

文章编号:1006-9941(2019)07-0616-06

Cu/Al复合材料的制备及其对RDX热分解性能的影响

姚冰洁,郑晓东,吕英迪,唐望,姜俊,邱少君

(西安近代化学研究所,陕西西安710065)

摘要: 为了改善铝粉的表面氧化,提高其对含能材料热分解的催化作用,以电爆炸铝粉和二水合氯化铜($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)为原料,利用置换反应法,实现了纳米铜粒子在铝粉表面的快速沉积,制备了包覆均匀的Cu/Al复合材料。利用扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)、X-射线粉末衍射(XRD)、电子能谱(EDS)等对其结构和形貌进行了表征。在不同的升温速率下测试了Cu/Al复合材料与黑索今(RDX)(质量比1:5)混合物的DSC曲线。计算了该混合物热分解反应的动力学参数。结果表明,电爆炸铝粉表面的氧化层通过氟化铵的刻蚀作用被剥离,复合材料含有单质铝和单质铜晶相,无氧化铜及氧化铝晶相,纳米级铜颗粒均匀包覆在铝粉表面,复合材料粒径为200~500 nm。加入Cu/Al复合材料后,RDX的初始分解温度和分解峰温分别降低8.51 °C和26.43 °C,分解热提高 $296 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$,热分解活化能降低 $19.19 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,表明Cu/Al复合材料可促进RDX的热分解行为。

关键词: 置换反应;纳米粒子;Cu/Al复合材料;热分解;黑索今(RDX)

中图分类号:TJ55

文献标志码:A

DOI:10.11943/CJEM2018188

1 引言

电爆炸铝粉是在一定条件和介质环境中,利用电爆炸法制备的铝粉材料。与普通微米铝粉相比,其尺寸小,活性高,表面活性点多^[1-2]。在推进剂中,电爆炸铝粉可提高推进剂的燃烧效率,增大推进剂的温度敏感度^[3-4]。但是,电爆炸铝粉比表面积大,反应活性高,容易被空气氧化,表面形成一定厚度的氧化物壳层而降低其应用效果^[5-6]。

过渡金属纳米粒子由于具有很好的催化性能和反应活性,常作为燃烧催化剂用于固体火箭推进剂中。文献报道^[7],在高氯酸铵/端羟基聚丁二烯(AP/HTPB)复合推进剂中添加1%~3%的纳米Cu粉或纳米Ni粉,可以有效降低AP/HTPB的分解温度和燃烧压力指数并增加其表观放热量和燃速。铝粉是固体推进剂中常用的高能燃料组分。用过渡金属纳米粒子对电爆炸

铝粉进行表面包覆改性,制备成核壳结构金属复合材料,不仅可以发挥过渡金属粉优异的催化特性,而且能够发挥铝粉的能量效应,提高铝粉的抗氧化性能。目前,制备过渡金属/Al复合材料的方法主要为金属置换反应法,采用该方法合成的复合材料具有结构可控、粒径均匀及催化效率高等优点,因此得到了越来越多的关注^[8-11]。余凤斌等^[12]采用置换反应法对铝粉表面进行化学镀银,制备出包覆致密完整的镀银铝粉。这种镀银铝粉在保持铝粉优点的同时,还能提高其导电性与抗氧化性,并且降低成本。陆东梅等^[13]通过化学镀工艺在纳米氧化铝表面镀铜,获得了粒径均一、分散良好的铜包覆纳米氧化铝复合粉体,具有良好的抗电弧侵害和抗磨损能力。程志鹏等^[14]制备出纳米Ni-B包覆铝复合粉末,研究了制备工艺对包覆效果的影响,得到最优的制备条件。

纳米铜粉粒径小、比表面积大、活性中心多,具有优异的催化活性。目前,关于铜包覆电爆炸铝粉的研究报道较少。为此,本研究采用纳米铜粉对电爆炸铝粉进行表面包覆,用具有催化活性的过渡金属纳米铜粒子取代电爆炸铝粉表面的氧化物壳层,制备以电爆炸铝粉为核,纳米铜粒子为壳层的Cu/Al复合材料,以期发挥纳米铜粒子和铝粉的协同作用,提高铝粉的反

收稿日期:2018-07-10;修回日期:2018-09-27

网络出版日期:2019-01-22

作者简介: 姚冰洁(1986-),女,助理研究员,主要从事含能材料制备研究。e-mail:yaobingjiesstar@163.com

通信联系人: 邱少君(1971-),男,研究员,主要从事含能材料制备及应用研究。e-mail:qiu_shaojun@163.com

引用本文: 姚冰洁,郑晓东,吕英迪,等. Cu/Al复合材料的制备及其对RDX热分解性能的影响[J]. 含能材料,2019,27(7):616-621.

