

纳米镍粉体的晶格膨胀*

魏智强^{1,2)†} 夏天东¹⁾ 王 君³⁾ 吴志国³⁾ 闫鹏勋³⁾

1) (兰州理工大学甘肃省有色金属新材料省部共建国家重点实验室, 兰州 730050)

2) (兰州理工大学理学院, 兰州 730050)

3) (兰州大学物理科学与技术学院, 兰州 730000)

(2005 年 8 月 11 日收到, 2006 年 6 月 30 日收到修改稿)

采用阳极弧放电等离子体技术成功制备了各种不同晶粒尺寸的纳米镍粉体材料, 并利用 X 射线衍射 (XRD) 透射电子显微镜 (TEM) 和相应选区电子衍射 (SAED) 等测试手段对所制备的样品的晶体结构、晶格参数、形貌、粒度进行性能表征. 实验结果表明, 阳极弧等离子体法制备的镍纳米粉的晶体结构与相应的块物质相同, 为 fcc 结构的晶态. 不同晶粒尺寸的纳米镍粉体的晶格常数均大于完整单晶镍的晶格常数, 晶格畸变表现为晶格膨胀. 晶格常数和晶胞体积随着晶粒尺寸的减小而增大, 晶格畸变量与晶粒尺寸的倒数成正比. 镍纳米粉体的晶格膨胀主要是由于受到表面能和表面张力的作用而引起的, 可以利用纳米晶体的热力学理论作定性解释.

关键词: 镍纳米粉体, 晶格常数, 晶格膨胀, 晶胞体积

PACC: 6146, 6155F, 6480G, 8120E

1. 引 言

纳米粉体材料是一类具有特殊性能且应用前景广阔的新型材料, 近几年已引起科学工作者在理论研究和应用开发领域的广泛兴趣. 纳米微粒是指颗粒尺寸为纳米量级的超细微粒, 它们的尺寸大于原子团簇, 小于通常的微粒, 它是介于微观单个原子与宏观固态之间的原子集合体, 是一种典型介观体系^[1-3]. 由于纳米微粒的比表面积大、表面原子数多、表面能高, 存在大量的表面缺陷和悬键, 化学反应活性很高, 具有小尺寸效应、表面效应、量子尺寸效应和宏观量子隧道效应等特点, 因而表现出许多不同于传统材料的独特结构和奇异特性^[4-6]. 材料的物理性质与其结构有着直接的联系, 对纳米材料微观结构的研究有助于我们更直观更深入地认识纳米材料的各种物性规律. 近几年一些有关纳米材料晶格结构、物理性能和机械性能进行了大量的研究^[7-10]. 认为纳米微晶由晶粒组元和界面组元构成, 晶粒组元中所有原子都位于晶格位置上, 界面组元所有原子都位于晶粒之间的界面上, 晶界是一种既无长程序又无短程序的类气态结构^[11-13]. 由于

大量晶界存在, 纳米晶体中晶粒的固溶度有大幅度提高, 与完整晶体相比, 纳米材料的晶格发生了畸变, 但有关纳米尺寸的晶格畸变量与晶粒尺寸的关系却很少有人考虑. 本文采用阳极弧放电等离子体技术成功制备了各种晶粒尺寸不同的纳米镍粉体, 并利用 X 射线衍射 (XRD) 透射电子显微镜 (TEM) 和相应选区电子衍射 (SAED) 等测试手段对所制备的样品的晶体结构、晶格参数、形貌、晶粒尺寸等特征进行研究. 利用纳米晶体的热力学状态对纳米镍粉体晶格膨胀效应进行了讨论.

2. 实 验

纳米镍粉体是利用我们自行研制的阳极弧放电等离子体技术制备金属纳米粉的装置而获得^[14]. 实验中, 先用机械泵和扩散泵将真空室抽至真空度达 10^{-3} Pa, 多次采用惰性 Ar (纯度 99.99%) 净化冲洗, 降低真空室内杂质气体浓度, 再充入保护气体 Ar, 并调节气压约为 10^3 Pa. 在惰性气体下, 在钨极和喷嘴之间电弧被高频点火器引燃. 在气压和电弧电流作用下, 高温高活性的离子化气体冲出喷嘴形成稳定的等离子体^[15]. 块状金属被高温等离子体加热熔

* 甘肃省自然科学基金 (批准号 3ZS042-B25-017) 和甘肃省科技攻关基金 (批准号 GS012-A52-047) 资助的课题.

