文章编号: 1001-1455(2014)01-0106-05

爆轰法合成纳米 CeO_2 粉末*

韩志伟,解立峰,邓吉平,解一超,陈际洋
(南京理工大学化工学院,江苏 南京 210094)

摘要: 爆轰合成过程中采用 $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 制备的可爆药剂,并利用 X 射线衍射仪(XRD)和透射电子显微镜(TEM)对合成的纳米 CeO_2 粉末进行了检测,研究了起爆方式对于合成产物结晶化度、粒径和形貌的影响。结果表明,采用 $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 制备的可爆药剂,可以合成立方晶系的球形纳米 CeO_2;提高可爆药剂的爆速,可有效降低纳米 CeO_2 的粒径,得到球形化更好的纳米粒子。

关键词: 爆炸力学;纳米 CeO_2 粉末;爆轰合成;可爆药剂;立方晶系;$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$;XRD;TEM
中图分类号: O381;O614.33 **国标学科代码**: 13035 **文献标志码**: A

稀土元素由于具有独特的内层 4f 电子结构,其化合物表现出特殊的光学、电学、磁学和化学性质,因而被称为新材料的宝库。在这些化合物中以 CeO_2 为代表的轻稀土化合物由于其特殊的结构和低廉的成本,近年来被广泛应用于紫外吸收[1]、抛光[2]、气体传感器[3]、固体燃料电池[4]、汽车尾气净化[5]等领域。随着对于纳米 CeO_2 研究的深入,已合成了具有多种形貌的纳米 CeO_2 产品[6-8]。其中球形纳米 CeO_2 具有机械和化学抛光的双重作用,其硬度小于 SiO_2,不会划伤晶圆表面,被广泛应用于大规模集成电路的精密抛光[9-10]。

合成纳米 CeO_2 的传统方法往往有一定的局限性[11-13],如设备投资大、产量低、能耗高、产物分散性差等。爆轰合成法是利用炸药爆轰过程中形成的高温高压环境合成化合物的方法,具有易操作、产量高、易生成球形颗粒的特点[14-15]。本文中,以硝酸铈、硝酸铵、复合蜡、乳化剂等为主要原料,制备可爆药剂,采用该药剂爆轰合成纳米 CeO_2 粉末,研究起爆方式对于纳米 CeO_2 结晶度、粒径和形貌的影响。

1 实 验

1.1 可爆药剂制备

依次称取 60.0 g 六水合硝酸铈($Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$,分析纯)、33.0 g 硝酸铵(NH_4NO_3,分析纯)、5.0 g 复合蜡($C_{18}H_{38}$,工业级)和 2.0 g 乳化剂($C_{24}H_{44}O_6$,工业级)。将六水合硝酸铈与硝酸铵在烧杯中混合,加热至融化,保持温度为(95±2) ℃,备用。将复合蜡与乳化剂在烧杯中混合并加热至融化,保持温度为(100±2) ℃,备用。在保温条件下,将六水合硝酸与硝酸铵的混合液体匀速倒入复合蜡与乳化剂的混合液体中,边加入边搅拌,直到 2 种液体混合完毕,形成膏状物。在膏状物中加入 0.4 g 树脂微球,用玻璃棒充分搅拌,使树脂微球均匀分散在膏状物中,形成具有雷管感度的可爆药剂。

1.2 爆轰合成实验

称取 60 g 可爆药剂,装入规格∅32 mm 的油纸筒中。在特定爆炸容器中以 2 种方式起爆可爆药剂,即电雷管起爆和电雷管+5 g RDX 药柱起爆。分别收集爆轰后形成的固体,进行水洗、烘干,得到灰白色固体粉末,其中以电雷管直接起爆方式合成的产物为样品 1,以电雷管+5 g RDX 药柱起爆方式合成的产物为样品 2,采用 X 射线衍射仪(XRD)、透射电子显微镜(TEM)对收集到的 2 种固体进行检测。

* **收稿日期**: 2012-08-28; **修回日期**: 2012-12-14
基金项目: 国家自然科学基金项目(11102091);江苏省自然科学基金项目(BK20130760);
江苏省普通高校研究生科研创新计划项目(CXZZ12_0178)
作者简介: 韩志伟(1984—),男,博士研究生。

1.3　合成产物检测

用 XRD 分析合成产物的物相和晶型，仪器型号为 D8 ADVANCE。测试条件为：铜靶波长，0.154 06 nm；扫描速度，5°/min，扫描角度范围，20°～70°。以 JEM-2100 型 TEM 对合成产物粉末的形貌和粒径进行分析。

