

# 铝粉/磷酸镝复合颗粒的制备与性能研究

陶国胜, 邱红娟, 陆春华, 倪亚茹, 许仲梓  
(南京工业大学材料学院, 江苏 南京 210009)

**摘要:**以六水合硝酸镝和磷酸二氢铵为主要原料,在铝粉表面包裹磷酸镝,制备得到铝粉/磷酸镝复合颗粒,对复合颗粒的形貌、结构、光学和红外性能进行了表征分析。通过改变反应浓度和反应温度得到具有较低发射率和在特定波长具有吸收的功能颗粒。当铝粉质量浓度为 16.67 g/L、硝酸镝和磷酸二氢铵浓度为 0.014 mol/L 时, Al/DyPO<sub>4</sub> 复合颗粒的红外发射率可降低至 0.70, 相比纯磷酸镝降低了 24%, 且在 810、908、1 100、1 290 nm 等波段存在明显的特征吸收、低反射特性。

**关键词:** 铝粉; 磷酸镝; 包裹; 复合颗粒

中图分类号: TB333

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2010)05-0058-02

## A study on preparation of Al/DyPO<sub>4</sub> composite and its property

TAO Guo-sheng, QIU Hong-juan, LU Chun-hua, NI Ya-ru, XU Zhong-zi

(College of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

**Abstract:** Aluminum powders coated by dysprosium phosphate (DyPO<sub>4</sub>) is synthesized by heterogeneous precipitation using dysprosium nitrate and ammonium dihydrogen phosphate as raw materials. The morphology, structure, optic and infrared properties of these composite particles are characterized. The low infrared emissivity and special absorption at certain wavelengths of the composite particles can be adjusted by varying reactants' concentration and reacting temperature. When mass concentration of aluminum is 16.67 g/L, molar concentration of DyPO<sub>4</sub> and NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> each is 0.014 mol/L, the infrared emissivity of composite particles can be 0.70, which is decreased by 24% compared with the pure DyPO<sub>4</sub>, and has characteristic absorption and low reflectivity at wavelength of 810, 908, 1 100, 1 290 nm.

**Key words:** aluminum powder; dysprosium phosphate; coat; composite particle

红外隐身涂料中应用了大量的金属元素<sup>[1-2]</sup>, 但由于金属粉颜料表面光泽较大, 增加了在可见光及激光波段的反射, 不利于伪装, 因此研制在特定波段具有吸收且低红外发射率的材料是多波段兼容隐身材料研究的重要发展方向。稀土镝离子未充满的 4f 电子层 (4f<sup>10</sup>6s<sup>2</sup>) 具有丰富的能级结构, 能实现对多个特定波段的吸收。笔者采用非均相沉淀法在铝粉表面包覆上一层磷酸镝, 并对铝粉/磷酸镝复合颗粒进行了相应的表征和性能研究<sup>[3]</sup>。

## 1 实验部分

用量筒量取 80 mL 去离子水倒入三口烧瓶中, 然后加入 3 g 铝粉, 强烈搅拌分散, 在不同温度 (30、50、70℃) 加入 50 mL 不同浓度 (0.05、0.10、0.15、0.20 mol/L) 的磷酸二氢铵溶液, 逐滴加入 50 mL 等摩尔溶度的硝酸镝溶液, 反应 2 h 后用水/乙醇洗涤 3 次, 抽滤, 在 60℃ 下干燥, 研磨得到 Al/DyPO<sub>4</sub> 复合颗粒样品。不同样品的原料配比等详见表 1。将所合成的复合颗粒经粉末压片机以 8 MPa 压强制成  $\Phi$ 35 mm、厚约 3 mm 的圆片, 采用美国 D&S AE1 辐

射率仪测试粉体的红外发射率 (结果见表 1)。日本岛津公司 UV3101PC 紫外-可见-近红外分光光度仪测试样品紫外-近红外漫反射光谱。

表 1 原料配比及温度及红外发射率

样品编号	硝酸镝浓度/mmol·L <sup>-1</sup>	温度/℃	红外发射率
A1a	14	30	0.70
A2a	28	30	0.82
A3a	42	30	0.84
A4a	56	30	0.84
A1b	14	50	0.73
A2b	28	50	0.82
A3b	42	50	0.82
A4b	56	50	0.86
A1c	14	70	0.76
A2c	28	70	0.82
A3c	42	70	0.83
A4c	56	70	0.86
DP	28	30	0.92

