

液相化学法制备纳米铝粉及其表征

查明霞¹, 马振叶¹, 徐娟¹, 秦红¹, 徐司雨², 赵凤起²

(1. 南京师范大学 化学与材料科学学院, 江苏 南京 210097;

2. 西安近代化学研究所 燃烧与爆炸技术重点实验室, 陕西 西安 710065)

摘要: 为了得到微结构可控的纳米铝粉, 尝试用液相化学法制备纳米铝粉, 并采用 X 射线衍射 (XRD) 仪、场发射扫描电子显微镜 (FESEM) 和能谱仪 (EDS) 对其进行表征。研究了原料摩尔比、催化剂用量和分解温度对铝粉形貌、粒径和组成的影响。在此基础上, 优化出最佳制备工艺参数, 当 AlCl_3 : LiAlH_4 摩尔比为 1:6, 催化剂用量为 0.04 mL, 分解温度为 110 °C 时, 制得的纳米铝粉为类球形, 平均粒径约为 50 nm, 杂质 Cl、Ti 含量少。

关键词: 兵器科学与技术; 液相化学法; 纳米铝粉; 微结构调控; 制备

中图分类号: O614 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-1093(2014)10-1575-06

DOI: 10.3969/j.issn.1000-1093.2014.10.009

Preparation of Aluminum Nanoparticles by Liquid Chemical Method and Their Characterization

ZHA Ming-xia¹, MA Zhen-ye¹, XU Juan¹, QIN Hong¹, XU Si-yu², ZHAO Feng-qi²

(1. College of Chemistry and Materials Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210097, Jiangsu, China;

2. Science and Technology on Combustion and Explosion Laboratory, Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, Shaanxi, China)

Abstract: Aluminum nanoparticles are tried to be prepared by liquid chemical method to obtain their controlled microstructures. X-ray diffraction (XRD), field emission scanning electron microscope (FESEM) and energy dispersive spectrometer (EDS) are applied to characterize the aluminum nanoparticles. The effects of processing parameters including molar ratio of AlCl_3 to LiAlH_4 , the adding amount of catalyst and the decomposition temperature on the structure, morphology and composition of the aluminum nanoparticles are studied in detail. The optimal preparation condition is achieved when the molar ratio of AlCl_3 to LiAlH_4 is 1:6, the adding amount of catalyst is 0.04 mL, and the decomposition temperature is 110 °C. The obtained aluminum is spherical-like with an average size of 50 nm and contains the minimum impurity elements Cl and Ti.

Key words: ordnance science and technology; liquid chemical method; aluminum nanoparticle; microstructure control; preparation

收稿日期: 2013-12-13

基金项目: 江苏高校科研成果产学研推进项目 (JHB2012-17); 燃烧与爆炸技术重点实验室基金项目 (9140C350302120C35008); 江苏高校优势学科建设工程项目 (2013 年)

作者简介: 查明霞 (1988—), 女, 硕士研究生。E-mail: zhamingxia1988@126.com;

马振叶 (1975—), 女, 教授, 硕士生导师。E-mail: mzyjnust@163.com;

赵凤起 (1963—), 男, 研究员, 博士生导师。E-mail: zhofqi@163.com

0 引言

铝粉具有密度高,耗氧量低,燃烧热高^[1]和成本低等特性,广泛地用作推进剂的添加剂^[2]。目前,推进剂中使用的铝粉其粒径大多是微米级,微米铝粉在燃烧时容易聚集到一起形成大的“凝滴”,这不仅会延长燃烧时间,而且可能产生燃烧不完全、红外信号增加和形成羽烟状气体排出等缺陷^[3],从而制约了其应用。相比于微米铝粉,纳米铝粉具有点火温度低($<1\ 000\ ^\circ\text{C}$)、点火延迟时间短以及热释放温度低等特性^[4-5],应用到推进剂中表现出优越的燃烧性能^[6]。因此,应用纳米铝粉取代微米铝粉可成为提高推进剂燃烧性能的重要方法。

