

文章编号: 1006-9941(2009)05-0599-04

纳米 CuO 的制备及其对双基发射药压力指数的影响

堵 平, 廖 昕, 缪晓春, 王泽山

(南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094)

摘要:以 NH_4HCO_3 为沉淀剂, 采用沉淀法制备了纳米 CuO。采用 X 射线衍射(XRD)、透射电镜(TEM)、扫描电镜(SEM)等测试手段对产物进行了表征, 并采用定容燃烧试验, 考察了纳米 CuO 添加到双基发射药中对燃烧性能的影响。结果表明, 制得的纳米 CuO 为球形, 粒径为 10~15 nm, 具有较好的分散性; 纳米 CuO 加入到双基药中, 发射药的燃烧性能有明显的变化, 其压力指数由 0.9329 降低至 0.8539; 纳米 CuO 降低压力指数的效果好于普通试剂 CuO。

关键词:材料学; 纳米 CuO; 发射药; 压力指数

中图分类号:TJ55; TQ562

文献标识码:A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2009.05.023

1 引 言

CuO 是一种重要的无机功能材料, 被广泛应用在催化剂、气敏材料以及超导材料等重要领域^[1-3]。由于纳米级的材料与常规粒径的同成分材料相比, 常常会表现出更为特别的物理化学性能, 因此, 纳米 CuO 的制备、特性及其应用成为研究的热点。超细氧化铜粉末常见的制备方法有沉淀法、超声法、固相合成法^[4-8]等。

在发射药和推进剂领域, CuO 是一种重要的燃速催化剂。铜的氧化物及其盐作为单独的燃烧催化剂, 曾引起了人们的怀疑, 认为铜盐本身不起催化作用, 只有与铅盐配合才起助催化作用, 加强铅盐燃烧平台效应。但研究发现^[9], 铜不仅可以作助催化剂, 而且本身亦有催化作用, 其平台/麦撒效应在中高压区。

在发射药的的实际应用中, 为使身管武器具有良好的弹道性能, 希望发射药的燃速压力指数要适当。鉴于有些高能发射药存在燃烧不稳定, 燃速压力指数比较大(甚至可能大于 1)和 $u \sim p$ 曲线转折的现象, 在其中添加燃速催化剂来调控燃速是一个可能的发展方向。本实验以 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 为主原料、 NH_4HCO_3 为沉淀剂制备了粒径为 8~15 nm 的球状纳米 CuO, 并以双基发射药为基体, 用定容燃烧试验考察了纳米 CuO 对发射药燃烧性能的调节作用, 希望能够通过催化燃烧反应的研究, 探索添加纳米催化剂控制发射药燃速压力指数的方法。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

试剂: $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、 NH_4HCO_3 、聚乙二醇(PEG)(平均分子量 20000)、商品试剂 CuO、乙醇、丙酮, 均为分析纯; 双基药片, 泸州北方化学工业公司。

仪器: D8 ADVANCE 型粉末 X 射线衍射仪(XRD), 德国 Bruker 公司; JEM-2100 型透射电镜(TEM), 日本电子公司; LEO-1530VP 型扫描电镜(SEM), 日本电子公司; 100 mL 密闭爆发器, 咸阳宝丰机械电器有限公司。

2.2 CuO 纳米晶体的制备及表征

分别配制 50 mL 浓度为 $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液和 20 mL 浓度为 $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NH_4HCO_3 水溶液, 并将 0.36 g PEG 溶解在上述 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中。将 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液在搅拌回流下升温至 $100 \text{ }^\circ\text{C}$, 然后逐滴滴加 NH_4HCO_3 溶液 20 mL, 淡蓝色的混合溶液逐渐变成深蓝色, 灰色, 最终变成黑色。沉淀经离心、洗涤、室温干燥得黑色反应产物, 即为 CuO 纳米晶体。

制得的纳米 CuO 样品采用粉末 X 射线衍射(XRD)(Bruker D8 ADVANCE 型)进行物相分析, 铜靶, $K\alpha$, 40 kV/30 mA; 以 JEM-2100 型(日本电子公司)透射电镜(TEM)和 LEO-1530VP 型扫描电镜(SEM)观察粉体的形貌及大小。

2.3 发射药催化作用的测定

2.3.1 含催化剂发射药样品的制备

以双基发射药为基, 采用半溶剂法制备含纳米 CuO 的发射药样品。将制得的发射药样品进行定容燃

收稿日期: 2009-05-05; 修回日期: 2009-06-10

作者简介: 堵平(1969-), 男, 博士, 研究方向为含能材料装药设计。

e-mail: dp1314@163.com

烧试验,研究加入纳米 CuO 后发射药燃烧性能的变化情况;同时以相同的工艺,分别制作加入普通试剂级 CuO 的双基发射药和双基药原药样品,进行对比试验。

为保证纳米 CuO 在双基药中的充分分散,在制取发射药样品时采用如下方法:用丙酮将纳米 CuO 充分润湿后,加入少量双基药,高速搅拌后配成 10% (质量分数)左右的双基药丙酮溶液(母液),后随双基药片

