



# 爆轰合成氧化亚铁掺杂的二氧化硅包覆铁纳米颗粒<sup>\*</sup>

王小红,孔令杰,闫鸿浩

(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:**用一定比例的硝酸铁盐、硅酸钠盐、无水乙醇与黑索金混合制成塑性炸药。在密闭容器中以氩气为保护气,通过爆轰合成氧化亚铁掺杂的二氧化硅包覆铁纳米颗粒。采用X射线衍射(XRD)、透射电镜(TEM)及振动样品磁强计(VSM)对爆轰产物的组成成分、形态结构以及磁性进行测试。实验结果表明,爆轰产物以金属颗粒为核、二氧化硅为包覆层的壳/核结构形式出现,颗粒尺寸在60 nm左右。通过分析爆轰产物的磁性曲线可知,在室温下爆轰产物具有较高的剩磁比和矫顽力,表现出弱的铁磁性,是优良的储磁材料。

**关键词:**爆轰合成;二氧化硅包覆;氧化亚铁掺杂;储磁材料

**中图分类号:** O389

**文献标识码:**A

纳米磁性材料作为新兴的材料,在多个领域得到广泛的应用。尤其纳米铁颗粒在电子、航空、吸波以及污水处理等方面的作用逐渐引起人们的重视<sup>[1-5]</sup>。但由于其在自然条件下易氧化团聚,因此需要在其晶核外层包覆惰性介质,目前常用的包覆层介质为C、SiO<sub>2</sub>等<sup>[6-9]</sup>。Jeong等<sup>[10]</sup>采用溶胶-凝胶法制备得到了尺寸为100~150 nm的SiO<sub>2</sub>包覆铁颗粒,其外壳尺寸为40~60 nm。Santini等<sup>[11]</sup>采用层状双金属氢氧化物(LDH)离子交换法成功制备出颗粒粒径约为1.4 nm的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO包覆的铁纳米颗粒。Srikanth等<sup>[12]</sup>采用微波等离子体聚合技术,以五羰基铁和苯乙烯单体为前驱体,在等离子体强烈的热作用下生成纳米铁颗粒和苯乙烯自由基,自由基在颗粒表面聚合,最终形成粒径为15~20 nm的包覆型纳米铁颗粒。以此形成的壳核结构不仅保护了内部的晶核,同时也使纳米颗粒具备其他特性<sup>[13]</sup>。

向纳米颗粒中掺杂其他金属或氧化物可改变其性质<sup>[14]</sup>。李晓杰等<sup>[15]</sup>利用爆轰法合成了碳包覆铁镍合金纳米颗粒,通过改变铁镍源的比例发现,随着铁镍比的减小,纳米颗粒的饱和磁化强度增大而其矫顽力却减小。李振湖等<sup>[16]</sup>利用油酸盐高温热解法制备出钴掺杂的磁性氧化铁纳米颗粒,发现纳米颗粒的磁性与钴铁比以及反应时间等有关。

目前关于氧化亚铁纳米颗粒的研究较少,主要是由于铁在氧化过程中很难控制氧化的程度,很容易被氧化成氧化铁而非氧化亚铁。本实验利用硝酸铁(含水)和硅酸钠(含水)制成的复合炸药前驱体,在以氩气为保护气的密闭容器中爆轰,利用爆轰过程产生的高温高压条件合成具有氧化亚铁掺杂的二氧化硅包覆的纳米铁颗粒,并对纳米颗粒的形貌特征、结构组成及磁性行为进行分析。

## 1 实验

实验中以硝酸铁(含水)和硅酸钠(含水)为铁源和硅源,以无水乙醇和黑索金为碳源。在进行原料

\* 收稿日期:2017-03-07;修回日期:2017-03-30

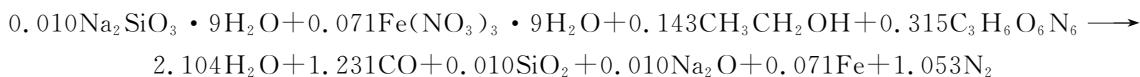
基金项目:国家自然科学基金(10902023,10972051,11272081)

作者简介:王小红(1980—),男,博士,副教授,主要从事特种炸药与特种爆破研究. E-mail:wangxh\_yy@sina.com

通信作者:闫鸿浩(1975—),男,副教授,博士生导师,主要从事爆炸理论以及爆炸效应研究.

