

# 十六烷基三甲基溴化铵对液相 还原法制备钴颗粒形貌与 磁性能的影响

Effect of CTAB on Morphology and Magnetic  
Properties of Cobalt Particles Prepared by  
Liquid Phase Reduction Method

温术来<sup>1</sup>,程荆卫<sup>1</sup>,李 红<sup>1</sup>,刘 颖<sup>1</sup>,赵修臣<sup>1</sup>,王玉锋<sup>2</sup>

(1 北京理工大学 材料学院,北京 100081;

2 西安航空发动机(集团)有限公司,西安 710021)

WEN Shu-lai<sup>1</sup>,CHENG Jing-wei<sup>1</sup>,LI Hong<sup>1</sup>,LIU Ying<sup>1</sup>,

ZHAO Xiu-chen<sup>1</sup>,WANG Yu-feng<sup>2</sup>

(1 School of Materials Science and Engineering,Beijing

Institute of Technology,Beijing 100081,China;

2 Xi'an Aero-engine (Group) Ltd.,Xi'an 710021,China)

**摘要:**以十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)为表面活性剂,通过液相还原法成功制备磁性穗状钴颗粒。采用电子扫描显微镜(SEM)、能谱仪(EDS)、X射线衍射仪(XRD)与振动样品磁强计(VSM)对制备的钴颗粒进行表征。结果表明:添加CTAB时得到的穗状钴颗粒为片层结构,晶体结构以密排六方为主;而未添加CTAB时得到的是以面心立方为主的菜花状钴颗粒。片层结构穗状钴颗粒的比饱和磁化强度与矫顽力分别为 $116.17\text{A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$ 与 $20.3\text{kA}\cdot\text{m}^{-1}$ ,而菜花状钴颗粒的比饱和磁化强度及矫顽力分别为 $158.24\text{A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$ 与 $9.174\text{kA}\cdot\text{m}^{-1}$ ,分析认为这种差异可能是由钴颗粒粒径、磁晶各向异性、形状各向异性以及内部缺陷所导致。

**关键词:**钴颗粒;十六烷基三甲基溴化铵;比饱和磁化强度;矫顽力

**doi:** 10.11868/j.issn.1001-4381.2014.08.004

**中图分类号:** TB34 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2014)08-0021-06

**Abstract:** Using CTAB as surfactant active agent,the spicate cobalt particles were synthesized through liquid phase reduction method. The cobalt particles were characterized by scanning electron microscopy (SEM), energy disperse spectroscopy (EDS), the X-ray diffraction (XRD) and vibrating sample magnetometer (VSM), respectively. The results show that the spicate cobalt particles with CTAB are assembled by nanoplates, mainly composed by HCP structure, while the cobalt particles without CTAB are mainly composed by FCC structure. For the cobalt particles with CTAB, saturation magnetization and coercivity are  $116.17\text{A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$  and  $20.3\text{kA}\cdot\text{m}^{-1}$ , respectively, while for the cobalt particles without CTAB, saturation magnetization and coercivity are  $158.24\text{A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$  and  $9.174\text{kA}\cdot\text{m}^{-1}$ , respectively. The differences in magnetic properties mainly result from grain size, magnetocrystalline anisotropy, shape anisotropy and defect of cobalt particles.

**Key words:** cobalt particle;cetyl trimethyl ammonium bromide(CTAB);saturation magnetization;coercivity

磁性金属钴以其优异的磁、电、催化等物理化学性能被广泛应用于医学、航空、航天等领域<sup>[1-5]</sup>。在常压下,当温度低于 $427^\circ\text{C}$ 时,处于平衡态的钴具有密排六方晶体结构,当温度高于 $427^\circ\text{C}$ 时,平衡态的钴具有面

心立方晶体结构。密排六方结构的钴因具有较高的矫顽力而在磁记录方面获得应用。面心立方结构的钴具有较低的矫顽力而可作为一种良好的软磁材料应用在电磁兼容领域以及磁流变体的制备。然而,研究表明,

