

碳包覆纳米铜粒子的制备及抗氧化性能

李丽萍¹, 张海燕¹, 林锦¹, 庞晋山¹, 贺春华¹, 宁 铨²

(1. 广东工业大学 材料与能源学院, 广州 510006;

2. 广东工业大学 实验教学部, 广州 510006)

摘 要:以碳粉和铜粉为原料,碳粉和铜粉的质量比分别为 4:1、3:2、2:3、1:4 时,采用碳弧法制备 4 种碳包覆纳米铜粒子;采用 X 射线衍射(XRD)、透射电子显微镜(TEM)、热重分析(TGA)和差示扫描量热法(DSC)对样品的物相结构组成、形貌、尺寸、相组成以及抗氧化性能进行研究;并对影响碳包覆纳米铜粒子粒径以及制备速率的因素进行研究。结果表明:碳包覆纳米铜粒子具有典型的核壳型结构,内核为面心立方的金属铜,外壳为石墨碳层;碳包覆铜纳米颗粒的粒径为 20~60 nm,粒径随着样品电极中的金属铜含量、放电电流、反应气压的增加而增大;随着样品电极中金属铜含量的增加以及放电电流的增大,碳包覆纳米铜粒子的制备速率加快,而反应气压对制备速率没有明显的影响;随着铜含量的增加,内部铜核具有进一步晶化的趋向,铜对外层碳层的石墨化具有催化作用,铜含量越高碳的石墨化程度越明显;外面的碳层能有效阻止内核的纳米铜粒子的氧化,碳包覆纳米铜粒子比纯铜粉末表现出更好的抗氧化性能。

关键词:碳;纳米铜粒子;包覆;碳弧法;抗氧化性能

中图分类号:TB333

文献标志码:A

Preparation and anti-oxidation properties of carbon-coated copper nanoparticles

LI Li-ping¹, ZHANG Hai-yan¹, LIN Jin¹, PANG Jin-shan¹, HE Chun-hua¹, NING Xin²

(1. Faculty of Materials and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China;

2. Equipment and Lab Mangement Division, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

Abstract: Four different kinds of carbon-coated copper nanoparticles were synthesized by carbon arc discharge method using powder mixtures containing copper and graphite with mass ratios of graphite to copper of 4:1, 3:2, 2:3, 1:4, respectively. The structures, topographies, size distributions, phase compositions and anti-oxidation properties of those nanoparticles were characterized by X-ray diffratometry(XRD), transmission electron microscopy(TEM), thermogravimetric analysis(TGA) and differential scanning calorimety(DSC), respectively. And the factors influencing the particles size and the yield of carbon coated copper nanoparticles were also discussed. The results indicate that the carbon-coated copper nanoparticles show clear core-shell structure, the cores of the particles are copper, and shells of the particles are graphite carbon layers. The sizes of carbon coated copper nanoparticles are 20–60 nm, and the sizes of nanoparticles increase with increasing the copper content in sample electrode, meanwhile, the particles sizes increase accompanying the increase of the discharge current and reaction pressure. The yield of carbon coated-copper nanoparticles increases with the increase of the copper content, while reaction gas pressure has no significant effect on the yield. And with the increase of copper content, the inner copper core has a trend of further crystallization. Copper possesses catalysis to the external carbon layers, and the graphitization degree becomes more obvious as the content of

基金项目:国家自然科学基金资助项目(20971027);高等学校博士学科点专项科研基金资助项目(20094420110005);广东省自然科学基金资助项目(07001769, 9251009001000006);广东省科技计划资助项目(2009A030301008, 2009B090300017);粤港关键领域重点突破招标项目(20071683);广州市科技计划资助项目(2009J1-C381)

收稿日期:2009-06-24;修订日期:2010-06-29

通信作者:张海燕,教授,博士;电话:020-39322572;E-mail:hyzhang@gdut.edu.cn

copper increases. The outside graphitic carbon layers effectively prevent unwanted oxidation of the copper inside. The anti-oxidation property of carbon-coated copper nanoparticles is superior to that of the pure copper powder.

Key words: carbon; copper nanoparticle; coating; carbon arc discharge; anti-oxidation property

由于纳米铜粉(10~100 nm)具有尺寸小、比表面积大、电阻小、量子尺寸效应、宏观量子隧道效应等特点,近年来纳米铜粉作为一种新型的材料受到了广泛关注。纳米铜粉是高导电率、高强度纳米铜材不可缺少的基础原料。1995年IBM的HU等指出纳米铜由于低电阻可用于电子连后,引起电子界的极大兴趣^[1]。纳米铜粉可用于制造导电浆料(导电胶、导磁胶等),其浆料可应用于微电子工业中的涂布、封装、连接等^[2];纳米铜颗粒具有极高的活性和选择性,可以作为优良的催化剂广泛用于冶金和石油化工中,在分子聚合物的氢化和脱氢反应中,纳米铜粉作为催化剂有极高的活性和选择性,在乙炔聚合反应用来制作导电纤维的过程中,纳米铜粉是有效的催化剂^[3];另外,纳米铜粉具有低熔点、各向同性、低剪切强度、温度适用范围广等优点,可以作为添加剂添加到润滑油中制备高级润滑剂^[4-9],且其具有优异的抗磨、减摩、抗极压、自修复性能及环境友好等优点;纳米铜粉也是无机复合材料中不可缺少的基础原料^[10-11]。

由于纳米铜粒子所具有的特殊体积和表面效应,使其处于高度活化状态,对所处环境如温度、湿度等特别敏感,容易与环境中的气体、液体分子发生交互作用使得暴露于空气中的纳米铜粒子表面极易被氧化,从而引起纳米铜粒子稳定性下降并丧失其活性,给存储和使用带来很大的困难。

