

二氧化硅包覆超微镍粉的制备与性能表征

李红霞, 李新其

(西安洪庆高科技研究所, 陕西 西安 710025)

[摘要] 采用包覆技术实现对材料吸波性能的改进, 是当前吸波材料研究的热点问题, 具有重要的军事应用价值。用液相法对微波吸收剂超微金属镍表面进行无机改性, 对包覆镍粉进行了形貌表征、IR 表征、XRD 表征、抗氧化性、润湿性以及耐酸性等结构与性能研究。结果表明: SiO_2 以不定型态包覆在超微镍粉的表面, 二氧化硅包覆改善了镍粉的分散性和疏水性, 并提高了镍粉的耐酸性和抗氧化性。

[关键词] 二氧化硅; 镍粉; 包覆; 抗氧化性; 耐酸性

[中图分类号] TB44

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2007)01-0028-03

Preparation and Measure Properties for Ultra-tiny Nickel Powder Coated with Silicon Dioxide

LI Hong-xia, LI Xin-qi

(Xi'an Hongqing Research Institute of High Technology, Xi'an 710025, China)

[Abstract] Coating method can achieve the improvement of materials absorbing capability, currently, which is a hotspot problem and of military value. The surface of ultra-tiny metal nickel powder, which is one microwave absorbent, is inorganically treated in the liquid. The coated nickel powder was characterized by appearance, IR, XRD and its behaviors of dispersion, wetness, acid resistance and oxidation resistance were investigated. The result indicates that the surface of nickel powder is coated by amorphous membrane of SiO_2 . Nickel powder coated with SiO_2 has better hydrophobe and dispersion behavior. Its acid resistance and oxidation resistance are improved.

[Key words] Silicon dioxide; Nickel powder; Coating; Oxidation resistance; Acid resistance

0 引言

金属磁性材料如铁、钴、镍等, 是一类极其重要的吸波材料, 可以弥补铁氧体类磁性材料的比重大、高频特性不理想等缺点, 但是这类金属微粉吸波材料普遍存在以下缺点: 易发生聚集, 使体系的单分散性变差, 严重影响粉体的吸波性能, 抗氧化性、耐酸碱性能差, 远不如铁氧体等^[1-2]。日本专利采用 Al_2O_3 对纳米磁性金属微粒进行表面改性, 制成的薄层材料在 1-10GHz 波段获得了高的吸波性能^[3], 但 Al_2O_3 包覆纳米磁性金属微粒的工艺未见报道。本文采用液相法制备二氧化硅包覆超微镍粉, 获得无机改性镍粉。通过对产物的 TEM 表征、IR 表征和 XRD 表征来证实包覆层的存在, 同时对包覆产物的分散性、润湿性、抗氧化性以及耐酸性进行考察。

1 试验部分

1.1 样品的制备

按图 1 的工艺流程将 20gNi 粉(400 目)颗粒分散于 200mL

去离子水中并快速搅拌, 制成悬浮液。然后, 将 Ni 粉的悬浮液移至恒温水浴锅中, 恒温在 90℃, 在快速搅拌的情况下, 用 0.15 mol/L NaOH 溶液调节 pH 值。在 30min 内, 将 25mL 的 0.5mol/L Na_2SiO_3 溶液加入悬浮液中, 同时用 1% 的 H_2SO_4 溶液调节 pH 值, 滴加完毕后, 进行后处理, 得最终包覆样品。

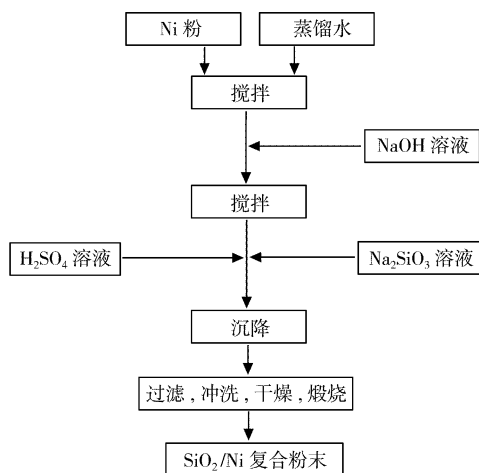


图 1 液相法制备 SiO_2 包覆 Ni 粉体工艺流程图

Figure 1 The flow chart of Ni powder coated with SiO_2 coating by liquid phase method

[收稿日期] 2006-10-26

[作者简介] 李红霞(1979-), 女, 湖南常德人, 在读博士, 研究方向纳米材料应用、材料模拟。

1.2 结构与性能表征

1) 形貌表征 采用 XSP-8C 生物光学显微镜,通过放大相同倍数的显微镜观察粉体的大小、形状和分散状态。用日本株氏电子公司生产的 TEM-200CX 透射电子显微镜在合适的放大倍数下观察测试样品的形貌。

