

介孔 TiO_2 在乙腈介质中的合成及其表征

许倩倩 杨 春

(南京师范大学化学与材料科学学院, 江苏 南京 210046)

[摘要] 介孔 TiO_2 的合成一般以乙醇为溶剂, 采用溶剂蒸发诱导自组装法(EISA)进行. 本文以乙腈为溶剂, 以三嵌段高聚物表面活性剂 $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$ (P123) 为模板剂, 四氯化钛和钛酸丁酯为混合钛源, 合成了介孔 TiO_2 材料. 比较了乙醇和乙腈溶剂中所得样品的结构, 发现乙腈作溶剂, 样品的介孔结构与乙醇作溶剂时相似, 但晶化程度较高. 本文还考察了不同钛源配比和不同焙烧温度对样品孔结构和晶化程度的影响. 发现 $\text{TiCl}_4:\text{Ti}(\text{OBU})_4$ 的摩尔配比 = 1:1, 焙烧温度为 350°C 时, 所得样品具有均匀的近圆柱形孔道和晶化度高的锐钛矿晶相.

[关键词] 乙腈, EISA, 介孔 TiO_2 , 合成

[中图分类号] O643.3 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1001-4616(2011)03-0058-07

Synthesis and Characterization of Mesoporous TiO_2 in Acetonitrile Medium

Xu Qianqian, Yang Chun

(School of Chemistry and Materials Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210046, China)

Abstract: Mesoporous TiO_2 was generally synthesized by using ethanol as solvent via Evaporation-Induced Self-Assembly (EISA) method. Ethanol was replaced by acetonitrile, the mesoporous TiO_2 materials were prepared by using TiCl_4 and $\text{Ti}(\text{OBU})_4$ as titanium precursors in the presence of triblock copolymer P123. By comparison of the syntheses in ethanol and in acetonitrile solvent, we found that the mesostructure obtained in acetonitrile is similar to that obtained in ethanol; but the crystallinity of sample is higher in the former. Effects of the different titanium source ratio and the different calcination temperature on the mesostructure and the crystallization degree of sample were also investigated. The results indicate that the molar ratio of $\text{TiCl}_4/\text{Ti}(\text{OBU})_4 = 1:1$ and the calcination at 350°C are the optimal conditions for the sample synthesized in acetonitrile. The uniform and cylinder-like channels and anatase TiO_2 with higher crystallinity can be obtained under such conditions.

Key words: acetonitrile, EISA, mesoporous TiO_2 , synthesis

光催化降解环境污染物的课题是近年来催化领域研究的重点之一. 在众多的光催化降解体系中, TiO_2 是一种稳定、无毒的半导体材料, 具有优异的光催化活性. 介孔 TiO_2 材料以其较大的比表面积, 大小可控的均匀孔径以及规则的孔道结构, 比普通纳米 TiO_2 更有利于反应物的吸附和扩散. 有报道表明, 介孔 TiO_2 比纳米 TiO_2 具有更高的光催化活性, 并且在一定条件下超过了常用的商品光催化剂 P25^[1-3]. 然而, TiO_2 的光催化活性强烈地依赖于它的结晶度和相组成, 具有锐钛矿相^[4]、锐钛矿/金红石相^[5]和锐钛矿/板钛矿相^[6]的 TiO_2 具有高的光催化活性, 而未晶化的无定形 TiO_2 则几乎没有活性.

溶剂蒸发诱导自组装(EISA)法^[7-10]被认为是目前合成介孔 TiO_2 的最具前途的方法, 它是指在非水介质中进行的合成. 即在表面活性剂浓度低于临界胶束浓度的起始溶液中, 通过有机溶剂的逐渐挥发, 提高表面活性剂的浓度, 促使无机组份与表面活性剂胶束之间进行自组装, 然后使凝胶中的无机物种进一步交联, 从而得到均匀的介孔材料. 在这一合成过程中, 为了控制钛源的水解和缩聚反应, 通常引入酸作为稳定剂, 并采用乙醇作为溶剂. 然而由此得到的介孔 TiO_2 , 一般骨架缩聚程度低, 晶化程度差, 限制了它的光

收稿日期: 2011-01-12.

基金项目: 国家自然科学基金(20473037)、南京师范大学“211 工程”三期重点学科建设计划资助项目、江苏高校优势学科建设工程资助项目.

