

Fe-Co-Ni 合金/ $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 磁性复合纳米纤维的制备及性能

向 军^{1,2}, 张雄辉¹, 周广振¹, 李佳乐¹, 褚艳秋¹, 沈湘黔²

(1. 江苏科技大学 数理学院, 镇江 212003;

2. 江苏大学 材料科学与工程学院, 镇江 212013)

摘要: 采用溶胶-凝胶结合静电纺丝技术制备 $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 纳米纤维, 然后将其氢热还原合成了一系列不同合金含量、平均直径在 67~85 nm 的 Fe-Co-Ni 合金/ $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 复合纳米纤维。采用 TG-DTA、XRD、FE-SEM、TEM 和 VSM 对所得纤维样品进行表征。结果表明: 随着还原温度由 290 °C 升高到 350 °C, 纤维直径逐渐减小, 微观形貌向串珠状结构演变, 还原产物中 Fe-Co-Ni 合金的质量分数由 15.2% 逐步增加到约 95.7%; 所制得的 Fe-Co-Ni 合金/ $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 复合纳米纤维的两磁性相晶粒间具有良好的磁交换耦合, 其磁化行为如同单相磁性材料的; 随 Fe-Co-Ni 合金含量的增加, 其饱和磁化强度和剩磁均增大, 而相应的矫顽力则呈现出一个先增大后减小的变化趋势; Fe-Co-Ni 合金相的形成不仅能够明显提高复合纳米纤维的软磁性能, 而且通过调节其含量还可有效实现对材料磁参数的宽范围调控。

关键词: Co-Ni 铁氧体; Fe-Co-Ni 合金; 复合纳米纤维; 磁性能; 静电纺丝; 氢热还原

中图分类号: TB 333; TQ343

文献标志码: A

Preparation and properties of Fe-Co-Ni alloy/ $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ magnetic composite nanofibers

XIANG Jun^{1,2}, ZHANG Xiong-hui¹, ZHOU Guang-zhen¹, LI Jia-le¹, CHU Yan-qiu¹, SHEN Xiang-qian²

(1. School of Mathematics and Physics, Jiangsu University of Science and Technology, Zhenjiang 212003, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

Abstract: A series of Fe-Co-Ni alloy/ $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ composite nanofibers with average diameters from 67 to 85 nm and various alloy contents were synthesized by hydrogen-thermal reduction of $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanofibers prepared via sol-gel methode and electrospinning. The obtained nanofiber samples were characterized by TG-DTA, XRD, FE-SEM, TEM and VSM. The results show that the mass fraction of Fe-Co-Ni alloys in the reduced products progressively increases from 15.2% to about 95.7% with increasing the reduction temperature of $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanofibers from 290 °C to 350 °C. Meanwhile, the fiber diameter gradually decreases and the fiber surface morphology evolves toward the bead-like structures. The magnetic field dependence of the magnetization behaves as if the as-prepared Fe-Co-Ni alloy/ $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ composite nanofibers are single-phase magnetic materials, which indicates that the two magnetic phases in composites are effectively exchange-coupled and that the magnetization of both phases reverses cooperatively. The saturation magnetization and remanence of the samples increase monotonically with the increase of Fe-Co-Ni alloy content, while the corresponding coercivity shows a trend of first increase and then decrease. The formation of Fe-Co-Ni alloy phase can not only obviously improve the soft magnetic performance of the composite nanofibers, but also effectively realize the wide-range control for the magnetic parameters through adjusting the Fe-Co-Ni alloy content in composites.

Key words: Co-Ni ferrite; Fe-Co-Ni alloys; composite nanofiber; magnetic property; electrospinning; hydrogen-thermal reduction

基金项目: 江苏省高校自然科学基金资助项目(11KJB430006, 12KJA430001); 江苏省普通高校研究生科研创新计划资助项目(CXLX12-0690); 江苏省青蓝工程资助项目

收稿日期: 2012-11-05; 修订日期: 2013-02-20

通信作者: 向军, 副教授, 博士; 电话: 15952808679; E-mail: junx93@sina.com

铁氧体是一种具有优异电磁复合特性且电阻率较高的非金属磁性材料，它除了拥有一般介质材料的欧姆损耗、极化损耗、离子和电子共振损耗外，还具有特有的畴壁共振损耗、磁矩自然共振损耗和粒子共振损耗，因此，铁氧体常被用作微波吸收材料的吸收剂^[1-3]。同时，铁氧体又以化学稳定性、力学性能和抗腐蚀性好、高频损耗小和寿命长等特性成为制作高频磁记录介质的理想材料^[4]。

随着人类社会的进步与发展，单一材料已经难以满足各行各业的技术及性能要求，如微电子器件的多功能化、集成化和微型化。材料的复合是实现材料性能的多元化以及发展高性能新型材料的重要途径之一，这不仅可以保持各组元原有的功能和特点，而且还可以通过调节其中各组元的组成和结构实现对复合体相关性能的调控，同时通过彼此间相互作用还可获得一些新的功能及特性，拓展材料的应用领域和范围。近年来，磁性铁氧体与其他功能材料的复合已发展成为材料、物理和化学等学科的一个前沿和热点课题。如铁氧体磁性纳米材料与碳基材料(碳纳米管、碳纳米纤维、碳纳米角、石墨烯、活性碳等)、功能性高分子聚合物(聚吡咯、聚苯胺、聚苯乙烯、聚偏二氟乙烯等)或生物分子(酶、抗体、细胞、DNA、RNA等)的复合或结合，在磁性存储介质、电池、超级电容、电化学显示器件与传感器、磁流体、电磁屏蔽、微波吸收、环境治理、催化、生物分子或细胞的分离与识别、酶免疫测定以及靶向给药和疾病诊断等方面显示出巨大的应用潜力^[5-9]；磁性铁氧体与铁电材料(PZT、BaTiO₃、BiFeO₃等)的复合，不但使复合体同时具有铁磁和铁电等性质，而更为重要的是由于铁性之间的耦合协同作用产生了新的效应如磁电效应，这种多功能耦合效应使此类磁电复合材料在换能器、传感器、敏感器、数据存储器、调制器和开关等电子与计算机元件以及微波领域有着诱人的应用前景^[10-11]；磁性铁氧体纳米结构与半导体光催化剂(如 TiO₂、SnO₂、ZnO等)的复合，能使催化剂仍具有良好的光催化活性和降解性能，又能实现磁分离回收和循环再利用^[12]。

