

纳米 Fe-Ni 合金晶须制备及表征

王一钧, 陈秀敏, 杨树

(昆明理工大学材料与冶金工程学院, 云南 昆明 650093)

摘要: 采用液相还原法通过在不同反应温度和反应物浓度条件下, 以 KBH_4 为还原剂, 在二价铁、镍盐的水溶液中加入适量的表面活性剂还原出晶须状的 Fe-Ni 合金. 用 XRD 衍射技术和 TEM 电镜测试手段, 进行了合成 Fe-Ni 合金的物相分析和晶须形貌的表征. 结果表明: 液相还原反应可以得到 6 nm 的 Fe-Ni 合金晶须, 当溶液浓度为 1.0 mol/L 时, 晶须平均尺寸最小, 长径比最大, 晶须的成须率好.

关键词: Fe-Ni 合金; 液相还原; XRD 衍射技术; 形貌表征; 晶须

中图分类号: TG132.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-855X(2008)04-0023-03

Preparation and Characterization of Nanosized Fe-Ni Alloy Whisker

WANG Yi-jun, CHEN Xiu-min, YANG Shu

(Faculty of Materials and Metallurgical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract Under different temperature and reactants concentration, Fe-Ni alloy whisker is prepared in a solution of mixed ferrous and nickelous salt using KBH_4 as a reducing agent and polyethylene glycol as a dispersant agent. By XRD diffraction and electron microscopy TEM tests, Fe-Ni alloy phase and morphological characterization of its whisker are analyzed. It is shown through the results that 2-3 nanosized Fe-Ni alloy whisker can be prepared. When the solution concentration is 1.0 mol/L, nanosized Fe-Ni alloy whisker is best.

Key words Fe-Ni alloy; liquid reduction; XRD diffraction; morphological characterization; whisker

0 引言

纳米颗粒因其独特的物理性质以及在磁性材料、催化材料、电子信息材料等方面的广泛应用而倍受世人关注. 铁族纳米材料的制备方法很多, 物理方法、化学方法、物理化学方法等. 物理方法生产效率低、颗粒易氧化、成本昂贵、难以实现工业化. 溶液化学还原法因具有工艺简单, 产物粒径、形貌、纯度、性质容易控制等特点而被广泛采用^[1]. 本文采用液相还原法, 在溶液中合成出 Fe-Ni 纳米合金, 并用 XRD 衍射技术和 TEM 电镜测试手段对产物进行分析与形貌表征.

1 实验方法

1.1 原料与制备

试剂: $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ A. R, 哈尔滨市化工试剂厂; $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ A. R, 沈阳市新西试剂厂; KBH_4 A. R, 天津市化学试剂研究所. 将 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 固体配制成 1.0 mol/L FeSO_4 和 1.0 mol/L NiSO_4 水溶液, 各取 100 mL 溶液加入到 500 mL 的三颈烧瓶中, 称取少量的 PE 加入到三颈烧瓶中; 将三颈烧瓶置于控制恒温水浴中, 开动电动搅拌机. 将 KBH_4 以一定比例加入到 NaOH 的溶液中, 滴加到三颈烧瓶中, 控制滴速, 同时剧烈搅拌, 有黑色沉淀生成. 待 KBH_4 和 NaOH 的混合溶液滴加完毕, 继续搅拌 30 min 将三颈烧瓶中的固液混合物抽滤, 抽滤完毕后用蒸馏水和无水乙醇溶液各洗涤 3~4 次, 并在真空干

收稿日期: 2008-04-15 基金项目: 昆明理工大学青年基金资助项目.

第一作者简介: 王一钧 (1976-), 女, 硕士, 讲师. 主要研究方向: 化学. E-mail: wyj9704@126.com

燥器中真空干燥.

1.2 测试手段

仪器: Y-500型 X-射线衍射仪(丹东射线仪器股份有限公司)选用 Cu靶 $k\alpha$ 辐射 $\lambda = 0.15418 \text{ nm}$; HITACHI-800型透射电子显微镜(日本日立).

对干燥后的样品进行 XRD 谱图的测定, 鉴定产物是否为 Fe-Ni 合金, 并用 Scherrer 方程计算样品的晶粒尺寸^[2]. 利用 TEM 图确定微粒的大小, 观察粒子的形貌.

