

室温固相反应制备非晶态 Co-B 纳米合金

钟国清, 蒋琪英

(西南科技大学材料科学与工程学院, 四川 绵阳 621010)

摘要:用 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 KBH_4 室温固-固相反应, 制备了非晶态 Co-B 合金纳米颗粒, 用等离子体发射光谱、X 射线衍射、透射电镜、电子衍射进行了表征, 结果表明产物主要是由平均粒径为 15~25 nm 的非晶态 Co-B 合金组成。

关键词:非晶态 Co-B 合金; 纳米颗粒; 室温固相反应; 制备

中图分类号: O782.8

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2005)07-0044-03

Preparation of amorphous Co-B alloys nanoparticles by room temperature solid-solid reaction

ZHONG Guo-qing, JIANG Qi-ying

(College of Materials Science and Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China)

Abstract: The amorphous Co-B alloy nanoparticles can be prepared very easily by the solid-solid reaction of the $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and KBH_4 powders at room temperature. The resultant is characterized by ICP, XRD, TEM, and selected-area electron diffraction. The results show that the resultant is mainly composed of the amorphous Co-B alloy nanoparticles with an average diameter of 15-25 nm.

Key words: amorphous Co-B alloy; nanoparticles; room temperature solid-solid reaction; preparation

金属硼化物是一类重要的无机功能材料, 具有长程无序、短程有序的结构特点, 作为磁性材料、电子材料和催化剂而被广泛使用, 如纳米级 Co-B 非晶态合金是一种有良好应用前景的高效和环境友好催化剂, 在乙腈加氢反应中具有较高的催化活性和较长的使用寿命, 有望代替 Raney Ni 而成为腈类加氢反应的新型催化剂^[1]。目前金属或金属合金纳米颗粒的制备已有许多报道^[2-5], 一般来说金属硼化物可通过固-固反应来制备, 但制备过程中反应温度常常超过 1 000 °C^[6]。由于高温下产物的烧结和重结晶过程, 采用高温固-固反应方法不能得到非晶态的金属硼化物纳米颗粒。尽管非晶态金属硼化物合金纳米颗粒可用金属离子的无机盐和硼氢化物在室温下通过溶液反应制备^[7-9], 但在液相反应中无法用难溶于水或在水中易水解的金属盐作反应物来合成, 且金属盐和硼氢化物溶液的浓度、混合方式、溶液的 pH 值和反应时间等因素对纳米颗粒的组成和性质有重要影响^[10], 硼氢化物的耗量也特别大。最近笔者发现通过用金属无机盐和硼氢化钾粉末直接在室温下进行固-固相反应, 很容易制备出金属硼化物非晶态合金纳米颗粒, 而通过简单的室温固-固相反应制备合金纳米颗粒的研究还未见文献报道。也许这种简便的制备方法将可以用来大规

模生产一些非晶态金属硼化物合金纳米颗粒, 本文中报道 Co-B 非晶态合金纳米颗粒的室温固-固相反应制备并进行表征。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

等离子体发射光谱仪, IRIS 1000 型; 透射电子显微镜, JEM-200CX 型; 多晶 X 射线衍射仪, D/MAX 2550 VB/PC 型, 铜靶 $K_{\alpha 1}$ 射线 ($\lambda = 0.154 \text{ nm}$), 石墨单色仪, 工作电压 40 kV, 工作电流 100 mA, 扫描速度 $2^\circ/\text{min}$, 室温下收集 $3^\circ \sim 80^\circ$ 衍射数据; 电热恒温真空干燥箱, DZ60 型。 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 KBH_4 等所用化学试剂均使用分析纯。

1.2 Co-B 合金的制备

先将 4.76 g (20 mmol) $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 置于玛瑙研钵中, 研细后用少量丙酮润湿, 随后加入白色的 KBH_4 粉末 2.16 g (40 mmol), 反应物立即变黑, 同时放出大量无色无味气体, 表明反应已迅速进行。润湿 pH 试纸显示这种气体呈中性。继续研磨 5 min, 整个研磨反应在室温下进行。然后将产物转移到烧杯中, 加入去离子水反复洗涤, 离心分离除去洗涤液, 直至洗涤液中无氯离子为止 (用 AgNO_3 溶液检验), 再用适量丙酮洗涤, 以除去产物中含有的水分。将含有

黑色产物和丙酮的湿泥浆样混合物转移至干燥的培养皿中,在 60℃真空干燥箱中干燥 3 h,以除去丙酮及少量残余水分,得到很细的黑色粉末。

产物的组成用化学法和等离子发射光谱(ICP)方法测定。样品先用浓硝酸溶解,样品溶液中的钴离子含量用 EDTA 滴定法测定,而硼的含量则用 ICP 方法(波长 249.77 nm)来测定。

