摘要

本文采用液相还原法,以乙二醇为溶剂,用水合肼分别还原氯化镍溶液以及掺 有 1%(质量分数)纳米金刚石的氯化镍溶液制备纳米镍、纳米金刚石/镍复合物。考 察氯化镍浓度、反应温度、分散剂用量对于纳米镍、纳米金刚石/镍复合物粒径和形 貌的影响。使用 XRD、TEM、FT-IR 等检测手段对于纳米镍、纳米金刚石/镍复合 物的结构和形貌进行表征。结果表明,制得的纳米镍,纳米金刚石/镍复合物大多数 为类球形,且纳米金刚石/镍复合物具有核壳结构。

运用 DTA 方法研究纳米镍、纳米金刚石/镍复合物以及纳米镍与纳米金刚石混 合物对于高氯酸铵热分解的催化性能。考察纳米镍粉、纳米金刚石/镍复合物的粒径 和添加量对于高氯酸铵热分解的催化效果的影响。结果表明,纳米金刚石/镍复合物 对于高氯酸铵热分解的催化效果优于纳米镍、纳米镍与纳米金刚石混合物。

采用 MM-200 型环一块摩擦磨损试验机研究纳米镍、纳米金刚石/镍复合物作 为基础油液体石蜡的添加剂的摩擦性能。探讨添加剂的含量以及不同的载荷对于摩 擦性能的影响。结果表明,添加剂的含量为 0.05%时,低载荷的情况下,纳米镍、 纳米金刚石/镍复合物作为基础油的添加剂表现出较好的减摩抗磨作用。

关键词:液相还原法;纳米镍;纳米金刚石/镍复合物;催化;摩擦

Abstract

Nano-nickel and ND (nano-diamond)/Ni composites were separately prepared by reduction of NiCl₂·6H₂O glycol solution and that of doped with 1% (weight percent) of nano-diamond. The effect of NiCl₂·6H₂O concentration, reaction temperature, dispersant dosage on the particle size and shape of nano-nickel and ND/Ni composites were discussed. The prepared nano-nickel and ND/Ni composites were characterized by X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscope (TEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR). The results showed the prepared nano-nickel and ND/Ni composites were almost spherical-like, and the structure of ND/Ni composites was core-shell.

The catalysis performance of the thermal decomposition of ammonium perchlorate (AP) by addition of nano-nickel, ND/Ni composites, mixture of nano-nickel and nano-diamond were studied by differential thermal analysis (DTA). The effects of the particle size and content of nano-nickel, ND/Ni composites on the thermal decomposition of AP were dissussed. It was found that the catalysis performance of the thermal decomposition of AP by addition of ND/Ni composites was superior to nano-nickel, mixture of nano-nickel and nano-diamond.

The friction behaviors of nano-nickel, ND/Ni composites as additive in liquid paraffin were evaluated on MM-200 Ring-Lump Friction and Wear Tester. The effects of the content of different additives and different load on the friction performance were discussed. It was found that when the additive mass percent was 0.5% and the load was lower, nano-nickel and ND/Ni composites showed preferable friction-reducing and anti-wear properties.

Keywords: liquid chemical reduction method; nano-nickel; nano-diamond/ nickel composites; catalysis; friction

声明

本学位论文是我在导师的指导下取得的研究成果,尽我所知,在本 学位论文中,除了加以标注和致谢的部分外,不包含其他人已经发表或 公布过的研究成果,也不包含我为获得任何教育机构的学位或学历而使 用过的材料。与我一同工作的同事对本学位论文做出的贡献均已在论文 中作了明确的说明。

研究生签名: 骨建中 200)年7月7日

学位论文使用授权声明

南京理工大学有权保存本学位论文的电子和纸质文档,可以借阅或 上网公布本学位论文的部分或全部内容,可以向有关部门或机构送交并 授权其保存、借阅或上网公布本学位论文的部分或全部内容。对于保密 论文,按保密的有关规定和程序处理。

₩7年7月7日 研究生签名: _______ [] 建中____

1 绪论

纳米材料技术是20世纪80年代诞生并迅速崛起的新科技。1974年日本首先将这一 术语用于科技上,但以此来命名材料则是在20世纪80年代。它是指在纳米尺度(1~ 100nm)范围内,通过直接操作和安排原子、分子以创造新物质。最初,纳米材料是指 纳米颗粒和由它们构成的纳米薄膜与固体。现在,纳米材料在广义上定义为三维空间 上至少有一维处于纳米尺度范围的材料,或由它们作为基本单元构成的材料^[1]。

纳米材料由于具有特殊优异的性质,如量子尺寸效应、小尺寸效应、表面效应和 宏观量子隧道效应等,因而在催化、光吸收、医药、磁介质及新材料等方面有广阔的 应用前景,从而受到了科技工作者广泛的关注。

1.1 纳米金刚石的研究现状

纳米金刚石是纳米材料家族中的一个重要成员,和其它纳米材料一样,具有高的 分散性,大的比表面积,高的表面活性等一系列特性。这些特性是亚微米和微米级金 刚石所没有的。因此,纳米金刚石就成为金刚石研究领域中的一个新的重要分支,已 引起国内外许多科技工作者的关注。

纳米金刚石的问世,给人造金刚石的研究、生产与应用注入了新的内容与活力,为金刚石在新世纪里的发展提供了新的机遇和新的空间。

1.1.1 纳米金刚石的制备

纳米金刚石的制备方法有石墨高压相变法、等离子体化学气相沉积法、冲击波压 缩技术和催化热解法等。80年代出现了较新的炸药爆炸法,并已成功地合成出纳米金 刚石粉。

1963 年,前苏联技术物理研究所首先用爆炸法合成了纳米金刚石,但在以后的 20 年中研究工作出现了中断。1982 年,前苏联科学院流体物理所和乌克兰科学院材 料研究所再次用爆炸法制备了纳米金刚石^[2]。1988 年《Nature》杂 志上公布了美国 和德国科研人员在这方面的研究工作^[3]。国内最早是上世纪 90 年代初由中国科学院 兰州化学物理研究所首先开展了爆炸法合成纳米金刚石的研究工作。近年来,我国在 纳米金刚石的系统理论和生产工艺、产品品质研究等方面均有了较大的突破^[4,5]。

1.1.2 纳米金刚石的结构⁶⁰

纳米材料主要由纳米晶粒和纳米晶界两部分组成。纳米晶粒内部的微观结构与传统的晶体结构基本一致,只是由于每个晶粒仅包含着有限个晶胞,晶格点阵必然发生 一定程度的弹性变形,尽管每个晶粒都非常小,但与传统粗晶材料类似,其内部同样 会存在着各种点阵缺陷,如点缺陷、位错、孪晶界等。

XRD分析表明,纳米金刚石晶格常数为0.360~0.365nm。比天然立方结构金刚石 的晶格常数稍大,谱峰的展宽较严重,这是由于纳米微晶的尺寸效应和晶格畸变共同 作用造成的。纳米金刚石的纳米小尺寸是由爆轰过程所决定的。爆轰过程由于持续时 间很短,金刚石颗粒来不及充分生长而呈现纳米小尺寸,与宏观尺寸的金刚石相比, 纳米金刚石的晶格常数有所增大。同时晶粒内具有较大的微应力,这主要与爆轰这种 极端非平衡过程有关。

TEM研究表明,纳米金刚石的表面形貌呈较规则的球形或类球形。

对纳米金刚石的SEM研究表明,纳米金刚石中存在着微米和亚微米尺寸的团聚 体,有的团聚体还具有菱形或球形织构。

通过傅立叶红外光谱分析发现,纳米金刚石表面吸附有-COOH,-OH,C=O等 官能团。随着使用氧化剂的不同,还含有氰酸根、硫酸根和氨基官能团等,这主要是 因为纳米金刚石有很大的比表面(达到200~420m²/g),从而具有很强的表面活性,可 吸附大量杂质原子或基团。

1.1.3 纳米金刚石的特性[7]

纳米金刚石除具有纳米材料和金刚石的一些基本性质外还具有某些特殊的性质。

1.1.3.1 德拜温度

物质的德拜特征温度是固体的一个重要物理量,不仅反映晶体点阵的动畸变程度,还是该物质原子间结合力的表征。物质的弹性、硬度、熔点、比热等物理量都与原子间结合力存在着一定的关系,相英伟等^[8]算出了纳米金刚石的德拜特征温度是364K(这比实际测出的德拜温度低),而大颗粒金刚石单晶的德拜特征温度是1800~2242K,这表明其原子间的结合力已大大减弱,并且原子中心偏移平衡位置的振幅增大了2.4倍,这势必导致纳米金刚石的活性增大。

1.3.1.2 化学活性

热稳定性是一个表征纳米金刚石性质的重要指标,表1是爆炸法合成纳米金刚石 不同保护条件下得到的起始氧化温度、终止氧化温度和反应区间。

保护条件	起始氧化温度/C	终止氧化温度/℃	反应区间/°C
包裹水	528	790	262
包裹盐	500	786	286
充N₂	500	762	262
充CO ₂	515	768	253

表1 爆炸法合成纳米金刚石不同保护条件下热稳定性的特征温度

从表可见,纳米金刚石在空气中的起始氧化温度为500~530℃,比宏观大尺寸金 刚石的表面起始氧化温度低,这主要是由于纳米金刚石超强的化学活性和晶体结构的 严重不完整性造成的。

1.1.4 纳米金刚石的应用

纳米金刚石具有颗粒极小而且比表面积很大的独特性质,具有特殊的机械、光电、 热、磁性能,在机械、电子、化工、医疗等领域中得到广泛的应用。

在机械领域,纳米金刚石粉末作为内燃机磨合油的添加剂是近年来出现的一个研 究方向。纳米金刚石在油中的减摩和抗磨作用,可以有效分化、缩小磨屑体积,避免 拉缸,明显改善摩擦副配合精度。球形纳米金刚石粒子可在摩擦副表面之间接动形成 "滚珠轴承效应",使摩擦副之间的滑动摩擦变为滚动和滑动的混合摩擦,大大降低发 动机摩擦功耗,节省原油消耗,磨合后缸套表面可形成稳定的耐磨层,延长发动机使 用寿命。俄罗斯生产的添加纳米金刚石的磨合剂,可使内燃机的磨合时间缩短50~ 90%。同时,大大提高了磨合质量,节省了燃料,延长了发动机寿命。使用乌克兰科 学院研制的含纳米金刚石粉的金属润滑剂,与未加纳米金刚石的同类产品相比,磨合 时间缩短了一半以上,磨损度降低了50%以上,摩擦系数减少到原来的1/2~1/3。国 内也进行了一些这方面的研究,取得了一定的效果。

在电子领域,三岛直志等^[9]将纳米金刚石用于制作电子成像感光材料,大幅度提高了复印机的使用效果和寿命。把纳米金刚石与纳米硅粉、纳米陶瓷和各种纳米金属 复合,可制造出新型的纳米结构材料,因其独特的性能,可制作半导体器件、集成电路元件和微机零件等。

在化学领域,纳米金刚石巨大的表面积,适合于制作催化剂的载体,可大大减少 贵重催化剂的使用量,提高催化效率。对纳米金刚石的表面进行有针对性的改性,可 以制备具有新性能的催化、吸附材料。纳米金刚石还可用作电极材料,不仅耐磨蚀, 电化学性能也很好。

在医学领域,Kossovsky等^[10]用纳米金刚石粉作为生物载体,制成某些抗体药物, 直达病灶内部,取得了良好的结果。利用纳米金刚石作为葡萄糖氧化酶的载体可制成 性能优良的血糖测定传感器。纳米金刚石表面的羟基和羧基等官能团,与DNA有很 强的结合力,可作为生物DNA芯片的载体。纳米金刚石与生物体的兼容性很好,是 人造骨、人造关节的表面耐磨涂层的适宜材料,因其不粘连皮肤,可作外科敷料的内 层保护膜等^[11]。

纳米金刚石在其他领域也有着广泛的应有。国外有报道^[12]将金刚石粉添加到电镀 液中,通过电镀即可制成含金刚石粉的复合电镀层,其硬度和耐磨性能均有比较明显 的提高。俄罗斯己制成涂有含纳米金刚石粉复合镀层的工具(如锉刀、锯条等)并已投

入小批量生产。中国科学院兰州化物所^[13]利用复合电镀方法共沉积镍与爆炸黑粉,镀 层呈现非晶化趋势,其硬度与耐磨性能明显改善,同时还有良好的自润滑性。兰州化 物所与兰州大学合作,采用电刷镀^[14]技术将爆炸黑粉和镍共沉积于部件表面,与常规 的刷镀相比,其摩擦系数降低了40%,耐磨性能提高了两倍。杨冬青等^[15]在研究了纳 米金刚石复合镀铬层的摩擦学性能后发现,复合镀层中加入纳米金刚石粉,可以形成 均匀致密的复合电镀层。纳米金刚石粉的加入可以使镀层晶粒细化,起弥散强化作用, 提高了复合镀铬层的硬度。在油润滑条件下,纳米金刚石粉的加入可以显著提高镀层 的耐磨性,并且镀层厚度为27μm时效果最佳,耐磨性比纯镀铬层提高了12倍。

1.2 纳米镍粉的研究现状

纳米镍在催化剂、磁性材料、烧结活化剂、导电浆料、表面涂层材料、电池、硬 质合金粘结剂等方面具有广阔的应用前景,是国内外新颖功能材料开发的热点之一, 其生产是世界上要求最高、最先进的技术之一。2002 年由宁波与加拿大麦吉尔大学 等离子体研究中心合作开发的金属纳米材料生产线填补了我国在该领域的空白。为充 分利用我国的镍资源、提高经济效益、缩短与发达国家间的差距、推进我国纳米镍技 术的进展,纳米镍粉的制备及其性能研究意义重大。

