

气流诱导多晶铁纤维的可控制备及生长机理

童国秀 官建国* 樊希安 王 维 宋发辉

(武汉理工大学材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070)

摘要: 仅通过控制 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 的热解温度(T_d), 用气流诱导法制备了化学组成与结构可控的多晶铁纤维。研究了热解温度对多晶铁纤维的结构和化学组成的影响规律以及多晶铁纤维的形成机理。结果表明, 多晶铁纤维的直径为 100~300 nm、长径比为 10~40, 随热解温度的升高, 多晶铁纤维的晶型结构更完整, 晶粒尺寸在 8~61 nm 内增大, 组成多晶铁纤维的纳米晶粒子在 600 °C 由颗粒状变为层片状, 且在较高和较低的热解温度下易于获得铁元素含量高的多晶铁纤维。多晶铁纤维的形成是由于自发磁化的铁纳米晶粒子在气流的诱导作用下自组装成一维结构。

关键词: 多晶铁纤维; 热解温度; 可控制备; 生长机理

中图分类号: O641; TB383

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2008)02-0270-05

Controllable Preparation and Growth Mechanism of Polycrystalline Iron Fibers Induced by Carrier Gas Flow

TONG Guo-Xiu GUAN Jian-Guo* FAN Xi-An WANG Wei SONG Fa-Hui

(State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing,
Wuhan University of Technology, Wuhan 430070)

Abstract: By controlling only pyrolysis temperature of $\text{Fe}(\text{CO})_5$, polycrystalline iron fibers with tunable structure and chemical compositions were prepared by carrier gas flow induced method. The structure, chemical compositions and growth mechanism of polycrystalline iron fibers obtained at different pyrolysis temperatures were studied. The results show that polycrystalline iron fibers have diameters of 100~300 nm and aspect ratios of 10~40. Increasing the pyrolysis temperature from 250 °C to 700 °C, a more integral crystal structure is obtained, and the crystal size increases from 8 to 61 nm. At 600 °C, polycrystalline iron fibers are composed of sheet nanocrystals rather than granular ones. However, polycrystalline iron fibers with high Fe mass content are facile to be obtained above 500 °C or below 500 °C. The growth mechanism of polycrystalline iron fibers is that iron nanocrystals with spontaneous magnetization self-assemble into one-dimensional structure via the induced process of the carrier gas flow.

Key words: polycrystalline iron fiber; pyrolysis temperature; controllable preparation; growth mechanism

近年来, 一维纳米材料(如纳米线、纳米棒、纳米带及纳米管) 因其特殊的结构和应用引起了广泛的关注^[1]。其中, 磁性金属纤维由于具有优良的力学、物理-化学性能, 以及介电常数和磁导率可以调节等特点, 在电磁屏蔽与吸收材料、高密度的磁记录材料、高质量的敏感元器件、医学及生物工程材料中有

广泛的应用^[2]。随着磁性金属纤维的应用范围的扩大, 人们对磁性金属纤维的结构与性能的控制提出了更高的要求。传统的拉拔法^[3]、熔抽法^[4]和切削法^[5]只适用于制备低熔点、低硬度、直径在 4 μm 以上的金属纤维。为了制备超细磁性金属纤维, 近年来, 人们先后发展了模板法^[6,7] 和非模板法等化学合成技

收稿日期: 2007-10-15。收修改稿日期: 2007-11-23。

教育部新世纪优秀人才支持计划(No.NCET-05-0660); 霍英东青年教师基金(No.101049); 国家 863 计划(No.2006AA03A209)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: guanjq@whut.edu.cn

