

[研究简报]

溶液中铝还原制备 Ni-Fe 合金纳米粉体及其还原过程

张焯焯¹, 周增均², 张启运¹, 李星国¹

(1. 北京大学化学与分子工程学院; 2. 北京大学介观物理国家重点实验室, 北京 100871)

关键词 Ni(Fe)合金; 固溶体; 纳米粉体; $\text{Fe}_{0.64}\text{Ni}_{0.36}$

中图分类号 O614

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2006)04-605-03

纳米数量级的过渡金属合金粉体在磁记录材料^[1]和催化剂^[2~4]的应用方面具有重要意义, 采用价廉且方便的合成方法是制备过渡金属合金超细粉体臻于应用的关键环节. 目前所采用的制备过渡金属合金粉体的方法大致可分为高温物理方法和化学还原法, 其中用高温物理方法合成的粉体常因表面不可避免的氧化钝化而影响活性, 而用化学还原法制备超细粉体大多采用均相方法^[5~7], 很少采用多相反应^[8,9], 以避免由于溶液介质中的固相质点成为晶核而影响超细颗粒的生成.

本文用多相合成方法, 以金属铝粉^[10]作还原剂还原 $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 $\text{NiSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的混合溶液, 制备了 Ni-Fe 合金的纳米粉体, 并对反应的过程进行了讨论.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器 所用 $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 均为北京化工厂生产的 A. R. 级试剂; 铝粉纯度 99%, 平均粒度 75 μm .

XRD 在日本理学 Rigaku X 射线衍射仪上进行测定. $\text{Cu K}\alpha$, 40 kV, 100 mA, 扫描速度 $8^\circ/\text{min}$. 元素分析在美国 Leeman 公司 ICP-AES 仪上进行, 测试条件: 1.1 kV, 冷却气 8 L/min, 辅助气 0.5 L/min, 雾化气压力为 3.4×10^5 Pa.

1.2 实验过程 按 Ni^{2+} 与 Fe^{2+} 离子的质量比分别为 5:1, 3:1, 1:1 和 1:3 的比例称取相应的 $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 $\text{NiSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 配成 4 种干盐混合物样品 a ~ d, 并研细研匀. 在 40 $^\circ\text{C}$ 水浴上(温度的选择是根据在 40 $^\circ\text{C}$ 下产物能被磁铁吸引而在低于此温度则不能, 即低于 40 $^\circ\text{C}$ 时还原反应尚未发生, 但高于 50 $^\circ\text{C}$ 时会发生水解反应)向 4 份分别盛有 100 mL 水的烧杯中加入各份干盐, 配成饱和溶液, 用稀硫酸调节 $\text{pH} \approx 3$, 向其中各加入铝粉 0.5 g, 在不断搅拌下滴加稀 H_2SO_4 保持 $\text{pH} \approx 3$, 反应 3 h. 滤出产物后进行水洗, 并用稀 NaOH 溶去多余的铝粉, 再经水洗、稀酸中和、水洗, 最后用无水乙醇洗涤并在真空中干燥.

2 结果与讨论

2.1 还原产物的性质 所得产物的 XRD 谱如图 1 所示. 图 1 中谱线 a 为 $m(\text{Ni}^{2+}):m(\text{Fe}^{2+})=5:1$ 时还原产物的 XRD 谱. 这是以 Ni 为主体在其晶格中置入部分 Fe 原子而形成的固溶体 Ni(Fe). Fe 的原子半径为 0.127 nm, 比 Ni 原子的半径(0.124 nm)大, 将其置入后撑大了 Ni 的晶格, 这一结论可由图 2 中放大曲线上各个峰对纯 Ni 峰的位移而得以说明. 在 XRD 谱线上各峰向小角度的方向位移, 其中灵敏的高角度峰的位移尤其明显.

图 1 中谱线 b, c 和 d 分别为 $m(\text{Ni}^{2+}):m(\text{Fe}^{2+})=3:1, 1:1$ 和 $1:3$ 时还原产物的 XRD 谱. 在谱线 b 中出现了纯 Fe 的峰, 说明在此条件下 Fe 在 Ni 中的固溶度是有限的, 这时已析出过剩的游离 Fe. 随着

收稿日期: 2005-08-13.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 20071002)资助.

