

文章编号: 1006-9941(2016)10-0973-05

纳米 $\text{KClO}_4/\text{CNTs}$ 的制备及其与铝粉爆燃发光强度的测定

霸书红¹, 关雪楠¹, 邹彤¹, 程林¹, 张庆利², 王树涛¹, 杜雪峰¹

(1. 沈阳理工大学装备工程学院, 辽宁 沈阳 110159; 2. 空军驻山东地区军事代表室, 山东 济南 250101)

摘要: 为了研究纳米复合材料与铝粉基烟火药的发光强度, 基于 NH_4ClO_4 和 KOH 的复分解反应制备了高氯酸钾/碳纳米管 ($\text{KClO}_4/\text{CNTs}$) 纳米复合材料。用傅里叶变换红外光谱 (FTIR)、X 射线衍射 (XRD) 表征了其结构。化学分析测试了纳米复合材料中各组分的含量, 测定了 $\text{KClO}_4/\text{CNTs-Al}$ 、 $\text{KClO}_4\text{-CNTs-Al}$ 、 $\text{KClO}_4\text{-Al}$ 不同烟火药配方的发光强度。结果表明, KClO_4 能够有效附着在 CNTs 的表面且包覆完全, 制备的 $\text{KClO}_4/\text{CNTs}$ 复合材料的粒径为 74.0 nm, 用化学分析法测得 $\text{KClO}_4/\text{CNTs}$ 中两种物质的质量比为 78:22。与 $\text{KClO}_4\text{-CNTs-Al}$ 和 $\text{KClO}_4\text{-Al}$ 烟火药相比, $\text{KClO}_4/\text{CNTs-Al}$ (77/23) 烟火药的发光强度分别提高了 39.4% 和 88.2%。这种发光强度的提高是由于 KClO_4 的纳米化、CNTs 的催化与燃烧, 其中 KClO_4 的纳米化对这种发光强度的贡献优于 CNTs。

关键词: 烟火药; 高氯酸钾/碳纳米管 ($\text{KClO}_4/\text{CNTs}$); 纳米复合材料; 发光强度

中图分类号: TJ413.7

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.10.009

1 引言

碳纳米管具有纳米级管道结构、较大的比表面积、较低的密度、良好的力学和电学性能等优点, 在含能材料领域的应用越来越广泛, 成为近年研究的热点之一。洪伟良等^[1]制备了 CuO/CNTs 复合材料并研究了其对双基推进剂燃烧的催化作用; 张步允等^[2]制备了 $\text{KClO}_4/\text{CNTs}$ 复合材料并研究了其形貌特征及热行为; 钱新明等^[3]制备了 CNTs/TMO 复合催化剂, 并对含高氯酸钾烟火药剂分解反应速率的影响进行了研究; 霸书红等^[4]采用沸腾回流法制备了 CuO/CNTs 复合粒子并研究了其对高氯酸钾基烟火药发光强度的影响; 刘黎明等^[5]研究了碳纳米管对 Zr/KClO_4 的热行为及光辐射性能的影响; 王仁鹏等^[6]利用物理吸附方法制备了高填充率的氧化铁@多壁碳纳米管复合材料, 借此提高推进剂的燃烧稳定性。印度研究人员^[7-8]用自制的 HTPB 和 AP 完成了碳纳米管在复合推进剂中应用的试验研究, 结果表明由于加入碳纳米管而导致活化能大幅度降低, 碳纳米管对推进剂的分解有强催化作用, 含有碳纳米管的推进剂通过燃烧特性、能量释放和力学性质的