1.2.1 纳米镍粉的特性

纳米镍属于纳米金属颗粒,所以它具有纳米金属颗粒的特性。

a) 表面效应 所谓表面效应是指颗粒的比表面积及表面所占原子数比例随颗粒 尺寸的减小而增大。结果使得原子簇中几乎所有<1 nm 的原子都移至表面,且排列不 断变化,颗粒之间结合力强,易团聚,不易分散。但由于比表面积的增大,会导致颗 粒的抗氧化性变差。

b) 体积效应 一般固体的热运动仅限于晶格振动,固体本身并不运动。而对于纳米金属粒子来说,除了晶格振动外,颗粒整体也振动。由于体积效应,导致金属纳米粒子的熔点降低,铝、铟、铅等的超导转变温度升高等。

c) 幻数结构 粒径小于1 nm 的纳米粒子被称为原子簇。当原子簇含有某些原子数目时,显得特别稳定,这个特别数目称为幻数。原子簇的幻数与相应粒子的对称性、相互作用势有关。

d) 量子尺寸效应 当粒子尺寸小到与德布洛意波长相比时,粒子中的电子运动在 三个方向上都受到限制,从而导致电子的能带结构与块状金属截然不同,即产生量子 尺寸效应。由于量子尺寸效应,纳米金属粒子的某些物性呈现奇偶效应。

e) 宏观量子隧道效应 微观粒子具有贯穿势垒的能力称为隧道效应。纳米金属粒子也具有这种效应, 所以称为宏观量子隧道效应。

1.2.2 纳米镍粉的制备

纳米金属制备方法的分类有多种,按技术路线可分为"自上而下"与"自下而上" 法,按反应性质可分为化学法和物理法。邵艳群等^[16]根据制备技术的发明思路,归纳 为凝聚态和离散态。按制备体系和状态,可分为气相法、液相法和固相法。

1.2.2.1 气相法

(1) 惰性气体凝聚法

惰性气体蒸发冷凝法也称为惰性气体凝聚法,是用真空蒸发、激光、电弧、高频 感应、电子束照射等方法使原料气化或形成等离子体,然后在惰性气体介质中骤冷使 之凝结。

1984 年 Gleiter^[17]首先用真空蒸发一冷凝法制备了粒径为 30 nm 的纳米镍粉。激 光加热蒸发法制备的纳米颗粒呈亚稳态结构,以其作催化剂对碳纳米管和纳米线的沉 积生长具有特殊意义^[18]。等离子体法分为自由弧、阳极弧、直流电弧等,魏智强等^{[19~} ^{21]}运用各种等离子体法制得面心立方晶格(fcc)、粒径分布 10~100 nm、比表面积约 15 m²·g⁻¹的纳米镍粉。岩间等^[22]用电子束照射法制成金属镍粉。

(2) 金属丝电爆破法

在惰性气体中爆破金属丝可制备 Al、Cu、Zn、Ni、Ag 等 13 种粒径为 10~100 nm 的纳米金属粉。Tepper^[23]在氩气中对金属丝施加高能电脉冲产生爆炸,获得了高活性、内部有晶格缺陷、可自燃的球形纳米镍粉。

(3) 气相化学还原法

热分解羰基镍可制备 30~100 nm 的纳米镍^[24]。

惰性气体凝聚法的产品纯度高、结晶度好、粒子清洁、少有团聚,是目前制备纳 米金属的主要方法,但技术设备要求高、能耗高、粒径分布较宽、颗粒易氧化,不易 工业化;羰基镍热分解法纯度高、分散性好、化学稳定性和活性高,易于工业化,但 粒径较大;金属丝电爆破法能量转化率高、易于工业化,但粒径分布较宽。

1.2.2.2 液相法

(1) 液相化学还原法

液相化学还原法分为高压氢还原法和常压液相还原法两类,后者按溶剂类型可分 为水溶液法和有机溶液法。目前研究较多的无机还原剂有氢气、硼氢化钠、水合肼等, 有机还原剂有乙二醇、1,2-丙二醇、一缩二乙二醇等。

徐菊等^[25]在水浆体系中,以 PdCl₂为催化剂,制备出粒径为 20~30 nm 的镍粉; Sanyo 等^[26~29]将镍盐水溶液或 Ni(OH)₂ 悬浮液与还原剂反应,添加 DDP、PVP、PyDDP 等,得到 50 nm 的 fcc 球形纳米镍粉; Fievet 等^[30]首次采用弱有机还原剂乙二醇作溶

剂,制得亚微米级镍粉; Ayyappan 等^[31~33]分别使用 1,2-亚乙基二醇、一缩二乙二 醇、1,2-丙二醇,制得粒径小于 50 nm 的 fcc 镍颗粒。

(2) 溶胶一凝胶法

将金属醇盐或无机盐经水解或解凝形成溶胶,再将凝胶干燥、焙烧,得到产物的 方法为溶胶一凝胶法。Chatterjee 等^[34]采用此法制备出 5~11 nm 的纳米镍。

(3) 反相微乳液法

在表面活性剂及助表面活性剂作用下,水滴为"微反应器"(8~80 nm),可制备多种纳米微粒。Boutonnet 等^[35]首先用此法制备出纳米金属。Chen 等^[36]在水/CTAB/正 己醇微乳液体系中分别用 NaBH₄和水合肼还原 Ni²⁺,得到 5~50 nm 粒径可调、具有 超顺磁性的 fcc 纳米镍。

(4) γ-射线辐射合成法

水经 γ-射线辐射产生初级产物,溶液中的还原性粒子将 Ni²⁺逐级还原,新生成 的镍原子聚集成核即生成纳米颗粒。1985 年 Bellonic 等^[37]首次用该法制备出纳米金 属,若加入表面活性剂对纳米微粒进行修饰,可使其稳定存在。Kapoor 等^[38]、陈祖 耀等^[39]采用此法制备了粒径范围在 5~20 nm 的镍粉, Wang 等^[40]在引入外磁场时得 到针状纳米镍。

(5) 有机化合物热分解法

张晟卯等^[41]基于室温离子液体介质([BMIm][BF4])或([HMIm][BF4])制备了尺寸和 结构均可控的纳米镍,此法既可阻止纳米镍的团聚和氧化,又可调制微粒粒径(40~ 100 nm)。

(6) 超声雾化一热分解法

超声雾化一热分解法是目标物前驱体经过超声雾化器产生微米级雾滴并被载气 带入高温反应器中发生热分解,得到均匀粒径的纳米金属。Xia等^[42,43]利用该法分别 制备了约 50 nm 的球形和纤维状纳米镍。

(7) 电化学法

电化学法有电解法、化学镀法和电沉积法等。前者包括水溶液和融盐电解方法, 后者包括直流电沉积、脉冲电沉积、喷射电沉积等。

Mishra 等^[44~46]分别利用以上方法制备了 20nm、16 nm 或有机物包覆的镍粉。

电化学法、液相化学还原法、溶胶—凝胶法和反相微乳液法具有工艺简单和产物 的粒度、分布、形貌、纯度易控制等优点,倍受人们关注。γ-射线辐射合成法与超声 雾化—热分解法的技术难度高。

1.2.2.3 固相法

可细分为机械合金化法和固相氧化还原法。在特定氩气气氛中通过机械球磨无水

NiCl₂ 与 Na 或 Mg,由固态置换反应可制备粒径小于 30 nm 的纳米镍^[47]。利用 NiCO₃·2Ni(OH)₂·4H₂O 置于马弗炉中氧化,再经氢气还原,可得到 47 nm 的纳米镍^[31]。

固相法的产量高、工艺简单,但晶粒粒径偏大且分布宽,产物纯度不高。

1.2.3 纳米镍粉的应用

纳米镍粉由于表面活性高,导电性和导热性好而被广泛用于电池材料(镍氢电 池)、化学工业的催化剂、硬质合金粘结剂、导电浆料原料、固体燃料推进剂的添加 剂、磁性液体原料等,具有一些常规粗镍粉不具备的优异性能,而在很多方面得到广 泛应用,具有潜在的巨大市场。

纳米镍具有较高的催化活性,已成为一种新型高效催化剂,广泛应用于加氢、偶 联、氧化、有机合成、歧化等过程,近年来引起催化界研究者的极大重视^[48,49]。如左 东华等^[50]用纳米镍作催化剂,其在催化加氢反应中的催化活性是Raney Ni 的5~16 倍;陈新兵等^[51]发现纳米镍在催化芳基硼酸与溴代芳烃的交叉偶联反应中的转化率为 95%、选择性为84%;Tomiyama等^[52]研究了镍粒径在5 nm以下时的硅载体镍催化剂, 反应选择性急剧提高。

导电浆料是电子工业重要的原材料,应用非常广泛。导电浆料主要用于微电子学 中集成电路导电带、引线焊接连线、多层布线的跨接导体。纳米镍导电浆料,充分利 用纳米镍颗粒的低熔点,使烧结温度大大降低,而可以进行低温烧结^[53]。由于电子工 业的飞速发展,纳米镍导电浆料有着广阔的前景和市场。

随着科学技术的进步,人们逐渐认识到电磁辐射所构成的危害,并积极采取各种 方法消除其所造成的影响。超细镍粉是电磁防护功能材料中常用的一种原料,采用纳 米镍粉可以大幅度降低材料的比重^[54]。

1.3 纳米复合材料的研究进展

1.3.1 纳米复合材料的定义

复合材料是由两种或两种以上物理和化学性质不同的物质组合而成的一种多相 固体材料。在复合材料中,通常有一相为连续相,称为基体;另一相为分散相,称为 增强材料。分散相是以独立的相态分布在整个连续相中,两相之间存在着相界面。分 散相可以是纤维状、颗粒状或是弥散的填料。复合材料中各个组分虽然保持其相对独 立性,但复合材料的性质却不是各个组分性能的简单加和,而是在保持各个组分材料 的某些特点基础上,具有组分间协同作用所产生的综合性能。由于复合材料各组分间 "取长补短",充分弥补了单一材料的缺点,产生了单一材料所不具备的新性能,开创 了材料设计方面的新局面。

纳米复合材料是由两种或两种以上的固相至少在一维以纳米级大小(1~100 nm) 复合而成的复合材料。这些固相可以是非晶质、半晶质、晶质或者兼而有之,而且可 以是无机物、有机物或二者兼有。纳米复合材料也可以是指分散相尺寸有一维小于 100nm 的复合材料,分散相的组成可以是无机化合物,也可以是有机化合物,无机化 合物通常是指陶瓷、金属等,有机化合物通常是指有机高分子材料。

1.3.2 纳米复合材料的分类

根据纳米复合材料的功能特性和使用时的侧重点,可将其粗略地分为结构纳米复 合材料和功能纳米复合材料两大类。前者主要用在产品或工程的结构部件上,着重在 材料的结构强度、刚性、韧性、耐热性等机械、物理力学性质和耐化学介质与恶劣环 境能力的赋予;后者侧重在利用材料的特殊光、电、声、热、磁、敏感应答、信息贮 存与传输、能量贮存与释放等性能及效应来实现某种功能。

纳米复合材料根据复合途径可分为:纳米—纳米复合材料,纳米相—常规块体复 合材料及复合纳米薄膜。

根据复合材料组分的性质可分为无机—无机,有机—有机,无机—有机纳米复合 材料。有机—无机纳米复合材料因兼具有机材料和无机材料的特性而成为研究的热 点。

1.3.3 无机一无机纳米复合材料

无机纳米复合材料是研究最早的纳米复合材料。其中尤以核壳结构的无机复合材 料研究的最多。

覆盖的无机物层通常是二氧化硅、金属硫化物、二氧化钛、氧化锆和一些贵金属。 例如,Ohmori 等^[55]优化了覆盖条件,利用正硅酸乙酯(TEOS)在2-丙醇溶液中的水解 得到了二氧化硅覆盖的锭子状 a-Fe₂O₃ 粒子。适当地控制TEOS水解条件就可以得到 粒径分布相当均匀的二氧化硅覆盖的 a-Fe₂O₃ 粒子。Trindade 等^[56]则利用沉积的方 法制备了硫化铬覆盖的二氧化硅粒子。他们首先利用Stober方法得到单分散的二氧化 硅纳米粒子,然后加入铬的配合物并且在氮气保护下回流一定时间,从而得到硫化铬 覆盖的二氧化硅粒子。

Yang等^[57]则用氧化SiCl₄的方法在 Sn 的表面制得了SiO₂壳层。不过,得到的颗 粒形状比较奇特,有长方体的、立方体的、球形的,还有不规则的。有人用类似的方 法由TiCl₄制备Ti来包覆SiO₂小球,实践证明这种途径是不可行的,得到的是包裹不完 全的核壳结构,且不规则。反过来,在SiO₂小球外包覆一层Au是可行的。SiO₂小球表 面先用APS进行改性,再吸附一层Au胶粒,然后以Au胶粒为核,在K₂CO₃、氨水存在 的条件下还原HAuCl₄。最后在SiO₂小球表面长出一层金壳^[58]。

核壳结构的双金属纳米粒子(尤其是贵金属如Au、Ag、Pt、Ru等)也受到人们越来 越多的关注。Au-Pt或Pt-Au纳米粒子在催化方面表现优异而受到普遍关注。在制备出 Au和Pt纳米粒子后,可以直接把壳层物质Pt和Au还原沉积到核上去^[59]。Pt沉积到Au 核上是各向同性的,而且这个过程是由动力学控制的。Pt层的生长受到Pt先驱体浓度 与Pt的摩尔质量和密度的控制^[60]。这种沉积的壳层结构可能为表面点缀结构或完全包 覆结构^[61]。这是因为要考虑一个重要参数一晶格参数,即在核和壳的界面要晶格匹配。 如果不匹配的话,在壳层生成的过程中就会产生应力,从而在核的表面产生大量的错 位和缺陷,导致二次成核和不均匀的壳层^[62]。

