

溶胶-凝胶法制备 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 纳米复合材料

周超, 李国平, 罗运军

(北京理工大学材料学院, 北京 100081)

摘要:采用溶胶-凝胶法和真空干燥法制备了 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 纳米复合材料。用扫描电镜、红外光谱、X射线衍射仪(XRD)、BET比表面分析仪对原料和产物的结构和性能进行了表征。结果表明,纳米复合材料的宏观粒子平均粒径为 $2\mu\text{m}$,纳米铝粉均匀分布在 Fe_2O_3 凝胶体系中,平均粒径为 40nm 。空白 Fe_2O_3 干凝胶比表面积达 $64.6\text{m}^2/\text{g}$,填充铝粉后样品的比表面积为 $1.1\text{m}^2/\text{g}$ 。撞击感度试验表明, Fe_2O_3 凝胶与纳米铝粉复合后,特性落高由 30.5cm 提高到 100.3cm ,表明 Fe_2O_3 凝胶可降低纳米铝粉的冲击感度。

关键词:材料科学;溶胶-凝胶法; $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 纳米复合材料;纳米铝粉

中图分类号: TJ55; TQ560.4

文献标志码: A

文章编号: 1007-7812(2010)03-0001-04

Preparation of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ Nanocomposite by Sol-gel Method

ZHOU Chao, LI Guo-ping, LUO Yun-jun

(College of Material Science, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ nanocomposite was prepared by sol-gel method and vacuum drying method. The structure and performance of raw material and product were characterized by IR, SEM, XRD and BET. The results show the mean macro-particle size of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ nanocomposite is $2\mu\text{m}$, nano-aluminum powder uniformly distributes in the Fe_2O_3 gel system, whose mean size is 40nm . The specific surface area is $64.6\text{m}^2/\text{g}$ for Fe_2O_3 xerogel, and $1.1\text{m}^2/\text{g}$ for $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ xerogel. The impact sensitivity results show that the characteristic height H_{50} of modified nano-Al rises from 30.5cm to 100.3cm , revealing that the Fe_2O_3 gel can decrease the impact sensitivity of nano-Al.

Key words: material science; sol-gel method; $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ nanocomposite; nano-Al

引言

纳米铝粉作为一种性能优异的燃烧剂取代常规铝粉,不仅可以提高炸药的反应速率和爆速^[1-2],也可以使推进剂燃烧完全,燃烧效率提高,使其具有更好的抗凝聚性能和点火性能,同时能降低推进剂的压强指数^[3],增大推进剂的温度敏感性^[4]。然而,纳米铝粉由于容易团聚,与有机溶剂的不相容性以及其在空气、酸、碱性介质中容易发生腐蚀,使其应用受到了一定的限制。为了提高纳米铝粉的分散性、耐候性以及耐酸碱性能,对其进行表面改性已成为当前研究的热点之一。张小塔等^[5]采用激光-感应复合加热法在金属粉表面包覆一层碳,发现其燃烧特性有很

大提高。但是,相对推进剂中的其他高能物质而言,碳的能量性能较差,而且对固体推进剂中的其他组分的燃烧几乎没有催化作用,因而在实际应用中具有一定局限性。

将纳米铝粉与微米级氧化物进行复合,不仅可以提高纳米铝粉的分散性及催化效果,还可以使微米氧化物的实用性得到改善,并有望获得两种材料在包括催化作用在内的多种功能上的协同作用^[6]。国内研究较多的是用机械化学法^[7-8],将微米金属氧化物与纳米铝粉进行复合,但是机械化学法存在晶粒尺寸不均匀,易引入某些杂质,使颗粒表面和界面发生污染,纯度不高等缺点。本研究以 Fe_2O_3 为凝胶骨架,通过溶胶-凝胶法^[9]对纳米铝粉进行改性,最终形成 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 纳米复合材料。

收稿日期:2009-10-14; 修回日期:2010-04-13

基金项目:国家自然科学基金(10876004)

作者简介:周超(1980-),男,博士,从事含能材料研究工作。

1 实 验

1.1 材料与仪器

$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 分析纯, 天津申泰化学试剂有限公司; 1,2-环氧丙烷, 化学纯, 北京化学试剂有限公司; 无水乙醇, 分析纯, 北京化学试剂有限公司; 纳米铝粉, Al 质量分数约 60%, 深圳尊业纳米材料有限公司; 去离子水, 自制。