第一作者: 童国秀, 女, 34 岁, 博士研究生, 讲师; 研究方向: 具有特殊光电磁功能的有机-无机纳米复合粒子。

术。模板法适于制备直径为几十纳米甚至几纳米的有序纤维阵列,并可通过模板的选用和工艺参数的调节来控制纤维的长径比、间距和分布密度,但模板的制备和去除较为麻烦,且成本高,不易于批量生产。因而,液相沉淀法^[8]、有机凝胶-热还原法^[9]、磁场引导法^[10]等非模板法得到了研究者的青睐。如磁场引导五羰基铁热分解法因成本低,周期短,易于实现大批量生产,是近年来研究最多的一种制备多晶铁纤维的方法,但磁场对设备有特殊的要求,同时难以控制纤维的结构。另外,磁性金属纤维的性能取决于纤维的直径、长径比以及结构。目前人们主要从纤维的直径、长径比等方面研究纤维的可控制备与性能,而有关多晶铁纤维结构的可控制备的文章还未见报道。

考虑到磁场诱导热分解中存在的问题,本工作在未引入任何外场和模板的情况下,仅通过控制 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 的热解温度,利用气流的诱导作用获得不同结构、晶粒尺寸、化学组成的多晶铁纤维,并探讨了多晶铁纤维在气流诱导下的生长机理。

1 实验部分

1.1 原料和仪器

五羰基铁($\text{Fe}(\text{CO})_5$)(分析纯,陕西兴平化工厂);高纯氮气(N_2)和高纯氩气(Ar)(纯度均为 99.999%,武汉市明辉气体科技有限公司);中空热解炉(KSY 型管形炉,上海亚明热处理设备公司制造)。

1.2 多晶铁纤维的制备

采用图 1 所示的实验装置制备多晶铁纤维,其中热解炉内中空管长 $L=60\text{ cm}$,内径 $\varphi=22.5\text{ mm}$ 。实验时,首先检查实验装置的气密性,用高纯氮气排除中空热解炉中的空气再升温。待中空热解炉温度到达指定的温度后关掉氮气。将 $1.0\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ 的高纯氩气通入到装有 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (室温)的锥形瓶中,然后进入到一定温度($250\sim 700\text{ }^\circ\text{C}$)的中空热解炉,反应 2 h,停止加热和供高纯氩气,并在高纯氮气保护下冷却到

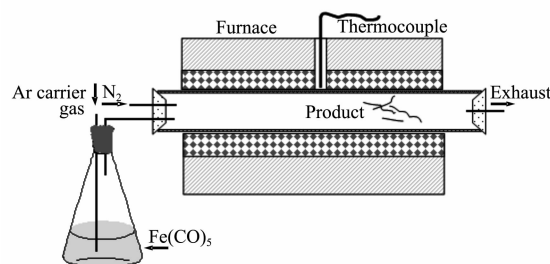


图 1 制备多晶铁纤维实验装置的示意图

Fig.1 Schematic diagram of experimental setup for polycrystalline iron fibers

室温。在炉管中收集到黑色的絮状物。改变 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 的温度(T_h)、热解炉中的热解温度(T_d)和反应时间(t),重复上述实验。

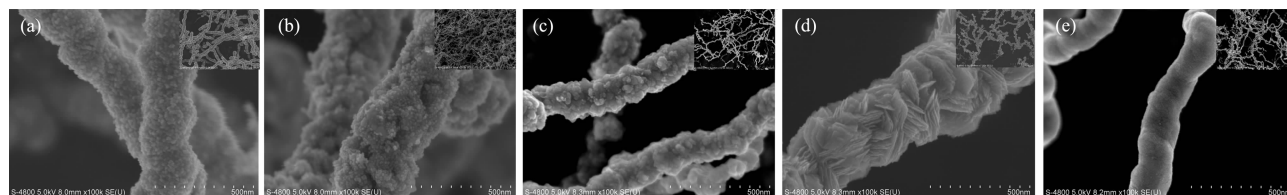
1.3 样品表征

用 Hitachi S-4800 型场发射扫描电子显微镜观察样品的表面形貌(加速电压为 5 kV),并通过与其连接的 Horiba-EMAX450 型能谱仪确定了样品的元素组成(加速电压 20 kV)。采用日本 RIGAKU 公司生产的 D/MAX-III A 型 X 射线衍射仪对样品进行结构和晶粒尺寸分析,功率 35 kV $\times$ 30 mA,选用 Cu 靶 $K\alpha(\lambda=0.15406\text{ nm})$,闪烁体探测器,石墨单色器。采用连续扫描方式收集衍射峰型,阶宽 0.02° ,步速为 $0.02^\circ\cdot\text{s}^{-1}$,扫描范围 $20^\circ\sim 90^\circ$ 。