注: 制备磷酸镝 (DP) 时不加铝粉, 其他样品加入铝粉 16.67 g/L; 磷酸二氢铵的用量等于硝酸镝用量; 反应时间为 2 h。

收稿日期: 2010-02-27

基金项目: 国家自然科学基金项目资助 (20901040/B0111); 江苏省创新学者攀登项目 (SBK200910148); “十一五”预研项目 (51310060304)

作者简介: 陶国胜 (1985-), 男, 硕士生; 陆春华 (1974-), 男, 博士, 副教授, 主要从事光电功能材料研究, 通讯联系人, chllu@njut.edu.cn。

## 2 结果及讨论

### 2.1 复合前后形貌分析

图1为原料铝粉和复合颗粒的扫描电镜图。铝粉颗粒较大,形状不太规则,粒径在100 μm左右。

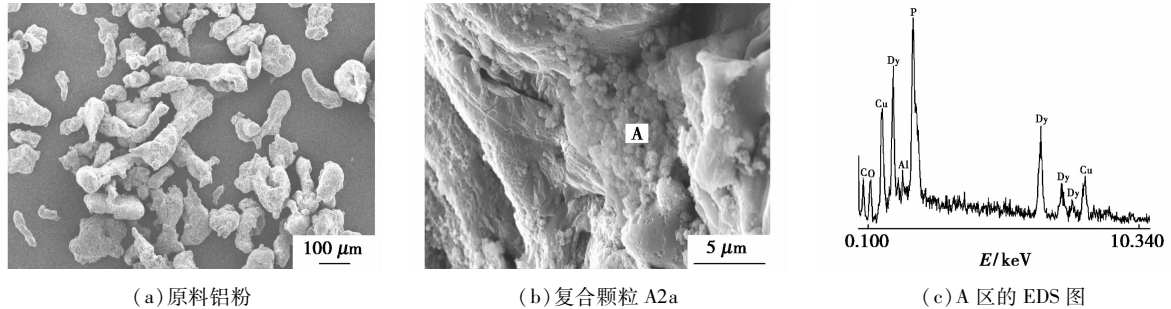


图1 原料铝粉和复合颗粒的扫描电镜图及EDS图

### 2.2 热分析

原料铝粉的差热曲线图(图略)在659℃存在一个尖锐的吸热峰,对应于铝粉的熔点<sup>[4]</sup>。纯磷酸镧粉体(DP)其差热曲线在971℃有个强的吸热峰,这是由磷酸镧发生晶型转变造成的<sup>[5]</sup>。而在复合颗粒的差热曲线出现2个明显的、分别对应了铝粉熔点和磷酸镧颗粒的晶型转变点的吸热峰,可由此证明复合颗粒中存在Al和DyPO<sub>4</sub>2种物质。

### 2.3 晶型分析

图2为复合颗粒A4a的XRD谱图,其他样品的谱图与其一致。图中4个尖锐峰为铝粉的衍射峰,由于未经热处理的DyPO<sub>4</sub>为非晶态的,因此谱图中并未有磷酸镧粉体的衍射峰。而且由于噪音较大,氧化铝的峰显示不显著,但复合颗粒的整体强度明显地下降了5倍,说明其为铝粉/磷酸镧复合粉体。

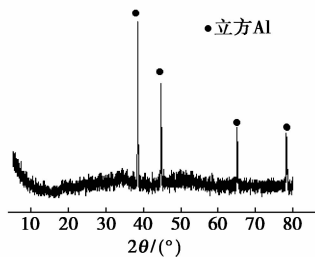
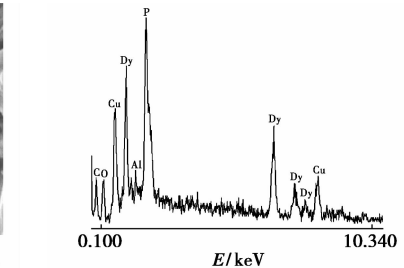


