

文章编号: 1006-9941(2005)05-0312-04

几种纳米氧化铝的红外消光性能研究

王玄玉^{1,2}, 潘功配¹, 何艳兰²

(1. 南京理工大学化工学院, 江苏南京 210094; 2. 防化指挥工程学院烟火技术实验室, 北京 102205)

摘要: 利用傅里叶变换红外光谱仪在中型烟幕试验箱中, 对八种 α 型和 γ 型纳米氧化铝粉体气溶胶在 3~5 μm 与 8~14 μm 波段的红外消光特性进行了测试对比。利用 KBr 压片法测试了样品的红外光谱, 给出了样品的晶型、平均粒度和比表面积等特征数据。实验结果表明, 纳米氧化铝对红外具有良好的消光作用。纳米氧化铝气溶胶在 3~5 μm 和 8~14 μm 波段的最大质量消光系数分别为 $1.798 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $1.940 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$; γ 型纳米氧化铝的红外平均透过率普遍小于 α 型; 比表面积越大、纳米氧化铝粒子平均直径越小对红外的消光性能就越显著。

关键词: 无机非金属材料; 纳米氧化铝; 红外; 气溶胶; KBr 压片; 消光系数; 透过率

中图分类号: TJ765; TB3; O434.13

文献标识码: A

1 引言

氧化铝粉体在中红外区具有较高的吸收率和发射率, 是一种典型的红外吸收材料^[1], 当氧化铝粉体的颗粒为纳米级时, 小尺寸和大比表面积等特性使得其光学性质出现一些不同于常规晶态和非晶态的现象^[2], 平均配位数下降, 不饱和键和悬键增多; 与常规大块材料的单一择优的键振动模不同, 存在一个较宽的键振动模分布^[3], 在红外光场作用下, 它们对红外光的吸收频率较宽, 表现出更强的吸收特性。由于红外侦察与制导武器大多工作在 3~5 μm 与 8~14 μm 两个大气窗口, 因此, 本研究利用傅里叶变换红外光谱仪对部分纳米氧化铝粉体在 3~5 μm 与 8~14 μm 波段的红外消光特性进行了测试研究, 以拓展此类材料在抗红外烟幕、红外伪装及相关研究域中的应用。

2 实验部分

2.1 原料

筛选 4 个厂家共八种 α 型和 γ 型纳米氧化铝, 样品按厂家分为 4 组, 从 1[#]至 8[#]依次编号, 粒度、比表面积和晶型如表 1 所示。由于 γ 型纳米氧化铝是一种多孔性结构的物质, 故大都具有较大的比表面积。溴化钾, 分析纯, 烘干后研磨, 过 200 目分样筛。

2.2 仪器设备

红外光谱仪, 北京瑞利分析仪器厂生产的 WQF-400 型傅立叶变换红外光谱仪。波数范围 7800~400 cm^{-1} , 分

辨率 0.65 cm^{-1} , 波数精度 $\pm 0.01 \text{ cm}^{-1}$, 液氮制冷 MCT 探测器, 高强度空气冷却红外光源。采用自行设计的中型烟幕试验箱^[4], 有效容积 5.58 m^3 , 有效光程 2.4 m。可在与光路平行的高度上沿光路方向三点同时对浓度取样, 具有温度、湿度连续监测和变速搅拌装置。JZ-92 型粉末采样器, 最大流量 12 $\text{dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ 。双层超细纤维膜采样。梅特勒-托利多(上海)有限公司生产的 AE200 万分之一天平。此外, 还包括压片模具, 玛瑙研钵, 油压机, 台式烘箱和 360 目、200 目分样筛、透射电子显微镜(TEM)。

表 1 样品的平均粒度及比表面积和晶型数据

Table 1 some data for eight nano alumina samples

group	sample	average diameter	specific area	type of
number	number	/nm	/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	crystal
1	1 [#]	15~30	11.78	α
	2 [#]	15~30	189.9	γ
2	3 [#]	60~80	1.453	α
	4 [#]	<50	147.6	γ
3	5 [#]	<150	5~15	α
	6 [#]	25~35	150~210	γ
4	7 [#]	5~15	<150	α
	8 [#]	25~35	150~210	γ

