

文章编号: 1006-9941(2005)05-0316-03

纳米 Fe₃O₄ 的制备及其对发烟剂性能的影响

鞠剑峰^{1,2}, 徐 铭¹, 李澄俊¹

(1. 南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094; 2. 南通大学化学化工学院, 江苏 南通 226007)

摘要: 采用化学共沉淀法制备了纳米 Fe₃O₄ 粒子, 以微米 Fe₃O₄、微米 TiO₂、纳米 TiO₂/Fe₃O₄ 及纳米 Fe₃O₄ 为氧化剂配制了不同的发烟剂。采用 XRD、DTA、红外透过率测试等方法对纳米 Fe₃O₄ 及发烟剂的性能进行了表征, 研究了发烟剂的燃烧性能和红外消光性能。结果表明, 与常规氧化剂相比, 纳米 Fe₃O₄ 作氧化剂的发烟剂放热峰温前移, 燃烧热变小, 燃速加快, 红外消光性能有一定提高。纳米 Fe₃O₄ 用于发烟剂中氧化剂, 有助于提高发烟剂的燃烧性能和红外消光性能。

关键词: 物理化学; 发烟剂; 纳米; Fe₃O₄; 红外消光性能; 燃烧性能

中图分类号: TJ53; TQ567

文献标识码: A

1 引言

Fe₃O₄ 超细粉体在许多领域已获得广泛应用, 如: 纳米 Fe₃O₄ 粒径小, 比表面高, 具有较高的催化氧化活性和优异的吸波性能, 被用作吸波材料^[1]。

目前对 Fe₃O₄ 超细粉体的研究主要集中在其制备方法以及表面改性对其光催化降解有机物的性能提高等方面^[2,3], 因 Fe₃O₄ 具有一定的远红外活性^[4], 有关部门对其在抗红外发烟剂中的应用也开展了研究, 但 Fe₃O₄ 对发烟剂的燃烧性能、红外消光性能的影响及机理方面的研究还未见诸报道。为此, 本研究通过共沉淀法制备了纳米 Fe₃O₄, 配成了不同氧化剂和不同质量分数纳米 Fe₃O₄ 为氧化剂的发烟剂, 研究了它们的燃烧性能和红外消光性能, 并采用 XRD、DTA、红外透过率测试等方法进行了表征, 对氧化剂的作用机理进行了分析, 为新型红外干扰烟幕的发展提供了基础研究数据。

2 实验

2.1 试剂

硝酸铁 (Fe(NO₃)₃ · 9H₂O), 硫酸亚铁胺 (Fe(NH₄)₂(SO₄)₂ · 6H₂O), 氨水, 均为分析纯。

2.2 纳米 Fe₃O₄ 的制备

首先, 配制 C_{Fe³⁺} = 1 mol · L⁻¹ 和 C_{Fe²⁺} = 0.5 mol · L⁻¹ 溶液, 烧杯中加入等量的 Fe³⁺ 和 Fe²⁺ 溶液, 以甘汞电

极作参比电极(负极), 铂电极作指示电极(正极), 组成原电池, 测定其电位, 使其为 0.4468 V (达不到可添加 Fe³⁺ 或 Fe²⁺ 溶液), 使烧杯中溶液严格控制在 C_{Fe³⁺}/C_{Fe²⁺} = 2, 将此溶液加入剧烈搅拌、稍过量的 15% 氨水溶液中, 出现黑色沉淀, 静置 2 h, 离心分离, 去离子水洗涤 8 次, 沉淀 60 °C 真空干燥 12 h 得纳米 Fe₃O₄。

溶胶凝胶法制备纳米 TiO₂ 时^[5], 先将纳米 Fe₃O₄ 分散在正丁醇中, 然后加入钛酸丁酯水解, 形成凝胶, 焙烧后得掺杂少量纳米 TiO₂ 的纳米 TiO₂/Fe₃O₄。

2.3 发烟剂的配制及性能测试

以发烟物、可燃物、氧化剂及附加物为发烟剂的主要组分, 发烟物为有机氯化物、氟化物等, 可燃物为金属粉。配制发烟剂时, 发烟物、可燃物及附加物固定不变, 氧化剂分别使用纳米 Fe₃O₄、纳米 TiO₂/Fe₃O₄、微米 TiO₂ 和微米 Fe₃O₄。按发烟剂配方分别称取各组分, 混合均匀, 配制成不同的发烟剂。