碳包覆纳米技术是一种在金属粒子表层包覆性质相对稳定的碳层的技术,从而使金属粒子可以不受环境的影响而发生物理化学变化,比如氧化反应和水解反应等,并且外壳能改善内核粒子的表面电性以及表面活性,有效地防止金属纳米粒子长大和团聚,同时,通过表面包覆可以将外壳碳层特有的性能赋予内核粒子的新型材料保护技术。由于碳壳可以在很小的空间内禁锢金属物质,可避免环境对纳米金属材料的影响,解决纳米金属粒子在空气中不能稳定存在的问题^[12],这种技术为制备超细金属纳米粒子和研究金属纳米粒子的性质提供了一种新的途径。碳包覆纳米材料保护技术大大地拓展了纳米金属颗粒材料的应用范围,使其在化学、材料、物理等诸多领域有着巨大的潜在应用价值^[13]。已有多项制备碳包覆金属纳米颗粒的方法被报道,包括电弧放电法^[14-17]、离子束法^[18]、化学气相沉积法^[19-20]等。

本文作者采用直流碳弧法,在惰性气体 Ar 气氛保护下放电制备碳包覆纳米铜粒子,并对碳包覆纳米铜粒子的制备工艺和影响因素以及产品的抗氧化性能进行研究。

1 实验

1.1 实验原料

微米级石墨粉,纯度为 98.0%,由广东汕头市西陇化工厂生产;微米级铜粉,纯度为 99.8%,由上海龙昕科技发展有限公司生产;石墨电极,纯度为 99%,由上海碳素厂生产;甲苯,纯度为 99%,由天津市富侨精细化工有限公司生产;Ar,纯度为 99.0%,由广州卫康气体公司生产。

1.2 样品制备

本实验采用直流碳弧法制备碳包覆纳米铜粒子。碳弧法是利用正负极电极之间强大的电流产生的高温,使碳和铜样品在高温下迅速气化,并在反应器上迅速冷却形成具有独特纳米结构的材料—碳包覆纳米铜粒子。将石墨粉和铜粉(均为微米级)置入烧杯中,在搅拌的同时向混合粉体中加入少量酒精以保证其充分混合,然后将混合后的粉体放入金相试样镶嵌机中压制成直径为 24 mm、高度为 20~25 mm 的圆柱状样品电极。

1.3 产物的表征与分析

采用 RIGAKU-L3320041 型 X 射线衍射仪(Cu K α 辐射)对样品进行物相及晶体结构分析,石墨单色器,工作电压 40 kV,电流 80 mA,扫描范围 10°~80°,扫描速度 6(°)/min;采用 JEM-2010 型透射电镜观测粉末样品的形貌、尺寸及分布;采用差示扫描量热仪 DSC Q2000 分析纳米粒子的抗氧化性能。

1.4 碳包覆纳米铜粒子制备速率的计算

碳包覆纳米铜粒子的制备速率是指单位时间内能制备出纳米粒子的质量。由于碳弧制粉设备不能连续进行放电,放电几分钟就需停止,以免高温损伤仪器,因此制备时间应该包括放电时间和间歇时间,制备速

率(s)的计算公式为

$$s = \frac{m}{t} \quad (1)$$

式中： m 为制备的纳米粒子的质量， t 为放电时间和间歇时间之和。

2 结果与讨论

2.1 碳包覆纳米铜粒子的表征

2.1.1 XRD 分析

图1所示为不同铜含量的样品电极制备的碳包覆纳米铜粒子的XRD谱。电极样品中铜含量(质量分数)分别为20%、40%、60%、80%。从图1可以看出样品中铜含量的不同，制备出的碳包覆纳米铜粒子所对应的XRD谱也有很大的差别。铜含量为40%、60%和80%的碳包覆纳米铜粒子的XRD谱在 2θ 为 43° 、 51° 和 74° 处均有清晰的衍射峰，对应的 d 值分别为0.2087、0.1808、0.1278 nm，查阅PDF卡片(PDF 04—0836)其对应为面心立方铜晶体的三强峰，分别对应铜的(111)、(200)和(220)面，并且铜含量高的原料制备的碳包覆纳米铜粒子的衍射峰比铜含量低的原料制备的碳包覆纳米铜粒子的衍射峰明显增强。由此可见，随着原料中铜含量的增加，碳包覆纳米铜粒子对应的衍射峰明显增强，说明随着铜含量的增加金属铜有晶化的趋势；而铜含量为20%的样品所对应的XRD谱，其中铜的衍射峰非常微弱；铜含量为20%的原料制备的碳包覆纳米铜粒子在 2θ 为 36° 处出现了漫散射峰；而铜含量为60%的原料制备的碳包覆纳米铜粒子在 2θ 为 27° 和 36° 处出现了清晰的衍射尖峰，对应的 d 值为0.3364 nm和0.2470 nm，查阅PDF卡片这是石墨碳的特征峰(PDF 46—0945)。铜含量为20%的样品中碳以非晶态形式存在，而铜含量为60%、80%的原料制备的碳包覆纳米铜粒子表层的部分碳转变为石墨态，出现了石墨的衍射尖峰。可见，铜含量的增加能够促进碳的石墨化。XRD分析表明样品中没有铜的碳化物和氧化物，这可以从碳包覆铜的生长机理来讨论。这是由于在制备过程中，首先在电场的作用下氩气电离，形成 Ar^+ 等离子体和电子， Ar^+ 在电场作用下，从阳极开始加速，形成高速正离子流，轰击底部电极，动能转变为热能，温度达到数千摄氏度。使样品中的Cu、C迅速气化，Cu扩散离开放电区域后在腔体迅速团聚为原子团，作为金属，Cu的扩散速率大，在表面张力作用下其也会球化，形成球形粒子，而碳原子会粘附在熔融的Cu纳米粒子上，最终形成核壳型纳米