金属软磁材料与铁氧体的复合也不乏研究^[13-20]。金属软磁材料具有较高的饱和磁化强度，但缺点是电阻率较低，在高频时易产生涡流损耗而使磁导率显著下降，与具有较高电阻率和良好磁性的铁氧体的复合不但可以有效地调控材料的电、磁特性，而且还可能使之具有更好的高频性能，具有高频应用的潜力。至今人们通过氢热还原法^[13]、水(或溶剂)热法^[14-15]、球磨法^[16]、包覆法^[17-18]、电沉积^[19]和脉冲激光沉积^[20]等技术制备出多种金属软磁材料/铁氧体复合纳米粒

子或薄膜，而有关金属软磁材料与铁氧体复合物的一维纳米结构方面的研究却鲜有报道^[21-22]。一维磁性纳米材料因其独特的结构和物化性能，在生物医学、催化、电子、信息以及纳米器件等高技术领域应用前景广阔，因而有关其制备和应用方面的研究倍受广大学者的关注^[23]。本文作者将静电纺丝技术与氢热还原法相结合制备出一系列不同合金含量的 Fe-Co-Ni 合金/Co_{0.5}Ni_{0.5}Fe₂O₄ 复合纳米纤维，探讨还原温度对所得复合纳米纤维晶体结构、物相组成、微观形貌和磁性能的影响。

1 实验

1.1 Co_{0.5}Ni_{0.5}Fe₂O₄ 纳米纤维的制备

采用溶胶-凝胶结合静电纺丝技术制备 Co_{0.5}Ni_{0.5}Fe₂O₄ 纳米纤维，其制备过程参见文献[24]。先将 0.6 g 聚乙烯吡咯烷酮(PVP，相对平均分子质量为 1 300 000)加入到装有 4.86 g 无水乙醇和 3.24 g 去离子水所组成的混合溶剂的锥形瓶中，并在室温下磁力搅拌约 1 h 使 PVP 完全溶解。然后再按目标产物分子式中各金属元素的化学计量比 $n(\text{Ni}):n(\text{Co}):n(\text{Fe})=1:1:4$ 称取 0.150 1 g 乙酸镍、0.175 5 g 硝酸钴和 0.974 4 g 硝酸铁一并加入到上述 PVP 溶液中，继续磁力搅拌约 6 h 后制成均匀透明的电纺丝前驱体溶液，其中金属盐的质量分数为 13%，PVP 的质量分数为 6%。利用自制的静电纺丝装置将所得溶液在供给速率为 0.5 mL/h、接受距离为 15 cm 和施加电压为 15 kV 的条件下电纺制成 PVP/[Fe(NO₃)₃+Co(NO₃)₂+Ni(CH₃COO)₂] 前驱体纳米纤维。最后将收集到的前驱体纳米纤维经适当干燥后置于程控电炉中，以 2 °C/min 的速率从室温加热到 600 °C 进行煅烧，保温 2 h 后再以 2 °C/min 的速率降温至 300 °C，最后随炉自然冷却至室温得到纯相晶态的 Co_{0.5}Ni_{0.5}Fe₂O₄ 纳米纤维。

1.2 Fe-Co-Ni 合金/Co_{0.5}Ni_{0.5}Fe₂O₄ 复合纳米纤维的制备

将获得的单相 Co_{0.5}Ni_{0.5}Fe₂O₄ 纳米纤维放入程控管式炉中，分别在 290、295、300 和 350 °C 于氢气气氛中退火 1 h 使之被部分还原，形成不同合金含量的 Fe-Co-Ni 合金/Co_{0.5}Ni_{0.5}Fe₂O₄ 复合纳米纤维。

1.3 试样表征

利用 Shimazdu DTG-60H 型热重-差热分析仪

(TG-DTA)研究前驱体纤维的热分解过程, 温度范围为40~700 °C, 升温速率为5 °C/min, 空气气氛。采用Rigaku D/max 2500PC型X射线衍射仪(XRD)分析各纤维样品的晶体结构及物相, X射线源为Cu靶($\lambda=0.154\text{ }06\text{ nm}$)。使用JEOL JSM-7001F型场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)和JEM-2100型透射电子显微镜(TEM)观察所制备的纳米纤维的表面形貌和微观结构。采用HH-15型振动样品磁强计(VSM)测试各纤维样品的室温磁性能。

2 结果与讨论

2.1 前驱体纳米纤维的形貌与热分解过程

图1所示为电纺的前驱体纳米纤维的FE-SEM像。由于在纺丝过程中射流的弯曲不稳定性,使得收集到的前驱体纳米纤维呈随机取向分布。前驱体纳米纤维因其含有较多的具有无定形特征的PVP, 表面都显得非常光滑。每根前驱体纳米纤维的横截面都比较均匀, 纤维直径的分布较窄, 平均直径约为170 nm。

