

# Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiO包裹 Ni 纳米颗粒的结构和磁性 \*

史桂梅<sup>1,2</sup> 张志东<sup>2</sup> 李志杰<sup>1</sup> 杨洪才<sup>3</sup>

(1. 沈阳工业大学 2. 中国科学院金属研究所 3. 东北大学)

**摘要** 用电弧法蒸发 Ni-Al 合金 (4%~5% Al, 质量分数), 制备了 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiO 包裹 Ni 及 Ni-Al 合金纳米颗粒. 高分辨电镜显示该纳米颗粒具有壳核结构, 核为纳米 Ni 及 Ni-Al 合金, 壳为 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiO 复合氧化物. 壳的厚度为 2~4 nm, 颗粒的尺寸为 5~60 nm. 壳核结构防止纳米 Ni 颗粒的进一步氧化和团聚. 饱和磁化强度为 29.6 Am<sup>2</sup>/kg, 矫顽力为 4.13 kA/m. 由于铁磁和反铁磁性相界面处存在交换耦合作用, 磁滞曲线出现小的偏置.

**关键词** 复合材料, 电弧法, 纳米颗粒, 磁性质, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 壳核结构

**分类号** O482

**文章编号** 1005-3093(2005)03-0299-04

## Structure and magnetic properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiO coated Ni nanoparticles

SHI Guimei<sup>1,2</sup> ZHANG Zhidong<sup>2\*\*</sup> LI Zhijie<sup>1</sup> YANG Hongcai<sup>3</sup>

(1. Shenyang University of Technology, Shenyang 110023

2. Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016

3. School of Material & Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110004)

\* Supported by National Natural Science Foundation of China No.50171070.

Manuscript received December 31, 2004; in revised form May 12, 2005.

\*\* To whom correspondence should be addressed, Tel:(024)23971859,

E-mail: zdzhang@imr.ac.cn

**ABSTRACT** Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiO composite-coated Ni nanoparticles are prepared by arc-discharging a bulk Ni-Al (4%~5% Al, mass fraction) alloy. The HRTEM shows the nanoparticles form in a core-shell structure, with the size of the particles in range of 5~60 nm and the thickness of the shell 2~4 nm. The core consists of particles of Ni and few Ni-Al alloy, while the shell consists of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiO composites. The core-shell structure can prevent Ni nanoparticles from oxidation and agglomeration. A saturation magnetization of  $M_s = 29.6 \text{ Am}^2/\text{kg}$  and a coercive force of  $H_c = 4.13 \text{ kA/m}$  are achieved for the nanoparticles. The loop shift in the hysteresis loop shows the existence of the exchange anisotropy at the ferromagnetic-antiferromagnetic interfaces of the nanoparticles.

**KEY WORDS** composite, arc-discharge, nanoparticles, magnetic properties, aluminum, core-shell structure

磁性纳米胶囊具有不同于块体的磁性, 得到了广泛的应用<sup>[1]</sup>. 磁性纳米胶囊为在封闭空间研究零维磁性材料提供了可能, 因为纳米胶囊的包裹层能防止其表面粗化和氧化. 绝缘的包裹

\* 国家自然科学基金 50171070 资助项目. 2004 年 12 月 31 日收到初稿; 2005 年 5 月 12 日收到修改稿.

本文联系人: 张志东, 研究员, 沈阳市 110016, 中国科学院金属研究所

层不仅可提高电阻率,还能隔离易团聚的粒子.利用电弧法已成功地制备了  $\text{Fe}(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ 、 $\text{Fe}(\text{C})$ 、 $\text{Fe-Co}(\text{C})$ 、 $\text{Fe-Ni}(\text{C})$  和  $\text{Fe}(\text{B})$ 、 $\text{Ni}(\text{CeO}_2)$  纳米胶囊<sup>[2~6]</sup>.人们利用溶胶-凝胶以及化学还原的方法也成功地制备了  $\text{Fe}(\text{SiO}_2)$ <sup>[7]</sup>、 $\text{SiO}_2/\text{Au}$ <sup>[8]</sup> 等纳米胶囊.对于用电弧法合成的  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$  复合物包裹多面体 Fe 纳米胶囊<sup>[9]</sup> 和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  包裹 Fe 固溶体纳米胶囊<sup>[10]</sup>,由于初始材料、生成条件以及原子间相互作用的差异,纳米胶囊的结构及形状有很大的差别<sup>[9]</sup>.本文用电弧法制备球形的  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiO}$  包裹 Ni 及 Ni-Al 合金纳米颗粒,研究 Al 原子在其中的作用,以及表面成份的作用、表面结构对磁性能的影响.

