

静电纺丝法制备 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 及其磁学性能的研究*张明琪 王育华[†] 董鹏玉 张佳

(兰州大学物理科学与技术学院, 兰州 730000)

(2012年5月24日收到; 2012年6月29日收到修改稿)

采用静电纺丝法合成了纤维状的 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 前驱体, 再对前驱体进行热处理得到了棒状的 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$. 通过 X 射线衍射、扫描电子显微镜及透射电子显微镜表征了合成样品的物相及形貌特征. 结果表明合成的样品为 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 单相, 属于正交晶系; 退火处理导致纤维状的前驱体转变为棒状的 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$. 紫外-可见吸收光谱表明制备的 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 对光的吸收范围广, 不仅对紫外光具有较强吸收, 而且对可见光也有一定的吸收. 通过振动样品磁强计测定 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 磁滞回线研究其磁学特性, 相应的矫顽力 $H_c \approx 82 \text{ Oe}$ ($1 \text{ Oe} = 79.5775 \text{ A/m}$), 剥离顺磁信号后的剩磁 $M_r \approx 0.25 \text{ emu/g}$, 研究发现 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 样品具有弱铁磁性, 并且软磁性能有所提高.

关键词: $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, 静电纺丝, 磁性

PACS: 81.20.-n, 75.50.Gg

1 引言

近年来, $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 作为一种重要的功能材料, 受到了业内外广泛的关注^[1-3]. 作为一种半导体气敏传感器和优良的催化剂, $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 具有潜在的应用价值^[4-6]. 早在 1964 年, 就已经有人利用高温固相法在 1123 K 合成了 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 粉体^[1]. 然而, 由于这种方法本身存在一些不足, 诸如需要高温、能耗大、制备的样品晶粒尺寸大、晶粒之间团聚严重等, 因此, 有必要采用新的合成方法制备 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$. Yang 等^[7] 利用柠檬酸辅助的溶胶-凝胶法成功制备了密堆积的 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 的纳米线阵列. Xiong 等^[8] 利用水热法在 180 °C 制备出了片状的 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 纳米粉体. Sun 等^[9] 在 180 °C 保温 48 h 合成了花状的 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$. Wang 等^[10] 利用水热法在较低温度下 (100 °C) 保温 9 h 成功制备了片状的 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$. Han 等^[11] 用水热法在温度为 180—270 °C 反应 72 h 成功制得了 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 微晶, 并研究了制备条件对样品形貌的影响. Ruan 和 Zhang^[12] 采用水热法分别合成了纳米片状和微米片状的 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 晶体.

相对于常见的颗粒状材料, 由于纤维的纵横比 (长度/直径) 非常大, 在回收和再利用方面, 纤维状材料要优于颗粒状材料. 1934 年, Formahal^[13] 首次采用静电纺丝法制备了纤维状材料. 比起其他纺丝技术, 该技术是利用静电力把纺丝液滴抽离成纤维. 静电纺丝制备了许多“一维”结构的纤维材料, 例如圆形纤维, 丝状、实心 and 空心管状材料等^[14-19]. 由于小的直径, 静电纺丝法制备的纤维拥有较大的比表面积. 随着静电纺丝法从制备高分子材料向制备复合材料以及陶瓷材料的扩展, 静电纺丝法制备的纤维的应用领域也得到了巨大的扩展. 尽管文献报道了多种方法合成 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, 但据我们所知, 目前还没有文献报道过利用静电纺丝技术合成 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$.

本文首次通过静电纺丝法制备了 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 单相. 运用多种表征手段对合成的 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 单相进行了表征, 并研究了其光学吸收特性和磁学特性.

2 实验

本实验以 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (纯度 99%), Fe

* 国家杰出青年基金 (批准号: 50925206) 资助的课题.

† E-mail: wyh@lzu.edu.cn

(NO_3) $_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (纯度 98.5%), PVP (平均分子量 = 1300000), 乙醇 (EtOH) (纯度 99.7%), 以及 N, N-二甲基甲酰胺 (DMF) (纯度 99.8%) 作为静电纺丝合成 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 的起始原料.

