

# 空化场中纳米镍磷合金粉体材料的制备

Nano-scale Ni-P Alloy Powder Produced by  
Cavitative Field

王 瑛, 余 水, 俞宏英, 孙冬柏

(北京科技大学表面科学与腐蚀工程系, 北京 100083)

WANG Ying, YU Shui, YU Hong-ying, SUN Dong-bai

(Department of Surface Science and Corrosion Engineering,

University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

**摘要:** 尝试利用自制的空化场电化学装置, 在水溶液中制备纳米镍磷合金粉体材料, 实验装置中包括以电火花技术为基础的空泡发生系统, 反应容器, 循环冷却系统, 真空抽滤系统等。实验结果表明: 在空化场的作用下, 成功地在  $\text{NiSO}_4$  和  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  反应溶液中制备出纳米尺度的镍磷合金粉体材料, 该材料具有非晶态结构。材料的颗粒尺寸随空化场能量的提高而减小。典型的纳米镍合金的颗粒尺寸为 80nm。

**关键词:** Ni-P 非晶; 纳米粉体; 空化场

**中图分类号:** TF123 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381 (2003) 08-0017-03

**Abstract:** Nano-scale Ni-P alloy powder in the solution was produced by means of a homemade electrochemistry system with acvitative field. The electrochemistry system consists of a cavitative generating apparatus based on electric spark technique, reaction container, circulating cooling device and a filter by vacuum. The experimental results indicate that the nano-scale Ni-P alloy powder with the microstructure of amorphous have been obtained in  $\text{NiSO}_4$  and  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  solution upon cavitative field. The powder size of the Ni alloy decreases with increasing energy of cavitative field. The typical powder size of the sample is about 80 nm.

**Key words:** Ni-P amorphous; nano powder; cavitative field

随着现代科学技术的发展, 纳米粉体材料及应用技术正不断地渗透到各个科学领域。超细镍粉特别是纳米镍粉具有极大的体积效应和表面效应, 在磁性、热阻、光吸收、化学活性等方面显示出许多特殊性质, 作为一种新型材料越来越受到关注, 目前已广泛应用于火箭固体燃料推进剂的催化剂, 电磁屏蔽用的导电性纤维材料, 太阳能和红外线吸收等的光吸收材料, 化学电池、燃料电池和光化学电池中的极板材料, 微滤、纳滤过滤器的过滤材料, 新型片式电容器中的贱金属电极浆料等。

目前, 纳米镍及镍基合金粉的制备方法主要包括物理法和化学法两大类。在物理法中有单质气化法<sup>[1-2]</sup>、雾化法<sup>[3]</sup>、等离子体加热法<sup>[3]</sup>等, 如 Davis 和 Klahmnde 等人<sup>[1]</sup>将镍蒸汽通入 78K 左右苯、 $\text{SF}_6$  的溶液中, 获得粒径小于 10nm 的纳米镍粉; 把镍蒸汽与冰块接触、凝固, 获得平均粒度为 50nm 的纳米镍粉; 人们用氢电弧等离子体法也制备出 50~80nm 镍微粒<sup>[3]</sup>。利用化学法制备超细镍粉的研究报导很多, 归纳起来主要包括高温制备法、电解法、高压氢还原

法、还原沉淀法、蒸汽-冷凝法等方法。如蒙德首先提出用一氧化碳与镍反应生成羰基镍, 并在热解塔中使羰基镍分解而得纳米镍粉; Nagashima 等人<sup>[4]</sup>利用喷雾-热解技术将  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  和  $\text{NiCl}_2$  溶液在  $\text{H}_2\text{-N}_2$  气氛中直接制备超细镍粉; 人们还利用超声电解法及化学还原法制备出 30~60nm 的超细镍粉<sup>[5]</sup>。国内中国科学院化冶所、青岛化工大学、华东理工大学等也开展了大量的研究。但由于制备设备、工艺条件及生产成本的限制, 这些方法有些无法实现工业化生产; 有些只能生产微米级的镍粉; 有些虽能制备纳米级的镍粉, 但制备出的镍粉容易团聚、长大, 影响了其性能的发挥。因此, 探索和发展新型的纳米镍合金粉的制备方法具有重要意义。