## 1 实验方法

与以前的工作<sup>[3~5,9,10]</sup>类似,  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiO}$  复合物包裹 Ni 及 Ni-Al 合金纳米胶囊是在高纯氮气和氢气中制备的.将一块 Ni-Al(4%~5% Al, 质量分数)合金放在水冷的铜台上作为阳极,钨为阴极.当真空达到  $3 \times 10^{-3}$  Pa, 通入氮气和氢气,压力分别为 16 kPa 和 2 kPa, 在反应室外两电极之间的距离可调,因此可以控制连续操作.电压保持在 20~25 V, 电流为 50~60 A. 停止电弧后,将反应室缓慢通入 Ar 气(含少量氧),钝化 24 h 后,将样品从水冷器壁上收集起来,作进一步测试之用.

用 X-射线衍射(XRD  $\text{CuK}\alpha\lambda = 0.15405$  nm)确定实验样品的相结构,用 JEOL 2010 EX 高分辨电子显微镜(HRTEM)观察纳米胶囊的形态,用 RIBER(LAS-3000 Mk-2XPS)XPS 分析表面成分,用振动样品磁强计(VSM)测量其室温磁性能.

## 2 结果与讨论

由图 1 可见,  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiO}$  复合物包裹 Ni 及 Ni-Al 合金纳米颗粒胶囊的主相是 Ni, Ni-Al 合金相的衍射强度很小.

图 2 表明,所获纳米颗粒具有核壳结构,尺寸为 5~60 nm. 根据 X 射线衍射谱的结果,核为 Ni 纳米颗粒及少量的 Ni-Al 合金化合物.根据 X 光电子谱(XPS),壳的成份为  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiO}$ , 厚度为 2~4 nm.

由图 3 可见,在粉体的表面有一些碳,这是因为纳米胶囊表面的活性较高,能吸附空气中的  $\text{CO}_2$ . 胶囊的表面成分(原子分数)为 16.2% Al, 18.9% Ni 和 65.1% O, 可见表面物质是 Al 和 Ni 的混合氧化物.  $\text{Ni}_{2\text{P}3/2}$  和  $\text{Ni}_{2\text{P}1/2}$  的电子结合能分别为 855.7 eV、873.9 eV, 对应着二价的 Ni, 表明粒子表面的氧化物是  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiO}$  复合物.

该纳米胶囊的形成过程如下:当 Ni-Al 合金被电弧蒸发后,各分子之间相互碰撞,因质量和蒸汽压不同,铝原子的运动速度是镍原子的数倍.蒸汽压为 133 Pa 时,相应的蒸发温度为 1910 °C (Ni) 和 1560 °C (Al)<sup>[11]</sup>.同时, Ni 的熔点(1455 °C)、Al 的熔点(660 °C)不同也是纳米颗粒生成此种平衡结构的一个重要因素.碰撞过程

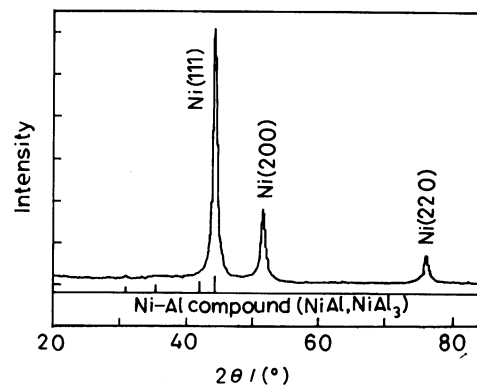


图 1  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiO}$  复合物包裹 Ni 及 Ni-Al 合金纳米颗粒胶囊的 X 射线衍射谱图

Fig.1 XRD patterns for  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiO}$  composite-coated Ni and Ni-Al alloy nanocapsules

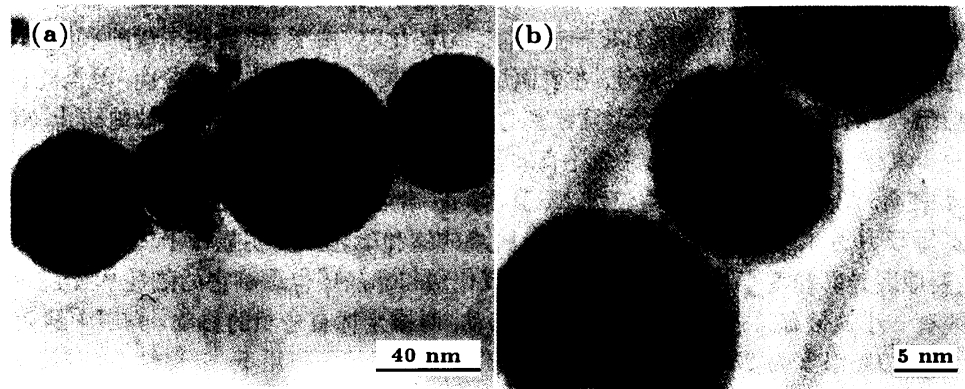


图 2  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiO}$  复合物包裹 Ni 及 Ni-Al 合金纳米颗粒胶囊的形貌和高分辨电镜照片

