

УДК 534.222.2

# ГАЗОВЫЙ ДЕТОНАЦИОННЫЙ СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ ЖЕЛЕЗА В УГЛЕРОДНОЙ ОБОЛОЧКЕ

Х.-Х. Янь, Т.-Дж. Чжао, С.-Цз. Ли, Ч.-Х. Хунь

Даляньский технологический университет, 116024 Далянь, Ляонин, Китай, 923309973@qq.com

Из ферроцена синтезированы частицы железа в углеродной оболочке путем детонации газовой смеси водорода и воздуха в титановой детонационной трубе. Методами рентгеновской дифракции и просвечивающей электронной микроскопии установлено, что размер синтезируемых частиц уменьшается при увеличении количества исходного вещества. Это продолжается до размера частиц  $\approx 40$  нм, и далее размер остается в пределах  $30 \div 50$  нм. Оптимальная для синтеза начальная температура в детонационной трубе — 353 К. Средний размер частиц синтезированных продуктов растет при увеличении температуры детонации.

Ключевые слова: газовая детонация, частицы наножелеза с углеродным покрытием, детонационная труба, водород, воздух.

DOI 10.15372/FGV20150415

## ВВЕДЕНИЕ

Покрытые углеродом металлические наночастицы представляют собой новый тип нанокompозитного материала из углерода и металла, структура которого состоит из ядра и оболочки, напоминая структуру луковицы — слой углерода, заполненные металлическими частицами.

Такая структура наночастиц затрудняет окисление в воздухе, хотя в определенных случаях наночастицы могут окисляться или подвергаться коррозии [1, 2]. Покрытые углеродом металлические наночастицы обладают уникальными электрическими [3, 4], магнитными [5–7] и оптическими [8] свойствами, что делает их пригодными для широкого применения в функциональных магнитных материалах, микроэлектронике, биомедицинских материалах, редокс-катализе, технологии оптического излучения и других областях. Все эти приложения свидетельствуют о том, что их можно поставить в один ряд с более исследованными углеродными материалами, такими как фуллерены и углеродные нанотрубки.

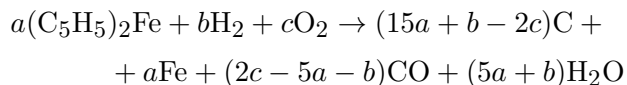
В настоящее время покрытые углеродом наночастицы получают методом дугового разряда [9, 10], в процессах химического осаждения пара [11, 12], высокотемпературного [13] и

низкотемпературного [14] пиролиза, с использованием энергии когезии [15], методами теплового взрыва [16], механического дробления [17] и детонационного синтеза [18].

В этой работе применяли метод газового детонационного синтеза. Газовая детонация — простой и экономичный метод, позволяющий легко регулировать компоненты продукта. Обычно для детонации используют такие смеси, как смесь водорода и кислорода, ацетилена и кислорода, водорода и воздуха и др. В данном исследовании это была смесь водорода и воздуха, а в качестве исходного вещества использовался ферроцен.

## 1. ЭКСПЕРИМЕНТ

Согласно [19] наночастицы металла, покрытые углеродом, могут быть синтезированы из ферроцена только при отрицательном кислородном балансе. Эксперименты проводили в детонационной трубе длиной 1100 мм, внутреннего диаметра 95 мм, внешнего — 195 мм, объемом 7.8 л (рис. 1). Детонация смеси водорода и воздуха мгновенно генерирует высокую температуру и давление. В присутствии ферроцена происходит следующая химическая реакция:



с выделением железа и углерода, а также обратная реакция

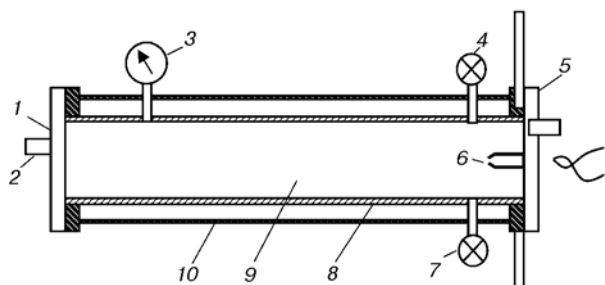
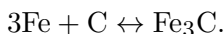


Рис. 1. Схема трубы для газовой детонации:  
 1 — фланцы, 2 — наполнительное отверстие, 3 — манометр, 4 — вентиль водорода, 5 — вентиль кислорода, 6 — запальная свеча, 7 — бесшовная титановая труба, 8 — нагревающая система



Реакция в прямом направлении идет со смещением в сторону синтеза цементита при высоких температуре и давлении; однако после детонации возникает реакция в обратном направлении и цементит постепенно трансформируется в железо и углерод вследствие быстрого охлаждения в волнах разрежения.

