

文章编号: 1006-9941(2006)03-0227-04

纳米 Al 粉的结构和性能表征

楚 广^{1,2}, 唐永建², 楚士晋², 韦建军², 李朝阳², 刘 伟²

(1. 中南大学冶金科学与工程学院, 湖南 长沙 410083;

2. 中国工程物理研究院, 四川 绵阳 621900)

摘要: 采用自悬浮定向流法制备金属纳米 Al 粉。用透射电镜(TEM)、X 射线能量色散谱(EDAX)、X 射线衍射(XRD)、紫外-可见光吸收光谱(UV-Vis)和差示扫描量热-热重法(DSC-TG)对纳米微晶形貌、粒度、结构和性能进行了研究。结果表明: 纳米 Al 粉的平均粒径为 50 nm, 颗粒基本为球形, 放置半年后含氧量为 8.2%, 最大的吸收峰出现在波长为 253 nm 处。在 Ar 气流中, 在 780 °C 时纳米铝粉增重约 20%, 熔化峰位置为 654.8 °C, 熔化吸热为 136 J · g⁻¹。

关键词: 分析化学; 纳米铝粉; 性能; 热分析; 自悬浮定向流法

中图分类号: TG113; O65

文献标识码: A

1 引 言

纳米 Al 粉的制备方法主要有物理法、电爆法^[1]和高能球磨(MA)法。物理法中的常规加热方式有电阻加热、等离子体加热、高频感应加热、电子束加热、激光加热等, 并且通过各种加热工艺产生了许多制备纳米铝粉的制作方法^[2]。自悬浮定向流技术^[3,4]就是利用高频感应加热金属, 采用独特的无接触加热方式, 所得到的产物纯度与原料成分完全一致, 而且通过调整制备过程中的工艺参数, 可以控制金属纳米颗粒的平均粒径和生产效率, 非常适合批量生产金属纳米材料和满足各种科学实验的要求。

目前国内外关于纳米铝粉在含能材料方面的应用已经取得了很大的进展^[5]。与普通铝粉相比, 纳米铝粉具有燃烧更快、放热量更大的特点, 若在固体燃料推进剂中添加 1% 质量比的超微铝或镍颗粒, 燃料的燃烧热可增加 1 倍^[6]。国外有研究报道^[2], 在 HTPB 复合推进剂中, 加入 20% Alex (ARGONIDE 公司产品), 与同样含量普通铝粉相比较, 燃烧速率可以提高 70%。在炸药中加入高热值的金属粉末是提高炸药作功能力的途径之一。含铝炸药作为一类高密度、高爆热、高威力炸药, 已被广泛应用在水中兵器和对空武器弹药中^[7]。

本实验对用自悬浮定向流法制备的纳米金属 Al 粉的结构和性能进行了初步研究。

2 实 验

2.1 样品制备

用自悬浮定向流法制备纳米金属 Al 粉体样品(浅灰色), 经空气缓慢钝化后贮存在广口瓶中, 用于测试。

2.2 分析测试手段

纳米微粒在无水乙醇中经超声波振荡 1 h, 使样品充分分散后, 在 Philips EM420 型透射电镜上进行形貌观察。

热分析采用德国生产的 NETZSCH STA 449C 型综合同步热分析仪(DSC-TG)上进行测定。分别使用空气和 Ar 流动载气, 流速为 20 ml · min⁻¹。Al₂O₃ 坩埚。升温速率为 20 °C · min⁻¹, 升温至 800 °C。样品用量为 2 mg 左右。仪器最大误差: 温度为 2 °C, 失重为 0.4%。

样品的表面微区化学成分用美国 EDAX Inx. 公司生产的 GENESIS60S 型 X 射线能量色散谱仪(EDAX)完成测试分析。

采用 Carry100 型(美国 VARIN 公司制造)紫外-可见分光光度计测定样品的紫外-可见光(UV-Vis)吸收光谱, 可提供的紫外光-可见光的扫描范围为 190 ~ 800 nm, 扫描速率为 600 nm · min⁻¹, 数据间隔 1 nm, 样品浓度约 0.01 mg · mL⁻¹, 分散介质为无水乙醇。

