

研究简报

气相合成氮化铁纳米粉末及其物性表征

曹茂盛* 邓启刚

(齐齐哈尔轻工学院, 齐齐哈尔 161006)

关键词: 热化学气相法 氮化铁 纳米粉末

八十年代中期, 田中隆夫研究了 $\text{FeCl}_2 \cdot \text{NH}_3$ 气相反应法合成多相氮化铁微粒子的技术^[1]。近年来, 我们对气相法合成氮化铁超细粉末的技术与工艺进行了深入研究, 改进了合成反应器与相应的合成工艺, 从而制备了均匀、高纯、链状、纳米级的氮化铁粉末。与田中隆夫的研究结果比较, 本产物的物相、形貌、粒径、组分及磁特性指标都得到了明显改善^[2]。

实验方法与实验过程

实验试剂与仪器: $\text{FeCl}_2 \cdot \text{nH}_2\text{O}$ (化学纯), NH_3 (99.9%), H_2 (99.99%), N_2 (99.99%); 多层管状反应器(自制), 多级管式加热炉(自制); Rigaku D/max- rA 衍射仪, JEM-200cx 电镜, VG Mark II 能谱仪, SALD 粒度分析仪, PAR 155 磁强计, PE 240 c 元素分析仪。

采用热化学气相法, 使 FeCl_2 蒸气在高温下与 NH_3 、 H_2 混合气体进行气相反应合成氮化铁纳米粉末。这里使用的反应器为三层四段管状^[3]。按反应进行过程, 反应器中设置了原料蒸发室、均匀混气区、均匀成核区和同轴加热均匀生长区。反应器最外层通入 NH_3 与 H_2 气, 中间层通入保护气 $\text{N}_{2(1)}$, 最内层通入载气 $\text{N}_{2(2)}$ 。

实验中, $\text{FeCl}_2 \cdot \text{nH}_2\text{O}$ 粉末置于蒸发室, 先将反应器抽真空, 然后缓慢升温, 同时用高纯 N_2 气连续吹扫, 并配入少量 H_2 气, 以防止 $\text{FeCl}_2 \cdot \text{nH}_2\text{O}$ 脱水时发生氧化^[4]。经脱水处理后的 FeCl_2 蒸发, 由载气送至均匀混气区, 混合气反应物在成核区瞬间完成核化反应, 核粒子在真空泵的连续抽运下迅速脱离均匀生长区, 从而抑制其过分生长。实验中控制 $\text{NH}_3/\text{FeCl}_2$ 的摩尔比在 40~45 之间, 反应温度与压力分别控制在 800~950 °C、0.6~0.9 atm 之间。反应结束后, 在 450 °C 左右的温度下通入高纯 NH_3 气, 保温 10~20 min^[5]。

实验结果与讨论

一. 粉末物性表征

* 收稿日期: 1995-02-27。

黑龙江省自然科学基金资助项目。

* 通讯联系人。

第一作者: 曹茂盛, 男, 34 岁, 副教授。从事超微颗粒制备、物性研究及其在特种复合材料中的应用。

对产物进行 XRD 测试, 给出图 1 所示的典型结果。通过对照 PDF (ASTM) 标准卡片核实, 图中标记 “*” 和 “#” 号的衍射峰分别为 γ -Fe₄N 和 Fe₃N 的特征峰, 而没有发现 γ -Fe 与氧化铁的特征峰。说明产物由 γ -Fe₄N 和 Fe₃N 两种物相组成, 并且由衍射峰的相对强度判断 γ -Fe₄N 为主相。对粉末表面进行 XPS 分析给出图 2 所示的测试结果, 可以看出 XPS 谱中分别出现了 Fe_{3p}、Fe_{2p} 和 N_{1s} 的强特征峰, 证明产物由 Fe 和 N 两种元素组成。此外, XPS 谱中还出现了 C_{1s}

和 O_{1s} 的弱特征峰。对照 XRD 测试结果, C_{1s} 与 O_{1s} 峰的出现很可能是由于粉末表面吸附了少量的 O₂ 与 CO₂ 所致。因为 XRD 谱中没有出现含 C 与 O 的物相。事实上, 从本文给出的粒径分析结果就可以分析出, 颗粒表面活性较高, 极有可能在贮存或测试制样前发生表面氧化或吸附现象。对粉末进一步进行元素分析, 结果表明粉末中的杂质 C 与 O 的总含量在 1.2% 以下。因此, 综合上述分析结果, 本产物物相较纯, 杂质含量较低。

与田中隆夫的研究结果不同, 本产物中未检测出 γ -Fe, 原因在于本反应实验中除对各路反应气预热处理外, 实现了反应气均混、均匀成核及均匀生长等技术。特别是采用过量 NH₃ 反应气后, 使合成

反应能够进行完全。此外, 反应结束后, 在低温下采用高纯 NH₃ 气对产物进行处理, 完全排除了 γ -Fe 存在的可能性^[6]。

对产物进行 TEM 测试, 结果表明粉末呈均匀的球形链状, 粒径数量级在 10 nm, 如图 3 所示。进一步进行粒度分布频数测试, 给出图 4 所示的结果。可见, 本产物的平均颗粒径小于 20 nm。而产物的 VSM 测试结果表明, 本产物饱和磁化率 σ_s 与矫顽力 H_c 值分别为 126 emu/g 和 460 Oe, 这些物性指标均高于田中隆夫的相应值^[2]。

二．反应压力与温度对粉末产率与粒径的影响

实验证实, 反应压力对粉末的生成率有很大影响。随反应压力增大, 粉末产率呈线性增加趋势, 如图 5 所示; 同时压力增大还将导致粉末平均粒径增大、粒径分布变宽, 如图 6 所示。反应温度对粉末生成的影响主要表现在成核与核凝并两方面。随着反应温度升高, 成核速率初始增加迅速, 而当温度升至 850 以上时, 温度对成核速率的影响已不显著。此时核粒子凝并与生长速度加快, 导致颗粒径增大、粒径分布展宽。

