

密堆积六方结构 Ni 纳米颗粒的制备与表征

宫杰^{1,2}, 刘洋², 王丽丽¹, 杨景海², 宗占国¹

(1. 长春大学应用物理研究所, 长春 130022, 2. 吉林师范大学物理学院, 四平 136000)

摘要 采用溶胶-凝胶方法制备前驱体, 将前驱体进行热处理制得密堆积六方结构(hcp)的 Ni 纳米粉末. 利用 TG-DTA, XRD 和 TEM 等测试手段对材料的合成条件、结构、形貌以及结构演变过程进行了分析. 结果表明, 于 300 °C 进行热处理所合成的样品为球形的具有密堆六方结构的 Ni 纳米颗粒, 晶胞参数 $a=0.2652$ nm, $c=0.4334$ nm, 平均晶粒尺寸约为 12 nm. 随着热处理温度的升高, 样品结构发生由密堆六方结构向面心立方结构的转变.

关键词 溶胶-凝胶; Ni 纳米颗粒; 密堆积六方结构(hcp); 结构演变

中图分类号 O611.4 **文献标识码** A **文章编号** 0251-0790(2007)07-1232-03

Ni 的纳米材料在磁传感器和磁存储设备等方面存在巨大的潜在应用价值, 已引起人们的广泛关注^[1~4]. 自然界中的单质 Ni 以面心立方的结构形态存在, 随着材料合成技术的发展, 具有密堆积六方结构(hcp)的 Ni 纳米材料被发现^[5~10]. Ni 的密堆六方结构相为亚稳态, 通常只有在特定条件下的薄膜中才能观察到. 由于密堆积六方结构的 Ni 难以获得, 所用的样品多为密堆积六方和面心立方共存的混合相, 并且薄膜样品的衬底会对材料的性质产生一定影响, 故对密堆积六方结构 Ni 的性质研究出现了不同的报道, 特别是在材料有无磁性方面存在着较大的争议^[7,8]. 目前, 对无衬底支撑条件下得到单相六方结构 Ni 的报道还很少, 虽然最近 Chinnasamy^[7], Giovanni^[9] 和 Jeon 等^[10] 分别报道了在不同的有机溶剂中利用强碱进行化学还原的方法, 在无支撑条件下分别合成出了密堆积六方和面心立方共存的混合相和单相的密堆积六方 Ni 的纳米颗粒样品, 但由于合成单相样品的条件极为苛刻, 可控性差, 加之合成方法不同, 所得密堆积六方 Ni 纳米颗粒的性质, 特别是磁性存在较大的差异. 为了深入认识密堆积六方结构 Ni 的性质, 需要建立操作简单、可控性强的新合成方法.

溶胶-凝胶方法由于操作简单、可控性强而被广泛用于氧化物纳米颗粒的合成, 但此方法在金属纳米材料合成中存在着易氧化的问题, 所以目前有关利用这一方法合成金属纳米颗粒的报道很少. 本文以硝酸镍和柠檬酸为原料, 采用溶胶-凝胶法获得了前驱体样品, 利用其在热处理过程中可释放出具有还原的一氧化碳气体的特性, 有效地解决了利用溶胶-凝胶方法合成金属纳米颗粒过程中氧化的问题, 得到了单相的具有密堆积六方结构的 Ni 纳米颗粒样品.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

硝酸镍、柠檬酸等均为 A. R. 级试剂, 超纯水.

美国 PE 公司 TG-DTA6300 型热分析仪, 氩气保护, 升温速度 5 °C/min. 日本理学 D/max-2500/PC 型转靶 X 射线衍射仪, Cu K α 射线, 管流 200 mA, 管压 40 kV, 步长 0.02°, 停留时间为 0.2 s. 日本 JEM-2100HR 型透射电子显微镜.

1.2 实验过程

将硝酸镍和柠檬酸的水溶液按一定比例于 50 °C 搅拌混合, 制成溶胶. 将溶胶于 80 °C 干燥制成凝

收稿日期: 2006-12-22.

基金项目: 吉林省科学技术规划重大项目(批准号: 20050415)资助.