2　结果与讨论

2.1　爆轰合成反应方程

根据文献[16]中确定炸药爆轰产物的规则，可写出可爆药剂合成纳米 CeO_2 的反应方程式，如下：

$$0.138Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O + 0.413NH_4NO_3 + 0.020C_{18}H_{38} + 0.005C_{24}H_{44}O_6 \longrightarrow$$
$$0.138CeO_2 + 2.144H_2O + 0.439CO_2 + 0.041CO + 0.620N_2$$

结合可爆药剂合成纳米 CeO_2 的反应方程式及表 1 中的热力学数据[17]，可计算得到用于爆轰合成纳米 CeO_2 的可爆药剂爆热为 2 597 kJ/kg，与 TNT 的爆热(4 081 kJ/kg)相比，其值较小。由此可计算得到用于合成纳米 CeO_2 的可爆药剂 TNT 当量为 0.64。

表 1　混合炸药及爆轰产物的热化学参数[17]

Table 1　Thermochemistry parameters of mixed explosives and detonation products[17]

分子式	M/(g·mol^{-1})	ΔH_m/(kJ·mol^{-1})	分子式	M/(g·mol^{-1})	ΔH_m/(kJ·mol^{-1})
$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	434	−3 062.4	H_2O(g)	18	−241.8
NH_4NO_3	80	−353.5	CO_2	44	−393.5
$C_{18}H_{38}$	254	−558.0	CO	28	−110.5
$C_{24}H_{44}O_6$	428	−1 333.9	N_2	28	0
CeO_2	172	−1 089.9			

2.2　合成产物的 XRD 检测和分析

从图 1 中可以看到，2 种固体粉末的 XRD 图谱中均出现了 6 个明显的衍射峰，将其对应的 2θ 角对照标准 PDF 卡片(43-1002)进行物相检索可知，该衍射图谱与 CeO_2 标准物的图谱吻合很好，说明得到的固体粉末为 CeO_2，其晶型属于立方晶系；图谱中除 CeO_2 衍射峰外无杂峰。

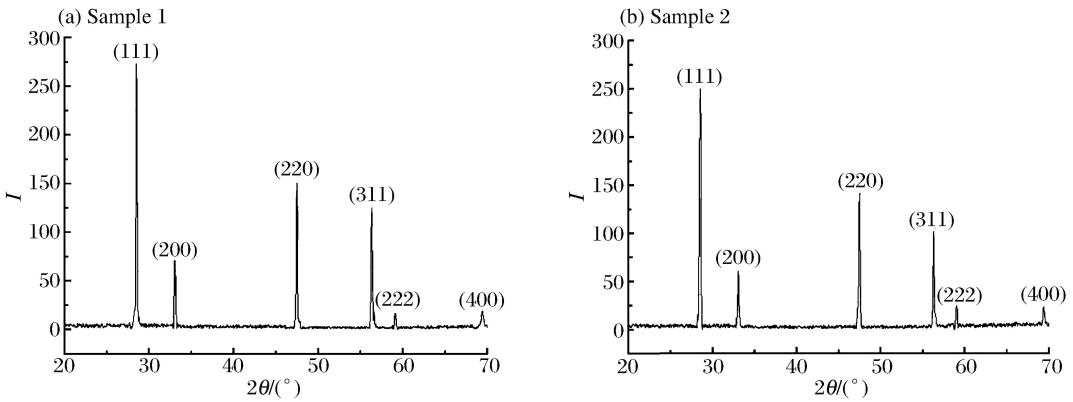


图 1　合成产物的 XRD 衍射图谱

Fig. 1　XRD images of as-synthesized products

与图 1(a)相比，图 1(b)中各个衍射峰的强度均有所减弱。以(111)晶面为例，图 1(a)中衍射峰强度为 275，图 1(b)中衍射峰强度降至 248，说明样品 2 的结晶化度低于样品 1 的结晶化度。通过软件读取(111)晶面的半高宽可知，(111)晶面的半高宽由图 1(a)的 0.109°，增加至图 1(b)的 0.236°，即衍射峰出现了明显的宽化现象，说明样品 2 的平均晶粒度小于样品 1 的平均晶粒度。

根据谢乐公式可计算晶粒的平均晶粒度[18] $D=k\lambda/(\beta\cos\theta)$，式中 k 为常数，取 0.89；λ 为铜靶波长，0.154 06 nm；β 为衍射峰的半高宽，弧度；θ 为半衍射角，°。式中的 β 和 θ 均可以由软件读出，经计算，样

