文章编号:1000-5773(2009)06-0415-06

爆轰合成碳包覆钴、镍磁性纳米颗粒的探索*

罗 宁,李晓杰,闫鸿浩,王小红,王立鹤

(大连理工大学工业装备结构分析国家重点实验室,辽宁大连 116024)

摘要:介绍了爆轰法合成碳包覆钴、镍纳米磁性颗粒研究的初步结果。以黑索今炸药为主体,加入钴、镍金属硝酸盐与有机碳源材料,在爆炸容器中氮气保护下用导爆管雷管引爆,成功地合成了碳包覆钴、镍纳米磁性颗粒。为了探求爆轰固体产物的形貌特征及性能,分别采用了TEM、XRD、VSM 等测试手段对其进行表征。实验结果表明,爆轰产物中主要含有碳包覆纳米钴、纳米镍磁性颗粒,成球体或者椭球体,具有完好的核壳结构形貌。合成的碳包覆钴颗粒分布在 30～50 nm 之间,碳包覆的镍颗粒分布在 25～60 nm 之间,外层碳壳层主要由无定形碳和石墨构成。磁性测试表明,所得碳包金属钴、镍颗粒在室温下具有良好的软磁特性。

关键词:爆轰合成;碳包覆纳米颗粒;磁性材料;核壳结构

中图分类号:O389;TQ560.7 **文献标识码**:A

1 引 言

磁性材料是一种重要的功能材料,由于近代信息科学和计算机技术的飞速发展,磁性材料的应用领域迅速扩大,已不再局限于传统的软磁和永磁,各种纳米磁性功能材料正在迅速被开发和应用,成为高科技发展不可或缺的关键材料。目前,已能合成多种组分和晶相的磁性纳米晶,如磁性金属或合金(Fe、Co、Ni、FeNi、FeCo、NiCo、FePt、CoPt)、铁氧体(Fe_3O_4、γ-Fe_2O_3、$MgFe_2O_4$、$MnFe_2O_4$、$CoFe_2O_4$、$ZnFe_2O_4$ 等)。与铁氧体相比,金属与合金往往具有更优良的软磁性能,但由于纳米粒径小、表面能高,致使磁性纳米粒子在通常环境中难于稳定,不仅易团聚,也非常易氧化,因此,如何保护金属纳米晶的稳定性成为至关重要的研究课题。通常的方法是在金属纳米晶的外层包覆惰性分子层,如聚合物、二氧化硅、碳或其它无机壳,这不仅可以提高纳米晶的稳定性,也为磁性纳米晶的表面能活化带来了广阔空间,甚至能赋予磁性纳米晶以新的性能,如超顺磁型、巨磁性和生物相容性能等[1-6]。

鉴于碳包覆金属纳米颗粒在信息科学、生物医学等[7-8]领域具有广泛的潜在应用价值,因此吸引了众多研究者的兴趣。迄今为止,各种合成碳包覆金属纳米颗粒技术涌现,主要有电弧放电法(Arc Discharge Method)、化学气相沉积法(Chemical Vapor Deposition, CVD)、高温热解法(Pyrolysis Method)、低温热解法(Low Temperature Pyrogenation Method)、聚能法(Cumulative Method)、爆炸法(Explosive Method)等[9-25]。这些技术通常不是能量消耗高,就是需要复杂的合成设备,而且通常的合成量只有几克量级,这使得合成碳包覆纳米颗粒成本高,尚只能用于实验研究。

爆轰法的能量密度高、反应速度快、原材料成本相对低廉,同时合成产量较大,已经成功地用于合成

* **收稿日期**:2009-02-26;**修回日期**:2009-05-19

基金项目:国家自然科学基金(10602013,10872044,10902023)

作者简介:罗 宁(1980—),男,博士研究生,主要从事爆炸理论及合成材料方向研究. E-mail:luoning8080@163.com

通讯作者:李晓杰(1963—),男,教授,博士生导师,主要从事爆炸理论以及爆炸效应研究. E-mail:dymat@163.com

各种纳米材料[26-30]如:纳米金刚石、微纳米石墨、不同晶型的纳米氧化铝、氧化钛、氧化铈、含锂的纳米复合氧化物、锰(锌)铁氧体等。以此为基础,本研究初步采用无机金属盐、碳源材料混入炸药中,在密封爆炸容器中氮气保护下进行了爆轰合成实验,成功地制备出磁性碳包覆金属纳米颗粒,并对该纳米颗粒的结构形貌及磁性能进行了表征。