2.3 实验方法

2.3.1 气溶胶烟箱测试

将所有仪器时间统一并调至工作状态, 烟箱内温度调至 25 $^{\circ}\text{C}$, 相对湿度调至 60%。关闭排风口, 用 0.1 mm 厚聚乙烯薄膜密封烟幕试验箱沿光路的窗口, 采集红外光源及背景的本底透过光谱。启动高压装置并利用气流将 1[#] 10 g 纳米氧化铝粉体布撒到密闭的烟幕试验箱中。同步启动低速搅拌装置分散, 完成后停止搅拌, 过 30s 采集样品的红外光谱, 同时采样气溶胶

收稿日期: 2005-06-13; 修回日期: 2005-09-01

作者简介: 王玄玉(1965-), 男, 教授, 主要从事军事化学和烟火技术研究。e-mail: wxyers@yahoo.com.cn

浓度,滤膜即时称重。采样流量 $2.0 \text{ dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, 时间 1 min 。排空烟幕试验箱并清洗其内壁,测试其它样品。

2.3.2 溴化钾压片测试

实验前将溴化钾 (KBr) 粉体置于台式烘箱内,在 $120 \text{ }^\circ\text{C}$ 下烘烤 24 h 进行干燥处理。称取约 500 mg 溴化钾粉体,在干净的玛瑙研钵中研细后过 200 目分样筛,利用万分之一天平从中准确称取 200 mg 溴化钾粉体,转移到事先准备好的压制模具中,在 10 MPa 压力^[5]下用 $2 \sim 3 \text{ min}$ 匀速压制成 1 mm 厚度的透明薄片。将压制好的纯溴化钾压片置于红外光谱仪的样品池中进行测试并采集本底光谱。准确称取 $1^\#$ 2.5 mg 纳米氧化铝粉体和 500 mg 粗筛的溴化钾粉末置于干净的玛瑙研钵中混合均匀,然后仔细研磨,过 360 目分样筛,准确称量 200 mg 压制成 1 mm 厚均匀透明的薄片。将此薄片置于红外光谱仪的样品池中测试并采集相应的红外光谱。同法测试其它样品。

3 结果与讨论

对采集的红外光谱分别从 3 到 $5 \text{ }\mu\text{m}$ 、 8 到 $14 \text{ }\mu\text{m}$ 积分,再分别除以积分波段的宽度,得平均透过率 T :

$$T = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} T(\lambda) d\lambda / (\lambda_2 - \lambda_1) \quad (1)$$

式中, $T(\lambda)$ 为红外光透过光谱函数; λ 、 λ_1 、 λ_2 为红外光波长,单位为 μm 。

利用分析天平测出采集到的样品质量 W ,根据采样器气体流量和采样时间计算气溶胶采样体积 V ,则浓度 $C = W/V$ 。根据朗伯-比尔定律^[6]可求得气溶胶样品的质量消光系数 $M_c = \frac{1}{C \cdot L} \ln \frac{1}{T}$ 。

表 2 为各样品在中型烟幕试验箱中测试的红外平均透过率和质量消光系数,表 3 为根据(1)式得到的各样品溴化钾压片红外光谱分析结果。由表 2 可见,纳米氧化铝气溶胶对红外具有良好的消光作用,在 $3 \sim 5 \text{ }\mu\text{m}$ 和 $8 \sim 14 \text{ }\mu\text{m}$ 红外波段的最大质量消光系数可达到 $1.798 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $1.940 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,即 $8^\#$ 、 $6^\#$ 样品。纳米氧化铝气溶胶在 $3 \sim 5 \text{ }\mu\text{m}$ 的透过率小于 $8 \sim 14 \text{ }\mu\text{m}$; 纳米氧化铝的粒子直径相对于红外波长而言非常小,入射红外的散射服从瑞利散射定律,散射光强与入射光波长的四次方成反比^[7],因此入射波长越小散射效应越明显,从而使得 $3 \sim 5 \text{ }\mu\text{m}$ 波段红外消光作用比 $8 \sim 14 \text{ }\mu\text{m}$ 好。 $6^\#$ 样品例外,这可能是由于样品纯度或平均粒度存在异常。