利用纳米粒子之间的静电相互作用通过组装技术把不同粒径的金属纳米粒子构 筑成具有特殊光、电和催化性质的核壳结构材料是目前材料研究中的一个热点^[63~66]。 例如,Homola等^[63]报道了利用小的二氧化硅球覆盖Fe₂O₃粒子。这种方法主要是利用 了二氧化硅纳米粒子和γ-Fe₂O₃粒子带相反的电荷,因此在混合的情况下,小的二氧 化硅纳米粒子便通过静电吸引组装到γ-Fe₂O₃粒子表面。这种纳米粒子具有好的单分 散性并且很少聚集。利用LBL组装技术可以在大的粒子表面得到纳米复合多层。目前 已经有几个实验小组利用上述技术成功地构筑了核壳结构材料。例如,Keller等^[64]在 (三氨丙基)三甲氧基硅烷修饰的二氧化硅球表面制备了磷酸锆和聚合物交替层。 Caruso^[65,66]则在微球表面得到了纳米尺度内可控的覆盖层(包括二氧化硅、氧化铁或银 纳米粒子)。

无机一无机核壳结构在半导体材料中的应用也日益受到人们的青睐。利用反胶团 法合成CdS纳米微粒^[67],并以ZnS对其进行表面修饰,得到具有CdS-ZnS包覆结构的 纳米微粒,以紫外一可见吸收光谱(UV)证实了CdS-ZnS核壳结构的实现并表征了其光 学特性。根据半导体能带相对位置的不同,无机一无机核壳型纳米复合微粒分为两类: 一类是由宽带隙半导体(绝缘体)为壳,窄带隙半导体为核,例如:CdSe-CdS、CdSe-ZnS 等。该体系显著提高发光效率和光稳定性,缩短荧光寿命等。另外一种是以窄带隙半 导体为壳,宽带隙半导体为核,如CdS-Ag₂S、CdS-HgS等。这种体系可以提高电荷分 离效率,并表现出强的非线性光学性质。

1.4 本论文的选题意义及主要研究内容

1.4.1 论文的选题目的和意义

纳米技术和纳米材料的科学价值和应用前景已逐渐被人们所认识,纳米科学与技术被认为是21世纪的三大科技之一。人们利用纳米科技在纳米尺寸范围内认识和改造 自然,通过直接操纵和安排原子、分子而创造新物质。纳米技术的出现标志着人类改造自然的能力已延伸到原子、分子水平,标志着人类科学技术已进入一个新的时代一纳米科技时代。目前,作为"二十一世纪最有前途的材料",纳米材料的研究领域在不

断扩大,已经从对纳米晶体、纳米非晶体、纳米相颗粒材料的研究扩展到了对纳米复 合材料的研究。纳米材料的发展水平已经成为一个国家的材料科学进步程度的标志。 1981~1986年日本将纳米粒子列入全国四大重点研究项目之一,总投资为1300万美 元,全面地开展了纳米粒子的制备和特性研究。目前有商品化的高密度磁记录与高效 催化剂等。美国也把纳米微粒吸波材料用于飞机、战舰的隐身用途上。其他如德国、 俄罗斯、英国等都从不同的领域开展了纳米超微粒材料的研究。目前,我国正在制定 的未来20年科技发展计划中,纳米材料占了相当大的比重。纳米金属粒子和纳米金属 复合粒子近年来得到非常广泛的应用,其范围大多集中在催化领域、陶瓷材料领域、 环保材料领域、涂料领域等。

纳米粒子的研究是当前材料科学研究的热点之一。我国有丰富的镍资源和强大的 冶炼能力,汽车、电子、机械、信息产业的发展势头令世人瞩目,镍粉的应用领域不 断拓宽和扩展。如能在镍粉特别是在纳米镍粉的制备和应用上有进展,对充分利用资 源,提高经济效益,缩短与发达国家间的差距都具有重要意义。纳米镍粉的制备及其 性能研究已成为人们关注的热点。本课题着重研究的是纳米金属镍、纳米金刚石/镍 复合物的制备与性能。目的在于研究制备高质量的、粒度分布均匀、无粗大粒子的纳 米级镍及其复合物的方法,并且考虑制造纳米粒子的工艺简单,产品成本低廉。因此, 如何利用简单易得的设备,廉价的试剂,制备出纳米级镍及其复合物超细粉,扩大其 应用领域,是制备纳米级镍及其复合物粉体面临的一项重要任务。研究纳米材料的特 性尤其是纳米催化剂的负载技术和防团聚技术、纳米材料的表面化学改性技术等也将 是今后本课题研究的重要内容。

1.4.2 本课题研究的主要内容

由于爆炸法合成的纳米金刚石具有很大的比表面积,大量的结构缺陷、自由基和 表面含氧官能团等,表面活性很高,且具有很强的吸附作用,使生成的金属原子有选 择性地吸附在金刚石晶粒上界面能较高的部位而成核生长,在粒子的共沉淀过程中起 到诱导异相成核作用,使得纳米金刚石复合材料的制备具有可行性。

本论文正是以此为出发点,采用液相还原法制备纳米镍粉、纳米金刚石/镍复合物,通过 XRD、TEM、IR 等方法对微粒的结构和形貌进行表征,确定最佳反应条件。随后将纳米镍粉、纳米金刚石/镍复合物添加到火箭推进剂高氯酸铵(AP)中,研究其对 AP 热分解温度的影响,分析其催化性能。另外,以液体石蜡为基础油,分别添加纳米镍粉及纳米金刚石/镍复合物,进行摩擦学试验,研究其摩擦磨损性能。

具体内容如下:

(1) 采用液相还原法制备纳米镍粉、纳米金刚石/镍复合物,运用 XRD、TEM、 IR 表征手段,对所得产物进行结构和形貌分析。探讨了反应温度、镍盐浓度以及分

散剂的量对产物粒径和形貌的影响,得出制备纳米镍粉、纳米金刚石/镍复合物的最 佳条件。

(2) 将制备所得的纳米镍粉、纳米金刚石/镍复合物添加到火箭推进剂 AP 中, 通过 DTA 实验研究纳米添加剂对 AP 热分解温度的影响,分析其催化性能。探讨添加剂的用量和粒径对于 AP 热分解催化性能的影响。

(3) 将制备所得的纳米镍粉、纳米金刚石/镍复合物添加到润滑油中在在摩擦磨 损试验机(MM-200)上进行摩擦学性能测试,探讨其抗摩减磨作用机理。考察添加剂 的用量以及不同的载荷对于摩擦性能的影响。 2 纳米镍粉、纳米金刚石/镍复合物的制备和表征

制备纳米颗粒的方法很多,其中采用化学方法在溶液中,即所谓的湿化学法制备 纳米金属及其复合物粒子,由于反应条件温和,因此产物结构、成份和性能可调范围 大,设备简单,生产成本低,并有工业化生产的可能,近年来引起人们的浓厚兴趣。

所谓湿化学法就是有液相参加的、通过化学反应来制备材料的方法。目前,制备 纳米金属或复合物粒子较成功的湿化学法包括有机金属化合物热分解法、溶胶一凝胶 (sol-gel)法、溶液化学还原法等。

湿化学法的原理是选择一种或几种需要的可溶性金属盐或氧化物,按所制备材料 的成分计量配制成溶液,使各元素呈离子或分子状态,再选择合适的还原剂、沉淀剂 或通过蒸发、升华、水解等操作,使金属离子均匀还原、沉淀或结晶出来,再经处理 得到粉体。

本工作选用溶液化学还原法制备了纳米镍及纳米金刚石/镍复合物粒子。该方法 是制备金属纳米颗粒的常用方法。它是通过液相氧化还原反应来制备纳米金属和复合 物颗粒材料。

2.1 纳米镍粉、纳米金刚石/镍复合物的制备

2.1.1 实验原理

以 NiCl₂·6H₂O 为主要原料, N₂H₄·H₂O 为还原剂, HOCH₂CH₂OH 为溶剂制备纳 米镍的原理如下:

Ni²⁺+2OH⁻¹=Ni (OH) 2

 $2Ni^{2+}+N_2H_4+4OH^{-1}=2Ni+N_2+4H_2O$

2Ni (OH) 2+N2H4=2Ni+N2+4H2O

纳米金刚石/镍复合物制备的原理如下:根据经典的成核理论^[68]指出,如果成核 不是自发产生的,而是靠外来的质点或基底的诱发,这样的成核就是异相成核。而爆 炸法制备的纳米金刚石具有很大的比表面积,大量的结构缺陷和大量的含氧基团等, 表面活性很高,具有很强的吸附作用,可作为纳米镍成核生长的外来质点。因此,纳 米金刚石在纳米镍的成核过程中可以起到诱导作用,使生成的镍原子有选择性地吸附 在金刚石晶粒界面能较高的部位而成核生长。

2.1.2 实验药品

名称	分子式	纯度	生产厂家
氯化镍	NiCl ₂ ·6H ₂ O	分析纯	中国医药(集团)上海化学试剂公司
乙二醇	HOCH ₂ CH ₂ OH	分析纯	南京化学试剂有限公司
聚乙烯吡咯烷酮	PVP	≥95%	国药集团化学试剂有限公司
水合肼	N2H4·H2O	分析纯	上海试四赫维化工有限公司
氢氧化钠	NaOH	分析纯	南京化学试剂有限公司
乙醇	CH ₃ CH ₂ OH	分析纯	南京化学试剂有限公司
丙酮	CH3OCH3	分析纯	南京化学试剂有限公司
硝酸	HNO3	分析纯	上海化学试剂有限公司
纳米金刚石灰粉	平均粒径 3.2nm	>95%	深圳市金刚源新材料发展有限公司

2.1.3 实验仪器

仪器名称	生产厂家
LG 高速离心机	北京医用离心机厂
ZDF-1B 型真空干燥箱	上海跃进医疗机械厂
JJ-1 增力电动搅拌器	江苏省金坛医疗仪器厂
JA-1003 电子天平	上海天平仪器厂
恒温水浴锅	上海市实验仪器厂

2.1.4 实验方法

2.1.4.1 纳米镍粉制备的实验步骤

- 配置一定浓度的氯化镍乙二醇溶液 50ml,将其倒入三口烧瓶中,并加入镍 盐质量 10%的聚乙烯吡咯烷酮;
- (2) 在恒温水浴锅中加热上述溶液至指定温度。电动搅拌下,向三口烧瓶中加入一 定量的水合肼,待颜色变为蓝色后,即氯化镍与水合肼混合均匀后,加入适量的1mol/L 的氢氧化钠水溶液后,反应1h;
- (3) 将反应所得溶液自然冷却,用去离子水洗涤,于高速离心机中离心,离心机的 转速为 8000 r/min,重复上述操作三次,再用乙醇和丙酮各洗涤、离心三次;
- (4) 将所得的黑色沉淀置于真空烘箱中 60℃干燥 24h, 得到黑色纳米镍粉。

2.1.4.2 纳米金刚石/镍复合物制备的实验步骤

在 2.1.4.1 的步骤(1)中加入镍盐质量 1%的纳米金刚石,其余的实验条件和实验步 骤同 2.1.4.1 所述相同。

2.2 纳米镍粉、纳米金刚石/镍复合物的表征

2.2.1 表征仪器

	生产厂家
D8 ADVANCE型X射线粉末衍射仪	德国 BRUKER 公司
MB-154S 型红外光谱仪	加拿大 BOMEN 公司
JEM-200CX 透射电子显微镜	日本 JEOL 公司
1530VP 扫描电子显微镜	德国 LEO 公司
EMX-12/10 型电子顺磁共振仪	德国 BRUKER 公司

2.2.2 表征方法

2.2.2.1 X射线衍射(XRD)

X射线衍射是揭示晶体内部原子排列状况最有力的工具,应用X射线衍射方法研 究纳米粒子,可以获得许多有用的结构信息,为纳米粒子的许多宏观物理化学性质从 微观结构上找到了答案。

X射线衍射可分析材料的晶粒度,当粉末粒度小到纳米量级时,其衍射峰将出现 宽化,所以可对纳米粉末作X射线衍射分析,然后根据谢乐公式(Scherrer):

 $D_{\rm hkl} = {\rm k} \lambda / \beta \cos\theta$

式中: D_{hal} 为相应晶面族法线方向的晶粒长度;k为系数; λ 为X射线波长; β 为衍射峰半高宽; θ 为衍射半角。

计算所得的晶粒长度即为沿某些方向上晶粒的平均厚度。

本实验中XRD分析的条件为: Cu靶Ka射线(λ=0.15405nm),检测范围20°~100°。

2.2.2.2 红外光谱(IR)

红外光谱法是1900~1910年间 W.W.Coblentz 首先用红外光测量有机物液体的吸 收光谱而建立的。此后,它作为一种新的分析方法得到了迅速的发展。红外光谱法应 用较多的是在有机化学领域,对无机化合物和矿物的红外鉴定开始较晚,但是发展迅 速。特别是随着红外光谱仪的发展以及计算机技术的迅猛发展和应用,在化合物分子 的结构分析中,红外光谱法已经发展成为最为成熟且不可缺少的分析手段之一,在无 机材料中的应用也越来越广泛。目前,已经对许多无机化合物的基团、含氧化合物的 键及其它键的振动吸收波长范围进行了测定。

本实验中红外分析的条件:用MB-154S型红外光谱仪对试样进行分析,KBr压片。

2.2.2.3 透射电子显微镜(TEM)

电子显微镜是一种直接观察物体细微结构的有力工具。目前,超高分辨率的电镜 的分辨能力已达"原子分辨"(点分辨为0.25nm,晶格条纹分辨为0.05nm),将其应用于 纳米粒子领域,可以直接观察到纳米粒子的粒径及表面结构等。

透射电镜一般由镜筒、真空系统和电源三个基本部分组成。其分析原理是:首先 将已聚焦的电子束射到试样上待测部分、根据产生的信息不同,电镜加以收集整理和 分析、进而成像。

透射电子显微镜可以在极高的放大倍数下直接观察纳米颗粒的形貌和结构,特别 是测量纳米颗粒大小,既直观又非常方便,所以透射电子显微镜是研究纳米材料的一 种重要手段。

本实验中透射电子显微镜制样的过程:将试样先在乙醇中超声分散10 min,将得 到的悬浮液滴在已制好的微栅铜网上,干燥后置入电镜中进行分析。

2.2.2.4 扫描电子显微镜(SEM)