钴颗粒的磁性能以及在电磁场中的介电谱和磁谱不但取决于其相结构,还与颗粒的形貌有关<sup>[6,7]</sup>。因此,制备不同形貌的钴颗粒逐渐成为该领域研究的热点之一。如 Li 等<sup>[8]</sup>采用软模板法制备了长 4μm、直径 500nm 具有球链结构的钴纤维;Sivasubramanian 等<sup>[9]</sup>合成了粒径为 8μm 左右的三维分级花状形貌的钴颗粒;Soumare 等<sup>[10]</sup>成功制备了长 100nm、直径为 10nm 的密排六方钴纳米棒。目前的制备方法有氢还原法<sup>[11]</sup>,沉淀-热分解法<sup>[12]</sup>,多元醇钴盐还原法<sup>[13]</sup>等。这些制备方法工艺复杂、成本高、周期长且产量低,不能够很好满足应用需求,因此探索一种方法简单、易操作的制备不同形貌钴颗粒的方法尤为重要。

本工作以硫酸钴为钴源,酒石酸钾钠为络合剂,氢氧化钠为 pH 调节剂,水合肼为还原剂,通过不添加和添加 CTAB 两种工艺,采用液相还原法分别制备出菜花状钴颗粒和麦穗状钴颗粒,并对其形成机理进行了讨论。

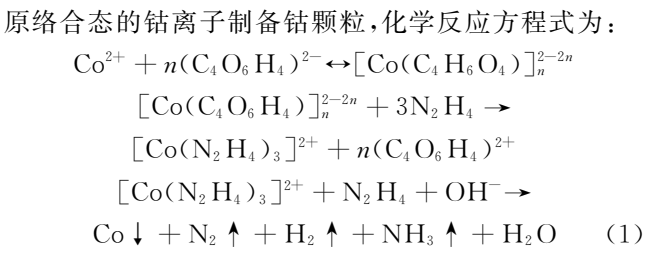
1 实验

1.1 实验试剂

硫酸钴(CoSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O),酒石酸钾钠(C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>KNaO<sub>6</sub>·4H<sub>2</sub>O),水合肼(N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O),氢氧化钠(NaOH),十六烷基三甲基溴化铵(CTAB,C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>NBr),均为分析纯。

1.2 实验原理及方法

在液相条件下,利用具有较强还原性的水合肼还



可知,其产物除金属钴以外均为气体,因此可得到纯度较高的钴颗粒。实验步骤:将 2.8g 硫酸钴与 16.8g 酒石酸钾钠溶解在 100mL 去离子水中,加入 50mL 浓度为 7mol/L 的氢氧化钠溶液,得到紫色混合溶液,称量 1g CTAB 加入紫色混合溶液中,搅拌使之充分溶解。加热上述混合溶液至 80℃,加入 5mL 水合肼(80%,质量分数)溶液,使之与 Co<sup>2+</sup>产生还原反应,0.5h 后收集反应产物,并用去离子水反复冲洗和无水乙醇脱水,在真空箱中干燥备用。

用 QUANTA600 扫描电子显微镜(SEM)观察反应产物的形貌,加速电压为 25kV;用 Bruker D8 X 射线衍射仪分析样品的室温晶体结构,扫描角度为 5~65°,靶材为 MoK<sub>α</sub>(λ=0.07093nm),电压为 50kV,电流为 30mA;用 Lake Shore 7410 振动样品磁强计(VSM)测试样品的室温静磁性能。

