

文章编号:1674-2869(2011)07-0087-04

# 碳包覆铁铜合金纳米粒子的制备及其表征

向后奎,王凯鹏,薛俊,张晓荣,杨杰,邹志鹏,曹宏\*

(武汉工程大学材料科学与工程学院,湖北 武汉 430074)

**摘 要:**以蔗糖为碳源,硝酸铁、硝酸铜为金属源,采用液相还原-高温退火的方法成功制备了碳包覆铁铜合金纳米粒子.利用 X 射线衍射分析(XRD)研究了不同 Fe、Cu 摩尔配比下所制备样品 X 衍射花样.结果发现,利用当 Fe/Cu 摩尔比为 1:4 时,所制备的样品物相单一.同时还利用能谱(EDS)、透射电子显微镜(TEM)、拉曼光谱(Raman)等测试方法对摩尔比为 1:4 下所制备的样品的形貌、成分和结构进行了进一步的研究.结果表明:该摩尔比下,所制备的纳米粒子具有明显的核壳结构,金属核为 FeCu<sub>4</sub> 合金,平均粒径为 43 nm;碳壳厚度约 5 nm,以非晶态存在.

**关键词:**液相还原;高温退火;碳包覆;铁铜合金;纳米粒子

**中图分类号:**TB333; O646.542      **文献标识码:**A      **doi:**10.3969/j.issn.1674-2869.2011.07.024

## 0 引 言

碳包覆金属纳米粒子(Carbon encapsulated metal nanoparticles,简称 CEMNPs)是一种新型的碳材料,因其独特的核壳结构,能够有效的防止金属核在环境中的氧化<sup>[1]</sup>,因而自 1993 年被 Ruoff<sup>[2]</sup>用电弧放电法在阳极的烟灰中发现碳包覆碳化钨以来,一直都是碳材料的研究热点之一. Yahachi Saito<sup>[3]</sup>则使用电弧放电法系统地研究了各种碳包覆金属单质纳米粒子的可能性问题,并得出了一系列的结论,但是研究碳包覆合金纳米粒子的文献并不多<sup>[4-6]</sup>.而相对于单质金属来说,合金材料能够充分利用各组分的优点,使之具有许多奇特的物理和化学性能.如 Yuan<sup>[6]</sup>等人使用湿化学法制备了碳纳米管支撑的铁钴合金,并研究了其在酞酸酯氢钾缓冲溶液中对过氧化氢的电化学催化性能,结果发现 其对过氧化氢具有很好的电化学催化还原性能.本文参考文献[7]的方法,以蔗糖为碳源,硝酸铁、硝酸铜为金属源,采用液相还原-高温退火的方法成功制备了碳包覆铁铜合金纳米粒子(Carbon encapsulated FeCu alloy nanoparticles,简称为 FeCu@C).采用 X 射线衍射(XRD)、能谱(EDS)、透射电子显微镜(TEM)、拉曼光谱(Raman)等测试方法对所制备的样品的形貌、成分和结构进行了表征.

## 1 实 验

### 1.1 试剂和主要仪器

实验主要使用的试剂及仪器型号见表 1,表 2.

表 1 实验原料及试剂

Table 1 Raw materials & reagents in the experiments

品名	规格	来源
蔗糖	食品级	武汉市汉高食品有限公司
十二烷基苯磺酸钠	AR	天津市博迪化工有限公司
Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	AR	天津市博迪化工有限公司
Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	AR	天津市福晨化学试剂长
二次去离子水		自制
氮气	99%	武汉市明辉气体科技有限公司
无水乙醇	AR	国药集团化学试剂有限公司
水合肼	CP	武汉金诺化工有限公司

表 2 实验所用仪器

Table 2 Instruments in the experiments

仪器设备	生产厂家
KQ-100E 型超声波清洗器	昆山市超声波仪器有限公司
干燥箱	中国重庆银河试验仪器有限公司
管式电阻炉	武汉中亚仪器有限公司
电子天平	上海精密科学仪器有限公司
1000W 电炉	自制
JLL28-B 多功能搅拌机	顺德市科顺塑料电器实业有限公司
医用吊瓶、输液管	校医院

收稿日期:2011-03-17

基金项目:国家 863 计划课题(2007AA06Z205);湖北省教育厅科学研究项目(D20091505)

作者简介:向后奎(1985-),男,湖北安陆人,硕士.研究方向:新型碳材料.

