

文章编号: 1001-1455(2012)02-0174-05

爆轰法合成碳包覆纳米铜颗粒*

李晓杰, 张晓军, 罗 宁, 王小红

(大连理工大学工业装备结构分析重点实验室, 辽宁 大连 116023)

摘要: 以硝酸铜和柠檬酸制成的干凝胶为主要反应物, 加入油酸有机碳源和黑索今炸药, 在氮气保护气氛下在爆炸容器中引爆, 成功地合成了碳包覆纳米铜颗粒。分别采用 X 射线衍射、透射电镜对产物形貌特征进行表征。结果表明, 在爆轰产物中富含碳包覆纳米铜颗粒, 产物呈圆球体, 具有完好的核壳结构形貌, 颗粒粒径在 10~40 nm 之间, 外层碳壳结构主要由无定型碳和石墨构成。并对爆轰法合成碳包覆纳米铜颗粒的形成机理进行了分析。

关键词: 爆炸力学; 核壳结构; 爆轰合成法; 碳包覆纳米铜颗粒

中图分类号: O389

国标学科代码: 1303510

文献标志码: A

1991 年 S. Iijima^[1] 发现碳纳米管以来, 碳纳米管或碳为碳壳包覆第二相物质的纳米颗粒, 再次引起研究者的极大兴趣。用碳壳将金属纳米颗粒包覆在一个很小的空间内, 一方面有效阻止了金属颗粒之间的团聚, 提高了某些金属与生物体之间的相容性; 另一方面保护金属颗粒免受外部环境的影响。这种碳包结构极大地拓展了纳米金属颗粒的应用范围, 在催化、电磁学、生物医学、微电子等诸多领域显示出广阔的应用前景^[2-3]。目前, 常用于合成碳包覆材料的方法主要有电弧法、热解法、浸渍法、化学气相沉积法等, 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。以电弧放电法为例, 电弧法是以含有金属的碳棒为电极, 阳极石墨连同催化剂熔化甚至气化, 电弧温度高达 4 kK, 此能量全部由外部提供, 需要使电能转换为化学能, 耗能大。爆轰法工艺设备简单, 制备的过程是将炸药的内能转换为化学能的过程, 因此, 耗能少, 成本低, 已经成为一种新兴的制备碳包覆纳米材料的方法。

铜是人类最早发现和使用的金属之一, 铜和铜合金广泛应用于电气工业, 机械、建材和运输工具制造业等领域。这主要依赖于铜的良好的导电、导热性能和机械性能。纳米铜粉在制作高级润滑油、导电胶及在清洁能源催化材料等领域有广阔的应用前景。将纳米铜颗粒用碳层环绕包覆不仅能够阻碍纳米金属颗粒的氧化, 还能够有效阻止纳米金属颗粒的团聚。

目前碳包覆纳米铜的制备方法主要有以下 2 种方法。(1)改进的电弧法^[4]: 在一个密闭反应容器中, 充入氦气和甲烷气体, 其中有 2 个直流电极, 一个电极是直径 4 mm 的钨棒, 另一个电极是用金属铜包裹的石墨棒电极, 在放电电流为 80 A 时, 利用高频触发器使电极两端产生电弧等离子体, 使初始的铜块和石墨在放电的高温下蒸发成为铜蒸汽和碳蒸汽, 最后沉积在反应容器壁上形成碳包覆纳米铜颗粒。(2)高温分解铜的酞菁染料(CuPc)法^[5]: 反应装置分为 2 部分, 有独立的温度控制器; 在反应装置中以 (300 : 100) cm³/min 的速度通入 Ar/H₂, CuPc 在 850~1 000 °C 时分解, 产物主要是 C_n (n=1, 2, 3, ...)、H₂、N₂ 和 Cu, 由于在氢气的氛围中, 所以减少了 Cu 的化合物的生产, Cu 原子在反应容器的硅基底和石英玻璃上聚集, 形成纳米晶体, 这些晶体可能被 C 覆盖在表面形成碳包覆的纳米铜颗粒。用 CuCl₂-GIC(graphite intercalation compound)与石墨粉反应制备碳包覆纳米铜颗粒^[6], 反应之后, 产物用乙醇和水的混合物进行清洗, 并在 80 °C 下蒸干。

