

文章编号: 1004-0609(2003)05-1136-05

阳极弧等离子体制备镍纳米粉^①

魏智强^{1, 2}, 温贤伦², 王 君², 吴志国², 徐建伟², 吴现成², 闫鹏勋²

(1. 兰州理工大学 理学院, 兰州 730050; 2. 兰州大学 等离子体与金属材料研究所, 兰州 730000)

摘 要: 采用自行研制的实验装置, 用阳极弧放电等离子体方法制备了高纯镍纳米粉末。利用 X 射线衍射 (XRD)、透射电子显微镜 (TEM) 和相应选区电子衍射 (ED)、BET 吸附等对样品的成分、形貌、晶体结构、晶格常数、粒度及其分布、比表面积进行了分析。建立了关于金属超微粒产生过程的近似模型, 分析了纳米粉的形成和生长机制, 并对整个工艺过程影响纳米粉性能的各种工艺参数进行了理论探讨。结果表明: 所制得的镍纳米粉纯度高, 晶格结构与相应的致密体相同, 为 fcc 相结构, 平均粒径为 47 nm, 粒径范围在 20~70 nm, 比表面积为 14.23 m²/g, 呈规则的球形链状分布, 并发现纳米晶体的晶格常数发生膨胀。

关键词: 阳极弧等离子体; 纳米粉; 晶格膨胀; 生长机制

中图分类号: TG 146.15

文献标识码: A

纳米材料是一类应用前景广阔的新型材料。纳米微粒的比表面积很大, 表面原子占有率高, 表面具有未饱和键、悬空键的特殊电子结构, 表面能、表面张力随粒径的下降而急剧增加, 表现出小尺寸效应、表面效应、量子尺寸效应和量子隧道效应等特点^[1]。从而使其具有许多不同于传统材料的物理、化学特性^[2, 3]。镍纳米粉在高效催化剂、润滑剂、光吸收材料、涂料、传感器、导电浆料、高密度磁记录材料、活化烧结添加剂、高性能电极材料、陶瓷增韧等领域具有广阔的应用前景, 成为材料科学和凝聚态物理领域中的重要研究课题^[4]。早在 1963 年日本的 Uyeda 用气体蒸发冷凝法制得金属纳米微粒^[5], 1984 年德国的 Gleiter 利用惰性气体蒸发原位加热法成功制备出具有清洁表面的纳米晶体材料^[6]。目前纳米粉的制备方法有真空蒸发冷凝法、球磨法、沉淀法、溶胶凝胶法、气相化学反应法、水热反应法、激光高温燃烧法等^[7]。这些方法都有其各自的特点, 同时也存在一定的局限性, 难以实现工业化批量生产。本文作者利用阳极弧放电等离子体制备了金属纳米粉, 具有纯度高, 粒度小, 粒径分布区间窄, 分散性好, 呈单一的球形, 表面光洁等特点, 通过调节工艺参数可以控制粉末的性能, 是能够实现工业化生产高性能纳米粉末的有效方法。

1 实验

采用自制的装置制备镍纳米粉 (见图 1)。实验装置主要由直流电源装置、配气装置、抽气装置、真空室、液体冷却收集筒、固定阴极 (水冷却) 和螺旋式阳极等几个部分组成。

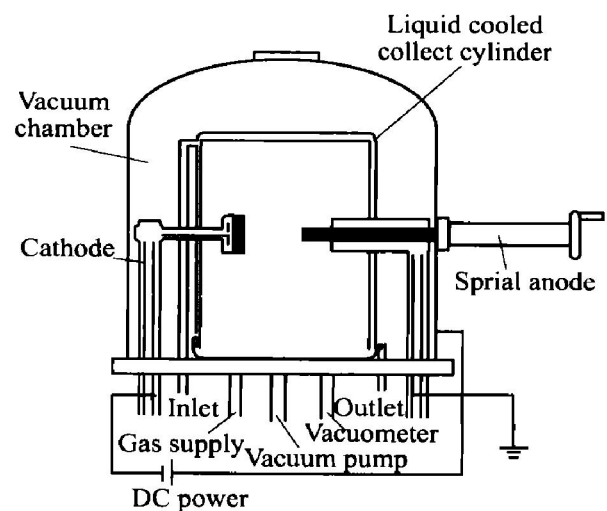


图 1 实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus

实验中, 先将真空室抽至 10^{-3} Pa, 多次采用高纯惰性气体 Ar 净化冲洗, 降低真空室内杂质气体

① 基金项目: 甘肃省科技攻关资助项目 (502-041211)