通讯作者:曹宏(1965-),男,教授,博士.研究方向:碳材料及胶凝材料.\*通信联系人

## 1.2 碳包覆铁铜合金纳米粒子的制备

图 1 为整个实验制备的流程工艺图. 首先, 分别制备含有金属源的无水乙醇溶液 50 mL [制备方法: 按照一定的摩尔比称取硝酸铁、硝酸铜, 同时加入少量聚乙烯基吡咯烷酮 (PVP, AR 级), 加 50 mL 无水乙醇溶解即可] 和含有碳源的蔗糖溶液 50 mL [制备方法: 称取与金属硝酸盐总质量成一定比例的蔗糖, 然后加入蒸馏水和无水乙醇 (体积比为 1:1) 进行溶解]. 蔗糖溶液配好之后, 再向其中加入质量浓度为 80% 的水合肼溶液 80 mL, 并用浓氨水调节蔗糖与水合肼的混合溶液的 pH 值到 10; 接着, 在超声下与搅拌下, 将含有金属硝酸盐的溶液以 45 滴/分的速率滴加到蔗糖与水合肼的混合溶液中; 待滴加完毕后, 所得的混合溶液置于烘箱中 80 °C 烘干得到前驱体; 然后将所制得的前驱体装入陶瓷坩埚, 500 °C 下保温碳化 2 h, 后升至 1 000 °C 退火 8 h, 整个加热过程在氮气气氛下进行; 待冷却至常温后, 取出研磨即得到碳包覆金属铁铜纳米粒子样品.

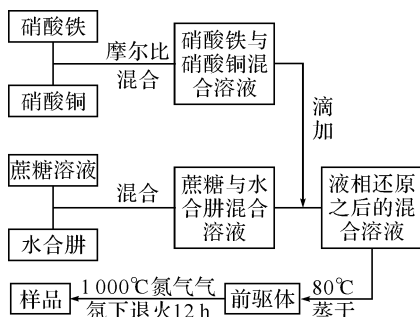


图 1 实验工艺流程图

Fig. 1 The preparation process for FeCu@C

## 2 结果与讨论

### 2.1 成分及结构分析

查阅相关资料得知, 存在着多种固溶比铁铜合金. 为了研究 Fe、Cu 摩尔比对所制备样品的影响, 实验中考察了  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  与  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  在摩尔比为 1:1、2:3、1:4、3:17 及 4:3 情况下, 所制备的样品的 X 衍射花样 (XRD).

如图 2 所示, 不管是何种摩尔比, 所得到的样品中均含有固溶比为 1:4、面心立方结构的铁铜合金 (标准 PDF 卡片序号为 65-7002), 其所对应的  $2\theta$  约为  $43^\circ$  (111)、 $50^\circ$  (200) 及  $74^\circ$  (220). 同时, 在除了铁铜摩尔比为 1:4 下样品的 XRD 花样外, 摩尔比为 2:3、3:17 和 4:3 的 XRD 花样中, 均存在着其他固溶比的铁铜合金. 在摩尔比为 1:1 的 XRD 花样中, 在  $2\theta = 35^\circ$  还存在着单斜结构的 CuO (标准 PDF 卡片序号为 44-0706). 其原因可

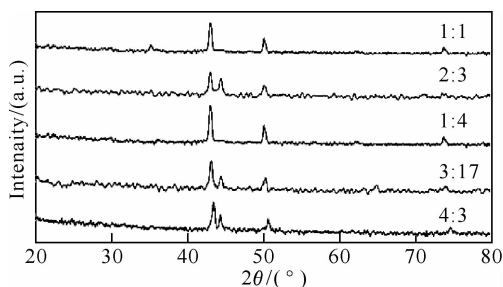


图 2 不同 Fe、Cu 摩尔比下的 FeCu@C 的衍射花样

Fig. 2 The XRD patterns with different mole ratio of Fe/Cu for FeCu@C

能为烘干过程中, 被空气中氧化所致. 此外, 所有样品在  $2\theta = 26^\circ$  左右均没有出现石墨 (002) 衍射峰, 说明样品中碳石墨化程度低, 绝大部分仍以非晶碳的形式存在. 考虑到样品的纯度, 只选取了摩尔比为 1:4 下所制备的样品进行了后续的测试. 此外, 用 Debye-Scherrer 公式计算了摩尔比为 1:4 下所制备的铁铜金属粒子的粒径约为 43 nm.

为了进一步证实摩尔比为 1:4 下的所制备的样品中, 铁铜的固溶比为 1:4, 对该样品做了能谱 (EDS) 分析, 如图 3 所示. 从 EDS 图谱 (图 3) 可以看出, 该样品中主要由 C、Fe、Cu 三种元素组成. 同时, Fe 与 Cu 的原子比约为 3.87, 接近 4, 说明样品中铁铜合金的固溶比确实是以 1:4 存在.