E-mail:honghaoyan@vip.sina.com

配方时,首先利用控制变量法假定纳米颗粒的壳核尺寸以及爆轰反应所经历的过程,即预先假定爆轰反应方程式。在实验中假设所制得的纳米颗粒的晶核直径为50 nm,包覆层的厚度为5 nm,以及参与爆轰的黑索金质量为70 g,最终得到的含铁晶核的质量为4 g,根据B-W法其对应的爆轰反应方程式为



通过计算得到上述原料的质量比依次为0.267:0.025:0.061:0.647,然后在烧杯中混合均匀制成塑性混合炸药。在密闭容器中抽真空并通入氩气至常压作为保护气,利用起爆器引爆雷管使复合炸药爆轰,待爆轰灰沉淀完全后,用脱脂棉收集容器内壁的爆轰灰,然后在实验室中用无水乙醇对脱脂棉进行洗涤并将洗涤液过滤,最后将滤纸上黑色固体颗粒在烘干箱中干燥得到灰黑色灰粉,即目标纳米颗粒。

利用X射线衍射(X-Ray Diffraction,XRD)、透射电镜(Transmission Electron Microscope,TEM)及振动样品磁强计(Vibrating Sample Magnetometer,VSM)对目标纳米颗粒的组成、形貌特征及磁性进行分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD图谱分析

金属纳米颗粒的相结构可由XRD图谱得出,图1是爆轰产物的XRD图谱。从图1中可以看出,在 $2\theta=10.0^\circ$ 左右出现二氧化硅的衍射峰,对应于衍射卡(JCP DS NO. 45-0112),在图1中用“\*”标识。在 $2\theta=26.2^\circ$ 附近未出现石墨的衍射峰,同时图谱中曲线的背底线幅较小,说明在爆轰反应中碳基本完全被氧化。在 $2\theta=36.1^\circ, 41.9^\circ, 60.8^\circ, 72.5^\circ$ 和 $76.5^\circ$ 附近出现5条明显的衍射峰,对照衍射卡片,与氧化亚铁的衍射峰(JCP DS NO. 06-0615)相对应,在图1中用“•”标识。在 $2\theta=42.3^\circ$ 和 $49.5^\circ$ 左右出现两条不十分明显的衍射峰,与铁的衍射峰(JCP DS NO. 34-0529)相一致,在图1中用“◆”标识,铁峰不明显可能与爆轰反应过程中铁与氧结合形成氧化亚铁从而使铁的晶形不完整有关。在爆轰产物中存在氧化亚铁而非氧化铁,主要由于爆轰反应过程中提供的高温高压反应条件,并且有碳源作为还原剂将氧化铁还原成氧化亚铁以及铁。利用Scherrer公式计算氧化亚铁掺杂的铁晶核平均直径,即

$$D = k\lambda / \beta \cos \theta \quad (1)$$

式中: $D$ 为平均晶粒直径; $k$ 为形状因子, $k=1.05$ ; $\lambda$ 为铜靶波长, $\lambda=0.154060\text{ nm}$ ; $\beta$ 为半高宽; $\theta$ 为衍射峰对应的半衍射角度。计算得到氧化亚铁掺杂的铁晶核平均直径 $D=53.20\text{ nm}$ 。

### 2.2 TEM表征与分析

利用TEM扫描纳米颗粒可以观察其微观形貌结构,图2是爆轰产物的TEM图。从图2(a)中可以看出,纳米颗粒的尺寸多数分布在30~60 nm;从图2(b)中可以看到,纳米颗粒金属核呈规则的正球体,不同于任蓉等<sup>[5]</sup>用水解法制得的椭球形结构,金属核的外部被一层浅色的二氧化硅所包覆,厚度大约为5 nm,由于磁性材料在电镜下“跑动”使得晶核不是十分清晰。在实验设计配方之初,利用编写的程序计算时,假定纳米晶核的尺寸为50 nm,其包覆层的厚度为5 nm。通过TEM图可以看出,所得结果与事先假定基本一致,说明在实验时可以事先假定需要合成的纳米颗粒的尺寸,然后计算所需的原料比例,这对爆轰合成包覆型纳米材料具有指导意义。由图2(c)可看出明显的晶格且壳/核界限清晰,说明晶体结构完好。

