

表面活性剂包覆超细 Ni 粉的性能研究

李淑娟, 刘祥萱, 王煊军

(第二炮兵工程学院, 陕西 西安 710025)

[摘要] 为了提高超细 Ni 粉的分散性能, 提高其与有机介质的相容性, 采用表面活性剂对超细 Ni 粉进行包覆; 考察了表面活性剂类型、pH 值、溶剂对 Ni-表面活性剂复合粒子亲水亲油性能、分散性能和耐酸蚀性能的影响, 显示十二烷基苯磺酸钠 (DBSA) 是一种优良的包覆剂; 运用 FTIR 光谱和 TEM 分别对 Ni-DBSA 复合粒子的表面结构和形态进行了测试和表征。结果表明: pH = 9、溶剂为去离子水时, Ni-DBSA 复合粒子具有良好的核-壳结构, 并且 Ni 粉表面完全被 DBSA 分子代替。

[关键词] 表面活性剂; 超细 Ni 粉; 包覆; 性能

[中图分类号] TQ423.9

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2008)02-0028-03

Study on Property of Ultrafine Nickel Particles Encapsulated with Surfactants

LI Shu-juan, LIU Xiang-xuan, WUANG Xuan-jun

(The Second Artillery Engineering College, Xi'an 710025, China)

[Abstract] In order to improve the dispersion property and the compatibility with organic medium of ultrafine nickel powders, ultrafine nickel powders were encapsulated with surfactants. The effects of the types of surfactants, pH value and solvent on the lypohydrophilic character, dispersion property and anti acid corrosion performance of particles encapsulated were studied. The experiments show that DBSA is an eminent encapsulation reagent. The effects of pH value and solvent on the properties of ultrafine Ni-DBSA composite powders were investigated. The structure of composite particles on the surface was identified with FTIR and the morphology of them was observed using TEM. The results show that Ni-DBSA composite powders have very good core-shell structure; furthermore, the surface of Ni particles is replaced completely by DBSA molecule when the pH value is 9 and non-ion water is adopted.

[Key words] Surfactants; Ultrafine nickel particles; Encapsulating; Performances

0 引言

超细金属 Ni 粉具有较高的磁导率、磁损耗和磁性能热稳定性, 同时兼具有自由电子, 所以其微波复数磁导率的实部和虚部相对比较大, 是一种优良的微波吸收剂^[1]。然而, 超细金属 Ni 粉在贮存和使用过程中极易团聚, 并且具有与有机介质的相容性及耐酸腐蚀性差等缺点, 极大影响了其吸波性能的发挥^[2], 因此对其进行包覆研究尤为必要。采用表面活性剂对超细微纳米粉进行液相包覆, 反应条件温和、工艺简单, 能在超细微纳米粉表面形成一层透明的薄膜, 有效降低超细微纳米粉的表面能, 提高其在聚合物中的分散性能, 目前成为一种比较常用的方法^[3]。然而运用表面活性剂来包覆超细微纳米粒子, 一般都是在制备当中或是制备后期加入, 这时候粒子处于胶体状态, 包覆很容易; 但是对于用表面活性剂来包覆已经制备好的超细粉体, 尤其是金属超细粒子, 研究得非常少。迄今为止, 国内仅有左

方^[2]在 DBSA 包覆纳米 Ni 粉时主要针对 DBSA 浓度对 Ni-DBSA 复合粒子的活化指数进行了比较简单的研究。

用表面活性剂包覆超细粒子时, 需要根据粒子表面状态选择合适的表面活性剂, 同时与体系的 pH 值、温度、溶剂等多种因素有关。本文将从表面活性剂类型、pH 值、溶剂等方面具体详细地研究表面活性剂对超细 Ni 粉表面的包覆行为, 进而研究对复合粒子性能的影响。

1 试验部分

1.1 试验原料

超细 Ni 粉 ($\bar{d} = 10 \mu\text{m}$); 阴离子型表面活性剂: 十二烷基苯磺酸钠 (DBSA); 阳离子型表面活性剂: 十六烷基三甲基溴化胺 (CTAB); 非离子型表面活性剂: 聚乙二醇 (PEG)、聚乙烯吡咯烷酮 (PVP)、OP-10; 溶剂: 无水乙醇和去离子水。

