

文章编号: 1001-4373(2004) 04-0107-04

等离子体制备铁纳米粉末的性能表征*

魏智强¹, 巩纪军¹, 乔宏霞², 候尚林¹, 马 军¹, 闫鹏勋³

(1. 兰州理工大学 理学院, 甘肃 兰州 730050; 2. 兰州理工大学 土木工程学院, 甘肃 兰州 730050;
3. 兰州大学 物理科学与技术学院, 甘肃 兰州 730000)

摘 要: 采用阳极弧放电等离子体制备了高纯铁纳米粉末, 并利用 X 射线衍射(XRD)、透射电子显微镜(TEM)和选区电子衍射(ED)测试手段对样品的物相、晶体结构、形貌、粒度及其分布进行性能表征; 利用 BET 吸附法测定比表面积; 利用 X 射线能谱仪(EDS)测定试样所含的元素; 采用元素分析仪测定 C、H、N、O 含量. 实验结果表明: 本法所制备的铁纳米粉末的纯度高, 晶体结构与相应的块体材料基本相同, 为 bcc 结构的晶态, 平均粒径为 43 nm, 粒径范围分布在 20~70 nm, 呈规则的球形链状分布, 比表面积为 17.54 m²/g.

关键词: 等离子体; Fe 纳米粉; 粒度; 成分

中图分类号: TF123.21

文献标识码: A

0 引言

纳米科技是继互联网和基因之后科学领域的又一研究热点, 已引起世界各国在理论研究和应用开发领域的广泛兴趣. 纳米材料是一类性能特殊并具有广阔应用前景的新型材料. 纳米粉末是粒度在 1~100 nm 的超细材料, 是介于单个原子、分子与宏观物体之间的原子集合体, 是一种典型的介观体系^[1,2]. 由于纳米微粒的比表面积大, 表面能高, 存在大量的表面缺陷和悬键, 具有高度的不饱和性质及很高的化学反应活性, 自身表现出小尺寸效应、表面效应、量子尺寸效应和宏观量子隧道效应等^[3,4], 从而使其具有许多不同于传统材料的奇异特性^[5]. 铁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课题^[6].

早在 1963 年日本的 Uyeda 用气体蒸发冷凝法制得金属纳米微粒, 1974 年在日本有人最早将“纳米”这个尺度术语用到工程技术上, 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. 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. 实践证明阳极弧放电等离子体制备金属纳米粉末^[8], 其粒度和产率可以通过调节适当的工艺参数进行控制, 是能够实现工业化生产高性能纳米粉末的最有效的方法. 本文利用现代化测试手段对阳极弧放电等离子体制备的铁纳米粉末的性能进行表征.

1 实验

利用笔者自行研制的阳极弧放电等离子体制备金属纳米粉的装置^[9]. 本装置的技术特征为: 1) 等离子体温度高达 30 000 K, 热功率密度高达 10⁴ W/cm², 蒸发速率高; 2) 等离子体电弧分布区域小, 温度梯度大, 一般为 10⁵~10⁶ K/m, 成核速率大, 有利于形成极细的颗粒; 3) 全封闭液体骤冷装置, 冷却速度高(100 K/s), 晶核生长速率大; 4) 在惰性保护气体中生成, 无潜在的污染, 粉末纯度高, 在准热平衡状态下生成, 结晶组织良好; 5) 调节工艺参数(气压、电弧电流、工作气体、冷却背景等)可控制超微粒的粒度和结构等性能.

实验中先用机械泵和扩散泵将真空室抽至真空度达 10⁻³ Pa, 多次采用惰性 Ar(纯度 99.999%)净化冲洗, 进一步降低真空室内杂质气体浓度, 再充入

* 收稿日期: 2003-12-29

基金项目: 甘肃省科技攻关基金资助项目(GS012-A52-047)

作者简介: 魏智强(1974), 男, 甘肃会宁人, 讲师, 硕士.

