

# BN 包覆 Co 纳米胶囊的制备和性能 \*

史桂梅<sup>1,2</sup> 董 阳<sup>1</sup> 黄 炎<sup>1</sup> 张金虎<sup>1</sup>

1. 沈阳工业大学 沈阳 110023
2. 中国科学院金属研究所 沈阳 110016

**摘 要** 用直流电弧等离子法蒸发 Co-B 非晶合金, 以 Co-B 非晶合金靶材, 制备了 BN 包裹 Co 和少量 CoB 合金的纳米颗粒, 用高分辨电镜、X-Ray 衍射及选区电子衍射和光致发光光谱及红外光谱对其进行了表征. 结果表明, 所制备的纳米颗粒是一种具有核壳结构的纳米胶囊, 尺寸为 10-100 nm, 核由 Co 和少量 CoB 合金组成, 壳是厚度为 3-5 nm 的 BN; Co/CoB 作为催化剂在蒸发时促使 B 与 N 反应, 生成 BN 包覆在其表面形成纳米胶囊. 壳核结构能防止纳米 Co 颗粒的氧化和团聚. 这种纳米胶囊的饱和磁化强度为  $63.16 \text{ Am}^2/\text{kg}$ , 矫顽力为  $23.16 \text{ kA/m}$ . 其矫顽力比相应的块体材料提高的主要原因, 是颗粒尺寸变小和多畴粒子畴壁的钉扎作用.

**关键词** 无机非金属材料, 电弧法, 纳米胶囊, 磁性质, Co (BN), 壳核结构, 光谱

**分类号** O482

**文章编号** 1005-3093(2008)04-0379-05

## Preparation and properties of BN coated Co/CoB nanocapsules

SHI Guimei<sup>1,2\*\*</sup> DONG Yang<sup>1</sup> HUANG Yan<sup>1</sup> ZHANG Jinhu<sup>1</sup>

*1. Shenyang University of Technology, Shenyang 110023*

*2. Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016*

\* Supported by National Science Foundation of China No.50571070 and Liao Ning Province Science Foundation No.20062038. Manuscript received February 22, 2008; in revised form April 2, 2008.

\*\* To whom correspondence should be addressed, Tel:(024)25497125, E-mail:gmshi@imr.ac.cn

**ABSTRACT** BN coated Co and few CoB alloy nanocapsules were prepared by arc-discharging a bulk Co-B amorphous alloy. HRTEM shows the as-prepared nanoparticles form in a core-shell structure, with the size of nanoparticles in range of 30-100nm and the thickness of the shell 3-5nm. X-Ray and Selected area electron diffraction (SAED) patterns show core consist of Co and few CoB alloy, while the shell consist of BN measured by FTIR spectra and photoluminescence spectra (PL). That BN coated Co/CoB nanoparticles form in a core-shell structure are ascribed to Co/CoB as catalysts accelerating reaction between B with N ionize in the arc-discharge course. The core-shell structure can prevent Co/CoB nanoparticles from oxidation and agglomeration. A saturation magnetization of  $M_s=63.16 \text{ Am}^2/\text{kg}$  and a coercive force of  $H_c=23.16 \text{ kA/m}$  are achieved for as-prepared nanocapsules by VSM. The coercive force increasing for as-prepared particles can be mainly ascribed to size of particles diminished and the domain-wall depinned in the multidomain particles.

**KEY WORDS** inorganic non-metallic materials, plasma arc discharge, nanocapsules, magnetic properties, Co(BN), core/shell structure, spectra

纳米材料具有特殊的物理性质和化学性质<sup>[1]</sup>, 其中壳核结构的磁性纳米胶囊所具有的特性和纳米体系尺寸变化引起的效应又是一个重要的研究内

容<sup>[2]</sup>. 近年来磁性纳米胶囊在许多领域得到了广泛的应用<sup>[2-4]</sup>. 目前研究人员用电弧等离子体法成功地制备了分散性较好的 Fe(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、Fe-Co(C), Fe-Ni(C) 和 Fe(B)、AlNiCo(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 以及 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合物包裹多面体 Fe 等磁性纳米胶囊<sup>[5-10]</sup>, 用高温化学反应和熔炼方法制备了 BN 包覆 Fe、Co 纳米胶囊<sup>[11,12]</sup>. 这些胶囊式结构提高了过渡金属及合金纳米粒子的抗氧化能力, 延长了使用寿命. BN 具

\* 国家自然科学基金 50571070 和辽宁省自然科学基金 20062038 资助项目.

