

文章编号: 1006-9941(2013)03-0339-04

# 铝纳米粒子的液相化学还原法制备与表征

梁晓蕾, 刘才林, 任先艳, 杨海君, 王 绵, 王 用, 冉卷平

(西南科技大学 四川省非金属复合与功能材料重点实验室-省部共建国家重点实验室培育基地, 四川 绵阳 621010)

**摘 要:** 分别以聚乙二醇(PEG)、聚乙二醇二甲醚(NHD)作为分散稳定剂,均三甲苯作溶剂,通过氢化铝锂还原氯化铝,用液相化学还原法制备铝纳米粒子(AINPs)。采用激光粒度分析(LPSA)、透射电镜(TEM)、X射线能谱(EDS)、X射线衍射(XRD)、傅里叶红外光谱(FT-IR)、热重(TG)研究了 AINPs 的粒度、形貌、尺寸、成分、结构特点及活性等。结果表明: PEG 作分散稳定剂制备的 PEG/AINPs 平均粒径可达 67.7 nm,但分散性较差;当 NHD 与 AINPs 的质量比为 1.1:1 时,制得的 NHD/AINPs 平均粒径为 23.4 nm; AINPs 属立方晶系,表面包覆有分散稳定剂。

**关键词:** 应用化学; 分散稳定剂; 液相化学还原法; 铝纳米粒子; 制备; 表征

**中图分类号:** TJ55; TG146; O69

**文献标识码:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2013.03.013

## 1 引 言

与传统的含能材料相比,铝纳米粒子(AINPs)由于能量密度大、耗氧量低及高的反应活性而成为火箭推进剂和火炸药配方独特的成分之一<sup>[1-2]</sup>;此外,金属纳米粒子掺杂复合材料纤维也可用作 Z 箍缩丝阵材料<sup>[3-4]</sup>。目前,制备 AINPs 的主要方法包括:机械合金法、气相冷凝法和液相化学法。机械合金法采用高能球磨有利于实现量产,但易引入杂质,且颗粒形状均匀性差(如含片状等)<sup>[5]</sup>。气相冷凝法通过电爆炸<sup>[6]</sup>、激光感应<sup>[7]</sup>、等离子体<sup>[8]</sup>或电子束辐射<sup>[9]</sup>等加热方式实现原子蒸发,在惰性气氛中冷凝沉积,所得产品纯度高、结晶组织好,但设备要求高。液相化学法是在溶剂体系中,将铝烷类前驱体加热分解<sup>[10]</sup>,或者将铝盐还原<sup>[11]</sup>实现 AINPs 的合成;该方法对实验设备要求不高,可实现实验室化学合成,但存在的缺点是制备过程中产物易被氧化,易发生团聚,以及容易包覆副产物 LiCl 杂质等。目前采用液相化学法制备 AINPs 的实验研究仅有少量的文献报道,为了实现对 AINPs

的保护,通常采用氟化羧酸表面钝化<sup>[10]</sup>或者聚合物(如聚乙烯吡咯烷酮、聚甲基丙烯酸酯等)包覆<sup>[12]</sup>的方法。本研究主要采用新型表面改性剂聚乙二醇(PEG)及聚乙二醇二甲醚(NHD)作为分散稳定剂,利用液相化学法制备 AINPs。

## 2 实验部分

### 2.1 试剂与仪器

无水氯化铝,分析纯,上海市美兴化工股份有限公司;氢化铝锂,分析纯,成都市科龙化工试剂厂;聚乙二醇(分子量为 4000),分析纯,成都市科龙化工试剂厂;聚乙二醇二甲醚(分子量为 250),分析纯,阿拉丁试剂公司;丙酮,分析纯,成都市科龙化工试剂厂;甲醇,分析纯,成都市联合化工试剂研究所;均三甲苯,分析纯,天津市科密欧试剂研发中心,经纯化后使用。

采用美国布鲁克海文公司的 90Plus 激光粒度仪,测试铝纳米粒子的粒度,测试前将铝纳米粒子加入乙醇中超声分散 0.5 h,室温条件下,散射角:15°~90°;采用美国 FEI 公司的 Tecnai F20 型透射电子显微镜(TEM),含有 X 射线能谱(EDS)附件,测试铝纳米粒子的形貌、粒径和成分,加速电压 200 kV,点分辨率 0.2 nm;采用荷兰帕纳科公司 X'PertPRO 型射线衍射仪(XRD),测试铝纳米粒子的组成和结构,Cu 靶,K<sub>α</sub> 射线,扫描电压为 20 kV,电流为 50 mA,2θ 范围为 5°~120°,扫描速度为 1°/min,λ = 0.15406 nm;采用美国 PE 仪器公司的 Spectrum One (Version BM)