扫描电子显微镜是继透射透镜之后发展起来的一种电镜。与透射电镜的成像方式 不同,扫描电镜是用聚焦电子束在试样表面逐点扫描成像。试样为块状或粉末颗粒, 成像信号可以是二次电子,背散射电子或吸收电子。其中二次电子是最主要的成像信 号。

用扫描电镜所观察到的是纳米物质的二次颗粒的形态,因此所得到的粒度比实际 尺寸大得多。但是它利用聚焦电子束在试样表面逐点扫描成像,激发出各种物理信息。 所以是研究固体试样表面形貌的有力工具。

本实验中扫描电镜制样的过程:将试样进行喷金处理后,置于电镜中进行分析。

2.2.2.5 电子顺磁共振(EPR)

电子顺磁共振(Electron Paramagnetic Resonance, EPR)也称电子自旋共振(Electron Spin Resonance, ESR)其研究对象是具有未成对电子的顺磁性物质。

根据Pauli原理可以知道,一个分子轨道至多能容纳两个自旋相反的电子,所以,如果所有分子轨道中的电子都已成对,则它们的自旋磁矩就完全抵消,这种分子就无顺磁性,通常所见到的大多数物质就属于这种情况。EPR只能研究具有未成对电子的特殊化合物。

应当指出,不是所有物质都含有顺磁粒子。值得庆幸的是自旋标记(spin label)技术的发展,使EPR可以借助于自旋标记化合物,观察和研究大量非顺磁性材料,包括

硕士论文

药物、生物膜,以至完整的活细胞等,从而大大扩展EPR的应用范围。

本实验中EPR制样的过程: 将0.010g 试样装入直径为lmm 的玻璃毛细管中, 置入电子顺磁共振仪中内径为3mm 的石英管中进行分析。实验条件: 室温(291.5K)、湿度65%、调制频率100.00KHz、调制宽度0.4mT、扫描范围X-band、扫描时间83.886s、扫场宽度50mT、微波频率9.8GHz,微波功率20mW、中心场为348mT,中心场修正值为0.5 mT,数据处理用Bruker WIN-EPR软件。

2.3 纳米金刚石的表征

在制备纳米金刚石/镍复合物之前,首先对爆炸法合成的纳米金刚石进行了结构 和形貌分析。

2.3.1 X射线衍射分析





图2.1给出了纳米金刚石的XRD谱图。由图可知,纳米金刚石有3个衍射峰 20=43.8°、75.1°、90.9°,分别为(111),(220),(311)晶面衍射峰。XRD图中的衍射峰 出现宽化的现象,说明金刚石灰粉粒径较小。

2.3.2 电子顺磁分析





Fig.2.2 EPR spectra of nano-diamond

电子顺磁共振(EPR)的研究对象是具有未成对电子的顺磁性物质。图2.2给出了纳 米金刚石的EPR谱图。EPR分析表明,纳米金刚石存在未成对电子。图中各相同性g 因子g=2.0069,线宽ΔH =0.9mT。

2.3.3 透射电子显微镜分析



图2.3 纳米金刚石的TEM图

Fig.2.3 TEM image of nano-diamond

图2.3给出了纳米金刚石的透射电镜照片。由图可知,纳米金刚石呈类球形,分

散性较好, 微粒尺寸大约5nm左右。

2.3.4 红外分析



图2.4 纳米金刚石的红外光谱图

图2.4是纳米金刚石的红外光谱图。红外光谱表明,在3449 cm⁻¹处有一宽的羟基 吸收带,它来自晶体表面吸附水分子的伸缩振动。C-H伸缩振动在2927 cm⁻¹和2847 cm⁻¹有吸收峰。1635 cm⁻¹有一强吸收带,属于吸附水分子的弯曲振动吸收。1744 cm⁻¹ 是羰基的振动吸收峰。在1100~1400 cm⁻¹处的谱带与氮杂质的吸收有关,同时也存在 C-O-C基的振动(如表2.1)。因此,纳米金刚石含有大量的-OH、-COOH、-CHO、C-H、 -NH₂等极性官能团。

表2.1 纳米金刚石的红外谱图分析

Table.2.1	Summary	' of	main	IR	freq	uencies	of	nano-	diamon	d
-----------	---------	------	------	----	------	---------	----	-------	--------	---

波数(cm ⁻¹)	归属
3449.1	V _{ОН}
2927.4	Vas CH3
2847.4	V ₃ CH2
1744.4	۷۵-0
1635.3	δ _{OH} , ν _{CO}
1380.9~1260.8	δ _{CH3} 、δ _{OH} 、ν _{CN} 、δ _{CNH} 、ν _{CC} 、ν _{CO} (环氧结构)
1118.5	V _{as COC}

Fig.2.4 IR spectrum of nano-diamond

2.4 结果及讨论

2.4.1 镍盐浓度的影响

固定其他条件即 n₁(N₂H₄·H₂O)/n₂(Ni²⁺)=20, m₁(PVP)/m₂(NiCl₂·6H₂O)=10%,反应 温度为 60℃,体系的 pH 值 10~11 后,分别改变 Ni²⁺的初始浓度,考察其对于纳米 镍粉、纳米金刚石/镍复合物的粒径和形貌的影响。

2.4.1.1 X射线衍射分析

通过图 2.5 可以看出,纳米镍粉有 3 个特征峰 20=44.3°、51.5°、76.1°,分别为(111), (200),(222)晶面衍射峰。这与镍的标准谱图(JCPS 04-0859)基本一致。纳米镍为面心 立方晶体,XRD 图中的衍射峰出现宽化的现象,说明镍粉粒径较小。且在图中可知 无 NiO,Ni₂O₃等衍射峰存在,推测纳米镍未被氧化。这是因为:(1)在有机介质中 较在纯水介质中,反应相对容易。同时,制备镍纳米颗粒也不容易氧化:(2)在反应 过程中,不断产生的 N₂可以防止新生成的镍纳米颗粒氧化。

在图中未检测到纳米金刚石的特征峰,可能是因为纳米金刚石/镍复合物具有纳 米金刚石为核,纳米镍为壳的核壳结构。或者是由于掺杂量太少,低于仪器检测限, 被强烈的镍特征峰所掩盖的缘故。

表 2.2 纳米镍粉、纳米金刚石/镍复合物的制备条件及产物粒径

Tabel.2.2 Preparation condition of nano-nickel powder, nano-diamond/nickel composites and particle

样品编号	NiCl ₂ 浓度	Ni(111)晶面衍射 # 20(9)	半峰宽 FWID ((?)	粒径 d(nm)
		用 20(1)	r writt(")	
A11	0.04	44.39	0.5671	17.8
A12	0.04	44.42	0.4746	22.1
A21	0.06	44.30	0.6337	15.6
A22	0.06	44.74	0.5017	20.7
A31	0.08	44.63	0.6943	14.1
A32	0.08	44.70	0.5040	20.5
A41	0.10	44.48	0.7361	13.1
A42	0.10	44.71	0.5164	19.9
A51	0.20	44.63	0.7343	13.2
A52	0.20	44.72	0.5087	20.3

diameter of the product

注: 样品标号尾数为"1"的是纳米镍粉, "2"的是纳米金刚石/镍复合物



图2.5 纳米镍粉、纳米金刚石/镍复合物的衍射图 Fig.2.5 XRD patterns of nano-nickel powder, nano-diamond/nickel composites

由表2.2 中Ni(111)晶面计算得知,当NiCl₂的浓度由 0.04 mol/L 增大到 0.20mol/L, 镍粒子的粒径依次约为 18, 16, 14, 13, 13nm,即随着 NiCl₂的浓度的增大,纳米 镍的粒径逐渐减小。这可能是由于随着 NiCl₂浓度的增大,反应过程中粒子的成核速 率逐步提高,使得纳米镍的粒径逐渐减小^[69]。而 NiCl₂的浓度增大到一定程度时,溶 液中粒子的碰撞几率也逐步增加到一定程度,镍晶体的成核速率和生长速率基本达到 平衡,纳米镍晶体粒径不再发生变化。

另外,由表 2.2 中 Ni(111)晶面计算所得的粒径可知,在相同的条件下制备的纳米 金刚石/镍复合物的粒径比纳米镍的粒径大 5~7nm。这是由于爆炸法合成的纳米金刚 石具有很大的比表面积,大量的结构缺陷和大量的含氧基团等,表面活性很高,具有 很强的吸附作用,使生成的镍原子有选择性地吸附在金刚石晶粒界面能较高的部位而 成核生长,起到了诱导异相成核的作用^[70]。

2.4.1.2 红外分析



图2.6 纳米金刚石(a)、纳米镍粉(b)、纳米金刚石/镍复合物(c)的红外谱图 Fig.2.6 IR spectrums of nano-diamond(a), nano-nickel powder(b), nano-diamond/nickel composites(c)

图 2.6 给出了纳米金刚石(a)、纳米镍粉(b)、纳米金刚石/镍复合物(c)的红外谱图。 与纳米镍的红外谱图 2.6(b)相比较,纳米金刚石/镍复合物的特征峰与纳米镍的 670 cm⁻¹处的 Ni-O 键的特征峰接近,略有红移;与纳米金刚石的红外谱图 2.6(a)相比较, 纳米金刚石/镍的复合物的红外谱图 2.6(c)中只剩下 680 cm⁻¹处的 Ni-O 键的特征峰, 而原金刚石表面的吸收峰基本消失。这表明镍可能沉积在金刚石的表面,原金刚石表 面基团参与反应,使得复合物外壳结构类似于纳米镍。

2.4.1.3 透射电子显微镜分析



(a)



(c)

(d)

图 2.7 纳米镍、纳米金刚石/镍复合物的 TEM 照片

(a) 0.04 mol/L NiCl₂,纳米镍 (b) 0.04 mol/L NiCl₂,纳米金刚石/镍复合物

(c) 0.1 mol/L NiCl₂, 纳米镍 (d) 0.1 mol/L NiCl₂, 纳米金刚石/镍复合物

Fig.2.7 TEM images of nano-nickel, nano-diamond/nickel composites (a) 0.04 mol/L NiCl₂, nano-nickel (b) 0.04 mol/L NiCl₂, nano-diamond/nickel composites (c) 0.1 mol/L NiCl₂, nano-nickel (d) 0.1 mol/L NiCl₂, nano-diamond/nickel composites

图 2.7 给出了不同浓度的镍盐制得的纳米镍、纳米金刚石/镍复合物的透射电镜 照片。由图 2.7(a)可知,0.04 mol/L NiCl₂制得的纳米镍粒子大小不等,呈类球状,而 且团聚较严重,粒径大概 80 nm 左右。由图 2.7(b)可知,0.04 mol/L NiCl₂制得的纳 米金刚石/镍复合物粒子分布不均,呈类球状,团聚现象明显,粒径大概 120 nm 左右。 由图 2.7(c)可知,0.1 mol/L NiCl₂制得的纳米镍粒子大小较均匀,呈类球状,团聚现 象有所改善,粒径大概 20 nm 左右。图 2.7(d)可知,0.1 mol/L NiCl₂制所的纳米金 刚石/镍复合物粒子分布较均匀,呈类球状,团聚现象相对不明显,粒径大概 100 nm 左右。

分别对比图 2.7(a)和(c)、(b)和(d),可以看出,随着镍盐的浓度由 0.04 mol/L 增加到 0.1mol/L 时,纳米镍和纳米金刚石/镍复合物的粒径都有所减少,这与 XRD 得出的结论一致,但是形貌变化不大,团聚现象有所改善。

分别对比图 2.7(a)和(b)、(c)和(d),可以看出浓度一致时,加入纳米金刚石后, 复合物粒子的粒径大于单一的纳米镍粒子的粒径。这说明纳米金刚石起到了诱导异相 成核的作用。由于纳米金刚石表面有大量的结构缺陷,表面活性高,易于吸附生成的 纳米镍在其上生长,从而使得纳米金刚石/镍复合物的粒径大于单一的纳米镍粒子。 但是纳米金刚石的加入未对形貌产生很大的影响。

2.4.1.4 扫描电子显微镜



图 2.8 纳米镍、纳米金刚石/镍复合物的的 SEM 图

(a) (b) 0.1 mol/L NiCl₂, 纳米镍

(c) (d) 0.1 mol/L NiCl₂,纳米金刚石/镍复合物

Fig.2.8 SEM images of nano-nickel, nano-diamond/nickel composites

(a) (b) 0.1 mol/L NiCl₂, nano-nickel

(c) (d) 0.1 mol/L NiCl₂, nano-diamond/nickel composites

图 2.8 给出了镍盐浓度为 0.1 mol/L 时制备所得的纳米镍、纳米金刚石/镍复合物的扫描电镜照片。从图 2.8 可以看出纳米镍,纳米金刚石/镍复合物的二次粒子呈球状,而且其粒径有 400~500nm。由 XRD 可知其一次粒子的粒径大概 20 nm 左右。从而可知扫描电镜观察到的是纳米镍、纳米金刚石/镍复合物的粒子团聚体。

2.4.2 温度的影响

固定其他条件即 c(Ni²⁺)=0.1mol/L, n₁(N₂H₄·H₂O)/n₂(Ni²⁺)=20, 体系的 pH 值 10~

11, m₁(PVP)/m₂(NiCl₂·6H₂O)=10%后,改变反应体系的温度,考察其对于纳米镍粉、纳米金刚石/镍复合物的粒径和形貌的影响。

2.4.2.1 X射线衍射分析

表 2.3 纳米镍粉、纳米金刚石/镍复合物的制备条件及产物粒径

Tabel 2.3 Preparation condition of nano-nickel powder, nano-diamond/nickel composites and particle

样品编号	温度(℃)	Ni(111)晶面衍 射角 20(°)	半峰宽 FWHM(°)	粒径 d(nm)
B11	60	44.48	0.7361	13.1
. B12	60	44.71	0.5164	19.9
B21	70	44.67	0.5438	18.7
B22	70	44.43	0.5035	20.5
B31	80	44.42	0.4974	20.8
B32	80	44.71	0.5206	19.7
B41	90	44.70	0.4843	21.6
B42	9 0	44.46	0.4903	21.2

