

碳弧法中形成的碳包铁及其化合物纳米晶*

张海燕¹⁾ 何艳阳¹⁾ 薛新民²⁾ 梁礼正¹⁾

¹⁾ 广东工业大学数理系, 广州 510090

²⁾ 广东工业大学实验研究中心, 广州 510090

(1999 年 2 月 6 日收到; 1999 年 5 月 17 日收到修改稿)

用直流碳弧法在阳极石墨棒中加入 α -Fe 或 α -Fe₂O₃ 产生碳包铁及其化合物纳米晶, 研究碳包铁及其化合物纳米晶的形貌、结构特性及穆斯堡尔谱, 探讨碳包 Fe 纳米晶的形成原因. 结果表明: 在碳弧法中用掺 α -Fe 阳极棒时, 可产生碳包 α -Fe 渗碳体和奥氏体纳米晶, 而用掺 α -Fe₂O₃ 阳极棒可产生碳包 α -Fe 渗碳体、奥氏体和 γ -Fe₂O₃ 纳米晶. 石墨的包裹使纳米晶特性有所不同.

PACC: 7560J; 7680; 8120

1 引 言

1990 年, Kratschmer 等人^[1]用石墨电弧放电法(简称碳弧法)制备出宏观量的 C₆₀, 使 C₆₀ 的研究迅速形成了世界性的热潮, 由于 C₆₀ 在超导体、导体、半导体、催化剂、润滑剂等众多领域中显示出巨大的应用前景, 因而至今仍吸引着许多的研究工作者. 然而, 碳弧法不仅可以产生出 C₆₀, C₇₀ 等富勒烯分子, 还可以产生多种形貌结构迥异、性质多样的纳米级碳微团产物. 1991 年, Iijima 等^[2]在直流碳弧法的阴极沉积物中发现了碳纳米管. 1993 年, Rouff 等^[3]和 Tomita 等^[4]在掺 La 的阳极石墨棒所产的碳灰中发现了碳包纳米粒子(carbon-coated nanoparticles)或称碳包纳米晶(carbon-coated nanocrystals), 它是由多层石墨碳包住的纳米晶, 因而又称石墨包裹纳米晶(graphite-encapsulated nanocrystals). 被包裹的材料进入石墨包围层中会强烈地改变材料的物理和化学性质, 因而向我们提供了研究在封闭环境中的低维材料的可能性. 用碳弧法可以简便地产生多种元素或化合物的碳包纳米晶, 碳弧法产生纳米晶具有以下特点: 1) 能防止被包裹纳米晶的氧化和水解. 2) 能简便地直接大量地产生较均匀的单畴临界尺寸的超细微粒. 3) 具有产生多种合金纳米粒子的能力. 4) 能产生高温亚稳态相. 这些特点首先是归因于石墨的包围, 其次是碳弧法产物的微观均匀性和制备过

程的快速淬冷. 初步研究认为碳包金属纳米晶在磁记录材料、铁磁流体、静电印刷的磁性增色剂、磁共振成像的对比剂等方面具有潜在的应用价值^[5]. 因而对碳包铁磁性金属纳米晶、稀土元素纳米晶等的研究工作开始倍受关注.

本文用碳弧法制备了碳包金属铁及其化合物纳米晶, 研究了在阳极石墨棒中分别掺入 α -Fe 和 α -Fe₂O₃ 与石墨混合粉末, 所制备的碳包纳米晶的 TEM 形貌, X 射线衍射谱及穆斯堡尔谱, 这无论是对于理解碳包纳米晶的形成机理及结构特性, 还是对于这种材料的实际应用都将是非常重要的.

2 实验过程

实验所用的碳包铁及其化合物纳米晶是通过碳弧法制备的. 具体过程: 直流碳弧法中的阴极用纯石墨棒, 在阳极石墨棒内钻一直径 3.5 mm 的孔, 放入一定比例的与 α -Fe 和 α -Fe₂O₃ 与石墨粉末的混合物制成阳极复合棒, 真空反应室通入高纯 He 气, 反应电压 28V, 电流 45A, He 气压 10 kPa, 电极距离 3—4 mm. 反应生成的样品用甲苯过滤, 去掉其中的富勒烯成分, 剩下碳包铁及其化合物纳米晶及少量石墨.