2008 年 2 月 22 日收到初稿; 2008 年 4 月 2 日收到修改稿.

本文联系人: 史桂梅

有高强度、耐高温、高化学稳定性等特点,因此合成以 BN 为外壳的过渡金属及合金纳米胶囊具有重要的意义.制备 BN 包覆过渡金属纳米胶囊的方法有多种<sup>[11,12]</sup>,其中化学反应法所需要点温度太高,因此制备样品耗能、费时;而用熔炼法制备的粉体分散性比较差.本文以 Co-B 非晶合金为阳极靶材,用直流电弧等离子法在 Ar、N<sub>2</sub> 气氛中合成 BN 包覆 Co/CoB 纳米胶囊,研究其相组成、表面成分、形成机制和磁性质.

## 1 实验方法

先用固相化学反应合成纳米 Co-B 非晶合金粉体<sup>[13]</sup>(记为样品 a, Co-B 成份为 Co<sub>74.5</sub>B<sub>24.5</sub>),再用粉末压片机(769YP-40C)将其压制直径为 0.02 m,厚度为 0.01 m 的一个圆柱形薄片,压力为 30 MPa,持续 30 min.然后以 Co-B 非晶粉体压制的薄片为阳极,钨为阴极,用电弧等离子法<sup>[5-10]</sup>制备 BN 包覆 Co/CoB 纳米胶囊.当直流电弧等离子体设备反应室真空达到  $3 \times 10^{-3}$  Pa 时,通入氮气和氩气,压力分别为 18 kPa 和 3 kPa.点弧电压为 25-30 V,电流为 30-40 A,停止电弧后,将反应气体抽出,缓慢通入 Ar 气,钝化 24 h 后,从水冷器壁上收集生成的粉体(记为样品 b).

用 X-Ray 衍射(BD2000 XRD CuK $\alpha$   $\lambda$  = 0.15405 nm)测定粉体样品的相结构,用高分辨电子显微镜(JEOL 2010 EX HRTEM)、扫描电子显微镜(JSM-6301F)观察其形态和粒度分布,用红外光谱(FTIR-8400S)和光致发光光谱仪(F-4500 FL Spectrophotometer)确定样品的表面成分,用振动样品磁强计(JDM-13 VSM)测定室温磁性能.

## 2 结果与讨论

### 2.1 Co(BN) 纳米胶囊形貌及核壳结构

从图 1 可见,用固相化学反应制备的 Co-B 合金粉末(a)在 45°~50° 为一很宽的弥散衍射峰<sup>[10]</sup>,表明主要产物由非晶态 Co-B 化合物组成.电弧等离子蒸发后,粉体(b)的主要相为 Co,而 CoB 合金相的衍射强度很小.

从图 2 可见,由于粒子之间的磁相互作用,粒子连接成球链状,粒子的直径分布在 10-100 nm 之间.

所制备的纳米粒子呈均匀的圆球形(图 3),具有清晰壳核结构,尺寸分布在 10-100 nm.由选区电子衍射可知,核为 Co 及 Co-B 合金,外壳层的厚度为 3-5 nm.根据光谱分析,其外壳层为 BN.

### 2.2 Co(BN) 核壳结构纳米胶囊生成机理

本文所制备的纳米胶囊的形成机理是基于 VLC(vapor-liquid-crystal) 生长机理的一种方法<sup>[14]</sup>.

