

纳米 CuO 的制备及其对 RDX 热分解特性的影响^{*}

洪伟良¹, 刘剑洪¹, 陈 沛³, 田德余^{1,2}, 赵凤起³

(1. 深圳大学 师范学院化学生物系, 广东 深圳 518060; 2. 国防科技大学 航天与材料工程学院, 湖南 长沙 410073;
3. 西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘 要: 以 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 NaOH 为原料, 通过室温固相反应制备出纳米 CuO 粉末, 产物 (CuO) 的平均粒径为 10 nm 左右。用 DSC 研究了纳米 CuO 对 RDX 热分解特性的影响。结果表明, 纳米 CuO 对 RDX 热分解有明显的催化作用, 它使 RDX 热分解峰温降低了 12 °C, 其对 RDX 热分解特性的影响与普通 CuO 粉明显不同。

关键词: 硝胺推进剂; 纳米氧化铜; 热分解; 燃烧催化剂

中图分类号: V512.3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4055 (2001) 03-0254-04

Synthesis of nanometer-CuO powder and its effect on thermal decomposition characteristics of RDX

HONG Wei-liang¹, LIU Jian-hong¹, CHEN Pei³, TIAN De-yu^{1,2}, ZHAO Feng-qi³

(1. Dept. of Chemistry and Biology, Normal Coll., Shenzhen Univ, Shenzhen 518060, China;

2. Inst. of Aerospace and Material Engineering, National Univ. of Defence Technology, Changsha 410073, China;

3. Xi'an Modern Chemistry Research Inst., Xi'an 710065, China)

Abstract: Nanometer-CuO powder was synthesized by solid-state reaction using $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ with NaOH at room temperature. Average particle sizes of nanometer CuO were about 10 nm. The effect of nanometer CuO on thermal decomposition characteristics of RDX was investigated by DSC. The results show that the peak temperature of thermal decomposition of RDX shifts 12 °C downward due to the effect of nanometer CuO. The effect of nanometer CuO on the thermal decomposition characteristics of RDX is different from that of normal CuO.

Key words: Nitramine propellant; Nanometer-CuO; Thermal decomposition; Combustion catalyst

1 引 言

纳米粉体材料粒径小, 比表面积大, 表面原子多, 表面原子的晶场环境和结合能与内部原子不同, 由于配位不全而具有不饱和性质。另外, 纳米晶粒存在许多点阵缺陷, 成为高活性的反应中心。纳米材料作为燃速催化剂在固体推进剂中的应用研究已有文献报道^[1~5]。氧化铜可作为固体火箭推进剂的燃速催化剂, 能提高燃速, 降低压强指数^[6]。为研究纳米 CuO 的催化性能, 本文用室温固相反应制备出纳米 CuO 粉体, 用 X-射线衍射 (XRD) 和透射电镜 (TEM) 对纳米 CuO 的微观结构进行了表征。同时, 采用差示扫描量

热仪 (DSC) 研究了纳米 CuO 粉体对 RDX 热分解特性的影响。

2 实 验

2.1 氧化铜粉末的制备和表征

将 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (分析纯) 和 NaOH (分析纯) 按一定比例混合, 在室温下研磨, 使固相反应充分, 将混合物用蒸馏水、乙醇充分洗涤, 抽干, 然后真空干燥数小时, 即得纳米 CuO 粉末 (褐黑色)。用中国上海 AA-320 型原子吸收光谱仪测定产物的纯度, 用中国丹东 Y-4Q 型 X-射线衍射仪测定产物的晶粒大小和相结构 (Cu 靶), 用日本电子 JEM-1010 型透射电镜观察粒子

* 收稿日期: 2000-08-29; 修订日期: 2000-11-28。基金项目: 国家重点实验室资助项目 (99JS35.4.1.QT5101)。

作者简介: 洪伟良 (1955—), 男, 讲师, 研究领域为有机合成和纳米材料的制备与应用研究。

的大小和形貌。

2.2 热分解实验

RDX 和炭黑 (CB) 均为化学纯; 普通 CuO 粉 (3 μm) (分析纯)。

用美国 TA 公司 DSC-910S 差示扫描量热仪, 在常压下和氮气气氛中, 测试了 RDX, RDX/纳米 CuO, RDX/炭黑/纳米 CuO 的热分解特性, 试样用量 ≤ 2 mg, 升温速度 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

