

文章编号: 1001-1455(2011)04-0433-06

石墨包覆纳米镍颗粒的结构及磁性能表征*

罗宁¹, 李晓杰¹, 孙贵磊², 王海涛¹

(1. 大连理工大学工业装备结构分析国家重点实验室, 辽宁 大连 116024;

2. 中国劳动关系学院安全工程系, 北京 100048)

摘要: 在密闭容器中, 用爆轰分解掺杂含有镍离子的混合炸药前驱体合成了核壳结构石墨包覆镍纳米颗粒。调整混合炸药前驱体中碳源材料和金属源材料的有效摩尔比合成了球形、不同尺寸、核壳结构的磁性石墨包覆纳米镍颗粒。采用 X 射线衍射仪 (XRD)、透射电镜 (TEM)、能谱分析仪 (EDX) 和振动样品磁强计 (VSM) 表征化学构成、结构形貌及磁性能。结果表明: 颗粒大小主要分布在 10~55 nm 之间, 复合纳米颗粒主要由面心立方镍纳米晶体和石墨碳构成, 常温下这些复合纳米颗粒主要表现出超顺磁性和铁磁性能。

关键词: 爆炸力学; 石墨包覆镍; X 射线衍射仪; 复合纳米颗粒; 磁性能

中图分类号: O389

国标学科代码: 130·3599

文献标志码: A

由于金属纳米颗粒在很多领域具有潜在应用价值, 尤其在磁性纳米材料领域, 例如高密度磁储介质、磁性油墨、电磁吸波材料、电磁屏蔽材料和磁流体等^[1-3]。由于高比表面积和较高容积率, 因此纳米颗粒有高化学反应活性, 使得裸露的纳米金属颗粒很容易被氧化、水解和团聚^[4-6], 限制了金属纳米材料的工业应用。合成碳包覆镍纳米颗粒的方法众多^[7-8], 例如电弧放电法、化学气相沉积法、热解法、聚能法、热爆炸法、机械球磨法等, 过程操作复杂、高能耗、产率低等, 阻碍着碳包覆镍金属复合纳米颗粒的应用及发展。对金属的包覆材料进行了大量的研究表明^[9-10], 由于纳米金属颗粒外壳是由石墨层环绕而形成的包覆金属颗粒, 纳米金属粒子处于包覆结构的核心位置, 被石墨壳层或者碳纳米管禁锢在很小的空间, 从而避免了环境对纳米金属材料的影响, 较好解决了纳米金属粒子在空气中不能稳定存在的问题。石墨材料不仅能够保护纳米金属晶体氧化和团聚, 而且能够较好保持金属原有性能的功能材料。石墨包覆镍纳米颗粒因特殊的结构作为一种非常重要复合纳米材料, 潜在的用途广泛, 例如新型催化剂、磁储性材料、磁共振成像、生物医学应用、食品添加剂等^[11-16]。本文中, 主要采用泰安/黑索今炸药中掺杂镍离子的混合炸药前驱体, 通过调整混合炸药中镍离子与碳源材料的摩尔比, 在密闭容器中氮气保护下, 爆轰合成复合纳米颗粒。并采用 XRD、TEM、EDX 和 VSM 等方法对所得的爆轰产物进行表征, 合成的石墨包覆镍纳米晶粒具有不同形貌、尺寸及良好的磁性能。

1 实验

1.1 前驱体的制备

* 收稿日期: 2010-04-02; 修回日期: 2010-07-24

基金项目: 国家自然科学基金项目(10872044, 10902023); 辽宁省自然科学基金项目(2008161)

作者简介: 罗宁(1980—), 男, 博士。

以镍离子为基准,按照一定比例将泰安/黑索今炸药与碳源材料配制成表 1 所示的摩尔组成,所选用的试剂均为分析纯。首先将金属源材料 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与尿素在水浴条件 $70 \sim 80 \text{ }^\circ\text{C}$ 下均匀混合,然后边搅拌缓缓加入配制好的乙醇和泰安/黑索今的碳源材料,混合均匀后冷却至室温装入自制圆柱形薄膜袋中。将前驱体样品 1~3 悬挂于密闭爆炸容器中^[17-18]采用雷管引爆,爆轰反应后收集容器内壁上沉积的黑色粉末,洗涤干燥后所得即为石墨包覆镍纳米颗粒。

