



Ảnh hưởng của kích thước đến nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ Debye của các hạt nano Ni

Size effects on melting temperature and Debye temperature of Ni nanoparticles

Lê Thu Lam^a, Hồ Khắc Hiếu^{b,c*}

Le Thu Lam^a, Ho Khắc Hieu^{b,c*}

^aKhoa Khoa học Tự nhiên - Công nghệ, Trường Đại học Tây Bắc, Sơn La, Việt Nam

^aFaculty of Natural Sciences and Technology, Tay Bac University, Son La, Viet Nam

^bViện Nghiên cứu và Phát triển Công nghệ cao, Đại học Duy Tân, Đà Nẵng, Việt Nam

^bInstitute of Research and Development, Duy Tan University, Da Nang, 550000, Viet Nam

^cKhoa Môi trường và Khoa học tự nhiên, Trường Công nghệ và Kỹ thuật, Đại học Duy Tân, Đà Nẵng, Việt Nam

^cFaculty of Environmental and Natural Sciences, School of Engineering and Technology, Duy Tan University, Da Nang, 550000, Viet Nam

(Ngày nhận bài: 24/10/2024, ngày phản biện xong: 11/11/2024, ngày chấp nhận đăng: 27/02/2025)

Tóm tắt

Trong nghiên cứu này, dựa trên mô hình năng lượng liên kết, chúng tôi khảo sát ảnh hưởng kích thước hạt đến nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ Debye của các hạt nano Ni. Chúng tôi đã xây dựng được biểu thức giải tích tường minh của các đại lượng nhiệt động này theo hàm của kích thước và hình dạng hạt nano. Tính toán số được chúng tôi áp dụng cho hạt nano kim loại nickel có kích thước đến 15 nm. Giá trị nhiệt độ nóng chảy lý thuyết được so sánh với các kết quả mô phỏng động học phân tử cho thấy sự phù hợp tốt. Nghiên cứu của chúng tôi cho thấy, nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ Debye của các hạt nano nickel tăng rất nhanh theo kích thước hạt nano khi đường kính hạt nhỏ hơn 5 nm. Ở kích thước lớn hơn, các đại lượng nhiệt động này tiến dần đến giá trị bão hòa (của vật liệu khối). Điều này cho thấy diện tích bề mặt đóng vai trò quan trọng trong quá trình nóng chảy của các hạt nano nickel.

Từ khóa: Nhiệt độ nóng chảy; nhiệt độ Debye; hạt nano Ni.

Abstract

In this study, based on the bond energy model, we investigate the particle size effects on the Debye temperature and melting temperature of Ni nanoparticles. We have derived explicit analytical expressions for these thermodynamic quantities as functions of the size and shape of the nanoparticles. Numerical calculations have been performed for metallic nickel nanoparticles with sizes up to 15 nm. Our theoretical melting temperatures show good agreement with molecular dynamics simulations. Our research indicates that the Debye temperature and melting temperature of nickel nanoparticles increase rapidly with particle size when the diameter is smaller than 5 nm. At larger sizes, these thermodynamic quantities gradually approach saturation values of bulk material. This indicates that surface area plays an important role in the melting process of nickel nanoparticles.

Keywords: Melting temperature; Debye temperature; Ni nanoparticles.

*Tác giả liên hệ: Hồ Khắc Hiếu

Email: hieuhk@duytan.edu.vn

1. Mở đầu

Trong những năm gần đây, hạt nano kim loại thu hút được sự quan tâm của cộng đồng khoa học do sở hữu các tính chất vật lý, hóa học và quang học độc đáo và khác biệt so với vật liệu khối truyền thống. Những tính chất này chủ yếu xuất phát từ diện tích bề mặt lớn, cùng với các hiệu ứng lượng tử và topo [1]. Các hạt nano kim loại đã cho thấy những ứng dụng vượt trội trong nhiều lĩnh vực như vi điện tử, quang điện tử [2], xúc tác hóa học, y sinh học [3], và cảm biến khí [4]. Trong số đó, các hạt nano nickel (Ni) nhận được nhiều chú ý vì tiềm năng ứng dụng trong nhiều lĩnh vực như sản xuất pin nhiên liệu [5], [6], xúc tác [7], công nghệ từ tính [8], thiết bị điện tử [9] và nông nghiệp [10]. Tuy nhiên, để khai thác tối đa những đặc tính ưu việt này của các hạt nano kim loại, việc hiểu rõ các tính chất nhiệt động, chẳng hạn nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ Debye, là điều thiết yếu.