本文中拟以硝酸铜和柠檬酸为原料, 对爆轰法制备碳包覆纳米铜颗粒进行探索性研究。

* 收稿日期: 2010-12-23; 修回日期: 2011-01-17

基金项目: 国家自然科学基金项目(10872044, 10972051, 10902023);

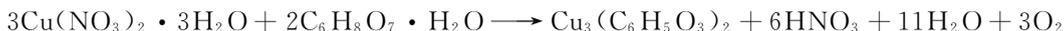
高等学校博士学科点专项科研基金项目(20090041110024)

作者简介: 李晓杰(1963—), 男, 博士, 教授, 博士生导师。

1 实验方法

实验材料:硝酸铜($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)、柠檬酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、油酸($\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$)和黑索今。

试剂配制:将硝酸铜和柠檬酸按 3 : 2 的摩尔比例混合,水浴加热并搅拌使他们发生反应,水浴温度控制在 $80\text{ }^\circ\text{C}$,反应方程为



反应一段时间后,产物呈凝胶状液体,将该胶体置入烘箱内干燥,在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 下蒸干水分最后制成干凝胶。将制得的干凝胶粉碎并加入适量的油酸作为碳源调节剂,按质量配比 45 : 55 混入黑索今炸药中,制得合成碳包覆纳米铜颗粒所需的混合炸药。

爆轰合成过程是在专用的爆炸反应容器内进行的,爆炸容器(如图 1 所示)为自行设计的直径为 0.6 m 、壁厚为 20 mm 的不锈钢复合密封槽罐。将混合炸药悬吊于爆炸反应容器中,然后抽出容器中的空气,再充入氮气作为保护气,氮气压力控制在 0.1 MPa 。引爆炸药并排出爆轰气体产物后,收集沉积在罐壁上的黑色固体粉末。对粉末进行材料学分析,以表征所合成出的材料的性能。

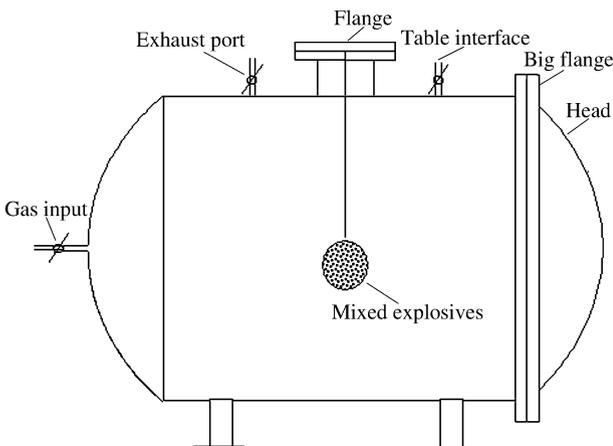


图 1 爆炸容器示意图

Fig. 1 Schematic of explosion vessel

2 爆轰固体粉末产物分析

对于所获得的爆轰固体粉末产物进行材料学分析,首先,采用透射电镜确定产物样品的粒子形貌和大小;然后利用 X 射线衍射方法进行晶型分析,以确定产物的晶体结构。透射电镜采用的是 JEM-100CX II 型高分辨率电镜;X 射线衍射采用 XRD-6000 型 X 射线衍射仪,仪器参数为:Cu 靶($\text{K}\alpha$, $\lambda = 0.154\ 06\text{ nm}$),管电压 40 kV ,管电流 30 A ,扫描速度 $4\text{ }^\circ/\text{min}$,扫描范围 $2\theta = 20^\circ \sim 100^\circ$ 。

