

多元醇还原法制备 NiPd 磁性纳米合金

艾凡荣, 姚爱华, 黄文昆, 王德平, 张欣

(同济大学, 上海 200092)

摘要:采用多元醇还原法,以乙二醇为反应溶剂和还原剂,PVP 为稳定剂,制备尺寸约 30 nm、在极性溶剂中分散良好的 NiPd 纳米粒子。采用 XRD、ICP 和 TEM 等手段对所制备的不同组成的纳米粒子进行表征,证明所制纳米粒子为 NiPd 合金,采用 PVP 为稳定剂有效地阻止了纳米粒子的团聚与氧化。所制备的纳米粒子的磁学性质及磁热效应结果表明,NiPd 纳米合金具有较大的矫顽力,表现为铁磁性,且随着组分中 Ni 含量的增加,纳米合金的饱和磁化强度和磁热效应均增加,纳米粒子在 60 kHz、7.5 kA/m 的交变磁场作用下,试样的悬浮液升温可达 14 ℃ 左右,显示出较高的磁热性能。

关键词: 纳米合金; 镍钯纳米粒子; 多元醇还原; 磁学性能

中图分类号: TG146.1⁺5

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2010)01-0153-04

纳米合金材料在具有纳米粒子的尺寸效应及表面效应^[1]的同时,可以通过改变其组成、表面结构、偏聚^[2]等,而具有比单一组分金属纳米粒子所不具有的性质,引起了研究者的广泛兴趣。如 FePt 合金是一种在常温下具有高矫顽力和磁各向异性的磁性材料,因而在超高密度磁存储材料方面具有很好的应用前景^[3-5];NiPd 纳米合金是一种高效能的催化剂^[6]和储氢材料^[7],此外, Teranishi^[8]等制备 562 个原子的 NiPd 团簇,研究了不同组成时的原子磁矩,证实了 Ni-Pd 的杂化可以使 Ni 原子及 Pd 原子的磁矩增大。另外, Ferrando^[9]等人研究了不同组成 NiPd 合金材料的居里温度,当合金块材的组成为 Ni₃₀Pd₇₀ 时,其居里温度为 45 ℃,因而 NiPd 纳米合金在肿瘤的自控温磁热疗领域具有广阔的应用前景。

纳米合金制备方法主要有物理合成法和化学合成法。物理合成法^[10]主要是采用高能球磨机,将粉末颗粒经压延、压合、再碾碎、压合的反复过程,最后获得组织和成分分布均匀的纳米合金粉末。采用物理合成法制备的纳米合金材料具有能耗高、设备要求高等局限性,因而化学合成法制备纳米合金成为了发展趋势。目前,采用化学合成法制备纳米合金主要有电沉积法^[11]、热分解法^[12]和化学还原法^[13]等。其中电沉积法制备的纳米合金具有尺寸较大、易团聚、易氧化等缺点,影响了材料的性能。热分解法是采用有机盐前

驱体,在分散有表面稳定剂的高沸点有机溶剂中热分解而制备纳米合金^[12],该方法制备的纳米粒子分布均匀、尺寸与形貌可控,但该方法制备的纳米粒子只能分散于有机溶剂中,因而要应用于生物医学等领域,需要用亲水性的配位体进行表面配体交换^[14],同时该方法采用的原料毒性较大,因而限制其广泛应用。采用化学还原法,尤其是多元醇还原法^[15]制备纳米合金近几年来引起了研究者的广泛兴趣。该方法采用多元醇(如乙二醇)为反应溶剂和温和还原剂,通过控制试验条件可控制所制备纳米粒子的尺寸与形貌。采用合适的稳定剂,如 PVP,可以阻止纳米粒子的团聚和氧化,且所制得的纳米粒子在乙醇或水等极性溶剂中具有良好的分散性。

本研究采用多元醇还原法,以硫酸镍和醋酸钯为金属源,以 PVP 为保护剂,制备了在水中分散良好的 NiPd 纳米合金。运用 XRD、ICP、TEM 等手段对所制纳米粒子进行表征,研究其相结构、组成与形貌等,并对其磁学性能及磁热效应进行表征。

1 实验

所用试剂为 Pd(CH₃COO)₂、NiSO₄·6H₂O、1,4-二氧六烷、聚乙烯基吡咯烷酮(PVP, K30, MW 58 000)、乙二醇、NaOH、均为分析纯,购于国药集团化学试剂有限公司(上海),使用前未进行进一步的纯化处理。

