

Preparation and Magnetic Property of Magnetic Cobalt Particles by Solvothermal Method

Xing Zhou*, Liping Yi, Yanmao Dong

School of Chemistry Biology and Material Engineering, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou

Email: xzhou@mail.usts.edu.cn

Received: Jul. 1st, 2014; revised: Aug. 1st, 2014; accepted: Aug. 8th, 2014

Copyright © 2014 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

Magnetic cobalt was synthesized by solvothermal method. The effects of reaction time, temperature and surfactant on the morphology and magnetic properties of final products were studied. Cobalt acetate, ethylene glycol, and surfactant were employed as the starting materials. The spherical Co particles were obtained at high temperature and pressure conditions. The microstructures, shapes, size, and magnetic properties of as-prepared samples were investigated in details by XRD, SEM, and VSM techniques. The results showed that the magnetic Co particles were hollow spheres structures and enhanced saturation magnetization and coercivity. The high magnetic cobalt could be applied in magnetic recording and catalysis fields.

Keywords

Solvothermal Method, Magnetic Materials, Cobalt

溶剂热法制备磁性Co单质及其磁性能研究

周 兴*, 伊丽萍, 董延茂

苏州科技学院, 化学生物与材料工程学院, 苏州

Email: xzhou@mail.usts.edu.cn

收稿日期: 2014年7月1日; 修回日期: 2014年8月1日; 录用日期: 2014年8月8日

*通讯作者。

摘要

本文采用溶剂热法制备了磁性Co单质，并系统研究了不同反应时间、反应温度、表面活性剂等工艺对产物的形貌及磁性能的影响。以醋酸钴作为钴源、乙二醇作为溶剂和还原剂，并添加适量的表面活性剂，在高温高压下制备出球型的钴颗粒。通过X-射线衍射仪、扫描电子显微镜、振动样品磁强计等手段对产物进行形貌、粒径、化学成分、磁性能的分析。研究表明，所制备的钴单质具有空心结构，且具有较高的比饱和磁化强度和矫顽力。这种高磁性的钴颗粒有望在磁记录、催化等领域得到应用。

关键词

溶剂热法，磁性材料，钴单质

1. 引言

磁性钴单质具有良好的铁磁性能和延展性能，广泛应用于制造含钴硬质合金、电池、永磁材料、金刚石工具制造等行业，并且在催化剂、磁性材料、吸波材料、陶瓷等应用中表现出许多优异的性能[1]-[4]。例如，用纳米钴粉制成的磁记录材料，可使磁带和软硬磁盘的记录密度提高数十倍，并能大幅度改善他们的保真性能。用纳米钴合金粉末生产的磁流体性能优异，可广泛应用于密封减震、医疗器械、声音调节、光显示灯领域。此外，纳米钴粉和其它金属粉末对电磁波有特殊的吸收作用，可作为军用高性能毫米波隐身材料、可见光-红外线隐身材料和结构式隐身材料、手机辐射屏蔽材料等[5] [6]。

长期以来，国内外学者都在不断探索生产钴单质的新型制备工艺。如氧化钴及草酸钴还原法、高压氢还原法、热离解法、气相氢还原反应法、 γ 射线辐照制备法、微乳液法、多元醇钴盐还原法、联氨液相还原法，力求生产工艺简单、成本低廉、性能优异的钴单质[7]-[11]。然而，传统 Co 纳米粒子制备方法的共同弱点是易形成非静态 Co 纳米粒子、发生团聚和被氧化。如 Xie 等人在水热条件下通过复杂的试剂和表面活性剂合成了钴纳米带和纳米线[12]。Hou 等人则使用酒石酸钠和表面活性剂十二烷基苯磺酸获得单分散的钴球体组成的纳米片[13]。虽然形貌各异的磁性 Co 纳米颗粒已经有相关报道，然而，采用溶剂热法来制备空心 Co 单质的方法还未见报道。

本文采用乙二醇作为介质，醋酸钴作为钴盐在高温高压下制备还原出了空心 Co 单质。这种方法避免了由大量水分子引起的粒子团聚，得到了结晶度高、尺寸分布均匀的钴单质。系统研究了反应时间、温度以及表面活性剂种类对产物形貌和磁性能的影响。

