

文章编号: 1001-1455(2010)04-0390-05

碳包覆镍/钴纳米颗粒的爆轰合成法^{*}

罗宁, 李晓杰, 王小红, 闫鸿浩, 莫非

(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: 用掺杂一定比例的硝酸镍盐/硝酸钴盐、尿素、无水乙醇与猛炸药泰安制成水溶性炸药, 在密闭容器氮气保护下, 爆轰合成碳包覆镍/钴纳米晶颗粒。采用 X 射线衍射(XRD)、透射电镜(TEM)和 Raman 光谱仪等对爆轰产物的形态结构和组成成分进行测试。实验结果表明, 爆轰产物以金属纳米晶为核, 周围包覆多种形态的碳物质且形成包覆结构特征比较完整的碳包覆镍/钴纳米颗粒, 包覆层主要由无定形碳、石墨和微量的富勒烯构成。

关键词: 爆炸力学; 碳包覆镍/钴纳米颗粒; 爆轰合成; 硝酸镍盐/硝酸钴盐

中图分类号: O389

国标学科代码: 130·3599

文献标志码: A

1 引言

炸药爆轰法制备纳米金刚石技术, 是将 TNT/RDX 混合炸药在充有惰性介质(例如水或 CO₂) 的密闭爆炸容器中进行爆轰, 得到纳米金刚石粉末^[1]。徐康等^[2]报道了这方面的工作, 李世才等^[3]深入研究了纳米金刚石的爆轰制备原理, 对实验及理论都进行了完善, 并建立了生产线。W. Z. Wu 等^[4]将苦味酸和二茂铁混合物置于小型钢制容器(内径 14 mm、长度 70 mm)中, 在炉中加热至 138 °C 进行热解, 制备了碳包铁与碳纳米管; 同时, 通过热处理爆轰合成碳化铁, 并讨论了包覆的颗粒的外界影响条件。对爆炸后沉积的爆炸产物的研究表明, 可以认为爆轰反应的过程是对物质分解重构的过程^[5]。孙贵磊等^[6]在真空条件下, 用二茂铁或者环烷酸钴等有机金属化合物与黑索今混合成胶质炸药, 在密闭容器中, 对爆轰合成碳包覆金属做了探索性的实验。

由于反应速度快、能量密度高、做功强度大, 爆轰法在各种纳米材料的制备方法中独具优势。爆轰法最先用于纳米金刚石的合成, 目前已经推广到多种纳米材料的合成, 如纳米氧化铝^[7]、纳米氧化钛^[8]、纳米氧化铁^[9]、纳米石墨^[10]、纳米碳包金属^[11]、纳米锰酸锂^[12]和锰铁氧体(尖晶石)^[13]等。本文中, 在氮气保护下密闭容器中, 应用爆轰方法在单质猛炸药泰安中掺杂金属硝酸镍/钴盐、尿素, 同时加入无水乙醇作为碳源, 制得水溶性的炸药, 用雷管引爆炸药前驱体爆轰合成碳包覆镍/钴纳米颗粒。

2 实验方法

选用硝酸镍和硝酸钴盐(分析纯, 天津福晨化学试剂厂出品)、尿素(分析纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司出品)、无水乙醇(分析纯, 沈阳化学试剂厂出品), 掺入到单质炸药泰安炸药中制得水溶性炸药。首先, 按一定比例分别将硝酸镍或硝酸钴、尿素与无水乙醇在水浴锅中加热至熔融态, 因为硝酸盐中含有 6 个结晶水且无水乙醇沸点为 80 °C, 所以搅拌时温度控制在 75 °C~80 °C, 混合物完全熔融后加入泰安炸药, 并完全均匀混合制得水溶性炸药。然后, 取一定量的自制炸药装入薄塑料薄膜中, 分别测得含金属镍炸药密度为 1.69 g/cm³, 含金属钴的炸药密度为 1.62 g/cm³。如图 1, 在密闭的爆炸容器中悬置炸药包, 用真空泵抽取真空至 -0.1 MPa, 然后充入氮气至常压, 最后用导爆管雷管引爆炸药包。爆轰后等待 5 min, 收集黑色粉末状爆轰产物, 得到爆轰产物产率分别在 15% 和 10% 左右。

* 收稿日期: 2009-05-19; 修回日期: 2009-06-23

基金项目: 国家自然科学基金项目(10172025, 10602013, 10872044)

