

气相爆轰法合成超细碳包铁纳米颗粒

潘训岑, 李雪琪, 李晓杰, 王小红, 闫鸿浩, 王宇新

(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: 以气化五羰基铁为铁源, 采用乙炔为可燃气氛, 用气相爆轰法成功合成了超细碳包铁纳米颗粒。利用 TEM 和 XRD 对合成产物进行分析表明, 爆轰产物是由碳壳层、 α -Fe 和 γ -Fe 组成的球状包覆型结构, 产物分散性好, 颗粒大小均匀、形态规则的球形超细纳米碳包铁颗粒, 铁核的平均粒径为 4.5 nm; Raman 光谱分析也证实该纳米粒子表面由石墨和无定型碳构成包覆。进一步将该纳米碳包铁颗粒在低真空温度 673 K 下进行热处理发现, 铁核颗粒尺寸略有长大, XRD 谱线上 γ -Fe 相消失, 转化为 α -Fe 相, 热处理后磁饱和强度提高 1 倍以上。

关键词: 碳包覆纳米铁粒子; 气相爆轰法; 超细纳米颗粒; 磁性材料

中图分类号: TG115

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2019)03-0981-06

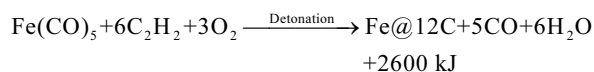
碳包铁纳米颗粒具有特殊的核壳结构, 是一种中心为纳米铁核, 外部由碳层紧密包裹的纳米粒子。由于碳层紧密包裹纳米铁核, 碳层阻隔了空气中的氧对纳米铁的氧化, 也阻隔了酸碱等物质与铁反应, 从而扩大了纳米铁的应用范围^[1-3]; 另外, 对碳表面进行各种活化处理, 也可以改善其表面性能^[4], 使其负担各种药物^[5]。合成碳包铁纳米颗粒的方法有: 电弧放电法^[6, 7]、化学气相沉积法^[8, 9]、热解法^[10, 11]、爆轰合成法^[12]等。

在本课题组以往的实验中, 已利用炸药和气相爆轰法成功合成出直径为 30 nm 碳包铁纳米颗粒^[12-14]; 爆轰法工艺简单、合成效率高, 可接近工业化生产。但是炸药爆轰合成过程中需要使用炸药引发数万至数十万大气压的爆炸, 对设备的安全要求较高^[15]; 而且由于需要使用炸药配方, 容易带入杂质, 不适于生物医药这类高纯物质的合成。在气相爆轰合成方面, 本课题组也曾进行了碳包铁纳米颗粒合成研究; 气相爆轰合成的显著优点是, 爆轰压力很低, 一般不超过 5 MPa, 设备安全性较高; 由于可采用气体合成, 易于生产高纯产品。但以往采用二茂铁作为铁源进行合成, 所合成碳包铁纳米颗粒直径分布较广在 5~100 nm 之间。这是由于二茂铁沸点高达 249 °C, 如果直接加热至沸点以上进行爆轰, 不但会增加能量消耗, 也不利于气体爆轰的安全性; 所以采用二茂铁进行爆轰合成时, 是将二茂铁在真空的爆轰管内加热, 使之升华, 然后充入可燃气体进行爆轰; 在可燃气体充入时, 由于爆轰管内压力升高, 已经气化二茂铁会凝结成液滴

或固体颗粒^[16], 致使合成气体中铁元素微观上均匀程度不足, 造成所合成的纳米碳包铁产物粒度分布较广, 而现有方法合成的分散均匀的超细碳包铁纳米颗粒^[17]有反应时间长、所需设备要求高、对实验环境要求苛刻的缺点。为此, 本研究采用沸点 103 °C 五羰基铁为铁源^[18, 19], 将爆轰管加热至五羰基铁沸点以上, 在铁源完全气化的条件下进行爆轰合成, 合成出了超细碳包铁纳米颗粒, 平均粒径为 4.5 nm 左右。本研究采用 X 射线衍射(XRD)仪、透射电镜(TEM)、Raman 光谱对这种超细碳包铁纳米颗粒性能进行了表征, 并对其耐热性能和磁性能进行了研究。