Разработанная для этого исследования детонационная труба лишь незначительно отличается от применявшейся в экспериментах по детонации твердых взрывчатых веществ. Труба через наполнительное отверстие, установленное на одном из торцов, заполняется жидким или газообразным исходным веществом для синтеза наноматериалов. Фланцы и стенки детонационной трубы выполнены из титана, чтобы предотвратить коррозию исходного вещества и продуктов реакции, а также загрязнение синтезированных наноматериалов. Нагреватель установлен с внешней стороны детонационной трубы, что позволяет нагреть исходное вещество перед детонацией и тем самым улучшить однородность смесей реагирующих

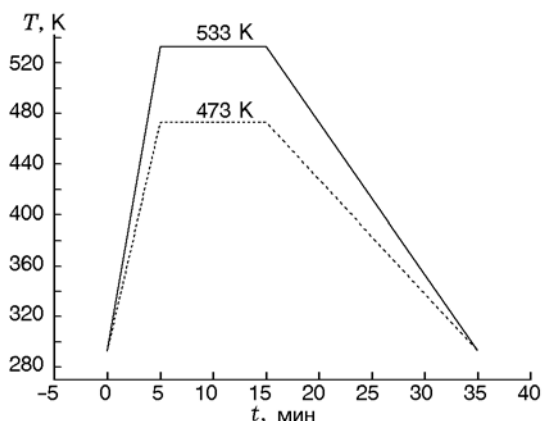


Рис. 2. Процесс тепловой обработки

веществ.

Если принять, что максимальное давление при газовой детонации меньше 10 МПа, можно считать газ идеальным. Количество молей газа, закачанного в трубу, подчиняется уравнению Клапейрона [20]:

$$P = P_1 + P_2 + P_3 + \dots, \quad (1)$$

$$PV = nRT, \quad (2)$$

где  $P$  — давление,  $V$  — объем,  $n$  — количество молей газа,  $R$  — постоянный коэффициент пропорциональности,  $T$  — температура. Считая  $R$ ,  $T$  и  $V$  постоянными, получаем линейную связь между  $P$  и  $n$ :

$$P_1 : P_2 : P_3 : \dots = n_1 : n_2 : n_3 : \dots \quad (3)$$

Из уравнения (3) следует, что объем подаваемого в трубу газа управляется изменением давления. Давление в трубе может быть доведено только до 0.9 МПа.

Таблица 1  
 Количество вещества и кислородный баланс элементов в детонационной трубе

Масса ферроцена, г	Количество вещества, моль				Водород : кислород	Кислородный баланс
	H	O	C	Fe		
1.5	0.278	0.098	0.080	0.008	2.8 : 1	<0
2.0	0.306	0.098	0.107	0.011	3.1 : 1	<0
3.0	0.359	0.098	0.161	0.016	3.7 : 1	<0
3.5	0.386	0.098	0.188	0.019	3.9 : 1	<0

Детонационный синтез выполнялся при комнатной температуре (293 К), начальном давлении 0.1 МПа и соотношении объемов воздуха и водорода 5 : 2. Ферроцен был равномерно распределен вблизи торца трубы, его масса в опытах менялась — 1.5, 2.0, 3.0 и 3.5 г. Количество молей всех элементов и кислородный баланс представлены в табл. 1. Вычисление кислородного баланса по формуле [19] показало, что вещество, которое участвует в реакции, имеет отрицательный кислородный баланс, что обеспечивает возможность образования наночастиц железа, покрытых углеродной оболочкой.

Температура в детонационной трубе играет существенную роль при газовом детонационном синтезе наночастиц, покрытых слоем углерода. Для проведения экспериментов выбраны температуры 293, 353 и 413 К, чтобы показать соответственно три состояния ферроцена: несублимированное, состояние вблизи сублимации и полностью сублимированное. Во всех трех опытах начальное давление составляло 0.1 МПа, масса ферроцена 2.5 г, соотношение объемов воздуха и водорода 5 : 2.