作者简介: 罗宁(1980—), 男, 博士研究生。

为了测试爆轰产物的形貌特征、组成成分,分别采用 X 射线衍射(XRD)、透射电镜(TEM)和 Raman 光谱仪等对爆轰产物进行测试。

3 结果及分析

3.1 TEM 分析

通过 TEM 直接观察碳包覆镍和钴纳米晶的微观结构。从外观上看,碳包覆镍纳米晶与钴纳米晶核的颗粒形貌类似,都呈现出球形或者椭球形状,可能是爆轰过程比较短暂导致颗粒受热不均匀所致,颗粒有团簇重叠现象。

图 2 是碳包覆镍纳米晶的 TEM 图像。从图 2(a)可以看出,所形成爆轰产物呈现类球形,黑褐色晶核的纳米颗粒较均匀,周围浅色为无定形的包覆层,其中晶核颗粒大小主要分布在 15~25 nm 之间。图 2(b)中显示得更为直观,类球形的晶核被浅色的无定形碳所包裹,同时有以微量的富勒烯形式存在,有包覆层比较薄或有未被完全包裹的晶核。

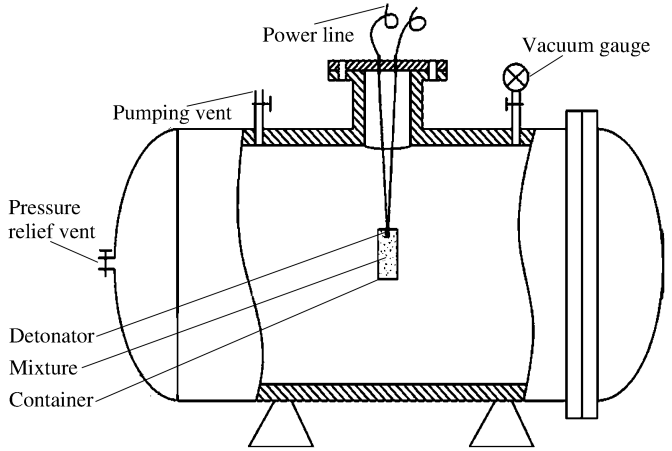


图 1 爆炸容器示意图

Fig. 1 Schematic of explosion vessel

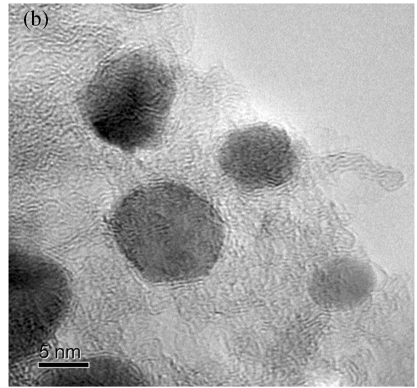
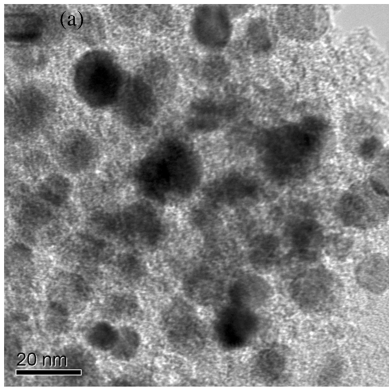


图 2 碳包覆镍纳米晶的透射电镜图

Fig. 2 TEM features of carbon-encapsulated nickel particles

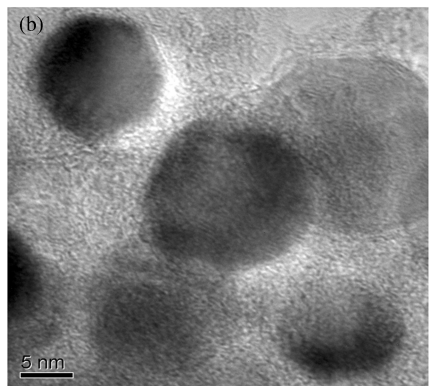
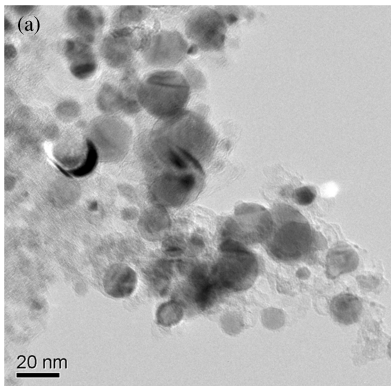


