

# 单分散钴纳米晶的制备及其二维自组装

苏轶坤, 汤皎宁

(深圳大学理学院材料系深圳市特种功能材料重点实验室, 广东 深圳 518060)

**摘要:**采用高温-液相还原方法,借助表面活性剂的作用,合成出具有 $\beta$ -Mn相稳定性较好的单分散磁性金属钴纳米晶,其平均粒子直径为7 nm。通过调节钴纳米晶的浓度,自组织形成有序的二维自组装纳米阵列。通过X射线衍射谱与透射电镜对钴纳米晶进行观察,利用SQUID对其磁学特性进行了分析。

**关键词:**钴纳米晶;单分散;自组装

**中图分类号:** O614.812

**文献标识码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2006)05-0038-02

## Synthesis of cobalt nanocrystals and their two-dimensional ordered superlattices

SU Yi-kun, TANG Jiao-ning

(Shenzhen Key Laboratory of Special Functional Materials, Department of Materials Science and Engineering, Shenzhen University, Shenzhen 518060, China)

**Abstract:** Synthesis of monodisperse cobalt nanocrystals by high-temperature reduction methods in the presence of oleic acid and triocetylphosphine stabilizers was reported. The average diameter of the Co nanocrystals is about 7 nm. The structure and the surface valency state of the Co nanocrystals were measured by XRD and TEM, and the magnetic properties analyzed by SQUID. The monodisperse cobalt nanocrystals can be assembled to form a two-dimensional hexagonal close packed structure by its cocentration adjusted.

**Key words:** cobalt nanocrystals; monodispersion; self assembly

单畴纳米粒子可用来制备高密度存储器件,比如单轴的钴合金,若粒子的粒径为8 nm,阵列中粒子的间距为10 nm,那么相应的磁记录密度可达930 Gbit/cm<sup>2</sup>(约6 000 Gbit/in<sup>2</sup>)。另外利用磁性纳米粒子的与自旋有关的隧穿可以制成隧穿磁阻器件,由于隧穿磁阻具有低饱和磁场和对外加磁场的高敏感性,因此这一系统有望制成新颖的磁头或磁传感器,还可利用各向异性磁阻设计磁阻随机访问存储器(MRAM),在计算机、军事、航天工业中具有良好的应用前景。迄今有多种方法用来制备分散性好且稳定的金属纳米粒子,例如机械研磨、金属蒸发和模板制备等方法<sup>[1-2]</sup>,而高温-液相还原法则是一个合成单分散钴纳米晶的简便方法<sup>[3]</sup>。

## 1 实验部分

### 1.1 钴纳米晶的合成

无水氯化钴(CoCl<sub>2</sub>)、油酸、三苯基膦、苯醚和三乙基硼氢化锂(LiBEt<sub>3</sub>H)均购自Acros公司,所有试剂未经进一步纯化。

高温液相法制备单分散的纳米粒子通常需要一

个短暂的成核和缓慢的生长过程<sup>[4]</sup>。温度越高,反应物增加到核上的速度越快;反应时间越长,加到纳米粒子表面的物质越多,最后合成的纳米粒子尺寸越大。许多体系存在明显的二次生长阶段(奥斯瓦德成熟,即高的表面能促使较小的纳米粒子分解并生长到较大的纳米粒子上),较高的溶液温度加剧了奥斯瓦德成熟,导致较大的纳米粒子平均尺寸,用此法制备的纳米粒子的粒径标准偏差 $\sigma$ 一般不大于10%,进一步窄化可使 $\sigma \leq 5\%$ 。

反应过程中,表面活性剂吸附在纳米晶的表面,这些有机层可以阻止纳米晶的氧化和粒子间的团聚<sup>[5]</sup>。同时表面活性剂的化学特性也影响着纳米晶的尺寸。一般采用的方法是使用一对表面活性剂,其中一个紧密地吸附在纳米晶的表面,减慢材料增加到纳米晶的速度,降低纳米晶的生长速度;另一个与纳米晶形成较弱的键,使纳米晶快速生长。在这个实验中,恰当地调节表面活性剂油酸(强的键合)和三苯基膦(弱的键合)的比例,合成出单分散,直径约7 nm的磁性钴纳米晶。