3 结果与讨论

3.1 纳米氧化铜的表征

经原子吸收光谱测定, 产物中 CuO 的含量为 97.8%, 因此, 产物是较纯的 CuO。

图 1 为纳米氧化铜粉末的 XRD 谱图, 从图 1 中可看出纳米 CuO (a) 与分析纯试剂 CuO (b) 的 XRD 谱相似, 均与 JCPDS 卡上的单斜相 CuO 的数据一致, 属单斜晶系结构。但纳米 CuO 的特征衍射峰较低, 且宽化成“馒头峰”, 说明纳米 CuO 的晶粒尺度小, 晶粒有大量缺陷, 导致衍射线弥散。根据 XRD 谱特征衍射峰 (111) 的半峰宽, 由 Scherrer 公式^[7] 计算得纳米 CuO 的粒径为 10 nm。

图 2 为纳米 CuO 的 TEM 图, 由图 2 可见, 产物粒子平均粒径为 10 nm 左右。两种方法测试的结果基本一致。

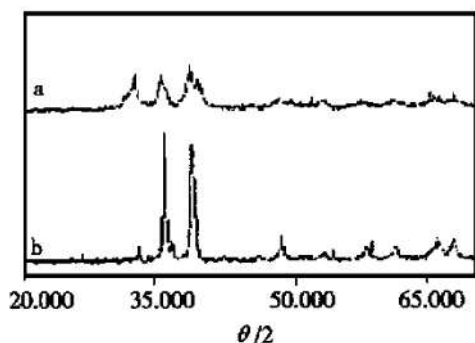


Fig. 1 XRD patterns of CuO

(a) Nanometer CuO; (b) Analytic grade CuO

3.2 纳米 CuO 对 RDX 热分解特性的影响

RDX/CuO 混合物 (5:1) 的 DSC 曲线如图 3 所示, RDX 分解放热峰的特性数据见表 1。(其中 Δt 表示峰宽, NCuO 为纳米 CuO, PCuO 为普通 CuO。下列各图表中均同)

从图 3 中可明显看出, 普通 CuO 粉使 RDX 分解放热峰峰温向低温方向移动了 2.8 $^{\circ}\text{C}$, 而纳米 CuO 粉使其向低温方向移动了 6.3 $^{\circ}\text{C}$, 表明纳米 CuO 对 RDX 热分解具有明显的催化作用。从表 1 中的数据可以看



Fig. 2 TEM micrograph of nanometer CuO

出, 普通 CuO 对 RDX 的初始分解峰温 (Tonset) 基本没有影响, 却使 RDX 分解峰宽增大, 分解放热量稍有减小, 这显示普通 CuO 降低了 RDX 的分解速率。纳米 CuO 使 RDX 的初始分解温度降低了 8.4 $^{\circ}\text{C}$, 分解放热峰宽变窄, 对 RDX 分解放热量影响很小, 这说明纳米 CuO 不但降低了 RDX 的分解温度, 而且增大了 RDX 的分解速度, 使 RDX 的分解放热更加集中, 这将有利于 RDX 推进剂燃速的提高。

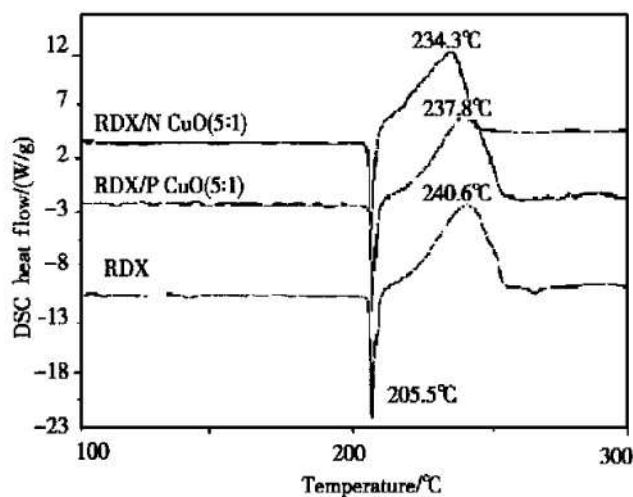


Fig. 3 DSC curves of RDX/CuO (5:1) at 0.1 MPa

Table 1 Data of thermal decomposition of RDX (0.1 MPa)