2 结果与讨论

2.1 组成分析

用浓硝酸溶解黑色粉末产物时发现,浓硝酸滴到固体样品上,发生剧烈反应并有火花冒出,同时产生大量棕黄色的气体(NO_2)。因此可以初步判断黑色固体产物非氧化物,而是金属或合金类化合物。笔者以 KBH_4 对 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 摩尔比 2:1 进行了数次相同条件下的重复制备实验,所得的产物组成一致。金属硼化物的分析结果为: $w(\text{Co}) = 89.2\%$, $w(\text{B}) = 5.7\%$,其组成为 Co_xB ($x = 2.8 \sim 3.0$)。由于钴和硼的相对含量低于 100%,产物中必定含有其他元素。由于反应的残余物 CoCl_2 及 KBH_4 ,或反应中的其他生成物(KCl 、 H_3BO_3 或 KBO_3)很容易被反复洗涤过程中的大量去离子水除去,但在制备过程中新生成的 Co-B 合金颗粒可能会被空气中的氧气所氧化。因此产物中除钴和硼外,另外可能存在的元素极可能是氧,其相对含量大约 5.1%,氧原子可能以钴氧化物的形式存在。

2.2 XRD 谱

Co-B 合金的 XRD 谱如图 1 所示,图中 $2\theta = 45^\circ$ 附近有一个非常宽的弥散峰,是典型的非晶态材料的衍射图谱^[7]。表 1 列出了一些相关物质的 XRD 卡片。由图 1 和表 1 可知,所制得的产物 XRD 图谱中未出现 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 或 KBH_4 的特征衍射峰,出现的惟一衍射峰对应的晶面间距($d = 0.2033 \text{ nm}$)与金属 Co 的特征衍射峰对应的晶面间距和 Co_4B 的特征衍射峰对应的晶面间距比较相近。这表明产物主要由非晶态 Co-B 合金化合物组成,与元素组成分析结果一致。

(上接第 43 页)

以提升到 23%。使用有机溶剂清洗使用过的 SbSn 金属间化合物,可以在一定程度上恢复其脱硫能力。

参考文献

[1] 王基铭.[J].石油炼制与化工,1999,30(5):1-4.

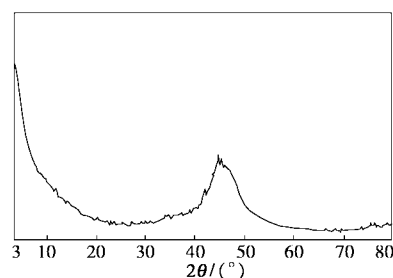


图 1 非晶态 Co-B 合金纳米颗粒的 XRD 图谱

表 1 一些物质的 XRD 卡片

物质	d/nm	I/I_0	h	k	l	文献
Co	0.2047	100	1	1	1	JCPDS 15-806
Co_4B	0.2050	100	0	2	2	JCPDS 39-1107
CoCl_2	0.5810	100	0	0	3	JCPDS 15-381
$\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.5514	100	1	1	0	JCPDS 25-242
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.5636	100	1	0	1	JCPDS 29-466
KBH_4	0.3366	100	2	0	0	JCPDS 10-112
KCl	0.3146	100	2	0	0	JCPDS 41-1476

2.3 选区电子衍射和 TEM

Co-B 合金的选区电子衍射图如图 2 所示,图中的德拜环呈现出宽阔、弥散的环状,这证明了所制得产物的是非晶态化合物,与 XRD 结果一致。

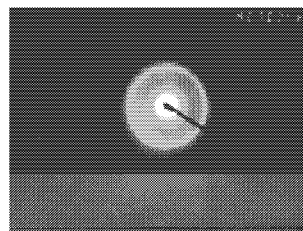


图 2 非晶态 Co-B 合金纳米颗粒的选区电子衍射图

新鲜的非晶态 Co-B 合金的形貌和颗粒大小由透射电子显微镜测定,TEM 图片如图 3 所示。从图中可以发现,非晶态 Co-B 合金微粒是由平均粒径为 15~25 nm 组成的纳米颗粒,其颗粒为球形,并且存在着一定的团聚现象。纳米粒子表面能高,倾向于团聚,以降低其表面能。

[2] 黄贻深.[J].中国科学院研究生院学报,2000,17(2):59-61.

[3] Onda A, Komatsu T, Yashima T. [J]. Phys Chem Chem Phys, 2000, 2(13):2999-3005.

[4] Imamura H, Wallace W E. [J]. J Phys Chem, 1980, 84(24):3145-3147.

[5] 周本濂.[J].材料研究学报,1997,11(6):576-586.