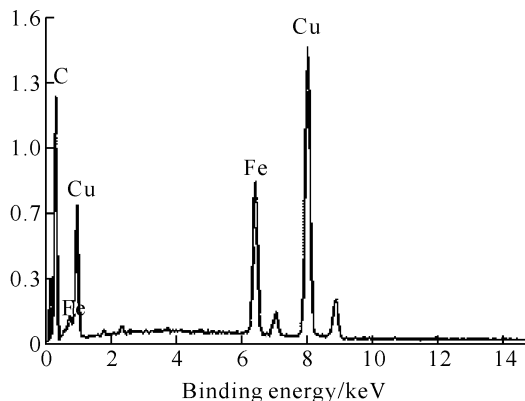


图 3 Fe、Cu 摩尔比为 1/4 的 FeCu@C 能谱图

Fig. 3 The EDS result of the mole ratio of FeCu@C (Fe/Cu=1/4)

### 2.2 微观形貌及结构

为了进一步了解该摩尔比下的样品的微观结构, 用 TEM、Raman 对样品进行了测试. 图 4 为样品的典型 TEM 照片, 从图中可以清楚的看到, 粒子具有明显的核壳结构 (颜色较深的为铁铜合金核, 较浅的为碳壳), 分散性较好, 碳壳厚度约 5 nm, 整个纳米粒子粒径分布为 20~90 nm.

拉曼光谱是研究碳材料的有力工具. 根据文献所载<sup>[8-13]</sup>, 对于碳材料, Raman 频率范围为 0~

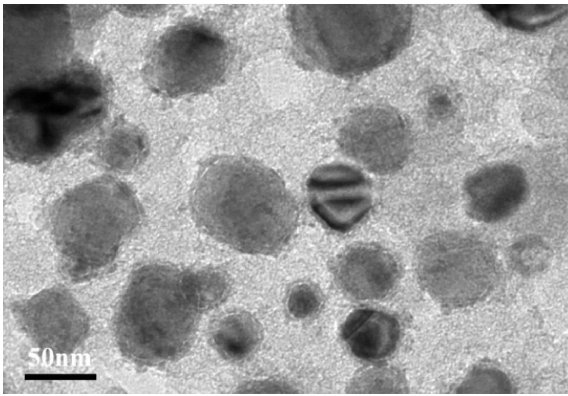


图 4 Fe、Cu 摩尔比为 1/4 的 TEM 照片

Fig. 4 Typical TEM image of  
a FeCu@C sample (Fe/Cu=1/4)

3 300  $\text{cm}^{-1}$  (也有报道为 25~4 000  $\text{cm}^{-1}$ ), 其中, 波数为 1 360  $\text{cm}^{-1}$  的 D 带 (由  $A_{1g}$  对称振动引起的, 该峰的强度与石墨晶粒的有效尺寸  $L_a$  成反比, 且通常只在  $L_a < 25 \text{ nm}$  的微晶石墨中出现) 和波数为 1 580  $\text{cm}^{-1}$  的 G 带 (由  $E_{2g}$  点的振动引起, 表征  $\text{sp}^2$  键的芳香环和  $\text{C}=\text{C}$  双键结构的所有伸缩振动模式) 是碳材料的两个非常常见的特征谱带. 对于非晶态的碳材料来说, 一般用 D 峰与 G 峰强度的比值  $R(I_D/I_G)$ ,  $R$  值越大, 石墨化程度越低, 结晶度越小) 来表征样品中碳的石墨化程度和石墨结构的完整程度. 图 5 是 Fe、Cu 摩尔比为 1:4 下所制备的样品的 Raman 图谱. 从图中可以明显的看到, 样品中存在 D 峰和 G 峰, 其波数分别为 1 330  $\text{cm}^{-1}$  和 1 575  $\text{cm}^{-1}$ . 与标准的微晶石墨的 Raman 图谱相比, D 峰和 G 峰均存在着一定的频移. 发生频移的原因, 文献中一般把其归结于晶体的尺寸效应及外层碳壳石墨变化所致. 同时, 通过对 D 峰及 G 峰的积分, 计算得到其  $R$  值为 2.010 8, 说明样品中碳壳的石墨化程度较低, 这与 XRD 得到的结果一致.

