



强磁场对FePt纳米粒子液相生长速率的影响

吴 纯^{1,2}, 鞠玉萍¹, 江亚男¹, 董世知¹, 任 鑫¹, 裴文利³, 王 凯², 王 强²

(1. 辽宁工程技术大学 材料科学与工程学院, 阜新 123000;

2. 东北大学 材料电磁过程研究教育部重点实验室, 沈阳 110819;

3. 东北大学 材料各向异性与织构教育部重点实验室, 沈阳 110819)

摘 要: 本文使用定量金相法分析了6 T强磁场对FePt晶体 $\langle 100 \rangle$ 、 $\langle 111 \rangle$ 方向生长行为的影响机制。结果表明: FePt晶体液相生长包括 $\langle 100 \rangle$ 、 $\langle 111 \rangle$ 方向的快速生长和缓慢生长两个阶段。强磁场通过降低原子浓度、抑制原子扩散、抑制表面活性剂吸附等方式降低生长速率和生长距离, 细化晶粒。强磁场通过增强磁晶各向异性、影响 $-\text{NH}_2$ 官能团在(100)面吸附、促进Fe原子在(100)面吸附生长等方式, 减小 $\langle 100 \rangle$ 方向生长速率的降低幅度, 使生长过程中FePt晶体形状从截角立方体向立方体和凹立方体转变所需时间增加, 使相同生长时间时晶体形状从立方体转变为截角立方体、从凹立方体转变为截角立方体和立方体。

关键词: 强磁场; FePt纳米粒子; 生长速率; 形状转变

文章编号: 1004-0609(2022)-03-0836-09

中图分类号: TB3

文献标志码: A

引文格式: 吴纯, 鞠玉萍, 江亚男, 等. 强磁场对FePt纳米粒子液相生长速率的影响[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(3): 836–844. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-42299

WU Chun, JU Yu-ping, JIANG Ya-nan, et al. Effect of high magnetic field on liquid-phase growth rate of FePt nanoparticles[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(3): 836 – 844. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-42299

FePt纳米粒子在磁功能、电催化、生物医用等领域极具应用潜力^[1-3]。在制备过程中, 控制粒子形状和尺寸是满足这些应用性能需求的关键^[3-5]。SUN等^[6-7]提出的湿化学热分解还原法, 在控制过渡金属-贵金属合金纳米粒子形状和尺寸方面具有很多优势。研究发现, 改变合成过程中表面活性剂油酸(OA)和油胺(OAm)比例, 会影响 $-\text{COOH}$ 和 $-\text{NH}_2$ 官能团在晶核表面的吸附, 进而调控不同方向生长速率, 可获得截角立方体、立方体和凹立方体等不同形状FePt纳米粒子^[8-9]。改变 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 与OAm的注入阶段, 调整表面活性剂OAm与Fe、Pt

原子的结合顺序, 还能获得棒状FePt纳米粒子^[10]。使用已合成FePt纳米粒子作为籽晶, 采用多步生长方法可以显著提高FePt纳米粒子尺寸^[6]。

化学合成的FePt晶体一般为面心立方结构(FCC), 呈现典型Wulff结构生长特征, 即晶体形状由晶体在 $\langle 111 \rangle$ 方向和 $\langle 100 \rangle$ 方向的生长距离($L_{\langle 111 \rangle}$ 和 $L_{\langle 100 \rangle}$)决定, 与晶体不同方向的生长速率($K_{\langle 111 \rangle}$ 和 $K_{\langle 100 \rangle}$)和表面能($\gamma_{\{111\}}$ 和 $\gamma_{\{100\}}$)有关^[11-12]。可用生长因子 $F=\gamma_{\{100\}}/\gamma_{\{111\}}=L_{\langle 100 \rangle}/L_{\langle 111 \rangle}$ 进行判定, 当 F 值小于0.58时, 所制备纳米粒子为凹立方体形; 当 F 值等于0.58时为立方体形; 当 F 值介于

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51871045, 52071070); 辽宁省博士科研启动基金计划项目(2019-BS-116); 辽宁省教育厅基础科研项目(LJ2020JCL032); 辽宁工程技术大学学科创新团队资助项目(LNTU20TD-16)

收稿日期: 2021-09-08; **修订日期:** 2021-10-25

通信作者: 吴 纯, 讲师, 博士; 电话: 0418-5110098; E-mail: chun_wu@126.com

裴文利, 教授, 博士; 电话: 024-83691573; E-mail: peiwl@atm.neu.edu.cn

0.58 和 1.73 之间时为截角立方体形; 当 F 值等于 1.73 时为正八面体形^[11-12]。可见, 调控晶体在 $\langle 111 \rangle$ 方向和 $\langle 100 \rangle$ 方向的生长速率和生长距离, 是控制 FePt 纳米粒子形状和尺寸的关键。

强磁场作为一种无接触的高能物理场, 在冶金、材料制备、生物医用等领域展现了独特的作用效果^[13-16]。在液相合成过程中, 强磁场通过影响生长习性改变 Co_3O_4 、 Cu_2O 、 BiFeO_4 等晶体的形状^[17-19]; 通过磁极化作用实现过渡金属 Fe、Co、Ni 合金、氧化物和硫化物颗粒排列, 获得链状结构^[20]; 通过增强晶体各向异性生长得到 Fe_3O_4 、Bi 等单晶纳米线^[21-22]; 通过促进磁性相生对产物相结构进行选择^[23-24]。初步探索表明, 强磁场通过影响液相合成 FePt 晶体的形核和长大过程, 使产物形状由凹立方体转变为立方体、由立方体转变为截角立方体、由截角立方体转变为纳米棒形状^[25-27]。但关于强磁场影响形状转变的原因以及对生长速率的影响规律, 目前尚缺乏深入理论分析。

因此, 本文对强磁场下 FePt 晶体生长过程进行研究, 通过定量金相法研究强磁场对 $\langle 111 \rangle$ 方向和 $\langle 100 \rangle$ 方向生长行为的影响规律, 为强磁场下晶体材料制备和冶金过程控制提供参考。