由于阳极靶材为 Co-B 非晶纳米粉体压制而成,在电弧放电后,Co-B 非晶合金经过快速结晶的同时迅速形成熔池的过程.先是 Co-B 非晶合金受热结晶为 Co 及 CoB, B 析出包覆在其表面<sup>[15]</sup>,随即熔池迅速形成.随着熔池的形成,大量电离的 Ar、N 离子溶入熔池,合金强迫蒸发.在相同的蒸汽压下,由于 B 与 Co 的蒸发温度差和熔点差别过大<sup>[9]</sup>(蒸汽压为 133 Pa 时,相应的蒸发温度分别为 2510 °C (B) 和 1907 °C (Co),相应的熔点为 2300 °C (B) 和 1498 °C (Co)),在相同的条件下,B 比 Co 不易蒸发.但是由于以 Co-B 非晶纳米粉体压制的靶为阳极,非晶 Co-B 经过点弧后结构变化(B 包覆在 Co/CoB 表面),使 B 随同 Co 及 CoB 一同蒸发出来.在电弧蒸发过程中生成大量的 Co、B 原子或 CoB 分子烟雾,冷却后为小液滴,继续冷却为固体小颗粒,即原子 Co 或分子 CoB 成核长大形成纳米粉体颗粒.同时 Co/CoB 作为催化剂促进 B 与 N 反应生成 BN 沉积在 Co 及 CoB 合金表面<sup>[14]</sup>,形成 BN 包覆 Co/CoB 纳米胶囊.

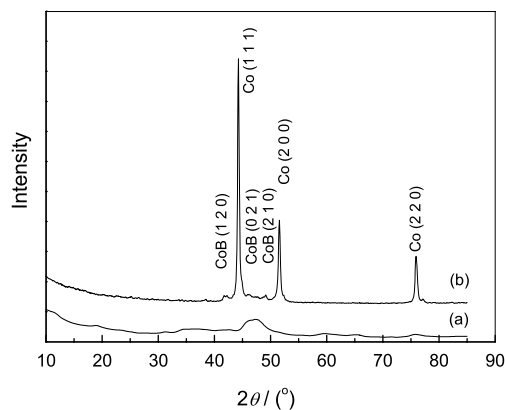


图 1 非晶 Co-B 合金粉体(a)及 Co(BN)(b)纳米胶囊的 X-Ray 衍射图

Fig.1 XRD patterns for amorphous Co-B alloy powders (a) and Co (BN) nanocapsules

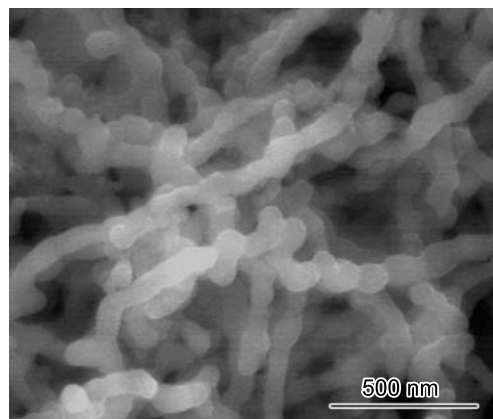


图 2 Co(BN) 纳米胶囊的扫描电镜照片

Fig.2 SEM image of the as-prepared Co (BN) nanocapsules

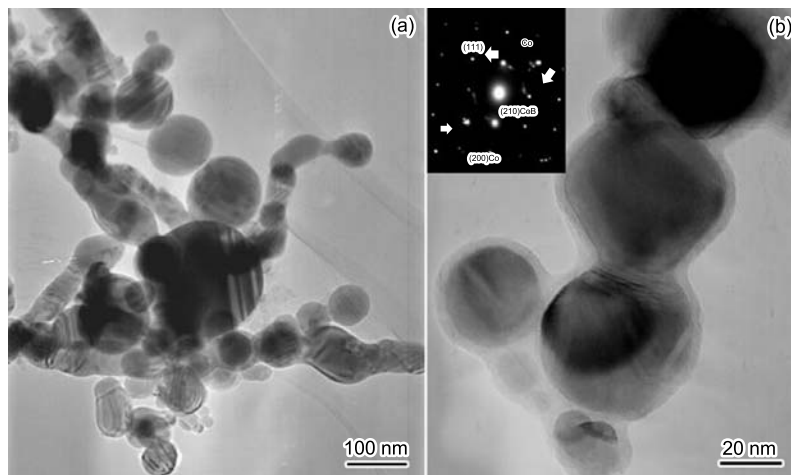


图 3 Co(BN) 纳米胶囊的形貌和高分辨电镜照片

Fig.3 Morphologies and HRTEM images of the as-prepared Co(BN) nanocapsules (a) (b)