Samples	Δt ($^{\circ}\text{C}$)	Tonset/ $^{\circ}\text{C}$	ΔH (J/g)
RDX	47.2	217.1	1 111
RDX/NCuO	38.9	208.7	1 064
RDX/PCuO	49.6	217.9	1 016

另外从图 3 中还可看出, 普通 CuO、纳米 CuO 均对 RDX 的二次分解肩峰有影响, 其中纳米 CuO 几乎消除了 RDX 的二次分解肩峰, 使其后半峰变得比较

陡直。我们认为这主要是因为纳米 CuO 加快了 RDX 的分解速率,使得此肩峰被主峰掩盖,故其在 DSC 曲线上变得很不明显。

3.3 纳米 CuO 不同含量对 RDX 热分解特性的影响

含纳米 CuO 量不同的 RDX 的 DSC 曲线如图 4 所示,RDX 分解放热峰的特性数据见表 2。

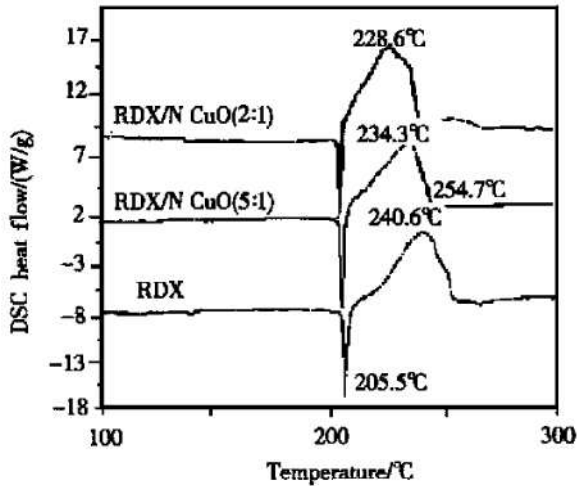


Fig. 4 DSC curves of RDX/ nanometer- CuO with different nanometer- CuO content

Table 2 Effect of nanometer- CuO content on decomposition of RDX

Samples	$\Delta t/^\circ\text{C}$	Tonset/ $^\circ\text{C}$	$\Delta H/(J/g)$
RDX	47.2	217.1	1 111
RDX/NCuO(5:1)	38.9	208.7	1 064
RDX/NCuO(2:1)	36.2	202.9	1 388

从表 2 可看出,随纳米 CuO 含量增加, Δt 变小, ΔH 增大,即 RDX 放热峰的峰宽变窄,反应速率增大,放热量增大且更集中,说明增大纳米 CuO 的用量,不仅加快了 RDX 分解的速度,而且增大了反应的深度,从而使分解放热量增多。从图 4 中能明显看到两处不同:(1)当纳米 CuO 与 RDX 的质量比由 1:5 变到 1:2 时,RDX 的分解放热峰峰温再次向低温方向移动了 5.7 $^\circ\text{C}$;(2)当 RDX/NCuO 比例为 2:1 时,RDX 分解放热峰的前半峰变得陡直,其二次分解的肩峰又变得明显了,而且还有一小放热峰(254.7 $^\circ\text{C}$)与 RDX 分解放热峰紧密相连。以上两点说明,纳米 CuO 含量增加,一方面增大了它对 RDX 分解的催化作用;另一方面,由于纳米 CuO 比表面积大,吸附作用强,能吸附较多的反应气体,使这些气体的相对浓度增大,二次反应程度也相应加深,故二次分解肩峰又变得明显。另外,纳米 CuO 用量增加,有较多的纳米 CuO 存在于