收稿日期: 2009-01-15

基金项目: 国家自然科学基金项目(50702037, 50572072); 教育部留学回国人员科研启动基金; 同济大学青年优秀人才培养行动计划
作者简介: 艾凡荣,男,1982年生,博士生,同济大学材料学院,上海 200092; 通讯作者: 姚爱华,副教授,电话: 021-65901284, E-mail: aihyao@126.com

采用多元醇还原法制备 NiPd 纳米合金,取一定量的醋酸钯溶于 20 mL 1,4-二氧六环中,磁力搅拌 12 h 后,形成棕黄色的醋酸钯溶液。在 250 mL 的三口烧瓶中将一定量的硫酸镍和 PVP 在 80 ℃ 下溶于 120 mL 乙二醇中,然后在 0~4 ℃ 下将上述醋酸钯溶液和硫酸镍溶液混合,滴加 1 mol/L NaOH 溶液,调节其 pH 值至 8~11。在上述溶液中,钯盐与镍盐以不同的摩尔比混合,但金属离子的总量维持为 1 mmol,钯盐与镍盐的加入量见表 1。然后,将上述溶液在氩气保护下加热,温度升高到 197 ℃ 使溶液沸腾并冷凝回流。为使反应体系保持无水的状态,在反应过程中一直通氩气,以带走体系中的水及还原反应产生的有机副产物。反应 3 h 后,停止加热,冷却至室温,此时可以停止氩气保护,制得黑色的胶体溶液。反应完成后,向上述反应体系中加入 150 mL 乙醇和乙酸乙酯的混合液,离心分离得到 NiPd 纳米合金材料,此后,将纳米合金粒子分散于乙醇中,再次加入乙酸乙酯离心,反复 3 次,清洗未反应的金属盐及有机溶剂。最后将所得的纳米粒子分散于乙醇中,氮气保护下保存备用。

采用冷冻干燥法制备 NiPd 纳米粉体,用 Rigaku 公司的 D/max 2550 X 射线衍射仪(XRD)对粉体的物相进行分析,选用 Cu K α 射线($\lambda=0.15406$ nm);将分散于乙醇中的 NiPd 纳米粒子超声分散后,滴在铜网上,干燥后置于 Hitachi 公司的 H-800 透射电镜(TEM)中,在 200 kV 的条件下对纳米粒子的形貌与尺寸进行表征;用美国 Perlin-Elmer 公司的 Optima2100DV 电感耦合等离子发射光谱(ICP)仪测定纳米合金粉体的化学组成;用瑞士梅特勒-托利多公司的 TGA-SDTA-851e 高温热分析仪,测定并计算纳米粒子表面所包覆的 PVP 量;用南京大学仪器厂的高频磁场发生器表征 NiPd 纳米粒子的磁热效应。

2 结果与讨论

2.1 NiPd 纳米粒子的制备

图 1 为所制备的 NiPd 纳米粒子的 XRD 图谱。由 XRD 图中(111)、(200)和(220)晶面所产生的衍

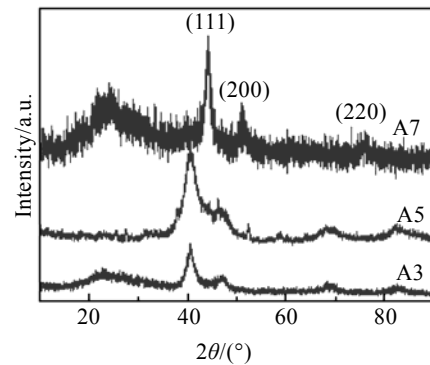


图 1 NiPd 纳米粒子的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of NiPd nanoparticles

