

文章编号: 1007-8827(2012)02-0093-07

Fe/C 复合纳米炭粉的制备及其磁学性能研究

王同华, 王风霞, 曲新春

(大连理工大学 化工学院材料化工系, 精细化工国家重点实验室, 炭素材料研究室, 辽宁 大连 116012)

摘要: 以高温煤焦油沥青为原料,以体积比 7:3 的浓硫酸和浓硝酸混合酸为氧化剂,制备水性中间相沥青;采用溶胶-凝胶法先形成碳基溶胶,加入 FeCl_3 后进一步形成复合 Fe/C 凝胶;凝胶经醇水交换、常温干燥和 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 炭化制备出 Fe/C 复合磁性纳米炭粉。利用 FT-IR、XRD、TG 和 TEM 等对水性中间相沥青、磁性纳米炭原粉以及磁性纳米炭粉进行表征。结果表明:采用溶胶-凝胶和常温干燥的方法可以制备出粒度均匀、形状近似于椭圆形的 Fe/C 复合磁性纳米炭;其磁性纳米炭粉的平均粒径约 5 nm ,以聚集成粒度为 $20\text{ nm} \sim 30\text{ nm}$ 的团聚体形式存在。磁性纳米炭粉中的碳以无定型结构的形式存在,Fe 元素以 $\alpha\text{-Fe}$ 、 Fe_2O_3 和 Fe_3C 的形式存在,Fe/C 复合磁性纳米炭粉具有软磁性和较高的磁响应性。

关键词: 溶胶-凝胶;磁性纳米炭粉;水性中间相沥青;常温干燥

中图分类号: TB 333

文献标识码: A

1 前言

磁性材料是古老而用途十分广泛的功能材料。传统的无机磁性材料以铁族或稀土金属元素的合金和氧化物为代表,因其密度高、脆硬、加工成型困难而限制了其应用领域。纳米磁性材料不仅具有磁记录、磁分离、吸波、缩波等功能,且具备质轻柔韧、易加工的特点,同时还具有纳米材料小尺寸效应、比表面积大和表面活性中心多等特殊效应,可作为催化剂及载体、电极材料、涂层、吸附剂、雷达波吸收剂、药物载体等,已成为当前材料领域的研究热点之一。

近年来,磁性炭材料以其独特的性能引起人们极大的兴趣,采用不同的方法进行磁性炭材料的制备研究^[1-15]。于巧玲等^[1]采用化学沉淀法在炭粉上负载磁性 Fe_3O_4 颗粒,吸附茜素红 S 后制成磁性炭粉修饰电极,用于测定牛白蛋白;张巧丽^[2]等制备了具有超顺磁性的磁性活性炭;LU^[3]以苦味酸作为碳源,与一定比例的二茂铁混合,利用苦味酸爆炸诱导热解形成炭包覆铁材料;曹宏明等^[4]分别制备了包裹 SiO_2 和包裹炭的纳米铁炭复合磁性载体,研究发现包裹炭的铁炭载体是一种理想的磁靶向载体材料;吴卫泽等^[5]以强酸为絮凝剂,将碱溶液中的水性中间相沥青絮凝形成碳基溶胶,进一步与硝酸铁溶液混合形成复合溶胶、凝胶,经醇水交换和超临界

干燥制备出粒度为 $5\text{ nm} \sim 20\text{ nm}$ 的 Fe/C 复合磁性纳米炭粉,但对磁性炭粉的磁性能未做进一步探讨。

笔者采用溶胶-凝胶法,通过向氨水中加入水性中间相沥青(AMP)和 FeCl_3 形成复合 Fe/C 凝胶,经醇水交换、常温干燥、热处理制备了磁性纳米炭粉。并对磁性炭粉的结构性能,特别是磁性能进行了考察,旨在为磁性炭材料的制备与应用提供有益的理论依据。

2 实验

2.1 原料和化学试剂

原料采用鞍钢焦化厂生产的高温沥青,软化点为 $95\text{ }^\circ\text{C} \sim 120\text{ }^\circ\text{C}$,使用前将沥青粉碎至 80 目以下。化学试剂为分析纯浓 H_2SO_4 、 HNO_3 、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、氨水、乙醇等。

2.2 水性中间相沥青(AMP)的制备

将一定量高温沥青缓慢加入到体积比为 7:3 的浓 H_2SO_4 、浓 HNO_3 混酸体系中,在设定的温度下反应一定时间后将产物过滤,水洗滤饼至 pH 值为 2 ~ 3 时,再将滤饼置入 NaOH 溶液中,在设定温度下搅拌反应,过滤收集滤液。在滤液中滴加 1 mol/L 的盐酸,当 $\text{pH} < 2.0$ 时产生沉淀,静置一定时间过滤获得滤饼,将滤饼干燥后洗涤至中性,再经干燥得到

