

边界条件下铁镍纳米合金与一碳氯化物反应性能的研究

董国君* 张杰 万幸 张密林
(哈尔滨工程大学化工学院, 哈尔滨 150001)

关键词: 铁镍纳米合金; 一碳氯化物

中图分类号: O614.81

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2006)01-0175-04

Reaction Characteristics of Fe-Ni Nano-alloy and CCl_4 , CHCl_3 , CH_2Cl_2 under Boundary Condition

DONG Guo-Jun* ZHANG Jie WAN Xing ZHANG Mi-Lin
(College of Chemical Engineering, Harbin Engineering University, Harbin 150001)

Abstract: Fe-Ni nano-alloy was prepared by chemical reduction with KBH_4 as reducing agent and PEG as dispersant. The reacting performance of Fe-Ni nano-alloy with CCl_4 , CHCl_3 , CH_2Cl_2 has been studied. The high superficial energy of nano-alloy causes breakage of C-Cl bond in the presence of a little oxygen. XRD result shows the main phases of the alloy embedded with elemental carbon are Fe_3C , Fe_2C . The result of element analysis indicates that the reaction products are mainly FeCl_2 , NiCl_2 , Cl_2 .

Key words: Fe-Ni nano-alloy; carbon chloride

液相合成铁系元素及其合金纳米微粉, 一般是用硼氢化物^[1-4]等强还原剂将低价的 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 还原为金属单质。前文^[5]在合成须状 Fe-Ni-B-O 纳米合金及其组成方面进行了报道。实验中发现, 通氢还原的纳米合金在少量氧气的存在下, 可以和氯化物反应, 产物为 FeCl_2 、 NiCl_2 和 Cl_2 , 氯化物中的碳元素镶嵌在纳米合金微粉表面, 本文将对所合成的纳米合金与 CCl_4 反应的反应性能进行研究, 并对反应的机理做简单的描述。该项研究工作目前国内外尚未见文献报道。

1 实验部分

1.1 实验仪器及试剂

AgNO_3 ; $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; CCl_4 ; CHCl_3 ; CH_2Cl_2 ; $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 镍标准溶液 ($0.8957 \text{ g NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解在 10 mL

$\text{HCl}(1+1)$ 溶液中, 用水稀释至 1 L); $0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 氨性丁二酮肟溶液 (0.5000 g 丁二酮肟溶于 250 mL 氨水中, 用水稀释至 1 L); $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 碘的无水乙醇溶液和 $100 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 酒石酸-氨水混合液 (50.0 g 酒石酸溶于含 75 mL 氨水的水中, 加水至 500 mL); $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 铁标准溶液 ($1.7221 \text{ g NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 溶解在 $20 \text{ mL HCl}(1+1)$ 溶液中, 用水稀释至 1 L); 氨水 (1+1) 溶液; 盐酸 (1+1) 溶液; $80 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA 溶液, 试剂均为分析纯, 水为二次蒸馏水。

丹东射线仪器股份有限公司产 Y-500 型 X 射线衍射仪, Cu 靶 ($K\alpha$, $\lambda=1.54178 \text{ nm}$), 管电压 30 kV , 管电流 20 mA ; 日本岛津公司产 UV-1601 紫外可见光谱仪; 北京中惠普分析技术研究所产 SPH-500 氢气发生器; 管式反应炉。

收稿日期: 2005-07-05。收修改稿日期: 2005-09-18。

*通讯联系人。E-mail: dgj1129@163.com

第一作者: 董国君, 男, 41 岁, 副教授; 研究方向: 材料化学。

1.2 铁镍纳米合金与一碳氯化物的反应

准确称量一定质量的铁镍纳米合金粉末 (组分见文献^[5])于具有活塞的石英试管中,氢气置换空气后,放入管式炉中升温,在 400 °C 温度下通氢还原 2.0 h,以去除合金表面杂元素 O 提高其表面能。将还原后的铁镍纳米合金粉末于常温常压下直接缓慢加入装有过量一碳氯化物的三口瓶中,铁镍纳米合金全部加入后,用水洗涤铁镍纳米合金粉末及一碳氯化物层。水洗液用于 Fe²⁺、Ni²⁺、Cl⁻的测定,用过氧化氢氧化 Fe²⁺为 Fe³⁺,以紫外-可见分光光度法分别在 519 nm 和 536 nm 波长处测定铁、镍的含量^[6]。考虑到反应过程中可能生成一定量的氯气,氯气可能与水发生歧化反应,产生 ClO⁻和 Cl⁻,为证实该设想的可能性,水洗液用 NaOH 将 Fe²⁺、Ni²⁺沉淀除去后,采用莫尔法测定此时溶液中 Cl⁻含量,再向除去 Fe²⁺、Ni²⁺的水洗液(强碱性)中加入过量的 H₂O₂并将溶液煮沸以除去过剩的 H₂O₂,将 ClO⁻还原成为 Cl⁻,再采用莫尔法测定此时溶液中 Cl⁻含量。水洗后的粉末干燥后分别直接进行 XRD 测试、700 °C 氮气保护焙烧 2 h 进行 XRD 测试、700 °C 通氢还原 2 h 进行 XRD 测试。