2 结果与讨论

2.1 热解温度对多晶铁纤维微观结构的影响

图 2 为不同热解温度 (T_d) 获得样品的 SEM 照片。可见,样品是由大量纳米晶粒子聚集形成的多晶铁纤维。多晶铁纤维的直径为 100~300 nm、长径比为 10~40,同时纳米晶粒子之间存在大量的间隙,这导致多晶铁纤维的比表面积增大,密度大大降低。当 $T_d<600\text{ }^\circ\text{C}$ 时,组成多晶铁纤维的颗粒状纳米晶粒子的尺寸随 T_d 的升高而增大,直径和长径比基本不变。而 $T_d=600\text{ }^\circ\text{C}$ 时,多晶铁纤维主要由层片状的纳米晶粒子组成(见图 2d),层片状粒子使结构蓬松,纤



(a) 250 $^\circ\text{C}$, (b) 400 $^\circ\text{C}$, (c) 500 $^\circ\text{C}$, (d) 600 $^\circ\text{C}$, (e) 700 $^\circ\text{C}$

图 2 不同热解温度获得的多晶铁纤维的 SEM 照片

Fig.2 SEM images of polycrystalline iron fibers obtained at different pyrolysis temperatures

维直径变粗。当 $T_d=700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 获得表面光滑的铁纳米纤维(见图 2e), 纤维的结构致密、直径变细, 同时由于高温熔断导致长径比减小。这说明改变 T_d 可以有效地调控多晶铁纤维的微观结构及晶粒尺寸。

不同热解温度(T_d)下获得多晶铁纤维的 XRD 图见图 3。由 PDF 卡片 No.06-0696 可知, 3 个主要特征衍射峰分别对应体心立方 $\alpha\text{-Fe}$ (110), (200), (211) 晶面。在低温下获得的多晶铁纤维由于晶粒细小和晶格畸变, 其 3 个特征峰宽化, 且峰位略有飘移。随 T_d 的升高, 铁纤维的晶型更趋完整, 其特征峰更尖锐。用谢乐(Scherrer)方程^[11]计算平均晶粒尺寸, 其结果如图 4 所示。可见, 随 T_d 的升高, 晶粒尺寸在 8~61 nm 范围内增大。当 $T_d \leq 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 晶粒尺寸随 T_d 的升高而缓慢增大。当 $T_d > 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 晶粒尺寸随 T_d 的升高而显著增大。这是由于升高 T_d 有利于提高 Fe

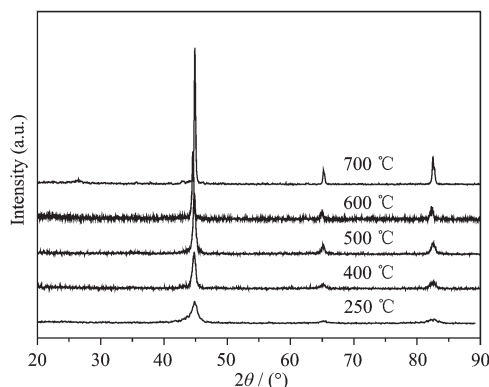


图 3 不同热解温度获得的多晶铁纤维的 XRD 图
Fig.3 XRD patterns of polycrystalline iron fibers obtained at different pyrolysis temperatures

