

溶液法和反胶束法制备 Fe-B 颗粒的结构和磁性能

李 婷, 唐瑞鹤, 于荣海

(清华大学 教育部先进材料重点实验室, 北京 100084)

摘 要: 采用溶液法和反胶束法合成 Fe-B 磁性纳米颗粒。通过 XRD、TEM、ICP、VSM 等手段, 依次对 Fe-B 纳米颗粒的结构、形貌、成分、磁性能进行表征, 并针对两种方法所得结果进行对比分析。采用溶液法制备的 Fe-B 纳米颗粒为晶体结构, 颗粒尺寸在 20~70 nm; 反胶束法合成的 Fe-B 磁性纳米颗粒一般为非晶结构, 颗粒尺寸细小(约 5 nm)。ICP 颗粒成分分析结果表明, 两种方法制备的 Fe-B 颗粒中 B 含量不同, 溶液法制备的 Fe-B 颗粒中 B 含量约为 17.8 at%; 而反胶束法制备的 Fe-B 颗粒, 其 B 含量较高, 达 34.9 at%。上述结构、颗粒尺寸和 B 含量的差异, 导致了两种方法合成的 Fe-B 颗粒在磁性能方面的差别。

关键词: 溶液法; 反胶束法; Fe-B 纳米颗粒

中图分类号: TM271

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)09-1659-04

由于纳米尺度下的尺寸效应、表面效应、单畴临界尺寸效应等特性, 磁性纳米颗粒具有不同于块体材料的独特的磁性能。因此, 其在实验和理论研究方面都受到广泛关注。目前, 纳米颗粒的合成方法主要有溶液法、共沉淀法、溶胶-凝胶法^[1]、阳极弧放电等离子体法^[2]、反胶束法^[3-6]、水热法和蒸发冷凝法等。1953 年 Schlesinger 等人^[7]用 NaBH₄ 作还原剂, 通过还原金属盐溶液制备出金属-硼纳米颗粒。溶液法合成 Fe-B、Co-B、Fe-Co-B^[8]、Fe-Ni-B^[9] 等纳米颗粒曾一度引起广大研究者的兴趣^[10]。反胶束法是近年来发展起来的一种新型纳米颗粒的制备方法, 通常是将表面活性剂、助表面活性剂、油相、水相按一定的配比混合, 自发形成透明或半透明、低黏度、热力学稳定的分散体系。其特点是通过所形成的油包水(W/O)型体系中的微型水池作为纳米反应器, 方便控制纳米颗粒的尺寸, 进而获得不同的性能。目前, 通过反胶束法合成的纳米颗粒的尺寸一般小于 50 nm, 已有相关报道采用该方法合成 Pt^[3]、Co^[4] 等金属纳米颗粒以及 Fe₂O₃^[5]、BaFe₁₂O₁₉^[6] 等铁氧体颗粒, 颗粒的尺寸波动小于 5 nm。

通过采用 NaBH₄⁻ 还原 FeCl₃, 在溶液法^[7]和反胶束法^[11]中均可合成 Fe-B 纳米颗粒。目前针对溶液法和反胶束法各自的研究等已有很多报道, 但是将两种方法应用于同一制备体系, 并系统地分析其结果差异的报道尚不多见。本研究综合采用溶液法和反胶束法合成了 Fe-B 纳米颗粒, 并对两种方法所得纳米颗粒在

结构、形貌、成分以及磁性能等方面的差异进行了对比分析, 同时对差异原因和机制进行探讨。

1 实验

溶液法: 在常温下将 0.2 mol/L NaBH₄ 溶液逐滴滴入 0.1 mol/L FeCl₃ 溶液中, 不断搅拌至不再有气泡放出。将生成的黑色颗粒用去离子水和丙酮反复清洗后, 置于氩气气氛下干燥。

反胶束法: 以正己烷为油相, 十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)为表面活性剂, 正丁醇为助表面活性剂, 与一定比例的 FeCl₃ 溶液混合, 形成均一透明的反胶束体系后, 缓慢加入 NaBH₄ 2.3 g, 充分搅拌, 得到均匀分散的黑色颗粒。反复清洗产物、离心沉淀, 并将最终获得的粉末置于氩气气氛下干燥。

