

文章编号: 1004-0609(2003)06-1387-05

纳米镍基合金粉的超声波液相还原制备法^①

余 水, 俞宏英, 王 瑛, 咸才军, 孟惠民, 李辉勤, 孙冬柏

(北京科技大学 材料科学与工程学院北京市表面纳米技术工程研究中心, 北京 100083)

摘 要: 以次亚磷酸钠为还原剂, 通过控制液相还原反应条件, 从硫酸镍溶液中制备出纳米镍磷合金粉。研究了超声波功率、冷却方式、包覆剂用量等因素对镍磷合金粉的形貌、尺寸和分布以及包覆后的纳米镍磷合金粉的抗氧化性的影响。激光粒度分析仪分析表明粉末粒径分布均匀, 中值粒径为 50~65 nm; TEM 和 XRD 检测结果显示这种粉末粒子呈类球形, 为非晶态结构。

关键词: 纳米镍磷合金粉; 超声波; 液相还原; 非晶态

中图分类号: TF 123.7; TF 123.12

文献标识码: A

纳米镍粉由于具有极大的体积效应和表面效应, 在磁性、内压、热阻、光吸收、化学活性等方面显示出许多特殊的性质, 已被广泛应用于催化剂、烧结活化剂、导电料浆、电池、硬质合金等方面。目前镍粉的制备方法主要有电解法^[1]、羟基镍热分解法^[2]、高压氢还原法^[3]、蒸发-冷凝法^[4]和还原沉淀法^[5]等。这些方法各具优点, 但同时也存在一定的局限性。如电解法制得的粉末粒度较大且不易控制, 羟基镍热分解法则存在着严重的污染问题, 高压氢还原法需要高压反应釜, 而蒸汽-冷凝法制备纳米镍粉的设备昂贵, 投资大。除上述方法外, 还有从非水溶剂中还原制得超细镍粉^[6]; λ 辐射硫酸镍溶液制备纳米镍粉^[7]; 激光诱发气相光核制取镍粉^[8]; 声化学法制备纳米镍粉^[9]等方法。本文作者采用超声波液相还原法制备了形状比较规则、粒度小且分布窄的球形纳米镍磷合金粉, 研究了反应过程中超声波功率、冷却方式、包覆剂种类及其用量对纳米粉体的粒径、比表面积、形貌及抗氧化性等特征的影响。该制备方法不仅能很好地控制纳米颗粒的尺度及分布, 而且生产效率高、成本低。

1 实验

实验所用的试剂为: 六水硫酸镍 ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 次亚磷酸钠 ($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), 氢氧化钠 (NaOH), 包覆剂 A, 各试剂均为分析纯。实验在恒温条件下进行。用 pH-2C 型精密酸度计(上海雷磁

仪器厂) 测定溶液 pH 值; 超声波发生器型号为 JY92-2D。实验时, 首先配制一定浓度的 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶液, 按照一定浓度比例放在烧杯中, 并加入适量包覆剂 A, 用 NaOH 调节溶液 pH 值为 5.0; 升温到 82 $^{\circ}\text{C}$, 打开超声波发生器使溶液发生反应, 反应 60 s 后让反应液快速冷却。生成的镍粉用蒸馏水清洗 3 次, 60 $^{\circ}\text{C}$ 下在真空干燥箱中进行干燥。

用 JEM-100CX II 透射电镜(TEM) 观察粉末形貌, 用英国马尔文 Masterizer 2 000 型激光粒度分析仪测定其颗粒分布及比表面积。用 Kevex Sigma 能谱仪能谱分析(XSP) 测定粉末的组成。

2 结果与讨论

2.1 超声波功率

声化学是利用超声波的空化效应产生局部高温高压等极端条件, 加速化学反应或改变化学反应途径的一门新学科。与热能、光能、电能不同, 超声能量与物质间具有一种独特的作用形式——超声空化^[10, 11]。所谓超声空化(Ultrasonic cavitation) 是指存在于液体中的微小气泡(空化核) 在超声场的作用下被激活, 表现为泡核的振荡、成长、收缩乃至崩溃等一系列动力学过程。空化泡中一般充有气体和溶剂的混合蒸汽, 当气泡崩溃时, 蒸汽受压而产生局部高温、高压, 产生自由基, 伴随冲击波的作用会改变溶剂结构而影响反应, 从而促进反应物活