† E-mail: zqwei7411@163.com

融,当温度升高到动能超过原子的表面束缚能而挣脱金属表面发射出来,形成的金属蒸汽与周围惰性气体原子激烈碰撞,并向四周扩散,扩散过程中伴随着带电粒子与处于基态和激发态中性粒子的碰撞,粒子不断电离复合,进行充分的能量和电荷交换^[16]。由于惰性气体的对流,在接近冷却收集筒过程中,金属蒸汽迅速损失能量而冷却,造成很高的局域过饱和,这将导致均匀的成核过程^[17,18]。因此金属蒸汽首先形成原子簇,在接近冷却筒表面的区域内,由于单个晶粒的聚合而长大,最后沉积在冷却收集筒表面上。经过一定时间的稳定钝化处理,就可获得松散的镍纳米粉体。

表 1 给出了阳极弧等离子体制备金属纳米粉的参考工艺参数。本实验中共选择了 5 组样品,它们是在 Ar 气氛中,120 A 弧电流和水冷条件下,气压分别在 0.25,0.4,0.6,0.8 和 1.0 kPa 时获得的相应平均晶粒尺寸为 18.6,26.5,33.4,43.4 和 51.3 nm 的纳米镍粉体,5 组样品的编号分别为 A,B,C,D,E。样品的晶格参数采用日本理学 Rigaku 公司的 D/Max-2400X 型射线衍射仪(Cu 靶 $K_{\alpha 1}$ 辐射 X 射线波长为 0.154056 nm,管电压 40 kV,管电流 100 mA)分析,并用 Scherrer 公式计算晶粒粒度,样品的形貌、粒径发布和电子衍射采用 JEM-1200EX 型透射电子显微镜观察。

表 1 制备金属纳米粉的工艺参数

热功率/kW	气压/kPa	气氛	弧电压/V	弧电流/A	冷却背景	产率/ $\text{mg}\cdot\text{s}^{-1}$	平均粒径/nm
1—5	0.3—2	Ar	20—30	70—150	水冷	3—20	20—100

3. 结果与讨论

3.1. TEM 分析

图 1 给出了 Ni 纳米粉体(样品 A)的透射电子显微镜照片和电子衍射谱,从图 1(a)中可以观察到粒子为球形颗粒,显示其均匀的成核机理,大多数颗粒尺寸细小均匀,表面光洁。由于纳米微粒的粒径很小,比表面积很大,表面能高,存在大量的表面缺陷和悬键,具有很强的吸附性和化学反应活性,同时镍纳米粉体具有很强的磁性。颗粒有少量团聚,粒

子间随机地聚集在一起,连结成长链状。这种球形链状的排列是由于纳米粒子受到超微粒子间的静磁力和表面张力共同作用结果^[19,20]。根据 Gibbs 理论,在原子总数不变的情况下,颗粒外形应是表面能最低的形状,对于具有面心立方晶格结构的镍纳米粉而言,满足这一条件的外形为球形。图 2 为样品 A 的粒度统计分布,可以看出所制得纳米粉粒度主要分布在 10—40 nm 范围内,平均粒度(分布曲线中峰值对应的颗粒尺寸)为 16 nm。