配制静电纺丝溶液: 10 mmol $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 20 mmol $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶于 10 mL DMF 溶液, 搅拌 12 h 形成金属硝酸盐/DMF 溶液, 记为溶液 A. 1 g PVP 溶于 2 mL EtOH 和 5 mL DMF 的混合溶液中, 搅拌 12 h 形成 PVP/EtOH/DMF 溶液, 记为溶液 B. 随后, 取 1 mL 溶液 A 缓慢滴加至溶液 B 中, 强力搅拌 12 h 得到均匀的静电纺丝液.

把静电纺丝液装入带有平针头的 5 mL 一次性注射器内进行静电纺丝. 铝箔纸作为接收器, 针头距接收器的距离为 16 cm, 电压为 18 kV. 所有的静电纺丝实验过程均在室温下进行.

静电纺丝结束后, 得到淡黄色的纤维状的 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 前驱体, 取部分样品分别在 500, 600, 700, 750 °C 热处理 3 h, 升温速率为 2 °C/min, 最后得到了红棕色的粉末.

样品的物相采用 Rigaku D/max-2400 型 X 射线粉末衍射仪进行测试, 工作条件为 40 kV/60 mA, X 射线发生器采用 Cu $\text{K}\alpha$, 射线束波长为 1.54178 Å,

扫描步进为 0.02°, 扫描范围为 10°—70°. 采用日本日立公司 (Hitachi) 的 S-4800 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察粉末样品的形貌. 透射电镜 (TEM) 照片、选区电子衍射 (SAED)、能量色散 X 射线光谱仪 (EDX) 通过荷兰埃因霍温 FEI Tecnai 公司的 G2 F30 型号透射电子显微镜得到. 漫反射紫外-可见吸收光谱采用 Perkin Elmer 公司生产的 Lambda 950 光谱仪来测定, BaSO_4 作为参比样. 采用美国 Lake Shore 公司的 7304 型振动样品磁强计 (VSM) 测定样品的磁性.

3 结果与讨论

图 1 为 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 前驱体在 500, 600, 700, 750 °C 热处理 3 h 后得到的样品的 X-射线衍射 (XRD) 谱图. 500 °C 煅烧 3 h 后的粉末由 Fe_2O_3 和 BiFeO_3 相组成. 当增加煅烧温度到 600 °C 后出现了 Bi_2O_3 的峰, 主相为 BiFeO_3 . 700 °C 煅烧 3 h 后, 出现了 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 的特征峰, 但存在 BiFeO_3 和 Bi_2O_3 相的杂质峰, Fe_2O_3 相的峰消失. 当把温度增加到 750 °C 后, BiFeO_3 和 Bi_2O_3 的衍射峰完全消失了, 得到了 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 单相.

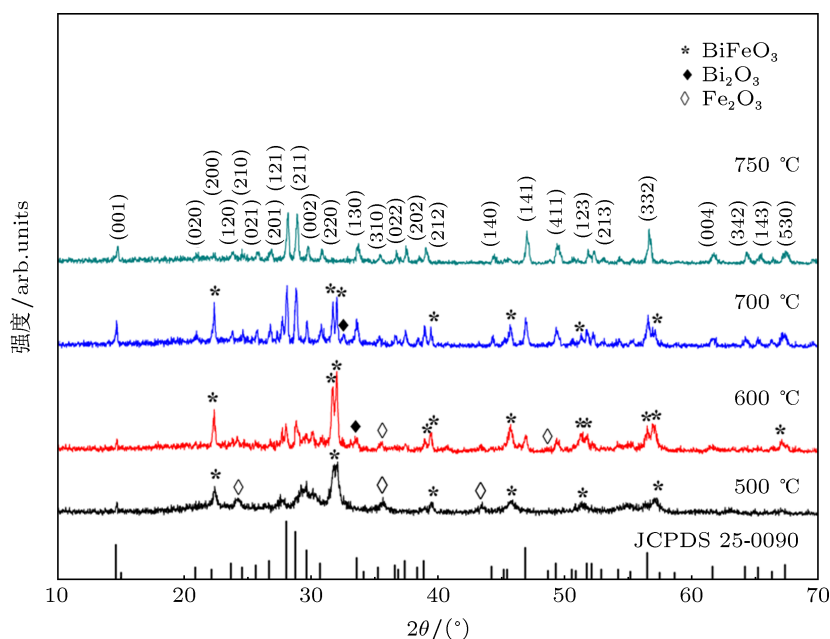


图 1 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 前驱体在不同温度热处理后的样品的 XRD 谱图

