复合材料学报 Acta Materiae Compositae Sinica
第29卷 第6期 12月 2012年
Vol. 29 No. 6 December 2012

文章编号：1000-3851(2012)06-0124-05

纳米镍颗粒填充碳纳米管的制备与磁性能

魏智强*[1,2]，李维学[2]，冯旺军[2]，杨 华[1,2]，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）

摘 要： 采用自制的实验装置，通过阳极弧放电等离子体技术成功制备了Ni纳米颗粒填充的碳纳米管，利用高分辨透射电子显微镜(HRTEM)、XRD、TEM、X射线能量色散分析谱仪(XEDS)和振动样品磁强计(VSM)等测试手段对样品的化学成分、形态、微观结构和磁性能进行了表征。实验结果表明，采用本文中实验方法能获得大量被纳米金属颗粒填充的碳纳米管，其内部填充物为面心立方(FCC)结构的纳米Ni颗粒，外围薄层为石墨碳层。碳纳米管的外径为30～40 nm，壁厚5～8 nm，内部填充的纳米颗粒呈球形和椭球形，粒径均匀，在管腔内不连续分布。产物具有顺磁特性，矫顽力是78 Oe，饱和磁化强度是33 emu/g。

关键词： 碳纳米管；填充；纳米颗粒；微结构；磁性能

中图分类号： TB333；TB383 **文献标志码：** A

Preparation and magnetic property of Ni nanoparticles filled carbon nanotubes

WEI Zhiqiang*[1,2], LI Weixue[2], FENG Wangjun[2], YANG Hua[1,2], YAN Pengxun[3]

(1. State Key Laboratory of Gansu Advanced Non-Ferrous Metal Materials, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China; 2. School of Science, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China; 3. School of Physical Science and Technology, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

Abstract: Ni nanoparticles filled carbon nanotubes were successfully prepared by the anodic arc discharging plasma utilizing self-designed and fabricated experimental apparatus. The composition, morphology, microstructure and magnetic properties of the products by this process were investigated via the high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM), XRD, TEM, X-ray energy dispersive spectrometry (XEDS) and vibration sample magnetmeter (VSM). The experiment results show that most of the products are filled with the metallic nanoparticles, while the particles inside are face centered cubic (FCC) structure Ni, and the outside are well-graphitized nanotubes. The diameter of carbon nanotubes ranges from 30 nm to 40 nm, with the wall thickness approximately 5-8 nm. The particles encapsulated in carbon nanotubes are scattered and noncontinuous homogeneously in spherical or ellipsoidal shapes. Magnetic property tests show that the products is super paramagnetic, with the coercivities of 78 Oe and the saturation magnetization of 33 emu/g.

Keywords: carbon nanotubes; filling; nanoparticles; microstructure; magnetic properties

随着人们对纳米材料认识的不断加深和丰富，对其研究已逐渐从制备简单的纳米颗粒向人为设计、可控合成具有特定性能的纳米复合材料过渡。在纳米尺度上制备具有独特的形态结构和奇异性质的纳米复合材料目前已成为世界各国的研究热点。纳米镍颗粒具有奇特的电学、光学、磁学性能，在磁记录材料、铁磁流体、静电印刷、磁共振成像、电磁屏蔽、雷达波吸波材料等许多领域有着广泛的应用前景。但是纳米颗粒的体积小，比表面积大，表面原子占有率高，表面能高，表面具有未饱和键、悬空键的特殊电子结构，具有高度的不饱和性和很高的化学反应活性，对所处环境(温度、湿度、振动、光照、磁场等)特别敏感，容易与环境中的气体分子发生交互作用，使得暴露于空气中的纳米粒

收到初稿日期： 2011-11-09；**收到修改稿日期：** 2012-02-24；**网络出版时间：** 2012-08-30 14:12:30
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20120830.1412.009.html
基金项目： 国家自然科学基金(15261025)；甘肃省高等学校基本科研项目(1110ZTC138)
通讯作者： 魏智强，教授，博士，主要从事金属纳米材料研究 E-mail：zqwei7411@163.com

