

溶液中铝还原制备 Fe-Co 合金纳米粉体*

张焯焯 周增均¹ 张启运 李星国(北京大学化学与分子工程学院; ¹北京大学介观物理国家重点实验室, 北京 100871)

摘要 为了获得价廉而方便的制取 Fe-Co 纳米粉体的方法, 在 pH ~ 3, 40 °C 条件下用铝粉还原 FeSO₄ · (NH₄)₂SO₄ 和 CoSO₄ · (NH₄)₂SO₄ 的混合溶液, 制得了平均粒径为 15 nm 的 Fe-Co 固溶体粉体. 用 XRD 鉴定了合金的物相和粒度, ICP 方法分析了合金的成份. 实验表明, 固溶体的成份可以通过改变溶液中 Fe²⁺ 和 Co²⁺ 的比例而得以调整.

关键词: Fe-Co 合金, 固溶体, 纳米粉体

中图分类号: O645

Fe-Co 合金有良好的磁学性质, 其纳米粉体除了用物理的方法合成以外, 用化学还原制备也屡见诸文献, 如利用混合羰基化合物还原制备^[1]; 从水、醇或其它有机溶液中还原铁和钴的无机或有机化合物的混和溶液来制备 Fe-Co 合金超细粉体等^[2-3]. 这些报道分别用铁、钴的硫酸盐、氯化物或有机物为原料, 但共同的是多采用碱金属的硼氢化物或硼氢有机化合物做还原剂. 这样一来, 还原产物或多或少常是含硼的 Fe-Co-B 三元合金. 为了试验一种制备单纯的 Fe-Co 合金而又价格低廉的方法, 本文在以前用 Zn 作还原剂的基础上^[4], 采用金属铝粉作还原剂, 还原 FeSO₄ · (NH₄)₂SO₄ 和 CoSO₄ · (NH₄)₂SO₄ 混合溶液以制取 Fe-Co 合金的纳米粉体.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

所用 FeSO₄ · (NH₄)₂SO₄ · 6H₂O, CoSO₄ · 7H₂O 和 (NH₄)₂SO₄ 均为北京化工厂生产的 AR 级试剂, 铝粉为美国产, 纯度 99%, 平均粒径 75 μm.

XRD 在日本理学 Rigaku 仪上进行. Cu K_α, 40 kV, 100 mA, 扫描速度 8 ° · min⁻¹. 元素分析在美国 Leeman 公司产 ICP-AES 仪上进行. 条件: 输出功率 1.1 kV, 冷却器 8 L · min⁻¹, 辅助器 0.5 L · min⁻¹.

1.2 实验方法

按照离子质量比(下同)Fe²⁺: Co²⁺分别为 2: 1、1: 1 和 1: 2 称取相应 FeSO₄ · (NH₄)₂SO₄ 和 CoSO₄ ·

(NH₄)₂SO₄ 分子式的量配成干盐混和盐, 研细和研匀备用. 在水浴上 4 份 100 mL 的水分别保持 20、40、60 和 80 °C 向其中溶入干盐配成饱和溶液, 用稀硫酸调节 pH ~ 3, 在不断的电磁搅拌下加入铝粉各 0.5 g. 反应 3 h 并随时维持 pH ~ 3. 用磁铁检验反应产物, 发现高于 40 °C 以后的产物才能为磁铁所吸引. 此外, 高于 80 °C 时, 溶液开始水解. 因此反应温度定在 40 °C.

产物滤出后, 水洗净, 再用稀 NaOH 溶去残余的铝粉, 然后用水、无水乙醇洗涤并抽真空干燥.

2 结果与讨论

Fe²⁺: Co²⁺不同比例的三个样品的还原产物的 XRD 衍射花样见图 1. 还原前后样品的成份分析则列于表 1.

由图 1 可以看出, 无论那个样品的 XRD 谱图上似乎主要表现都是 Fe 的峰, 而 Co 的峰则很弱. 不过 XRD 图谱中有一个特点, 即 Fe (110) 的衍射角 2θ 值为 44.671°, Co_{hex} (002) 为 44.762°. 而 Co_{cubic} 最强峰 (111) 为 44.216°. 因此, 如果它们同时出现将会峰峰相叠, 难于分辨, 从而难于判断是否有游离的 Co 存在以及它的量. 不过无论如何, 游离 Co 的含量从图上已出现的峰高看来只会是很低的, 可是从产物的成份分析(表 1)来看, Co 的含量却又是很高的, 这个矛盾只能解释为 Co 固溶入了 Fe 形成 Fe-Co 固溶体. 由于 Fe 和 Co 的原子半径极为接

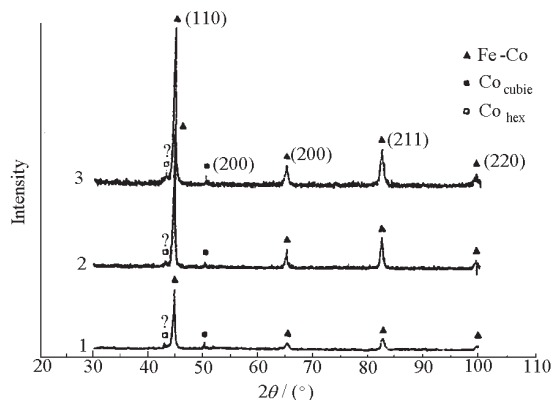


图1 Al还原 Fe^{2+} , Co^{2+} 混合溶液产物的XRD图谱
Fig. 1 The XRD patterns of reduced product in $\text{Fe}^{2+} + \text{Co}^{2+}$ mixed solution by aluminum powders

$\text{Fe}^{2+} : \text{Co}^{2+}$ (mass ratio) are 1) 2:1; 2) 1:1; 3) 1:2

近,分别为0.127和0.126 nm.因此,固溶体主体的那个元素的XRD峰值并不会因此出现明显的位移.微弱 Co_{cubic} (200)的出现,至少说明产物中尚有微量游离的立方Co晶体存在.有意思的是,图上似乎还表明有六方 Co (100)的出现.因为它的峰很弱且角度不甚精确,难于进一步确证,若如此,那么在所述条件下竟然会同时还还原出不同的两种Co晶体来.

