

文章编号: 1006-9941(2013)01-0039-05

纳米铝热剂 Al/CuO 的制备及性能

宋 薛^{1,2}, 王 军², 杨光成², 聂福德²

(1. 西南科技大学材料科学与工程学院, 四川 绵阳 621010; 2. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

摘 要: 采用溶胶-凝胶法及超临界干燥技术, 以聚丙烯酸(PAA)作为分散剂, 1,2-环氧丙烷作为 Cu(II) 离子水解促进剂制备了 CuO 气凝胶, 并在温和、无毒的条件下制备了纳米铝热剂 Al/CuO。采用比表面测试法(BET)、扫描电子显微镜(SEM)、X射线能谱仪(EDS)、X射线衍射(XRD)、差热分析法(DTA)-差示扫描量热法(DSC)等方法对样品的结构和热反应特性进行表征。结果表明, 纳米 Al 粒子与 CuO 气凝胶粒子均匀复合, 形成 Al/CuO。纳米铝热剂 Al/CuO 的反应放热峰分别出现在 598 °C 和 752 °C 左右, 快速燃烧过程伴随明亮火焰。

关键词: 无机化学; 纳米铝热剂 Al/CuO; 溶胶-凝胶法; DTA/DSC

中图分类号: TJ55; O61

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2013.01.009

1 引言

精确打击和高破坏力是现代武器所追求的目标, 随着现代高性能武器弹药的发展, 对含能材料的综合性能(高能量密度、能量释放的高度可控性、低易损性和环境适应性等)要求越来越高^[1]。

纳米铝热剂是当今含能材料领域的一个研究热点。传统铝热反应中各组分都是在微米状态下发生反应, 由于受控于组分间最大传质速率的影响, 能量释放速率较慢。与传统铝热剂相比, 纳米铝热剂中氧化剂或燃料至少有一组尺寸为纳米级^[2], 比表面积增大, 使得反应组分间具有更大的反应接触面积, 从而获得更大的传质速率, 使反应快速进行, 提高了传热率, 并减少了热损失^[3]。同时, 由于纳米铝热剂对点火温度比较稳定, 只有达到某一点火温度才会发生自持高温反应, 具有不同于传统铝热剂的燃烧特性, 因此也被称为“亚稳态分子间复合物”(metastable intermolecular composites)或超级铝热剂^[4-5]。

美国利弗莫尔实验室(Lawrence Livermore National Laboratory)采用溶胶-凝胶法首次成功制备了 Al/Fe₂O₃

纳米铝热剂, 并将该材料试用于点火器和传爆药^[6]。洛斯阿拉莫斯(Los Alamos National Laboratory)国家实验室^[7]也展开了大量研究, 制备了多种纳米铝热剂, 并进行了性能表征及点火性能测试, 表明该体系具有高的能量密度和高于 1 km·s⁻¹ 的能量释放速率。目前, 国际上研究较多的纳米铝热剂有 Al/MoO₃, Al/CuO, Al/Fe₂O₃^[8] 等。与国外相比, 国内对纳米铝热剂的研究尚处于起步阶段, 薛艳等^[9]对纳米铝热剂 Al/MoO₃ 进行了初步的性能研究。王毅等^[10]用溶胶-凝胶法制备的 Al/Fe₂O₃ 具有优越的点火和能量特性。张松林等^[11]对微米 Al/Fe₂O₃ 点火温度与铝热剂球的体积关系进行了研究, 认为二者没有明显关系。安亭等^[12]通过溶胶-凝胶法制备了 Al/CuO 超级铝热剂, 并深入研究了其前驱体热分解机理及非等温分解反应动力学。但上述制备过程中易产生静电, 制备安全性能较差, 一些方法易带入杂质, 反应组分间结合程度低。

本研究以纳米铝粉为还原剂, 与溶胶-凝胶法制备的 CuO 气凝胶在超声振荡条件下进行充分混合, 制备了纳米铝热剂 Al/CuO, 并对其热反应性能以及点火性能进行了分析。研究成果可为研制新型的高能量密度、无铅污染的新型火工药剂提供技术支撑。

2 实验部分

2.1 材料与仪器

Cu(NO₃)₂·3H₂O, 分析纯, 成都市科龙化工试剂厂; 无水乙醇, 分析纯, 成都市联合化工试剂研究

收稿日期: 2012-02-08; 修回日期: 2012-04-13

基金项目: 国家自然科学基金资助(11002128)