早在 1950 年 Brenner 等就用电沉积法制出了镍-磷非晶态合金<sup>[5]</sup>, 随后发展出一系列成本低廉的电化学、化学制备镍-磷非晶薄膜的方法<sup>[6]</sup>, 该方法制备的镍-磷合金中镍含量连续可调, 并获得广泛应用。本研究在此基础上, 利用空化场高能量结合化学镀成本低、易控制的特点, 探索出制备纳米尺度的镍基合金材料的新途径。

## 1 实验过程

采用自制的空化场电化学装置制备纳米镍磷合金粉, 实验装置中包括以电火花技术为基础的空泡发生系统, 反应容器, 循环冷却系统, 真空抽滤系统等。空泡发生系统主要是利用电火花技术在液相中形成高能量场, 诱发形成空泡, 为制备纳米镍合金粉提供空化场。空泡可手动触发, 亦可由设备自动连续产生。空泡场能量可依据放电电压连续可调。

实验在恒温 (80~85 ) 条件下进行。首先, 采用分析纯的  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  配制所需的反应溶液, 溶液中两者的浓度分别为 45g/L 和 55g/L, 采用 NaOH 调节其 pH 值至 4.8~5.1; 然后, 将配置好的溶液置于空化场中诱发化学反应, 反应时采用空化场能量 (放电电压) 控制镍合金粉颗粒尺寸和产额, 反应时间通常控制在 30s, 为阻止纳米镍合金颗粒进一步长大和团聚, 将反应溶液迅速通过循环冷却系统冷却至室温; 采用真空抽滤系统分离所制备的镍合金粉体材料, 分离膜的孔径为 150~450nm。

采用扫描电子显微镜和透射电子显微镜表征所制备的镍磷合金材料的微观形貌和结构。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 空化场作用下还原制备镍磷合金材料化学过程

本实验选择了次亚磷酸钠作为还原剂, 硫酸镍作为氧化剂制备纳米镍磷合金材料。图 1 和图 2 分别为 Ni-H<sub>2</sub>O 系和 P-H<sub>2</sub>O 系电极电位  $E$ -pH 图<sup>[7]</sup>, 从图中可以看出, Ni 在整个 pH 范围内的低电位区都是稳定的, 当电位增加至 -0.25V 时 Ni 被氧化。在酸性介质 pH < 6 中, Ni 以  $\text{Ni}^{2+}$  形式存在, 随 pH 值增加, 高电位区 Ni 则以 Ni 的氢氧化物或氧化物存在; 对于 P-H<sub>2</sub>O 系统, 存在酸、碱两个稳定区, 即 pH < 6 时,  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$  -  $\text{H}_2\text{PO}_3^-$  的酸稳定区与 pH > 6 时  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$  -  $\text{HPO}_3^{2-}$  的碱稳定区。

当次亚磷酸钠与硫酸镍在空化场的作用下, 发生如下氧化还原反应。

还原剂的反应:  $\text{H}_2\text{PO}_2^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HPO}_3^{2-} + 3\text{H}^+ + 2\text{e}^-$

$$F_{298} = -96663.3 \text{ J/mol}$$

氧化剂的反应:  $\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}$

$$F_{298} = 44464.3 \text{ J/mol}$$

总反应:  $\text{Ni}^{2+} + \text{H}_2\text{PO}_2^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HPO}_3^{2-} + 3\text{H}^+ + \text{Ni}$

该反应自由能的变化  $F_{298} = [44464.3 + (-96663.3)] = -52199 \text{ J/mol}$ , 反应自由能变化  $F$  为负值, 为次亚磷酸钠做还原剂还原  $\text{Ni}^{2+}$  提供了热力学条件和依据, 可以判断实验体系设计是可行的。

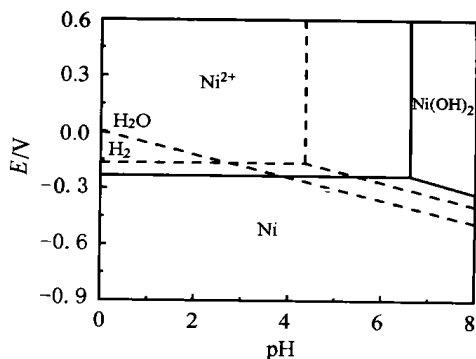


图 1 Ni-H<sub>2</sub>O 系电极电位  $E$ -pH 图 (25 )