通讯联系人: 杨 春, 研究员, 研究方向: 多相催化. E-mail: yangchun@njnu.edu.cn

催化性能. 一些研究者为了提高骨架刚性和晶化程度, 使用疏水性高的溶剂(如正丁醇)来提高模板剂的胶束化程度, 促进有机-无机组分的相分离^[11], 或引入介电常数高的溶剂(如硝基甲烷)作为晶化助剂, 来帮助质子转移, 促进 Ti 物种的缩聚^[12].

EISA 法中醇溶剂的使用, 限制了 TiO_2 合成中一些不溶于醇的修饰物种的引入, 不利于介孔 TiO_2 的表面修饰和功能化. 为了解决这个问题, 我们尝试使用其他溶剂. 本文中我们试图用乙腈作溶剂, 通过 EISA 途径合成介孔 TiO_2 . 同时, 由于乙腈具有比乙醇更高的介电常数(~ 38), 故有可能改善介孔 TiO_2 的结晶度. 本文比较了乙醇、乙腈溶剂中合成的介孔 TiO_2 的结构, 并探讨了乙腈作溶剂时合成条件(钛源的摩尔配比、焙烧温度)对产物结晶度及孔结构的影响.

1 实验部分

1.1 介孔 TiO_2 的合成

将 1 g (1.7×10^{-4} mol) 模板剂 P123 ($\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$, $M_n = 5800$, Aldrich 公司产品) 溶于 12 mL 乙腈溶液中, 将溶液冷却至 0°C . 0°C 下分别加入 x mL TiCl_4 (x 分别为 0.5、1.0、1.4) 和 y mL 钛酸四丁酯 $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ (y 分别为 4.6、3.0、1.5), 保持钛物种的总量为 0.017 mol. 搅拌 1.5 h, 将溶液转入培养皿中铺成均匀薄层, 30°C 挥发溶剂 24 h, 再 100°C 老化 24 h, 室温冷却收集样品. 以 $0.5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升至一定温度焙烧 4 h 脱除模板剂. 得到的样品记为 TiO_2-X-Y (X 为 TiCl_4 ; $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ 的摩尔配比, 分别为 1:3、1:1、3:1. Y 为焙烧温度, 分别为 300°C 、 350°C 、 400°C).

为进行比较, 在相似的条件用乙醇为溶剂合成介孔 TiO_2 (唯一不同的是溶剂挥发温度由 30°C 改为 40°C). TiCl_4 : $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ 的摩尔配比 = 1:1, 焙烧脱模温度为 350°C . 样品记为 $\text{TiO}_2-1:1-350^\circ\text{C}$ (乙醇).

除钛酸四丁酯为化学纯外, 其他所用试剂均为分析纯.

1.2 样品表征

N_2 吸附-脱附实验在美国 Micromeritics 公司 ASAP 2020 型表面积及孔隙率测定仪上进行. 样品在测定前于 120°C 下预脱气 6 h. 由 BET 法计算样品的比表面积, 由 BJH 模型根据脱附等温线计算孔径分布和介孔孔径. 总孔容为 $p/p_0 = 0.98$ 时的单点总孔容. 广角 XRD 在日本理学公司 D/max- γC 型转靶 X 射线衍射仪上进行, $\text{Cu K}\alpha$ 射线, 管电压 40 kV; 管电流 100 mA. 扫描范围 $2\theta = 10^\circ \sim 70^\circ$. 小角 XRD 在同一仪器上测定, 管电压 40 kV, 管电流 40 mA, 扫描范围 $2\theta = 0.5^\circ \sim 6^\circ$. TEM 在日本 JEOL 公司 JEM-2100 型高分辨透射电子显微镜上测定, 加速电压为 200 kV. UV-vis 谱在北京普析通用仪器公司 TU-4901 型紫外-可见分光光度计上测定, 扫描范围为 200 nm \sim 800 nm, BaSO_4 作参比.

2 结果与讨论

2.1 乙腈与乙醇作溶剂的比较

EISA 法的特点是通过有机溶剂的逐渐挥发, 诱导模板胶束以及无机-有机复合液晶相的形成, 从而得到均匀的介孔材料. 所以溶剂挥发的速度对无机-有机介孔相的形成有一定影响. 考虑到乙腈比乙醇更易挥发, 本文将其挥发温度比乙醇降低了 10°C , 这样两者的挥发速度相似, 在反应 24 h 后, 得到相似的胶凝状态. 图 1 示出了分别以乙醇和乙腈为溶剂合成的介孔 TiO_2 的 N_2 吸附-脱附等温线和孔径分布. 可见, 两者均具有 IV 型吸附曲线(图 1A), 在相对压力 $p/p_0 = 0.5 \sim 0.8$ 的范围内出现明显的毛细凝聚现象, 等温线发生突跃, 表明它们具有介孔结构. 另外, 两样品均具有近 H1 型的滞后环, 说明样品的孔道接近圆柱形^[11]. 然而, 与乙醇中合成的样品相比, 乙腈中合成的 TiO_2 的表面积较小、孔径较大(见表 1).