联系人简介: 宫杰(1964 年出生), 男, 博士, 教授, 主要从事纳米材料研究. E-mail: ccdxgj@163.com

胶, 再经过 120 °C 干燥得到了膨化状的干凝胶前驱体, 最后将前驱体在氩气气氛中于不同温度下进行热处理, 得到样品。

2 结果与讨论

图 1 为前驱体样品在氩气气氛中的 TG-DTA 曲线. 由图 1 可以看到, 在 80 ~ 130 °C 有一个约 30% 的失重, 并伴随一个吸热过程, 这是样品吸附的气体和水的释放过程. 在 160 ~ 265 °C 的失重伴随一个较长的放热过程, 由热处理过程中有棕色气体放出的实验现象, 判断它对应前驱体中硝酸根的分解. 而在 305 ~ 375 °C 的失重对应的放热过程包含了分别以 325 °C 和 355 °C 为中心的两个放热部分, 根据失重和热交换情况, 可以断定这个放热过程对应着前驱体中的柠檬酸镍分解为单质 Ni, H₂O, CO 和 CO₂ 的过程, 以 325 °C 为中心的放热部分对应着部分柠檬酸盐分解得到了密堆的六方结构的 Ni, 以 355 °C 为中心的放热部分主要对应着剩余部分柠檬酸盐的分解. 由于在 355 °C 附近前驱体的分解效率较高, 产生大量的热, 样品的局部温度过高, 使得在 325 °C 附近获得的亚稳态的密堆积六方 Ni 相变为面心立方结构的 Ni 并放出一定的热量, 从而使得在 305 ~ 375 °C 出现了两个放热峰. 这一过程得到了 XRD 分析的证实, 只是由于热分析过程升温速率的影响, 上述过程均存在着一定程度的温度滞后. 因此, 要想得到单相的密堆六方 Ni, 需在 325 °C 以下经较长时间的热处理. 由于前驱体在分解过程中产生大量的 CO 和 CO₂ 可以起到防止生成物 Ni 氧化的作用, 所以当利用此方法大量获取 Ni 或其它金属纳米颗粒时可不用保护气体。

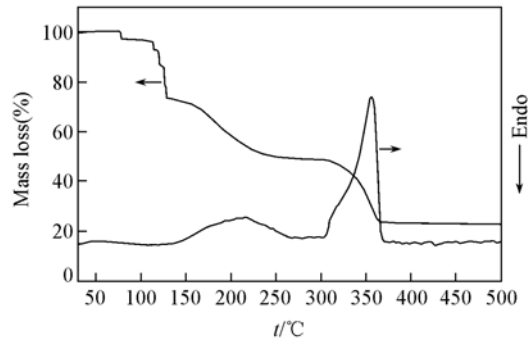


Fig. 1 TG-DTA curves for precursor

图 2 为前驱体在氩气气氛中于 300 °C 热处理 5 h 得到的样品的 XRD 谱图. 由图 2 可以看到, 样品的 XRD 谱线表现出密堆六方结构的特征, 与 Jeon 等^[10]报道的密堆积六方 Ni 的 XRD 谱线符合得很好, 没有发现杂相. 利用测得的所有衍射峰数据进行指标化分析, 经计算样品为六方结构, 晶胞参数 $a = 0.2652$ nm, $c = 0.4334$ nm. 利用 Scherrer 公式算得样品的平均晶粒尺寸约为 12 nm.

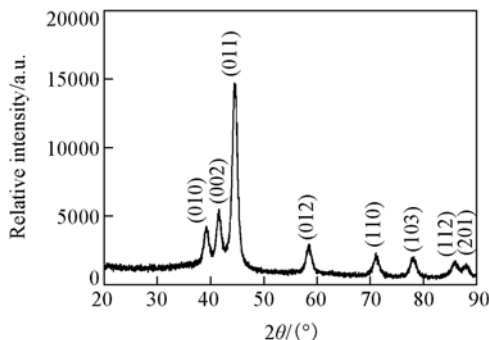


Fig. 2 XRD pattern for the samples heat-treated for 5 h at 300 °C with precursor in Ar atmosphere

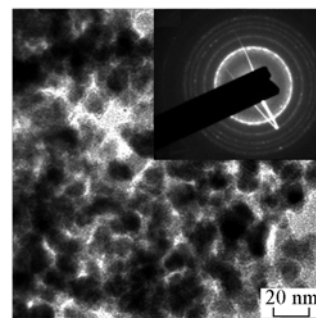


Fig. 3 TEM image and electron diffraction pattern (inset) of nanocrystalline Ni synthesized at 300 °C

图 3 为经 300 °C 热处理样品的 TEM 和电子衍射图样照片. 由 TEM 照片可见, 样品由分散性较好、粒度分布均匀的圆球形颗粒组成, 其平均颗粒尺寸约为 12 nm, 与 XRD 计算的平均晶粒尺寸一致, 说明样品的颗粒为单晶粒. 由电子衍射照片可见, 衍射环表现出单相的密堆积六方结构特征, 没有发现其它杂相。

图 4 为前驱体在氩气气氛中分别于 350 °C 和 400 °C 热处理 5 h 的样品的 XRD 谱图. 经 350 °C 热处理样品的谱线中除了存在密堆积六方 Ni 的衍射峰之外, 还分别在 51.8° 和 76.3° 附近出现了新的衍射峰. 另外, 在对应六方 Ni 的 (011) 衍射峰的低角度端有一伴峰出现, 使得谱线在 44.6° 附近的衍射峰较 300 °C 的样品表现出明显的宽化, 经确认这三个衍射峰为面心立方 Ni 的特征峰. 这表明经过 350 °C 热

处理的样品为 Ni 密堆积六方和面心立方两相共存的混合物. 而经过 400 °C 热处理的 XRD 谱线只观察到了面心立方 Ni 的衍射峰, 没有发现杂相. 经计算, 其晶胞参数为 $a = 0.3528$ nm, 平均晶粒尺寸约为 19 nm.

