

一维多孔 Fe-B 合金纳米结构的制备及其磁性质

韩玉翠 吴 勇 刘方先 包建春*

(南京师范大学化学与环境科学学院, 南京 210097)

摘要: 在十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)的水溶液中,用 NaBH_4 还原 FeCl_3 , 在反应过程中施加外部磁场,制得了一维多孔 Fe-B 合金纳米结构。研究表明,外部磁场对一维纳米结构的形成有重要影响,当不加外部磁场时得到的是离散的球形纳米粒子;外部磁场还影响 Fe-B 纳米粒子的晶体结构,外部磁场存在下得到的是无定形 Fe-B 合金,而不加外部磁场时则得到多晶 Fe-B 合金。CTAB 对多孔的形成起到关键的作用,当不加 CTAB 时得到了实心球状纳米粒子。初步讨论了这种一维孔状 Fe-B 合金纳米结构的形成机理。用 XRD、ICP-AES、TEM 对样品进行了表征,测定了它们的磁性质。结果表明,在施加不同磁场强度条件下制得的样品具有不同的饱和磁化强度和矫顽力。

关键词: 第三主族元素合金; 第八族元素合金; 纳米结构; 磁性质

中图分类号: O614.81 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2008)09-1494-06

Preparation and Magnetic Properties of One-dimensional Porous Fe-B Alloy Nanostructures

HAN Yu-Cui WU Yong LIU Fang-Xian BAO Jian-Chun*

(College of Chemistry and Environmental Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210097)

Abstract: One-dimensional(1D) porous Fe-B alloy nanostructures were prepared via reduction of FeCl_3 with sodium tetrahydroboride in cetyltrimethylammonium bromide(CTAB) aqueous solutions under an external magnetic field. The results indicate that the external magnetic field has a significant influence on the formation of the 1D Fe-B nanostructures, only discrete nanospheres are formed in the absence of the magnetic field. Furthermore, the magnetic field has also an effect on the crystal structure of the formed Fe-B nanostructures, i.e., amorphous Fe-B alloy is obtained in the presence of the magnetic field while the polycrystal Fe-B alloy forms in the absence of the magnetic field. CTAB plays an important role in the formation of the porous nanostructure. The nanostructures were characterized by XRD, inductively coupled plasma atomic emission spectrum (ICP-AES) and TEM. The results from the magnetic measurements reveal that the samples prepared under different external magnetic fields have different saturation magnetization and coercivity. A possible mechanism is suggested for the formation of the 1D porous Fe-B alloy nanostructures.

Key words: group III A element alloys; group VIII element alloys; nanostructure; magnetic properties

由于一维纳米材料(如纳米线、纳米管、纳米带等)具有有趣的物理/化学性质,在高密度磁记录器件、光电器件、生物医学、催化以及环境治理等领域具有重要的应用前景,因而成为研究的热点^[1-7]。至

今已有多种制备一维纳米粒子方法的报道,如模板法、乳液法、胶束法、溶剂热法、金属有机化合物热分解法、磁场辅助法等。在这些方法中,利用磁性纳米粒子的磁偶极间的作用在外部磁场导向下自组装制

收稿日期:2008-04-28。收修改稿日期:2008-07-01。

国家自然科学基金(No.20473038)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: baojianchun@njnu.edu.cn

第一作者:韩玉翠,女,25岁,硕士研究生;研究方向:无机纳米材料。

备一维纳米结构的方法以其操作简便、无毒性、适于较大量制备等优点而受到关注^[8-12]。Sun 等^[9]制备 Fe₃O₄ 纳米粒子之后,在溶剂蒸发过程中施加磁场,得到了几百微米长的纤维状 Fe₃O₄;Cheng 等^[12]在制备 Co 纳米粒子后施加磁场,制得了 Co 纳米链。这种磁场诱导纳米粒子自组装的方法主要应用于制得纳米粒子后的后处理过程中,所得纳米链强度不高,撤除外部磁场后一维纳米结构易被破坏。Vereda 等^[13]发现,如在制备 Fe₃O₄ 纳米粒子过程中施加磁场,则可得长径比为 10 的形貌似豆莢的纳米粒子,这与不加磁场时得到球形粒子的情形明显不同。这表明外部磁场除了诱导纳米粒子形成一维结构外还可能影响纳米粒子的生长和形貌,有关这方面的研究还相对较少^[13,14]。