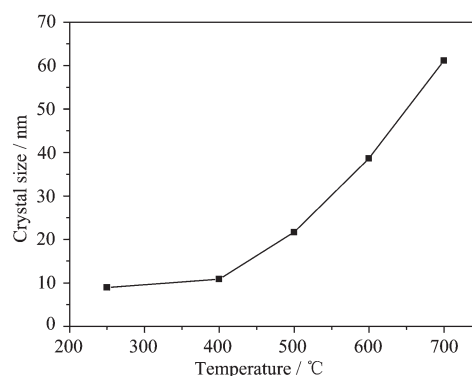
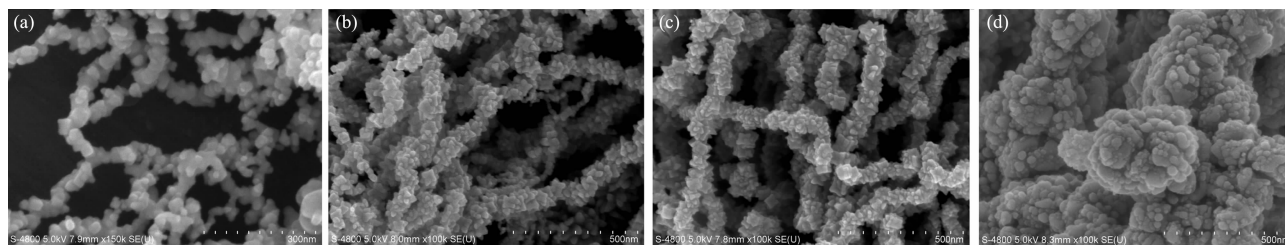


图 4 不同热解温度获得的多晶铁纤维的晶粒尺寸
Fig.4 Crystal size of polycrystalline iron fibers obtained at different pyrolysis temperatures

(CO)₅ 的热分解速率, 促进晶体的生长, 降低纳米晶结构缺陷, 使纳米晶结晶更完整。因而控制 T_d 可以控制纳米晶晶型结构的完整性, 获得不同晶粒尺寸的多晶铁纤维。

2.2 气流诱导制备铁纤维的生长机理

对沉积不同时间的铁纤维观察发现, 反应 1 min 获得的细小铁纤维短链。随反应时间延长, 铁纤维直径和长度增大(见图 5a~c)。为了提高 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 的蒸气浓度, 将锥形瓶中的 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 的温度从室温升高到 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$, 获得的铁纤维的直径增大, 同时出现大量的球形颗粒(见图 5d)。这是由于高浓度的蒸气热解得到大量的铁纳米粒子, 由于距离近, 相互作用强, 粒子迅速团聚长大, 并在重力作用下快速沉积。由此可见 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 的蒸气浓度、反应时间也是影响产物结构的重要因素。



(a)25 °C, 1 min, (b)25 °C, 10min, (c)25 °C, 30 min, (d)80 °C, 2 h

图 5 改变 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 的温度(T_h)和热分解时间(t)获得产物 SEM 照片

Fig.5 SEM images of the samples obtained at different temperatures (T_h) and pyrolysis times (t) of $\text{Fe}(\text{CO})_5$

因而可以推断本实验在无模板和外场作用下制备多晶铁纤维, 主要是由于低浓度下气流的诱导作用及磁性纳米晶粒子的自发磁化行为。多晶铁纤维的生长机理可用图 6 所示模型来解释。液态 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 随载气进入热分解炉, 经预热, 在一定温度下分解得到铁纳米晶粒子(图 6①)。它自发磁化, 少量粒子由

于距离近, 磁相互作用强, 彼此吸引组装成短链结构(图 6②), 呈现出较强的磁各向异性。此时, 距离短链较近的铁纳米晶粒子受到重力 G 、气流剪切力 T 及短链对该铁纳米晶粒子的磁场作用力 F 的共同作用, 从而使该铁纳米晶粒子被短链捕获, 导致短链增长(图 6③)。该短链也会受到重力 G 、气流剪切力 T