2 实 验

采用硝酸钴、镍盐类为碳包覆的金属核材料和以萘或者石蜡等含碳丰富的碳源材料与黑索今(RDX)炸药混合成胶质炸药,在氮气保护下的卧式爆炸容器(如图 1)中起爆,制备了碳包覆金属纳米颗粒。

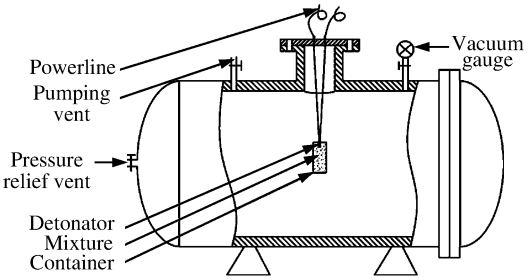


图 1 爆炸容器示意图

Fig. 1 Schematic of explosion vessel

将硝酸钴、萘和 RDX 按照摩尔比 1∶3∶2 混合。因为硝酸钴盐含有结晶水,萘熔点 80 ℃左右,所以在水浴条件下控制温度在 80～85 ℃使其熔化,然后缓慢加入 RDX 搅拌使之混合均匀,得到一种可塑性固态胶质炸药,密度 1.67 g/cm^3。取一定量该胶质炸药装入薄塑料包中,并悬挂于圆柱形爆轰容器的中心位置,用型号 2X-8A 旋片式真空泵抽取真空,数分钟后得到真空度为－0.1 MPa,然后充入氮气至常压,关闭抽(充)气口后,用起爆器(KG-200 型)将炸药体引爆。当爆轰反应产物在容器内静置沉积后,用水清洗容器器壁内侧,收集产物,得到黑色爆轰粉末,产物回收率达到 15%左右,干燥后的黑色粉末即为样品 1。

将硝酸镍、石蜡和 RDX 以摩尔比 1∶3∶2,在与实验一相同的条件下,水浴中加热熔化,然后将二者均匀混合并加入 RDX,形成一种可塑性固态胶质炸药,密度 1.61 g/cm^3。引爆后,得到爆轰产物,颗粒分布在 25～60 nm,产物回收率约 18%,干燥后即为样品 2。

为了测试爆轰产物的成份、形貌特征及磁性能,分别采用 X 射线衍射、透射电镜及振动样品磁性计对爆轰产物进行表征。

3 结果与讨论

3.1 TEM 表征与分析

通过 TEM 直接观测表征碳包覆钴和镍纳米颗粒的微观结构。图 2 是碳包覆钴的纳米颗粒的 TEM 图片,从图 2(a)中可以看出,碳包覆钴纳米颗粒分散较为均匀,外观上成球体或椭球体,颗粒大小分布在 30～50 nm 之间。从图 2(b)中明显可以看出,核壳结构的碳包覆纳米颗粒的形貌,由于包覆的钴晶核有磁性,其在透射电镜镜头下“跑动”,观察到比较模糊的图像,但依旧可以看出褐色的钴晶核和浅色的碳包覆层,其中显示出包覆结构的颗粒的完整性良好且外碳包覆壳层较厚,约 15 nm。



图 2 爆轰产物样品 1 的透射电镜图

Fig. 2 TEM images of the detonation soot Sample 1

图 3 是碳包覆镍纳米晶的 TEM 图片,从图 3(a)中可以看出,所形成的爆轰产物,碳包覆镍晶核的纳米颗粒与碳包覆钴晶核的纳米颗粒类似,外观上仍呈球体或椭球体形状,分散较为均匀但有聚集的现象,颗粒大小主要分散在 25～60 nm 之间。图 3(b)中显示碳包覆镍的单个颗粒的形貌,可以看出有明显的核壳结构,包覆结构较好,但是包覆层比较包覆钴颗粒层较薄,颗粒间存在有一定量的无定形碳。

总而言之,TEM 图给出了直观信息,碳包覆钴和镍纳米颗粒包覆结构的差异可能归结于爆轰过程中碳包覆形成及爆轰前驱体金属含量与碳的有效比例,内在原因仍在探索中。结合 XRD 图谱信息对爆轰产物进行 TEM 分析,爆轰产物明显呈现核-壳包覆结构,黑色不透明球形部分为金属纳米颗粒,外层包覆有浅色类水纹状的无定形碳和石墨的壳层,产物形状为球体或椭球形状,其直径分布于 25～60 nm之间。