Fig. 1  $E$ -pH diagram of Ni-H<sub>2</sub>O system

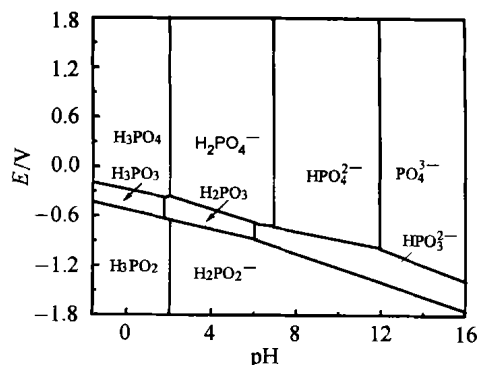


图 2 P-H<sub>2</sub>O 系电极电位  $E$ -pH 图 (25 )

Fig. 2  $E$ -pH diagram of P-H<sub>2</sub>O system

### 2.2 空化场能量对镍磷合金粉体尺寸和产额的影响

图 3a 和 3b 分别是放电电压为 400V 和 600V 时制备的镍磷合金纳米粉体的扫描电镜照片, 其颗粒平均尺寸分别为 130nm 和 80nm。由此可见, 利用空化场作用、次亚磷酸钠作为还原剂、硫酸镍作为氧化剂能成功制备纳米镍磷合金材料, 且材料尺寸在一定范围内可控, 这一尝试为制备纳米级镍合金粉体材料提供了新的途径。前面已经述及次亚磷酸钠做还原剂还原  $\text{Ni}^{2+}$  在热力学上是可行的; 从动力学的角度来看, 空化场为镍磷合金在溶液中均匀形核、生长提供了必要的扩散条件。随空化场能量 (放电电压) 的增加, 镍磷合金形核密度增加, 导致制备出的合金粉体的颗粒尺寸减小。

实验中还发现, 当空化场能量降低到 300V 左右时, 反应产物不再是均匀的球形颗粒, 而出现部分尺寸较大的片状或棒状产物, 图 4 给出的是在放电电压在 300V 时制备的镍磷合金纳米粉体的扫描电镜照片, 球形颗粒尺寸在 140nm, 而棒状物的尺寸在 1~5μm 左右。出现片状或棒状镍磷合金颗粒的原因可能是空化场能量较低, 镍合金形核速率较低, 溶液中存在局域无核区; 在空化场作用下, 一旦形成一个镍合

金核, 为降低系统自由能, 周围被还原的镍原子迅速在其周围聚集长大。当颗粒尺寸较小时, 界面自由能作用大于体积自由能的作用, 颗粒以球形为主。当颗

粒尺寸大到一临界值时, 界面自由能不再主导颗粒长大的形状, 颗粒依合金原子扩散长成任意形状, 如棒状、片状等。

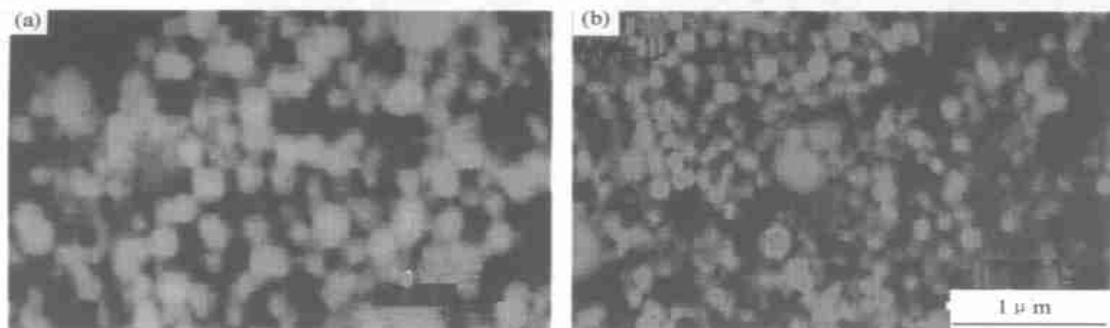


图3 空化场下制备的镍磷合金纳米粉体的扫描电镜照片 (a) 400V; (b) 600V

Fig. 3 SEM image of nano-Ni alloy powder prepared upon cavitative field



图4 放电电压为 300V 时制备的镍磷合金纳米粉体的扫描电镜照片

Fig. 4 SEM image of nano-Ni alloy powder prepared upon cavitative field with a sparking voltage of 300V

