

# 碳包裹镍核-壳结构复合纳米颗粒的制备及性能研究

Preparation and Characterization of Carbon-encapsulated Ni Core-shell Structure Nanoparticles

魏智强<sup>1,2</sup>, 刘立刚<sup>2</sup>, 冯旺军<sup>2</sup>, 杨 华<sup>1,2</sup>, 张材荣<sup>1,2</sup>, 闫鹏勋<sup>3</sup>

(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)

WEI Zhi-qiang<sup>1,2</sup>, LIU Li-gang<sup>2</sup>, FENG Wang-jun<sup>2</sup>,  
YANG Hua<sup>1,2</sup>, ZHANG Cai-rong<sup>1,2</sup>, YAN Peng-xun<sup>3</sup>

(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)

**摘要:** 采用自行研制的实验装置, 通过阳极弧放电等离子体技术成功制备了碳包裹镍核-壳结构纳米复合颗粒, 并采用酸洗和磁选的方法对初产物进行了纯化。利用高分辨透射电子显微镜 (HRTEM)、X 射线衍射 (XRD)、透射电子显微镜 (TEM) 和 X 射线能量色散分析谱仪 (XEDS) 等测试手段对样品的化学成分、形貌、微观结构和粒度等特征进行了表征。结果表明: 阳极弧等离子体技术制备的碳包覆纳米颗粒具有明显的核(面心立方镍)-壳(无定形碳)结构, 颗粒大多呈球形或椭球形, 粒径分布在 15~40nm 范围, 平均粒径为 30nm, 镍粒子外层碳的厚度为 6~8nm。

**关键词:** 碳包覆; 核-壳结构; 纳米复合颗粒; 阳极弧; 微观结构

中图分类号: TB383 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2011)05-0030-04

**Abstract:** Carbon encapsulated Ni core-shell structure nanoparticles were successfully prepared by anodic arc discharging plasma method and subsequently purified with acid treatment and magnetic separation. The composition, morphology, microstructure and particle size of the products by this process were investigated *via* the high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM), X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM) and X-ray energy dispersive spectrometry (XEDS). The results show that the carbon encapsulated Ni nanoparticles possess clear core-shell structure, the core of the particles is face centered cubic structure Ni, and the shell of the particles is disorder carbons. The particles are scattered homogeneously in spherical or ellipsoidal shapes. The particle size of the nanocapsules ranges from 15nm to 40nm, with an averaged value about 30nm, and the thickness of the shells is about 6~8nm.

**Key words:** carbon-encapsulated; core-shell structure; nanoparticle; anodic arc; microstructure

随着人们对纳米材料认识的不断加深和丰富, 对其研究也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和制备出有利于表征材料独特性能的结构方面过渡。在纳米尺度上制备具有独特的形态结构和性质的纳米复合材料目前已成为世界各国研究热点的课题。镍纳米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、雷达吸波材料等许多

领域具有广泛的应用前景。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, 并具有高度的不饱性和较高的化学反应活性, 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金属纳米粒子表面极易氧化, 从而引起金属纳米粒子稳定性差, 极易发生团聚, 分散性差, 严重影响其实际应用<sup>[1-3]</sup>。因此

需要对金属纳米粒子的表面进行包覆和修饰。碳包覆纳米金属颗粒是一种具有核-壳结构的新型功能复合材料,一方面外壳能改善内核粒子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,从而能防止被包裹的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<sup>[4-6]</sup>。另外通过表面包覆可以将外壳粒子特有的性能赋予内核粒子,有望提高某些金属与生物体之间的相容性,展现出极其诱人的商业开发和应用潜力。

自1993年 Rouff 等人<sup>[7]</sup>以掺La石墨棒为阳极使用直流电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以来,其后在世界范围内对碳包覆纳米金属颗粒的制备、形态结构、性质及应用等方面开展了广泛研究,出现了多种不同的制备技术,有电弧放电法<sup>[8,9]</sup>、化学气相沉积法<sup>[10]</sup>、催化气相裂解法<sup>[11]</sup>、热解法<sup>[12]</sup>和爆炸法<sup>[13]</sup>等。这些方法各有特点,但在不同程度上存在各种需要进一步解决的问题,比如碳包覆纳米金属颗粒的产率低、纯度差或形态、结构难于控制等。其中采用传统电弧放电法制备碳包覆纳米金属颗粒,由于受制备方法的限制,产量低,成本高,粒子尺寸难以控制,因而难以实现大批量合成。又由于高温反应的复杂性,产物中除碳包覆纳米金属颗粒外,不可避免地伴有副产物(如碳化物、石墨片、碳纳米管、富勒烯及炭黑等),致使产物纯度低,后续处理相当麻烦<sup>[13-16]</sup>。为此,本工作对传统电弧放电方法进行了改进,将电极装置从水平结构改为垂直结构,将阳极设计为石墨坩埚,金属块置于其中,石墨棒作阴极置于反应室上方,与两电极间隙成正交的方向通入高速惰性气流。改进后的电弧方法不仅将传统电弧方法产物中不希望出现的副产物的含量降到了最低,而且可以增加实验时间,使产物的产率提高。

