

文章编号:1674-2869(2010)12-0060-05

石墨结构层包嵌 α -Fe 纳米粒子及其 前驱体的谱学研究

薛 俊^{1,2}, 杨 杰¹, 王胜军¹, 向厚奎¹, 王学华¹, 曹 宏¹

(1. 武汉工程大学材料科学与工程学院, 湖北 武汉 430074;

2. 武汉材料保护研究所, 湖北 武汉 430030)

摘 要: 石墨结构层包嵌铁纳米粒子是一种纳米尺度复合材料, 具有类似三明治的结构. 研究表明, 其拉曼光谱的 E_{2g_2} 模出现了红移, 说明铁纳米粒子外部原子将部分电荷转移给了碳网, 与其 X 射线光电子能谱的分析结果吻合. 2 阶和 3 阶石墨层间化合物前驱体的拉曼光谱与其它受主型石墨层间化合物的类似, 其内部层碳网和边界层碳网的 E_{2g_2} 模频率不同.

关键词: 石墨结构层; 铁纳米粒子; 层间化合物; 拉曼光谱; XPS

中图分类号: TB383 **文献标识码:** A **doi:** 10.3969/j.issn.1674-2869.2010.12.015

0 引 言

纳米金属粒子以其独特的物理、化学性质和巨大的潜在应用前景而备受关注, 但裸露的纳米金属粒子极易氧化、团聚^[1]. 将其包裹或包嵌到化学性质相对稳定的六角形碳网中形成碳包金属纳米粒子(Graphene Coated Metal Nano-particles, 简称 GCMNPs)复合材料是解决该问题的途径之一. 碳包金属纳米粒子有两种结构形式: 一种是将金属纳米粒子包嵌在两层或多层平面碳网之间^[2], 金属纳米粒子呈二维或准二维薄片状^[3], 为非封闭的三明治结构; 另一种由封闭碳壳包裹, 具有核/壳结构^[4]. 该类型 GCMNPs 的主要制备方法是金属氯化物的石墨层间化合物为前驱体, 经原位还原得到^[5]. 可包嵌的金属种类多, 成本低、易于大量合成. 20 世纪末以来的研究表明, GCMNPs 在催化、储氢、超导、二维磁性和减摩抗磨方面有着卓越的性能^[6-10], 但有关这类材料晶格动力学方面的研究鲜有文献报道. 本文用 Raman 光谱(RS)和 X 射线光电子能谱(XPS)对所制备的石墨结构层包嵌铁纳米粒子(Graphene Embedded Iron Nano-particles, 简称 GEINPs)进行了研究, 并与其前驱体——氯化铁石墨层间化合物(FeCl_3 Graphite Intercalation Compounds, FeCl_3 -GICs)进行了比较.

1 实 验

FeCl_3 -GICs 制备: 将天然鳞片石墨(内蒙兴河, LG50-99)和无水三氯化铁均匀混合, 置于 Al_2O_3 陶瓷反应罐中充 N_2 密封, 于 500 °C 保温 8 h, 自然冷却后用蒸馏水洗涤, 就得到了 FeCl_3 -GICs 前驱体. GICs 的阶数由反应物的摩尔比决定, 当石墨/ FeCl_3 摩尔比为 4/1 时产物为 2 阶, 编号为 GIC-2; 当摩尔比为 6/1 时产物为 3 阶, 编号为 GIC-3.

GEINPs 制备: 将一定量 FeCl_3 -GICs 前驱体与过量金属钾置于三口烧瓶中, 抽真空后在 240 °C 搅拌加热 4 h, 待产物自然冷却至室温后剔出剩余的金属钾, 用稀盐酸浸泡 1 h 以除去存在于鳞片表面的 Fe, 然后用蒸馏水洗涤至 pH=7, 于 80 °C 烘干就得到了 GEINPs 样品, 与 GICs 阶数对应分别编号为 GEINP-2 和 GEINP-3.