收稿日期:2010-12-01; 修回日期:2012-04-08

作者简介:王同华(1958-),男,山东人,教授,从事炭膜及炭材料方面的研究工作。

Tel: +86-411-84986087, E-mail: wangth@dlut.edu.cn

水性中间相 (AMP)。

2.3 磁性纳米炭粉的制备

制备磁性纳米炭粉的溶胶-凝胶过程如图 1 所示。将水性中间相沥青加入氨水中形成溶胶^[14-15], 然后将 Fe 离子加入到溶胶中, 由于氨水的存在, Fe 离子被沉淀于溶胶的均匀网络体系中, 凝胶化得 Fe/C 复合凝胶, 将其老化经醇水交换、干燥制得含磁性的纳米炭原粉, 炭化后形成磁性纳米炭粉。

操作过程: 将 AMP 溶于 pH=12 的氨水中, 在水浴中搅拌 30 min ~ 60 min, 之后向混合液中加入 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 继续搅拌一定时间。自然冷却后, 凝胶化得 Fe/C 凝胶。将凝胶老化后用无水乙醇进行醇水交换, 常温干燥后即得磁性纳米炭原粉, 再经高温炭化获得磁性纳米炭粉。炭化工艺: 炭化温度 $500\text{ }^\circ\text{C} \sim 900\text{ }^\circ\text{C}$, 升温速度为 $3\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, 恒温 1 h, 载气 N_2 的流速为 $100\text{ mL}/\text{min}$ 。

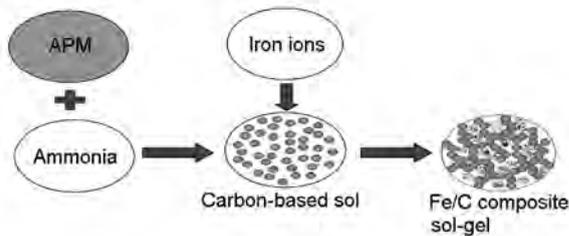


图 1 Fe/C 复合溶胶-凝胶形成过程

Fig. 1 Formation process of Fe/C composite gel

2.4 表征

利用 Nicolet-20DXB 型 FT-IR 红外光谱仪测定 AMP、磁性纳米炭原粉和磁性纳米炭粉的红外光谱图, KBr 压片法制样, 扫描范围 $400\text{ cm}^{-1} \sim 4\text{ }000\text{ cm}^{-1}$ 。

磁性纳米炭原粉的热失重 (TG) 分析在瑞士 Mehler-Toledo 公司的 TGA/SDT851 型热重分析仪上测定。以 N_2 作为保护气, 流速 $40\text{ mL}/\text{min}$, 升温速度 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

磁性纳米炭粉的 X-射线衍射谱图 (XRD) 在日本理学 D/Max-2400 型 X 射线衍射仪上测定。X 射线发射源为 $\text{CuK}\alpha$ (波长 0.154 nm), 管压为 40 kV , 管流为 100 mA , 扫描范围 $5^\circ \sim 80^\circ$, 扫描速率为 $0.6^\circ/\text{min}$, 步长为 0.02° 。

晶格结构参数计算方法: 通过 Bragg's 方程和 (002) 面衍射峰, 计算得到碳微晶中碳层面间距 d_{002} 值。

磁性纳米炭粉颗粒形貌及大小由 Philips Tecnai GZ 20 高倍透射电子显微镜 (TEM) 观测。

磁性纳米炭粉的磁滞回线分析在 JDM-13 型振动样品磁强计上测定。

磁性纳米炭粉中铁离子的浓度通过盐酸溶解磁性纳米炭粉后, 采用 Optima 2000DV 型的电感耦合等离子体发射光谱仪测定。

采用灼烧法测定磁性纳米炭粉的 Fe 元素含量。将磁性纳米炭粉置于马弗炉中, 在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 灼烧至恒重, 灼烧完全后的产物即为 Fe_2O_3 , 由 Fe_2O_3 的量可推算出原磁性纳米炭粉中 Fe 元素的量, 换算关系如下:

$$m_{\text{Fe}}\% = \frac{m_{\text{Fe}_2\text{O}_3} \times 70\%}{m_{\text{样品}}} \times 100\%$$

其中 $m_{\text{Fe}}\%$ 为 Fe 元素的质量分数, $m_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ 为残余物 Fe_2O_3 的质量, 70% 是根据化学式和分子量计算出的 Fe_2O_3 中 Fe 元素的质量分数, $m_{\text{样品}}$ 为磁性纳米炭粉的质量。

3 结果与讨论

3.1 各阶段产物的化学结构变化

磁性纳米炭粉制备过程中各阶段产物的 FT-IR 图谱如图 2 所示。

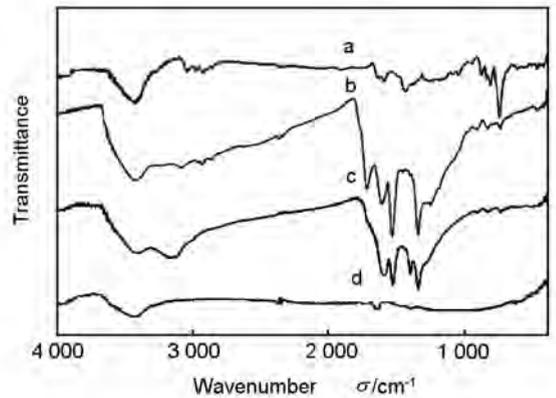


图 2 (a) 高温沥青、(b) AMP、(c) 磁性纳米炭原粉, (d) 磁性纳米炭粉的 FT-IR 图

Fig. 2 FT-IR spectra of (a) pitch, (b) AMP, (c) primary magnetic nano-carbon powders and (d) magnetic nano-carbon powders