改善来提高配方性能。美国^[9]和韩国研究人员^[10]分别利用氨基氧化反应和重氮化反应制备不同的硝基功能化碳纳米管, 将含能有机化合物和碳纳米管结合在一起, 获得了具有高活性、高热导率、高比表面积等优点的新型含能材料。俄罗斯科学院化学物理研究所^[11]提出将单壁碳纳米管用作纳米含能金属颗粒最佳的保护层, 运用先进的激光技术合成了被金属填充的单壁碳纳米管。加拿大国防研究与发展机构对碳纳米管的储氢潜能进行了研究, 研究表明碳纳米管具有高储氢量^[12-13], 储氢碳纳米管在燃烧过程中, 一方面碳燃烧提供能量, 另一方面氢燃烧也能够提供较高能量, 同时, 氢的燃烧生成离解热小, 所以储氢碳纳米管有助于大幅度提高推进剂的能量^[14], 该材料也有望用于强光致盲弹药, 提高其爆燃速率和单位质量光量。为充分利用碳纳米管的可燃性和对高氯酸钾的催化性, 进一步提高光效应烟火药的爆燃辐射能力, 本研究用碳纳米管作为纳米高氯酸钾的支撑材料, 通过制备纳米级 $\text{KClO}_4/\text{CNTs}$ 复合材料, 在表征其结构和分析含量的基础上, 研究 $\text{KClO}_4/\text{CNTs-Al}$ 、 $\text{KClO}_4\text{-CNTs-Al}$ 、 $\text{KClO}_4\text{-Al}$ 等不同烟火药的发光强度, 探讨纳米含能材料及燃烧催化体系的作用机理, 对开发新型光效应弹药具有指导意义。

2 实验部分

2.1 主要原材料与仪器

原材料: 碳纳米管 (CNTs), 工业级, 中国科学院

收稿日期: 2016-01-06; 修回日期: 2016-03-19

基金项目: 辽宁省兵器科学与技术重点实验室开放基金 (4771004kfs04)

作者简介: 霸书红 (1970-), 男, 博士, 副教授, 主要从事新型含能材料及光电对抗效应研究。e-mail: shuhongba@163.com

成都有机化学有限公司; 氢氧化钾, 分析纯, 天津市红岩化学试剂厂; 高氯酸铵, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 球形铝粉, $d_{50} = 6 \mu\text{m}$, 活化铝含量 $\geq 98\%$, 营口恒大实业有限公司。

实验仪器: FTIR-650 傅里叶变换红外光谱仪(天津港东科技发展股份有限公司); RU-IV 型 X 射线衍射仪(XRD, 日本理学北京事务所); 可见光检测器(沈阳理工大学制造, 采用硅光电探测器, 测量波长范围为 400 ~ 700 nm, 响应时间 0.1 ms); SDT-2960 Simultaneous DTA-TGA(美国 TA Instruments 差热-热重联用分析仪)。

2.2 $\text{KClO}_4/\text{CNTs}$ 的制备

碳纳米管的纯化: 为了除去碳纳米颗粒、无定形碳及金属催化剂等杂质, 称取 4 g CNTs 放入三颈烧瓶中, 加入体积比为 1 : 3 的浓硝、硫混酸溶液 160 mL, 在超声波清洗器中分散 2 h 进行纯化处理, 过滤, 洗至中性, 80 °C 下烘干备用。

基于正交实验, 得到制备 $\text{KClO}_4/\text{CNTs}$ 的最佳工艺为: 称取 8 g NH_4ClO_4 、5.338 g KOH 分别溶于 60 mL 蒸馏水中。然后在高氯酸铵溶液中加入 0.001 g 十二烷基苯磺酸钠和 1 g 纯化 CNTs 碳纳米管, 超声分散 15 min 后转移到 250 mL 三颈烧瓶中, 以 $1100 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的转速连续搅拌, 80 °C 恒温下以 $0.5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 速度滴加氢氧化钾溶液 120 min, 然后通过调节冷却水的温度, 使反应体系以 $5 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 冷却至室温, 抽滤, 烘干。

2.3 烟火药爆燃发光强度的测试

按表 1 所示的负氧平衡配比, 分别制备 5 种 $\text{KClO}_4/\text{CNTs}$ 复合材料与 Al 组成的烟火药各 10 g。为便于比较, 制备 $\text{KClO}_4\text{-CNTs-Al}$ 机械混合烟火药和 $\text{KClO}_4\text{-Al}$ 机械混合烟火药各 10 g, 其中高氯酸钾经研钵研磨后, 使用 625 目与 500 目之间的筛间物, 其粒径为 20 ~ 25 μm 。