本实验中将1 mmol的无水氯化钴与1 mmol的

收稿日期:2006-01-12;修回日期:2006-03-03

基金项目:广东省自然科学基金(021286)和深圳市科技基金资助(021286)

作者简介:苏轶坤(1977-),女,讲师,主要研究方向为磁性纳米材料的制备及性质;汤皎宁(1961-),男,博士,教授,研究方向为纳米材料的制备及性质研究,通讯联系人,0755-26538536, tjn@szu.edu.cn。

油酸加入到 30 mL 苯醚的反应器中,在氮气保护下加热,当反应温度达到 100℃时,加入 3 mmol 三苯基膦,然后将反应温度升高到 200℃,并在剧烈搅拌下,快速注入还原剂  $\text{LiBEt}_3\text{H}$  的苯醚溶液。2 min 后,反应液的颜色从蓝色转变为黑色,表明钴纳米晶成核并开始生长,反应在 200℃下进行 30 min,然后冷却至室温。加入 20 mL 的无水乙醇,待钴纳米粒子沉降后,离心分离,得到的钴纳米晶沉淀用乙醇清洗 2 遍后,用  $\text{N}_2$  气风干,再将钴纳米粒子溶于庚烷中,通氩气,密闭干燥保存。

## 1.2 样品表征

纳米晶的结构通过 Rigaku D/MAX 2400 X 射线衍射仪 ( $\text{CuK}\alpha$ ,  $\lambda = 0.15418 \text{ nm}$ ) 进行分析;纳米晶的形貌和尺寸大小采用 JEOL,200CX 透射电子显微镜 (TEM) 分析;纳米粒子的磁学特性测试使用 SQUID 磁性测试仪。

## 2 结果与讨论

### 2.1 钴纳米粒子的合成与尺寸控制

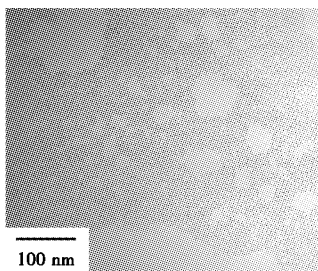


图 1 直径为 7 nm 钴纳米粒子的 2D 有序阵列

图 1 为直径为 7 nm 的钴纳米粒子的二维自组装 TEM 图,可看出纳米粒子粒径分布比较均匀,没有团聚现象。

### 2.2 XRD 分析

图 2 是高温液相法合成 7 nm 钴纳米晶的 XRD 图,图中的衍射角  $2\theta = 44.5^\circ, 47.0^\circ, 49.7^\circ, 80.1^\circ, 85.7^\circ$ ,分别对应于  $\epsilon$ -Co 晶相的 (221)、(310)、(311)、(510)、(520) 晶面,与元素 Mn 的  $\beta$  相结构一致,该结构被称之为 Co 的  $\epsilon$  相 ( $\epsilon$ -Co)<sup>[3]</sup>。在 X 射线衍射图中没有发现钴的其他晶相存在,表明合成的 Co 纳米晶是单一  $\epsilon$ -Co 相磁性金属钴纳米晶。