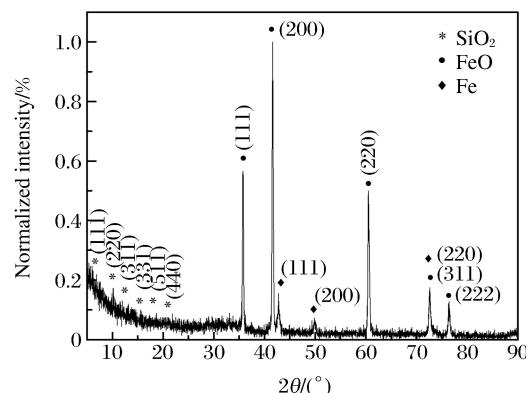


图1 爆轰产物的XRD图谱  
Fig. 1 XRD spectra of detonation products

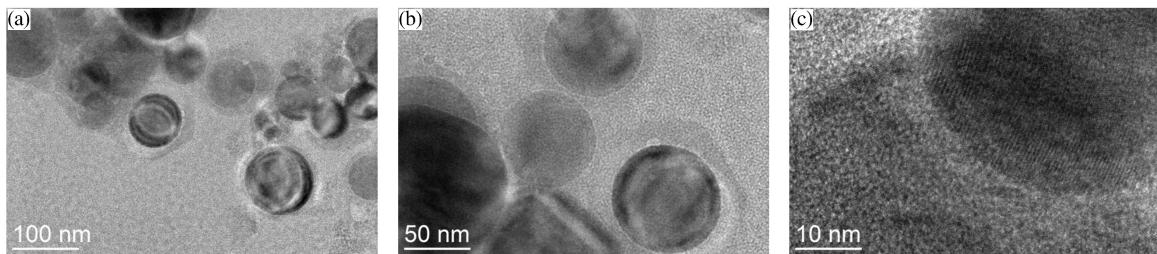


图2 爆轰产物的TEM图  
Fig. 2 TEM images of detonation products

### 2.3 磁性分析

对于磁性材料,可以用磁滞回线的形状和大小显示其性能的优劣。并且只有铁磁性和铁氧体磁性材料拥有磁滞现象,从而具有研究和应用价值。在实验中,用VSM测定爆轰产物在室温条件下的磁滞回线,并对其磁性进行分析。图3为爆轰产物的磁滞回线,可以看出,氧化亚铁掺杂的二氧化硅包覆铁纳米颗粒表现出独特的磁学性能。对VSM数据进行分析得出,纳米颗粒的饱和磁化强度 $M_s=49.86 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ ,剩余磁化强度 $M_r=8.63 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ ,矫顽力 $H_c=\frac{232000}{4\pi} \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$ ,纳米颗粒的剩磁比 $M_r/M_s=0.173$ 。在磁记录媒介的应用方面<sup>[17-18]</sup>: $M_s$ 越大表示能记录的资料越多,存取密度也越大;较高的 $M_r$ 能提高存储信号的灵敏度; $H_c$ 的大小与磁记录材料的保存行息息相关, $H_c$ 越大则越不易受到外界磁场的影响。因此高矫顽力、高剩磁比在常温下表现出弱的铁磁性。这种弱铁磁性的纳米材料在储磁<sup>[19]</sup>方面具有一定优势。

## 3 结 论

(1) 采用金属硝酸盐为金属核,硅酸盐为其壳,乙醇及黑索金作为碳源以还原金属盐,混合形成塑性炸药;在以氩气为保护气的密闭容器中爆轰,成功合成了具有壳核结构的氧化亚铁掺杂的二氧化硅包覆铁纳米颗粒。

(2) 采用TEM、XRD、VSM等手段对爆轰产物进行表征,发现爆轰产物呈规则的正球形且分散均匀,其中氧化亚铁掺杂的晶核尺寸分布在50 nm左右,二氧化硅包覆层的厚度在5 nm左右。同时在XRD图谱中未发现石墨等碳的衍射峰,说明碳在爆轰反应过程中几乎完全被氧化。利用B-W法书写爆轰反应方程式时未考虑铁未能被完全还原,说明此方法还有欠缺。从爆轰产物的磁滞回线中可以看出,其具有高剩磁比、高矫顽力,表现出弱的铁磁性,是良好的储磁材料。