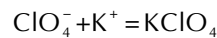
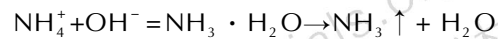
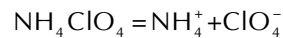
实验时, 各称取 1 g 样品散装在 V 形可燃样品池中(底角 60°, 相邻两边长分别为 2 cm), 装药长度为 5 cm, 高为 0.5 cm, 开放环境下用镍铬合金丝通电点火燃烧, 用可见光检测器(实验前用标准光源校正)测其发光强度, 测试距离为 1 m。

3 结果与讨论

3.1 $\text{KClO}_4/\text{CNTs}$ 的制备机理

高氯酸铵在高温下溶于水中, 生成 NH_4^+ 和 ClO_4^- ,

进一步与 KOH 溶液发生复分解反应, 生成弱电解质 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 在迅速降温过程中, 结晶析出高氯酸钾。有关化学反应方程式为



分子在异相界面的成核与生长优于体系的均相成核, 所以高氯酸钾在 CNTs 表面成核与生长, 形成包覆层, 得到 $\text{KClO}_4/\text{CNTs}$ 复合含能材料。

3.2 FTIR 表征

采用溴化钾压片法, 测试了纯化 CNTs、纯 KClO_4 及 $\text{KClO}_4/\text{CNTs}$ 的红外谱图, 结果见图 1。

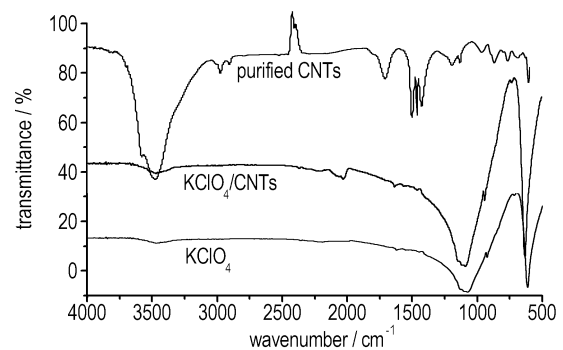


图 1 纯化 CNTs、 KClO_4 与 $\text{KClO}_4/\text{CNTs}$ 的红外谱图

Fig. 1 Infrared spectra of purified CNTs and KClO_4 and $\text{KClO}_4/\text{CNTs}$

图 1 中纯化 CNTs 在 1210 cm^{-1} 和 1524 cm^{-1} 处出现两个特征峰, 为碳纳米管的 C—C 振动峰, 表明碳纳米管结构的完整性, 在 $1726, 3485 \text{ cm}^{-1}$ 处出现的吸收峰, 分别对应羰基和羧基的伸缩振动, 说明包覆前碳纳米管表面存在羰基和羧基等官能团。由纯 KClO_4 的红外谱图发现, 在 1099 cm^{-1} 处为 Cl—O 键的伸缩振动吸收峰, 634 cm^{-1} 处为高氯酸钾的晶格振动峰。对比纯化 CNTs、 KClO_4 及 $\text{KClO}_4/\text{CNTs}$ 的红外谱图可以得出, CNTs 被 KClO_4 完全包覆, 未发现纯化 CNTs 和其它基团的特征峰。

3.2 XRD 表征

利用 RU-IV 型 X 射线衍射仪测试了纯化 CNTs 和 $\text{KClO}_4/\text{CNTs}$ 复合材料的包覆效果和粒径大小。测试参数为: 工作电压 40 kV, 电流 40 mA, 扫描范围是 $15^\circ \sim 80^\circ$, 扫描速度为 $15(^\circ)/\text{min}$, 采用 Cu 靶 K_α 辐射 ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$), 结果如图 2 所示。