图2所示为前驱体纳米纤维的TG-DTA曲线。基于TG曲线, 可以将整个质量损失过程大致分为以下3个阶段: 第一阶段为40~180 °C, TG曲线上出现约11.2%的质量损失, 但对应的DTA曲线没有观察到明显的热效应, 这主要是前驱体纳米纤维中残留的溶剂以及表面吸附水挥发所致; 第二阶段为180~280 °C, DTA曲线在258 °C附近有一个剧烈的放热峰, 对应的TG曲线上出现一个非常大的质量损失台阶, 质量损失达到约66.5%, 这主要是PVP侧链和主链以及相关金属盐的氧化分解造成的, 由于上述反应过程交织在一起, 致使它们所带来的质量损失也叠加在一起, 从而引起一个非常剧烈的热质量损失过程; 第三阶段为280~380 °C, DTA曲线在该温度范围内存在一个非常弱的放热效应, 对应的TG曲线伴随有约1.7%的质量损失, 这可能是纤维内部残留的少量有机物或碳氧化挥发引起的。380 °C以后, TG曲线趋于平稳, 无明显质量变化, 说明此时前驱体纳米纤维的热分解过程已趋于完全, 所含的PVP、硝酸根及醋酸根基团、残留的溶剂以及其他挥发物都已基本去除, 总的质量损失约为79.4%, 剩余的为纯无机氧化物, 预示着单相铁氧体纳米纤维开始形成。为获得结晶度相对较高的 $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 纳米纤维, 在本试验中, 将前驱体纳米纤维的焙烧温度设定为600 °C。

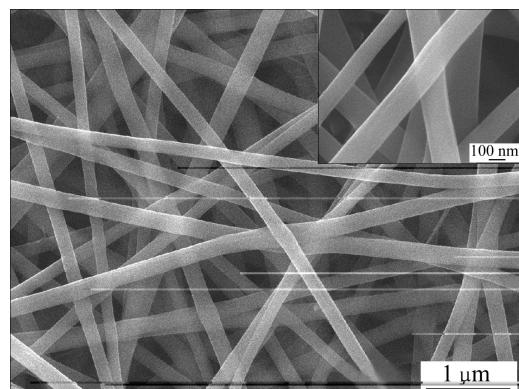


图1 前驱体纳米纤维的FE-SEM像

Fig. 1 FE-SEM images of precursor nanofibers (Inset is corresponding high-magnification image)

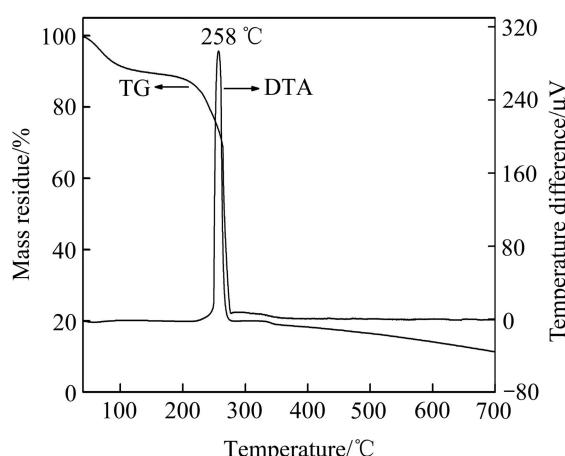


图2 前驱体纳米纤维的TG-DTA曲线

Fig. 2 TG-DTA curves of precursor nanofibers

2.2 晶体结构及物相分析

图3所示为 $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 纳米纤维及其在290、300和350 °C下还原退火1 h所得产物的XRD谱。由图3(a)可见, 对于还原处理前的 $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 纳米纤维, 立方尖晶石结构的(111)、(220)、(311)、(222)、(400)、(422)、(511)和(440)晶面的衍射峰都可明显地观察到, 且峰形较为尖锐, 表明其晶型发育完全, 结晶度较高, 利用Scherrer公式估算的平均晶粒尺寸约为33 nm。在氢气气氛中经290 °C退火1 h后(见图3(b)), 所得产物的衍射谱中除了强度相对较弱的尖晶石铁氧体相的衍射峰外, 在 2θ 为44.08°、51.36°和44.62°处还可观察到分别归属于面心立方(FCC)结构Fe-Co-Ni合金的(111)和(200)晶面以及体心立方(BCC)结构Fe-Co-Ni合金的(110)晶面的3个弱衍射峰^[25]。这说明在该退火处理过程中, $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 纳米纤维发生了一定程度的还原, 生成少量的Fe-Co-Ni合金, 结果形成了一个由

尖晶石结构 $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 和 FCC 与 BCC 结构 Fe-Co-Ni 合金所构成的三相复合纳米纤维。当还原温度提高到 300 °C 时(图 3(c)), 可以看出尖晶石铁氧体相衍射峰的强度进一步减弱, BCC 结构 Fe-Co-Ni 合金的(110)衍射峰明显增强, 同时在 64.98° 处还出现了(200)晶面的衍射峰, 但 FCC 结构 Fe-Co-Ni 合金的衍射峰却基本消失。这不仅意味着 $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 纳米纤维的还原程度在进一步提高, 合金相含量进一步增加, 同时也说明此时所形成的复合纳米纤维中 Fe-Co-Ni 合金相基本上以单一的 BCC 结构存在。当还原温度达到 350 °C(图 3(d))时, BCC 结构 Fe-Co-Ni 合金相衍射峰强度进一步大幅增加, 此时仅略见尖晶石铁氧体相(311)晶面的衍射峰, $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 纳米纤维基本上被完全还原, 形成一个以 BCC 结构 Fe-Co-Ni 合金为绝对主相的复合纳米纤维样品。此外, 随着还原温度的升高, 复合纳米纤维中 Fe-Co-Ni 合金相衍射峰的增强和越发尖锐也反映出其结晶度和晶格完整性的逐渐提高, 经 350 °C 还原退火时所形成的 Fe-Co-Ni 合金的平均晶粒尺寸约为 26 nm。