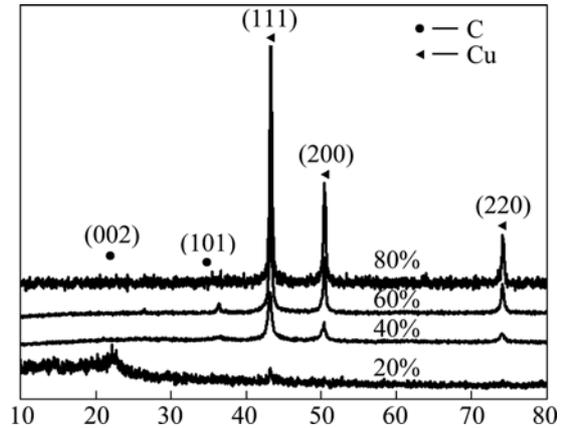


图1 用不同铜质量分数的原料制备的碳包覆纳米铜粒子的XRD谱

Fig.1 XRD patterns of carbon-coated copper nanoparticles with different mass fractions of copper

粒子，并在不锈钢器壁沉积。随着样品中铜含量的增加，从样品中蒸发出来的气态铜原子数量也会随之增加，铜原子的增加必然导致形成的纳米粒子粒径增大，因此，Cu含量较高时具有较强的铜衍射峰。

由于样品的XRD测试是在制备后两个月后进行的，在Cu含量20%的样品的XRD谱中没有发现铜的氧化物衍射峰，可见碳包覆纳米铜粒子在常温下有较好的抗氧化能力。

2.1.2 TEM 分析

图2(a)和(b)所示分别为以铜含量为40%、60%的原料制备的碳包覆纳米铜粒子的TEM像。从图2(a)可以看出，粒子成球形或准球形且大小比较均匀，粒径在50 nm左右，粒子表面比较光滑，部分纳米粒子之间有粘连现象，没有明显的团聚现象；从图2(b)可以看出，碳包覆纳米铜粒子呈不规则形状，包覆铜粒子的碳层不呈球形包覆，外部碳层具有明显的定向生长的趋势，碳包覆层具有定向生长的趋势。可见，铜含量的增加对碳的定向生长具有促进作用。图2(c)所示为碳包覆纳米铜粒子的TEM衍射花样，可以看出碳包覆纳米铜粒子的衍射花样是两套不同的晶带单晶衍射斑点的叠加。由此说明碳包覆纳米铜粒子内的铜粒子具有孪晶现象。根据衍射斑点计算可以得出内核区域晶体的晶面间距为0.21 nm，这与XRD谱中铜的衍射主峰所对应的晶面间距一致，对应的晶面是(111)，表明金属核颗粒是由单晶铜组成的，其为面心立方的单晶铜。图2(d)所示为图2(a)中B区域的纳米粒子外层区域的TEM衍射花样，从图中衍射环计算得出内环、外环对应的晶面间距分别为0.2470、