注: 样品标号尾数为"1"的是纳米镍粉, "2"的是纳米金刚石/镍复合物

通过图 2.9 中 Ni(111)晶面计算得知,随着温度由 60℃升高到 90℃, Ni 粒子的粒 径依次约为 13, 19, 21, 22nm,即随着温度的升高,纳米 Ni 的粒径增大。这是由于 随着温度的升高,反应过程中的粒子的生长速率逐步提高,使得 Ni 的粒径逐渐增大。

另外,由表 2.3 中 Ni(111)晶面计算所得的粒径可知,在 60℃制备的纳米金刚石/ 镍复合物的粒径比纳米镍的粒径大 6nm,但在 90℃却出现了与纳米镍的粒径相差无 几。这可能是由于低温时,镍晶体较难成核,粒子的增长速率相对较大,再加上有了 纳米金刚石杂质的存在,易于异相成核,导致粒径增大。而高温时,镍晶体的均相成 核占主导地位,成核速率较大,导致粒径变化不大。

2.4.2.2 透射电子显微镜分析

图 2.10 给出了不同温度下制得的纳米镍、纳米金刚石/镍复合物的透射电镜照片。 由图 2.10(a)可知, 60℃制得的纳米镍粒子分布较均匀, 呈类球状, 团聚现象有所改善, 粒径大概 20 nm 左右。图 2.10(b)可知, 60℃制得的纳米金刚石/镍复合物粒子分布较 均匀, 呈类球状, 团聚现象相对不明显, 粒径大概 100nm 左右。由图 2.10(c)可知, 90℃制得的纳米镍粒子大小一致, 呈带刺的球状, 并且团聚现象不明显, 粒径大概 120 nm 左右。图 2.10(d)可知, 90℃制得的纳米金刚石/镍复合物粒子分布较均匀, 也呈带刺的球状, 团聚不明显, 粒径大概 200 nm 左右。

分别对比图 2.10(a)和(c)、(b)和(d),可以看出随着温度由 60℃增加到 90℃后,纳 米镍和纳米金刚石/镍复合物的粒径都有所增加,这与 XRD 得出的结论一致。而且团 聚不明显,形貌有所改善,由类球状变为了带刺球状。这可能与分散剂的性质有关。 本实验中采用 PVP 作为分散剂,其作用是在金属颗粒表面吸附,阻止颗粒的长大和 团聚。较低的温度时,纳米镍的生长速率较慢,PVP 能够完全吸附在纳米镍上,阻止 了颗粒的长大和团聚。而随着温度的升高,纳米镍的生长速率较快,此时 PVP 不能 够完全吸附在纳米镍上,某些未吸附 PVP 的地方生长速率没有受到影响,结果导致 了长满刺的球状颗粒。

(b)

(c)

(d)

图 2.10 不同温度下得到的纳米镍、纳米金刚石/镍复合物的 TEM 照片

(a)60℃,纳米镍 (b)60℃,纳米金刚石/镍复合物

(c)90℃,纳米镍 (d)90℃,纳米金刚石/镍复合物

Fig.2.10 TEM images of nano-nickel, nano-diamond/nickel composites synthesized under different reaction temperature

(a) 60°C, nano-nickel (b) 60°C, nano-diamond/nickel composites

(c) 90°C, nano-nickel (d) 90°C, nano-diamond/nickel composites

分别对比图 2.10(a)和(b)、(c)和(d),可以看出在 60℃时,复合物粒子的粒径比单 一纳米镍粒子的粒径大得多。而温度升高时,复合物粒子的粒径与单一的纳米镍粒子 的粒径相差不大。这可能是由于高温时,镍晶体的均相成核占主导地位。而低温时, 镍晶体的异相成核占主导地位。

2.4.3 分散剂用量的影响

固定其他条件 c(Ni²⁺)=0.1mol/L, n₁(N₂H₄·H₂O)/n₂(Ni²⁺)=20, 温度为 60℃, 体系 的 pH 值 10~11 后,改变反应体系中分散剂的用量,考察其对于纳米镍粉、纳米金 刚石/镍复合物的粒径和形貌的影响。

2.4.3.1 X射线衍射分析

通过图 2.11 中 Ni(111)晶面计算得知,分散剂聚乙烯吡咯烷酮(PVP)的用量与粉体 的粒径并非成线性关系。由表 2.3 可知,随着 PVP 的用量由 0 增加到 10%,纳米镍 的粒径分别约为 11, 16, 20, 13nm。这说明了随着分散剂用量的增加, 纳米镍的粒 径先增大后减小。这可能与分散剂 PVP 在反应中所起的作用有关。PVP 在反应中所 。起的的作用过程^[71]可以分为三个阶段:第一阶段,PVP 与金属粒子配合形成配位键: 第二阶段, 配位键使得在反应初期形成大量的小晶核: 第三阶段, PVP 在金属颗粒表 面吸附,阻止颗粒的长大和团聚。加入少量的 PVP 时,主要是第一,第二阶段起作

用、即加快了反应速度,从而导致了随着 PVP 用量的增加,纳米镍的粒径也随之增 加。而当 PVP 的用量达到 10%,纳米镍的粒径减小了,这说明了 PVP 的量足够吸附 在金属颗粒的表面,从而阻止了纳米镍的生长。

表 2.4 纳米镍粉、纳米金刚石/镍复合物的制备条件及产物粒径

Tabel.2.4 Preparation condition of nano-nickel powder, nano-diamond/nickel composites and particle

32...

	unance	er of the product	-	
样品编号	反应条件	Ni(111)晶面衍	半峰宽	粒径 d(nm)
	(m1(PVP)/m2(NiCl2.6H2O))	射角 2 0 (°)	FWHM(°)	
C11	0	44.75	0.8621	11.0
C12	0	44.69	0.5952	16.8
C21	1%	44.32	0.6117	16.3
C22	1%	44.37	0.5062	20.4
C31	5%	44.67	0.5151	20.0
C32	5%	44.65	0.4655	22.6
C41	10%	44.48	0.7361	13.1
C42	10%	44.71	0.5164	19.9

注: 样品标号尾数为"1"的是纳米镍粉, "2"的是纳米金刚石/镍复合物

图2.11 纳米镍粉、纳米金刚石/镍复合物的衍射图

Fig.2.11 XRD patterns of nano-nickel powder, nano-diamond/nickel composites . 另外,由表 2.4 中 Ni(111)晶面计算的粒径可知,相同条件下,纳米金刚石/镍复

合物的粒径比纳米镍的粒径大 5~7mm。从而可知,分散剂的用量对于纳米金刚石/镍 复合粒子的制备影响不大。

2.4.3.2 透射电子显微镜分析

图 2.12 不同分散剂用量下得到的纳米镍、纳米金刚石/镍复合物的 TEM 照片

(a) 分散剂用量为0制得的纳米镍

(b) (c) 分散剂用量为 10%制得的纳米镍

(d) 分散剂用量为 10%制得的纳米金刚石/镍复合物

Fig.2.12 TEM images of nano-nickel, nano-diamond/nickel composites synthesized in different

dispersant content

(a) nano-nickel prepared in dispersant content =0

(b)(c) nano-nickel prepared in dispersant content =10%

(d) nano-diamond/nickel composites prepared in dispersant content =10%

图 2.12 给出了样品 C11(a),样品 C41(b 和 c)和样品 C42(d)的透射电镜照片。样品 C11 是纳米镍,在制备过程中未加入分散剂。由图 2.12(a)可知分散性不好,团聚

较厉害。但是粒径较小,大约 10nm 左右,这与 X 射线衍射分析所得的 11nm 基本吻 合。样品 C41 也是纳米镍,在制备过程中加入了分散剂。与样品 C11 的透射电镜图 2.12(a)相比较而言,在图 2.12(c)中纳米镍团聚现象有所改善,而且呈类球性颗粒。但 是由图 2.12(b)可知,纳米镍的粒径有所增大,大约 20 nm 左右。样品 C42 为纳米金 刚石/镍的复合物。与样品 C41 的透射电镜图 2.12(b)相比较而言,粒径明显增大,大 约 100nm 左右。这种变化表明:纳米金刚石的存在,改变了纳米镍的结晶生长过程。 由于爆炸法合成的纳米金刚石具有很大的比表面积,大量的结构缺陷和表面含氧基团 等,表面活性很高,具有很强的吸附作用,使生成的镍原子有选择性地吸附在金刚石 晶粒界面能较高的部位而成核生长,起到了诱导异相成核作用。

2.5 本章小结

本章研究了用水合肼还原NiCl₂乙二醇溶液或掺有1%(质量分数)的纳米金刚石的 NiCl₂乙二醇溶液制备了纳米镍和纳米金刚石/镍复合物,得出以下结论:

(1) 采用 XRD、TEM、FT-IR 等手段表征了纳米镍、纳米金刚石/镍复合粒子的 结构和形貌。结果表明,纳米镍、纳米金刚石/镍复合粒子均为面心立方晶体结构; 纳米镍、 纳米金刚石/镍复合粒子大多数为类球形,粒径分布均匀,结晶比较好;纳 米金刚石/镍复合粒子具有核壳结构,镍以晶体形式包覆在纳米金刚石粒子的外层。

(2) 随着 NiCl₂ 溶液的浓度的增加,反应温度的降低,纳米镍的粒径减小。而分 散剂的用量与纳米镍的粒径不成线性关系。从而得出,在 c(Ni²⁺)=0.1mol/L,温度为 60℃,m₁(PVP)/m₂(NiCl₂·6H₂O)=10%,pH≈10,n₁(N₂H₄·H₂O)/n₂(Ni²⁺)=20 的实验条件 下可制备出类球形纳米镍,平均粒径 20nm 左右。改变条件,可以制备其他粒径和形 状的纳米镍。

(3) 温度对于纳米金刚石/镍复合物粒子的制备影响较大。在低温时,易于异相成核,纳米金刚石起到了诱导异相成核作用;在高温时,易于均相成核。由于分散剂 PVP的不完全保护作用,低温时易形成类球形复合粒子,高温时易形成带刺球状的复 合粒子。 3 纳米镍粉、纳米金刚石/镍复合物的催化性能研究

推进剂的燃烧是推进技术的核心,为了改善推进剂的燃烧性能,人们探讨了多种 调节燃烧性能的方法,而使用少量催化剂则是调节推进剂燃烧性能的最佳途径。研究 含能材料的热分解特性可推测推进剂的燃烧特性,国内外许多学者为此做了大量研究 工作^[72,73]。

54 L.

高氯酸铵(AP)是固体火箭推进剂中常用的氧化剂和高能组分,在AP系推进剂中 占60%~90%的比例。AP的性质对固体火箭推进剂的总体性能有重要影响,尤其是 其热分解特性与推进剂的燃烧性能密切相关。通过研究AP的热分解特性可以推测推 进剂的燃烧性能。添加少量催化剂是调节推进剂燃烧性能的有效方法。以纳米催化剂 调节推进剂燃烧性能已成为研究的热点,目前研究较多的主要是纳米金属氧化物。

纳米镍粉具有一系列特殊的物理和化学性质,广泛用作催化材料、电池材料、硬 质合金材料、涂层材料、润滑材料和磁性材料等。当纳米镍粉用作催化材料时,由于 其尺寸小、比表面积大、活性中心多,表现出极高的催化效率和选择性,在有机物如 环戊二烯、苯、硝基苯等的催化加氢和2-丙醇二酸的催化脱氢等方面有着广泛的应用 ^[74~76]。纳米镍粉催化环辛二烯加氢生成环辛烯,是传统骨架镍活性的2~7倍,选择 性的5倍以上。纳米镍催化剂在催化芳基硼酸与溴代芳烃的交叉偶联反应中显示了优 异的催化活性及选择性,为纳米镍催化合成新方法的研究应用提供了一个新的途径。 在芳基硼酸与芳基溴的偶联反应中,纳米镍是以介于零价和二价之间的中间价态来催 化偶联反应的,即形成-Ni-O₂-Ni-Ni-可能起作用的活性中心,这种中间态镍催化活 性高且稳定性好,同时由于有少量氧的配位,有利于提高镍插入C-Br键的活性,促 使偶联反应顺利进行^[51]。

此外,有资料^[77]报道,国外在固体火箭推进剂中加入少量纳米镍粉,其燃烧效率 有较大提高,燃烧速度显著增加。但目前有关纳米镍粉在固体火箭推进剂中的应用研 究报道极少。

在本实验中,运用热分析法(DTA)研究了纳米镍,纳米金刚石/镍复合物以及纳米 镍与纳米金刚石混合物对于高氯酸铵热分解的催化效果。考察了添加的纳米镍粉、纳 米金刚石/镍复合物的粒度和含量对于高氯酸铵热分解的催化效果的影响。根据高氯 酸铵放热峰温度来衡量纳米粉对高氯酸铵热分解的催化性能,预测其对推进剂燃烧性 能的影响。放热峰温度降低越多,表明催化活性越大。

3.1 高氯酸铵的分解机理[78]

高氯酸铵的第一阶段的分解是固--气相反应。首先是离解与升华:
 NH₄⁺+ClO₄→ NH₃(g)+HClO₄(g) (3-1)
 进入气相的 NH₃和 HClO₄ 接着发生一系列降解过程及其产物对部分 NH₃ 的氧化

反应:

2HClO₄→ClO₃+ClO₄+H ₂ O	(3-2)
ClO₄→ClO₃+O	(3-3)
ClO ₃ →ClO+O ₂	(3-4)
$NH_3+2O \rightarrow HNO+H_2O$	(3-5)
$2ClO \rightarrow O_2 + Cl_2$	(3-6)

由于部分 NH₃ 吸附在晶体表面上,故进入气相的较少,而且 O 原子在与 ClO 对 NH₃ 氧化竞争中占优势,ClO 在自身反应中生成 Cl₂ 而消耗,因而在这一阶段生成 HCl 的关键性中间反应:NH₃+ClO→NH₂+HClO 未能进行。反应(3-5)生成的 HNO 与 HClO₄ 可进行反应:

HNO+HClO₄→ClO3+NO+H2O

(3-7)