图 2A 为不同溶剂中合成的样品的广角 XRD 谱. 从图中可看出, 样品在 $2\theta = 25.4^\circ$ 、 37.8° 、 48.0° 、 54.6° 、 62.9° 处出现衍射峰, 分别归属于锐钛矿的 (101)、(004)、(200)、(105)、(204) 晶面的特征衍射, 说明样品经 350°C 焙烧脱模后均晶化为锐钛矿相. 然而乙腈中 (101) 衍射峰的宽度较乙醇中小, 说明乙腈中的晶粒尺寸较乙醇中大(见表 1), 晶化程度也较乙醇中高, 与该样品较小的表面积和较大的孔径相对应. 这似乎表明, 用乙腈做溶剂更有利于样品的晶化和晶粒的生长. 图 2B 是两样品的小角 XRD 谱. 可见, 两样品在小角区都没有明显的衍射峰, 只在 2θ 约为 0.8° ($d = 11.04$ nm) 处有一肩峰, 表明它们的介孔结构有序性差. 这一基本无序的结构可由 TEM 影像(图 3)进一步证实. 从图 3 可见, 两样品均呈无序蠕虫状孔

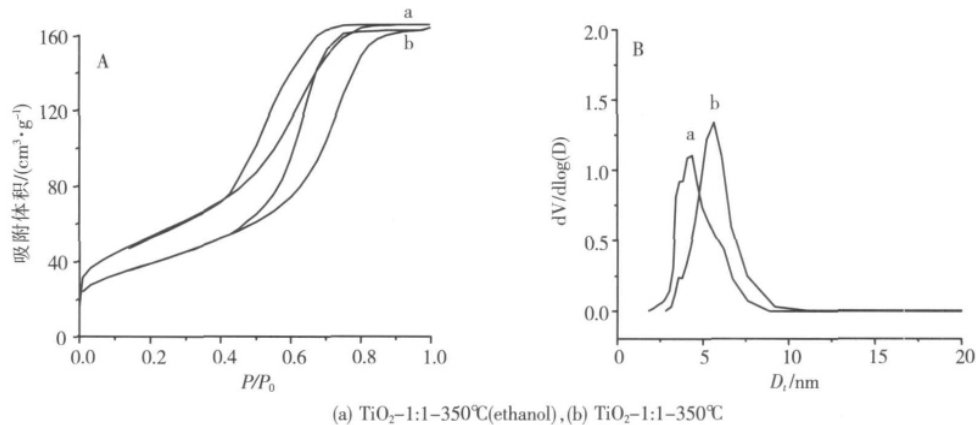


图 1 样品的 N₂ 吸附-脱附等温线 (A) 和孔径分布图 (B)

道,且已显现出不规则球形晶粒. 这表明样品的收缩、晶化破坏了其有序结构. 蠕虫状孔道是由这些晶粒间的堆积孔构成的. 比较图 3A、B 也可看出,用乙腈作溶剂的样品,粒子收缩、分离得更加明显,晶粒轮廓更加清晰,而用乙醇作溶剂的样品,粒子粘连较严重,晶粒轮廓不明显. 这也表明用乙腈作溶剂更有利于样品晶化.

表 1 样品的孔结构参数
Table 1 Pore structure data of samples

样品	$S_{\text{BET}}/\text{m}^2\text{g}^{-1}$	$V_t/\text{cm}^3\text{g}^{-1}$	D_t/nm	晶粒尺寸/nm
$\text{TiO}_2-1:1-350^\circ\text{C}(\text{ethanol})$	194	0.26	4.3	7.7
$\text{TiO}_2-1:3-350^\circ\text{C}$	118	0.21	5.8	8.1
$\text{TiO}_2-1:1-350^\circ\text{C}$	142	0.25	5.6	9.1
$\text{TiO}_2-3:1-350^\circ\text{C}$	123	0.36	9.3	10.2
$\text{TiO}_2-1:1-300^\circ\text{C}$	232	0.31	3.7, 5.0	6.6
$\text{TiO}_2-1:1-400^\circ\text{C}$	104	0.25	6.6	9.5

S_{BET} : BET surface area. V_t : single point total pore volume at $p/p_0 = 0.98$. D_t : pore diameter determined by BJH method from the desorption branches of isotherms. Crystallite size are calculated by the Scherrer equation from (101) reflection of anatase in XRD patterns.

