**文章编号**: 1000-5889(2004)01-0039-03

## 阳极弧放电等离子体制备镍纳米粉末

魏智强<sup>1,3</sup>,乔宏霞<sup>2</sup>,温贤伦<sup>3</sup>,吴现成<sup>3</sup>,闫鹏勋<sup>3</sup>

(1. 兰州理工大学理学院,甘肃兰州 730050; 2. 兰州理工大学建筑工程学院,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:根据阳极弧放电等离子体方法制备金属纳米粉末的基本物理原理,运用自行研制的实验装置制备得到镍纳 米粉,并利用 X 射线衍射(XRD)、透射电子显微镜(TEM)和相应选区电子衍射(ED)等测试手段对制得的样品的化 学成分、形貌、晶体结构、粒度及其分布进行性能表征.结果表明所制得的镍纳米粉的晶格结构与相应的块物质相 同,为 fcc 相结构.平均粒径为47 nm,粒径范围在20~70 nm,纯度高. 关键词:阳极弧放电;等离子体;纳米粉;形貌;粒度;实验装置 中图分类号:TG146.15 文献标识码:A

Preparation of Ni-nanopowders with anodic arc discharging plasma

WEI Zhi-qiang<sup>1,3</sup>, QIAO Hong-xia<sup>2</sup>, WEN Xian-lun<sup>3</sup>, WU Xian-cheng<sup>3</sup>, YAN Peng-xun<sup>3</sup>

(1. School of Science, Lanzhou Univ. of Tech., Lanzhou 730050, China; 2. College of Civil Engineering, Lanzhou Univ. of Tech., Lanzhou 730050, China; 3. School of Physical Science and Technology, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

Abstract: Based on the fundamental physical principle of preparation of metallic nanopowders with the method of anodic arc discharging plasma, the Ni nanopowder has been prepared by using self-designed and fabricated experimental apparatus. The product is characterized by X<sup>-</sup>ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), and electron diffraction (ED) to determine the chemical composition, morphology, crystal structure, particle size, and particle size distribution of Ni nanopowders. The experimental results show that the crystal structure of the samples is the same as the bulk materials, being of fcc structure with average particle size of about 47 nm, ranging from 20 nm to 70 nm, and is high purity.

Key words: anodic arc discharging; plasma; nanopowders; particle size; morphology; experimental equipment

由于纳米微粒特殊的物理结构所表现出小尺寸 效应、表面效应、量子尺寸效应和量子隧道效应等特 点<sup>[1,2]</sup>,使其具有许多不同于传统材料的物理、化学 特性<sup>[3,4]</sup>.它在电子材料、磁性材料、生物医学载体 以及吸收电磁波、催化、传感、陶瓷增韧等诸多领域 有广阔的应用价值<sup>[5]</sup>.纳米微粒的制备方法主要有 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、模板合成法等<sup>[6]</sup>.目前在 日、法、美、俄等工业发达国家已实现了产业化规模. 但我国的粉体制备大多仍处在实验室阶段,未进入 产业化生产应用,主要进行纳米粉体结构性能等方 面的基础理论研究.用电弧等离子体作为加热源制 备金属粉体是一种有效的方法,但其主要的缺点是 工艺流程复杂,装置很难长时间稳定运转,产量会受 到一次性投料量的限制而降低<sup>[7]</sup>.为了满足对金属 超微粉的需求,笔者自行研制开发了连续生产金属 超微粉的装置,工艺参数可调控,粉末纯度可达到一 定要求,适合于工业化规模生产.

1 实验方法

#### 1.1 实验原理

等离子体是一种高温、高活性离子化的导电气体<sup>[8]</sup>,具有很高的化学活性和反应性.这样的微粒与反应物微粒迅速交换电荷和能量,有助于反应的正

收稿日期: 2002-12-03

**基金项目**: 甘肃省科技攻关项目(502-041211)

(仍者简介2總智選付約為思惑基本条行人u讲研·密志集onic Publis的进行。在真容客的彼入纸压(0.05~1,00 kPa) 情性

保护气氛,利用阳极弧放电产生高温等离子体作为 素发热源,将高纯金属原料加热蒸发至气化.蒸发的 金属原子在惰性气体中扩散,不断与惰性气体原子 发生激烈的碰撞,并利用骤冷装置迅速损失能量而 冷却,在金属蒸气中造成很高的过饱和区,并从气相 中自发成核并凝聚生长成超微粒.

#### 1.2 试验装置

图1是笔者自行设计研制的制备金属纳米粉的 等离子体装置示意图·主要由直流电源装置、配气装 置、真空室和抽气装置组成·其中真空室由真空金属 罩、液体冷却收集筒(双层圆柱形,由进口和出口两 个通道,可引入液氮和冷却水等冷却液态物)、固定 粗阴极和可推进螺杆式阳极(内装直径约6 mm,长 约70 cm 高纯金属棒)4 部分组成.



#### 图 1 等离子体制备实验装置示意图

# Fig.1 Schematic diagram of experimental facility of plasma preparation

本装置的技术特征:1)等离子体温度高达 2500 K以上,有利于金属蒸发;2)全封闭液体冷却 双层圆柱形收集筒的骤冷装置,冷却速度高(~100 K/s),温度梯度大(10<sup>5</sup>~10<sup>6</sup> K/m),有利于形成极细 的颗粒;3)在蒸发热源和冷却表面间的温度梯度形 成气体的自然对流,可降低颗粒在高温区停留时间, 保证蒸发的颗粒迅速冷却,抑制超微颗粒碰撞而过 分长大、粘连、团聚,甚至烧结,颗粒分散性好;4)金 属原料在惰性保护气体中直接被加热、熔融、蒸发生 成相应的超微颗粒,因此无潜在的污染,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(气体压力、电弧电流、工作气体、冷却背景 等)可控制超微粒的性能.