对所制备样品用 X 射线衍射(XRD, Shimadzu XD-5A 衍射仪, 30 kV \times 30 mA, CuK_α 辐射)分析其物相组成; 用 JEOL JEM-2010FEF 透射电镜(TEM)观察其显微结构, 用选区电子衍射(SEED)分析了样品中单一鳞片的物相; 用 Renishaw InVia Laser Confocal Raman Microscope 进行 RS 分析(632.8 nm 激光激发), XPS 的测试条件: VG Scientific Ltd. ESCALAB MK II, AlK_α 激发源.

收稿日期: 2010-08-12

基金项目: 国家自然科学基金(50774071/E0402); 湖北省教育厅科学研究项目(D20091505)资助

作者简介: 薛 俊(1976-), 女, 湖北宜都人, 博士研究生, 讲师. 研究方向: 功能材料和纳米材料.

2 结果及讨论

2.1 GISs、GEINPs 的成分与结构

所合成 FeCl_3 -GICs 的 XRD 结果显示(图 1),两个样品分别由 2 阶和 3 阶石墨层间化合物组成,阶结构纯净,但都有残余石墨和极少量未知杂质存在.也即是说,GIC-2 的结构是每隔两层石墨结构层插入了一层 FeCl_3 ,GIC-3 则是每隔三层石墨结构层插入了一层 FeCl_3 .

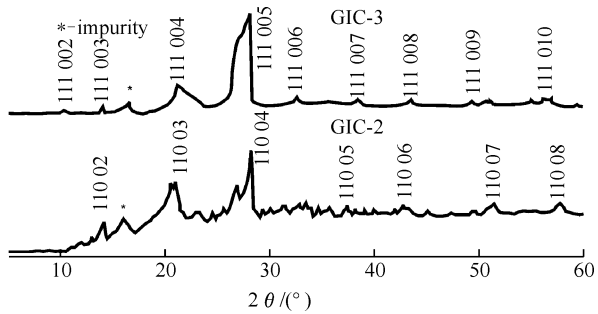


图 1 FeCl_3 -GICs 的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of FeCl_3 -GICs

图 2 是 GIC-2 还原产物 GEINP-2 的 XRD 图谱.从图 2 可以看到,样品由石墨、 α -Fe 和 KCl 组成.由于经过了多次酸洗、水洗,因此 α -Fe 和 KCl 都应该是包嵌在石墨结构层中间,而不是存在于外表.利用 Debby-Scherrer's 公式计算 α -Fe 的晶粒度为 17.1 nm.透射电镜观察表明(图 3a),GEINP-2 包含较多纳米粒子,它们基本呈等轴状,粒径 7.8~30.6 nm,平均 20.4 nm,与上述 XRD 分析得到的晶粒度基本吻合. SEED 图案(图 3b)为具有择优取向的多晶衍射环,计算出的 d 值分别与 α -Fe 和石墨的 PDF 卡片吻合.由此说明,GEINP-2 是铁包嵌在石墨结构层间的纳米复合材料.

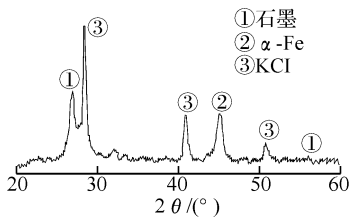


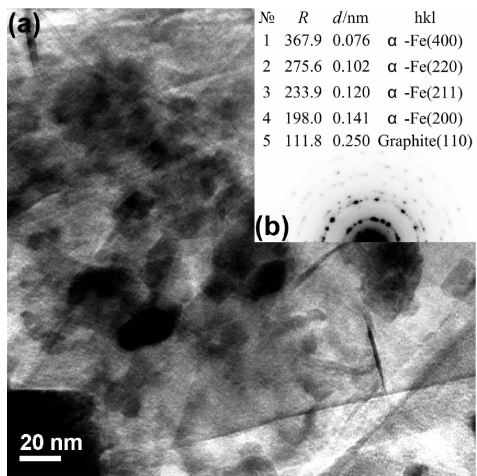
图 2 GEINP-2 样品的 XRD 图谱
Fig. 2 XRD pattern of GEINP-2

