

文章编号:1006-9941(2023)09-0862-08

AlCl₃-EMIC 离子液体中纳米铝粉的制备

王路超,李文川,凌国平

(浙江大学材料科学与工程学院, 浙江 杭州 310030)

摘要: 为解决纳米铝粉制备能耗大、粒径控制困难、污染严重的问题,在摩尔比为 2:1 的氯化铝-氯化-1-乙基-3-甲基咪唑(AlCl₃-EMIC)离子液体中加入二异丁基氢化铝(DIBAL),以液相化学法绿色安全的制备纳米铝粉。采用X射线衍射(XRD)、纳米粒度检测、透射电子显微镜(TEM)、扫描电子显微镜(SEM)、X射线能谱(EDS)和线性扫描伏安法(LSV)等方法对纳米铝粉进行表征,并探究其长大过程及反应机理。结果表明,DIBAL浓度为0.25 mol·L⁻¹、反应时间为0.5 min时获得无团聚且粒径均匀的40~100 nm铝粉,相比其他液相化学法获得粒径更均匀;不同DIBAL浓度下铝粉生长均存在异常长大现象,其原因与Ostwald熟化有关;并且,AlCl₃-EMIC离子液体不仅是反应介质,同时也是纳米铝粉的Al源。

关键词: 离子液体;纳米铝粉;制备;安全环保;异常长大

中图分类号: TJ55;TG146;O69

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2022290

0 引言

纳米铝粉具有易点燃、燃烧耗氧量低和燃烧热高等优异的燃烧性能。将纳米铝粉作为添加剂用于固体燃料时,其燃烧速度相比微米铝粉成倍提高,能够显著增加火箭的整体推力性能^[1]。同时,纳米铝粉极易与炸药的主要爆燃产物水、二氧化碳反应,放出大量热,将其应用于炸药中,可以降低炸药的反应温度,提高爆轰热^[2];此外,因其有极高的表面能和较低的烧结温度,纳米铝粉在制氢^[3]、太阳能电池^[4]和超级铝热剂^[5]等领域也有潜在应用价值。

纳米铝粉制备方法主要分为物理法和液相化学法。物理法为自上而下的方法,包括雾化法、电爆炸法和电子束光刻法等^[6],这些方法存在对设备要求高,耗能大,且粒径控制难等缺陷。液相化学法为自下而上的方法,包括氧化还原法和前驱体分解法。这2种方法具有能耗低、工艺简单、通过改变工艺参数可获得不

同粒径、形貌的纳米铝粉等优势,因此成为近年来研究的主要方向^[7-8]。氧化还原法以甲苯、均三甲苯和正己烷等为反应介质,利用AlCl₃和LiAlH₄的反应制备纳米铝粉,其中AlCl₃和LiAlH₄皆为Al源^[9]。此类方法需要在强挥发的有机溶剂中进行,环境不友好,对人体有危害。前驱体分解法通过在反应介质中分解含铝的有机前驱体制备纳米铝粉^[10]。其反应介质与氧化还原法类似,同样存在污染问题;且前驱体在分解过程中不稳定,易发生爆炸,制备过程比较危险。因此,探索一种绿色环保且工艺流程安全的纳米铝粉制备新方法十分必要。

离子液体(Ionic Liquid)是熔点低于100℃完全由阴离子和阳离子组成的液态盐^[11]。由于阴阳离子体积相差较大,在静电力作用和空间阻碍作用下,晶体的有序结构被破坏,在室温或室温附近呈现液态^[12]。离子液体主要具有以下特性^[13]:优良的可设计性。可以按照实际需求调节阴阳离子,得到很大温度范围的液体;溶解能力强,对无机盐、有机物甚至高分子有很好的溶解能力;良好的化学稳定性,不易氧化,不燃烧;饱和蒸气压几乎为零,不易挥发;易与其他物质分离,可循环利用。由于上述优点,离子液体在材料、化工、生物和电化学方面展现出巨大的应用前景。

离子液体在纳米金属粉末的制备中,表现出明显

收稿日期:2022-12-01;修回日期:2023-01-17

网络出版日期:2023-07-17

作者简介:王路超(1998-),男,硕士研究生,主要从事纳米粉末制备的研究。e-mail:22026027@zju.edu.cn

通信联系人:凌国平(1964-),男,教授,主要从事表面工程技术的研究。e-mail:linggp@zju.edu.cn

引用本文:王路超,李文川,凌国平. AlCl₃-EMIC离子液体中纳米铝粉的制备[J]. 含能材料, 2023, 31(9):862-869.

WANG Lu-chao, LI Wen-chuan, LING Guo-ping. Preparation of Nano-aluminum Powder in AlCl₃-EMIC Ionic Liquid[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2023, 31(9):862-869.