收稿日期: 2012-01-13; 修回日期: 2012-04-05

基金项目: 四川省非金属复合与功能材料重点实验室开放基金资助(批准号: 11zxfk26)

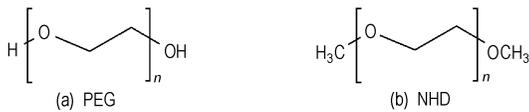
作者简介: 梁晓蕾(1986-),女,硕士生,主要从事聚合物基纳米复合材料的研发。e-mail: xhcyt@126.com

通讯联系人: 刘才林(1964-),男,教授,主要从事高分子复合材料研究。e-mail: liucailin@swust.edu.cn

Fourier红外光谱仪(FT-IR)表征分散稳定剂及铝纳米粒子的结构,KBr压片,波数范围为 $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ ;采用美国TA仪器公司的SDTQ600型热分析仪分析铝纳米粒子的活性,测试气氛为空气,测试温度范围为室温至 $800 \text{ }^\circ\text{C}$ ,升温速率 $20 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

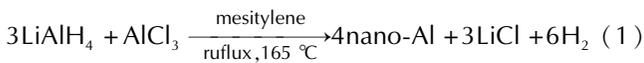
## 2.2 实验过程

在氮气保护下,将一定量的均三甲苯(Mesitylene)及氯化铝加入反应瓶中,升温至 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ ,磁力搅拌使氯化铝充分溶解。随后依次向反应体系中加入分散稳定剂(PEG或NHD结构式见Scheme 1)及氢化铝锂,在 $165 \text{ }^\circ\text{C}$ 保温反应 $16 \sim 24 \text{ h}$ 。分离干燥得粗产物,粗产品依次用无水丙酮、冰甲醇洗涤5次以上,真空干燥至恒重。



**Scheme 1** Molecular structure of polyethylene glycol (a) and polyethylene glycol dimethyl ether (b)

AINPs的合成反应式如下:

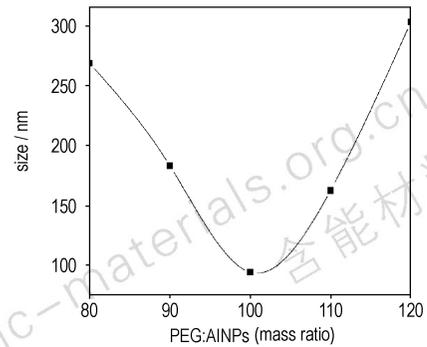


其中,均三甲苯在使用前须经过纯化,其纯化方法为用浓硫酸将均三甲苯洗涤至液体无色透明,再依次用蒸馏水、5%的NaOH溶液及蒸馏水洗涤至中性,CaH<sub>2</sub>干燥,蒸馏后备用。

## 3 结果与讨论

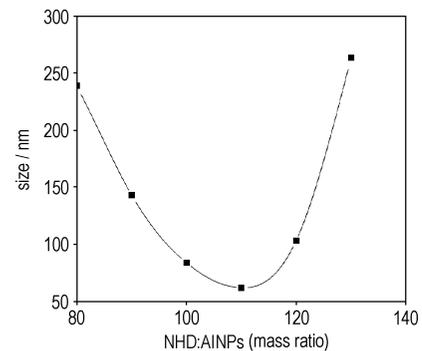
### 3.1 分散稳定剂用量对铝纳米粒子粒度的影响

分散稳定剂通常选用表面活性剂,主要对纳米粒子起到包覆、隔离的保护作用,达到控制粒径的目的。图1、图2分别为PEG与AINPs、NHD与AINPs的质量比对AINPs粒径(激光粒度仪测定)的影响。PEG及NHD链段对AINPs包覆,形成的保护层对AINPs具有良好的空间位阻作用;当其用量不足时,会因粒子表面的包覆膜不完善,导致纳米粒子易发生团聚,粒径较大;PEG、NHD与AINPs的质量比分别为1:1、1.1:1时,其用量较佳,制得的AINPs粒径最小;当其用量继续增大时,激光粒度仪的测试结果呈现增大的趋势,可能的原因是粒子表面吸附了太多的分散剂而干扰测定结果。