Các nghiên cứu thực nghiệm và mô phỏng cho thấy, nhiệt độ nóng chảy của hạt nano giảm đáng kể so với vật liệu khối do sự gia tăng tỉ lệ diện tích bề mặt so với thể tích và sự yếu đi của lực liên kết nguyên tử tại bề mặt [11]. Hiện tượng này ảnh hưởng trực tiếp đến độ bền nhiệt, quá trình kết tinh và hiệu quả ứng dụng của các hạt nano trong các môi trường khắc nghiệt. Bên cạnh nhiệt độ nóng chảy, nhiệt độ Debye có ý nghĩa quan trọng trong mô tả dao động mạng tinh thể và các tính chất nhiệt động khác như nhiệt dung riêng, entropy và năng lượng tự do Helmholtz [12]. Vì nhiệt độ Debye cũng phản ánh lực liên kết giữa các nguyên tử nên đại lượng này phụ thuộc vào kích thước và hình dạng hạt dẫn đến những thay đổi trong các tính chất cơ bản của vật liệu. Tuy nhiên, trong hiểu biết của chúng tôi, ảnh hưởng của kích thước hạt đến sự thay đổi của nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ Debye vẫn chưa được nghiên cứu đầy đủ, đặc biệt là với các hạt nano nickel.

Bài báo này tập trung vào việc nghiên cứu sự phụ thuộc của nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ Debye vào kích thước của các hạt nano nickel. Thông qua phương pháp lý thuyết dựa trên mô hình năng lượng liên kết, chúng tôi sẽ làm sáng tỏ mối liên hệ giữa kích thước hạt đến các tính chất nhiệt động này. Kết quả tính toán số của chúng tôi sẽ được so sánh với các giá trị thu được từ mô phỏng động học phân tử trước đây để kiểm nghiệm lý thuyết.

2. Phương pháp tiếp cận

Trong các công trình [13–15], Rose và cộng sự đã đề xuất một mô hình tổng quát về mối liên hệ giữa năng lượng liên kết và tham số mạng của chất rắn. Kết hợp lý thuyết này và mô hình Debye, nhóm tác giả đã xây dựng được mối quan hệ giữa nhiệt độ nóng chảy và năng lượng liên kết cho các kim loại tinh khiết dưới dạng [16]

$$T_{m,b} = \frac{0.032}{k_B} E_{c,b}, \quad (1)$$

trong đó $T_{m,b}$ là nhiệt độ nóng chảy của kim loại, k_B là hằng số Boltzmann và $E_{c,b}$ là năng lượng liên kết của vật rắn.

Giả sử rằng ở cấp độ nano, mối liên hệ (1) vẫn có thể áp dụng thì nhiệt độ nóng chảy của hạt nano $T_{m,n}$ được viết dưới dạng tương đương là

$$T_{m,n} = \frac{0.032}{k_B} E_{c,n}, \quad (2)$$

ở đây, $E_{c,n}$ là năng lượng liên kết của hạt nano.

Như vậy, để xác định được nhiệt độ nóng chảy $T_{m,n}$ của các hạt nano chúng ta cần xây dựng được biểu thức của năng lượng liên kết $E_{c,n}$. Gần đây, sử dụng mô hình năng lượng liên kết [17], Sachin và cộng sự [18] đã thiết lập được biểu thức giải tích tường minh mô tả mối liên hệ giữa năng lượng $E_{c,n}$ và $E_{c,b}$ như sau

$$E_{c,n} = E_{c,b} \left(1 - \delta \frac{4\alpha}{\eta} \frac{d}{D} \right), \quad (3)$$

trong đó, δ là hệ số hồi phục (relaxation factor) có giá trị trong khoảng từ 0 và 1, α là hệ số hình dạng (shape factor), η là hệ số lấp đầy (packing factor), d là đường kính của nguyên tử cấu thành hạt nano, D là đường kính tương đương của hạt nano hình cầu có cùng thể tích với hạt nano đa diện.

Ở đây cần chú ý rằng, hệ số hình dạng α được xác định bằng tỉ số giữa diện tích bề mặt của hạt nano (đa diện) với diện tích bề mặt của hạt nano hình cầu có cùng thể tích. Trong nghiên cứu này, chúng tôi chỉ xét các hạt nano có dạng hình cầu. Vì vậy, $\alpha = 1$.