用 Philips X'Pert Pro MPD 型 X 射线衍射仪检测纳米金属 Al 粉体的物相组成和晶粒度。测试条件为: Cu 靶 ($K_{\alpha 1} = 1.54056 \text{ \AA}$), 管电流 40 mA, 管电压 40 kV, 石墨单色器衍射束单色化。相应的衍射峰采用自动阶梯扫描收集数据, 范围 20° ~ 800°, 步长 0.020°, 时间间隔 0.1 s, $K_{\alpha 2}/K_{\alpha 1} = 0.5$ 。通过对原始衍射峰进行 $K_{\alpha 1}$ 和 $K_{\alpha 2}$ 射线进行分离, 把由仪器引起的几何宽化和由尺寸及微观应变引起的物理宽化分离开来, 对扣

收稿日期: 2005-12-01; 修回日期: 2006-03-09

基金项目: 国家自然科学基金(10475069/A0506), 中物院面上基金(20050866)

作者简介: 楚广(1958 -), 男, 博士, 高级工程师, 长期从事有色冶金及材料研究工作。e-mail: chuguang2006@163.com

除了几何宽化的衍射峰用 Warren-Averbach 傅立叶变换分析方法^[8]进行处理,求得样品的晶粒尺寸和微应变(上述计算可以自动完成)。

3 结果与讨论

3.1 用 TEM 研究纳米金属 Al 粉的形貌

样品形貌和粒子尺寸用 TEM 表征。从图 1 可以看到,铝纳米微粒的形貌呈球形,颗粒之间“粘连”现象并非制备的原因,而是由于颗粒在 TEM 分析时电子束方向上有所重叠所致,这从图中颗粒间的衬度不同就可说明。制备的铝纳米颗粒粒径分布范围较窄,大约分布在 35 ~ 65 nm 之间,平均粒径为 50 nm。铝的纳米颗粒间存在着一些不规则的絮状物,这是因为在纳米材料制备过程中,作为原料的块体材料熔融之后,继续受热,温度升高,大量的原子飞出液面,使一些原子具有十分相近的动能,一飞出液面受冷后就按照一定的方式凝聚成原子簇,互相碰撞长大形成了纳米超微粒子,也有一些原子簇没有合适的机会来不及长大或长大得不完全,它们的形状、方位都存在着差异。铝纳米颗粒间存在的不规则絮状物估计是制备过程中保留下来的一些来不及长大的结晶核以及一些原子团簇聚集而成的非晶态物质,这与金属铝的性质(不同温度下的蒸气压)以及制备条件(如 Ar 气流的冷却速度)有关,通过调整工艺参数可以减少这种絮状物的量。

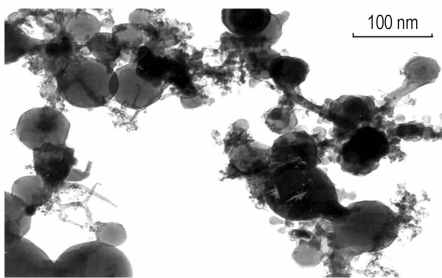


图 1 钝化后的铝纳米微粒的 TEM 形貌图像

Fig. 1 Transmission electron micrographs of desensitized Al nanoparticles

3.2 纳米 Al 粉的物相分析

贮存半年后的铝纳米微粒的 XRD 谱图如图 2 所示,XRD 测试的相关实验数据见表 1。分析表明:有少量 Al 纳米颗粒被氧化,根据图 2 的数据进行计算,可得样品晶粒度约为 27.78 nm,微应变为 0.098%。分析表明:四个衍射峰均为铝的特征峰,共有 4 个晶面,为面心立方结构,与 Al 的衍射卡片(01-085-1327)吻合得较好。而铝的氧化物所产生的谱峰基本上与 Al₂O₃ 的衍射卡片(83-2080)相吻合。我们不难看出,由 Al₂O₃ 所