YAO Bing-jie, ZHENG Xiao-dong, LÜ Ying-di, et al. Preparation of Cu/Al Composite and Its Effect on Thermal Decomposition Properties of RDX[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2019, 27(7):616-621.

应活性及其对火炸药热分解的催化能力。由于铝粉表面存在氧化铝壳层,需要在强酸或强碱条件下才能去除,而铝是两性金属,使用强酸或强碱去除氧化膜的同时还将导致铝粉严重腐蚀。因此,本研究采用氟离子作为铝的配位离子,形成 $[AlF_6]^{3-}$,使反应在接近弱酸性条件下进行,保证置换过程顺利进行。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

试剂:电爆炸铝粉,自制,活性铝含量 $\geq 85.0\%$,粒度150~300 nm,西安近代化学研究所;二水合氯化铜,氟化铵,聚乙二醇400,乙二胺四乙酸二钠,酒石酸钾钠,成都科龙化工厂,均为分析纯;氢氧化钠,西安富力化学厂,均为分析纯;RDX,工业级,国营805厂。

仪器:IKA C-MAG HS10型磁力搅拌器,德国IKA公司;超声细胞破碎仪XO-600S,南京先欧仪器制造有限公司;离心沉降仪,上海安亭科学仪器有限公司;METTLER TOLEDO FiveEasy Plus型酸度计,瑞士梅特勒-托利多公司;BS 224 S型分析天平($d=0.0001$ g),北京赛多利斯仪器系统有限公司;日本理学DMAx2400型X射线衍射仪(Cu靶);Quanta600FEG场发射扫描电子显微镜;MDSC2910型差示扫描量热仪,美国TA公司;日本电子JEOLJEM-3010型透射电子显微镜。

2.2 Cu/Al复合材料的制备

称取1.08 g电爆炸铝粉加入到30 mL去离子水和乙二醇的混合溶液(体积比1:1)中,搅拌1 h,然后加入0.5 g表面活性剂聚乙二醇400,超声分散2 h,形成铝粉悬浮液;将0.44 g氟化铵溶于30 mL水中,形成氟化铵水溶液;将1.36 g二水合氯化铜溶于60 mL去离子水中,分别加入1.25 g乙二胺四乙酸二钠和0.9 g酒石酸钾钠,充分搅拌,向混合溶液中滴加 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的氢氧化钠溶液,调节溶液pH约为6,得到深蓝色氯化铜络合剂溶液;将上述分散好的铝粉悬浮液加入到250 mL三口烧瓶中,在搅拌条件下缓慢加入氟化铵水溶液,升温到45 °C后,缓慢加入氯化铜络合剂溶液,反应过程中监测体系的pH值变化,反应20 min后,将混合溶液用去离子水反复离心洗涤得到暗棕色物质,将产物在真空干燥箱中80 °C干燥4 h,得到最终产物。

2.3 Cu/Al/RDX复合物的制备

取制备的Cu/Al复合材料约0.1 g,置于去离子水中,向其中加入聚乙烯吡咯烷酮(PVP)0.5 g,超声分散

30 min,得到复合材料悬浮液;取0.5 g RDX置于丙酮中,搅拌至RDX完全溶解,得到RDX丙酮溶液;将RDX丙酮溶液缓慢滴入上述复合材料悬浮液中,过滤分离产物。将沉淀用无水乙醇反复洗涤,得到最终复合物。

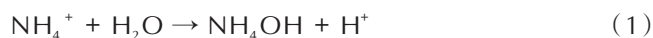
2.4 Cu/Al对RDX热分解的影响

测试条件:动态氩气气氛,氩气流量为 $80 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,升温速率分别为2.5, 5, 10, 20 $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$,样品用量分别为1.16, 1.15, 1.43, 1.52 mg,测试温度40~400 °C。

3 结果与讨论

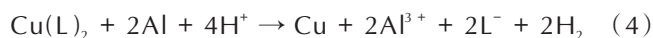
3.1 反应过程中pH的变化

铝粉悬浮液的pH值接近中性,滴加氟化铵溶液后,铝粉表面的氧化物壳层通过氟化铵的刻蚀作用被剥离,反应液的pH上升呈碱性,即反应(1)~(3):



溶液中的 Al^{3+} 与 F^- 络合生成稳定的 $[\text{AlF}_6]^{3-}$,铝粉表面的氧化铝逐渐发生溶解而消失。反应消耗了 H^+ ,促进了反应(1)的发生,生成越来越多氢氧化铵,故反应液pH上升呈碱性。