子表面极易氧化，从而导致纳米粒子的稳定性差，极易发生团聚，严重影响其实际应用[1-3]。因此需要对纳米粒子的表面进行表面修饰处理。

1991 年 Iijima[4]首次发现可填充物质的碳纳米管，随后在 1993 年 Rouff 等[5]以掺 La 石墨棒为阳极使用直流碳弧法制备纳米碳管时，在阴极沉积物中首次发现了具有核-壳结构的多层石墨碳包覆金属纳米晶，碳纳米管及其相关材料便以其新颖的结构、独特的性质及许多潜在的应用前景引起了科学界极大的关注[6-8]。将中空结构的碳纳米管通过内填充形成复合物，使得在一个封闭的环境中深入研究低维材料的性质成为可能。一方面性质相对稳定的碳层能够改善内部空腔填充物的表面电性和表面活性，从而防止金属纳米颗粒长大和团聚；另一方面保护金属颗粒免受外部环境的影响，从而能防止活性金属粒子的氧化和水解反应，解决了纳米金属粒子在空气中不能稳定存在的问题。另外通过内填充可以将碳层的性能赋予被包裹的粒子，有望提高某些金属与生物体之间的相容性。同时可以把碳纳米管作为纳米尺度的限域性反应器，用外来的物质填充碳纳米管的空腔结构以获得纳米量级的具有新颖物理和化学性能的纳米功能材料，因此在场发射源、气体传感器、催化剂载体、电极材料、储氢材料、高密度磁存储、微波吸收、纳米电子器件等方面有着广泛的应用前景[9-12]。

目前，填充碳纳米管的方法主要有两步法和一步法两大类。所谓两步法是指先制备出碳纳米管，然后再采用适当的方法打开碳纳米管的端帽，将外来物质填充碳纳米管的内腔形成异质结构，在保持其结构完整性的前提下赋予碳纳米管新颖的性质，如毛细管作用诱导填充[13]、湿化学技术填充[14]等。但这种方法填充率低，得到的碳管多是开口的，只能将具有低表面张力的物质填充入碳纳米管中。而一步法则是指在制备碳纳米管的过程中同时实现第二相物质的填充，即制备和填充一步完成，如熔盐电解法[15]、电弧放电法[16]、热解法[17]、模板法[18]、化学气相沉积法[19]等。这些方法各自具有不同的特点，获得的碳纳米管的形态也略有差异，同时在不同程度上存在各种问题，比如填充过程繁琐、填充率低等，大大限制了填充碳纳米管的应用。采用电弧放电法填充碳纳米管，具有操作简单，效率高，工艺过程容易控制，可大批量连续获得样品等优点。同时可填充的材料广泛，有利于进一步研究填充碳纳米管的物理和化学性质，实现纳米级空间反应，还有利于更好地利用碳纳米管大的内表面及其特定的空间结构，选择性地发展其在催化领域中的应用。

本文作者利用阳极弧放电等离子体方法在惰性气体气氛下制备纳米 Ni 颗粒填充的碳纳米管，并利用高分辨透射电子显微镜（HRTEM）、XRD、TEM、X 射线能量色散分析谱仪（XEDS）和振动样品磁强计（VSM）等测试手段对样品的微观结构和磁性能进行了研究。