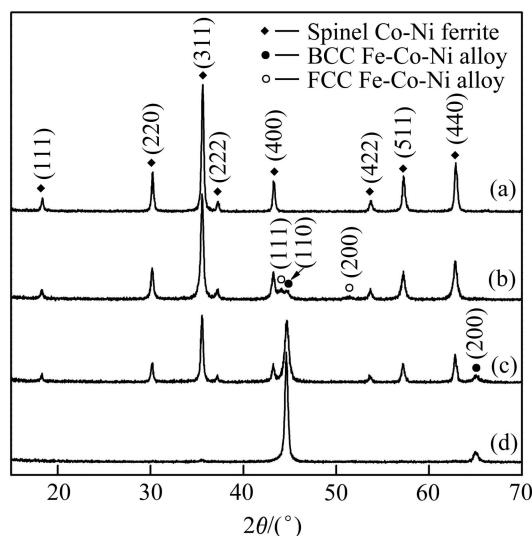


图 3 $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 纳米纤维及其在 290、300 和 350 °C 还原 1 h 所得产物的 XRD 谱

Fig. 3 XRD patterns of $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanofibers (a) and products obtained after reduction at 290 (b), 300 (c) and 350 °C (d) for 1 h

$\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 还原反应的本质就是去除其分子中的 4 个氧, 样品的还原程度可由反应过程中失氧量来决定^[13]。基于此, 通过称取氢气气氛中退火前后纤维样品的质量估算了还原产物中 Fe-Co-Ni 合金的含量, 经 290、295、300 和 350 °C 还原所得复合纳米纤维中 Fe-Co-Ni 合金的质量分数分别约为 15.2%、

41.5%、66.5% 和 95.7%。从所得结果来看, 随着还原温度的升高, $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 纳米纤维的还原程度逐渐提高, 而且于 350 °C 下还原退火的 $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 纳米纤维确实没有被完全还原, 产物中仍含有少量的尖晶石铁氧体相, 这与其相应的 XRD 结果基本一致。

2.3 微观结构及形貌分析

图 4 所示为 $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 纳米纤维及其在 300 和 350 °C 还原退火 1 h 所得 Fe-Co-Ni 合金/ $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 纳米纤维的 SEM 和 TEM 像。由图 4(a) 可见, 前驱体纳米纤维在空气中经 600 °C 灼烧后制得的 $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 纳米纤维仍然保持一个良好的连续结构, 这主要是由于聚合物 PVP 在整个纳米纤维的形成过程中充当了一个软模板的作用;但在灼烧过程中, 由于 PVP 和无机盐的分解挥发以及 $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 晶粒的形成与生长, 纤维的平均直径大幅减小到约 85 nm, 同时纤维表面也变得有些粗糙, 明显可见晶化后生成的 $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 纳米微粒。TEM 像(见图 4(b))显示, 所制备的 $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 纳米纤维基本上由近似呈球形的纳米颗粒聚集构成, 颗粒之间接触较为紧密, 从数张 TEM 像统计得到的这些 $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 纳米颗粒的平均粒径约为 35 nm, 与利用 XRD 数据估算的平均晶粒尺寸大体相当, 这意味着组成纤维的铁氧体纳米微粒大都为一个单晶结构。

从图 4(c)和(e)可以观察到, $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 纳米纤维在 300 和 350 °C 还原退火后, 其直径有所下降, 此时所得复合纳米纤维的平均直径分别约为 75 和 67 nm, 这应该是材料密度增大以及还原反应引起晶格氧逐渐失去所致。同时还可发现, 随着还原温度的升高, 由于纳米纤维表面 $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 纳米颗粒的逐步还原以及所形成的 Fe-Co-Ni 合金晶粒的融合生长, 使得构成纤维的纳米颗粒看上去逐渐增大, 纤维表面的粗糙感以及轴向不均匀性有所增强, 且致密度似乎也有所提高, 整个纳米纤维的微观形貌向链状或节状结构演变。这一点从相应的 TEM 像(见图 4(d)和(f))更能明显地观察到。与 300 °C 时还原相比, 经 350 °C 时还原所得产物的组成颗粒明显长大, 粒径达到约 40~70 nm。但由于此时还原所生成的 Fe-Co-Ni 合金的平均晶粒尺寸只有约 26 nm, 故构成纤维的这些大颗粒应该是 Fe-Co-Ni 合金纳米晶粒所构成的多晶聚集体。然而值得注意的是, 有些大颗粒上合金晶粒间的晶界变得非常模糊。此现象很可能是在还原反应过程中, 形成的 Fe-Co-Ni 合金晶粒在进行融合生长的同时, 合金晶粒表层间的金属扩散随还原温度升高显著加剧所致^[26]。