① 收稿日期: 2002-11-28; 修订日期: 2003-03-28

作者简介: 余 水(1974-), 男, 硕士。

通讯联系人: 俞宏英, 教授; 电话: 010-62332548; E-mail: ecm@mater.ustb.edu.cn

化, 扩大反应界面, 加速反应过程, 增强反应效率。图 1 所示是在其它条件不变时, 超声功率分别为 80 W、32 W 条件下制备的纳米镍磷合金粉的粒度分布图。由图 1 可以看出: 功率越大, 制备出来的纳米镍粉的颗粒越小, 粒度分布也越窄, 越均匀, 颗粒的比表面积越大。但是即使在 32 W 下制备出来的镍粉的颗粒尺寸也在 100 nm 以下。表 1 中, $d_{0.1}$ 、 $d_{0.5}$ 、 $d_{0.9}$ 分别指在累积百分率曲线上占颗粒总量为 0.1、0.5、0.9 所对应的粒子的直径; $D[4, 3]$ 称作颗粒的当量体积平均值: $D[4, 3] = \sum d^4 / \sum d^3$, 该参数主要用来反映颗粒中大颗粒的多少, 大颗粒越多; $D[4, 3]$ 越大; $D[3, 2]$ 称作颗粒的当量面积平均值: $D[3, 2] = \sum d^3 / \sum d^2$ 。

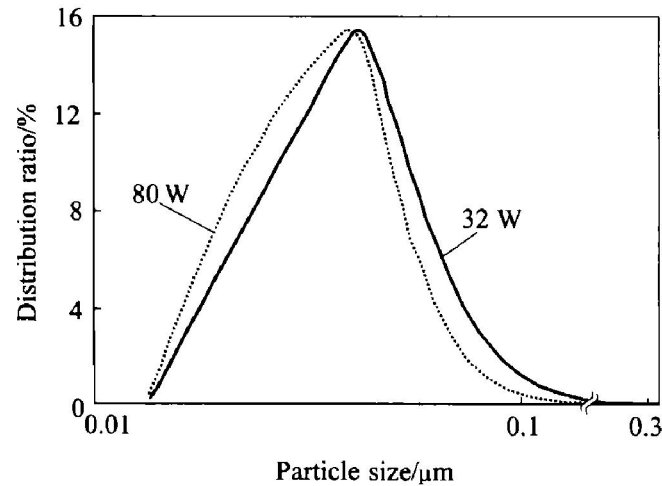


图 1 不同超声波功率下的
纳米 Ni-P 粉末尺寸分布图

Fig. 1 Particle size distributions of Ni-P nano powder under different ultrasonic powers

2.2 冷却方式

图 2 所示为不同冷却方式的冷却速度图。快冷 (RC) 是通过采用大面积换热方式使其反应后的溶液快速冷却, 其在开始 20 s 内的平均冷却速度为 135 °C/min; 水冷 (WC) 是把反应后的容器放在水中冷却; 空冷 (AC) 是采用空气自然冷却。

图 3 所示是在其它条件不变时, 超声功率为 80 W 和不同冷却方式时制得的颗粒粒度分布图。由图 3 和表 2 可以看出, 冷却方式对纳米镍粉的制备有

一定的影响, 总的看来 3 种冷却方式下制备的粉末还是相当不错, 不过空冷和水冷方式下制备出来的粉末粒度、比表面积相差不多, 而快冷方式制备的粉末不仅颗粒小, 其比表面积几乎是空冷和水冷方式下的 2 倍, 已经达到 $41.9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。快冷的当量体积平均值比水冷和空冷的要小得多, 说明了快冷条件下, 颗粒团聚较少, 颗粒的比表面积大。