图 1(b)是样品 A 的选区电子衍射图,呈现一系列规则的同心圆环状。这一方面由于晶粒之间存在晶面无序态,取向随机,出现了源于无序结构的

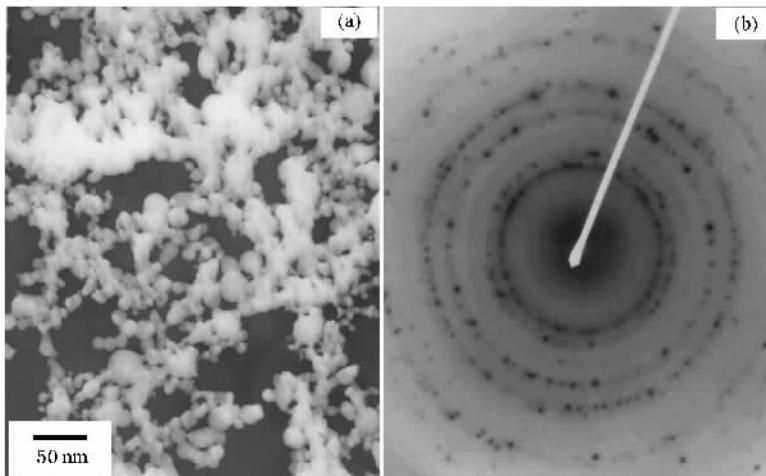


图 1 样品的 TEM 形貌(a)和相应的选区电子衍射花样(b)

明亮大晕环;另一方面由于纳米晶粒内部结晶度较好,又出现了源与长程有序结构的明暗相间衍射环,衍射斑点由不同晶粒取向的单晶衍射图叠加而成,这表明纳米粉体属于多晶结构.衍射图谱由5个不同半径的同心衍射圆环组成,各衍射环的晶面指数由里到外分别对应于(111)(200)(220)(311)(222),这表明颗粒为fcc晶体结构,同时由于晶粒之间取向随机且晶粒细小而引起了衍射环的宽化.根据电子衍射基本公式 $Rd_{hkl} = \lambda L$,式中 λL 是相机常数, R 是衍射环的半径, d_{hkl} 为晶面间距,由衍射环的半径及晶面指数 hkl 可计算相应的晶面间距.根据晶面间距与晶格常数之间的关系 $d_{hkl} = a/\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$,可以得到晶格常数 a .表2中列出利用Ni纳米粉不同晶面的晶面间距计算得到的晶格常数,可见纳米晶体的晶格常数均大于完整Ni单晶的平衡晶格常数($a_0 = 0.3524$ nm),晶格常数发生膨胀.

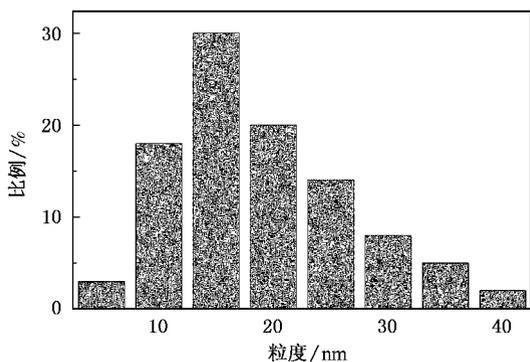


图2 样品的粒度统计分布

表2 Ni纳米粉各晶面的晶格常数

晶面指数(hkl)	(111)	(200)	(220)	(311)	(222)
晶格常数 a/nm	0.3565	0.3547	0.3559	0.3534	0.3528

3.2. XRD 分析

图3是镍纳米粉体(样品A)的X射线衍射谱,图中各衍射峰的位置分别与块体镍(111)(200)(220)(311)(222)晶面对应,粉末呈面心立方结构的晶态,与电子衍射的测试结果一致.在衍射谱图中除了镍的特征峰,没有发现其他物相的衍射峰,这表明本方法所制样品为纯净的镍粉.从图中可以明显看出衍射峰低且宽,这一方面是由于纳米粉的粒径太小造成的,另一方面与纳米粉的内部缺陷结

构有关.

对于具有fcc结构的镍纳米粉体,认为颗粒内为单相,无晶界.因此样品的平均晶粒尺寸利用各衍射线的宽化程度可以根据Scherrer公式 $D = 0.89\lambda / (B \cos\theta)$ 估算,式中 $\lambda = 0.154056$ nm为Cu靶 $K_{\alpha 1}$ 辐射X射线波长, D 为晶粒尺寸; θ 为衍射角; B 为主峰半峰宽所对应的弧度值.根据X射线衍射以(111)晶面的衍射峰为基准,样品A的平均晶粒尺寸为18.6 nm,与TEM图像测得结果基本一致.不同样品的平均晶粒尺寸的计算结果如表3所示,可见晶粒尺寸在18—52 nm之间.

