

掺杂稀土 La 的 Fe-Co 合金/石墨 纳米复合物的室温磁性能研究

张治平¹, 吴爱兵¹, 赵永超²

(1. 唐山学院 环境与化学工程系, 河北 唐山 063000; 2. 聊城大学 化学化工学院, 山东 聊城 252059)

摘要:以水热法制备的掺杂不同量稀土 La 的铁钴合金/钴铁氧体纳米复合物为前驱体, 通过与三聚氰胺在高纯氮气气氛中发生固相反应合成出掺杂稀土 La 的 Fe-Co 合金/石墨纳米复合物。XRD 表征结果显示, La 与 Fe, Co 形成了体心立方(bcc)结构的合金; 由 TEM, HRTEM 观察出, 掺杂 La 的 Fe-Co 合金纳米颗粒尺寸范围为 200~500 nm, 且被石墨层包覆; VSM 室温磁性能测试结果说明, 掺杂 La 的 Fe-Co 合金/石墨纳米复合物的饱和磁化强度随着 La 的掺杂量的增大先减小后增大, 而矫顽力先增大后减小。

关键词:稀土 La; Fe-Co 合金/石墨纳米复合物; 磁性能

中图分类号:O614.33⁺1 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-349X(2014)06-0031-04

A Study on Room-Temperature Magnetic Properties of Fe-Co Alloy Doped With Rare Earth La/Graphite Nanocomposites

ZHANG Zhi-ping¹, WU Ai-bing¹, ZHAO Yong-chao²

(1. Department of Environmental and Chemical Engineering, Tangshan College, Tangshan 063000, China; 2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Liaocheng University, Liaocheng 252059, China)

Abstract: Iron-cobalt alloy/cobalt ferrite nanocomposites doped with rare earth La are produced by using the hydrothermal method. Then, with the nanocomposites as an precursor and through a solid phase reaction with melamine in high pure nitrogen, Fe-Co alloy doped with rare earth La/graphite nanocomposites are synthesized. XRD results show that La and Fe, Co form an alloy with a body centered cubic (BCC) structure. TEM, HRTEM observation indicates that the size range of the alloy of Fe and Co doped with rare earth La, with a graphite layer coating, is 200~500 nm. VSM tests of magnetic properties at room temperature show that the saturation magnetization of Fe-Co alloy doped with rare earth La/graphite nanocomposites increases after the first decrease as the amount of doped La increases, but the coercivity first increases and then decreases.

Key Words: rare earth La; Fe-Co alloy/graphite nanocomposites; magnetic properties

Fe-Co 基合金是一种重要的软磁性材料, 具有高的饱和磁化强度和低的矫顽力^[1], 主要用于制作开关和存储铁芯、电话机膜片、高速打印机嵌铁等^[2]。另外, 由于其具有高的居里温度(高于 900 ℃), 可以在高温环境下保持良好的磁稳定性^[3], 所以也用于制作高温磁性组合设备元件和宇航核动力系统中的发电机铁芯等。当 Fe-Co 合金的尺寸达到纳米级

别时, 为了保持其稳定的纳米晶体性质, 需要对其进行表面包覆。其中比较典型的就是石墨(碳)包覆 Fe-Co 合金纳米复合材料, 因为石墨本身具有稳定的化学性质、电导率、机械性能和生物相容性等优点^[4], 所以这类复合材料近年来备受关注。稀土(Re)一过渡金属(Fe, Co 等)合金在磁性、磁光记录和热电装置等领域具有广泛的应用^[5]。有研究表明, 稀土元素的

收稿日期: 2014-09-02

基金项目: 2012 年度唐山市科学技术研究与发展计划项目(12140208A-10)

作者简介: 张治平(1958-), 男, 安徽合肥人, 教授, 主要从事化工材料研究。

掺杂可以从本质上影响 Co 基非晶薄膜的复数磁导率特性,稀土元素的适量掺杂可提高其高频软磁性能和共振频率^[6]。Q. M. Huang 等人通过电弧熔炼法制备了 $\text{La}(\text{Fe}, \text{Co})_{13}$ 合金,测量数据显示,样品的直流磁性质比得上块体 Fe 合金^[7]。