本文报道在十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)的水溶液中,用 NaBH₄ 还原 FeCl₃,在反应过程中施加外部磁场,得到了一维多孔 Fe-B 合金纳米结构。结果表明,外部磁场强度的改变对纳米线的结构、物相及其磁性质均有重要影响。

1 实验部分

1.1 试剂

十六烷基三甲基溴化铵(CTAB,分析纯,上海凌峰化学试剂有限公司),三氯化铁(FeCl₃·6H₂O,化学纯,中国医药(集团)上海化学试剂公司),硼氢化钠(NaBH₄,96%,中国医药(集团)上海化学试剂公司),硼酸(H₃BO₃,化学纯,南京化学试剂厂),氟化氨(NH₄F,分析纯,上海试剂四厂);试验中均使用二次蒸馏水,且预先通氮气 15 min 以除去氧气。

1.2 实验方法

多孔线状 Fe-B 纳米结构的典型制备方法:将 2.91 g (8 mmol) CTAB 溶解在 100 mL 蒸馏水中,得到溶液(A);将 0.054 g(0.2 mmol) FeCl₃·6H₂O、0.125 g (2 mmol) H₃BO₃、0.025 g(0.67 mmol) NH₄F 在 35 ℃和磁力搅拌下(磁场强度为 40 mT)溶解在 10 mL (A)中得到黄色溶液(B);0.01 g(0.26 mmol) NaBH₄ 溶解在 10 mL (A)中得到无色溶液(C);将(B)滴加到(A)中,滴加几滴之后溶液颜色变黑,表明有产物生成,继续磁力搅拌 10 min 后静置 5 min,用乙醇洗涤 3 次,离心分离后真空干燥得到样品。整个操作过程在氮气气氛保护下进行。

1.3 产物表征

物相分析采用 D/max 2500VL/PC 阳极转靶 X

射线衍射仪(XRD,日本理学公司),Cu Kα 辐射源,石墨单色器,λ=0.154 18 nm,电压 40 kV,电流 100 mA,闪烁计数器记录衍射强度;用 Prodigy 电感耦合等离子直读光谱仪(ICP-AES,美国利曼-徕伯斯公司)进行成分分析;用 ESCALA MKII 型(英国 VG 公司生产)X 射线光电子能谱仪上进行表面成分分析,使用 Mg Kα 阳极(1253.6 eV),功率为 250 W,窄谱扫描透过的能为 20 eV,真空为 10⁻⁸ mbar,以 C1s(284.6 eV)为定标标准,用 Scalab 软件对谱峰拟合;用 JEM-200C_x 透射电子显微镜(TEM)进行形貌分析,加速电压 200 kV;用 Micromeritics ASAP-2020 型比表面和孔径测定仪进行比表面积和孔径分布曲线测定。样品首先在 250 ℃活化 3 h,并抽真空至 10 mmHg,然后在液氮温度 (77 K) 下进行比表面积及孔分布测试;用 Pyris 1 TGA 热重分析仪(升温速率 20.0 ℃·min⁻¹,Ar 流量 100 mL·min⁻¹)和 Lahe Shore 7303-9309 振动样品磁强计测试样品的磁性质。

2 结果与讨论

2.1 成分分析

图 1 为外部磁场强度为 40 mT 时在 CTAB 溶液中以 NaBH₄ 还原 FeCl₃ 制得的样品的 XRD 图,从衍射线形状可知样品为非晶。

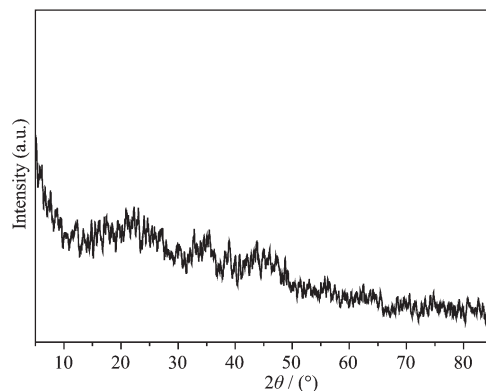


图 1 磁场强度为 40 mT 时制得的 Fe-B 合金纳米粒子的 XRD 图

Fig.1 XRD pattern of the Fe-B nanoparticles prepared in the 40 mT of magnetic field