图 2(a), (b) 为静电纺丝法制备 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 前驱体 ($\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9/\text{PVP}$) 的 SEM 照片, 放大倍率分别为 $\times 2000$ (图 2(a)), $\times 10000$ (图 2(b)). 图中

可以看出 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9/\text{PVP}$ 具有纤维状的形貌, 并且这些纤维的表面非常光滑. 图 2(c) 为纤维的直径分布图, 每个纤维线的横截面非常均

匀. 纤维直径的平均值和标准偏差通过统计分析的方法得到, 纤维的平均直径为 $189 \text{ nm} \pm 25 \text{ nm}$ (图 2(c)). 图 2(d) 为热处理后的 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 的形貌. 从图 2(d) 可以看出, 将 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9/\text{PVP}$ 纤维在 $750 \text{ }^\circ\text{C}$ 空气气氛中煅烧 3 h 后, 形成

的 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 具有棒状形貌; 这可能是因为在高温下随着有机物 PVP 的分解, $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 晶体生长, 使前驱体的纤维形态发生变形、断裂, 形成了短小的棒状结构, 其直径在 $100\text{--}200 \text{ nm}$ 之间.

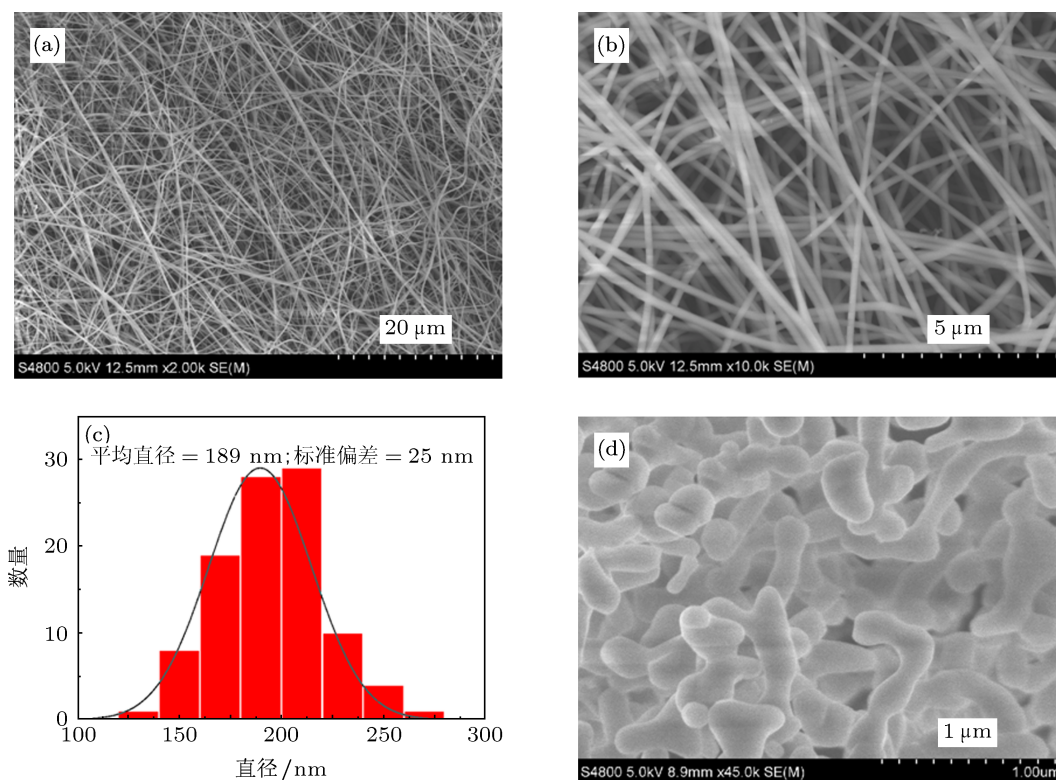


图 2 (a) $\times 2000$ 的 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9/\text{PVP}$ 的 SEM 照片; (b) $\times 10000$ 的 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9/\text{PVP}$ 的 SEM 照片; (c) $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9/\text{PVP}$ 纤维的直径分布; (d) $750 \text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧 3 h 后制得的 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ SEM 照片