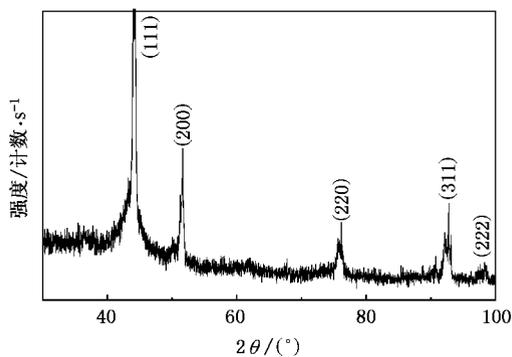


图3 Ni纳米粉的X射线衍射谱图

表3 不同Ni纳米粉样品的X射线衍射测试结果

样品	$2\theta/(\circ)$	FWHM	晶粒尺寸	晶格常数	晶胞体积
			D/nm	a/nm	V/nm^3
A	44.320	0.480	18.6	0.35414	0.04441
B	44.420	0.320	26.5	0.35386	0.04431
C	44.480	0.259	33.4	0.35356	0.04420
D	44.522	0.200	43.4	0.35328	0.04409
E	44.560	0.118	51.3	0.35281	0.04392

3.3. 晶格畸变

根据X射线衍射理论,晶面间距与衍射峰位满足如下关系 $\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta$,由X射线波长和各晶面对应的衍射峰的位置可以计算相应的晶面间距,由此可以得到晶格常数 a .表3中分别列出了5组样品的(111)面X射线衍射峰的 2θ 值和对应的半高宽(FWHM)(111)晶面对应的晶粒尺寸、晶格常数和晶胞体积,这些数据的计算均由计算机自动完成.从X射线衍射测试结果中可以明显看出,样品的(111)晶面衍射峰的 2θ 值和半高宽均随着晶粒尺

寸呈现规律性的变化.随着平均晶粒尺寸的减小,(111)面衍射峰宽化,且衍射峰 2θ 值逐渐向低角度方向移动,各组样品的晶格常数 a 值均大于完整块体镍单晶的平衡晶格常数($a_0 = 0.3524$ nm),且随着晶粒尺寸减小,晶格常数 a 和晶胞体积 V 显著增大,晶格常数发生膨胀.

图4是晶格畸变量 $(a - a_0)/a_0$ 与平均晶粒尺寸倒数 $1/D$ 的变化关系.很明显,随着晶粒尺寸的减小,晶格常数增大,晶格畸变量增大,晶格畸变量与晶粒尺寸的倒数成正比线性关系.当粒径为 18.6 nm 时,样品的晶格畸变量最大为 0.5%.同时也可以计算出颗粒的晶胞体积膨胀率 $(V - V_0)/V_0$ 与平均晶粒尺的变化关系(其中 V, V_0 分别为粉体的晶胞体积和完整晶体的晶胞体积),如图5所示,随着晶粒尺寸的减小,晶胞体积增大,晶胞体积膨胀率增大,当粒径为 18.6 nm 时,样品的晶胞体积膨胀率最大值为 1.5%.可见镍纳米粉的粒径在纳米量级时,其晶格发生膨胀,并且随着粒径的减少其晶格膨胀加剧.