1.2 表征方法

采用 X 射线衍射仪 Rigaku D/MAX2400(CuK α , $\lambda=0.14506 \text{ nm}$, $40 \text{ kV}/30 \text{ mA}$, 扫描速度 $4^\circ/\text{s}$, 扫描范围 $15^\circ \sim 90^\circ$) 对所得 3 种爆轰产物进行物相的晶型结构组成标定。根据 XRD 测试数据采用 Scherrer 公式对纳米颗粒的平均粒径进行估计。采用透射电镜 Philips TAECNAI G220(300 kV , 分辨率 0.25 nm), 且内置 X 射线能谱仪对复合纳米颗粒的微观形貌、颗粒尺寸、颗粒的构成进行分析。在室温 300 K 条件下,爆轰产物的磁性能采用振动样品磁强计 JDM-13 测量。

2 结果及分析

2.1 爆轰产物组成

图 1 为扫描范围 $15^\circ \sim 90^\circ$ 的 3 种爆轰产物的 XRD 图谱,可以看出在 26.4° 左右时存在 1 个衍射峰,显示该峰对应石墨的(002)晶面衍射峰(JCPDS;26-1079)。同时看出,其他 3 个衍射峰主要对应着镍面心立方结构晶体,峰值对应于 $2\theta=44.46^\circ, 51.68^\circ, 76.48^\circ$, 分别对应镍晶的(111)、(200)、(220)晶面衍射峰(JCPDS;04-0850)。由于前驱体中碳源材料的增加,爆轰后过量的碳元素以石墨和无定形的形式存在。同时在 3 种爆轰产物中,没有发现有明显的氧化物或者碳化物的衍射峰存在。从而可以得出,爆轰产物中的复合纳米颗粒主要由面心立方镍晶体、石墨及少量的其他元素构成。

根据 XRD 图谱分析得出主要特征峰的相关参数,采用 Scherrer 公式^[19]计算得出爆轰产物中纳米

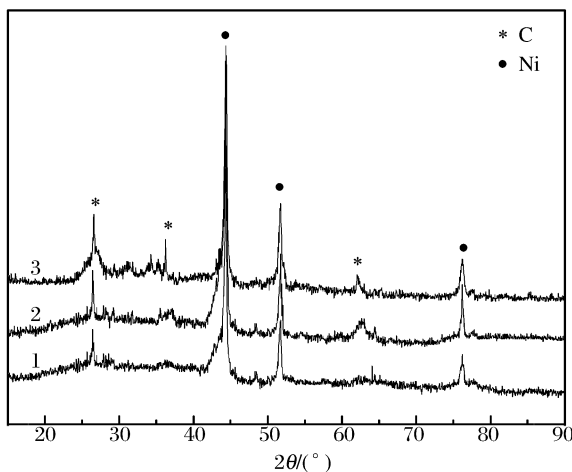


图 1 3 种爆轰产物的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD profiles of the three detonation products

2.2 爆轰产物微观特征

图 2 为样品 1 爆轰产物的、不同尺度下的 TEM 图片和 EDX 图谱。由图 2(a)可以看出,颗粒尺寸主要分布在 $10 \sim 20 \text{ nm}$, 颗粒大小比较均匀。由图 2(b)可以看出,碳包覆纳米颗粒由较大的球形晶核

表 1 合成碳包覆镍纳米晶前驱体元素摩尔组成
Table 1 The element mole-composition of the precursors for synthesis of CENNPs

样品	C	H	O	N	Ni ⁺
1	2.310	4.710	3.289	1.24	0.1
2	2.590	4.904	2.980	1.45	0.1
3	2.720	5.120	2.720	1.32	0.1