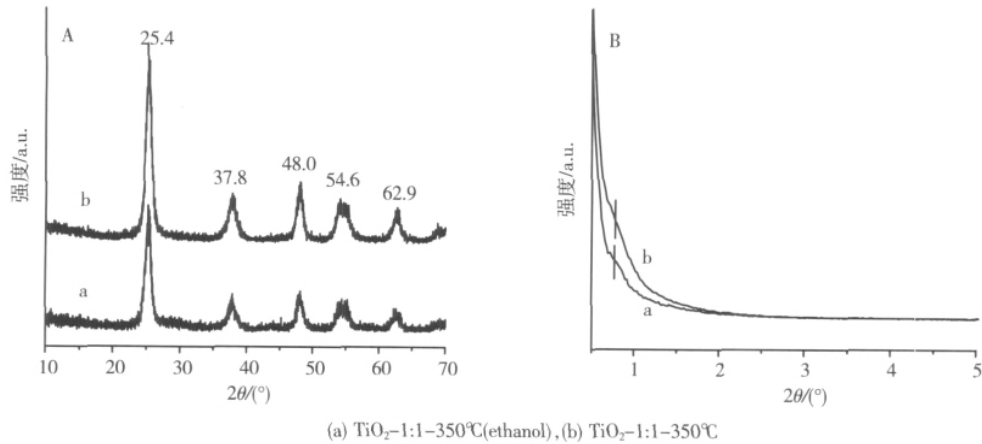
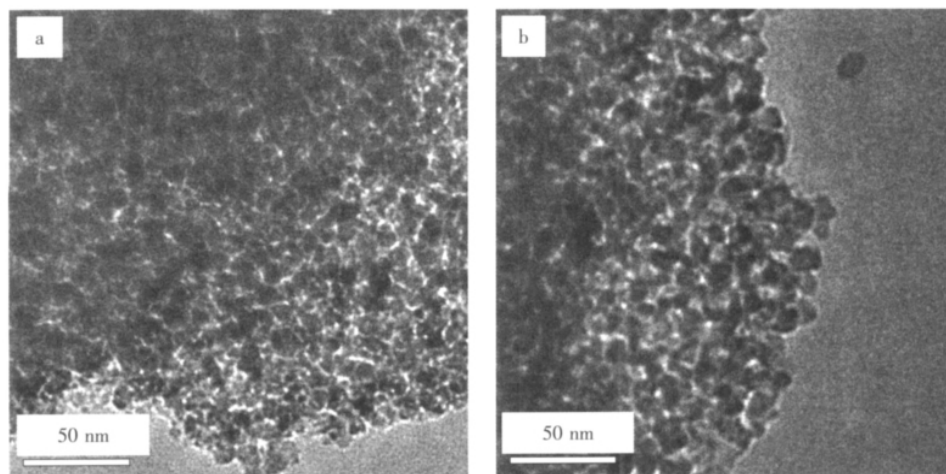


图 2 样品的广角(A)和小角(B)XRD 图谱

图 4 是样品的 UV-vis 谱. 样品在 200 ~ 400 nm 处有一吸收峰,是 $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Ti}(\text{IV})$ 的荷移跃迁造成的^[13],它的吸收边位置与 Ti 的化学环境有关. 在以 TiCl_4 和钛酸正丁酯作为混合钛源的合成体系中,两者可以直接缩合形成 $\text{TiO}_{2-x-y}\text{Cl}_{2x}(\text{OR})_{2y}$ 物种^[14]. 该物种中 Cl 原子越少, O 原子越多,交联度越高,吸收峰或吸收边越加蓝移^[12, 14]. 由图 4 可见,乙腈中合成样品的吸收边 λ_{onset} 更偏向低波长方向,表明乙腈作溶剂更有利于 Ti 物种的交联,与上述“乙腈更有利于样品晶化”的观察是一致的.