Nicolet FT-IR 光谱仪, 美国尼高力公司; S-530 扫描电镜, 日本日立公司; Link ISIS 能谱仪, 日本日立公司; ASAP2020M 全自动比表面及孔径分析仪, 美国麦克仪器公司; X'Pert PRO MPD X 射线衍射仪, 荷兰帕纳科公司; WL-1 型落锤仪, 陕西物理化学研究所, 按照 GJB772A-97 法进行撞击感度测试, 每组 25 个样品, 每个样品 $(50 \pm 1)\text{mg}$ 。

1.2 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 纳米复合材料的制备

先将一定量 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于无水乙醇中, 在室温下用磁力搅拌器进行充分搅拌混合, 将此溶液放入恒温水浴中, 在一定温度下边搅拌边缓慢滴加 1,2-环氧丙烷和水, 形成溶胶前加入超声震荡后的纳米铝粉, 形成均匀、稳定的棕色溶胶。然后陈化至凝胶, 用去离子水和无水乙醇洗涤以除去凝胶中的 Cl^- , 将得到的湿凝胶 100°C 下减压干燥, 得到 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 纳米复合材料。

2 结果与讨论

2.1 IR 表征

由于纳米铝粉比表面积大, 表面能高, 很容易引起颗粒之间的团聚, 在使用前需要用超声对其表面进行处理, 以提高纳米 Al 粒子的分散性。图 1 为超声法处理的纳米 Al 粒子和溶胶-凝胶法制备的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 复合材料的红外光谱图。

纳米 Al 粒子表面富含羟基, 具有亲水性, 所以纳米铝粉在空气中很容易发生化学反应生成 Al_2O_3 。由图 1 可以看出, 3416cm^{-1} 是纳米 Al 粒子中 OH 的伸缩振动吸收峰, 1627cm^{-1} 和 1399cm^{-1} 附近分别是 OH 的弯曲振动吸收峰和 FeOOH 的伸缩振动吸收峰, $636, 557, 481\text{cm}^{-1}$ 是 $\text{Fe}-\text{O}-\text{Fe}$ 的弯曲振动吸收峰。由此可见, 制备的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 复合材料既体现了纯 Al 和纯 Fe_2O_3 的特征吸收峰, 表明该体系中二者共存, 但它又不是两种材料简单的加和, Fe_2O_3 凝胶改性后的纳米铝粉的红外吸收峰峰位和峰形都发生了一定变化, 纳米铝粉表面的极性基团的特征

吸收峰向高波数区移动, 说明纳米铝粉表面生成了新的极性化学键, 同时 $\text{Fe}-\text{O}-\text{Fe}$ 的特征吸收峰有所减弱, 造成吸收峰向低波数区移动。与纯 Al 相比, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 复合材料表面羟基的含量大大减少, 这是因为纳米 Al 粒子被禁锢在 Fe_2O_3 凝胶的孔洞中, 隔离了与周围环境的直接接触, 避免了环境对纳米材料的影响, 使纳米 Al 颗粒的表面得到保护, 也解决了金属纳米粒子在空气中不能稳定存在的问题。

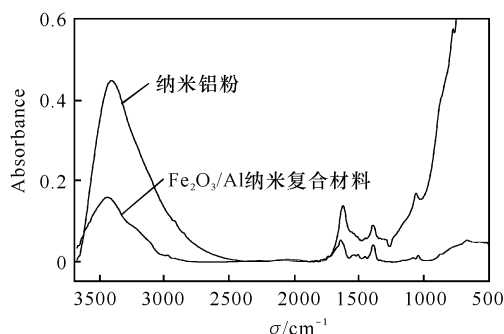


图 1 纳米铝粉及 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 纳米复合材料的红外光谱图

Fig. 1 FTIR spectra of nano-Al and $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ nanocomposite