镍晶粒的平均尺寸见表 2。从表 2 中可以看出,随着碳源材料与金属镍离子的摩尔比的增加,纳米颗粒粒径平均值从 12 nm 增长到 50 nm 左右。结合 XRD 图谱中面心立方镍晶粒的主峰峰高是逐渐相对增加的,同时主峰的半高宽也是逐渐减小的,这点与计算值一致。

表 2 合成碳包镍纳米晶 XRD 主峰
衍射角、半高宽和平均粒径

Table 2 The characteristic of the XRD profiles of CENNPs

样品	$2\theta/^\circ$	$\beta/^\circ$	D/nm
1	44.464	0.648	12.33
2	44.461	0.346	23.09
3	44.460	0.159	50.26

(黑色, 颗粒尺寸 15 nm 左右) 和外层包覆壳层(灰色层, 3 nm 左右) 构成。用 EDX 对图 2(b) 中圆圈所选区域进行分析, 图 2(c) 图谱结果显示所选区域主要由碳和镍 2 种元素构成。综上所述, 所得的爆轰产物主要由核壳结构的复合纳米颗粒组成, 其中球形的纳米颗粒大小比较均匀, 且主要由镍纳米晶颗粒和石墨壳层构成。

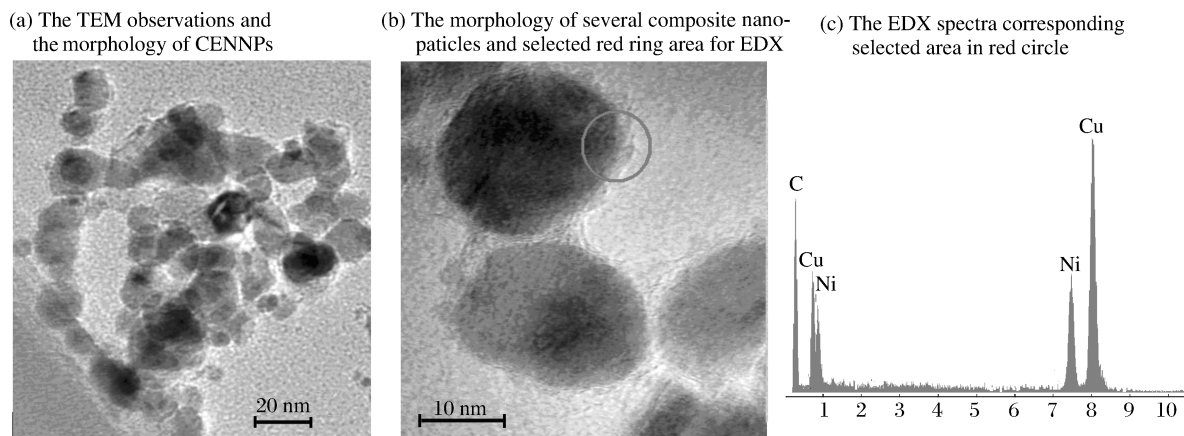


图 2 样品 1 爆轰产物的 TEM 图片和 EDX 图谱

Fig. 2 The TEM and EDX features of nano CENNPs from sample 1

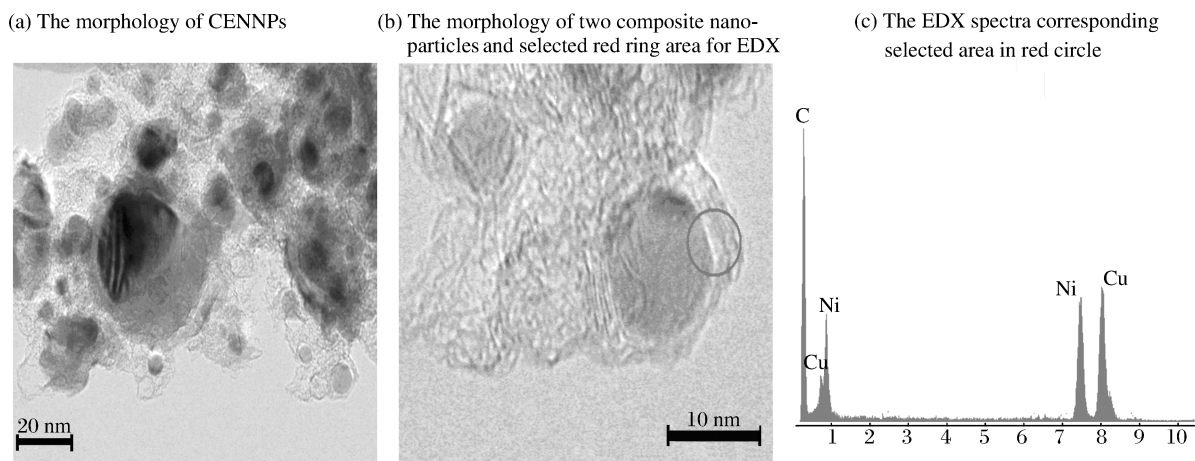


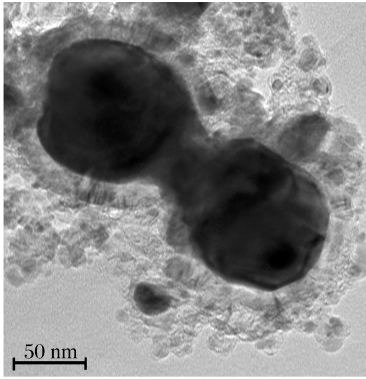
图 3 样品 2 爆轰产物的 TEM 图片和 EDX 图谱

Fig. 3 The TEM and EDX features of nano CENNPs from sample 2