图 3(a) 是 $750 \text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧 3 h 后制得的 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 样品的 TEM 照片, 发现样品主要以棒状的形貌存在, 这与 SEM 照片的结果一致. 图 3(b) 是单个棒状 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 晶粒的 SAED 照片, 可以看出清晰、规律的衍射斑点的有序规则排列, 说明形成的单个棒状 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 为单晶. EDX 用来进一步证实样品的化学组成, 我们测定了制备的 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 的 EDX 图谱 (图 3(c)). 从 EDX 图谱可以看出, 样品中含有 Bi, Fe, O, Cu, C 元素, 其中 Cu 和 C 的峰是由于 TEM 测试中微栅支持膜引起的, 这充分说明了制备的 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 只有 Bi, Fe, O 三种元素, 没有其他杂质元素.

静电纺丝法制备的 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 样品的光学吸收特性采用紫外-可见漫反射吸收光谱仪测定, 如图 4 所示. $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 样品在紫外光区和可见光区都有较强的光学吸收, 吸收边为 610 nm . Ruan 和 Zhang^[12]

通过水热法制备了 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 微米片, 微米片的长度为 $1\text{--}2 \text{ }\mu\text{m}$, 厚度为 $400\text{--}800 \text{ nm}$, 其紫外-可见吸收光谱显示 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 微米片的吸收边在 650 nm . 而我们采用静电纺丝法制备的棒状 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 的吸收边为 610 nm , 相比于微米片, 吸收边具有明显的蓝移, 这是因为棒状 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 的尺寸相对较小, 由于量子尺寸效应, 导致吸收边向短波方向移动.

图 4 是静电纺丝法制备的 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 样品在室温下的磁滞回线, 从图中可以看出制备的 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 样品具有弱铁磁性, 相应的矫顽力 $H_c \approx 82 \text{ Oe}$ ($1 \text{ Oe} = 79.5775 \text{ A/m}$), 剥离顺磁信号后的剩磁 $M_r \approx 0.25 \text{ emu/g}$, 饱和磁化强度 $M_s = 0.63 \text{ emu/g}$. 文献 [8, 10, 11] 报道了水热法合成的 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 粉体表现出顺磁性, 而我们通过静电纺丝法制备的棒状 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 表现出弱铁磁性, 说明静电纺丝制备方法对 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 的磁性质有一定的影响.