2 结果与讨论

2.1 X射线衍射分析

图 1 中的 a 为浓度为 0.5 mol/L 时的 XRD 衍射图, b 为浓度为 1.0 mol/L 时的 XRD 衍射图, c 为浓度为 1.5 mol/L 时的 XRD 衍射图, d 为浓度为 2.0 mol/L 时的 XRD 衍射图, e 为浓度为 2.5 mol/L 时的 XRD 衍射图. 其计算结果如表 1.

根据图 1 的 X-射线衍射结果分析, 图中 a 各衍射峰的 d 值分别为 2.025 2, 1.758 7 和 1.247 6 恰好为 Fe-Ni 合金的特征峰. XRD 图中的三个特征峰均为 Fe-Ni 合金峰^[3]. 在衍射图谱中未见其它物相, 故制得的产物为纯净的 Fe-Ni 合金粉末. 以图中 Fe-Ni 合金中的衍射峰为基准, 通过 Scherrer 公式计算得 Fe-Ni 合金的平均粒径为 10.45 nm.

从计算结果得出各个浓度条件下制备的粒子尺寸均介于纳米级. 当反应浓度物的浓度增大时晶粒尺寸逐渐减小, 当浓度为 1.0 mol/L 时晶粒尺寸最小为 6.82 nm, 当浓度继续升高时晶粒尺寸逐渐增大, 当浓度大于 2.0 mol/L 时晶粒尺寸明显增大.

2.2 Fe-Ni 粉体形貌表征

图 2 中为溶液浓度分别为 0.1 mol/L, 0.5 mol/L, 1.0 mol/L, 1.5 mol/L 的 Fe-Ni 合金 TEM 图. 当溶液浓度为 0.1 mol/L 时合金主要呈球形少量呈晶须; 当溶液浓度为 0.5 mol/L 时合金主要团聚只有少量呈晶须; 当溶液浓度为 1.0 mol/L 时合金可以看出呈晶须, 晶须长 100 nm 左右, 晶须粗 6 nm 左右; 当溶液浓度为 1.5 mol/L 时合金明显呈晶须; 晶须长 150 nm 左右, 晶须粗 15 nm 左右. 从四个对比图中得知浓度为 1.0 mol/L 的 Fe-Ni 合金的平均粒径最小.

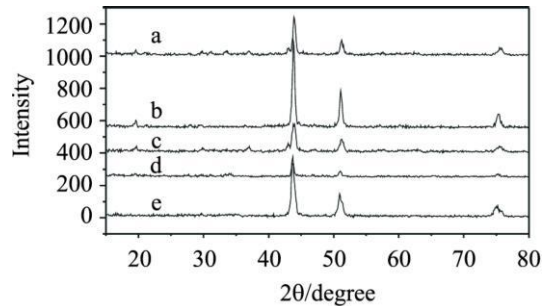


图1 不同浓度的Fe-Ni (1:1) 合金XRD衍射图
Fig.1 Different concentrations of Fe-Ni (1:1) alloy XRD diffraction pattern

表 1 不同浓度的 Fe-Ni (1:1) 合金

Table 1 Different concentrations of Fe-Ni (1:1) alloy results					
序号	a	b	c	d	e
摩尔浓度 /mol L ⁻¹	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5
平均粒径 /nm	10.45	6.82	7.46	9.22	18.82