由图 2 可以看出, 原料高温沥青 (a) 的 FT-IR 吸收峰^[16] 分别为: $3\text{ }300\text{ cm}^{-1} \sim 3\text{ }500\text{ cm}^{-1}$ 处的羟基和氢键伸缩振动峰, $3\text{ }030\text{ cm}^{-1}$ 的芳环 C-H 伸缩振动峰, $2\text{ }900\text{ cm}^{-1} \sim 2\text{ }970\text{ cm}^{-1}$ 及 $1\text{ }440\text{ cm}^{-1}$ 处的烷烃或者环烷烃 $-\text{CH}_2-$ 和 $-\text{CH}_3$ 伸缩振动及变形振动峰; $1\text{ }600\text{ cm}^{-1}$ 附近的芳环 C=C 骨架伸缩振动峰, $700\text{ cm}^{-1} \sim 860\text{ cm}^{-1}$ 处芳环的 C-H 同位相面外弯

曲振动峰。由此可知,原料高温沥青主要由芳香族化合物组成,并含有烷基侧链。

与原料高温沥青相比,AMP(b) FT-IR 谱图中出现了新的吸收峰^[16]: 1 720 cm^{-1} 处的 C=O 的振动峰, 1 530 cm^{-1} 和 1 342 cm^{-1} 处的硝基振动峰, 1 220 cm^{-1} 处的羧基 C—O 振动峰和 1 043 cm^{-1} 处的磺酸 S—O—S 对称伸缩振动峰。可见,沥青经混酸氧化等反应后,化学结构发生的明显的改变,增加了一些新的官能团如硝基、羰基、羧基、磺酸基等。这表明沥青在与混酸反应中,主要发生了氧化、硝化、磺化等反应,其中氧化、硝化反应为主,磺化反应为辅。

从所制磁性纳米炭原粉的 FT-IR 谱图(c) 可看出: C=O 振动峰(在 1 720 cm^{-1} 附近)几乎消失,硝基峰强度(1 530 cm^{-1} 和 1 342 cm^{-1})相对于苯环的特征峰(1 600 cm^{-1})明显减弱,羟基也有减弱的趋势。而在 3 100 cm^{-1} 附近则出现了新的吸收峰—N—H 吸收峰^[16],说明硝基、羟基和羰基等官能团在磁性纳米炭原粉中的含量降低,在此过程中主要脱除了硝基、羰基和羟基等特征官能团。

磁性纳米炭原粉经高温炭化后形成磁性纳米炭粉,由 FT-IR 谱图(d) 可看出,磁性纳米炭粉中的硝

基、羟基、羧基等官能团已基本脱除;由于碳含量较大,使得铁及其化合物的衍射峰不明显,只在 560 cm^{-1} 附近出现了微弱的衍射峰,此为 Fe_2O_3 中 Fe—O 的振动吸收峰^[16]。

3.2 磁性纳米炭原粉的热重分析

图 3 给出了磁性纳米炭原粉在热解炭化过程中的热重曲线。可以看出,磁性纳米炭原粉的热解过程大致可分为五个阶段:脱醇脱水、预热解、强热解、碳骨架构建 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 分解及碳结构重排 Fe_2O_3 还原。第一阶段的失重率稍大为 9.96%;第二阶段的失重率明显减少为 4.36%;第三阶段的失重率为 23.33%,达到最大热解反应速率的温度为 300 $^{\circ}\text{C}$;第四阶段 470 $^{\circ}\text{C}$ ~ 665 $^{\circ}\text{C}$,失重率为 11.33%,在此阶段随着强烈热分解的结束,热缩聚反应的不断深化,碳的骨架结构基本构建完毕,同时 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 发生分解转化成 Fe_2O_3 ;第五阶段 665 $^{\circ}\text{C}$ ~ 900 $^{\circ}\text{C}$,失重率为 13.78%,最大失重速率的温度为 754 $^{\circ}\text{C}$,在此阶段,碳结构中的边缘基团如甲烷和氢等被分解并以小分子气体的形式析出,引发了碳结构的重排,形成致密的乱层炭结构,同时 Fe_2O_3 被碳还原为 $\alpha\text{-Fe}$,并进一步生成 Fe_3C 。当温度达到 900 $^{\circ}\text{C}$ 时,整个热解过程总失重量为 62.76%。