碳包铁及其化合物纳米晶的形貌和结构通过透射电子显微镜和 X 射线衍射来观察和表征. 采用 MS500 型穆斯堡尔谱仪对样品进行穆斯堡尔谱的测量, 放射源为 ⁵⁷Co(Pd)源, 在室温下, 以标准 α -Fe

* 广东省自然科学基金(批准号: 960097, 980419)资助的课题.

为参照物进行速度标定.

3 实验结果与讨论

3.1 碳包 Fe 及其化合物纳米晶的表征

图 1(a) 给出在碳弧法中的阳极石墨棒中掺含



图 1 碳包铁及其化合物纳米晶的电镜照片 (a) 生长在碳弧烟灰中的碳包纳米晶 (b) 生长在碳弧阴极上的碳包纳米晶的低分辨电镜照片 (c) 生长在碳弧烟灰中的碳包纳米晶的高分辨电镜照片

量为 35wt. % 的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 所制备的烟灰产物中碳包纳米晶的透射电镜 (TEM) 形貌照片, 图 1(b) 给出相应的在阴极沉积物中的碳包纳米晶的 TEM 形貌照片, 说明碳包纳米晶既生长在反应室器壁的碳烟灰中, 也生长在阴极上. 被 embed 的纳米粒子为有一定尺寸分布的球形纳米粒子, 直径 1—50 nm 之间, 平均粒径约为 13 nm. 从 TEM 观察可见, 铁和铁化合物纳米晶全部被 embed 在石墨笼中形成碳包纳米晶. 图 1(c) 还给出碳包纳米晶的高分辨电镜照片.

碳包 Fe 纳米晶形成的原因可能是在电弧的高温 (约 3000 K) 下, 石墨和金属首先被蒸发, 分别在饱和蒸汽压下形核, 形成原子化的纳米微团, 然后沉积在反应室器壁上淬冷 (用水冷却, 约 300 K) 形成复合粒子, 如图 2(a). 这时, 形成石墨覆盖的过程可能有两种: 一种是碳原子和金属原子先聚集后进行相分离, 如图 2(b). 另一种是金属原子先形成金属纳米粒子, 碳原子再在外围沉积形成包裹, 如图 2(c) 所示. 包裹的情况随 Fe 或 Fe_2O_3 在石墨棒中的含量的增加而增加, 即 Fe_2O_3 含量增加, 被包裹的纳米晶更多, 而正因为需要用于包裹, 碳灰中的石墨相对更少.

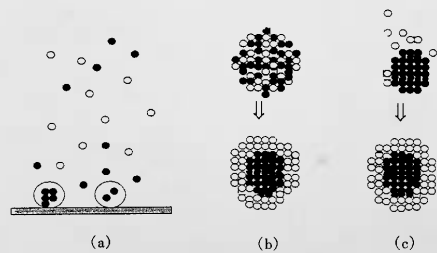


图 2 碳包 Fe 纳米晶的形成示意图 图中碳原子(○), Fe 原子(●)

图 3 给出了这两种掺杂所得碳包纳米晶的 X 射线衍射 (XRD) 谱, 图 3(a) 是阳极棒中掺 33% 重量比的 $\alpha\text{-Fe}$ 所制备的碳包纳米晶的 X 射线衍射图, 图 3(b) 是阳极棒中掺 35% 重量比的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 所制备的碳包纳米晶的 X 射线衍射图, 分析图 3 可知, 两种样品均只出现石墨, $\alpha\text{-Fe}$ 和 Fe_3C (渗碳体) 的衍射峰, 只是衍射峰的强度有差别, 掺 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的阳极棒所制备的碳包纳米晶的 $\alpha\text{-Fe}$, Fe_3C 的衍射峰较弱, 而石墨的衍射峰较强, 说明相应的 $\alpha\text{-Fe}$, Fe_3C 含量较少. 在 X 射线的测量中没有可测的 Fe 的氧化物结构, 这说明在高温碳弧过程中, 氧容易与碳生成 CO 或 CO_2 而消耗掉, 并且石墨的覆盖将阻止氧达

到金属纳米晶,使其抗氧化性增加.我们还发现,将碳包 Fe 纳米晶置于空气中数月,它们的 X 射线谱仍然不变.

