

直流电弧等离子体法制备铋纳米粉体

杨江海, 张振忠, 赵芳霞, 王超, 安少华

(南京工业大学 材料科学与工程学院, 南京 210009)

摘要: 采用自行研制的高真空三枪直流电弧金属纳米粉体连续制备设备, 通过控制充气压力制备不同粒径的纳米铋粉。利用 X 射线衍射(XRD)、透射电子显微镜(TEM)和相应的选区电子衍射(SAED)以及 Simple PCI 软件等测试手段对样品的成分、晶体结构、形貌和粒径分布进行表征。结果表明: 等离子体法制备的纳米铋粉纯度高, 粒径分布窄, 分散性好, 颗粒呈链球状均匀分布; 纳米粉体的晶体结构与块体材料相同, 为六方结构、空间群 R-3m, 晶格常数略有增大; 当电流恒定为 250 A、充气压力从 5 kPa 增加到 60 kPa 时, 纳米铋粉的平均粒径从 35 nm 增加到 143 nm。

关键词: 纳米铋粉; 直流电弧等离子体; 平均粒径; 制备

中图分类号: TG 146.1 **文献标识码:** A

Preparation of bismuth nanoparticles by DC arc plasma method

YANG Jiang-hai, ZHANG Zhen-zhong, ZHAO Fang-xia, WANG Chao, AN Shao-hua

(College of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

Abstract: Bismuth nanoparticles were prepared by controlling the working pressure of self-designed fabricated high-vacuum three-electrode DC arc plasma production apparatus in argon atmosphere. The chemical composition, crystalline structure, morphology, and particle size distribution of the samples were characterized by X-ray diffractometry (XRD), transmission electron microscopy (TEM), selected area electron diffractometry (SAED) and simple PCI software. The results indicate that the prepared bismuth nanoparticles have uniform size, high purity, narrow size distribution and spherical shape, and the crystal structure of the samples is the same as that of the bulk materials, being R-3m and rhombohedral structure, a slight expansion in the lattice parameter. The average diameters of bismuth nanoparticles increase from 35 nm to 143 nm when the working pressure is from 5 kPa to 60 kPa at constant electric current of 250 A.

Key words: bismuth nanoparticles; DC arc plasma; average size; preparation

纳米粉体是指颗粒直径在 1~100 nm 的超细粉体, 其尺度介于原子、分子与块状材料之间, 表面原子排列及电子分布结构和晶体结构均发生明显变化。由于其比表面积大、表面原子数多、表面能高, 存在大量的表面缺陷和悬空键, 具有高度的不饱和性质及很高的化学反应活性, 表现出块状材料所不具有的奇特的效应, 如表面效应、小尺寸效应、量子效应和宏观量子隧道效应^[1], 使其具有一系列优异的物理、化学及

表面与界面性能, 在高效催化剂、润滑剂、光吸收材料、涂料、传感器、导电浆料、高性能电极材料等领域具有广阔的应用前景, 已经成为世界各国科学工作者研究的热点之一。

铋是一种环境友好的脆性金属, 具有很高的电阻率和很强的抗磁性, 被用于低熔点合金原料、冶金添加剂、催化剂、医药、半导体原料和高温超导材料等领域。而尺度处于纳米级的铋粉, 具有良好的润滑特

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(10502025); 江苏省高校自然科学基金资助项目(05KJB1300421); 江苏省火炬计划资助项目(H2007306)

收稿日期: 2008-05-06; **修订日期:** 2008-09-22

通讯作者: 张振忠, 教授; 电话: 025-83587766; E-mail: yangjianghai8888@126.com

性,且同常用润滑油添加剂的活性元素硫具有协同效应,可望替代铅而用作绿色润滑油添加剂。同时,最近研究表明,铋纳米材料具有磁致电阻效应及热电效应^[2-3],可能成为具有生产开发价值的磁感应材料与热电转化材料,具有广泛的应用价值。目前,纳米铋粉的常用制备方法有液相分散法^[4]、高能球磨法^[5]、微乳液法^[6]、及氧化还原法^[7]等。这些方法均存在颗粒形貌不规则、粒径难以控制、产率低,纯度低等缺陷,不适宜于大规模工厂生产。相比而言,直流电弧等离子体法是近年来应用到金属超细粉体制备领域的一种新方法,已经成功制备出Cu、Ni、Au、Zn、Ag等^[8-12]多种金属超细粉体,且克服了上述方法的缺陷,具有较好的产业化前景,但采用此法制备纳米铋粉的报道还未见。因此,本文作者采用自行研制的高真空三枪直流电弧等离子体金属纳米粉连续制备产业化设备,在恒定电流下改变充气压力制备纳米铋粉并对其结构进行表征,为后续产业化奠定基础。