目前报道的纳米铝粉制备方法主要有电爆炸法^[7]、等离子体加热法^[8]、电弧放电法^[9]、激光消融法^[10]等,这些方法存在能耗大、设备要求高、粒子粒径不均匀^[11]等缺陷。近年来由于液相化学法具有工艺简单、设备投资小,微结构均匀可控等优点,引起了研究者的广泛关注。国内外虽有通过液相化学法制备了纳米铝粉^[12-15]的研究,但大部分研究是在添加了表面活性剂的基础上制得的,这些表面活性剂占到整个复合粒子的质量百分比为5%~50%,大大降低了纳米铝粉的含量,应用到推进剂中可能会对推进剂的能量性能以及相容特性产生影响,而且目前对纳米铝粉微结构调控报道还很缺乏。本文尝试用液相化学法在不添加任何表面活性剂的基础上制备纳米铝粉,采用小剂量空气对其表面进行钝化处理;考察原料摩尔比、催化剂用量和分解温度对纳米铝粉粒径、形貌和微结构的影响,最终优化其制备工艺。

1 实验部分

1.1 纳米铝粉的制备

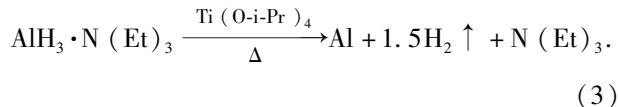
1.1.1 前驱物的制备

将4.6 mmol无水 AlCl_3 分散到60 mL甲苯溶液中,称取4.0 g $\text{N}(\text{Et})_3$ (39 mmol),逐滴加入到上述溶液中,待反应瓶中固态的 AlCl_3 完全消失后,再缓慢加入一定量的 LiAlH_4 ,反应16 h后,离心分离,上层清液即为前驱物 $\text{AlH}_3 \cdot \text{N}(\text{Et})_3$ 溶液,前驱物中的 LiCl 用适量的冰甲醇($0\ ^\circ\text{C}$)萃取除去^[13]。反应方程式如(1)式、(2)式所示。



1.1.2 催化分解前驱物制备纳米铝粉

将60 mL前驱物倒入三颈烧瓶中,接通双排管,体系抽真空、通氩气3次循环后,将溶液加热到一定温度,加适量催化剂 $\text{Ti}(\text{O}-i\text{-Pr})_4$,催化分解前驱物得到纳米铝粉。反应方程式如(3)式所示。



反应结束后,插入一根针头,使少量空气进入烧瓶钝化纳米铝粉。12 h后,离心分离,多次洗涤,得到 Al_2O_3 钝化的纳米铝粉。

进行不同条件下纳米铝粉的合成实验时,仅改变单一实验参数来进行对比实验。例如考察反应物摩尔比时,仅改变反应物的不同比例,即 AlCl_3 : LiAlH_4 分别为1:3,1:4,1:5,1:6。

1.2 样品表征

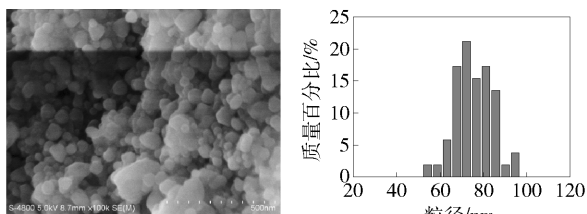
纳米铝粉的物相及晶体结构分析采用德国Bruker D8型X射线衍射(XRD)仪,使用的X射线为 $\text{Cu-K}\alpha$ 射线, $\lambda = 0.154\ 06\ \text{nm}$,工作电压和电流分别为40 kV和120 mA,扫描范围 $30^\circ \sim 90^\circ$,扫描速度 $3^\circ/\text{min}$,步长 0.02° 。样品的形貌和元素组成与含量分析采用荷兰FEI公司生产的Sirion 200型场发射扫描电镜(FESEM)和能谱仪(EDS),操作电压20 kV,制样是在导电胶上粘上微量的分析样品以备观察。

2 结果与讨论

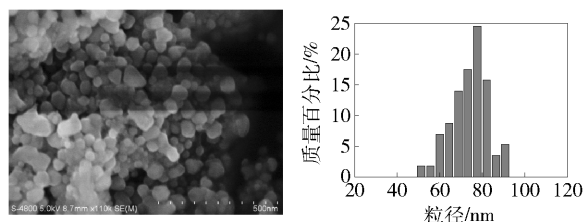
2.1 原料摩尔比的影响

图1为不同原料摩尔比时制得纳米铝粉的FESEM图和粒径分布图。从图1可以看出,原料摩尔比对纳米铝粉的粒径和形貌影响不大,制得的纳米铝粉为类球形,平均粒径为75 nm左右。