2.3 包覆剂

2.3.1 包覆剂 A 用量

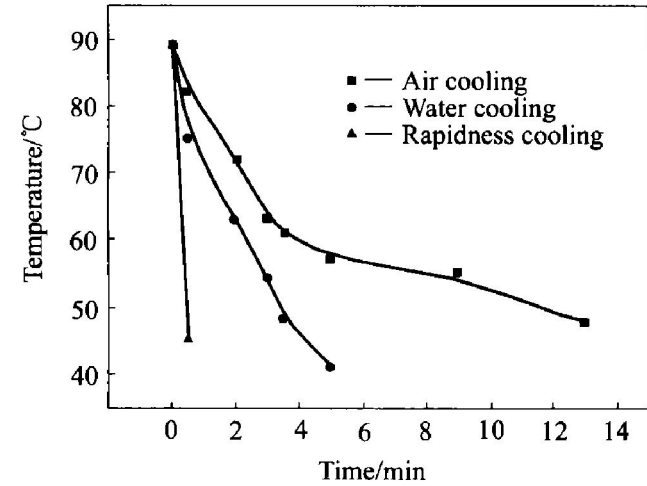


图 2 不同冷却方式的冷却速度图

Fig. 2 Cooling speeds of different cooling methods

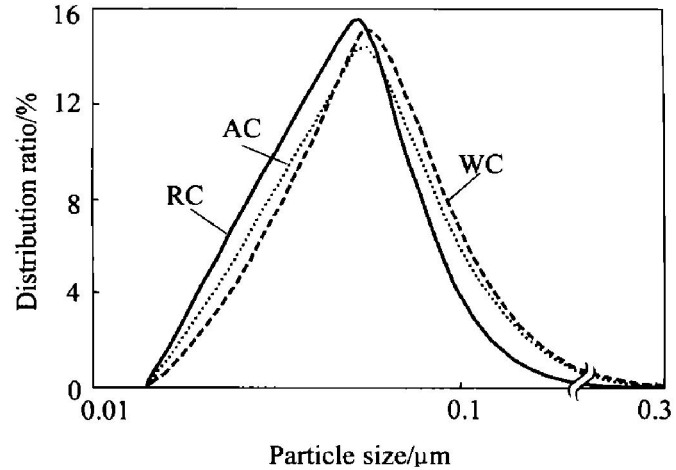


图 3 不同冷却方式下纳米 Ni-P 粉末尺寸分布图

Fig. 3 Particle size distributions of Ni-P nano powder

表 1 不同超声波功率下制备的纳米 Ni-P 粉末的尺寸分布

Table 1 Particle size distributions of Ni-P nano powder under different ultrasonic powers

Ultrasonic power/ W	$d_{0.1}/\text{nm}$	$d_{0.5}/\text{nm}$	$d_{0.9}/\text{nm}$	$D(4, 3)/\mu\text{m}$	$D(3, 2)/\mu\text{m}$	Specific surface area/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$
32	32	57	96	1.412	0.102	51.82
80	31	54	89	0.866	0.097	55.92

表 2 不同冷却方式下纳米 NiP 粉末的尺寸分布

Table 2 Particle size distributions of NiP nano powder of different cooling methods

Parameter method	$d_{0.1}/\text{nm}$	$d_{0.5}/\text{nm}$	$d_{0.9}/\text{nm}$	$D(4, 3)/\mu\text{m}$	$D(3, 2)/\mu\text{m}$	Specific surface area/($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)
AC	36	65	93	2.350	0.285	20.02
WC	34	62	96	2.446	0.265	22.61
RC	32	56	114	0.721	0.143	41.99

包覆剂可以控制颗粒粒度与分布^[13], 为了改善纳米镍基合金粉的形状与团聚状况, 可向反应体系中引入包覆剂。一般来说, 包覆剂阻止颗粒间的团聚是静电效应及位阻效应所致。吸附了高分子电解质的颗粒表面带有相同电荷, 使得相邻颗粒间形成双电层而产生排斥作用, 因而可阻止颗粒间的相互团聚。由于被吸附高分子物质在颗粒表面形成了紧密的保护层, 其长的高分子有机链的位阻作用又使原本相互亲合的纳米镍磷颗粒表面隔开, 阻止了相互间的团聚。图 4 所示是在其它条件不变, 超声功率为 80 W、快冷和包覆剂 A 用量分别为 5.0 g/L 3.0 g/L、2.5 g/L、2.0 g/L、1.5 g/L、1.0 g/L 条件下制备的颗粒的粒度分布图。由图 4 可以看出: 随包覆剂 A 用量的增加, 制备出来的纳米颗粒的粒度越小, 比表面积越大, 其中 2.0 g/L、2.5 g/L 和 3.0 g/L 的分布线几乎重合。添加包覆剂 A 5.0 g/L 时制备的粉末中值粒径只比添加包覆剂 A 1.0 g/L 的小 11 nm, 但其比表面积是添加包覆剂 A 1.0 g/L 的 3.17 倍。