1 实验

1.1 实验原料及仪器

实验原料:所用铋锭纯度(质量分数)99.98%,工作气体为纯度>99.99%的氩气。

实验仪器:样品的结构采用日本D max/RB X射线衍射仪表征,Cu靶 K_{α} 辐射X射线波长为0.154 056 nm;形貌、结构和成分分析采用美国FEI公司的Tecnai20透射电子显微镜;利用美国Compix公司的Simple PCI软件测定铋粉的粒度分布。

1.2 实验过程

图1所示为自行研制的高真空三枪直流电弧金属纳米粉连续制备设备简图。该设备主要由制粉室、收粉室、滤布、三电极、大风量水循环气路等组成。实验前,将金属材料放入水冷坩埚内,将工作室净化,密封,用机械泵和分子泵抽真空至 2×10^{-3} Pa,然后充入一定量氩气,实验过程始终通循环冷却水。实验开始时,在惰性气体下,首先引燃阴极和阳极间电弧,在气压和电弧电流作用下,离子化气体冲出喷嘴形成稳定的等离子体。它是由光子、电子、正负离子和中性粒子组成的一种高温高活性离子化导电气体^[13]。在此电弧作用下,金属块体迅速熔化,当温度升高到动能超过原子的表面束缚能而挣脱金属表面发射出来,形成金属蒸汽与周围惰性气体原子激烈碰撞,并向四

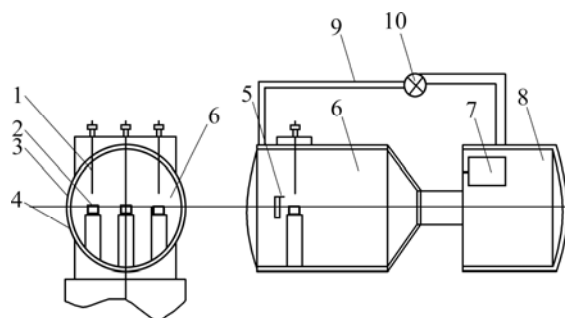


图1 高真空三枪直流电弧等离子体金属纳米粉连续制备设备简图

Fig.1 Schematic diagram of high-vacuum, three-electrode DC arc plasma device for continuous preparing nano-scale metal powders: 1—Tungsten electrode; 2—Water-cooling crucible; 3—Water-cooling copper model; 4—Water-cooling separate cavity; 5—Place with draught; 6—Preparing chamber; 7—Cage and sieve; 8—Collecting chamber; 9—Water-cooling circular air channel with great air volume; 10—Circular fan with great air volume

周扩散,其中有带电粒子的反扩散和中性粒子的自由扩散,扩散过程伴随着带电粒子与处于基态与激发态中性粒子的碰撞和库仑碰撞,粒子间不断电离复合,进行充分的能量和电荷交换,对等离子体中热量运输能力有很大的影响^[14]。由于与惰性气体的碰撞,金属蒸汽迅速损失能量而冷却,由大风量风机吹出的气体带至收粉室,最后沉积在收粉室内壁和鼠笼的滤布上。蒸发一段时间后,熄灭电弧,冷却后充入氩气至常压,钝化一定时间后收集收粉室和滤布上的粉末即可得到金属超细粉体。

2 结果及分析

2.1 纳米铋粉粉末粒径的控制

粒度控制在纳米粉体制备过程中非常重要。欲使颗粒超细化,气相中必须形成大量的晶核而且晶核的生长必须受到限制。从纳米铋粉的形成过程中可见,粉体的形成过程即是从气相中沉积出固体的过程,因而符合气相成核规律,其成核速率^[15]可表示为

$$I_N = np_i(2\pi mkT)^{-1/2}(4\pi r_0^2) \exp\left[\frac{-16\pi\sigma^3}{3kT} \cdot \left(\frac{V_m}{kT \ln(p/p_0)}\right)^2\right]$$