(a) TiO_2 -1:1-350°C(ethanol), (b) TiO_2 -1:1-350°C

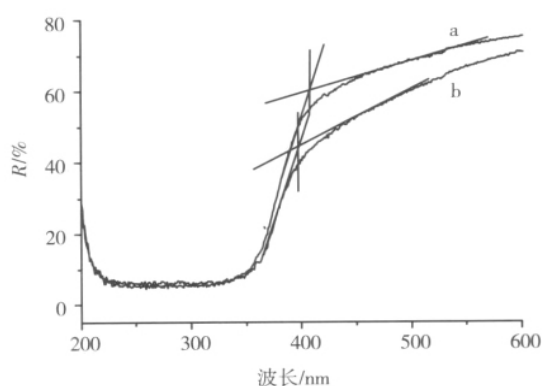
图3 样品的 TEM 影像

Fig.3 TEM images of samples

2.2 不同合成条件的影响

根据介孔材料合成的“酸碱对”理论^[15], 本文采用 TiCl_4 (酸) 和钛酸正丁酯(碱) 作为混合钛源, 其中 TiCl_4 除提供部分钛物种外, 还会水解放出 HCl , 从而起到调节体系 pH 的作用. pH 的控制对合成体系十分重要, 适宜的酸度有利于 Ti 物种水解缩聚, 但过高的酸度会抑制缩合反应, 阻碍溶剂挥发, 延长胶凝过程. 因此, TiCl_4 的用量对产物结构将有明显影响.

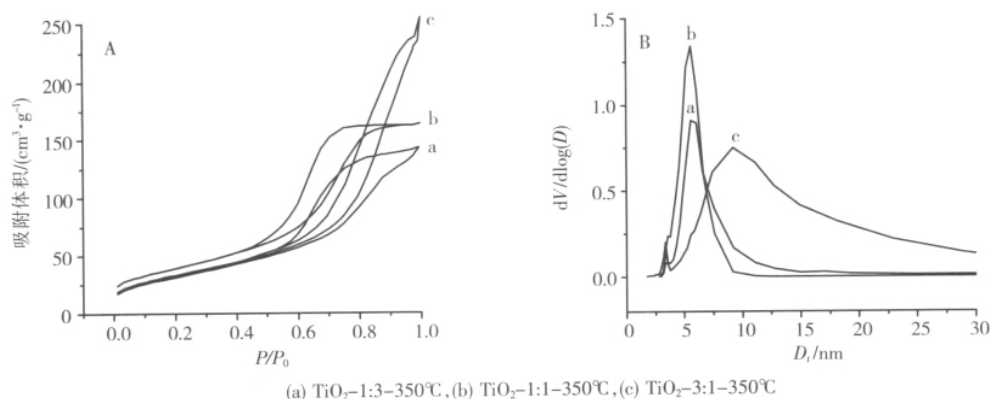
本文考察了用乙腈作溶剂, 不同钛源配比(即不同 TiCl_4 用量) 时的合成和产物结构. 当体系中 TiCl_4 用量较大时(TiCl_4 : $\text{Ti}(\text{OBu})_4 = 3:1$), 乙腈的挥发变得困难, 胶凝速度慢, 30°C 老化 24 h 后仍为流动的溶胶, 无凝胶形成. 而 TiCl_4 用量少时(TiCl_4 : $\text{Ti}(\text{OBu})_4 = 1:3$), 乙腈挥发和 Ti 物种的缩聚速度都加快, 在 30°C 的老化过程中就出现凝胶了. 图 5 给出了用不同钛源配比得到的介孔 TiO_2 的 N_2 吸附-脱附曲线和孔径分布图. 可见, TiCl_4 用量高时(图 5Ac, 5Bc), 所得样品孔径大、孔分布很宽, 不呈现 IV 型



(a) TiO_2 -1:1-350°C(ethanol), (b) TiO_2 -1:1-350°C

图4 样品的 UV-vis 谱

Fig.4 UV-vis spectra of samples



(a) TiO_2 -1:3-350°C, (b) TiO_2 -1:1-350°C, (c) TiO_2 -3:1-350°C

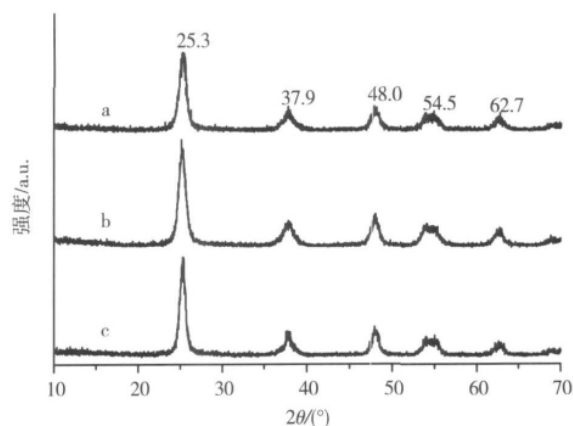
图5 不同钛源配比的样品的 N_2 吸附-脱附等温曲线(A)和孔径分布图(B)

Fig.5 N_2 adsorption-desorption isotherms(A) and pore size distribution (B) of samples with different titanium source ratio