图5 是放电电压与纳米镍合金粉体产额的关系, 可以看出, 提高放电电压、增加空化场能量可以提高

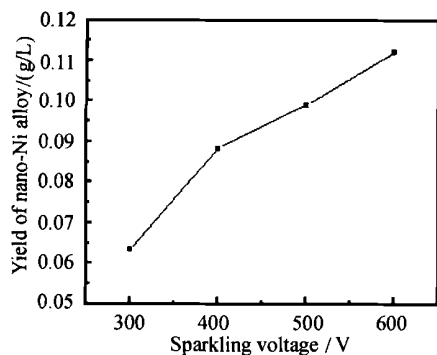


图5 放电电压与纳米镍合金粉体产额的关系

Fig. 5 The relationship between sparking voltage and yield of nano-Ni alloy

纳米镍合金粉的产额。其原因在于反应时间一定 (30s), 空化场能量越高, 溶液中反应产物的形核速率提高, 镍原子平均扩散自由程缩短, 反应速度加快, 因此纳米镍合金粉体的收得率提高。

### 2.3 纳米镍磷合金粉体材料的微观结构

为了进一步了解采用空化场制备的纳米镍合金粉体的微观结构, 分别采用扫描电镜电子能谱和透射电镜选区电子衍射对所制备的纳米材料进行成分和结构表征。电子能谱结果表明, 粉体材料仅由 Ni 和 P 组成, 其中 Ni 含量为 78.5% (atom fraction) 或 87.37% (mass fraction)。图6 给出的是放电电压为 600V 所制备的镍基合金的透射电镜选区电子衍射图, 衍射花样明显由三个弥散的晕环组成, 为典型的非晶衍射花样, 也就是说用空化场制备的纳米镍合金粉体材料内部原子以非晶态方式排列。该结果与过去采用化学或电化学制备镍磷镀层的结构一致<sup>[8]</sup>, 即对

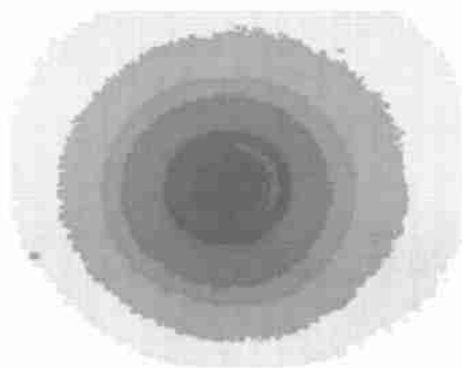


图6 纳米镍磷合金材料的选区电子衍射图

Fig. 6 The SAD pattern of nano-scale Ni-P alloy materials

表 1 Galvalume 镀层在不同介质中的腐蚀产物

Table 1 Corrosion products of Galvalume in different solutions	
Solution	Corrosion products
1 mol/L NaCl	$Zn_5(OH)_8Cl_2$ (more), $Al(OH)_3$ (less)
0.5mol/L Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Amorphous compound (more), $Al_2(SO_4)_3 \cdot xH_2O$ (less), $ZnSO_4 \cdot xH_2O$ (less)
0.5mol/L NaCl + 0.25mol/L Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Amorphous compound (more), $ZnSO_4 \cdot 3Zn(OH)_2 \cdot 4H_2O$ (less), $Zn_5(OH)_8Cl_2$ , $Al_2(SO_4)_3 \cdot xH_2O$ (less)

射线吸收精细结构 (EXAFS) 来确定, 但本文仅从是否产生非晶物质的角度讨论腐蚀产物对耐蚀性能的影响, 因此本研究未对非晶物质的化学成分做更进一步分析。

在 NaCl 介质中的腐蚀产物没有形成非晶物质, 但在 NaCl+ Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 介质中能够形成非晶物质, 说明非晶物质的形成与否是由 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 决定的。当然, Cl<sup>-</sup> 的存在可减少非晶物质的含量, 因为锌、铝的氯化物皆为结晶良好的晶态物质。