图 3 碳包覆钴纳米晶的透射电镜图

Fig. 3 TEM features of carbon-encapsulated cobalt particles

图3是碳包覆钴的纳米颗粒的TEM图像。从图3(a)可以看出,碳包覆钴纳米颗粒分散均匀,颗粒大小均匀,外观上成球体或准球形,颗粒大小主要分布在10~25 nm之间。由图3(b)可以明显看出,碳包覆纳米颗粒的核壳结构形貌比较模糊,但依旧可以区分褐色的钴晶核和浅色的碳包裹层,其中显示出包覆结构的颗粒比较完整,但被包裹的碳厚度比较薄。

3.2 XRD 分析

通过XRD分析确定碳包覆金属纳米颗粒晶核的相结构。根据Scherrer公式^[7]: $D=k\lambda/(B\cos\theta)$,估算爆轰产物晶核的平均晶粒直径。其中,Cu靶的波长 $\lambda=0.14506\text{ nm}$, θ 为衍射曲线上最强的衍射峰对应的衍射角, B 为劳厄积分宽度, $k=0.89$ 。

图4是碳包覆金属镍纳米晶的爆轰产物的XRD衍射图谱。从图中可以看出,在 $2\theta=20.2^\circ, 26.4^\circ, 31.3^\circ, 62.0^\circ$ 附近出现了富勒烯、石墨(002)晶面衍射峰及无定形碳的衍射峰,说明镍纳米晶核的外包覆的碳层中具有富勒烯、石墨和无定形碳的成分特征。 $2\theta=44.40^\circ, 51.78^\circ, 76.24^\circ$ 处的3个衍射峰清晰可见,分别对应(111)、(200)、(220)等面心立方镍晶核的晶面衍射峰,这与面心立方镍的衍射卡一致。未观察到其他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面心立方镍。同时,图中还有少量未知的衍射峰有待后续研究。

图5是碳包覆金属钴纳米晶的爆轰产物图谱。从图中可以看出,在 $2\theta=26.0^\circ, 31.4^\circ, 36.3^\circ$ 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。同时,可以看出图谱的曲线背底线幅较大,说明含有大量的无定形碳。 $2\theta=44.28^\circ, 51.58^\circ, 75.87^\circ$ 处的3个衍射峰清晰可见,与面心立方钴的衍射卡一致,分别归属于(111)、(311)、(220)等面心立方钴晶核的晶面衍射峰。没有观察到其他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面心立方钴。

由图4, $2\theta=44.40^\circ, B=0.40386$,可得爆轰产物镍纳米晶核平均直径 $D=19.78\text{ nm}$ 。由图5, $2\theta=44.28^\circ, B=0.40237$,可得爆轰产物钴纳米晶核平均直径 $D=19.84\text{ nm}$ 。这也验证了碳包覆金属镍纳米晶的衍射峰值比碳包覆金属钴纳米晶的高,且半高宽比碳包覆金属钴纳米晶的窄,碳包覆金属镍纳米晶的尺寸比碳包覆金属钴纳米晶的晶核小,与TEM观测的结果也基本一致。

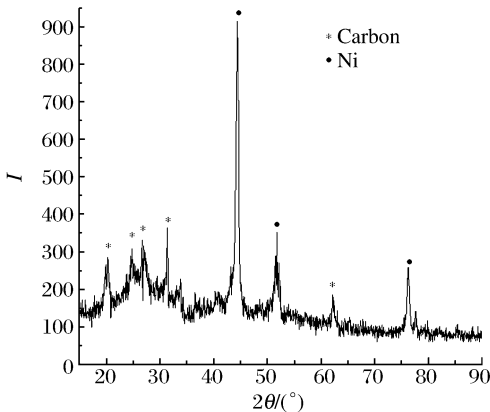


图4 碳包覆镍纳米晶的XRD图谱

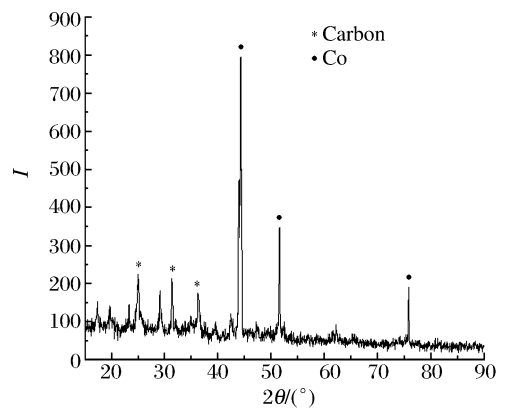


图5 碳包覆钴纳米晶的XRD图谱

Fig. 4 XRD pattern of carbon-encapsulated nickel particles Fig. 5 XRD pattern of carbon-encapsulated cobalt particles