本文以水热法制备掺杂稀土 La 的铁钴合金/钴铁氧体纳米复合物作为前驱体,与三聚氰胺在高纯氮气气氛中发生高温固相反应,通过 X 射线衍射 (XRD) 和透射电子显微镜 (TEM, HRTEM) 分别对产物的组成和微观形态进行表征,用振动样品磁强计 (VSM) 测试样品的室温磁性能,进而探讨稀土 La 的掺杂量对产物室温磁性能的影响。

1 实验部分

1.1 实验试剂

氯化亚铁、氯化钴、氢氧化钾、三氧化二镧 (纯度 > 99.99%)、浓盐酸、三聚氰胺 $\text{C}_3\text{N}_3(\text{NH}_2)_3$ (以上试剂均为分析纯)、氮气 (纯度 > 99.999%)。

1.2 样品的合成与表征

利用水热法制备不同 La 掺杂量的 $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}/\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{La}_z\text{Fe}_{2-z}\text{O}_4$ 纳米复合物,然后分别以一定的摩尔比与三聚氰胺粉末混合,研磨均匀后,在高温、高纯氮气气氛中利用固相法合成出掺杂稀土 La 的 Fe-Co 合金/石墨纳米复合物。

样品的晶体结构及微观形貌分别用 XRD 和 TEM, HRTEM 来进行表征,其室温磁性能用 VSM 来进行测试。

2 结果与讨论

2.1 样品的相组成分析

2.1.1 前驱体 $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}/\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{La}_z\text{Fe}_{2-z}\text{O}_4$ 纳米复合物的 XRD 分析

图 1 为 Co/Fe 比例固定在 0.5, 水热温度 180 °C 反应 3 h, 不同稀土 La 掺杂量 ($z=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$) 条件下制备的 $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}/\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{La}_z\text{Fe}_{2-z}\text{O}_4$ 纳米复合物 (记为 AP (La)) 的 XRD 谱图。5 个 XRD 谱图均显示出 7 个明显的衍射峰, 归属于掺杂 La^{3+} 的钴铁氧体; 在 $2\theta=44^\circ$ 左右出现 2 个小的衍射峰, 归属于面心立方 (fcc) 和体心立方 (bcc) 结构的 Fe-Co 合金; 另外分别在 $2\theta=28.3^\circ, 39.6^\circ$ 和 48.8° 出现 3 个小的归属于 $\text{La}(\text{OH})_3$ 的特征衍射峰; 随着 La^{3+} 掺杂量的增大, 这 3 个衍射峰的强度逐渐增强。

2.1.2 掺杂稀土 La 的 Fe-Co 合金/石墨纳米复合物的 XRD 分析

图 2 为三聚氰胺与前驱体 AP(La) 的摩尔比固定在 4 : 1, 700 °C 反应 2 h 所合成的不同稀土 La 掺杂量的 Fe-Co 合金/石墨纳米复合物的 XRD 谱图。从图中可以看出 5 个 XRD 谱图均显示出 2 个明显的衍射峰, 归属于体心立方 (bcc) 结构的 Fe-Co 合金; 随着 La 掺入量的增大, 归属于 bcc 结构的 Fe-Co 合金的 2 个衍射峰的强度逐渐减弱。另外, 在 $2\theta=26.4^\circ$ 附近可以观察到 1 个小的宽化的归属于石墨的 (002) 晶面的特征衍射峰。

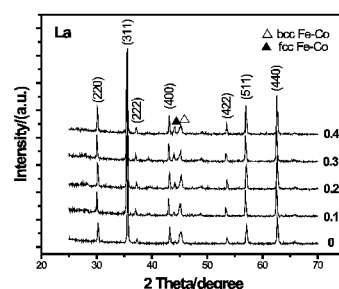


图 1 不同稀土 La 掺杂量 (z) 条件下水热法制备 $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}/\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{La}_z\text{Fe}_{2-z}\text{O}_4$ 纳米复合物的 XRD 谱图