1 实验材料及方法

纳米 Ni 颗粒填充碳纳米管是利用自行研制的阳极弧等离子体制备金属纳米颗粒的装置而获得的[20]。本装置主要由直流电源装置、配气装置、真空放电室、抽气装置、冷却收集筒、作为阳极材料载体的水冷铜坩锅等几个部分组成。直流电源接在水冷铜坩埚和阴极（纯度为 99.99%的石墨棒）之间。为了避免坩埚温度过高而发生熔化，在坩埚底部设置了水冷却装置，并在铜坩埚内层紧密嵌套一个石墨坩埚，拟填充的金属原料（纯度为 99.99%的石墨粉和纯度为 99.9%镍粉按照一定比例混合）放置在石墨坩埚内。实验前，检查装置气、电和水路各阀门状态，调整电极间距后，密封装置。将真空室真空度抽至10^{-3} Pa，以高纯氩气 Ar(99.99%)作为惰性保护气氛，多次净化冲洗，进一步降低真空室内杂质气体浓度，然后于两电极间水平通入高速惰性工作气体 Ar，调整反应室气压为 10^3 Pa，电极距离 3～4 mm。接通直流电源，通过电磁阀自动引燃电弧，控制电弧电流 100 A，电弧电压约为 25 V，阳极金属混合物和石墨电极被高温等离子体迅速加热熔化蒸发甚至汽化形成蒸汽，金属蒸汽被迅速冷却而损失能量，最后形成纳米 Ni 颗粒填充碳纳米管的一维复合材料。

采用日本理学 Rigaku 公司的 D/Max－2400X 型射线衍射仪（Cu 靶 K_α 辐射 X 射线波长为 0.154056 nm，工作电压 40 kV，电流 30 mA，扫描范围 15°～100°，扫描速度 12°/min）对试样进行物相结构分析；采用 JEM-2010 型高分辨透射电子显微镜（加速电压 200 kV，点分辨率 0.19 nm）和 JEM－1200EX 型透射电子显微镜对试样进行形貌观察和尺寸分析；并配以日本电子光学公司 KEVEX 型 X 射线能量色散分析谱仪（XEDS）分析

确定其包覆结构和成分；室温下，采用日本东英(TOEI)公司的 7304 型高灵敏度振动样品磁强计(VSM)测量样品的磁滞回线。

2　结果与讨论

2.1　样品的形貌

图 1 是纳米 Ni 颗粒填充碳纳米管试样典型的透射电镜照片，可以看出，碳纳米管呈无序排列，相互缠绕，大都为弯曲扭折形。碳纳米管的直径为 30～40 nm，平均直径约为 35 nm，管径分布均匀，长度分布范围从几十纳米至几百纳米。大部分碳纳米管被金属纳米颗粒填充，管内的粒子清晰可见，填充的部位多出现在碳纳米管的中间，少部分出现在碳纳米管的一端。纳米 Ni 颗粒的形态多数为椭球形或球形，被包覆粒子不连续分布，颗粒尺寸细小且大小比较均匀，平均粒度为 20 nm 左右。产物中也分布有少量的未包覆纳米 Ni 颗粒的碳纳米管及少量的碳包覆纳米 Ni 颗粒。

2.2　样品的微观结构

图 2 为纳米 Ni 颗粒填充碳纳米管样品的 X 射线衍射谱，可以看出，在 $2\theta=26.1°$附近出现的衍射峰对应于石墨结构的碳(002)晶面，另外在 20°～30°范围内出现的衍射峰宽化，显示为弥散状态，这可能是由于产物中伴有一定量的无定形结构碳所致。除了碳纳米管的特征峰外，还在 $2\theta=44.52°$、51.88°、76.40°、92.96°和 98.48°处发现 5 个清晰可见的特征衍射峰，分别与普通块体镍的(111)、(200)、(220)、(311)和(222)晶面相对应，说明产物中主要成分是镍，属于面心立方(FCC)结构的晶态。在 XRD 谱图中，除了碳和金属镍的衍射峰之外，并没有观察到金属碳化物、金属氧化物以及铁氧体的其他晶相。此外，根据 Scherrer 公式 $d=K\lambda/(B\cos\theta)$，利用 XRD 峰的半高宽估算了被碳纳米管包覆 Ni 核的晶粒尺寸，式中 K 为常数，用铜靶时近似为 0.89，Cu 靶 K_α 辐射 X 射线波长为 $\lambda=0.154056$ nm，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，是实测宽化 B_m 与仪器宽化 B_s 之差。利用(111)晶面衍射峰为基准，计算得样品的平均晶粒尺寸为 23 nm，与 TEM 照片观察的结果基本吻合。