2) IR 表征 用 EQUINOX55 红外仪, KBr 压片测试样品的红外谱图。

3) XDR 表征 用 Siemens P4 型四圆衍射仪, MoK α 射线,以 ω/θ 方式扫描,扫描范围: $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$, 测试样品的衍射光谱。

4) DSC 测试 用 DSC822e 差示扫描量热仪(美国梅特勒公司)在合适的温度范围内测定样品的吸放热情况。

5) 耐酸性测试 分别取镍粉和包覆样品各 0.1g 于 10mL 的 1mol/L 硝酸溶液中,水浴恒温 60℃,观察各样品的变色情况,记录开始变色需要的时间,20min 后用日本岛津 UV-1601PC 紫外-可见分光光度计测各溶液的吸光度。

6) 表面水的润湿性 取相同质量的样品,按文献[4]中的方法每隔一定时间记录 1 次高度,记录高度随时间的变化值。按照 Washburn 方法^[5,6],粉体润湿高度 h 的平方与时间 t 的关系,如下式所示:

$$h^2 = \frac{c\gamma\gamma^L \cos\theta}{2\eta} t$$

式中, θ 是润湿角,将 h^2 对 t 进行作图。对于给定的体系,系数 $c\gamma\gamma^L/2\eta$ 可近似相等。因此,得到的直线斜率越大,说明水对粉体的润湿效果越好,斜率为零,表示表面完全疏水。

2 结果与分析

2.1 形貌表征

图 2a、图 2b 分别是镍粉、包覆镍粉的显微透射照片,图 3 是包覆镍粉的 TEM 照片。由图 2 包覆前后镍粉的显微照片可知:包覆后的 Ni 粉颗粒较小,粒径分布均匀;颗粒表面光滑,不易团聚,分散性加强。说明包覆后的 Ni 粉的分散性已得到了显著提高,未经包覆的粉体表面晶化不好,粗糙,特别容易自聚成大颗粒

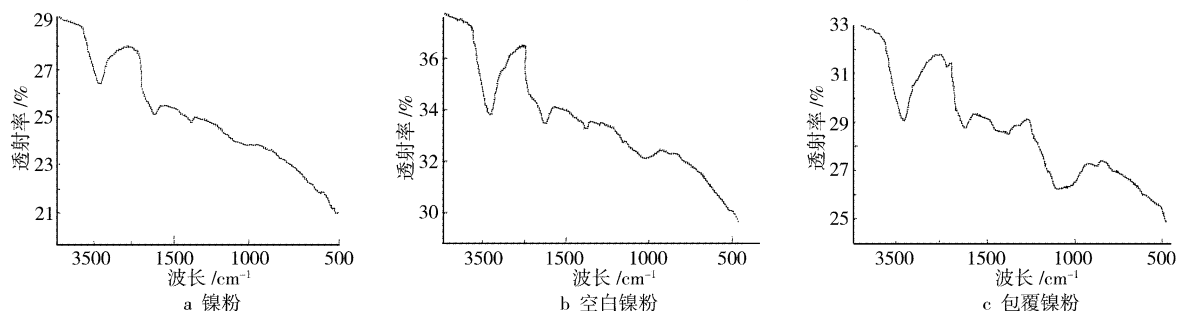


图 4 IR 谱图
Figure 4 IR chart

从红外光谱图可知: Ni 粉中有 O—H 键,空白 Ni 的 O—H 键的量增多;包覆 Ni 粉 O—H 键的量有所减少;与实际相符:在水溶液中,镍粉表面吸附水导致空白 Ni 的 O—H 键的量增多,而包覆 Ni 粉的 O—H 键的量有所减少,是因为灼烧的缘故和表面 O—H 参与了成膜反应。包覆 Ni 粉的 Si—O 键的特征吸收峰很明显且较宽,说明 SiO₂ 已经包覆在 Ni 的表面。

2.3 XRD 表征

图 5a、图 5b 分别是 Ni、包覆 Ni 的 XRD 谱图。从图 5 可以得出:两种样品的峰形和峰宽几乎没有变化,谱图上有 Ni 的三

粒状,分散性较差。图 3 是实图放大 14 万倍的效果,从照片中可以看到颗粒 1 的粒径约为 60nm 左右,它的表面被包覆了一层均匀的 SiO₂ 膜,层厚约为 10nm 左右。由包覆型超微镍粉的 TEM 片可知:超微镍粉的表面形成了一层 SiO₂ 包覆膜。