但反应(3-7)在这个阶段很弱,这可从高氯酸铵分解第一阶段检测不到或很少 NO 而证实。这可能是由于 HNO 和 NO 自身或相互之间反应生成 N₂O:

$2HNO \rightarrow N_2O + H_2O$	(3-8)
2NO→N ₂ O+O	(3-9)
$HNO+NO \rightarrow N_2O+H_2O$	(3-10)

上述过程就是高氯酸铵的低温阶段的分解机理。

高温下,高氯酸铵的初始分解、升华,以及初始分解产物间的低温氧化还原,可 能的化学反应为:

NH₄ClO₄(斜方体)→NH₃(吸附)+HClO₄(吸附)→NH₄ClO₄(g)	(3-11)
NH ₃ (吸附)→NH ₃ (g)(少量)	(3-12)
NH ₃ (吸附)+HClO ₄ (吸附)→N ₂ O+NO ₂ +O ₂ +Cl ₂ +H ₂ O(吸附)	(3-13)
$NH_3+2O \rightarrow HNO+H_2O$	(3-14)
$2ClO \rightarrow O_2 + Cl_2$	(3-15)
	الام مسلح سلحين بالالات الاستنبار

对分解机理的研究表明,高氯酸铵分解的第一阶段是高氯酸铵经质子转移离解生成NH₃和HClO₄,且吸附在其表面上的NH₃(g)与HClO₄(g)反应。由于低温下吸附着的NH₃不能全部由HClO₄的分解产物氧化,随着分解过程的进行,NH₃将会不断地覆盖晶体表面。若NH₃将表面上全部的活化中心(反应中心)覆盖,则分解过程将会停止。 NH₃的上述去活作用是由于它抑制了质子转移过程,同时HClO降解生成的H₂O,也会抑制HClO₄的继续分解。高氯酸铵分解的第二阶段是指当温度继续升高时,由于NH₃的解吸,使潜在的反应中心重新活化,或者这时高氯酸铵部分液化,反应在整个凝聚相中进行,不存在"局部化学"过程。故反应放热变得较为剧烈。 3.2 实验

3.2.1 实验样品

实验中所用的纳米镍粉、纳米金刚石/镍复合物均来自第二章的方法制备所得。 高氯酸铵的平均粒径约为100µm。在玛瑙研钵中以机械混合方式按不同的质量比获得 纳米镍、纳米金刚石/镍复合物以及纳米镍和纳米金刚石混合物与高氯酸铵的混合试 样。若不加说明,则混合试样中 AP 与纳米镍或纳米金刚石/镍复合物质量比为98:2。

3.2.2 仪器和实验条件

热分析实验是在北京光学仪器厂WCT-2A型差热天平上进行,试样用量小于2.00 mg,升温速率为20℃/min,流动氮气气氛,气流速度为20 ml/min,样品装在常压开口铝质坩埚里。

3.3 结果与讨论

3.3.1 纳米镍粉对 AP 热分解催化性能的分析

3.3.1.1 纳米镍粉粒径对 AP 热分解催化性能的影响

图 3.1 给出了不同粒径的纳米镍粉催化 AP 的热分解的 DTA 曲线。由图 3.1 可知, 纳米镍粉对 AP 的低温分解温度影响不大,但是使 AP 的高温分解温度下降了 40℃左 右。这可能是由于镍与高氯酸铵的低温分解过程中的富氧化活性物质(如 HClO₄, ClO₃, ClO₄, ClO)发生了氧化还原反应:

Ni+2ClO→NiCl₂+2O

Ni+O→NiO

(3-16) (3-17)

于是导致氧的量的增加,削弱了 NH₃ 对高氯酸铵表面活化中心的去活作用,从 而促进了高氯酸铵的高温分解作用。

不同粒径的纳米镍粉对于 AP 催化热分解之间的差别不是很大,这表明了当粒径 小到一定程度后,纳米材料对 AP 催化热分解基本没有大的影响。这可能与纳米材料 在 AP 中的分散有关系,即纳米材料的粒径已经不是关键的因素了,可能是纳米材料 在 AP 中的分散情况占主导了。

3.3.1.2 纳米镍粉含量对 AP 热分解催化性能的影响

图 3.2 不同含量的纳米镍粉催化 AP 的热分解的 DTA 图 Fig.3.2 DTA curves of AP decomposition catalyzing by nano-nickel powder of different contents. 图 3.2 为不同含量的纳米镍粉(粒径为 15 nm)催化高氯酸铵的热分解 DTA 曲线,

混合试样中纳米镍粉的含量分别为 2%, 5%, 10%, 20%。由图可见,随着纳米镍粉 含量由 2%增加到 20%时,对应的高温放热峰峰温分别为 396℃, 390℃, 381℃, 370℃, 高温放热峰峰温明显降低。这说明随着纳米镍粉含量的增加,其对 AP 高温分解反应 的催化作用增强。但是 AP 的低温放热峰峰温,却随着纳米镍粉含量的增加呈先降低 后增加的趋势。当纳米镍粉含量低于 10%时,低温放热峰峰温均低于纯 AP 的,这时 纳米镍粉对于 AP 的低温分解反应表现出一定的催化作用。而当纳米镍粉的含量为 20%时,纳米镍粉对于 AP 的低温分解峰峰温大于纯 AP 的,说明其对于 AP 的低温 分解反应表现阻碍作用。

3.3.2 纳米金刚石/镍复合物对 AP 热分解催化性能的分析

3.3.2.1 纳米金刚石/镍复合物粒径对 AP 热分解催化性能的影响

图 3.3 不同粒径的纳米金刚石/镍复合物催化 AP 的热分解的 DTA 图 Fig.3.3 DTA curves of AP decomposition catalyzing by nano-diamond/nickel composites of different sizes

图 3.3 给出了不同粒径的纳米金刚石/镍复合物催化 AP 的热分解的 DTA 曲线。 由图 3.3 可知,纳米金刚石/镍复合物使 AP 的高温分解温度下降了 45℃左右,但是对 纳米金刚石/镍复合物的低温分解温度的影响很不明显。不同粒径的纳米金刚石/镍复 合物对于 AP 催化热分解之间的差别不是很大,这表明了当粒径小到一定程度后,纳 米材料对 AP 催化热分解基本没有大的影响。

与图 3.1 相比, 混合试样中纳米镍或纳米金刚石/镍复合物的含量为 2%时, 纳米 金刚石/镍复合物比纳米镍对 AP 的高温分解催化效果稍好一些, 而对于 AP 的低温分 解效果差不多。这可能是由于混合试样中纳米镍或纳米金刚石/镍复合物的含量较少 的缘故。

3.3.2.2 纳米金刚石/镍复合物含量对 AP 热分解催化性能的影响

图 3.4 为不同含量的纳米金刚石/镍复合物(粒径为 21 nm)催化高氯酸铵的热分解 DTA 曲线,纳米金刚石/镍复合物的含量分别为 2%,5%,10%,20%。由图可知,纳 米镍粉含量为 2%,5%,10%,20%时,对应的高温放热峰峰温分别为 391℃,384℃, 365℃,346℃,可见随着纳米金刚石/镍复合物含量的增加,高温放热峰峰温明显降 低。这说明随着纳米金刚石/镍复合物含量的增加,其对 AP 高温分解反应的催化作用 增强。但是 AP 的低温放热峰峰温,却随着纳米金刚石/镍复合物含量的增加呈降低的 趋势。这说明纳米金刚石/镍复合物对 AP 的低温分解反应表现出一定的催化作用。

与图 3.2 相比较而言,随着纳米材料在混合试样中含量的增加,纳米金刚石/镍复 合粒子较单一的纳米镍对 AP 热分解反应的催化效果更佳。这可能是由于纳米金刚石 具有很大的比表面积,含有各种表面官能团和高密度的自由基,活性很强,适合做催 化剂载体,用它负载催化剂纳米镍可增加催化剂与反应物间的接触面积,增强催化剂 的化学活性。

3.3.3 纳米镍与纳米金刚石混合物对于 AP 热分解催化性能的分析

图 3.5 纳米镍,纳米镍与纳米金刚石混合物以及 纳米金刚石/镍复合物催化 AP 的热分解的 DTA 图 Fig.3.5 DTA curves of AP decomposition catalyzing by nano-nickel, mixture of

nano-diamond and nano-nickel, nano-diamond/nickel composites

图 3.5 给出了纳米镍,纳米镍与纳米金刚石混合物以及纳米金刚石/镍复合物催化 高氯酸铵的热分解 DTA 曲线。由图可知,纳米镍的含量为 10%,混合物中纳米镍和 纳米金刚石的含量分别为 10%,纳米金刚石/镍复合物的含量为 10%,对应的高温放 热峰为 381℃,386℃,365℃,而对应的低温放热峰为 315℃,312℃,326℃。从而 可见纳米金刚石/镍复合物使高温放热峰降低得较多,表明其对于高氯酸铵的高温催 化效果较好。而对于纳米镍和纳米金刚石混合物以及纳米镍来说,它们对 AP 的热分 解催化效果差不多。这可能是由于两者都含有 10%纳米镍, 在 AP 的催化过程中, 纳米镍起到了催化作用, 而纯的纳米金刚石粉, 对于 AP 的催化影响不大。

纳米镍粉表现出对 AP 高温热分解显著的催化作用^[79],主要是三个方面的特性共同作用的结果:

一方面,与普通的金属的性质一样,纳米镍粉也具有良好的导热性能。纳米镍粉 与 AP 形成了分布均匀的复合粒子,有利于对反应热进行快速传导,从而促进 AP 的 热分解加速,实现催化其热分解的效果。

另一方面,与一般的纳米材料相同,纳米镍粉具有很大的比表面积,并在表面存 在很多的活性中心,这些活性中心可以促使纳米镍粉与 AP 热分解的碎片发生反应。 由于热分解反应的碎片通常是气态的自由基或活性很高的气体分子,与纳米活性中心 的反应非常迅速,从而使整体的热分解反应加速。

第三方面,其催化效果与镍元素本身的电子构型有关。镍属于过渡元素,过渡元 素的原子或离子具有共9个价电子轨道,这种电子构型具有接受配位体孤电子对的条 件,它的原子或离子具有形成络合物的倾向。同时,对于 AP 的热分解过程而言,一 般认为其热分解时一种固-气相反应,存在离解与升华的过程:

NH4ClO4→NH3(吸附态)+HClO4(气态)→NH3(气态)+HClO4(气态)

由于过渡元素特殊的电子构型和很多的表面活性中心,可以在 AP 的热分解过程 中与离解生成的气态或吸附态极性配体 NH₃ 形成络合物,从而实现其催化效果。络 合物的形成有利于离解平衡向右移,促进反应加速,表现为分解温度降低。根据 H.Bethe 提出的晶体场理论:过渡元素与配位场的作用时,d轨道会发生分裂,有的 轨道能量升高,有的降低:d电子进入分裂轨道后的总能量往往低于未分裂轨道的总 能量,这个总能量的降低值,就称为晶体场分裂能(稳定化能)。此能量越大,络合物 越稳定。而过渡元素 Ni 与 6 个 NH₃ 配体形成的络合物[Ni(NH₃)₆]的分裂能为 129 kJ·mol⁻¹。镍形成的络合物分裂能相对较低,与吸附态的 NH₃ 形成络合物的活性较低, 更容易与活性更高的气态 NH₃ 形成络合物,因此表现为对 AP 的高温热分解有更好 的催化效果,对其低温分解的催化作用不明显。

3.4 本章小结

本章采用 DTA 研究了纳米镍粉、纳米金刚石/镍复合物以及纳米镍与纳米金刚石 混合物对 AP 热分解的催化性能。探讨了纳米镍粉、纳米金刚石/镍复合物粒子的粒径 及添加量对于 AP 热分解的催化性能的影响,得出以下结论:

(1) 纳米镍或纳米金刚石/镍复合粒子的粒径对 AP 热分解的催化性能的影响不 大,可能与纳米材料在 AP 中的分散情况有关。

(2)随着试样中纳米镍或纳米金刚石/镍复合粒子用量的增加,纳米添加剂均使得 AP的高温放热峰温度降低,其中纳米金刚石/镍复合物粒子较单一的纳米镍粒子使

AP 的高温放热峰温度降低的幅度更大,说明纳米金刚石/镍复合物对于 AP 具有更好的的催化效果。

(3) 纳米金刚石/镍复合粒子对 AP 热分解的催化效果优于纳米镍粒子、纳米镍与 纳米金刚石混合物。这可能与其结构有关系。至于具体的机理,有待于进一步研究。 4 纳米镍粉、纳米金刚石/镍复合物的摩擦性能研究

摩擦磨损是摩擦副中存在的必然现象,摩擦损失了世界约三分之一的一次能源, 磨损则是造成材料与设备破坏和失效的三种最主要的形式之一。润滑油的作用是防止 接触件在相互运动时发生表面粗糙体的接触。但由于摩擦面运动时或环境因素变化 (温度、压力等)对液体的物理性质影响很大,难以在摩擦面上维持液膜的承载能力, 从而使粗糙表面微突体接触,磨擦面的摩擦系数增加,使金属表面产生磨损。为了弥 补液体润滑油的缺陷,通常采用添加润滑剂的方法提高润滑油的润滑性能和抗磨性 能。如添加多种有机或无机混合物、液态或者固态的添加剂,它能够通过物理或化学 吸附或者化学反应形成一层液膜,提高液膜的承载能力,降低磨擦面的摩擦系数。传 统润滑油添加剂虽能改善摩擦,但也能产生一些副作用,如由于化合物性能不稳定, 在使用过程中遇水产生酸,摩擦表面环境和条件超出化合物的允许范围,化合物可能 产生化学变化,形成对润滑不利的物质,破坏润滑。

纳米级金属粉作为新型润滑介质添加剂在近年来得到广泛研究和应用,有研究^[76] 表明,纳米金属粉作为添加剂加入润滑油中表现出了极好的极压性能。超细金属粉以 适当方式分散于各种润滑油中可形成一种稳定的悬浮液,这种润滑油每升中含有数百 万个超细金属粉末颗粒,它们与固体表面相结合,形成一个光滑的保护层,同时填塞 微划痕,从而大幅度降低摩擦和磨损,尤其在重载、低速和高温振动条件下作用更为 显著。而在润滑介质添加剂中应用较多的金属纳米粉,包括铜、锡、银粉末等,这些 金属纳米粉有着与传统添加剂不同的减摩抗磨机理。