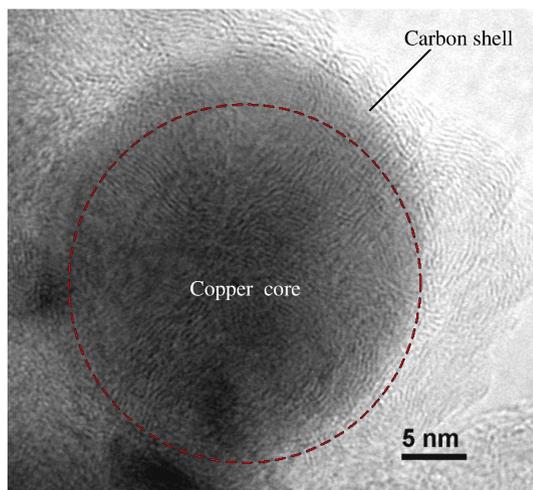
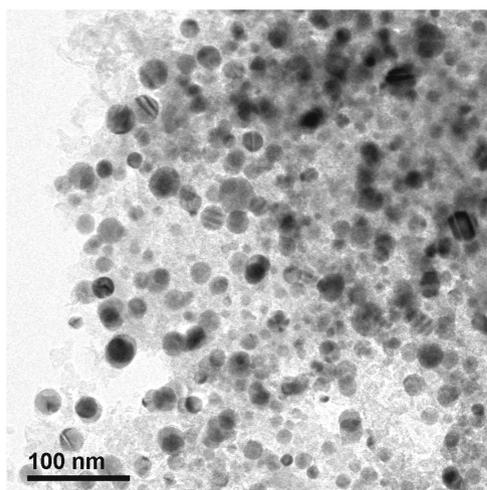


图 2 不同倍数下的产物透射电镜图片

Fig. 2 TEM Photos of carbon-encapsulated copper nanoparticles

图 2 为爆轰产物的 TEM 形貌图。由图 2(a)中可见,产物粒度主要分布在 $20 \sim 50\text{ nm}$ 之间,外观呈球形,并且具有非常好的分散度。从图 2(b)中可见,核壳结构的碳包覆纳米铜颗粒,外层碳壳大部分表现出规律的层状结构,为结晶完好的石墨型碳;也存在很多乱层结构,为无定型碳结构;可以粗略测定铜颗粒表面的碳壳厚度为 $3 \sim 5\text{ nm}$;碳层的层间距为 $0.34 \sim 0.37\text{ nm}$ 。

图 3 为碳包覆纳米铜颗粒的 X 射线衍射图谱。衍射峰所对应物质的晶面间距 d 可根据布拉格方程求得

$$d = \lambda / (2 \sin \theta)$$

将 XRD 测得的数据代入上式, 得出 $2\theta = 26.36^\circ, 43.36^\circ, 50.48^\circ$ 时所对应的物质的晶面间距 $d = 0.3378, 0.2085, 0.1806$ nm。从衍射图像上可以看出, 图中的 2 个最强衍射峰的 $2\theta = 43.36^\circ$ ($d = 0.2085$ nm) 和 50.48° ($d = 0.1806$ nm) 对照 PDF 卡片 (04-0836) 可知, 这 2 个最强峰与标准衍射卡片中单质铜的衍射峰完全一致, 因此可以判定反应产物中有单质铜存在。图 $2\theta = 26.36^\circ$ ($d = 0.3378$ nm) 所对应的衍射峰对照 PDF 卡片 (41-1487) 可知, 为石墨的衍射峰, 说明产物中有石墨存在。由 X 射线衍射图谱中铜峰可确定晶格常数分别为: $a = b = c = 0.3615$ nm, 铜颗粒为标准的