2. 实验过程

2.1. 物质的合成

称取 0.498 g(2 mmol)醋酸钴和 0.5 g(1.37 mmol)十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)，将其置于烧杯中并加入 30 mL 乙二醇溶液，搅拌均匀后，以 2 滴/s 的速度向烧杯中滴加 2 mL(过量)80%的水合肼，滴加完成后再搅拌 1 h。将上述混合溶液转入 50 mL 聚四氟乙烯内衬的反应釜中，放入 180℃烘箱中保温 6 h。待反应完成后取出反应釜，用水将其冷却，倒出溶液。用蒸馏水洗涤沉淀物 2 遍后再用无水乙醇洗涤沉淀物 3 遍，得到纯净的钴单质，再放入 40℃烘箱干燥 12 h，得到灰黑色钴单质。

2.2. 材料测试与表征

1) XRD 测试：采用苏州瑞测精密仪器有限公司生产的 D8 Focus 型 X 射线衍射仪(XRD)对样品进行

物相表征,控制 X 射线管电压为 40 kV,电流为 40 mA,其他系数如下:扫描范围是 $30^{\circ}\sim 80^{\circ}$,扫描速度为 $4^{\circ}/\text{min}$,步长为 $0.05\text{ s}/\text{步}$,扫描范围为 $30^{\circ}\sim 80^{\circ}$,测试温度为室温。

2) SEM 测试:采用日本日立公司 FEI QUANTA-400F 型扫描电子显微镜(SEM,加速电压 15.00 kV)对样品的表现形貌进行表征和分析。

3) VSM 测试:采用美国 Lakeshore 技术公司的 7307 型振动样品磁强计(VSM)对样品的磁性能进行测量。

3. 结果与分析

3.1. XRD 分析

图 1 是在反应温度 180°C 、钴盐浓度为 2 mmol 、水合肼体积分数 80%条件下反应 6 h 得到的产物 XRD 谱图。从图中可以看出,在 2θ 大约为 42.36° 、 44.28° 、 51.7° 和 58.4° 处有四个特征衍射峰。其分别对应于纳米 Co 的(100)、(002)、(111)和(200)晶面,与标准谱图(JCPDS No. 05-0727)基本一致。研究结果表明产物为纳米 Co 粉,且以晶态存在。

由于样品一直处于自然状态下,而在 XRD 谱图中未发现有 Co 的氧化物衍射峰存在,表明所制得的单质 Co 的抗氧化能力特别强。

3.2. SEM 分析

用扫描电子显微镜进行颗粒大小及形貌分析,图 2 是不同反应时间条件下产物的 SEM 照片。从图中可以看出,当反应时间为 2 h 时,产物形貌为球型颗粒,且粒径较小,平均尺寸为 $2\text{ }\mu\text{m}$ 左右(图 2(a))。当反应时间延长至 4 h 后,颗粒形貌保持球型,但是尺寸变大。当反应时间进一步延长至 10 h 时,颗粒尺寸为 $3\sim 4\text{ }\mu\text{m}$ 。图 2(f)为产物的局部放大图,从图中可以看出,产物的表面比较粗糙,为片状纳米钴组装而成,片状钴的厚度为 150 nm 左右。同时,我们从图 2(f)为中箭头所在位置可以看出,产物有孔洞出现,结果表明产物为空心结构。通过时间的单因素考察实验,可以发现随着反应时间的延长,产物的形貌保持不变,但尺寸是逐渐增大的趋势。综合考虑产物的形貌与尺寸,将反应时间为位 6 h 来进一步考察温度对产物各性能的影响。

从理论上讲,体系反应温度直接影响还原反应的动力学行为,在反应过程中提高反应温度,有利于反应过程的进行。适当地控制反应温度是获得理想磁性钴粉的关键因素之一,温度太低,反应不易进行;反应温度过高,反应则太剧烈,粉末聚集严重,颗粒增大。