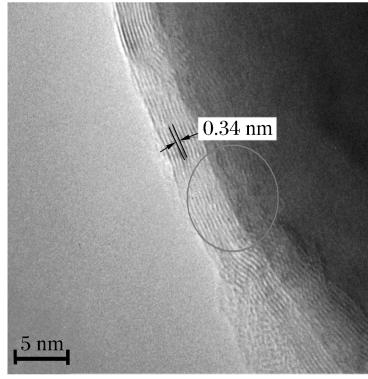
图 3 为样品 2 爆轰产物的 TEM 图片和 EDX 图谱。由图 3(a) 可以看出, 颗粒尺寸主要分布在 10~30 nm 之间, 并清楚地看出核壳结构的纳米颗粒的形貌, 黑色较大的球形的晶核被灰色透明的壳层所环绕包覆。由图 3(b) 可清楚看到核壳结构的纳米颗粒, 选取较小的一个晶核, 大小 10 nm 左右, 外层由 5 nm 左右的石墨层构成。用 EDX 对图 3(b) 中所选环形区域部分进行分析, 图 3(c) 中 EDX 图谱显示, 石墨碳与样品 1 爆轰产物的能谱峰较强, 其中主要含有镍纳米晶的能谱峰, 说明复合纳米颗粒具有比较完美的石墨壳包覆镍纳米晶的核壳结构, 相对样品 1 爆轰产物石墨层厚增加。

图 4 为样品 3 爆轰产物的 TEM 图片和 EDX 图谱。由图 4(b) 可以看出, 石墨层厚度 5~10 nm, 石墨层间距约 0.34 nm。对图 4(b) 中所选圈内区域进行 EDX 分析, 由图 4(c) 能谱图可得石墨碳的能谱峰线和镍的能谱峰线, 说明此颗粒主要由石墨壳层和较大镍晶核构成。比较 3 种爆轰产物可以得出, 随着前驱体中碳原子与镍原子摩尔比的增加, 从图 4(a) 可以明显看出, 样品 3 爆轰产物复合纳米颗粒的尺寸越来越大, 颗粒大小主要分布在 20~50 nm。虽然混合炸药前驱体中碳原子与镍原子的摩尔比并

(a) The morphology of CENNPs



(b) The morphology of a single composite nanoparticle with the graphitic interlamellar spacing by 0.34 nm and selected red ring area for EDX



