 与 CoPc 原位复合过程

Fig. 1 Experimental process of composite *in situ* for carbonyl-iron and cobalt-phthalocyanine

在复合过程(图 1)中, a、b 和 c 三个合成实验为复合粒子两类制备方式的典型代表。方式 A 为 CoPc 的 DMF 溶液与 $Fe(CO)_5$ 混合液加热回流使 $Fe(CO)_5$ 受热分解的制备方式。其中 a: 3 g 的 CoPc 溶于 50 ml DMF, 加入 50 ml $Fe(CO)_5$; b: 5 g 的 CoPc 溶于 250 ml DMF, 加入 50 ml $Fe(CO)_5$。方式 B 为 CoPc 的 DMF 溶液加热回流过程中滴加 $Fe(CO)_5$ 受热分解的制备方式。其 c: 5 g 的 CoPc 溶于 250 ml DMF 加热回流过程中缓慢滴加 50 ml $Fe(CO)_5$。

1.2 复合粒子的测试

两种原位复合方式获得的复合粒子, 用 X-射线衍射(D/MAX-YB Model, XRD)分析, 确定复合粒子的组分组成; 扫描电子显微镜(JOEL JSM-35CF, SEM)分析, 表征复合粒子的粒径大小和粒径分布; 热分析(TAS-100, 热重分析(TG)和差热分析(DTA)), 表征复合粒子在空气中的热稳定性及其有机成分的含量。液体石蜡作分散剂, 比重瓶法测定复合粒子的填实密度。

2 结果与讨论

2.1 复合粒子的粒径

a、b 和 c 三种实验结果(图 2, 三种复合粒子的 SEM 图)表明: 复合粒子的形状和粒径大小与其制备方式以及 $Fe(CO)_5$ 在反应系统中的浓度相关。

反应系统中, $Fe(CO)_5$ 分解时浓度越小, $Fe(CO)_5$ 受热分解形成的铁的聚集几率越小, 所形成的复合粒子的粒径就越小。在实验 a 和 b 中, 当 $Fe(CO)_5$ 与 CoPc 的 DMF 溶液的体积比从 1∶1 降低到 1∶5 时, 获得的复合粒子的平均粒径从 1.60 μm 降低到 1.20 μm, 见图 2(a 和 b)。复合粒子从 DMF 中分离时采用了磁铁加速沉降, 引起了它们的磁化, 图 2(a 和 b)中可见被磁化的复合粒子相聚集的状态。在实验 c 中, CoPc 的 DMF 溶液回流过程中滴加 $Fe(CO)_5$, 在回流液中 $Fe(CO)_5$ 的浓度最小, 获得的

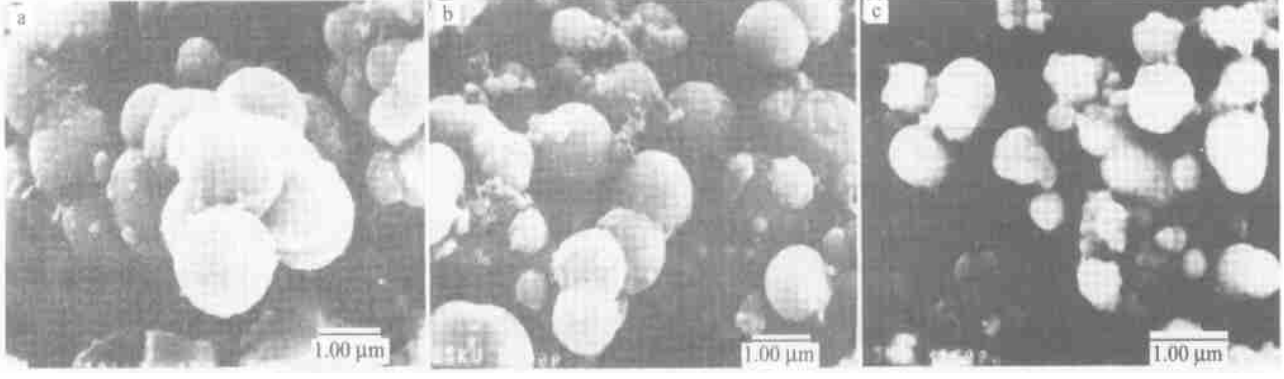

图 2 样品 a、b 和 c 的 SEM 照片(a: $Fe(CO)_5$ 与 CoPc 的 DMF 溶液的体积比为 1:1; b: $Fe(CO)_5$ 与 CoPc 的 DMF 溶液的体积比为 1∶5; c: CoPc 的 DMF 溶液回流中滴加 $Fe(CO)_5$)