1.2 表面活性剂包覆超细 Ni 粉

在烧杯中准确称量 5g 超细 Ni 粉, 向其中加入 250mL 浓度为 1% 的 DBSA 水溶液, 调节 pH = 9, 进行超声分散 20min, 然后将其转移到三口烧瓶中, 在 60℃ 的恒温水浴中, 机械搅拌 2h, 抽滤, 用去离子水洗涤 4 次至 6 次, 在 40℃ 下进行真空干燥。

[收稿日期] 2007-11-14

[作者简介] 李淑娟 (1979-), 女, 河北衡水人, 在读博士, 研究方向: 无机微纳米粉体的包覆。

2 测试与表征

2.1 性能测试

包覆量的定性分析:精确称量 0.5g 表面活性剂包覆后的超细 Ni 粉,在室温下用 20mL 无水乙醇浸泡,用 UV-Vis 分光光度计 (UV-1601,日本岛津)测试浸泡液,分析表面活性剂对 Ni 粉的相对包覆量。

耐酸性:准确称取 0.1 g 包覆前后的 Ni 粉,加入 10mL 物质的量浓度为 1mol/L 的 HNO_3 溶液中,在室温下酸蚀 30min,在 $\lambda = 393.5\text{nm}$ 处用 UV-Vis 分光光度计对上层酸蚀液进行定量分析。

沉降率:称取 M_1 (g) 改性超细 Ni 粉试样,置于盛有 50mL 蒸馏水的烧杯中,振荡搅拌均匀后在室温下静置 48h,将上层漂浮在水上的超细 Ni 粉烘干称重,记为 M_2 (g),计算粉体的沉降率,其表达式为:

$$\text{沉降率} = \frac{M_1 - M_2}{M_1} \times 100\%$$

复合粒子在无水乙醇中的分散性:采用提拉方法,用生物显微镜(XSP-8C,上海光学仪器厂)进行观察,运用数码相机进行拍照。

2.2 结构表征

复合粒子的表面结构:采用美国尼高力公司生产的傅里叶红外光谱仪,运用漫反射红外光谱测定表面活性剂 DBSA 包覆前后 Ni 粉的表面结构。

复合粒子的形态:将表面活性剂 DBSA 包覆后的超细 Ni 粉分散在无水乙醇中,然后将分散液滴到铜网上,运用日本日立 H-800 透射电子显微镜 (TEM) 观察复合粒子的表面形态。

3 结果讨论

3.1 表面活性剂类型对包覆超细 Ni 粉的影响

根据在水溶液中的电离情况,表面活性剂分为非离子型、阴离子型、阳离子型以及两性型^[4]。影响表面活性剂包覆超细粉体的因素主要有表面活性剂浓度、包覆温度、离子强度、粉体表面电荷类型以及 pH 值等,而粉体表面电荷类型与 pH 值又是决定表面活性剂能否对超细粉体进行成功包覆的首要因素。而本文中采用的超细 Ni 粉,由于试验条件的限制,不能够对其表面电荷有明确的判断,因此在中性条件下通过研究表面活性剂类型来确定合适的表面活性剂作为包覆剂尤为必要。

3.1.1 包覆量的定性分析

UV-Vis 分光光度计能够对含有多元不饱和酸的有机物、烷基苯磺酸盐、含有芳核的物质、四价吡啶盐以及其他不饱和的杂环衍生物的表面活性剂进行定性分析,基于此,本文对含有特征基团的表面活性剂进行测试,研究表面活性剂类型对超细 Ni 粉相对包覆量的影响,结果见图 1。

从图 1a 可以看到, Ni-DBSA 复合粒子的洗脱液在 247.00、222.00、201.60nm 处出现特征吸收峰, 其中, 201.60nm 是无水乙醇中—OH 的特征吸收峰, 222.00nm 处是苯环结构中三个乙