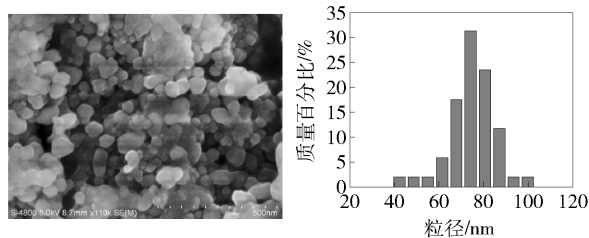
图2为不同原料摩尔比时制得的纳米铝粉的EDS图。图2(a)~图2(d)中都出现了C、O、Ti和Al的能谱峰,其中,C峰的出现可能是由检测时环境中引入的;O峰可能是在制备过程或是慢氧化钝化过程中引入的;Ti峰是催化剂引入的;Cl峰是原料 AlCl_3 没有完全反应或分离不彻底引入的。对比图2(a)~图2(d)可以看出,随着 LiAlH_4 含量的增加,粒子中Cl的含量逐渐减小;当摩尔比为1:6时,杂质Cl的含量减少至检测限以下。取少量前驱物溶液,向其中加入 AgNO_3 溶液,没有白色沉淀产生,



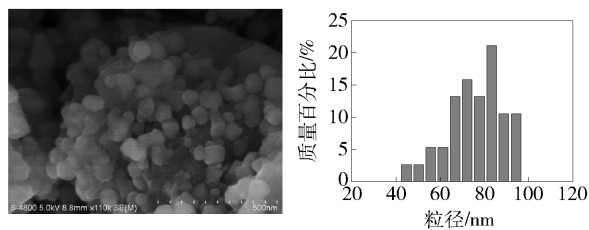
(a) 摩尔比 1:3
(a) Mole ratio of 1:3



(b) 摩尔比 1:4
(b) Mole ratio of 1:4



(c) 摩尔比 1:5
(c) Mole ratio of 1:5



(d) 摩尔比 1:6
(d) Mole ratio of 1:6

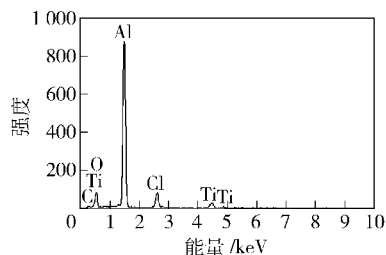
图 1 不同原料摩尔比 (AlCl_3 : LiAlH_4) 所制得纳米铝粉的 FESEM 图

Fig. 1 FESEM images of aluminum nanoparticles prepared at different mole ratios of AlCl_3 to LiAlH_4

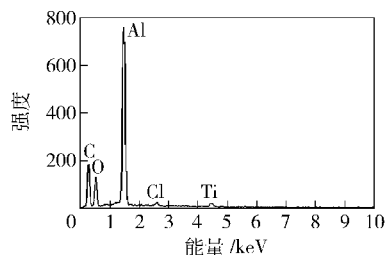
说明此时没有 Cl^- 的存在, AlCl_3 已基本反应完全。

2.2 催化剂用量的影响

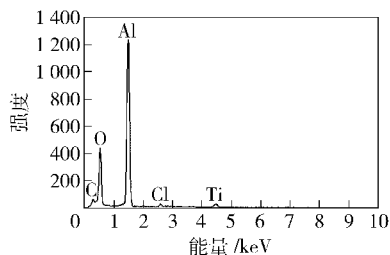
催化剂的引入会影响前驱物的分解, 而催化剂的加入量则会影响晶体的成核和生长速度^[13]。不加催化剂时, 前驱物在常温下不分解, 考虑到溶剂甲苯的沸点为 $110\text{ }^\circ\text{C}$, 故设定前驱物的分解温度为 $110\text{ }^\circ\text{C}$ 。加催化剂时, 样品的分解温度均为 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 。图 3 是催化剂加入不同量时制得纳米铝粉的 XRD 图。对照标准图谱 (04-0787), 5 个样品在 2θ 分别为 38.5° 、 44.7° 、 65.1° 、 78.2° 、 82.5° 都出现了明显的特征峰, 分别对应于纳米铝粉的 (111)、(200)、