射峰可知,所制备的样品为面心立方结构。由于单质 Ni 和单质 Pd 均为面心立方结构(分别见 PDF 卡片 04-0850 和 46-1403),晶格常数分别为 0.3523 和 0.3890 nm,相同的晶体结构及相似的晶格常数,使两者极易形成固溶体。试验发现,当反应体系中不存在钯盐时,溶液加热至沸腾时颜色几乎不发生改变,即没有金属镍被还原出来,这是由于 Ni 元素的还原电位为负值, $E^0(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^0)=-0.257$ V,很难被乙二醇这种温和还原剂还原出来,而钯元素的还原电位 $E^0(\text{Pd}^{2+}/\text{Pd}^0)=0.987$ V,较易被还原。因此,当反应体系中同时存在镍盐和钯盐时,当混合溶液加热至 80 ℃ 时,溶液的颜色迅速变成黑色,表明有金属单质生成。由此可以推断,反应过程中钯原子首先被乙二醇还原出来,同时钯是一种催化性能良好的金属,因而形成的这些钯单质的晶核,又可作为催化剂使镍原子在其表面被还原,随着还原反应的继续进行,金属镍和金属钯的晶核不断形成并互溶,最终形成合金。

由图 1 还可发现,随着反应体系中 Ni/Pd 摩尔比的增加,所制备的纳米粒子的衍射峰逐渐向高角度方向移动,即由单质钯的特征峰向单质镍的峰位偏移。采用 ICP 对 A₃ 及 A₇ 样品进行成分分析,分别得到 Ni_{37.1}Pd_{62.9} 和 Ni_{63.8}Pd_{36.2},随着 Ni 含量的增加,晶格常数减小,使衍射峰向高角度方向移动,说明所得粒子为 NiPd 合金,核壳结构不会发生峰位的偏移。

从图 1 的 XRD 图谱未发现 NiO 和 PdO 等杂质峰,说明采用 PVP 作为保护剂,可以有效防止所制备的纳米粒子被氧化。图 2 是 A₅ 样品纳米粒子分散于乙醇中的 TEM 照片。图中黑色部分即为 NiPd 纳米粒子,在其表面包裹了一层 PVP(图中灰色部分),形成粒径为 30 nm 左右、分散较好的准球形粒子。采用分子量约为 58000 的线型 PVP 作为保护剂,它具有很好的粘附性,能较牢地包覆在生成的纳米粒子的表面,阻止纳米粒子的团聚或被氧化。

表 1 制备不同样品所加入金属盐的摩尔配比

Table 1 Molal ratios of Ni/Pd in the precursors (mmol)			
Samples	Ni ₂ SO ₄	Pd(Ac) ₂	Ratio of Ni/Pd
A ₃	0.3	0.7	3/7
A ₅	0.5	0.5	1/1
A ₇	0.7	0.3	7/3
A ₉	0.9	0.1	9/1

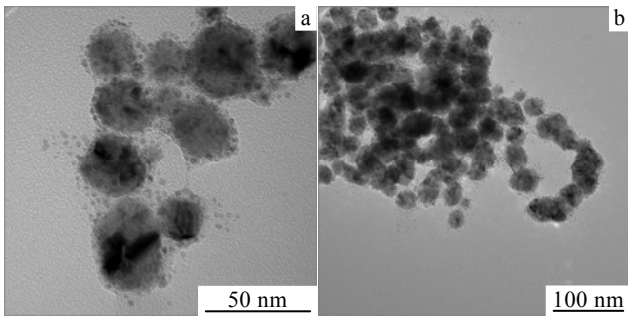


图 2 A5 样品 NiPd 纳米粒子 TEM 照片

Fig.2 TEM images of NiPd nanoparticles: (a) magnified 400 000 times and (b) magnified 200 000 times

采用热失重表征包覆在磁性纳米粒子表面 PVP 的量, 图 3 为所制备的纳米粉体的 TG-DSC 曲线。由图中可以看出, 在 40~1000 的温度范围内出现了两个吸热峰, 第一个峰在 60 附近, 为残留溶剂挥发所产生的吸热效应, 450 附近的吸热峰为 PVP 分解所形成的。伴随着 PVP 的分解, 产生了约 30% 的失重, 因此可以确定, 包覆在纳米粒子表面的 PVP 占纳米粒子总质量分数约为 30%。