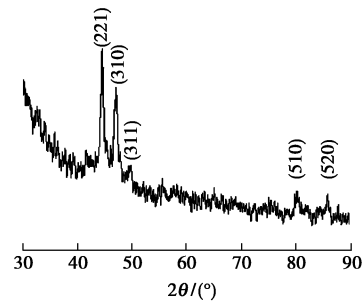


图 2 高温液相法合成 7 nm 钴纳米晶的 XRD 图

### 2.3 钴纳米晶磁学特性

超高密度信息存储技术要求磁存储介质颗粒在尺寸较小时也具有好的磁学特性<sup>[6-7]</sup>。笔者按照 ZFC 测试方法用 SQUID 磁性仪对平均粒径为 7 nm 的钴纳米粒子的闭锁温度  $T_b$  作了测试,结果见图 3(a),发现在 92 K 时钴纳米粒子由铁磁性向超顺磁转变。闭锁温度粗略满足公式  $T_b = K V_p / 30 k_B$ ,其中  $K$  为各向异性常数, $k_B$  为 Boltzmann 常数, $V_p$  为粒子的平均体积。根据已知的闭锁温度和粒径,钴纳米粒子的各向异性常数是  $2.1 \times 10^5 \text{ J/m}^3$ 。在闭锁温度以下,10 K 时钴纳米粒子的磁滞回线具有明显的铁磁性特征,见图 3(b)。因此如何进一步提高钴纳米粒子的闭锁温度,使其磁滞回线的形状更趋向于方形是今后研究的一个重点。

(下转第 41 页)

(上接第 37 页)

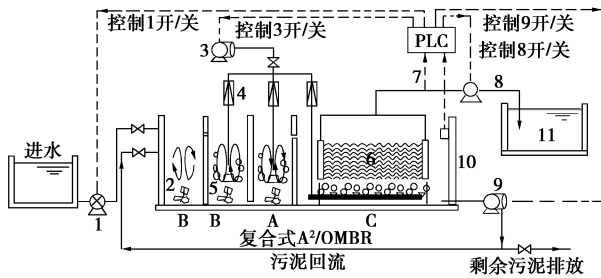
## 参考文献

- [1] Engelberg I, Kohn J. Physico-mechanical properties of degradable polymers used in medical applications: a comparative study [J]. *Biomaterials*, 1991, 12: 292 - 304.
- [2] 涂克华, 王利群, 王焱冰. 淀粉接枝共聚物在淀粉/聚乳酸共混体系中的作用 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2002, 18(5): 108 - 114.
- [3] Park J W, Im S S. Biodegradable polymer blends of poly(L-lactic acid) and gelatinized starch [J]. *Polym Eng Sci*, 2000, 40: 2539.
- [4] 王佩璋, 王澜, 李田华. 淀粉的热塑性研究 [J]. *中国塑料*, 2004, 16(4): 39 - 43.
- [5] Leclair A, Favis B D. The role of interfacial contact in immiscible binary polymer blends and its influence on mechanical properties [J]. *Polymer*, 1996, 37: 4723 - 4728.
- [6] Martin O, Averous L. Poly (lactic acid): plasticization and properties of biodegradable multiphase system [J]. *Polymer*, 2001, 42: 6209 - 6219.
- [7] Miladinov V D, Hanna M A. Temperature and ethanol effects on the properties of extruded modified starch [J]. *Ind Crops Prod*, 2001, 13: 21.
- [8] Wang Y, Mano J F. Morphological contributions to glass transition in poly(L-lactic acid) [J]. *Macromolecules*, 2005, 38: 4712 - 4718.
- [9] Averous L, Fringant C. Association between plastisized starch and polyesters: processing and performances of injected biodegradable systems [J]. *Polymer Engineering and Science*, 2001, 41(5): 727 - 734.
- [10] Klug H P, Alexander L E. X-ray Diffraction Procedures for Poly-Crystalline and Amorphous Material [M]. New York: Wiley-Interscience, 1974: 74 - 89. ■

## 1 实验部分

### 1.1 实验装置

实验装置(见图1)由A<sup>2</sup>/O生物反应器、帘式中空纤维膜组件、进出水抽吸系统、曝气系统、搅拌系统及控制系统等组成。生物反应器采用了A<sup>2</sup>/O活性污泥工艺池型,由缺氧区(A区)、厌氧区(B区)、好氧区(C区)3部分组成。



1—进水泵;2—液下搅拌器;3—鼓风机;4—气体流量计;5—曝气头;6—中空纤维膜;7—压力表;8—抽吸泵;9—污泥回流泵;10—液位计;11—清水池;A—缺氧区;B—厌氧区;C—好氧区