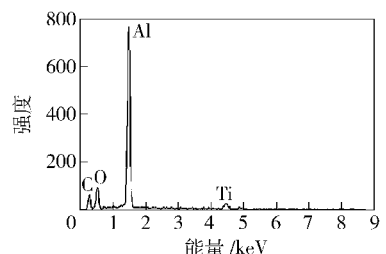
(a) 摩尔比 1:3
(a) Mole ratio of 1:3



(b) 摩尔比 1:4
(b) Mole ratio of 1:4



(c) 摩尔比 1:5
(c) Mole ratio of 1:5



(d) 摩尔比 1:6
(d) Mole ratio of 1:6

图 2 不同反应物摩尔比 (AlCl_3 : LiAlH_4) 所制得的纳米铝粉的 EDS 图

Fig. 2 EDS plots of aluminum nanoparticles prepared at different mole ratios of AlCl_3 to LiAlH_4

(220)、(311) 和 (222) 晶面, 说明制得的纳米铝粉都为面心立方结构; 根据 Scherrer 公式, 求得 5 个样品的晶粒尺寸分别为 27.0 nm 、 39.1 nm 、 40.4 nm 、 39.6 nm 、 36.4 nm , 与 FESEM 所得结果相差较大, 这可能是由于纳米铝粉颗粒是由多个晶粒团聚而成。当催化剂用量分别为 0.04 mL 和 0.10 mL 时, (111) 面的峰强度较高, 说明此用量下纳米铝粉的结晶性相对较好。XRD 图中未检测到 Al_2O_3 的峰, 说明纳

米铝粉表面的 Al_2O_3 层为无定型结构^[16]。

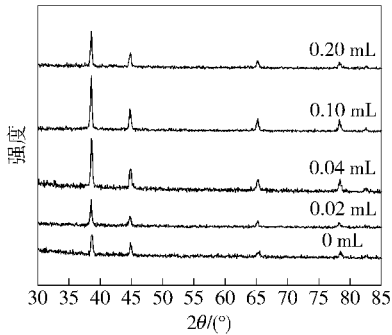


图 3 不同催化剂用量所制得纳米铝粉的 XRD 图

Fig. 3 XRD patterns of aluminum nanoparticles prepared with different amounts of catalyst

图 4 为不同催化剂用量时制得纳米铝粉的 FESEM 图。如图 4(a) 所示,不加催化剂时,所得样品为长度约 $2\ \mu\text{m}$ 、宽度约 $400\ \text{nm}$ 的棒状粒子。当催化剂用量分别为 $0.02\ \text{mL}$ 和 $0.04\ \text{mL}$ 时,如图 4(b) 和图 4(c) 所示,粒子呈球形,粒径约为 $80\sim 150\ \text{nm}$ 。当催化剂用量增加为 $0.10\ \text{mL}$ 和 $0.20\ \text{mL}$ 时,如图 4(d) 和图 4(e) 所示,粒子的形貌逐渐变得不规

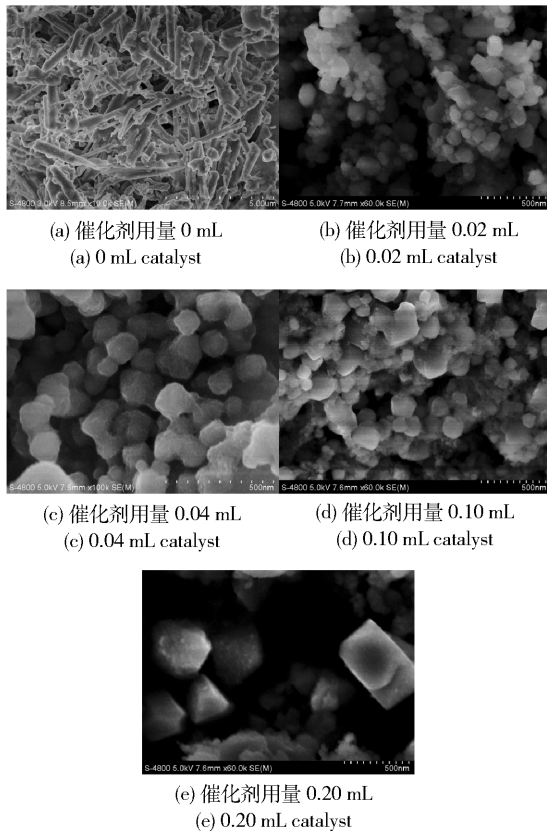


图 4 不同催化剂用量所制得纳米铝粉的 FESEM 图

Fig. 4 FESEM images of aluminum nanoparticles prepared with different amounts of catalyst