4.1 纳米添加剂的抗磨减摩机理

纳米微粒具有表面效应、量子尺寸效应、体积效应、宏观量子隧道效应等奇特的 性质。纳米微粒的这些奇特的性质,使其在润滑油中显示出优良的抗磨减摩性能、抗 氧化安定性能、抗腐蚀性能等,纳米微粒具有许多一般润滑油添加剂不可比拟的优良 性能,其作用机理有以下几种观点:

(1) 吸附、渗透和摩擦化学反应观点^[80~82]

这种观点认为:分散在润滑油中的纳米微粒,由于其高的表面能,在摩擦刚刚开 始时,这些粒子就吸附在摩擦表面上,形成一层物理吸附膜,纳米微粒中的元素渗透 到金属的亚表面或在摩擦表面上发生化学反应,生成坚固耐磨的化学反应膜,将摩擦 金属表面隔开,降低了摩擦、磨损。

(2) 滚珠观点^[83]

"滚珠观点"认为,纳米润滑剂之所以有较好的润滑效果,是由于以下三方面的作 用产生的:

a 纳米粉体颗粒为球形,它们起一种类似"微轴承"的作用,从而提高了润滑性

能。

b 在重载荷和高温条件下,两摩擦表面间的球形颗粒被压平,形成滑动系,降低了摩擦和磨损。

c 超细的纳米粉末可以填充工作表面的微坑和损伤部位,起一种修复作用。

(3) 载体作用观点[84~86]

这种观点认为:用于修饰纳米微粒的有机物易吸附于摩擦金属表面上,生成一层 有机复合膜,将金属表面隔开,起到了减摩抗磨的作用。

(4) 沉积膜观点[87]

这种观点认为:含硼酸盐纳米添加剂的润滑油在摩擦表面润滑时,硼酸盐添加剂 由于带有电荷而向表面移动,并沉积于摩擦表面,形成非晶体或无定性膜,起抗磨减 摩作用。

4.2 实验材料和方法

4.2.1 实验材料

纳米镍粉、纳米金刚石/镍复合物均由水合肼还原镍盐制得,呈面心立方体结构, 类球形。纳米镍粉、纳米金刚石/镍复合物的粒径均约 20nm 左右。

实验所用基础油为液体石蜡。

4.2.2 实验方法

实验在 MM-200 型环一块摩擦磨损试验机(示意图见图 4.1)上进行,其原理是: 采用喷油润滑,工作时试块不动,通过主轴旋转使试环在试块上转动,定期测量摩擦 系数和磨损量。试环和试块均为 45#钢,硬度为 56HRC。实验室的温度为 19~20℃, 每次试验运转 15 min。摩擦刚开始的 5~7min 内,摩擦系数有所变化,随后就趋于稳 定,最后一分钟测摩擦系数,磨损量用毫克表示。若不加说明,转速为 200 r/min。

图 4.1 样品与试环的摩擦示意图

Fig.4.1 Sketch map of friction of sample and testing ring

4.3 结果与分析

4.3.1 纳米镍、纳米金刚石/镍复合物添加量对于摩擦性能的影响

Fig.4.2 Effect of nanoparticle mass fraction on the friction coefficient

图 4.2 表示了载荷 150N 时,纳米镍、纳米金刚石/镍复合物含量对于摩擦系数的 影响。从图中可以看出当纳米镍的添加质量分数为 0 时,基础油石蜡的摩擦系数是 0.213。当纳米镍的添加质量分数在 0.01~0.1%之间时,其对应的摩擦系数均低于基 油的摩擦系数,尤其是当纳米镍的添加质量分数为 0.05%时,摩擦系数达到了最小值, 结果表明当纳米镍的添加质量分数为 0.05%时,添加剂具有较好的减摩性能。当加入 少量的纳米镍就可以降低基础油的摩擦系数,但当达到最佳含量时后进一步增加含 量,摩擦系数反而增加。这说明过量的纳米粒子反而不利于提高基础油的润滑性能。 这可能是由于纳米粒子因其粒径很小,具有较大的比表面积和比表面能,纳米粒子间 存在强烈聚集成较大颗粒的趋势。当纳米粒子浓度增大后,粒子间相互接触和碰撞的 几率大大增加,因此易聚集成较大的颗粒,使其单分散性变差,降低基础油的减摩性 能,导致接触面磨损增大。

由图 4.2 可知,纳米金刚石/镍复合物具有类似的情况。当纳米金刚石/镍复合物的添加质量分数为 0.05%时,摩擦系数低于纯纳米镍,表明了其具有更好的减摩性能。

4.3.2 不同载荷下纳米镍、纳米金刚石/镍复合物对于摩擦性能的影响。

图 4.4 基础油中加入纳米镍、纳米金刚石/镍复合物后试块的磨损量 Fig.4.4 Wear mass loss of testing block adding nano-nickel, nano-diamond to base oil

从图 4.3 可以看出低速 200 r/min 时,在 50N 时,加纳米镍、纳米金刚石/镍复合物的基础油的摩擦系数分别为 0.16,0.14,比不加添加剂的基础油的摩擦系数下降了 11.1%,22.2%。100N 时,纳米镍、纳米金刚石/镍复合物的基础油的摩擦系数分别为 0.2,0.19,比不加添加剂的基础油的摩擦系数下降了 4.7%,9.5%。而随着载荷的增加,摩擦系数的下降的幅度趋缓。从摩擦系数的变化来看,加入纳米镍粉、纳米金刚石/镍复合物改善了基础油的摩擦系数,对于机械设备传动效率的提高,改善机械性能意义重大。

从图 4.4 可知,低速加载荷在 50~250N 时,加纳米镍、纳米金刚石/镍复合物的 基础油的磨损量比不加的小,差值最大处为 50N 情况下,磨损量降低到原来的 75%, 25%。100N 时,加纳米镍、纳米金刚石/镍复合物的基础油的磨损量降低到不加的 85.7%,57.1%。可见添加纳米镍、纳米金刚石/镍复合物改善了基础油的摩擦学性能。

4.3.3 减摩抗磨机理分析

由于纳米镍粒子呈类球状,可以起到类似"轴承"的作用,随着载荷的加大,摩 擦表面局部温度高,纳米镍颗粒极有可能处于熔化或半熔化状态,在表面形成纳米镍 薄膜。纳米薄膜的性质不同于一般的薄膜,它的韧性、抗弯强度均大大超出一般的薄 膜,但是仅形成保护膜是不够的,因为在摩擦过程中这层膜会发生剥落反而起到磨粒 磨损作用,所以这层膜必须与金属基体有很好的结合力,由于沉积的镍纳米颗粒粒径 小,并且与Fe 的原子半径非常接近,因此纳米薄膜与金属基体有机结合在一起,从 而使保护层不易脱落而避免严重磨粒磨损。此外,这层纳米薄膜层还填充表面凹处和 微裂纹,起到对磨损表面的修复作用,而且由于镍具有面心立方结构,存在较多的滑 移面,临界剪切应力比较小,所以这些沉积物在摩擦剪切作用下形成具有减摩抗磨的 膜,从而降低摩擦磨损。

纳米金刚石/镍复合粒子以纳米金刚石为核,纳米镍包覆于其上的无机复合粒子。 它也是呈类球状,所以其减摩抗磨机理与纳米镍的相似,但又不完全相同。随着载荷 的加大,摩擦表面局部温度高,纳米镍颗粒极有可能处于熔化或半熔化状态,此时纳 米金刚石在滑动摩擦力的作用下,迅速渗透到了摩擦副基体中,在其表面形成了一层 连续的的润滑膜,改善了摩擦副的表面硬度和耐磨强度,可以承受更高的载荷,并阻 止了摩擦表面的直接接触。因此,纳米金刚石/镍复合粒子具有比纳米镍粒子更好的 减摩抗磨性能。

4.4 本章小结

本章采用了 MM-200 型环—块摩擦磨损试验机研究了纳米镍、纳米金刚石/镍复 合物作为基础油液体石蜡的添加剂的摩擦性能,探讨了纳米镍、纳米金刚石/镍复合

物添加剂的含量以及不同的载荷对于摩擦性能的影响,得出以下结论:

(1) 添加剂的质量分数为 0.05%时,具有较好的减摩性能。而纳米金刚石/镍复合物作为添加剂时,其减摩性能优于纳米镍。

(2) 在 200 r/min, 50N 时,纳米镍、纳米金刚石/镍复合物作为添加剂具有良好的 抗磨减摩性能。

全文结论

本文选用液相化学法制备了纳米镍和纳米金刚石/镍复合物,考察了制备条件对 产物结构和形貌的影响。分别研究了纳米镍和纳米金刚石/镍复合物对推进剂的高能 组分高氯酸铵热分解的催化性能以及作为基础油添加剂的润滑效果。

(1) 采用 XRD、TEM、FT-IR 等手段表征了纳米镍、纳米金刚石/镍复合粒子的结构和形貌。结果表明,纳米镍、纳米金刚石/镍复合粒子均为面心立方晶体结构;纳米镍、 纳米金刚石/镍复合粒子大多数为类球形,粒径分布均匀,结晶比较好;纳米金刚石/镍复合粒子具有核壳结构,镍以晶体形式包覆在纳米金刚石粒子的外层。

随着 NiCl₂ 溶液的浓度的增加,反应温度的降低,纳米镍的粒径减小。而分散剂的用量与纳米镍的粒径不成线性关系。从而得出,在 c(Ni²⁺)=0.1mol/L,温度为 60°C, m₁(PVP)/m₂(NiCl₂·6H₂O)=10%,pH≈10, n₁(N₂H₄·H₂O)/n₂(Ni²⁺)=20 的实验条件下可制备出类球形纳米镍,平均粒径 20nm 左右。改变条件,可以制备其他粒径和形状的纳米镍。

温度对于纳米金刚石/镍复合物粒子的制备影响较大。在低温时,易于异相成核, 纳米金刚石起到了诱导异相成核作用;在高温时,易于均相成核。由于分散剂 PVP 的不完全保护作用,低温时易形成类球形复合粒子,高温时易形成带刺球状的复合粒 子。

(2) 纳米镍或纳米金刚石/镍复合粒子的粒径对 AP 热分解的催化性能的影响不 大,可能与纳米材料在 AP 中的分散情况有关。

随着试样中纳米镍或纳米金刚石/镍复合粒子用量的增加,纳米添加剂均使得 AP 的高温放热峰温度降低,其中纳米金刚石/镍复合物粒子较单一的纳米镍粒子使 AP 的高温放热峰温度降低的幅度更大,说明纳米金刚石/镍复合物对于 AP 具有更好的的 催化效果。

纳米金刚石/镍复合粒子对 AP 热分解的催化效果优于纳米镍粒子、纳米镍与纳米 金刚石混合物。这可能与其结构有关系。至于具体的机理,有待于进一步研究。

(3) 添加剂的质量分数为 0.05%时,具有较好的减摩性能。而纳米金刚石/镍复合物作为添加剂时,其减摩性能优于纳米镍。

在 200 r/min, 50N 时,纳米镍、纳米金刚石/镍复合物作为添加剂具有良好的抗 磨减摩性能。

致谢

本论文是在导师江晓红副教授的悉心指导下完成的。在我硕士阶段的学习、科研 和生活中,江老师都给予了极大的帮助,使我得以顺利完成学业。江老师严谨的治学 态度、踏实的工作作风,使我受益匪浅。她培养我养成了很好的工作习惯并掌握了许 多行之有效的设计思想,对我以后的工作和学习都有莫大的帮助。

本文是在 313 教研室的陆路德教授、杨绪杰教授、汪信教授、刘孝恒教授、郝青 丽老师、卑凤利老师,武晓东老师,韩巧凤等老师的帮助下完成的,在理论和实验方 面都给予了建设性的意见。

衷心感谢朱俊武、王艳萍博士后,石晓琴、全玉萍、余宗学、蒋正静博士,李 晓伟、邱骏、刘玉涛硕士在论文完成过程中的支持与帮助;感谢材料化学教研室所有 的师兄弟、师姐妹们的帮助和支持,他们共同营造出的良好的学术气氛以及与他们的 愉快相处,给我留下了美好的回忆,使我受益良多。

最后,我要特别感谢我的父母给予我的关心、理解与帮助,是他们的支持与鼓励,才使我得以顺利完成学业。

衷心感谢所有帮助和支持我的人们!