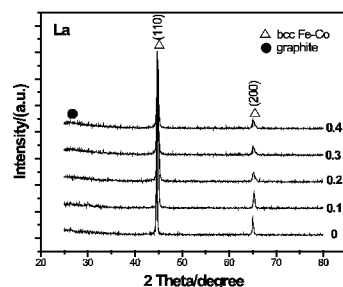
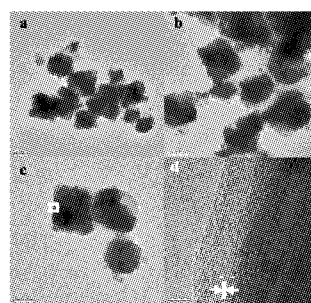


图 2 不同稀土 La 掺杂量 (z) 的 Fe-Co 合金/石墨纳米复合物的 XRD 谱图

2.2 掺杂稀土 La 的 Fe-Co 合金/石墨纳米复合物的 TEM, HRTEM 观察

图 3 是在 La 掺杂量 $z=0.4$ 的条件下合成的 Fe-Co 合金/石墨纳米复合物的 TEM 照片。从 a, b 图可以观察到颗粒都被颜色较浅的石墨层所包覆, 粒径在 200~500 nm 范围内, 多数为立方体形状。对 c 图中的立方体形颗粒表面进行 HRTEM 观察, 测量颗粒包覆层的晶面间距值为 0.34 nm (见 d 图), 与石墨的 (002) 面的面间距值一致, 说明包覆层为石墨。



a, b, c 均为低分辨率照片;

d 为 c 图中白色方框区域的 HRTEM 照片

图 3 La 掺杂量 $z=0.4$ 条件下合成的 Fe-Co 合金/石墨纳米复合物的 TEM 照片

2.3 掺杂稀土 La 的 Fe-Co 合金/石墨纳米复合物的室温磁性能

图 4 是三聚氰胺与前驱体 AP(La) 的摩尔比固定在 4 : 1,

700 °C 反应 2 h 所合成的不同稀土 La 掺杂量的 Fe-Co 合金/石墨纳米复合物的室温磁滞回线。对比这 5 条磁滞回线不难发现, La 掺杂量为 0.2 和 0.3 的 2 个样品表现出非常明显的磁滞现象(矫顽力大)。

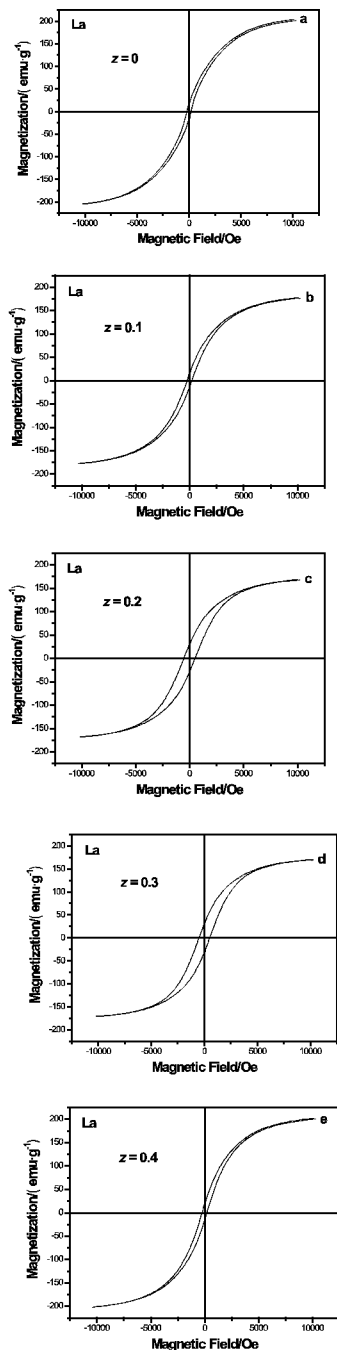


图4 不同稀土 La 掺杂量(z)的 Fe-Co 合金/石墨纳米复合物的室温磁滞回线

表1列出了5个样品的室温磁性参数。可以看出: La 掺杂量为0的样品饱和磁化强度最大而矫顽力最小; La 掺杂量为0.2的样品饱和磁化强度最小而矫顽力最大。La 掺杂