一起加入捏合机中胶化(母液的加入量按具体的配方而定),压药,制样。

具体的样品名称和规格见表 1。

2.3.2 定容燃烧试验

将样品 A、样品 B、样品 C 分别在密闭爆发器中进行定容燃烧试验,试验时点火药为 2 号硝化棉,点火压力 10 MPa,装填密度 $\Delta = 0.20 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

表 1 发射药样品的参数

Table 1 Parameters of propellant samples

name	propellant form	length/mm	component	catalyst content/%
sample A	15/1 tubiform	40	pure double-base propellant	0
sample B	15/1 tubiform	40	double-base propellant + CuO	1.0
sample C	15/1 tubiform	40	double-base propellant + nano-CuO	1.0

3 结果及讨论

3.1 XRD 分析

图 1 是所得纳米 CuO 样品的 XRD 图。由图 1 可以看出,样品为单斜晶系的 CuO,其特征峰较宽,说明具有较小的一次粒径(沉淀法得到的原始粒子的粒径),根据 Scherrer 公式^[10]由图 1 中(111)晶面计算可以得到样品的平均粒径约 12 nm。

3.2 TEM 分析

图 2a 是所得纳米 CuO 样品的 TEM 照片,可以看出,产物基本为球形颗粒,分散性较好,粒径约 10 ~ 15 nm,与 XRD 的计算结果基本一致。样品的 SEM 照片(图 2b)的结果也说明产物形貌为球形。说明由此方法可以获得分散性较好的球形纳米 CuO 产物。实验中,沉淀剂在较高温度下加入,反应速率较快,纳米 CuO 晶粒的成核速率和生长速率相对都较快,因此获得了粒径较小的球形产物。少量 PEG 的加入可以起到一定的稳定作用。由于纳米晶粒的表面自由能很高,为了降低其表面自由能纳米晶粒有聚集到一起的趋势,而 PEG 可以吸附到 CuO 晶粒表面,使得 CuO 晶粒表面自由能降低,在一定程度上抑制了 CuO 晶粒的聚集^[11]。

3.3 定容燃烧试验

燃速随压力的变化规律是表征发射药燃烧性能的主要特征量,在定容燃烧实验中,数据采集系统所记录的是一系列等时间间隔的离散压力点。用密闭爆发器实验数据处理程序进行处理,得到 dp/dt 、 u 、 B 、 I 、 n 等一系列数据。其中,最重要的是燃速压力指数 n 。考虑到点火过程和药型分裂后燃烧表面的影响,数据处理的取值范围一般为 $\psi = 0.15$ 到 dp/dt 的最大值,同

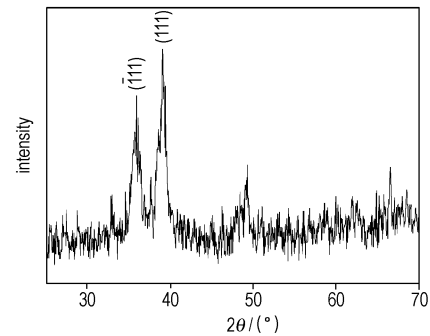
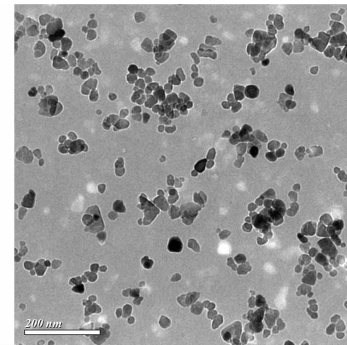
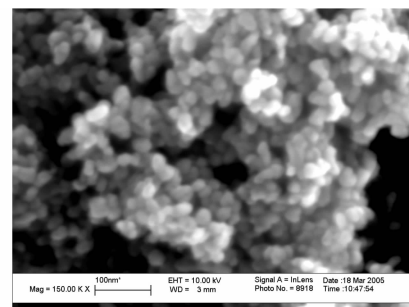


