复合材料学报 第24卷 第3期 6月 2007年
Acta Materiae Compositae Sinica Vol. 24 No. 3 June 2007

文章编号: 1000-3851(2007)03-0131-05

SiO_2/Ni 核-壳结构纳米粒子的制备及其磁性能

王威娜, 黄 昊, 张雪峰, 雷军鹏, 朱旭光, 董星龙*
(三束材料表面改性国家重点实验室, 大连理工大学 材料科学与工程学院, 大连 116023)

摘 要: 以硅酸钠为主要原料, 通过液相沉淀法在纳米镍粉表面包覆了一层 SiO_2。应用 XRD、FTIR、TEM、TGA、DSC 和 VSM 对复合粉体的结构、形貌和磁性能进行了研究。结果表明, SiO_2 以非晶态的形式包覆在纳米镍粒子表面, 形成了核-壳结构, 降低了纳米粉体的团聚现象。TGA 和 DSC 结果表明, SiO_2 的包覆提高了纳米粉体的抗氧化性。磁性分析结果表明, 粉体包覆前由于表面氧化层(NiO)的存在, 粉体的磁滞回线偏移; 包覆后的粉体由于 SiO_2的存在, 饱和磁化强度降低, 矫顽力升高。

关键词: SiO_2/Ni 纳米粒子; 表面包覆; 抗氧化性; 磁性能
中图分类号: O657 **文献标识码**: A

Preparation of SiO_2/Ni core-shell structured nanoparticles and their magnetic properties

WANG Weina, HUANG Hao, ZHANG Xuefeng, LEI Junpeng, ZHU Xuguang, DONG Xinglong*
(State Key Laboratory of Materials Modification by Laser, Ion and Electron Beams, School of Materials Science and Engineering of Dalian University of Technology, Dalian 116023, China)

Abstract: Magnetic Ni nanoparticles coated with silica were successfully synthesized via the liquid deposition method using Na_2SiO_3 as the main raw material, and their structures and properties were studied by X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectrometer (FTIR), transmission electron microscopy (TEM), thermogravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimetry (DSC) and vibrating sample magnetometer (VSM). XRD, FTIR and TEM results show that there is noncrystal silica on the surface of Ni nanoparticles and it prevents the nanoparticles from agglomerating. The oxidation resistance of SiO_2/Ni nanoparticles is improved because of the protection of the silica coating. Magnetic properties show that Ni and SiO_2/Ni are ferromagnetic materials. The hysteresis loop of Ni has an excursion because of the anti-ferromagnetic NiO. The silica coating reduces the saturation magnetization and improves the coercivity.

Keywords: Ni/SiO_2 nanoparticles; surface coating; oxidation resistance; magnetic properties

纳米粉体由于纳米效应引起的特殊的光、电、磁性能, 在催化剂[1]、磁流体[2]、微波吸收材料[3]、生物医学等方面具有广泛的应用前景[4]。近些年来, 对具有包覆层的纳米粉体的研究越来越多, 因为包覆层的存在能够阻止纳米粒子氧化、晶体长大、腐蚀和团聚, 并赋予特殊的性能。具有包覆层的磁性纳米粒子在磁性基础研究和工程应用等方面已经引起了极大重视。无机物来源广泛, 用无机物作为包覆层对磁性金属纳米粉体进行包覆可显著提高其稳定性和耐久性, 改变粉体的润湿性能和附着特性, 提高粉体在基体中的分散稳定性。Huang 等[5]首次报道了以异丙基铝前体和无水硝酸铁作为原料, 采用溶胶-凝胶法合成了由 Al_2O_3 包覆的平均粒径约为 55 nm 纯α-Fe 纳米复合材料。由于纳米 Fe 被 Al_2O_3 包覆, 从而能有效防止 Fe 的氧化。Aslam 等[6]应用水相溶胶凝胶法合成了 SiO_2/FePt 核-壳纳米颗粒, 由正硅酸乙酯在醇水溶液内氨水催化剂的作用下发生水解形成硅醇, 之后与颗粒表面的羟基发生缩聚反应形成 SiO_2。SiO_2 包覆后的复合粒子的抗氧化性以及在水中的分散稳定性均提高。