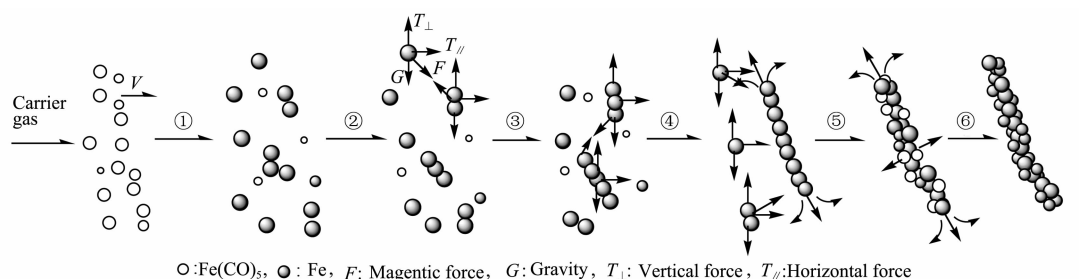


图6 气流诱导多晶铁纤维的形成机理示意图

Fig.6 Schematic diagrams of the growth mechanism of polycrystalline iron fibers prepared by carrier gas flow induced chemical decomposition

及其他短链对它的磁场作用力 F , 从而发生迁移、偏转被其他短链捕获, 组装成长链, 形成具有一维形态的初级铁纤维(图 6④)。在载气气流的作用下, 初级铁纤维通过磁性纳米晶粒子的捕获以及 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 蒸气的吸附与分解, 表现为长度和直径的增大(图 6④~⑥)。最后得到所需的多晶铁纤维。在纤维的组装过程中, 气流的诱导作用主要表现在垂直抗沉降作用、水平输运作用以及促进捕获作用(简称为气流诱导作用), 在低浓度下这种诱导作用更明显。以上形成机理适用于不同温度, 但组成铁纤维的纳米晶粒子的形态与热解温度有重联系。

晶体的形貌虽受到其内部结构的对称性、结构单元间的键合力和晶体缺陷等因素的制约, 但在很大程度上受生长环境(如浓度、pH 值、环境温度、相成分及杂质等)的影响^[12]。由于 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 的 T_d 明显地影响了多晶铁纤维生长的热量、质量和动量的传输过程, 从而导致形成不同结构的多晶铁纤维。在较低的 T_d 下, 分解反应速率和晶体的生长速率较慢, 晶体生长界面上热量和质量的传输较平稳, 晶体沿各向均匀地生长, 并形成颗粒状。随 T_d 升高, $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 及其产物 CO 裂解反应加快, 反应过程中吸热和放热速率的不一致将引起生长界面上的热量传输的不稳定。当 T_d 达到 600 °C 时, 热分解产物 CO 和 C 的浓度增大, 吸附在晶体表面上, 使生长台阶移动速度减慢。由于热量和质量传输的不平衡性, 导致晶体中各晶面的生长速率出现较大的差异, 从而导致铁纳米晶呈各向异性生长, 形成片状纳米晶。

2.3 热解温度对多晶铁纤维元素组成的影响

对样品进行元素组成分析, 如图 7 所示。随热解温度(T_d)升高, 铁和碳元素的质量百分含量分别在 91.7%~96.2%, 3.8%~8.3% 之间变化, 并分别呈 V 和倒 V 字型的变化趋势。这表明在较高温和较低温下易于获得高的铁元素含量、低的碳元素含量的多晶

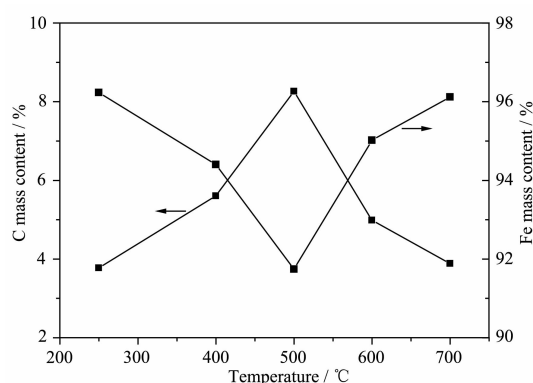
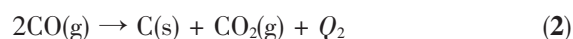