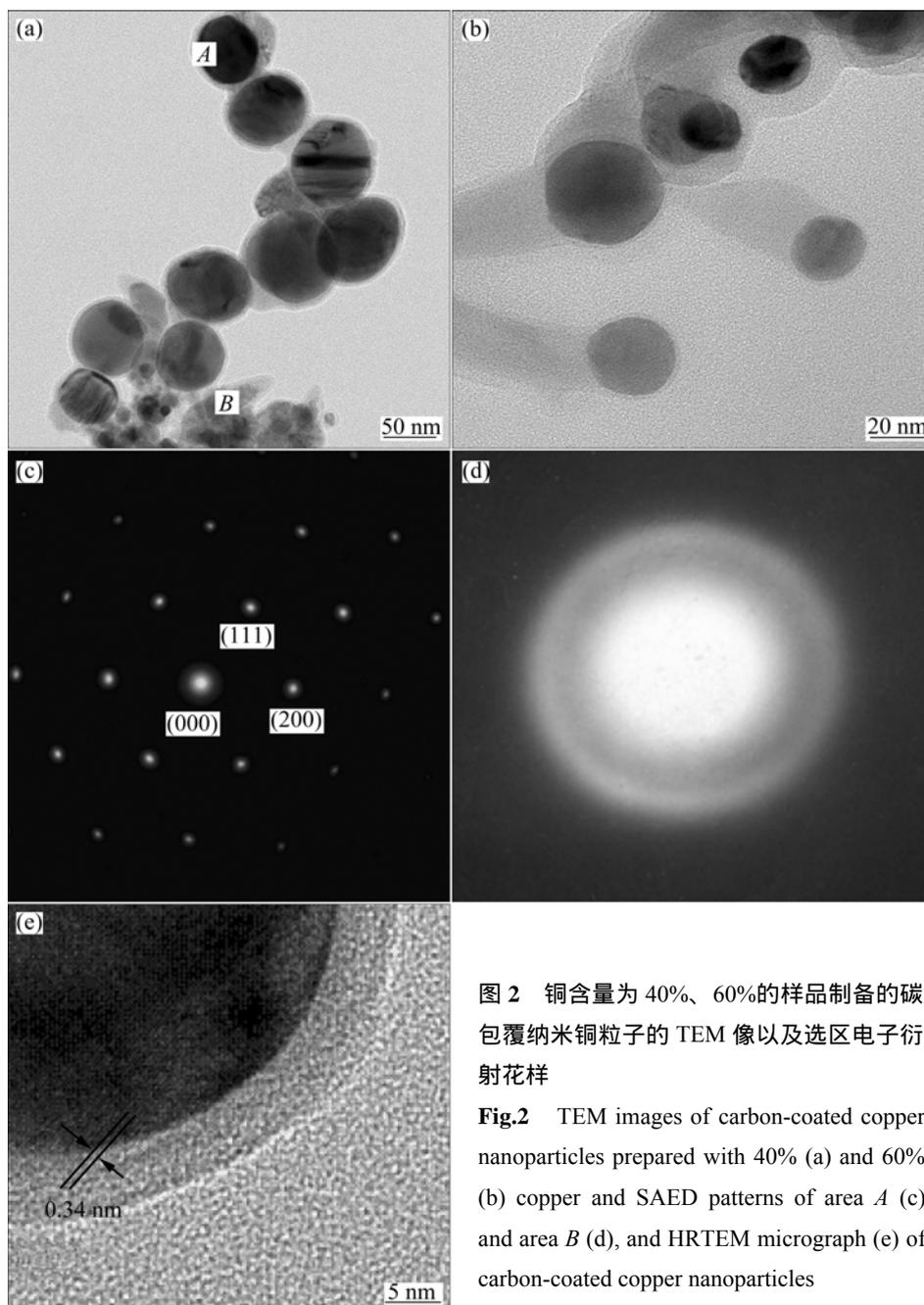


图 2 铜含量为 40%、60% 的样品制备的碳包覆纳米铜粒子的 TEM 像以及选区电子衍射花样

Fig.2 TEM images of carbon-coated copper nanoparticles prepared with 40% (a) and 60% (b) copper and SAED patterns of area A (c) and area B (d), and HRTEM micrograph (e) of carbon-coated copper nanoparticles

0.336 4 nm, 这与 XRD 谱中碳的衍射峰对应的晶面间距一致, 对应的晶面为(101)、(002), 因此可以看出外层碳层为石墨碳层。图 2(e)所示为碳包覆纳米铜粒子的高分辨 TEM 像, 能够清楚地看到碳层与金属铜内核之间的界面层, 外层碳包覆层厚度为 3~4 nm, 对内部金属核心的研究发现, 内部的金属核在一定的区域内呈规则排列, 同时外包覆层间距为 0.34 nm, 说明碳包覆纳米铜颗粒为石墨片层包覆结构, 这与 XRD 谱中碳的主衍射峰对应的晶面间距一致, 对应的晶面是(002), 故可知粒子外壳为类石墨结构碳层。

2.2 碳包覆纳米铜颗粒的抗氧化性能分析

常温下, 碳几乎不与任何气体发生化学反应, 但当温度升高到一定值时, 将会发生氧化反应, 且随着温度的升高, 氧化反应速度加快。碳与气体之间的反应属于气-固相反应, 氧化速度取决于气体分子向碳材料内扩散速度和气体在反应面上的化学反应速度, 前者与气孔率等宏观组织结构有关, 后者与碳材料的基本结构性质(活化能)、使用温度和其内部所含杂质(催化作用)有关^[21]。采用热重法和差示扫描量热仪测定碳包覆铜纳米颗粒的抗氧化性能。实验中取约 2 mg

碳包覆铜纳米颗粒置于陶瓷框中，在 30 mL/min 空气气氛中以 20 /min 的加热速率由室温升温至 575 ，所得的 TGA—DSC 曲线如图 3 所示。

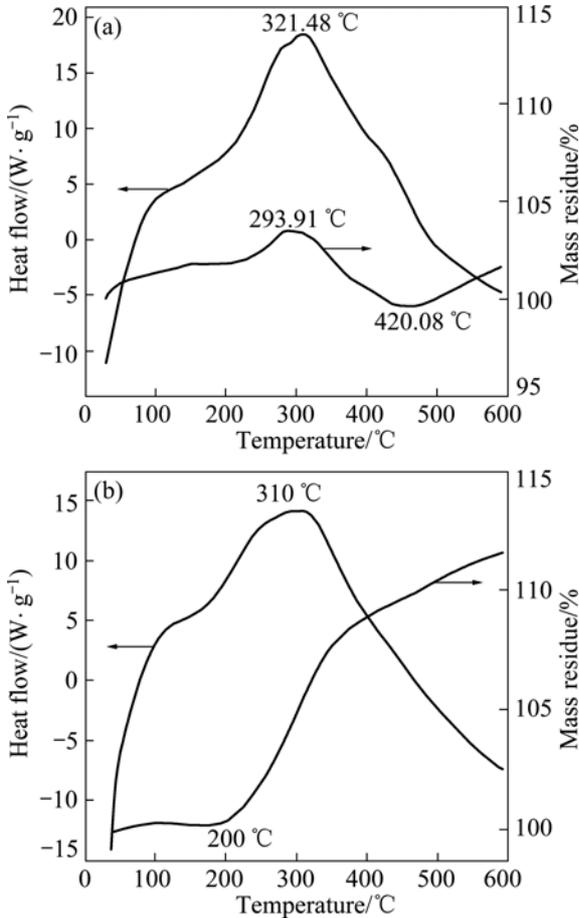


图 3 纯铜粉和碳包覆纳米铜粒子的 TGA - DSC 曲线
Fig.3 TGA — DSC curves of carbon coated copper nanoparticles (a) and pure copper particles (b)

图 3(a)所示为实验制备的碳包覆纳米铜粒子的 TGA—DSC 曲线，从室温到 293.91 时，碳包覆纳米铜粒子质量增加约 3.4%，这是由于在此温度下碳与空气反应的速率较低，此时主要是未包覆的铜粒子与空气中的氧气反应，发生如下反应：