采用日本理学 2500 X 射线衍射 (XRD) 仪表征样品结构。用高分辨透射电子显微镜(HRTEM)观察粒子形貌。首先用能谱仪(EDS)初步分析颗粒成分, 然后用等离子体质谱仪(ICP-MS)精确测定 Fe-B 颗粒中 B 元素的含量。最后, 通过振动样品磁强计(VSM)测试, 获得 Fe-B 纳米颗粒的室温磁性能。

2 结果和讨论

2.1 物相和结构分析

图 1 为 Fe-B 纳米颗粒的 XRD 图谱, 颗粒分别采用溶液法(图 1 中 a)和反胶束法(图 1 中 b, c)合成。根

收稿日期: 2008-09-12

基金项目: 国家自然科学基金 (50771058); 国家杰出青年基金 (50525101)

作者简介: 李 婷, 女, 1983 年生, 硕士生, 清华大学材料科学与工程学院, 北京 100084, 电话: 010-62772620, E-mail: trh06@mails.tsinghua.edu.cn

据图谱可知,由溶液法制成的 Fe-B 纳米颗粒结晶性较好,有相对锐利的峰形出现。图 1 中 a 共由两相组成,在 2θ 角为 45° 、 65° 和 82° 处的 3 个峰与 Fe 的衍射图谱良好吻合,说明颗粒中的 B 元素是固溶入 Fe 晶格当中,并未改变相结构。而在 35° 附近又出现了一个强度较弱的峰,经分析,此为 Fe_3O_4 的特征峰,源于氩气气氛干燥时,由于精细颗粒的表面活性较高,致使 Fe-B 颗粒发生钝化,在表面形成一层氧化薄层。图 1 中 b 为反胶束法新制备出的、尚未完全干燥的颗粒的 XRD 图谱,而图 1 中 c 为(图 1 中 b)样品在空气中放置 10 min 后的 XRD 图谱。可见,以上两图均没有明显的衍射峰,可以认为反胶束法得到的颗粒为非晶结构。而图 1 中 c 在 2θ 角为 35° 和 44° 附近出现了极为微弱的峰,说明反胶束法得到的颗粒极易氧化。

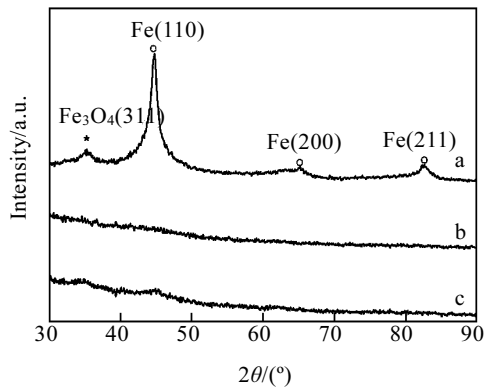


图 1 Fe-B 纳米颗粒的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of Fe-B nanoparticles: (a) by solution method, (b) by reverse micelle method-as synthesized, and (c) by reverse micelle method - 10 min after synthesis

图 2 和图 3 分别为溶液法和反胶束法制备的颗粒形貌图。对比图 2a 和图 3a 可知,溶液法制备的颗粒粒径较大,分布较宽,粒径约为 $20\sim 70\text{ nm}$; 而反胶束法制备的颗粒粒径较小,分布较窄,约为 5 nm 左右。后者的颗粒尺寸较小的原因,分析为以下两点:一方面,从反应制备环境来看,反胶束法由微型水池作为纳米反应器,所制备粒子的尺寸与微池大小密切相关,所以颗粒不易长大;另一方面,从 Fe-B 纳米颗粒的磁性角度考虑,在溶液法中,颗粒间彼此磁性相吸,极易团聚,同时在磁力搅拌的磁场作用下易形成链状(图 2a),而在反胶束体系中,由于表面活性剂的存在,也即双亲分子将连续介质分割成许多分散的微小空间,因此颗粒间彼此独立,不易团聚,分散性相对较好(图 3a)。

由图 2 中的高分辨像(图 2b)可知,由溶液法制备出的颗粒呈核壳结构,核内为 Fe 粒子,结晶性良好,核外为 Fe_3O_4 壳层,呈非晶态。文献[12]认为,外层的

氧化薄层可以对核内粒子起到一定的钝化保护作用,以阻止内核的 Fe 继续氧化,增强粒子的稳定性。图 3a 为反胶束法新制备的颗粒的 SEM 照片,图中颗粒也为核壳结构。但是经进一步观察发现,当在扫描电