用 NaBH₄ 还原铁盐,通常会有硼化物生成,其反应方程式可表示为^[15,16]:



Fe 和 B 在反应过程中共析出结合生成 Fe-B 合

金。为了确定产物的组成,对样品进行了 ICP 分析,结果表明,样品中 Fe 和 B 的原子个数比为 4:1。这与文献^[15]通过相似的反应得到铁单质的结果不同。综合 XRD 的分析可知,本实验条件下制得了 Fe-B 非晶合金。

图 2A 是该 Fe-B 合金的 XPS 谱图。从图中可以看到,样品表面含有 Fe、B、C、O 4 种元素。在结合能为 710.3 和 723.7 eV 处的谱峰分别对应于氧化了的 Fe 的 $2p_{3/2}$ 和 $2p_{1/2}$ 的谱峰。文献^[17]报道,Fe 颗粒暴露于空气中使 Fe 表面氧化,将导致零价 Fe 的峰强度减小。对 710.3 eV 处的谱峰进行拟合(图 2B),可以看到在 706.5 eV 处出现谱峰,可归属于纯 Fe 的 $2p_{3/2}$ 谱峰^[18]。192 eV 处的峰对应于 B1s 谱峰。另外,C1s 峰(284.6 eV)来自于反应过程中使用的 CTAB,O1s 峰(530.2 eV)来源于样品表面氧化形成的氧化物^[18,19]。

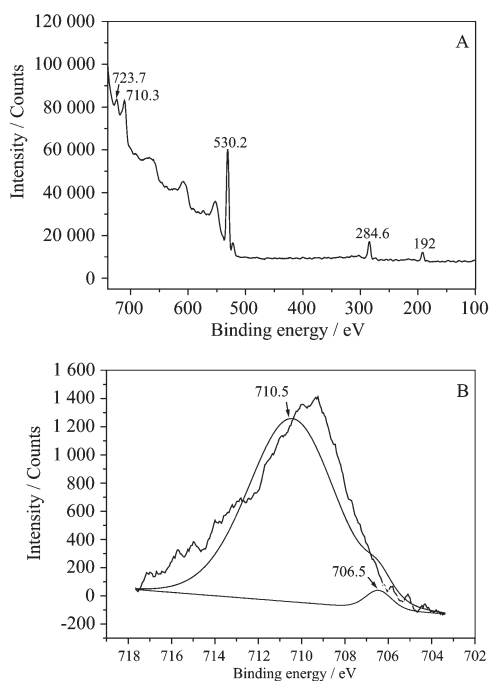


图 2 (A) Fe-B 合金纳米粒子的 XPS 谱图;
(B) Fe 的 $2p_{3/2}$ 谱峰的拟合

Fig.2 (A) XPS spectrum of Fe-B alloy nanoparticles;
(B) Fitting spectra of the Fe $2p_{3/2}$

2.2 形貌分析

图 3 是上述 Fe-B 合金在不同放大倍数时的 TEM 图。从图 3A 可以看到,在典型反应条件下可制得 Fe-B 纳米线,长约 4 μm 。进一步说来,从图 3B 中可知,Fe-B 纳米线实际上是由纳米级的小粒子聚集形成直径主要分布在 70~100 nm 范围的孔性球排列而成,各球中孔的直径约为 6 nm。这种由多孔合