1 实验

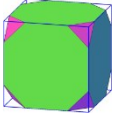
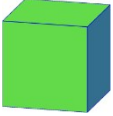
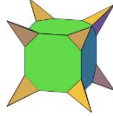
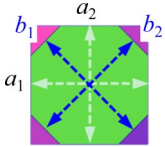
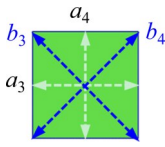
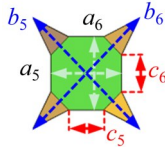
使用强磁场环境液相合成平台制备 FePt 纳米粒子^[27]。首先, 将前驱体 $\text{Pt}(\text{acac})_2$ (0.1 mmol, 北京百灵威科技有限公司)、还原剂 1, 2-十六烷二醇 (0.1

g, 百灵威科技有限公司) 和溶剂二苯醚 (13 mL, 上海阿拉丁试剂有限公司) 注入三口烧瓶, 在 Ar 气氛中电磁搅拌混合均匀。然后, 移动三口烧瓶至已励磁到所需磁感应强度 (0~6 T) 的强磁场环境液相合成平台, 将溶液加热到 110 °C 保温 30 min, 以去除溶剂中的水。接着, 加入表面活性剂 OA (3 mL, 上海阿拉丁试剂有限公司)、OAm (3 mL, 上海阿拉丁试剂有限公司) 以及前驱体 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (0.2 mmol, 日本和光纯药工业株式会社)。随后, 以 3 °C/min 将溶液加热到 175 °C, 保温 0~240 min 后, 断开加热电源。最后, 待反应溶液冷却到室温后, 将三口烧瓶从平台取出, 使用正己烷和酒精进行离心清洗, 将离心管壁收集产物分散于含有极少量 (一滴) 表面活性剂的正己烷中, 于 -20 °C 冷藏储存。整个实验过程都在 Ar 气氛保护下进行。

使用日本 JEOL 生产的 JEM-2100F 型场发射透射电子显微镜 (Transmission electron microscopy, TEM) 对所制备样品的形状和尺寸进行检测。制备 TEM 样品时, 将冷藏纳米粒子悬浮溶液取出, 2 次以上离心清洗至溶液接近透明, 经超声振荡 30 min 后将其滴在覆有碳支撑膜的铜网上, 经不少于 8 h 真空干燥后进行 TEM 检测。使用定量金相法, 根据纳米粒子的形状特征, 对不少于 100 个粒子在 $\langle 100 \rangle$ 和 $\langle 111 \rangle$ 方向的生长距离、体积进行统计分析, 所使用计算公式见表 1。其中, $\langle 100 \rangle$ 方向生长距离 $L_{\langle 100 \rangle}$ 为晶体中心到 {200} 最外表面的距离, $L_{\langle 111 \rangle}$ 为晶体中心到顶点的距离^[11-12]。

表 1 不同形状纳米粒子生长距离和体积计算方法

Table 1 Calculation methods of growth distance and volume of nanoparticles with various shapes

Item	Truncated-cube	Cube	Concave-cube
Shape			
Parameter			
V	$[(a_1+a_2)/2]^3 - [2(a_1+a_2) - \sqrt{2}(b_1+b_2)]^3/3$	$a_3 \times a_4 \times (b_3+b_4)/2\sqrt{2}$	$[(a_5+a_6)/2]^3 + (a_5+a_6-c_5-c_6)^2 \times [b_5+b_6 - \sqrt{2}(a_5+a_6)]/16\sqrt{2}$
$L_{\langle 100 \rangle}$	$(a_1+a_2)/4$	$(a_3+a_4)/4$	$(a_5+a_6)/4$
$L_{\langle 111 \rangle}$	$\sqrt{3}(b_1+b_2)/4\sqrt{2}$	$\sqrt{3}(b_3+b_4)/4\sqrt{2}$	$\sqrt{3}(b_5+b_6)/4\sqrt{2}$

2 结果与讨论

2.1 TEM分析

在0 T和6 T磁场条件下, FePt纳米粒子不同生长阶段的成分均为 $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{50}$ ($\pm 3.6\%$, 摩尔分数), 其TEM像如图1所示。从图1可以看出, 随着生长时间的增加, 无论是否施加强磁场, FePt纳米粒子形状都由截角立方体形向立方体形和凹立方体形转变。0 T磁场条件下, 保温15 min, 纳米粒子形状即转变为立方体形(见图1(b₁)), 保温30 min(见图1(c₁))凹立方体特征变得明显, 在随后生长过程中纳米粒子凹陷程度增加。在FePt晶体生长过程中, 伴随着{200}、{111}晶面移动以及体积和尺寸增加, 这与其他研究报道一致^[9, 25-27]。施加6 T强磁场、保温60 min后才出现明显的立方体(见图1(e₂)), 而直到保温时间达到240 min时(见图1(g₂)), 颗粒才表现出凹立方体特征。生长时间相同时, 对比0 T和6 T磁场下FePt纳米粒子的形状发现, 施加6 T强磁

场会使晶体形状从立方体转变为截角立方体($t=15$ min)、使凹立方体转变为截角立方体($30 \text{ min} \leq t < 45$ min)和立方体($60 \text{ min} \leq t < 240$ min), 这一变化表明强磁场使FePt晶体在 $\langle 100 \rangle$ 和 $\langle 111 \rangle$ 生长速率的比值增加。图1(h)和(i)所示分别为(g₁)和(g₂)中相应纳米粒子的HRTEM像, 均匀分布的条纹对应FCC结构{200}晶面, 0 T和6 T磁场条件下得纳米粒子均为单晶FCC结构^[25-27]。可见, 施加强磁场后, FePt晶体形状由截角立方体转变为立方体所需时间从15 min增加到60 min, 由立方体转变凹立方体所需时间从30 min增加到240 min。当生长时间相同时, 施加6 T强磁场使晶体形状从立方体转变为截角立方体、从凹立方体转变为截角立方体和立方体。

2.2 生长距离分析

根据TEM像, 利用表1所示方法, 对0 T和6 T磁场条件下不同生长阶段FePt纳米粒子沿 $\langle 100 \rangle$ 和 $\langle 111 \rangle$ 方向生长距离 $L_{\langle 100 \rangle}$ 、 $L_{\langle 111 \rangle}$ 进