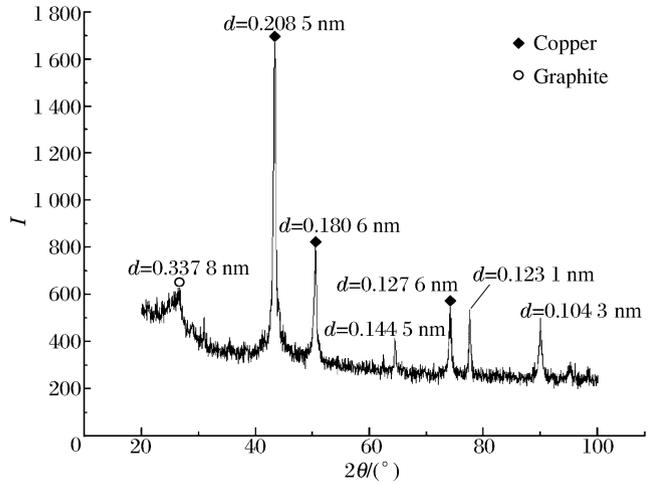


图 3 产物的 X 射线衍射图谱

Fig. 3 XRD patterns of carbon-encapsulated copper nanoparticles. The plot shows intensity versus 2θ ($^\circ$) from 0 to 100. Several peaks are labeled with their corresponding d -spacings: $d = 0.3378$ nm (at $\sim 26.36^\circ$), $d = 0.2085$ nm (at $\sim 43.36^\circ$), $d = 0.1806$ nm (at $\sim 50.48^\circ$), $d = 0.1445$ nm, $d = 0.1276$ nm, $d = 0.1231$ nm, and $d = 0.1043$ nm. A legend indicates that filled diamonds represent Copper and open circles represent Graphite.

另外, 可根据 Scherrer 公式计算出铜的晶粒度

$$D = k\lambda / (B \cos \theta)$$

式中: k 为晶粒的形状因子, 一般取 $k = 1$; λ 为 X 射线入射 Cu 靶的波长 0.15406 nm; θ 为衍射曲线上最强峰值所对应的角度; B 为劳厄积分宽度。根据 XRD 所测得的数据最强衍射峰对应的 $2\theta = 43.36^\circ$, 将测得的波峰半宽 $B = 0.47$ 代入公式, 计算得产物的平均晶粒度为 20.21 nm, 与 TEM 中观察到的颗粒直径相符, 说明碳包的铜颗粒近乎为铜单晶晶粒。

3 碳包铜纳米粒子爆轰合成过程分析

如图 4 所示, 在爆轰波反应区的前段, 冲击波诱发炸药成分反应产生高温高压, 反应区前端形成高浓度的离子态, 会使得柠檬酸铜 $\text{Cu}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3)_2$ 热解, 释放出大量的金属铜离子 (Cu^+ 、 Cu^{2+}); 而炸药中多余的碳分会分解成碳原子或短链结构的碳相。

在接近 C-J 面的爆轰反应区后部, 金属铜离子和碳原子都会发生凝聚。由于金属铜离子可以被碳、碳氢、一氧化碳还原, 还原的铜又处在 $2 \sim 3$ kK 的高温区, 所以金属铜会凝聚成尺度接近图 2 直径的纳米熔滴; 碳原子或碳相中的碳原子由于吸收爆轰冲击波的能量导致原子温度升高, 振动加剧, 原子间的键断裂后形成各种活泼的自由基, 其中类气态碳自由基形成小的液珠, 小液珠在热密气体分子流里通过多次撞击而长大, 长大后的碳液滴在反应区后结晶成纳米碳粒子, 碳粒子直径在 $3 \sim 10$ nm。在湍流和热运动的驱动下, 碳粒子与铜熔滴发生碰撞, 黏附在铜熔滴上, 形成由纳米碳粒包裹的铜熔滴。这时, 如果铜熔滴之间发生碰撞, 会使铜熔滴进一步长大; 但由于铜的密度和粒径远大碳相, 铜熔滴进一步聚集概率会远小于碳粒包裹铜的概率。

在爆轰产物区的后部, 由于爆轰气体的快速膨胀产生温降, 包裹在铜熔滴上纳米碳粒会发生石墨化, 铜熔滴凝固成固体粒子, 形成如图 2 中的碳包铜纳米粒子。在这一段反应中, 铜熔滴和固体粒子上已经被碳粒紧密包裹, 铜粒子聚集长大的可能性很小。由于铜溶解碳和促进碳石墨化的能力较低, 碳在固态铜和熔体铜中的溶解度用原子质量分数表示分别为 0.03% 和 0.0003% , 所以包裹在铜上碳粒不能发生完全石墨化; 所以形成的碳包铜壳层中含有大量的不定形碳, 很难生成碳包铁粒子上的完整石墨层, 如图 5(a) 所示, 甚至会留下大量在爆轰波后生成的碳微粒残骸, 如图 5(b) 中虚线圈定处。从另一方面看, 碳壳层中存在的大量尺度为 $3 \sim 10$ nm 的碳微粒残骸, 也充分说明在爆轰波 C-J 面后所形成的碳粒粒径也应为 $3 \sim 10$ nm。