本文中通过酸洗的方法去除镍纳米粉体表层氧化物, 并以硅酸钠为主要原料, 采用液相沉淀法在纳米镍粉表面包覆了一层非晶态的 SiO_2 薄膜, 对这

收稿日期: 2006-07-17; **收修改稿日期**: 2006-10-23
基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50371012)
通讯作者: 董星龙, 教授, 博士生导师, 研究方向为纳米材料的制备及纳米功能复合材料的研究 E-mail: dongxl@dlut.edu.cn

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

种复合粉体的结构、形貌和性能等进行研究。

1　实验部分

1.1　主要原料

纳米镍粉: 直流电弧等离子体法制备[7]; 硅酸钠、六偏磷酸钠、氨水和无水乙醇均为分析纯。

1.2　实验过程

1.2.1　纳米镍粉表面氧化层的去除

用配好的稀盐酸(1∶10)和纳米 Ni 粉以质量比 6∶1 放入烧杯中进行反应, 采用超声波清洗机超声振荡 30 min, 静置 20 min 后倾倒上层清液, 并反复用去离子水洗涤至 pH 值为 6～7, 放入水中保存。

1.2.2　纳米镍/二氧化硅复合粉体的制备

将去除氧化层的纳米 Ni 粉配成浆料, 放入三口烧瓶内, 用氨水调节 pH 值为 10。然后加入 3 wt %的六偏磷酸钠, 超声振荡 30 min, 打开纳米粉体团聚体, 使纳米 Ni 粉尽量以单个粒子存在。水浴加热到 80～90 ℃, 用恒压滴定漏斗向三口烧瓶中缓慢加入 10 wt %的硅酸钠(硅酸钠的量以 SiO_2 的量计算), 同时机械搅拌, 用稀盐酸控制溶液的 pH 值约为 8。搅拌反应 2 h, 陈化 4 h, 抽滤, 用去离子水反复洗涤 3 次后放在烘箱内烘干 12 h, 研磨得到包覆样品。

1.3　样品分析与表征

使用日本理学电机公司的 D/Max-2400 X 射线衍射仪(XRD)对复合粒子的物相进行分析。表面处理前后的纳米镍粉经 KBr 压片后, 采用日本 Jasco 公司的 FT/IR-430 型傅立叶红外光谱仪测试, 考察纳米镍粉改性前后的红外吸收光谱的特征。采用瑞士 Mettler-Toledo 公司 TGA/SDTA85le 热重分析仪(TGA)及美国的 TA Instruments 公司的 DSC 分析仪, 于空气气氛下分析粉体的抗氧化性。将包覆产物用无水乙醇震荡分散, 采用 JEM-100CX Ⅱ型透射电子显微镜(TEM)观察复合粉体的形貌和粒径。使用 JDM-13 型振动样品磁强计(VSM)分析包覆前后样品的磁性能。

2　结果与讨论

2.1　纳米镍粉的单分散

纳米 Ni 粉的平均粒径为 28.3 nm, 粒子较小, 团聚现象严重, 在包覆前首先必须将团聚体打开, 这样才能保证包覆后的复合粒子粒径在纳米尺度范围内, 而不是对团聚体的整体包覆。纳米颗粒表面带有电荷, 溶液中一些带有相反电荷的离子由于受到电场的吸引围绕在颗粒周围构成吸附层, 形成双电层。双电层产生的 Zeta 电位越大, 则斥力越大, 越有利于颗粒分散。当 Zeta 电位等于 0 时(即等电点), 颗粒之间的库仑排斥力将完全消失。当库仑排斥力远小于范德华力时, 颗粒将发生团聚[8]。

将极少量(约 20 mg)纳米 Ni 粉放入 30 mL 蒸馏水中, 用稀盐酸溶液、稀氢氧化钠溶液及缓冲溶液 NaAc/HAc、$NH_4Cl/NH_3 \cdot H_2O$ 调节 pH 值; 超声分散 30 min 后, 测定 Zeta 电位 3 次, 取平均值。结果如图 1 所示, 纳米 Ni 粉的等电点为 pH = 3.77, 当 pH = 10.2 时, Zeta 电位最大, 此时排斥力最大, 最有利于纳米 Ni 粉的单分散。