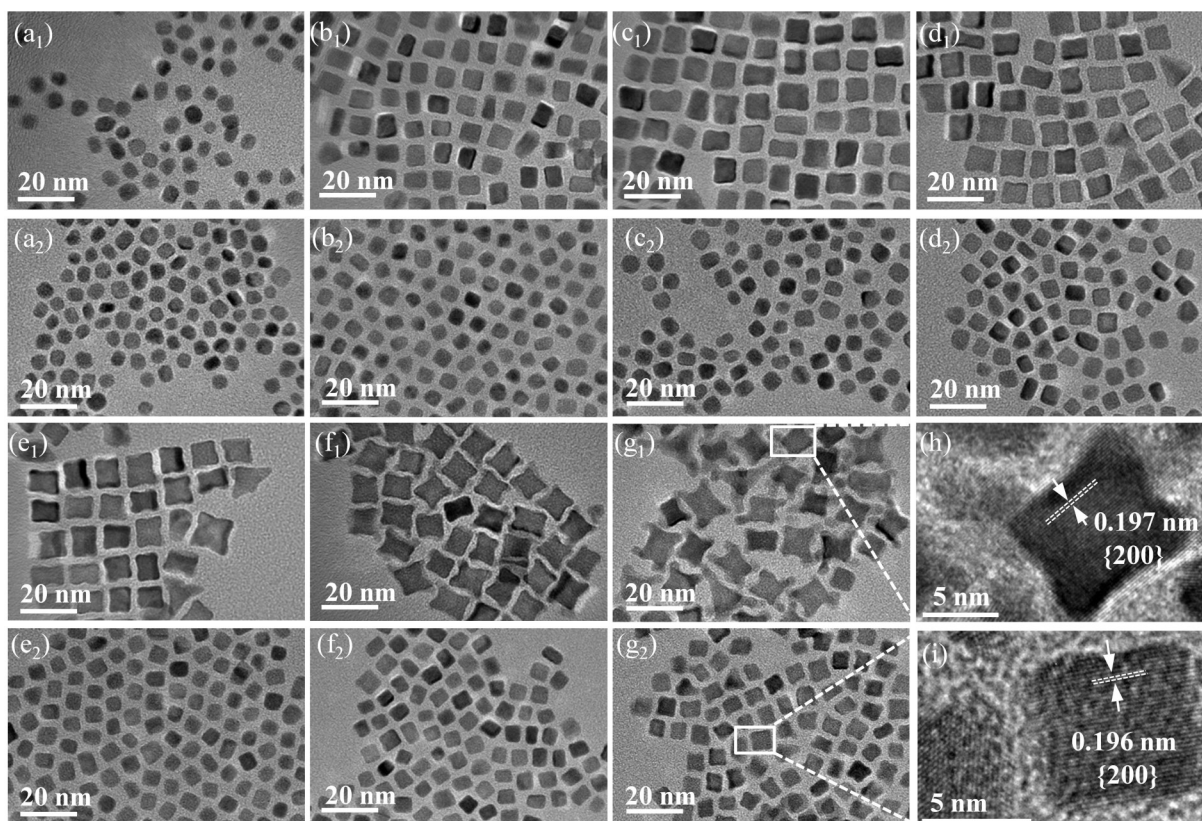


图1 0 T和6 T磁场条件下FePt纳米粒子不同生长阶段TEM像

Fig. 1 TEM images of FePt nanoparticles at different growth stages under magnetic field of 0 T and 6 T: (1) 0 T; (2) 6 T; (a) 0 min; (b) 15 min; (c) 30 min; (d) 45 min; (e) 60 min; (f) 120 min; (g) 240 min; (h) HRTEM images of (g₁), (i) HRTEM images of (g₂)

行统计分析, 结果如图2-3所示。在0 T磁场条件下, 随着生长时间从0增加到60 min, $L_{<100>}$ 分布向右移动; 60 min之后, $L_{<100>}$ 分布几乎一致。施加6 T强磁场后, $L_{<100>}$ 分布均处于相同条件下0 T磁场的左侧, 其移动规律与0 T时相同, 先向右移动(0~60 min)后保持不变。与 $L_{<100>}$ 分布变化规律相比, 施加6 T强磁场后 $L_{<111>}$ 分布区间也位于0 T磁场的左侧。不同之处在于60 min之后, 无论磁强条件为0 T还是6 T, $L_{<111>}$ 分布区间均随着生长时间增加向右移动。

对上述生长距离分布数据进行拟合, 得到0 T和6 T磁场条件下FePt纳米粒子 $L_{<100>}$ 、 $L_{<111>}$ 和整体体积 V 的平均值随时间的变化曲线, 如图4所示。从图4可以看出, 0 T和6 T磁场条件下, $L_{<100>}$ 在0~60 min增加较迅速, 在60~240 min几乎不变; $L_{<111>}$ 和 V 在0~60 min增加较迅速, 在60~240 min增加缓慢。可见, 0 T和6 T磁场条件下, FePt晶体

生长都可以分为两个阶段, 以60 min为界限。在0~60 min之间, $L_{<100>}$ 、 $L_{<111>}$ 和 V 都迅速增加, 可以判定为热力学控制的FePt晶体快速生长阶段^[9-10], 前期研究表明FePt晶体形核在温度较低(110~140 °C)时已经完成^[25], 在该阶段被热分解还原地Fe、Pt原子向晶体(100)和(111)面大量沉积生长。该过程由两步完成^[28-29], 第一步是距离FePt晶体较远原子通过扩散迁移至晶体表面, 第二步是FePt晶体近表面原子选择合适位置(晶面、棱角、凹陷等)吸附沉积, 因此在不同方向生长距离 $L_{<100>}$ 、 $L_{<111>}$ 不同。在60~240 min之间, FePt晶体仅在 $<111>$ 方向缓慢生长, 这一过程为缓慢生长阶段, 类似动力学控制的晶体生长^[9]。上一阶段生长消耗了大量Fe、Pt原子, 导致其浓度降低, 本阶段FePt晶体生长以近表面原子选择性吸附为主。因此, 0 T和6 T磁场下在 $<100>$ 方向生长距离 $L_{<100>}$ 保持不变或降低, 在 $<111>$ 方向生长距离