优势:金属粉末形核率高、纳米粒径稳定和团聚难等^[14]。以离子液体为反应介质,通过液相化学法已成功制备 Rh、Pd、Pt、Ir、Ru、Au、Ag 等贵金属,以及 Fe、Co、Ni、Cu、Zn 等过渡金属纳米粉末^[15],但未见制备活泼金属纳米粉末的报道。利用离子液体为介质,有望实现绿色且安全的纳米 Al 粉的制备。

氯化铝-氯化-1-乙基-3-甲基咪唑(AlCl₃-EMIC)离子液体与其他离子液体如氯化铝-氯化正丁基吡啶(AlCl₃-BPC)相比,熔点更低(-75 °C vs -50 °C),电导率更高(1.21 S·m⁻¹ vs 0.41 S·m⁻¹),粘度更低(15.6 mPa·s vs 36.5 mPa·s)且还原电位窗口更宽(4.5 V vs 3.5 V)^[16],在电沉积 Al 镀层方面已有广泛应用^[17]。本研究以几乎不挥发的 AlCl₃-EMIC 离子液体作为反应介质制备纳米铝粉,并对所得纳米铝粉进行 X 射线衍射(XRD)、纳米粒度检测、透射电子显微镜(TEM)表征,探究了纳米铝粉的长大过程以及反应机理,为纳米铝粉的可控制备奠定基础。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

试剂:摩尔比为 2:1 的 AlCl₃-EMIC,合成过程见文献^[18];DIBAL(1.5 mol·L⁻¹ 二异丁基氢化铝的甲苯溶液),上海易恩化学技术有限公司;无水乙醇(99.8%),国药集团化学试剂有限公司;甲苯(99.5%),国药集团化学试剂有限公司。

仪器:X 射线衍射仪(XRD, Rigaku-D/MAX-2550),日本理学公司;扫描电子显微镜(SEM, SU-70),日本日立公司;透射电子显微镜(TEM, JEM-2100),日本电子公司;X 射线能谱仪(EDS, X-MAX65T),英国牛津公司;纳米粒度分析仪(Zeta-sizer Nano-ZS),英国 Malvern 公司;电化学工作站(PAR2273),美国阿美特克公司。

1.2 纳米铝粉制备

将摩尔比为 2:1 的 AlCl₃-EMIC 离子液体(30 mL)加热至 140 °C,磁力搅拌,磁子(C200 20 mm×6 mm)转速 800 r·min⁻¹,向 100 mL 烧杯中通过注射器快速注入 DIBAL 至一定浓度,反应一段时间后,将烧杯置于乙醇中快速冷却终止反应(45 °C 下离子液体与 DIBAL 不反应),离心分离得到固相。离心转速 9000 r·min⁻¹,离心时间 10 min。反应环节在充满高纯氩气的手套箱内进行,箱内水氧含量(w)均小于 1×10⁻⁶。无水乙醇和甲苯在使用前经分子筛脱水处理 3 d 以上。所得

产物名称与对应实验参数表 1,其中,DIBAL 浓度是指 DIBAL 占离子液体的摩尔浓度。产物经无水乙醇和甲苯的等体积混合液清洗 3 次以上,离心分离固相,之后真空干燥得到产物。

表 1 液相化学法所得纳米铝粉产物及对应实验相关条件

Table 1 Nano-aluminum powder products obtained by liquid chemical method and the corresponding experimental conditions

sample number	concentration of DIBAL / mol·L ⁻¹	reaction time / min
A-1	0.25	0.5
A-2	0.25	1
B-1	0.15	0.5
B-2	0.15	1
B-3	0.15	2
C-1	0.05	1
C-2	0.05	15
C-3	0.05	20

1.3 表征和测试

采用 XRD 表征 A-1 产物的物相结构,使用的辐射源为 Cu-K_α,波长 1.5406 Å,步宽 0.02°,电压 40 kV,电流 30 mA,入射角度 30°~80°。采用 TEM 表征 A-1 形貌,加速电压 200 kV,其余产物采用 SEM 表征,加速电压 8 kV,A-1 的成分用 EDS 表征,加速电压 20 kV,基底为超薄碳膜铜网。采用纳米粒度分析仪检测所有产物的粒径,产物于无水乙醇中超声 0.5 h 后检测,无水乙醇粘度 1.071 mPa·s、折射率 1.362,产物折光系数 1.480、吸收率 0.1。采用电化学工作站测定 AlCl₃-EMIC 离子液体的线性扫描伏安曲线,螺旋 Al 丝(99.999%)为对电极,Pt 丝(99.999%)为工作电极,放置于玻璃管中(含 2:1 AlCl₃-EMIC 离子液体,底部为多孔陶瓷)的高纯 Al 丝(99.999%)为参比电极,扫速 10 mV·s⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 反应液体的外观

观察了 DIBAL 浓度为 0.25 mol·L⁻¹ 时的制备过程,得到了 AlCl₃-EMIC 离子液体及反应 0.5 min、1 min 的液体外观图,如图 1 所示。观察发现,AlCl₃-EMIC 离子液体加热至 140 °C,液体无色透明(图 1a),快速注入 DIBAL,产生大量气泡。反应 0.5 min 后,液体变灰但保持透明(图 1b),反应 1 min 后液体变为不透明(图 1c),并且气泡量明显减少。由此推测,产物 A-2 相比 A-1,其粒径有剧烈变化。

2.2 纳米铝粉的表征

对所得产物 A-1 进行了 XRD 检测, 结果如图 2a 所示。由图 2a 可见, 产物的 XRD 谱图与 Al 标准卡片的

衍射峰完全吻合, 在 2θ 为 38.47° , 44.74° , 65.13° 和 78.23° 有明显的特征峰, 分别对应 Al 的 (111)、(200)、(220) 和 (311) 晶面。图 2a 没有发现其他杂相, 确认