Тепловая обработка проводилась в высокотемпературной вакуумной печи трубчатого типа (модель ОТФ-1200, допустимая температура 1373 К). С помощью атмосферного регулятора печи контролировался максимум температуры 473 и 533 К. Тепловую обработку наночастиц железа в углеродной оболочке проводили с целью получить композитные железоуглеродные соединения. Рис. 2 иллюстрирует метод полного отжига [21], использованный в экспериментах. Как показывает предшествующий опыт, из-за требования разницы температур между наносплавом железо — углерод и обычным сплавом материалы нельзя нагревать до температуры 623 К, чтобы не ухудшить разложение порошковой композиции при нагреве и продлить кристаллизацию.

## 2. РЕЗУЛЬТАТЫ И АНАЛИЗ

### 2.1. Влияние массы исходного материала на характеристики наночастиц железа, покрытых углеродом

Рентгеновская дифрактограмма (РД) исходных продуктов (рис. 3) показывает большое количество примесных пиков при угле  $2\theta = 10 \div 30^\circ$ , что соответствует дифракционному

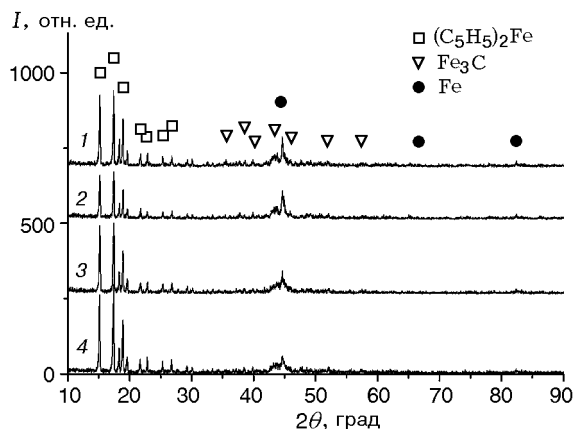


Рис. 3. Рентгеновская дифрактограмма исходных продуктов:

1 — масса ферроцена 1.5 г, 2 — 2.0 г, 3 — 3.0 г, 4 — 3.5 г

пику ферроцена. В четырех случаях синтеза с разными массами ферроцена порошок твердого ферроцена не разлагался полностью при детонации смеси водорода и воздуха.

В рентгеновских дифрактограммах (рис. 4) продуктов детонации, подвергшихся очистке спиртом, обнаружен дифракционный пик при  $2\theta = 26.40^\circ$ , соответствующий углероду, вероятнее всего в форме графита, согласно базе данных JCPDS. Дифракционные пики при  $2\theta = 44.64, 65.08$  и  $82.34^\circ$  соответствуют дифракции на плоскостях  $\alpha$ -Fe (110), (200) и (221). В диапазоне  $40 \div 60^\circ$  дифракцион-

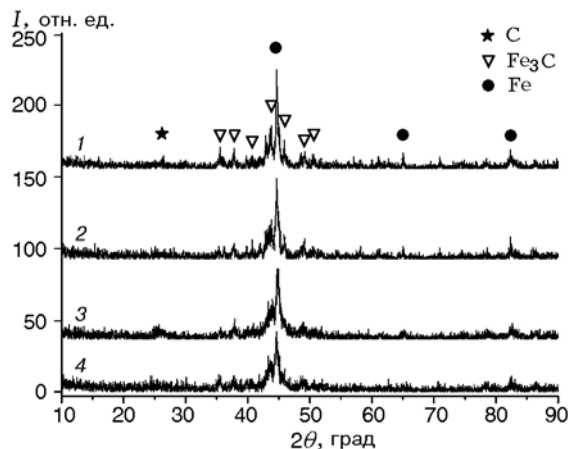


Рис. 4. Рентгеновская дифрактограмма продуктов (после промывки спиртом), синтезированных из образцов разной массы:

1 — 1.5 г, 2 — 2.0 г, 3 — 3.0 г, 4 — 3.5 г

Таблица 2  
Средний размер частиц продуктов детонации  
в зависимости от исходной массы ферроцена

Масса ферроцена, г	Состав фазы	$2\theta$ , град	Ширина линии	Средний размер, нм
1.5	Fe	44.660	0.279	53
2.0	Fe	44.638	0.304	49
3.0	Fe	44.760	0.411	36
3.5	Fe	44.620	0.314	47

ные пики соединений железа с углеродом отличаются от пиков  $\alpha$ -Fe. Эти пики могут соответствовать  $\text{Fe}_2\text{C}_7$  и, главным образом,  $\text{Fe}_3\text{C}$ .