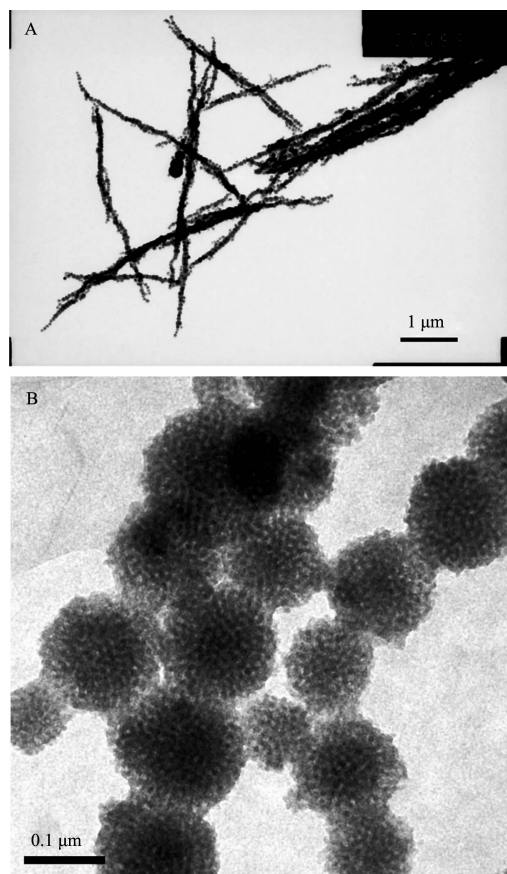


图 3 不同放大倍数时的 Fe-B 合金纳米粒子的 TEM 图:(A)低倍数;(B)高倍数

Fig.3 TEM images of the Fe-B alloy nanoparticles with
(A): low magnification and (B): high magnification

金纳米球形成的纳米线还尚未见文献报道。

为了进一步了解这种纳米结构的孔的特征,对样品进行了 N_2 吸附/脱附等温线和孔径分布测试(图 4)。由 N_2 吸附等温线计算可知,样品的 Brunauer-Emmett-Teller(BET)表面积约为 $102.9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,该面积

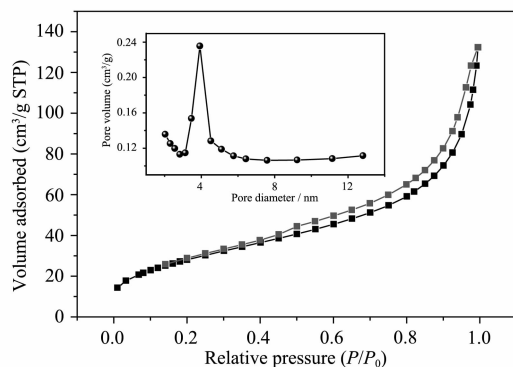


图 4 Fe-B 合金纳米粒子的 N_2 吸附/脱附等温线和孔径分布图(插图)

Fig.4 N_2 adsorption/desorption isotherms and pore size distributions(insert) of the Fe-B alloy nanoparticles

是平均直径为 53 nm 球形 Fe 颗粒的表面积($14.5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)^[13]的 6.5 倍,意味着本样品为多孔性颗粒;从孔径分布图(图 4 插图)可知,孔的直径为 4 nm。

2.3 反应条件对纳米结构形貌和晶型的影响

2.3.1 外部磁场对纳米结构形貌和晶型的影响

Wang 等^[14]在水热条件下在不施加磁场时用 N_2H_4 还原 FeCl_2 得到了正方形 Fe_3O_4 纳米粒子,而施加磁场时,可得到 Fe_3O_4 纳米线,这表明外界磁场对纳米粒子的生长和形貌有重要影响。本工作结果表明外部磁场对 Fe-B 粒子的形貌也有重要影响。在无外加磁场、机械搅拌反应溶液时,得到如图 5 所示的粒子。图中粒子呈无序排列,表明虽然这些纳米粒子有磁性(见磁性质部分),但不能依靠其静磁相互作用形成一维结构。另外需要指出的是,在反应过程中外部磁场的存在与否对产物的晶型也有重要影响。图 6 是不施加磁场时得到的样品的 XRD 图。图中各衍射峰可分别归属为 Fe_2B 的(200)、(202)、(222)晶面、 $\alpha\text{-Fe}$