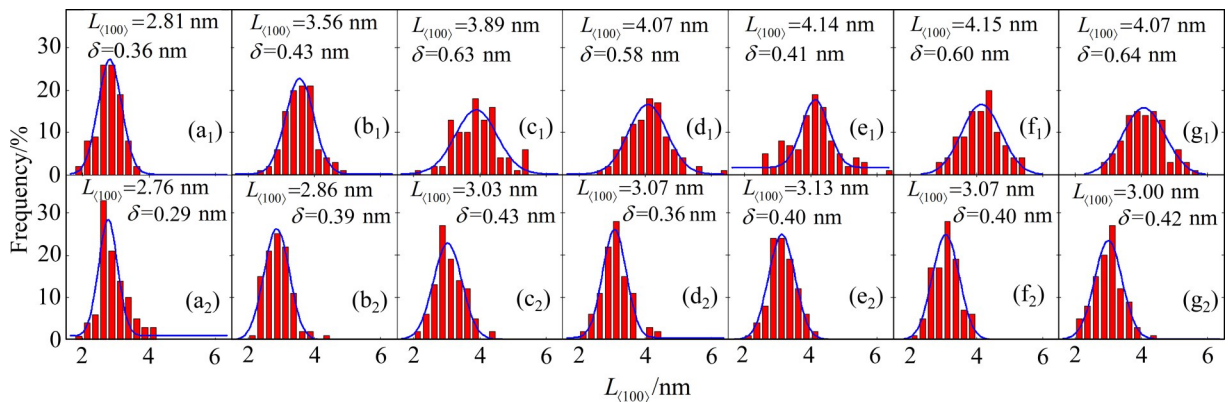


图2 0 T和6 T磁场条件下FePt纳米粒子不同生长阶段 $<100>$ 方向生长距离的分布

Fig. 2 Growth distance distributions along $<100>$ direction of FePt nanoparticles at different growth stages under 0 T and 6 T magnetic field: (1) 0 T; (2) 6 T; (a) 0 min; (b) 15 min; (c) 30 min; (d) 45 min; (e) 60 min; (f) 120 min; (g) 240 min

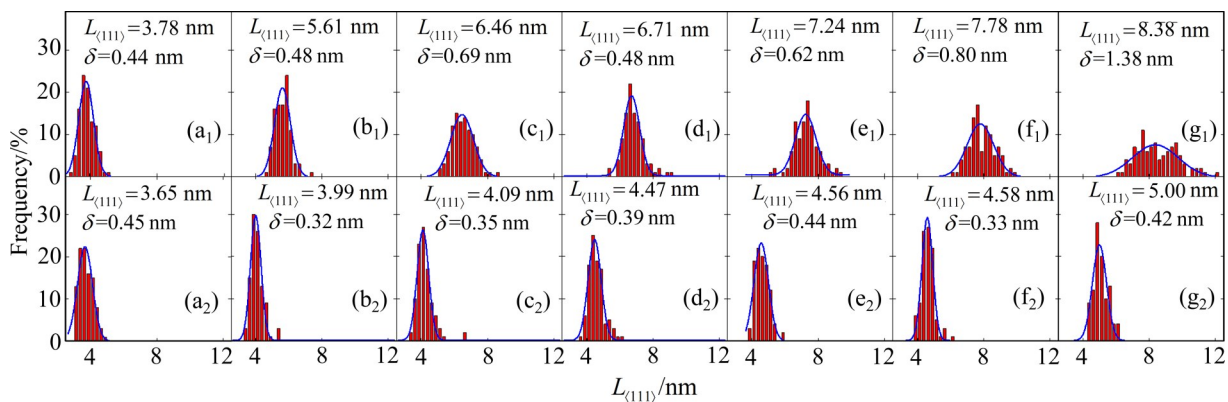


图3 0 T和6 T磁场条件下FePt纳米粒子不同生长阶段 $<111>$ 方向生长距离的分布

Fig. 3 Growth distance distributions along $<111>$ direction of FePt nanoparticles at different growth stages under 0 T and 6 T magnetic field: (1) 0 T; (2) 6 T; (a) 0 min; (b) 15 min; (c) 30 min; (d) 45 min; (e) 60 min; (f) 120 min; (g) 240 min

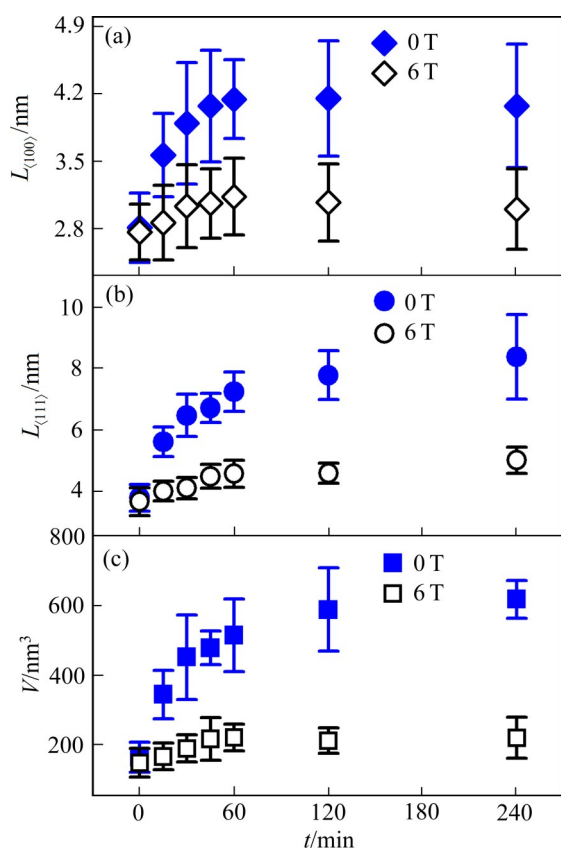


图4 0 T和6 T磁场条件下FePt纳米粒子生长距离 $L_{<100>}$ 、 $L_{<111>}$ 和体积 V 随生长时间 t 的变化关系

Fig. 4 Dependence of growth distance $L_{<100>}$ (a), $L_{<111>}$ (b) and volume V (c) on growth time t of FePt nanoparticles synthesized under 0 T and 6 T magnetic field