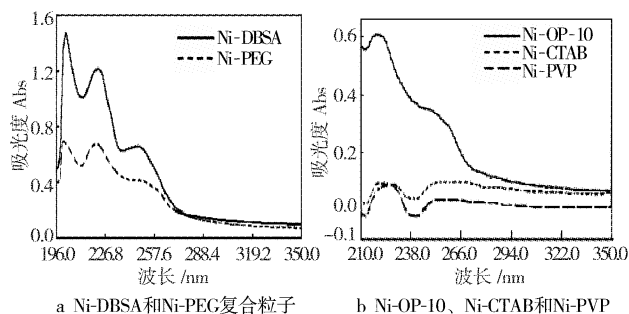


图1 Ni-表面活性剂复合粒子洗脱液的 UV-Vis 图

Figure 1 The UV-VIS spectrum of ultrafine Ni-surfactants composite particles

烯的环状共轭系统跃迁产生的 E_2 吸收带, 由于 $-\text{SO}_3\text{Na}$ 基团的 $n-\pi$ 共轭, 使 E_2 吸收带向长波方向移动; 247.00nm 处是由于 $\pi-\pi^*$ 跃迁和苯环的振动重叠引起精细结构吸收带, 在 DBSA 中苯环上含有一 $-\text{SO}_3\text{Na}$ 和一 $-\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ 取代基, 使精细结构单化, 从而表现为 247.00nm 处出现特征吸收峰; Ni-PEG 复合粒子洗脱液在 222.00nm 处出现 PEG 特征吸收峰。图 1b 中 Ni-OP-10 复合粒子洗脱液在 257.80、225.80nm 处出现苯环的特征吸收峰; Ni-PVP 复合粒子洗脱液在 218.50nm 处出现吡咯的特征吸收峰, 吡咯上的取代基使之向长波方向移动。

由此可见,表面活性剂 DBSA、PEG、PVP、OP-10、CTAB 均对超细 Ni 粉进行了一定程度的包覆,根据朗伯-比尔定理结合特征吸收峰的吸光度可以知道,OP-10、PVP、CTAB 对 Ni 粉的包覆量极小,DBSA 对 Ni 粉的包覆量最大。

3.1.2 沉降率

未改性超细 Ni 粉表面是强极性的,在水中自然沉降;改性后的超细 Ni 粉表面是非极性的或者极性大大降低,在水中保持漂浮不沉,所以,沉降率可以反映表面活性剂对超细 Ni 粉的包覆效果。本文运用沉降率方法测试包覆前后 Ni 粉在水中的沉降率,结果见表 1。

表 1 表面活性剂包覆 Ni 粉后在水中的沉降率

Table 1 The sedimentation velocity of Ni particles encapsulated with surfactants in water

粒子类型	Ni-DBSA	Ni-PEG	Ni-PVP	Ni-CTAB	Ni-OP-10	Ni
沉降率/%	86.53	84.21	97.56	96.55	88.68	92.31

从表 1 可以发现,非离子表面活性剂 PEG 和阴离子表面活性剂 DBSA 包覆 Ni 粉后,复合粒子的沉降率明显减小。产生该现象的原因在于经 DBSA、PEG 包覆后的超细 Ni 粉,其复合粒子表面与水的极性不相容而导致的一种粒间相互吸引作用。

3.1.3 分散性能

就固-液体系而言,表面活性剂在超细粒子表面通过空间位阻作用或静电斥力实现微纳米粒子在介质中的分散,不同的表面活性剂对超细 Ni 粉的分散稳定作用不同。

本文针对纯 Ni 粉和筛选出的经表面活性剂包覆后的 Ni 粉,用 XPS(放大 400 倍)观察包覆前后 Ni 粉在无水乙醇中的分散性能,结果见图 2。

由图 2 可知:采用 DBSA 包覆后,Ni 粉在无水乙醇中的分散性能得到了明显提高;而采用 PEG 包覆,Ni 粉分散性能并没有得到明显提高。这是由于对于介电常数较高的溶剂无水乙醇来说,粉体表面的双电层斥力起了重要作用,DBSA 包覆的 Ni 粉表

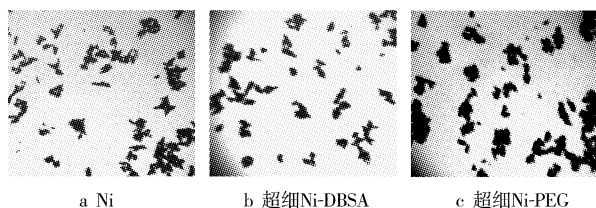


图2 包覆前后 Ni 粉在无水乙醇中的分散性能 400 ×
Figure 2 The dispersion property of Ni particles encapsulated with surfactants in absolute alcohol