(c) The EDX spectra corresponding selected area in red circle

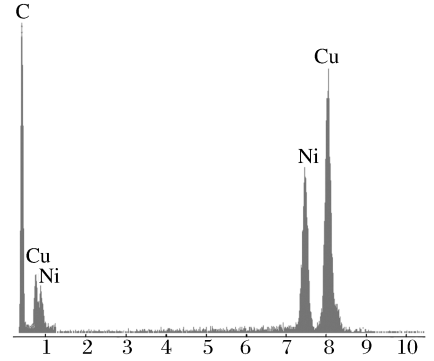


图 4 样品 3 爆轰产物的 TEM 图片和 EDX 图谱

Fig. 4 The TEM and EDX features of nano CENNPs from sample 3

不能表示参与形成复合纳米颗粒的真实比例,然而由于前驱体中的 3 种配比中镍离子的摩尔比是一定的,复合炸药中的碳与镍原子的摩尔比仍可作为爆轰系统的参考。3 个样品的 EDX 图谱显示,爆轰产物中石墨能谱峰强度与镍能谱峰强度的比例与前驱体中碳原子与镍原子的摩尔比关系相对应,相互对应关系需进一步研究。

2.3 爆轰产物磁性能

对于磁性材料而言,饱和磁化强度 M_s 和矫顽磁力 H_c 是 2 个主要的参量,主要取决于磁性功能材料的纳米结构组成和颗粒的大小。一般而言,纳米颗粒的磁晶各向异性常数与磁性纳米颗粒的尺寸密切相关,纳米颗粒具有较大的比表面和更大的形状各向异性特征。据 Y. W. Du 等^[20]计算,在强磁场中镍纳米晶的临界尺寸约 15 nm。本文中主要在室温下对所得爆轰产物的磁性能采用振动样品磁强计测量并绘制磁滞回线,如图 5 所示。结合表 3 相应的磁性材料的磁性参量,可以看出随着爆轰产物 1~3 的颗粒尺寸逐渐增加,复合纳米颗粒的饱和磁化强度分别由 36.23、30.09 kA/m 减小至 20.17 kA/m,相对应的矫顽磁力分别为 0、1 600 和 5 360 A/m。由图 5 中 3 种爆轰产物的磁滞回线可以看出,在低磁场

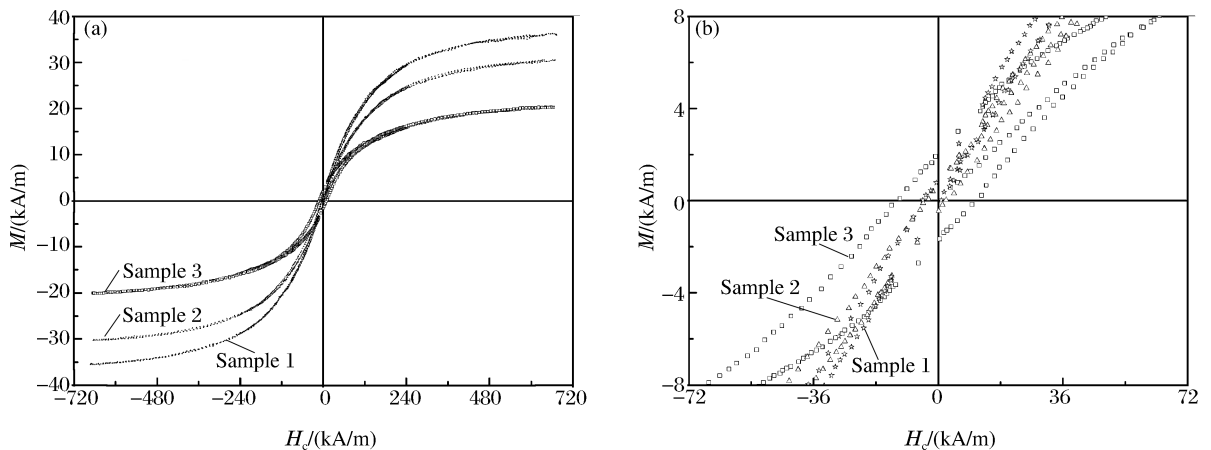


图 5 爆轰产物的磁滞回线

Fig. 5 The magnetic hysteresis loop of CENNPs

区域(见图5(b))磁滞回线越来越窄,几乎成线形,在高磁场区域3种爆轰产物的矫顽磁力都超过了640 kA/m。采用剩磁比 M_r/M_s 衡量磁性材料性质,结合表3可以看出,随着纳米复合颗粒尺寸的增加,剩磁比逐渐增大,结果显示所得的碳包覆镍纳米复合颗粒在常温下具有超顺磁性和铁磁性。