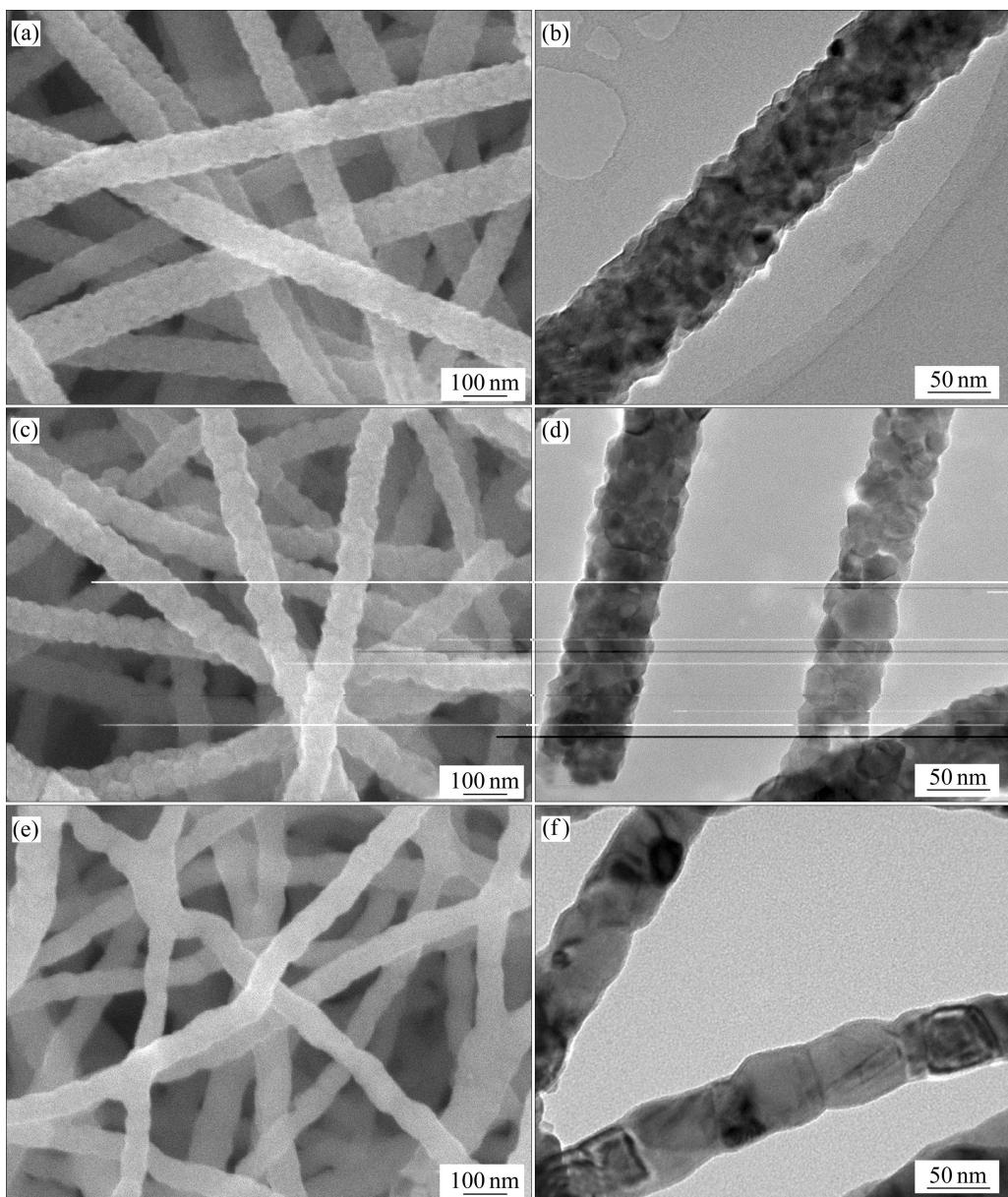


图 4 Fe-Co-Ni 合金/Co_{0.5}Ni_{0.5}Fe₂O₄ 纳米纤维及其在 300 和 350 °C 还原 1 h 所得产物的 SEM 和 TEM 像

Fig. 4 SEM images ((a), (c), (e)) and TEM images ((b), (d), (f)) of Fe-Co-Ni alloy/Co_{0.5}Ni_{0.5}Fe₂O₄ nanofibers ((a), (b)) and products obtained after reduction at 300 ((c), (d)) and 350 °C ((e), (f)) for 1 h

2.4 磁性能分析

图 5 所示为 Co_{0.5}Ni_{0.5}Fe₂O₄ 纳米纤维及其在不同温度下还原退火所得的 Fe-Co-Ni 合金/Co_{0.5}Ni_{0.5}Fe₂O₄ 复合纳米纤维的室温磁滞回线。从图 5 可以看出, 尽管所制备的复合纳米纤维由具有不同磁特性的 Co_{0.5}Ni_{0.5}Fe₂O₄ 和 Fe-Co-Ni 合金组成, 但其磁滞回线却非常平滑, 且无阶梯状现象出现, 其磁化行为如同单相磁性材料的, 这充分说明复合纳米纤维中 Co_{0.5}Ni_{0.5}Fe₂O₄ 和 Fe-Co-Ni 合金两磁性相晶粒间具有良好的磁交换耦合作用。同时可见, 各纤维样品在室

温下都具有良好的磁性和明显的磁滞现象, 但其磁化强度在所施加的外场下均未达到饱和, 且这种不饱和程度似乎随还原程度即合金含量的增加逐渐加大。此现象可能是由于样品的整体还原温度还比较低, 所得产物中两磁性相颗粒表面以及两相之间界面层有大量缺陷存在, 并随还原范围的扩大即还原程度的提高而增多, 更为具体的原因还有待进一步分析。

通过外延各样品的 $M \sim 1/H$ 关系曲线至 $1/H \rightarrow 0$, 即与 M 轴的交点获得了相应的饱和磁化强度。复合纳米纤维的磁性能随还原温度变化的本质主要还是由于