2.3　化学成分分析

纳米 Ni 颗粒填充碳纳米管的 X 射线能谱(EDS)结果如图 3 所示，可以看出，除主要存在 Ni

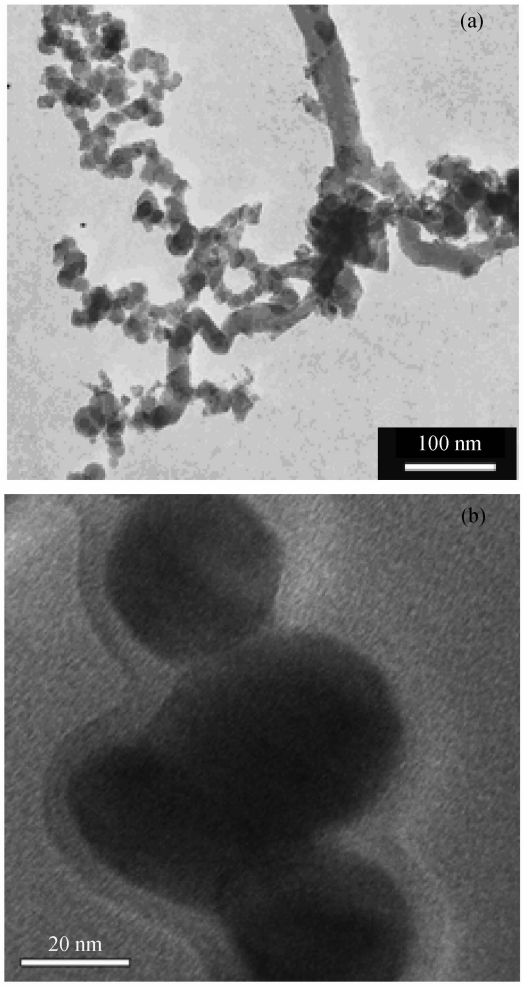

图 1　纳米 Ni 颗粒填充碳纳米管的 TEM 形貌(a)和高分辨透射电镜(HRTEM)(b)照片

Fig. 1　TEM micrograph (a) and HRTEM micrograph of Ni nanoparticles filled carbon nanotubes (b)

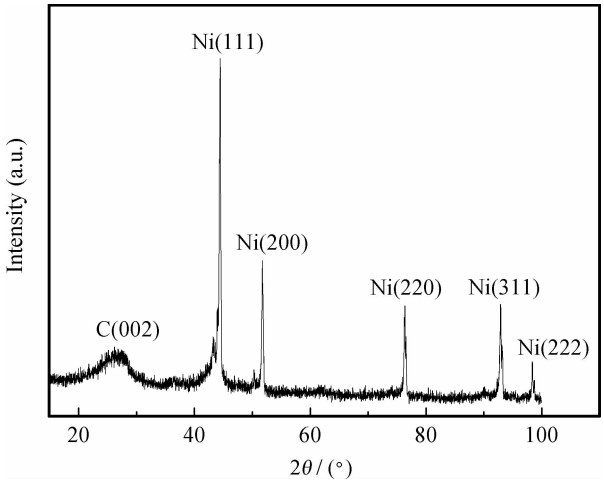

图 2　纳米 Ni 颗粒填充碳纳米管的 XRD 图

Fig. 2　XRD pattern of Ni nanoparticles filled carbon nanotubes

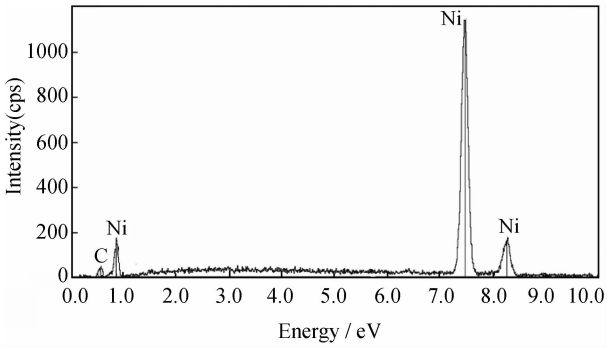

图 3 纳米 Ni 颗粒填充碳纳米管的 EDS 谱

Fig. 3 X-ray energy dispersive spectrometry of Ni nanoparticles filled carbon nanotubes