产生的谱峰的相对衍射强度非常小($\leq 0.47\%$),半高宽 FWHM 比较大($\geq 1.3050^\circ$),其中最大的半高宽 FWHM 为 4.0000° 。而且都很“矮”。这种宽度的峰型说明纳米金属铝粒子表面生成的 Al₂O₃ 的晶粒度很小,好象具有类似非晶结构的峰型。因此我们认为铝的纳米颗粒外表面可能生成了一层类似非晶结构的 Al₂O₃ 氧化膜^[9]。谱峰在 $2\theta = 77.2^\circ$ 时发生了分裂的原因可能有两个方面:其一,Al 纳米粉在钝化时,表面生成了氧化铝,造成了点阵常数增加^[10]。其二,仪器的测角器随 2θ 的增大而分辨率提高。仪器这时能把纳米晶粒和大尺寸(≥ 100 nm)的晶粒区分开来。从表 1 可见,在 $2\theta = 77.9694^\circ$ 处两个峰的半高宽比约为 7,强度比约为 2,说明存在大尺寸(≥ 100 nm)的晶粒。从衍射强度来分析其数量不会太多。

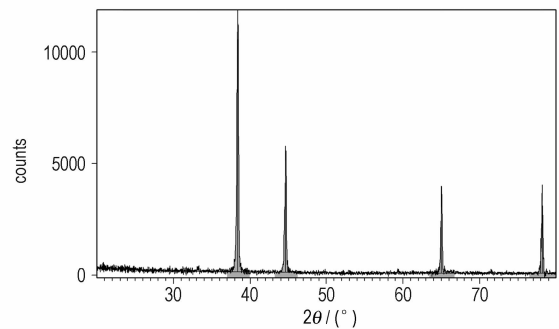


图 2 纳米 Al 颗粒的 XRD 谱

Fig. 2 X-ray diffraction spectra of Al nanoparticles

表 1 Al 纳米颗粒的 XRD 实验测试相关数据

diffraction angle $2\theta/(\circ)$	height /cts	FWHM B/ $(^\circ)$	interplanar spacing/ \AA	Rel. Int. /%	area /cps * 2θ
33.1915	4.91	1.3050	2.69696	0.47	96.12
38.3717	1042.59	0.2202	2.34395	100.00	3443.28
44.6292	502.25	0.2119	2.02875	48.17	1596.18
59.4268	3.33	2.1101	1.55408	0.32	105.24
65.0272	295.91	0.1979	1.43312	28.38	878.43
67.9129	3.34	4.0000	1.37907	0.32	200.28
77.9694	155.94	0.0256	1.22442	14.96	59.99
78.1778	325.19	0.1837	1.22168	31.19	896.10

图 3 为由贮存半年后的铝纳米微粒的 X 射线能量色散谱(EDAX)图,表明其中含有 8.72% 的氧。这说明它的氧化并不十分严重,有关研究^[11]也证明了贮存一年后的 Al 纳米颗粒的活性丧失程度不大,其原因是 Al 纳米粉在钝化时,表面生成致密的氧化层阻止了纳米 Al 粉被空气继续氧化。研究发现,铝粉的球形化,可降低铝粉的表面氧含量和氧化层厚度,这对于提高球形纳米铝粉中活性铝的含量非常有利。