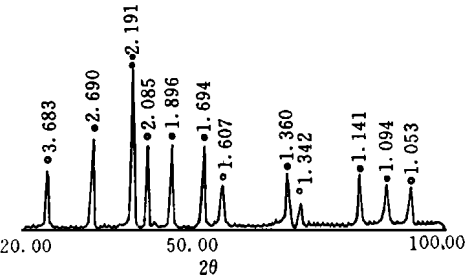


图 1 氮化铁超细粉末的 X 射线谱
Fig. 1\X-ray diffraction patterns
of nitrided-iron UFP

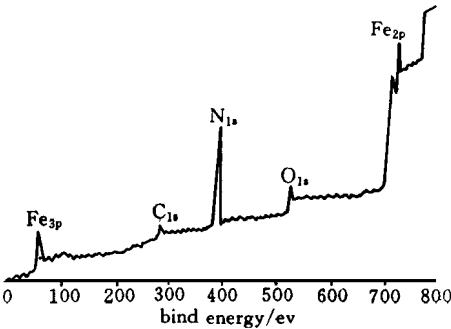


图 2 氮化铁超细粉末的 X 射线光电子光谱
Fig. 2 X-ray photoelectron spectra of nitrided-iron
UFP



图3 球形链状氮化铁超细粉末典型的透射电镜
Fig.3 Transmission electron micrograph of
typical chain-of-spherical nitrided-iron
UFP ($\times 1 \times 10^5$)

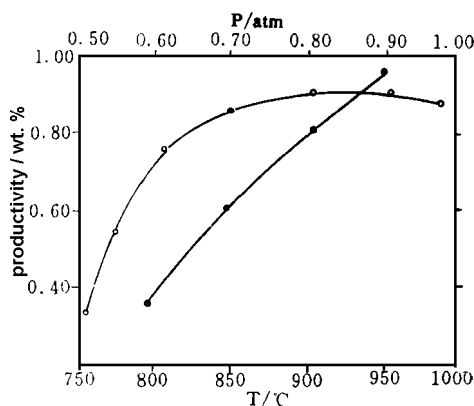


图5 反应压力与温度对氮化铁超细粉末产率的影响
Fig.5 Effect of reaction pressure and temperature
on the productivity of nitrided-iron UFP

○ temperature; ▼ pressure

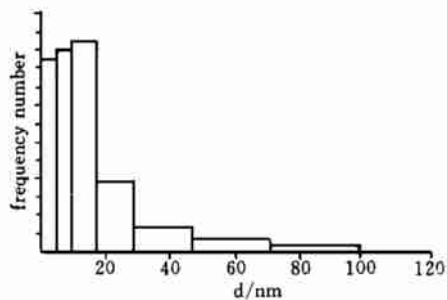


图4 氮化铁超细粉末的粒径分布
Fig.4 Distribution of diameter of nitrided-iron
UFP

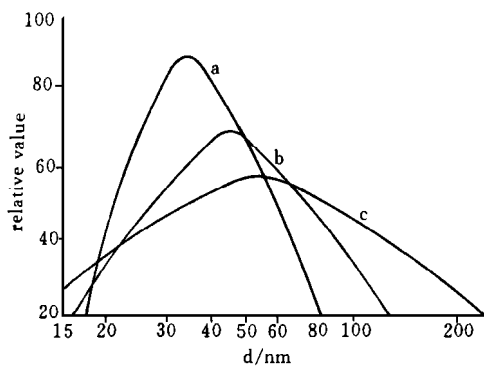


图6 不同温度与压力下氮化铁超细粉末的
粒径分布
Fig.6 Size distribution of nitrided-iron UFP under
the various reaction temperature and pres-
sure

a: T= 850 , P= 0.70 atm;

b: T= 900 , P= 0.80 atm;

c: T= 980 , P= 0.95 atm

参 考 文 献

- [1] 田中隆夫, JP 特开昭 60-111403, (1985).
- [2] 田中隆夫, 田川公照, 日本化学会誌, No. 5, 930 (1984).
- [3] 曹茂盛, 中国发明专利, 第 941090426 号.
- [4] 无机化合物合成手册, [日] 日本化学会编, Vol. 1, 曹惠民等译, 化学工业出版社, p. 444-445 (1983).
- [5] 曹茂盛, 邓启刚等, 硅酸盐通报, No. 6, 36 (1995).
- [6] 曹茂盛著, 超微颗粒制备科学与技术, 哈尔滨工业大学出版社, p. 188, (1995).

SYNTHESIS OF NITRIDED-IRON NANOMETER POWDER BY THERMAL CHEMICAL VAPOR-PHASE REACTION METHOD AND CHARACTERIZATION OF ITS PHYSICAL PROPERTIES

Cao Maosheng Deng Qigang

(*Qiqihaer Institute of Light Industry, Qiqihaer 161006*)

Nitrided-iron nanometer powder is prepared by thermal chemical vapor-phase reaction method, using $\text{FeCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ and NH_3 as starting material. The physical properties of the powder is measured by means of XRD, XPS, TEM, VSM etc, and physical phase shape, size and magnetic properties of the powder is also characterized. Experiment results show nitrided-iron ultrafine powder of uniform, high pure, chain-of-spherical and high magnetics can be prepared by improving synthesis reaction instrument. The physical property index of the powder prepared in this instrument is preferable to Tanaka's same study results.

Keywords: thermal chemical vapor-phase reaction method nitrided-iron nanometer powder