随后向体系中滴加pH约为6的氯化铜络合剂溶液,反应液的pH一直降低,铝粉表面裸露出的活性铝在溶液中发生置换反应,即反应(4):



L代表络合剂,从式(4)可以看出,络合态的 Cu^{2+} 被铝还原成单质铜。

向反应液中加入氯化铜络合剂溶液,由于络合剂溶液呈酸性,故混合溶液pH值降低,同时发生 Cu^{2+} 与铝的置换反应,反应消耗了 H^+ ,溶液中的 H^+ 浓度下降,故pH值又缓慢上升,随着置换反应的进行, Cu^{2+} 被单质铝完全还原为单质铜,此后溶液的pH基本稳

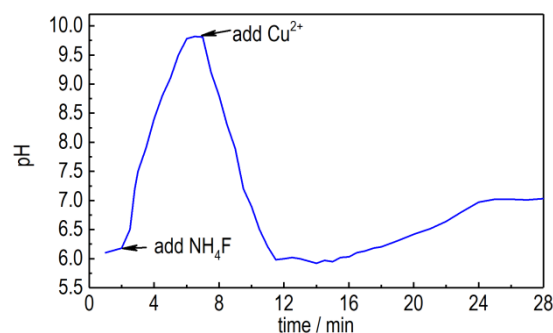


图1 铝粉悬浮液的pH值随时间的变化图

Fig.1 Change of pH values of suspension with time

定,不再发生变化。

因此向铝粉悬浮液加入氟化铵溶液, pH 迅速上升呈碱性, 加入氯化铜络合剂溶液后 pH 值先迅速降低, 随着置换反应的进行, pH 又缓慢上升至一定值不再发生变化。反应过程中 pH 值的变化, 表明了铝粉表面置换反应的发生。

3.2 X射线衍射分析(XRD)

对电爆炸铝粉和反应得到的 Cu/Al 复合材料进行 XRD 分析, 结果如图 2 所示。由图 2 可以看出, 铝粉的特征峰 2θ 为 38.5° 、 44.7° 、 65.1° 、 78.2° 、 82.5° , 分别对应纳米铝粉的 (1 1 1)、(2 0 0)、(2 2 0)、(3 1 1)、(2 2 2) 晶面。反应得到的复合材料在 2θ 为 38.5° 、 44.7° 、 65.1° 、 78.2° 、 82.5° 处均出现铝粉所具有的特征衍射峰, 这说明复合材料中含有晶体物质铝。此外, 与原料电爆炸铝粉相比, 复合材料在 43.3° 、 50.4° 、 74.1° 处出现铜粉所具有的衍射峰, 分别对应单质铜的 (1 1 1)、(2 0 0)、(2 2 0) 晶面^[15], 这说明复合材料存在晶体物质铜。复合材料中仅含有单质铝和单质铜的晶相, 不含有氧化铜和氧化铝相, 这说明置换反应得到的材料为 Cu/Al 复合材料。

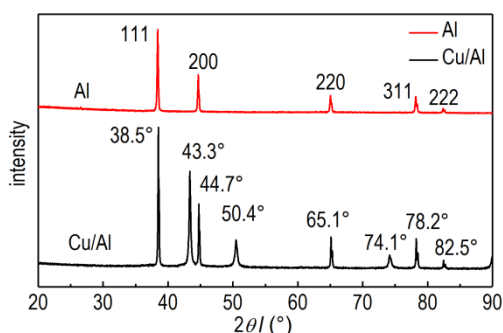


图2 铝粉及 Cu/Al 复合材料的 XRD 图

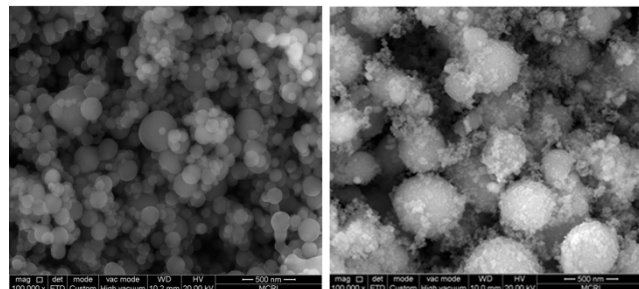
Fig.2 XRD patterns of aluminum powder and Cu/Al composite

3.3 扫描电镜和透射电镜分析(SEM及TEM)