作者简介: 宋薛(1985-), 男, 硕士研究生, 主要从事纳米复合含能材料与微器件研究。e-mail: sx521cyj@163.com

通讯联系人: 聂福德(1969-), 男, 研究员, 主要从事含能材料研究。e-mail: zgh-nfd@sohu.com

所; 聚丙烯酸, 分析纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司; 环氧丙烷, 分析纯, 成都市科龙化工试剂厂; 纳米铝粉, 纯度 99.8%, 徐州市宏武纳米材料有限公司。

FS-1200 超声波处理器, 上海生析超声仪器有限公司; CO₂ 超临界干燥器, 非标; 日立 TM-1000 扫描电子显微镜, 日立高新技术公司; X'Pert PRO 型多功能 X 射线衍射仪, 荷兰帕纳科公司; SDTQ600 型同步热分析仪, 美国 TA 仪器公司; 比表面及孔径分析仪, JW-BK 112 型, 北京精微高博科学技术有限公司; GM-1 导爆管起爆器, 湖南湘西奇博矿山仪器厂。

2.2 实验过程

2.2.1 CuO 气凝胶的制备

在室温条件下, 将 9.69 g (7.8 mmol) 的 Cu(NO₃)₂ · 3H₂O 和 126 mL 无水乙醇配成浅绿色的 Cu(NO₃)₂ 醇溶液, 再加入 15 mL 聚丙烯酸, 充分搅拌均匀。将 11 mL 1,2-环氧丙烷缓慢滴入上述溶液, 搅拌均匀后静置数分钟, 产生蓝绿色凝胶, 即制得铜基醇凝胶。

将上述制得的铜基醇凝胶置于恒温箱中, 45 °C 下老化数小时后, 将样品用无水乙醇在 45 °C 环境中浸泡 5 天, 24 h 更换一次无水乙醇。最后将浸泡后的样品进行 CO₂ 超临界流体干燥。在超临界干燥容器内在 -4 °C 后进行液态 CO₂ 替换 2 天, 然后升温至 36 °C 使 CO₂ 压力达到 7.5 MPa 以上的超临界状态 2 天, 然后开阀放气减压至常压。干燥完全后得到浅蓝绿色块状铜基气凝胶样品。

将上述铜基气凝胶样品置于马弗炉中缓慢加热至 350 °C, 保持 3 h, 自然降温后获得黑色块状氧化铜气

凝胶样品。

2.2.2 纳米铝热剂 Al/CuO 的制备

将 CuO 气凝胶用玛瑙研钵研磨 20 min 后, 按铝热反应化学计量比与粒径为 40 nm 的 Al 粉 (过量 30%) 在环己烷中于超声振荡条件下混合, 然后 45 °C 下真空干燥, 得到纳米铝热剂 Al/CuO。

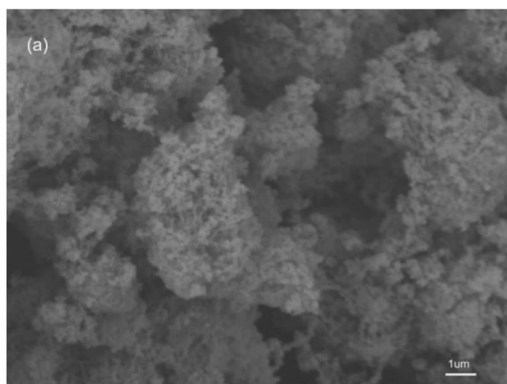
2.2.3 测试及表征

将制备的样品 CuO 气凝胶和纳米铝热剂 Al/CuO 通过 SEM, EDS, BET, XRD 进行表征, 比表面 (BET) 采用氮气吸附法进行测试。为验证 Al/CuO 的反应传播情况, 进行了点火测试: 称取 205 mg 纳米铝热剂 Al/CuO 的样品, 放入截面边长为 3 mm, 长度 10 cm 的有机玻璃槽中, 然后通过 GM-1 导爆管起爆器在敞开环境下进行点火测试。纳米铝热剂 Al/CuO 的热反应特性通过 DTA/DSC 测试进行表征。测试在纯度大于 99.999% 的氩气气氛下进行, 气流量为 100 mL · min⁻¹, 以 20 °C · min⁻¹ 的速率从室温升至 1000 °C。