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, 2001
- 2 Danilenko V V. The inventive history of synthesis nano-diamond[J]. Phys Solid State,
 2004, 46(4): 581-584
- 3 Greniner N R, Philips D S, Johnson J D, et al. Diamonds in detonation soot[J]. Nature, 1988, 333(2): 440-442
- 4 Jiang T, Xu K. FT-IR study of ultradispersed diamond powder synthesized by explosive detonation[J]. Carbon, 1995, 33(12): 1663-1671
- 5 Chen P W, Huang F L, Yun S R. Characterization of the condensed carbon in detonation soot[J]. Carbon, 2003, 41(11): 2093-2099
- 6 王光祖,胡建根.纳米级金刚石的结构,性能与应用[J].金刚石与磨料磨具工程, 2000,119(5):9-12
- 7 邹芹,王明智,王艳辉.纳米金刚石的性能与应用前景[J].金刚石与磨料磨具工程,2003,(2):54-58
- 8 相英伟,张晋远,金成海,等. 超细金刚石粉末的显微结构和热稳定性[J]. 金刚 石与磨料磨具工程,1999,(2): 5-9
- 9 三岛直志,深贝俊夫,河崎佳明.电子写真感光体[P].日本公开特许,0728267, 1995
- 10 Kossovsky N, Gelman A, Hnatyszyn H J, et al. Surface-modified diamond nanoparticles as antigen delivery vehicles[J]. Bioconjugate Chem, 1995, 6: 507-511
- 11 朱永伟, 王柏春, 陈立舫, 等. 纳米金刚石的应用现状及发展前景[J]. 材料导报, 2002, 16(12): 27-30
- 12 小林寿政. 含金刚石的复合镀液[P]. 日本公开特许, 08337883, 1995
- 13 阎逢元,张绪寿,薛群基,等.一种新型的减摩耐磨复合电镀层[J].材料研究学报,1994,8(6):573-576
- 14 冶银平,陈建敏,徐康,等. 含纳米金刚石的复合镍刷镀层的摩擦学特性[J]. 表面技术, 1996, 25(4): 27-29
- 15 杨冬青,张华堂,佟晓辉,等.纳米金刚石复合镀铬层的摩擦学性能[J].金属热处理,2002,27(6):15-18
- 16 邵艳群,唐电,熊惟皓.凝聚和离散—制备纳米材料的两大思路[J].稀有金属材料与工程,2004,33(4):343-348
- 17 Gleiter H. Nanocrystallline materials[J]. Europhysics News, 1989, 20(4): 321-323
- 18 蒋惠亮,徐光年,方云,等.无机纳米材料的制备、性能及表征[J]. 日用化学工业, 2004, 34(1): 57-61

- 19 魏智强,温贤伦,王君,等.工艺参数对阳极弧放电等离子体制备镍纳米粉的影响[J].稀有金属材料与工程,2004,33(3):305-308
- 20 左东华,张志琨,崔作林,等.纳米镍稀土薄壳式粒子在硝基苯加氢中的催化性 能[J].催化学报,1996,17(2):166-169
- 21 陈存敬, 郭志猛, 高峰, 等. 纳米镍粉的粒度分析[J]. 粉末冶金材料, 2004, 22(2): 71-75
- 22 Battaglin G, Carnera A, Dona D R, et al. Pulsed electron beam irradiation of nickel single crystals with silver overlayers[J]. Thin Solid Films, 1986, 145(1): 147-160
- 23 Tepper F. Nanosize powders produced by electro-explosion of wire and their potential applications[J]. Power Metall, 2000, 43(4): 320-322
- 24 屈子梅. 羰基法生产纳米镍粉[J]. 粉末冶金工业, 2003, 13(5): 16-19
- 25 徐菊,喻克宁,梁焕珍,等.用Ni(OH)2浆化氢还原法制备纳米金属镍粉的反应机 制[J]. 材料研究学报,2002, 16(2): 158-163
- 26 Sanyo Electric Co Ltd. Production of metallic nickel for electrode[P]. EP 56 130 412, 1981, 10-13
- 27 阎玺庆,吴志申,周静芳,等.油溶性金属Ni纳米微粒的制备与表征[J].无机化 学学报,2002,18(2):193-196
- 28 Gao J Z, Guan F, Zhao Y C, et al. Preparation of ultrafine nickel powder and its catalytic dehydrogenation activity[J]. Materials Chemistry and Physics, 2001, 71(2): 215-219
- 29 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
- 30 Fievet F, Lagier J P, Blin B. Homogeneous and heterogeneous nucleations in the polyol process for the preparation of micron and submicron size metal particles[J]. Solid State Ionics, 1989, 32(1): 198-205
- 31 Ayyappan S, Subbanna G N, Gopalan R, et al. Nanoparticles of nickel and silver produced by the polyol reduction of the metal salts intercalated in montmorillonite [J]. Solid State Ionics, 1996, 84(3-4): 271-281
- 32 Hegde M S, Larcher D, Dupont L, et al. Synthesis and chemical reactivity of polyol prepared monodisperse nickel powders[J]. Solid State Ionics, 1996, 93(1-2): 33-50
- 33 秦振平,郭红霞,李东升,等. 缩聚多元醇液相还原法制纳米镍粉及其表征[J]. 功 能材料与器件学报,2004,10(1):95-97
- 34 Chatterjee A, Chakravorty D. Preparation of nickel nanoparticles by metalorganic route[J]. Applied Physics Letters, 1992, 60(1): 138-142

- 35 Boutonnet M, Ktzling J, Stennos P, et al. The preparation of monodisperse colloidal metal particles from microemulsions[J]. Colloids and surface, 1982, 5(3): 209-225
- 36 Chen D W, Wu S H. Synthesis of nickel nanoparticles in water-in-oil microemulsions[J]. Chem Mater, 2000, 12(5): 1354-1360
- 37 李宇农,何建军,龙小军.纳米金属粉末研究进展[J].粉末冶金工业,2004,14(1): 34-39
- 38 Kapoor S, Salunke H G, Tripathil A K, et al. Radiolytic preparation and catalytic properties of nanophase nickel metal particles[J]. Materials Research Bulletin, 2000, 35(1): 143-148
- 39 陈祖耀,陈旼,朱英杰,等.γ-射线辐照从水溶液环境中制得金属镍超细粉的晶 粒度和磁学性质[J].化学物理学报,1997,10(1):26-30
- 40 Wang F, Zhang Z C, Chang Z Q. Effect of magnetic field on the morphology of nickel nanocrystals prepared by gamma-irradiation in aqueous solutions[J]. Materials Letters, 2002, 55(1-2): 27-29
- 41 张晟卯,张春丽,吴志申,等. 室温离子液体介质中尺寸、结构可控Ni纳米微粒 的制备及结构表征[J]. 化学学报,2004,62(15): 1443-1446
- 42 Xia B, Lenggoro I W, Okuyama K. Preparation of Ni particles by ultrasonic spray pyrolysis of NiCl₂·6H₂O precursor containing ammonia[J]. J Mater Sci, 2001, 36: 1701-1705
- 43 邬建辉,张传福.纤维状纳米级镍粉制备的前驱体热分解[J].有色金属,2003, 55(4): 24-27
- 44 Mishra R S, Vanliev R Z, Mcfadden S X, et al. Severe plastic deformation processing and high strain rate superplasticty in an aluminum matrix composite[J]. Scripta Materilia, 1999, 40(1): 1151-1155
- 45 王立平,高燕,薛群基,等.电沉积镍纳米晶材料制备及性能[J].电镀与涂饰, 2004,23(3):1-2
- 46 何峰, 汪武祥, 韩雅芳, 等. 制备超细金属粉末的新型电解法[J]. 粉末冶金技术, 2001, 19(2): 80-82
- 47 Baburaj E G, Hubert K T, Fores F H S. Preparation of Ni powder by mechanochemical process[J]. J Alloy Compd, 1997, 257(1-2): 146-149
- 48 Braos G P, Mairelles T, Rodriguez, et al. Gas-phase hydrogenation of acetonitrile on zirconium-doped mesoporous silica supported nickel catalysts[J]. J Molecular Catalysis A: Chemica1, 2003, 193(1-2): 185-196
- 49 Takimoto M, Nakamora Y, Kimura K, et al. Highly enantioselective catalytic carbon

dioxide incorporation reaction: nickel-catalyzed asymmetric carboxylative cyclization of bis-1, 3-dienes[J]. J Am Chem Soc, 2004, 126(19): 5956-5957

- 50 左东华,张志琨,崔作林.纳米镍在硝基苯加氢中催化性能的研究[J].分子催化, 1995,9(4):298-302
- 51 陈新兵,安忠维.新颖的纳米镍催化芳基硼酸与芳基溴的偶联反应[J].化学通报, 2002, 65(1): 36-40
- 52 Tomiyama S, Takahashi R, Sato S, et al. Preparation of Ni/SiO₂ catalyst with high thermal stability for CO₂-reforming of CH₄[J]. Applied Catalysis A, 2003, 241(1-2): 349-361
- 53 Okamoto K, Okazaki Y, Nagai N, et al. Advanced metal particles technologies for magnetic tapes [J]. J Magn Magn Mater, 1996, 155: 60-66
- 54 王群,葛凯勇,毛倩谨,等. 超细镍粉在电磁防护功能材料中的应用[J]. 新技术 新工艺, 2002, (2): 41-43
- 55 Ohmori M, Matijevic E. Preparation and properties of uniform coated inorganic colloidal particles: 8. silica on iron [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1993, 160(2): 288-230
- 56 Monteiro O C, Esteves A C C, Trindade T. The Synthesis of SiO₂/CdS nanocomposites using single-molecule precursors[J]. Chem Mater, 2002, 14(7): 2900-2904
- 57 Yang C, Liu Q, Kauzlarich S M. Synthesis and characterization of Sn/R, Sn/Si-R, and Sn/SiO₂ Core/Shell nanoparticles[J]. Chem Mater, 2000, 12(4): 983-988
- 58 Graf C, Blaaderen A. Metallodielectric Colloidal Core-Shell Particles for Photonic Applications[J]. Langmuir, 2002, 18(2): 524-534
- 59 Henglein A. Preparation and optical aborption spectra of Au_{core}Pt_{shell} and Pt_{core}Au_{shell} colloidal nanoparticles in Aqueous Solution [J]. J Phys Chem B, 2000, 104(10): 2201-2203
- 60 Cao L, Tong L M, Diao P, et al. Kinetically controlled Pt deposition onto selfassembled Au colloids: preparation of Au(Core)-Pt(Shell) Nanoparticle Assemblies [J]. Chem Mater, 2004, 16(17): 3239-3245
- 61 刘志杰,赵斌,张宗涛,等. 超细核壳铜一银双金属粉的制备[J]. 无机化学学报, 1996,12(1): 30-34
- 62 Micic O I, Smith B B, Nozik A J. Core-shell quantum dots of lattice-matched ZnCdSe₂ shells on InP cores: experiment and theory[J]. J Phys Chem B, 2000, 104(51) : 12149-12156
- 63 Homola A M, Rice S I. US Pat, 4280918, 1981

- 硕士论文
- 64 Keller S W, Johnson S A, Brigham E S, et al. Photoinduced charge separation in multilayer thin films grown by sequential adsorption of polyelectrolytes[J]. J Am Chem Soc, 1995, 117(51): 12879-12880
- 65 Cassagneau T, Caruso F. Contiguous silver nanoparticle coatings on dielectric spheres[J]. Advanced Materials, 2002, 14(10): 732-736
- 66 Liang Z, Susha A S, Caruso F. Metallodielectric opals of layer-by-layer processed coated colloids[J]. Advanced Materials, 2002, 14(16): 1160-1164
- 67 李莹滢,徐国跃,张海黔,等.半导体CdS/ZnS核壳结构纳米微粒的制备及光学 特性[J].云南大学学报(自然科学版),2005,27(3A):173-177
- 68 姚连增. 晶体生长基础[M]. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 1995
- 69 Li Y Z, Fan Y N, Chen Y. A novel method for preparation of nanocrystalline rutile TiO₂ powders by liquid hydrolysis of TiCl₄[J]. J Mater Chem, 2002, 12(5): 1387-1390
- 70 石晓琴, 江晓红, 陆路德, 等. 铜/纳米金刚石复合物的结构及其对高氯酸铵热分 解的催化作用[J]. 无机化学学报, 2006, 22(2): 316-320
- 71 张庆堂,任山.一种具有特殊形貌的超细镍粉制备研究[J].中山大学学报(自然科学版),2003,42(6):24-26
- 72 Feng H T, Mintz K J, Augsten R A, et al. Thermal analysis of branched GAP[J]. Thermochimica Acta, 1998, 311: 105-111
- 73 Arisawa H, Brill T B. Thermal decomposition of energetic materials 71: Structure decomposition and kinetic relationships in flash pyrolysis of glycidyl azide polymer(GAP) [J]. Combustion and Flame, 1998, 112: 533-544
- 74 林丰治,永山时男. 超细催化剂催化加氢性能研究[J]. 日本化学学会志, 1984,(6): 1050
- 75 左东华,张志琨,崔作林.纳米镍稀土薄壳式粒子在硝基苯加氢中的催化性能[J].催化学报,1996,17(2):166-169
- 76 Chen K Z, Zhang Z K, Gui Z L, et al. Catalytic properties of nanostructured hydrogen storage nickel particles with cerium shell structure [J]. Nonstructured Materials, 1997, 8(2): 205-213
- 77 Wiloxn J P, Thuston T R, Martin J E. Application of metal and semiconductor nanoclusters as thermal and photo-catalysis[A]. Proceedings of Nanostructure Materials and Coatings'95, Atlanta, Airport Marriott[C], Atlanta, Georgia, USA, 1995, 103-109
- 78 杨毅,曹新富,刘磊力,等.纳米过渡金属粉对AP热分解的催化作用[J].含能材料,2005,13(5):273-277

- 79 Hsu S M. Review of Laboratory Bench Tests in Assessing the Performance of Automotive Crankcase Oil [J]. Lubr Eng. 1981, 37(12): 722
- 80 叶毅, 董浚修, 陈波水, 等. 纳米硼酸镧对润滑油抗磨性能影响的研究[J]. 润滑 与密封, 2000, (2): 23-24
- 81 胡泽善,王立光,黄令,等.纳米硼酸铜的制备及其用作润滑油添加剂的摩擦学性能[J].摩擦学学报,2000,20(4):292-295
- 82 胡泽善,王立光,陈国需,等.十二烷基硼酸锌的合成及其抗磨减摩性能研究[J].摩 擦学学报,2000,20(2):150-152
- 83 夏延秋,杨文通,马先贵,等.纳米级铜粉改善润滑油抗磨性能的研究[J].润滑 与密封,1998,(5):43-44
- 84 张泽抚,刘维民,薛群基.含氮有机物修饰的纳米三氟化镧的摩擦学性能研究[J].摩 擦学学报,2000,20(3):217-219
- 85 高永建,张治军,薛群基,等.油酸修饰TiO₂纳米微粒水溶液润滑下GCr15钢摩 擦磨损性能研究[J].摩擦学学报,2000,20(1):22-25
- 86 梁起,张顺利,张治军,等.La₂(C₂O₄)₃纳米微粒的摩擦行为研究[J].化学通报, 1999, (6):48-51
- 87 乔玉林,徐滨士,马世宁,等.表面修饰硼酸盐润滑油添加剂的摩擦学性能[J].摩 擦学学报,1998,18(1):25-31