图 3 是电爆炸铝粉及 Cu/Al 复合材料的 SEM 照片。由图 3a 可知, 电爆炸铝粉呈球形, 表面光滑, 粒径为 150~300 nm, 部分颗粒团聚在一起。由图 3b 可知, 制得的 Cu/Al 复合材料中, 小颗粒的单质铜较好地附着在球状铝粉表面形成复合物, 少量颗粒间发生团聚, 分散性较好, 铜颗粒的尺寸为纳米级, 粒径分布较窄, 包覆层较均匀。Cu/Al 复合材料的粒径为 200~500 nm。

图 4 是电爆炸铝粉及 Cu/Al 复合材料的 TEM 照片, 可以看出, 电爆炸铝粉(图 4a)表面光滑, 存在明显的晶体界面, 铝粉表面存在一层氧化铝薄膜。而复合材料(图 4b)无明显的晶界存在, 表明铝粉表面的氧化

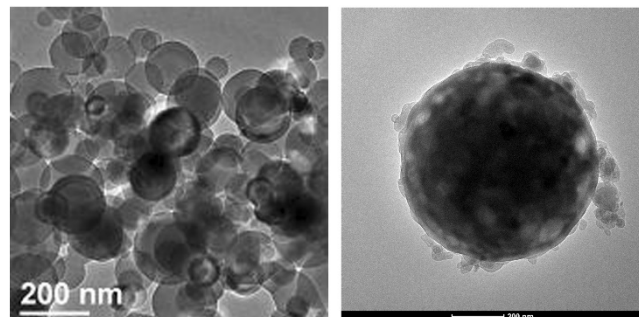
层被完全剥离, 铝粉表面被一层连续、均匀的铜颗粒包覆, 得到致密性较好的 Cu/Al 复合材料, 颗粒之间少量团聚, 分散性较好。



a. electrical explosive aluminum powder b. Cu/Al composite

图3 电爆炸铝粉及 Cu/Al 复合材料的 SEM 图

Fig.3 SEM images of electrical explosive aluminum powder and Cu/Al composite



a. electrical explosive aluminum powder b. Cu/Al composite

图4 电爆炸铝粉及 Cu/Al 复合材料的 TEM 图

Fig.4 TEM images of electrical explosive aluminum powder and Cu/Al composite

3.4 能谱分析(EDS)

为进一步确定样品的组成, 对复合材料选取微区进行 EDS 分析, 结果如图 5 所示。由图 5 可见, 样品中含铝、铜两种元素, 材料中没有检测到氧元素, 表明电爆炸铝粉表面的氧化层在反应的初始阶段通过氟化铵的刻蚀作用被剥离, 表面裸露出单质铝与 Cu^{2+} 发生置换反应。经仪器自动归一化计算各元素原子的质量分数为铝: 78.46%, 铜: 21.54%。