式中 n 为单位体积中成核原子或分子的浓度; p_i 为

成核物质的静分压; p 为蒸气压; p_0 为饱和蒸气压, 蒸气相的过饱和度 p/p_0 ; σ 为核的比表面能; m 为原子或分子的质量; r_0 为晶粒临界半径; 临界成核半径可表示为 $r_0 = 3\sigma V_m / [kT \ln(p/p_0)]$ 。

由此可见, 反应温度及反应物的过饱和度是影响成核速率的主要因素, 所以在电弧等离子体法制备纳米粉体过程中, 可以通过控制电流强度、充气压力等工艺参数来控制纳米粉末的粒度。考虑到铋的沸点较低, 实验选用焓值较小的纯氩气作为工作气体, 并通过控制充气压力制备不同粒径的纳米粉体。

实验中, 保持电流恒定 250 A, 充气压力由 5 kPa 增加到 60 kPa, 制备不同粒径的纳米粉体。图 2 所示为实验获得的充气压力与粒径的关系。当充气压力为 5 kPa 时, 粉体的粒径为 35 nm; 当充气压力为 20 kPa 时, 粉体的粒径为 70 nm; 当充气压力为 40 kPa 时, 粉体的粒径为 77 nm; 当充气压力为 60 kPa 时, 粉体的粒径为 143 nm。当充气压力从 5 kPa 增加到 60 kPa 时, 粉体平均粒径增大了 4.51 倍。可见, 随着充气压力升高, 铋粉平均粒径随之增大。由于随着气体压力(浓度)的增大, 等离子体浓度增大, 电弧功率增大, 电弧区的温度升高。这会增大单位时间内轰击碰撞金属的电子数目和速率, 使得输入阳极的能量增加, 增大金属的蒸发速率, 电弧区周围的金属蒸汽密度增大, 引起电弧区周围金属蒸汽的过饱和, 减小临界晶核半径, 增大成核和生长的速率。随着金属蒸汽密度的增加, 弧柱区的温度升高, 扩大了高温生长区, 从而促进了粒子的生长。因此, 通过控制充气压力可以制备不同粒径的纳米铋粉。

2.2 纳米铋粉的性能研究

2.2.1 纳米铋粉的形貌及粒径分布分析

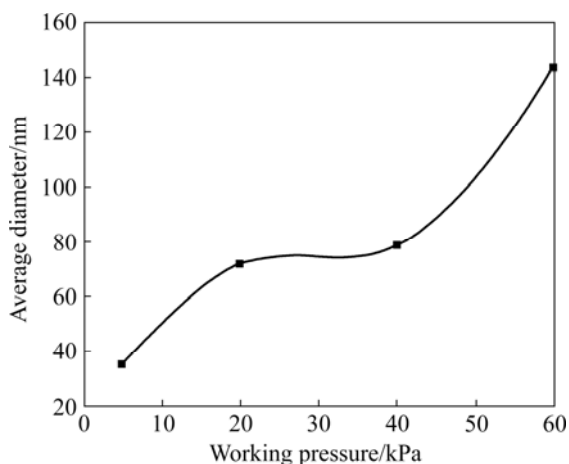


图2 充气压力对超细铋粉平均粒径的影响 ($I=250$ A)

Fig.2 Influence of working pressure on average diameters of nanoparticles ($I=250$ A)

图 3(a)和(b)所示分别为电流 250 A、充气压力 5 kPa 时所制备的纳米铋粉的 TEM 像及相应的电子衍射谱。由图 3(a)可见, 粒子为球形颗粒, 表面光洁, 粒子间随机地聚集在一起, 颗粒细小。样品的选区电子衍射图呈现一系列规则的同心圆环状, 这说明纳米铋粉由多晶构成, 一方面由于晶粒之间存在晶面无序, 取向随机, 出现了源于无序结构的明亮大晕环; 另一方面由于纳米晶粒内部结构结晶度较好, 又出现了源于长程有序结构的明暗相间的衍射环, 且晶粒细小引起衍射环的宽化。