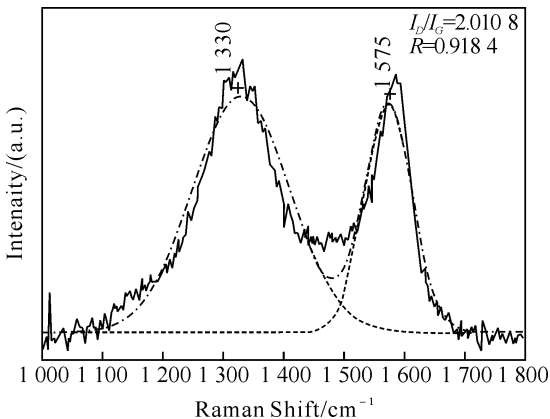


图 5 Fe、Cu 摩尔比为 1/4 的 Raman 光谱

Fig. 5 Raman spectra of the FeCu@C (Fe/Cu=1/4)

### 3 结 语

以金属硝酸盐为金属源, 以蔗糖为碳源, 经过液相还原-高温退火的方法成功制备了碳包覆金属铁铜合金纳米粒子, 并采用 XRD, EDS, TEM 和 Raman 对其样品进行了表征. 研究结果表明:

a. 通过研究不同 Fe、Cu 摩尔比下 XRD 花样可以得到, 当 Fe/Cu 摩尔比为 1:4 时, 所制备的样品的物相单一, 纯度较高.

b. 通过研究 Fe/Cu 摩尔比为 1:4 下所制备的样品的 XRD, TEM 和 Raman 表征结果可以得到, 纳米粒子分散性较好, 粒径分布为 20~90 nm, 平均粒径为 43 nm. 同时, 碳壳厚度约为 5 nm, 石墨化程度较低, 为非晶态.

#### 参考文献:

- [1] 陈树存, 薛俊, 李晶, 等. 一种简单的制备碳包覆金属 Co 纳米粒子的方法 [J]. 武汉工程大学学报, 2009, 31(3): 52-55.
- [2] Ruoff R, Lorents D C, Chan B, et al. Single crystal metals encapsulated in carbon nanoparticles [J]. Science, 1993, 259: 346-348.
- [3] Saito Y. Nanoparticles and filled nanoparticles [J]. Carbon, 1995, 33(7): 979-988.
- [4] 唐浩奎, 薛俊, 陈树存, 等. 核/壳结构铜镍合金/碳复合纳米粒子制备及表征 [J]. 武汉工程大学学报, 2009, 31(12): 55-58.
- [5] Xue J, Xiang H K, Ding H Q, et al. Preparation and Magnetic Properties of Carbon Encapsulated Fe-Cu Alloy Nanoparticles [J]. Advanced Materials Research, 2010, 177: 673-676.
- [6] Yuan P S, Wu H Q, Xu H Y, et al. Synthesis, characterization and electrocatalytic properties of FeCo alloy nanoparticles supported on carbon nanotubes [J]. Materials Chemistry and Physics, 2007, 105: 391-394.
- [7] 向后奎, 薛俊, 陈树存, 等. 碳包覆金属铜纳米粒子的制备及其表征 [J]. 武汉理工大学学报, 2010, 32(18): 8-11.
- [8] 丁佩, 梁二军. 碳纳米管拉曼光谱研究新进展 [J]. 光散射学报, 2001, 13(3): 167-178.
- [9] Ferrari A C, Robertson J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon [J]. Physical Review B, 2000, 61(20): 14095-14107.
- [10] Barros E B, Demir N S, Filho A G S, et al. Raman spectroscopy of graphitic foams [J]. Physical Review B, 2005, 71(16): 165422.
- [11] Brar V W, Samsonidze G G, Dresselhaus M S, et al. Second-order harmonic and combination modes

in graphite, single - wall carbon nanotube bundles, and isolated single - wall carbon nanotubes [J]. Physical Review B, 2002,66(15):155418.

[12] Anglaret E, Dragin F, Pénicaud A, et al. Raman Studies of Solutions of Single - Wall Carbon Nanotube Salts [J]. Journal of Physical Chemistry B, 2006,110(9):3949 - 3954.

[13] 张云芳. 氮掺杂氟非晶碳膜的拉曼结构光谱结构研究 [J]. 绝缘材料, 2006,39(4):48 - 50.

Preparation and characterization of carbon encapsulated FeCu alloy nanoparticles

XIANG Hou - kui , WANG Kai - peng , XUE Jun , ZHANG Xiao - rong ,  
YANG Jie , ZOU Zhi - peng , CAO Hong

(School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

**Abstract:** In this paper, carbon encapsulated FeCu alloy nanoparticles were prepared by using sucrose as carbon source and using ferric nitrate, copper nitrate as metal sources, through reducing liquid phase and annealing at high temperature. The samples with different mole ratio of Fe/Cu were studied by XRD. The results showed the phase of the sample with mole ratio of 1:4 was pure. In addition, the as - prepared sample with mole ratio of 1:4 was characterized by EDS, TEM and Raman. The result indicated that the sample was core/shell structure: the metal core consists of FeCu alloy (the average size was 43 nm), the carbon shell was amorphous carbon with the thickness about 5 nm.

**Key words:** reducing in liquid phase; annealing at high temperature; carbon encapsulated; FeCu alloy; nanoparticles

本文编辑: 龚晓宁