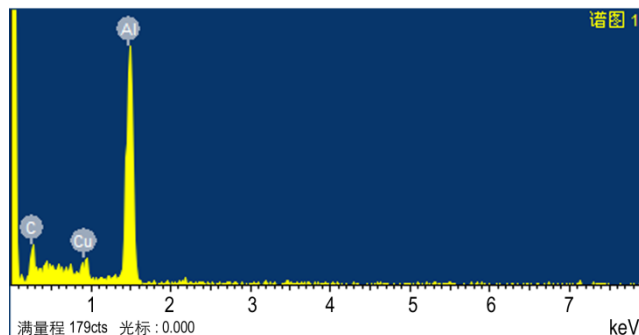


图5 Cu/Al 复合材料的 EDS 图

Fig.5 EDS pattern of Cu/Al composite

3.5 Cu/Al复合材料对RDX的催化热分解作用

3.5.1 Cu/Al复合材料对RDX的热分解特性影响

升温速率 $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ 时 RDX、Al/RDX (Al 与 RDX 质量比为 1:5) 和 Cu/Al/RDX (Cu/Al 与 RDX 质量比为 1:5) 的 DSC 曲线如图 6 所示。由图 6 可知, RDX 的热分解行为包含两个过程: (1) 熔融吸热过程, 熔融峰值温度为 $207.26 \text{ }^\circ\text{C}$; (2) 分解放热过程, 对应的分解初始温度 T_0 为 $211.32 \text{ }^\circ\text{C}$, 在该温度后出现液相同时快速分解的过程, 分解峰温为 $238.05 \text{ }^\circ\text{C}$, 相应的分解放热焓为 $841 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ 。而 Al/RDX 和 Cu/Al/RDX 复合材料的 DSC 曲线并未表现出明显的固相熔化过程, 直接进入固相分解。与纯品 RDX 相比, Al/RDX 的分解初始温度和分解峰温变化不大, 分解放热焓降低了 $257 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$, 这表明 Al 粉对 RDX 热分解没有明显的催化作用。而 Cu/Al/RDX 复合材料的分解初始温度为 $202.81 \text{ }^\circ\text{C}$, 分解峰温为 $211.62 \text{ }^\circ\text{C}$, 相应的分解放热焓为 $1137 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ 。与纯品 RDX 相比, Cu/Al/RDX 复合材料的整个放热峰向低温方向移动, 分解初始温度下降了 $8.51 \text{ }^\circ\text{C}$, 分解峰温降低了 $26.43 \text{ }^\circ\text{C}$, 放热峰变窄, 分解放热焓提高了 $296 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$, Cu/Al/RDX 复合材料的分解峰温与起始分解温度的差值为 $8.81 \text{ }^\circ\text{C}$, 而 RDX 的为 $26.73 \text{ }^\circ\text{C}$, 表明 Cu/Al 可以使 RDX 的热分解更加快速, 反应放热更加集中, Cu/Al 复合材料比 Al 粉对 RDX 有更强的催化作用。

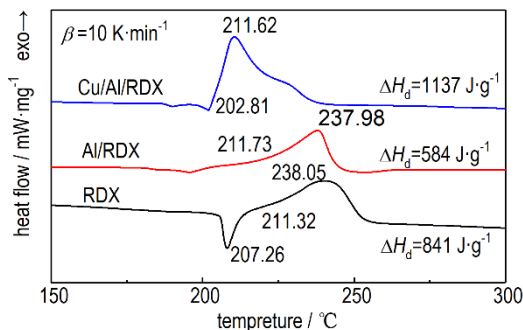


图 6 常压下 RDX、Al/RDX 和 Cu/Al/RDX 的 DSC 曲线

Fig.6 DSC curves of RDX, Al/RDX and Cu/Al/RDX under atmospheric pressure

RDX 的分解是在熔融完成后的熔融态中的均相分解^[16], 自加热和自催化较小^[17]。而 Cu/Al/RDX 复合材料中 RDX 的熔融吸热过程的大部分被紧跟着的快速放热分解过程掩盖, DSC 曲线未呈现出明显的熔融过程。Cu/Al/RDX 复合材料中 RDX 的分解是固-液反应同时进行的非均相过程, 这种在分解过程中同时发生相态变化的现象加速了 RDX 的分解反应, 使得 RDX 的自加热和自催化效应变得更显著。这是由于 Cu/Al

复合材料中同时含有纳米铜和铝粉, 存在着大量的孪晶缺陷以及空洞缺陷^[18], 可以将 NO_2 和 H 从 RDX 分子中移走, 导致了 RDX 分子中的 C—N 键和 N—N 键的键能变弱, 促进了 RDX 的单分子分解; 其次 Cu/Al 复合材料中的纳米铜催化了 RDX 分解产物中的氮氧化物的分解反应, 从而进一步促进了 RDX 的分解。同时由于 Cu/Al 复合材料有较小的粒径, 较大的比表面积, 表面原子多处于不饱和状态, 这些原子的存在使得 Cu/Al 复合材料具有特殊的表面效应。因而, Cu/Al 复合材料可以与 RDX 分子中的 $-\text{CH}_2$ 和 $-\text{NO}_2$ 作用, 导致 RDX 分子中 C—N 键及 N—N 键的键能变弱, 从而促进了 RDX 的热分解进程^[18]。

3.5.2 催化热分解动力学计算

在 $2.5, 5, 10, 20 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温速率下测试了 Cu/Al/RDX (Cu/Al 与 RDX 的质量比 1:5) 复合材料的 DSC 曲线, 如图 7 所示。纯 RDX 在 $2.5, 5, 10, 20 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温速率下热分解峰温分别为 $224.01, 231.98, 238.05, 246.63 \text{ }^\circ\text{C}$ 。Cu/Al/RDX 复合材料在 $2.5, 5, 10, 20 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温速率下热分解峰温分别为 $200.12, 205.23, 211.62, 222.09 \text{ }^\circ\text{C}$ 。Cu/Al/RDX 复合材料在不同升温速率下的峰温与纯 RDX 相比均有所提前, 说明 Cu/Al 对 RDX 的热分解起到了催化作用。