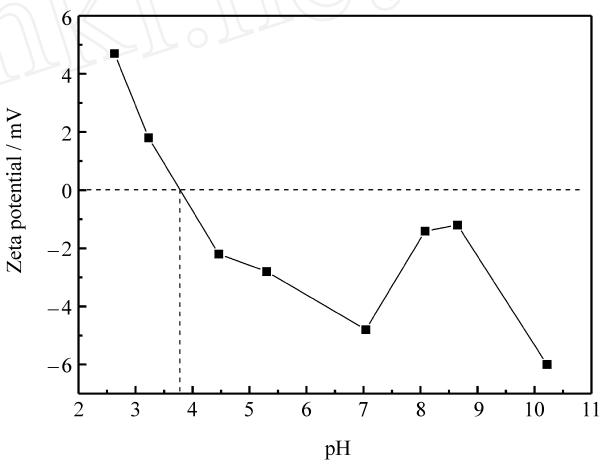


图 1　不同 pH 值条件下纳米镍粒子 Zeta 电位

Fig. 1　Zeta potential of Ni nanoparticles under different pH conditions

2.2　粉体的 XRD 分析

图 2 为经 SiO_2 包覆前后纳米 Ni 粉的 XRD 图。由图可以看出, 包覆前后粉体的衍射峰基本一致。将 2 种粉体的衍射数据同标准卡片对照, 确定 2 种粉体中都只存在镍晶体。经 SiO_2 包覆后粉体的晶型和结构并未发生变化, 没有出现硅的氧化物的相关衍射峰, 表明 SiO_2 以非晶态的形式存在。

2.3　粉体的 FTIR 分析

图 3 为纳米 Ni 粉经 SiO_2 包覆前后的红外光谱图。由 Ni 谱可以看出纳米 Ni 粉在 3627 cm^{-1} 处出现了羟基对称伸缩振动吸收峰, 这是由吸附于纳米 Ni 粉表面的水分子引起的。SiO_2/Ni 在 1002 cm^{-1} 的强吸收峰, 为 Si—OH 基团聚合成 Si—O—Si 键引起的反对称伸缩振动吸收峰, 为 SiO_2 的典型吸收峰; 1612 cm^{-1} 是由结晶水中—OH 引起的弯曲

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

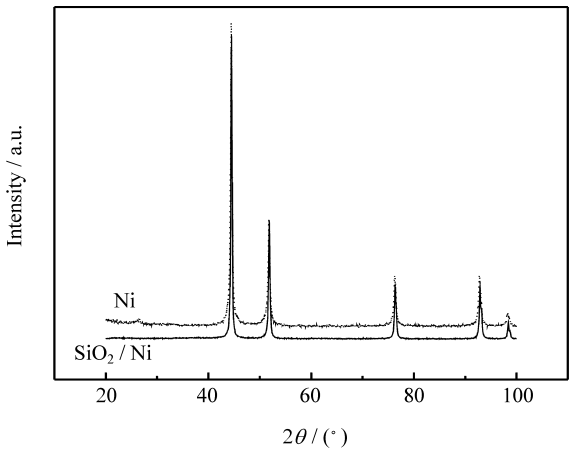


图 2　纳米镍改性前后样品的 XRD 谱图

Fig. 2　XRD patterns of silica/Ni and Ni

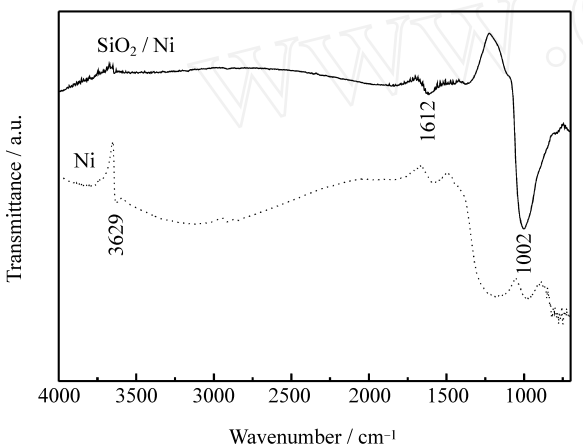


图 3　SiO_2 包覆前后纳米镍红外光谱图

Fig. 3　IR spectra of nano-Ni particles before and after SiO_2 coating

振动吸收峰；3645.6 cm^{-1} 是由 Si—OH 基团的游离—OH 引起的伸缩振动吸收峰，表明—$Si(OH)_4$ 的存在。SiO_2 的来源为硅酸钠，在水存在的情况下，硅酸钠发生水解形成硅醇，硅醇的羟基之间发生脱水而形成 SiO_2 粒子。在 3645.6 cm^{-1} 的峰表明仍有少量未缩合的—$Si(OH)_4$ 存在。结合 XRD 分析，表明在纳米 Ni 粉表面形成了类似聚合硅胶的非晶态硅氧化合物。