元素的特征峰外，其次还有包覆纳米 Ni 颗粒的外层结构的 C 元素的峰位，未发现其他元素。结合 HRTEM 和 TEM 的形貌观察结果，可以进一步证实合成产物为被纳米 Ni 颗粒填充的碳纳米管，其中内部填充物为纳米 Ni 颗粒，外围薄层为石墨碳层。元素分析结果表明，产物中没有氧，即产物中没有金属氧化物，说明纳米 Ni 颗粒完全被碳层所包覆，从而阻止其被氧化。

2.4 磁学性能

图 4 为纳米 Ni 颗粒填充碳纳米管样品在室温下的磁滞回线。可以看出，试样有明显的磁滞效应。在 7500 Oe 的外加磁场作用下，磁化强度达到饱和磁化状态，具有铁磁特性。样品的饱和磁化强度 M_s 为 33.4 emu/g，剩余磁化强度 M_r 为 2.2 emu/g，矫顽力 H_c 为 78.3 Oe。与标准块体镍相比（H_c＝100 Oe，M_s＝58.6 emu/g，M_r＝2.7 emu/g），纳米 Ni 颗粒填充碳纳米管的矫顽力与饱和磁化强度都有一定下降。其原因可能是由于纳米颗粒存在大量的界面原子，表面原子的自旋钉扎、晶界驰豫和表面磁矩的消失等表面效应以及表面非磁性物质——碳层的存在共同造成了 M_s 的降低。材料的磁性质可用矩形度 $R=M_r/M_s$ 来表征，本样品的剩磁比 M_r/M_s＝0.065，低的剩磁比（＜0.25）说明所制得的纳米胶囊在室温下表现出了超顺磁性。

由 XRD 计算以及 TEM 与 HRTEM 测试的结果可知，产物中内部填充的纳米 Ni 颗粒直径约为 20 nm，低于单畴结构的临界尺寸（镍单磁畴的临界尺寸的理论值为 42 nm，超顺磁性临界尺寸的理论值为 7 nm）。因此每个纳米颗粒都可以看作一个单畴结构，当对纳米 Ni 颗粒填充碳纳米管施加外场

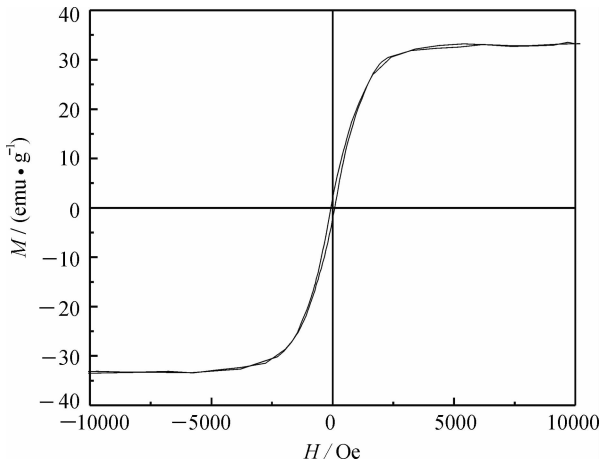

图 4 纳米 Ni 颗粒填充碳纳米管的磁滞回线

Fig. 4 Hysteresis loops of Ni nanoparticles filled carbon nanotubes

时，由于内部没有畴壁，其磁化过程只有磁化矢量的转动，直至每个颗粒的磁矩沿磁场方向排列，而且单畴颗粒的矫顽力随颗粒尺寸的减小而减小。

3 结 论

（1）采用阳极弧等离子体法成功制备纳米 Ni 颗粒填充的碳纳米管，内部填充物为 FCC 结构的 Ni 纳米颗粒，外围薄层为石墨碳层。

（2）大部分的碳纳米管被金属纳米颗粒填充，碳纳米管的外径为 30～40 nm，均匀一致，壁厚 5～8 nm，内部填充的纳米颗粒呈球形或椭球形，粒径约为 20 nm，与碳纳米管内径相当，在管腔内分布不连续。