图 1 制备的纳米 CuO 样品的 XRD 图

Fig. 1 XRD curve of nano-CuO sample



a. TEM photograph



b. SEM photograph

图 2 纳米 CuO 样品的 TEM 和 SEM 照片

Fig. 2 TEM and SEM photographs of nano-CuO sample

时比较了不同样品之间的数据,压力取值范围为 40 ~ 200 MPa。为充分了解在不同压力段下催化剂的催化效果,数据处理时针对高、中、低压的不同压力段进行,同时在整个压力段上进行综合处理。实验结果见图 3、图 4 及表 2。

从图 3 中可知,样品 B 和 C 的压力比样品 A 低,这说明 CuO 和纳米 CuO 催化剂加入双基药中,均可适当降低发射药的最大压力。从表 2 及图 4 中可知,CuO 和纳米 CuO 均对双基药的燃烧性能产生了明

显的影响,其调节作用相似,在低压段(40 ~ 80 MPa),使双基发射药燃速增加,压力指数增大;在中、高压段(80 ~ 120 MPa、120 ~ 200 MPa)则是使压力指数减小;从整个压力段(40 ~ 200 MPa)得出的燃速压力指数平均值来看,CuO 和纳米 CuO 均能使双基药的燃速降低,但纳米 CuO 的催化效果要优于普通试剂 CuO,这反映了纳米级材料由于比表面增大而带来的与普通材料不同的性能,其对双基发射药燃烧性能的调节更为有效。

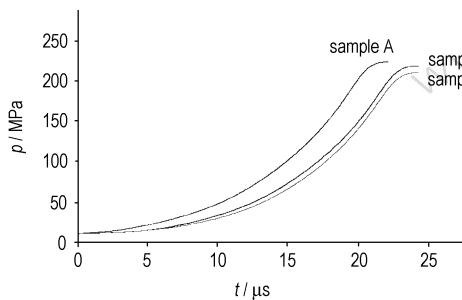


图 3 三种样品的 p-t 曲线
Fig. 3 p-t Curves of the three samples

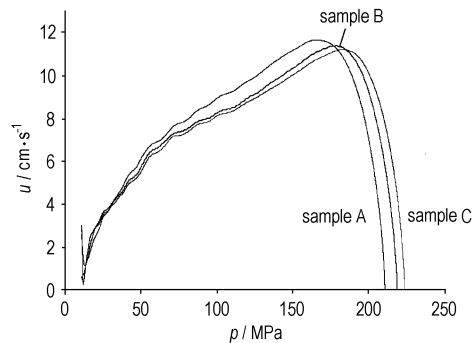


图 4 三种样品的 u-p 曲线
Fig. 4 u-p Curves of the three samples

表 2 催化剂对双基发射药压力指数的影响

Table 2 Effect of catalyst on pressure-index of double-base propellant

name	catalysts and content	propellant particle size				p/MPa	pressure index n
		2e ₁ /mm	d ₀ /mm	D ₀ /mm	L/mm		
sample A	none	1.59	2.59	5.765	40	40 - 80	0.7506
						80 - 120	1.1264
						120 - 200	0.9612
						40 - 200	0.9329
sample B	CuO, 1%	1.59	2.87	6.045	40	40 - 80	0.7562
						80 - 120	1.1160
						120 - 200	0.9423
						40 - 200	0.9038
sample C	nano-CuO, 1%	1.57	2.59	5.73	40	40 - 80	0.8228
						80 - 120	0.8919
						120 - 200	0.8346
						40 - 200	0.8539

4 结论

(1) 以 Cu(NO₃)₂ 为主原料、NH₄HCO₃ 为沉淀剂,采用沉淀法制备了粒径为 10 ~ 15 nm 的球形 CuO 纳米粒子并进行了表征,表明其具有较好的分散性。

(2) 纳米 CuO 作为催化剂加入到双基发射药中后,可降低发射药的燃速压力指数,其效果优于同样条件下的普通试剂 CuO。

参考文献:

[1] Dai P C, Mook H A, Aeppli G, et al. Resonance as a measure of

pairing correlations in the high-Tc superconductor YBa₂Cu₃O_{6.6} [J]. *Nature*, 2000(406): 965 - 968.

[2] Frietsch M, Zudock F, Goschnick J, et al. CuO catalytic membrane as selectivity trimmer for metal oxide gas sensors [J]. *Sensor Actuat B*, 2000(65): 379 - 381.

[3] 李东梅, 夏熙. 水热法合成纳米氧化铜粉体及其性能表征 [J]. *化学研究与应用*, 2002, 14(4): 484 - 486.

LI Dong-mei, XIA Xi. Preparation of nanophase CuO composite powder by homogeneous method and its electrochemical behavior [J]. *Chemical Research and Application*, 2002, 14(4): 484 - 486.

[4] Chang Y, Teo J J, Zeng H C. Formation of colloidal CuO nanocrystal-