等温线和 H1 型滞后环。这可能是因为此时体系酸度高,大大抑制了钛源的水解缩聚和溶剂挥发,使得模板剂不能有效组装成胶束和液晶相,无机物种因而不能有效地围绕模板缩聚,这样,在随后的 100℃ 老化过程中,溶剂快速蒸发, Ti 物种迅速聚合,没有缓慢的自组装过程,因此得不到均匀的介孔结构。表 1 中的孔结构参数也显示,此时所得样品的孔径、孔容较大。而 TiCl_4 用量较少时(图 5Aa, 5Ba), 滞后环变宽,表明孔径的均一性不高^[16], 孔尺寸也不呈正态分布。只有 TiCl_4 用量适中时(图 5Ab, 5Bb), 才能获得孔径均匀的圆柱形介孔,且表面积最大(表 1)。

图 6 是不同钛源配比的样品的广角 XRD 谱。350℃ 焙烧脱模后均得到锐钛矿晶相。 TiCl_4 用量较少的样品(图 6a) 的衍射峰的宽度较宽,表明其晶化程度较低;随 TiCl_4 用量增加,峰强度增大,晶粒尺寸也逐渐增大(表 1),这可能是由于随酸度增加,无机-有机组分间越来越不能进行有效的自组装, Ti 物种自身的聚合速度大于其与模板的结合速度,导致高温下 Ti 物种更易缩聚、晶化为大的晶粒。

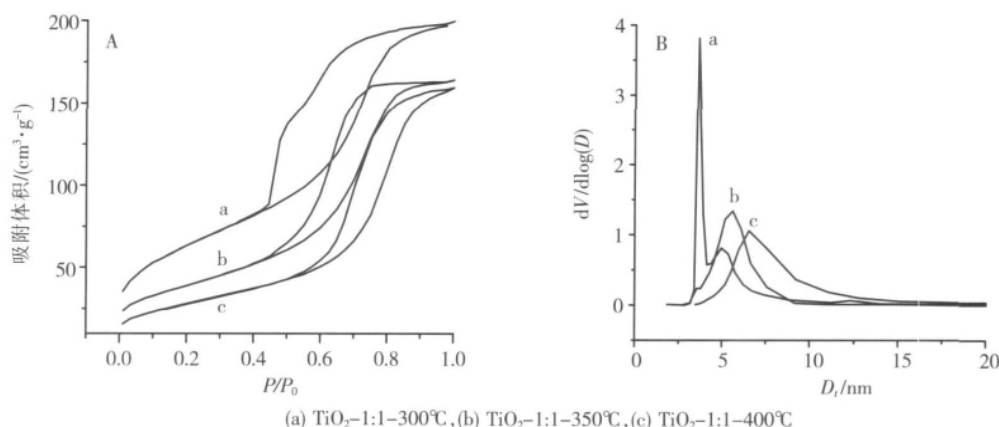
另一影响样品结构的重要因素是焙烧温度。本文考察了乙腈作溶剂时不同焙烧温度对样品孔结构的影响。图 7 给出了不同焙烧温度下所得样品的 N_2 吸附-脱附等温线和孔径分布。可见, 300℃ 焙烧的样品滞后环不仅宽,而且脱附支出现 2 个台阶(图 7Aa),其中低压台阶的起点出现在 $p/p_0 = 0.44$ 处。对应地,由脱附支计算得到的孔径分布(图 7Ba) 也出现 2 个峰,较小孔径的峰对应的孔直径为 3.6 nm。这现象在硅基介孔材料中也曾发现过,并被认为是孔内出现折皱或堵塞造成的^[17,18]。这表明 300℃ 焙烧的样品孔内也有堵塞,从而导致孔径不均。这可能是因为 300℃ 下样品中的模板剂不能充分脱除,残留在孔内形成栓堵的缘故(文献报道 P123 的热分解主要发生在 200℃ ~ 320℃ 间^[11,19])。随焙烧温度增加,栓堵现象消失,且表面积减小,孔径增大(表 1)。与 400℃ 焙烧的样品相比, 350℃ 得到的样品孔径分布较窄,且模板剂能基本脱除,因此 350℃ 是较为适宜的焙烧温度。