Данные в табл. 2 получены в соответствии со средним размером кристаллитов, рассчитанным по толщине линии РД. При увеличении количества исходного вещества размер синтезируемых частиц уменьшается, однако при значении вблизи 40 нм уменьшение прекращается. Размер синтезированных частиц железа, покрытых углеродом, остается в диапазоне  $30 \div 50$  нм. На рис. 5 представлены те частицы, которые имеют структуру ядро — оболочка и темный внутренний слой. С учетом результатов РД-анализа этой структурой представле-

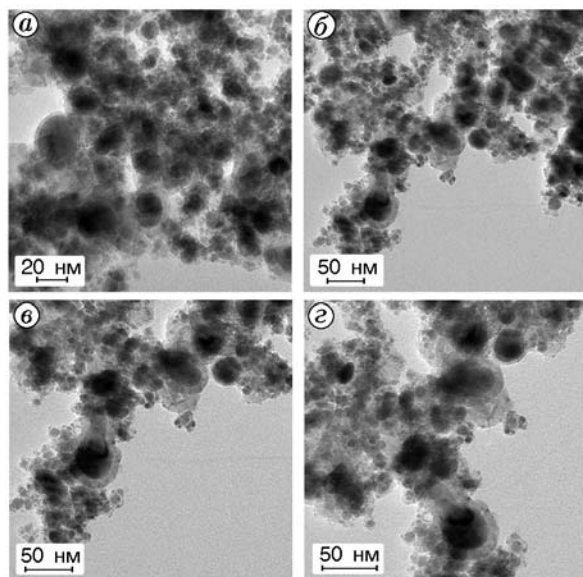


Рис. 5. ТЕМ-фотографии продуктов детонационного синтеза из образцов ферроцена с исходной массой 1.5, 2.0, 3.0 и 3.5 г (а–д соответственно)

ны наночастицы железа, покрытые углеродом с внешним графитовым слоем и небольшим количеством соединений железа с углеродом.

## 2.2. Влияние температуры в детонационной трубе на характеристики наночастиц железа с углеродным покрытием

На рис. 6 показаны рентгеновские дифрактограммы продуктов, промытых в спирте. В РД-спектре отсутствует дифракционный пик ферроцена. Согласно базе данных JCPDS дифракционный пик при  $2\theta = 26.40^\circ$  соответствует углероду, который может быть в форме графита. При 293 и 353 К дифракционный пик  $\alpha$ -Fe четко виден, при 413 К он не выделяется, но присутствуют многочисленные дифракционные пики соединений железа с углеродом. При детонации газовой смеси водорода и воздуха наилучший синтез реализуется при начальной температуре 353 К. В табл. 3 приведены средние значения размера кристаллитов (вычисленные по ширине линии РД) синтезированного продукта, предполагается, что их средний размер увеличивается с температурой детонации.

На ТЕМ-фотографиях рис. 7 хорошо видны частицы с внутренней структурой ядро — оболочка. С учетом результатов РД-анализа их можно идентифицировать как частицы железа с углеродным покрытием. Более того, размер структуры ядро — оболочка на рис. 7,б значительно больше, чем на рис. 7,а, что согла-

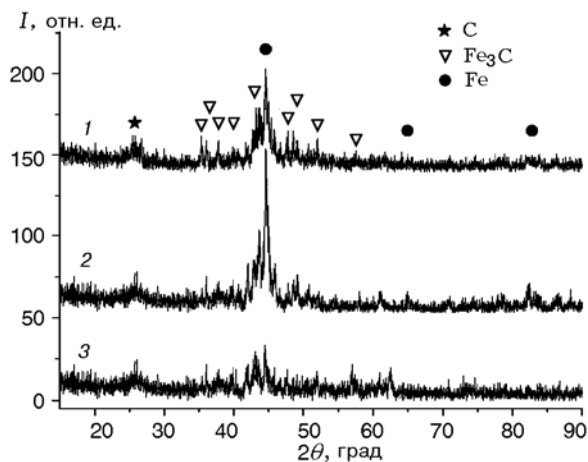


Рис. 6. Рентгеновская дифрактограмма продуктов (после промывки в спирте), синтезированных при начальной температуре в детонационной трубе 293 (1), 353 (2), 413 К (3)