$L_{<111>}$ 略微增加。此外,在各个生长阶段,施加6 T强磁场后FePt纳米粒子的 $L_{<100>}$ 、 $L_{<111>}$ 和 V 都低于0 T时的值,这表明强磁场降低了FePt纳米粒子各个方向的生长距离,细化了晶粒。

2.3 生长速率分析

FePt晶液体相生长主要受扩散控制,其特征尺寸 r 与生长时间 t 的关系可表示为

$$r^3 - r_0^3 = \frac{8D\gamma v^2 c_\infty}{9RT} t = Kt \quad (1)$$

表2 0 T和6 T磁场条件下FePt纳米粒子的生长速率

Table 2 Growth rates of FePt nanoparticles under 0 T and 6 T magnetic field

t/min	Growth rate/($\text{nm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$)					
	$B=0 \text{ T}$			$B=6 \text{ T}$		
	$K_{<100>}$	$K_{<111>}$	$K_{<100>}/K_{<111>}$	$K_{<100>}$	$K_{<111>}$	$K_{<100>}/K_{<111>}$
0–60	0.897	5.846	0.153	0.168	0.781	0.215
60–240	–	1.224		–	0.177	

式中: r_0 为初始时刻特征尺寸; D 为扩散系数; γ 为表面能; v 为摩尔体积; c_∞ 为溶液中原子的浓度; R 为摩尔气体常数; T 为温度; K 为生长速率^[28–29]。FePt晶体的生长包括两个阶段,以60 min为界,由前驱体原子浓度较高时的快速生长阶段(0~60 min)和浓度较低时的缓慢生长阶段(60~240 min)构成。根据式(1),不同方向生长距离 $L_{<100>}$ 和 $L_{<111>}$ 与时间 t 进行线性拟合,结果如图5所示,得到不同条件下生长速率,如表2所示。

由表2可知,在0 T和6 T磁场条件下,FePt晶体在0~60 min的生长速率比60~240 min时大,FePt晶液体相生长主要由前期的快速熟化生长控制^[9]。0 T和6 T磁场条件下,不同方向生长速率的大小关系也相同,均为 $K_{<100>} < K_{<111>}$,这表明磁场并没有改变FePt晶体生长习性^[25–27],在该合成条件下,无论是否施加6 T强磁场,FePt晶体均优先在

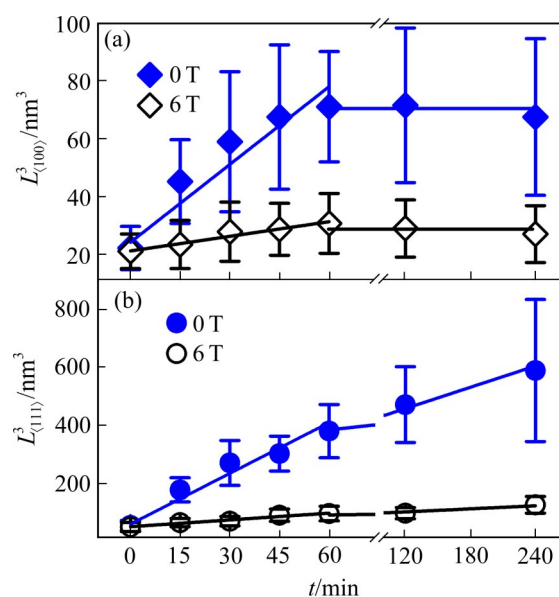


图5 0 T和6 T磁场条件下FePt晶体生长距离 $L_{<100>}$ 和 $L_{<111>}$ 与生长时间 t 关系的拟合

Fig. 5 Fitting of growth distance $L_{<100>}$ (a) and $L_{<111>}$ (b) on growth time t of FePt nanoparticles synthesized under 0 T and 6 T magnetic field

< 111 > 方向生长。在快速生长阶段(0~60 min), 施加 6 T 强磁场后, 生长速率 $K_{<100>}$ 从 0.897 nm³/min 降低到 0.168 nm³/min, 降幅为 81.3%; 生长速率 $K_{<111>}$ 从 5.846 nm³/min 降低到 0.781 nm³/min, 降幅为 86.6%, 降幅高于 $K_{<100>}$; $K_{<100>}$ 与 $K_{<111>}$ 比值从 0.153 增加到 0.215。在缓慢生长阶段(60~240 min), 施加 6 T 强磁场后 $K_{<111>}$ 从 1.224 nm³/min 降低到 0.177 nm³/min, 降幅为 85.5%。可见, 施加 6 T 强磁场后, < 100 > 和 < 111 > 方向生长速率均降低, 在 < 111 > 方向降低幅度更大。

FePt 晶体的形状和尺寸均与 $K_{<100>}$ 和 $K_{<111>}$ 相关。由于磁场降低了 FePt 晶体生长速率, 施加 6 T 强磁场后纳米粒子细化。同时, 由于 $K_{<111>}$ 降低幅度大于 $K_{<100>}$, 导致 $K_{<100>}$ 与 $K_{<111>}$ 比值增加, 其作用效果可理解为虽然施加强磁场后向 FePt 晶体传输原子总量降低, 但是与无磁场时相比, 有更高比例的原子选择沉积在 {100} 面上并生长。因此, 磁场下粒子形状从截角立方体转变为立方体所需时间(从 15 min 增加到 60 min)和从立方体转变凹立方体所需时间(从 30 min 增加到 240 min)增加。当生长时间相同时, 强磁场条件下 $L_{<100>}$ 与 $L_{<111>}$ 比值也因此增加, 导致 FePt 晶体形状从立方体转变为截角立方体、从凹立方体转变为截角立方体和立方体。

2.4 分析与讨论

由式(1)可知, 生长速率 K 与浓度 c_{∞} 、扩散系数 D 和表面能 γ 呈正相关。强磁场降低生长速率的原因可归因于以下三个方面。

1) 晶核生长过程的原子浓度降低。前期研究表明: 施加强磁场后, 形核率 N 提高约 50%, 尺寸降低约 10%^[25]。0 T 和 6 T 磁场下, 被还原原子总数 c_a 不变, 晶核生长时体系原子的浓度分别为 c_a/N 以及 $c_a/(1.5N)$, 即施加 6 T 强磁场后原子浓度 c_{∞} 降低约 33.3%, 小于生长速率降幅。