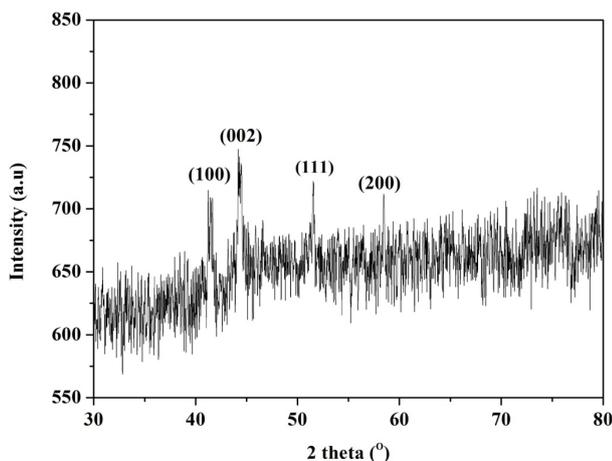


Figure 1. XRD pattern of magnetic Co particles
图 1. 单质 Co 粉的 X 射线衍射图

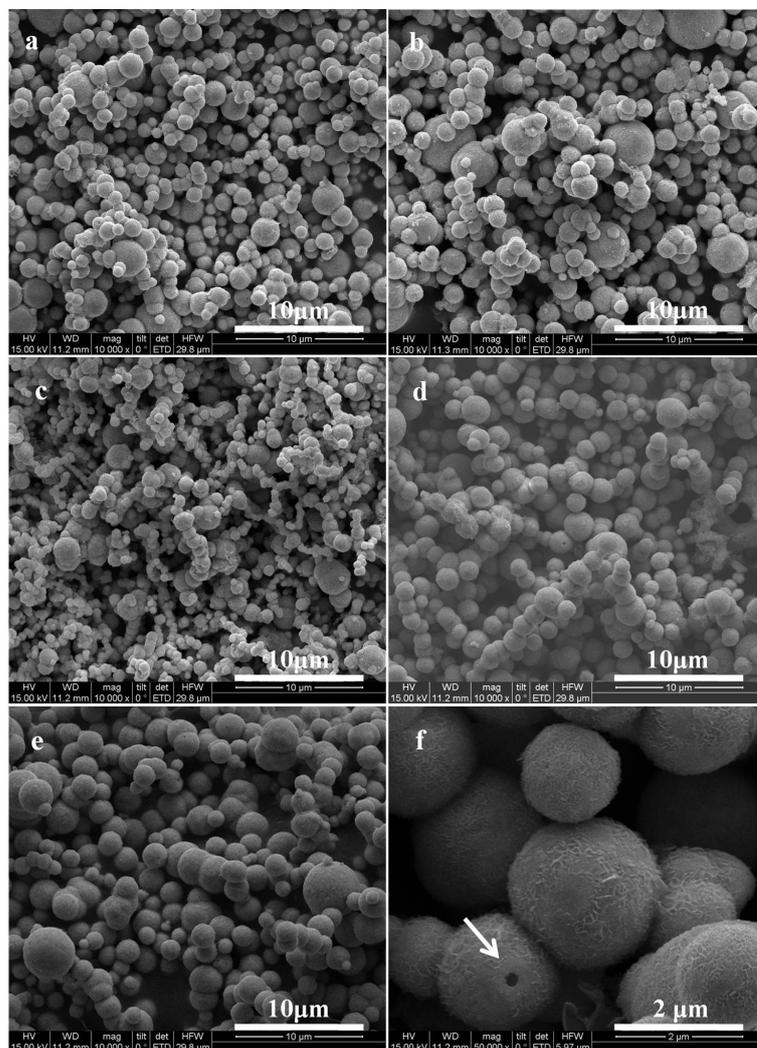


Figure 2. SEM images of Co products synthesized with (a) 2, (b) 4, (c) 6, (d) 8, and (e) 10 h. (f) is the SEM image with high-magnification view
图 2. 不同反应时间下产物的 SEM 图。其中(a)~(e)分别为反应时间 2、4、6、8 和 10 h, (f)为颗粒局部放大 SEM 照片

图 3 为不同反应温度条件下产物的 SEM 照片, 其中反应时间控制位 6 h, 钴盐质量为 0.498 g, 乙二醇用量为 30 mL, 图 3(a)~(d)分别为反应温度 160、170、190 和 200℃。从图中可以看出, 当反应温度为 160℃时, 产物的形貌为球型, 且尺寸相对较均匀。当反应温度升高到 190℃后, 产物的粒径较大, 且大小不均匀。

根据晶粒成核理论, 晶体的最终尺寸与成核率和晶体生长速度有关。在晶粒生长过程中, 有两个重要环节影响晶粒的生长速度。一是溶质扩散使晶核长大, 二是晶粒之间碰撞合并长大。温度和粘度是影响这两个过程速度的因素。在一定温度条件下, 提高溶液的粘度可以降低溶质在溶液中的扩散系数和碰撞频率, 这使得晶粒的生长速度降低。当温度升高后, 乙二醇的粘度降低, 其粘度接近于水的浓度, 因此, 当温度升高后, 晶核在体系中扩散增加, 碰撞频率增大, 还原反应速率增加, 产物的颗粒尺寸增大并且不均一。