经对XRD粉末数据库的仔细核查,并未发现有独立的Fe和Co的中间化合物相出现.将图1中样品1两份分别抽真空在60℃和600℃处理3h后所得XRD谱如图2所示.由图可见,在600℃处理后的XRD峰呈现为均匀的以Fe为主体的Fe-Co固溶体,它的峰显著变高变尖,不再有游离的Co峰出现.

以表1中的数据作图,如图3所示.可以看出反应物和产物中一定浓度范围内Co含量呈直线关系.亦即调整反应物中 Co^{2+} 和 Fe^{2+} 的比例,还原后可以得到不同成份的Co-Fe合金粉体.

在TEM的观察下合金颗粒尺寸为100~200 nm,但根据最强峰的半峰宽由Scherrer方程^[5]计算,

表1 反应物和产物中Co的质量比

Table 1 The relationship of Co content between reactants and product (mass ratio, %)

Sample	$\text{Co}^{2+} / (\text{Co}^{2+} + \text{Fe}^{2+})$	$\text{Co} / (\text{Co} + \text{Fe})$
1	33.5	36.6
2	45.6	47.8
3	66.8	63.8

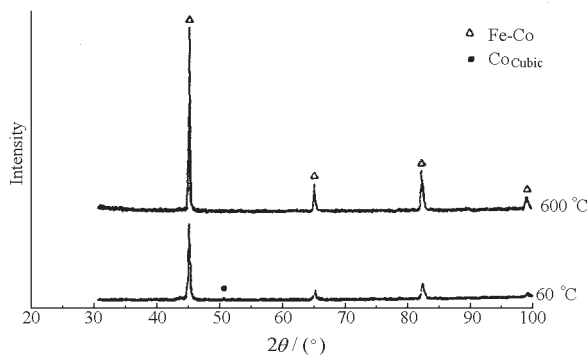


图2 产物在60℃和600℃热处理3h后的XRD图谱
Fig. 2 The XRD patterns of the product after heat treatment at 60℃ and 600℃ for 3 h

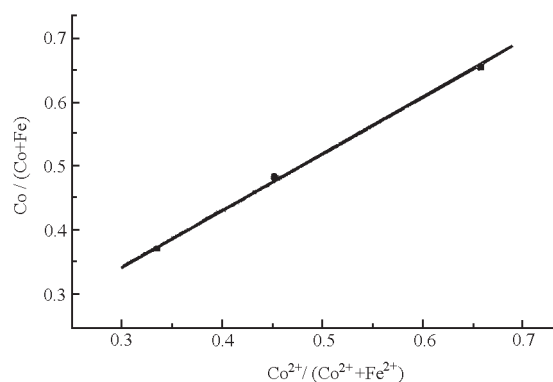


图3 反应物和产物中Co质量比的关系

Fig. 3 The relationship of Co content (mass ratio) between reactant and product

所得粒径约为15 nm,说明这些颗粒呈团聚体存在.

3 结论

用铝粉还原 $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 $\text{CoSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的混合溶液可以制得单颗粒粒径约为15 nm的Fe-Co合金粉体;调节反应物中 $\text{Fe}^{2+} : \text{Co}^{2+}$ 的比例(质量比),可以获得不同成份的合金.产物经600℃热处理后可以获得均匀的合金粉体.

References

- Suslik, S. S.; Fang, M.; Hyeon, T. *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*: 11960
- Zhang, L.; Manthiram, A. *J. Appl. Phys.*, **1996**, *80*: 4534
- Bönnemann, H.; Brijoux, W. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1990**, *29*: 273
- Yu, Y.; Zhang, Q. Y.; Li, X. G. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, **2003**, *19*: 436 [俞莹, 张启运, 李星国. 物理化学学报(*Wuli Huaxue Xuebao*), **2003**, *19*: 436]
- Guinier, A. X-ray diffraction. San Francisco: Freeman, 1963: 124

The Preparation of Fe-Co Alloy Nanoparticles by the Reduction of Aluminum Powders in a Mixed Sulfate Solution*

Zhang Ting-Ting Zhou Zeng-Jun¹ Zhang Qi-Yun Li Xing-Guo

(College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University; ¹ State Key Laboratory for Mesoscopic Physics, Beijing 100871)

Abstract A cost effective and convenient method for preparing nanopowders of Fe-Co alloy has been developed. The finely divided powders of Fe-Co alloy in the form of solid-solution were obtained in the $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ and $\text{CoSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ mixed solution by the reduction of aluminum powders at 40 °C and pH ~ 3. The product of Fe-Co alloy was identified by XRD method and the calculated size of these nanoparticles was about 15 nm. Meanwhile, the compositions of obtained samples were analyzed by ICP-AES method. Experiment indicated that the composition of the alloy could be easily controlled by changing the mass ratio of $\text{Fe}^{2+} : \text{Co}^{2+}$ in the solution.

Keywords: Fe-Co alloy, Solid-solution, Nanopowders