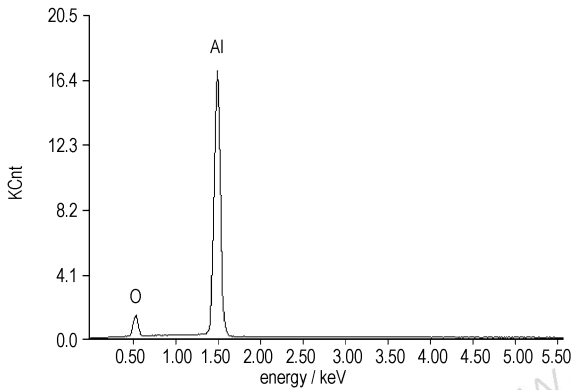


图 3 纳米 Al 颗粒的 EDAX 谱
Fig. 3 EDAX spectra of Al nanoparticles

3.3 紫外-可见光分光光度计 (UV-Vis) 分析

纳米 Al 粉微粒紫外-可见光吸收光谱如图 4 所示,放置一年后的样品 (old-nano Al) 和最近制备的样品 (new-nano Al) 分别在 253.00 nm 和 252.00 nm 处出现较强的吸收峰,这是铝纳米颗粒表面等离子体共振吸收峰,它起源于激光电磁场诱导的电子相干共振^[12],此吸收峰的位置、形状与团簇颗粒的大小、形状、分散状态相关^[13,14],由于纳米微粒具有量子尺寸效应,粒子尺寸相应增大时,相邻能级的能量差减少,相邻束缚态能量差减少,对应吸收峰中心波长增大,将会导致吸收峰的红移。从图 4 可知,这两种纳米铝粉的吸收峰的位置差 1 nm,这表明它们的颗粒度基本相同,但后者的吸收强度比前者大,这是由于新纳米铝粉的表面活性大,被氧化的程度小的缘故。

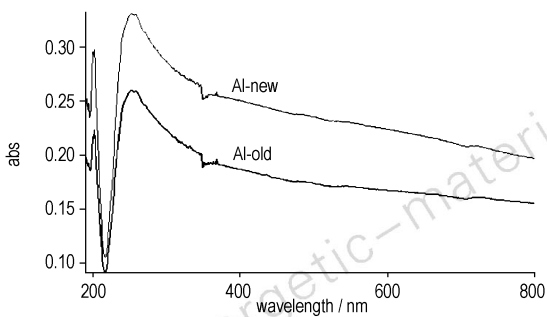


图 4 纳米铝粉的紫外-可见光吸收光谱
Fig. 4 UV-visible absorption spectra of Al nanoparticles

3.4 热分析

用自悬浮定向流法制备的纳米金属 Al 粉体刚从充有惰性气体的瓶子里取出来,暴露在空气中时,有自燃现象发生。其原因是其表面剧烈的氧化反应释放的热量将足以激活本体的自氧化反应,而反应放出的热量可使纳米铝粉升温至 1773 K,从而导致纳米铝粉的自燃。

New-nano Al 和 Old-nano Al 的动态氧化过程如图 5 所示。二者的曲线形状基本一样。纳米铝粉的氧化是多阶段过程。在氧化的前段是动态的和非饱和的。在 521 ~ 609 °C 范围内,出现了强氧化峰。二者的区别是前者比后者的氧化活性好。主要体现在 DSC 曲线上前者的峰值温度 ($T_p = 557.8\text{ °C}$) 较后者的 ($T_p = 565.9\text{ °C}$) 降低了 8.1 °C,当温度为 640 °C 时,前者的反应分数 (22.8%) 较后者的 (18.3%) 高 4.5%。前者的氧化反应放出的热量 ($3866\text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$) 比后者的 ($2775\text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$) 大 39%。这个结果对于制备含能材料来说,意味着用新的纳米铝粉所含的能量大。因此防止纳米铝粉的氧化是非常重要的。