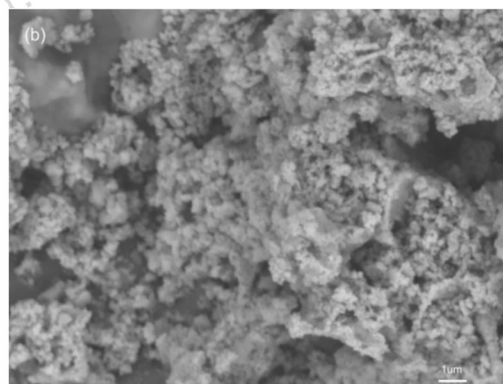
3 结果和讨论

3.1 CuO 气凝胶的 SEM 表征

图 1a 和图 1b 分别为 CuO 气凝胶热处理前和热处理后的 SEM 图片。由图 1a 可观察到, 经 CO₂ 超临界流体干燥后的初始样品为一种典型的气凝胶形貌, 由平均直径约为 30 ~ 50 nm 左右的纳米级球形颗粒均匀地垒成三维网络结构, 孔分布均匀、完整。由图 1b 可知, 热处理后的样品形貌为典型的多孔结构, CuO 由粒径为几十纳米的颗粒组成蓬松的网状结构, 其孔径约为 30 ~ 60 nm。



a. before thermal treatment



b. after thermal treatment

图 1 CuO 气凝胶的 SEM 图片

Fig. 1 SEM photos of CuO aerogel

3.2 纳米铝热剂 Al/CuO 的 SEM 表征

纳米铝热剂 Al/CuO 反应式为:

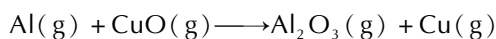


图 2a 为反应前 Al/CuO 的 SEM 图片, 纳米 Al 和

纳米 CuO 混合较为均匀,纳米 CuO 分散在 Al 颗粒表面,局部地方出现尺寸在 150 ~ 200 nm 左右的团聚体,可能为纳米 Al 的团聚,没有看到光滑表面的 Al 颗粒,说明表面覆盖纳米 CuO 颗粒。图 2b 为 Al/CuO 反应

后的 SEM 图片,可以看到形貌不同于反应前,说明组分发生了反应,反应产物由纳米颗粒组成,且均匀分散,为了验证混合均匀性,进一步进行了 EDS 能谱测试。

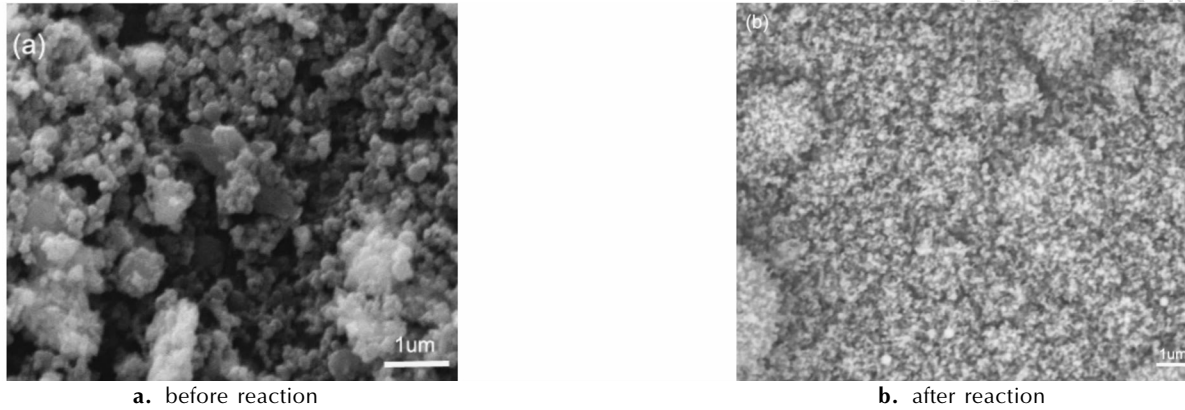


图 2 纳米铝热剂 Al/CuO 的 SEM 照片
Fig. 2 SEM photos of Al/CuO nanothermite

图 3 为不同部位 Al/CuO 的 EDS 图谱,由图 3 可见,不同部位 Al、O、Cu 三种元素同时出现,说明复合的均匀性较好;能谱分析结果表明,Cu 和 O 元素质