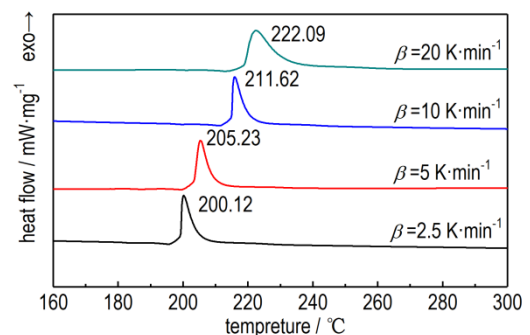


图 7 不同升温速率下 Cu/Al/RDX 的 DSC 曲线

Fig.7 DSC curves for Cu/Al/RDX at different heating rates

采用 Kissinger 法, Ozawa 法和 Starink 法^[19] 计算了 Cu/Al/RDX 的热分解动力学参数。结果见表 1。上述三种方法的方程通式如公式(1):

$$\ln \frac{\beta}{T^s} = -\frac{BE}{RT} + C \quad (1)$$

式中, R 为气体常数, $8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$; B, C 为常数; E 为表观活化能, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; T 为绝对温度, K ; β 为升温速率, $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

当为 $s=2$ 时, 系数 $B=1$ 时为 Kissinger 法方程; 当 $s=0$ 时, 系数 $B=1.0516$ 时为 Ozawa 法方程; 当 $s=1.8$,

表1 两种样品的热分解的基础数据

Table 1 Base data of the thermal decomposition of two samples

sample	$\beta / \text{K} \cdot \text{min}^{-1}$	T_p / K	$(1/T_p) / \text{K}^{-1}$	$\ln(\beta/T_p^2 / \text{K}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	$\ln(\beta/T_p^{1.8} / \text{K}^{-0.8} \cdot \text{min}^{-1})$	$\ln(\beta / \text{K} \cdot \text{min}^{-1})$
Cu/Al/RDX	2.5	473.25	2.11×10^{-3}	-11.40	-10.17	0.92
	5	478.35	2.09×10^{-3}	-10.73	-9.50	1.61
	10	484.75	2.06×10^{-3}	-10.06	-8.83	2.30
	20	495.25	2.02×10^{-3}	-9.41	-8.17	2.99
RDX	2.5	497.15	2.01×10^{-3}	-11.50	-10.26	0.92
	5	505.13	1.98×10^{-3}	-10.84	-9.60	1.61
	10	511.20	1.96×10^{-3}	-10.17	-8.92	2.30
	20	519.78	1.92×10^{-3}	-9.51	-8.26	2.99

Note: β is the heating rate. T_p is the decomposition peak temperature.

系数 $B=1.0037$ 时为 Starink 法方程。

采用 Kissinger 法、Ozawa 法和 Starink 法, 分别用 $\ln(\beta/T_p^2)$ 、 $\ln\beta$ 和 $\ln(\beta/T_p^{1.8})$ 对 $1/T_p$ 作图, 用最小二乘法进行线性拟合, 求得的活化能分别为 E_k 、 E_o 和 E_s , 结果见图 8 和表 2。

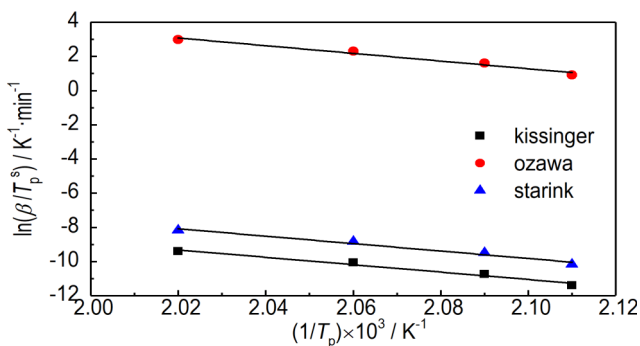
图8 3种方法对应的 $\ln(\beta/T_p^s)$ 与 $1/T_p$ 关系Fig.8 Plots of $\ln(\beta/T_p^s)$ vs. $1/T_p$ corresponding to three methods

表2 三种方法获得的动力学数据

sample	E_k	E_o	E_s	E_{ave}
RDX	192.13	190.77	193.97	192.29
Cu/Al/RDX	173.10	172.27	173.93	173.10

用最小二乘法进行线性拟合, 得到 Kissinger 法、Ozawa 法和 Starink 法对应的斜率分别为 -20.82 、 -21.79 、 -20.92 , 相关系数 R 分别为 0.976 、 0.980 、 0.972 , 表明三种方法计算的结果具有较好的一致性。

由表 2 可知, 在加入 Cu/Al 复合材料后, RDX 的热分解活化能降低了 $19.19 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 这说明 Cu/Al 复合材料能够降低 RDX 的表观活化能, 提高 RDX 的分解速率, 对 RDX 热分解有明显的催化作用。分析认为 Cu/Al 复合材料有较小的粒径, 较大的比表面积, 表面原子多