从 293.91 到 420.08 表面覆的碳开始出现氧化，同时可以看出在 321.48 时碳的氧化反应速率达到最大值，此时有一个明显的放热峰。由于表面碳层的氧化也导致碳包纳米铜粉体质量的迅速降低，在 420.08 时质量损失率达到最大值(损失率为 3.6%)。该过程发生如下反应：



当温度达到 420.08 时，随着外层碳包覆层的减薄，又有一部分纳米铜粒子暴露在空气中被氧化，碳包铜粒子出现明显的质量增加现象，发生反应式(2)。

从室温到 575 测试完毕，整个过程中碳包覆纳米铜粒子的质量增加 1.8%。

图 3(b)所示为纯铜粉的 DSC—TGA 曲线，可以看出从 200 开始，铜粉有明显的氧化现象，当温度为 310 时有明显的放热峰，此时氧化反应速率最高。从室温到 575 的整个过程中，铜粉质量共增加 12%。在此过程中发生反应式(2)。

从上述比较分析可以看出，铜粉质量明显增加，说明其在高于 200 条件下易与氧气反应，而碳包覆纳米铜粒子在整个过程质量增加并不明显，从而说明碳包覆纳米铜粒子具有优越的抗氧化性能，外层的石墨碳层能够很好地保护内部的铜粒子核。

2.3 碳包覆纳米铜粒子的粒径

2.3.1 放电样品电极金属含量对碳包覆纳米铜粒子粒径的影响

图 4 所示为在放电电流 150 A，反应气压 0.05 MPa 的条件下不同铜含量(分别为 20%、40%、60%、80%)样品电极制备的碳包覆纳米铜粒子的粒径情况。从图 4 可以看出，随着金属铜含量的增加纳米粒子的平均粒径也随之增大。当金属铜含量较低时碳包覆纳米铜粒子的粒径较小，铜含量为 20%的样品制备的纳米粒子粒径为 36 nm；随着样品中电极金属铜含量的增加，制备的纳米粒子的粒径也随之增大，当样品电极的金属铜含量达到 80%时，制备的纳米粒子粒径达到

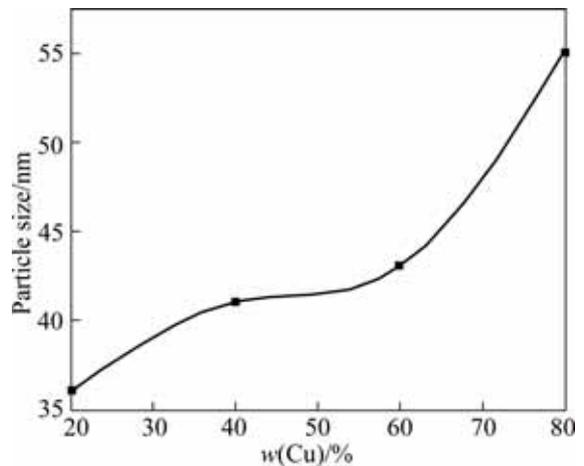


图 4 碳包覆纳米铜粒子粒径随金属铜含量的变化

Fig.4 Particle size of carbon-coated copper nanoparticles as function of copper mass fraction

55 nm。由此可见, 样品电极金属铜含量的提高会使所制备的碳包覆纳米铜粒子的粒径增大。随着样品电极中铜含量的增加, 单位时间从样品电极中溅射出来的铜原子会显著增加。根据 V-L-S 模型^[22], 从样品电极中溅射出来的气态铜原子和铜原子在离开电弧放电区域后, 温度迅速降低达到临界温度^[23], 气态铜原子凝结形成纳米团簇, 并不断吸收气体原子长大形成纳米粒子; 随着温度的进一步降低, 高熔点的碳首先凝结成固体并在表面析出, 当达到一定厚度后由于表面碳层的阻隔纳米原子将不再吸收气体原子, 此时碳包覆纳米铜粒子就停止生长。因此, 随着铜含量的增加, 碳包覆纳米铜粒子的粒径也随之增大^[24]。

2.3.2 放电电流对碳包覆纳米铜粒子粒径的影响

图 5 所示为在不同放电电流下制备的碳包覆纳米铜粒子粒径情况(原料样品电极中铜含量为 60%)。从图 5 可以看出, 纳米粒子的粒径随着电流的增大而增大。当电流小于 125 A 时, 电流的改变对纳米粒子粒径的影响较小, 放电电流为 50 A 时纳米粒子的粒径为 31 nm; 当电流增加到 125 A 时, 纳米粒子粒径增加到 40 nm; 当放电电流继续增加时, 纳米粒子的粒径增大速率加快, 当电流达到 200 A 时, 碳包覆纳米铜粒子的粒径增大到 61 nm。当电流较小时, 从样品电极中轰击出的原子较少, 气态原子离开放电区域后, 温度降低。当腔体中的原子密度接近临界原子密度^[23]时, 在腔体凝聚为原子团簇。由于周围的气态原子较少, 纳米粒子生长速度缓慢, 因而纳米粒子粒径较小, 随着电流的增大, 从样品电极中轰击出的气态原子数量也随之增加, 则纳米粒子生长速度加快, 粒径变大^[24]。