量比接近于 CuO 化学式中质量比,多余的 O 元素可能是纳米铝粉在操作过程或受环境因素影响有部分被氧化所致。

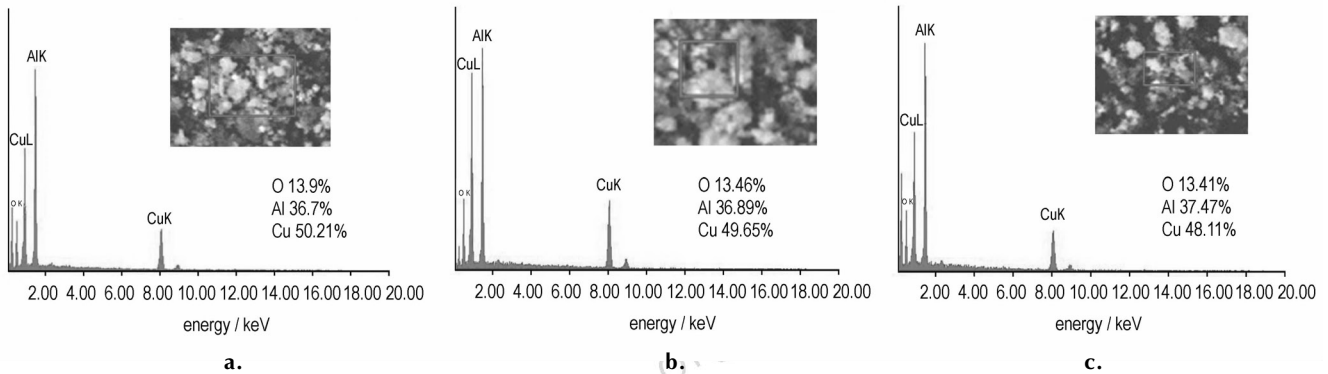


图 3 纳米铝热剂 Al/CuO 不同处 EDS 图谱
Fig. 3 EDS photos of the different parts of Al/CuO nanothermite

3.3 BET 表征

经 BET 测试, CuO 气凝胶的比表面约为 $170 \sim 200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,认为 CuO 气凝胶具有多孔结构,使其具有较大比表面积。Al/CuO 的比表面积约为 $40 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。复合后比表面积减小,可能是由于真空干燥后,纳米 Al 和 CuO 粉体出现了团聚,且二者紧密接触使表面积减小;同时测试过程纳米 Al 粉暴露在空气中与氧气反应使质量增加以致比表面积减小。同时由于纳米 Al 粉和 CuO 的比表面积不同以及复合后所占比例不同,也使得最终复合产物比表面积减小。

3.4 纳米铝热剂 Al/CuO 的 XRD 表征

图 4 是经过热处理后的 CuO 气凝胶和纳米铝热剂 Al/CuO 的 XRD 衍射图。由图 4 可见,CuO 衍射峰非常尖锐,表明所得 CuO 气凝胶具有良好的结晶性。350 °C 下热处理以后,吸附水、结晶水、氯元素以及有机物成分都被完全灼烧掉,只剩下铜和氧元素。在空气中热处理得到纯 CuO 的结晶,并由这些晶态 CuO 构成样品的骨架。在纳米铝热剂 Al/CuO 的 XRD 衍射图中可以看到,除了 CuO 的衍射峰外,还增加了 4 个衍射峰,由软件分析其为 Al 的特征衍射峰。

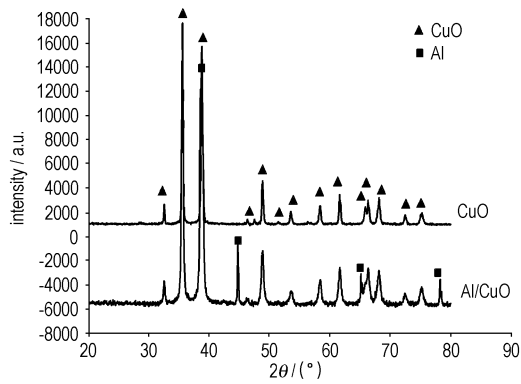


图4 CuO气凝胶和纳米铝热剂 Al/CuO 的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD spectra of CuO aerogel and Al/CuO nanothermite

3.5 纳米铝热剂 Al/CuO 的点火测试

点火测试结果表明通过溶胶-凝胶法制备的纳米铝热剂 Al/CuO 容易用电火花或加热源点燃。采用 GM-1 导爆管起爆器对纳米铝热剂 Al/CuO 进行点火测试,点火现象如图 5 所示。由图 5 可见,Al/CuO 剧烈反应释放能量并伴随明亮火焰,说明点火后反应快速传播,能够快速释放能量。这可能是由于 CuO 气凝胶比表面积增大,增加了 Al 和 CuO 的接触面,使得反应快速进行,并快速释放能量。为了进一步获得反应的定量信息,进行了热分析表征。