通过对前驱体样品的热分析及利用 XRD, TEM 和电子衍射对热处理后样品的分析结果表明, 利用溶胶凝胶方法成功地合成出了分散性较好、分布均匀的具有密堆积六方结构的 Ni 单相纳米颗粒, 其最佳合成温度为 300 °C. 当热处理温度为 400 °C 时可获得面心立方结构的 Ni 单相纳米颗粒.

这一方法工艺简单, 可操作性强, 在大量制备金属纳米颗粒时, 可不用外加保护气体, 利用自身产生的具有还原性的一氧化碳气体解决纳米金属材料的氧化问题. 利用此方法不但可以获得 Ni 纳米颗粒, 还可以用于 Fe 和 Co 等金属的纳米颗粒的制备, 通过调节热处理时间和温度, 可在一定范围内控制纳米颗粒的大小.

参 考 文 献

- [1] Wang Z. K., Kuok M. H., Ng S. C., *et al.*. Phys. Rev. B[J], 2002, **89**: 027201—027206
- [2] Sun L., Searson P. C., Chien C. L.. Appl. Phys. Lett. [J], 2001, **79**: 4429—4432
- [3] Pignard S., Goglio G., Radulescu A., *et al.*. J. Appl. Phys. [J], 2000, **87**: 824—829
- [4] Beeli C., Beeli C.. Nanostruct. Mater. [J], 1999, **11**: 697—701
- [5] Zharkov S. M., Zhigalov V. S., Frolov G. I. Phys. Met. Metallogr. [J], 1996, **81**: 328—332
- [6] Tuailon J., Dupuis V., Melinin P., *et al.*. Philos. Mag. A[J], 1997, **76**: 493—498
- [7] Chinnsamy C. N., Jeyadevan B., Shinoda K., *et al.*. J. Appl. Phys. [J], 2005, **97**: 10J309-1-3
- [8] Papaconstantopoulos D. A., Fry J. L., Brener N. E.. Phys. Rev. B[J], 1989, **39**: 2526—2528
- [9] Giovanni C., Giorgio C., Stefano E., *et al.*. Mater. Lett. [J], 1988, **7**: 47—50
- [10] Jeon Y. T., Moon Y., Lee G. H., *et al.*. J. Phys. Chem. B[J], 2006, **110**: 1187—1191

Preparation and Characterization of Hexagonal Close Packed Ni Nanoparticles

GONG Jie^{1,2*}, LIU Yang², WANG Li-Li¹, YANG Jing-Hai², ZONG Zhan-Guo¹

(1. Institute of Applied Physics, Changchun University, Changchun 130022, China;

2. Physical College, Jilin Normal University, Siping 136000, China)

Abstract The hexagonal close packed Ni nanoparticles were prepared by using heat-treating technique with the precursors prepared by sol-gel method. The synthesis condition, structural and morphology of the samples were analysed by using thermogravimetric analysis (TG), differential thermal analysis (DTA), X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscopy (TEM). The results indicate that hexagonal close packed Ni nanoparticles were synthesized at heat-treating temperature of 300 °C. The cell constants is calculated of $a = 0.2652$ nm, $c = 0.4334$ nm. The average grain size of the hexagonal close packed Ni particles is evaluated by Scherrer equation is about 12 nm. The phase transformation from hexagonal close packed Ni to face center cubic Ni structural occurred with increasing the heat treating temperature.

Keywords Sol-gel; Ni nanoparticles; Hexagonal close packed (hcp); Phase transformation

(Ed.: M, G)

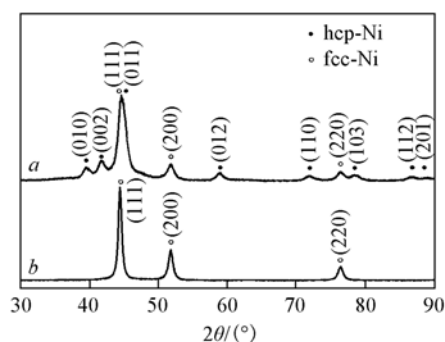


Fig. 4 XRD patterns for the samples heat-treated at 350 °C (a) and 400 °C (b) with precursors