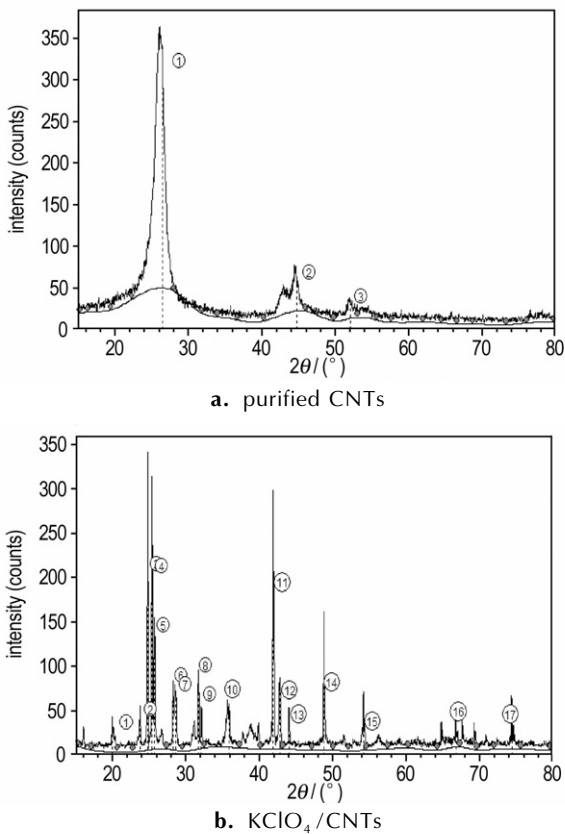


图2 纯化 CNTs 和 KClO₄/CNTs 的 XRD 谱图
Fig.2 XRD patterns of purified CNTs and KClO₄/CNTs

图 2a 为纯化 CNTs 的 XRD 图, 2θ 值为 26.460° 、 44.738° 、 52.040° 处出现石墨的 ①~③ 号衍射峰, 为碳纳米管骨架碳-碳键的振动峰; 根据谢乐公式 $D_c = 0.89\lambda / (\beta \cos\theta)$ (1) 式中, D_c 为晶粒垂直于晶面方向的平均厚度, nm; λ 为 X 射线波长, nm; β 为衍射峰的半高宽, 在计算的过程中需转化为弧度, rad; θ 为衍射角, rad。计算得出 CNTs 粒径为 8.1 nm。图 2b 为 KClO₄/CNTs 的 XRD 图, 2θ 为 19.937° 、 25.719° 、 28.275° 、 31.702° 、 41.919° 、 42.840° 、 48.842° 、 54.290° 、 66.893° 和 74.495° 出现衍射峰, 其对应的晶面指数分别为 (011)、(210)、(211)、(202)、(113)、(401)、(421)、(611)、(523), 这与 KClO₄ 的标准谱图 (JCPDS07-0211) 一致, 进一步与石墨 (JCPDS75-1621) 的标准图谱对比发现, KClO₄ 已经将 CNTs 完全包覆, 由谢乐公式计算可得 KClO₄/CNTs 粒径为 74.0 nm。

3.3 KClO₄/CNTs 的配比分析

KClO₄ 含量的测定采用 GB/T20614-2006 标准进行, 称取 5 g KClO₄/CNTs 复合材料 (精确至 0.1 mg) 置于干燥的砂芯坩埚中, 用热蒸馏水将高氯酸钾完全溶

解, 将滤液转移到蒸发皿加热蒸发, 在 700 °C 煅烧 2 h, 移至 500 mL 容量瓶中定容摇匀。然后用硫氰酸铵标准溶液滴定法进行测定, 基于五次测定结果的平均值, 测得 KClO₄/CNTs 复合材料中两种物质的质量比为 78 : 22。

3.4 烟火药配方的发光强度

按 2.3 中所示的测试条件测试不同烟火药的发光强度, 结果见表 1, 其中 OB 表示烟火药的氧平衡值。

表 1 不同烟火药配方的发光强度

Table 1 Luminous intensity of the different pyrotechnic composites

No. compositions	mass ratio /%	OB /%	luminous intensity/cd
1	89/11	-29.19	4586.1
2	86.2/13.8	-32.05	4935.4
3 KClO ₄ /CNTs-Al	80.6/19.4	-35.13	5356.9
4	77/23	-37.93	5770.1
5	72.7/27.3	-40.46	5668.1
6 KClO ₄ -CNTs-Al	60/17/23	-37.93	4138.6
7 KClO ₄ -Al	38/62	-37.55	3065.8

