

ДЕТОНАЦИОННЫЙ СИНТЕЗ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ, ПОКРЫТЫХ УГЛЕРОДОМ

Н. Ло, С.-Цз. Ли, С.-Х. Ван, Ф. Мо, С.-Т. Ван

Государственная лаборатория структурного анализа промышленного оборудования, Технологический университет, 116024 Далянь, Китай, arosin@sina.com

При помощи детонации водорастворимого композитного взрывчатого вещества синтезированы металлические наночастицы, покрытые углеродом. Результаты исследований показывали, что продукты детонации содержат гранецентрированные кобальтовые/никелевые нанокристаллы размером $10 \div 25$ нм, покрытые тонкими ($3 \div 5$ нм) слоями углерода. Эти сферические и эллипсоидальные наночастицы при температуре 300 К находятся в суперпарамагнитном состоянии.

Ключевые слова: наноматериалы, детонационный синтез, наноструктурные материалы, магнитные материалы.

ВВЕДЕНИЕ

Наилучший способ предохранить металлические наночастицы от окисления кислородом воздуха и изменения их свойств — это инкапсуляция их инертными материалами. Идеальным материалом для этих целей является углерод [1, 2]. В настоящее время для получения частиц кобальта, покрытых углеродом, используют дуговой разряд [3], химическое осаждение из газовой фазы [4], пиролиз [5, 6], низкотемпературную пирогазацию [7], метод кумуляции [8]. Детонационный синтез наночастиц железа, покрытых углеродом, описан в [9, 10]. Детонационный синтез наночастиц никеля выполнен авторами работы [11], при этом они полагали, что химические реакции, инициируемые ударной волной и приводящие к синтезу компаундов в смесях порошков, проходят при высоких давлениях, скорости деформации и температуре в течение времени порядка микросекунды. В работе [12] сообщалось о получении детонационным синтезом наночастиц кобальта, инкапсулированных углеродом, эксперименты проводили в вакуумированной взрывной камере при использовании нафтената кобальта и гексогена.

ЭКСПЕРИМЕНТ

В наших экспериментах для изготовления водорастворимого композитного взрывчатого вещества использовалось простое оборудование: термостат и контейнер, оснащенный мешалкой. Нитрат кобальта/никеля (химически чистый, «Sinopharm Chemical Reagent Co., Ltd»), карбамид (химически чистый, «Tianjin Komio Chemical Reagent Co., Ltd») и абсолютный этиловый спирт (чистый для анализа, «ShengYang Antell Biochemistry Co., Ltd») смешивались в молярном отношении 1 : 2 : ($3.5 \div 4$). Затем, когда раствор нагревался до $80 \div 85$ °С, медленно добавляли тэн (химически чистый, «Liaoning FuXin Mining Bureau Twelve Factory») в количестве, равном суммарной массе всех остальных компонентов смеси, указанных выше.

Приготовленным ВВ заполняли тонкий пластиковый стакан. Плотность ВВ, содержащего ионы кобальта, равнялась 1.67 г/см^3 (ВВ № 1), а ВВ, содержащего ионы никеля, — 1.69 г/см^3 (ВВ № 2). Заряд ВВ подвешивали в центре взрывной камеры, заполненной азотом, и инициировали незлектрическим детонатором. После взрыва продукты детонации собирали с внутренней поверхности камеры. Выход наночастиц, покрытых углеродом, составлял $12 \div 15$ %.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенодифракционный анализ продуктов детонации проводили при помощи рентгеновского дифрактометра (Serial-6000, напря-

Luo Ning, Li Xiao-Jie, Wang Xiao-Hong, Mo Fei, Wang Hai-Tao.

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

Работа выполнена при поддержке Китайского национального фонда естественных наук (гранты № 10602013, 10872044) и Национального научного фонда провинции Ляонин (грант № 2008161).