图 1 为 $1^\#$ (α 型) 和 $2^\#$ (γ 型) 纳米氧化铝粉体在

烟幕试验箱中形成的气溶胶的红外透过光谱。图 2 为 $1^\#$ 和 $2^\#$ 纳米氧化铝粉体的 KBr 压片红外透过光谱。

表 2 纳米氧化铝气溶胶红外透过率和质量消光系数

Table 2 Infrared transmission rates and mass extinction coefficients of nanometer alumina aerosols obtained from smoke chamber test

sample number	C / $\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$	3 ~ 5/ μm		8 ~ 14/ μm	
		T/%	$M_c/\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	T/%	$M_c/\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
1 [#]	0.400	0.378	1.006	0.895	0.114
2 [#]	0.450	0.296	1.118	0.811	0.193
3 [#]	0.795	0.748	0.151	0.805	0.113
4 [#]	0.203	0.800	0.479	0.787	0.452
5 [#]	0.790	0.166	0.939	0.269	0.687
6 [#]	0.110	0.632	1.614	0.576	1.940
7 [#]	0.500	0.484	0.688	0.929	0.060
8 [#]	0.475	0.127	1.798	0.704	0.306

表 3 纳米氧化铝样品溴化钾压片红外平均透过率

Table 3 Average infrared transmission rates of samples with potassium bromide

sample number	T/%	
	3 ~ 5/ μm	8 ~ 14/ μm
1 [#]	0.350	0.114
2 [#]	0.256	0.079
3 [#]	0.405	0.099
4 [#]	0.329	0.045
5 [#]	0.316	0.114
6 [#]	0.312	0.116
7 [#]	0.360	0.121
8 [#]	0.259	0.094

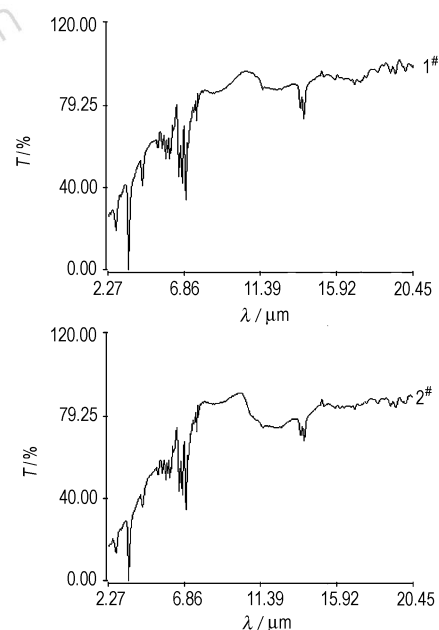


图 1 $1^\#$ 和 $2^\#$ 气溶胶的红外光谱图

Fig. 1 Infrared spectra of $1^\#$ and $2^\#$ sample aerosol

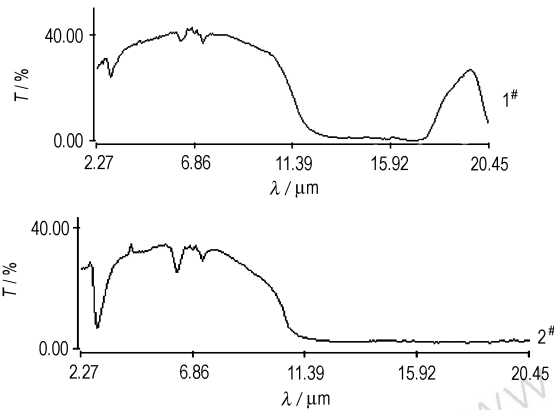


图2 1[#]和2[#]纳米氧化铝溴化钾压片红外透过光谱
Fig. 2 Infrared transmission spectra of
1[#] and 2[#] sample with potassium bromide

由表2和表3可见, γ 型纳米氧化铝的红外透过率小于 α 型,即 γ 型纳米氧化铝对红外的消光作用好于 α 型。形成这种现象的主要原因可能是在 γ 型纳米氧化铝中铝核的数量和氧空位相对于八面体结构中的数量而言较多,铝核临近氧原子配位数较少,对铝核的电子屏蔽较弱,从而使 γ 型纳米氧化铝的红外吸收带的宽化效应更加明显。