从表 1 得出, 氧平衡为 $-29.19\% \sim -40.46\%$, KClO₄/CNTs-Al 烟火药燃烧时, 其发光强度是先增大后降低, 配方 4 的发光强度最大。与氧平衡相同的机械混合配方 6 相比, 配方 4 的发光强度提高了 39.4%。与机械混合配方 7 相比, 配方 6 的发光强度提高了 35.0%, 配方 4 的发光强度提高了 88.2%。

3.5 烟火药发光强度的影响因素分析

(1) 烟火药的发光强度

烟火药爆燃形成的火球可用热辐射理论来研究, 火球在可见光波段的发光强度为^[15]:

$$I = z_\lambda \cdot \epsilon_{0.4-0.7} \cdot r^2 \cdot \sigma \cdot T^4 \cdot V_\lambda \quad (2)$$

式中, z_λ 为无量纲的黑体辐射函数; $\epsilon_{0.4-0.7}$ 为火球中凝聚相粒子在 0.4 ~ 0.7 μm 的平均发射率; r 为火球的半径, m; σ 为斯蒂芬-玻尔兹曼常数 ($5.67 \times 10^{-8} \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-4}$); T 为燃烧温度, K; V_λ 为无量纲视见函数, 取值 683。烟火药的发光强度与火球中凝聚相粒子的平均发射率、火球半径及其燃烧温度有关, 可见凝聚相粒子的平均发射率越大、燃烧火球半径越大、燃烧温度越高, 则烟火药的发光强度越高。

(2) 高氯酸钾纳米化的影响

由表 1 可知, 配方 4 与配方 6 的氧平衡均为 -37.93% , 都含有 KClO₄、CNTs 和 Al 三种成分, 且三者配比相等, 这两个配方唯一区别在于配方 6 是上述三种成分的机械混合物, 配方 4 则把 KClO₄ 与 CNTs 合成了纳米复合材料, 燃烧时配方 4 比配方 6 的发光

强度提高了 39.4%。其原因为: 在纳米 KClO_4 参与的多相化学反应中, 加快反应速度的重要因素, 一是反应物比表面积的增加, 增大了反应物之间的接触面积; 二是降低了多相反应的活化能。如果多相反应遵循阿伦尼乌斯规律, 综合这两种反应速度的影响因素, 可得到含有纳米反应物的多相反应速率方程^[16]为

$$r = A \exp\left(-\frac{E_a - E^s}{RT}\right) S_v^m c_A^\alpha c_B^\beta \quad (3)$$

$$E^s = 6\sigma M / \rho d \quad (4)$$

式中, r 为反应速率, $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$; A 为指前因子; E_a 为块状反应物的活化能, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; E^s 为纳米反应物的表面能, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; S_v 为反应物的瞬时比表面积, m^{-1} ; c_A 、 c_B 为反应物的瞬时浓度, $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$; m 为比表面积影响的分级数; α 、 β 分别为反应的分级数; σ 、 M 、 ρ 和 d 分别为纳米反应物的表面张力 ($\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$)、摩尔质量 ($\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$)、密度 ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$) 和直径 (m)。由于高氯酸钾的纳米化, 一方面使其比表面积大大增加, 扩大了与铝粉的接触面积, 这样反应物的瞬时比表面积 S_v (即单位体积的表面积) 显著增大, 从而加快反应速度; 另一方面, 与块状高氯酸钾相比, 纳米高氯酸钾的表面能 E^s 增大, 使其反应表观活化能 $\Delta E = E_a - E^s$ 降低, 指数项数值减小, 同样也导致反应速度加快。烟火药燃烧反应速度迅速增大, 可使燃烧火球的半径增大和燃烧温度进一步提高, 进而使发光强度较大程度地提高。

(3) 碳纳米管的影响

为了考察碳纳米管对烟火药发光强度的影响, 利用差热-热重联用分析仪测试了纯高氯酸钾、碳纳米管与高氯酸钾共混物 (质量比 0.08 : 1), 测试条件为: 在氮气环境下进行实验, 以 $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速度吹扫, 并以 $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的加热速率升温, 结果如图 3 和图 4 所示。