3 结论

在 NaCl 介质中, Galvalume 镀层的腐蚀产物主要为结晶良好的碱式氯化锌, 不能阻止镀层的进一步

\*\*\*\*\*

(上接第 19 页)

于普通化学镀镍磷合金镀层在磷含量超过 20% (atom fraction) 时为非晶态结构; 而当镀层中晶粒尺寸达到纳米量级时, 磷含量超过 15% 就可以用化学镀或电镀制备出非晶镍磷合金镀层。

3 结论

利用空化场高能量结合化学镀成本低、易控制的特点, 成功地制备出纳米尺度的镍磷合金粉体材料, 其内部为非晶态结构。材料的颗粒尺寸随空化场能量的提高而减小。典型的纳米镍合金的颗粒尺寸为 80nm。

参考文献

[1] Davis S C, Severson S J, Klabunde K J. Clustering of metal atoms in organic media. VIII. Low-temperature cleavage of alkanes by small nickel particles resulting in stable nickel-organic composites with the unusual magnetic and chemical properties [J]. Journal of the American Chemical Society, 1981, 103 (1): 3024- 3029.

[2] Matsunawa A, Katayam S. Laser production of ultra fine pow-

腐蚀; 而在 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 和 NaCl+ Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 介质中皆能形成结构致密的非晶态物质, 可以减缓镀层的进一步腐蚀。而 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 的存在是形成非晶态物质的根本原因。因此, Galvalume 镀层良好的耐蚀性能除与其自身的组成和微观结构有关外还与其腐蚀产物有关。本试验结果还表明, Galvalume 镀层不论在内陆工业区还是在沿海工业区都具有较高的耐蚀性能, 但在纯海洋性环境中耐蚀性能较差。

参考文献

[1] Townsend H E, Borzillo A R. Twenty-year atmospheric corrosion test of hot-dip coated sheet steel [J]. Materials Performance, 1987, (7): 37- 41.

[2] 虞万钟, 孙瑛, 王微山. 暂态线性极化技术测定 Al-Zn 合金镀层腐蚀速度 [J]. 山东师范大学学报 (自然科学版), 1992, 7 (3): 37- 42.

[3] Friel J J. Atm Corrosion Product on Al-Zn Metallic Coating [J]. Corrosion, 1986, 17 (7): 48- 51.

[4] 虞万钟, 孙瑛, 张长桥, 等. 电解活化助镀剂法热镀锌合金工艺 [P]. CN Pat 88105232. 9. 1992. 10. 14.

[5] 漆王鑫, 戎咏华. X 射线衍射与电子显微分析 [M]. 上海: 上海交通大学出版社, 1992. 77.

收稿日期: 2003-01-10; 修订日期: 2003-05-30

作者简介: 主沉浮 (1965-), 男, 副教授。主要从事应用化学、金属腐蚀与防护等方面的研究工作, 联系地址: 山东济南山东大学化学与化工学院 (南区) 张长桥转 (250061)。

ders [A]. Annales de Chimie-Science des Matériaux [C]. 1993, 18 (5-6): 379- 386.

[3] 王世敏, 许祖勋, 傅晶. 纳米材料制备技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2002. 15- 17.

[4] Nagashima K, Wada M, Kato A. Preparation of fine Ni particles by the spray-pyrolysis technique and their film forming properties in the thick film method [J]. Journal of Materials Research, 1990, 5 (12): 2828- 2834.

[5] 余水. 纳米镍基合金粉体材料的制备及性能研究 [D]. 北京科技大学硕士学位论文, 2003.

[6] Popczyk M, Serek A and Budniok A. Production and properties of composite layers based on an Ni-P amorphous matrix [J]. Nanotechnology, 2003, 14 (2): 341- 346.

[7] 姜晓霞, 沈伟. 化学镀理论及实践 [M]. 北京: 国防工业出版社, 2000. 8- 10.

[8] Szpunar B, Aus M, Cheung C, et al. Magnetism in nanostructured Ni-P and Co-W alloys [J]. J Magn Magn Mater, 1998, 187 (3): 325- 336.

基金项目: 北京市科技项目 (9550311800)

作者简介: 王瑛 (1954-), 女, 高级工程师, 博士研究生, 主要从事纳米材料制备与表征、材料表面与界面研究, 联系地址: 北京科技大学材料学院表面科学与腐蚀工程系 (100083)。