2.4　粉体的 DSC 和 TGA 分析

图 4 为经 SiO_2 包覆前后纳米 Ni 粉在空气气氛下的 DSC 曲线。可以看出纳米 Ni 粉从 282.7 ℃开始出现放热峰，这是由于纳米 Ni 粉在空气气氛下发生氧化引起的；而对于 SiO_2/Ni，从 382.7 ℃开始出现放热峰，并且这一峰的强度具有明显的提高，这是由残留在纳米镍粉表面的有机物(硅醇)的分解和纳米镍粉的氧化 2 个部分引起的，这个过程需要更多的热量，因此峰的强度具有明显的提高。为了确定这一放热峰为复合粉体的氧化峰，而不是晶型转化峰，对复合粉体进行在空气气氛下的 TGA 分析，如图 5 所示。由图 5 可以看出复合粉体在 385 ℃左右开始出现增重现象，增重质量为 9.0811 mg，由此可以判断在 382.7 ℃出现的放热峰为复合粉体发生氧化引起的。这表明，SiO_2 的包覆提高了纳米 Ni 粉体的抗氧化性，与未包覆粉体相比较，抗氧化性提高近 100 ℃。

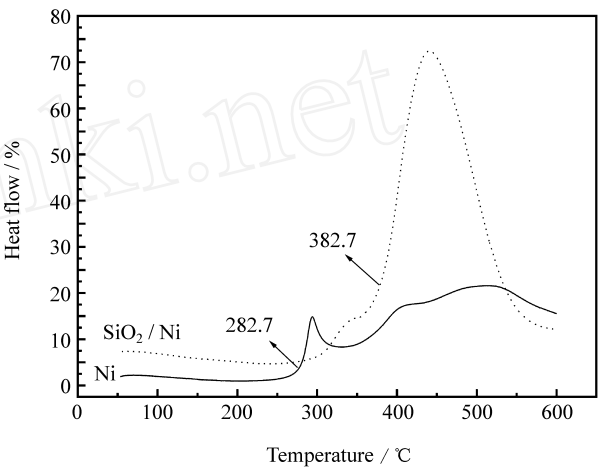


图 4　SiO_2 包覆前后纳米 Ni 粉的 DSC 曲线

Fig. 4　DSC curves of nano-Ni particles before and after SiO_2 coating

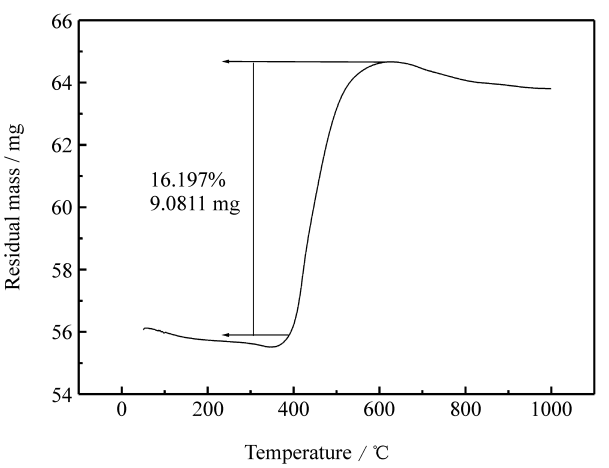


图 5　SiO_2/Ni 纳米复合粉体的 TGA 曲线

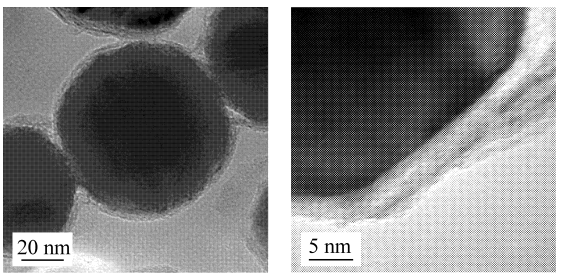
Fig. 5　TGA curves of SiO_2/Ni composite nanoparticles

2.5　复合粉体的 TEM 分析

图 6 为 SiO_2 包覆 Ni 纳米复合粒子的 TEM 和 HRTEM 照片。由图 6(a)中可以看出，纳米 Ni 粒子基本被 SiO_2 包覆，并且分散均匀，表明包覆后的