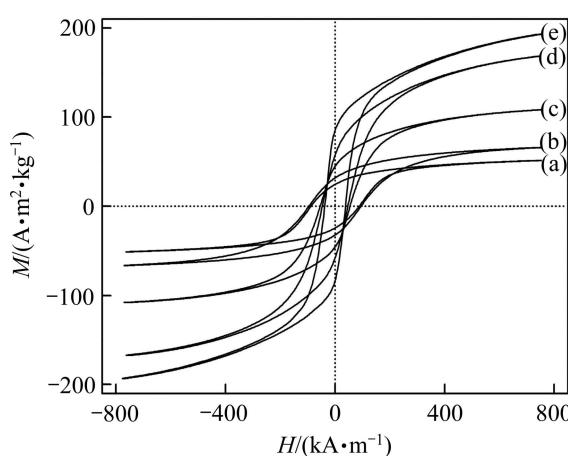


图 5 $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 纳米纤维与在 290、295、300 和 350 $^{\circ}\text{C}$ 还原 1 h 所得 Fe-Co-Ni 合金/ $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 复合纳米纤维的室温磁滞回线

Fig. 5 Room-temperature hysteresis loops of $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanofibers (a) and Fe-Co-Ni alloy/ $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ composite nanofibers obtained after reduction at 290 (b), 295 (c), 300 (d) and 350 $^{\circ}\text{C}$ (e) for 1 h

其物相组成的变化引起的。

图 6 所示为所制备的 Fe-Co-Ni 合金/ $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 复合纳米纤维的饱和磁化强度(M_s)、剩磁(M_r)和矫顽力(H_c)随 Fe-Co-Ni 合金含量的变化关系。由图 6(a)和(b)可知, M_s 和 M_r 随合金含量的变化趋势基本一致, 都近似呈现出一种线性递增的行为, 分别从合金含量为 0 即纯 $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 纳米纤维时的 58.1 $\text{A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$ 和 24.5 $\text{A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$ 单调增加到复合纳米纤维中合金含量为 95.7% 时的 233.5 $\text{A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$ 和 85.0 $\text{A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$ 。 $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 纳米纤维经部分还原后, 其饱和磁化强度和剩磁随还原温度即合金含量的升高而逐渐增大的这种行为主要应归于 Fe-Co-Ni 合金特别是富铁的 BCC 结构 Fe-Co-Ni 合金具有比相关尖晶石铁氧体高得多的饱和磁化强度^[25, 27]。复合纳米纤维的矫顽力 H_c (见图 6(c))并没有随磁晶各向异性常数相对较小的软磁相 Fe-Co-Ni 合金含量的增大而单调递减, 而是呈现出一种先增大后减小的变化趋势, Fe-Co-Ni 合金质量分数为 15.2% 即 290 $^{\circ}\text{C}$ 还原得到的复合纳米纤维具有最大的矫顽力 95.4 kA/m 。相似的现象在一些硬磁/软磁双相纳米复合材料, 如 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{Ni}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 纳米复合体系中也已观察到^[28]。当软磁相含量较低时, 整个复合体系内的磁相互作用此时是以硬磁相晶粒间的直接交换耦合为主, 但少量软磁相晶粒的存在将会阻碍或减弱一些硬磁相晶粒之间的直接交换耦合

作用, 从而引起体系有效磁各向异性的增大和矫顽力的升高。此外, 结合前面的 XRD 结果, 本研究体系矫顽力的这种变化行为或许还与还原时所形成的合金相的晶粒特征有一定的关系。在 290 $^{\circ}\text{C}$ 进行还原处理时, 所生成的 Fe-Co-Ni 合金晶粒因尺寸较小、晶型发育也不够完全及晶粒表面还存在较多的晶体缺陷而表现出较强的表面效应及表面各向异性, 这也将在一定程度上有助于体系有效磁各向异性及矫顽力的提高^[29-30]。从以上实验结果来看, 通过改变 $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 纳米纤维的还原温度可以方便有效地

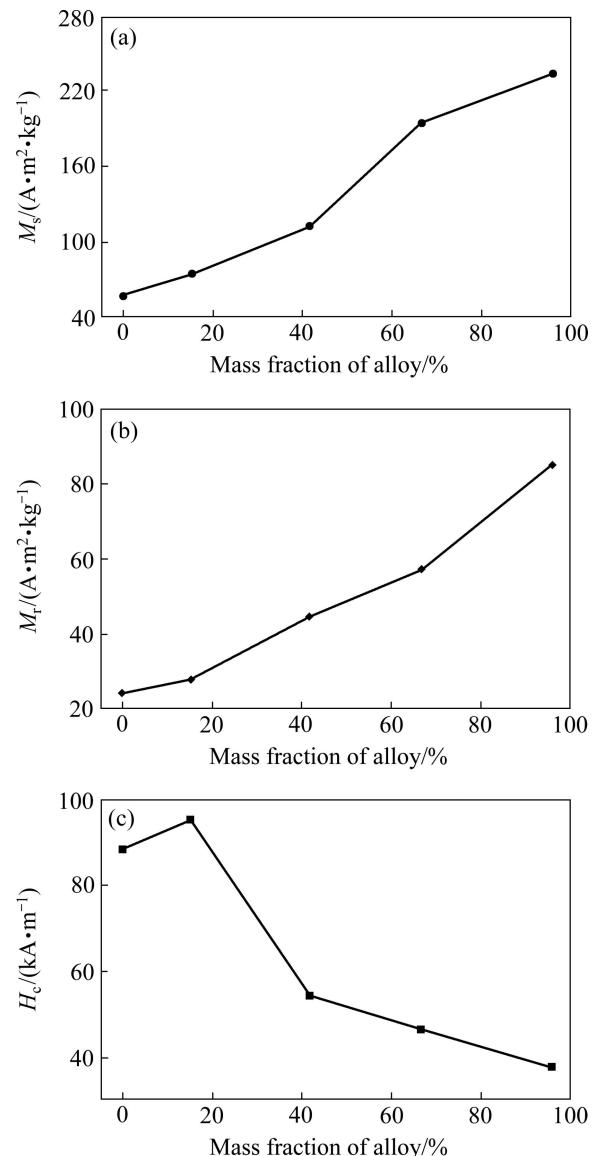


图 6 Fe-Co-Ni 合金/ $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 复合纳米纤维的饱和磁化强度(M_s)、剩磁(M_r)和矫顽力(H_c)随复合纳米纤维中 Fe-Co-Ni 合金含量的变化