(3) 从TEM图可以看出,爆轰法合成的纳米材料呈规则的球形。主要原因是在颗粒聚集形成过程中爆轰反应释放出大量的热,在密闭容器中形成高温高压环境,使颗粒外围受力均匀,并且合成时间短,几乎在瞬间完成。因此爆轰合成法具有其他方法所不具备的优势。

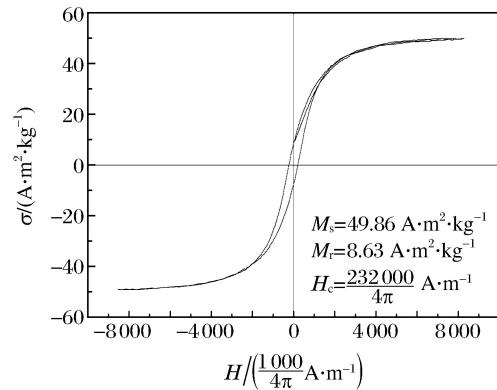


图3 爆轰产物的磁滞回线( $H$ :磁场强度; $\sigma$ :磁化强度)  
Fig. 3 Magnetic hysteresis loop of detonation products  
( $H$ :Magnetic field intensity; $\sigma$ :Magnetization)

**参考文献：**

- [1] 刘炳晶,金朝晖,李铁龙,等.包覆型纳米铁的制备及对三氯乙烯的降解研究 [J].环境科学,2009,30(1):141-145.  
LIU B J,JIN Z H,LI T L,et al. Preparation of coated iron nanoparticles for reduction of trichloroethylene [J]. Environmental Science,2009,30(1):141-145.
- [2] 黄园英,王倩,刘斯文,等.纳米铁快速除去水下多种重金属研究 [J].生态环境学报,2014,23(5):847-852.  
HUANG Y Y,WANG Q,LIU S W,et al. Rapid removal of heavy metals from groundwater using nanoscale zero valent iron (nZVI) particles [J]. Ecology and Environmental Sciences,2014,23(5):847-852.
- [3] 陈芳艳,陆敏,唐玉斌.纳米铁在水污染控制中的应用研究进展 [J].工业安全与环保,2007,33(2):18-19.  
CHEN F Y,LU M,TANG Y B. Research on the application of nano-scale iron in water pollution control [J]. Industrial Safety and Environmental Protection,2007,33(2):18-19.
- [4] 王登科,黄昊,俞快,等.氧化硅包覆铁“壳/核”型纳米复合粒子的制备及其吸波特性研究 [J].无机材料学报,2009,24(2):340-344.  
WANG D K,HUANG H,YU K,et al. Synthesis and microwave absorption of the silica-coated Fe nanocomposites [J]. Journal of Inorganic Materials,2009,24(2):340-344.
- [5] 任蓉,万金泉,马邕文.二氧化硅包覆型纳米零价铁/厌氧污泥协同降解2,4,6-三氯苯酚 [J].中国造纸,2013,32(1):9-13.  
REN R,WAN J Q,MA Y W. Degradation of 2,4,6-trichlorophenol treated with nanoscale zero-valent iron/anaerobic sludge system [J]. China Pulp and Paper,2013,32(1):9-13.
- [6] NOLAN P E,SCHABEL M J,LYNCH D C,et al. Hydrogen control of carbon deposit morphology [J]. Carbon,1995,33(1):79-85.
- [7] 罗宁,李晓杰,闫鸿浩,等.爆轰合成碳包覆钴、镍磁性纳米颗粒的探索 [J].高压物理学报,2009,23(6):415-419.  
LUO N,LI X J,YAN H H,et al. Detonation synthesis of carbon encapsulated cobalt/nickel nanoparticles [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics,2009,23(6):415-419.
- [8] SUN X C,GUTIERREZ A,YACAMAN M J,et al. Investigations on magnetic properties and structure for carbon encapsulated nanoparticles of Fe,Co,Ni [J]. Materials Science & Engineering A,2000,28(6):157-160.
- [9] 罗驹华,张振忠,张少明.包覆型纳米铁颗粒的制备新进展 [J].科技通报,2006,22(4):558-561.  
LUO J H,ZHANG Z Z,ZHANG S M. New developments in the preparation of coated iron nanoparticles [J]. Bulletin of Science and Technology,2006,22(4):558-561.
- [10] JEONG U,SHIN H H,KIM Y. Functionalized magnetic core-shell Fe@SiO<sub>2</sub> nanoparticles as recoverable colorimetric sensor for Co<sup>2+</sup> ion [J]. Chemical Engineering Journal,2015,281:428-433.
- [11] SANTINI O,MOSCA D H,SCHREINER W H,et al. Microstructure and magnetism of Fe nanoparticles embedded in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO matrix [J]. Journal of Physics D: Applied Physics,2003,36:428-433.
- [12] SRIKANTH H,HAJNDL R,CHIRINOS C,et al. Magnetic studies of polymer-coated Fe nanoparticles synthesized by microwave plasma polymerization [J]. Applied Physics Letters,2001,79(21):3503-3505.
- [13] CHEN X H,SONG H H. Structural features and magnetic property of nano-sized transition metal dispersed carbons from naphthalene by pressure [J]. Journal of Materials Science,2007,42(20):8738-8744.
- [14] 王小红,李晓杰,张越举,等.爆轰法制备纳米MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>的实验研究 [J].高压物理学报,2007,21(2):173-177.  
WANG X H,LI X J,ZHANG Y J,et al. The preparation of nano-MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> by detonation [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics,2007,21(2):173-177.
- [15] 李晓杰,罗宁,闫鸿浩,等.爆轰法制备碳包覆铁镍合金纳米颗粒及其表征 [J].稀有金属材料与工程,2010,39(增刊1):429-433.  
LI X J,LUO N,YAN H H,et al. Preparation of carbon-encapsulated ferronickel nanoparticles by detonation method and its characterization [J]. Rare Metal Materials and Engineering,2010,39(Suppl 1):429-433.
- [16] 李振湖,马玉荣,齐利民.钴掺杂的磁性氧化铁纳米粒子的可控合成 [J].物理化学学报,2012,28(10):2493-2499.  
LI Z H,MA Y R,QI L M. Controlled synthesis of cobalt-doped magnetic iron oxide nanoparticles [J]. Acta Physico-Chimica Sinica,2012,28(10):2493-2499.