则,图 4(e) 中呈现出多面体结构,且粒子的粒径有所增大,约为 $300\ \text{nm}$ 。理论上,随着催化剂用量的增加,粒子的成核与生长瞬间完成,所得粒子的粒径应逐渐减小。出现图 4(e) 的现象可能是由于粒子在成核生长的过程中,晶面生长存在竞争导致的。在催化剂加入的瞬间,由于搅拌不均匀导致各区域催化剂浓度不同,使得各个晶面间生长不同步,从而呈现出方形、三角形、椭球形等形貌。大量研究表明^[17],球形纳米铝粉表面含氧量和氧化层厚度都相应地比其他形貌的低。因此,优选制备球形粒子。

同时,由于纳米铝粉的高活性,会将催化剂 $\text{Ti}(\text{O}-i\text{-Pr})_4$ 中的 4 价 Ti 还原为单质 Ti^[14]。图 5 为催化剂用量分别为 $0\ \text{mL}$ 、 $0.02\ \text{mL}$ 、 $0.04\ \text{mL}$ 、 $0.10\ \text{mL}$ 和 $0.20\ \text{mL}$ 时所制样品的 EDS 图。从图中可以看出,随着催化剂用量的增加,纳米铝粉中的 Ti 含量逐渐增加。

就目标产物的纯度而言,Ti 元素的含量不宜过高。但是催化剂用量太少,反应所需的时间较长。因此综合考虑,在其他实验条件不变的基础上,催化剂的用量为 $0.04\ \text{mL}$ 时,制备的粒子为规则的类型,且粒子中 Ti 的含量较低。

2.3 分解温度的影响

图 6 为不同分解温度时制得纳米铝粉的 XRD 图。根据 Scherrer 公式,求得 4 个样品的晶粒尺寸分别为 $39.1\ \text{nm}$ 、 $42.6\ \text{nm}$ 、 $28.7\ \text{nm}$ 、 $33.6\ \text{nm}$,与 FESEM 结果相差较大。对比图 6(a) ~ 图 6(d) 发现, $80\ ^\circ\text{C}$ 时,(111) 面的峰强度较强,表明此温度下,样品的结晶性较好。

图 7 分别为不同分解温度时制得纳米铝粉的 FESEM 图。随着温度的升高,粒子的形貌逐渐规整;当温度由 $80\ ^\circ\text{C}$ 升高到 $110\ ^\circ\text{C}$ 时,平均粒径由 $75\ \text{nm}$ 减小至 $50\ \text{nm}$ 。随着温度的升高,反应速率加快,较高的反应速率有利于在成核阶段维持较高的过饱和度,从而导致生成较多的晶核;在前驱体初始浓度相同的条件下,较多晶核的生成导致了单个粒子的最终生长尺寸相对较小^[18]。

3 结论

1) 采用液相化学法成功制备了微结构可控的纳米铝粉。纳米 Al 粉的粒径、形貌以及组成与原料摩尔比、催化剂的用量以及分解温度密切相关。当 $\text{AlCl}_3:\text{LiAlH}_4$ 摩尔比为 $1:6$,催化剂用量为 $0.04\ \text{mL}$,分解温度为 $110\ ^\circ\text{C}$ 时,制得的纳米铝粉为类球形,平