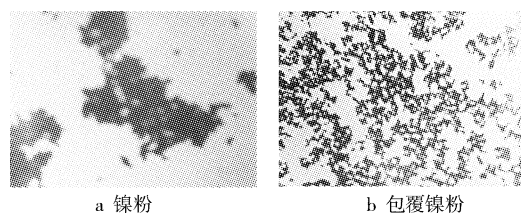


图 2 镍粉的光学显微照片
Figure 2 Optics micrograph of Ni powder

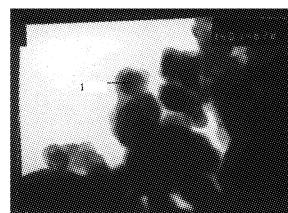


图 3 包覆镍粉的 TEM 照片
Figure 3 TEM photograph of coating Ni

2.2 IR 表征

图 4a、图 4b、图 4c 分别是 Ni、空白 Ni、包覆 Ni 的红外谱图。图 4a 在波数 3400cm⁻¹ 处吸收峰最大,而 O—H 在 3650 ~ 3200cm⁻¹ 处有吸收,所以 3400cm⁻¹ 处的特征吸收峰为 O—H 的特征峰,它的透光率为 26.2%。图 4b 在 3400cm⁻¹ 处的特征吸收峰为 O—H 的特征峰,它的透光率为 33.85%。图 4c 在波数 3400cm⁻¹、1100 cm⁻¹ 左右处有吸收峰,在 3400cm⁻¹ 处为 O—H 的特征峰,其透光率为 29.1%,在 1100cm⁻¹ 处有大的吸收,据查 SiO₂ 的红外谱图在 1100cm⁻¹ 左右处为四配位的 Si—O 振动吸收峰,所以 1100 cm⁻¹ 处的吸收峰为 Si—O 的特征峰,它的透光率为 26.20%,此吸收波段较宽。

个特征衍射峰,分别在 $\theta = 44.58^\circ, 51.86^\circ, 76.34^\circ$, 没有出现 SiO₂ 的 X 衍射特征峰和镍的氧化物的特征峰,说明 SiO₂ 以不定型态存在,在 Ni 的表面形成了一层薄膜,这层膜可以提高镍粉的抗氧化性。

2.4 耐氧化性

图 6 是镍粉和二氧化硅包覆镍粉在 200 ~ 600℃ 的 DSC 图。在 350℃ 以前,镍粉的谱图一直低于包覆镍粉的谱图,可能是镍粉表面所吸附的杂质不断分解吸热所致,而包覆镍粉在这个温度范围内却比较稳定。镍粉在 350 ~ 550℃ 段有多个氧化放热

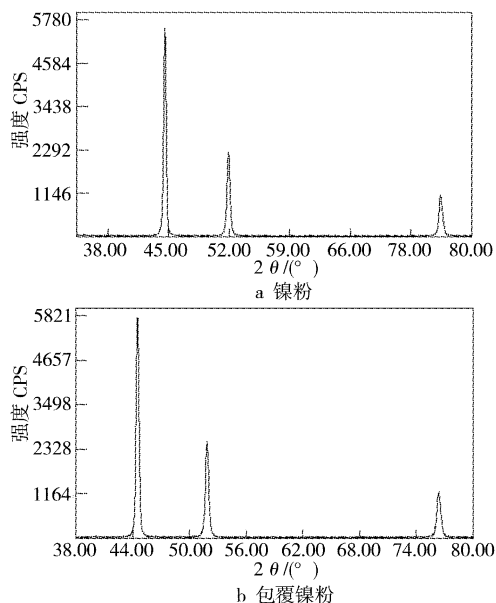


图5 XRD谱图

Figure 5 XRD chart

峰,原始镍粉分散不好,有小团聚体,在加热过程中受热不均匀,呈现阶段性氧化。而二氧化硅包覆镍粉在 350 ~ 550℃ 段呈现连续性氧化,可能是样品分散较好,受热均匀,随着包覆层 SiO₂ 的耐热不稳定,镍粉开始缓慢氧化。可以说二氧化硅包镍产物可以提高镍粉的抗氧化性。