图 3 表明, 纯高氯酸钾的热分解过程分为三个阶段: $296 \sim 326 \text{ }^\circ\text{C}$, KClO_4 发生晶型转变, 同时伴随着一个吸热峰, 峰值温度为 $306.32 \text{ }^\circ\text{C}$; $576 \sim 603 \text{ }^\circ\text{C}$, 吸热熔化, 吸热峰温最大为 $594.53 \text{ }^\circ\text{C}$; $603 \sim 642 \text{ }^\circ\text{C}$, KClO_4 发生完全分解, 该阶段是放热峰, 峰值温度为 $620.80 \text{ }^\circ\text{C}$ 。纯高氯酸钾的热失重主要发生在 $558 \sim 622 \text{ }^\circ\text{C}$, 失重率约为 51.54%。图 4 中, 碳纳米管与高氯酸钾共混物的热分解包括一个晶型转变吸热峰 ($301 \sim 334 \text{ }^\circ\text{C}$, 峰值温度为 $309.47 \text{ }^\circ\text{C}$) 和两个放热峰 (大峰峰值温度 $542.69 \text{ }^\circ\text{C}$, 小峰 $578.40 \text{ }^\circ\text{C}$), 其中第一个大放热峰为高氯酸钾完全分解所致, 与纯高氯酸钾相比, 最

大放热峰温提前了 $78.11 \text{ }^\circ\text{C}$, 第二个小放热峰是碳纳米管的氧化放热峰, 这与未提纯的碳纳米管氧化峰温度 $578 \text{ }^\circ\text{C}$ 一致^[17], 总失重率约为 54.19%。可见, 碳纳米管的加入, 一方面改变了高氯酸钾的热分解历程, 对高氯酸钾的热分解起到强烈的催化作用; 另一方面, 碳纳米管在高氯酸钾热解放出大量氧气的环境中, 直接发生了氧化反应。这两个方面相互影响, 共同作用, 使得配方 6 比配方 7 的发光强度提高了 35.0%。

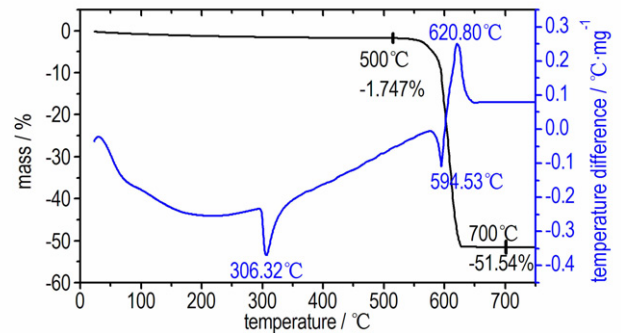


图 3 纯高氯酸钾的 DTA-TG 曲线

Fig. 3 DTA-TG curves of pure KClO_4

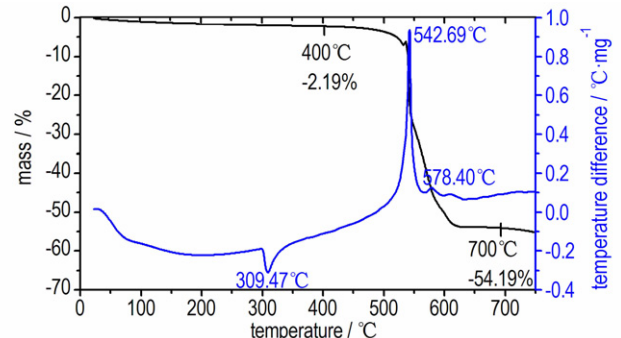


图 4 碳纳米管与高氯酸钾的共混物的 DTA-TG 曲线

Fig. 4 DTA-TG curves of the TCNs/ KClO_4 mixture

与配方 7 相比, 配方 4 的发光强度提高了 88.2%, 这是由于高氯酸钾纳米化、碳纳米管催化及其参与了燃烧反应, 其中高氯酸钾纳米化对发光强度的影响最大。

4 结论

(1) 采用复分解反应能够实现高氯酸钾在碳纳米管表面的有效负载, 制备的 $\text{KClO}_4/\text{CNTs}$ 粒径为 74.0 nm , 其中 CNTs 粒径为 8.1 nm 。用化学分析法测得 $\text{KClO}_4/\text{CNTs}$ 中两种物质的质量比为 78 : 22。