图2 复合颗粒A4a的XRD图谱

### 2.4 红外光谱

铝粉、磷酸镧及复合颗粒A4a的红外吸收谱图见图3,3440 cm<sup>-1</sup>附近对应于分子中结构水的伸缩振动吸收峰,1630 cm<sup>-1</sup>附近为H<sub>2</sub>O的弯曲振动吸收峰。铝粉没有明显的红外吸收峰,磷酸镧粉体在1074 cm<sup>-1</sup>的吸收峰对应于PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>的非对称伸缩振

动,而636、534 cm<sup>-1</sup>吸收峰是由于PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>的弯曲振动引起的<sup>[6]</sup>。可看出复合颗粒的红外图谱中出现了明显的DyPO<sub>4</sub>特征信号峰。



动,而636、534 cm<sup>-1</sup>吸收峰是由于PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>的弯曲振动引起的<sup>[6]</sup>。可看出复合颗粒的红外图谱中出现了明显的DyPO<sub>4</sub>特征信号峰。

图3 铝粉、磷酸镧及复合颗粒A4a的红外光谱

### 2.5 红外发射率

原料铝粉经压片后测得红外发射率为0.30,而纯磷酸镧(DP)为0.92,由表1最后一列可看出,通过包裹后的颗粒其发射率介于前两者之间,其中样品A1a相比纯DyPO<sub>4</sub>降低了24%,效果显著。对比不同温度下制备的样品(如A1a、A1b、A1c),红外发射率随反应温度的升高有一定增加。在同一温度下合成的样品(如A1a、A2a、A3a、A4a)其红外发射率随着浓度的增加而升高,并保持在0.86附近,还是比纯磷酸镧下降了7.6%。

### 2.6 漫反射谱图

图4(a)中纯的磷酸镧(DP)吸收峰尖锐,由于镧离子能级丰富,因此存在多个吸收峰,在810、908、1100、1290 nm等波段存在明显的特征吸收、低反射特性。复合后的颗粒吸收峰位置没有变化,但强度有一定降低。图4(b)为在反应温度30℃下,不同反应浓度制备得到的复合粉体的漫反射谱图,可见随着制备时浓度增加,吸收峰也越来越尖锐,强度也变强。

(下转第61页)

脱模即可。

### 1.3 泡沫性能测试及泡沫形态观察

密度按照 GB/T 6343—1995 进行测试;压缩强度按照 GB/T 8813—1988 进行测试,泡沫为 5.0 cm × 5.0 cm × 5.0 cm;吸水率按照 GB/T 8810—2005 进行测试。将 360 目砂纸固定,取大小为 3.0 cm × 3.0 cm × 3.0 cm 泡沫。在泡沫上加一个 100 g 的砝码,用人力水平拉动泡沫 30 次,计算泡沫前后质量变化的百分率,此即泡沫掉渣率。

## 2 结果与讨论

### 2.1 氨基聚醚改性酚醛树脂的红外光谱图分析

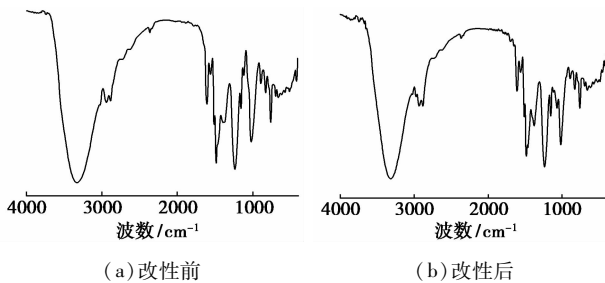


图 1 酚醛树脂改性前后的红外光谱图

图 1 是酚醛树脂改性前后的红外光谱图。酚醛树脂改性前后在  $3325.39\text{ cm}^{-1}$  处均有很强的吸收峰(羟基的伸缩振动),此外改性树脂除了在  $2937.03\text{ cm}^{-1}$  处有强的吸收峰(亚甲基的不对称伸