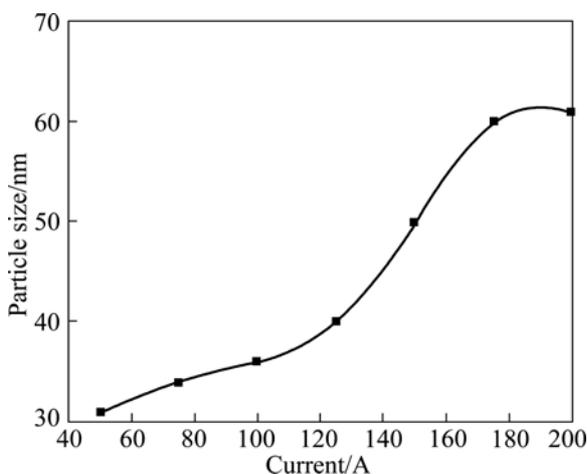


图 5 碳包覆纳米铜粒子粒径随电流的变化

Fig. 5 Variation of particle size of carbon-coated copper nanoparticles with current

2.3.3 反应气压对碳包覆纳米铜粒子粒径的影响

图 6 所示为在样品电极金属铜含量为 60%, 放电电流 150 A 的条件下, 不同的反应气压下制备的碳包覆纳米铜粒子的粒径。从图 6 可以看出, 碳包覆纳米铜粒子的粒径随着反应气压的增加而增大, 当反应气压为 0.02 MPa 时, 纳米粒子的粒径为 26 nm; 当气压为 0.06 MPa 时, 纳米粒子粒径增大到 35 nm; 而当气压增加到 0.08 MPa 时, 纳米粒子的粒径迅速增大到 60 nm。当气压较低时, 从样品电极中蒸发出来的气体原子由于受到较少氩气原子的阻挡, 气态样品电极原子可以迅速扩散离开放电区域, 并降温冷凝为纳米粒子。由于凝固时间较短, 因此外层并不能形成完备的包覆碳膜, 随着反应气压的增大, 气态样品电极中原子扩散离开放电区域的速度减慢, 因此形成纳米粒子时间较长; 同时, 纳米粒子中的碳原子向纳米粒子表层扩散的时间也较长, 因此形成的纳米粒子粒径较大。当气压增大到 0.08 MPa 时出现的纳米粒子粒径突然增大, 是因为气压增大, 形成的纳米粒子扩散速度缓慢, 在高温放电区域多个纳米粒子融合成为一个大的纳米粒子^[24]。

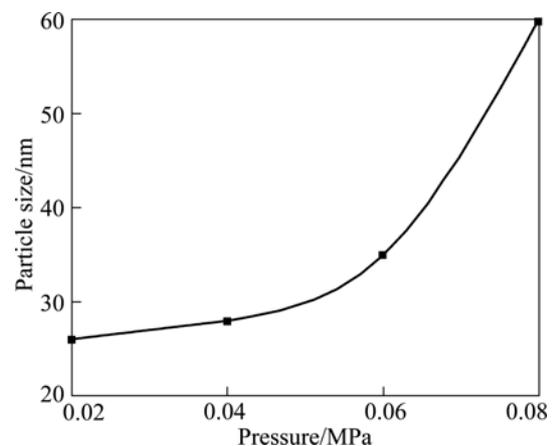


图 6 不同气压下制备的碳包覆纳米铜粒子的粒径

Fig. 6 Particle sizes of carbon-coated copper nanoparticles prepared under different pressures

2.4 碳包覆纳米铜粒子的制备速率

2.4.1 金属铜含量对碳包覆纳米铜粒子制备速率的影响

图 7 所示为在放电电流 150 A, 反应气压 0.05 MPa 的条件下, 不同的碳铜比例(其中铜含量分别为 20%、40%、60%、80%)样品电极制备碳包覆纳米铜粒子的制备速率。从图 7 可以看出, 样品电极金属铜含量对纳米粒子的制备速率有很大的影响, 铜含量为 20% 的电极制备的碳包覆纳米铜粒子的制备速率只有 1.77

mg/min;当铜含量为80%时,纳米粒子的制备速率为25 mg/min,是铜含量20%的电极制备速率的14倍。可见,金属铜含量对制备速率的影响很大。

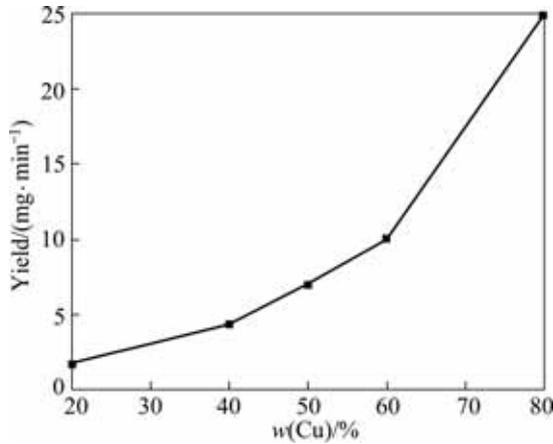


图7 不同金属铜含量电极制备碳包覆纳米铜粒子的制备速率

Fig.7 Yields of carbon-coated copper nanoparticles with different mass fractions of copper

由于金属铜的熔点和沸点都远低于碳的熔点和沸点,在高温下金属铜的蒸发速度远高于碳的蒸发速度。因此,随着样品电极中金属铜含量的增大,电极的蒸发速率加快,从而金属铜含量高的样品电极制备碳包覆纳米铜粒子的速率高于低金属铜含量的电极。