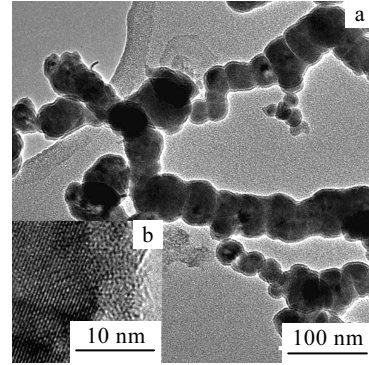


图 2 溶液法制备的 Fe-B 纳米颗粒的形貌

Fig.2 Morphology of Fe-B nanoparticles synthesized by solution method: (a) TEM and (b) HRTEM

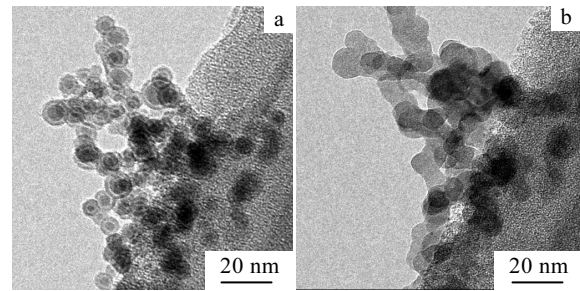


图 3 反胶束法制备的 Fe-B 纳米颗粒的形貌

Fig.3 TEM images of as-prepared iron-boron nanoparticles obtained by reverse micelle method: (a)first graph and (b) after 2 min radiation of electron beam

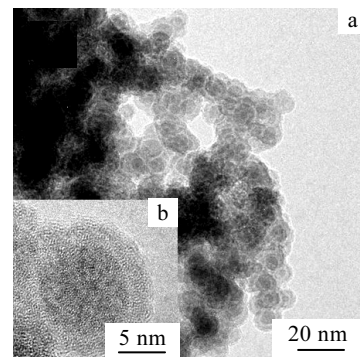


图 4 图 3 中颗粒在空气中放置 2 d 后的形貌

Fig.4 Morphology of particles in Fig.3 after keeping in air for 2 days: (a) TEM and (b) HRTEM

镜下用电子束照射 2 min 后, 外壳消失(图 3b), 由此推测该外壳层成分可能为表面活性剂, 在电子束照射下蒸发。将图 3 中的颗粒放置 2 d 后重新观察, 如图 4 所示。在电子束辐照下壳层依然不会消失, 故推测该粒子外层已被氧化。

图 5 为图 4 中样品的线扫描 EDS 图谱, 扫描方向沿插图中直线所示, 其中经过一个约为 7 nm 大的颗粒。由线扫描图谱可知, Fe 的含量在经过颗粒处显著升高, 而在颗粒间明显降低, O 的含量较少而且曲线没有随 Fe 含量起伏, 证实了颗粒表层确为均匀氧化层而非颗粒氧化铁。

2.2 成分分析

表 1 为两种方法制备的颗粒中 Fe 元素和 B 元素的原子比。可见, 反胶束法制备颗粒 B 含量远高于溶液法制备颗粒。研究表明^[13], 溶液法制得颗粒的 B 含量与加入 NaBH₄ 浓度以及溶液 pH 值等因素有关。反胶束法和溶液法的反应原理相同, 都是利用 BH₄⁻ 中-5 价 B 元素的还原性将 Fe³⁺ 还原。氧化产物可能为 BO₂⁻, 也可能为单质 B, 同时生成氢气。被还原出来的 Fe 原子和被氧化的 B 原子一起凝聚成 Fe-B 颗粒^[7]。

反应方程如式(1)~(3)^[14]所示:

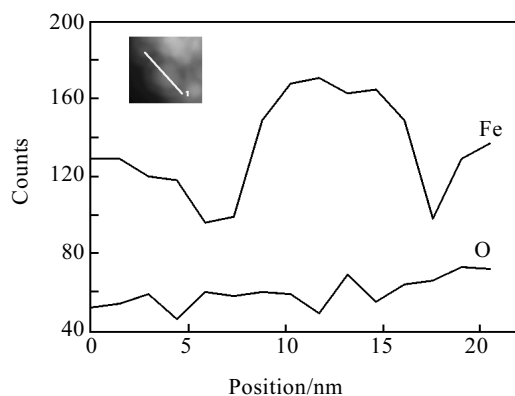
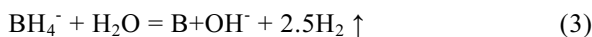
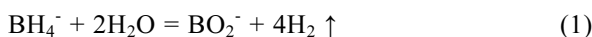