3.3 Raman 分析

为了进一步考察碳包覆层中碳的结构信息,采用Raman光谱仪获取产物中不同类型碳的成分,见图6~7。图中, s_R 为Raman位移。由图可以看出,爆轰产物的Raman光谱的图谱中有2个很明显的驼峰,位于 1330 cm^{-1} 附近的峰D和位于 1570 cm^{-1} 附近的峰G,其中峰D主要是由无定形的碳、晶格畸变或细小微粒引起的无序结构,而峰G为由 sp^2 杂化碳原子之间键的伸缩运动引起的平面伸缩振动模式,一般利用峰D和峰G之间的相对强度 I_D/I_G 表征材料的完整性或有序度。

由图6,峰D对应 1331.34 cm^{-1} ,峰G对应 1579.43 cm^{-1} ,相对强度 $I_D/I_G=0.84$,数值较低。这是因为在爆轰的过程中产物以无定形碳、石墨和微量的富勒烯构成,碳包覆层形成比较薄,而且还有的未完全包覆。这一点与TEM观测结果相符。

由图7,峰D对应 1369.12 cm^{-1} ,峰G对应 1574.99 cm^{-1} ,相对强度 $I_D/I_G=0.87$,数值也不高。说明在爆轰的过程中,爆轰产物中形成的包覆层主要由无定形的碳和石墨构成,结合TEM图片可以得出碳包覆钴纳米晶中的包覆层中主要以无定形的碳为主,但包覆结构相对比较完整。

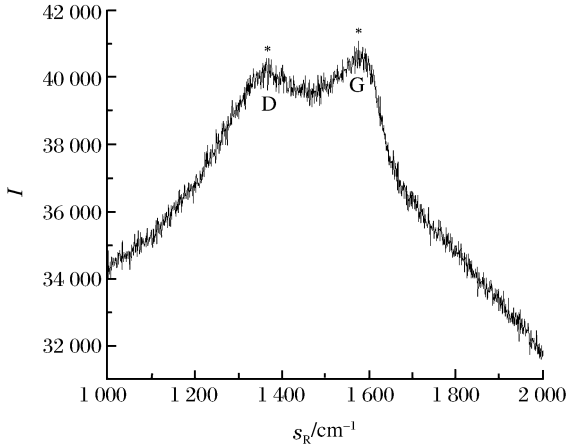


图6 碳包覆镍纳米晶的Raman图谱

Fig. 6 Raman spectra of carbon-encapsulated nickel particles

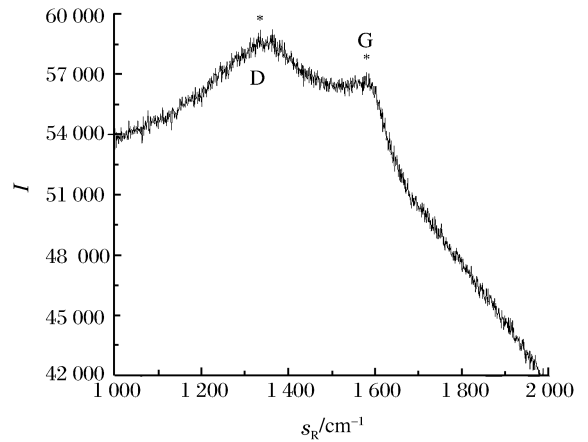


图7 碳包覆钴纳米晶的Raman图谱

Fig. 7 Raman spectra of carbon-encapsulated cobalt particles

4 结 论

从TEM中可以看出,碳包覆纳米镍、钴纳米晶的结构已经形成,但是碳的包覆层比较薄,需进一步调整含金属硝酸盐炸药的各组的化学计量比,以达到更加完美的核壳包覆结构。XRD图谱和Raman图谱结果显示,爆轰产物中主要含有纳米镍晶粒和纳米钴晶粒,颗粒的大小在 $10\sim 25\text{ nm}$ 之间,晶核周围包裹的碳成分主要由无定形碳、石墨和微量的富勒烯构成。在炸药爆轰极短的时间内,由于产生高温高压,致使水溶性炸药发生分解、裂变或相变,在氮气的保护下,骤然冷却使得产物迅速团聚,从而终止了纳米的颗粒成长,最终形成了纳米级别的碳包覆金属纳米颗粒。爆轰法可为合成碳包覆纳米金属颗粒提供快速、有效、无污染的合成途径。

参考文献:

- [1] Greiner N R, Phillips D S, Johnson J D, et al. Diamond in detonation soot[J]. Nature, 1988,333:440-441.
- [2] 徐康,金增寿,魏发学,等. 炸药爆炸法制备超细金刚石粉末[J]. 含能材料,1993,1(3):19-21.
XU Kang, JIN Zeng-shou, WEI Fa-xue, et al. Preparation of ultrafine diamond by explosive detonation[J]. Energetic Materials, 1993,1(3):19-21.
- [3] 李世才,池军智,黄风雷,等. 影响超细金刚石尺寸长大的限制机理[J]. 北京理工大学学报,1997,17(5):552-557.
LI Shi-cai, CHI Jun-zhi, HUANG Feng-lei, et al. Effects of the limiting mechanism on the growth of UDD[J]. Journal of Beijing Institute of Technology, 1997,17(5):552-557.
- [4] 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.
- [5] ZHU Zhen-ping. Detonation of molecular precursors as a tool for the assembly of nanosized materials[J]. Modern Physics Letters B, 2003,17(29-30):1477-1493.
- [6] SUN Gui-lei, LI Xiao-jie, ZHANG Yue-ju, et al. A simple detonation technique to synthesize carbon-coated cobalt [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009,473(1-2):212-214.

- [7] 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.
LI Rui-yong, LI Xiao-jie, ZHAO Zheng, et al. Experimental study on detonation synthesis of nanometer γ -aluminum oxide[J]. Journal of Materials and Metallurgy, 2005, 4(1): 27-30.
- [8] 曲艳东, 李晓杰, 张越举, 等. 硫酸亚钛爆轰制备纳米 TiO_2 粒子[J]. 功能材料, 2006, 37(11): 1838-1840.
QU Yang-dong, LI Xiao-jie, ZHANG Yue-jun, et al. Preparation of nanosized TiO_2 particles utilizing $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$ by detonation method[J]. Journal of Functional Materials, 2006, 37(11): 1838-1840.
- [9] 孙贵磊, 闫鸿浩, 李晓杰. 爆轰制备球形纳米 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粉末[J]. 材料开发与应用, 2006, 21(5): 5-7.
SUN Gui-lei, YAN Hong-hao, LI Xiao-jie. Synthesis of nanometer globular $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ powder through detonation [J]. Development and Application of Materials, 2006, 21(5): 5-7.
- [10] SUN Gui-lei, LI Xiao-jie, YAN Hong-hao, et al. Production of nanosized graphite powders from natural graphite by detonation[J]. Carbon, 2008, 46(3): 476-478.
- [11] 孙贵磊, 李晓杰, 闫鸿浩. 碳包覆铁碳化物的爆轰合成与表征[J]. 功能材料, 2007, 38(A6): 2167-2169.
SUN Gui-lei, LI Xiao-jie, YAN Hong-hao. Synthesis and characterization of carbon encapsulated carbon iron compound by detonation method[J]. Journal of Functional Materials, 2007, 38(A6): 2167-2169.
- [12] XIE Xing-hua, LI Xiao-jie, ZHAO Zheng, et al. Growth and morphology of nanometer LiMn_2O_4 powder[J]. Powder Technology, 2006, 169(3): 143-146.
- [13] 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.
WANG Xiao-hong, LI Xiao-jie, ZHANG Yue-ju, et al. Experiment research of nano manganese ferrite powders prepared by detonation method[J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2007, 21(2): 173-177.

Detonation synthesis of carbon-encapsulated nickel/cobalt nanoparticles*

LUO Ning, LI Xiao-jie, WANG Xiao-hong, YAN Hong-hao, MO Fei
(The State Key Laboratory of Structural Analysis for Industrial Equipment,
Dalian University of Science, Dalian 116024, Liaoning, China)

Abstract: The explosive pentaerythritol tetranitrate (PETN) was proportionally mixed with nickel/cobalt nitrate, carbamide, and absolute ethyl alcohol to obtain watersoluble explosives. The obtained watersoluble explosives were ignited by the detonators under nitrogen protection in explosion vessels to synthesize carbon-encapsulated nickel/cobalt particles. The shape, composition and structure of the detonation products were characterized by TEM, X-ray diffraction (XRD) and Raman spectroscopy. And the formation mechanism of the carbon-encapsulated nanocrystals was tentatively discussed. The results show that the detonation soot consists of metal nanocrystals as cores and amorphous carbon, graphite and a little fullerene as carbon-coating layers.

Key words: mechanics of explosion; carbon-encapsulated nickel/cobalt particles; detonation synthesis; nickel/cobalt nitrate

* Received 19 May 2009; Revised 23 June 2009

Supported by the National Natural Science Foundation of China (10172025, 10602013, 10872044)

Corresponding author: LI Xiao-jie, robinli@dlut.edu.cn