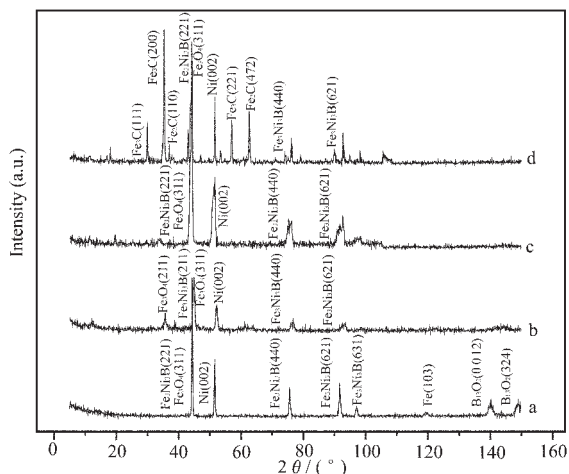
2 结果与讨论

2.1 合金中的碳元素

纳米合金与一碳氯化物反应前后及反应后通氢还原或氮气保护焙烧测试的 XRD 如图 1,2,3 所示。

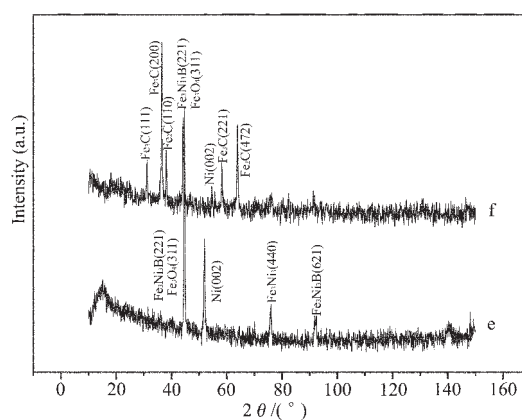
图 1 中 (b) 的 XRD 与反应前的铁镍纳米合金 XRD(a)相比,只多出了 Fe₃O₄ 特征峰,其它位置的峰完全一致,可见,CCl₄ 与铁镍纳米合金反应后,未反应的铁镍纳米合金仍然具有反应前的晶型,只不过在热斑作用下合金表面又嵌入了氧元素。(b)图中未出现碳化铁的衍射峰,表明此时碳元素是高度弥散在纳米合金的表面且没有形成晶相结构。图 1(c)与(a)相比,二者几乎完全一致,没有形成新的晶相,没有出现碳化物的特征峰,只不过 B₁₃O₂ 的特征峰消失。这是由于当温度升高至 700 °C,硼的氧化物会挥发,被氢气流带出恒温区,在反应管温度较低的出口处结晶形成白色物质附着在试管壁上,采用碱溶的办法将该白色结晶溶解在水中,进行硼元素的检测证实了硼的存在。该内容尚需进一步验证。(d)与(a)相比,同样失去 B₁₃O₂ 的特征峰。氮气保护焙烧结果(d)的 XRD 在 29.868° 出现 Fe₃C 的 [111] 晶面特征峰,35.277° 出现 Fe₃C 的 [200] 晶面特征峰,36.947° 为 Fe₃C 的 [̄110]晶面特征峰,56.963° 为 Fe₃C 的 [221]晶面

特征峰,62.614° 为 Fe₃C 的 [472]晶面特征峰。(c)与(d)相比,全部碳化铁特征峰消失,这可能是在纳米合金催化作用下,氢气和合金表面上的碳、氧元素反应生成小分子的有机化合物,该化合物呈白色气体状态排出反应体系,用硝酸银溶液吸收生成黑色的银沉淀,该白色雾状气体是甲醇和甲醛,该结构已经质谱分析证实,其定量关系尚有待于进一步验证。铁镍纳