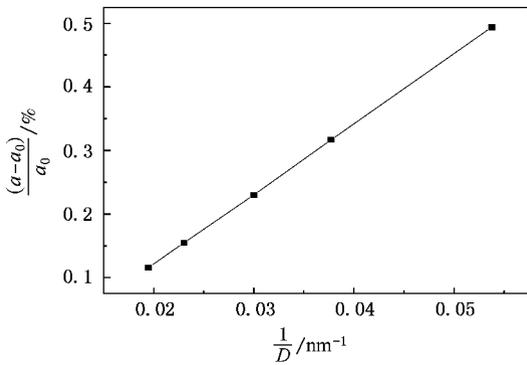


图4 晶格格畸变率 $(a - a_0)/a_0$ 与平均晶粒尺寸的倒数关系

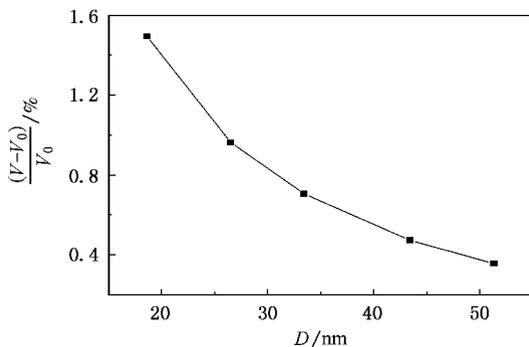


图5 晶胞体积膨胀率 $(V - V_0)/V_0$ 与平均晶粒尺寸的关系

能和表面张力的作用而引起的,可以根据纳米晶体的热力学基本特征作定性解释^[9, 21].如果把纳米镍颗粒看成球形小颗粒,半径为 R ,表面张力为 σ ,曲面所产生的附加压强为 ΔP ,则 $\Delta P = 2\sigma/R$.设等温压缩率为 $\kappa = -V^{-1}\Delta V/\Delta P$,对于晶格常数为 a 的立方结构体,则有 $\Delta P = -3\Delta a/\kappa a$.由于表面张力的存在,点阵中的原子间距改变量为 $\Delta a = -2\kappa\sigma/(3R)$.在忽略了 κ 和 σ 随 R 的变化情况, Δa 随 R 成反比变化,因此晶格畸变量与晶粒尺寸的倒数成正比线性关系.

利用阳极弧放电等离子体技术制备金属纳米粉,是块状金属被高温等离子体加热形成金属蒸汽,通过骤冷装置,迅速损失能量而冷却,造成很高的局域过饱和,金属蒸汽从气相中自发均匀成核并凝聚生长成超微颗粒.由于骤冷过程中的快速凝聚,与铸态金属相比,金属中的空位有较大增加.因为气态金属中空位形成能比固态金属的空位形成能小得多,所以气态金属中的空位浓度比固态金属高得多,快速凝固时大部分空位来不及析出而留在固态金属中.另外,由于凝固速度很高,晶体长大过程中也容易形成空位,因而使快速凝聚有很高的空位浓度.由热力学理论可知^[8, 21],对于晶粒尺寸为 D 的纳米晶体而言,由于晶界的存在使得其自由能态相对于无限大的完整晶体能态有所升高,若假定晶粒为等径球形,原子体积为 Ω ,晶粒的表面能为 γ ,则自由能的变化为 $\Delta G(T, D) = 4\Omega\gamma/D$,这种热力学状态的改变必然影响其晶格的微观结构,可造成固体中溶质的固溶度的提高,而且固溶度的变化符合 Gibbs-Thomson 关系式: $\Delta C(T, D) = 4\Omega\gamma C_0/KTD$,其中 C_0 为溶质在粗晶粒中的平衡固溶度, K 为 Boltzmann 常数.由此可知,随晶粒尺寸的减小,固溶度不断增大,即在越多的点阵位置上出现空位.对于单质,不存在其他元素固溶的问题,空位将作为唯一的溶质元素,形成缺位式固溶体.由表3可知,当晶粒尺寸减小时,晶格常数就会增大.因此在缺位式固溶体中,晶粒尺寸越小,就有越多的点阵位置上出现空位,造成晶格中空位浓度的提高,导致晶格膨胀,晶格常数就增大.

4. 结 论

(1) 阳极弧放电等离子体技术制得的镍纳米粉的晶体结构与相应的块物质相同,为 fcc 结构的多

镍纳米粉体的晶格畸变主要是由于样品受表面

晶结构, 纳米镍粉体的晶格畸变表现为晶格膨胀.

(2) 随着晶粒尺寸的减小, 晶格常数增大, 晶格畸变率增大, 晶格畸变率与晶粒尺寸的倒数成正比线性关系. 同时晶胞体积增大, 晶胞体积膨胀率也

增大.

(3) 镍纳米粉体的晶格膨胀主要是由于样品表面能和表面张力的作用而引起的, 可以根据纳米晶体的热力学基本特征来做定性解释.