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, 较大的瞬时电流通过时由于接触处电阻较大, 能量输入主要用于该处的加热升温. 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. 事实上等离子体是由电子、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]. 在点燃电弧后的很短时间内, 阳极金属被加热熔融蒸发形成蒸汽, 大量颗粒状烟尘与周围惰性气体原子激烈碰撞, 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

表 1 制备金属纳米粉的参考工艺参数

Tab. 1 Referential technology parameters of preparing metal nanopowders

热功率/kW	气压/kPa	气氛	弧电压/V	弧电流/A	冷却背景	产率/ $\text{mg} \cdot \text{s}^{-1}$	平均粒径/nm
3	0.3~2	Ar	20~30	70~150	水冷	3~20	20~100

样品的晶体结构、粒度分布采用日本理学 Rigaku 公司的 D/Max-2400X 型射线衍射仪表征的, Cu 靶 $K\alpha$ 辐射 X 射线波长为 0.154 056 nm; 样品的形貌和电子衍射分析采用 JEM-1200EX 型透射电子显微镜测试; 采用美国 Micromeritics 公司的 ASAP-2010 型表面吸附仪测定样品的 BET 比表面积; 采用德国 GmbH Vario EL 型元素分析仪测定样品的 C, H, N, O 含量; 利用日本电子光学公司 KEVEX 型 X 射线能量色散分析谱仪(EDS)测定试样所含的元素及其相对含量.

2 结果与讨论

2.1 X 射线衍射分析

样品的 X 射线衍射谱如图 1 所示, 图中各衍射峰与块体 α -Fe 基本相同, 粉末呈体心立方 bcc 结构的晶态. 无其它杂质衍射峰存在, 衍射谱图中未见其它物相, 故所制产物为纯净的铁粉. 从图中可看出衍射峰低且宽, 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.

样品的晶粒尺寸用 XRD 峰的半高宽根据 Scherrer 公式 $d = 0.89\lambda / (B \cos \theta)$ 估算, 式中 K 为常数, 用铜靶时近似为 0.89, Cu 靶 $K\alpha$ 辐射 X 射线波长为 $\lambda = 0.154 056$ nm, d 为粒径, θ 为衍射角, B 为主峰半峰宽所对应的弧度值. 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 39 nm.

撞和库仑碰撞, 粒子不断电离复合, 进行充分的能量交换和电荷交换. 由于在蒸发热源和冷却表面间的温度梯度形式惰性气体的对流, 在接近冷却收集筒过程中, 金属蒸汽迅速损失能量而冷却, 造成很高的局域过饱和, 这将导致均匀的成核过程^[11, 12]. 在颗粒的形成过程中, 首先出现的是原子簇, 接着析出单分散晶核, 最后是晶体的生长与凝聚并经骤冷装置“淬冷”过程后, 迅速损失能量而形成纳米微粒沉积在冷却收集筒. 经过一定时间的 Ar 气稳定钝化处理, 就可获得松散的铁纳米粉. 表 1 给出了直流电弧等离子体制备金属纳米粉的参考工艺参数. 本文所测试样品在 Ar 气氛中, 气压为 1 kPa, 电弧电流 100 A, 水冷却条件下制备的铁纳米粉.

2.2 透射电子显微镜分析

肉眼观察铁纳米粉呈现黑色团絮状, 这是由于纳米颗粒比可见光波长短, 吸收光波而成为物理学上的理想黑体. 而且由于纳米微粒的表面效应, 颗粒间的结合力超过颗粒本身的重量, 致使颗粒容易团聚. 将微量的样品置入乙醇中, 利用超声波震荡分散分离, 形成悬浮液, 然后滴在有碳膜的电镜用铜网上, 制成电镜试样, 在透射电子显微镜下观察.

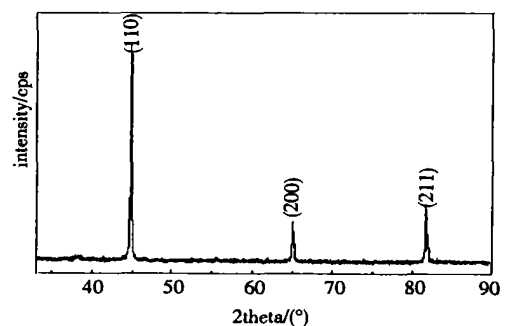


图 1 Fe 纳米粉的 X 射线衍射谱图

Fig. 1 XRD pattern of Fe nanopowders

图 2 是样品放大 10 万倍的透射电镜照片和电子衍射谱, 从图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. 根据 Gibbs 理