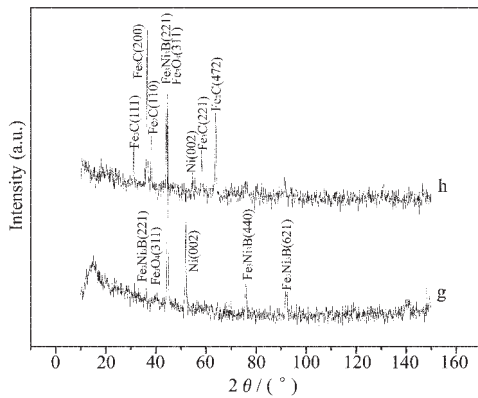
a: Nano-alloy before reaction
b: Powder after reaction of nano-alloy with CCl₄
c: Reduction in H₂ at 700 °C after reaction of nano-alloy with CCl₄
d: Calcined in N₂ at 700 °C after reaction of nano-alloy with CCl₄

图 1 纳米合金与 CCl₄ 反应微粉的 XRD 测试结果
Fig.1 XRD patterns of nano-alloy powder with CCl₄



e: Reduction in H₂ at 700 °C after reaction of nano-alloy with CHCl₃
f: Calcined in N₂ at 700 °C after reaction of nano-alloy with CHCl₃

图 2 纳米合金与 CHCl₃ 反应微粉的 XRD 测试结果
Fig.2 XRD patterns for powder from reaction of nano-alloy with CHCl₃



g: Reduction in H₂ at 700 °C after reaction of nano-alloy with CH₂Cl₂

h: Calcined in N₂ at 700 °C after reaction of nano-alloy with CH₂Cl₂

图 3 纳米合金与 CH₂Cl₂ 反应微粉的 XRD 测试结果

Fig.3 XRD patterns for powder form reaction of nano-alloy with CH₂Cl₂

米合金和 CHCl₃、CH₂Cl₂ 反应水洗后 700 °C 通氢还原或氮气保护培烧测试的 XRD 与纳米合金和 CCl₄ 反应的情况类似,如图 2、3 中的 e 和 f 及 h 和 g。由此可见,铁镍纳米合金与一碳氯化物作用生成的固体产物碳化物中的碳元素是以 Fe_xC 的形式存在铁镍纳米合金中。一碳氯化物与铁镍纳米合金反应后的固体产物在 700 °C 培烧并未烧结,说明生成 Fe_xC 使其烧结温度升高。

2.2 铁镍纳米合金与一碳氯化物反应产物的含量测定结果

如表 1,若铁镍纳米合金与一碳氯化物反应生成

的产物全部为 MCl₂ 而没有 Cl₂ 生成,应有 $n_5/n_3=2$ 。实验所测得生成 Cl⁻ 的总量大于金属离子总量的 2 倍,未加过氧化氢时,纳米合金与 CCl₄、CHCl₃、CH₂Cl₂ 反应 n_4/n_3 依次为 2.24、7.11、12.51; 而加入过氧化氢时, n_5/n_3 分别为 2.42、8.91、14.87。多余的这部分 Cl⁻ 是由反应生成的 Cl₂ 和水发生歧化反应所致,加入过氧化氢后所测出 Cl⁻ 的物质的量的总量 n_5 大于 n_4 , 二者的差值 n_7 为过氧化氢将 ClO⁻ 还原所生成的 Cl⁻。过氧化氢还原前后 Cl⁻ 离子量的比值即 $n_7/n_6 < 1$, 而非 $n_7 = n_6$, 这一结果,是因为当用水溶解反应产生的 MCl₂ 时,所生成 Cl₂ 与水发生了歧化反应生成 Cl⁻ 和 ClO⁻, 由于 ClO⁻ 的氧化性和未反应的纳米合金的还原性,导致部分纳米合金和部分 ClO⁻ 发生反应,从而使 $n_7 < n_6$ 。空气吹扫一碳氯化物与纳米合金反应体系,以除去气相中的 Cl₂,再水洗固体,测得的 Cl⁻ 量大于铁镍总量的 2 倍,表明反应生成的 Cl₂ 部分进入气相中,部分被合金表面所吸附。铁含量远大于镍含量 ($n_1 > n_2$),表明一碳氯化物与纳米合金中还原性较强的铁更易于发生反应; n_7/n_6 逐渐减小, 由于 CCl₄(293 kJ·mol⁻¹)、CHCl₃(未知)、CH₂Cl₂(315 kJ·mol⁻¹) 键能依次增大,与纳米合金反应的剧烈程度随之减弱,即未参与反应的铁镍纳米合金相对量增大,从而使得 Cl₂ 歧化生成的 ClO⁻ 更易与铁镍纳米合金发生氧化还原反应,ClO⁻ 的相对量减小。实验测得结果 n_4/n_3 和 n_5/n_3 依次增大,可以认为,沿 CCl₄、CHCl₃、CH₂Cl₂ 的顺序,分子中的 C/Cl 依次为 1:4、1:3、1:2,若解离产生相同量的 Cl,同时产生的 C 量增多,当生成 Fe_xC 时,既要消耗的 Fe²⁺ 增多,导致 n_4/n_3 和 n_5/n_3 依次增大。