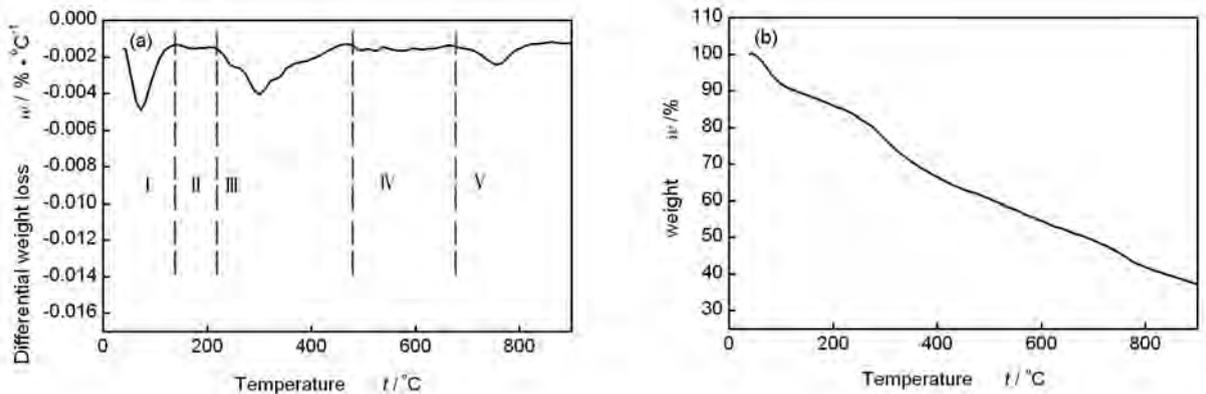


图3 磁性纳米炭原粉的热重曲线:(a) DTG 曲线,(b) TG 曲线

Fig. 3 (a) DTG and (b) TG curve of primary magnetic nano-carbon powders

3.3 磁性纳米炭粉的表面形态与结构

3.3.1 表面形态

不同 Fe 含量磁性纳米炭粉的 TEM 图像如图 4 所示。由图 4 可以看出,利用溶胶-凝胶法,选择不同的 Fe 加入量均能制备出形状近似于椭圆,颗粒大小较均匀,平均尺寸为 5 nm 左右的 Fe/C 复合磁性纳米炭粉。由于颗粒度较小,表面能较大,颗粒之间以团聚体形式存在,团聚体的大小约为 20 nm ~ 30 nm。在磁性纳米炭粉中,Fe 及其化合物与炭有

机地掺混或结合在一起,彼此之间轮廓不清晰,很难区分 Fe 相与炭相。由高倍透射电镜图观察发现金属的晶格衍射条纹非常清晰,表明 Fe 元素的存在。

3.3.2 碳结构与 Fe 元素的存在形式

图 5 是 900 $^{\circ}\text{C}$ 炭化所制不同 Fe 含量磁性纳米炭粉的 XRD 图。由图 5 可以看出,在 Fe 含量(质量分数分别为 4.6%、11.6%) 较低的磁性纳米炭粉中,除了 Fe 元素的特征衍射峰外,在 $2\theta = 25^{\circ}$ 左右还出现一个较宽的衍射峰,此为碳(002)面的特征衍