图 3　爆轰产物样品 2 的 TEM 图

Fig. 3　TEM images of the detonation soot Sample 2

3.2　XRD 图谱表征及分析

通过 XRD 分析来确定碳包覆金属纳米颗粒晶核的相结构。利用 Scherrer 公式[31]:$D=k\lambda/B\cos\theta$,k 在这里取 0.89,λ 为 Cu 靶的波长 0.145 06 nm,θ 为衍射曲线上最强的衍射峰所对应的衍射角,B 为劳厄积分宽度,来估算爆轰产物晶核的平均晶粒直径。

图 4 是样品 1 通过爆轰法合成碳包覆钴纳米晶核的爆轰产物 XRD 图谱。从图中可以看出,在 2θ=26.4°,42.4°,48.5°附近出现了石墨的(002)晶面衍射峰和无定形碳衍射峰,表明包覆的碳壳层有石墨和无定形碳的特征。在2θ=44.1°,51.5°,75.9°,92.2°,97.6°处的 5 个衍射峰清晰可见,与面心立方钴的衍射卡(JCPDS No. 15-0806)相一致,分别归属于(111)、(311)、(220)、(200)、(222)的面心立方钴晶面衍射峰。同时,从爆轰产物的 XRD 图谱中,可以看出图谱的背底线幅较大,说明含有大量的无定形碳,但没有观察到其它形式钴的衍射峰信号,表明合成的碳包覆钴的纳米颗粒晶核钴为单晶 fcc-Co。

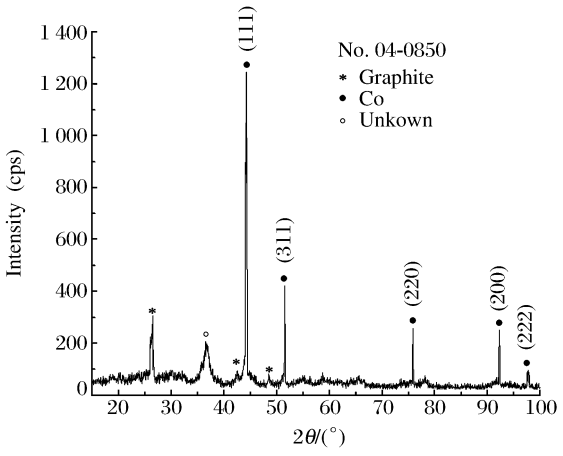


图 4　爆轰产物样品 1 的 XRD 图谱

Fig. 4　XRD pattern of the detonation soot Sample 1

图 5 是样品 2 的爆轰产物 XRD 衍射图谱,从图中可以看出,在 2θ=26.4°,43°附近出现了石墨的(002)晶面衍射峰和无定形碳的衍射峰,表明镍晶核的外包覆层也具有石墨和无定形碳的特征。在2θ=44.2°,51.7°,76.2°,92.7°,98.2°处的 5 个衍射峰清晰可见,分别对应(111)、(200)、(220)、(311)、(222)的面心立方镍晶核的晶面衍射峰,这与面心立方镍的衍射卡(JCPDS No. 04-0850)相一致。同时,图中还可看出有少量未知的小衍射峰出现,有待后续研究,然而未观察到其它形式镍的衍射峰信号,表明合成的碳包覆镍纳米颗粒包覆晶核为单晶 fcc-Ni。

根据图 4 中 XRD 图谱数据可得 $2\theta=44.17°$，$B=0.20487$，计算爆轰产物钴纳米晶核平均直径 $D=38.9$ nm。由图 5 可得 $2\theta=44.210°$，$B=0.18680$，可得爆轰产物镍纳米晶核平均直径 $D=42.7$ nm。这一点也验证了样品 1 的衍射峰值比样品 2 的高，且半高宽比样品 2 的窄，对应的钴晶核的尺寸比镍的晶核小，与 TEM 观测的结果也基本一致。