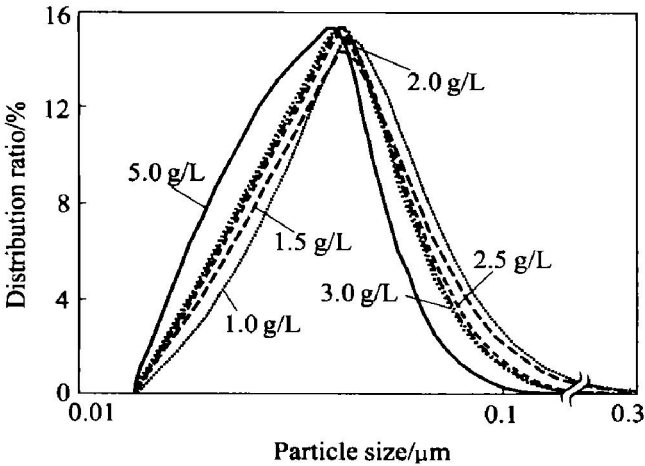


图 4 不同包覆剂用量下的纳米 NiP 粉末尺寸分布图

Fig. 4 Particle size distributions of NiP nano powder at different dosages of encapsulation

2.3.2 包覆剂用量对纳米颗粒抗氧化的影响

图 5 所示是在其它条件不变时, 超声功率为 80W、快冷和包覆剂不同用量时制得的纳米镍磷合金粉的能谱图。图 5(a) 所示是没有添加包覆剂 A

的能谱图, 图 5(b)、(c) 所示分别是添加 0.05 g/L、2.0 g/L 包覆剂 A 的能谱图。由图可知: 当没有添加或添加少量包覆剂 A 时, 制备出来的纳米颗粒表面有氧化现象, 能谱图中有氧峰出现。但是当包覆剂 A 的加入量达到一定值时, 就能够完全防止氧化发生, 如图 5(c) 所示, 能谱图中基本无氧峰出现。当包覆剂用量达到一定值时, 包覆剂就能够很好的包覆在纳米颗粒的表面, 形成很好的包覆层, 可以防止纳米镍粉在收集、放置过程中被空气氧化。