## 1 实验

碳包裹镍核-壳结构纳米复合颗粒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<sup>[17]</sup>。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埚和电磁自动引弧装置等组成。直流电源接在水冷铜坩埚和阴极(纯石墨棒)之间。本实验为了避免坩埚温度过高面发生熔化,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导电性能良好的纯石墨坩埚,拟包覆的金属原料放置在石墨坩埚内。

实验过程中,首先检查装置气、电和水路各阀门状态,将镍块放入特制的阳极水冷坩埚中,调整电极间距后,密封装置。将真空室使用机械泵和扩散泵抽至真空度达 $10^{-3}$  Pa,以高纯Ar(99.99%)作为惰性工作保护气氛,多次采用Ar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保护气体Ar,调整反应室气压为 $10^3$  Pa,电极距离3~5 mm。接通直流电源,通过电磁阀自动引燃电弧,控制电弧电流120 A,电弧电压30 V左右,阳极金属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气,在接近冷却收集筒过程中凝固形成碳包覆纳米金属颗粒,最后可在沉积于阴极和冷却收集筒表面上获得碳包覆纳米金属颗粒。

在电弧法制备的初产物中除了碳包覆纳米微粒外,还会含有少量不希望出现的副产物(如碳化物、石墨片、碳纳米管、富勒烯及炭黑等),本实验采用以下方法对初产物进行纯化:首先将收集到的初产物采用滤网进行过筛,筛除生产过程中由于金属液滴飞溅形成的金属珠等大尺寸杂质;再用盐酸对经过筛选的产物进行酸溶处理,以充分溶解产物中未被碳包覆或碳膜包覆不完整的金属微粒;然后用去离子水反复洗涤酸溶后的产物,以洗去过量的盐酸和已溶解的金属离子,最后借助超声波振荡将洗涤干净的产物分散到甲苯溶液中,去掉其中的富勒烯成分,并通过磁选的方法将具有磁性的碳包覆镍纳米微粒与各类无磁性的碳杂质分离,经干燥后即可得到纯净的碳包覆镍纳米颗粒。采用改进后的阳极弧放电等离子体技术用以制备碳包覆纳米颗粒,可以将传统电弧方法产物中不希望出现的副产物的含量降到了最低,而且可以增加实验时间,产物的产率最大可达1 g/min,与其他文献报道相比较<sup>[8,9]</sup>,有了很大提高。采用酸洗和磁选的方法对初产物进行纯化后的碳包覆镍纳米颗粒所占比例在90%以上。

采用D/Max-2400型X射线衍射仪(Cu靶K $\alpha$ 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10~100°,扫描速率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粒度分析,并配以KEVEX型X射线能量色散分析谱仪(EDS)分析确定其包覆结构和成分。

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品的形貌和粒度

图1(a)是试样典型的透射电镜照片,从图1(a)

可以看出颗粒大部分为球形或椭球形, 显示其均匀的成核机制。颗粒无明显团聚现象, 分散性好, 并且粒子具有明显的内外两层的壳核结构。颗粒表面光洁, 尺寸细小且分布均匀, 粒径主要分布在 15~40nm 范围内, 平均粒度为 30nm。除了碳包覆纳米颗粒之外, 并没有观察到碳纳米管、空碳笼和其他不必要的副产物存在。由此可见采用改进的阳极弧放

电等离子体技术, 同时采用酸洗和磁选的方法对初产物进行纯化后, 可以将产物中不希望出现的副产物的含量降到了最低, 产物中碳包覆镍纳米颗粒所占比列在 90% 以上。同时注意到部分粒子间随机地聚集在一起, 连接成长链状, 这种球形链状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的结果。

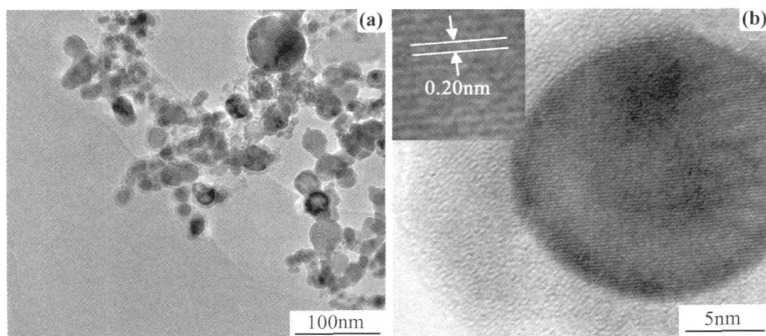


图 1 碳包覆镍纳米颗粒的 TEM 形貌 (a) 和高分辨透射电镜照片 (b)