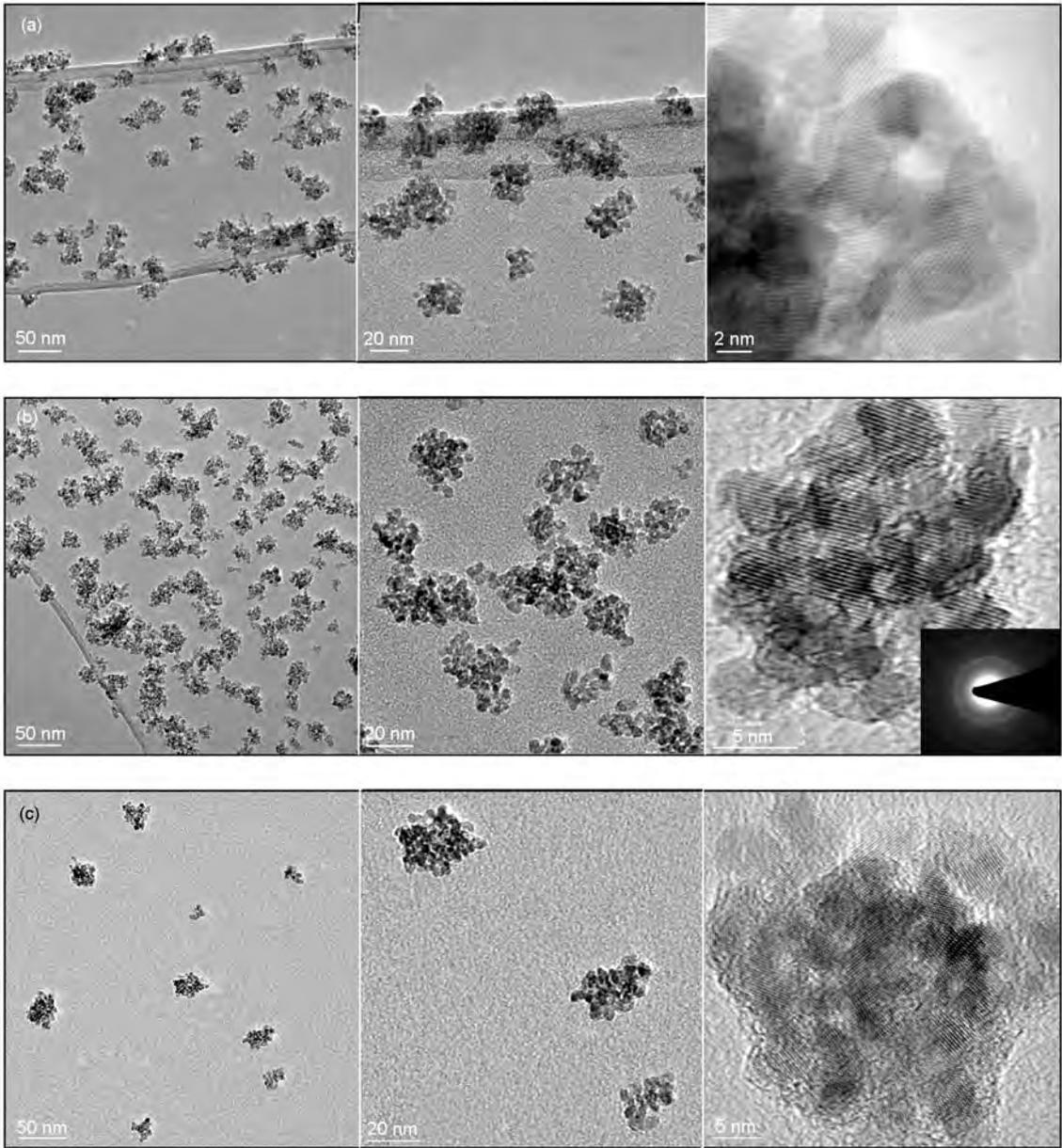


图 4 不同含 Fe 量(质量分数)磁性纳米炭粉的 TEM 图像: (a)4.63% , (b)11.60% , (c)36.62%

Fig. 4 TEM photographs of magnetic nano-carbon powders with different Fe mass fractions of (a) 4.63% , (b) 11.60% and (c) 36.62%

射峰,经计算得碳(002)面的 d_{002} 值分别为0.349 56 nm、0.357 86 nm,高于石墨的 d_{002} 值(0.335 4 nm),表明磁性纳米炭粉中的碳结构属无定型结构。但在 Fe 含量(质量分数为 36.6%)较高磁性纳米炭粉中,碳(002)面的衍射峰被掩盖。

通过对 XRD 谱图中 Fe 元素的特征衍射峰^[17]分析,发现 Fe 元素在磁性纳米炭粉中主要有如下几种存在形式:(1) $2\theta = 44.7^\circ, 51.02^\circ, 65.1^\circ$ 处为 $\alpha\text{-Fe}$ 的衍射峰;(2) $2\theta = 43.86^\circ, 44.7^\circ$ 处为 Fe_3C 的衍射峰;(3) $2\theta = 29.96^\circ, 35.64^\circ, 42.92^\circ, 57.07^\circ,$

62.8 为 Fe_2O_3 的衍射峰。由此可见,900 °C 炭化所得磁性纳米炭粉中,Fe 元素以 $\alpha\text{-Fe}$ 、 Fe_2O_3 和 Fe_3C 的形式存在。

图 6 为不同温度炭化所制磁性纳米炭粉的 XRD 谱图。可以看出,在 500 °C 炭化所得磁性纳米炭粉中,只有 Fe_2O_3 的衍射峰,表明 Fe 元素以 Fe_2O_3 的形式存在;而在 900 °C 炭化得到的磁性纳米炭粉中同时出现了 Fe_2O_3 、 $\alpha\text{-Fe}$ 和 Fe_3C 的衍射峰,这表明在 900 °C 高温下基体碳与 Fe 发生反应,其可能发生的化学反应为:

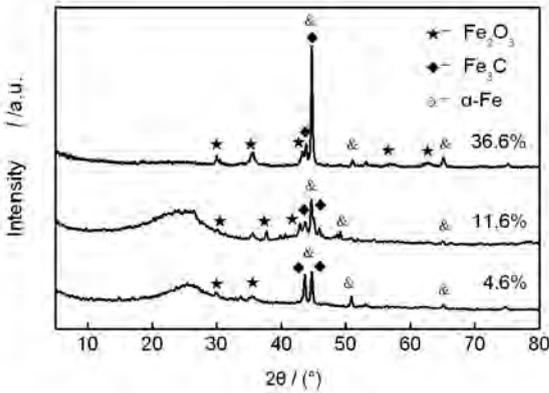


图5 不同含 Fe 量(质量分数)磁性纳米炭粉的 XRD 图
Fig. 5 XRD spectra of magnetic nano-carbon with different Fe mass fractions