联系人简介: 张启运(1930 年出生), 男, 教授, 主要从事熔盐及合金化学、纳米材料化学研究. E-mail: qyzh@pku.edu.cn

溶液中 Fe^{2+} 含量的相对增加, 产物中 Fe 的峰更加变强见图 1 (谱线 *c*), 而固溶体 Ni(Fe) 的峰则逐渐减弱. 当溶液中的 $m(\text{Ni}^{2+}):m(\text{Fe}^{2+}) = 1:3$ 时, 相应的谱线 (图 1 谱线 *d*) 上已很难看到固溶体 Ni(Fe) 的峰, 与此同时, Fe 的峰却也随之减弱, 但却出现一套很强的新峰. 经仔细核对, 这组衍射数据符合 ICPSD-ICDD 中 $\text{Fe}_{0.64}\text{Ni}_{0.36}$ 的数据, 说明此时析出的 Fe 形成了新的化合物, 与过剩的 Fe 同时出现在还原产物之中.

根据图 2 中最强峰的半高宽, 由 Scherrer^[11] 方程计算得到 Ni(Fe) 粉体的粒径为 11.3 nm.

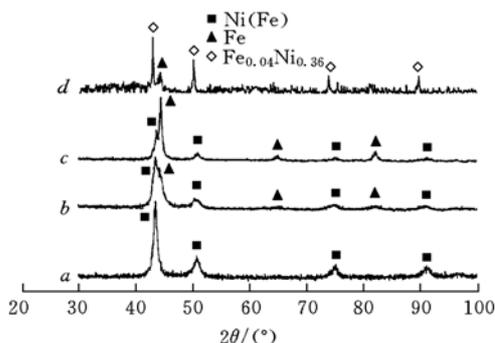


Fig. 1 XRD patterns of the products reduced from the mixed solution with different mass ratios of Ni^{2+} to Fe^{2+}

$m(\text{Ni}^{2+}):m(\text{Fe}^{2+})$: a. 5:1, b. 3:1, c. 1:1, d. 1:3.

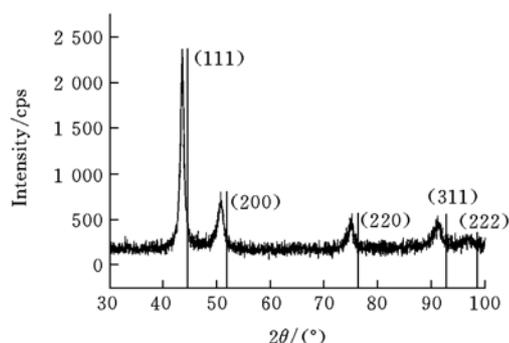


Fig. 2 The comparison of XRD values between sample (*a*) and the standard value of pure Ni expressed as vertical line

2.2 还原产物的组成 还原产物的 ICP-AES 元素分析所得结果连同还原前溶液的离子浓度列于表 1, 其关系图绘于图 3.

Table 1 The relationship of Ni contents between reactant and product

Sample	Reactant	Product
	$m(\text{Ni}^{2+})/m(\text{Ni}^{2+} + \text{Fe}^{2+})$ (%)	$m(\text{Ni})/m(\text{Ni} + \text{Fe})$ (%)
a	83.5	53.2
b	74.9	35.4
c	51.3	32.3
d	24.8	26.0

由图 3 可以看出, 在本实验条件下, 调节 $m(\text{Ni}^{2+}):m(\text{Ni}^{2+} + \text{Fe}^{2+})$ 的比值在 0.76 ~ 1.00 范围内变化, 可以获得含 Ni 量从 35% ~ 100% Ni(Fe) 固溶体的纳米粉体. 在 $m(\text{Ni}^{2+}):m(\text{Ni}^{2+} + \text{Fe}^{2+})$ 低于 0.76 时, 还原产物是一个多相的混合物, 随着混合溶液中 Ni^{2+} 含量的相对降低, 还原产物中的 Ni 的平均含量也缓慢降低, 所得的物相是 Ni(Fe) + Fe 或 Fe + $\text{Fe}_{0.64}\text{Ni}_{0.36}$.

2.3 还原过程的特点 在本实验体系中, 有可能出现反应物成为晶核的现象, 并从而影响到纳米颗粒的生成. 但实验结果表明, 由于铝粉颗粒大得多, 其粒径有数十微米, 一张反应过程之中取出的试样的 SEM 照片表明, 沿着 Al 粒表面的一点逐渐溶解销蚀为 Al^{3+} 同时产生 $\text{Ni}(\text{Fe})^{2+}$ 的还原. 从众多 Al 粒形貌的统计来看, Al 粒多呈圆缺和半月状, 少数呈弯月状, 似还留有原来铝粒氧化膜的空壳. 这也说明 Al 粒的溶解是从一点开始并逐渐深入, 并非平面、平均地溶解. 显然这是由于 Al 粒表面坚韧难于破坏的氧化膜的保护作用所致. 所有过量和残余的 Al 以及铝的氧化膜最后都被 NaOH 溶液洗去. 没有发现 Al 粒成为晶核的现象.