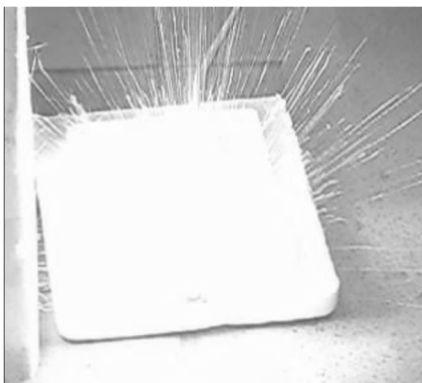


图5 纳米铝热剂 Al/CuO 的点火

Fig. 5 Ignition of Al/CuO nanothermite

3.6 纳米铝热剂 Al/CuO 的 DTA/DSC 表征

热分析测试是在惰性气体氩气气氛下进行的。在氩气气氛下,单独纳米 Al 粉除了达到熔点熔化时会有一个吸热峰,不会和氩气反应,也不会有放热现象。单独 CuO 气凝胶在实验温度范围内的氩气气氛下不会有放热反应。所以在氩气气氛下得到的热分析图谱,没有其它放热来源,可以确定是纳米 Al 和 CuO 反应的放热峰。图 6 为 Al/CuO 放热反应的 DTA/DSC 曲线。由

图 6 可见,DTA 和 DSC 曲线均出现两个放热峰,第一个放热峰在 598 °C 左右,该反应起始温度在 550 °C 左右,这说明该材料的反应温度低于 Al 的熔点(660 °C),表明第一个放热峰是由纳米 Al 和纳米 CuO 的铝热反应所引起,属于固-固相扩散传播反应^[10]。第二个放热峰在 752 °C 左右,该峰是由熔化后的 Al 与 CuO 发生反应所引起,属于液-固相反应^[10]。由图可知,660 °C 出现的小吸热峰是 Al 粉熔化引起的,此时熔化的 Al 继续与未反应的 CuO 反应。固-固相反应放热峰面积明显大于液-固相反应,说明热反应主要以固-固相反应为主。

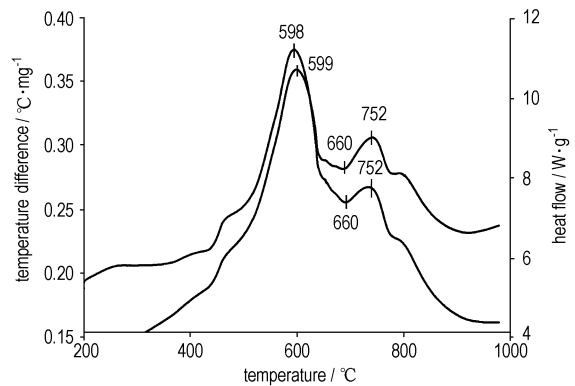


图6 纳米铝热剂 Al/CuO 的 DTA/DSC 曲线

Fig. 6 DTA/DSC curves of Al/CuO nanothermite

4 结论

将溶胶-凝胶法与超临界干燥技术相结合,制备了比表面约为 $170 \sim 200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 的多孔网状结构 CuO 气凝胶。通过超声波振荡搅拌将 40 nm 的 Al 粉和制备的 CuO 气凝胶混合,得到纳米铝热剂 Al/CuO。通过 GM-1 导爆管起爆器点燃可以看到伴随火花的剧烈反应,热分析可知分别在 598 °C 和 752 °C 左右出现两个放热峰,分别对应 Al 和 CuO 的固-固相和液-固相反应,反应温度低于 Al 的熔化温度(660 °C),其反应机制较传统铝热剂更加优越,这一优异性能说明 Al/CuO 铝热剂在枪炮发射药和火箭推进剂等方面具有潜在的应用前景。

参考文献:

- [1] 黄辉,王泽山,黄亨建,等. 新型含能材料的研究进展[J]. 火炸药学报,2005,28(4): 9-13.
HUANG Hui, WANG Ze-shan, HUANG Heng-jian, et al. Researches and progresses of novel energetic materials [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2005, 28(4): 9-13.
- [2] Cheng J L, Hng H H, Ng H Y, et al. Synthesis and characterization of self-assembled nanoenergetic Al-Fe₂O₃ thermite system