New-nano Al 和 Old-nano Al 的熔点测试结果如图 6 所示。二者的曲线形状也基本一样。但我们发现:在 Ar 气流中,纳米铝粉发生增重。从 20 °C 升温到 780 °C 时,New-nano Al 增重约 20%,Old-nano Al 增重约 19%,其原因有待进一步研究。还可以看到,前者的熔化吸热峰的位置为 654.8 °C,后者的为 656.6 °C,前者比后者降低了 1.8 °C。但它们都比常规铝材料的熔点 (660 °C) 低 3 度左右。实验结果体现了纳米金属材料低熔点的特点。同时从热分析可知,前者的熔化吸热 ($-136\text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$) 比后者的 ($-148\text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$) 少,即前者容易熔化,活性大些。上述二种气氛下的热分析结果是一致的。

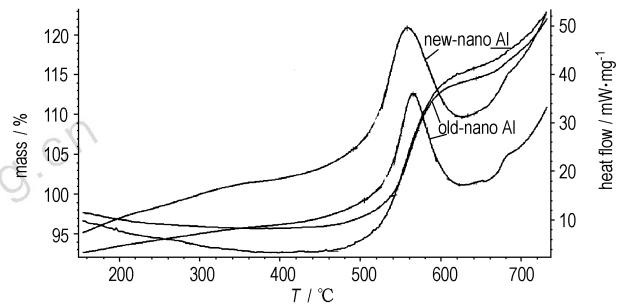


图 5 二种纳米 Al 粉的动态氧化过程 (DSC-TG) 曲线
Fig. 5 The DSC-TG curves of dynamic oxidation of two kinds of Al nanoparticles in air

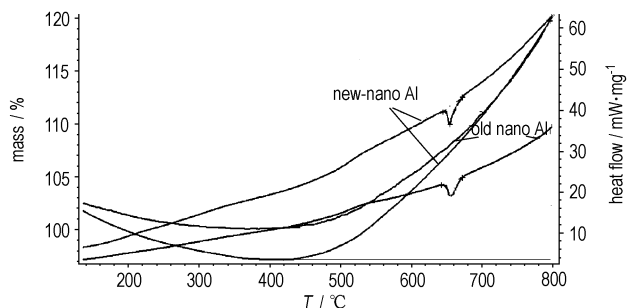


图 6 二种纳米 Al 粉的熔化过程 (DSC-TG) 曲线
Fig. 6 The DSC-TG curves of melting process of two kinds of Al nanoparticles in Ar

4 结论

采用自悬浮定向流方法可制备高品质的平均粒度为 50 nm 的球形金属纳米铝粉,放置半年后含氧量为 8.2%,紫外-可见光吸收光谱(UV-Vis)最大的吸收峰出现在波长为 252 nm 处。热分析表明:在空气气流中,521 ~ 609 °C 范围内,新纳米铝粉氧化反应放出的热量($3866 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$)比未密封包装贮存一年的纳米铝粉($2775 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$)高 39%。在 Ar 气流中,在 780 °C 时新纳米铝粉增重约 20%,熔化峰位置为 654.8 °C,比未密封包装贮存一年的纳米铝粉降低了 1.8 °C。

致谢:感谢中物院激光聚变研究中心靶科学与制备部全体同事和领导的支持,感谢雷海乐、黎军和师红丽的支持和帮助。感谢中物院化工材料研究所七室周建华、王新锋、沈永兴、刘宁和官德斌等在分析测试方面的支持和帮助。

参考文献:

- [1] 张立德,牟季美. 纳米材料和纳米结构[M]. 北京: 科学出版社,2002. ZHANG Li-de, MOU Ji-mei. Nano-materials and Nanostructure[M]. Beijing: Science Press, 2002.
- [2] 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.
- [3] 楚广,唐永建,罗江山,等. ICF 物理实验用纳米 Cu 块体靶材的研究[J]. 强激光与粒子束, 2005,17(12): 1829-1834. CHU Guang, TANG Yong-jian, LUO Jiang-shan, et al. Research on synthesis of nanocrystalline copper target for ICF experiments[J]. *High Powder Laser and Particle Beams*, 2005,17(12): 1829-1834.
- [4] LI Chang-ming, LEI Hai, TANG Yong-jian, et al. Production of copper nanoparticles by the flow-levitation method[J]. *Nanotechnology*, 2004,15: 1866-1869.
- [5] Bernard M, Kosowski, Dr. Tom Rudy A. Superior burning rate catalyst for solid rocket propellants[A]. Int. Annu. Conf. ICT[C], 1998, 29th (Energetic Materials)78: 1-11.
- [6] 刘海飞,王梦雨,贾贤赏,等. 纳米金属粉末的应用[J]. 矿冶, 2004,13(3): 65-67. LIU Hai-fei, WANG Meng-yu, JIA Xian-shang, et al. Application of nano-meter metal powder[J]. *Mining and Metallurgy*, 2004,13(3): 65-67.
- [7] 黄辉,黄勇,李尚斌. 含纳米级铝粉的复合炸药研究[J]. 火炸药学报,2002,25(2): 1-3. HUANG Hui, HUANG Yong, LI Shang-bin. Research on composite explosive with nano-aluminium[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2002,25(2): 1-3.
- [8] GUO L H, LI H. Fabrication and characterization of thin nano-hydroxyapatite coatings on titanium[J]. *Surf Coat Tech*, 2004,185: 268-274.
- [9] 孙秀愧,丛洪涛,徐坚,等. 纳米晶 Al 的制备及拉伸性能[J]. 材料研究学报,1998,12(6): 645-650. SUN Xiu-kui, CONG Hong-tao, XU Jian, et al. Synthesis and tensile properties of nanocrystalline Al[J]. *Chinese Journal of Materials Research*, 1998,12(6): 645-650.
- [10] 李志杰,曲家惠,左良,等. 金属纳米粉材料的研制[J]. 东北大学学报(自然科学版),2004,25(3): 243-246. LI Zhi-jie, QU Jia-hui, ZUO Liang, et al. Preparation of metallic nanoparticles[J]. *Journal of Northeastern University (Natural Science)*, 2004,25(3): 243-246.
- [11] 范敬辉,张凯,吴菊英,等. 纳米铝粉的活性分析及寿命预测[J]. 含能材料,2004,12(4): 239-242. FAN Jing-hui, ZHANG Kai, WU Ju-ying, et al. Study on the activity and shelf-life prediction of nano-aluminium powder[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2004,12(4): 239-242.
- [12] Westcott S L, Oldenburg S J, Lee T R, et al. Formation and adsorption of clusters of gold nanoparticles onto functionalized silica nanoparticle[J]. *Langmuir*, 1998,14: 5396-5401.
- [13] Burda C, Green T, Landes C, et al. Optical Spectroscopy of Nanophase Material[M]. New York: Wiley, 2000.
- [14] Kreibig U, Vollmer M. Optical Properties of Metal Cluster[M]. Berlin: Springer, 1995.

Characterization of Structure and Properties of Al Nanoparticles

CHU Guang^{1,2}, TANG Yong-jian², CHU Shi-jin², WEI Jian-jun², LI Chao-yang², LIU Wei²

(1. School of Metallurgy Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;

2. China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

Abstract: Al nanoparticles were prepared by flow-levitation method. The morphologies, granularities, structure and properties of particles were investigated by TEM, EDAX, XRD, UV-visible absorption spectroscopy, and thermal analysis (DSC-TG) techniques. The results show that mean granularity of the spheric Al nanoparticles is 50 nm, the maximum peak absorption appears at wavelength of 253 nm, and the oxygen percentage of Al nanoparticles is 8.2% kept in unsealed glass bottle for half year. In Ar, the weight of Al nanoparticles increases by a factor of 20% approximately from 20 °C to 780 °C, fusing peak of Al nanoparticles appears at 654.8 °C, and melting heat is $136 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$, respectively.

Key words: analytical chemistry; Al nanoparticle; property; thermal analysis; flow-levitation method