2 结果与讨论

2.1 钴颗粒的形貌和成分

图 1 为未添加和添加 CTAB 时制备的钴颗粒 SEM 形貌。如图 1(a)所示,未添加 CTAB 制备的钴

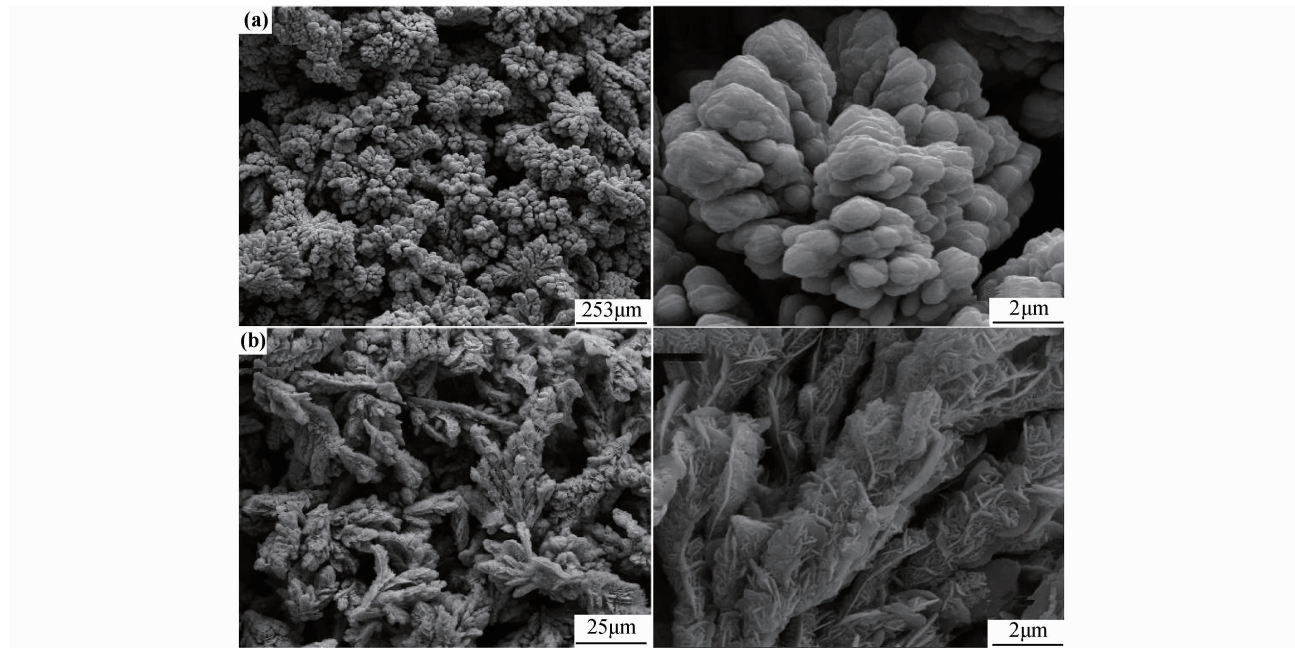


图 1 钴颗粒 SEM 形貌 (a)未添加 CTAB;(b)添加 CTAB  
Fig. 1 The morphologies of cobalt particles (a)without CTAB;(b)with CTAB

颗粒粒径为  $10\sim30\mu\text{m}$ ,该结构是由从中心辐射  $4\mu\text{m}$  左右的棒状钴颗粒组装而成,棒状钴颗粒则由更加细小的钴颗粒堆积而成。由图 1(b)可知,当添加 CTAB 时,制备的钴颗粒为纳米片组装而成的结构,进一步观察发现纳米片上又生长出厚度约为  $200\text{nm}$  的更为细

小的纳米片。综上,未添加 CTAB 得到的是菜花状钴颗粒,其组装单元为棒状钴颗粒。而添加 CTAB 时制备的钴颗粒为麦穗状颗粒,其组装单元为纳米片。钴颗粒 EDS 能谱图如图 2 所示。可知本实验制备的钴颗粒纯度较高。