1 实验

采用爆轰合成实验装置进行爆轰合成, 实验中以五羰基铁为铁源, 乙炔为碳源。首先抽真空并加热爆轰管至 400 K, 同时也加热五羰基铁气化器至 400 K, 使五羰基铁转化为气态。再将五羰基铁气体与乙炔、氧气(或空气)一起充入爆轰管内, 以电火花引爆混合气体; 打开排气阀, 充入适量空气静置钝化; 最后, 打开爆轰管并收集产物, 得到超细碳包铁纳米颗粒。爆轰化学反应方程如下所示, 在化学反应中须保证负氧, 便于余碳产生, 产物当中铁与碳的元素比为 1:12, 根据盖斯定律可以得到 Q 。



$$Q = 5804 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$$

在上述爆轰合成过程中, 爆轰合成压力在 2~3

收稿日期: 2018-03-15

基金项目: 国家自然科学基金(11272081, 11672067, 11672068)

作者简介: 潘训岑, 男, 1990 年生, 硕士生, 大连理工大学爆炸冲击实验室, 辽宁 大连 116024, E-mail: 584121064@qq.com

MPa, 爆轰温度 2000~4000 K, 爆速 1500~2000 m·s⁻¹, 可通过气体配比、初始温度与压力调控合成条件。由于在整个合成过程中五羰基铁一直在沸点 376 K 以上, 除气体密度差引起的重力分层外, 爆轰的混合气体在理论上达到分子级均匀混合; 加之, 采用易稳定爆轰的乙炔为可燃气, 使整个爆轰管腔内的爆轰参数接近一致。因此, 所合成纳米碳包铁更细小均匀, 典型的合成产物如图 1 所示。

为了表征所合成的碳包铁纳米颗粒的各种性能, 对合成爆轰产物进行了透射电子显微镜(TEM)、X 射线晶体衍射 (XRD)(Cu 靶, λ=0.15406 nm)分析、Raman 光谱分析、以及 VSM 磁性分析。由于在 XRD 谱线中, 发现爆轰合成碳包铁纳米颗粒中含有无磁的 γ-Fe 相, 因此对合成产物进行了热处理改性试验, 成功地使 γ-Fe 转化为 α-Fe 相, 改善了磁性能。

2 结果与分析

2.1 爆轰合成碳包铁纳米颗粒的表征

爆轰产物进行 TEM 分析, 如图 1 所示。从图 1a 中可以观察到产物为排列紧密、大小均匀核壳结构, 对其中颗粒进行粒度分布分析结果如图 1b 所示, 其粒径集中分布于 2~7 nm 之间, 平均 4.5 nm, 外层石墨层厚度约 1 nm。高分辨率 HRTEM 照片如图 2 所示。可以更清楚地看到其核壳结构与粒度分布。