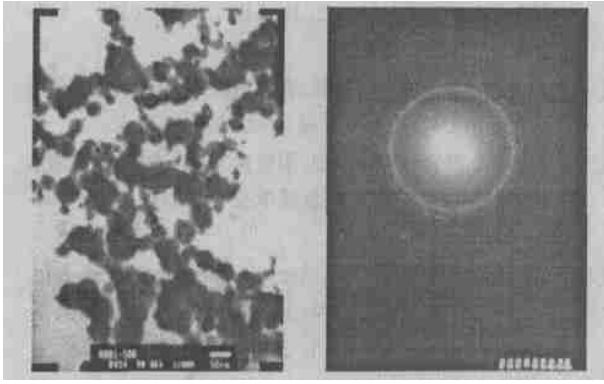


图 2 样品的 TEM 形貌和相应的选区电子衍射花样

Fig. 2 TEM micrograph and the selected area electron diffraction pattern of Fe nanoparticles

论, 在原子总数不变的情况下, 颗粒外形应是表面能最低的形状, 对于 bcc 结构的铁粉而言, 满足这一条件的外形为球形。

样品的选区电子衍射图呈现一系列规则的同心圆环状, 这说明铁纳米粉由多晶构成, 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, 又出现了源与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变化。图 3 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 43 nm, 粒径主要分布在 20~70 nm 范围内, 与 XRD 法测得结果基本吻合。

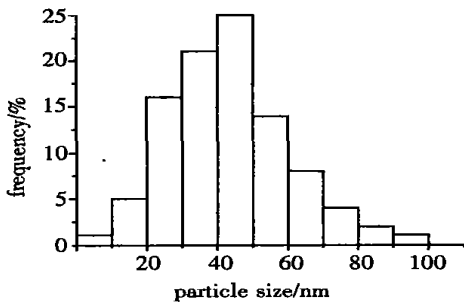


图 3 Fe 纳米粉的粒度分布

Fig. 3 Size distribution of Fe nanoparticles

2.3 比表面积分析

使用 BET 多层气体吸附法测出纳米粉末单位重量的比表面积 S_w 为 $17.54 \text{ m}^2/\text{g}$, 假设纳米颗粒为球形, 用公式 $d = 6/(\rho S_w)$, 其中, ρ 为粒子密度, d 为比表面积直径。计算出纳米微粒的平均直径 d 为 45 nm, 可见与 XRD 和 TEM 法测得的结果很相近。

2.4 铁纳米粉的成份分析

铁纳米粉的 X 射线能谱图测试结果如图 4 所

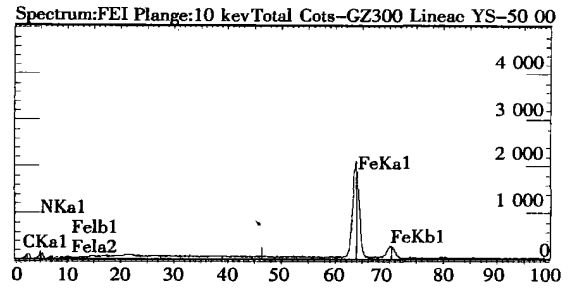


图 4 Fe 纳米粉的 X 射线能谱

Fig. 4 X-ray energy dispersive spectrometry of Fe nanoparticles

示, 从谱中可以看出, 主要存在 Fe 元素的特征峰。其次还由于粘贴样品的胶皮和粉体吸附了空气中的微量气体而造成很弱的 N 和 C 元素的峰位。与此相对应样品的元素成份分析结果如表 2 所示, 从表中可看出, 纳米粉末中含有微量的 C、H、O、N, 这是由于样品暴露于大气后表面吸附了空气中的水份和其他气体而造成的, 但含量极少, 在其射线衍射谱中观察不到, 这主要是由于在制备过程中用惰性保护工作气体对真空室清洗充分, 真空室初始真空度高。金属原料在惰性保护气体中直接加热熔融蒸发生成相应的超微颗粒, 因此生成的粉末无潜在的污染, 杂质少, 纯度高。