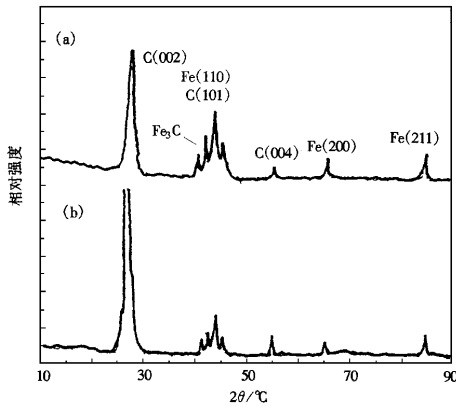


图3 碳包铁及其化合物纳米晶的 X 射线衍射图 (a)含 33 wt% α -Fe 复合石墨阳极产生的碳包纳米晶 (b)含 35 wt% α - Fe_2O_3 复合石墨阳极产生的碳包纳米晶

3.2 两种掺杂情况下的碳包纳米晶的穆斯堡尔谱

由于穆斯堡尔谱效应具有极高的能量分辨本

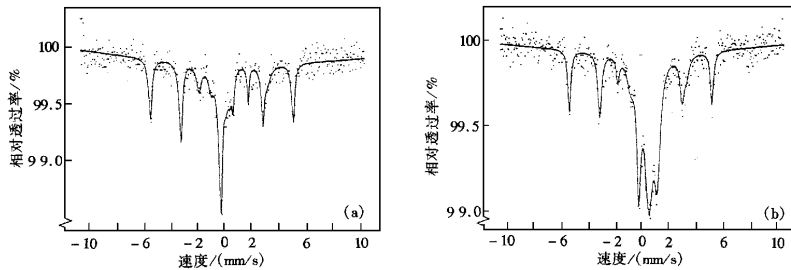


图4 碳包铁及其化合物纳米晶的穆斯堡尔谱(a)样品 A (b)样品 B

表1 样品 A 穆斯堡尔谱拟合参数

	$IS/\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$	$QS/\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$	H_i/T	$A/\%$
α -Fe	0.01	0.00	32.9	43
Fe_3C	0.12	0.00	20.8	31
奥氏体	-0.09	0	0	26

α -Fe 阳极棒所制备的碳包纳米晶有较弱的磁分裂六线谱和强的超顺磁双线谱.碳包纳米晶谱线中的顺磁谱应来源于小尺寸效应所引起的超顺磁弛豫,对于我们的样品,被包裹的磁性纳米晶的平均晶粒尺寸约为 13 nm,小于 γ - Fe_2O_3 的超顺磁临界尺寸

领,可以非常灵敏地检测原子核周围微观物理和化学环境变化所引起的极其微小的能量变化,所以用穆斯堡尔谱方法研究纳米材料是极其有效的.我们用于测量穆斯堡尔谱的样品有两种:一种是在碳弧法的阳极石墨棒中掺杂量为 33 wt% 的 α -Fe 所制备的碳包纳米晶(称为样品 A),另一种是在阳极石墨棒中掺杂量为 35 wt% 的 α - Fe_2O_3 所制备的碳包纳米晶(称为样品 B).

图4给出样品 A 和 B 的室温穆斯堡尔谱.穆斯堡尔谱中的铁磁性组分属于石墨包裹层内的 α -Fe 和 Fe_3C 纳米晶,由于碳包 Fe 纳米晶,碳包 Fe_3C 纳米晶的晶格内部金属原子或离子间存在强的磁交换相互作用,引起原子核磁能级的分裂,其穆斯堡尔谱为磁分裂的六线谱.对于样品 A 的实验谱,我们采用二套六线谱(其中一套 α -Fe 六线谱,一套渗碳体六线谱),一套奥氏体单线谱的叠加来拟合;而对于样品 B 的实验谱,我们增加了一套四极双线谱来拟合,它属于石墨包裹层中的 γ - Fe_2O_3 ,即共采用一套 α -Fe 六线谱,一套渗碳体六线谱,一套奥氏体单线谱和一套 γ - Fe_2O_3 双线谱拟合而成.表1中列出了相关的拟合数据.

掺 α - Fe_2O_3 阳极棒所制备的碳包纳米晶比掺

20 nm^[6]小尺寸效应使 γ - Fe_2O_3 从磁有序态向磁无序态转变,磁分裂六线谱变成超顺磁双线谱,当粒子存在一定的尺寸分布时,使得一部分粒子的尺寸超过了临界尺寸而表现出铁磁性,另一部分仍可能表现为顺磁性.李士等^[17]报道平均粒径为 13 nm 的 γ - Fe_2O_3 纳米粒子在室温下表现为磁分裂六线谱与超顺磁双线谱的叠加,而在我们的实验谱中仅有超顺磁谱,这一方面有可能是碳弧法中制备的 γ - Fe_2O_3 纳米晶尺寸小于临界尺寸,另一方面也说明了石墨的包裹使 γ - Fe_2O_3 纳米晶的磁各向异性性能减小.