RDX 分解残渣中,可能对残渣中的某些成分有催化作用,使其进一步分解而形成一个放热峰。

3.4 纳米 CuO/炭黑混合物对 RDX 热分解特性的影响

RDX/炭黑(2:1)和 RDX/炭黑/纳米 CuO(2:1:1)两种组合试样的 DSC 曲线如图 5 所示,RDX 分解放热峰的特性数据见表 3。

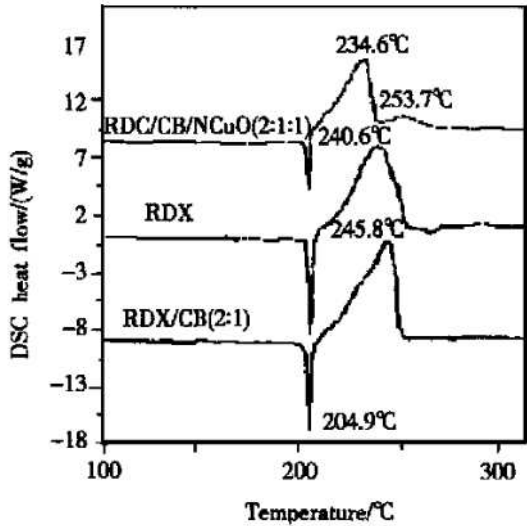


Fig. 5 DSC curves of RDX/ CB/ nanometer- CuO at 0.1 MPa

Table 3 Effect of nanometer- CuO/ CB mixture on decomposition of RDX

Samples	$\Delta t/^\circ\text{C}$	Tonset/ $^\circ\text{C}$	$\Delta H/(J/g)$
RDX	47.2	217.1	1 111
RDX/CB	45.9	223.4	1 264
RDX/CB/NCuO	35.6	201.7	771.2

从表 3 中可看到,在 RDX 中加入炭黑(CB)后, Δt 减小,Tonset 升高,结合图 5 中 RDX/CB(2:1)的 DSC 曲线,可得到如下结论:CB 抑制了 RDX 的前期分解,使 Tonset 升高,DSC 曲线的前半峰变得平缓,同时 Δt 又减小。说明 CB 加速了 RDX 的后期分解,即 DSC 曲线的后半峰变得陡直,CB 的这两种作用,必然导致 RDX 分解峰温后移。整体看,CB 加入后,RDX 分解的总体速率增大,同时放热量 ΔH 也有所增加。

在 RDX 中加入纳米 CuO/CB 混合物后, Δt 和 Tonset 均明显减小,说明纳米 CuO/CB 复合物对 RDX 的热分解有催化作用,使 RDX 初始分解温度降低,整个分解过程的速率增大,对应的 RDX 分解放热峰温向低温移动。但与单独的 RDX 或 RDX/纳米 CuO 混合物相比,其 ΔH 明显减小了,这显示出纳米 CuO/CB

混合物对 RDX 分解反应的深度有影响, 虽分解反应速率加快, 但反应深度不足, 导致反应热量释放相应降低。另外, 在 RDX/CB/NCuO 的 DSC 曲线上也有一个小放热峰(253.7 °C)与 RDX 分解放热峰相连, 比较 RDX/NCuO(2:1)(图 4)、RDX/CB 和 RDX/CB/NCuO(图 5)三条 DSC 曲线, 可看出 CB 单独存在时, 未产生此小峰。当纳米 CuO 存在时, 此小峰均存在, 且峰温较接近。因此, 我们认为, 此小峰仍是纳米 CuO 与 RDX 分解残渣相互作用而形成的。

4 结 论

(1) 用室温固相反应合成纳米 CuO 粉体的方法可行, 其工艺简单、产率高、反应条件易掌握。同时, 可避免或减少传统液相方法易出现的硬团聚现象。

(2) 纳米 CuO 对 RDX 的热分解有催化作用, 可使 RDX 的分解放热峰峰温前移 12 °C, 分解反应速率增大。纳米 CuO 的含量增加对 RDX 热分解的催化效果增大, 不仅加快了分解反应速率, 而且增大了分解反应的深度。纳米 CuO 对 RDX 的热分解催化作用与普通 CuO 明显不同。