2.4.2 放电电流对碳包覆纳米铜粒子制备速率的影响

图8所示为在金属铜含量为60%的碳铜样品电极,在反应气压为0.05 MPa的条件下,不同放电电流制备碳包覆纳米铜粒子的制备速率。可以看出,当放

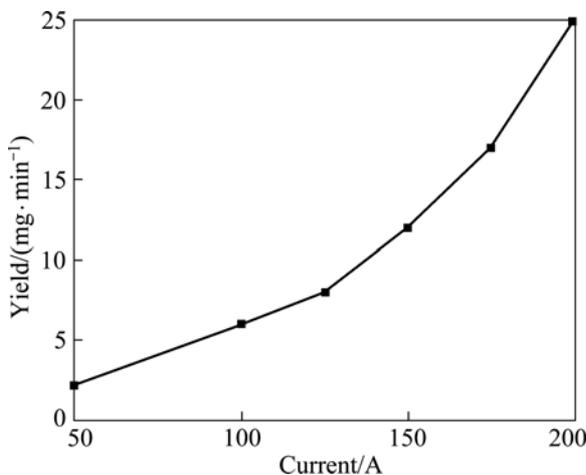


图8 不同放电电流制备碳包覆纳米铜粒子时的制备速率
Fig.8 Yields of carbon-coated copper nanoparticles prepared at different currents

电电流较小时,纳米粒子的制备速率低,电流为50 A时,碳包覆纳米铜粒子的制备速率为2.2 mg/min;当电流增加到200 A时,纳米粒子的制备速率可以达到25 mg/min,制备速率提高了11倍。可见,提高放电电流可以大大加快纳米粒子的制备速率。但是放电电流不能过大,过大的电流会将样品电极击碎,从而不能放电。

碳包覆纳米铜粒子的制备速率直接取决于放电区域的温度,放电区域温度高,则单位时间内从样品电极中蒸发的气态原子数量多,从而纳米粒子的制备速率高。而放电电流的大小决定着整个放电区域的温度,因此随着放电电流的增加,碳包覆纳米铜粒子的制备速率增加。

2.4.3 反应气压对碳包覆纳米铜粒子制备速率的影响

图9所示为在样品电极铜含量为60%,放电电流为150 A的条件下,不同反应气压下制备碳包覆纳米铜粒子的制备速率。从图9可以看出,反应气压对碳包覆纳米铜粒子制备速率的影响不是非常明显,纳米粒子的制备速率一直维持在11~14 g/min,从而可见,反应气压的改变不能对纳米粒子的制备速率产生直接的影响,反应气压与制备速率没有直接关系。

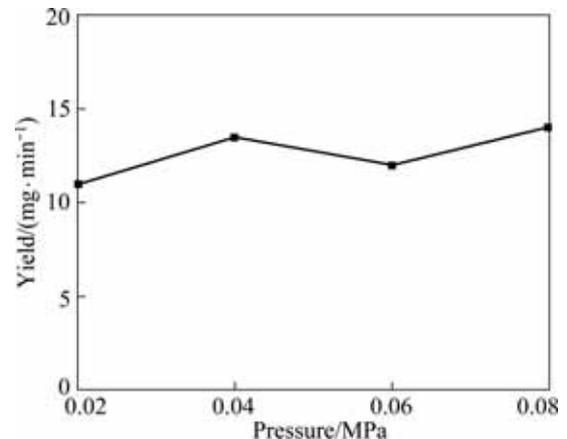


图9 在不同反应气压下制备碳包覆纳米铜粒子的制备速率

Fig.9 Yields of carbon-coated copper nanoparticles prepared under different reaction pressures

3 结论

1) 采用碳弧法用铜粉和石墨的混合物为阳极可以制备碳包覆纳米铜粒子,碳包覆纳米铜粒子内核为铜核,金属铜核不是完整的单晶结构,铜核内有孪晶等缺陷,纳米粒子外壳为多层碳膜。

2) 采用碳弧法制备的碳包覆纳米铜粒子的形状基本为球形,粒径为20~60 nm,没有明显的团聚现象。碳包覆纳米铜粒子的粒径随金属铜含量的增加而增加,随着放电电流的增加而增大,随着反应气压的增加而增大。

3) 碳包覆纳米铜粒子在常温下是比较稳定的,在常温下碳层能较好地保护包覆在其中的纳米铜粒子。

碳包覆纳米铜粒子的TGA—DSC分析表明,其在600下是比较稳定的,且石墨碳层能较好地保护包覆在其中的纳米铜粒子。

4) 影响碳包覆纳米铜粒子的制备速率的主要因素是样品电极中金属铜的含量和放电电流,制备速率随着样品电极中金属铜含量和放电电流的增加而加快,反应气压对碳包覆纳米铜粒子的制备速率没有明显影响。