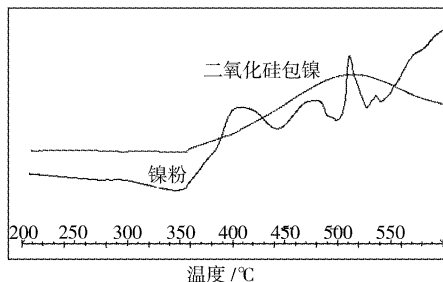
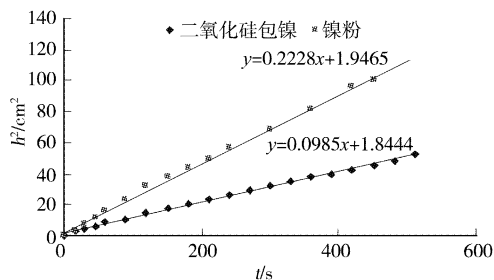


图6 DSC图

Figure 6 DSC chart

图7 高度 h 的平方与时间 t 的关系图Figure 7 The relation chart of h^2 and t

2.5 润湿性

表面润湿性的测定可以考察粉体亲水性和疏水性,同时可以比较包覆样品与未包覆样品的表面性质。金属粉体润湿高度 h 的平方与时间 t 的关系见图 7。镍粉的 h^2-t 直线斜率为 0.2228,而同样方法测定的 SiO₂ 包覆镍粉的 h^2-t 直线斜率为 0.0985,水对未包覆镍粉有一定的润湿作用,包覆上二氧化硅的镍粉由于外层有 SiO₂ 层缘故,其润湿性有所减小。水对未包覆

镍粉的润湿作用,可能是因为镍粉表面的悬挂键而产生吸附作用或表面的氧化,在镍粉表面形成了极性—OH 基团,从而可以被水润湿,而 SiO₂ 层的出现改变了水对未包覆镍粉的润湿作用,而是表现出水对 SiO₂ 的润湿作用。

2.6 耐酸性

镍粉在硝酸的氧化作用下,转化为绿色的 Ni²⁺,它在波长 $\lambda = 380\text{nm}$ 附近有特征吸收。变色情况见表 1,图 8 是用紫外-可见分光光度计测定的吸光度曲线。空白 Ni 粉表面发生氧化反应生成了 Ni 的某种氧化物,更易于和 SiO₂ 形成结合键,利于包覆,这种氧化物更容易和酸发生反应,因此,空白 Ni 粉的特征吸收峰的峰值最高。包覆后的镍粉变色所需的时间是未包覆的镍粉所需时间的 5 倍,大大提高了镍粉的耐硝酸氧化的性质, SiO₂ 在 Ni 粉表面形成的包覆层隔离了镍和酸的接触,延缓 Ni²⁺ 进入溶液中,变色所需时间长,吸光度曲线的峰值低,耐酸性得到提高。

表1 样品的耐酸变色时间

Table 1 Time of Changing color in acidity

样品	Ni	空白 Ni	包覆 Ni
变色时间/min	1	1.5	4.5

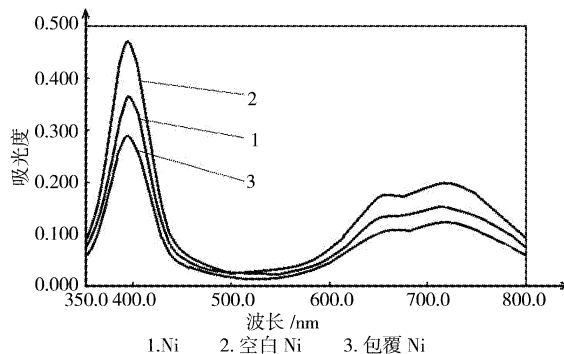


图8 耐酸性实验的吸光度曲线

Figure 8 Absorbance curve of acid resistance test

4 结论

1) 采用液相法可实现在金属镍粉表面包覆 SiO₂, SiO₂ 以不定型态包覆在超微镍粉的表面。

2) SiO₂ 包覆改善了镍粉的分散性和疏水性,并提高了镍粉的耐酸性和抗氧化性。

[参考文献]

- [1] 邓惠勇,官建国,高国华. 雷达用隐身吸波材料的研究进展[J]. 化工新型材料, 2003,31 (3):4-6
- [2] 王海. 雷达吸波材料的研究现状和发展方向[J]. 上海航天, 1999,16(1):55-59
- [3] 冈山 克巳, 岂田 准一. 电波吸收体[P]. JP Pat:158484,2002-05-31.
- [4] 张广军. 高固相含量 SiC 陶瓷悬浮液的制备[D]. 武汉:武汉理工大学,2002
- [5] 赵振国,吴佩强,羌笛. 胶体与界面化学实验[M]. 北京:北京大学出版社,1993.157-160
- [6] 李红霞,刘祥莹,王煊军. 硬脂酸包覆超微镍粉的合成与性能表征[J]. 表面技术, 2005, 34 (2):17-19