品 1 的平均晶粒度为 74 nm,样品 2 的平均晶粒度为 35 nm。

造成样品 1 与样品 2 的结晶化度和衍射峰半高宽差异的根本原因在于:两者所用的可爆药剂的爆速不同。由于可爆药剂的装药直径远大于雷管的截面直径,可认为以雷管直接起爆可爆药剂的起爆形式为点起爆,爆轰波在可爆药剂中存在一个先成长为平面爆轰波、再以某一稳定爆速在可爆药剂中传播的过程,故其爆速平均值应小于爆轰波在可爆药剂中的稳定爆速。而对于以雷管+5 g RDX 起爆药柱对可爆药剂进行起爆的过程来说,爆轰波由 RDX 药柱进入可爆药剂时已经形成一个平面爆轰波,且该平面爆轰波的传播速度(RDX 爆速)远大于可爆药剂的稳定爆速,即由 RDX 药柱进入可爆药剂的爆轰波在可爆药剂中的传播过程为一衰减过程,直到该爆轰波传播速度衰减到可爆药剂的稳定爆速(假设可爆药剂装药足够长),也即在这一过程中可爆药剂的平均爆速大于可爆药剂的稳定爆速。样品 1 合成过程中的爆速小于样品 2 合成过程中的爆速。

本文中,爆轰法合成纳米 CeO_2 的过程实际上是以硝酸铵为主的氧化剂与还原剂之间的极其迅速的化学反应过程。该化学反应由在可爆药剂中传播的爆轰波所引发,且其反应时间受到爆轰波传播速度的制约,爆轰波传播速度越快,反应时间就越短。反应过程中各种元素在高温高压作用下瞬间气化,形成离子并被氧化为稳定价态。硝酸铈分解形成的 Ce^{3+} 在极短的时间内被氧化为 Ce^{4+},并与游离的 O^{2-} 发生碰撞结合,形成 CeO_2 分子,CeO_2 分子间发生碰撞、聚合、结晶,形成 CeO_2 晶粒。反应时间越长,形成的 CeO_2 晶粒就会有更多的机会进行择优生长,消除晶格缺陷,并形成大颗粒。由前所述可知,合成样品 1 的时间长于合成样品 2 的时间。这也就意味着,样品 1 在形成过程中有更多的机会弥补晶格缺陷,形成的晶格更加有序,因此样品 1 的 XRD 衍射峰较强,说明结晶化度更好;同时样品 1 在形成过程中有更多机会长大为大晶粒,在 XRD 图谱上便表现为衍射峰半高宽较小。

2.3 合成产物的 TEM 检测与分析

图 2 为样品的 TEM 测试结果,从图 2(a)可以看出,样品 1 中纳米 CeO_2 粒径范围为 25～103 nm,平均值为 67 nm,粒径分布较大。颗粒边界清晰,说明具有较好的分散性。颗粒外观不均一,有部分球形,部分条状。从图 2(b)可以看出,样品 2 中纳米 CeO_2 粒径范围为 22～60 nm,平均值为 36 nm,粒径分布较小。颗粒边界清晰,说明具有较好的分散性。颗粒外观较均一,多为球形或近球形。

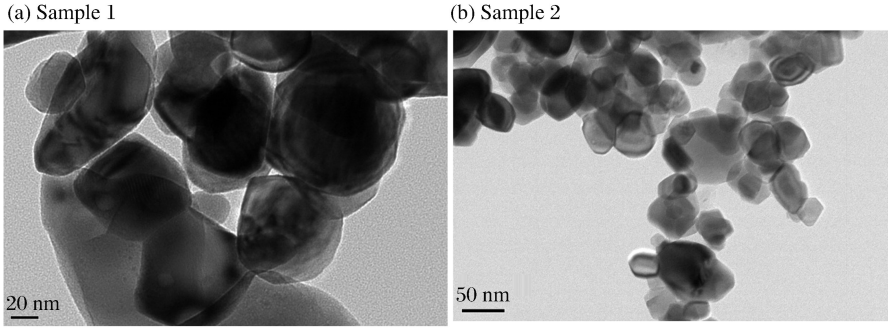


图 2 样品 1 和 2 的 TEM 照片

Fig. 2 TEM images of samples 1 and 2

由图 2 可以看出,样品 2 平均粒径小于样品 1,该结果与 2.2 节中的 XRD 测试结果一致。样品 2 在颗粒均匀性和外貌上都明显好于样品 1。若将样品 1 和样品 2 作为精密抛光材料使用,由于样品 2 粒径较小,粒径分布较均匀,且形貌好于样品 1,故样品 2 的抛光性能应好于样品 1 的抛光性能。