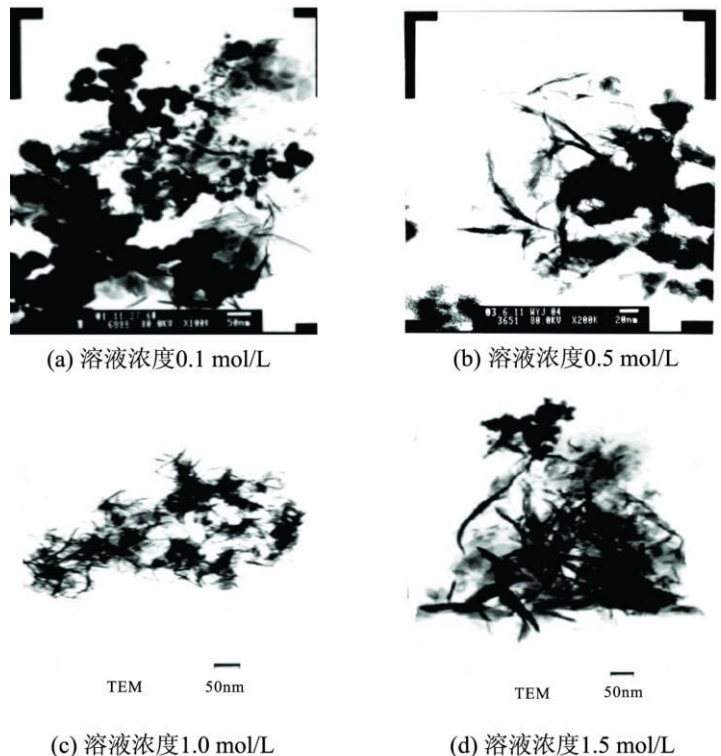


图2 不同反应物浓度条件下制备的Fe-Ni合金(Fe/Ni=1:1)TEM照片
Fig.2 TEM image of Fe-Ni alloy (Fe/Ni=1:1) prepared under different reactants concentration

2.3 反应条件的影响

2.3.1 反应浓度

溶液浓度^[4]对晶粒生成和长大速度均有影响,但对晶粒的生成速度影响更大,这是因为增大溶液浓度更有利于晶粒数目的增多.当溶液浓度很小时,晶粒生成的速度慢,因而来不及长大生成的晶粒多且小,呈多球形且粒子容易团聚,只有少数晶粒长大呈纤维状.当浓度增大时,晶粒生成的速度快,生成的晶粒少且大,多形成晶须.浓度越高晶须越粗长度越长,当浓度为 2.5 mol/L 时,晶须的长度可达 200 nm.但浓度过高晶粒的尺寸超越了纳米材料的规定界限.当溶液浓度为 1.0 mol/L 时,晶须长 100 nm 左右,晶须粗 6 nm 左右;尺寸最小,长径比最大.综上所述实验过程选取反应最佳浓度为 1.0 mol/L.

2.3.2 反应温度

温度对粒径的影响实际上归咎于温度对晶核生成速度和生长速度的影响^[5],而晶核生成的最大速度所在温度区间比晶核生长最大速度所处的温度区间低,即在较低的温度下有利于形成较小颗粒^[6].实验中控制温度为 40 ℃,可以得到直径为几纳米 Fe-Ni 合金.

2.3.3 搅拌速度

反应过程中搅拌速度对产物的形貌有一定影响.当反应过程中搅拌速度过低,反应物不能充分被还原,容易形成片状的块材,漂浮在溶液中.搅拌速度越高越有利于生成纳米级晶须,但速度过高容易形成微小的球形反应器,不利于生成晶须.只有搅拌速度适中才能生成粗度适中的 Fe-Ni 晶须.故反应过程中控制搅拌速度 1 000 r/min 左右.

3 结 论

1) 将 KBH_4 以一定比例加入 NaOH 溶液后,滴入铁、镍的二价混合溶液可以快速由液相还原反应得到 10 nm 左右的 Fe-Ni 合金.

2) 当溶液浓度小于 0.5 mol/L 时,粒子呈球形;当浓度大于 0.5 mol/L 时,生成晶须.当溶液浓度为 1.0 mol/L 时,晶须平均尺寸最小,长径比最大.

3) 反应过程中搅拌速度为 1 000 r/min 左右.

参考文献:

- [1] 李鹏,管建国,等. 1,2-丙二醇液相还原法制备纳米镍粉研究[J]. 材料科学与工艺, 2001, 9(3): 259-262
- [2] 周艳琼,白木. 纳米磁性材料[J]. 磁记录材料, 2001, 2(3): 32-35
- [3] SLEE J K M, TH, YU J H, et al. In-situ Alloying on Synthesis of Nanosized Ni-Fe Powder[J]. Nanostructured Materials, 1997(9): 153-156
- [4] 许华蕊,李凤生,陈舒林,等. 沉淀法制备纳米级粒子的研究[J]. 化工进展, 1996(5): 29-31, 57
- [5] 张朝平,勾华. 镍/铁复合纳米微粒中与粒径相关的控制参数及磁性能分析[J]. 化学物理学报, 2001, 14(5): 518-522
- [6] 吴金桥,王玉琨. 纳米材料的液相制备技术及其进展[J]. 西安石油学院学报(自然科学版), 2002, 17(3): 31-34, 38