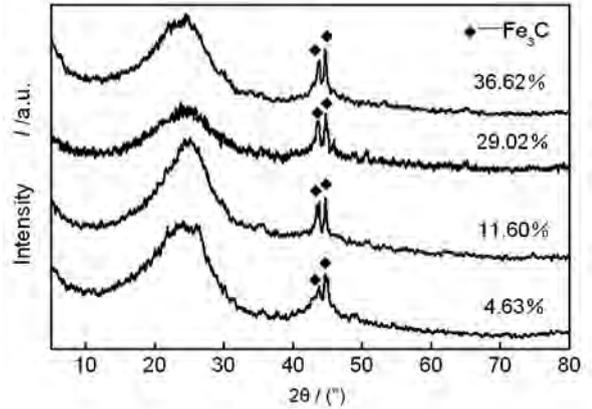


图7 不同含 Fe 量(质量分数)磁性纳米炭粉经盐酸溶解后的 XRD 图谱
Fig. 7 XRD spectra of magnetic nano-carbon powders with different Fe mass fractions after dissolution by hydrochloric acid

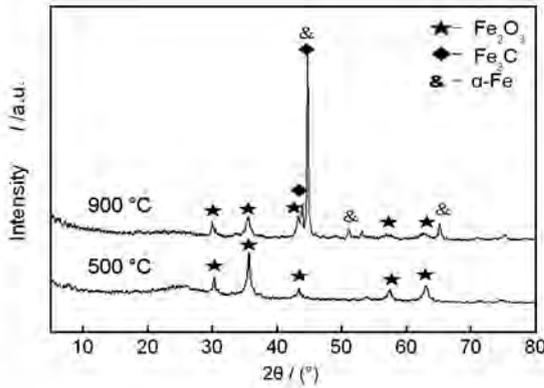
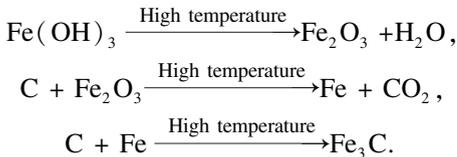


图6 不同炭化温度磁性纳米炭粉的 XRD 图
Fig. 6 XRD spectra of magnetic nano-carbon powders obtained at different carbonized temperatures



为了确定磁性纳米炭粉中 $\alpha\text{-Fe}$ 、 Fe_2O_3 和 Fe_3C 的含量,用质量分数 10% 的盐酸处理磁性纳米炭粉,将其中的 $\alpha\text{-Fe}$ 和 Fe_2O_3 溶解在盐酸溶液中,通过电感耦合等离子体发射光谱仪测定溶解在盐酸溶液中的 Fe 离子浓度,即磁性纳米炭粉中的 $\alpha\text{-Fe}$ 和 Fe_2O_3 中的 Fe 含量之和,进而算出磁性纳米炭粉中 Fe_3C 的含量和 Fe_3C 的含 Fe 量。

图 7 是 900 °C 炭化所得不同含 Fe 量磁性纳米炭粉经盐酸处理后的 XRD 谱图。由图 7 可以看到 $2\theta=43.86^\circ, 44.7^\circ$ 处 Fe_3C 的衍射峰和 $2\theta=26^\circ$ 左右碳的(002)面的衍射峰,表明此时磁性纳米炭粉中碳的结构为无定型形态,Fe 元素以 Fe_3C 形式存在。

磁性纳米炭粉中不同形态 Fe 的含量列于表 1。由表 1 可知:Fe 含量较高的磁性纳米炭粉中 Fe_3C 的含量随着 Fe 含量的增加而增大,这是由于 Fe 含量较大的磁性纳米炭原粉在炭化过程中生成了较多的 $\alpha\text{-Fe}$,生成的 $\alpha\text{-Fe}$ 进一步与 C 反应生成了 Fe_3C 。

表 1 磁性纳米炭粉中不同形态 Fe 的含量
Table 1 Fe contents of different ferrous forms in magnetic nano-carbon powders

Fe contents in magnetic nano-carbon powders w/%	Fe contents in $\alpha\text{-Fe}$ and Fe_2O_3 w/%	Fe contents in Fe_3C w/%
4.63	2.83	1.80
11.60	2.67	8.93
29.02	14.76	14.26
36.62	17.30	19.32

3.4 磁性纳米炭粉的磁性能

在温度 25.0 °C,最大磁场强度 10 392 Oe 条件下,Fe 质量分数为 36.62% 的磁性纳米炭粉的磁滞回线如图 8 所示。由图 8 可知:磁性纳米炭粉的饱和磁化强度为 57.4 emu/g,剩磁强度为 1.24 emu/g,矫顽力为 75 Oe,可见,其饱和磁化强度较高,磁性纳米炭粉具有较好的磁响应性;由于剩磁强度较小,故其具有软磁性,即在外加磁场中有较强的磁性,撤离磁场时磁性很快消失,剩磁几乎为零,不会被永久磁化,适于应用于反复磁化的场合。尽管磁性纳米炭粉颗粒度仅为 5 nm 左右,但因其以团聚体的形式存在,故使得矫顽力大于零。