表3 室温下爆轰产物的磁性参数

Table 3 The magnetic properties of CENNPs at room temperature

样品	$M_s/(kA/m)$	$M_r/(kA/m)$	$H_c/(A/m)$	M_r/M_s
1	36.23	0.84	0	0.023
2	30.09	1.07	1 600	0.035
3	20.17	2.84	5 360	0.141

3 结论

主要采用调整前驱体混合炸药中碳源材料和金属源材料的有效比,置于密闭容器中爆轰合成了不同尺寸的球形核壳结构的石墨包覆镍纳米颗粒。随着前驱体中碳原子和镍原子摩尔比的增大,爆轰产物中复合纳米颗粒的尺寸逐渐增大,石墨碳壳层逐渐变厚。多种表征结果显示,爆轰产物主要由石墨和面心立方镍纳米晶构成,在常温下不同尺寸的爆轰复合纳米颗粒显示出超顺磁性和铁磁性。综上所述,探索爆轰前驱体中金属源材料与碳材料的有效摩尔比,可以为控制爆轰法合成碳包覆磁性纳米材料提供参考。

参考文献:

- [1] 吴行,饶大庆,谢宁,等. 镍基电磁屏蔽涂料的研究[J]. 功能材料,2001,32(3):240-242.
WU Xing, RAO Da-qing, XIE Ning, et al. Researching of the Ni-based electromagnetic shielding paint[J]. Journal of Functional Materials, 2001,32(3):240-242.
- [2] 陈国华,陈琳. 纳米磁性材料及器件的发展与应用[J]. 电子元器件应用,2002,4(1):1-4.
CHEN Guo-hua, CHEN Lin. Development and application of nanometer magnetic materials and devices[J]. Electronic Component & Device Applications, 2002,4(1):1-4.
- [3] Lee K T, Jung Y S, Oh S M, et al. Synthesis of tin-encapsulated spherical hollow carbon for anode material in lithium secondary batteries[J]. Journal of the American Chemical Society, 2003,125(19):5652-5653.
- [4] Liang C H, Meng G W, Zhang L D, et al. Large-scale synthesis of β -SiC nanowires by using mesoporous silica embedded with Fe nanoparticles[J]. Chemical Physics Letters, 2000,329(3/4):323-328.
- [5] XU Bing-she, GUO Jun-jie, WANG Xiao-min, et al. Synthesis of carbon nanocapsules containing Fe, Ni or Co by arc discharge in aqueous solution[J]. Carbon, 2006,44(6):2631-2634.
- [6] Harris P J F, Tsang S C. Encapsulating uranium in carbon nanoparticles using a new technique[J]. Carbon, 1998, 36(12):1859-1861.
- [7] 罗宁,李晓杰. 碳包覆纳米金属材料的合成及应用进展[J]. 材料开发及应用,2009,24(6):66-76.
LUO Ning, LI Xiao-jie. Carbon encapsulated metal nano-materials synthesis and application[J]. Development and Application of Materials, 2009,24(6):66-76.
- [8] 李晓杰,罗宁,欧阳欣,等. 合成碳包覆纳米金属材料的研究现状[J]. 材料导报,2009,23(7):33-37.
LI Xiao-jie, LUO Ning, OU-YANG Xin, et al. Research status on synthesis of carbon encapsulated metal nanomaterial[J]. Materials Review, 2009,23(7):33-37.
- [9] Schimpf S, Louis C, Claus P. Ni/SiO₂ catalysts prepared with ethylenediamine nickel precursors: Influence of the pretreatment on the catalytic properties in glucose hydrogenation[J]. Applied Catalyst A: General, 2007,318(2): 45-53.
- [10] PENG Kun, ZHOU Ling-ping, HU Ai-ping, et al. Synthesis and magnetic properties of Ni-SiO₂ nanocomposites [J]. Materials Chemistry and Physics, 2008(111):34-37.
- [11] Narayanan R, El-Sayed M A. Carbon supported spherical palladium nanoparticles as potential recyclable catalysts for the suzuki reaction and the effect of catalysis on the nanoparticle size[J]. Journal of Catalysis, 2005,234(2): 348-355.