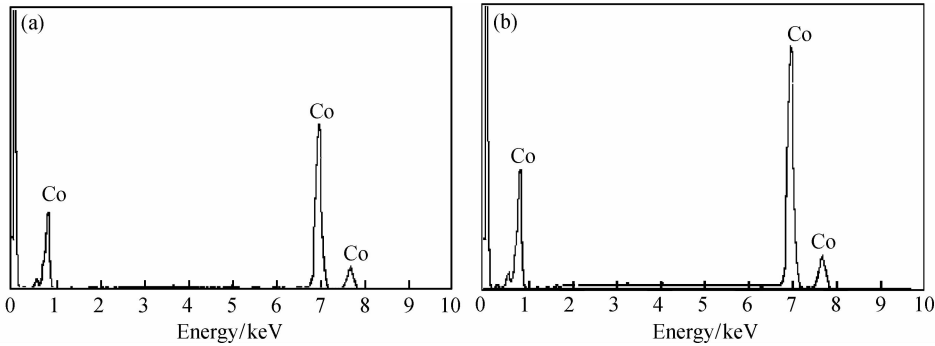


图 2 钴颗粒的 EDS 能谱图 (a)未添加 CTAB;(b)添加 CTAB  
Fig. 2 EDS spectra of cobalt particles (a)without CTAB;(b)with CTAB

2.2 钴颗粒的形成机理

图 3 为添加 CTAB 时穗状钴颗粒的形成机理示意图。片层结构钴颗粒的形成是反应速率与颗粒内磁场共同作用的结果,当未添加 CTAB 时,制备的钴颗粒结构单元为棒状,而添加 CTAB 则得到以纳米片层为结构单元的钴颗粒,因此可知,表面活性剂 CTAB

对钴颗粒形貌有着显著的影响。作为一种阳离子表面活性剂,在库仑力的作用下 CTAB 可与溶液中最初的生长单元( $\text{Co}(\text{OH})_2$ )相结合形成新的生长单元,而这种新的生长单元在 CTAB 疏水性的作用下形成层状的结构,如图 3(a)所示。随着水合肼的加入,溶液中形成大量的细小钴颗粒(图 3(b))。由于磁偶极矩以