2.2 比表面积和孔径测试

Fe_2O_3 干凝胶是多孔材料, 比表面积可以反映凝胶的孔隙率, 从而反映凝胶的结构和孔径大小, 通过 BET 法氮气吸附测定 Fe_2O_3 干凝胶的比表面积为 $64.6\text{m}^2/\text{g}$, 平均孔径为 24.3nm , 见图 2, 表明构成 Fe_2O_3 干凝胶聚合团簇的颗粒粒径很小, 团簇胶联形成了大量的纳米级微孔, 这些纳米级团簇颗粒和微孔对 Fe_2O_3 干凝胶的比表面积的贡献较大。溶胶-凝胶法得到的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 纳米复合材料的比表面积为 $1.1\text{m}^2/\text{g}$, 孔径为 12.5nm 。与 Fe_2O_3 干凝胶相比, 由于纳米铝粉进入到 Fe_2O_3 干凝胶, 导致 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 纳米复合材料的比表面积和孔径明显减小。

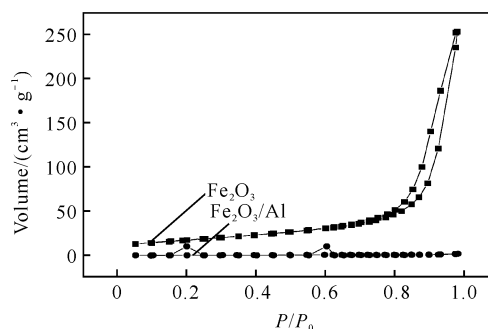


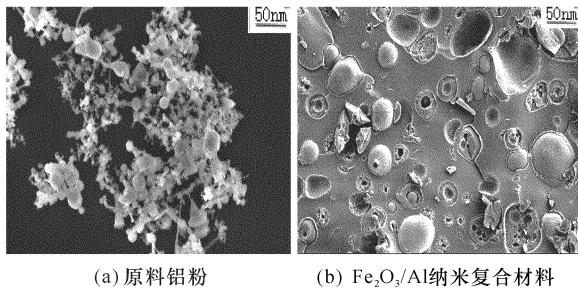
图 2 Fe_2O_3 和 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 干凝胶的比表面积测试曲线

Fig. 2 BET curves of Fe_2O_3 and $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ xerogel

2.3 SEM 和 EDS 表征

图 3 为原料纳米铝粉和 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 纳米复合材料的 SEM 图。从图 3 可以看出, 原料纳米铝粉的团聚

现象非常明显,表面呈无定形态,粒子分布不均匀; $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 纳米复合材料表面呈多孔结构,纳米铝粉均匀分布在 Fe_2O_3 凝胶中。

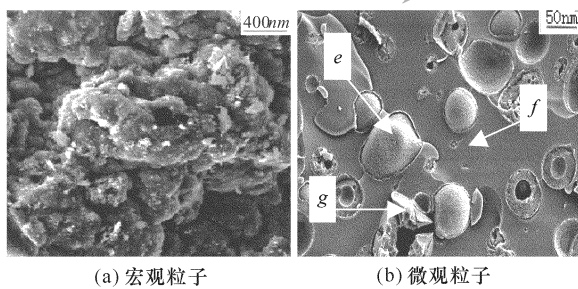


(a) 原料铝粉 (b) $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 纳米复合材料

图3 原料铝粉和 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 纳米复合材料的SEM照片

Fig. 3 SEM photographs of raw nano Al powder and $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ nanocomposite

图4是 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 纳米复合材料的宏观粒子和微观粒子的SEM图像。从图4可以看到, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 纳米复合材料的宏观粒子尺寸在 $2\mu\text{m}$ 左右,图4(b)中干凝胶的突出颗粒在 40nm 左右,所形成的网孔较均匀,尺寸为纳米级,正是这些纳米级孔洞的存在导致干凝胶具有高比表面积。由于溶胶的凝胶化过程在乙醇溶液中进行,形成的凝胶网孔内部充满乙醇溶液。在 Fe_2O_3 的凝胶化过程完成后,由于凝胶孔洞尺寸的限制,使网格内纳米铝粉的总量受到限制,同时还限制了其在网格间的扩散,导致纳米铝粉均匀分散在凝胶网格中。



(a) 宏观粒子 (b) 微观粒子

图4 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 纳米复合材料的SEM照片

Fig. 4 SEM photographs of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ nanocomposite