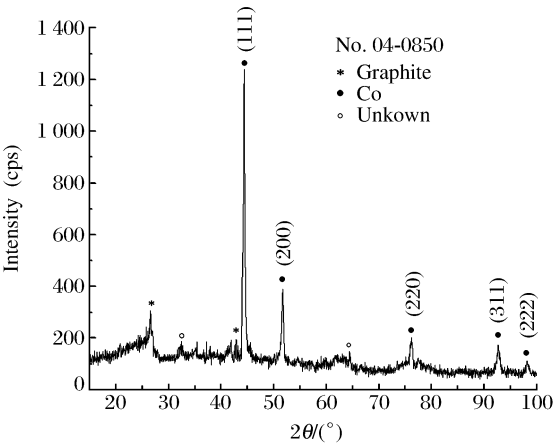


图 5 爆轰产物样品 2 的 XRD 图谱

Fig. 5 XRD pattern of the detonation soot Sample 2

3.3 磁性分析

为了测试所得产物的磁性性能，实验中测定了碳包覆钴、镍纳米颗粒在室温(300 K)下的磁滞回线。从图 6 中可以看出，碳包覆钴纳米颗粒显示出独特的磁学性能：饱和磁化强度(M_s)为 62.65 A·m²/kg，剩余磁化强度(M_r)为 2.86 A·m²/kg，矫顽力(H_c)为(131 000/4π) A/m，产物的剩磁比 $M_r/M_s=0.045$，且磁滞回线细而窄，说明材料具有一定的软磁特性。

从图 7 中可以看出，碳包覆镍纳米颗粒显示出独特的爆轰产物磁学性能：饱和磁化强度(M_s)为 42.27 A·m²/kg，剩余磁化强度(M_r)为 1.65 A·m²/kg，矫顽力(H_c)为(54 000/4π) A/m。爆轰产物碳包覆镍纳米颗粒的剩磁比 $M_r/M_s=0.039$，且磁滞回线比较细窄，说明了爆轰产物碳包覆金属镍颗粒具有较好的软磁特性。

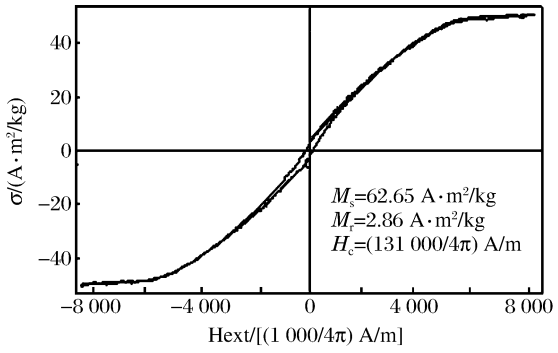


图 6 碳包覆钴纳米颗粒的磁滞回线

Fig. 6 Magnetic hysteresis loop of carbon coated cobalt nanoparticles

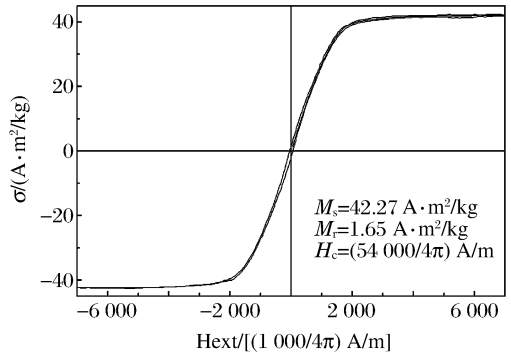


图 7 碳包覆镍纳米颗粒的磁滞回线

Fig. 7 Magnetic hysteresis loop of carbon coated nickel nanoparticles

4 结 论

(1) 本研究以金属硝酸盐类化合物为金属核(Co/Ni)，萘或者石蜡为碳源材料与黑索今炸药混合成胶质炸药，在氮气保护下圆柱形爆炸容器内爆轰，成功制备出具有核壳结构的碳包覆钴、镍金属纳米磁性颗粒。

(2) 采用 XRD、TEM 和 VSM 等多种表征方法对爆轰产物纳米颗粒的形态特征和磁性能进行了表征，结果表明碳包覆金属纳米颗粒具有明显的核壳包覆结构，成球体或者椭球体，钴核晶粒分布在 30～50 nm之间，镍核晶粒分布在 25～60 nm 之间，外层碳壳层主要有石墨和无定形碳构成。其中被包覆的金属核均为单晶态，分别为 bcc-Co、bcc-Ni，常温下包覆颗粒都呈现软磁特征。

(3) 我们认为爆轰法制备碳包覆纳米磁性材料，爆轰本身就是剧烈的化学不平衡的过程，充分利用了高能炸药可产生高温高压的特点，自由原子在此过程中分解，使大量的金属原子和碳原子重组结合，在爆轰传播过程中最终使得碳包覆纳米晶核形成。在最大 TNT 当量允许的范围内，爆炸容器中可以连续进行多次爆炸合成，具有较大的发展空间，为碳包覆纳米材料的低成本迅速合成提供了新的发展思路。

References:

[1] Heinmann R B, Evsyukov S E, Koga Y. Carbon Allotropes: A Suggested Classification Scheme Based on Valence Orbital Hybridization [J]. Carbon, 1997, 35: 1654-1658;

[2] Shen Z M. New Carbon Materials [M]. Beijing: Chemical Industry Publishing House, 2003: 10-25. (in Chinese)
沈曾民. 新型炭材料 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 10-25.