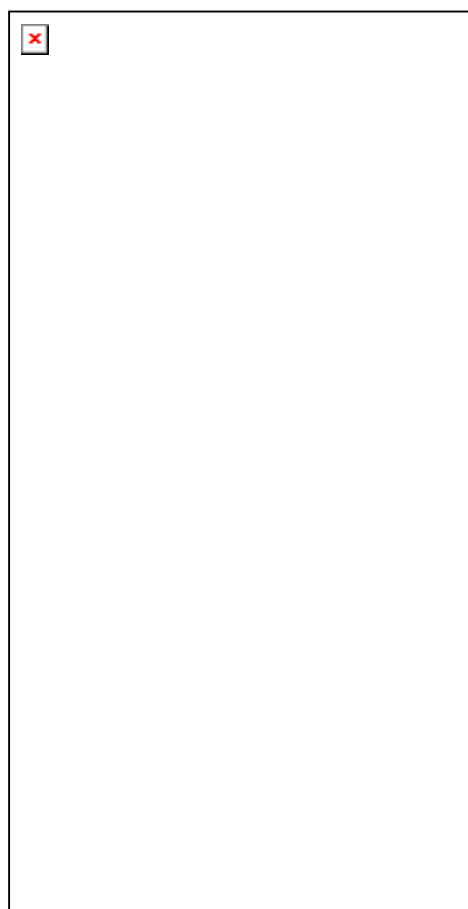


图3 纳米铋粉的 TEM 像和选区电子衍射图

Fig.3 TEM image (a) and selected area electron diffraction (b) of nanometer-scale bismuth powders

图 4 所示为对图 3 中纳米铋粉采用 Simple PCI 软件测定的粒度分布图, 分析结果表明粉体的平均粒径为 35 nm, 粒径主要分布在 20~80 nm 范围内。图 5 所示为该粉体的能谱分析结果, 主要存在 Bi 元素的特征峰, 其次还有受电镜铜网影响的 Cu 和 C 元素峰位。除此之外, 粉末中还含有少量的 O 元素, 这是由于纳米铋粉表面活性高, 分析时暴露在空气中, 极易被氧化的缘故。