2) 对原子扩散的抑制作用。在液相合成过程中, 原子扩散迁移过程与溶剂有关。本文使用含有苯环结构的二苯醚作为溶剂, 苯环结构在强磁场作用下产生感应电流, 该电流会受到洛伦兹力影响, 会抑制溶剂对流和扩散^[25, 30]。此外, 含有感应电流的苯环结构在磁场下运动将产生与外磁场方向相反的感应磁场, 这个感应磁场在外加磁场作用下, 产生类似电磁冶金过程“磁制动”的作用效

果^[13, 31-32], 导致溶剂对流和扩散被抑制, 原子扩散过程也因此被抑制。

3) 降低表面能。在晶体液相生长过程中, 各晶面总表面能由晶面能(由晶体成分和结构特征决定)和表面活性剂吸附构成。对于 FCC-FePt 晶体, 其晶面能大小规律为 $\gamma_{(111)} < \gamma_{(100)}$ ^[11-12]。表面活性剂在 FePt 晶体表面吸附将增加表面能, 相较而言, 油胺—NH₂ 官能团在 (100) 面吸附能力强, 而油酸—COOH 官能团在 (111) 面吸附能力强, 最终使得生长过程中 $K_{<100>} < K_{<111>}$ ^[6-9]。根据分子轨道理论, —NH₂ 和 —COOH 官能团中的电子均完全配对, 在强磁场下具有反磁性, 而 FePt 晶体为顺磁性, 因此表面活性剂在晶面的吸附被抑制, 导致吸附后总表面能降低, $K_{<100>}$ 和 $K_{<111>}$ 也因此降低。由于两相的磁化率存在正负差异, 强磁场下增强的磁极交互作用将会影响界面的表面张力, 降低表面能, 这一效果在 CuAl₂/Al—Cu 系统的凝固过程中也得到了证实^[33]。

可见, 在 FePt 晶体液相生长过程中, 施加 6 T 强磁场会通过提高形核率降低晶核生长所需原子浓度、抑制溶剂传输降低原子扩散系数、抑制表面活性剂吸附降低表面能等方式, 降低 FePt 晶体在 < 100 > 和 < 111 > 方向生长速率 $K_{<100>}$ 和 $K_{<111>}$, 最终导致磁场下 FePt 晶体在 < 100 > 和 < 111 > 方向生长距离 $L_{<100>}$ 和 $L_{<111>}$ 降低, 晶粒细化。强磁场的这一作用效果使 FePt 纳米粒子的比表面积增加, 对于外覆高催化活性 {hk0} 晶面的凹立方体形 FePt 纳米粒子, 其电催化活性有望得到进一步增强。

强磁场条件下 $K_{<100>}$ 和 $K_{<111>}$ 降低幅度呈现差异, $K_{<111>}$ 降低更多, 这是因为强磁场影响了 FePt 晶体各向异性生长。利用“ab initio DFT”方法对 (FePt)_n 团簇磁晶各向异性的分析表明, 团簇易磁化方向为线性排列的 < 001 > 方向^[34-35], 虽然 FCC-FePt 的磁晶各向异性数值较小, 但该值在 6 T 强磁场条件下得到极大地增强(提升 6² 倍)。在强磁场条件下, FePt 晶体被磁化^[20], 磁化能为 $-1/(2\mu_0\chi H^2)$, χ 是不同方向的磁化率为正数, H 是外场强度, 磁化后各晶面能都增加, 且在易磁化 < 100 > 方向增加更多。虽然 $K_{<100>}$ 和 $K_{<111>}$ 在磁场条件下仍然降低, 但是, 通过增强 FCC-FePt 的磁晶各向异性, 强磁场促进了晶体沿易磁化 < 100 > 方向生长, 使得 $K_{<100>}$ 降低幅度较 $K_{<111>}$ 小。不同官能团在晶体

表面的吸附位置和吸附方向也会受到磁场影响^[36], 这一复杂过程受 -NH_2 和 -COOH 官能团磁极性、吸附能等控制, 可能会导致施加磁场后 -NH_2 在(100)面吸附被抑制的程度降低, 最终也会减小 $K_{<100>}$ 降低幅度。此外, FePt晶体液相生长过程中也存在成分分布各向异性, Pt优先在 $<111>$ 方向生长, 而过渡金属Fe优先在 $<100>$ 方向生长^[37-38]。在强磁场条件下, 虽然由于磁场对溶剂扩散对流的抑制使Fe和Pt原子向FePt晶体扩散变得困难, 磁场仍将促进磁性较强元素Fe在晶核(100)面吸附和生长, 使 $K_{<100>}$ 降低幅度减小。

可见, 强磁场可通过增强FePt晶体的磁晶各向异性促进 $<100>$ 方向生长、影响 -NH_2 官能团在(100)面吸附和促进Fe原子在晶核(100)面吸附及生长等方式, 减小 $K_{<100>}$ 降低幅度, 使FePt晶体形状从截角立方体向立方体、凹立方体转变所需时间增加。当生长时间相同时, 强磁场条件下FePt晶体形状从立方体转变为截角立方体、从凹立方体转变为截角立方体和立方体。

3 结论

1) 无论是否施加6 T强磁场, FePt晶体的液相生长都包括快速生长和缓慢生长两阶段。在生长过程中, FePt晶体 $<100>$ 和 $<111>$ 方向生长距离增加, 晶粒尺寸增加, 晶体形状从截角立方体向立方体和凹立方体转变。

2) 施加6 T强磁场后, FePt晶体 $<100>$ 和 $<111>$ 方向生长速率降低, 晶粒细化。强磁场通过提高形核率降低了晶核生长原子浓度, 通过磁制动力效应抑制溶剂传输降低了原子扩散, 通过磁化抑制表面活性剂吸附等方式降低生长速率。