2.2 FeCl_3 -GICs 前驱体的 RS

石墨的空间群为 $P_{6_3mc} - d_{6h}^4$,在其布里渊区中心点 Γ 处,光学模的不可约表示为^[11]:

$$\Gamma = A_{2u} + 2B_{2g} + E_{1u} + 2E_{2g}$$

其中,二重简并模 E_{2g} 为拉曼活性,一个是位于 42 cm^{-1} 的层间刚性横切模 E_{2g_1} ,另一个是位于



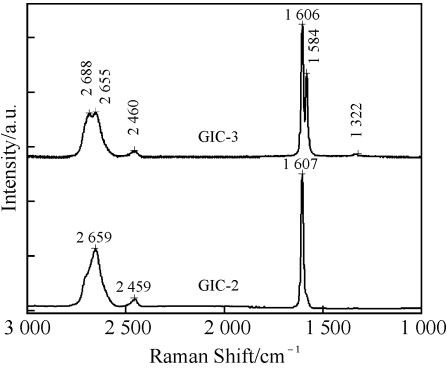
a-明场像;b-选区电子衍射花样

图 3 GEINP-2 的 TEM 照片

Fig. 3 TEM photograph of GEINP-2

1582 cm^{-1} 的层内伸缩模 E_{2g_2} ,通常称之为 G 带.对于多晶石墨在 1350 cm^{-1} 处还有一拉曼活性振动模,它是由无序诱发的、来源于布里渊区 M 点和 K 点的光学模,称之为 D 带. D 带来源于结构无序,其强度是石墨的结构完善程度的表征^[12].

在 FeCl_3 -GICs 的 Raman 光谱中(图 4),D 带强度缺失或很弱,说明样品具有很好的结构完整性;与石墨的理论振动频率相比,G 带出现了漂移和分裂.石墨层间化合物的一个最典型特征是存在阶结构.所谓 n 阶 GICs 就是指间隔 n 个石墨结构层后存在 1 个插入物层.因此,对于 $n \geq 3$ 的 GICs,其石墨结构层有两种型式:与插入物邻近的边界层和不与插入物层邻近的内部层.前者与插入物间存在电子交换,后者的电子结构基本保持原来的石墨结构层状态.3 阶 GICs 同时存在边界层和内部层,2 阶只存在边界层,但与 3 阶的相比又不相同.2 阶的边界层与 2 层插入物相邻,存在更多的电子交换,而 3 阶的边界层只与 1 层插入物相邻.对于 FeCl_2 -GICs 这样的受主型石墨层间化合物,边界层失去电子,力常数增大,G 带蓝移,失去电子越多蓝移越明显.内部层则基本保持不变.图 4 中,3 阶样品(GIC-3)的 G 带一分为二:高频支(1606 cm^{-1})指认为边界层的模振动,低频支(1584 cm^{-1})指认为内部层的模振动,波数与石墨 G 带理论值吻合;2 阶样品(GIC-2)的 G 带只有边界层的振动,而且频率比 GIC-3 的更高.图 4 中除一级 Raman 谱外,还出现了二级 Raman 散射: 2460 cm^{-1} 谱带与 G 模与 A_{2u} 模的组合频率一致,故将其指认为 $G + A_{2u}$; 2688 cm^{-1} 将其指认为 $2 \times D$;将 2655 cm^{-1} 和 2659 cm^{-1} 指认为 $2 \times D'$.