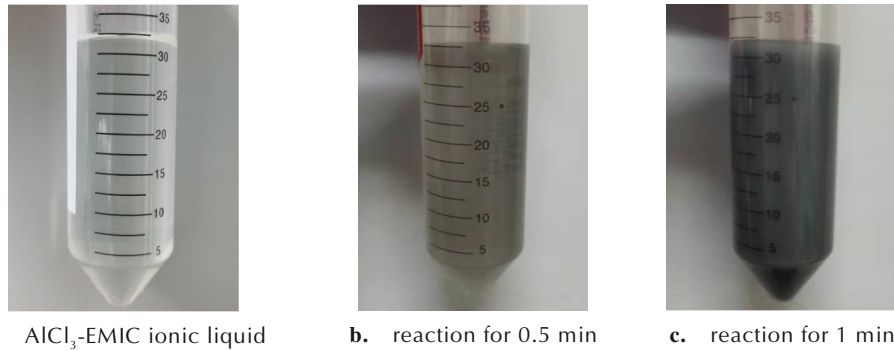
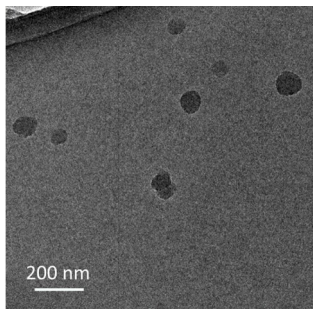
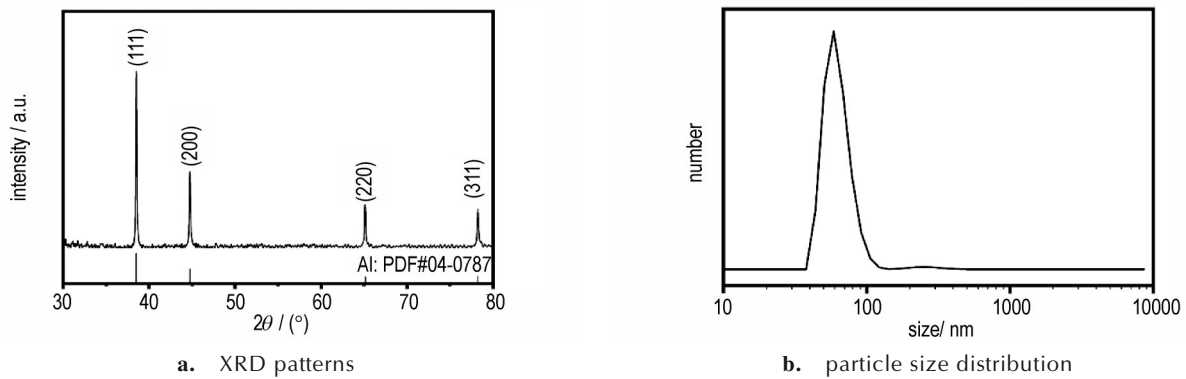
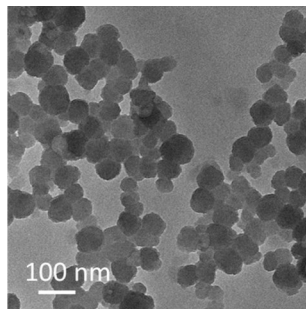


图 1 $0.25 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ DIBAL 条件下制备的液体外观

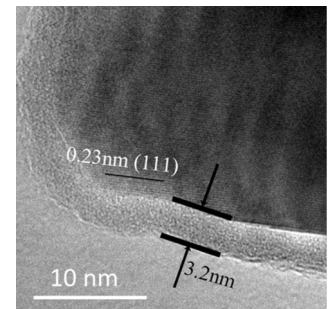
Fig.1 The appearance of the liquid prepared under the condition of $0.25 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ DIBAL



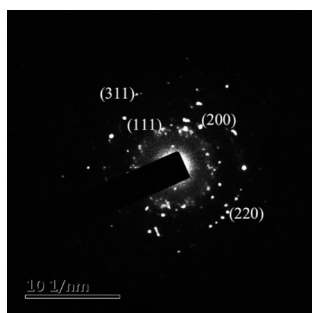
c. TEM image of sparse product area



d. TEM image of concentrated product area



e. HRTEM image



f. selected electron diffraction pattern

element	atomic percent / %
C	71.55
O	12.82
Cu	9.31
Al	6.27
Cl	0.05

g. EDS test results

图 2 A-1 的表征结果

Fig.2 Result of characterization of the sample A-1

制备得到为铝粉。根据 Scherrer 公式^[19]计算,产物平均晶粒尺寸为 60.2 nm。

为得到铝粉整体的粒径分布情况,对产物 A-1 进行粒度检测,结果如图 2b 所示。由图 2b 可见,铝粉粒径分布在 40~100 nm,集中在 60 nm,分布范围很窄。相比 Ghanta 等^[20]采用氧化还原法得到的纳米铝粉(TEM 统计粒径分布在 50~250 nm,集中在 100 nm),以及查明霞等^[21]采用前驱体分解法获得的产物(SEM 统计粒径分布在 80~150 nm,集中在 100 nm),本方法获得的粒径更均匀集中。