Fig. 2 The SEM figures for various concentration of carbonyl iron in the compound of carbonyl iron and the solution of cobalt-phthalocyanine in DMF (a: 50(v/v)%, b: 16.7(v/v)%) and c is that carbonyl iron is dripping into the backflow solution of the cobalt-phthalocyanine in DMF

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

复合粒子的平均粒径最小(0.75 μm),见图2(c)。

2.2 复合粒子的组成、结构

当CoPc与$Fe(CO)_5$质量比不小于6.7%时,近4%的CoPc在α-Fe的晶粒中和晶粒之间吸附、结晶,剩余的CoPc吸附、结晶、包覆于复合粒子表面,形成复合粒子的CoPc完全包覆层,阻隔氧化剂对内部易氧化组分的氧化。

正是这样,实验a中CoPc的用量为4%,在晶粒中和晶粒之间吸附、结晶后剩余的CoPc不足以在复合粒子表面形成完全包覆层,复合粒子中部分α-Fe在空气中被氧化成Fe_3O_4,结果样品a中的主要成分为Fe_3O_4、α-Fe及CoPc,见图3(a)。实验c中CoPc的用量为6.7%,其剩余的CoPc虽足够对复合粒子表面形成完全包覆,但$Fe(CO)_5$的滴加过程中受热分解形成的Fe(无惰性气氛保护)被空气氧化成为Fe_3O_4,结果样品c中的主要成分为Fe_3O_4和CoPc,见图3(c)。实验b中CoPc的用量为6.7%,剩余的CoPc在复合粒子表面形成完全包覆层,隔绝了空气中对复合粒子中α-Fe的氧化,样品b中的主要成分为α-Fe和CoPc,见图3(c),它称为Fe/CoPc复合粒子。

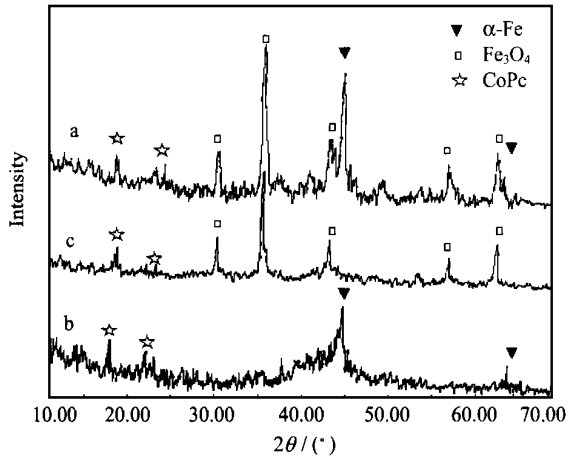

图3　a、b和c样品的XRD图

Fig. 3　XRD pattern for the samples of a, b and c

2.3 Fe/CoPc复合粒子的稳定性

样品b(Fe/CoPc复合粒子)的TG和DTA(图4)结果表明:在180℃内无失重和吸、放热特征,表明:在空气环境下,Fe/CoPc复合粒子的热稳定性约为180℃。

复合粒子在314.2℃处存在明显的有机层(CoPc)放热峰,在454.6℃和509.3℃两处存在α-Fe的氧化放热峰。复合粒子的失重曲线在545℃之后就与基线平行。与粉末铁热分析标准图谱比较可知:复合粒子中铁的氧化放热峰从536℃降低到454.6℃和从598℃降低到509.3℃。可以推断:(1)CoPc在复合粒子中的存在;(2)在CoPc燃烧后,复合粒子中的α-Fe晶粒的表面积极大,造成α-Fe的氧化峰降低80℃左右,且在545℃之后的TG线表明无增重(无铁及其氧化物的氧化),即在这之前将α-Fe彻底氧化成Fe_2O_3。换言之,复合粒子内部由粒径更小的超微α-Fe组成,晶粒间为CoPc所键链(d-π共轭),对超微α-Fe粒子的热稳定性起到了增强作用。