GIC-3 为 3 阶,GIC-2 为 2 阶
图 4 FeCl₃-GICs 的 Raman 光谱
Fig. 4 Raman spectra of FeCl₃-GICs

2.3 GEINPs 的 RS 和 XPS

GEINPs 样品的 Raman 光谱(图 5) 总体上与其前驱体的类似,因此谱带的归属与图 4 相同.从图 5 看到,由 3 阶 GICs 还原得到的 GEINP-3,其 G 带分裂为二:1 588 cm⁻¹和 1 578 cm⁻¹.前者半高宽 FWHM=37 cm⁻¹,后者 FWHM=11 cm⁻¹,强度低,是前者的 0.46,说明 GEINP-3 中的碳网存在两种状态:G 带的高频支振动与石墨的 E_{2g1} 模吻合,将其指认为石墨结构层的本征振动;低频支振动频率低于 E_{2g2},表明其电子密度高于前者. GEINP-2 则只有高频支(1 579 cm⁻¹)振动,即其碳网只存在一种状态.将这一现象与其结构联系,可推测石墨结构层与包嵌于其中的铁纳米粒子间可能存在电荷转移,铁纳米粒子的外部原子将其部分电子转移给了与之成包嵌关系的碳网.

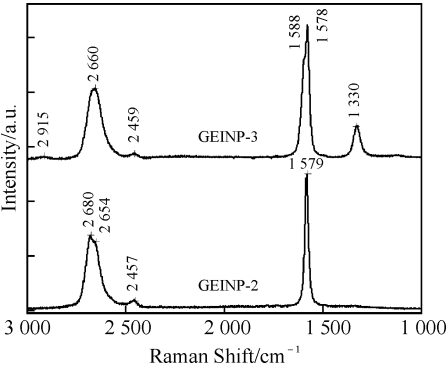
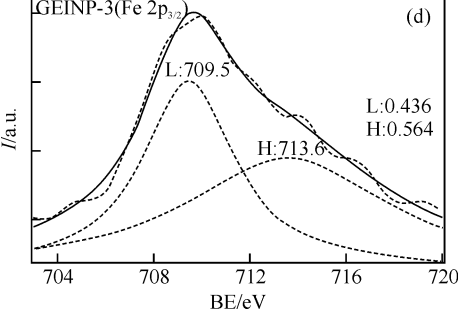
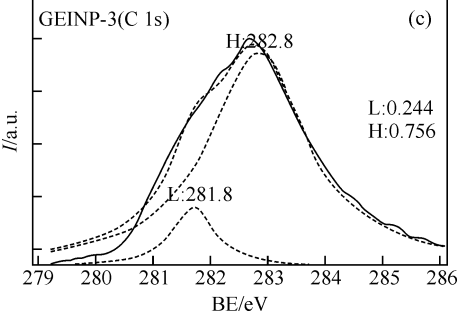
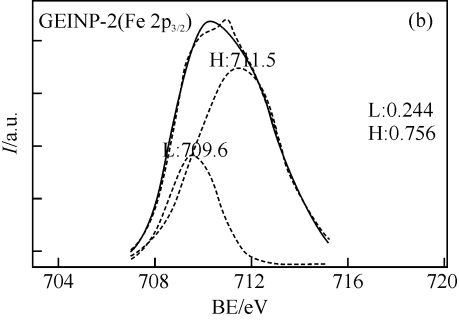
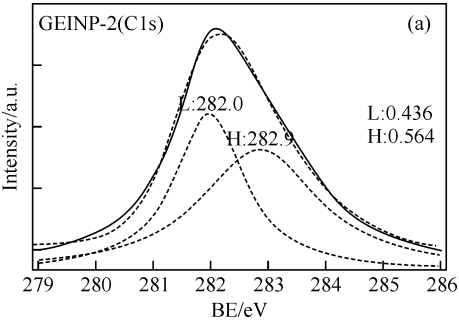


图 5 GEINPs 样品的 Raman 光谱(GEINP-3,GEINP-2 分别由前驱体 GIC-3, GIC-2 还原得到)

Fig. 5 Raman spectra of GEINPs (GEINP-3 is reduced from GIC-3,GEINP-2 is reduced from GIC-2)