一般来说, 采用溶剂热法制备纳米材料的时候, 由于存在晶核形成和生长机制, 如果不很好的控制

反应条件，就会产生大量团聚，从而形成较粗大的纳米材料。在本实验中，固定其他反应条件不变，考察表面活性剂对产物形貌及尺寸的影响，如图 4 所示。当采用 PVP 作为表面活性剂时，磁性钴粉粒径较小，且分布均匀，没有出现团聚(图 4(a))当其他条件未变，没有添加表面活性剂时，产物的颗粒较大(图 4(b))，平均尺寸为 2 μm 左右。

3.3. 磁性能分析

图 5 是反应温度 180 $^{\circ}\text{C}$ 、反应时间 6 h，PVP 作为表面活性剂时磁性 Co 单质的磁滞回线。由测试系

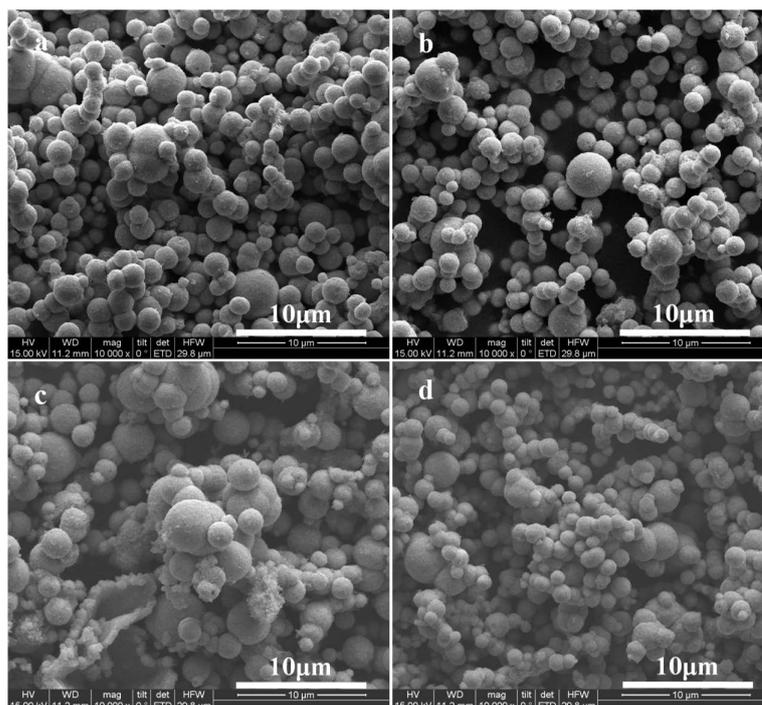


Figure 3. SEM images of Co products synthesized with (a) 160 $^{\circ}\text{C}$, (b) 170 $^{\circ}\text{C}$, (c) 190 $^{\circ}\text{C}$, and (d) 200 $^{\circ}\text{C}$

图 3. 不同反应温度下产物的 SEM 照片。其中(a)~(d)分别为反应温度 160 $^{\circ}\text{C}$ 、170 $^{\circ}\text{C}$ 、190 $^{\circ}\text{C}$ 和 200 $^{\circ}\text{C}$

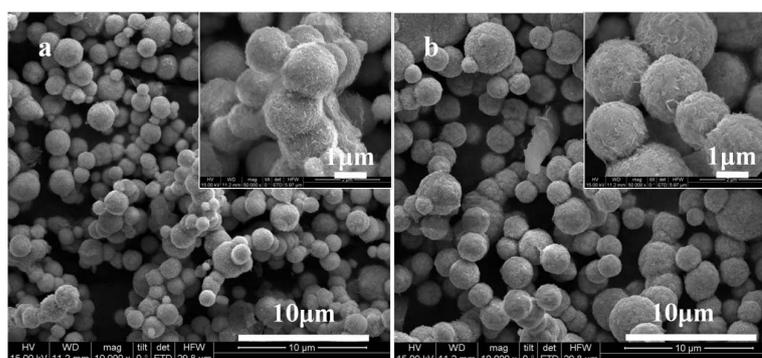


Figure 4. SEM images of final products prepared at (a) PVP and (b) without surfactant