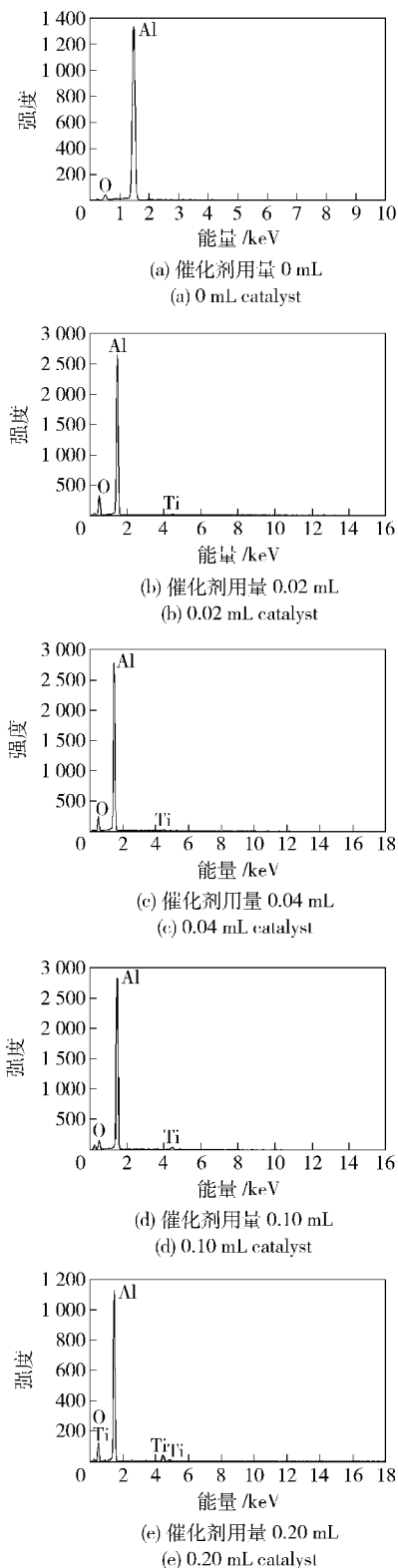


图 5 不同催化剂用量所制得的纳米铝粉的 EDS 图
Fig. 5 EDS plots of aluminum nanoparticles prepared with different amounts of catalyst

均粒径约为 50 nm, 杂质 Cl、Ti 含量少。

2) 以上研究不仅提供了纳米铝粉的粒径、形貌

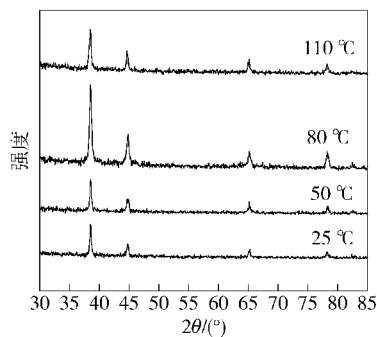


图 6 不同分解温度所制得纳米铝粉的 XRD 图
Fig. 6 XRD patterns of aluminum nanoparticles prepared at different decomposition temperatures

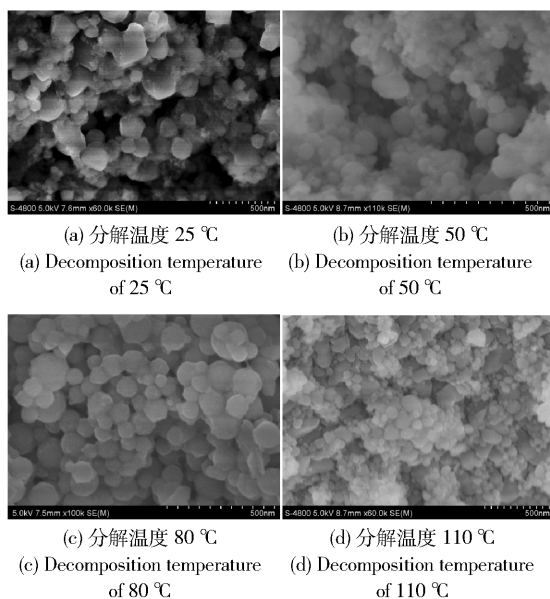


图 7 不同分解温度所制得纳米铝粉的 FESEM 图
Fig. 7 FESEM images of aluminum nanoparticles prepared at different decomposition temperatures

和微结构调控方法, 也为进一步研究纳米铝粉的改性打下了基础。

参考文献 (References)

[1] Lide D R. CRC handbook of chemistry and physics [M]. 82th ed. Boca Raton; CRC Press, 2002;1235.

[2] Rai A, Lee D, Park K, et al. Importance of phase change of aluminum in oxidation of aluminum nanoparticles [J]. Journal of Physical Chemistry B, 2004, 108(39): 14793 - 14795.