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

纳米 Ni 粒子之间由于 SiO_2 包覆层的存在，降低了粒子的表面能，从而抑制了粒子之间的团聚。跟踪一个粒子，在高分辨电镜下进行观察，结果如图 6(b)，可以看出中间深色部分为纳米 Ni 粒子，Ni 粒子周围浅色的部分为 SiO_2 包覆层。其中核部直径约为 30 nm，壳层厚约 8 nm，壳层完全包覆核层，形成良好的核壳结构。



(a) TEM　　(b) HRTEM

图 6　SiO_2/ Ni 复合粒子的 TEM 和 HRTEM 照片

Fig. 6　TEM and HRTEM images of SiO_2/ Ni composite nanoparticles

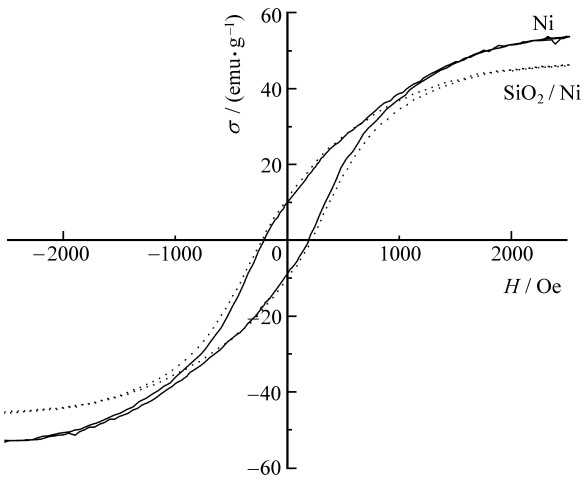


图 7　Ni 及 SiO_2/ Ni 复合粒子的磁滞回线

(SiO_2/ Ni 复合纳米粒子经过 30 天放置后进行测试)

Fig. 7　Magnetic hysteresis loops for Ni and SiO_2/ Ni composite nanoparticles (SiO_2/ Ni composite nanoparticles tested after 30 days)

2.6　粉体的磁性分析

图 7 是包覆前后纳米 Ni 粉的磁滞回线，表 1 为测得的磁性能参数，即比饱和磁化强度(σ_s)、剩余磁化强度(σ_r)和矫顽力(H_c)。由图 7 可以看出，在室温时纳米 Ni 粉呈现铁磁性，其比饱和磁化强度为 56.09 emu·g^{-1}，矫顽力为 208 Oe，而且其磁滞回线具有一个很小的偏移，即纵坐标有一正的偏移，横坐标有一负的偏移，这是由于粉体表面反铁磁性氧化镍(NiO)的存在引起的。在室温下，铁磁性的 Ni 与反铁磁性的 NiO 的交换耦合作用导致磁滞回线偏移[9]。SiO_2/ Ni 复合粉体的磁滞回线没有发生偏移，这是因为在进行 SiO_2 包覆前已经将纳米镍粉表面的氧化物层去除，而且 SiO_2 的包覆提高了纳米 Ni 粉的抗氧化性，在 Ni 粉表面没有形成氧化镍。复合粉体的饱和磁化强度为 47.38 emu·g^{-1}，与未包覆 SiO_2 的 Ni 纳米粉相比有所降低，这是由单位质量的粉体内磁性物质含量减少引起的[10]。矫顽力有所增大可能是由于表面缺陷所至。

表 1　纳米 Ni 粉及 SiO_2/ Ni 复合粉体的磁性能参数

Table 1　Magnetic property of Ni and SiO_2/ Ni composite nanoparticles

Sample	σ_s/ (emu·g^{-1})	σ_r/ (emu·g^{-1})	σ_r/σ_s	H_c/ Oe
Ni	56.09	9.93	0.177	208
SiO_2/ Ni	47.38	11.08	0.234	226

3　结　论

(1) IR 分析中 1002 cm^{-1} 处 Si—O—Si 的出现证明纳米镍粉表面 SiO_2 的存在；XRD 和 TEM 分析结果表明，通过硅酸钠的水解，成功地在镍粉表面包覆了一层非晶态的 SiO_2，形成了良好的核壳结构，壳层厚度大约为 6～8 nm，绝缘相 SiO_2 的包覆减弱了纳米镍粉的团聚倾向。