表 2 铁纳米粉的成份分析

Tab. 2 Composition analyses of Fe nanopowder %				
测定方法	C	H	O	N
化学分析	0.41	0.34	0.44	0.82
XRD	除 Fe 未检测到其它元素的谱线			

3 结论

1) 阳极弧等离子体制备镍纳米粉末的晶体结构与块体材料相同, 为 fcc 结构的晶态, 平均粒径为 43 nm, 粒径范围在 20~70 nm, 呈规则的球形链状分布, 比表面积为 $17.54 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

2) 金属原料在惰性保护气体中直接加热熔融蒸发生成相应的超微颗粒, 因此生成的粉末无潜在的污染, 杂质少, 纯度高。

参考文献:

[1] Jong Park, Jinwoo Cheon. Synthesis of "Solid Solution" and "Core-Shell" Type Cobalt-Platinum Magnetic Nanoparticles via Transmetalation Reactions [J]. J. Am. Chem. Soc., 2001, (123): 5 743-5 746.

- [2] Ruslan Z Valiev. Structure and mechanical properties of ultrafine-grained metals [J] . Matel. Sci. Eng. , 1997 236(A) : 50-66.
- [3] Pin Liu, Wang Yuming. Study on twin stacking faults in ultrafine nickel [J] . Materials and Design, 2000, (21) : 155-157.
- [4] Cranqvist C G, Buhman R A. Ultrafine metal particles [J] . J Appl Phys. , 1976, (47) : 2 200-2 219.
- [5] 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. , 2000, 286 (A) : 205-207.
- [6] Ioan Bica. Nanoparticle production by plasma [J] . Matel. Sci. Eng. , 1999, 68 (B) : 5-9.
- [7] Zheng H G, Liang J H, Zeng J H, et al. Preparation of nickel nanopowders in ethanol-watersystem (EWS) [J] . Materials Research Bulletin, 2001, (36) : 947-952.
- [8] 魏智强, 乔宏霞, 闫鹏勋. 直流电弧等离子体法制备镍纳米粉 [J] . 兰州大学学报, 2003, 39(5) : 38-40.
- [9] 魏智强, 温贤伦, 闫鹏勋. 阳极弧等离子体法制备镍纳米粉的研究 [J] . 中国有色金属学报, 2003, 13(5) : 1 136-1 140 .
- [10] Andre, Joe W Kwan. Arc-discharge ion sources for heavy ion fusion [J] . Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, 2001, 464(A) : 569-575.
- [11] Kaito C. Coalescence growth mechanism of smoke particles [J] . Jpn J. Appl Phys. , 1985, 24 (3) : 261-264.
- [12] 魏智强, 温贤伦, 闫鹏勋. 工艺参数对阳极弧放电等离子体法制备镍纳米粉的影响 [J] . 稀有金属材料与工程, 2004, 33(3) : 305-308.

Characterization of Fe Nanopowders Prepared by Plasma

Wei Zhiqiang¹, Gong Jijun¹, Qiao Hongxia²,
Hou Shanglin¹, Ma Jun¹, Yan Pengxun³

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

2. School of Civil Engineering, Lanzhou University of Science and Technology, Lanzhou 730050, China;

3. School of Physical Science and Technology, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

Abstract: Pure Fe nanopowders were prepared successfully by method of anodic arc discharging plasma. With homemade experimental apparatus, the product by this process was characterized by X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM) and the corresponding electron diffraction (ED) to determine the chemical component, morphology, crystal structure, the particle size and particle size distribution. Using Brunauer-Emmett-Teller (BET) surface area analyzer measured the specific surface area of the powder while X-ray energy dispersive spectrometry (XEDS) determined elements and element analysis instrument determined C, H, N, O contents. The experimental results showed that the samples have high purity, and their structure of the samples was as same as the bulk material, that was, bcc structure with an average size of 43 nm ranging from 20 nm to 70 nm distributed uniformly in spherical chain shapes. The specific surface area is 17.54 m²/g. The method of anodic arc discharging plasma has potential application for producing nano-metal materials.

Key words: plasma; Fe nanopowders; particle size; component