由表1、2、3可见,纳米氧化铝比表面积越大,红外消光作用越好。这是由于相同质量的纳米粒子,比表面积越大对光波的吸收就越显著。同理,对于纳米级的氧化铝粉体,粒子粒度越小质量消光系数越大。

从图1、2还可以看出,同一样品的两种测试方法的红外透过率有所不同,分析认为这是因为溴化钾压片法下,纳米粒子的浓度、粒度等存在状态发生了变化,使得纳米粒子丧失了流变性,而不同于实际悬浮于空气介质的游离状态,致使其对光的散射、吸收机理以及强度不同。

10 g 纳米氧化铝在 5.58 m^3 烟幕试验柜中经气压分散形成气溶胶,理论上可以形成 $1.79 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$ 的质量浓度,但从表2可知,纳米粒子的实际浓度分布在 $0.11 \sim 0.795 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$ 之间,表明纳米粒子难以有效分散。这主要是因为纳米粉体颗粒小,颗粒间具有巨大的界面能,颗粒间的范德华力增强,自动聚集的趋势变大,造成粉体团聚,形成带有若干弱连接界面的尺寸较大的团聚体(见图3),从而使得气溶胶态纳米氧化铝粒子在分散和搅拌过程中发生了明显的凝聚和沉降现象,导致气溶胶粒子的浓度迅速下降。

4 结论

纳米氧化铝粉体气溶胶在 $3 \sim 5 \text{ μm}$ 、 $8 \sim 14 \text{ μm}$ 波

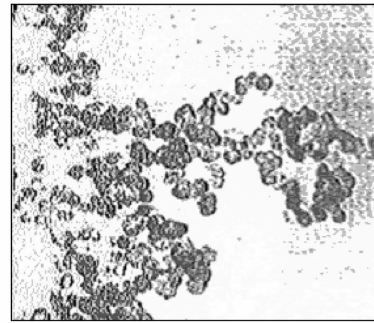


图3 1[#]样品透射电镜分析照片
Fig. 3 TEM image of 1[#] sample

段对红外具有良好的消光作用,KBr压片试验也表明该材料对中、远红外具有显著吸收,尤其是在远红外波段,因此纳米氧化铝可用作军用无源干扰烟幕的红外消光剂以及红外吸波材料,如果能够对纳米氧化铝粒子进行适当的表面改性等技术处理,相同质量的纳米氧化铝粉体分散后将会产生更加显著的红外消光效果,在抗红外烟幕和红外伪装等领域中获得广泛应用。

参考文献:

- [1] 张学清,项金钟,胡永茂. 纳米 Al_2O_3 的制备及红外吸收研究[J]. 中国陶瓷,2004,40(1): 24-27.
ZHANG Xue-qing, XIANG Jin-zhong, HU Yong-mao. Study of manufacture and infrared absorption of nanometer alumina [J]. *China Ceramics*, 2004, 40(1): 24-27.
- [2] 丁秉钧. 纳米材料[M]. 北京: 机械工业出版社,2004.
DING Bing-jun. *Nanometer Materials* [M]. Beijing: Mechanical Industry Press, 2004.
- [3] 张立德,慕季美. 纳米材料和纳米结构[M]. 北京: 科学出版社,2001.
ZHANG Li-de, MU Ji-mei. *Nanostructured Materials* [M]. Beijing: Science Press, 2001.
- [4] 陈海平,王玄玉,安刚. 5.6 m^3 烟幕试验柜的设计及其应用[J]. 防化学报,1999,(4): 34-38.
CHEN Hai-ping, WANG Xuan-yu, AN Gang. The design and application of $2.4 \times 1.5 \times 1.3 \text{ m}^3$ smoke chamber [J]. *Journal of Chemical Defence*, 1999, (4): 34-38.
- [5] 张叔良,易大年,吴天明. 红外光谱分析与新技术[M]. 第3版. 北京: 中国医药科技出版社,1993.
ZHANG Shu-liang, YI Da-nian, WU Tian-nian. *Analysis and New Technology of Infrared Spectrum* [M]. Version 3. Beijing: China Medicine Science Press, 1993.
- [6] 王宗明,何欣翔,孙殿卿. 实用红外光谱学[M]. 北京: 石油工业出版社,1990.
WANG Zong-ming, HE Xin-xiang, SUN Dian-qing. *Applied Infrared Spectroscopy* [M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 1990.
- [7] 潘功配,杨硕. 烟火学[M]. 北京: 北京理工大学出版社,1997.
PAN Gong-pei, YANG Shuo. *Principles of Pyrotechnics* [M]. Beijing: Beijing Institute of Technology Press, 1997.