Kết hợp phương trình (1), (2) và (3), chúng ta dễ dàng thu được biểu thức giải tích tường minh nhiệt độ nóng chảy của hạt nano có đường kính hiệu dụng D là

$$T_{m,n} = T_{m,b} \left(1 - \delta \frac{4\alpha}{\eta} \frac{d}{D} \right) \quad (4)$$

Nhiệt độ Debye được định nghĩa trong mô hình Debye về nhiệt dung của vật rắn [12]. Đại lượng vật lý này phụ thuộc vào cấu trúc của vật liệu và liên quan trực tiếp đến lực liên kết giữa các nguyên tử cũng như các thuộc tính nhiệt động khác như nhiệt dung riêng, dao động mạng, entropy và năng lượng tự do Helmholtz. Dựa trên hiện tượng dao động của nguyên tử trong tinh thể, Lindemann đã giải thích cơ chế nóng chảy của vật liệu khối [19]. Theo Lindemann, giữa nhiệt độ nóng chảy $T_{m,b}$ và nhiệt độ Debye $\theta_{M,b}$ của vật liệu khối có thể được mô tả bởi mối liên hệ [19], [20].

$$\theta_{M,b} = C \left(\frac{T_{m,b}}{mV^{2/3}} \right)^{1/2} \quad (5)$$

trong đó C là một hằng số phụ thuộc vào mỗi vật liệu.

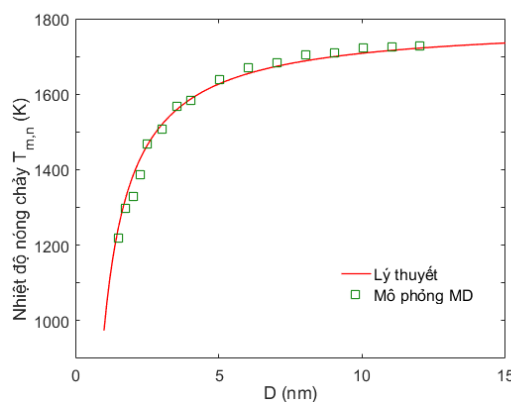
Phương trình (5) cho thấy $\theta_{M,b} \sim T_{m,b}^{1/2}$. Giả thiết rằng điều kiện Lindemann về nóng chảy này vẫn có thể áp dụng ở cấp độ nano tức là $\theta_{M,n} \sim T_{m,n}^{1/2}$. Khi đó, kết hợp với phương trình (4), nhiệt độ Debye của hạt nano có đường kính D có thể được viết lại dưới dạng

$$\theta_{M,n} = \theta_{M,b} \left(1 - \delta \frac{4\alpha}{\eta} \frac{d}{D} \right)^{1/2} \quad (6)$$

Như vậy, sử dụng các phương trình (4) và (6) chúng ta có thể xác định được ảnh hưởng của kích thước hạt D đến nhiệt độ nóng chảy $T_{m,n}$ và nhiệt độ Debye $\theta_{M,n}$ của các hạt nano.

3. Kết quả tính số và thảo luận

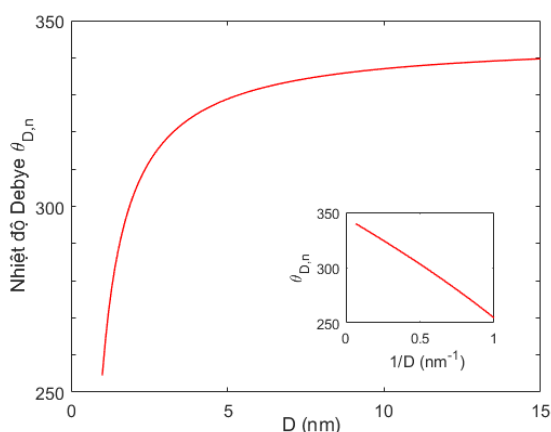
Trong phần này, dựa trên kết quả thu được trong phần trước chúng tôi thực hiện tính toán số để khảo sát ảnh hưởng của kích thước đến nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ Debye của các hạt nano nickel. Các tham số cần thiết có việc tính toán số là hệ số lấp đầy của tinh thể nickel có cấu trúc lập phương tâm diện $\eta = 0.74$, đường kính nguyên tử nickel $d = 0.248 \text{ \AA}$, nhiệt độ nóng chảy của kim loại khối nickel $T_{m,b} = 1790 \text{ K}$ [21] và nhiệt độ Debye của kim loại khối ở nhiệt độ phòng $\theta_{M,b} = 345 \text{ K}$ [22].



Hình 1. Ảnh hưởng của kích thước đến nhiệt độ nóng chảy của hạt nano nickel. Số liệu mô phỏng động học phân tử (MD) [21] cũng được chúng tôi biểu diễn để so sánh.