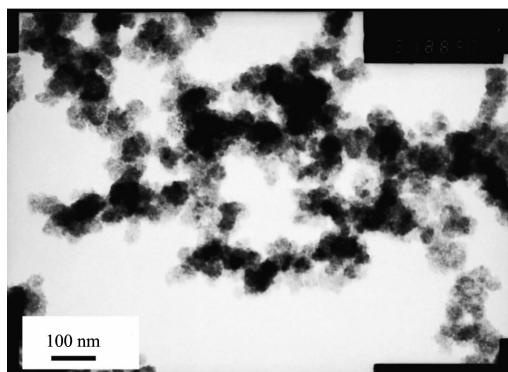
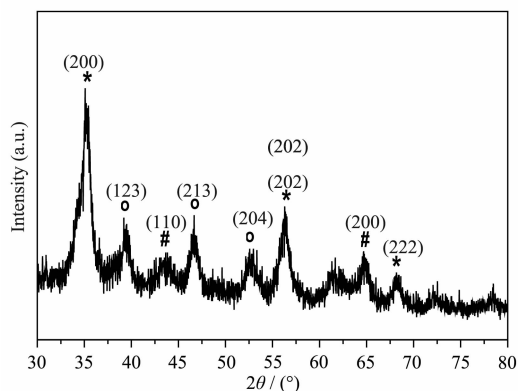


图 5 无磁场存在时制得的 Fe-B 合金纳米粒子的 TEM 图

Fig.5 TEM image of the Fe-B nanoparticles prepared in the absence of a magnetic field



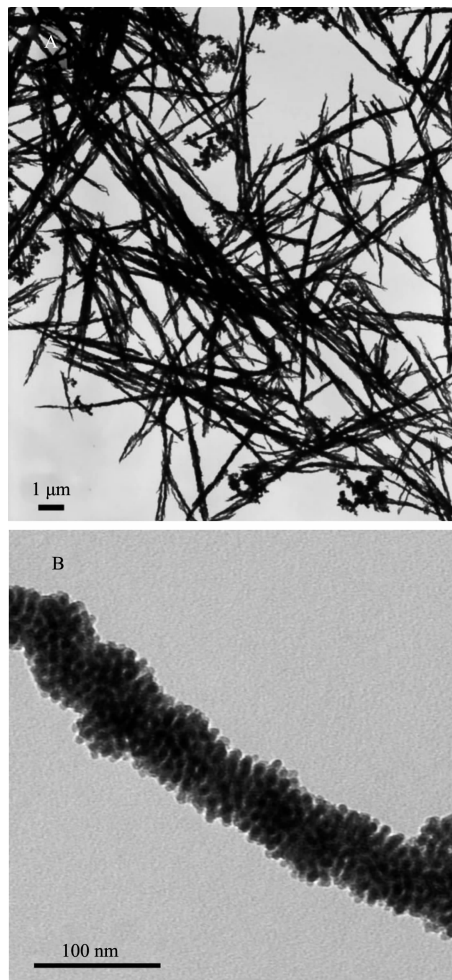
The sample is composed of Fe_2B (*), $\alpha\text{-Fe}$ (#) and Fe_2O_3 (o)

图 6 无磁场存在时制得的 Fe-B 合金纳米粒子的 XRD 图

Fig.6 XRD pattern of the Fe-B nanoparticles prepared in the absence of magnetic field

的(110)、(200)晶面以及 Fe_2O_3 的(123)、(213)、(204)晶面的衍射。 Fe_2O_3 的形成源于产物表面被氧化所致。这种外部磁场对产物晶型有影响的情况还较少见到文献报道,其影响原因需要进一步研究。