Таблица 3  
Средний размер частиц продуктов в зависимости от начальной температуры в детонационной трубе

Температура трубы, К	Состав фазы	$2\theta$ , град	Ширина линии	Средний размер, нм
293	Fe	44.583	0.359	41
353	Fe	44.603	0.351	42
413	Fe	44.481	0.238	62

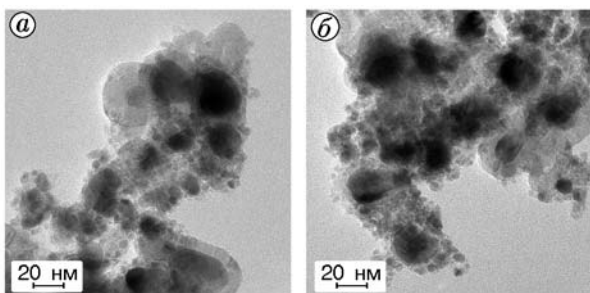


Рис. 7. ТЕМ-фотографии продуктов, синтезированных при начальной температуре в детонационной трубе 353 (а) и 413 К (б)

суется с вариацией среднего размера зерна в РД-спектре.

### 2.3. Характеристический анализ продуктов до и после тепловой обработки

Рис. 8 показывает, что по мере увеличения температуры тепловой обработки интенсивность углеродного пика уменьшается и в конечном счете исчезает. Тепловая обработка приводит к увеличению интенсивности  $\alpha$ -Fe в спектре, и железоуглеродные соединения перекристаллизуются.

Размер частиц железа (вычисленный по ширине РД, 36, 39, 43 нм в условиях экспериментов 1–3 соответственно) слегка увеличивается с ростом температуры отжига. Это указывает на то, что железоуглеродные соединения в наночастицах железа в углеродной оболочке разлагаются на железо и углерод при высокой температуре. Выделившийся углерод соединяется с графитовым слоем наночастицы, а железо — с железом, инкапсулированным ранее. Толщина графитового слоя и размер зерна наножелеза возрастают.

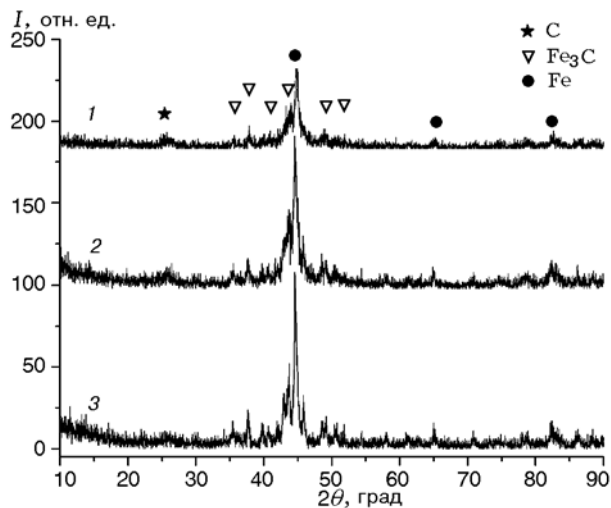


Рис. 8. Рентгеновская дифрактограмма процесса тепловой обработки при начальной температуре в детонационной трубе 293 (1), 473 (2) и 533 К (3)

### 2.4. Анализ петли гистерезиса

Для анализа петли гистерезиса использовали магнетометр с вибрирующим зондом типа JDW-13 (тестовая температура 298 К, максимальная напряженность магнитного поля 8 487 Э). Сравнение данных на рис. 9 и в табл. 4 показывает, что намагниченность насыщения ( $M_s$ ) мало меняется при увеличении температуры тепловой обработки. Как видно на рис. 9, петля гистерезиса относительно «тонкая», но имеет высокую коэрцитивную силу ( $H_c$ ). Это