**图1** PEG用量与AINPs的粒径关系

**Fig. 1** Relationship between PEG content and the size of AINPs

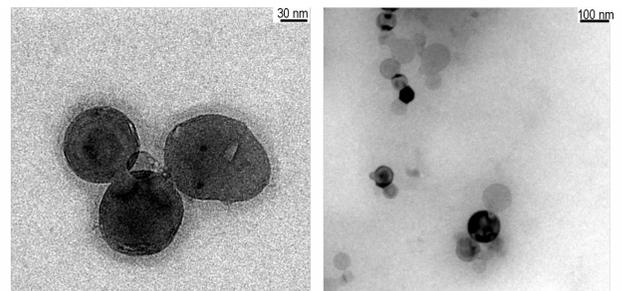


**图2** NHD用量与AINPs的粒径关系

**Fig. 2** Relationship between NHD content and the size of AINPs

### 3.2 铝纳米粒子的形貌分析

图3、图4分别为采用PEG、NHD制备的PEG/AINPs、NHD/AINPs的TEM照片。由图3可知,PEG/AINPs的粒径范围为 $30 \sim 100 \text{ nm}$ ,但有轻微团聚现象;由图4可知,NHD/AINPs的粒径范围在 $5 \sim 30 \text{ nm}$ ,且颗粒之间无团聚。PEG、NHD对AINPs起分散及抗氧化等保护作用,差异在于PEG的末端为羟基,易形成分子间氢键导致PEG/AINPs发生粘连;而NHD经甲基封端后,已无氢键效应,对NHD/AINPs分散稳定更为有利。



**图3** PEG/AINPs的TEM照片

**Fig. 3** TEM images of PEG/AINPs

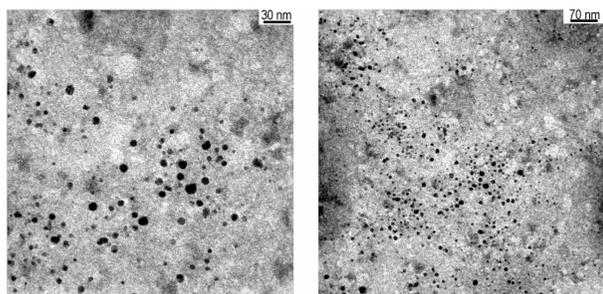


图4 NHD/AINPs的TEM照片

Fig.4 TEM images of NHD/AINPs

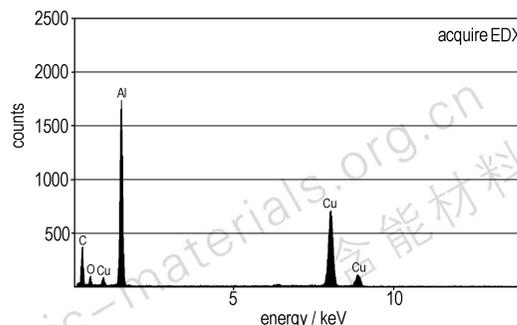


图6 NHD/AINPs的EDS谱图

Fig.6 EDS spectra of NHD/AINPs

### 3.3 铝纳米粒子的物相分析

图5为AINPs的XRD谱图,曲线扣除背底外未作其它处理。曲线a为反应后真空干燥得到的粗产物的XRD谱图,出现了Al、LiCl及LiCl·H<sub>2</sub>O三种物质的衍射峰。曲线b、c分别为以PEG和NHD为分散稳定剂制备的AINPs的纯化物的XRD谱图,从图中可以看出,其中的衍射峰与Al的XRD标准图谱卡片00-004-0787基本符合,为面心立方结构,属立方晶系,其2θ为38.47°、44.73°、65.15°、78.24°和82.46°的峰值,分别对应铝的(111)、(200)、(220)、(311)和(222)晶面;曲线b、c均在25°附近出现了一个宽化的衍射峰,这是由包覆于AINPs表面的分散稳定剂PEG或NHD产生的;曲线b、c未出现副产物LiCl及Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的衍射峰,说明产物较纯;通过Scherrer公式计算,PEG/AINPs平均粒径为67.7 nm,NHD/AINPs平均粒径为23.4 nm。关于AINPs粒径值,XRD的测定结果与TEM测定较为吻合,但均远低于激光粒度仪测试的结果,这是因为采用激光粒度仪测试时,较厚的NHD及PEG层易导致粒度明显偏大。