XRD及TG和DTA分析表明,在545℃之前将α-Fe彻底氧化成Fe_2O_3。用文献[6]的计算方法,可以获得复合粒子中的α-Fe的质量百分数为78.9%。

用液体石蜡作分散剂,采用比重瓶方法,测得Fe/CoPc复合粒子的填实密度为3.664 g/cm^3。

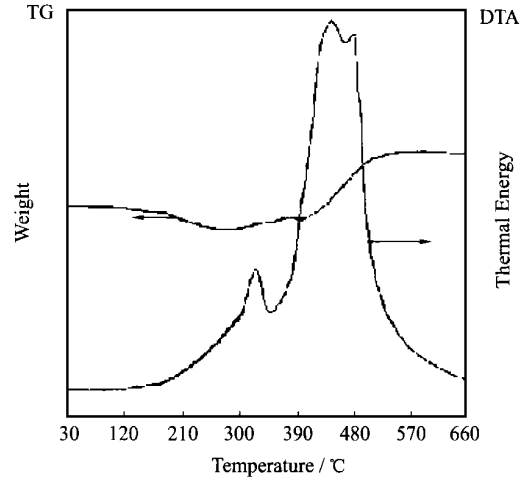

图4　Fe/CoPc复合粒子的TG和DTA图

Fig. 4　TG and DTA figures of the carbonyl-iron/cobalt-phthalocyanine composites

2.4 复合过程模型

结合制备过程的分析结果,可以提出上述复合粒子的制备模型(见图5)。

采用$Fe(CO)_5$与CoPc的DMF溶液的混合物回流反应3 h,CoPc与$Fe(CO)_5$的质量比不得小于6.7%,可获得稳定的Fe/CoPc复合粒子。混合液中$Fe(CO)_5$分解时的浓度是复合粒子粒径的决定因素。在反应系统中,由于CoPc的共轭大π键与α-Fe存在d-π共轭,使得CoPc全部在α-Fe的形成过程中结晶、吸附、包覆于α-Fe的晶粒之间及复合粒子

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

表面。因此, 离心、磁铁加速沉降分离后得无色透明的DMF, 表明CoPc全部加到了复合粒子上。

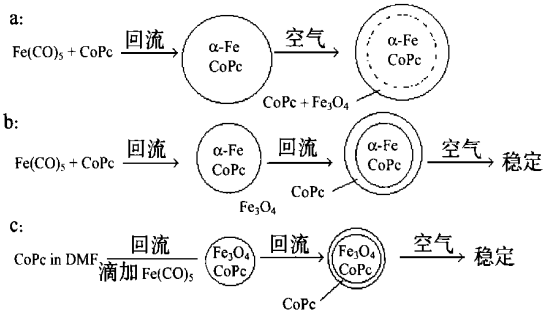

图5 复合粒子的制备模型

Fig. 5 The modelling of the process of composites

3 结 论

(1) 羰基铁与酞菁钴的DMF溶液混合物回流的原位复合方式, 可获得Fe/CoPc复合粒子。在空气中(无惰性气体保护的条件下)采用酞菁钴DMF溶液回流过程中滴加羰基铁, 羰基铁的分解产物被空气氧化为Fe_3O_4。

(2) 原位复合过程中的酞菁钴用量低于羰基铁的4% (质量比), 将不能形成酞菁钴的完全包覆层; 用量不小于6.7% (质量比)时, 酞菁钴对复合粒子的完全包覆, 提高了复合粒子的抗氧化性。

(3) 加热分解时, 羰基铁在溶液中的浓度是复合粒子粒径的控制因素, 浓度越低, 复合粒子的粒径越小。在其复合粒子的制备中, 羰基铁与酞菁钴的DMF溶液混合物回流的方式可获得的粒径分布比酞菁钴的DMF溶液回流中滴加羰基铁的方式更为狭窄。

参考文献:

[1] Carlson J D, Spencer B F. Magnetorheological fluid dampers for seismic hazard mitigation [A]. The 6th International Conference on ERF, MRS and Their Applications[C]. Japan, 1997. 74-75.

[2] Spencer Jr. B F, Sain M K. Controlling buildings: a new frontier in feedback[J]. *IEEE Control System*, 1997, 17(6): 19-35.

[3] 胡 林, 潘 胜, 吴建耀, 等. 羰基铁磁流变液的性能[A]. 见: 陆坤权, 邹宪武, 主编. 液态物理进展(1)[C]. 武汉: 武汉大学出版社, 1997. 276-282.

[4] 孙树清, 陈 萍, 吴培基, 等. 有机/无机复合型电磁分子功能材料[J]. 科学通报, 1999, 44(4): 339-350.

[5] Novak B M. Hybrid nanocomposite materials: between inorganic glasses and organic polymers[J]. *Adv Mater*, 1993, 5: 422-433.

[6] Armes S P, Gottesfeld S, Beery J G, *et al*. Conducting polymer-colloidal silica composites[J]. *Polym*, 1991, 32(13): 2325-2330.

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