Fig. 6 Variations of M_s (a), M_r (b) and H_c (c) of Fe-Co-Ni alloy/ $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ composite nanofibers with Fe-Co-Ni alloy content in composite nanofibers

实现对所得复合纳米纤维的物相组成和磁性能的宽范围调控, 以满足不同领域的应用要求。

3 结论

1) 利用静电纺丝技术结合氢气热还原法合成一系列不同合金相含量的 Fe-Co-Ni 合金/ $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 复合纳米纤维, 其平均直径介于 67~85 nm 之间。所得复合纳米纤维中两磁性相晶粒之间具有良好的交换耦合作用, 其整体磁化行为如同单相磁性材料的。

2) 还原温度对所制备的复合纳米纤维的物相组成、表面形貌及磁性能有显著的影响。随着还原温度的升高, 复合纳米纤维中 Fe-Co-Ni 合金的含量逐步提高, 同时纤维表面形貌向链状结构转变; 饱和磁化强度和剩磁随合金含量的增加单调递增, 而矫顽力呈现出先升高后下降的变化趋势, Fe-Co-Ni 合金含量为 15.2% 时即经 290 °C 还原所得的复合纳米纤维具有最高的矫顽力。

3) Fe-Co-Ni 合金的引入显著改善 $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 纳米纤维的软磁性能, 复合纳米纤维拥有较高的饱和磁化强度和较低的矫顽力。所提出的制备路线可以方便地用于合成其他新型的磁性金属与相关铁氧体的一维纳米结构复合材料。

REFERENCES

- [1] DRMOTAA A, KOSELJA J, DROFENIKB M, ŽNIDARŠIĆ A. Electromagnetic wave absorption of polymeric nanocomposites based on ferrite with a spinel and hexagonal crystal structure[J]. *J Magn Magn Mater*, 2012, 324: 1225–1229.
- [2] NIE Xiao-liang, LAN Zhong-wen, YU Zhong, SUN Ke, LI Le-zhong. Microstructure and magnetic properties of NiZn ferrite thin films prepared by sol-gel method[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2007, 17(S): s854–s857.
- [3] 曾爱香, 熊惟浩, 钱海霞. 镍锌铁氧体/二氧化硅纳米复合材料的制备和表征[J]. 长沙电力学院学报: 自然科学版, 2002, 17(4): 68–71.
ZENG Ai-xiang, XIONG Wei-hao, QIAN Hai-xia. Preparation and characterization of $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ nanocomposite[J]. *Journal of Changsha University of Electric Power: Natural Science*, 2002, 17(4): 68–71.
- [4] SUGIMOTO M. The past, present, and future of ferrites[J]. *J Am Ceram Soc*, 1999, 82: 269–280.
- [5] ZHU Mai-yong, DIAO Guo-wang. Review on the progress in synthesis and application of magnetic carbon nanocomposites[J]. *Nanoscale*, 2011, 3: 2748–2767.
- [6] 赵海涛, 张罡, 马瑞廷, 李喜坤. 镍铁氧体/聚苯胺复合材料的制备及其性能[J]. *中国有色金属学报*, 2011, 21(4): 843–847.
ZHAO Hai-tao, ZHANG Gang, MA Rui-ting, LI Xi-kun. Preparation and properties of nickel ferrite- polyaniline composites[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2011, 21(4): 843–847.
- [7] MARTINS P, COSTA C M, LANCEROS-MENDEZ S. Nucleation of electroactive β -phase poly(vinilidene fluoride) with CoFe_2O_4 and NiFe_2O_4 nanofillers: A new method for the preparation of multiferroic nanocomposites[J]. *Appl Phys A*, 2011, 103: 233–237.
- [8] SINGAMANENI S, BLIZNYUK V N, BINEK C, TSYMBAI E Y. Magnetic nanoparticles: Recent advances in synthesis, self-assembly and applications[J]. *J Mater Chem*, 2011, 21: 16819–16845.
- [9] PANKHURST Q A, THANH N T K, JONES S K, DOBSON J. Progress in applications of magnetic nanoparticles in biomedicine[J]. *J Phys D*, 2009, 42: 224001.
- [10] MA Jiang, HU Jia-mian, LI Zheng, NAN Ce-wen. Recent progress in multiferroic magnetoelectric composites: from bulk to thin films[J]. *Adv Mater*, 2011, 23(9): 1062–1087.
- [11] SRINIVASAN G. Magnetoelectric Composites[J]. *Annu Rev Mater Res*, 2010, 40: 153–178.
- [12] LIU Shou-qing. Magnetic semiconductor nano- photocatalysts for the degradation of organic pollutants[J]. *Environ Chem Lett*, 2012, 10: 209–216.
- [13] CABRAL F A O, MACHADO F L A, ARAUJO J H, SOARES J M, RODRIGUES A R, ARAUJO A. Preparation and magnetic study of the CoFe_2O_4 - CoFe_2 nanocomposite powders[J]. *IEEE Trans Magn*, 2008, 44: 4235–4238.
- [14] ZHAO Li-jun, ZHANG Hong-jie, XING Yan, SONG Shu-yan, YU Shi-yong, SHI Wei-dong, GUO Xian-min, YANG Jian-hui, LEI Yong-qian, CAO Feng. Studies on the magnetism of cobalt ferrite nanocrystals synthesized by hydrothermal method[J]. *J Solid State Chem*, 2008, 181: 245–252.
- [15] LAI C W, WANG Y H, UTTAM B P, CHEN Y C, HSIAO J K, LIU C L, LIU H M, CHEN C Y, CHOU P T. One-pot solvothermal synthesis of $\text{FePt}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ core-shell nanoparticles[J]. *Chem Commun*, 2008: 5342–5344.
- [16] LIU Jiu-rong, ITOH M, MACHIDA K I. Magnetic and electromagnetic wave absorption properties of α -Fe/Z-type Ba-ferrite nanocomposites[J]. *Appl Phys Lett*, 2006, 88: 062503.
- [17] ZENG Hao, LI Jing, WANG Z L, LIU J P, SUN Shou-heng. Bimagnetic core/shell $\text{FePt}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanoparticles[J]. *Nano Lett*, 2004, 4: 187–190.
- [18] YOON T J, LEE H, SHAO Hui-lin, WEISSLEDER R. Highly magnetic core-shell nanoparticles with unique magnetization mechanism[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2011, 50: 4663–4666.
- [19] XIONG Qin-qin, TU Jiang-ping, LU Yi, CHEN Jiao, YU