发烟剂红外消光性能测试在烟雾箱中进行。将发烟剂在烟雾箱中燃烧, 烟雾箱长 3.1 m, 体积为 9.1 m³, 一端为红外光源, 另一端为多波段红外辐射仪, 测定从点火燃烧到产生烟雾的时间和各红外波段红外辐射随时间变化衰减情况。

2.4 XRD 与 DTA 测试

采用 Bruker AXS 公司产 D8 ADVANCE 型粉末 X 射线衍射仪进行 XRD 分析, Cu K α 射线, 40 kV/40 mA, λ 为 0.15406 nm; 采用 Scherrer 公式计算晶粒平均直径, 校正系数为 0.89。采用上海天平仪器厂产 CDR-4P 型热分析仪进行差热分析, 升温速度 10 °C · min⁻¹, 质量 5 mg。

收稿日期: 2005-06-19; 修回日期: 2005-08-23

基金项目: 兵总预研项目

作者简介: 鞠剑峰(1969-), 男, 在读博士, 主要从事新材料应用研究。
e-mail: jjf1969@163.com

3 结果和讨论

3.1 XRD 测试结果

纳米 Fe₃O₄ 的 XRD 测试结果如图 1 所示。

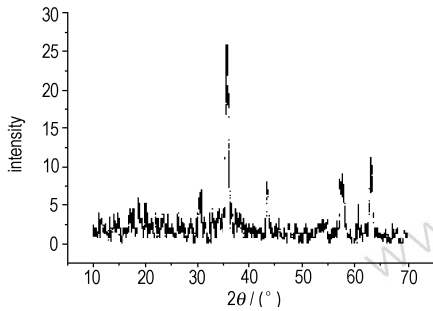


图 1 纳米 Fe₃O₄ 的 XRD 测试结果

Fig. 1 XRD spectrum of nanometer Fe₃O₄

图 1 表明, 制备的纳米 Fe₃O₄ 粒子结晶度较好。衍射角 2θ 为 35.8428° , β 为 0.6714, 根据 Scherrer 公式 $d = k\lambda / (\beta \cos\theta)$ 计算得纳米 Fe₃O₄ 粒子粒径为 12.3 nm 左右, 依据此方法算得纳米 TiO₂/Fe₃O₄ 粒子粒径为 17.8 nm。

3.2 DTA 测试结果

不同氧化剂配制的发烟剂 DTA 曲线如图 2 所示。

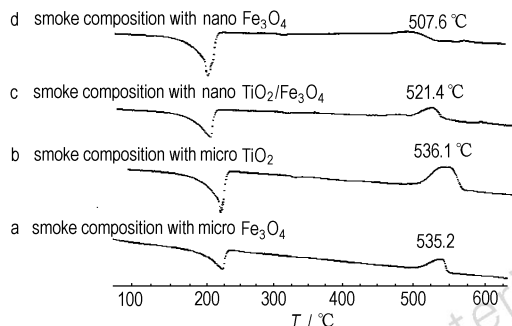


图 2 不同氧化剂配成的发烟剂 DTA 曲线

Fig. 2 DTA curves of smoke compositions with different oxidizer

由图 2 可见, 不同氧化剂配制的发烟剂吸热峰基本不变, 微米 Fe₃O₄ 与微米 TiO₂ 的发烟剂的放热峰温相差不大。与微米级 TiO₂ 相比, 纳米 TiO₂/Fe₃O₄、纳米 Fe₃O₄ 作氧化剂的发烟剂放热峰温度分别前移了 14.7 °C 和 28.5 °C, 与微米级 Fe₃O₄ 相比, 二者放热峰温则分别前移了 13.8 °C 和 27.6 °C。这说明由于纳米粒子与发烟剂其它组分混合比较均匀, 接触面积大, 因此具有较高的催化氧化性能, 使燃烧反应容易进行, 宏观上表现为点燃后发烟剂燃烧速度加快。