[6] Lu S H, Yang I C, Hai Mei, et al. [J]. Petroleum Science and Technology, 2000, 18(5-6):657-670. ■

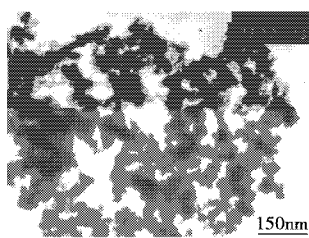


图 3 非晶态 Co-B 合金纳米颗粒的 TEM 照片

2.4 讨论

通常固-固反应都是在高温下进行的,这是因为固-固反应不仅需要一定的反应活化能,而且还需要反应物的原子或离子能够在固体反应中进行扩散,以便使反应进行完全。高温不仅能提供反应所需的活化能,而且还能加快分子或离子在固体中的扩散速度,所以固-固反应常常需要在几百度甚至上千度的高温下进行。

因为 KBH_4 具有很强的还原活性,而 Co^{2+}/Co 电对比 H_2/H^- 电对的标准电极电势值高得多,故 KBH_4 在室温下很容易与 CoCl_2 反应,使 Co^{2+} 还原为 Co ,其反应非常剧烈。此外,Co 元素的电负性(1.88)比 B 元素的电负性(2.04)小,Co 和 B 理论上能形成 Co-B 合金。

室温固-固相反应与高温固-固相反应有很大的不同,因为室温下原子或离子在固体中的扩散速度非常慢,故室温固-固相反应主要是表面反应。对本实验而言,反应仅发生在 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 粉末颗粒和 KBH_4 粉末颗粒接触的表面层分子或离子之间,反应的初级产物只能是一些很小的原子团簇。由于新产物具有和原始反应物不同的性质,这些新生成的原子团簇对原始反应物颗粒的附着能力较差。因为反应是在不断研磨反应混合物的条件下进行的,当 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 粉末表面的钴离子与 KBH_4 分子反应完之后,刚生成的原子团簇会立刻从 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 粉末表面上剥离下来。这些新裸露的反应物表面又会彼此继续发生反应,再次生成的产物又会从原始反应物颗粒表面上剥离掉,如此反复,直至反应完全为

止。由于反应非常迅速,反应主要发生在混合后的一两分钟内。因为刚生成的原子团簇总是很快从原始反应物颗粒表面上剥离下来,在这种情况下,就不可能发生原子团簇的再生长过程。不像高温固-固相反应,在室温固-固相反应时原子团簇的结构排列或结晶化非常缓慢,也不会发生烧结而使颗粒变大。

虽然产物主要是 Co-B 合金纳米颗粒,但其中含有一些金属氧化物。这主要是因为反应在空气中进行的,新鲜的 Co-B 合金纳米颗粒容易被空气中的氧气所氧化。因此反应时间不宜过长,以 5min 左右为宜。但是若室温固-固相反应操作是在保护气中,或是在充有惰性气体(如干燥的氮气)的球磨机中进行,那么产物被氧化的问题就可能避免。

由于室温固-固相反应的初级产物不涉及到水溶液,一些难溶于水、在水中易水解或高温下易挥发的金属盐都可作反应物进行合成,从而拓宽了反应物的选择范围,用这种方法可以合成出一些新型金属硼化物,而且合成工艺简便、成本低廉,具有一定的应用开发价值。

参考文献

- [1] 王明辉,李和兴,邓景发.[J].催化学报,1999,20(5):548-552.
- [2] Wada Y, Kuramoto H, Sakada T, et al. [J]. Chem Lett, 1999, 29(7): 607-608.
- [3] Lee Shao-Pai, Chen Yu-Wen. [J]. J Molecular Catalysis A, 2000, 125(1-2): 213-223.
- [4] Li Hexing, Chen Xingfan, Wang Minghui, et al. [J]. Applied Catalysis A, 2002, 225(1-2): 117-130.
- [5] Forster G D, Barquin I F, Bilsborrow R I, et al. [J]. J Mater Chem, 1999, 9: 2537-2544.
- [6] Greenwood N N, Earnshaw A. Chemistry of the Elements[M]. Oxford: Pergamon Press, 1984. 163-165.
- [7] van Wontergheem J, Morup S, Koch C J W, et al. [J]. Nature, 1986, 322: 622-623.
- [8] Wells S, Charles S W, Morup S, et al. [J]. J Phys: Condens Matter, 1989, 1(43): 8199-8208.
- [9] Shen Jianyi, Hu Zheng, Zhang Qinghong, et al. [J]. J Appl Phys, 1992, 71(10): 5217-5221.
- [10] Linderoth S, Morup S. [J]. J Appl Phys, 1991, 69(8): 5256-5261. ■

《中国粉体工业通鉴》(2005 版)征订启事

《中国粉体工业通鉴》(2005 版)收录了 2004 年度发生的相关粉体资讯,设有政策信息、专家论坛、论文选萃、市场经纬、行业动态、成果推介、专利信息、项目信息、业界精英、他山之石、行业媒体等 11 个栏目,全书共 50 余万字。该书涵盖与粉体工业相关的国家产业政策信息、专家评述粉体行业现状及前景的言论和论文、有关粉体行业科技、经济、市场动态,以及粉体新产品、新技术、新设备、新成果的大量资讯,尤其是大量的大专院校科研院所成果推介信息、专利信息、招商引资信息、寻求技术合作及转让信息、拟在建项目等,项目数量多,信息量大。

每本定价 200 元,可办理邮购,免收印刷品挂号费,款到即邮。

联系人:张劲松 电话:010-64444113/64444115 传真:010-64444026 E-mail: zhangjs@cheminfo.gov.cn

汇款地址:100029 北京安外小关街 53 号 收款人:北京中化信深达信息技术有限责任公司联合征订中心