(a) TiO_2 -1:3-350℃, (b) TiO_2 -1:1-350℃, (c) TiO_2 -3:1-350℃

图 6 不同钛源配比的样品的广角 XRD 图谱

Fig.6 Wide-angle XRD patterns of samples with different titanium source ratio

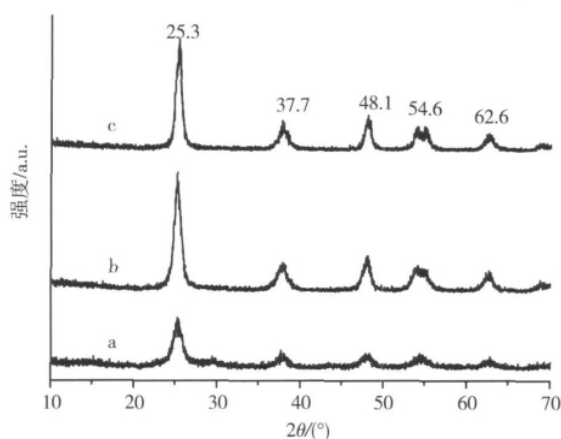


(a) TiO_2 -1:1-300℃, (b) TiO_2 -1:1-350℃, (c) TiO_2 -1:1-400℃

图 7 不同温度焙烧的样品的 N_2 吸附-脱附等温曲线(A)和孔径分布图(B)

Fig.7 N_2 adsorption-desorption isotherms(A) and pore size distribution (B) of samples with different calcined temperatures

图 8 为不同焙烧温度下所得样品的广角 XRD 谱。300℃ 焙烧的样品虽已有锐钛矿晶相,但衍射峰宽,即晶化程度有限,由(101)峰计算得到的晶粒尺寸也较小,这与该样品孔径较小,比表面积较大(表 1)是一致的。随着焙烧温度升高,锐钛矿的结晶度增加,晶粒也逐渐长大,与它们的孔参数变化也是一致的。



(a) TiO_2 -I:1-300°C, (b) TiO_2 -I:1-350°C, (c) TiO_2 -I:1-400°C

图 8 不同焙烧温度的样品的广角 XRD

Fig.8 Wide-angle XRD patterns of samples with different calcined temperatures

3 结论

采用乙腈作溶剂也可通过 EISA 法合成介孔 TiO_2 . 所得样品的结构与用乙醇作溶剂时相似, 都具有锐钛矿晶相和孔径均匀的粒子间无序孔道, 孔道近圆柱形. 但乙腈作溶剂时, 样品的结晶度更高, 表明乙腈有利于 TiO_2 的晶化.

以乙腈作为溶剂, 使用混合钛源时, TiCl_4 的用量和焙烧脱模温度对样品结构有明显影响. TiCl_4 用量过多过少都不能得到均匀介孔, 两者合适的摩尔配比为 $\text{TiCl}_4 : \text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4 = 1 : 1$. 随焙烧温度升高, 样品的晶化程度增加, 350°C 是既能除去模板又能获得均匀介孔的合宜温度.

[参考文献]

- [1] Yu J C, Zang L Z, Yu J G. Rapid synthesis of mesoporous TiO_2 with high photocatalytic activity by ultrasound-induced agglomeration[J]. New Journal of Chemistry, 2002, 26(4): 416-420.
- [2] Dai Q, He N, Guo Y, et al. High photocatalytic activity of pure TiO_2 mesoporous molecular sieves for the degradation of 2, 4, 6-trichlorophenol[J]. Chem Lett, 1998, 27(11): 1113-1114.
- [3] 范晓星, 于涛, 邹志刚. 介孔 TiO_2 的材料合成及其在光催化领域的应用[J]. 功能材料, 2006, 37(1): 6-9.
- [4] 杨儒, 李敏, 张敬畅, 等. 锐钛矿型纳米 TiO_2 粉体的精细结构及其光催化降解苯酚的活性[J]. 催化学报, 2003, 24(8): 629-634.
- [5] Jing L Q, Li S D, Song S, et al. Investigation on the electron transfer between anatase and rutile in nano-sized TiO_2 by means of surface photovoltage technique and its effects on the photocatalytic activity[J]. Solar Energy Mater & Solar Cells, 2008, 92(9): 1030-1036.
- [6] Ozawa T, Iwasaki M, Tada H, et al. Low-temperature synthesis of anatase—brookite composite nanocrystals: the junction effect on photocatalytic activity[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2005, 281(2): 510-513.
- [7] Yang P D, Deng T, Zhao D Y, et al. Hierarchically ordered oxides[J]. Science, 1998, 282(5397): 2244-2246.
- [8] Yang P D, Zhao D Y, Stucky G D, et al. Generalized syntheses of large-pore mesoporous metal oxides with semicrystalline frameworks[J]. Nature, 1998, 396(6707): 152-155.
- [9] Lu Y F, Ganguli R, Zink J I, et al. Continuous formation of supported cubic and hexagonal mesoporous films by sol-gel dip-coating[J]. Nature, 1997, 389(6649): 363-368.
- [10] Lu Y F, Fan H Y, Brinker C J, et al. Evaporation-induced self-assembly: nanostructures made easy[J]. Adv Mater, 1999, 11(7): 579-585.
- [11] Sung Yeun Choi, Marc Mamak, Neil Coombs, et al. Thermally stable two-dimensional hexagonal mesoporous nanocrystalline anatase, meso-nc- TiO_2 : bulk and crack-free thin film morphologies[J]. Adv Funct Mater, 2004, 14(4): 335-344.
- [12] 刘月明, 赵东元, 吴海虹, 等. 具有锐钛矿骨架结构 TiO_2 介孔分子筛的合成[J]. 化学学报, 2005, 63(24): 2241-