为了进一步验证上述推论,对 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 纳米复合材料进行能谱分析,图4(b)的 e 、 f 、 g 处能谱分析结果见表1。

通过计算可知,游离在凝胶孔洞外部的粒子中 Al_2O_3 的质量分数为100%,纳米Al已完全被氧化,而 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 纳米复合材料中, Fe_2O_3 质量分数占74.8%,纳米Al占20.4%,纳米Al表面的 Al_2O_3 占4.8%,可以看出,纳米Al填充到凝胶孔洞中后,在很大程度上避免了O与纳米Al的接触,有利于保持纳米Al的活性。

表1 e 、 f 、 g 处的元素分布

Table 1 Element distribution in e , f and g

元素	元素质量分数/%			原子百分比/%		
	e	f	g	e	f	g
铁	38.65	20.58	84.82	67.26	9.21	13.51
氧	15.63	29.05	6.95	19.23	71.98	60.00
铝	45.72	50.37	8.23	13.51	18.81	26.49

2.4 X射线粉末衍射分析

将 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 纳米复合材料进行XRD分析,结果如图5所示。空白 Fe_2O_3 干凝胶无明显衍射峰,表现出无序的非晶态。 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 纳米复合材料在 2θ 为 38.47° 、 44.90° 、 65.09° 、 78.22° 出现Al的特征衍射峰,分别对应铝面心结构的(111)、(200)、(220)和(311)面,由谢乐公式^[10]计算出纳米复合材料中Al的晶粒度平均为 40nm 。根据RIR方法可以计算出 Fe_2O_3 占铝粒子质量的18.9%,与原料相比活性Al含量大大提高,说明利用 Fe_2O_3 凝胶对纳米Al粒子进行表面改性,有利于提高产物的能量。同时,如果将纳米铝粉直接用于固体推进剂中,一方面分散不均匀,另外在推进剂贮存过程中纳米铝粉易氧化,使其能量发生大幅度下降。 Fe_2O_3 作为推进剂中较为常用的燃速催化剂, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 复合材料在很大程度上避免氧与金属颗粒的接触,防止金属粉的氧化。同时,粗糙的表面可以使之与推进剂的其他组分接触面更大,加强组分之间的接触紧密程度,提高推进剂的力学性能;凝胶的粗糙表面还可以形成更多的催化活性点,有利于在燃烧时对推进剂组分(如AP等)发挥更好的催化分解作用,因此其可以作为一种新型含能材料用于推进剂中。

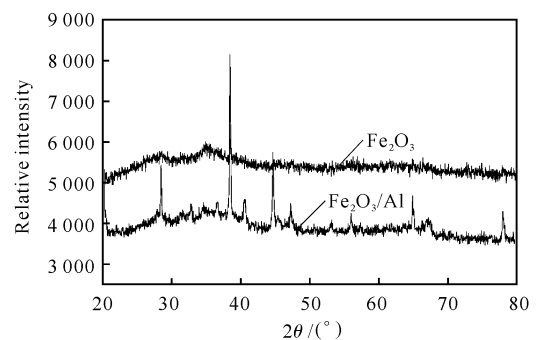


图5 Fe_2O_3 及 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 干凝胶的XRD曲线

Fig. 5 XRD curves of Fe_2O_3 and $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ xerogels

2.5 撞击感度

采用特性落高法测试纳米铝粉改性前后的特性落高 H_{50} ,纳米铝粉的特性落高为 30.5cm ,经过凝胶改性后的 H_{50} 提高到 100.3cm ,表明纳米铝粉经表面处理后感度降低,其使用安全性得到提高。这可能是

因为在外力作用下, Fe_2O_3 凝胶起缓冲、润滑作用, 降低了分子间的摩擦及应力集中现象, 不易形成热点。

3 结 论

(1) 采用溶胶-凝胶法将超声振荡后的铝粉与溶胶充分混合, 经过处理后得到 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 纳米复合材料, 并用 FT-IR、XRD、SEM 及 EDS 对产物进行分析, 表明 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 纳米复合凝胶形成的网格为纳米结构, 网格中的铝颗粒为纳米颗粒。

(2) 与未改性纳米 Al 相比, 改性后纳米铝粉的特性落高提高到 100.3 cm。

参考文献:

- [1] 赵凤起, 覃光明, 蔡炳源. 纳米材料在火炸药中的应用研究及发展方向[J]. 火炸药学报, 2001, 24(4): 61. ZHAO Feng-qi, QIN Guang-ming, CAI Bing-yuan. Research status and development trends of nanometer materials in the application of propellants and explosives [J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2001, 24(4): 61.
- [2] 杨毅, 刘宏英, 李凤生. 纳米含能材料应用技术进展[J]. 云南大学学报(自然科学版), 2005, 27(5A): 392-396. YANG Yi, LIU Hong-ying, LI Feng-sheng. Application of nanometer energetic materials[J]. Journal of Yunnan University(Natural Science), 2005, 27(5A): 392-396.
- [3] Baschung B, Grune D, Licht H H, et al. Combustion of Energetic Materials[M]. New York: Begell House Inc, 2002: 219-225.
- [4] 蒋黎, 曾雁, 张力, 等. 纳米材料在火炸药中的应用研究现状[J]. 河北化工, 2007, 30(2): 21-23. JIANG Li, ZENG Yan, ZHANG Li, et al. Application of nanophase materials in explosives[J]. Hebei Chemical Engineering and Industry, 2007, 30(2): 21-23.
- [5] 张小塔, 宋武林, 郭连贵, 等. 激光-感应复合加热法制备碳包覆纳米铝粉[J]. 推进技术, 2007, 28(3): 333-336. ZHANG Xiao-ta, SONG Wu-lin, GUO Lian-gui, et al. Preparation of carbon-coated Al nanopowders by laser-induction complex heating method [J]. Journal of Propulsion Technology, 2007, 28(3): 333-336.
- [6] 李凤生. 纳米/微米粒子复合技术及应用[J]. 纳米科技, 2007(4): 3-7. LI Feng-sheng. Composite technology and application of nano/micro particles [J]. Nanoscience and Nanotechnology, 2007(4): 3-7.
- [7] FAN R H, Lü H L, SUN K N, et al. Kinetics of thermite reaction in Al- Fe_2O_3 system[J]. Thermochemical Acta, 2006, 440: 129-131.
- [8] 薛艳, 张蕊, 杨伯伦, 等. 亚稳态分子间复合物 Al-MoO₃ 的制备与性能研究[J]. 火工品, 2005(4): 33-36. XUE Yan, ZHANG Rui, YANG Bo-lun, et al. Preparation and characterization of metastable intermolecular composite Al-MoO₃[J]. Initiators and Pyrotechnics, 2005(4): 33-36.
- [9] 任书霞, 杨丹. 溶胶-凝胶法在纳米粉体制备中的应用[J]. 中国粉体技术, 2006(1): 48-50. REN Shu-xia, YANG Dan. Application of Sol-gel methods to preparation of nano-structured particles [J]. China Powder Science and Technology, 2006(1): 48-50.
- [10] 陈新华, 陈思顺, 丁明洁, 等. 溶胶-凝胶法掺杂合成 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米粉体[J]. 浙江化工, 2006, 37(12): 18-20. CHEN Xin-hua, CHEN Si-shun, DING Ming-jie, et al. Adulterated synthesis of nano $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ by sol-gel method [J]. Zhejiang Chemical Industry, 2006, 37(12): 18-20.

《火炸药学报》被美国《Ei》Compendex 数据库收录

据中国高等学校自然科学学报研究会对外联络委员会、中国科学技术期刊编辑学会国际交流工作委员会最新公布的美国《Ei》Compendex 2010 年收录的期刊名录(数据来源: <http://www.ei.org>. Compendex Journals Source List 2010), 《火炸药学报》位列其中。

美国《Ei》Compendex 数据库是世界著名 3 大检索数据库之一(SCI、Ei、ISTP), 是一个全球性的数据库, 其数据来自全球 50 多个国家, 所用语言近 20 种。每年增加近 20 万条文摘, 文献来自 3000 余种工程领域的期刊和 1000 多种世界范围内的会议论文集及各种机构的论文集、技术报告等。2010 年计划收录全世界期刊约 3168 种, 其中中国期刊 244 种。2009 年《火炸药学报》已有 44 篇论文被该数据库收录。