Fig. 1 TEM micrograph (a) and HRTEM microscope micrograph (b) of carbon encapsulated Ni nanoparticles

碳包覆镍纳米颗粒的高分辨透射电镜照片如图 1 (b) 所示, 可以清楚看出碳包覆纳米颗粒具有明显的外壳/内核包覆结构, 其中内部核心为深色镍粒子, 外围浅色的薄层为碳包覆膜, 清楚地显示了颗粒被碳层所包覆, 且壳层与内核紧密接触。平均金属核直径为 18nm, 碳包覆层厚度为 8nm。由纳米金属颗粒催化形成的紧贴在金属周围的碳排列程度无规则, 壳层碳的晶化程度不高, 进一步说明壳层结构为无定形碳。金属核晶格条纹清晰可见, 通过计算晶核间距大约为 0.20nm, 对应与面心立方结构镍的 (111) 晶面, 表明制得的碳包覆镍纳米颗粒的金属核为单晶 FCG-Ni。

## 2.2 样品的微观结构

为了进一步验证碳包覆镍颗粒的晶相结构, 对所得样品进行了 XRD 测试。图 2 给出了样品的 X 射线衍射谱, 从图 2 可以看出, 在  $2\theta = 26.2^\circ$  附近出现的碳 (002) 晶面衍射峰显示为弥散状态, 对应于石墨层片的典型特征峰。由于产物中伴有大量的无定形基体碳, 使得体系中的碳总体上仍表现出无定形结构, 这与 TEM 的观察结果一致。除了无定形碳外, 还在  $2\theta = 44.52, 51.88, 76.40, 92.96, 98.48^\circ$  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), (222) 晶面对应, 发现各主要衍射峰的位置和强度与镍的标准卡片 (JCPDS No. 04-0850) 基

本一致, 说明产物中主要成分是镍, 属于面心立方结构的晶态。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存在, 这说明本方法所制备的纳米颗粒完全被碳层所包覆从而阻止其被氧化。

此外, 利用 XRD 峰的半高宽根据 Scherrer 公式  $d = K\lambda / (B\cos\theta)$  估算被包覆 FCG-Ni 核的晶粒尺寸, 式中:  $K$  为常数, 用铜靶时近似为 0.89;  $\lambda$  为 Cu 靶  $K\alpha$  辐射 X 射线波长  $\lambda = 0.154056\text{nm}$ ;  $d$  为晶粒尺寸;  $\theta$  为衍射角;  $B$  为主峰半峰宽所对应的弧度值,  $B$  为实测宽度  $B_m$  与仪器宽度  $B_s$  之差。利用 (111) 晶面衍射峰为基准,

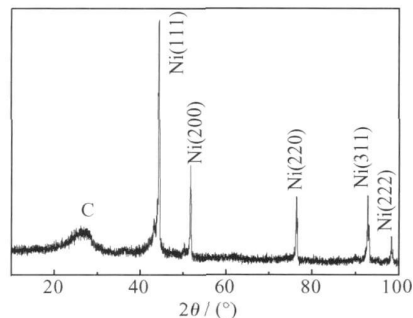


图 2 碳包覆镍纳米颗粒的 XRD 图

Fig. 2 XRD pattern of carbon encapsulated Ni nanoparticles

计算获得样品的平均晶粒尺寸为 24nm, 与 TEM 照片观察的结果基本吻合。

### 2.3 样品的化学成分

碳包镍纳米粒子的 X 射线能谱(XEDS)如图 3 所示, 由样品的 XEDS 谱可以看出, 除主要存在金属镍元素的特征峰外, 其次还有包覆金属纳米颗粒的壳层结构的 C 元素的峰位。元素分析结果表明颗粒由 Fe 和 C 组成, 并没有观察到 O 元素的存在, 即产物中没有金属氧化物的存在, 从而进一步证实了合成产物为具有核-壳结构的碳包覆镍金属颗粒, 其中纳米金属粒子处于内部核心, 外壳是无定形碳紧密环绕金属颗粒的碳包覆膜。因此本方法制备的纳米颗粒完全被碳层所包覆从而阻止其被氧化。