缩振动),还在  $2968.68\text{ cm}^{-1}$  出现氨基聚醚中甲基的 C—H 键伸缩振动峰;在  $1065.60\text{ cm}^{-1}$  出现 C—N 键的伸缩振动峰,说明氨基聚醚与酚醛树脂发生了化学交联反应,且随着氨基聚醚的加入,树脂黏度变大,进一步说明氨基聚醚改性时伴有反应发生。

### 2.2 氨基聚醚对酚醛泡沫性能的影响

如图 2(a) 所示,在固化温度、固化剂和发泡剂用量相同的情况下,随着氨基聚醚用量的增加,泡沫密度呈下降趋势。这是由于端氨基聚醚含有氨基,可以与羟甲基反应,同时未反应掉的氨基会中和部分固化剂,导致固化速度降低,与发泡速度不匹配,泡沫密度减少。当质量分数超过 4%,泡沫密度又呈上升趋势,这是由于随着氨基聚醚用量的增加,树脂越黏稠,发泡倍率减小。

如图 2(b) 所示,分别采用 2 种分子质量的氨基聚醚(D-2000 和 T-5000)与酚醛树脂发生了交联反应,随着氨基聚醚用量的增大,掉渣率减少;且在相同聚醚含量下,随着聚醚分子质量的增大,泡沫掉渣率越小,改性效果越明显。但质量分数超过 8% (相对酚醛树脂的质量,以下均同),树脂较黏稠,不利于发泡。

从图 2(c) 看出,随着氨基聚醚(T5000)用量的增加,泡沫的压缩强度也随着增大。氨基聚醚质量

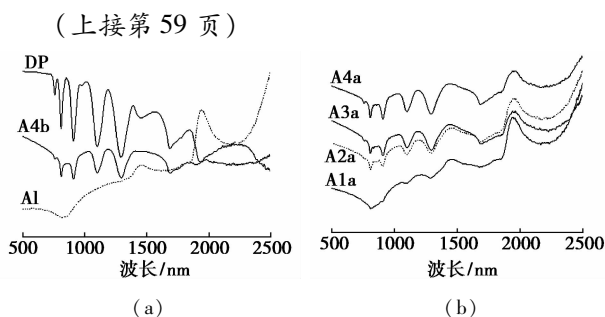


图 4 原料及复合颗粒的漫反射谱图

## 3 结语

通过非均相沉淀法成功制备了磷酸镉包覆铝粉的复合颗粒,在铝粉的外表面形成了致密的包覆层。当铝粉质量浓度为 16.67 g/L、硝酸镉和磷酸二氢铵的反应浓度为 0.014 mol/L、反应温度为  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$  时制备得到的样品红外发射率最低,相比纯磷酸镉降低了 24%,而且在特定波段如 1100、1290 nm 等波段存在明显的特征吸收、低反射特性。通过改变反应

物中  $\text{Dy}^{3+}$  浓度可以有效调节复合颗粒的光学反射和红外发射特性。在本文研究的基础上可以研究其他稀土类光吸收功能材料与低发射率金属粉的复合,揭示复合规律以及复合性能。

### 参考文献

- [1] 王自荣,余大斌,孙晓泉. 红外隐身涂料颜料发射率研究[J]. 上海航天,2000(1):24-26.
- [2] 王友军,吕绪良,胡江华,等. 红外隐身涂层发射率预测模型[J]. 红外与激光工程,2009,38(3):489-494.
- [3] 刘永峙,韩爱军,叶明泉. 均匀沉淀法制备 Al/ZnS 复合粒子[J]. 化工进展,2004,23(9):990-992.
- [4] 卢红霞,曾昭桓,侯铁翠,等. 纳米 Al 粉热反应特性的研究[J]. 人工晶体学报,2007,36(3):638-641.
- [5] LU Chun-hua, HU J, XU Zhong-zi, et al. Preparation and IR spectra study of rare earth orthophosphates[J]. J Rare Earths, 2007, 25: 273-276.
- [6] Hirai H, Masui T, Imanaka N. Characterization and thermal behavior of amorphous rare earth phosphates[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2004, 374: 84-88. ■