图 5 反胶束法制备 Fe-B 颗粒的 EDS 线扫描图谱

Fig.5 EDS line scanning spectra of Fe-B nanoparticles by reverse micelle method

表 1 溶液法和反胶束法制备 Fe-B 颗粒的 ICP 结果

Table 1 ICP results of Fe-B nanoparticles prepared by solution and reverse micelle methods

Method	Fe/at%	B/at%
Solution method	82.2	17.8
Reverse micelle method	65.1	34.9

实验现象观察, NaBH₄ 还原 FeCl₃ 溶液反应非常迅速, 一旦接触立刻有黑色粒子生成。由反应方程式可知, H₂O 过量时发生反应(1)。反胶束体系中 H₂O 的含量远小于溶液, 而且反应时直接加入 NaBH₄ 固体粉末而非 NaBH₄ 溶液, 更容易造成体系内局部 NaBH₄ 浓度过大, 反应不够均匀, 反应(3)相对反应(1)处于主导地位, 所以生成的粉末中 B 含量较高。

2.3 磁性能对比

实验表明: 溶液法制备颗粒的饱和磁化强度 $M_s=142.6 (\text{A}\cdot\text{m}^2)\cdot\text{kg}^{-1}$, 矫顽力 $H_c=531.3\times 79.6 \text{ A/m}$; 反胶束法制备颗粒的饱和磁化强度 $M_s=23.3 (\text{A}\cdot\text{m}^2)\cdot\text{kg}^{-1}$, 矫顽力 $H_c=44.3\times 79.6 \text{ A/m}$ (图 6)。反胶束法合成颗粒的矫顽力和饱和磁化强度均远小于溶液法。

纳米颗粒的矫顽力与其粒径密切相关: 当颗粒尺寸在单畴临界尺寸附近时, 矫顽力达到最大值; 当颗粒尺寸偏离单畴临界尺寸时, 矫顽力均会下降, 大于单畴临界尺寸时下降较慢, 小于单畴临界尺寸时下降较快。Fe 颗粒的单畴临界尺寸值约为 20 nm^[15]。本实验中由溶液法合成的颗粒粒径为 20~70 nm, 在单畴临界尺寸附近及以上, 而反胶束法合成的尺寸为 5 nm, 远小于单畴临界尺寸。因此, 反胶束法合成颗粒矫顽力小于溶液法合成的。此外, 反胶束法合成的颗粒呈非晶态, 且形状规则, 分散性好, 磁晶各向异性小; 溶液法制备的颗粒为晶体, 且易连成长链状, 磁晶各向异性大, 磁矩转动困难, 所以矫顽力值较大。

两种方法制备的颗粒的饱和磁化强度值也存在很大差异。分析原因, 反胶束法制备的颗粒粒径比溶液法小, 热扰动影响相对较大, 因此其室温饱和磁化强度值较低; 此外, Fe 颗粒极易氧化, 两种方法制备的颗粒表面均存在 3 nm 左右的氧化层, 而反胶束法制备

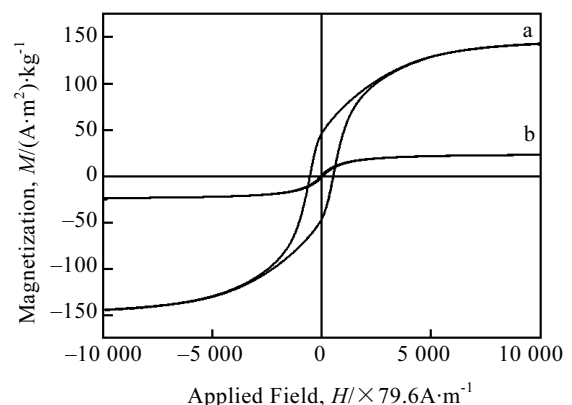


图 6 溶液法制备(a)和反胶束法制备(b)颗粒的室温磁滞回线

Fig.6 Hysteresis loop of Fe-B nanoparticles (a) solution method and (b) reverse micelle methods