Infrared Extinction Characteristic of Nanometer Aluminas

WANG Xuan-yu^{1,2}, PAN Gong-pei¹, HE Yan-lan²

(1. Department of Chemistry, Nanjing University of Science & Technology, Nanjing 210094, China;

2. The Laboratory of Pyrotechnical Technology, Institute of Chemical Defense, Beijing 102205, China)

Abstract: The characteristic of infrared extinction for 8 species of α and γ -nanometer aluminas was studied by dispersing in a smoke chamber and pressing potassium bromide tablet with a Fourier Transform Infrared Spectrometer. The results show that nanometer alumina possesses a good infrared extinction characteristic, and the maximum mass extinction coefficients of nanometer alumina aerosols are $1.798 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ and $1.940 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ in $3 - 5 \mu\text{m}$ and $8 - 14 \mu\text{m}$ bands. Moreover, the infrared transmission rates of γ -nanometer alumina are lower than that of α -nanometer alumina, and the infrared extinction of nanometer alumina is enhanced when the specific area increases or diameter decreases.

Key words: inorganic nonmetallic material; nanometer alumina; infrared; aerosol; potassium bromide tablet; extinction coefficient; transmission rate

(上接 290 页)

Effect of Boron Particle Size on the Thermal Behavior of B/AP Composition

YANG Yu-chuan¹, WANG Jin², HE Xiao-bo¹

(1. Institute of Nuclear Physics and Chemistry, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China;

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

Abstract: The boron powder with diameter from $0.3 \mu\text{m}$ to $3.4 \mu\text{m}$ was made with planet ball-milling. The particle size of boron powder was characterized by SEM and Laser Particle Size Analysis. DTA and TG were used to characterize the thermal behavior of the 50/50-B/AP composition with different boron particle size. The results show that thermal behavior of boron composition is affected obviously by the particle size of boron powder. The smaller the particle size of boron powder, the greater the apparent decomposition heat and mass loss of the 50/50-B/AP composition. Compared with the original boron ($d_{50} = 3.40 \mu\text{m}$), heat release of fine boron ($d_{50} = 0.30 \mu\text{m}$) is increased from $-19.7 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ to $556.2 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$.

Key words: physical chemistry; boron; planet ball-milling; diameter; thermal behavior

(上接 307 页)

Catalysis-Accelerating Performance of Carbon Nanotubes in the Thermal Decomposition of AP

BAI Hua-ping, LI Feng-sheng, SONG Hong-chang, ZHOU Jian, LIU Lei-li

(National Special Superfine Powder of Engineering Research Center, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: Cu nanoparticles were prepared by solution-reduction method and Cu/CNTs (carbon nanotube) composite particles were prepared by CVD (Chemical Vapour Deposition) method. The nanoparticles were characterized by SEM, TEM, XRD and FT-IR. DTA was employed to test the catalytic effects of these nanoparticles on thermal decomposition of AP. The results indicated that Cu nanoparticles made the peak temperature of high temperature decomposition of AP decrease $130.2 \text{ }^\circ\text{C}$ and the peak temperature of low temperature decomposition of AP decrease $35.1 \text{ }^\circ\text{C}$, Whereas Cu/CNTs composite particles made the peak temperature of high temperature decomposition of AP decrease $126.9 \text{ }^\circ\text{C}$, and the peaks of low and high temperature decomposition of AP overlap, proving that CNTs promote the catalytic effect of Cu nanoparticles on the thermal decomposition of AP.

Key words: analytical chemistry; carbon nanotube; Cu nanoparticle; AP; composite particle; catalytic performance