收稿日期: 2002-10-22; 修订日期: 2003-01-16

作者简介: 魏智强 (1974-), 男, 硕士研究生。

通讯联系人: 魏智强, 讲师; 电话: 0931-3350857; E-mail: zqw ei@163.com

浓度, 再充入保护气体 Ar, 并调节气压约为 10^3 Pa。接通电源后让电路处于短路状态, 同时让阳极逐渐靠近阴极使两极间引起电弧。气体被电离形成稳定的高温等离子体^[8, 9], 阳极金属被迅速加热、熔融、蒸发形成金属蒸气。金属蒸气粒子与周围惰性气体原子的激烈碰撞, 迅速损失能量而冷却下来, 造成很高的局域过饱和, 导致均匀的成核过程。在接近冷却筒表面的区域内, 由于单个晶核的聚合而长大, 最后沉积在冷却收集筒表面上, 经过一定时间的 Ar 气稳定钝化处理, 就可获得松散的镍纳米粉。本文所测试样品为 Ar 气氛中, 气压 1 kPa, 电弧电流 120 A, 水冷却条件下制备的 Ni 纳米粉。样品的晶型和粒度采用日本理学 Rigaku 公司的 D/Max-2400X 型 X 射线衍射仪表征, Cu 靶 K_α 辐射 X 射线波长为 0.154 056 nm; 形貌和电子衍射分析采用 JEM-1200EX 型透射电子显微镜; BET 比表面积采用美国 Micromeritics 公司的 AS-AP-2010 型吸附仪测定。

2 阳极弧等离子体制备金属纳米粉的机理

2.1 等离子体的产生

当电路短路时, 有很大的瞬时电流通过, 能量输入主要用于两极接触处的加热升温。两极快速拉开瞬间, 能量进一步集中, 温度升高到部分电子的热运动足以克服原子的束缚而挣脱, 从阴极表面发射出来, 惰性气体被电离形成稳定的等离子体。它是由电子、光子、正负离子和中性粒子组成的一种高温高活性离子化的导电气体^[10, 11]。

2.2 阳极金属蒸发

输入阳极的能量是靠等离子体离子碰撞实现的, 电弧的功率主要用于阳极材料的熔化和蒸发, 其次用于电极材料的传导, 辐射散热损失以及别的形式能量损耗。在点燃电弧后瞬间, 阳极金属被加热熔融蒸发形成蒸汽, 蒸发速率 $I_0 = p_c \sqrt{M/(2\pi RT)}$, 式中 p_c 为饱和蒸气压, M 为相对原子质量, R 为气体的普适比例常数。金属蒸气与周围惰性气体原子相互碰撞(如图 2 所示), 并向四周扩散, 其中有带电粒子的反极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和激发态中性粒子的碰撞和库仑碰撞, 粒子不断电离复合, 进行充分的能量和电荷交换。

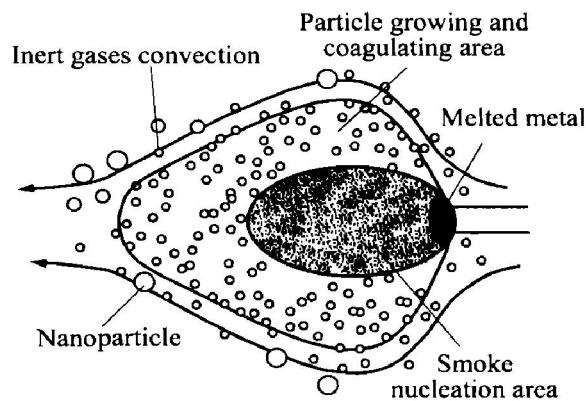


图 2 纳米粉的生长过程示意图

Fig. 2 Schematic diagram illustrating growth process of nanopowders

2.3 晶核的形成

大量颗粒状烟灰与气体原子激烈碰撞, 金属蒸气迅速损失能量而冷却下来, 在阳极附近造成很高的区域过饱和, 就会和其他金属原子碰撞结合成非常细小晶核^[12]。按照均匀成核理论, 单个原子由蒸气转变为晶体所引起的吉布斯自由能的降低为

$$\Delta g = -kT_0 \ln(p/p_0)$$

$$\text{其成核速率 } I \propto (p/T)^2 \exp \left[\frac{-16\pi\sigma^3}{3kT} \times \left(\frac{V_m}{kT \ln(p/p_0)} \right)^2 \right]$$

$$\text{临界成核半径 } r = \frac{2\sigma V_m}{kT \ln(p/p_0)}$$

式中 σ 为核比表面能; V_m 为原子体积; k 为 Boltzmann 常数; T 为温度; p 为蒸气压; p_0 为平衡气压; $p/p_0 = \exp(\frac{2\sigma V_m}{rkT})$ 为晶体形成蒸气相的过饱和比。