3) 施加6 T强磁场后, FePt晶体 $<100>$ 方向生长速率降低幅度低于 $<111>$ 方向, 导致晶体形状从截角立方体向立方体和凹立方体转变所需生长时间增加。当生长时间相同时, 强磁场条件下FePt晶体形状发生从立方体向截角立方体、从凹立方体向截角立方体和立方体的转变。强磁场通过增强磁晶各向异性、影响 -NH_2 官能团在(100)面吸附、促进Fe原子在晶核(100)面吸附生长等方式, 减小 $<100>$ 方向生长速率降低幅度。

REFERENCES

- [1] SUN S, MURRAY C B, WELLER D, et al. Monodisperse FePt nanoparticles and ferromagnetic FePt nanocrystal superlattices[J]. *Science*, 2000, 287(5460): 1989–1992.
- [2] 张雷, 孙英明, 全红, 等. 半胱胺修饰的FePt纳米颗粒对HeLa细胞的毒性[J]. *武汉大学学报(理学版)*, 2017, 63(6): 513–517.
ZHANG Lei, SUN Ying-ming, QUAN Hong, et al. Cytotoxicity of cysteamine modified FePt nanoparticles in HeLa cells[J]. *Journal of Wuhan University(Natural Science Edition)*, 2017, 63(6): 513–517.
- [3] 刘从远, 刘佳, 杜佩瑶, 等. 亲水性FePt纳米颗粒协同催化有机污染物的降解[J]. *高等学校化学学报*, 2020, 41(4): 697–705.
LIU Cong-yuan, LIU Jia, DU Pei-yao, et al. Preparation of hydrophilic FePt nanoparticles and co-catalyze degrade organic pollutants[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2020, 41(4): 697–705.
- [4] TIAN N, ZHOU Z Y, SUN S G, et al. Synthesis of tetrahedral platinum nanocrystals with high-index facets and high electro-oxidation activity[J]. *Science*, 2007, 316(5825): 732–735.
- [5] WU J J, ZHU J H, ZHOU M G, et al. FePt concave nanocubes with enhanced methanol oxidation activity[J]. *CrystEngComm*, 2012, 14(22): 7572–7575.
- [6] SUN S. Recent advances in chemical synthesis, self-assembly, and applications of FePt nanoparticles[J]. *Advanced Materials*, 2006, 18(4): 393–403.
- [7] CHEN M, LIU J P, SUN S H. One-step synthesis of FePt nanoparticles with tunable size[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2004, 126(27): 8394–8395.
- [8] SHUKLA N, LIU C, JONES P M, et al. FTIR study of surfactant bonding to FePt nanoparticles[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2003, 266(1/2): 178–184.
- [9] CHOU S W, ZHU C L, NEELESHWAR S, et al. Controlled growth and magnetic property of FePt nanostructure: cuboctahedron, octapod, truncated cube, and cube[J]. *Chemistry of Materials*, 2009, 21(20): 4955–4961.
- [10] COLAK L, HADJIPANAYIS G C. Chemically synthesized FePt nanoparticles with controlled particle size, shape and composition[J]. *Nanotechnology*, 2009, 20(48): 485602.
- [11] BALETTO F, FERRANDO R. Structural properties of nanoclusters: Energetic, thermodynamic, and kinetic effects [J]. *Reviews of Modern Physics*, 2005, 77(1): 371–423.
- [12] ZHDANOV V P. Nanocrystallites, adsorption, surface

- tension, and Wulff rule[J]. *Physical Review E*, 2021, 103: 012802.
- [13] 王 强, 董 蒙, 孙金妹, 等. 强磁场下合金凝固过程控制及功能材料制备[J]. *金属学报*, 2018, 54(5): 742–756.
- WANG Qiang, DONG Meng, SUN Jin-mei, et al. Control of solidification process and fabrication of functional materials with high magnetic fields[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2018, 54(5): 742–756.
- [14] PENG L, GONG H. Effects of static magnetic fields on melt flow in detached solidification[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2015, 25(3): 936–943.
- [15] 冀焕明, 罗天娇, 杨院生. AZ80 镁合金低压脉冲磁场半连续铸造过程的数值模拟和实验研究[J]. *中国有色金属学报*, 2017, 27(3): 468–476.
- JI Huan-ming, LUO Tian-jiao, YANG Yuan-sheng. Numerical simulation and experimental research of low voltage pulsed magnetic field DC casting of AZ80 magnesium alloy[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2017, 27(3): 468–476.
- [16] 沈 喆, 任 朗, 林中泽, 等. 稳恒强磁场对 Cu-15Ni-8Sn 合金凝固组织、微观偏析及显微硬度的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2021, 31(5): 1134–1142.
- SHEN Zhe, REN Lang, LIN Zhong-ze, et al. Effect of static high magnetic field on solidification structure, microsegregation and microhardness of Cu-15Ni-8Sn alloy[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2021, 31(5): 1134–1142.
- [17] WANG M S, CHEN Q W. Experimental and theoretical investigations on the magnetic-field-induced variation of surface energy of Co_3O_4 crystal faces[J]. *Chemistry — A European Journal*, 2010, 16(40): 12088–12090.
- [18] DALTIN A L, ADDAD A, BAUDART P, et al. Morphology of magneto-electrodeposited Cu_2O microcrystals[J]. *CrystEngComm*, 2011, 13(10): 3373–3377.
- [19] HOU L, ZUO K H, SUN Q B, et al. Effects of external magnetic field on the morphology and magnetic property of BiFeO_3 particles prepared by hydrothermal synthesis[J]. *Applied Physics Letters*, 2013, 102(8): 082901.
- [20] HU L, ZHANG R R, CHEN Q W. Synthesis and assembly of nanomaterials under magnetic fields[J]. *Nanoscale*, 2014, 6(23): 14064–14105.
- [21] WANG J, CHEN Q, ZENG C, et al. Magnetic-field-induced growth of single-crystalline Fe_3O_4 nanowires[J]. *Advanced Materials*, 2004, 16(2): 137–140.
- [22] XU Y B, REN Z M, REN W L, et al. Magnetic-field-assisted solvothermal growth of single-crystalline bismuth nanowires[J]. *Nanotechnology*, 2008, 19(11): 115602.
- [23] WU C, ZHENG D Z, WANG X L, et al. Effects of high magnetic field on the growth and magnetic property of $L1_0$ -FePtCu nanoparticles[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2021, 526: 167731.
- [24] ZHAO D, WANG X Y, CHANG L, et al. Synthesis of super-fine $L1_0$ -FePt nanoparticles with high ordering degree by two-step sintering under high magnetic field[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2021, 73: 178–185.
- [25] WU C, WANG X Y, PEI W L, et al. Tailoring the shape and size of wet-chemical synthesized FePt nanoparticles by controlling nucleation and growth with a high magnetic field[J]. *Nanoscale*, 2019, 11(32): 15023–15028.
- [26] DUAN X, WU C, WANG X Y, et al. Evolutions of microstructure and magnetic property of wet-chemical synthesized FePt nanoparticles assisted by high magnetic field[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 797: 1372–1377.
- [27] WU C, PEI W L, WANG X Y, et al. High magnetic field-induced synthesis of one-dimensional FePt nanomaterials[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(88): 84684–84688.
- [28] 李东祥, 高媛媛, 张晓芳, 等. 纳米尺度的消化熟化及其在单分散纳米材料制备中的应用[J]. *化学学报*, 2019, 77(4): 305–315.
- LI Dong-xiang, GAO Yuan-yuan, ZHANG Xiao-fang, et al. Digestive ripening at nanoscale and its application in the preparation of monodisperse nanomaterials[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2019, 77(4): 305–315.
- [29] RAO C N R, MULLER A, CHEETHAM A K. *Nanomaterials chemistry*[M]. New York: Wiley-VCH, 2007: 139–151.
- [30] COOPER D L, GERRATT J, RAIMONDI M. The electronic structure of the benzene molecule[J]. *Nature*, 1986, 323(6090): 699–701.
- [31] 王 强, 赫冀成, 刘 铁. 电磁冶金新技术[M]. 北京: 科学出版社, 2015: 47–49.
- WANG Qiang, HE Ji-cheng, LIU Tie. *New technology of electromagnetic metallurgy*[M]. Beijing: Science Press, 2015: 47–49.
- [32] 李 阳, 邓安元, 张赛娟, 等. 局部高频磁场作用下金属液面变形和波动行为[J]. *中国有色金属学报*, 2017, 27(4): 850–858.
- LI Yang, DENG An-yuan, ZHANG Sai-juan, et al. Metal liquid surface deformation and fluctuation behavior under high-frequency local magnetic field[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2017, 27(4): 850–858.
- [33] HUANG C L, SHUAI S S, WANG P C, et al. The effect of static magnetic field on solid-liquid interfacial free energy of