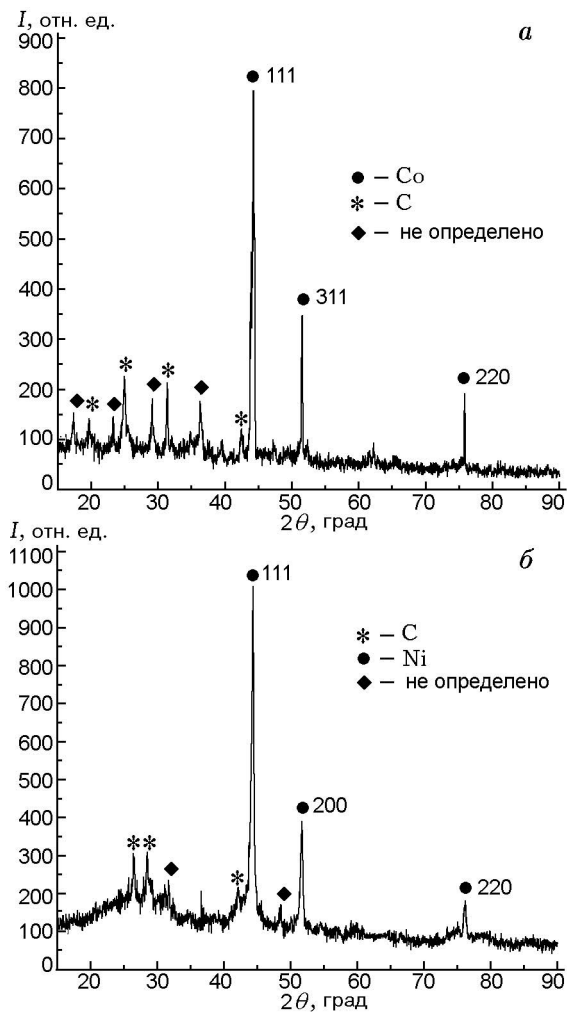


Рис. 1. Дифрактограммы продуктов детонации — наночастиц Co + C (а) и Ni + C (б)

жение 40 кВ, ток 30 мА, скорость сканирования 4.0 град/мин с шагом 0.02°, Cu K_{α} (0.14506 нм)). Дифрактограммы полученных наночастиц приведены на рис. 1, пики ясно показывают наличие нанокристаллов никеля и кобальта. Дифракционные пики при $2\theta = 44.28$, 51.58 и 75.87° могут быть отнесены к плоскостям (111), (311) и (220) гранецентрированного кубического кобальта (согласно файлу JCPDS N 15-0806). Из рис. 1, а видно, что в процессе детонации образуется также аморфный углерод. На дифрактограмме рис. 1, б пики при $2\theta = 44.31$, 51.72 , 76.24° относятся к гранецентрированному кубическому никелю, а пики при 26.2° и 41.2° — к графитообразному/аморфному углероду (согласно файлу JCPDS N 04-0850). Ряд недиагностированных пиков (отмечены ромбами на рис. 1) будет изучаться в дальнейшем.

Для исследовании структуры и морфологии частиц использовали просвечивающий электронный микроскоп (Теснаі G220 S-Twin, напряжение 200 кВ, разрешение 0.25 нм). Морфологические и структурные особенности углеродной оболочки связаны с размером наночастиц (рис. 2, 3). Приведенные на фотографиях наночастицы имеют сферическую и эллипсоидальную форму и сравнительно однородное распределение зерен по размеру.

Диаметр наночастиц Co, покрытых углеродом (далее пишем Co + C), лежит в узком диапазоне $15 \div 25$ нм, а наночастиц Ni, покрытых углеродом (Ni + C), — в диапазоне $10 \div 20$ нм (рис. 2, 3 соответственно). (Отметим, что просвечивающая электронная микроскопия и рентгенодифракционный анализ дают идентичные результаты по размеру нанокристаллов кобальта.) На рисунках хорошо видно, что структура наночастиц представляет собой ядро в оболочке, особенности углеродной оболочки также хорошо просматриваются: большие наночастицы Co с диаметром ядра около 20 нм покрыты очень тонким слоем аморфного углерода толщиной $2 \div 3$ нм (см. рис. 2, б), а некоторые маленькие наночастицы Ni размером $5 \div 10$ нм, по-видимому, покрыты графитообразным углеродом (см. рис. 3, б). Причем на фотографиях видно также, что покрытия сферических или эллипсоидальных нанокристаллов кобальта/никеля состоят из нескольких слоев углерода.

Рамановская спектроскопия, как быстрый неразрушающий метод с высоким разрешением, относится к числу наиболее используемых при исследовании структуры углеродных материалов. Сдвоенные пики углерода в спектре комбинационного рассеяния в диапазоне $1\,000 \div 2\,000$ см^{-1} находятся преимущественно возле $1\,360$ см^{-1} (D-полоса) и $1\,580$ см^{-1} (G-полоса). Существование D-полосы ассоциируется с наличием аморфного углерода, а G-полосы — с присутствием графитообразного углерода [13, 14].