- 2 244.
- [13] Zhao L L , Yu Y , Song L X , et al. Preparation of mesoporous titania film using nonionic triblock copolymer as surfactant template [J]. Appl Catal A: Gen , 2004 , 263(2) : 171-177.
- [14] Tian B Z , Yang H F , Liu X Y , et al. Fast preparation of highly ordered nonsiliceous mesoporous materials via mixed inorganic precursors [J]. Chem Commun , 2002 , 2(17) : 1 824-1 825.
- [15] Tian B Z , Liu X Y , Tu B , et al. Self-adjusted synthesis of ordered stable mesoporous minerals by acid-base pairs [J]. Nature Mater , 2003 , 2(3) : 159-163.
- [16] Feuston B P , Higgins J B. Model structures for MCM-41 materials: a molecular dynamics simulation [J]. J Phys Chem , 1994 , 98(16) : 4 459-4 462.
- [17] Kruk M , Jaroniec M , Ryoo R , et al. Characterization of regular and plugged SBA-15 silicas by using adsorption and inverse carbon replication and explanation of the plug formation mechanism [J]. J Phys Chem B , 2003 , 107(10) : 2 205-2 213.
- [18] Van Bavel E , Cool P , Vansant E F , et al. Plugged hexagonal templated silica(PHTS) : an in-depth study of the structural characteristics [J]. J Phys Chem B , 2004 , 108(17) : 5 263-5 268.
- [19] Hayward R C , Chmelka B F , Stucky G D , et al. General predictive syntheses of cubic , hexagonal , and lamellar silica and titania mesostructured thin films [J]. Chem Mater , 2002 , 14(8) : 3 284-3 294.

[责任编辑:顾晓天]

(上接第 57 页)

(2) 在亚铁磁性体系 直接引入冷无序能后 , 得出亚铁磁性体系存在有序 - 无序竞争. 从(10) 式可知亚铁磁性体系磁相变温度 $T_N < \theta_p$, 与实际实验结果较相符. 而且由(12) 式可知 $\kappa_{N\theta}$ 随 $\kappa_{Np} = \frac{T_N}{\theta_p}$ 增加而增加. 因此 $\kappa_{Np} = \frac{T_N}{\theta_p}$ 越小 , 体系中冷无序能与有序能的比值 $\frac{E_d}{E_{order}}$ 随 $\frac{k_B T_N}{E_{order}}$ 的变化出现强烈的振荡. 这说明在 $\kappa_{Np} = \frac{T_N}{\theta_p}$ 较小的亚铁磁性体系中 , 存在明显的冷无序能与有序能之间的竞争.

[参考文献]

- [1] Aharoni A. 铁磁性理论导论 [M]. 杨正 , 译. 兰州: 兰州大学出版社 , 2002.
- [2] Aubert G. Magnetic anisotropy of ferro-and ferrimagnets [J]. J Magn Magn Mater , 1980 , 19: 396-408.
- [3] Jansen H J F. Model calculations of the magnetic anisotropy in 3d transition metals [J]. J Appl Phys , 1998 , 64: 5 604-5 609.
- [4] 王永忠 , 张志东. 关于铁磁性物质的自发磁化 [J]. 金属学报 , 1997 , 33(9) : 981-986.
- [5] 王永忠 , 张志东. 磁性物质中冷无序能的作用 [J]. 物理学报 , 2002 , 52(2) : 410-414.
- [6] 王永忠. 磁性物质交换 Hamiltonian 中两项的竞争 [J]. 物理学报 , 2005 , 54(9) : 4 354-4 358.
- [7] Wang Yongzhong , Zhang Zhidong. Competition of two terms in exchange energy for magnetic materials [J]. Solid State Communications , 2002 , 124: 215-219.

[责任编辑:顾晓天]