图6为AINPs的X射线能谱图(EDS),图中含有Al、O、C及Cu元素,Al元素为制备的AINPs出峰,O、C及Cu来自分散稳定剂和镀碳铜支持膜。

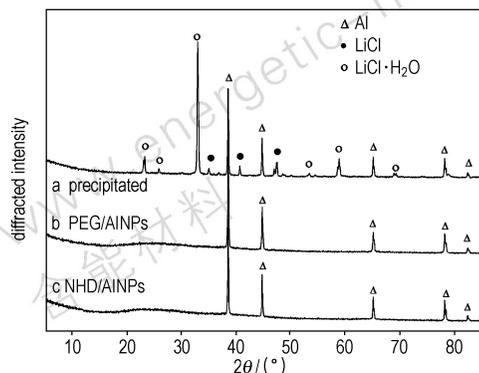


图5 AINPs的XRD谱图

Fig.5 Powder XRD patterns of AINPs

### 3.4 铝纳米粒子的FT-IR分析

图7为PEG与PEG/AINPs,NHD与NHD/AINPs的FT-IR谱图,图中534, 537 cm<sup>-1</sup>为Al纳米粒子的特征吸收峰;2875 cm<sup>-1</sup>左右为—CH<sub>3</sub>、—CH<sub>2</sub>伸缩振动,1113 cm<sup>-1</sup>或1108 cm<sup>-1</sup>为氧化乙烯的C—O—C键伸缩振动峰,它们均为分散稳定剂的特征吸收峰,表明AINPs表面均含有分散稳定剂保护层。

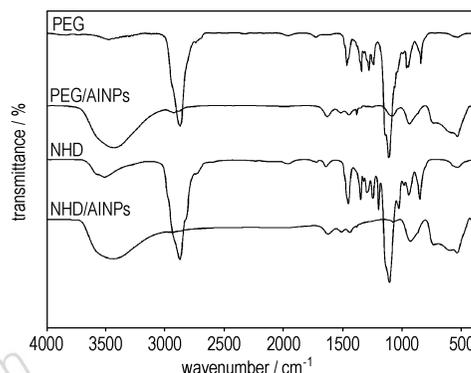


图7 PEG,PEG/AINPs,NHD和NHD/AINPs的FT-IR谱图

Fig.7 FT-IR spectra of PEG,PEG/AINPs,NHD and NHD/AINPs

### 3.5 铝纳米粒子的热重分析

图8为NHD/AINPs的TG曲线,由图可知,从室温至450℃,随着温度升高,样品质量损失加大,主要由NHD分解造成;至450℃时,样品的质量损失约为32%;450℃之后,随着温度升高,样品质量快速增大,这主要是由于AINPs的逐步氧化,该阶段的显著增重表明所制备的AINPs具有高活性。

## 4 结论

(1) 采用液相化学还原法制备了AINPs,当PEG、NHD与AINPs的质量比分别为1:1、1.1:1时,分散效果较佳。

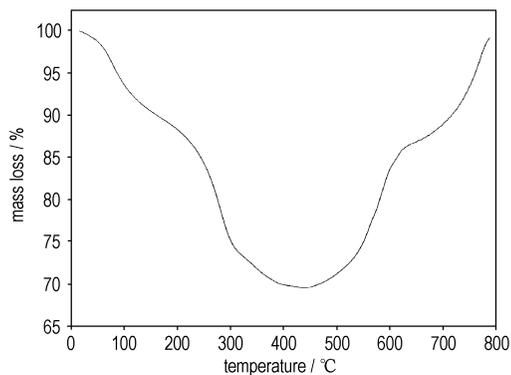


图8 NHD/AINPs的TG曲线

Fig.8 TG curve of NHD/AINPs

(2) 制得的 AINPs 为立方晶型,通过 Scherrer 公式计算的 PEG/AINPs、PEG/AINPs 平均粒径分别为 67.7 nm、23.4 nm,AINPs 表面包覆有具有分散及抗氧化作用的分散稳定剂,且 NHD 具有更好的分散稳定性。

(3) 有关 PEG、NHD 作分散稳定剂,通过液相化学还原法制备铝纳米粒子的研究工作,未见文献报道。

#### 参考文献:

- [1] Eisenreich N, Fietzek H, Juez-Lorenzo M D, et al. On the mechanism of low temperature oxidation for aluminum particles down to the nano-scale [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2004, 29: 137–145.
- [2] 胥会祥, 李兴文, 赵凤起, 等. 纳米金属粉在火炸药中应用进展 [J]. *含能材料*, 2011, 19(2): 232–239.
- XU Hui-xiang, LI Xing-wen, ZHAO Feng-qi, et al. Review on application of nano-metal powders in explosive and propellants [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2011, 19(2): 232–239.