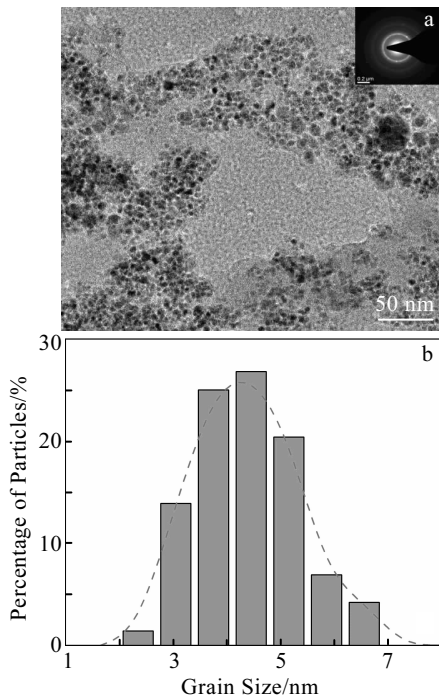


图 1 爆轰碳包铁纳米颗粒的 TEM 照片及粒度分布

Fig.1 TEM image (a) and grain size distribution (b) of the detonation product

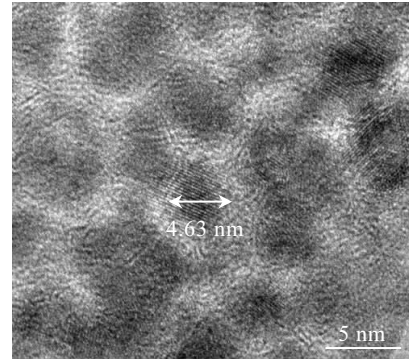


图 2 爆轰碳包铁纳米颗粒的 HRTEM 图像

Fig.2 HRTEM image of the detonation product

为了确定爆轰产物的晶体结构, 对爆轰产物进行了 X 射线衍射分析, 结果如图 3 中 D. P. (Detonation Products)谱线所示。由图中 XRD 谱线可见, 爆轰产物样品在 44.141°、65.185°有明显的衍射峰, 分别对应 α-Fe 的 (110) 和 (200) 晶面 (JS-PDFs: 01-1252); 在 43.472°、50.673°、74.677°也有较明显的衍射峰, 对应着 γ-Fe 的(111)、(200)和(220)3 个晶面(JS-PDFs: 23-0298); 谱线在 26.5°有明显的石墨(002)衍射峰, 衍射峰宽度较宽、背底浮动较大, 说明产物中有无定型碳存在^[20], 利用劳厄积分计算石墨晶粒度为 4.3 nm, 与图 2 的 TEM 显示情况接近。

为了进一步确定爆轰产物的碳壳层结构, 对其进行了拉曼(Raman)光谱分析, 如图 4 所示。石墨具有六角碳网结构, 网面内晶格振动具有拉曼活性, 这种振动称为 E2g 型振动, 在拉曼谱上对应的频率为 1580 cm⁻¹。结构良好的石墨晶体, 在这一频率附近有一尖锐的特征峰, 特称为 G-band, 表征碳的 sp² 键结构,

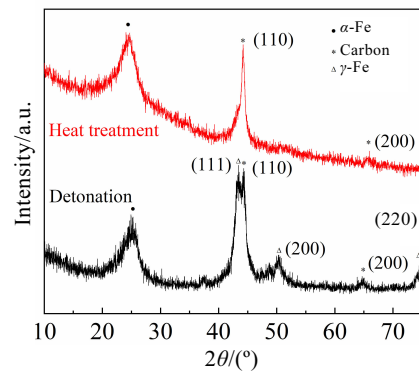


图 3 爆轰产物热处理前后 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of detonation product before and after heat treatment

结构完美的天然石墨的 G 线位于 1575 cm^{-1} 。含有畸变结构的石墨微晶常常还有一条谱线在 1350 cm^{-1} 附近, 称为 D-band。可见在拉曼激光下, G-band 和 D-band 分别是代表石墨的 sp^2 键引起的非弹性散射的振动模式和无序碳连接到石墨 sp^2 键的 sp^3 位点的组合而产生^[21-23]。代表无序碳的 D-band 和高度结晶石墨 G-band 的强度之间的比值 I_D/I_G 通常是可作为量化石墨紊乱度的参数^[24], 完整石墨表面的 $I_D/I_G=0$ 。如图 4 所示, 可以看到爆轰产物的 Raman 谱的 D-band 高于 G-band, I_D/I_G 的值为 1.27, 说明产物碳壳层表面存在大量的不定型碳, sp^3 杂化键较多。从 D-band 的峰值频率也可以说明这一点, 爆轰产物 D-band 峰值所对应的频率为 1339.26 cm^{-1} , 与碳标准 D-band 峰值 1350 cm^{-1} 相差较大, 更趋近于金刚石相的 1332 cm^{-1} , 甚至与爆轰合成的纳米金刚石 Raman 谱线 (1328.07 cm^{-1}) 相似 sp^3 杂化键。