图 4. 表面活性剂对产物影响的 SEM 照片其中(a)为 PVP 表面活性剂添加，(b)为无表面活性剂

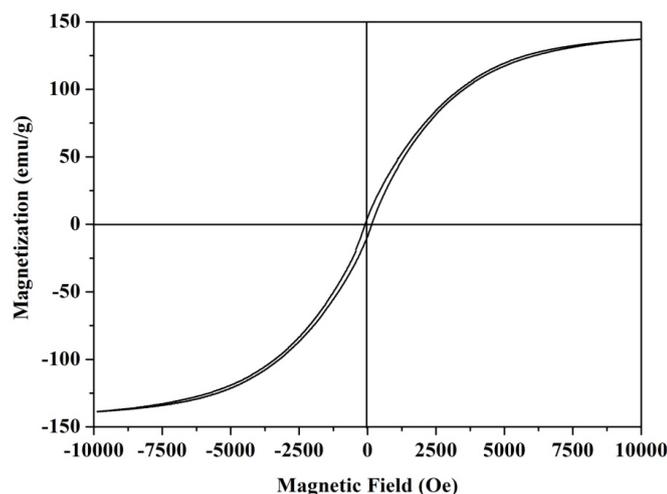


Figure 5. Magnetic hysteresis loop of the magnetic cobalt

图 5. 磁性钴单质的磁滞回线

统计算, 可以得到该磁性 Co 单质的比饱和磁化强度(M_s)和矫顽力(H_c)分别为 137.8 emu/g 和 101.2 Oe。产物表现出极高的比饱和磁化强度和矫顽力等优异的磁性能, 它在高磁记录密度信息存储材料领域具有广阔的应用前景。

4. 结论

本文通过溶剂热法制备出磁性 Co 单质, 并且研究了反应时间、反应温度、表面活性剂等因素对产物的影响, 主要得到以下结论:

- 1) 采用溶剂热法制备出的磁性 Co 单质为球型结构, 平均尺寸为 2~4 μm , 且为空心结构。随着反应时间的延长, 颗粒尺寸随之增大; 随着反应温度的提高, 产物尺寸变大, 且分布不均匀。
- 2) 表面活性剂对产物结构与形貌有重要的影响。当不使用表面活性剂时, 同等工艺条件下产物的尺寸变大, 且分布不均匀。
- 3) 磁性能测试结果表明, 产物的饱和磁化强度达 137.8 emu/g, 矫顽力为 101.2 Oe。

致谢

感谢住房和城乡建设部科技项目(2014-K4-025)和苏州科技学院科研启动基金(331212307)对本文研究工作的资助。

参考文献 (References)

- [1] 梁芳, 贺加欣, 曹先仲等 (2007) 钴纳米颗粒的制备及其表征. *稀有金属材料与工程*, **36**, 760-763.
- [2] 曹新富, 杨毅, 李凤生等 (2008) 树枝状磁性纳米钴微晶的液相法制备及性能研究. *南京理工大学学报(自然科学版)*, **32**, 793-797.
- [3] 段红珍, 李巧玲 (2013) 雪花状钴微晶的液相法制备与性能. *材料化学与工程学报*, **31**, 512-516.
- [4] 王占锋, 罗崇玲, 陈飞 (2008) 超细钴粉制备工艺的研究进展. *硬质合金*, **25**, 64-66.
- [5] Li, H., Jin, Z., Song, H.Y. and Liao, S.J. (2010) Synthesis of co submicrospheres self-assembled by co nanosheets via a complexant-assisted hydrothermal approach. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **322**, 30-35.
- [6] Duan, H.Z., Lin, X.Y., Liu, G.P., *et al.* (2008) Synthesis of co nanoparticles and their catalytic effect on the decomposition of ammonium perchlorate. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, **16**, 325-328.
- [7] 熊杰, 陈乾旺 (2011) 不同间距的钴纳米粒子一维链的制备及磁性能研究. *低温物理学报*, **33**, 309-312.

- [8] 朱路平, 廖桂红, 杨洋等 (2010) 链状结构金属钴单质亚微米粒子的制备及磁性能研究. *上海第二工业大学学报*, **27**, 12-16.
- [9] 陈慧玉, 汤皎宁, 辛剑等 (2005) 联氨还原法制备磁性钴纳米粒子. *现代化工*, **25**, 219-222.
- [10] 寇朝霞, 高歆, 张毅等 (2006) 单晶钴颗粒的合成和磁性研究. *化工时刊*, **20**, 31-38.
- [11] 龚晓钟, 汤皎宁, 李均钦等 (2005) 用有机相还原法制备钴纳米颗粒. *材料研究学报*, **19**, 153-158.
- [12] Xie, Q., Qian, Y.T., Zhang, S.Y., *et al.* (2006) A hydrothermal reduction route to single-crystalline hexagonal cobalt nanowires. *European Journal of Inorganic Chemistry*, **12**, 2454-2459.
- [13] Hou, Y.L., Kondoh, H. and Ohta, T. (2005) Self-assembly of co nanoplatelets into spheres: Synthesis and characterization. *Chemistry of Materials*, **17**, 3994.