由此可见过饱和比与气压、弧电流、气体种类、冷却背景等工艺参数有关, 是影响纳米粉性能的主要因素。

2.4 晶核的长大

由于惰性气体的对流而迅速离开过饱和区, 在接近冷却筒表面的区域内, 晶核通过吸附蒸气原子的而生长, 或通过晶核之间发生碰撞、融合进行凝聚而生长。这两种生长机制使原有的晶核得到长大^[13]。

2.5 纳米粉末的形成

气相中形成的单体、原子簇和初级粒子在迅速离开高温区向低温区运动过程中继续相互碰撞, 生长结合为超微颗粒, 在粒子生长临界温度以下的区

域停止生长,最后沉积形成纳米粉末。

3 结果与讨论

3.1 镍纳米粉的形貌

图 3 所示为样品的透射电镜照片和电子衍射谱。从图 3(a) 中可以看出粒子为球形颗粒,显示其均匀的成核机制,晶粒细小均匀,表面光洁,粒子间随机地聚集在一起,连结成长链状。这种球形链状的网络状排列是由于纳米粒子受到超微粒子间的静磁力和表面张力共同作用结果。图 3(b) 显示样品呈规则的多晶环状,经计算与 X 射线衍射结果一致。一方面由于晶粒之间存在晶面无序态,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晶度较好,又出现了源于长程有序结构的明暗相间衍射环,且晶粒细小引起衍射环的宽化。

3.2 镍纳米粉的粒度分布

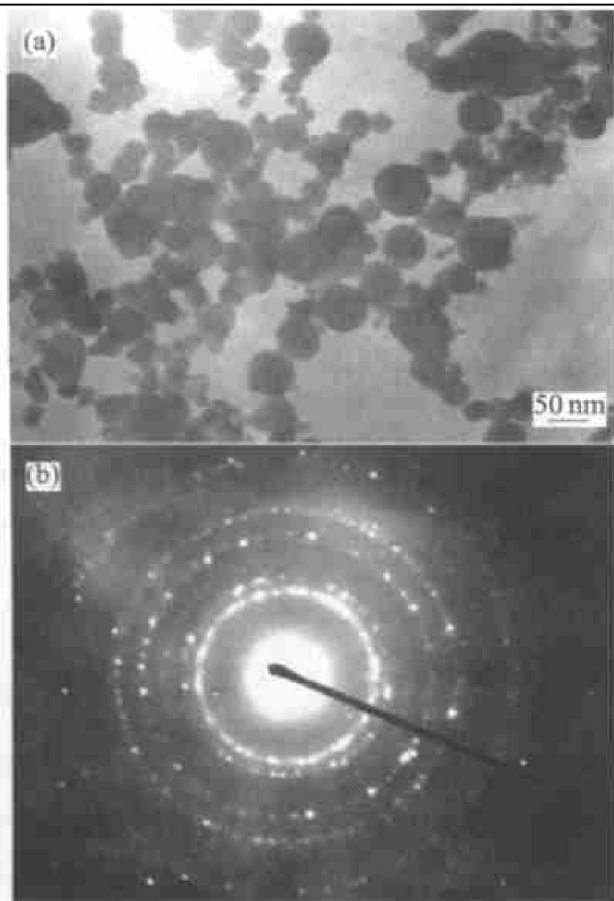


图 3 Ni 纳米粉的 TEM 形貌和相应的选区电子衍射花样

Fig. 3 TEM micrograph(a) and selected area electron diffraction pattern (b) of Ni nanopowders

样品的 X 射线衍射谱如图 4 所示。衍射峰低且宽,这一方面是由于纳米粉的粒径太小造成的;另一方面与纳米粉的内部缺陷结构有关。根据 X 射线衍射以(111)晶面衍射峰为基准,用 Scherrer 公式 $d = 0.89 \lambda / (B \cos \theta)$ 进行计算(式中 k 为常数,用铜靶时近似为 0.89; $\lambda = 0.154\ 046\ \text{nm}$; d 为粒径; θ 为衍射角; B 为主峰半峰宽所对应的弧度值),得晶粒尺寸为 41 nm。图 5 所示为样品的粒度统计分布,可以看出所制得纳米粉平均粒径为 47 nm,粒径主要分布在 20~70 nm 范围内,两者测得结果基本吻合。