面含有阴离子,静电斥力比较大,从而表现为复合粒子在无水乙醇中的分散性能比较好;而 PEG 包覆的 Ni 粉表面不含有离子,使之在无水乙醇中的分散性比较差。

3.2 pH 值对 DBSA 包覆超细 Ni 粉性能的影响

通过不同 pH 值时纯超细 Ni 粉在 HCl 溶液中的颜色变化,确定超细 Ni 粉能够在 pH 值大于 2 的环境中稳定存在。为此,本文控制 pH 值分别为 3、5、7、9、11,研究表面活性剂 DBSA 对超细 Ni 粉包覆后性能的影响。

3.2.1 沉降率

pH 值能影响超细 Ni 粉表面所带电荷的性质、表面活性剂电解质的电离情况以及带电基团的电荷密度,从本质上决定包覆与否,因此包覆过程中必须控制合适的 pH 值。

由图 3 可知:当 pH 值为 9 时,DBSA 包覆的 Ni 粉表面与水极性相差最大,即粉体表面界面自由能降低最多,从而表现为沉降率达到最小,即包覆效果最好。

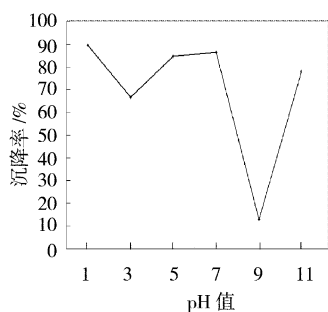


图3 pH 值对 Ni-DBSA 复合粒子沉降率的影响
Figure 3 The effect of pH value on the sedimentation velocity of Ni-DBSA composite particles

3.2.2 耐酸性

耐酸性可以间接反映出包膜的致密情况与包覆层的完整性。为了初步检验包覆 DBSA 薄膜的致密程度与包覆量,对不同 pH 值下得到的 Ni-DBSA 复合粒子运用 UV-Vis 分光光度计进行测试^[5],得到耐酸蚀曲线,然后根据 Ni^{2+} 的特征吸收峰($\lambda = 393.5\text{nm}$)吸收光谱强度绘制不同 pH 值时制备的 Ni-DBSA 复合粒子酸蚀液的吸光度,结果见图 4。

由图 4 可知:当 pH 值为 5 或者 9 时, Ni^{2+} 在 $\lambda = 393.5\text{nm}$ 处的吸光度比较小,说明了此时包覆膜比较致密或者包覆层比较好。通过图 3 和图 4 可以看出,当 pH 值为 9 时,Ni-DBSA 复合粒子的包覆效果最好。

3.3 溶剂对 DBSA 包覆超细 Ni 粉耐酸蚀性能的影响

在固液界面体系中,溶剂对包覆的影响实质是溶剂与溶质、溶剂与无机颗粒总的相对关系的表现,即溶剂在粉体表面的吸

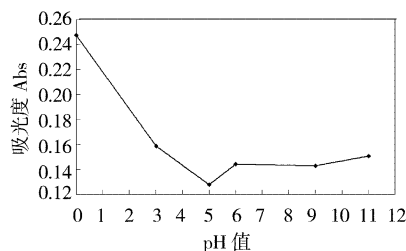


图4 pH 值对 DBSA 包覆超细 Ni 耐酸性的影响
Figure 4 The effect of pH value on the corrosion anti acid performance of Ni particles encapsulated with DBSA

附量越大,表面吸附位置被占去,溶质的吸附量越小^[6]。为了研究溶剂对 DBSA 包覆超细 Ni 粉性能的影响,本文测试了采用不同溶剂时 DBSA 包覆前后 Ni 粉的耐酸蚀性能,结果见表 2。

表2 溶剂对 DBSA 包覆 Ni 粉耐酸蚀性能的影响
Table 2 The anti acid corrosion performance of Ni particles encapsulated with DBSA

溶剂类型	纯 Ni 粉	无水乙醇	去离子水
吸光度 Abs	0.470 6	0.341 7	0.241 1

注:无水乙醇为溶剂时,体系 pH = 6 左右;去离子水为溶剂时,体系 pH = 9。

由表 2 中采用不同溶剂时 DBSA 包覆超细 Ni 粉前后酸蚀液的吸光度值可知:采用这 2 种溶剂时,DBSA 均对超细 Ni 粉进行了一定量的包覆,当去离子水为溶剂时,复合粒子的耐酸蚀性能比较好,说明了此时 DBSA 对超细 Ni 粉的包覆效果比较好。