图 4 中  $1350\text{ cm}^{-1}$  附近很强的吸收峰对应 h-BN 的拉伸振动模的特征吸收峰, 而  $1092\text{ cm}^{-1}$  附近的吸收峰是 c-BN 的特征吸收峰<sup>[16]</sup>, 但有一定的蓝移. 因为 BN 包覆在胶囊的表面, 材料的内部组成和界面以及界面的弯曲程度引起晶格变化, 使键的振动频率增大, 导致蓝移现象. 尽管如此, 仍可判断纳米胶囊的外壳为 BN. 没有显示 Co 及 Co-B 合金的特征吸收峰, 也没有检测到 Co-O 的特征吸收峰, 表明样品表面包覆层是 BN, 而没有氧化层. 在  $2300\text{ cm}^{-1}$  处的峰与空气中释放的  $\text{CO}_2$  有关.

图 5 是样品 (b) 的光致发光谱图, 激发波长分别是 200 nm 和 420 nm. 当激发波长为 200 nm 时, 粉体的发光光谱特征峰在 240 nm, 对应 c-BN 的特征峰; 当激发波长为 420 nm 时, 粉体的发光光谱特征峰在 400 nm、460 nm, 对应 h-BN 的特征峰, 其中 400 nm 特征峰为主带隙产生的发光光谱, 而 460 nm 特征峰对应子带隙产生的发光光谱. 这与以往关于 BN 纳米管的发光光谱非常相似<sup>[17,18]</sup>, 说明 BN 的发光特征谱线与激发波长、材料结构及界面有关<sup>[19]</sup>. 同时, 实验结果表明, 所制备样品的包覆层由两种不同能带的 BN 组成, 一种是与 BN 纳米管能带相似 h-BN, 另一种是 c-BN, 可以确定样品的表面为 BN 层.

### 2.3 Co(BN) 纳米胶囊的室温磁性

图 6 表明, BN 包覆 Co 纳米胶囊的饱和磁化强度  $M_s$ 、内禀矫顽力  $H_c$  分别是  $63.16\text{ Am}^2/\text{kg}$ 、 $23.16\text{ kA/m}$ . 与相应的块体材料相比, 该胶囊的饱和磁化强度降低, 而矫顽力增加. 其主要原因是, B 的加入降低了材料的饱和磁化强度; Co/CoB 合金晶粒变小使材料的某些内禀磁性 (饱和磁化强度、磁性各向异性等) 降低; 粉体中一些小的 Co/CoB 磁性粒子具有超顺磁性, 也使饱和磁化强度降低<sup>[20,21]</sup>. 磁性粉

体颗粒的矫顽力明显依赖于其尺寸大小. 在反磁化过程中, 由于 Co(BN) 的尺寸小, 粒子间的自旋方向

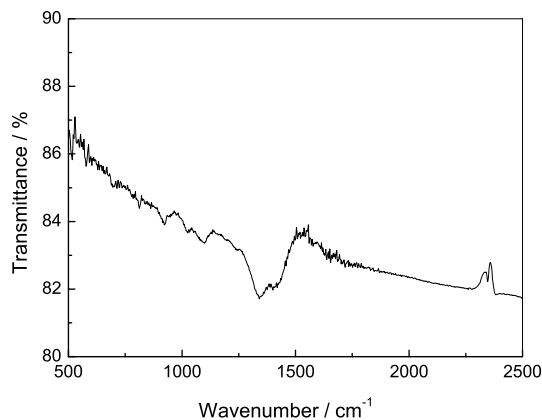


图 4 Co(BN) 纳米胶囊的红外光谱图

Fig.4 FTIR spectra of the as-prepared BN (Co) nanocapsules

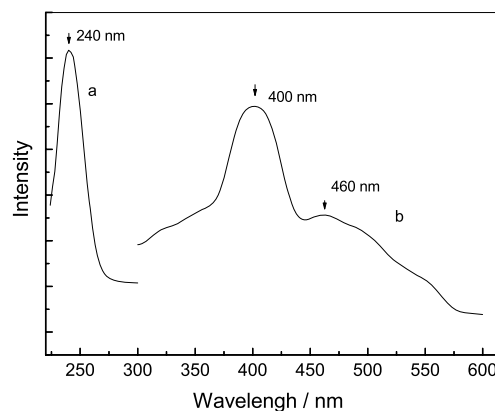


图 5 Co(BN) 纳米胶囊的光致发光光谱图

Fig.5 PL spectra of the as-prepared BN (Co) nanocapsules (a) Excitation 200 nm; (b) Excitation 420 nm