REFERENCES

- [1] PEKKA H, EERO R. Dislocation initiation in copper — A molecular dynamics study[J]. *Nanostructured Materials*, 1999, 11(5): 587–594.
- [2] LI Zai-yuan, GONG Pan-wei, ZHAI Yu-chun. Effect of granularity on anti-oxidizing ability of copper nano-powder[J]. *Journal of Iron and Steel Research, International*, 2007, 14(5): 126–129.
- [3] 楚广, 唐永建, 刘伟, 罗江山, 黎军, 杨天足. 纳米铜粉的制备及其应用[J]. *金属功能材料*, 2005, 12(3): 18–21.
CHU Guang, TANG Yong-jian, LIU Wei, LUO Jiang-shan, LI Jun, YANG Tian-zu. The preparation technology and application of nanocrystalline copper powder[J]. *Metallic Functional Material*, 2005, 12(3): 18–21.
- [4] HISAKADO T, IUTA K, SAITOU K. The effects of copper particles and oleic acid on the friction and wear characteristics of ceramic in ethanol[J]. *Wear*, 1996, 197: 280–285.
- [5] WANG Xiao-bo, LIU Wei-min, YAN Feng-yuan. Synthesis of diakyl dithiophosphate surface-capped copper nanoclusters[J]. *Chemistry Letters*, 2004, 33(2): 196–197.
- [6] 欧雪梅, 葛长路, 汪剑, 王博, 朱华. 润滑油添加剂分散纳米铜的摩擦学性能[J]. *中国矿业大学学报*, 2005, 34(5): 640–643, 659.
OU Xue-mei, GE Chang-lu, WANG Jian, WANG Bo, ZHU Hua. Tribological properties of nano copper powder dispersed by additives of lubricant[J]. *Journal of China University of Mining & Technology*, 2005, 34(5): 640–643, 659.
- [7] 夏延秋. 摩擦表面无机保护膜摩擦学研究进展[J]. *摩擦学学报*, 2004, 24(6): 576–580.
XIA Yan-qiu. Progress of tribology of inorganic protective films on friction surface[J]. *Tribology*, 2004, 24(6): 576–580.
- [8] 李斌, 夏延秋, 王晓波, 薛群基. 纳米Cu在聚乙二醇溶液中的摩擦磨损性能研究[J]. *摩擦学学报*, 2005, 25(5): 385–389.
LI Bin, XIA Yan-qiu, WANG Xiao-bo, XUE Qun-ji. Investigation of tribological properties of nano-Cu as additives in PEG-400[J]. *Tribology*, 2004, 25(5): 385–389.
- [9] WANG Xiao-li, XU Bin-shi, XU Yi. Preparation of nano-copper as lubrication oil additive[J]. *Journal of Central South University of Technology*, 2005, 12(2): 203–206.
- [10] LEE D W, KIM B K. Nanostructured Cu-Al₂O₃ composite produced by thermochemical process for electrode application[J]. *Materials Letters*, 2004, 58(3/4): 378–383.
- [11] 李在元, 翟玉春, 田彦文, 马江虹. 化学共沉淀-封闭循环氢还原法制备纳米W-Cu复合粉[J]. *稀有金属材料与工程*, 2005, 34(6): 965–969.
LI Zai-yuan, ZHAI Yu-chun, TIAN Yan-wen, MA Jiang-hong. Preparation of nanocrystal W-Cu composite powders by chemical coprecipitation and seal circulatory hydrogen reduction[J]. *Rare Metal Material and Engineering*, 2005, 34(6): 965–969.
- [12] 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, 68(1): 23–29.
HUO Jun-ping, SONG Huai-he, CHEN Xiao-hong. Advances on the synthesis of carbon-encapsulated metal nanoparticles[J]. *Chemistry*, 2005, 68(1): 23–29.
- [13] BANHART F, GROBERT N, TERRONES M. Metal atoms in carbon nanotubes and related nanoparticles[J]. *International Journal of Modern Physics B*, 2001, 15(31): 4037–4069.
- [14] SUN X C, GUTIERREZ A, YAEAMAN M J, DONG X L, JIN S. Investigation of magnetic properties and structure for carbon encapsulated nanoparticles of Fe, Co, Ni[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2000, 286(1): 157–160.
- [15] SUN X C, TOLEDO J A. Magnetic and microstructural properties of the assembly of Ni(C) nanoparticles[J]. *Current Applied Physics*, 2002, 2(2): 113–116.
- [16] SI Ping-zhan, ZHANG Zhi-dong, GENG Dian-yu, YOU Cai-yin, ZHAO Xin-guo, ZHANG Wei-shan. Synthesis and characteristics of carbon-coated iron and nickel nanocapsules produced by arc discharge in ethanol vapor[J]. *Carbon*, 2003, 41(2): 247–251.
- [17] SCHAPER A K, HOU H, GREINER A, SCHNEIDER R, PHILLIPP F. Copper nanoparticles encapsulated in multi-shell carbon cages[J]. *Applied Physics A*, 2004, 78(1): 73–77.
- [18] TIAN Y Y, NIWA O S, TOMITA M. Characterization and electrochemical properties of highly dispersed copper oxide/hydroxide nanoparticles in graphited-like carbon films prepared by RF sputtering method[J]. *Electrochemistry Communications*, 2002, 4(5): 468–471.
- [19] HAO G H, SCHAPER A K, WELLER F, GREINER A. Carbon nanotubes and spheres produced by modified ferrocene pyrolysis[J]. *Chemistry of Materials*, 2002, 14(9): 3990–3994.

- [20] SANO N, AKAZAWA H, KIKUCHI T. Separated synthesis of iron-included carbon nanocapsules and nanotubes by pyrolysis of ferrocene in pure hydrogen[J]. *Carbon*, 2003, 41(11): 2159–2179.
- [21] 姚七妹. 规则结构多孔炭的模板法制备与性能研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2005.
YAO Qi-mei. Synthesis and characterization of ordered porous carbon via a template method[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2005.
- [22] ZHANG Q L, O'BRIEN S C, HEATH J R, LIU Y, CURL R F H, KROTO W, SMALLEY R E. Reactivity of large carbon clusters: Spheroidal carbon shells and their possible relevance to the formation and morphology of soot[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1986, 90(4): 525–528.
- [23] BAI Xiao-ming, ZHENG Wei-tao, AN Tao. Superhard nano-multilayers and nanocomposite coatings[J]. *Progress in Natural Science*, 2005, 15(2): 97–107.
- [24] 陈进, 张海燕, 李丽萍, 陈天立. 核-壳型碳-铝复合纳米粒子的制备及其抗氧化性能研究[J]. *南京大学学报*, 2009, 45(2): 297–303.
CHEN Jin, ZHANG Hai-yan, LI Li-ping, CHEN Tian-li. Preparation and anti-oxidation performance of core-shell carbon coated aluminum nanoparticles[J]. *Journal of Nanjing University*, 2009, 45(2): 297–303.

(编辑 杨华)