不同 Fe 含量磁性纳米炭粉的饱和磁化强度如表 2 所示。由表 2 可见,磁性纳米炭粉的饱和磁化

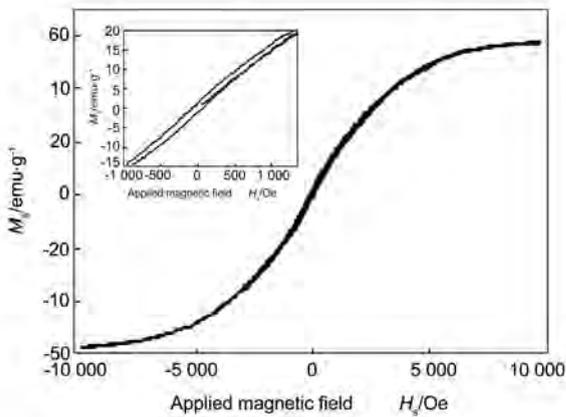


图8 Fe质量分数为36.62%的磁性纳米炭粉的磁滞回线

Fig.8 Magnetization curves of the magnetic nano-carbon powders with Fe mass fractions of 36.62%

表2 不同Fe含量磁性纳米炭粉的饱和磁化强度

Table 2 Saturation magnetization of magnetic nano-carbon powders with different Fe mass fractions

Fe mass fraction w/%	4.63	11.60	29.02	36.62
Saturation magnetization $M_s/\text{emu}\cdot\text{g}^{-1}$	6.24	18.33	45.35	57.4

强度随着Fe含量的增大而增加。这是由于饱和磁化强度主要由磁性金属元素引起的,当Fe含量增大时,晶体颗粒较多,因此磁性纳米炭粉的饱和磁化强度随之增大。

4 结论

(1)以高温煤焦油沥青为碳源,经浓 H_2SO_4 、浓 HNO_3 混合氧化制备水性中间相沥青(AMP),水性中间相沥青与 FeCl_3 在氨水中形成复合Fe/C溶胶-凝胶,经醇水交换、常温干燥和热处理可以制备Fe/C复合磁性纳米炭粉。

(2)利用溶胶-凝胶法,采用常温干燥的方式制备的磁性纳米炭粉形状近似于椭圆、颗粒均一,平均粒径约5 nm,以粒度为20 nm~30 nm的团聚体形式存在。

(2)原料高温沥青在氧化过程中主要发生硝化、氧化和磺化反应。高温热处理过程中磺酸基、硝基等基团被脱除。

(3)磁性纳米炭原粉的热解过程大致分为五个阶段:脱醇、脱水阶段,预热解阶段,强烈热分解阶段,碳骨架构建与 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 分解阶段,炭结构重排阶段与 Fe_2O_3 还原阶段。总热失重率为62.76%。

(4)磁性纳米炭粉中Fe元素以 $\alpha\text{-Fe}$ 、 Fe_2O_3 和 Fe_3C 的形式存在,碳以无定型的结构形式存在。

(5)磁性纳米炭粉具有软磁性和较高的磁响应性,Fe质量分数36.62%的磁性纳米炭粉的饱和磁化强度为57.4 emu/g,剩磁强度为1.24 emu/g,矫顽力为75 Oe。对于不同Fe含量的磁性纳米炭粉的饱和磁化强度随着Fe含量的增加而增大。

参考文献

- [1] 于巧玲,李建平. 负载茜素红S的纳米磁性碳粉修饰电极测定牛白蛋白[J]. 分析化学研究简报, 2006, 34: 247-250. (YU Qiao-ling, LI Jian-ping. Determination of albumin bovine using alizarin red S modified magnetic graphite electrode [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2006, 34: 247-250.)
- [2] 张巧丽,陈旭,袁彪. 磁性氧化铁/活性炭复合吸附剂的制备及性能[J]. 天津大学学报, 2005, 38(4): 361-364. (ZHANG Qiao-li, CHEN Xu, YUAN Biao. Preparation and characteristics of iron oxide magnetic/activated carbon composite adsorbents [J]. Journal of Tianjin University 2005, 38(4): 361-364.)
- [3] LU Yi, ZHU Zhen-ping, LIU Zhen-yu. Carbon-encapsulated Fe nanoparticles from detonation-induced pyrolysis of ferrocene [J]. Carbon, 2005, 43: 369-374.
- [4] 曹宏明,黄广建,宣绍峰,等. 铁炭复合磁性载体的制备及性能测定[J]. 华东理工大学学报, 2007, 33(5): 652-656. (CAO Hong-ming, HUANG Guang-jian, XUAN Shao-feng, et al. Preparation and characterization of iron-carbon composite magnetically targeted carriers [J]. Journal of East China University of Science and Technology, 2007, 33(5): 652-656.)
- [5] 吴卫泽,朱珍平,刘振宇. Fe/C复合纳米材料的制备研究[J]. 新型炭材料, 2002, 17(1): 4-9. (WU Wei-ze, ZHU Zhen-ping, LIU Zhen-yu. A study of preparation of iron containing carbon nanomaterials [J]. New Carbon Materials, 2002, 17(1): 4-9.)
- [6] Preiss H, Lischke G, Eckeit R, et al. Preparation of carbon catalysts by hydrothermal treatment of a carbonaceous hydrogel [J]. Carbon, 1994, 32(4): 587-592.
- [7] Honda H, Tateishi D, Esumi K, et al. The formation of porous carbon materials from carbonaceous gel [J]. Carbon, 1994, 32: 355-356.
- [8] Sugii H, Esumi K, Honda H, et al. Characterization of carbonaceous gel beads prepared in presence of polymer using water in oil emulsion [J]. Carbon, 1995, 33: 821-825.
- [9] 李来凤,陈兆甲,李依依. Fe/纳米合金材料的制备[J]. 材料研究学报, 1999, 13(2): 210-212. (LI Lai-feng, Chen Zhao-jia, LI Yi-yi. The fabrication of Fe/C nanometer materials [J]. Chinese Journal of Materials Research, 1999, 13(2): 210-212.)
- [10] 岳振星,周济,张洪国,等. 柠檬酸盐凝胶的自燃烧与铁氧化物纳米粉合成[J]. 硅酸盐学报, 1999, 27(4): 466-470. (YUE Zhen-xing, ZHOU Ji, ZHANG Hong-guo, et al. Auto combustion behavior of nitrate-citrate gels and synthesis of ferrite nanoparticles [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society,