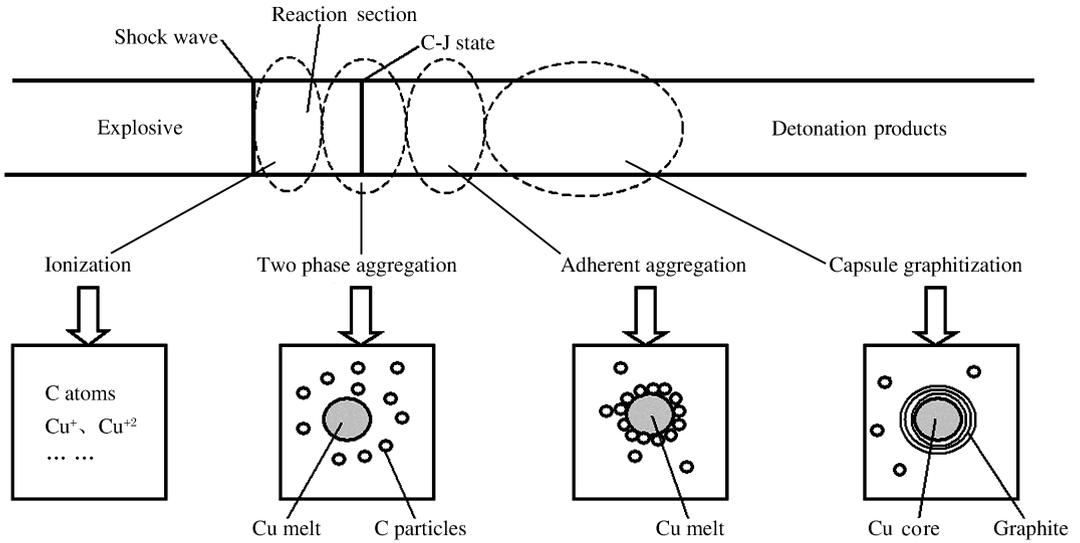
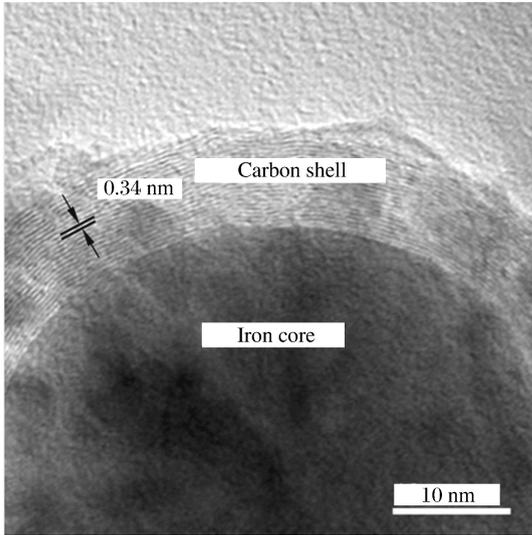


图 4 爆轰合成碳包铜纳米粒子原理图

Fig. 4 Detonation synthesis for carbon-encapsulated copper nanoparticles

(a) Carbon-coated iron



(b) Carbon-coated copper

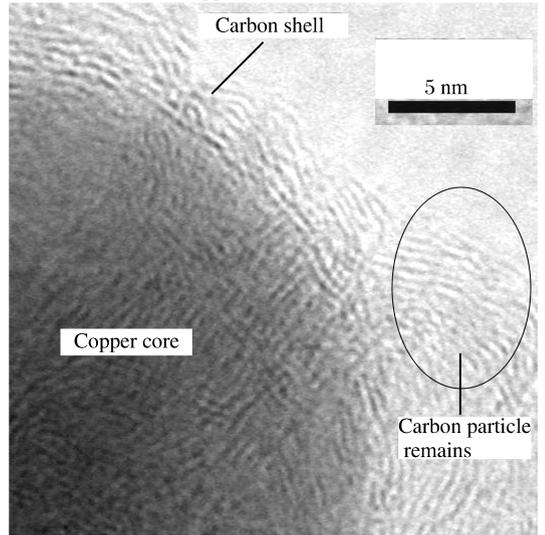


图 5 碳包铁与碳包铜纳米颗粒的透射电镜照片对比

Fig. 5 TEM images of carbon-coated iron and carbon-coated copper nanoparticles

4 结 论

(1)以硝酸铜($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)和柠檬酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$)制成的干凝胶为原料;以油酸($\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$)作为碳源材料,再加入黑索今制成混合炸药,利用爆轰的方法制得了碳包覆纳米铜颗粒。