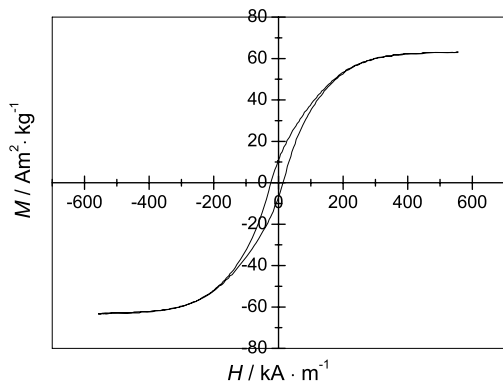


图6 Co(BN) 纳米胶囊室温磁滞曲线

Fig.6 Hysteresis curve of the as-prepared Co (BN) nanocapsules at room temperature

不平行增大其静磁能, 从而导致其矫顽力提高<sup>[20,21]</sup>. 此外, 多畴粒子的矫顽力主要与畴壁的移动有关<sup>[7]</sup>. 纳米 Co/CoB 表面存在大量的晶界和包覆层等缺陷, 可以降低畴壁在某一位置的畴壁能, 有效地钉扎畴壁的运动或在畴壁前设置一个势垒而抑制畴壁通过缺陷进一步移动. 畴壁钉扎愈严重, 畴壁移动愈困难, 矫顽力愈高<sup>[7]</sup>. 因此, BN 包覆 Co/CoB 纳米粉体的矫顽力明显大于金属 Co 的矫顽力. 总之, 超顺磁、析出及钉扎等因素, 都能提高材料的矫顽力<sup>[7,21]</sup>.

### 3 结 论

用直流电弧等离子体法, 以 Co-B 非晶合金靶材, 在氮气和氩气气氛下可制备以 BN 为壳、Co/CoB 为核的纳米胶囊. 纳米胶囊的尺寸为 10–100 nm, 壳层的厚度为 3–5 nm. 纳米胶囊的饱和磁化强度为 63.16 Am<sup>2</sup>/kg, 矫顽力为 23.16 kA/m. 与相应的块体材料相比, 纳米胶囊的饱和磁化强度降低, 而矫顽力增加. 粒径变小、粒子间自旋方向不平行以及多畴粒子畴壁的钉扎作用是矫顽力增大的主要原因. BN 壳层不仅减弱核 Co/CoB 纳米粒子的氧化, 还阻碍磁性纳米胶囊的团聚.

### 参 考 文 献

- 1 W.Kratschmer, L.D.Lamb, K.Fostiropoulos, D.R.Huffman, Solid C60: a new form of carbon, *Nature*, **347**, 354(1990)
- 2 Z.D.Zhang, Nanocapsules, in *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology VI*, edited by H.S.Nalwa, (American Scientific Publishers, Stevenson Ranch, CA, 2004) p.77
- 3 D.K.Kim, Y.Zhang, J.Kehr, T.K.Lason, B.Bjelke, Muhammed M. Characterization and MRI study of surfactant-coated superparamagnetic nanoparticles administered into the rat brain, *J. Magn. Mater.*, **225**(1–2), 256(2001)