#### 1.3 实验过程

可推进式螺杆来调节两电极间的距离,可以获得不同的电弧电流.在放电过程中,阳极比阴极温度高, 使得阳极上的金属熔融蒸发,产生大量颗粒状烟灰 飞向冷却收集筒的骤冷装置内壁过程中,成核长大 形成纳米微粒,迅速损失能量而冷凝沉积,形成纳米 粉体.经过一定时间的 Ar 气稳定钝化处理,就可获 得松散的纳米镍粉.本文所测试样品是在 Ar 气氛 中,气压为1kPa,电弧电流 100 A,水冷却条件下制 备的 Ni 纳米粉.

#### 1.4 研究手段

金属钠米粉的晶体结构、粒度测试是采用日本 D/Max-2400X 型射线衍射仪表征的,Cu 靶 Ka 辐射 X 射线波长为 0.154 056 nm.形貌、粒径观察和电子衍 射分析采用 JEM-1200EX 型透射电子显微镜.元素成 分分析采用德国 Elemental Vario EL 型有机元素微量 分析仪测定.

## 2 实验结果与分析

#### 2.1 镍纳米粉的形貌

将少量的镍纳米粉末置入乙醇中,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 TEM 下观察.图2是样品放大10万倍的透射电镜照片及 其选区电子衍射谱.从图2a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的结果.根据 Gibbs 理论,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,对于具有 fcc 结构的 Ni 纳米 粉而言,满足这一条件的外形为球形.

#### 2.2 镍纳米粉的粒度分布

样品的 X 射线衍射谱如图 <sup>3</sup> 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)晶面的衍射峰为基准, 纳米粉末的晶粒尺 寸 d 用 XRD 的半高宽根据 Scherrer 公式  $d=0.89 \lambda/$ (Bcos  $\theta$ )计算为 41 nm, 图 4 为样品的粒度分布统 计, 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.

### 2.3 镍纳米粉的晶体结构

样品的 X 射线衍射测试结果表明,图中各衍射 峰与块体镍的衍射线位置基本一致,粉末呈面心立 方结构的晶态,与普遍的结果一致<sup>[8]</sup>. 衍射谱图中未



#### 图 2 镍纳米粉的 TEM 形貌和相应的选区电子 衍射花样

Fig.<sup>2</sup> TEM morphology of nickel nanopowder (a) and its electronic diffractive pattern in corresponding selected area



图 3 镍纳米粉的 X 射线衍射谱

Fig.3 X-ray diffractive spectrum of Ni-nanopowder



#### 图 4 镍纳米粉的粒度分布

Fig.4 Grain-size distribution of Ni-nanopowder

见其它杂质物相衍射峰的存在,故所制产物为纯净 的镍粉.样品的电子衍射图呈规则的多晶环状,一方 面是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,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.

## 2.4 镍纳米粉的成分分析

对样品的元素成分分析结果列于表 1. 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.由于粉末在惰性保护气体中生成,使得纯度高,杂质少,这比一般的效果好<sup>[6]</sup>.

表1 镍纳米粉的成分分析

Tab.1	Compositional analysis of Ni-nanopowder		10powder %
С	Н	0	Ν
0.41	0.34	1.24	0.82

注:除 Ni 之外未检测到其它元素的谱线

## 3 结论

1) 镍纳米粉末的晶体结构与相应块体材料相同,为fcc结构,其粒径在20~70 nm范围内,平均粒径为47 nm,呈规则的球形链状分布.

2)在惰性保护气体中生成,粉末纯度高;在准 热平衡状态下生成,因此结晶组织良好.

3)阳极弧放电等离子体方法制备金属纳米粉 末具有粒度小、大小均匀、呈单一球形、粒径分布区 间窄、表面光洁的特点·利用本制备装置调节工艺参 数可控制金属纳米粉的性能;具有连续生产能力,适 合于工业化规模生产.

#### 参考文献:

- Ruslan Z V. Structure and mechanical properties of ultrafine-grained metals [J]. Matel Sci Eng, 1997, 234-236(A): 50-66.
- [2] Liu P, Wang Y M. Study on twin stacking faults in ultrafine nickel [J]. Materials and Design, 2000, (21):155-157.
- [3] Wenjea J T, Chung-King Hsu, Thermal and microstructural characterizations of nickel nanoparticles at elevated temperatures [J]. Materials Letters, 2002, (52), 313-318.
- [4] Jun Lin Gold-coated iron (Fe@Au) nanoparticles; synthesis, characterization and magnetic field-induced self-assembly [J]. Journal of Solid State Chemistry, 2001, (159); 26-31.
- [5] Li X G, Chiba A, Takahashi S. Preparetion, oxidation and magnetic properties of Fe-Cr ultrafine powders by hydrogen plasma-metal reaction [J]. J Magn Magn Mater, 1997, (173):101-108.
- [6] 张立德,牟季美. 纳米材料和纳米结构 [M]. 北京:科学出版 社,2001.112-138.
- [7] 曹茂盛,超微颗粒制备科学与技术 [M],哈尔滨,哈尔滨工业 大学出版社,1998.14-39.
- [8] Andre, Joe W, Kwan. Arc-discharge ion sources for heavy ion fusion [J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, 2001, (A464):569-575.
- [9] 邓昭镜. 超微粒与分形 [M].重庆:西南师范大学出版社, 1993.82-116.
- [10] 孙维民,金寿日.超细铁粉的连续制备 [J].粉末冶金技术, 1997,15 (3):199-202.

"(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net