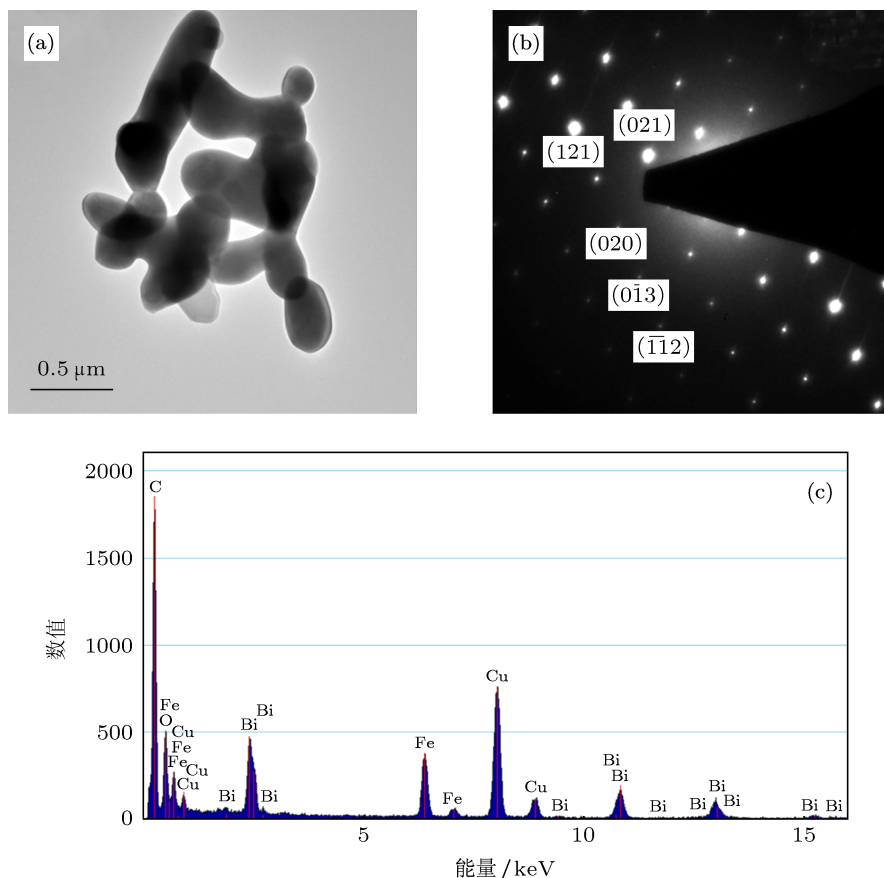


图3 (a) 750 °C 煅烧 3 h 后制得的 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 的 TEM 照片; (b) $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 的 SAED 照片; (c) $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 的 EDX 图谱

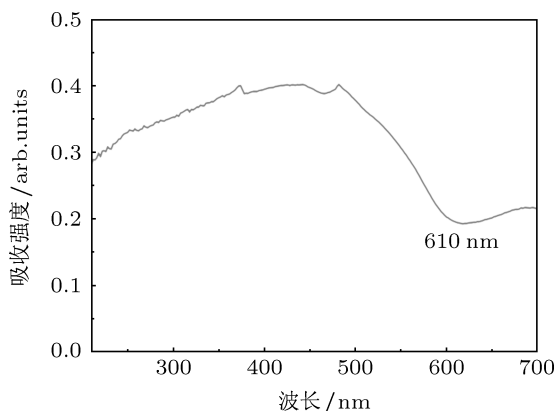


图4 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 样品的紫外-可见吸收光谱

相似的文献报道例如水热法合成的 BiFeO_3 粉末表现出顺磁性 [20], 而静电纺丝法制备的 BiFeO_3 纤维却表现出铁磁性 [21,22]. 本质上来说, 室温下棒状 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 的表现出弱铁磁性是因为晶粒的尺寸效应 [23]. Tian 等 [24] 报道了通过柠檬酸路线制备 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 陶瓷, 他们也观察到了室温下尺寸小于 200 nm 的 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 样品具有弱铁磁性, 相应的矫顽力为 240 Oe. 他们认为, 纳米尺寸的 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$

颗粒可看做是一种核-壳结构, 颗粒内部是反铁磁性的相, 而表面则为铁磁性成分. 因此, 在我们的研究中观察到的弱铁磁性是来自棒状 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 的表面与内部成分之间磁性的耦合作用. 此外, 通过对比我们发现, 采用静电纺丝法制备的 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 样品的矫顽力要小于 Tian 等制备的 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 陶瓷, 说明静电纺丝法制备的棒状 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 的软磁性能有一定提高.

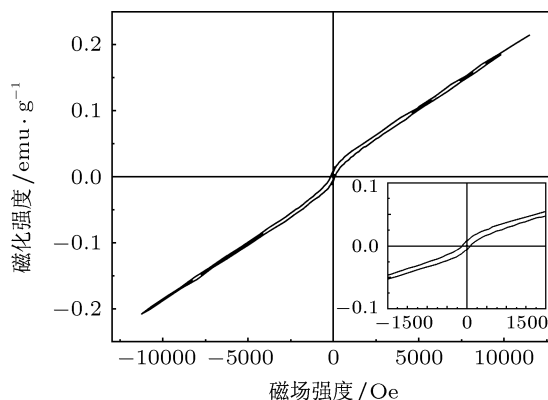


图5 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 样品在室温下的磁滞回线, 插图为曲线的放大视图

4 结论

通过 PVP 辅助的静电纺丝法制备了纤维状 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 前驱体. 纤维状前驱体在经过 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 空气中煅烧 2 h 后获得 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 单相. SEM 和 TEM 表征显示静电纺丝法制备的 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 为

棒状形貌. 研究其在紫外可见光的光吸收, 紫外-可见吸收光谱表明制备的 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 对光的吸收范围广, 不仅对紫外光具有较强吸收, 而且对可见光也有一定的吸收. 磁性测试说明制备的样品具有弱铁磁性并且软磁性能有一定提高.