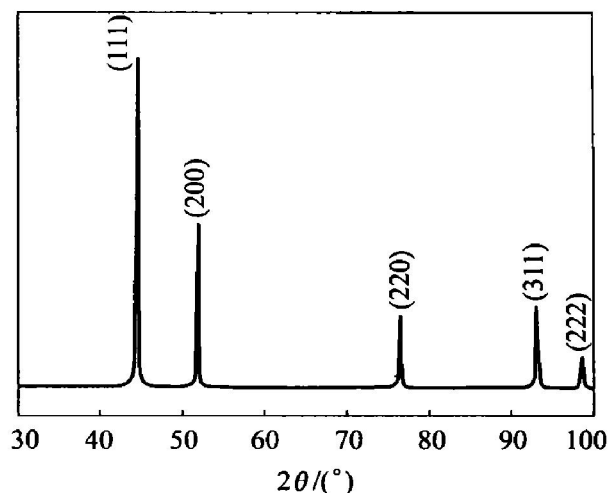


图 4 Ni 纳米粉的 XRD 谱

Fig. 4 XRD pattern of Ni nanopowders

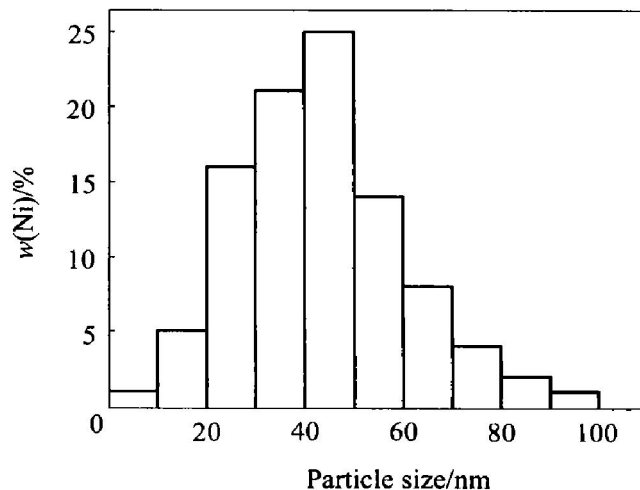


图 5 镍纳米粉的粒度分布

Fig. 5 Particle size distribution of Ni nanopowders

3.3 镍纳米粉的晶体结构

经 X 射线衍射分析,图 4 中各衍射峰与块体镍基本相同,粉末呈面心立方结构的晶态^[14]。衍射谱中未见其他杂质物相存在,故所制产物为纯净镍粉。

3.4 镍纳米粉的晶格膨胀

表 1 中列出分别利用 X 射线衍射(XRD) 和电子衍射(ED) 技术测定样品不同晶面的晶格常数 a 。可见其均大于完整 Ni 单晶的平衡晶格常数($a_0=0.3524\text{ nm}$), 晶格常数发生膨胀。这是由于纳米固体中的原子排列既不同于长程有序的晶态, 也不同于短程有序的非晶态的固体结构^[15], 纳米微晶由 2 种组元构成: 晶粒组元和界面组元, 晶粒组元中所有原子都位于晶格位置上, 界面组元所有原子都位于晶粒之间的界面上。一般超微晶粒内部的有序原子与超微晶粒的界面无序原子各占总原子数的 50% 左右, 即使这种超微颗粒由晶粒或非晶态物质组成, 但其界面呈现无规则分布。

表 1 Ni 纳米粉各晶面的晶格常数

Table 1 Lattice parameters of Ni nanopowder for different crystal plane (a , nm)

Experiment	Lattice parameter(hkl)				
	(111)	(200)	(220)	(311)	Average
XRD	0.353 0	0.352 9	0.352 8	0.352 6	0.352 8
ED	0.356 2	0.352 5	0.357 9	0.355 8	0.355 6

3.5 Ni 纳米粉的比表面积

在液氮低温下, N_2 在固体表面上的吸附是物理吸附。采用静态定容法在完全单层吸附条件下, 测定相对压力在 0.05~ 0.35 之间时样品吸附氮气的体积, 并用作图图解法及 BET 线性回归法由吸附等温线求出单层吸附容量, 计算出纳米粉末比表面积 S_w 为 $14.23\text{ m}^2/\text{g}$ 。假设纳米颗粒为球形, 可以用公式 $d=6/(\rho\cdot S_w)$ 进行计算, (式中 ρ 为密度; S_w 为比表面积; d 为颗粒平均直径), 得出纳米微粒的平均直径为 48 nm, 可见与 TEM 和 XRD 法测得结果很相近。