2.4 镍磷粉的 TEM 图及 XRD 图

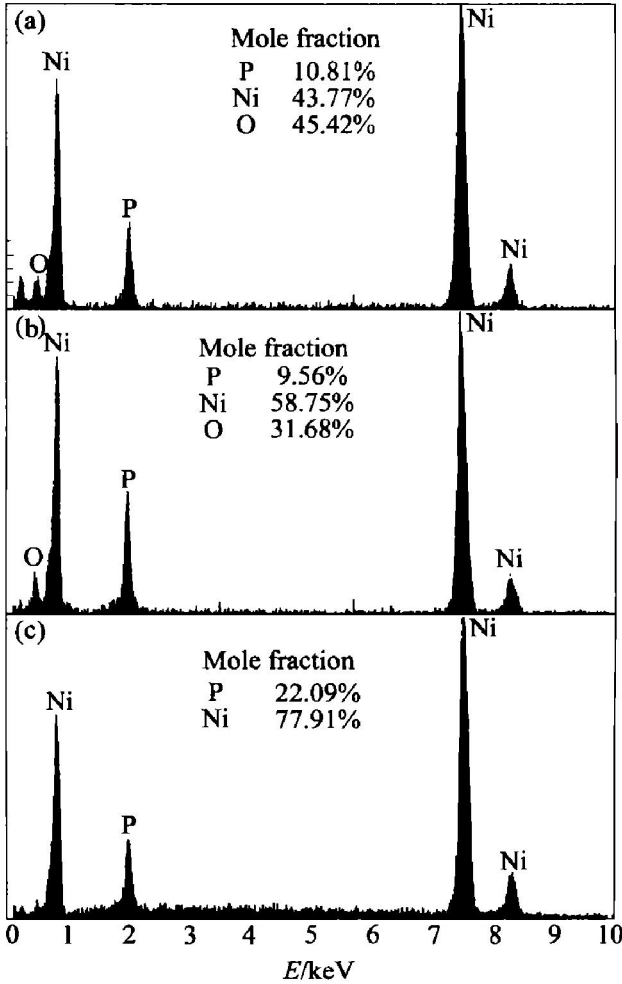


图 5 纳米 NiP 粉末的 EDX 谱

Fig. 5 EDX patterns of NiP nano powder at different dosages of encapsulation

(a) —No encapsulation; (b) —0.05 g/L; (c) —2 g/L

图 6 所示为在其它条件不变, 超声功率为 80 W、快冷和包覆剂 2 g/L 条件下制得的纳米镍磷合金粉末的 TEM 和 XRD 图。由图 6 可见: 制得的镍磷合金粉末的粒径为 30~40 nm, 颗粒表面有一层 2~4 nm 厚的包覆层, 通过控制包覆剂的用量可以控制纳米镍磷合金粉的结构、粒度及分布; 由图 6 (b) 的 XRD 图可见制备的纳米镍磷合金粉末为非晶态。

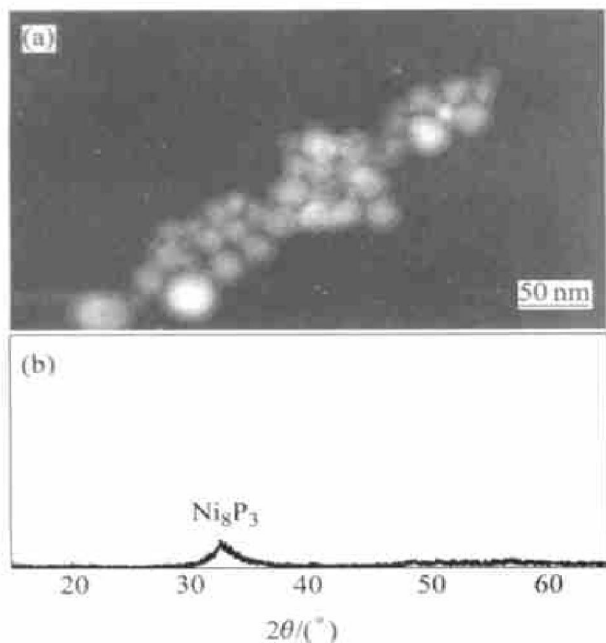


图 6 纳米 Ni-P 粉末的 TEM 像和 XRD 图

Fig. 6 TEM photograph (a) and XRD pattern (b) of Ni-P nano powder ($P = 80$ W; $\rho(A) = 2$ g/L; Rapid cooling)

3 结论

1) 以六水硫酸镍($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)为原料, 次亚磷酸钠($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)为还原剂, 通过控制反应条件, 可制备出纳米镍磷合金粉, 镍磷合金粉呈类球形, 非晶态, 颗粒径为 50~65 nm, 比表面积为 $20 \sim 80 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