(2) 氧平衡为 $-29.19\% \sim -40.46\%$, 由 $\text{KClO}_4/\text{CNTs}$ 复合材料和铝粉组成的烟火药配方 ($\text{KClO}_4/\text{CNTs}-\text{Al}$), 其燃烧发光强度先增大后降低, 当配比为 77/23 时发光强度最大。

(3) 配方 4 比配方 6 的发光强度提高了 39.4%，这是高氯酸钾纳米化造成的。配方 6 比配方 7 的发光强度提高了 35.0%，这是碳纳米管强烈催化及其参与燃烧引起。配方 4 比配方 7 的发光强度提高了 88.2%，原因在于高氯酸钾的纳米化、碳纳米管强烈催化及其参与燃烧，其中高氯酸钾纳米化的贡献最大。

参考文献:

- [1] 洪伟良, 朱秀英, 赵凤起, 等. CuO/CNTs 的制备及其对双基推进剂燃烧的催化作用[J]. 火炸药学报, 2010, 33(6): 83-86. HONG Wei-liang, ZHU Xiu-ying, ZHAO Feng-qi, et al. Preparation of CuO/CNTs and its combustion catalytic activity on double-base propellant[J]. *Chinese Journal of Explosive & Propellant*, 2010, 33(6): 83-86.
- [2] 张步允, 焦清介, 任慧, 等. $\text{CNTs}/\text{KClO}_4$ 复合材料的形貌特征及热行为[J]. 含能材料, 2011, 19(4): 401-404. ZHANG Bu-yun, JIAO Qing-jie, REN Hui, et al. Morphology character and thermal behavior of $\text{CNTs}/\text{KClO}_4$ [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2011, 19(4): 401-404.
- [3] 钱新明, 魏思凡, 邓楠. CNTs/TMO 复合催化剂对含高氯酸钾烟火药剂分解反应速率的影响[J]. 火炸药学报, 2009, 32(3): 87-90. QIAN Xin-ming, WEI Si-fan, DENG Nan. Effect of carbon nanotubes supporting transition metal oxides on reaction rate of firework of potassium perchlorate[J]. *Chinese Journal of Explosive & Propellant*, 2009, 32(3): 87-90.
- [4] 霸书红, 闫明辉, 周龙, 等. 纳米 CuO/CNTs 的制备及对高氯酸钾烟火药发光强度的影响[J]. 含能材料, 2014, 22(1): 80-83. BA Shu-hong, YAN Ming-hui, ZHOU Long, et al. Preparation of nano- CuO/CNTs composite and its effect on luminous intensity of pyrotechnics composites containing KClO_4 [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2014, 22(1): 80-83.
- [5] 刘黎明, 康晓丽, 易勇, 等. 碳纳米管对 Zr/KClO_4 烟火剂的热行为和光辐射性能的影响[J]. 含能材料, 2014, 22(1): 75-79. LIU Li-ming, KANG Xiao-li, YI Yong, et al. Influence of CNTs on thermal behavior and light radiation properties of Zr/KClO_4 pyrotechnics[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2014, 22(1): 75-79.
- [6] 王仁鹏, 李兆乾. 高填充率 $\text{Fe}_2\text{O}_3@/\text{MWCNTs}$ 复合材料的制备[J]. 西南科技大学学报, 2014, 29(2): 19-22. WANG Ren-peng, LI Zhao-qian. Fabrication of Fe_2O_3 -filled multi-walled carbon nanotubes composite material with high fill ratio[J]. *Journal of Southwest University of Science and Technology*, 2014, 29(2): 19-22.
- [7] Reshmi S. Thermal decomposition and ignition characteristics of HTPB propellants of carbon nanotube[C] // 39th International Annual Conference of ICT. 2008, (021): 1-2.
- [8] Fuhr I, Fischer S, Menke K. Incorporation of CNTs in extrusion moulded gasgenerator propellants[C] // 41th International Annual Conference of ICT. 2010, (121): 1-9.
- [9] Forohar F, Whitaker C M, Uber I C, et al. Synthesis and characterization of nitro-functionalized single-walled carbon nanotubes [J]. *Journal of Energetic Materials*, 2012, (30): 55-71.
- [10] Choi H, Lee C H. Synthesis of energetic material using single-walled carbon nanotube[C] // 44th International Annual Conference of ICT, 2013.
- [11] Igor G. Assovskiy. Metallized SWCNT-promising way to low sensitive high energetic nanocomposites [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2008, 33(1): 51-54.
- [12] Dsiletts S, Brousseau P. Ignition of energetic materials containing carbon nanotubes[C] // 34th International Annual Conference of ICT. 2003, (2): 1-7.
- [13] Seenithurai S, Kodi Pandyan R, Vinodh Kumar S. Al-decorated carbon nanotube as the molecular hydrogen storage medium[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2014, 39(23): 11990-11998.
- [14] 李鹤. 储氢碳纳米管复合材料性能及其应用[J]. 成都纺织高等专科学校学报, 2006, 23(1): 24-26. LI Ge. Characteristics and application of composite materials of hydrogen-storage carbon nanotube[J]. *Journal of Chengdu Textile College*, 2006, 23(1): 24-26.
- [15] 焦清介, 霸书红. 烟火辐射学[M]. 北京: 国防工业出版社, 2009. JIAO Qing-jie, BA Shu-hong. Radiology of pyrotechnics [M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2009.
- [16] 薛永强. 粒度对纳米体系相变和化学反应的影响[D]. 太原: 太原理工大学博士学位论文, 2005. XUE Yong-qiang. Effents of particle size on phase transitions and reactions of nanosystems [D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2005.
- [17] 彭峰, 王红娟, 余皓, 等. 用程序升温氧化技术研究碳纳米管氧化动力学[J]. 石油化工, 2005, 34(11): 1064-1067. PENG Feng, WANG Hong-juan, YU Hao, et al. Study on oxidation kinetics of carbon nanotubes by temperature programmed oxidation [J]. *Petrochemical Technology*, 2005, 34(11): 1064-1067.