(2) DSC 和 TGA 曲线分析结果表明，经 SiO_2 包覆后纳米镍粉氧化温度由 287 ℃提高到 385 ℃，提高将近 100 ℃，由此可以看出 SiO_2 的包覆明显地提高了纳米镍粉的抗氧化性。

(3) VSM 分析结果表明，纳米镍粉具有很好的铁磁性能；包覆后粉体由于非晶层 SiO_2 的存在，粉体的比饱和磁化强度降低，矫顽力升高。

参考文献：

[1] Rodrigues E L, Bueno J M C. Co/ SiO_2 catalysts for selective hydrogenation of crotonaldehyde Ⅱ: Influence of the Co surface structure on selectivity [J]. App Catal A: Gen, 2002, 232: 147-158.

[2] Wagner J, Autenrieth T, Hempelmann R. Core shell particles consisting of cobalt ferrite and silica as model ferrofluids ($CoFe_2O_4$- SiO_2 core shell particles) [J]. J Magn Magn Mater, 2004, 252, 4-6.

[3] Wu M, Zhang Y D, Hui S, et al. Microwave magnetic properties of Co_{50}/ $(SiO_2)_{50}$ nanoparticles [J]. Appl Phys Lett, 2002, 80(23): 4004-4006.

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

[4] Mehta R V, Upadhyay R V, Charles S W, et al. Direct binding of protein to magnetic particles [J]. Biotechnol Techniq, 1997, 11(7): 493-496.

[5] Huang Y L, Xue D S, Zhou P H, et al. α-Fe-Al_2O_3 nanocomposites prepared by sol-gel method [J]. Mater Sci Eng A, 2003, 359: 332-337.

[6] Aslam M, Fu L, Li S, et al. Silica encapsulation and magnetic properties of FePt nanoparticles [J]. J Colloid Interface Sci, 2005, 290: 444-449.

[7] Dong X L, Zhang Z D, Zhao X G, et al. The preparation and characterization of ultrafine Fe-Ni particles [J]. J Mater Res, 1999, 14(2): 398-406.

[8] 崔爱莉, 王亭杰, 金 涌, 等. TiO_2 表面包覆 SiO_2 和 Al_2O_3 的机理和结构分析 [J]. 高等学校化学学报, 1998, 19(11): 1727-1729.
Cui Aili, Wang Tingjie, Jin Yong, et al. Mechanism and structure analysis of TiO_2 surface coated with SiO_2 and Al_2O_3 [J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 1998, 19(11): 1727-1729.

[9] Zhang Z D, Yu J L, Zheng J G, et al. Structure and magnetic properties of boron-oxide-coated Fe(B) nanocapsules prepared by arc discharge in diborane [J]. Phys Rev B, 2000, 64(2): 024404(1-5).

[10] Liu J, Wan M X. Composites of polypyrrole with conducting and ferromagnetic behaviors [J]. Polym Sci Polym Chem, 2000, 38(15): 2734-2739.

KEYWORDS FOR COMPOSITES

A: MATERIAL

aramid fibre
carbon fibre
carbon-carbon composites
ceramic fibre
ceramic-matrix composites
discontinuous reinforcement
fabrics/ textiles
fibres
foams
glass fibres
glasses
honeycomb
hybrid
intermetallics
lamina/ ply
laminates
layered structures
metal-matrix composites
moulding compounds
nano-structures
particle-reinforcement
plates
polymer(textile)fibre
polymer-matrix composites (PMCs)
preform
prepreg
recycling
resins
smart materials
strand
tape
thermoplastic resin
thermosetting resin
thin films
tow
3-dimensional reinforcement
wood
yarn

B: PROPERTY

adhesion
anisotropy
buckling
chemical properties
corrosion
creep
cure behaviour
damage tolerance
debonding
defects
delamination
directional orientation
elasticity
electrical properties
embrittlement
environmental degradation
fatigue
fibre/ matrix bond
fracture
fracture toughness
fragmentation
hardness
high-temperature properties
impact behaviour
interface/ interphase
internal friction/ damping
magnetic properties
mechanical properties
microstructure
optical properties/ techniques
physical properties
plastic deformation
porosity
residual/ internal stress
rheological properties
strength
stress concentrations
stress relaxation
stress transfer
surface properties
thermal properties
thermomechanical
transverse cracking
vibration
wear
wettability

C: ANALYSIS

analytical modelling

(下转 159 页)

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