Trên Hình 1 chúng tôi biểu diễn sự phụ thuộc của nhiệt độ nóng chảy của các hạt nano nickel theo kích thước D của hạt đến 15 nm. Số liệu mô phỏng động học phân tử (Molecular Dynamics – MD) thực hiện bởi Poletaev và cộng sự [21] cũng được chúng tôi biểu diễn để so sánh. Có thể nhận thấy, giá trị nhiệt độ nóng chảy lý thuyết phù hợp tốt với các giá trị mô phỏng MD. Kết quả nghiên cứu của chúng tôi cho thấy, nhiệt độ nóng chảy của các hạt nano nickel tăng rất nhanh theo kích thước hạt khi đường kính hạt nhỏ hơn 5 nm. Ở kích thước lớn hơn, đại lượng nhiệt động này có xu hướng tăng chậm lại và tiến dần

đến giá trị bão hòa (nhiệt độ nóng chảy của vật liệu khối). Sự phụ thuộc của nhiệt độ nóng chảy vào kích thước hạt có thể được giải thích dựa vào mối liên hệ với năng lượng liên kết. Cụ thể là, khi kích thước hạt giảm, trên bề mặt của các vật liệu nano sẽ có số lượng lớn các nguyên tử (so với vật liệu khối) và chúng liên kết yếu với nhau do có nhiều liên kết treo. Kết quả là, quá trình nóng chảy cần ít năng lượng hơn và nhiệt độ nóng chảy sẽ giảm. Điều này cho thấy diện tích bề mặt (thể hiện qua đường kính của hạt) đóng vai trò quan trọng trong quá trình nóng chảy của các hạt nano nickel.



Hình 2. Ảnh hưởng của kích thước đến nhiệt độ Debye của hạt nano nickel.

Hình 2 là ảnh hưởng của kích thước đến nhiệt độ Debye của các hạt nano nickel. Có thể thấy rằng, sự phụ thuộc của nhiệt độ Debye có dạng tương tự như của nhiệt độ nóng chảy: tăng nhanh khi kích thước hạt nhỏ hơn 5 nm và tiến dần đến giá trị bão hòa khi kích thước tăng. Ngoài ra, hình nhỏ bên trong Hình 2 cho thấy nhiệt độ Debye $\theta_{D,n}$ của các hạt nano nickel giảm gần như tuyến tính với nghịch đảo kích thước của hạt. Điều này có thể được giải thích do sự khác biệt về trạng thái dao động của các nguyên tử ở bề mặt và các nguyên tử ở sâu bên trong. Tần số dao động của các nguyên tử trên bề mặt nhỏ hơn tần số của các nguyên tử trong vật liệu khối do các liên kết treo trên bề mặt.

4. Kết luận

Trong nghiên cứu này, ảnh hưởng kích thước hạt đến nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ Debye

của các hạt nano Ni đã được chúng tôi nghiên cứu dựa trên mô hình năng lượng liên kết đề xuất bởi Rose và cộng sự. Chúng tôi đã xây dựng được biểu thức giải tích tường minh của nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ Debye theo hàm của kích thước và hình dạng hạt nano. Kết quả tính toán số cho hạt nano kim loại nickel đến 15 nm cho thấy nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ Debye của các hạt nano nickel tăng rất nhanh theo kích thước hạt khi đường kính hạt nhỏ hơn 5 nm. Ở kích thước lớn hơn, các đại lượng nhiệt động này tiến dần đến giá trị bão hòa (của vật liệu khối). Giá trị nhiệt độ nóng chảy lý thuyết của chúng tôi phù hợp tốt với các giá trị mô phỏng động học phân tử trước đây. Những kết quả thu được làm sáng tỏ ảnh hưởng của kích thước hạt đến nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ Debye của hạt nano kim loại nickel, góp phần mở rộng tiềm

năng ứng dụng của hạt nano nickel trong các lĩnh vực công nghiệp và năng lượng.