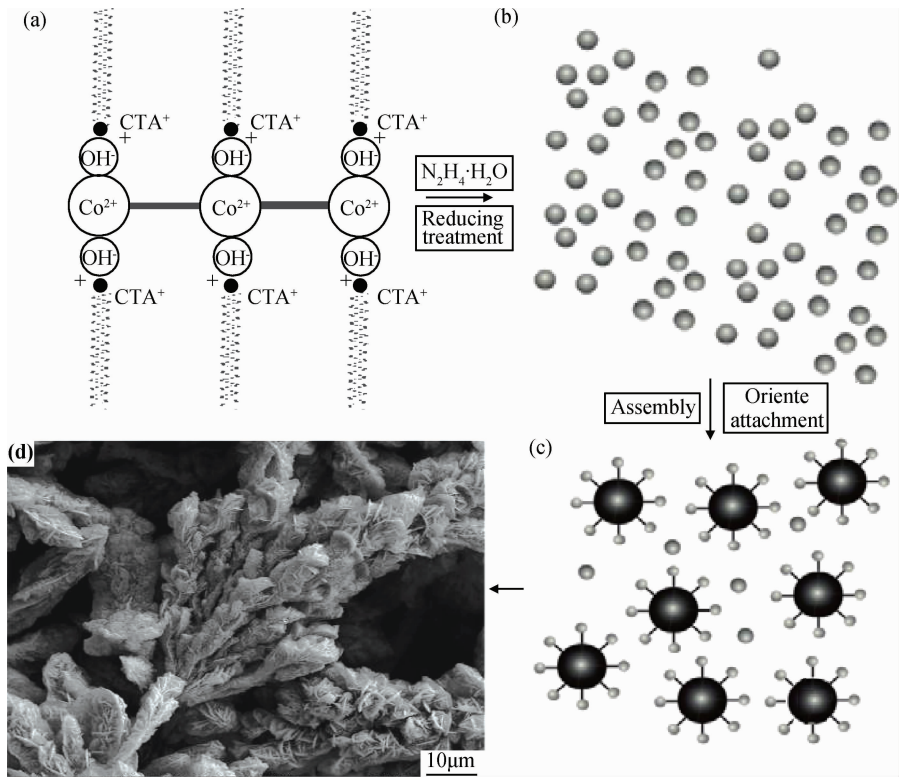


图 3 穗状钴颗粒形成机理示意图 (a)生长单元;(b)最初钴颗粒;(c)钴颗粒定向生长;(d)片层钴颗粒  
Fig. 3 Schematic drawing of the formation mechanism for ear-like cobalt particles (a)grown unit;(b)cobalt particles formed in initial period;(c)cobalt particles with orientated growth;(d)cobalt particle assembled by nanoflakes

及磁各向异性的存在,这些细小颗粒相互聚集成表面凹凸不平的较大钴颗粒,从而降低整体的磁各向异性。随着反应生成的钴原子在较大钴粒子表面不断沉积,钴颗粒表面凹凸不平的形貌逐渐消失而变得平整光滑,这与热力学驱动力作用下钴颗粒表面能降低有关。在反应后期,溶液中的钴离子浓度不断降低和络合比的增大使得反应速率逐渐减缓,此时生成的钴原子在 CTAB 疏水性作用下开始出现定向沉积,形成了片层结构的穗状钴颗粒(图 3(c))。当未添加 CTAB 时,最初形成的生长单元不会出现由于疏水性导致的层状结构,而在反应后期,钴原子在钴颗粒上沉积时亦不存在由 CTAB 所导致的定向生长,因此,最终所生成的钴颗粒为菜花状形貌。

### 2.3 钴颗粒的晶体结构

金属钴在常压下存在两种晶体结构,在 427℃ 以上为面心立方晶体结构(FCC),427℃ 以下为密排六方晶体结构(HCP)。图 4 为钴颗粒的 XRD 图谱,图谱中  $2\theta=18.856, 21.402, 35.957^\circ$  处的衍射峰分别对应金属钴密排六方晶体结构的(100),(101)与(103)晶面(space group: P6<sub>3</sub>/mmc (194)); JCPDS card: 05-0727,  $a=0.2503\text{nm}$ ,  $c=0.40621\text{nm}$ ; 而  $2\theta=19.957, 23.086, 32.878, 38.759^\circ$  与  $40.556^\circ$  处的衍射峰则分别对应金属钴面心立方晶体结构的(111),(200),(220),(311)与(222)晶面(space group: Fm3m (225)); JCPDS card: 15-0806,  $a=0.3545\text{nm}$ 。上述测试结果表明,两种钴颗粒均为密排六方与面心立方共存的混合晶体结构。进一步研究发现,未添加 CTAB 时制备的钴颗粒以面心立方晶体结构为主,而这种晶体结构在室温下为亚稳态,这与文献[14,15]报道基本一致。当添加 CTAB 后,制备的钴颗粒密排六方晶体结构的衍射峰有所增强,表明 CTAB 的添加有利于形成密排六方晶体结构的金属钴颗粒。其中钴密排六方在室温下为稳态晶体结构。图 4 所示的钴颗粒 XRD 图谱中并未出现明显的钴金属氧化物或氢氧