3.4 结构表征

3.4.1 复合粒子的表面结构

图 5 中曲线 a、曲线 b 分别代表以无水乙醇、去离子水为溶剂时制备的 Ni-DBSA 复合粒子的 FTIR 光谱图,曲线 c 代表纯 Ni 粉的 FTIR 光谱图。由图可见,使用 2 种溶剂 DBSA 包覆超细 Ni 粉后均在 1740cm^{-1} 和 1467cm^{-1} 处出现芳环骨架伸缩振动 $\nu(\text{C}=\text{C})$ 产生的 2 条谱带;同时在 1300cm^{-1} 和 1100cm^{-1} 处出现 $\text{S}=\text{O}$ 的不对称伸缩振动峰和对称伸缩振动峰,这充分说明了 DBSA 对 Ni 粉进行了一定量的包覆。

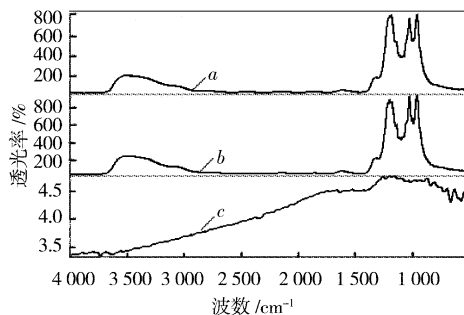


图5 复合粒子的 FTIR 光谱图
Figure 5 The FTIR spectrum of composite particles

3.4.2 复合粒子的形态(TEM)

本文包覆的 Ni 粉粒径在微米级,运用 TEM 只能观察到部分复合粒子,见图 6。

从图 6 可看出:复合粒子的中心部分颜色较深,边缘部分颜色较浅(下转第 33 页)

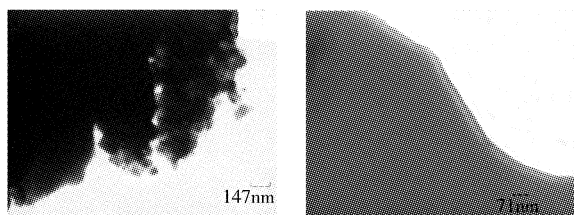
式存在。不仅使银镀层的置换沉积速度明显减小,而且还呈现出络合银离子优势的还原沉积特征,并使放电后吸附在铜基材表面的银原子沿铜基材表面生长,从而获得均匀致密的银镀层。

[参考文献]

- [1] Milad G, O'Brien G. An overview of processes and solderability performance of HASL alternatives[J]. CircuiTree, 2002, 15(S): 4-6, 8
- [2] Lee Yinping, Tsai Ming-shih, Hu Tingchen, et al. Selective copper metallization by electrochemical contact displacement with amorphous silicon film[J]. Electrochemical and Solid-State Letters, 2001, 4(7): C47-C49
- [3] 方景礼. 21 世纪的表面处理新技术[J]. 表面技术, 2005, 34(5): 1-5
- [4] Minna Arra, Shanguan Dongkai, Xie Dongji, et al. Study of immersion silver and tin printed circuit board surface finishes in lead-free solder applications[J]. Journal of Electronic Materials, 2004, 33(9): 977-990
- [5] Shimizu S, Ohkubo K. Immersion silver plating[J]. Journal of the Surface Finishing Society of Japan, 2002, 53(1): 34-37
- [6] 方景礼. 印制板的表面终饰工艺系列讲座——第四讲 NCIC 新型印制板用浸镀银工艺[J]. 电镀与涂饰, 2004, 23(3): 22-25
- [7] 覃奇贤, 郭鹤桐, 刘淑兰, 等. 电镀原理与工艺[M]. 天津: 天津科学技术出版社, 1993. 207-209