2.2.2 纳米铋粉的结构分析

图6所示为平均粒径77 nm的铋粉的XRD谱。图谱中,除了Bi的特征峰,没有发现其它物相的衍射

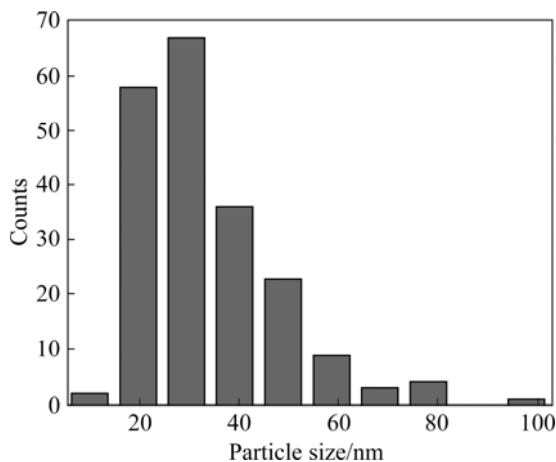


图4 纳米铋粉的粒度分布图

Fig.4 Size distribution of bismuth nanoparticles

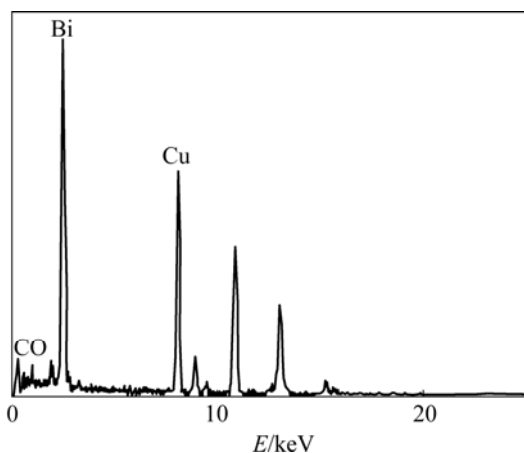


图5 纳米铋粉的EDX谱

Fig.5 EDX pattern of bismuth nanoparticles

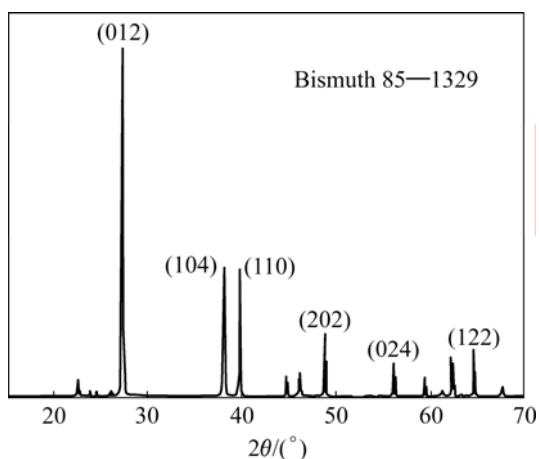


图6 纳米铋粉的XRD谱

Fig.6 XRD pattern of bismuth nanoparticles

峰,这说明本方法制备的是纯净的纳米铋粉。图中衍射角在 27.149° 、 37.934° 、 39.596° 、 48.671° 、 55.994° 和 64.473° 处的衍射峰分别归属于六方晶系铋的(012)、(104)、(110)、(202)、(024)和(122)面,这与电子衍射的测试结果一致。由衍射峰的位置可知其晶胞参数为 $a=0.4548\text{ nm}$, $c=1.1868\text{ nm}$,与标准卡片85—1329中参数 $a=0.4546\text{ nm}$, $c=1.1862\text{ nm}$ 相比,晶格常数略微发生膨胀。

样品的晶粒尺寸用XRD衍射峰的半高宽根据Scherrer公式 $d=K\lambda/(B\cos\theta)$ 估算,式中 K 为常数,用铜靶时近似为0.89; d 为晶粒尺寸; $\lambda=0.154056\text{ nm}$ 为Cu靶 $K\alpha$ 辐射的X射线波长; θ 为衍射角; B 为主峰半高宽所对应的弧度值,表示单纯因晶粒度效应引起的宽化度,即 B 为实测宽化 B_m 与仪器宽化 B_s 之差, B_s 可通过测量标准物的半峰值强度处的宽度得到。本研究中仪器的半高宽用结晶完整无应力的粗晶硅粉来修正。根据Scherrer公式以X射线衍射峰的(111)晶面为基准计算得样品的晶粒尺寸为70 nm。

3 结论

- 1) 直流电弧蒸发法制得的纳米铋粉纯度高,粒径分布窄,分散性好,颗粒呈链球状均匀分布。
- 2) 制备的纳米铋粉晶体结构与块体材料相同,为六方结构,但晶格常数略有增大。
- 3) 控制充气压力,可以制备不同粒径的纳米铋粉。随充气压力升高,纳米铋粉的产率和平均粒径增大;当电流恒定为250 A,充气压力从5 kPa增加到60 kPa时,纳米铋粉的平均粒径从35 nm增加到143 nm。

REFERENCES

- [1] LIU P, WANG Y. Study on twin stacking faults in ultrafine nickel[J]. Materials and Design, 2000, 21(3): 155-157.
- [2] WANG J, CAO G, LI Y. Giant positive magnetoresistance in non-magnetic bismuth nanoparticles[J]. Materials Research Bulletin, 2003, 38(11/12): 1645-1651.
- [3] DRESSELHAUS MILDRED S, LIN Y M, RABIN O, DRESSELHAUS G. Bismuth nanowires for thermoelectric applications[J]. Microscale Thermophysical Engineering, 2003, 7(3): 207-219.
- [4] 赵彦保, 张治军, 吴志申, 党鸿辛. 液相分散法制备硬脂酸修饰铋纳米微粒[J]. 无机化学学报, 2003, 19(9): 997-999.
ZHAO Yan-Bao, ZHANG Zhi-Jun, WU Zhi-Shen, DANG Hong-xin. Preparation of stearic acid modified bismuth