2.2 NiPd 纳米合金的磁学性能

图 4 为磁性纳米粒子在室温下测得的磁滞回线。由图可知, NiPd 磁性纳米粒子表现为铁磁性, 当外加磁场为 $1500 \times 79.6 \text{ A/m}$ 时, 磁性粒子达到饱和, 磁性纳米粒子的强磁性主要来源于 Ni 原子 3d 轨道电子之间的“超交换”作用。随着磁性粒子中 Ni 含量的增加, 其饱和磁化强度增大, A3 样品的饱和磁化强度为 $7.8 (\text{A}\cdot\text{m}^2)\cdot\text{kg}^{-1}$, 而 A7 样品的饱和磁化强度则增大至 $41.3 (\text{A}\cdot\text{m}^2)\cdot\text{kg}^{-1}$ 。所制备的 NiPd 纳米合金表现为铁磁性而非超顺磁性, 这是由于 Ni 原子与 Pd 原子外层电子的自旋轨道耦合及 Ni 原子 3d 轨道电子与 Pd 4d 轨道电子之间的杂化, 使得 Ni 与 Pd 之间有很强的相互作用,

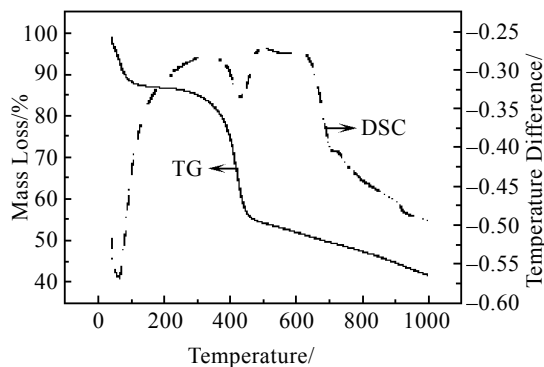


图 3 NiPd 纳米粉体的差热-热重曲线

Fig.3 DSC-TGA curves of NiPd nano powder

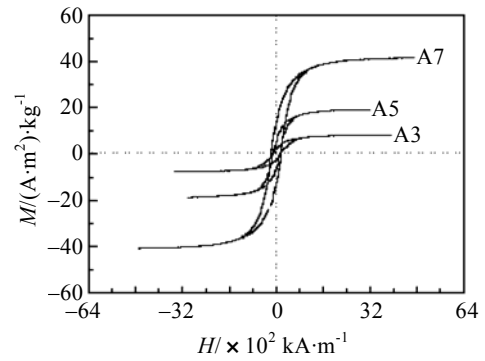


图 4 常温下 NiPd 纳米合金的磁滞回线

Fig.4 Room-temperature hysteresis loop for NiPd nanoalloy

因而各向异性常数 K_{eff} 较大, 由于 $K_{\text{eff}}V$ (V 为粒子的体积) 决定了原子磁矩发生偏转的阻碍能^[16], 即使磁矩发生偏转需要的能量增加, 当撤去外界磁场后, 分子热运动不能轻易的克服阻碍使磁矩发生偏转, 产生了剩磁而表现为铁磁性。正是因为 NiPd 纳米粒子为铁磁性, 在交变磁场下除弛豫损耗外, 还会产生磁滞损耗, 因而具有很好的磁热效应。

将 10 mg NiPd 纳米粒子粉体和 1 mL 去离子水置于一绝热的真空玻璃管中, 然后置于 60 kHz、7.5 kA/m 的交变磁场中, 纳米粒子在磁场作用下产生热量使水温升高, 因而可以通过水的升温速率来反映磁性粒子的磁热效应。图 5 为 NiPd 纳米粒子磁场下的水温与作用时间的变化关系。由图可知, 水温在初始时间段内升温较快, 此后由于材料产热和环境散热逐渐趋于平衡, 使得温度变化趋于平缓。A5 和 A7 样品分别在 15 min 内使自身温度升高了 8.3 和 14, 即 Ni 含量高的纳米粒子的发热量更大。铁磁性纳米粒子在交变磁场中的产热量与其磁滞回线的面积成正比。由图 4 可知, 随着 Ni 含量的增加, 磁滞回线的面积增大, 因而磁热效应增加, 与图 5 的结果相符。

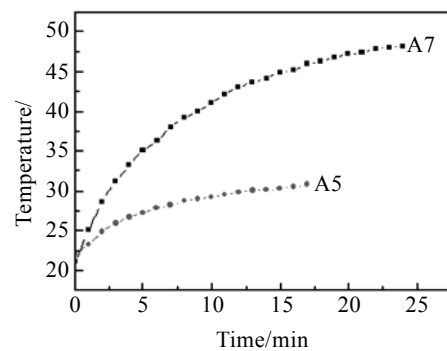


图 5 NiPd 纳米粒子磁场下水温与作用时间的变化关系

Fig.5 Temperature time-dependent curves of NiPd nanoalloy contained water in alternating magnetic field