2) 包覆剂不仅能够很好的控制颗粒的尺寸及其分布, 而且在颗粒表面形成包覆层能够完全阻止纳米颗粒的氧化。

3) 超声波功率、冷却方式和反应时间对制备颗粒的大小、分别以及比表面积有影响。

REFERENCES

- [1] 王菊香, 赵 恂, 潘 进. 超声电解法制备超细金属粉的研究[J]. 材料科学与工程, 2000, 18(4): 70~74.
- [2] 赵顺兴. 超细羟基镍粉的制备[J]. 粉末冶金工业, 1998, 8(1): 11~17.
- [3] 毛铭华, 涂桃枝, 高文考. 碱式碳酸镍水浆加压氢还原制取超细镍粉的研究[J]. 化工冶金, 1988, 9(4): 20~26.
- [4] Ishikawa, Hiroyuki. Ultrafine Spherical Nickel Powder for Use as an Electrode of Laminated Ceramic Capacitors [P]. US 5853451, 1998.
- [5] 沉 勇, 张宗涛, 赵 斌. 明胶保护溶液还原法制备超细镍粉[J]. 华东理工大学学报, 1997, 23(4): 52~456.
- [6] Degen A, Maek J. Preparation of submicrometer nickel powders by the reduction from nonaqueous media[J]. Nanostructured Materials, 1999, 10(3): 225~228.
- [7] Kapoor S, Salunke H G, Tripathi A K, et al. Radiolytic preparation and catalytic properties of nanophase nickel metal particles[J]. Materials Research Bulletin, 2000, 35: 143~148.
- [8] Heist H H, McIntyre R H, Biarton B C. Ultrafine nickel particles generated by laser-induced gas phase photonucleation[J]. Nanostructured Materials, 1997, 8(7): 879~888.
- [9] Suslick K S, Choe S B, Cichowlas A A, et al. Sonochemical preparation of nanostructured catalysis [J]. Nanostructured Materials, 1996, 7(2): 197~212.
- [10] 冯 若, 李化茂. 声化学及其应用[M]. 合肥: 安徽科技出版社, 1972.
- [11] 张传福, 湛 菁, Hasega W. 超声波喷雾液相还原法制备超细镍粉[J]. 矿冶工程, 2001, 21(2): 48~51.
- WANG Ju-xiang, ZHAO Xun, PAN Jin, et al. Preparation of ultrafine metallic powder by ultrasonic electrolysis [J]. Materials Science & Engineering, 2000, 18(4): 70~74.
- ZHAO Shu-xing. Production of ultrafine carbonyl nickel powder [J]. Powder Metallurgy Industry, 1998, 8(1): 11~17.
- MAO Ming-hua, TU Tao-zhi, GAO Wen-kao. Ultrafine nickel powder production from slurries of basic reduction carbonate by autoclave reduction with H_2 [J]. Engineering Chemistry & Metallurgy, 1988, 9(4): 20~26.
- CHEN Yong, ZHANG Zong-tao, ZHAO Bin. Preparation of ultrafine nickel powder by chemical reduction under the protection of gelatin in aqueous solution [J]. Journal of East China University of Science and Technology, 1997, 23(4): 52~456.
- FENG Ru, LI Hua-mao. Apply of Ultrasonic Chemistry [M]. Hefei: Anhui Technology Press, 1972.
- ZHANG Chuang-fu, ZHEN Jing, Hasega W, et al. Preparation of ultrafine nickel powders using ultrasonic

- spray by chemical reduction in aqueous solution [J].
Mining and Metallurgical Engineering, 2001, 21(2):
48 - 51.
- [12] 赵 斌, 姚明懿, 文 东. 高分子保护银超微粒子分散液的制备及其导电性[J]. 华东理工大学学报, 1995, 21(4): 428 - 434.

ZHAO Bin, YAO Ming-Yi, WEN Dong, et al. Preparation and electric conductivity of ultrafine silver particles with polymer-protected colloidal dispersions [J]. Journal of East China University of Science and Technology, 1995, 21(4): 428 - 434.

Preparation of nanostructured nickel-phosphorous powders using ultrasonic chemistry reduction in aqueous solution

YU Shui, YU Hong-ying, WANG Ying, XIAN Chai-jun, MENG Hu-ming,
Li Hui-qin, SUN Dong-bai

(Research Center of Nano Surface Technology Engineering Beijing
Material Science and Engineering department, University of Science and Technology Beijing,
Beijing 100083, China)

Abstract: Nanostructured nickel-phosphorous powders were prepared using ultrasonic chemistry reduction in nickel sulfate solution. The influence of ultrasonic powder, cooling method and dosage of encapsulation on the morphological, size and distribution of Ni-P nano powders were analyzed. The average size of these powders was estimated at 50~ 65 nm. These particles are spherical and amorphous.

Key words: Ni-P nano powder; ultrasonic; chemical reduction; amorphous

(编辑 龙怀中)