- Al-Cu alloy system[J]. Scripta Materialia, 2020, 187: 232–236.
- [34] ODA T, YOKOO Y, SAKASHITA H, et al. Magnetic anisotropy in small clusters FePt, Fe₂Pt, and FePt₂: From a first-principles study[J]. Journal of Computational and Theoretical Nanoscience, 2009, 6(12): 2603–2607.
- [35] BOUFALA K, FERNÁNDEZ-SEIVANE L, FERRER J, et al. Magnetic properties of Fe_{2n} and (FePt)_n (n≤5) clusters and magnetic anisotropy of transition metal dimers[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2010, 322(21): 3428 – 3437.
- [36] LU F, WANG J, LI J M, et al. Regulation of oxygen reduction reaction by the magnetic effect of L₁₀-PtFe alloy[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2020, 278: 119332.
- [37] WU C, JIANG Y N, NIU Z Y, et al. Effects of high magnetic field annealing on FePt nanoparticles with shape-anisotropy and element-distribution-anisotropy[J]. RSC Advances, 2021, 11(18): 10463–10467.
- [38] GAN L, CUI C H, HEGGEN M, et al. Element-specific anisotropic growth of shaped platinum alloy nanocrystals[J]. Science, 2014, 346(6216): 1502–1506.

Effect of high magnetic field on liquid-phase growth rate of FePt nanoparticles

WU Chun^{1,2}, JU Yu-ping¹, JIANG Ya-nan¹, DONG Shi-zhi¹, REN Xin¹, PEI Wen-li³, WANG Kai², WANG Qiang²

(1. School of Materials Science and Engineering, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, China;

2. Key Laboratory of Electromagnetic Processing of Materials, Northeastern University, Shenyang 110819, China;

3. Key Laboratory of Anisotropy and Texture of Materials, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

Abstract: A quantitative metallographic method has been employed to analyze the effect of the 6 T high magnetic field on growth behavior of FePt crystals along $\langle 100 \rangle$ and $\langle 111 \rangle$ directions. The results indicate that the liquid-phase growth of FePt crystals includes two stages, rapid growth and slow growth along the $\langle 100 \rangle$ and $\langle 111 \rangle$ directions. The high magnetic field reduces the growth rates and distances along the $\langle 100 \rangle$ and $\langle 111 \rangle$ directions by reducing the concentration of atoms, inhibiting the diffusion of atoms, and inhibiting the adsorption of surfactants. Thus, the crystal grains are refined. The high magnetic field reduces the decreasing degree of growth rate along the $\langle 100 \rangle$ direction by enhancing the magnetocrystalline anisotropy, affecting the adsorption of $-\text{NH}_2$ functional groups on the (100) face, and promoting the deposition of Fe atoms on the (100) face, leading to the increase of time required for FePt crystals shape transition from truncated-cubes to cubes and concave-cubes during the growth processes. Otherwise, when using the same growth time, the crystal shapes transit from cube to truncated-cube, from concave-cube to truncated-cube and cube under the high magnetic field.

Key words: high magnetic field; FePt nanoparticle; growth rate; morphology transition

Foundation item: Projects(51871045, 52071070) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project(2019-BS-116) supported by the Doctoral Start-up Foundation of Liaoning Province, China; Project(LJ2020JCL032) supported by the Project of Fundamental Research of the Education Department of Liaoning Province, China; Project(LNTU20TD-16) supported by the Discipline Innovation Team of Liaoning Technical University, China

Received date: 2021-09-08; **Accepted date:** 2021-10-25

Corresponding author: WU Chun; Tel: +86-418-5110098; E-mail: chun_wu@126.com

PEI Wen-li; Tel: +86-24-83691573; E-mail: peiwl@atm.neu.edu.cn

(编辑 龙怀中)