2.4 爆轰合成过程分析

本文中所述的爆轰合成纳米 CeO_2 过程实质为发生于氧化剂与还原剂(以复合蜡为主)之间的极其迅速的氧化还原反应过程。基于爆轰波的 ZND 模型[16]可知,可爆药剂起爆后,产生沿着药柱传播的冲击波波阵面以及粘附在冲击波波阵面后的化学反应区,如图 3 所示。

原始爆炸物受冲击波阵面压缩,系统的温度和压力在瞬间上升至 Von Neuman 点状态,高温高压作用下树脂微球成为活化中心[19],活化中心表面的氧化剂(硝酸铈和硝酸铵混合物的水溶液)与还原剂(复合蜡与乳化剂的混合物)发生剧烈的氧化还原反应,放出大量的热,并产生大量气体,使得氧化还原反应能够自持进行。氧化剂与还原剂间的反应以极快的速度完成于冲击波波阵面后的化学反应区。化

学反应区内可爆药剂爆轰产生的高能量使得生成的爆轰产物发生电离，各种离子由于具有较高的内能，在高温高压环境下异常活跃，离子之间不断发生碰撞结合生成新物质，新物质也会在高内能作用下发生离解，重新形成离子。冲击波波阵面过后，爆轰产物进入稀疏波区，在稀疏波作用下爆轰产物的温度和压力迅速降低，爆轰产物的内能得到释放，离子之间的聚合作用占据上峰，越来越多的离子聚合成为分子，而不再离解。对于形成的固体颗粒来说，随着环境温度和压力的降低，其生成过程经历了气态-液态-固态的转变，为了获得较低的表面能，其形态往往趋近于球形。固体颗粒的形成过程极短，只能维持数微秒量级，生成的物质无法生长为大颗粒，因此易生成纳米粒子。由于固体产物在气相中生成，彼此之间接触的机会较少，因此具有较好的分散性。

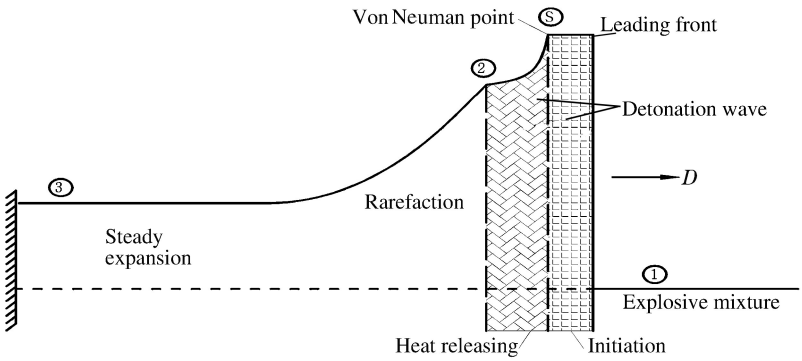


图 3 爆轰波结构示意图

Fig. 3 Structural illustration of detonation wave

3 结　论

采用爆轰合成法，利用以 $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 作为主要组分的可爆药剂，合成了平均粒径分别为 36 和 67 nm 的 2 种球形纳米 CeO_2。通过添加起爆药柱、提高可爆药剂爆速的方式，可有效减小合成纳米 CeO_2 的粒径，提高其球形化度。采用该方法可以合成粒径分布均匀、颗粒外观规则的球形纳米 CeO_2 粉末。爆轰合成法是一种简单、高效的合成纳米氧化物的方法。以本文为例，合成纳米 CeO_2 所用的原料来源广泛，价格低廉，操作过程也较简单，每 100 g 药剂可得到纳米 CeO_2 粉末 20 g 以上，是合成球形纳米 CeO_2 的极其简单有效的方法。

参考文献：

[1] 徐研，王春云，杨中辰. CeO_2 在紫外吸收玻壳中的应用研究[J]. 稀土，2007，28(3)：93-95.
Xu Yan, Wang Chun-yun, Yang Zhong-chen. Applied research of CeO_2 in ultraviolet absorption glass shells[J]. Chinese Rare Earths, 2007,28(3):93-95.

[2] Feng X D, Her Y S, Linda W, et al. CeO_2 particles for chemical mechanical planarization[J]. MRS Proceedings, 2003,767:381-389.

[3] Solanki P R, Dhand C, Kaushik A, et al. Nanostructured cerium oxide film for triglyceride sensor[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2009,141(2):551-556.

[4] Ruiz-Morales J C, Canales-Vázquez J, Marrero-López D, et al. An all-in-one flourite-based symmetrical solid oxide fuel cell[J]. Journal of Power Sources, 2008,177(1):154-160.

[5] Dong H K, Jung E C. A CuO-CeO_2 mixed-oxide catalyst for CO clean-up by selective oxidation in hydrogen-rich mixtures[J]. Catalysis Letters, 2003,86(1/2/3):107-112.