Fig.2 The morphologies and HRTEM images of  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiO}$  composite-coated Ni and Ni-Al alloy nanocapsules

中, 温度逐渐降低, Ni 原子首先形成固态 Ni, 少数铝原子与 Ni 原子, 生成 Ni-Al 合金化合物. 这与蒸发 Fe-Al 合金 (4%wt Al) 所得到纳米颗粒的结构不同<sup>[9]</sup>. 其主要原因可能是 Ni 与 Al 的电负性差大于 Fe 与 Al 的电负性差, 气态金属原子中形成金属化合物的能力不同. 所以蒸发 Ni-Al 合金只能形成球形的纳米胶囊. 只有在非常纯的气体环境下, 纳米晶体才能呈现各种不同晶体惯态<sup>[12]</sup>, 而在一般条件下所得到金属纳米颗粒、纳米胶囊都是趋于球状体. 在蒸发 Ni-Al 合金时, 少量 Al 原子和 Ni 原子结合, 导致 Ni 原子形成晶体时吸附其它分子如 Ni-Al 或  $\text{Ni}_3\text{Al}$ , 使表面能趋于均匀化. 结果是, 当生成固体晶体时, Ni 原子很难保持它的晶体惯态. 铝原子结晶包覆在

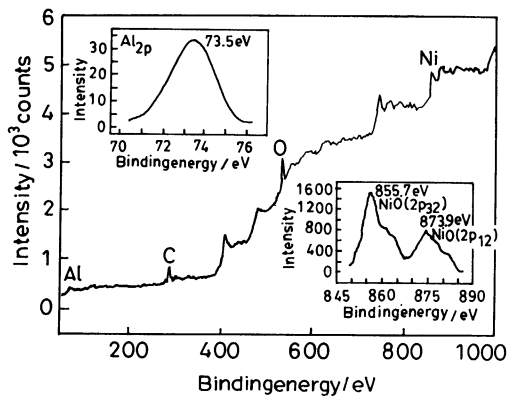


图 3  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiO}$  复合物包覆 Ni 及 Ni-Al 合金纳米胶囊的表面束缚能图谱, 内插图是  $\text{Al}_{2p}$  峰和  $\text{Ni}_{2p}$  的峰

Fig.3 The patterns of the surface binding energy of  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiO}$  composite-coated Ni and Ni-Al alloy nanocapsules. The inset are for  $\text{Al}_{2p}$  and  $\text{Ni}_{2p}$  peaks

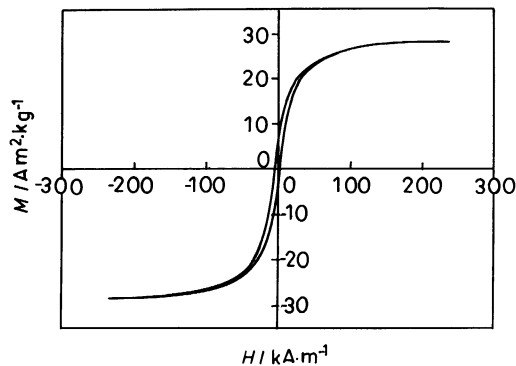


图 4  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiO}$  复合物包覆 Ni 及 Ni-Al 合金纳米胶囊的磁滞回线

Fig.4 Hysteresis loop of  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiO}$  composite-coated Ni and Ni-Al nanocapsules

Ni 纳米晶体的表面, 形成了核壳状的 Ni-Al 结构. 由于铝的含量远远小于镍, 镍原子的表面不能完全被铝原子包裹, 在铝原子层上有一些空隙. 当钝化时, 由于 Al 遇到少量的氧, 在表面生成  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 空隙处的 Ni 原子氧化不充分, 在表面层生成 NiO. 虽然氧化仍可发生, 但是此过程减弱了 Ni 纳米颗粒的氧化程度. 硬度较大且致密的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  与 NiO 结合, 不仅有效地防止 Ni 纳米颗粒的进一步氧化, 而且  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的绝缘性还有助于隔离磁性 Ni 纳米粒子的团聚.