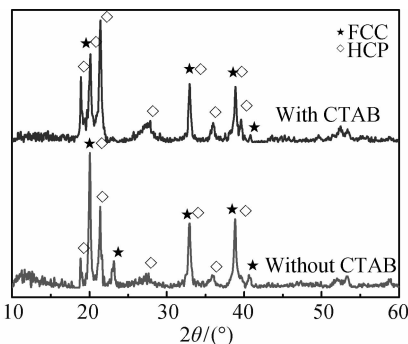


图 4 钴颗粒 XRD 图谱

Fig. 4 The XRD patterns of cobalt particles

化物的衍射峰,表明实验制备的钴颗粒纯度较高,这与能谱所得出的结论一致。

### 2.4 钴颗粒的静磁性能

图 5 为钴颗粒的磁滞回线图。可知,未添加 CTAB 制备的钴颗粒比饱和磁化强度  $M_s$ 、矫顽力  $H_c$  以及剩磁  $M_r$  分别为  $158.24\text{A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ ,  $9.174\text{kA} \cdot \text{m}^{-1}$  以及  $9.99\text{A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ ; 添加 CTAB 后三者分别为  $116.17\text{A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ ,  $20.3\text{kA} \cdot \text{m}^{-1}$  以及  $28.210\text{A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ 。可知,添加 CTAB 前后制备的两种钴颗粒的比饱和磁化强度均小于块体钴材料( $162\text{A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ )。比饱和磁化强度为<sup>[16]</sup>

$$M_s(T) = n_{\text{eff}} \frac{Nd}{A} \mu_B [1 - 0.118] \alpha \left( \frac{T}{T_c} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (2)$$

式中:  $T_c$  为居里温度;  $T$  为工作温度;  $\alpha$  为与晶体结构相关的常数;  $N$  为磁性原子数目;  $d$  为密度;  $\mu_B$  为波尔磁子;  $n_{\text{eff}}$  为有效玻尔磁子数目;  $A$  为总原子数目。由式(2)可知,由于金属钴颗粒在制备过程中,聚集沉积在其表面的吸附物对原子磁矩产生钉扎效应,导致其有效玻尔磁子数目降低,比饱和磁化强度随之下降。相对于未添加 CTAB 制备的金属钴颗粒而言,添加 CTAB 后制备的金属钴颗粒比表面积随之增大,吸附作用有所上升,导致其比饱和磁化强度连续下降。

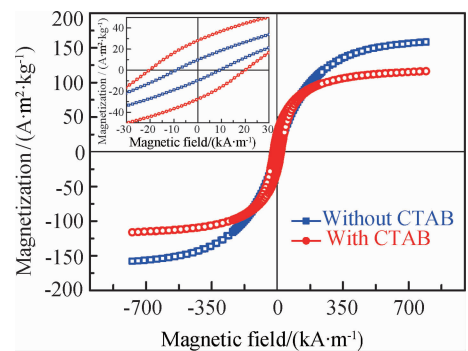


图 5 钴颗粒的磁滞回线

Fig. 5 The magnetic hysteresis loops curves of cobalt particles

由磁滞回线分析结果发现,添加 CTAB 前后制备的两种钴颗粒矫顽力  $H_c$  均大于块体钴的矫顽力 ( $0.80\text{kA} \cdot \text{m}^{-1}$ )<sup>[17]</sup>。根据磁性颗粒球链模型公式<sup>[18]</sup>,磁性颗粒的矫顽力  $H_{c,n}$  为

$$H_{c,n} = \frac{\mu}{R^3} (6K_n - 4L_n) \quad (3)$$

式中:  $\mu$  为磁偶极矩;  $R$  为磁性颗粒半径;  $K_n, L_n$  为磁性颗粒间相互作用常数;  $n$  为磁性球链模型中颗粒编号。磁性颗粒的矫顽力  $H_{c,n}$  与其粒径  $R^3$  成反比,即颗粒粒径越小,其矫顽力越大。而由图 1 可知,添加 CTAB 前后实验制备的金属钴颗粒均为微米级别,故