2.2 爆轰合成碳包铁纳米颗粒的热处理改性

如上所述, 在爆轰合成的碳包铁纳米颗粒中存在着大量的奥氏体 ($\gamma\text{-Fe}$ 碳固溶体) 晶粒。而根据铁碳相图可知, 当含碳量为 0 时, $\gamma\text{-Fe}$ (奥氏体) 向 $\alpha\text{-Fe}$ 的转化温度为 1185 K , 随着含碳量的增加, 转化温度会下降至 1000 K 共析点^[25]。从资料可知^[26], 粒径的大小会显著影响其熔点, 当颗粒大小变为纳米级别时, 颗粒越小熔点越低, 甚至可以下降几百度。文献[27]对纳米颗粒相图的研究结果说明, 随着熔点降低其相图中对应的相变点也会发生下降。再者, 对于铁碳合金而言, 残余奥氏体的产生是由于冷却速度过快, 含碳奥氏体来不及转化成为马氏体而残留下来的。在马氏体钢中一般会采用深冷或低温回火来消除残余奥氏体, 使之转化为马氏体或珠光体、贝氏体这些铁素体 ($\alpha\text{-Fe}$) 与渗碳体构成的组织。要同时消除奥氏体和渗碳体 (Fe_3C) 的热处理制度是, 将之加热到纯铁 α 与 γ 相的相变点以上, 重新使固相组织奥氏体化, 保温让石墨相析出; 然后慢速降温通过共析点, 保证奥氏体向铁素体组织充分转化和碳析出, 从而获得铁素体与石墨组织。考虑到纳米颗粒尺寸减小会使相应的相变点下降, 为此, 将爆轰产物在低真空中进行了退火处理, 退火温度选择为 673 K ; 热处理制度为升温梯度 5 K/min , 673 K 保温 15 min , 氩气冷却。

对热处理后爆轰产物进行 XRD 和 TEM 分析, 其中 XRD 谱线如图 3 中 H. T.(Heat Treatment) 所示, HRTEM 图像及粒度分析如图 5 所示。由图 3 中的 XRD 谱线可见, $\gamma\text{-Fe}$ 的衍射峰几乎完全消失, 说明粒径纳米铁的 $\alpha\text{-Fe}$ 向 $\gamma\text{-Fe}$ 的转化温度低于 673 K , 至少共析点下降至 673 K ; 由石墨(002)峰计算出晶粒度为 6.7

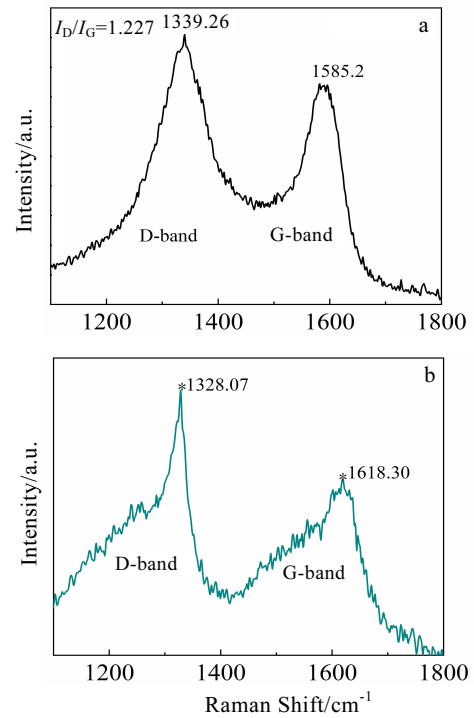


图 4 爆轰碳包纳米铁与爆轰纳米金刚石的拉曼光谱

Fig.4 Raman spectroscopy of carbon-encapsulated iron nanoparticles (a) and nanodiamond (b)

nm, 较原料有所增加; 以 $\alpha\text{-Fe}$ 的(110)峰积分计算出晶粒度为 7.7 nm 。从图 5b 的 HRTEM 图像可见, 退火后碳壳层石墨化更加明显, 这是由于爆轰产物当中的无定型碳在温度的作用下重新排列, 形成明显的石墨层结构, 也印证了 XRD 分析结果。图 5d 是对图 5a 中的颗粒进行了粒度分布的分析。结果表明, 退火后粒度有所增大, 粒径集中分布在 $6\sim 20\text{ nm}$ 之间, 平均为 13 nm , 与 XRD 分析结果相近。对图 5c 所选区域进行 FFT 傅里叶变换分析, 可以清晰的看到铁晶格的正六边结构, 显示颗粒为单晶结构; 对比 XRD 晶粒计算结果与 HRTEM 图像分析说明, 退火后的铁核由单晶或数个晶粒组成。