从表观燃烧热的角度来看, a、b、c、d 这 4 种发烟剂表观燃烧热分别为 17.67, 69.16, 21.07, 16.54 kJ · kg⁻¹。微米 Fe₃O₄ 和纳米 Fe₃O₄ 为氧化剂的发烟剂燃烧热最小, 且相差不大, 纳米 TiO₂/Fe₃O₄ 为氧化剂的发烟剂燃烧热较微米 Fe₃O₄ 和纳米 Fe₃O₄ 稍大, 微米 TiO₂ 为氧化剂的发烟剂燃烧热最大且比其它发烟剂燃烧热大得多。这可能与发烟剂中氧供给量有关。氧化剂在发烟剂中主要起供氧作用, 若氧供给量较高, 氧化剂与发烟物产生局部燃烧, 在产生活性炭的同时产生 CO 和 CO₂ 放出热量, 使其燃烧热提高。这几种氧化剂中, Fe₃O₄ (微米和纳米) 氧含量最低, 为 27.6%; TiO₂/Fe₃O₄ 由于少量掺杂, 氧含量稍大一些; TiO₂ 氧含量最高为 40%, 配方中氧化剂质量分数一定的前提下, TiO₂ 氧供给量较大, 因此它的燃烧热较大。

3.3 发烟剂的性能测定

纳米 Fe₃O₄、TiO₂/Fe₃O₄、微米 Fe₃O₄、微米 TiO₂ 为氧化剂 (质量分数为 3%) 的发烟剂性能测试结果 (RH 51%) 见表 1。不同质量分数纳米 Fe₃O₄ 为氧化剂的发烟剂性能测试结果 (RH 45%) 见表 2。

表 1 不同氧化剂发烟剂性能测试结果

Table 1 Test results of smoke compositions with different oxidizers

oxidizer	oxygen content/%	infrared transmission percentage/%				burning time/s
		1 ~ 2 μm	2 ~ 3 μm	3 ~ 5 μm	8 ~ 14 μm	
nano Fe ₃ O ₄	27.6	0.3	0	5.6	30.7	8.00
nano TiO ₂ /Fe ₃ O ₄	30	0.64	0.4	7.8	35.6	9.00
micro Fe ₃ O ₄	27.6	0.1	0	4.8	29.3	12.71
micro TiO ₂	40	0	0	6.8	33.0	11

表 2 不同质量分数氧化剂纳米 Fe₃O₄ 发烟剂的性能测试结果

Table 2 Test results of smoke compositions with the different mass percentage of nano Fe₃O₄

mass percentage of nano Fe ₃ O ₄ /%	infrared transmission percentage/%				burning time/s
	1 ~ 2 μm	2 ~ 3 μm	3 ~ 5 μm	8 ~ 14 μm	
3	0.2	0.3	5.9	30.0	12.38
4	0.7	0	5.3	28.9	12.30
5	1.0	0.4	4	33.2	12.26
6	0.8	0	7.6	35.7	9.43
7	1.9	0.6	19.9	37.5	9.55

由表 1 可见, 微米 Fe₃O₄ 和纳米 Fe₃O₄ 为氧化剂的发烟剂红外消光性能较好, 且相差不大, 二者 8 ~ 14 μm 波段的红外透过率比纳米 TiO₂/Fe₃O₄ 和 TiO₂ 为氧化剂的发烟剂低得多。说明发烟剂红外消光性能与氧化剂氧含量有关, 氧含量低, 发烟剂红外消光性能相对较

好。发烟剂燃烧时产生金属氯化物和氟化物吸水与发烟物不完全燃烧生成的活性炭成烟,从而具有红外消光性能。在发烟剂配方中,氧化剂的氧含量低利于活性炭的生成,使发烟剂具有较好的红外消光性能。如果发烟剂中氧含量高,在生成活性炭的同时可能还生成少量 CO 和 CO₂,使发烟剂燃烧热变大,活性炭量减少,发烟剂红外消光性能下降。TiO₂ 为氧化剂的发烟剂消光性能并不很好,可能正是由于其氧含量高,产生局部燃烧,生成的活性炭量减少的缘故。因此,发烟剂氧化剂应尽可能选择氧含量低的物质。