其矫顽力随粒径减小而增加。由图 4 分析可知,片层结构的金属钴颗粒为密排六方结构,而棒状结构的钴颗粒则为密排六方结构与面心立方结构的错搭混合晶体结构,其中密排六方结构由于磁晶各向异性较大,为强矫顽力相,同时组成两种钴颗粒的结构单元为片状以及棒状,均存在着形状各向异性,阻碍了金属钴颗粒内部的磁畴壁运动与磁矩的转动,导致金属钴颗粒矫顽力随之提高。金属钴颗粒内部存在着一定数量的晶体缺陷,如空位、晶界等,对磁畴壁的运动与磁矩的转动也起到了阻碍作用。综上所述,金属钴颗粒矫顽力的提高是受钴颗粒粒径、磁晶各向异性、形状各向异性与晶体缺陷共同作用所致。对于片层结构的金属钴颗粒而言,其磁晶各向异性与形状各向异性表现得更为显著,导致其矫顽力更大。而正是由于两种金属钴颗粒矫顽力的差异,使得当外磁场消失后,片层结构金属钴颗粒中的磁畴壁与磁矩更难以恢复至初始状态,导致添加 CTAB 后制备的片层状结构金属钴颗粒的剩磁远大于未添加 CTAB 的。通过添加 CTAB 制备的片层结构穗状钴颗粒在电磁屏蔽以及电磁兼容领域具有潜在的应用价值。这是由于对于磁性材料而言,可通过提高复磁导率来增强电磁屏蔽以及电磁兼容性能。根据 Snoek 理论<sup>[19]</sup>,片层磁性材料的复磁导率由其比饱和磁化强度以及各项异性常数决定<sup>[20]</sup>:

$$(\mu_r - 1)f_r = \frac{2}{3}\gamma' M_s \sqrt{\frac{H_{ha}}{H_{ea}}} \quad (4)$$

式中: $\mu_r$ ,  $f_r$ ,  $\gamma'$  分别为磁性材料的起始磁导率,共振频率,旋磁比; $H_{ha}$  与  $H_{ea}$  分别为片状结构的面内各项异性常数和面外各项异性常数。对于片层来说,  $H_{ha} \gg H_{ea}$ , 因此穗状钴颗粒可通过片层结构的各向异性提高复磁导率,从而具有良好的电磁屏蔽以及电磁兼容性能。

### 3 结论

(1) 采用液相还原法成功制备具有较高纯度的钴颗粒,发现 CTAB 对钴颗粒的形貌具有显著的影响。未添加 CTAB 时穗状钴颗粒结构单元为棒状,而添加 CTAB 时其结构单元为纳米片状。

(2) 表面活性剂 CTAB 可促进穗状钴颗粒中密排六方结构的形成。未添加 CTAB 时,制备的钴颗粒以在室温下亚稳态的面心立方为主,而添加后,得到以室温下稳态的密排六方结构为主的钴颗粒。

(3) 未添加 CTAB 制备的钴颗粒比饱和磁化强度和矫顽力分别为  $158.24 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ ,  $9.174 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$ ; 而添加 CTAB 后二者分别为  $116.17 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ ,  $20.3 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$ 。这种差异是由于添加 CTAB 后