（3）纳米 Ni 颗粒填充的碳纳米管样品的矫顽力和饱和磁化强度分别为 78.3 Oe 和 33.4 emu/g，均小于相应的块体材料。

参考文献：

[1] Baker C, Hasanain S K, Ismat S S. The magnetic behavior of iron oxide passivated iron nanoparticles [J]. Journal of Applied Physics, 2004, 96(11): 6657-6662.

[2] Dravid V P, Host J J, Teng M, et al. Controlled-size nanocapsules [J]. Nature, 1995, 374(6523): 602-605.

[3] Saito Y. Nanoparticles and filled nanocapsules [J]. Carbon, 1995, 33(7): 979-988.

[4] Lijima S. Holical microtubeles of graphitic carbon [J]. Nature, 1991, 354: 56-58.

[5] Ruoff R S, Lorents D C, Chan B, et al. Single crystal metals encapsulated in carbon nanoparticles [J]. Science, 1993, 259: 346-348.

[6] Subramoney S. Novel nanotubes structure, properties and

potentials applications [J]. Adv Mater, 1998, 10(15): 1157-1171.

[7] Koga K, Gao G T, Tanaka H, et al. Formation of ordered ice nanotubes inside carbon nanotubes [J]. Nature, 2001, 412 (6849): 802-805.

[8] Monthioux M. Filling single - wall carbon nanotubes [J]. Carbon, 2002, 40: 1809-1823.

[9] Kozhuharova R, Ritschel M, Elefant D, et al. (Fe_xCo_{1-x})-alloy filled vertically aligned carbon nanotubes grown by thermal chemical vapor deposition [J]. J Magn Magn Mater, 2005, 290: 250-253.

[10] Oliete P B, Rojas T C, Fernandez A. Characterization and magnetic behaviour of nickel nanoparticles encapsulated in carbon [J]. Acta Materialia, 2004, 52: 2165-2171.

[11] Bystrzejewski M, Huczko A, Lange H. Large scale continuous synthesis of carbon - encapsulated magnetic nanoparticles [J]. Nanotechnology, 2007, 18: 145608 - 145617.

[12] Che R C, Peng L M, Duan X F, et al. Microwave absorption enhancement and complex permittivity and permeability of Fe encapsulated within carbon nanotubes [J]. Adv Mater, 2004, 16(5): 401-405.

[13] Ajayan P M, Iijima S. Capillarity - induced filling of carbon nanotubes [J]. Nature, 1993, 361: 333-334.

[14] Wu H Q, Wei X W, Shao M W, et al. Synthesis of copper oxide nanoparticles using carbon nanotubes as templates [J]. Chem Phys Lett, 2002, 364(1/2): 152-156.

[15] Hsu W K, Hare J P, Terrones M, et al. Condensed - phase nanotubes [J]. Nature, 1995, 377: 687-689.

[16] Hsin Y L, Hwang K C, Chen F R, et al. Production and in-situ metal filling of carbon nanotubes in water [J]. Adv Mater, 2001, 13(11): 830-833.

[17] Hernadi K, Fonseca A, Nagy J B, et al. Fe-catalyzed carbon nanotube formation [J]. Carbon, 1996, 34(10): 1249-1257.

[18] Matsui K, Pradhan B K, Kyotani T, et al. Formation of nickel oxide nanoribbons in the cavity of carbon nanotubes [J]. J Phys Chem B, 2001, 105(24): 5682-5688.

[19] Yoshida N. Improvement of MFM tips using Fe-alloy-capped carbon nanotubes [J]. Physica B, 2002, 323: 149-150.

[20] Wei Z Q, Xia T D, Bai L F, et al. Efficient preparation for Ni nanopowders by anodic arc plasma [J]. Materials Letters, 2006, 60(3): 766-770.