-
- [1] Koizumi H, Niizeki N, Ikeda T 1964 *J. Appl. Phys.* **3** 495
- [2] Kostiner E, Shoemaker G L 1971 *J. Solid State Chem.* **3** 186
- [3] Groult D, Hervieu M, Nguyen N, Raveau B 1988 *J. Solid State Chem.* **76** 248
- [4] Poghossian A S, Abovian H V, Avakian P B, Mkrtchian S H, Haroutunian V M 1991 *Sens. Actuators B* **4** 545
- [5] Zakharchenko N I 2000 *J. Appl. Chem.* **73** 2047
- [6] Zakharchenko N I 2002 *Kinet Catal.* **43** 95
- [7] Yang Z, Huang Y, Dong B, Li H L, Shi S Q 2006 *J. Solid State Chem.* **179** 3324
- [8] Xiong Y, Wu M, Peng Z, Jang N, Chen Q 2004 *Chem. Lett.* **33** 502
- [9] Sun S, Wang W, Zhang L 2009 *J. Phys. Chem. C* **113** 12826
- [10] Wang Y, Xu G, Yang L, Ren Z 2009 *Ceram. Int.* **35** 51
- [11] Han J T, Huang Y H, Jia R J 2006 *J. Cryst. Growth* **294** 469
- [12] Ruan Q J, Zhang W D 2009 *J. Phys. Chem. C* **113** 4168
- [13] Formalas A 1934 *U.S. Patent* 1 975 504 [1934]
- [14] Li D, Xia Y N 2004 *Adv. Mater.* **16** 1151
- [15] Xia Y, Sang P Y, Sun Y, Wu Y, Mayers B, Gates B, Yin Y, Kim F, Yan H 2003 *Adv. Mater.* **15** 353
- [16] Law M, Goldberger J, Yang P 2004 *Annu. Rev. Mater. Res.* **34** 83
- [17] Kenawy E R, Abdel-Hay F I, El-Newehy M H, Wnek G E 2009 *Mater. Chem. Phys.* **113** 296
- [18] Yin Y, Gates B, Xia Y 2000 *Adv. Mater.* **12** 1426
- [19] Doh S J, Kim C, Lee S G, Lee S J, Kim H 2008 *J. Hazard. Mater.* **154** 118
- [20] Cho C M, Noh J H, Cho I S, An J S, Hong K S, Kim J Y 2008 *J. Am. Ceram. Soc.* **91** 3753
- [21] Baji A, Mai Y W, Li Q, Wong S C, Liu Y, Yao Q 2011 *Nanotechnology*. **22** 235702
- [22] Xie S, Li J, Proksch R, Liu Y, Zhou Y, Liu Y, Ou Y, Lan L, Qiao Y 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 222904
- [23] Park T J, Papaefthymiou G C, Viescas A J, Moodenbaugh A R, Wong S S 2007 *Nano Lett.* **7** 766
- [24] Tian Z M, Yuan S L, Wang X L, Zheng X F, Yin S Y, Wang C H, Liu L 2009 *J. Appl. Phys.* **106** 103912

Magnetic properties of $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ synthesized by electrospinning*

Zhang Ming-Qi Wang Yu-Hua[†] Dong Peng-Yu Zhang Jia

(School of Physical Science and Technology, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

(Received 24 May 2012; revised manuscript received 29 June 2012)

Abstract

The $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ fibrous precursor is successfully synthesized through electrospinning technique, and the single-phase claviform $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ is obtained after calcining the precursor. The UV-vis absorption spectrum shows that the absorption range of the as-prepared $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ is wide, which indicates that the as-prepared $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ could be a photocatalyst with visible-light-driven photocatalytic activity. In addition, the result of magnetic hysteresis loop for $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ shows weak ferromagnetism and good soft magnetic properties, which indicate that the as-prepared $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ has a good application in soft magnetic material.

Keywords: $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, electrospinning, magnetic properties

PACS: 81.20.-n, 75.50.Gg

* Project supported by the National Science Fund for Distinguished Young Scholars of China (Grant No. 50925206).

[†] E-mail: wyh@lzu.edu.cn