2.3 碳包铁纳米颗粒的磁性能分析

采用 VSM (振动样品磁强计) 对爆轰产物和退火后的碳包铁纳米材料进行了室温磁性能分析, 如图 6 所示磁滞回线对比。表 1 为热处理前后的相关磁性指标。从图中可见, 超细碳包覆纳米合金粒子样品的磁滞回线都呈现出细而窄的形状, 由于爆轰产物当中存在不具磁性的 $\gamma\text{-Fe}$, 所以未经过热处理的产物饱和磁化强度很低; 经过热处理样品 $\gamma\text{-Fe}$ 转化为具有磁性的 $\alpha\text{-Fe}$,

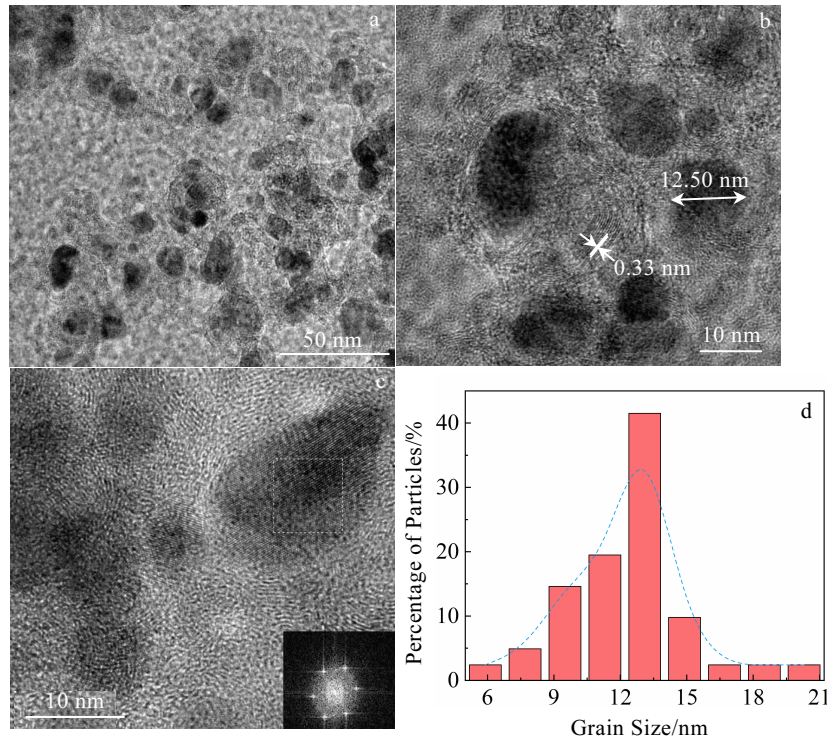


图 5 热处理后爆轰产物的 TEM 图像及粒度分布

Fig.5 TEM images (a~c) and grain size distribution (d) of the detonation product after heat treatment

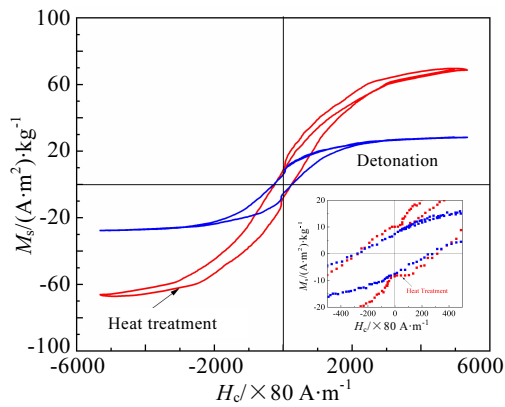


图 6 热处理前后爆轰产物在室温条件下的磁滞回线

Fig.6 Hysteresis loop of detonation product before and after heat treatment at normal temperature