当外部磁场从 40 mT 增加到 90 mT 时,也得到了 Fe-B 纳米线(图 7A)。虽然其形貌变化不大,但长度增加,可达到 $6\sim 7 \mu\text{m}$ 。并且,与图 3A 中的情形仔细相比,在较高的外部磁场强度条件下,Fe-B 纳米线更直,意味着形成纳米线的粒子的聚集/生长情形随磁场强度变化而变化。进一步的信息可从该样品较高倍数 TEM 的分析得到证实(图 7B)。从图 7B 中可知,组成 Fe-B 纳米线的颗粒间的界限不明显,颗粒间“熔合”程度加大。这可能是因为强磁场条件下,初始 Fe-B 粒子的接触生长(contact growth)程度增加所致^[13]。



(A) lower magnification; (B) high magnification

图 7 在磁场强度为 90 mT 时制得的 Fe-B 合金纳米粒子的 TEM 图

Fig.7 TEM images of the Fe-B nanoparticles prepared in the 90 mT of magnetic field

2.3.2 表面活性剂(CTAB)对纳米结构形貌的影响

以 CTAB 作为软模板试剂控制合成不同形貌(如棒状、片状和孔状等)的纳米粒子的研究已有较多报道^[20-23]。但是,将其应用于 Fe 纳米粒子的制备研究还不多见^[24]。在本工作中我们以 CTAB 为形貌控制试剂,制得了多孔状的 Fe-B 合金纳米粒子。进一步的研究表明(表 1),CTAB 浓度在 $0.08\sim 0.32\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 范

围,其多孔状形貌不变。如果保持其他条件不变,反应体系中不加 CTAB,则得到如图 8 所示的由实心球形颗粒形成的纳米线。孔的形成可能是由于 CTAB 分子在水溶液中聚集形成具有六方结构的“液晶”相,溶液中的 $(\text{FeF}_6)^{3-}$ 离子和 CTA^+ 离子发生静电作用,在“液晶”表面聚集,进而被还原形成孔状结构^[23]。

表 1 不同 CTAB 浓度时 Fe-B 合金纳米结构的形状和尺寸

Table 1 Shape and size of Fe-B alloy nanostructures prepared with different concentrations of CTAB^a

Entry	Concentration of CTAB / ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	Shape and size of Fe-B alloy nanostructures
1	0	nanowires composed of solid spheres(diameter: 75~120 nm)
2	0.02	nanowires composed of porous spheres(diameter: 50~70 nm)
3	0.08	nanowires composed of porous spheres(diameter: 70~100 nm)
4	0.16	nanowires composed of porous spheres(diameter: 70~90 nm)
5	0.32	nanowires composed of porous spheres(diameter: 80~110 nm)

^a Keeping other typical conditions constant.

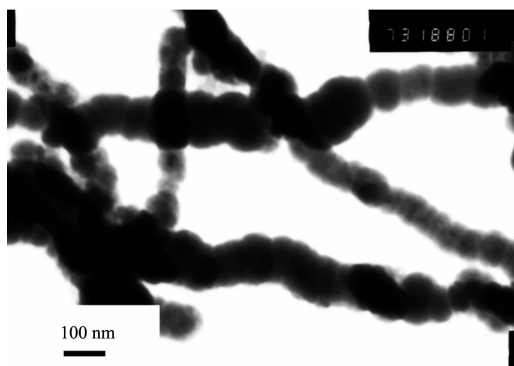


图 8 反应体系中不加 CTAB 时得到的 Fe-B 合金纳米粒子的 TEM 图

Fig.8 TEM image of Fe-B particles prepared in the absence of CTAB in the reaction system

2.3.3 H_3BO_3 、 NH_4F 对纳米粒子尺寸的影响

通过改变 H_3BO_3 、 NH_4F 的用量,粒子的形貌不变,但可以调节粒子的尺寸。例如,如果保持其他条件不变,不加 H_3BO_3 ,粒子大小主要分布在 $100\sim 370\text{ nm}$ 范围,分布范围较宽。我们推测, H_3BO_3 在反应过程中主要起调节溶液 pH 值的作用,保持溶液的 $\text{pH}\approx 6.5$ ^[25],使反应均匀进行,粒子粒径分布相对较窄。