(3) 纳米 CuO 与炭黑混合也能降低 RDX 的分解

峰温, 使 RDX 热分解反应速率明显加快, 但使 RDX 的分解反应深度不足, 放热量减少。

参考文献:

- [1] 陈福泰, 罗运军, 多英全, 等. 纳米级碳酸铅在 NEPE 推进剂中的应用[J]. 推进技术, 2000, 21(1).
- [2] 陈 沛, 赵凤起, 杨 栋, 等. 纳米级金属粉对 GAP 热分解特性的影响[J]. 推进技术, 2000, 21(5).
- [3] 马凤国, 季树田, 吴文辉, 等. 纳米氧化铅为燃速催化剂的应用研究[J]. 火炸药学报, 2000, 23(2).
- [4] 邓鹏图, 田德余, 赵恂, 等. 超细 CaCO_3 对丁羟复合固体推进剂燃烧及工艺性能的影响[J]. 推进技术, 1998, 19(1).
- [5] 张汝冰, 李凤生. 复合纳米材料制备研究(IV)[J]. 火炸药学报, 1999, 22(1).
- [6] 李上文, 赵凤起. 铜化合物作燃烧催化剂的固体推进剂的探索[J]. 火炸药学报(原兵工学报, 火化工分册), 1986, (1).
- [7] Klug H, Alexander L E. X-ray diffraction procedures (2ed) [M]. New York: John Wiley and Sone Inc, 1974, 618.

(编辑: 盛汉泉)

(上接第 253 页)

1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 4.0 MPa 下燃烧, 粒子统计尺寸随燃烧室压强的变化规律。在 0.1 MPa~3 MPa 范围内, d_{43} , d_{32} 和 d_{10} 不随压强变化, 而在 3 MPa~4 MPa 范围内, 粒子统计尺寸增加, 说明在燃烧室压强高时, 药面上的铝粉凝聚现象加剧, 同时, 推进剂燃速提高, 燃烧场粒子增加, 燃烧的粒子也发生凝聚。

4 结 论

为定量描述含铝复合推进剂燃烧场 Al_2O_3 凝相粒子尺寸分布, 在燃烧场内安装 50 μm 钨铼丝标定栅, 给出拍摄图像确切的空间位置。同时, 用 2:1 放大透镜对视场进行放大, 使测量系统分辨率提高一倍, 可测最小粒子为 5 μm 。

粒子统计尺寸(d_{10} , d_{32} , d_{43})随滞留时间增加而减小, 粒子总数和不同尺寸粒子数都随滞留时间增加而大幅度减少, 粒子越大, 减少的相对比例也越大。

丁羟推进剂含 15 μm 铝量为 2%, 6%, 10% 和

16% 的 4 种配方, 在压强 2 MPa 下燃烧, 粒子统计尺寸不随含铝量变化, 不同尺寸粒子的比例变化不大。

含铝 6% 的推进剂在 7 种燃烧室压强 0.1, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0 和 4.0 MPa 下的燃烧, 粒子统计尺寸在 3 MPa 以下不随压强变化, 在 3 MPa~4 MPa 范围内, 随压强增加略有增加。

参考文献:

- [1] Laredo D, Mc Crorie J D, Vaughn J K, et al. Motor and plume particle size measurements in solid propellants micro motors [J]. Journal of propulsion and power, 1994, 10(3).
- [2] 张 炜, 曹泰岳, 王宁飞, 等. 铝粉颗粒燃烧产物的平均弥散度计算研究[J]. 推进技术, 1997, 18(2).
- [3] 方丁酉. 两相流体力学[M]. 北京: 国防科技大学出版社, 1988.
- [4] Widener J F, Bechstead M W. Aluminum combustion modeling in solid propellant combustion products[R]. AIAA98-3824.

(编辑: 盛汉泉)