- [1] Gleiter H 1990 *Prog. Mater. Sci.* **33** 223
- [2] Chen Y J, Cao M S, Tian Q 2004 *Mater. Lett.* **58** 148
- [3] Zhang W W, Cao Q Q 2003 *J. of Colloid, Interface Science* **257** 237
- [4] Cui Z L, Dong L F, Hao C C 2000 *Mater. Sci. Eng. A* **286** 205
- [5] Cao M S, Deng Q G 1996 *J. of Inorg. Chem.* **12** 88
- [6] Chen B J, Sun X W, Xu C X 2004 *Physica E* **21** 103
- [7] Chen D H, Chen D R 2003 *Powder Technology* **133** 247
- [8] Lu Z C, Xian Y Z, Shen B G 1994 *Acta Phys. Sin.* **43** 799 (in Chinese) 卢志超、鲜于泽、沈保根 1994 物理学报 **43** 799]
- [9] Liu X D, Lu K, Hu Z Q 1993 *Nanostruct. Mater.* **2** 581
- [10] Zhang L D, Mou J M 1994 *Nanomaterials* (Shenyang: Liaoning Science and Technology Press) p28 (in Chinese) 张立德、牟季美 1994 纳米材料学(沈阳 辽宁科学技术出版社)第 28 页]
- [11] Gleiter H 1992 *Nanostruct. Mater.* **1** 1
- [12] Zhang H Y, Lu K, Hu Z Q 1995 *Nanostruct. Mater.* **5** 48
- [13] Koch C C 1993 *Nanostruct. Mater.* **2** 109
- [14] Wei Z Q, Yan P X 2005 *T. Nonferr. Metal. Soc.* **15** 51
- [15] Andre J, Kwan W 2001 *Nucl. Instru. and Meth. in Phys. Res. A* **464** 569
- [16] Ioan B 1999 *Mater. Sci. Eng. B* **68** 5
- [17] Kaito C 1985 *Jpn. J. Appl. Phys.* **24** 261
- [18] Scott J H, Majetich S A 1995 *Phys. Rev. B* **52** 12564
- [19] Dong X L, Zhang Z D, Xiao Q F 1998 *J. Mater. Sci.* **33** 1915
- [20] Li H, Gong W 1991 *Acta Phys. Sin.* **40** 1356 (in Chinese) [李华、龚伟 1991 物理学报 **40** 1356]
- [21] Feng D, Qiu D R 1987 *Metal Physics* (Beijing: Science Press) p108 (in Chinese) [冯端、丘第荣 1987 金属物理学(北京:科学出版社)第 108 页]

Lattice expansion of Ni nanopowders^{*}

Wei Zhi-Qiang^{1,2)†} Xia Tian-Dong¹⁾ Wang Jun³⁾ Wu Zhi-Guo³⁾ Yan Peng-Xun³⁾

1) (State Key Laboratory of Gansu Advanced Non-ferrous Metal Materials, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

2) (School of Sciences, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

3) (School of Physical Science and Technology, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

(Received 11 August 2005; revised manuscript received 30 June 2006)

Abstract

Ni nanopowders with various grain sizes were successfully prepared by anodic arc discharging plasma method. The samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM) and the corresponding selected-area electron diffraction (SAED) to determine the crystal structure, lattice parameter, morphology and particle size. The experiment results indicate that the samples have fcc crystal structure as the bulk materials. The lattice parameter of Ni nanopowders is always larger than the equilibrium value of the perfect single crystal lattice, so the lattice expansion has taken place. The lattice parameter and the value of the unit cell volume increase significantly with the decrease of the grain size, and the increase in lattice parameter is inversely proportional to the grain size. The lattice expansion is the result of the interfacial energy and surface tension induced mutual attraction of Ni grains, and this phenomenon can be explained according to the thermodynamic theory.

Keywords: Ni nanopowders, lattice parameter, lattice expansion, cell volume

PACC: 6146, 6155F, 6480G, 8120E

* Project supported by the Natural Science Foundation of Gansu Province, China (Grant No. 3ZS042-B25-017) and the Key Technologies R & D Program of Gansu Province, China (Grant No. GS012-A52-047).

† Corresponding author. E-mail: zqwei7411@163.com