如果保持其他反应条件不变,当 NH_4F 用量加倍时,所得粒子大小在 $50\sim 80\text{ nm}$ 范围;而不加 NH_4F 时,粒子大小在 $110\sim 140\text{ nm}$ 范围。从实验现象看,若不加 NH_4F ,可观察到反应速度较快,反应后静置得到的上层溶液为无色,说明 FeCl_3 很容易被还原;有 NH_4F 存在时,反应速度较慢,且反应后静置得到的上层溶液呈浅黄色,说明 FeCl_3 只能被部分还原。

究其原因,这是由于 F^- 与 Fe^{3+} 有很强的配位作用,导致 Fe(III) 的还原能力降低 ($(\text{FeF}_6)^{3-}/\text{Fe}$ 电对的 $E^\ominus$ 小于 Fe^{3+}/Fe 电对的 $E^\ominus$),降低了 Fe^{3+} 被还原的速度,进而影响了粒子的成核和生长以及最终粒子粒径的大小。

2.4 磁性质

图 9 是典型制备条件下制得的样品的磁热重图,从图中可以清楚地看到,在 $297.4\text{ }^\circ\text{C}$ 磁热重曲线出现明显转折,而后处于平稳,表明该 Fe-B 合金纳米线的居里温度为 $297.4\text{ }^\circ\text{C}$,该数值低于文献值($602\text{ }^\circ\text{C}$)^[26]。居里温度较低的主要原因可能是由于纳米粒子的小尺寸效应和表面效应以及非晶态结构^[26]导致其磁性质发生变化,使 Fe-B 纳米粒子只需在不太高的温度时就能使其磁性消失,因而具有较低的居里温度。

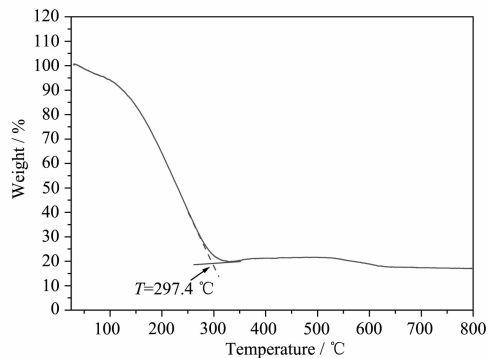


图 9 典型制备条件下制得的 Fe-B 合金纳米粒子的磁热重曲线

Fig.9 Magnetothermalgravimetric curve of the Fe-B alloy nanoparticles prepared under the typical conditions

图 10 是磁场强度分别为 (a)40 mT、(b)90 mT 以及(c)无外部磁场条件下制得的样品的室温磁滞回线图。它们的饱和磁化强度分别为(a)86.1、(b)59.8、(c) 29.8 $\text{emu} \cdot \text{g}^{-1}$,比纯铁的理论饱和磁化强度(218 $\text{emu} \cdot \text{g}^{-1}$)小许多,这主要是由于铁中参杂了硼以及粒子表面被氧化使饱和磁化强度减小所致^[27]。样品(c)的饱和磁化强度小于样品(a)和(b),则还同粒子的离散程度(前两者为纳米线,后者为分散的球形颗粒)有关。从磁滞回线的形状可以看出,它们均为软磁材料,矫顽力分别为(a) 30.2、(b) 73.8、(c) 22.9 Oe。低的矫顽力很可能与样品低的磁晶各向异性、低的晶化度以及粒子间的相互作用有关。样品(b)具有相对高的矫顽力,可能源于当颗粒熔合/生长形成线状粒子时,具有较为明显的形状各向异性,从而导致相对较高的矫顽力。事实上,纳米粒子的磁性质与很多因素有关,如粒子的形貌、大小(长径比)、晶体结构(包括颗粒间熔合程度)等,有关这方面的现象需要进一步研究。本研究表明,纳米粒子的磁性质可通过在纳米粒子形成过程中改变外部磁场的强度进行调节。