图 2c~2g 为产物 A-1 的 TEM 和 EDS 结果。由图 2c 和图 2d 所示的产物稀疏区和密集区形貌可见,产物都为 60 nm 左右的颗粒,粒径较为均匀,纳米铝粉之间没有团聚。由图 2d 还可以看出产物的形貌为类球形,与喷雾法制备的球形纳米铝粉^[22]形貌相似。从图 2e 所示的 HRTEM 图中,可以看到明显的晶格条纹,间距为 0.23 nm,对应 Al 的(111)面。颗粒最外层存在 3.2 nm 的无定型薄膜,应为纳米铝粉表面的氧化膜,分析认为,这是由于纳米铝粉与空气接触,表面被氧化。与喷雾法制备的纳米铝粉氧化膜(厚约 5~6 nm)^[22]相比,本方法得到的氧化膜厚度更薄。由图 2f 选区电子衍射花样可以观察到较明显的多晶衍射环,经标定,分别对应 Al 的(111)、(200)、(220)和(311)等晶面,与 XRD 结果一致。由图 2g 所示的 EDS 结果可知,结果中主要含 C、O、Cu、Al 和微量 Cl 元素。其中,C、Cu 与大多数 O 为基底信号;Al 和少数 O 为纳米铝粉成分;微量 Cl 推测为纳米铝粉吸附液体中离子所致,含量很低,说明清洗较彻底。

综上所述,采用 AlCl₃-EMIC 离子液体制备的纳米铝粉无团聚、粒径分布窄且氧化膜薄。原因分析如下:纳米金属通常与阴离子具有强的吸附作用^[23]。相同电性的离子吸附层之间存在静电排斥作用,可有效抑制纳米金属粉末团聚或长大^[24]。AlCl₃-EMIC 离子液体中,存在大量的 Al₂Cl₇⁻和 AlCl₄⁻阴离子^[25]。这些阴离子吸附在 Al 表面,形成阴离子吸附层,因此得到的纳米铝粉无团聚且粒径分布均匀。并且,纳米铝粉经多次清洗,表面的阴离子吸附层并未被完全洗去,EDS 结果中的微量 Cl 也说明了阴离子吸附层的存在。离子吸附层可以阻碍纳米粉末与空气接触,对纳米粉末的氧化起到抑制作用^[26],所得纳米铝粉表面的氧化膜更薄。

2.3 纳米铝粉的长大过程

为深入探究纳米铝粉的长大过程,通过降低

DIBAL 浓度来减缓纳米铝粉生长速率。结果表明,DIBAL 浓度为 0.15 mol·L⁻¹和 0.05 mol·L⁻¹时,液体外观变化与 0.25 mol·L⁻¹浓度时相似,只是变不透明的时间不同。因此选择液体外观接近图 1c 的产物 A-2、B-3、C-3,和外观接近图 1b 的产物 B-2、C-2,以及液体更透明时的产物 B-1、C-1 进行表征,粒径分布结果如图 3 所示,SEM 照片(除特殊说明外,均为有代表性的区域的形貌)如图 4 所示。

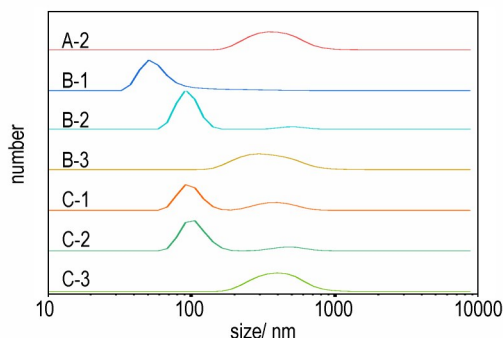


图 3 A-2, B-1, B-2, B-3, C-1, C-2, C-3 的粒径分布结果

Fig.3 Results of particle size distribution of the samples A-2, B-1, B-2, B-3, C-1, C-2 and C-3

由图 3 的粒径分布检测结果可见,A-2、B-3、C-3 的粒径都主要集中在 400 nm, B-1、B-2、C-1、C-2 的粒径分别主要集中在 70, 90, 100, 110 nm;其中 C-1 和 C-2 的粒径分布结果中存在 1 个小峰,粒径在 400 nm 左右。粒径分布结果说明铝粉粒径和液体色泽之间存在如下关系:粒径 100 nm 左右及以下,液体保持透明;粒径达到 400 nm 左右时,液体呈不透明状态。此外,可以发现,DIBAL 浓度为 0.25 mol·L⁻¹时,30 s 时间内铝粉粒径由 60 nm 快速超过 100 nm(A-1 和 A-2),表明 0.5 min 后铝粉存在异常长大的情况。而 DIBAL 浓度为 0.15 mol·L⁻¹和 0.05 mol·L⁻¹时,则分别在 1 min 和 15 min 后异常长大,在此之前,粒径均在 100 nm 附近及以下。

由图 4 的 SEM 图片可知,A-2、B-3 和 C-3 部分颗粒有晶体外形(如图 4 中箭头所示),其余呈近球形。并且,SEM 观察到的主要颗粒尺寸皆与粒径检测结果一致。此外,图 4 中 C-1 和 C-2 的插图显示 C-1 和 C-2 含大尺寸颗粒(数量很少)的区域。由图 4 可见,C-1 和 C-2 的大尺寸颗粒为 100 nm 颗粒的团聚体,对应图 3 中 C-1 和 C-2 小峰。