饱和磁化强度有大幅度提高，提高了 2.47 倍。结合表 1 中剩磁比 M_r/M_s 数值较小 (<0.25)，说明热处理后碳包覆合金的纳米颗粒在室温下表现出良好的顺磁性。对于磁性材料而言，饱和磁化强度 M_s 和矫顽磁力 H_c 是 2 个主要的参量，主要取决于磁性功能材料的纳米结构组成和颗粒的大小。所得碳包铁纳米颗粒的 M_s 小于块体铁为 $174 \text{ (A}\cdot\text{m}^2)\cdot\text{kg}^{-1}$ [28]、矫顽力 H_c 也大于块体铁，导致纳米颗粒饱和磁化强度降低的原因主要由于纳米颗粒表面效应，以及大量表面非磁性碳包覆层的存在引起的。对爆炸合成试样进行烧灼试验确定铁含量仅为 28%，表 1 中列出了扣除碳量的饱和磁化强度结果；热处理前的为 $100.6 \text{ (A}\cdot\text{m}^2)\cdot\text{kg}^{-1}$ ，热处理后的为 $248.6 \text{ (A}\cdot\text{m}^2)\cdot\text{kg}^{-1}$ 。可见，热处理后已经超过块体铁饱和磁化强度。而热处理前后矫顽力几乎没有改变，应该是纳米铁材料中仍然存在碳化铁所致，即所采用的热处理制度尚没有达到纯铁的 α 与 γ 相变点，但超过了共析点。

表 1 热处理前后爆轰合成碳包纳米铁粒子试样的磁性能

Table 1 Magnetic parameters of detonation products before and after heat treatment

Sample	$M_r/(\text{A}\cdot\text{m}^2)\cdot\text{kg}^{-1}$	$M_s/(\text{A}\cdot\text{m}^2)\cdot\text{kg}^{-1}$	$H_c/\text{A}\cdot\text{m}^{-1}$	M_r/M_s	$M_s/0.28/(\text{A}\cdot\text{m}^2)\cdot\text{kg}^{-1}$
Before heat treatment	6.86	28.18	19478	0.24	100.6
After heat treatment	8.39	69.60	19044	0.12	248.6

3 结 论

1) 采用五羰基铁气体作为铁源, 通过控制反应物的配比、浓度以及初始条件, 可以获得平均粒径为 4.5 nm, 外层石墨层厚度 1 nm 的超细碳包铁纳米颗粒; 碳包覆金属纳米颗粒具有核壳包覆结构, 外层碳壳层主要为无定形碳和石墨, 产物颗粒大小十分均匀并且粒度细小, 包覆完整。

2) 产物由碳、 α -Fe 和 γ -Fe 组成, 经过 673 K 热处理后, 产物不会影响超细碳包铁的核壳结构, γ -Fe 转变为 α -Fe, 饱和磁化强度有大幅度提高 1 倍。

3) 爆轰产物表面碳壳层中存在有序碳和大量的无序 sp³ 杂化碳, I_D/I_G 的值为 1.27。

4) 随着纳米粒子粒度的减小, 表面能增大, 使颗粒活化程度提高, 致使熔点下降, 也使得相变点随之降低; 平均粒径 4.5 nm 的碳包铁的 γ -Fe 向 α -Fe 转化的温度下降至 673 K 以下, 低于铁碳相图中的 1000 K。

5) 热处理后 γ -Fe 已经转化为 α -Fe, 在 300 K 表现出良好的顺磁性; 扣除碳量的饱和磁化强度超过块体铁; 热处理前后矫顽力没有变化, 是材料含有碳化铁所致。可见, 673 K 尚没有达到纳米纯铁的 α 与 γ 相变点, 但超过了共析点。