[3] Byrappa K, Ohara S, Adschiri T, Nanoparticles Synthesis Using Supercritical Fluid Technology-towards Biomedical Applications [J]. Adv Drug Delivery Rev, 2008, 60: 299-327.

[4] Sun X C, Gutierrez A, Jose Yacaman M, et al. Investigations on Magnetic Properties and Structure for Carbon Encapsulated Nanoparticles of Fe, Co, Ni [J]. Mater Sci Eng A, 2000, 286: 157-160.

[5] Shenderova O A, Zhirnov V V, Brenner D W. Carbon Nanostructure [J]. Crit Rev Solid State Mater Sci, 2002, 27 (3/4): 227-356.

[6] Arruebo M, Fernández-Pacheco R, Ricardo Ibarra M, et al. Magnetic Nanoparticles for Drug Delivery [J]. Nanotoday, 2007, 2(3): 22-32.

[7] Park J B, Jeong S H, Jeong M S, et al. Synthesis of Carbon-Encapsulated Magnetic Nanoparticles by Pulsed Laser Irradiation of Solution [J]. Carbon, 2008, 46: 1369-1377.

[8] Yu C, Qiua J S. Preparation and Magnetic Behavior of Carbon-Encapsulated Cobalt and Nickel Nanoparticles from Starch [J]. Chem Eng Res Des, 2008, 86: 904-908.

[9] Iijima S. Helical Microtubles of Graphitic Carbon [J]. Nature, 1991, 354: 56-58.

[10] Sun X C, Gutierrez A, Yacaman M J. Investigations on Magnetic Properties and Structure for Carbon Encapsulated Nanoparticles of Fe, Co, Ni [J]. Mater Sci Eng A, 2000, 28(6): 157-160.

[11] Si P Z, Zhong Z D, Geng D Y. Synthesis and Characteristics of Carbon-Coated Iron and Nickel Nanocapsules Produced by Arc Discharge in Ethanol Vapor [J]. Carbon, 2003, 41: 247-251.

[12] Nolan P E, Schabel M J. Lydrogen Control Carbon Deposit Morphology [J]. Carbon, 1995, 33: 79-85.

[13] Tsai S H, Lee C L, Chao C W. A Novel Technique for the Formation for Carbon-Encapsulated Metal Nanoparticles on Silicon [J]. Carbon, 2001, 204: 169-174.

[14] 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.

[15] Singjai P, Wongwigkarn K. Carbon Encapsulated Nickel Nanoparticles Synthesized by a Modified Alcohol Catalytic Chemical Vapor Deposition Method [J]. Curr Appl Phys, 2007, 7(6): 662-666.

[16] Tsang S C, Qiu J S, Harris P J F, et al. Synthesis of Fullerenic Nanocapsules from Bio-Molecule Carbonization [J]. Chem Phys Lett, 2000, 332(6): 553-560.

[17] Song H H, Chen X H. Large-Scale Synthesis of Carbon-Encapsulated Iron Carbige Nanoparticles by Co-Carbonization of Durene with Ferroeene [J]. Chem Phys Lett, 2003, 374: 400-404.

[18] Sajitha E P, Prasad V, Subramanyam S V. Synthesis and Characteristics of Iron Nanoparticles in a Carbon Matrix Along with the Caralytic Graphitization of Amorphous Carbon [J]. Carbon, 2004, 42(14): 2815-2820.

[19] Chen X H, Song H H. Structural Features and Magnetic Property of Nano-Sized Transition Metal Dispersed Carbons from Naphthalene by Pressure [J]. J Mater Sci, 2007, 42(20): 8738-8744.

[20] Oyama T, Takeuchi K. Gas Phase Synthesis of Crystalline B_4C Encapsulated in Graphtic Particles by Pulsed Laser Irradiation [J]. Carbon, 1999, 37(3): 433-436.