综合 0.25, 0.15 mol·L⁻¹和 0.05 mol·L⁻¹ DIBAL 时反应不同时间所对应铝粉的粒径分布和 SEM 结果,可以发现铝粉长大规律:开始时铝粉快速形核并长大,

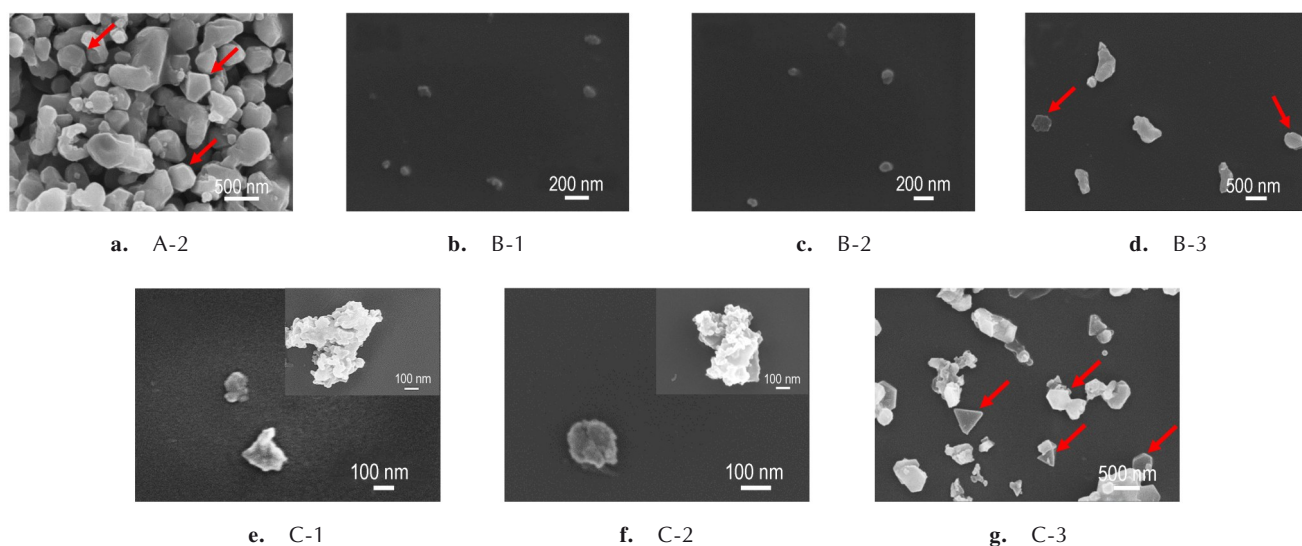


图4 A-2, B-1, B-2, B-3, C-1, C-2, C-3的SEM照片

Fig.4 SEM image of the samples A-2, B-1, B-2, B-3, C-1, C-2 and C-3

粒径维持在 100 nm 附近及以下,形貌为近球形;一段时间后铝粉异常长大,粒径快速超 100 nm,同时呈现出晶体外形。并且,随 DIBAL 浓度降低,异常长大开始的时间逐渐延后。可见长大过程呈现出前后 2 个阶段,第一阶段为开始反应至铝粉异常长大之前的“反应前期”,第二阶段为铝粉异常长大阶段的“反应后期”,如图 5 所示,我们推测, AlCl_3 -EMIC 离子液体中加入 DIBAL 后,溶液中瞬间均匀形核,产生纳米 Al 核。之后,随着反应进行,新产生的 Al 进入晶格,Al 核逐渐生长。反应前期符合形核生长机制^[27]。该阶段粒径细小,晶面对表面能影响不大,比表面积影响占主要因素,因此颗粒外形趋于球状^[28]。在颗粒继续生长的过程中,存在一个临界半径 r_0 ,半径大于 r_0 的颗粒趋于长大,半径小于 r_0 的颗粒趋于溶解^[29-30]。并且, r_0 随反应物浓度下降而增大^[31]。也就是说,在铝粉制备的反应后期,反应物的消耗导致 r_0 增大,铝粉生长模式发生了转变:大量小于 r_0 的铝粉溶解,使大颗粒的铝粉快速生长。反应后期由 Ostwald 熟化机制控制^[32],铝粉发生

异常长大。在该阶段,颗粒为降低晶面能,高能量晶面优先生长,进而形成晶体外形。而异常长大开始时间之所以随 DIBAL 浓度降低而延后,其原因是: DIBAL 浓度降低, Al 核数量减少,反应物消耗速率减慢,所以 r_0 增大需要更长的时间。

2.4 反应机理探究

为了分析 AlCl_3 -EMIC 离子液体制备纳米铝粉的反应机理,研究用线性扫描伏安法(LSV)^[33]进行了线性扫描伏安曲线的测定。LSV是控制电极电势以恒定速率变化,同时测量通过电极电流的方法,测量结果以 i - E 曲线表示,该曲线即为线性扫描伏安曲线。LSV 可用于研究电化学反应、判断电极过程的可逆性、分析电活性物质的相关变化等。 AlCl_3 -EMIC 离子液体中的 Al_2Cl_7^- 为电活性离子^[34],通过 LSV 可以获知其浓度变化。