Наличие двух пиков на рис. 4 свидетельствует, что углерод в наночастицах Co + C и Ni + C присутствует в форме графитообразного и аморфного. На спектре комбинационного рассеяния наночастиц Co + C (см. рис. 4, а) пик D-полосы приходится на $1\,369$ см^{-1} , а пик G-полосы — на $1\,580$ см^{-1} . Отношение высот пиков I_D/I_G [13, 14] составляет примерно 1.04. Из рис. 4, б видно, что в спектре наночастиц

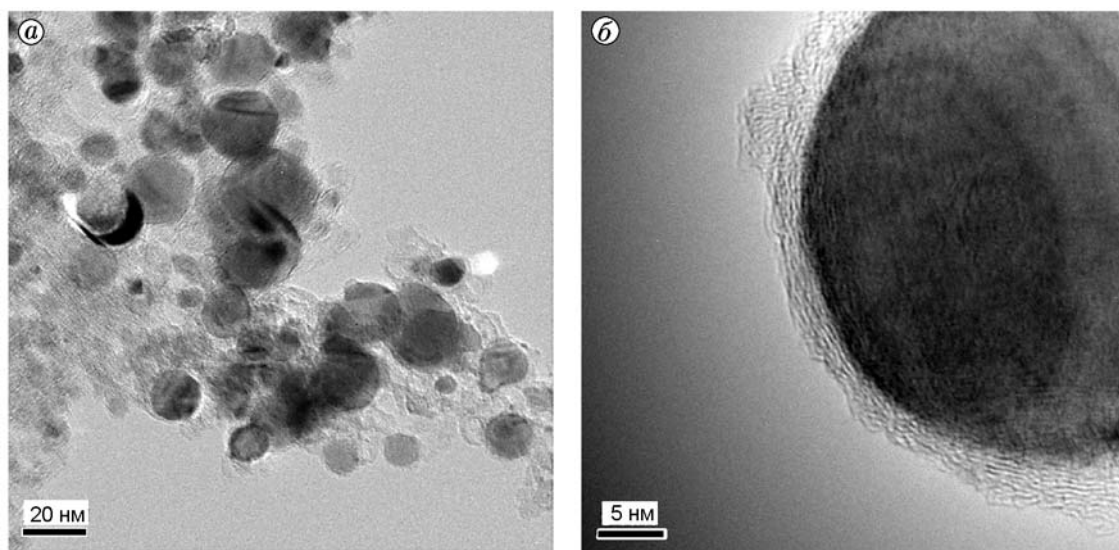


Рис. 2. Фотографии продуктов детонации, полученные просвечивающим электронным микроскопом (ВВ № 1):

a — наночастицы $\text{Co} + \text{C}$, ≈ 20 нм; *b* — одиночная частица $\text{Co} + \text{C}$