- [J]. *Journal of physics and Chemistry of Solids*, 2010, 71 (2) : 90 - 94.
- [3] Son S F, Asay B W, Foley T J, et al. Combustion of nanoscale Al/MoO₃ thermite in microchannels[J]. *Journal of Propulsion and Power*, 2007, 23(4) : 715 - 721.
- [4] Davin G PIERCEY, Thomas M KLAP ÖTKE. Nanoscale aluminum-metal oxide(thermite) reactions for application in energetic materials[J]. *Central European Journal of Energetic Materials*, 2010, 7(2) : 115 - 129.
- [5] Rossi C, Zhang K, Estève D, et al. Nanoenergetic materials for MEMS: A review [J]. *Journal of Microelectromechanical Systems*, 2007, 16(4) : 919 - 931.
- [6] Tillotson T M, Gash A E, Simpson R L, et al. Nanostructured energetic materials using sol-gel methodologies[J]. *Journal of Nano-Crystalline Solids*, 2001, 285(1 - 3) : 338 - 345.
- [7] Sanders V E, Asay B W, Foley T J, et al. Combustion and reaction propagation of metastable intermolecular composites (MIC) [C] // Thirty-Three International Pyrotechnics Seminar, Fort Collins, Colorado, USA, 2006, 7 : 113 - 115.
- [8] Stenen F S, Blaine W. Burn rate measurements of nanocomposite thermites[R]. 41rd AIAA, Aerospace Sciences Meeting and Exhibit, AIAA-2003-241, 2003, 1.
- [9] 薛艳, 张蕊, 杨伯伦, 等. 亚稳态分子间复合物 Al/MoO₃ 的制备与性能研究[J]. *火工品*, 2005(4) : 33 - 36.
- XUE Yan, ZHANG Rui, YANG Bo-lun, et al. Preparation and characterization of metastable intermolecular composite Al/MoO₃[J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 2005(4) : 33 - 36.
- [10] 王毅, 李凤生, 姜炜, 等. Al/Fe₂O₃ 纳米复合铝热剂的制备及其反应特性研究[J]. *火工品*, 2008(4) : 11 - 14.
- WANG Yi, LI Feng-sheng, JIANG Wei, et al. Synthesis of Al/Fe₂O₃ nanocomposite and research on its thermite reaction[J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 2008(4) : 11 - 14.
- [11] 张松林, 武斌, 秦志桂, 等. 2Al/Fe₂O₃ 铝热剂的点火温度[J]. *含能材料*, 2010, 18(2) : 162 - 166.
- ZHANG Song-lin, WU Bin, QIN Zhi-gui, et al. Ignition temperature of 2Al/Fe₂O₃ thermite[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2010, 18(2) : 162 - 166.
- [12] 安亭, 赵风起, 仪建华, 等. 超级铝热剂 Al/CuO 前驱体的制备、表征、热分解机理及非等温分解反应动力学[J]. *物理化学学报*, 2011, 27(2) : 281 - 288.
- AN Ting, ZHAO Feng-qi, YI Jian-hua, et al. Preparation, characterization, decomposition mechanism and non-isothermal decomposition reaction kinetics of the super thermite Al/CuO precursor [J]. *Chinese Journal of Chemical Physics*, 2011, 27(2) : 281 - 288.

Synthesis and Characterization of Al/CuO Nanothermite

SONG Xue^{1,2}, WANG Jun², YANG Guang-cheng², NIE Fu-de²

(1. School of Materials Science and Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China; 2. Institute of Chemical Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

Abstract: CuO aerogel was prepared by sol-gel method combined with supercritical fluid drying. Polyacrylic acid and 1,2-propylene oxide were used as dispersant and accelerant of Cu(II) ion hydrolysis. Al/CuO nanothermite was prepared under the moderate and non-toxic condition. The characteristics of structure and thermal behavior were investigated by Brunauer Emmett Teller (BET), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectrometer (EDS), X-ray diffraction (XRD), differential thermal analysis (DTA)-differential scanning calorimetry (DSC). Results show nano-Al particles and CuO aerogel are composited uniformly. From DSC curve, Al/CuO nanothermite has two exothermic peaks at 598 °C and 752 °C. And the rapid combustion process is accompanied with bright flame.

Key words: inorganic chemistry; Al/CuO nanothermite; sol-gel method; DTA/DSC

CLC number: TJ55; O61

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2013.01.009