[21] Leconte Y, Veintemillas-Verdaguer S, Morales M P. Continuous Production of Water Dispersible Carbon-Iron Nanocomposites by Laser Pyrolysis: Application as MRI Contrasts [J]. J Colloid Interface Sci, 2007, 313: 511-518.

[22] Nishijo J, Okabe C, Bushiril J, et al. Formation of Carbon-Encapsulated Metallic Nano-Particles from Metal Acetylides by Electron Beam Irradiation [J]. Eur Phys J D, 2005, 34: 219-222.

[23] Wu W Z, Zhu Z P, Liu Z Y. Preparation of Carbon-Encapsulated Iron Carbide Nanoparticles by an Explosion Method [J]. Carbon, 2003, 41(2): 317-321.

[24] Lu Y, Zhu Z P, Liu Z Y. Carbon-Encapsulated Fe Nanoparticles from Detonation-Induced Pyrolysis of Ferrocene [J]. Carbon, 2005, 43(2): 369-374.

[25] George P P, Pol V G, Gedanken A. Synthesis of Carbon Encapsulated Nanocrystals of WP by Reacting $W(CO)_6$ with Triphenylphosphine at Elevated Temperature under Autogenic Pressure [J]. J Nanopart Res, 2007, 9: 1187-1193.

[26] Li R Y, Li X J, Zhao Z, et al. The Sythesized Research of Nano γ- Al_2O_3 Powder by Detonation Method [J]. The Journal of Material and Metallurgy, 2005, 4(1): 27-30. (in Chinese)
李瑞勇, 李晓杰, 赵 峥, 等. 爆轰合成纳米 γ-氧化铝粉体的实验研究 [J]. 材料与冶金学报, 2005, 4(1): 27-30.

[27] Xie X H, Li X J, Zhao Z, et al. Growth and Morphology of Nanometer $LiMn_2O_4$ Powder [J]. Powder Technology, 2006, 169(3): 143-146.

[28] Wang X H, Li X J, Zhang Y J, et al. The Preparation of Nano-$MnFe_2O_4$ by Detonation [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2007, 21(2): 173-177. (in Chinese)
王小红, 李晓杰, 张越举, 等. 爆轰法制备纳米 $MnFe_2O_4$ 的实验研究 [J]. 高压物理学报, 2007, 21(2): 173-177.

[29] Sun G L, Li X J, Yan H H. The Sythesized Carbon Iron Nano-Materials by Detonation [A]//The 8th Entirely Blasting Mechanics Science Conference [C]. 2007: 423-425. (in Chinese)
孙贵磊, 李晓杰, 闫鸿浩. 爆轰法合成碳包铁纳米材料 [A]//第八届全国爆炸力学学术会议 [C]. 2007: 423-425.

[30] Sun G L, Li X J, Zhang Y J, et al. A Simple Detonation Technique to Synthesize Carbon-Coated Cobalt [J]. J Alloys Compd, 2009, 473: 212-214.

[31] Xu B S. Nano-Materials and Applications [M]. Beijing: Chemical Industry Publishing House, 2004. (in Chinese)
许并社. 纳米材料及应用技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.

Detonation Synthesis of Carbon Encapsulated Cobalt/Nickel Nanoparticles

LUO Ning, LI Xiao-Jie, YAN Hong-Hao, WANG Xiao-Hong, WANG Li-He

(*The State Key Laboratory of Structural Analysis for Industrial Equipment, Dalian University of Technology, Dalian* 116024, *China*)

Abstract: Carbon encapsulated cobalt and nickel magnetic nanoparticles have been synthesized successfully via detonation technique under nitrogen gas in explosion vessel. The gelatine dynamics are mainly made up of RDX explosive, mixed with nitrate cobalt or nitrate nickel, some orgnatic carbon materials at a proportion. Some testing methods such as XRD, TEM, VSM were carried out on the detonation soots, so as to characterize their morphology and properities. The results of experiments showed that the detonation products consisted of carbon encapsulated cobalt and nickel nanomaterials, with the perfect core-shell structure. The size of carbon encapsulated cobalt particles distributed between 30 and 50 nm, and the grain of carbon encapsulated nickel nanoparticles was 25～60 nm. At room temperature, they exhibited good soft magnetism.

Key words: detonation synthesis; carbon encapsulated nanoparticales; magnetic naterials; core-shell structure