3 结 论

1) 采用多元醇还原法, 以硫酸镍和醋酸钯为原料, 可以制备出在水或乙醇中分散良好的铁磁性 NiPd 纳米合金, 其中钯原子既作为反应物参与纳米粒子的合成, 又作为催化剂使镍原子被还原。

2) 反应过程中采用 PVP 为稳定剂, 可以有效阻止纳米粒子的团聚及被氧化。

3) 包覆在纳米粒子表面的 PVP 约占纳米粒子总质量的 30%。

4) 随着纳米合金组分中 Ni 含量的增加, 其饱和磁化强度显著增大。将 10 mg 不同组成的纳米粒子置于 60 kHz、7.5 kA/m 的交变磁场中, 试样的悬浮液升温可达 14 ℃ 左右, 显示出较高的磁热性能。

参考文献 References

- [1] Lu A H, Salabas E L, Schuth F. *Angew Chem Int Ed*[J], 2007, 46: 1222.
- [2] Ferrando R, Julius Jellinek, Johnston R L. *Chemical Reviews* [J], 2008, 108(3): 845.
- [3] Sun Shouheng. *Adv Mater*[J], 2006, 18: 393
- [4] Wang Yuanliang(汪元亮), Gu Zhengfei(顾正飞), Cheng Gang (成 钢) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(12): 2189
- [5] Lou Minyi(娄敏毅), Wang Deping(王德平), Huang Wenhai(黄文岳) *et al. Materials Review*(材料导报)[J], 2005, 6(19): 95
- [6] Ping Lu, Toshiharu Teranishi *et al. Phys Chem B*[J], 1999, 103: 9673.
- [7] Tavares S S M, Pardal J M, Gurova T *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2004, 384: 152
- [8] Nunomura N, Teranishi T *et al. Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 1998(177-181): 947
- [9] Ferrando W A, Segnan R, Schindler A I. *Phys Rev B*[J], 1972, 5: 4657.
- [10] Chen Hongjie(陈洪杰), Li Zhiwei(李志伟) *et al. Progress in Chemistry*(化学进展)[J], 2004, 16(5): 682
- [11] Han Ruqing(韩若冰), Shi Suilin(石随林), Wu Ruifen(吴瑞芬) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(S2): 684
- [12] Son S, Hyeon T *et al. Am Chem Soc*[J], 2004, 126: 5026
- [13] Li Yan *et al. Phys Chem C*[J], 2007, 111(29): 10747
- [14] Zhang Tierui, Ge Jianping, Hu Yongxing *et al. Nano Lett*[J], 2007, 7(10): 3203
- [15] Fievet F *et al. MRS Bulletin*[J], 1989, 14: 29
- [16] Jun Young-wook, Choi Jin-sil, Cheon Jinwoo. *Chem Commun* [J], 2007, 12: 1203

Preparation of Magnetic NiPd Nanoalloys via Polyol Reduction Process

Ai Fanrong, Yao Aihua, Huang Wenhai, Wang Deping, Zhang Xin
(Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: Aqueously well-dispersed NiPd nanoparticles with a dimension of about 30 nm were prepared by a modified polyol reduction process, using glycol as both solvent and reductant, and PVP as stabilizing agent. The as-synthesized nanoparticles with different composition were characterized by XRD, ICP and TEM. It is proved that the nanoparticles are NiPd alloy, and the PVP prevents them from agglomeration and oxidation. The magnetic properties and heat effect under external alternating magnetic field reveal that the obtained NiPd nanoalloy is ferromagnetic material and has bigger coercive force; additionally, the saturation magnetization and heat generation ability of the nanoalloy are improved by the increasing of Ni content. When the nanoparticles were exposed to an external alternation magnetic field of 60 kHz and 7.5 kA/m, the samples show high heat generation ability, with the suspension temperature increasing by 14 ℃.

Key words: nanoalloy; NiPd nanoparticles; polyol reduction; magnetic properties

Corresponding author: Ai Fanrong, Candidate for Ph. D., School of Material Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, P. R. China; Yao Aihua, Associate Professor, Tel: 0086-21-65901284, E-mail: aihyao@126.com