- nanoparticles by solution dispersion[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2003, 19(9): 997-999.
- [5] 乔文凤, 周勇敏. 用正交实验法优化纳米铋粉制备工艺参数[J]. 润滑与密封, 2006(9): 128-131.
QIAO Wen-feng, ZHOU Yong-min. Optimizing technological parameters of preparation of bi nanoparticles by orthogonal experimental method[J]. Lubrication Engineering, 2006(9) 128-131.
- [6] ZHAO Y, ZHANG Z, DANG H. A simple way to prepare bismuth nanoparticles[J]. Materials Letters, 2004, 58(5): 790-793.
- [7] 胡汉祥, 谢华林, 何晓梅. 超细铋金属粉体的制备[J]. 材料导报, 2006(S1) 164-165.
HU Han-xiang, XIE Hua-lin, HE Xiao-mei. Preparation of superfine bismuth powders[J]. Materials Review, 2006(S1) 164-165.
- [8] 安少华, 张振忠, 路成杰, 周剑秋. 直流氢电弧等离子体蒸发法制备纳米 Cu 粉[J]. 特种铸造及有色合金, 2007, 27(6): 488-490.
AN Shao-hua, ZHANG Zhen-zhong, LU Chen-jie, ZHOU Jian-qiu. Preparation of nanometer-scale copper powders by hydrogen DC (Direct current) arc plasma evaporation[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2007, 27(6): 488-490.
- [9] 魏智强, 温贤伦, 王君, 吴志国, 徐建伟, 吴现成, 闫鹏勋. 阳极弧等离子体制备镍纳米粉[J]. 中国有色金属学报, 2003, 13(5): 1136-1140.
WEI Zhi-qiang, WEN Xian-lun, WANG Jun, WU Zhi-guo, XU Jian-wei, WU Xian-cheng, YAN Peng-xun. Preparation of Ni nanopowders by anodic arc plasma[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2003, 13(5): 1136-1140.
- [10] 刘伟, 张现平, 崔作林, 张志焜. 氢电弧等离子体制备纳米金粒子[J]. 稀有金属, 2004, 28(6): 1082-1084.
LIU Wei, ZHANG Xian-ping, CUI Zuo-lin, ZHANG Zhi-kun. Nano-Au particles prepared by H₂+Ar arc plasma[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2004, 28(6): 1082-1084.
- [11] 杨彦明, 蒋渝, 陈家钊, 涂铭旌. 等离子体法制备纳米 Zn 粉工艺研究[J]. 材料开发与应用, 2004, 19(1): 29-31.
YANG Yan-ming, JIANG Yu, CHEN Jia-zhen, TU Ming-jing. Preparation of nanometer Zn powder by plasma method[J]. Development and Application of Materials, 2004, 19(1): 29-31.
- [12] 段志伟, 张振忠, 江成军, 王超. 直流电弧等离子体法制备超细 Ag 粉研究[J]. 铸造技术, 2007, 28(1): 23-26.
DUAN Zhi-wei, ZHANG Zhen-zhong, JIANG Cheng-jun, WANG Chao. Preparation of ultrafine silver powders by DC arc plasma[J]. Foundry Technology, 2007, 28(1): 23-26.
- [13] 陈杰榕. 等离子体清洁技术在纺织印染中的应用[M]. 北京: 中国纺织出版社, 2005.
CHEN Jie-rong. Plasma clean technologies in the textile dyeing and printing[M]. Beijing: China's Textile Press, 2005.
- [14] 过增元, 赵文华. 电弧和热等离子体[M]. 北京: 科学出版社, 1986: 236.
GUO Zeng-yuan, ZHAO Wen-hua. ARC and thermal plasma [M]. Beijing: Science Press, 1986: 236.
- [15] 魏智强, 夏天东, 马军, 张材荣, 冯旺军, 闫鹏勋. 阳极弧等离子体制备镍纳米粉的机理研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2007, 36(1): 121-125.
WEI Zhi-qiang, XIA Tian-dong, MA Jun, ZHANG Cai-rong, FENG Wang-jun, YAN Peng-xun. Study on the growth mechanism of Ni nanopowders prepared by anodic arc plasma[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2007, 36(1): 121-125.

(编辑 何学锋)