图 4 表明,  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiO}$  复合物包覆 Ni 及 Ni-Al 合金纳米胶囊的室温饱和磁化强度为  $29.6 \text{ Am}^2/\text{kg}$ , 矫顽力为  $4.13 \text{ kA/m}$ . 可见, 此纳米胶囊的饱和磁化强度明显低于块体 Ni 的饱和磁化强度. 主要原因是晶粒变小<sup>[13~15]</sup>; 同时表面的氧化层和非晶层也影响它的磁性<sup>[16]</sup>. 还可以看到, 磁滞回线有一小的偏移, 即对纵坐标有一正的移动, 对横坐标有一负的移动. 壳层中的 NiO 具有反铁磁性, 其  $T_N$  温度为  $250 \text{ }^\circ\text{C}$ . 在室温下, 即  $T < T_N$ , 在外场作用下, 铁磁性 Ni 与反铁磁 NiO 的交换耦合作用导致磁滞回线偏移<sup>[4]</sup>.

### 3 结 论

用电弧法在氢气和氦气气氛下合成的  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiO}$  包裹 Ni 及 Ni-Al 合金纳米颗粒, 具有壳核结构, 壳厚度为  $2\sim 4 \text{ nm}$ , 颗粒的尺寸为  $5\sim 60 \text{ nm}$ . 饱和磁化强度为  $29.6 \text{ Am}^2/\text{kg}$ , 矫顽力为  $4.13 \text{ kA/m}$ . 壳层中存在的铁磁和反铁磁的交换耦合作用使其磁滞回线有一小的偏置. 由于铝的引入, 其核为 Ni 及少量 Ni-Al 合金, 但壳层为  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiO}$ . 壳层中的绝缘相  $\text{Al}_2\text{O}_3$  不仅减弱核 Ni 纳米粒子的氧化程度, 还可阻碍此种磁性纳米粒子的团聚.

### 参 考 文 献

- 1 D.K.Kim, Y.Zhang, J.Kehr, T.K.Lason, B.Bjelke, M.Muhammed, J. Magn. Magn. Mater, **225**, 256(2001)
- 2 A.A.Setlur, J.Y.Dai, J.M.Lauerhaas, P.L.Washington, R.P.H.Chang, J. Mater. Res., **13**, 2139(1998)
- 3 X.L.Dong, Z.D.Zhang, Y.C.Chuang, S.R.Jin, Phys. Rev. B, **60**, 3017(1999)
- 4 Z.D.Zhang, J.L.Yu, J.G.Zheng, I.Skorvanek, J.Korvac, X.L.Dong, Z.J.Li, S.R.Jin, H.C.Yang, Z.J.Guo, W.Liu, X.G.Zhao, Phys. Rev. B, **64**, 244041(2001)
- 5 Z.D.Zhang, J.G.Zheng, I.Skorvanek, G.H.Wen, J.Kovac, F.W.Wang, J.L.Yu, Z.J.Li, X.L.Dong, S.R.Jin, W.Liu, X.X.Zhang, J. Phys. Cond. Matter, **13**, 1921(2001)
- 6 X.C.Sun, M.J.Yacaman, Mater. Sci. Engineering C, **16**, 95(2001)
- 7 H.Kitahara, T.Oku, T.Hirano, K.Suganuma, Diamond and Related Materials, **10**, 1210(2001)
- 8 C.Radloff, N.J.J.Halas, Appl. Phys. Lett., **79**, 674(2001)
- 9 G.M.Shi, Z.D.Zhang, H.C.Yang, Journal of Alloys and Compounds, **384**, 296(2004)
- 10 D.Y.Geng, Z.D.Zhang, W.S.Zhang, P.Z.Si, X.G.Zhao, W.Liu, K.Y.Hu, Z.X.Jin, X.P.Song, Script Mater, **48**, 593(2003)
- 11 Z.X.Zhang, Handbook of Physical Constants (Beijing Science Press, 1979) p.84  
(张质贤, 物理常用手册 (北京科学出版社, 1979) p.84)
- 12 R.Uyeda, J. Cryst Growth, **45**, 485(1978)
- 13 A.Santos, J.D.Ardisson, A.D.C. Viegas, J.E.Schmidt, A.I.C.Persiano, W.A.A.Macedo, J. Magn. Magn. Mater., **226~230**, 1861(2001)
- 14 J.Jiao, S.Seraphin, X.Wang, J.C.Withers, J. Appl. Phys., **80**, 103(1996)
- 15 R.Fischer, H.Kronmüller, J. Magn. Magn. Mater., **191**, 225(1999)
- 16 Z.D.Zhang, J.G.Zheng, I.Skorvanek, J.Kovac, J.L.Yu, X.L.Dong, Z.J.Li, S.R.Jin, W.Liu, Synthesis, J. Nanosci. Nanotech., **1**, 153(2001)