图 6 为测定得到的线性扫描伏安曲线,其中曲线 i, ii, iii 分别对应 AlCl_3 -EMIC 离子液体,已加入 DIBAL 但未反应的离子液体,以及反应后的离子液体。由

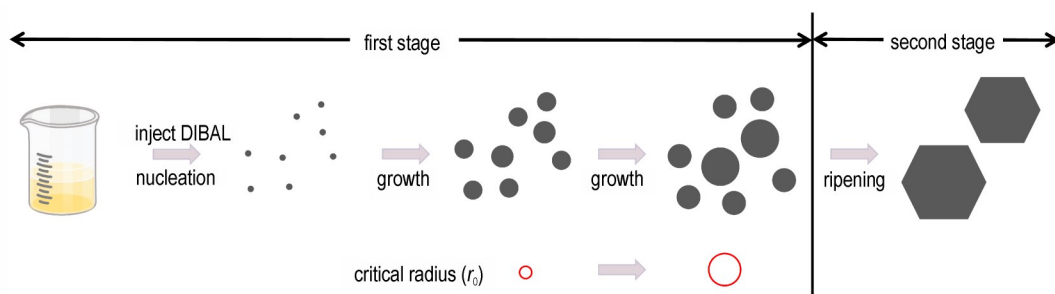


图5 纳米铝粉长大过程示意图

Fig.5 Diagram of growth process of nano-aluminum powder

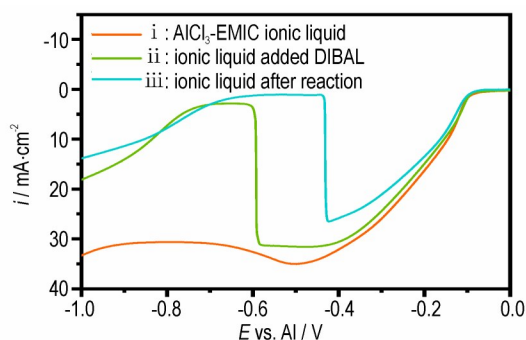


图6 AlCl₃-EMIC 离子液体与其制备反应前后的线性扫描伏安曲线

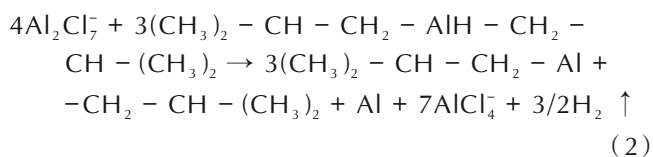
Fig.6 Linear sweep voltammetry curves of AlCl₃-EMIC ionic liquid before and after preparation

图6可以看出,对于AlCl₃-EMIC 离子液体(曲线i),在电势逐渐负移过程中,-0.1 V左右电流密度迅速升高。这是由于在低于-0.1 V电位时,Al₂Cl₇⁻在阴极上得到电子被还原为Al,反应式为^[35]:



在测试条件一致的前提下,电流密度主要取决于Al₂Cl₇⁻浓度^[36-37]。由图6可以看到,离子液体中加入DIBAL后,电流密度(曲线ii)略低于未加入DIBAL的离子液体(曲线i),说明Al₂Cl₇⁻浓度略微下降。这是由于加入DIBAL后,离子液体体积增加20%左右,而Al₂Cl₇⁻总量未变,所以Al₂Cl₇⁻浓度下降。在-0.6 V左右电流密度突降,推测是DIBAL在电极表面的吸附所致。比较反应前后的曲线ii和曲线iii可知,电位在-0.1~-0.4 V范围内,反应后的电流密度明显低于反应前,也就是说,反应后Al₂Cl₇⁻浓度明显下降。由于反应后溶液体积基本不变,因此曲线iii中电流密度的下降,是离子液体中Al₂Cl₇⁻总量下降所致。此外,曲线iii相比曲线ii突变电位正移,推测因Al₂Cl₇⁻浓度下降,DIBAL及其产物可更快地吸附在电极表面。

上述结果表明:离子液体中的Al₂Cl₇⁻参与了反应,被还原为Al,即离子液体不仅是反应介质,也是Al源。而目前的液相化学法中,反应介质和Al源是2种物质,分别是有机溶剂和含Al的无机或有机化合物。由于另一反应物为DIBAL,结合Nobuyuki等化学镀铝观点^[38],研究认为,在AlCl₃-EMIC 离子液体中,主要通过反应式(2)得到纳米铝粉。反应过程中观察到的气泡,即为该反应中产生的氢气。



3 结论

(1)提出一种绿色安全的纳米铝粉制备新方案,采用AlCl₃-EMIC 离子液体在0.25 mol·L⁻¹ DIBAL、反应0.5 min条件时成功制备了无团聚的纳米铝粉,尺寸为40~100 nm,且粒径均匀,呈近球形。

(2)纳米铝粉在不同DIBAL浓度下均存在异常长大现象,粒径快速超100 nm,并呈现出一定的晶体外形,与反应后期形核生长机制转变为Ostwald熟化机制有关,同时发现降低DIBAL浓度,进入反应后期时间延后。

(3)线性扫描伏安曲线中电流密度下降,表明AlCl₃-EMIC 离子液体不仅是反应介质,同时也是纳米铝粉的Al源。

参考文献:

- [1] ARMSTRONG R W, BASCHUNG B, BOOTH D W, et al. Enhanced propellant combustion with nanoparticles [J]. *Nano Letters*, 2003, 3(2): 253-255.
- [2] GORDON J M, GROSS K C, PERRAM G P. Empirical model for the temporally resolved temperatures of post-detonation fireballs for aluminized high explosives [J]. *Chemical, Biological, Radiological, Nuclear, and Explosives (Cbrne) Sensing XII*, 2011, 80181M.
- [3] AMBERCHAN G, LOPEZ I, EHLKE B, et al. Aluminum nanoparticles from a Ga-Al composite for water splitting and hydrogen generation [J]. *Acs Applied Nano Materials*, 2022, 5(2): 2636-2643.
- [4] RASSEKH M, SHIRMOHAMMADI R, GHASEMPOUR R, et al. Effect of plasmonic aluminum nanoparticles shapes on optical absorption enhancement in silicon thin-film solar cells [J]. *Physics Letters A*, 2021, 408.
- [5] 顾晓然,李顺,唐宇,等. 超级铝热剂的发展现状 [J]. *材料导报*, 2023, 10: 1-19.
GU Xiao-ran, LI Shun, TANG Yu, et al. Recent advances in super-thermite [J]. *Materials Reports*, 2023, 10: 1-19.
- [6] 于华. 铝纳米粒子可控合成、光学性质及生物应用 [D]. 长春: 吉林大学, 2020.
YU Hua, Controlled-synthesis, optical properties and biological applications of aluminum nanoparticles [D]. Changchun: Jilin University, 2020.
- [7] 王方. 有机包覆的纳米铝颗粒制备及在碳氢燃料中的分散性研究 [D]. 天津: 天津大学, 2016.
WANG Fang. Synthesis of aluminum nanoparticles capped with organic agents and dispersion in hydrocarbon fuels [D]. Tianjin: Tianjin University, 2016.
- [8] YANG S, LU S Y, LI Y, et al. Poly(ethylene oxide) mediated synthesis of sub-100-nm aluminum nanocrystals for deep ultra-violet plasmonic nanomaterials [J]. *Ccs Chemistry*, 2020, 2(4): 516-526.
- [9] HABER J A, BUHRO W E. Kinetic instability of nanocrystalline aluminum prepared by chemical synthesis; facile