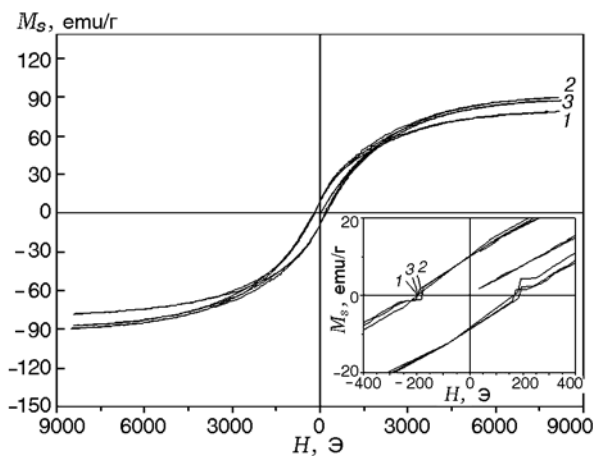


Рис. 9. Зависимость намагниченности от магнитного поля без тепловой обработки (1) и после отжига продукта при температуре 473 (2) и 533 К (3)

Таблица 4  
Магнитный анализ продуктов после  
тепловой обработки при разных температурах

Температура отжига, К	$M_s$ , emu/г	$M_r$ , emu/г	$H_c$ , Э	$M_r/M_s$
Без отжига	78.39	10.40	198	0.133
473	89.45	10.11	180	0.113
533	87.19	10.12	197	0.116

$M_r$  — остаточная намагниченность.

указывает на сильные магнитные и парамагнитные характеристики синтезированных наноматериалов с углеродным покрытием. Сравнение значения  $M_s$  в табл. 4 с результатами из [22] для листа железа ( $M_s = 217$  emu/г) демонстрирует значительную разницу между двумя формами железа. Из таблицы следует, что намагниченность наночастиц значительно меньше, чем у листового железа. Кроме того, увеличение размера наночастиц железа в углеродной оболочке незначительно изменяет коэрцитивность материала.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В статье представлены результаты исследования синтеза наночастиц железа с углеродным покрытием при детонации газовой смеси водорода и воздуха. Выполнены эксперименты при двух видах рабочих условий, а именно при разной массе исходного вещества и разной температуре исходной смеси в детонационной трубе. Методами рентгеновской дифракции и просвечивающей электронной микроскопии установлены характеристики продуктов детонации до и после очистки. Основные результаты работы сводятся к следующему.

1. При увеличении количества исходного вещества размер синтезируемых частиц уменьшается. Однако при достижении значения  $\approx 40$  нм размер наночастиц железа в углеродной оболочке перестает уменьшаться и далее остается в диапазоне  $30 \div 50$  нм. Частицы имеют структуру ядро — оболочка и темный слой внутри.

2. При синтезе с начальной температурой в детонационной трубе 293 и 353 К получены четкие пики  $\alpha$ -Fe. При 433 К дифракционный пик железа в продуктах становится неразличим и наблюдаются многочисленные дифракционные пики соединений железа с углеродом.

Детонационный синтез в газовой смеси водорода и воздуха дает наилучший результат при начальной температуре в детонационной трубе 353 К.

3. Анализ петли гистерезиса после тепловой обработки показывает, что намагниченность изменяется слабо по мере увеличения температуры тепловой обработки. Петля гистерезиса «тонкая», однако коэрцитивная сила большая. Это свидетельствует о том, что синтезированный наноматериал с углеродной оболочкой имеет сильные магнитные и парамагнитные характеристики.

Так как в продуктах детонации содержатся железо и цементит, необходимо более детальное исследование скорости образования наночастиц железа в углеродной оболочке.