(2)通过 X 射线衍射和透射电镜对实验产物进行表征,得出产物粒度主要分布在 10~40 nm 之间,外层碳壳厚度为 3~5 nm,确定最终制得了实验预期产物。

(3)对爆轰合成碳包铜纳米粒子的机理进行了初步探究,说明了铜、碳由爆轰的自由原子聚合成碳包铜纳米粒子的过程;通过与碳包铁纳米粒子进行对比,说明了碳包铜碳壳层不完全石墨化的原因,并指出了在碳壳层中的碳微粒是爆轰波 C-J 面后形成的碳粒残骸,爆轰波 C-J 面后所形成的碳粒径为同样尺度,为 3~10 nm。

参考文献:

- [1] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon[J]. *Nature*, 1991, 354:56-58.
- [2] 丘介山, 孙玉峰, 周颖, 等. 淀粉基碳包覆铁纳米胶囊的合成及其磁学性能[J]. *新型炭材料*, 2006, 21(3):202-205.
QIU Jie-shan, SUN Yu-feng, ZHOU Ying, et al. Preparation and magnetic properties of carbon encapsulated iron nanocapsules from starch[J]. *New Carbon Materials*, 2006, 21(3):202-205.
- [3] 霍俊平, 宋怀河, 陈晓红. 碳包覆纳米金属颗粒的合成研究进展[J]. *化学通报*, 2005(1):23-29.
HUO Jun-ping, SONG Huai-he, CHEN Xiao-hong. Advances on the synthesis of carbon-encapsulated metal nanoparticles[J]. *Chemistry*, 2005(1):23-29.
- [4] HAO Chun-cheng, XIAO Feng, CUI Zuo-li. Preparation and structure of carbon encapsulated copper nanoparticles [J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2008, 10(1):47-51.
- [5] Schaper A K, Hou H, Greiner A, et al. Copper nanoparticles encapsulated in multi-shell carbon cages[J]. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 2004, 78(1):73-77.
- [6] BIN Xiao-bei, CHEN Jia-zang, CAO Hong, et al. Preparation of graphene encapsulated copper nanoparticles from $\text{CuCl}_2\text{-GIC}$ [J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2009, 70(1):1-7.

Synthesis of carbon-encapsulated copper nanoparticles by detonation method*

LI Xiao-jie, ZHANG Xiao-jun, LUO Ning, WANG Xiao-hong
(State Key Laboratory of Structural Analysis for Industrial Equipment,
Dalian University of Technology, Dalian 116023, Liaoning, China)

Abstract: $\text{Cu}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3)_2$ was mixed with oleic acid and RDX according to a certain proportion to prepare the reactant. The obtained mixed explosives were ignited by the detonators under nitrogen protection in an explosion vessel to synthesize carbon-encapsulated copper nanoparticles. The detonation products were black powders. The shape, composition and structure of the detonation products were characterized by using a transmission electron microscope (TEM) and X-ray diffraction (XRD) analysis. The XRD patterns show that the carbon-encapsulated copper nanoparticles are of cubic crystal structure and the average particle size is 20.2 nm in diameter. The TEM photographs display that the carbon-encapsulated copper nanoparticles are of spherical shape about 10~40 nm in diameter with 3~5 nm thick graphitic carbon or amorphous carbon shells. The results indicate that the detonation soot consists of copper as cores, and graphite and amorphous carbon as carbon-coating layers. Meanwhile, the formation mechanism of the carbon-encapsulated copper was tentatively discussed.

Key words: mechanics of explosion; core-shell structure; detonation method; carbon-encapsulated copper nanoparticles

* Received 23 December 2010; Revised 17 January 2011

Supported by the National Natural Science Foundation of China (10872044, 10972051, 10902023)

Corresponding author: ZHANG Xiao-jun, xiaojunmissyou@163.com