Tài liệu tham khảo

- [1] Cao, G., & Wang, Y. (2011). *Nanostructures and Nanomaterials* (2nd ed.). World Scientific.
- [2] Mantri, Y., & Jokerst, J. V. (2020). "Engineering Plasmonic Nanoparticles for Enhanced Photoacoustic Imaging". *ACS Nano*, 14(8), 8. DOI: 10.1021/acsnano.0c05215.
- [3] So-Youn Shim, D.-K. L., & Nam, J.-M. (2008). "Ultrasensitive Optical Biodiagnostic Methods Using Metallic Nanoparticles". *Nanomedicine*, 3(2), 2. DOI: 10.2217/17435889.3.2.215.
- [4] Mitchell, S., Qin, R., Zheng, N., & Pérez-Ramírez, J. (2021). "Nanoscale engineering of catalytic materials for sustainable technologies". *Nature Nanotechnology*, 16(2), 2. DOI: 10.1038/s41565-020-00799-8.
- [5] Han, X., Qiao, L., Peng, P., Fu, C., Zhang, S., Liu, K., & Ma, Z. (2024). "Nickel Nanoparticles Encapsulated in N-Doped Carbon Nanotubes for Microwave Absorption". *ACS Appl. Nano Mater.*, 7(3), 3. DOI: 10.1021/acsanm.3c04372.
- [6] Mai, Y. J., Tu, J. P., Gu, C. D., & Wang, X. L. (2012). "Graphene anchored with nickel nanoparticles as a high-performance anode material for lithium ion batteries". *Journal Power Sources*, 209, 1–6. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2012.02.073.
- [7] Alonso, F., Riente, P., & Yus, M. (2011). "Nickel Nanoparticles in Hydrogen Transfer Reactions". *Acc. Chem. Res.*, 44(5), 5. DOI: 10.1021/ar1001582.
- [8] Altınçekiç, T. G., Boz, İ., Basaran, A. C., Aktaş, B., & Kazan, S. (2012). "Synthesis and Characterization of Ferromagnetic Nickel Nanoparticles". *Journal Superconductivity Novel Magnetism*, 25(8), 8. DOI: 10.1007/s10948-011-1261-y.
- [9] Jaji, N.-D., Lee, H. L., Hussin, M. H., Akil, H. M., Zakaria, M. R., & Othman, M. B. H. (2020). "Advanced nickel nanoparticles technology: From synthesis to applications". *Nanotechnology Reviews*, 9(1), 1. DOI:10.1515/ntrev-2020-0109.
- [10] Kondak, S., Kondak, D., Kabadayi, O., Erdei, L., Rónavári, A., Kónya, Z., Galbács, G., & Kolbert, Z. (2024). "Current insights into the green synthesis, in planta characterization and phytoeffects of nickel nanoparticles and their agricultural implications". *Environmental Research*, 260, 119665. DOI: 10.1016/j.envres.2024.119665.
- [11] Jiang, L., Guo, Y., Liu, Z., & Chen, S. (2024). "Computational understanding of the coalescence of metallic nanoparticles: a mini review". *Nanoscale*, 16(11), 11. DOI: 10.1039/D3NR06133G.
- [12] Kittel, C. (2004). *Introduction to Solid State Physics* (8th Edition). Wiley.
- [13] Rose, J. H., Smith, J. R., & Ferrante, J. (1983). "Universal features of bonding in metals". *Phys. Rev. B*, 28(4), 4. DOI: 10.1103/PhysRevB.28.1835.
- [14] Rose, J. H., Ferrante, J., & Smith, J. R. (1981). "Universal Binding Energy Curves for Metals and Bimetallic Interfaces". *Phys. Rev. Lett.*, 47(9), 9. DOI: 10.1103/PhysRevLett.47.675.
- [15] Smith, J. R., Ferrante, J., & Rose, J. H. (1982). "Universal binding-energy relation in chemisorption". *Phys. Rev. B*, 25(2), 2. DOI: 10.1103/PhysRevB.25.1419.
- [16] Guinea, F., Rose, J. H., Smith, J. R., & Ferrante, J. (1984). "Scaling relations in the equation of state, thermal expansion, and melting of metals". *Applied Physics Letters*, 44(1), 1. DOI: 10.1063/1.94549.
- [17] Qi, W. (2016). "Nanosopic Thermodynamics". *Acc. Chem. Res.*, 49(9), 9. DOI: 10.1021/acs.accounts.6b00205.
- [18] Sachin, Pandey, B. K., & Jaiswal, R. L. (2023). "Dimensional effect on cohesive energy, melting temperature and Debye temperature of metallic nanoparticles". *Physica B: Condensed Matter*, 651, 414602. DOI: 10.1016/j.physb.2022.414602.
- [19] Lindemann, F. A. (1910). "The calculation of molecular vibration frequencies". *Physik. Z.*, 11, 609–612.
- [20] Hieu, H. K. (2014). "Systematic prediction of high-pressure melting curves of transition metals". *Journal Applied Physics*, 116(16), 16. DOI: 10.1063/1.4899511.
- [21] Poletaev, G. M., Gafner, Y. Y., & Gafner, S. L. (2023). "Molecular dynamics study of melting, crystallization and devitrification of nickel nanoparticles". *Letters Materials*, 13(4), 4. DOI: 10.22226/2410-3535-2023-4-298-303.
- [22] Ho, C. Y., Powell, R. W., & Liley, P. E. (1974). *Thermal Conductivity of the Elements: A Comprehensive Review*. (Vol. 3). American Institute of Physics.