图 6 是 GEINPs 的 XPS 结果.从 C1s 的分析结果看,由不同阶 GICs 还原得到的样品,其结合能(BE)基本一致.用 Lorentz 函数分峰拟合(图 6a,c),C1s 存在两种状态:一种状态结合能较高(记为 H 状态),BE=282.8 eV,与石墨的标准结



(图中虚线为实测曲线,实线为拟合曲线,拟合时采用 Lorentz 线型)

图 6 GEINPs 的 XPS

Fig. 6 XPS of the samples

合能吻合^[13];另一种状态结合能较低(记为 L 状态),BE=281.8~282.0 eV,说明部分石墨结构层得到了额外的电子. GEINP-2 中 H 状态略多于 L 状态,GEINP-3 中 H 状态远多于 L 状态.前者由 2 阶 GICs 还原得到,后者是 3 阶的还原产物.也就是说,GEINP-2 应该是间隔 2 层石墨结构层包嵌有铁纳米粒子,GEINP-3 是间隔 3 层石墨结构层

才包嵌才有金属纳米粒子. 因此,如果我们假定被包嵌的铁纳米粒子,其外层原子因逸出功与碳网不同,而将部分电子转移给了碳网. 那么,上述 C1s 的分裂就可得到较好的解释:部分碳网得到了所包嵌纳米金属的部分电子,于是 BE 降低;GEINP-3 得到电子的碳网数量少于 GEINP-2,因此低能态的碳网数量少. 从 Fe2p_{3/2} 的 XPS 结果也可看到(图 6b, d), GEINPs 中的 Fe 也存在两种结合状态:低结合能状态, BE=709.5 eV, 与金属铁块体材料的 BE 一致;高结合能状态,是失去电子的状态,在 GEINP-2 中其含量远高于低结合能状态, BE=711.5 eV;在 GEINP-3 中其含量只略高于低结合能状态, BE=713.6 eV. 这说明, GEINP-2 中的铁纳米粒子表面原子含量更高, 粒径更小, 与 XRD 和 TEM 分析结果吻合. GEINP-2 中的 Fe 尽管表面原子多, 但每一原子转移给碳网的电荷数比 GEINP-3 少, 这正好说明这种转移的机制可能是逸出功不同所致.

3 结 语

a. 在 FeCl₃-GICs 样品中, 观察到了与石墨 E_{2g_2} 模对应的 Raman 振动, 3 阶 GICs 的 E_{2g_2} 模分裂为二. 边界层 E_{2g_2} 模的振动频率随 GICs 阶数降低而升高, 反映了电荷转移引起的力常数改变;

b. GEINPs 的 RS 和 XPS 分析表明, 包嵌于石墨结构层中的铁与碳网之间存在电荷转移, 铁纳米粒子外部的原子将部分电子转移给了碳网, 其结合能降低, 并使石墨的 E_{2g_2} 模振动频率红移.

参考文献:

[1] Xia Y, Xiong Y, Lim B, et al. Shape-controlled synthesis of metal nanocrystals: simple chemistry meets complex physics [J]. *Angewandte Chemie*, 2009, 48: 60 - 103.

[2] Walter J. Template-assisted growth of hexagonal poly-or single-crystalline quasi-2D palladium [J]. *Adv Mater*, 2000, 12: 31 - 33.

[3] Walter J, Heiermann J, Dyker G, et al. Hexagonal

or quasi two-dimensional palladium nanoparticles-tested at the Heck reaction[J]. *J Catal*, 2000, 189: 449 - 455.

[4] 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.

[5] Bin X B, Chen J Z, Cao H, et al. Preparation of graphene encapsulated copper nanoparticles from CuCl₂-GIC [J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2009, 70: 1 - 7.

[6] Shioyama H. Particles of palladium hydride dispersed in the graphite matrix [J]. *Carbon*, 2003, 41: 2882 - 2884.

[7] Hirai N, Takashima M, Tanaka T, et al. Characteristics of the absorption and the emission of hydrogen in palladium nanoparticles encapsulated into graphite at 1.0 MPa hydrogen pressure [J]. *Science and Technology of Advanced Materials*, 2004, 5(1-2): 181 - 185.