表 2 样品 B 穆斯堡尔谱拟合参数

	$IS/mm \cdot s^{-1}$	$QS/mm \cdot s^{-1}$	H_i/T	$A/\%$
α -Fe	0.00	-0.01	33.0	31
Fe_3C	0.14	-0.01	21.0	29
γ - Fe_2O_3	0.62	0.28	0	25
奥氏体	-0.10	0	0	15

碳包纳米晶的穆斯堡尔谱测量表明,在碳弧法中用 α -Fe + C 复合石墨阳极时,碳包纳米晶的主要成分是 α -Fe,渗碳体和奥氏体,而当用 α - Fe_2O_3 + C 复合石墨阳极时,碳包纳米晶的主要成分是 α -Fe,渗碳体、奥氏体和 γ - Fe_2O_3 。特别是,高温碳弧过程使非磁性 α - Fe_2O_3 转化为磁性 α -Fe 和 γ - Fe_2O_3 。

4 结 论

在碳弧法中用铁氧化物复合阳极棒可以产生碳包 Fe 及其化合物纳米晶。约 3000 K 的高温碳弧过程使 α - Fe_2O_3 相转化为 α -Fe 相, γ - Fe_2O_3 相及其他

Fe 化合物相。石墨的包裹使纳米晶的抗氧化性增加,并可使 γ - Fe_2O_3 纳米晶的磁各向异性减小。在碳弧法中用 α -Fe + C 复合石墨阳极时,碳包纳米晶的主要成分是 α -Fe,渗碳体和奥氏体,而当用 α - Fe_2O_3 + C 复合石墨阳极时,碳包纳米晶的主要成分是 α -Fe,渗碳体、奥氏体和 γ - Fe_2O_3 。

感谢中山大学物理系的郑裕芳教授在穆斯堡尔谱的测量方面所给予的指导和帮助。

- [1] W. Kratschmer, D. L. Lamb *et al.*, *Nature* **347**(1990), 354.
- [2] S. Iijima, *Nature* **354**(1991), 56.
- [3] R. S. Ruoff, D. C. Lorents *et al.*, *Science* **259**(1993), 346.
- [4] M. Tomita, Y. Saito, T. Hayashi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**(1993), 280.
- [5] M. E. McHenry, S. A. Majetich, J. O. Artman *et al.*, *Phys. Rev.* **49**(1994), 11358.
- [6] Zhang Lide, Mu Jimei, *Nanometer Materials*, Liaoning Sci. Technol. Press, 1996.
- [7] 李士、邵涵如等, *物理学报* **31**(1982), 1250 [Li Shi, Shao Hanru *et al.*, *Acta Physica Sinica* **31**(1982), 1250 (in Chinese)].

THE NANOCRYSTALS OF CARBON-COATED IRON AND IRON COMPOUNDS PRODUCED IN CARBON ARC METHOD*

ZHANG HAI-YAN¹⁾ HE YAN-YANG¹⁾ XUE XIN-MIN²⁾ LIANG LI-ZHENG¹⁾

¹⁾ Department of Mathematics and Physics, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510090)

²⁾ Experiment and Research Center, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510090)

(Received 6 February 1999; revised manuscript received 17 May 1999)

ABSTRACT

The nanocrystals of carbon-coated iron and its compounds were produced by d. c. carbon arc method using a composite anode of α -Fe or α - Fe_2O_3 and graphite. The investigations of the morphology, structures and Mössbauer spectra of carbon-coated iron and its compound nanocrystals were carried out. The formation of carbon-coated Fe nanocrystals was discussed. The results show that the samples produced from α -Fe and graphite composite anode contain α -Fe, Fe_3C (cementite) and austenite nanocrystals, whereas the samples produced from α - Fe_2O_3 and graphite composite anode contain α -Fe, Fe_3C , austenite and γ - Fe_2O_3 nanocrystals. The properties of nanocrystal encapsulated in graphite are different from that of itself.

PACC: 7560J; 7680; 8120