- [3] Konghu T, Cailin L, Haijun Y, et al. In situ synthesis of copper nanoparticles/polystyrene composite [J]. *Colloid Surface A: Physicochemical Engineering Aspects*, 2012, 397: 12–15.
- [4] 刘才林, 李俊江, 任先艳, 等. 微乳液聚合制备纳米银/聚苯乙烯复合材料 [J]. *强激光与粒子束*, 2012, 24(2): 349–352.
- LIU Cai-lin, LI Jun-jiang, REN Xian-yan, et al. Preparation of nano-silver/polystyrene composite via microemulsion polymerization [J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2012, 24(2): 349–352.
- [5] 舒波, 夏书标, 蔡晓兰, 等. 片状铝粉制备的研究 [J]. *南方金属*, 2006, 150: 21–23.
- SHU Bo, XIA Shu-biao, CAI Xiao-lan, et al. A study on the preparation of aluminum flake [J]. *Southern Metals*, 2006, 150: 21–23.
- [6] Gromov A A, Ulrich F B, Ulrich T. Aluminum nanopowders produced by electrical explosion of wires and passivated by non-inert coatings; Characterisation and reactivity with air and water [J]. *Powder Technology*, 2006, 164: 111–115.
- [7] John W C, Claudia L C, Chen C K, et al. Generation of aluminum nanoparticles using an atmospheric pressure plasma torch [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2004, 108(48): 18601–18607.
- [8] Bingshe X, Shurichiro, Tanaka. Multipiy twinned aluminum nanoparticles [J]. *Nanostruct Mater*, 1997, 8(8): 1131–1137.
- [9] Alexander G, Alexander I. Characterization of aluminum powders II. Aluminum nanopowders passivated by non inert coatings [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2006, 31(5): 401–404.
- [10] Mohammed J M, Christopher E B, Fushen L, et al. Formation and properties of stabilized aluminum nanoparticles [J]. *Applied Materials and Interfaces*, 2009, 1(3): 703–709.
- [11] Joel A Haber, William E, Buhro. Kinetic instability of nanocrystalline aluminum prepared by chemical synthesis; facile room-temperature grain growth [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1998, 120: 10847–10855.
- [12] Sekher R G, Krishnamurthi M. Solution phase chemical synthesis of nano aluminium particles stabilized in poly(vinylpyrrolidone) and poly(methylmethacrylate) matrices [J]. *Nanoscale*, 2010, 2: 976–980.

## Solution Phase Chemical Reduction Synthesis and Characterization of Aluminum Nanoparticles

LIANG Xiao-lei, LIU Cai-lin, REN Xian-yan, YANG Hai-jun, WANG Mian, WANG Yong, RAN Juan-ping

(State Key Laboratory Cultivation Base for Nonmetal Composite and Functional Materials, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China)

**Abstract:** Aluminium nanoparticles (AINPs) were synthesized via reduction of aluminium chloride anhydrous by lithium aluminium hydride with the solution-phase chemical reduction method, using polyethylene glycol (PEG) or polyethylene glycol dimethyl ether (NHD) as a dispersion stabilizer and mesitylene as solvent. The granularity, distribution, morphology, size, component, structure and activity of AINPs were studied by laser particle size analyzer (LPSA), transmission electron microscopy (TEM), X-ray photoelectron spectroscopy (EDS), X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectrum (FT-IR) and thermogravimetry (TG), respectively. Results show that the average particle size of PEG/AINPs prepared by PEG as a dispersion stabilizer is 67.7 nm. The average particle size of NHD/AINPs prepared by NHD/AINPs = 1.1/1 (mass ratio) is 23.4 nm. AINPs belong to cubic crystal system, and their surface are coated with dispersion stabilizer.

**Key words:** applied chemistry; dispersion stabilizer agent; solution phase chemical reduction; aluminium nanoparticle; synthesis; characterization

**CLC number:** TJ55; TG146; O69

**Document code:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2013.03.013