图7 不同热解温度下获得多晶铁纤维的铁和碳元素的组成分析

Fig.7 Fe element and C element mass content of polycrystalline iron fibers obtained at different pyrolysis temperatures

铁纤维。这是由于液态的 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 蒸气受热发生如下反应:



首先 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 蒸气受热分解发生(1)式反应, 生成 Fe 和 CO 。在 Fe 纳米晶的催化下, CO 进一步分解得到 C 。由于(1),(2)式分别是吸热和放热反应, 升高温度有利于提高反应(1)中分子的活化能, 加剧 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 的热分解, 增大 CO 的浓度, 这有利于(2)式反应, 从而提高 C 的百分含量。此外, 从反应(2)式可见, 升高温度将会抑制 CO 的分解反应。从实验数据可推断: 当 $T_d < 500$ °C, CO 浓度对 CO 热分解的促进作用大于温度的抑制作用; 当 $T_d > 500$ °C, CO 浓度对 CO 热分解的促进作用小于温度的抑制作用。因而适当地控制温度可以得到不同成分的铁纤维。

3 结 论

在气流的诱导下, 仅通过控制 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 的热解温度, 得到直径为 100~300 nm、长径比为 10~40 的

多晶铁纤维。由于热解温度影响热解反应过程中热量和质量的输运,使多晶铁纤维的结构和化学组成对其有强烈的依赖性。当热解温度从 250 ℃升高到 700 ℃,晶体结构逐渐完整化,晶粒尺寸增大,并在 8~61 nm 内可调,而在 600 ℃,组成多晶铁纤维的纳米晶由颗粒状变为层片状,进一步提高温度,纤维表面光滑、结构致密。在较高温和较低温下易于获得铁元素含量高、碳元素含量低的多晶铁纤维。多晶铁纤维的形成是由于自发磁化的铁纳米晶粒子在气流的诱导作用下自组装成一维结构。

参考文献:

- [1] Xia Y N, Yang P D, Sun Y G, et al. *Adv. Mater.*, **2003**,**15** (5):353~389
- [2] Gazit D, Peszkin P N, Feigelson R S. *Mater. Res. Bull.*, **1989**, **24**(4):467~474
- [3] Wu M Z, Zhao Z S, He H H, et al. *J. Magn. Magn. Mater.*, **2000**,**217**(1):89~92
- [4] Strom O J. *Mater. Sci. Eng.*, **1994**,**A178**:239~243
- [5] Larin V S, Torcunov A V, Zhukov A, et al. *J. Magn. Magn. Mater.*, **2002**,**249**(1-2):39~45
- [6] Guo Y, Qin D H, Ding J B, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2003**,**218** (1-4):106~112
- [7] Khan H R, Petrikowski K. *Mater. Sci. Eng. C*, **2002**,**19**(1-2): 345~348
- [8] LIU Ai-Xiang(刘爱祥), RU Miao-Yan(茹淼焱), MENG Fan-Jun(孟凡君), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2004**,**20**(3):358~363
- [9] SHEN Xiang-Qian(沈湘黔), JIN Mao-Xiang(景茂祥), WANG Tao-Ping(王涛平), et al. *J. Inorg. Mater. (Wuji Cailiao Xuebao)*, **2005**,**20**(4):821~826
- [10] Lee G H, Huh S H, Jeong J W, et al. *Scripta Mater.*, **2003**, **49**(12):1151~1155
- [11] Pullar R C, Stacey M H, Taylor M D, et al. *Acta Mater.*, **2001**, **49**(20):4241~4250
- [12] ZHANG Ke-Cong(张克从), ZHANG Le-Hui(张乐惠). *Crystal Growth*(晶体生长). Beijing: Science Press, **1981**.77~161