得到了以密排六方结构为主的片层穗状钴颗粒,其比表面积、磁晶各向异性以及形状各项异性增加所致。

### 参考文献

- [1] PETIT C, TALEB A, PILENI M P. Self-organization of magnetic nanosized cobalt particles[J]. *Adv Mater*, 1998, (10): 259—261.
- [2] STAMM C, MARTY F, VATERLAUS A, et al. Two-dimensional magnetic particles[J]. *Science*, 1998, (282): 499—451.
- [3] PETIT C, CRE T, RODITCHEV D, et al. PILENI. Single electron tunneling through nano-sized cobalt particles[J]. *Adv Mater*, 1999, (11): 1198—1202.
- [4] LEGRAND J, PETIT C, PILENI M P. Domain shapes and superlattices made of 8nm cobalt nanocrystals: fabrication and magnetic properties[J]. *J Phys Chem B*, 2001, (105): 5643—5646.
- [5] GAMBARDELLA P, RUSPONI S, VERONESE M, et al. Giant magnetic anisotropy of single cobalt atoms and nanoparticles[J]. *Science*, 2003, (300): 1130—1133.
- [6] WANG C, HAN X, XU P, et al. Controlled synthesis of hierarchical nickel and morphology-dependent electromagnetic properties[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(7): 3196—3203.
- [7] TONG G, YUAN J, WU W, et al. Flower-like Co superstructures: morphology and phase evolution mechanism and novel microwave electromagnetic characteristics[J]. *Cryst Eng Comm*, 2012, 14(6): 2071—2079.
- [8] LI M, XIE K N, WU Y Z, et al. Synthesis of cobalt nanowires by template-free method[J]. *Materials Letters*, 2013, 111(15): 185—187.
- [9] SIVASUBRAMANIAN R, SANGARANARAYANAN M V. Boric acid assisted electrosynthesis of hierarchical three-dimensional cobalt dendrites and microspheres[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2012, 136(2—3): 448—454.
- [10] SOUMARE Y, GARCIA C, MAURER T, et al. Kinetically controlled synthesis of hexagonally close-packed cobalt nanorods with high magnetic coercivity[J]. *Adv Funct Mater*, 2009, 19(12): 1971—1977.
- [11] 喻克宁, 毛铭华, 梁焕珍, 等.  $\text{Co}(\text{OH})_2$  碱性浆化氢还原制备超 Co 粉[J]. *过程工程学报*, 2001, 1(1): 62—65.
- [12] YU K N, MAO M H, LIANG H Z, et al. Preparation of ultra-fine Co powder from basic  $\text{Co}(\text{OH})_2$  slurry by hydrogen reduction[J]. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 2001, 1(1): 62—65.
- [13] SHARMA I G, BOSE D K, MUKHERJEE T K. A study on preparation of cobalt metal powder[J]. *Trans Indian Inst Met*, 1995, 48(1): 49—54.
- [14] ZHU L P, ZHANG W D, XIAO H M, et al. Facile synthesis of metallic Co hierarchical nanostructured microspheres by a simple solvothermal process[J]. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 10073—10078.
- [15] ZHANG Y J, YAO Q, ZHANG Y, et al. Solvothermal synthesis of magnetic chains self-assembled by flowerlike cobalt submicrospheres[J]. *Crystal Growth & Design*, 2008, 8(9): 3206—

- 3212.
- [15] TONG G X, W WU H, HUA Q, et al. Grinding speed dependence of microstructure, conductivity, and microwave electromagnetic and absorbing characteristics of the flaked Fe particles [J]. J Mater Res, 2011, (26): 682—688.
- [16] 郭子政, 胡旭波. 应力对铁磁薄膜磁滞损耗和矫顽力的影响[J]. 物理学报, 2013, 62(5): 057501.
- GUO Z Z, HU X B. Effects of stress on the hysteresis loss and coercivity of ferromagnetic film[J]. Acta Physica Sinica, 2013, (5): 057501.
- [17] 刘晓旭, 赵兴涛, 张颖, 等. 高矫顽力的  $\text{Co}_{70}\text{Cu}_{30}$  合金纳米线阵列的制备及磁性研究[J]. 物理学报, 2012, 61(13): 137503.
- LIU X X, ZHAO X T, ZHANG Y, et al. Fabrication and magnetic properties of  $\text{Co}_{70}\text{Cu}_{30}$  alloy nanowire arrays with high coercivity[J]. Acta Physica Sinica, 2012, 61(13): 137503.
- [18] ZHANG Y J, YAO Q, ZHANG Y, et al. Solvothermal synthesis of magnetic chains self-assembled by flowerlike cobalt submicrospheres[J]. Cryst Growth Des, 2008, (8): 3206—3212.
- [19] SNOEK J L. Dispersion and absorption in magnetic ferrites at frequencies above one Mc/s[J]. Physica, 1948, 14(4): 207—217.
- [20] IAKUBOV I T, LAGARKOV A N, MAKLAKOV S A, et al. Microwave permeability of composites filled with thin Fe films [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2006, 300(1): 74—77.

---

收稿日期: 2014-03-10; 修订日期: 2014-06-04

通讯作者: 程荆卫(1962—), 男, 副教授, 从事专业: 磁性材料制备及性能研究, 联系地址: 北京市海淀区中关村南大街 5 号北京理工大学材料学院(100081), E-mail: kingrain\_metal@sina.com

---