表 1 纳米合金和氯化物反应的 Fe²⁺、Ni²⁺、Cl⁻ 含量测定结果

Table 1 Analysis results on composition of Fe²⁺, Ni²⁺, Cl⁻

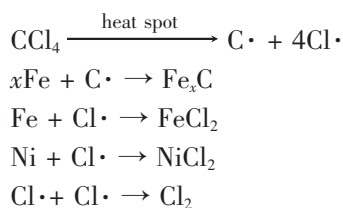
Reactant	CCl ₄	CHCl ₃	CH ₂ Cl ₂
Fe Content / (mol·L ⁻¹), (n_1)	0.008808	0.001428	0.000108
Ni Content / (mol·L ⁻¹), (n_2)	0.004400	0.000752	0.000056
Total Content of Fe and Ni / (mol·L ⁻¹), (n_3)	0.013208	0.002180	0.000164
Cl ⁻ Content before H ₂ O ₂ Reduction / (mol·L ⁻¹), (n_4)	0.029604	0.015500	0.002052
Cl ⁻ Content after H ₂ O ₂ Reduction / (mol·L ⁻¹), (n_5)	0.032004	0.019424	0.002440
n_4/n_3	2.24	7.11	12.51
n_5/n_3	2.42	8.91	14.87
$n_6 = n_4 - 2n_3$	0.003188	0.003188	0.001724
$n_7 = n_5 - n_4$	0.002400	0.002400	0.000388
n_7/n_6	0.753	0.352	0.225

2.3 反应机理描述

结合上述试验结果,对纳米合金与一碳氯化物

反应的机理做如下描述。纳米合金具有较高的表面能,在少量氧存在下,即纳米合金与少量氧发生反

应,形成表面能高、活性大,但又不足以引起反应体系温度升高的纳米合金粉末,纳米合金与空气中的氧作用形成“热斑”,即“能量很高的物质点”。热斑的能量足够高,大于 C-Cl 键的键能并使之解离成为原子或自由基,合金中的铁镍具有很强的还原性,二者发生反应得到 FeCl_2 和 NiCl_2 ,合金中 Fe 的还原性大于 Ni 的还原性,优先和 Cl 结合,因而测定结果 FeCl_2 的量大于 NiCl_2 的量。一碳氯化物中的碳元素在合金中形成 Fe_3C 、 Fe_2C ,实验中未发现 Ni_xC 相。解离出来的 Cl 原子结合成为 Cl_2 ,或进入气相,或被合金表面吸附。当用水洗涤反应后的纳米合金及一碳氯化物时, Cl_2 溶解在水中并发生歧化反应生成 Cl^- 和 ClO^- ,碱性介质沉淀 Fe^{2+} 、 Ni^{2+} 之后,加入 H_2O_2 还原 ClO^- ,导致溶液中 Cl 含量增加,如表 1 中 $n_5 > n_4$ 。热斑作用下纳米合金与一碳氯化物反应可用下述链式反应机理描述(以 CCl_4 为例)。



3 结 论

通过实验研究发现活化的铁镍纳米合金在热斑

作用下可以和性能稳定的一碳氯化物反应,其产物为 FeCl_2 、 NiCl_2 、 Cl_2 和 Fe_xC ,XRD 测试表明碳元素与 Fe 形成 Fe_xC ,其它产物水洗后进入水相。一碳氯化物解离产生的 Cl 结合生成 Cl_2 、 Cl_2 或进入气相或被吸附在合金的表面,水洗时发生歧化反应得到 Cl^- 和 ClO^- 进入水相,元素含量分析证实上述结论。

参考文献:

- [1] YI Ge, ZHANG Bang-Wei. *Journal of Materials Processing Technology*, **2001**,**117**:37~42
- [2] Stolk J, Manthiram A. *Materials Science and Engineering*, **1999**,**B60**:112~117
- [3] Giri A K, Chowdary K M, Humfld K D, et al. *IEEE Transactions on Magnetics*, **2000**,**36**(5):3026~3028
- [4] Forster G D, Barquin L F, Cohen N S, et al. *Journal of Materials Processing Technology*, **1999**,**92**(93):525~528
- [5] DONG Guo-Jun(董国君), ZHANG Jie(张杰), ZHANG Min-Lin(张密林). *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese Journal of Inorganic Chemistry)*, **2005**,**21**(9):1407~1411
- [6] GUO Yu-Guo(郭玉国), ZHANG Ya-Li(张亚利), GUO Guo-Lin(郭国霖), et al. *Fenxi Ceshi Xuebao(Chinese Journal of Instrumental Analysis)*, **2002**,**21**(3):21~24