- Ying-xia, WANG Xiu-li, GU Chang-dong. Three-dimensional porous nano-Ni/Fe₃O₄ composite film: Enhanced electrochemical performance for lithium-ion batteries[J]. *J Mater Chem*, 2012, 22: 18639–18645.
- [20] VIART N, SAYED HASSAN R, MÉNY C, PANISSOD P, ULHAQ-BOUILLET C, LOISON J L, VERSINI G, HUBER F, POURROY G. Diversity of the magnetic coupling behaviors in the CoFe₂/CoFe₂O₄ system[J]. *Appl Phys Lett*, 2005, 86: 192514.
- [21] COJOCARU P, MAGAGNIN L, GOMEZ E, VALLÉS E. Nanowires of NiCo/barium ferrite magnetic composite by electrodeposition[J]. *Mater Lett*, 2011, 65: 2675–2678.
- [22] XIANG Jun, SHEN Xiang-qian, SONG Fu-zhan, LIU Ming-quan, ZHOU Guang-zhen, CHU Yan-qiu. Fabrication and characterization of Fe-Ni alloy/nickel ferrite composite nanofibers by electrospinning and partial reduction[J]. *Mater Res Bull*, 2011, 46: 258–261.
- [23] 樊希安, 官建国, 王维, 王一龙, 童国秀, 卞方志. 一维铁磁金属纳米材料的制备、结构调控及其磁性能[J]. 化学进展, 2009, 21(1): 143–151.
- FAN Xi-an, GUAN Jian-guo, WANG Wei, WANG Yi-long, TONG Guo-xiu, MOU Fang-zhi. Preparation, microstructure control and magnetic properties of 1D ferromagnetic metal nanomaterials[J]. *Progress in Chemistry*, 2009, 21(1): 143–151.
- [24] 向军, 褚艳秋, 周广振, 郭银涛, 沈湘黔. Co_{0.5}Ni_{0.5}Fe₂O₄纳米纤维的静电纺丝法制备、表征及其磁性能[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(8): 1944–1952.
- XIANG Jun, CHU Yan-qiu, ZHOU Guang-zhen, GUO Yin-tao,
- SHEN Xiang-qian. Electrospinning fabrication, characterization and magnetic properties of Co_{0.5}Ni_{0.5}Fe₂O₄ nanofibers[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2011, 21(8): 1944–1952.
- [25] 孔向阳, 吴建生. Fe-Co-Ni系高饱和磁感应强度及低剩磁软磁合金研究[J]. 功能材料, 2000, 31(5): 479–480.
- KONG Xiang-yang, WU Jian-sheng. Investigation of soft magnetic alloys in Fe-Co-Ni system with high saturation magnetization and low remanence[J]. *Functional Materials*, 2000, 31(5): 479–480.
- [26] SOARES J M, CABRAL F A O, ARAÚJO J H, MACHADO F L A. Exchange-spring behavior in nanopowders of CoFe₂O₄-CoFe₂[J]. *Appl Phys Lett*, 2011, 98: 072502.
- [27] SELLMYER D J, LIU Y, SHINDO D. Handbook of advanced magnetic materials (volume 1). Advanced magnetic materials: nanostructural effects[M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2005: 30.
- [28] ROY D, SHIVAKUMARA C, ANIL KUMAR P S. Observation of the exchange spring behavior in hard-soft-ferrite nanocomposite[J]. *J Magn Magn Mater*, 2009, 321: L11–L14.
- [29] YAN S J, ZHEN L, XU C Y, JIANG J T, SHAO W Z, LU L, TANG J. The influence of Fe content on the magnetic and electromagnetic characteristics for Fe_x(CoNi)_{1-x} ternary alloy nanoparticles[J]. *J Appl Phys*, 2011, 109: 07A320.
- [30] PARK J H, KWEON S C, KIM S W. Structural and magnetic properties of electrospun FeCoNi magnetic nanofibers with nanograngular phases[J]. *J Nanopart Res*, 2012, 14: 729–731.

(编辑 龙怀中)