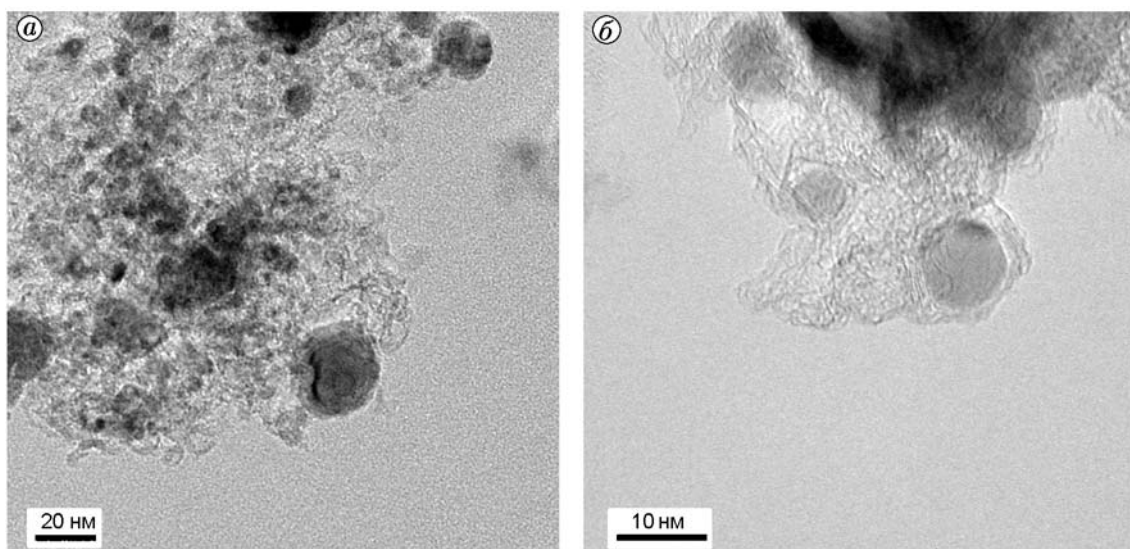


Рис. 3. Фотографии продуктов детонации, полученные просвечивающим электронным микроскопом (ВВ № 2):

a — наночастицы $\text{Ni} + \text{C}$, ≈ 20 нм; *b* — наночастицы $\text{Ni} + \text{C}$, ≈ 10 нм

$\text{Ni} + \text{C}$ G-полоса также выражена резче и сильнее (пик около 1578 см^{-1}), чем D-полоса (пик около 1363 см^{-1}). В этом случае $I_D/I_G \approx 0.92$. Из таблицы следует, что интенсивность пика графитообразного углерода по отношению к аморфному у частиц $\text{Ni} + \text{C}$ уменьшается. Поэтому углеродные слои, покрывающие нике-

левые нанокристаллы, в основном состоят из графита, в отличие от тех, которые покрывают кобальтовые нанокристаллы.

Магнитные измерения проводили с использованием сверхпроводящего вибрационного магнитометра (JDM-13, условия измерений: 300 К, $-6325 \div 6325$ Э). Перед измерени-

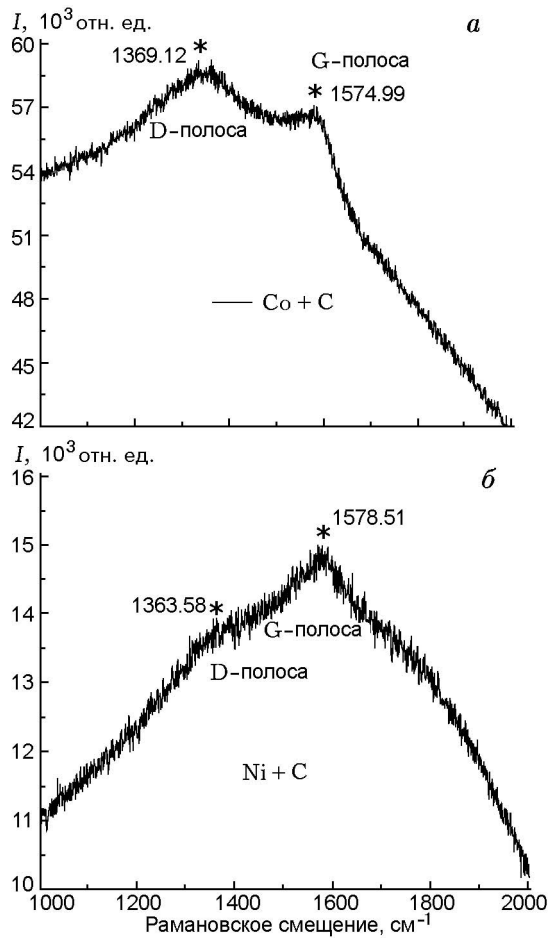


Рис. 4. Спектры комбинационного рассеяния наночастиц Co + C (а) и Ni + C (б)

Данные рамановской спектроскопии для разных продуктов детонации

Образцы	D-полоса	G-полоса	I_D/I_G
Co + C [12]	1320	1592	1.09
Co + C	1369	1580	1.04
Ni + C	1363	1578	0.92

ями порошок формовался в виде небольших таблеток. Анализ магнитных свойств продуктов детонации показал наличие гистерезиса. Как следует из магнитной петли гистерезиса (рис. 5, а), коэрцитивная сила (H_c) для наночастиц Co + C равна 259 Э, намагниченность насыщения (M_s) — 35.80 эл.-магн. ед./г (эл.-магн. ед. — электромагнитная единица в системе СГСМ), остаточная намагниченность