4 结论

- 1) 阳极弧等离子体制得的镍纳米粉末的晶体结构与块体材料基本相同, 为 fcc 结构, 其平均粒径为 47 nm, 粒径范围在 20~ 70 nm, 比表面积为 $14.23\text{ m}^2/\text{g}$, 呈规则的球形链状分布, 与块体材料相比晶格常数发生膨胀。
- 2) 粉末在惰性保护气体和准热平衡状态下生成, 粉末纯度高, 结晶组织良好。
- 3) 制备的金属纳米粉末粒度小、呈单一球形、

粒径分布区间窄、表面光洁, 具有良好的工业应用前景。

REFERENCES

[1] Liu P, Wang Y M. Study on twin stacking faults in ultrafine nickel[J]. Materials and Design, 2000, 21: 155 - 157.

[2] Ruslan Z, Valiev. Structure and mechanical properties of ultrafine grained metals[J]. Matel Sci Eng A, 1997, 234 - 236: 50 - 66.

[3] Gangopadhyay S, Hadjipanayis G C. Magnetic properties of ultrafine particles[J]. Physical Review, 1992, 45 (17): 9778 - 9783.

[4] Cranqvist C G, Buhrman R A. Ultrafine metal particle[J]. J Appl Phys, 1976, 47: 2200 - 2219.

[5] Saito Y, Mihama K, Uyeda R. Formation of ultrafine metal particles by gas evaporation[J]. Japan J Appl Phys, 1980, 19(9): 1603 - 1610.

[6] Birrigger R, Gleiten H, Klein H P. Synthesis of metals[J]. Phys Lett A, 1984, 102, 365 - 369.

[7] LIN Jun. Gold-coated iron nanoparticles: synthesis, characterization, and magnetic field-induced self-assembly[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2001, 159: 26 - 31.

[8] Joe A, Kwan W. Arc-discharge ion sources for heavy ion fusion[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, 2001, 464: 569 - 575.

[9] Cui Z L, Dong L F, Hao C C. Microstructure and magnetic property of nano-Fe particles prepared by hydrogen arc plasma[J]. Matel Sci Eng A, 2000, 286: 205 - 207.

[10] Markschlager P, Lulhaub W. Thin metal and metal oxide films deposited by the anodic vacuum arc technique[J]. Sulf Coat Technol, 1996, 86 - 87: 279 - 284.

[11] Kaito C. Coalescence growth mechanism of smoke particles[J]. Jpn J Appl Phys, 1985, 24 (3): 261 - 264.

[12] Bica I. Nanoparticle production by plasma[J]. Matel Sci Eng B, 1999, 68: 5 - 9.

[13] Maeda S, Jwabuchi S. Differential scanning calorimeter of the coalescence growth of fine offline smoke particles[J]. Jpn J Appl Phys, 1984, 23 (7): 830 - 835.

[14] Tseng W J, Hsu C K, Chi C C, et al. Thermal and microstructural characterizations of nickel nanoparticles at elevated temperatures[J]. Materials Letters, 2002, 52: 313 - 318.

[15] Zhu X, Briinger R, Herr U, et al. X-ray diffraction

studies of the structure of nanometer-sized crystalline materials[J]. Physical Review, 1987, 35(17): 9085 -

9090.

Preparation of Ni nanopowders by anodic arc plasma

WEI Zhi-qiang^{1, 2}, WEN Xian-lun², WANG Jun²,

WU Zhi-guo², XU Jian-wei², WU Xian-cheng², YAN Peng-xun²

(1. School of Science, Lanzhou University of Science & Technology, Lanzhou 730050, China;

2. Research Institute of Plasma and Metallic Materials,
Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

Abstract: The pure Ni nanopowders was prepared by anodic arc discharging plasma method using self-designed and fabricated experimental apparatus. The product was characterized by X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM) and the corresponding electron diffraction (ED), BET to determine the chemical composition, morphology, crystal microstructure, the size and size distribution, the specific surface area. An approximate mode of the process of generating ultra-fine metal particle was built, and the mechanism of forming and growing of Ni nanoparticles was analyzed. The influence of several technology parameters on the property of nanopowders by anodic arc plasma method was also discussed. The experimental results show that the samples with lattice parameter expansion is of high purity, the crystal structure is the same as the bulk materials, i. e. fcc, with average size about 47 nm, ranging from 20 to 70 nm, the specific surface area is 14.23 m²/g, which is distributed uniformly in spherical chain shapes.

Key words: anodic arc plasma; nanopowder; lattice parameter expansion; growing mechanism

(编辑 陈爱华)