的颗粒较小, 故氧化层相对比重较大, 也有可能致其饱和磁化强度降低。

3 结 论

1) 两种方法制备的颗粒在结构、尺寸、B 元素含量等方面都有很大不同。溶液法制备的 Fe-B 颗粒的矫顽力 $H_c=531.3 \times 79.6$ A/m, 反胶束法制备的颗粒的矫顽力为 $H_c=44.3 \times 79.6$ A/m; 溶液法制备的颗粒的饱和磁化强度 $M_s=142.6(\text{A} \cdot \text{m}^2) \cdot \text{kg}^{-1}$, 而反胶束法制备的颗粒的饱和磁化强度 $M_s=23.3(\text{A} \cdot \text{m}^2) \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

2) 溶液法制备的颗粒尺寸较大、形状不规则、分散性差且矫顽力较大, 但是方法简单, 饱和磁化强度高, 颗粒容易洗净干燥保存, 适用于大量生产或者压制烧结得到块体等; 反胶束法制备的颗粒形状规则、尺寸小、分散性好, 矫顽力值小, 但是饱和磁化强度低, 而且在干燥过程中极易氧化。比较适用于制备磁性液体, 用于生物医药的示踪颗粒或磁场导向用药等。

参考文献 References

- [1] Sugimoto T. *Adv Colloid Sci*[J], 1987, 28: 65
- [2] Wei Zhiqiang(魏智强), Xia Tiandong(夏天东), Ma Jun(马 军) *et al. Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(1): 121
- [3] Capek I. *Advances in Colloid and Interface Science*[J], 2004, 110: 49
- [4] Chen J P, Lee K M, Sorensen G M *et al. J Appt Phys*[J], 1994, 75 (10): 5876
- [5] Hironori Iida, Takuya Nakanishi, Harumi Takada *et al. Electrochimica Acta*[J], 2006, 52: 292
- [6] Xu Ping, Han Xijiang, Zhao Hongtao *et al. Materials Letters*[J], 2008, 62: 1305
- [7] Schlesinger H I, Brown H C, Finholt A E. *J Am Soc*[J], 1953, 75: 215
- [8] Yu R H, Ren L, Basu S *et al. J Appl Phys*[J], 2000, 87: 5840
- [9] Biasia E De, Zyslera R D, Ramosa C A *et al. Physica B*[J], 2002, 320: 203
- [10] Yiping L, Hadjipanayis G C, Papaefthymiou V *et al. Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 1996, 164: 357
- [11] Li Fang, Vipulanandan Cumaraswamy, Mohanty Kishore K. *Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng Aspects*[J], 2003, 223: 103
- [12] Pankhurst Quentin A. *Physical Review B*[J], 2004, 69: 212 401
- [13] Linderoth S, Mørup S, Bentzon M D. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 1990, 83 (1~3): 457
- [14] Shen Jianyi, Li Zhiyu, Wang Qinggen *et al. J Mater Soc*[J], 1997, 32: 749
- [15] Cullity B D. *Introduction to Magnetic Materials*[M]. Massachusetts: Addison-Wesley, 1972: 385

Microstructure and Magnetic Property of Fe-B Nanoparticles Prepared by Solution and Reverse Micelle Methods

Li Ting, Tang Ruihe, Yu Ronghai

(Key Laboratory for Advanced Materials of Ministry of Education, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Fe-B nanoparticles were synthesized by using solution and reverse micelle methods. The structures, the B contents and the magnetic properties of the particles have been characterized by XRD, TEM, ICP, VSM, etc. It is found that the difference in magnetic properties of Fe-B nanoparticles fabricated by the two methods is mainly caused by the structure, the B content and the particle size. The Fe-B particles fabricated by solution method are crystalline with a size range of 20~70 nm, and the B content is about 17.8 at%; and the Fe-B particles prepared by reverse micelle method are usually non-crystalline with a size much smaller (about 5 nm), the B content is about 34.9 at%.

Key words: solution method; reverse micelle method; Fe-B nanoparticles

Biography: Li Ting, Candidate for Master, Department of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, P. R. China, Tel: 0086-10-62772620, E-mail: trh06@ mails.tsinghua.edu.cn