- 1999, 27(4): 466-470.)
- [11] Rajagopalan P, McCarthy T S. Metal polymer composites in supercritical fluid carbon dioxide [J]. PolymPrepr, 1999, 40(1): 228.
- [12] Chatterjee A, Chakravorty D. Electrical conductivity of sol-gel derived metal nanoparticles [J]. J Mater Sci, 1992, 27:4115-4119.
- [13] 张立德, 牟季美. 纳米材料和纳米结构[M]. 北京: 科学出版社, 2001. 112-124.
(ZHANG Li-de, MO Ji-mei. Nanomaterials and Nanostructure [M]. Beijing: Science Press, 2001; 112-124.)
- [14] Fujii M, Yamada Y, Imamura T, et al. Preparation of aqua-mesophase by nitration or sulfonation of carbonaceous mesophase and properties of carbon material made from it [C]// The 18th Biennial Conference of Carbon, 1987: 405-406.
- [15] Tateshi D, Esumi K, Honda H. Formation of carbonaceous gel [J]. Carbon, 1991, 29: 1296-1298.
- [16] 沈德言. 红外光谱法在分子研究中的应用[M]. 北京: 科学出版社, 1982: 151-156
(SHEN De-yan. Application of Infrared Spectroscopy on the Study of Polymers [M]. Beijing: Science Press, 1982: 151-156)
- [17] 杨南如, 岳文海. 无机非金属材料图谱手册[M]. 武汉: 武汉工业大学出版社, 2000.
(YANG Nan-ru, YUE Wen-hai. The Handbook of Inorganic Metalloid Materials Atlas [M]. Wuhan: Wuhan University of Technology Press, 2000.)

Preparation and magnetic properties of Fe/C composite powders

WANG Tong-hua, WANG Feng-xia, QU Xin-chun

(State Key Laboratory of Fine Chemicals, Carbon Research Laboratory, Department of material Science and Chemical Engineering, School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116012, China)

Abstract: Fe/C composite magnetic powders were prepared by a sol-gel method from aqueous-mesophase pitch (AMP) and ferric chloride. The AMP was prepared by the oxidation of coal tar pitch with a mixture of concentrated sulfuric acid and nitric acid (7:3v/v), to which ferric chloride and ammonia were added to form aqueous Fe/C based gels. The gels were displaced by ethanol, dried at ambient temperature and pressure, and carbonized at 900 °C to obtain the Fe/C magnetic powders. The powders were characterized by FT-IR, XRD, TG and TEM. Results show that primary particles in the powders have an ellipsoidal shape with a uniform particle size about 5 nm, which are aggregated into secondary particles with a size about 20-30 nm. The carbon has a turbostratic structure and the Fe exists in the form of α -Fe, Fe_2O_3 and Fe_3C . The powders are soft magnetic materials with a saturation magnetization increasing with Fe content.

Keywords: Sol-gel; Magnetic nano-carbon powders; Aqua-mesophase pitch; Drying at room temperature

Author introduction: WANG Tong-hua(1958-), male, Professor, engaged in the researches of carbon membrane and new carbon materials.
E-mail: wangth@chem.dlut.edu.cn

炭专业文献中的关键词 (Keywords for carbons) —炭的类型 (Types of carbon)

Fullerene 富勒烯	Mesophase 中间相	Porous carbon 多孔炭
Glass-like carbon 玻璃炭	Mesophase pitch 中间相沥青	Pyrolytic carbon 热解炭
Graphite 石墨	Molecular sieves 分子筛	Resins 树脂
Graphite oxide 石墨氧化物	Natural graphite 天然石墨	Single crystals 单晶
Graphitic carbon 石墨化炭	Needle coke 针状焦	Soot 烟炱
Highly oriented graphite 高定向石墨	Non-graphitic carbon 非石墨化炭	Synthetic graphite 人造石墨
Intercalation compounds 层间化合物	Nuclear graphite 核石墨	Tars 焦油
Isotropic carbon 各向同性炭	Petroleum coke 石油焦	Vapor grown carbon 气相生长炭
Isotropic graphite 各向同性石墨	Petroleum pitch 石油沥青	Whiskers 晶须
Kish graphite Kish 石墨	Pitch 沥青	

(李峰, 王茂章 供稿)