[6] La Ren-jiang, Hu Zhong-ai, Li Hu-lin, et al. Template synthesis of CeO_2 ordered nanowire arrays[J]. Materials Science Engineering: A, 2004,368(1/2):145-148.

[7] Yang Xin-hua, Shao Chang-lu, Liu Yi-chun, et al. Nanofibers of CeO_2 via an electrospinning technique[J]. Thin Solid Films, 2005,478(1/2):228-231.

[8] Miao Jian-jun, Wang Hui, Li Yu-ru, et al. Ultrasonic-induced synthesis of CeO_2 nanotubes[J]. Journal of Crystal Growth, 2005,281(2/3/4):525-529.

[9] Tetsuya H, Yasushi K, Yuuki T, et al. Mechanism of polishing of SiO_2 films by CeO_2 particles[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2001,283(1/2/3):129-134.

[10] 陈杨,陈建清,陈志刚,等.纳米磨料对硅晶片的超精密抛光研究[J].摩擦学学报,2004,24(4):332-335.
Chen Yang, Chen Jian-qing, Chen Zhi-gang, et al. Study on ultra-precision polishing of silicon wafer by nanosized abrasives[J]. Tribology, 2004,24(4):332-335.

[11] Izu N, Shin W, Murayama N. Fast response of resistive-type oxygen gas sensors based on nano-sized ceria powder [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2003,93(1/2/3):449-453.

[12] 陈丰,陈志刚,李霞章,等.以碳球为模板合成氧化铈纳米中空球[J].硅酸盐学报,2011,39(3):397-402.
Chen Feng, Chen Zhi-gang, Li Xia-zhang, et al. Synthesis of CeO_2 hollow nanosphere using carbon sphere as template[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2011,39(3):397-402.

[13] Zhu Zhao-wu, Long Zhi-qi, Zhang Shun-li, et al. Preparation of fine spherical particle sized ceria by precipitation method with ammonium bicarbonate[J]. Journal of Rare Earths, 2005,23(1):81-84.

[14] 李晓杰,李瑞勇,赵峥,等.爆轰法合成纳米氧化铝的实验研究[J].爆炸与冲击,2005,25(2):145-150.
Li Xiao-jie, Li Rui-yong, Zhao Zheng, et al. Ultrafine aluminum oxide production by detonation[J]. Explosion and Shock Waves, 2005,25(2):145-150.

[15] 杜云艳,李晓杰,王小红,等.硝酸铈爆轰制备球形纳米 CeO_2 颗粒[J].爆炸与冲击,2009,29(1):41-44.
Du Yun-yan, Li Xiao-jie, Wang Xiao-hong, et al. Preparation of nano-sized CeO_2 particles utilizing $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ by detonation[J]. Explosion and Shock Waves, 2009,29(1):41-44.

[16] 张俊秀,刘光烈,刘桂涛.爆炸及其应用技术[M].北京:兵器工业出版社,1998:17-18.

[17] 陆明.工业炸药配方设计[M].北京:北京理工大学出版社,2002:93-94.

[18] 刘粤惠,刘平安.X 射线衍射分析原理与应用[M].北京:化学工业出版社,2003:211-212.

[19] Derobas A A, Medvedev A E, Reshetnyak A Y, et al. Detonation of emulsion explosives containing hollow microsphere[J]. Doklady Physics, 2003,48(4):163-165.

Synthesis of nano-CeO_2 powder by detonation method*

Han Zhi-wei, Xie Li-feng, Deng Ji-ping, Xie Yi-chao, Chen Ji-yang
(*School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing* 210094, *Jiangsu, China*)

Abstract: The blasting agent was prepared by choosing $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ as the major ingredient to synthesize nano-CeO_2 powder by the detonation method. The as-synthesized products were characterized by X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscopy (TEM). Thereby, the influences of the initiation manners on the crystallization, particle size and morphology of the as-synthesized products were analyzed. The results indicate that CeO_2 spherical nano-particles whose crystal structure belongs to cubic system can be synthesized by using the blasting agent in which $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ acting as the major ingredient. And it is an effective method to decrease the particle size and improve the spherification of nano-CeO_2 by increasing the detonation velocity of the blasting agent.

Key words: mechanics of explosion; nano-CeO_2 powder; detonation synthesis; blasting agent; cubic system; $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$; XRD; TEM

---

* Received 28 August 2012; Revised 14 December 2012
Supported by the National Natural Science Foundation of China (11102091)
Corresponding author: Xie Li-feng, xielifeng319@sina.com

(责任编辑 张凌云)