量小于0.2时,样品的饱和磁化强度随着 La 掺杂量的增大而减小; La 掺杂量大于0.2(小于0.4)时,样品的饱和磁化强度随着 La 掺杂量的增大而增大(如图5(a)所示); La 掺杂量为0.4时样品的饱和磁化强度值为201 emu/g,略低于相同条件下产物未掺 La 的 Fe-Co 合金的值204 emu/g,样品的饱和磁化强度的变化规律与矫顽力相反(如图5(b)所示)。我们将样品的磁性随 La 掺杂量的变化解释为: La 掺杂量较小时样品的饱和磁化强度的减小是由于非磁性的 La 的掺入引起的; 当 La 的掺杂量增大到某一定值时(见图2,随着 La 掺杂量的增大,样品的颗粒度逐渐减小),样品中可能存在含 La 的硬磁性相与软磁性相(Fe-Co 合金)之间的交换耦合作用^[8-9]使得样品的饱和磁化强度增大。

表1 不同稀土 La 掺杂量(z)的 Fe-Co 合金/石墨纳米复合物的室温磁性参数

前驱体中 La 掺杂量(z)	产物中合金理论组成	M_s / (emu · g ⁻¹)	H_c / Oe
0	Fe _{66.67} Co _{33.33}	204	202
0.1	La _{3.23} Fe _{64.51} Co _{32.26}	177	228
0.2	La _{6.25} Fe _{62.50} Co _{31.25}	168	523
0.3	La _{9.10} Fe _{60.60} Co _{30.30}	170	503
0.4	La _{11.76} Fe _{58.83} Co _{29.41}	201	228

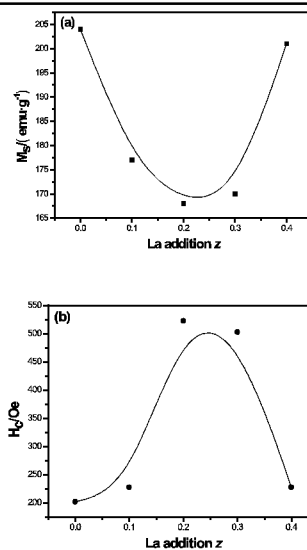


图5 稀土 La 掺杂的 Fe-Co 合金/石墨纳米复合物的饱和磁化强度和矫顽力随 La 掺杂量(z)的变化关系

3 结论

(1)以水热法制备的掺杂稀土 La 的铁钴合金/钴铁氧体为前驱体,通过与三聚氰胺在高纯氮气气氛条件下的共热解反应合成了掺杂稀土 La 的 Fe-Co 合金/石墨纳米复合物。

(2)XRD 分析说明:在不同 La 掺杂量($z=0.1, 0.2, 0.3, 0.4$)条件下合成的掺杂 La 的 Fe-Co 合金/石墨纳米复合物

4 个样品中, Fe-Co 合金为 bcc 结构, 没有其他杂相生成。

(3) TEM 和 HRTEM 观察表明: 掺杂 La 的 Fe-Co 合金纳米颗粒尺寸在 200~500 nm 范围内, 颗粒被石墨层所包覆。

(4) VSM 室温磁性能测试结果说明: 掺杂 La 的 Fe-Co 合金/石墨纳米复合物其饱和磁化强度随着 La 的掺杂量的增大先减小后增大, 而矫顽力则先增大后减小。