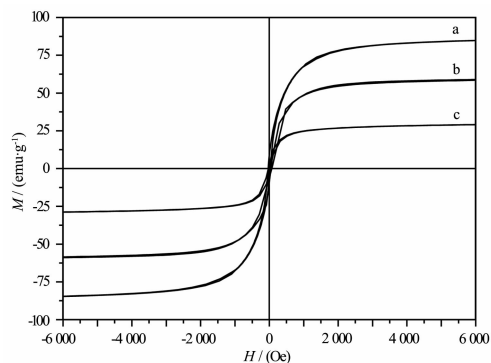


图 10 不同磁场强度条件下制得的 Fe-B 合金纳米粒子的常温磁滞回线:(a): 40 mT, (b): 90 mT, (c): 无磁场

Fig.10 Hysteresis loops of Fe-B alloy nanoparticles prepared with different magnetic fields at room temperature: (a): 40 mT, (b): 90 mT, and (c): zero magnetic field

3 结 论

以 CTAB 为结构导向试剂,在外部磁场存在下,用 NaBH_4 还原 FeCl_3 , 制得了一维多孔 Fe-B 合金纳米结构。结果表明,外部磁场强度的改变对纳米线的物相、结构(形貌)及其磁性质均有重要影响。

参考文献:

[1] Wang L Y, Li P, Zhuang J, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*,

2008,47:1054~1057

- [2] Huo K, Hu Y, Fu J, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2007,111**:5876~5881
- [3] Zhao N, Wei Y, Sun N, et al. *Langmuir*, **2008,24**:991~998
- [4] Wang Q, Li G D, Chen J S, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2007,111**:12926~12932
- [5] Yao W T, Yu S H, Wu Q S. *Adv. Funct. Mater.*, **2007,17**:623~631
- [6] Bao J C, Tie C Y, Xu Z, et al. *Adv. Mater.*, **2001,13**:1631~1633
- [7] Gou X, Cheng F, Shi Y, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006,128**:7222~7229
- [8] He Z B, Yu S H, Zhou X Y, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2006,16**:1105~1111
- [9] Sun J F, Zhang Y, Chen Z P, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007,46**:4767~4770
- [10] Sahoo Y, Cheon M, Wang S, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2004,108**:3380~3383
- [11] Zhang Y, Shi R, Xiong H Q, et al. *Int. J. Mod. Phys. B*, **2005,19**:2757~2762
- [12] Cheng G J, Romero D, Fraser G T, et al. *Langmuir*, **2005,21**:12055~12059
- [13] Vereda F, Vicente J, Hidalgo-Aálvarez R. *Langmuir*, **2007,23**:3581~3589
- [14] Wang J, Chen Q W, Zeng C, et al. *Adv. Mater.*, **2004,16**:137~140
- [15] Sun Y, Li X, Cao J, et al. *Adv. Colloid. Interf. Sci.*, **2006,120**:47~56
- [16] Shen J Y, Li Z Y, Yan Q J, et al. *J. Phys. Chem.*, **1993,97**:8504~8511
- [17] Nurmi J T, Tratnyek G, Sarathy V, et al. *Environ. Sci. Technol.*, **2005,39**:1221~1230
- [18] Rajesh B, Sasirekha N, Chen Y W. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2007,46**:2034~2041
- [19] Farrell D, Majetich S A, Wilcoxon J P. *J. Phys. Chem. B*, **2003,107**:11022~11030
- [20] Murphy C J, Sau T K, Gole A M, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2005,109**:13857~13870
- [21] Yan L, Li Y D, Deng Z X, et al. *Int. J. Inorg. Mater.*, **2001,3**:633~637
- [22] Zhang J, Dai Z, Bao J, et al. *J. Colloid Interface Sci.*, **2007,305**:339~344
- [23] Beck J S, Vartuli J C, Roth W J, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1992,114**:10834~10843
- [24] Carpenter E E, Sims J A, Wienmann J A, et al. *J. Appl. Phys.*, **2000,87**:5615~5617
- [25] Bao J C, Liang Y J, Xu Z, et al. *Adv. Mater.*, **2003,15**:1832~1835
- [26] Hasegawa R, Ray R. *J. Appl. Phys.*, **1978,49**:4174~4179
- [27] Kim S G, Brock J R. *J. Colloid Interface Sci.*, **1987,116**:431~443