- 4 M.Arakawa, T.Kondo, the effect of specific conductivities of oil and water phases on the critical voltage of emulsification, *Pharm. Sci.*, **70**, 354(1981)
- 5 A.A.Setlur, J.Y.Dai, J.M.Lauerhaas, P.L.Washington, R.P.H.Chang, Formation of graphite encapsulated ferromagnetic particles and a mechanism for their growth, *Mater. Res.*, **13**(8), 2139(1998)
- 6 X.L.Dong, Z.D.Zhang, Y.C.Chuang, S.R.Jin, Characterization of ultrafine Fe-Co particles and Fe-Co(C) nanocapsules prepared, *Phys. Rev. B*, **60**(5), 3017(1999)
- 7 Z.D.Zhang, J.L.Yu, J.G.Zheng, I.Skorvanek, J.Korvac, X.L.Dong, Z.J.Li, S.R.Jin, H.C.Yang, Z.J.Guo, W.Liu, X.G.Zhao, Structure and magnetic properties of boron-oxide-coated Fe (B) nanocapsules prepared by arc discharged in diborane, *Phys. Rev. B*, **64**(2), 24404(2001)
- 8 Z.D.Zhang, J.G.Zheng, I.Skorvanek, G.H.Wen, J.Kovac, F.W.Wang, J.L.Yu, Z.J.Li, X.L.Dong, S.R.Jin, W.Liu, X.X.Zhang, Shell/core structure and magnetic properties of carbon-coated Fe-Co(C) nanocapsules, *Phys. Cond. Matter*, **13**(9), 1921(2001)
- 9 D.Y.Geng, Z.D.Zhang, W.S.Zhang, P.Z.Si, X.G.Zhao, W.Liu, K.Y.Hu, Z.X.Jin, X.P.Song, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coated  $\alpha$ -Fe solid solution nanocapsules prepared by arc discharge, *Scripta Materialia*, **48**(3), 593(2003)
- 10 G.M.Shi, Z.D.Zhang, H.C.Yang, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite-coated polyhedral Fe nanoparticles prepared by arc discharge, *J. Alloy Compound*, **384**(1), 296(2004)
- 11 I.Narita, T.Oku, H.Tokoro, K.Suganuma, Synthesis of Co nanocapsules coated with BN layers by annealing of KBH<sub>4</sub> and [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]Cl<sub>3</sub>, *Solid State Communications*, **137**(1–2), 44(2006)
- 12 T.Hirano, T.Oku, K.Suganuma, Fabrication and magnetic properties of boron nitride nanocapsules encaging iron oxide nanoparticles, *Diamond and Related Materials*, **9**(3), 476(2000)
- 13 G.Q.Zhong, H.L.Zhou, Y.Q.Jia, Preparation of Amorphous Ni-B Alloys Nanoparticles by Room Temperature Solid-Solid Reaction, *J. Alloys and Compounds*, In Press, Accepted Manuscript, Available online 26 October 2007
- 14 B.Bokhonov, M.Korchagin, Yu.Borisova, Formation of nanosized particles encapsulated in boron nitride during low-temperature annealing of mechanochemically treated Fe-BN mixtures, *J. Alloys and Compounds*, **372**(1), 141(2004)
- 15 D.G.Tong, W.Chu, Y.Y.Luo, X.Y.Ji, Y.He, Effect of crystallinity on the catalytic performance of amorphous Co-B particles prepared from cobalt nitrate and potassium borohydride in the cinnamaldehyde hydrogenation, *Molecular Catalysis A: Chemical*, **265**(1–2), 195(2007)
- 16 A.Klett, R.Freudenstein, M.F.Plass, W.Kulisich, Correlation between stress values of cubic boron nitride thin films and intrinsic film properties or the infrared peak position, *Surface and Coatings Technology*, **125**(1–3), 190(2000)
- 17 H.Chen, Y.Chen, Y.Liu, C.N.Xu, S Jim, Light emission and excitonic effect of boron nitride nanotubes observed by photoluminescent spectra, *Optical Materials*, **29**(11), 1295(2007)

- 18 L.Trinkler, B.Berzina, M.Benabdesselam, P.Iacconi, L.Bøtter-Jensen, K.Atobe, Radiation induced luminescence processes in c-BN, *Radiation Measurements*, **38**(4-6), 615(2004)
- 19 J.Jiao, S.Seraphin, X.Wang, J.C.Withers, Preparation and properties of ferromagnetic carbon-coated Fe, Co, and Ni nanoparticles, *J. Appl. Phys.*, **80**(1), 103(1996)
- 20 Z.D.Zhang, J.G.Zheng, I.Skorvanek, J.Kovak, J.L.Yu, X.L.Dong, Z.J.Li, S.R.Jin, W.Liu, Synthesis, Characterization and magnetic properties of carbon and boron oxide encapsulated iron nanocapsules, *Nanoscience and Nanotechnology*, **1**(3), 153(2001)
- 21 R.Fischer, H.Kronmüller, The role of the exchange interaction in nanocrystalline isotropic Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B-magnets, *J. Magn. Magn. Mater.*, **91**(1), 225(1999)