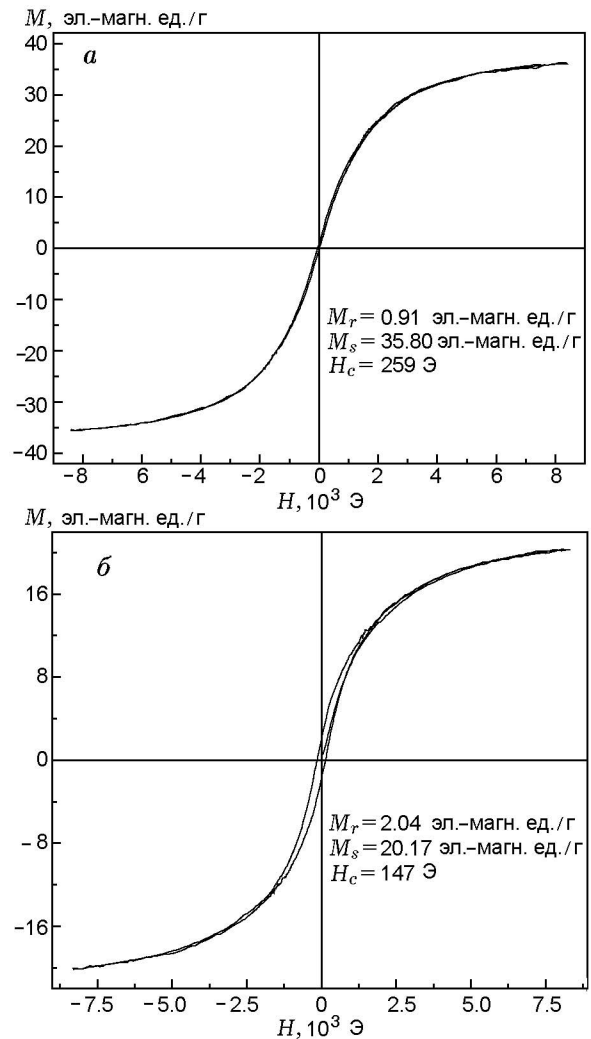


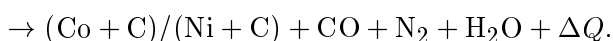
Рис. 5. Кривые гистерезиса продуктов детонации при 300 К — наночастиц Co + C (а) и Ni + C (б)

(M_r) — 0.91 эл.-магн. ед./г, $M_r/M_s = 0.025$. Для наночастиц Ni + C $H_c = 147$ Э, $M_s = 20.17$ эл.-магн. ед./г, $M_r = 2.04$ эл.-магн. ед./г, $M_r/M_s = 0.101$ (рис. 5, б). Известно, что значения отношения $M_r/M_s < 0.25$ свидетельствуют о суперпарамагнитном состоянии наночастиц. Кривые магнитного гистерезиса на рис. 5 показывают, что полученные наночастицы находятся в таком состоянии. Значение M_s для наночастиц Co + C намного меньше, чем для насыпного Co (168 эл.-магн. ед./г) из-за наличия немагнитного углерода. По этой же причине для наночастиц Ni + C значение M_s также меньше, чем для насыпного Ni (54.85 эл.-магн. ед./г).

МЕХАНИЗМ ДЕТОНАЦИОННОГО СИНТЕЗА

Поскольку гранецентрированные кубические нанокристаллы кобальта/никеля являются высокотемпературными фазами, в процессе детонации создаются условия (высокие давление и температура) для образования металлических наночастиц, покрытых углеродом. Химические процессы в детонирующей системе весьма сложны. Важно отметить, что для синтеза наночастиц в используемом ВВ необходимо поддерживать соответствующее стехиометрическое соотношение компонентов, а также отрицательный кислородный баланс. Кроме того, окружающая среда также должна быть специальной: необходимо использование защитного газа, с тем чтобы обеспечить эффективное охлаждение и уменьшить агрегацию образующихся наночастиц. Эти требования выполнены в настоящей работе. В данном случае детонация может рассматриваться как процесс разложения-восстановления, весьма сходный с синтезом наночастиц из газовой фазы.