参考文献 References

- [1] Luo Ning(罗宁), Li Xiaojie(李晓杰). *Development and Application of Materials* (材料开发与应用)[J], 2009(3): 66
- [2] Ruoff R S. *Nature*[J], 1993, 366(6456): 637
- [3] Rodney S. Ruoff D C L B. *Science*[J], 1993, 259(5093): 346
- [4] Yan Z, Chrisey D B. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*[J], 2012, 13(3): 204
- [5] Tiwary C S, Mudakavi R J, Kishore S *et al.* *RSC Advances*[J], 2016, 115 : 114 344
- [6] Host J J, Block J A, Parvin K *et al.* *Journal of Applied Physics*[J], 1998, 83(2): 793
- [7] Tomita M, Saito Y, Hayashi T. *Japanese Journal of Applied Physics*[J], 1993, 32(2B): L280
- [8] Lei Zhongxing(雷中兴), Liu Jing(刘静), Li Xuanke(李轩科) *et al.* *Journal of Magnetic Materials and Devices* (磁性材料及器件)[J], 2003(4): 4
- [9] Tsai S H, Lee C L, Chao C W *et al.* *Carbon*[J], 2000, 38(5): 781
- [10] Harris P J F, Tsang S C. *Chemical Physics Letters*[J], 1998, 293(1-2): 53
- [11] Pramanik A, Biswas S, Kole A K *et al.* *RSC Advances*[J], 2016, 6(101): 99 060
- [12] Luo N, Li X, Liu K *et al.* *Journal of Nanoparticle Research*[J], 2013, 15(5): 1614
- [13] Luo N, Li X, Zhang C. *Chinese Journal of High Pressure Physics*[J], 2011, 25(2): 111
- [14] Li X, Zhang X, Luo N *et al.* *Explosion and Shock Waves*[J], 2012, 32(2): 174
- [15] Luo N, Li X, Wang X *et al.* *Composites Science and Technology*[J], 2009, 69(15-16): 2554
- [16] Cui Xiaoming(崔小明). *Chemical Industry and Engineering* (化学工业与工程技术)[J], 2000, 21(6): 21
- [17] Pramanik A, Kole A K, Krishnaraj R N *et al.* *Journal of Fluorescence*[J], 2016, 26(5): 1541
- [18] Sun Baomin(孙保民), Ding Zhaoyong(丁兆勇), Xu Binghao(许秉浩). *Journal of Synthetic Crystals* (人工晶体学报)[J], 2010, 39(4): 936
- [19] Zhou Guanglin(周广林), Zhou Hongjun(周红军), Yang Yanwei(杨彦伟) *et al.* *Journal of Fuel Chemistry and Technology*(燃料化学学报)[J], 2001(S1): 241
- [20] Heimann R B, Evsvukov S E, Koga Y. *Carbon*[J], 1997, 35(10): 1654
- [21] Mochalin V N, Shenderova O, Ho D *et al.* *Nature Nanotechnology*[J], 2011, 7(1): 11
- [22] Cebik J, McDonough J K, Peerally F *et al.* *Nanotechnology*[J], 2013, 24(20): 205 703
- [23] Cebik J E. *Thesis for Master*[D]. Monterey: Naval Postgraduate School, 2012
- [24] Guo X, Wang C, Yu Z *et al.* *Chem Comm*[J], 2012, 48: 2692
- [25] Guo Qingwei(郭青蔚). *Atlas of Two Element Alloy Phase for Metal*(金属二元系相图手册)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2008: 297
- [26] Rao Weihong(饶卫红). *Thesis for Master*(硕士论文)[D]. Shanghai: Shanghai University, 2006
- [27] Sopousek J, Vrestal J, Zemanova A *et al.* *Journal of Mining and Metallurgy, Section B: Metallurgy*[J], 2012, 48(3): 419
- [28] Wuan D. *Theory of Magnetism and Applications*[M]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology Press, 1996: 77

Synthesis of Ultrafine Carbon-encapsulated Iron by Gaseous Detonation Method

Pan Xuncen, Li Xueqi, Li Xiaojie, Wang Xiaohong, Yan Honghao, Wang Yuxin

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

Abstract: With pentacarbonyl iron as iron source and acetylene as carbon source, ultrafine carbon-encapsulated iron (Fe@C) nanoparticles were synthesized by a gaseous detonation method. XRD analyses indicate that the main phase of the detonation product is carbon, α -Fe and γ -Fe. TEM experiment indicates that the product is ultrafine spherical particles and the inner Fe core is coated by a carbon outer shell. The particles have equable size, regular sharp, and no agglomeration. The average diameter of Fe core is 4.5 nm; Raman spectrum analysis also confirms that the surface of the nanoparticles consists of graphite and amorphous carbon. The carbon-encapsulated iron particles were treated by heat treatment at low vacuum temperature of 673 K, and then we can find the size of iron core particles grows slightly; γ -Fe phase turns to α -Fe phase and the saturation magnetization is more than doubled after heat treatment.

Key words: carbon-encapsulated iron nanoparticles; gaseous detonation method; ultrafine nanoparticles; magnetic materials

Corresponding author: Li Xiaojie, Ph. D., Professor, State Key Laboratory of Structural Analysis for Industrial Equipment, Dalian University of Technology, Dalian 116024, P. R. China, E-mail: arosin@163.com