- room-temperature grain growth [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1998, 120(42): 10847–10855.
- [10] FERNANDO K A S, SMITH M J, HARRUFF B A, et al. Sonochemically assisted thermal decomposition of alane N, N-dimethylethylamine with titanium (IV) isopropoxide in the presence of oleic acid to yield air-stable and size-selective aluminum core-shell nanoparticles[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(2): 500–503.
- [11] DAVIS J H, FOX P A, TICKELL M. New applications of ionic liquids: Preparation of functionalized resins by ion exchange with task-specific ionic liquids [J]. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, 2003, 226: U635–U635.
- [12] WASSERSCHIED P, KEIM W. Ionic liquids-new “solutions” for transition metal catalysis [J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2000, 39(21): 3772–3789.
- [13] HALLETT J P, WELTON T. Room-temperature ionic liquids: Solvents for synthesis and catalysis. 2 [J]. *Chemical Reviews*, 2011, 111(5): 3508–3576.
- [14] JANIAC C. Metal nanoparticle synthesis in ionic liquids[J]. *Ionic Liquids (Ils) in Organometallic Catalysis*. 2015, 51: 17–53.
- [15] WEGNER S, JANIAC C. Metal nanoparticles in ionic liquids [J]. *Topics in Current Chemistry*, 2017, 375(4).
- [16] 凌国平, 逢清强. 室温熔盐电镀的研究进展[J]. 化学通报, 网络版, 2000, 13.
LING Guo-ping, PANG Qing-qiang. The advance of electroplate in room-temperature molten salts[J]. *Chemistry Online*, 2000, 13.
- [17] 李岩. 室温熔盐电沉积在核工业应用中的基础研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2011.
LI Yan. The basic research of electrodeposition from room temperature molten salt in nuclear industry applications [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2011.
- [18] 张伟. EMIC与 AlCl_3 -EMIC室温离子液体的制备研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2013.
ZHANG Wei. Study on preparation of EMIC and AlCl_3 -EMIC room temperature ionic liquids[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2013.
- [19] ZHANG Z, ZHOU F, LAVERNIA E J. On the analysis of grain size in bulk nanocrystalline materials via X-ray diffraction [J]. *Metallurgical and Materials Transactions A-Physical Metallurgy and Materials Science*, 2003, 34A(6): 1349–1355.
- [20] GHANTA S R, MURALIDHARAN K. Chemical synthesis of aluminum nanoparticles[J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2013, 15(6).
- [21] 查明霞, 马振叶, 徐娟, 等. 液相化学法制备纳米铝粉及其表征 [J]. 兵工学报, 2014, 35(10): 1575–1580.
ZHA Ming-xia, MA Zhen-ye, XU Juan, et al. Preparation of aluminum nanoparticles by liquid chemical method and their characterization [J]. *Acta Armamentarii*, 2014, 35 (10) : 1575–1580.
- [22] CAI J, LING G P, CHEN C A, et al. Observation on the oxidation of liquid Al by environmental transmission electron microscope[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2013, 49(8): 953–958.
- [23] DUPONT J, SCHOLTEN J D. On the structural and surface properties of transition-metal nanoparticles in ionic liquids[J]. *Chemical Society Reviews*, 2010, 39(5): 1780–1804.
- [24] OBLIOSCA J M, ARELLANO I H J, HUANG M H, et al. Double layer micellar stabilization of gold nanocrystals by greener ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium lauryl sulfate[J]. *Materials Letters*, 2010, 64(9): 1109–1112.
- [25] 张伟, 凌国平. 铝丝精制对 AlCl_3 -EMIC室温离子液体镀铝的影响[J]. 表面技术, 2013, 42(2): 66–69.
ZHANG Wei, LING Guo-ping. Effects of refinement by Al wires on the Al-deposition from AlCl_3 -EMIC at room temperature[J]. *Surface Technology*, 2013, 42(2): 66–69.
- [26] HE Z Q, ALEXANDRIDIS P. Ionic liquid and nanoparticle hybrid systems: emerging applications [J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2017, 244: 54–70.
- [27] PAMPLIN B, 刘如水, 沈德中, 等. 晶体生长[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1981.
PAMPLIN B, LIU Ru-shui, SHEN De-zhong, et al. Crystal growth[M]. Beijing: China Building Industry Press, 1981.
- [28] DAVIS S H. Theory of solidification [M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2001.
- [29] SUGIMOTO T. Preparation of monodispersed colloidal particles[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 1987, 28 (1): 65–108.
- [30] PENG X G, WICKHAM J, ALIVISATOS A P. Kinetics of II-VI and III-V colloidal semiconductor nanocrystal growth: “focusing” of size distributions[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1998, 120(21): 5343–5344.
- [31] TALAPIN D V, ROGACH A L, HAASE M, et al. Evolution of an ensemble of nanoparticles in a colloidal solution: theoretical study [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2001, 105 (49): 12278–12285.
- [32] VOORHEES P W. The theory of ostwald ripening[J]. *Journal of Statistical Physics*, 1985, 38(1–2): 231–252.
- [33] 李荻. 电化学原理 第3版[M]. 北京: 北京航空航天大学出版社, 2008.
LI Di. Electrochemical principle third edition[M]. Beijing: Beihang University Press, 2008.
- [34] TANG J W, AZUMI K. Optimization of pulsed electrodeposition of aluminum from AlCl_3 -1-ethyl-3-methylimidazolium chloride ionic liquid [J]. *Electrochimica Acta*, 2011, 56(3) : 1130–1137.
- [35] JIANG T, BRYM M J C, DUBE G, et al. Electrodeposition of aluminium from ionic liquids: Part I-electrodeposition and surface morphology of aluminium from aluminium chloride (AlCl_3)-1-ethyl-3-methylimidazolium chloride (EMIm Cl) ionic liquids[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2006, 201(1–2) : 1–9.
- [36] MELTON T J, JOYCE J, MALOY J T, et al. Electrochemical studies of sodium-chloride as a lewis buffer for room-temperature chloroaluminate molten-salts[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1990, 137(12): 3865–3869.
- [37] ELTERMAN V A, SHEVELIN P Y, YOLSHINA L A, et al. Electrodeposition of aluminium from the chloroaluminate ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride [J]. *Electrochimica Acta*, 2021, 389.
- [38] SHITANDA I, SATO A, ITAGAKI M, et al. Electroless plating of aluminum using diisobutyl aluminum hydride as liquid reducing agent in room-temperature ionic liquid[J]. *Electrochimica Acta*, 2009, 54(24) : 5889–5893.

Preparation of Nano-aluminum Powder in AlCl₃-EMIC Ionic Liquid

WANG Lu-chao, LI Wen-chuan, LING Guo-ping

(School of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310030, China)

Abstract: In order to solve the problems of high energy consumption, difficulty in particle size control and serious pollution in the preparation of nano-aluminum powder, green and safe preparation of nano-aluminum powder is fulfilled by liquid chemical method through adding diisobutyl aluminum hydride (DIBAL) to aluminum chloride-1-ethyl-3-methylimidazole chloride (AlCl₃-EMIC) ionic liquid with the molar ratio of 2:1. By means of X-ray diffraction (XRD), nano-particle size detection, transmission electron microscopy (TEM), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectrum of X-ray (EDS) and linear scanning voltammetry (LSV), the nano-aluminum powder was characterized and its growth process and reaction mechanism were explored. The results show that when DIBAL concentration is 0.25 mol·L⁻¹ and reaction time is 0.5 min, the non-agglomerated aluminum powder with uniform particle size of 40–100 nm is obtained, which is more uniform than the one obtained by other liquid chemical methods. The abnormal growth of aluminum powder is observed at different DIBAL concentrations, which is related to the Ostwald ripening. In addition, the AlCl₃-EMIC ionic liquid is not only the reaction medium, but also the Al source of the nano-aluminum powder.

Key words: ionic liquid; nano-aluminum powder; preparation; safety and environmental protection; abnormal growth

CLC number: TJ55;TG146;O69

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2022290

(责编:王馨逸)