[3] 李颖, 宋武林, 谢长生, 等. 纳米铝粉在固体推进剂中的应用进展[J]. 兵工学报, 2005, 26(1):121 - 125.

LI Ying, SONG Wu-lin, XIE Chang-sheng, et al. Progress in the application of nano aluminum powder in solid propellants[J]. Acta Armamentarii, 2005, 26(1):121 - 125. (in Chinese)

- [4] Yetter R A, Risha G A, Son S F. Metal particle combustion and nanotechnology [J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2009, 32(2): 1819 – 1838.
- [5] Meda L, Marra G, Galfetti L, et al. Nano-aluminum as energetic material for rocket propellants [J]. Materials Science and Engineering: C, 2007, 27(5/6/7/8): 1393 – 1396.
- [6] Armstrong R W, Baschung B, Booth D W, et al. Enhanced propellant combustion with nanoparticles [J]. Nano Letters, 2003, 3(2): 253 – 255.
- [7] Sarathi R, Sindhu T K, Chakravarthy S R. Generation of nano aluminium powder through wire explosion process and its characterization [J]. Materials Characterization, 2007, 58: 148 – 155.
- [8] Pivkina A, Ivanov D, Frolov Y, et al. Plasma synthesized nano-aluminum powders [J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2006, 86(3): 733 – 738.
- [9] Kassaei M Z, Buazar F. Al nanoparticles: impact of media and current on the arc fabrication [J]. Journal of Manufacturing Processes, 2009, 11(1): 31 – 37.
- [10] Crouse C A, Shin E, Murray P T, et al. Solution assisted laser ablation synthesis of discrete aluminum nanoparticles [J]. Materials Letters, 2010, 64(3): 271 – 274.
- [11] 郭连贵. 核/壳结构纳米铝粉的制备及其活性变化规律的研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2008: 14.
GUO Lian-gui. Study on the preparation and reactivity of core-shell structure aluminum nanopowders [D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2008: 14. (in Chinese)
- [12] 梁晓蕾, 刘才林, 任先艳, 等. 铝纳米粒子的液相化学还原法制备与表征[J]. 含能材料, 2013, 21(3): 339 – 342.
LIANG Xiao-lei, LIU Cai-lin, REN Xian-yan, et al. Solution phase chemical reduction synthesis and characterization of aluminum nanoparticles [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2013, 21(3): 339 – 342. (in Chinese)
- [13] Haber J A, Buhro W E. Kinetic instability of nano-crystalline aluminum prepared by chemical synthesis; facile room-temperature grain growth [J]. Journal of the American Chemical Society, 1998, 120(42): 10847 – 10855.
- [14] Foley T J, Curtis E J, Kelvin T H. Inhibition of oxide formation on aluminum nanoparticles by transition metal coating [J]. Chemistry of Materials, 2005, 17(16): 4086 – 4091.
- [15] Chung S W, Gulians E A, Bunker C E, et al. Capping and passivation of aluminum nanoparticles using alkyl-substituted epoxides [J]. Langmuir, 2009, 25(16): 8883 – 8887.
- [16] Kwon Y S, Gromov A A, Strokova J I. Passivation of the surface of aluminum nanopowders by protective coatings of the different chemical origin [J]. Applied Surface Science, 2007, 253(12): 5558 – 5564.
- [17] 夏强, 金乐骥, 王桂兰, 等. 30 ~ 60 μm 粗 Al 粉(球形, 非球形)在丁羟推进剂中使用研究[J]. 推进技术, 1994, 15(5): 67 – 72.
XIA Qiang, JIN Yue-ji, WANG Gui-lan, et al. An investigation on application of 30 – 60 μm coarse aluminum (spherical, aspherical) powder in HTPB propellant [J]. Journal of Propulsion Technology, 1994, 15(5): 67 – 72. (in Chinese)
- [18] 于迎涛, 张钦辉, 徐柏庆. 溶液体系中的纳米金属粒子形状控制合成[J]. 化学进展, 2004, 16(4): 520 – 527.
YU Ying-tao, ZHANG Qin-hui, XU Bai-qing. Shape controlled syntheses of metal nanoparticles [J]. Progress in Chemistry, 2004, 16(4): 520 – 527. (in Chinese)