- [12] Fonseca F C, Ferlauto A S, Alvarez F, et al. Morphological and magnetic properties of carbon-nickel nanocomposite thin films[J]. *Journal of Applied Physics*, 2005,97(4):044313-044317.
- [13] Ang K H, Alexandrou I, Mathur N D, et al. The effect of carbon encapsulation on the magnetic properties of Ni nanoparticles[J]. *Nanotechnology*, 2004,15(5):520-524.
- [14] Liu X G, Li B, Geng D Y, et al. (Fe, Ni)/C nanocapsules for electromagnetic-wave-absorber in the whole Ku-band[J]. *Carbon*, 2009,47:470-474.
- [15] Bystrzejewski M, Cudzilo S, Huczko A, et al. Carbon encapsulated magnetic nanoparticles for biomedical applications: Thermal stability studies[J]. *Biomolecular Engineering*, 2007,24:555-558.
- [16] Joly-Pottuz L, Vacher B, Le Mogne T, et al. The role of nickel in Ni-containing nanotubes and onions as lubricant additives[J]. *Tribology Letters*, 2008,29(3):213-219.
- [17] LUO Ning, LI Xiao-jie, WANG Xiao-hong, et al. Preparation and magnetic behavior of carbon-encapsulated iron nanoparticles by detonation method[J]. *Composite Science Technology*, 2009,69:2554-2558.
- [18] LUO Ning, LI Xiao-jie, YAN Hong-hao, et al. Detonation synthesis of carbon encapsulated cobalt/nickel nanoparticles[J]. *Chinese Journal of High Pressure Physics*, 2009,23(6):415-420.
- [19] Patterson A L. The scherrer formula for X-ray particle size determination[J]. *Physical Review*, 1939,56(30):978-982.
- [20] Du Y W, Xu M X, Wu J, et al. Magnetic properties of ultrafine nickel particles[J]. *Acta Physico-chimica Sinica*, 1992,41:149-154.

Synthesis, morphology and magnetic properties of graphite-encapsulated nickel nanoparticles*

LUO Ning¹, LI Xiao-jie¹, SUN Gui-lei², WANG Hai-tao¹

- (1. *State Key Laboratory of Structural Analysis for Industrial Equipment, Dalian University of Technology, Dalian 116023, Liaoning, China;*
2. *Safety-engineering Departments, China Institute of Industrial Relations, Beijing 100048, China*)

Abstract: Aimed at synthesizing the encapsulation of nickel nanocrystal within graphitic carbon, effective experiments were carried out by adjusting the mole ratio of carbon source and metal source in these precursors. The chemical composition, nanostructures and magnetic properties of the composite particles were analyzed by using X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), energy dispersive X-ray detector (EDX) and vibrating sample magnetometer (VSM). The results showed that the different size and spherical graphite-encapsulated nickel nanoparticles with a perfect core-shell structure had been prepared and that these magnetic composite particles mainly distributed in 10-55 nm. The magnetic measurements demonstrated that the as-prepared CENNPs took on superparamagnetic or ferromagnetic behaviors at room temperature.

Key words: mechanics of explosion; graphite-encapsulated nickel; X-ray diffraction; composite nanoparticles; magnetic properties

* Received 2 April 2010; Revised 24 July 2010

Supported by the National Natural Science Foundation of China (10872044, 10902023)

Corresponding author: LI Xiao-jie, dymat@163.com