纳米 Fe₃O₄ 粒径最小,发烟剂燃烧速度最快,微米级 TiO₂、Fe₃O₄ 作氧化剂时发烟剂燃烧速度较慢,说明减小粒径能加快燃烧速度。表 2 表明,随着发烟剂中纳米 Fe₃O₄ 质量分数的提高,与其它组分接触面积增大,燃烧速度也可加快。

表 1、表 2 的结果进一步验证了差热分析实验结果。氧化剂粒径越小,发烟剂燃烧速度越快。发烟剂中氧化剂氧含量高,其红外消光性能下降。

4 结 论

(1) 纳米 Fe₃O₄ 和纳米 TiO₂/Fe₃O₄ 作氧化剂的发烟剂燃烧峰比常规微米 TiO₂ 和微米 Fe₃O₄ 作氧化剂的明显提前。氧化剂粒径越小,质量分数越高,与其它组分接触面积越大,燃速越快。

(2) 配方中各组分质量分数一定时,发烟剂红外消光性能与氧化剂的氧含量相关,氧含量降低,红外消光性能有所提高。使用微米和纳米 Fe₃O₄ 作氧化剂有助于提高发烟剂的红外消光性能。

(3) 纳米 Fe₃O₄ 用于发烟剂中的氧化剂,有助于提高发烟剂的燃烧速度。

参考文献:

- [1] QU S C, Yang H B, Ren D W, et al. Magnetic nanoparticles prepared by precipitation from partially reduced ferric chloride aqueous solutions [J]. *J Colloid Interface Sci*, 1999, 215: 190 - 192.
- [2] 武荣成, 曲久辉. 表面改性 Fe₃O₄ 去除水中酸性红 B 的研究 [J]. 环境科学学报, 2004, 24(3): 436 - 439.
WU Rong-cheng, QU Jiu-hui. Removal of acid red B from water by surface modified Fe₃O₄ [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2004, 24(3): 436 - 439.
- [3] 马文哲, 钱雪峰, 印杰, 等. 空心超顺磁性 Fe₃O₄ 纳米微球的制备与表征 [J]. 无机材料学报, 2004, 19(6): 1407 - 1410.
MA Wen-zhe, QIAN Xue-feng, YIN Jie, et al. Preparation and characterization of hollow super-paramagnetic Fe₃O₄ nanospheres [J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2004, 19(6): 1407 - 1410.
- [4] Richard Nyquist, Ronald O Kagel. Infrared Spectrum of Inorganic Compound [M]. London: Academic Press, .
- [5] 鞠剑峰, 李澄俊, 徐铭, 等. 纳米 TiO₂ 复合材料的抗菌性能 [J]. 精细化工, 2003, 20(11): 641 - 643.
JU Jian-feng, LI Cheng-jun, XU Ming, et al. Study on the antibacterial activity performance of nanometer TiO₂ composite materials [J]. *Fine Chemicals*, 2003, 20(11): 641 - 643.

Preparation of Nano Fe₃O₄ and its Effect on the Performance of Smoke Composition

JU Jian-feng^{1,2}, XU Ming², LI Cheng-jun²

(1. School of Chemical Engineering and Technology, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China;
2. School of Chemical Engineering and Technology, Nantong University, Nantong 226007, China)

Abstract: Nano Fe₃O₄ was prepared by chemical co-precipitation and characterized by XRD. Different smoke compositions were made using micron Fe₃O₄, micron TiO₂, nano TiO₂/Fe₃O₄ and nano Fe₃O₄ as oxidizer and their burning property and infrared extinction capability were studied by DTA and infrared transmission percentage test. The results show that the exothermic peak of the smoke composition with nano Fe₃O₄ accelerate 28 °C compared to that of smoke composition with micro TiO₂, whereas its burning rate and infrared extinction capability are improved. The results indicate that the smaller particle size of oxidizer as well as the faster burning rate of smoke composition is, and the infrared extinction capability decrease with the increase of oxygen content in oxidizer.

Key words: physical chemistry; smoke composition; nanometer; Fe₃O₄; infrared extinction capability; burning property