图1 复合式A<sup>2</sup>/O膜生物反应器工艺流程图

帘式中空纤维膜组件置于生物反应器的好氧区内,膜组件的参数为:材质为聚乙烯,膜丝面积8 m<sup>2</sup>,孔隙率40%~50%,孔径0.4 μm,膜壁厚40~50 μm,膜通量0.8~1.0 m<sup>3</sup>/d。

好氧区底部布设穿孔曝气管,曝气量由空气流量计调节,好氧区的溶解氧质量浓度控制在3~4 mg/L。原生污水由蠕动泵(XIEDA BT03型)送入复合式A<sup>2</sup>/O膜生物反应器的缺氧区与好氧区,回流的混合液流入厌氧区和好氧区。复合式A<sup>2</sup>/O膜生物反应器的膜出水采用间歇出水的方式,通过抽吸泵与膜组件相连接将膜渗透液抽出,出水抽吸泵的型号与进水泵相同。为了保证反硝化的进行和磷的去除,复合式A<sup>2</sup>/O膜生物反应器好氧区的混合液以200%的回流比回流至缺氧区的前端与进水混合。本试验装置通过微型可控制编程器(PLC)实现对系统的自动控制,通过浮球液位计和电接点压力表向PLC输入信号控制进水泵、空压机、回流泵和出水泵的开启,保证控制生物反应器内液位的恒定,实现反应器进出水的连续运行。复合式A<sup>2</sup>/O膜生物反应器的HRT为11 h,在实验期间装置内各个区的温度为24~26℃。进水取自哈尔滨市某小区排水泵站的生活污水,进水水质的变化如表1所示。实验所用的活性污泥取自某宾馆污水处理系统中具有良好硝化性能的污泥。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 分析项目及方法

常规的分析项目包括pH、DO(溶解氧)、COD、

(上接第39页)

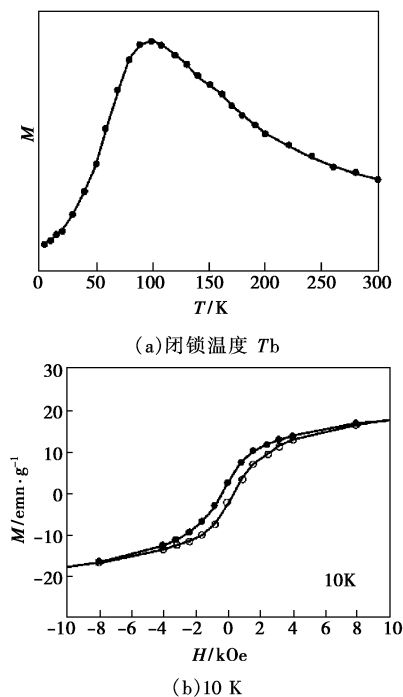


图3 粒径为7 nm的钴纳米粒子的磁滞回线

### 参考文献

- [1] Christodoulides J A, Zhang Y, Hadjipanayis G C, et al. CoPt and FePt nanoparticles for high density recording media[J]. IEEE Trans Magn, 2000, 36: 2333 - 2335.
- [2] Dinega P D, Bawendi M G. A solution-phase chemical approach to a new crystal structure of cobalt[J]. Angew Chem Int Ed, 1999, 38: 1788 - 1791.
- [3] Sun S H, Murray C B. Synthesis of monodisperse cobalt nanocrystals and their assembly into magnetic superlattices[J]. J App Phys, 1999, 85: 4325 - 4330.
- [4] Murray C B, Norris D J, Bawendi M G. Synthesis and structural characterization of II-VI semiconductor nanocrystallites[J]. J Am Chem Soc, 1993, 115: 8706 - 8715.
- [5] LaMer V K, Dinegar R H. Theory, production and mechanism for formation of monodispersed hydrosols[J]. J Am Chem Soc, 1950, 72: 4847 - 4854.
- [6] Mirkin C A, Letsinger R L, Mucic R C, et al. A DNA-based method for rationally assembling nanoparticles into macroscopic materials[J]. Nature, 1996, 382: 607 - 609.
- [7] Pelecky L D L, Rieke R D. Magnetic properties of nanostructured materials[J]. Chem Mater, 1996, 8: 1770 - 1783. ■