Preparation of Nano $\text{KClO}_4/\text{CNTs}$ and Determination on Luminous Intensity of $\text{KClO}_4/\text{CNTs}$ and Al Powder Deflagration

BA Shu-hong¹, GUAN Xue-nan¹, ZOU Tong¹, CHENG Lin¹, ZHANG Qing-li², WANG Shu-tao¹, DU Xue-feng¹

(1. School of Equipment Engineering, Shenyang Ligong University, Shenyang 110159, China; 2. Military Representative Office of PLA Air Force in Shandong Region, Jinan 250101, China)

Abstract: To study luminous intensity of pyrotechnics composites containing nano composite material and aluminum powder, a nano composite material $\text{KClO}_4/\text{CNTs}$ was prepared based on double decomposition reaction of NH_4ClO_4 and KOH . Its structure was characterized by fourier transform infrared spectrometer (FTIR) and X-radiiffraction. The component contents of $\text{KClO}_4/\text{CNTs}$ were analyzed by adopting chemical analysis method. The luminous intensity of different pyrotechnic composites, such as $\text{KClO}_4/\text{CNTs-Al}$ and $\text{KClO}_4\text{-CNTs-Al}$ and $\text{KClO}_4\text{-Al}$, was determined. Results show that KClO_4 can effectively be loaded on the surface of CNTs and is completely coated. The average diameter of the prepared $\text{KClO}_4/\text{CNTs}$ composite material is 74.0 nm. The mass ratio of the two substances measured by chemical analysis method is 78 : 22. Compared with the $\text{KClO}_4\text{-CNTs-Al}$ and $\text{KClO}_4\text{-Al}$ pyrotechnic composites, the luminous intensities of $\text{KClO}_4/\text{CNTs-Al}$ (its proportion by weight is 77 : 23) pyrotechnic composite are separately improved by 39.4% and 88.2%. The improvements of luminous intensity result from nanocrystallization of potassium perchlorate and the catalysis and combustion of carbon nanotubes, among them, the contribution of potassium perchlorate nanocrystallization to the luminous intensity is better than the carbon nanotubes.

Key words: pyrotechnic composites; $\text{KClO}_4/\text{CNTs}$; nano composite material; luminous intensity

CLC number: TJ413.7

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.10.009