处于不饱和状态, 这些原子的存在使得 Cu/Al 复合材料具有特殊的表面效应。因而, Cu/Al 复合材料吸附在 RDX 表面时, 不饱和原子易与 RDX 分子中富电子的硝基 ($-\text{NO}_2$) 作用, 增加了 $-\text{NO}_2$ 吸电子的能力, 导致 RDX 分子中 N—N 键的键能变弱, 从而降低了 RDX 的热分解活化能^[20]。

4 结论

(1) 以电爆炸铝粉和二水合氯化铜为原材料, 采用置换反应法制备 Cu/Al 复合材料, 在电爆炸铝粉将 Cu^{2+} 还原为单质铜的过程中, 纳米铜粒子同时负载于电爆炸铝粉表面上, SEM 和 TEM 表明, 反应后铝粉的表面被小颗粒的单质铜包裹, 铜颗粒的尺寸为纳米级, 包覆层较均匀。

(2) 与纯 RDX 相比, Cu/Al/RDX 复合材料的热分解峰明显提前, 放热峰变窄, 放热更加集中, 说明加入 Cu/Al 复合物后, RDX 的热分解性能明显提高, 分解峰温降低 $26.43 \text{ }^\circ\text{C}$, 分解放热提高了 $296 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$, 热分解活化能降低了 $19.19 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

参考文献:

- [1] Lerner M I, Svarovskaya N V, Pskie S G, et al. Production technology characteristics, and some applications of electric explosion [J]. *Nanopowders of Metals Nanotechnologies in Russia*, 2009, 4(11/12): 741-757.
- [2] Gromov A, Strokova Y I, Ditts A A. Passivation films on particles of electroexplosion aluminum nanopowders: A review [J]. *Russian Journal of Physical Chemistry B*, 2010, 4(1): 156-169.
- [3] Baschung B, Grune D, Licht H H, et al. Combustion of energetic materials [M]. New York: Begell House Inc, 2002: 219-225.
- [4] 王晓峰. 军用混合炸药发展趋势 [J]. 火炸药学报, 2011, 34(4): 1-8. WANG Xiao-feng. Development trends in military composite explosive [J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2011, 34(4): 1-8.