- [17] ZHANG X F, DONG X L, HUANG H, et al. Microstructure and microwave absorption properties of carbon-coated iron nanocapsules [J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2007, 40(17): 5383-5387.
- [18] 李芳. 尺寸形貌可控磁性纳米粒子的制备及表征 [D]. 兰州: 兰州理工大学, 2011.
- LI F. Fabrication and characterization of size and shape-controllable magnetic nanoparticles [D]. Lanzhou: Lanzhou University of Technology, 2011.
- [19] 宛德福. 磁学原理及应用 [M]. 武汉: 华中科技大学出版社, 1996.
- YUAN D F. Theory of magnetism and applications [M]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology Press, 1996.

## Detonation Synthesis of Ferrous Oxide Doped Silica Coated Iron Nanoparticles

WANG Xiaohong, KONG Lingjie, YAN Honghao

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

**Abstract:** In present experiments, nitrate salts, sodium silicate, anhydrous ethanol and RDX were mixed with a certain proportion, and the detonation synthesis of FeO doped silica coating iron nano particles was completed in a closed container with argon as the protection gas. The composition, morphology and magnetic properties of the detonation products were tested by XRD (X-Ray Diffraction), TEM (Transmission Electron Microscope) and VSM (Vibrating Sample Magnetometer), respectively. Experimental results indicate that the metal particles are the core of the detonation products, and the silicon dioxide is the coating of the shell/core structure with the particle size of about 60 nm. And the analysis of the magnetic curve shows that the detonation products present weak ferromagnetism, high remanence and coercivity at room temperature, which should be regarded as an excellent magnetic storage material.

**Keywords:** detonation synthesis; silica coated; ferrous oxide doped; magnetic storage material