[8] Suzuki I S, Suzuki M, Walter J. Superconductivity and magnetism in Ta-graphite multilayers based on natural graphite[J]. *Solid State Commun*, 2001, 118: 523 - 527.

[9] Jung H J, Vannice M A, Mulay L N, et al. The characterization of carbon-supported iron catalysts: chemisorption, magnetization, and Mössbauer spectroscopy [J]. *J Catal*, 1982, 76: 208 - 224.

[10] 宾晓蓓, 陈加藏, 曹宏, 等. 石墨结构层包覆铜纳米粒子的摩擦磨损性能研究[J]. *摩擦学学报*, 2008, 28 (1): 23 - 27.

[11] Nicklow R, Wakabayashi N, Smith H G. Lattice Dynamics of Pyrolytic Graphite [J]. *Physical Review B*, 1972, 5(12): 4951 - 4962.

[12] Nemanich R J, Solin S A. First-and second-order Raman scattering from finite-size crystals of graphite. [J]. *Physical Review B*, 1979, 20 (2): 392 - 401.

[13] Crist B V. The Elements and Native Oxides [M]. On-Screen PDF Handbook of Monochromatic XPS Spectra; XPS International Inc, 1999.

Raman spectroscopy and XPS of graphene embedded iron nano-particles and their precursors

XUE Jun^{1,2}, YANG Jie¹, WANG Sheng-jun¹, XIANG Hou-kui¹, WANG Xue-hua¹, CAO Hong¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China;
2. Wuhan Research Institute of Materials Protection, Wuhan 430030, China)

Abstract: Graphene encapsulated iron nanoparticles (GEINPs) is a composite in nanometer scale. Its structure is like a sandwich that the iron nanoparticles are contained in graphite gallery. It was showed in this paper that the vibration frequency of mode was red shift in the Raman spectra of graphene encapsulated iron nanoparticles. The result revealed that the partial charge of outer atoms of the iron nanoparticles encapsulated in graphite gallery had been transferred to the hexagonal carbon nets and the result was coincident with that of X-ray photoelectron spectroscopy. The Raman spectra of precursors, stage 2 and stage 3 graphite intercalation compounds were similar to that of acceptor type graphite intercalation compounds, and the frequency of mode of outer carbon layer is different from that of inner carbon layer.

Key words: graphene; iron nanoparticles; intercalation compound; Raman spectroscopy; XPS
本文编辑: 龚晓宁



(上接第 59 页)

[10] 国家建筑材料工业局. JCJ 01—89. 钢管混凝土结构 施工与验收规程[S]. 上海: 同济大学出版社, 1989.

Experimental studies on mechanical properties of green super high strength concrete used stone-chip filled with steel tubes

CHEN Guo-can^{1,2}

(1. Civil Engineering Department of Putian University, Putian, 351100, China;
2. Fujian Jianke Institute of Architecture design, Fuzhou 350001, China)

Abstract: Green super high strength concrete used stone-chip (abbreviated to GSHSCUS) is a new kind of environmentally friendly concrete with the strength being as high as 137.3 MPa, which were developed by the authors with the local materials. Based on the experimental studies of 14 specimens, this paper describes the failure mode of GSHSCUS filled with steel tubes, and try to discover the general regularity. It was found that it is possible for us to deal with disengaging due to self-shrinkage at interface of steel tube-confined concrete by filling GSHSCUS, and experiment results show that within the factor scope of this test, the strength growth rate of GSHSCUS filled with steel tubes is almost proportional to the confinement index of the specimens, and that all specimens exhibits excellent ductility, and shear failure. Also analyzed is the mechanism of failure of the specimens.

Key words: mechanical properties; green super high strength concrete used stone-chip (abbreviated to GSHSCUS); GSHSCUS filled with steel tubes column; ductility; mechanism of failure of the specimens
本文编辑: 龚晓宁