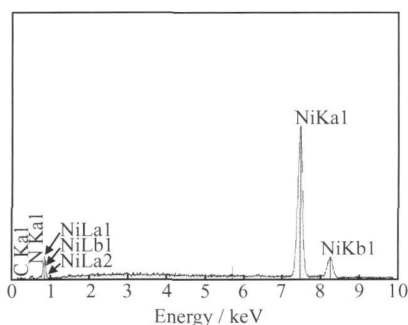


图 3 碳包覆镍纳米颗粒的 X 射线能谱

Fig. 3 XEDS of carbon encapsulated Ni nanoparticles

## 3 结论

(1) 采用酸洗和磁选的方法对阳极弧等离子体法制备的碳包覆镍纳米颗粒进行了纯化, 碳包覆纳米金属颗粒具有明显的核-壳结构, 内核为 FCC 结构的 Ni 纳米颗粒, 外壳为无定形碳膜。

(2) 碳包覆纳米金属颗粒呈球形和椭球形, 粒径分布在 15~40nm 范围, 平均粒径为 30nm, 内核金属核直径为 18nm, 壳层厚度约为 6~8nm。

### 参考文献

- [1] BAKER C, HASANAIN S K, ISMAT SHAK 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): 979–982.
- [4] TOMITA M, SAITO Y, HAYASHI T. LaC<sub>2</sub> encapsulated in

graphite nanoparticle [J]. *Jap J Appl Phys*, 1993, 32(2): 280–282.

- [5] OLIVIERO P B, ROJAS T C, FERNANDEZ A. Characterization and magnetic behaviour of nickel nanoparticles encapsulated in carbon [J]. *Acta Mater*, 2004, 52(8): 2165–2171.
- [6] URSZULA N, MARCIN P, WALERIAN A. Carbon-coated cobalt nanoparticles [J]. *Materials Science and Engineering C*, 2007, 27(5–8): 1273–1276.
- [7] RUOFF R S, LORENTS D C, CHAN B, et al. Single crystal metals encapsulated in carbon nanoparticles [J]. *Science*, 1993, 259(5093): 346–348.
- [8] MCHENRY M E, MAJETICH S A, ARTMAN J O, et al. Superparamagnetism in carbon-coated Co particles produced by carbon arc process [J]. *Phys Rev B*, 1994, 49(16): 11358–11363.
- [9] SAITO Y, YOSHIKAWA T, OKUDA M, et al. Cobalt particles wrapped in graphitic carbon prepared by an arc discharge [J]. *Journal of Applied Physics*, 1994, 75(1): 134–137.
- [10] WANG Z H, ZHANG Z D, CHOI C J. Structure and magnetic properties of Fe(C) and Co(C) nanocapsules prepared by chemical vapor condensation [J]. *Journal of Alloy and Compounds*, 2003, 361(1–2): 289–293.
- [11] YOUNG J Y, HONG K B. Catalytic growth mechanism of carbon nanofibers through chemical vapor deposition [J]. *Diamond and Related Materials*, 2001, 10(3–7): 1214–1217.
- [12] SONG H H, CHEN X H. Large-scale synthesis of carbon encapsulated iron carbide nanoparticles by cocarbonization of duranace with ferrocene [J]. *Chemical Physics Letters*, 2003, 374(3–4): 400–404.
- [13] WU W, ZHU Z, LIU Z. Preparation and carbon encapsulated iron carbide nanoparticles by an explosion method [J]. *Carbon*, 2003, 41(2): 317–321.
- [14] YOSIDA Y, SHIDA S, OHSUNA T. Synthesis, identification, and growth mechanism of Fe, Ni, and Co crystals encapsulated in multiwalled carbon nanocages [J]. *Journal of Applied Physics*, 1994, 76(8): 4533–4537.
- [15] SCHAPER A K, HOU H, GREINER A. Copper nanoparticles encapsulated in multi-shell carbon cages [J]. *Applied Physics A*, 2004, 78(1): 73–77.
- [16] BONARD J M, SERAPHIN S, JIAO J. Varying the size and magnetic properties of carbon-encapsulated cobalt particles [J]. *Chemical Pyhsics Letters*, 2001, 343(3–4): 251–257.
- [17] WEI Z Q, XIA T D, BAIL F, et al. Efficient preparation for Ni nanopowders by anodic arc plasma [J]. *Materials Letters*, 2006, 60(3): 766–770.

基金项目: 教育部科学技术研究重点项目(208151); 甘肃省自然科学基金项目(1014RJZA035)

收稿日期: 2010-02-08; 修订日期: 2011-03-14

作者简介: 魏智强(1974—), 男, 副教授, 博士, 主要从事纳米材料的研究工作, 联系地址: 兰州理工大学理学院(730050), E-mail: zqwwei7411@163.com