本文报道的方法是一个纯无机化学的反应, 反应速度比元素有机化合物的氧化还原反应快得多, 有利于微细颗粒的生成, 但由于没有考虑加入表面活性剂和分散剂, TEM 的照片表明, 磁矩很大的

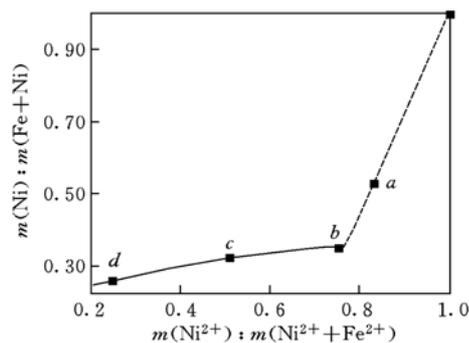


Fig. 3 The relationship of Ni content between reactant and product

Ni(Fe)合金产物多团聚为微米量级的蓬松颗粒。Scherrer 方程对微粒粒径计算的结果也旁证了这样一个事实。全面看来,本方法仍不失为一个原料价廉、反应和操作简单,有实际应用价值的合成 Ni-Fe 合金特定物相组成的纳米粉体的方法。

参 考 文 献

- [1] Laughlin D. , Lu B. , Hsu Y. *et al.*. IEEE Trans. Magn. [J], 2000, **36**: 48—53
- [2] Benvenuti F. , Carlini C. , Marchetti F. *et al.*. J. Organomet. Chem. [J], 2001, **622**: 286—292
- [3] Tsay M. , Chang F. . Appl. Catal. A Gen[J], 2000, **203**: 15—22
- [4] Diskin A. , Cunningham R. , Ormerod R. . Catal. Today[J], 1998, **46**: 147—154
- [5] Syukri Ban T. , Ohya Y. , Takahashi Y. . Mater. Chem. Phys. [J], 2003, **78**: 645—649
- [6] Zhang L. , Menthiram A. . J. Appl. Phys. [J], 1996, **80**: 4534—4540
- [7] Inoue A. , Saida J. , Masumoto T. . Metallur. Trans. A[J], 1988, **19A**: 2315—2318
- [8] YU Ying(俞莹), ZHANG Qi-Yun(张启运), LI Xing-Guo(李星国). Acta Phys-Chem. Sin. (物理化学学报) [J], 2003, **19**: 436—439
- [9] Carturan G. , Cocco G. , Enzo S. *et al.*. Materials Letters[J], 1988, **7**: 47—50
- [10] ZHANG Ting-Ting(张焯焯), ZHOU Zeng-Jun(周增均), ZHANG Qi-Yun(张启运) *et al.*. Acta Phys-Chem. Sin. (物理化学学报) [J], 2004, **20**(10): 1239—1241
- [11] Guinier A. . X-ray Diffraction[M], San Francisco: Freeman, 1963: 124

Preparation and Reduction Process of the Ni-Fe Alloy Nanoparticles by Aluminum Powders in a Mixed Sulfate Solution

ZHANG Ting-Ting, ZHOU Zeng-Jun, ZHANG Qi-Yun*, LI Xing-Guo

(1. College of Chemistry and Molecular Engineering;

2. State Key Laboratory for Mesoscopic Physics, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract The 11.3 nm diameter nanopowders of Ni dominated Ni(Fe) solid solution can be prepared by using aluminum powder to react with $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ and $\text{NiSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)\text{SO}_4$ mixed solution. In the product, the Fe atoms replaced parts of the Ni atoms. While the mass fraction of $\text{Ni}^{2+}/(\text{Fe}^{2+} + \text{Ni}^{2+})$ in the solution is higher than 76%, solid solution of homogenous phase Ni(Fe) can be obtained. If the content of $\text{Ni}^{2+}/(\text{Fe}^{2+} + \text{Ni}^{2+})$ lower than this point, the Ni(Fe) + Fe or Fe + $\text{Ni}_{0.36}\text{Fe}_{0.64}$ mixed phase nanopowders will be produced.

Keywords Ni(Fe) alloy; Solid solution; Nanopowders; $\text{Fe}_{0.64}\text{Ni}_{0.36}$

(Ed.: M, G)