- [8] 钟萍, 黄先威. 浸渍镀仿金工艺[J]. 电镀与涂饰, 2001, 20(6): 8-10
- [9] 冯绍彬, 董会超, 夏同弛, 等. 钢丝化学镀铜工艺研究和理论探讨[J]. 金属制品, 1997, 23(4): 12-15
- [10] Tang Dian, Wei Zheliang, Shao Yanguan, et al. On microstructure of an immersion silver deposit on sputtered copper[J]. Chinese J. Struc. Chem., 2005, 24(10): 935-939
- [11] Wei Zheliang, Tang Dian, Thomas O'Keefe. Nanostructured silver coating on copper prepared in an ethanol based solution[J]. China Particology, 2005, 3(5): 271-274
- [12] 黄浩, 魏喆良, 张腾, 等. 置换法化学镀银的动力学研究[J]. 金属热处理, 2006, 31(5): 64-67
- [13] 唐电, 魏喆良, 游少鑫, 等. 溅射铜基材上浸镀银的微结构表征[J]. 福建工程学院学报, 2005, 3(3): 205-208
- [14] 魏喆良. 基于电偶电流的铜基材浸镀银工艺设计[J]. 表面技术, 2007, 36(6): 81-82, 96
- [15] 魏喆良, 唐电. 利用电化学工作站研究电路板表面镀银[J]. 福建冶金, 2007, (1): 26-29
- [16] 周绍民. 金属电沉积——原理与研究方法[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1987. 216-220
- [17] 吴辉煌. 电化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004. 197-204

(上接第30页)



a 无水乙醇为溶剂

b 去离子水为溶剂, pH=9

图6 超细 Ni-DBSA 复合粒子的 TEM 照片

Figure 6 TEM of ultrafine Ni-DBSA composite particles

色较浅,说明 DBSA 对超细 Ni 粉进行了一定厚度的包覆。其中,以水为溶剂时,DBSA 包覆膜特别均匀,并且厚度为约 20nm;当溶剂为无水乙醇时,DBSA 包覆膜呈现海绵状的团聚体^[7-8]粘连在 Ni 粉表面,并且周围有游离的 DBSA 颗粒。产生这种现象主要是由于 DBSA 在无水乙醇中的溶解性能比较差,当 DBSA 对 Ni 粉进行包覆时,DBSA 并没有完全溶解,致使 DBSA 呈现团聚体粘连在 Ni 粉表面。复合粒子的形态和耐酸性性能的测试与分析表明:当溶剂为去离子水时,DBSA 对 Ni 粉包覆的效果比较好。

4 结论

运用不同的表面活性剂包覆超细 Ni 粉,Ni-表面活性剂复合粒子的分散性、耐酸性以及在水中的沉降率表明 DBSA 包覆后超细 Ni 粉的性能最佳。

运用 DBSA 对超细 Ni 粉进行包覆,当 pH=9、去离子水为溶剂时,复合粒子具有良好的亲油性能、分散性能以及耐酸性性能,通过 FTIR 和 TEM 测试,表明 Ni 粒子的表面结构被完全改

变,并形成了具有均匀、致密的核-壳结构的 Ni-DBSA 复合粒子。

[参考文献]

- [1] 刘顺华,刘军民,董星龙,等. 电磁屏蔽及吸波材料[M]. 北京: 化学工业出版社,2006. 110
- [2] 左方,陈平,董星龙. 磁性金属纳米粉的表面改性及其复合物的电磁响应特性[D]. 大连:大连理工大学,2005. 16-25
- [3] 王百齐,付宏刚,井立强,等. DBS 包覆 TiO₂ 纳米粒子的制备、表征及相转移[J]. 哈尔滨工业大学学报,2006,38(7): 1 038-1 040
- [4] 任俊,沈健,卢寿慈. 颗粒分散科学与技术[M]. 北京:化学工业出版社,2003. 111-112
- [5] 李红霞,刘祥萱,王焯军. 硬脂酸包覆超微镍粉的合成与表征[J]. 表面技术,2005,34(2): 17-19
- [6] 高谦,孙静,刘阳桥. 纳米粉体的分散及表面改性[M]. 北京:化学工业出版社,2003. 170-171
- [7] 王鸿莹,冉均国,苟立,等. 镍包覆铁复合粉末的化学镀制备研究[J]. 表面技术,2006,35(2): 32-34
- [8] 常仕英,郭忠诚,杨志鸿. 吸波材料用银包覆镍粉的制备[J]. 电镀与涂饰,2007,36(3): 17-19

专利名称:等离子体装置及等离子体生成方法

专利申请号:02803904.1

公开号:CN1537406

申请日:2002-01-18

公开日:2004-10-13

申请人:日本东京毅力科创株式会社;安藤真;高桥■明

一种等离子体装置,包括将通过馈电部供给的高频电磁场(F)供给到处理容器内的缝隙天线,所述馈电部具有谐振腔,所述谐振腔构成谐振器,同时将馈电的高频电磁场(F)变换成旋转电磁场并供给所述缝隙天线。