Работа выполнена при поддержке Национального научного фонда Китая (N 10872044, 10602013, 10972051, 10902023) и Фонда естественных наук провинции Ляонин Китая (N 20082161).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Bokhonov B. B. Permeability of carbon shells during sulfidation of encapsulated silver nanoparticles // Carbon. — 2014. — V. 67. — P. 572–577.
2. Bokhonov B. B., Novopashin S. A. In situ investigation of morphological and phase changes during thermal annealing and oxidation of carbon-encapsulated copper nanoparticles // J. Nanopart. Res. — 2010. — V. 12, N 8. — P. 2771–2777.
3. Collins P. G., Zettl A., Bando H., Thess A., Smalley R. E. Nanotube nanodevice // Science. — 1997. — V. 278, N 3. — P. 100–103.
4. Bubke K., Gnewuch H., Hempstead M., Hammer J., Green M. L. H. Optical anisotropy of dispersed carbon nanotubes induced by an electric field // Appl. Phys. Lett. — 1997. — V. 71, N 14. — P. 1906–1908.
5. Zhang Z. D., Zheng J. G., Skorvanek I., et al. Shell/core structure and magnetic properties of carbon coated FeCo(C) nanocapsules // J. Phys. Condensed Matter. — 2001. — V. 13, N 9. — P. 1921–1929.
6. Zhang Z. D., Yu J. L., Zheng J. G., et al. Structure and magnetic properties of boron-oxide-coated Fe(B) nanocapsules prepared by arc discharge in diborane // Phys. Rev. B. — 2001. — V. 64, N 2. — 024404(1–5).
7. Wang Z. H., Zhang Z. D., Choi C. J., et al. Structure and magnetic properties of Fe(C) and Co(C) nanocapsules prepared by chemical vapor condensation // J. Alloy Compounds. — 2003. — V. 361, N 1-2. — P. 289–293.

8. **Dong X. L., Zhang Z. D., Jin S. R., et al.** Characterization of Fe—Ni(C) nanocapsules synthesized by arc discharge in methane // *J. Mater. Res.* — 1999. — V. 14, N 5. — P. 1782–1790.
9. **Yosida Y., Shida S., Ohsuna T.** Synthesis, identification, and growth mechanism of Fe, Ni, and Co crystals encapsulated in multiwalled carbon nanocages // *J. Appl. Phys.* — 1994. — V. 76, N 8. — P. 4533–4539.
10. **Host J. J., Block J. A., Parvin K., et al.** Effect of annealing on the structure and magnetic properties of graphite encapsulated nickel and cobalt nanocrystals // *J. Appl. Phys.* — 1998. — V. 83, N 2. — P. 793–801.
11. **Zhong Z. Y., Chen H. Y., Tang S. B., et al.** Catalytic growth of carbon nanoballs with and without cobalt encapsulation // *Chem. Phys. Lett.* — 2000. — V. 330, N 1-2. — P. 41–47.
12. **Sano N., Akazawa H., Kikuchi T., et al.** Separated synthesis of iron-included carbon nanocapsules and nanotubes by pyrolysis of ferrocene in pure hydrogen // *Carbon.* — 2003. — V. 41, N 11. — P. 2159–2179.
13. **Harris P. J. F., Tsang S. C.** A simple technique for the synthesis of filled carbon nanoparticles // *Chem. Phys. Lett.* — 1988. — V. 293, N 1-2. — P. 53–58.
14. **Zhang H. M., Cui Y., Zhong H. J.** Study on preparation of amorphous ZnO nanopowder by low temperature pyrolysis method // *J. Synth. Cryst.* — 2004. — V. 33, N 6. — P. 978–981.
15. **Oyama T., Takeuchi K.** Gas-phase synthesis of crystalline B<sub>4</sub>C encapsulated in graphitic particles by pulsed-laser irradiation // *Carbon.* — 1999. — V. 37, N 3. — P. 433–436.
16. **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, N 2. — P. 317–321.
17. **Yuan H. T., Feng Y., Qiao L. J., et al.** Impact on performance of Ti, Zr magnesium-based alloys by graphite coating // *Power Technol.* — 2008. — V. 28, N 4. — P. 216–219.
18. **Li X. J., Luo N., Ouyang X., et al.** Research status on synthesis of carbon encapsulated metal nanomaterial // *Mater. Rev.* — 2009. — V. 23, N 7. — P. 33–37.
19. **Lv C. X.** *Industrial Explosives Theory.* — Beijing: Ordnance Industry Press, 2003.
20. **Zhang B. P., Zhang Q. M., Huang F. L.** *Detonation Physics.* — Beijing: Ordnance Industry Press, 2009.
21. **Cao H. L., Xu W. Q.** The teaching discussion of the observation experiment of iron-carbon alloy balance organization // *Exp. Technol. Management.* — 2009. — V. 26, N 8. — P. 134–136.
22. **Dai D. S., Qian K. M.** *Ferromagnetic Science.* — Beijing: Science Press, 1998. — V. I.

*Поступила в редакцию 10/III 2014 г.,  
в окончательном варианте — 15/X 2014 г.*