参考文献:

- [1] Ivan ŠKORVÁNEK, Jozef MARCIN, Jana TURČANOVÁ, et al. Fe-Co-based soft magnetic nanocrystalline alloys [J]. Acta Electrotechnica et Informatica, 2010, 10(3): 14-18.
- [2] Wohlfarth E P. 铁磁材料[M]. 刘增民, 张熙, 宋玉升, 译. 北京: 电子工业出版社, 1993: 122-130.
- [3] Gautard D, Couderchon G, Coutu L. 50-50 CoFe alloys: magnetic and mechanical properties[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 1996, 160: 359-360.
- [4] Wu Aibing, Yang Xuwei, Yang Hua. Magnetic prop-

erties of carbon-encapsulated Fe-Co alloy nanoparticles [J]. Dalton Transactions, 2013, 42(14): 4978-4984.

- [5] Chen J Y, Shi D W, Ahmad N, et al. Fabrication and magnetic properties of La-X (X=Co, Ni, and Fe) nanotube arrays prepared by electrodeposition methods[J]. Journal of Applied Physics, 2013, 114(054303): 1-6.
- [6] 张喆. 稀土 Nd 掺杂 FeCo 纳米磁性薄膜的结构和磁性[D]. 兰州: 兰州大学, 2009.
- [7] Huang M Q, Wallace W E, McHenry M E, et al. Soft magnetic properties of LaCo₁₃ and La(Co, Fe)₁₃ alloys [J]. Journal of Applied Physics, 1998, 83(11): 6471-6473.
- [8] Yan S S, Du J, Weston J L, et al. Barnard, Modulated magnetic properties of hard/soft exchange-coupled SmFe/NiFe multilayers[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2001, 231(2-3): 241-245.
- [9] 王迎, 王尔德. 纳米复相稀土永磁材料研究进展[J]. 粉末冶金技术, 2007, 25(5): 378-381.

(责任编辑: 李秀荣)

(上接第 30 页)

4 结论与建议

在盐碱土中加入一定比例的粉煤灰, 可以降低盐碱土中粘粒含量, 改善土质, 减少堆积密度, 降低土壤容重, 增加土壤的孔隙体积, 并提高土壤含水量和土地存水量; 采用掩模层配比模式可增加盐碱土壤排盐速度, 减少土壤中的碱性物质的含量, 调节土壤的 pH 值, 增加土壤有效磷、有效钾的含量, 同时增加土壤中硅、铜、锌、钼、锰、硼等营养元素含量, 有利于提高土壤保肥能力, 增强植物抗逆性。

粉煤灰的物理性质有利于增加土壤的通气性、透水性、温度、蓄水能力, 有利于改善土壤水分状况, 而 pH 值对土壤酸碱性影响有限。粉煤灰的有效氮含量处于较低水平, 满足不了作物的生长需要, 因此在施灰的同时应添加有机肥料补充速效氮。

土壤与粉煤灰的配比为 3:1 时, 通过木苗生长状况可

知土壤的改良效果最为明显。粉煤灰的物理性质与沙壤土相似, 可改良粘土的结构性; 粉煤灰的主要化学成分也与土壤相类似, 施灰量不超过土壤质量 10% 的比例时, 不会造成土壤污染和作物毒害, 且经过淋溶的粉煤灰的 pH 值、盐度及潜在毒性均低于干灰。

参考文献:

- [1] 王福元, 吴正严. 粉煤灰利用手册[M]. 北京: 中国电力出版社, 2004: 14-15.
- [2] 王遵亲. 中国盐碱土[M]. 北京: 科学出版社, 1993: 5.
- [3] 北京林业大学. 土壤理化分析实验指导书[M]. 北京: 北京林业大学出版社, 2002: 28-36.
- [4] 孙建卫, 刘海增, 闵凡飞. 粉煤灰综合利用现状[J]. 洁净煤技术, 2011, 17(1): 101-103.

(责任编辑: 李秀荣)