Химические брутто-формулы использованных ВВ — $C_{2.008}H_{6.094}O_{4.109}N_{1.36}Co_{0.1}$ и $C_{2.008}H_{6.094}O_{4.109}N_{1.36}Ni_{0.1}$, кислородный баланс -0.2192 и -0.2196 соответственно. В процессе детонации частицы металлических ионов и избыточного углерода находятся в состоянии, подобном газу. После детонации и быстрого спада температуры в основном образуются CO , C , H_2O и N_2 . Атомы металла и углерода в защитной среде азота образуют сферические и эллипсоидальные наночастицы — металл, покрытый углеродом. На основании проведенного выше анализа и экспериментальных результатов можно полагать, что стехиометрическое уравнение детонационного синтеза следующее:



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сферические и эллипсоидальные наночастицы кобальта/никеля, покрытые углеродом, синтезированы в результате детонации изготовленного в лаборатории водорастворимого

ВВ. Отрицательный кислородный баланс и использование азота в качестве защитного газа являются важными условиями для получения гранецентрированных кубических нанокристаллов кобальта/никеля. Нанокристаллы кобальта имеют четкие дифракционные пики и обладают мягкой намагниченностью. Почти все металлические частицы полностью покрыты слоями углерода. Структуры «ядро — оболочка» были целостными, а тонкие слои оболочки ($3 \div 5$ нм), формирующиеся вокруг большого энергетического ядра (около $10 \div 25$ нм), состояли из аморфного и графитоподобного углерода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Tomita S., Hikita M., Fujii M. A new and simple method for thin graphitic coating of magnetic metal nanoparticles // *Chem. Phys. Lett.* — 2000. — V. 16. — P. 361–364.
2. Liang C. H., Meng G. W., Zhang L. D., et al. Growth and characterization of TiC nanorods activated by nickel nanoparticles // *J. Cryst. Growth.* — 2000. — V. 220. — P. 296–302.
3. Sun X. C., Gutierrez A., Yacaman M. Investigations on magnetic properties and structure for carbon encapsulated nanoparticles of Fe, Co, Ni // *J. Mater. Sci. and Eng. A.* — 2000. — V. 286. — P. 157–160.
4. Liu Z. J., Yuan Z. Y., Zhou W. Z., et al. Deposition-controlled synthesis of carbon-encapsulated Co nanoparticles by CVD // *Chem. Vapor.* — 2001. — V. 7. — P. 248–251.
5. Harris P. J. F., Tsang S. C. A simple technique for the synthesis of filled carbon nanoparticles // *Chem. Phys. Lett.* — 1998. — V. 293. — P. 53–58.
6. Song H. H., Chen X. H., Chen X. G., Zhang S. Y., Li H. Q. Influence of ferrocene addition on the morphology and structure of carbon from petroleum residue // *Carbon.* — 2003. — V. 41. — P. 3029–3038.
7. Nishijo J., Okabe C., Bushiri J., et al. Formation of carbon-encapsulated metallic nanoparticles from metal acetylides by electron beam irradiation // *J. Eur. Phys. D.* — 2005. — V. 34. — P. 219–222.
8. Oyama T., Takeuchi K. Gas phase synthesis of crystalline B_4C encapsulated in graphitic particles by pulsed laser irradiation // *Carbon.* — 1999. — V. 37. — P. 433–436.
9. Wu W. Z., Zhu Z. P., Liu Z. Y., et al. Preparation of carbon-encapsulated iron carbide nanoparticles by an explosion method // *Carbon.* — 2003. — V. 41. — P. 317–321.
10. Lu Y., Zhu Z. P., Liu Z. Y. Carbon-encapsulated Fe nanoparticles from detonation-induced pyrolysis of ferrocene // *Carbon.* — 2005. — V. 43. — P. 369–374.

11. **Liu J. J., He H. L., Jin X. G.** Synthesis of nanosized nickel ferrites by shock waves and their magnetic properties // Mater. Res. Bull. — 2001. — V. 36. — P. 2357–2364.
12. **Sun G. L., Li X. J., Zhang Y. J., Wang X. H.** A simple detonation technique to synthesize carbon-coated cobalt // J. Alloys and Compounds. — 2009. — V. 473. — P. 212–215.
13. **Ferrari A. C., Robertson J.** Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon // J. Phys. Rev. B. — 2000. — V. 61. — P. 14095–14107.
14. **Ferrari A. C., Robertson J.** Raman Spectroscopy in Carbons: from Nanotubes to Diamond. — London: The British Maney Publ., 2004.

*Поступила в редакцию 20/VII 2009 г.,
в окончательном варианте — 2/II 2010 г.*