- [5] Chung S W, Gulians E A, Bunker C E, et al. Size-dependent nanoparticle reaction enthalpy: oxidation of aluminum nanoparticles [J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2011, 72(6): 719-724.
- [6] Foley T J, Johnson C E, Higa K T. Inhibition of oxide formation on aluminum nanoparticles by transition metal coating [J]. *Chemistry of Materials*, 2005, 17(16): 4086-4091.
- [7] Zhang X J, Jiang W, Song D, et al. Preparation and catalytic activity of Ni/CNTs nanocomposites using microwave irradiation heating method [J]. *Materials Letters*, 2008, 62(15): 2343-2346.
- [8] Zhang X, Zhang G Y, Zhang B D, et al. Synthesis of hollow Ag-Au bimetallic nanoparticles in polyelectrolyte multilayers [J]. *Langmuir*, 2013, 29(22): 6722-6727.
- [9] Ghosh T, Satpati B, Senapati D. Characterization of bimetallic core-shell nanorings synthesized via ascorbic acid-controlled galvanic displacement followed by epitaxial growth [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2014, 2(13): 2439-2447.
- [10] 焦成鹏, 黄自力, 张海军, 等. 置换反应制备双金属纳米催化剂 [J]. *化学进展*, 2015, 27(5): 472-481.
JIAO Cheng-peng, HUANG Zi-li, ZHANG Hai-jun, et al. Bimetallic nanocatalysts synthesized via galvanic replacement reaction [J]. *Progress In Chemistry*, 2015, 27(5): 472-481.
- [11] 程志鹏, 何晓兴. 纳米铝燃料研究进展 [J]. *固体火箭技术*, 2017, 40(4): 437-442.
CHENG Zhi-peng, HE Xiao-xing. Research progress of nano aluminum fuel [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2017, 40(4): 437-442.
- [12] 余凤斌, 陈莹. 化学镀法制备银包覆铝复合粉体 [J]. *电镀与精饰*, 2012, 34(9): 17-19.
YU Feng-bin, CHEN Ying. Fabrication of Ag/Al composite powder by electroless plating [J]. *Plating and Finishing*, 2012, 34(9): 17-19.
- [13] 陆东梅, 王清周, 赵立臣, 等. Cu包覆纳米Al₂O₃复合粉体的化学镀法制备 [J]. *稀有金属材料与工程*, 2015, 44(5): 1259-1263.
LU Dong-mei, WANG Qing-zhou, ZHAO Li-chen, et al. Fabrication of Cu coated nano-Al₂O₃ composite powders by an electroless plating method [J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2015, 44(5): 1259-1263.
- [14] 程志鹏, 徐继明, 朱玉兰等. 化学镀法制备纳米Ni-B包覆Al复合粉末 [J]. *材料工程*, 2010(1): 19-22.
CHENG Zhi-peng, XU Ji-ming, ZHU Yu-lan, et al. Synthesis of Ni-B/Al nanocomposites by electroless plating [J]. *Journal of Materials and Engineering*, 2010(1): 19-22.
- [15] 张琼, 张俊计, 陶霜, 等. 液相还原法制备超细铜粉的研究 [J]. *陶瓷学报*, 2013, 6(34): 177-180.
ZHANG Qiong, ZHANG Jun-ji, TAO Shuang, et al. Preparation of ultrafine copper powders by liquid-phase-reduction method [J]. *Chinese Journal of Ceramics*, 2013, 6(34): 177-180.
- [16] 刘子如, 刘艳, 范夕萍, 等. RDX和HMX的热分解 I: 热分析特征量 [J]. *火炸药学报*, 2004, 27(2): 63-66.
LIU Zi-ru, LIU Yan, FAN Xi-ping, et al. Thermal decomposition of RDX and HMX part I: characteristic values of thermal analysis [J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2004, 27(2): 63-66.
- [17] 刘子如. 含能材料热分析 [M]. 北京: 国防工业出版社, 2008: 73-88.
LIU Zi-ru. Thermal analysis for energetic materials [M]. Beijing: National Defence Industry Press, 2008: 73-88.
- [18] 熊焱录, 郭效德, 李凤生. 化学镀法制备HMX/Cu复合粒子及其热分解特性的研究 [J]. *兵工学报*, 2014, 35(1): 35-41.
XIONG Lang-lu, GUO Xiao-de, LI Feng-sheng. Preparation of HMX/Cu composite particles by electroless plating method and their thermal decomposition characteristics [J]. *Acta Armamentarii*, 2014, 35(1): 35-41.
- [19] 胡荣祖, 史启祯. 热分析动力学 [M]. 北京: 科学出版社, 2001: 50-108.
HU Rong-zu, SHI Qi-zhen. Thermal analysis kinetics [M]. Beijing: Science Press, 2001: 50-108.
- [20] ZHANG C Y. Investigation of the correlations between nitro group charges and some properties of nitro organic compounds [J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 2008, 33(2): 139-145.

Preparation of Cu/Al Composite and Its Effect on Thermal Decomposition Properties of RDX

YAO Bing-jie, ZHENG Xiao-dong, LÜ Ying-di, TANG Wang, JIANG Jun, QIU Shao-jun

(Xi' an Modern Chemistry Research Institute, Xi' an 710065, China)

Abstract: To improve the surface oxidation of aluminum powder, and the catalytic effect on the thermal decomposition of energy materials, using electric explosive aluminum powder and copper chloride dihydrate (CuCl₂·2H₂O) as raw materials, the rapid deposition of nano-copper particles on the surface of aluminum powder was realized and the uniform coated Cu/Al composite was prepared by displacement method, in which nano-sized copper particles were made to cover the surface of aluminum powder. The structure and morphology of the composite were characterized by scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), X-ray powder diffraction (XRD), energy dispersive spectroscopy (EDS), etc. DSC curves of the mixture of Cu/Al composite and RDX (mass ratio as 1:5) at different heating rates were measured. The kinetic parameters of the thermal decomposition reaction of the mixture were calculated. Results show that the oxide layer on the surface of electric explosive aluminum powder is stripped by the etching of ammonium fluoride. The composite material contains simple substance aluminum and simple substance copper crystalline phase, but no copper oxide and aluminum crystalline phases. Nano-sized copper particles are uniformly coated on the surface of aluminum powder and the particle diameter of the composite is 200-500 nm. After the addition of Cu/Al composite, the initial decomposition temperature and peak temperature of RDX decrease by 8.51 °C and 26.43 °C respectively, the heat of decomposition increases by 296 J·g⁻¹, and the activation energy of thermal decomposition decreases by 19.19 kJ·mol⁻¹, indicating that Cu/Al composite can promote the thermal decomposition behavior of RDX.

Key words: displacement method; nano-particles; copper/aluminum composites; thermal decomposition; RDX

CLC number: TJ55

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2018188

(责编: 张琪)