

文章编号: 1006-9941(2014)01-0080-04

# 纳米 CuO/CNTs 的制备及对高氯酸钾基烟火药发光强度的影响

霸书红, 闫明辉, 周 龙, 程秀莲, 王桂萍, 万新国, 杜雪峰

(沈阳理工大学装备工程学院, 辽宁 沈阳 110159)

**摘要:** 为研究不同附加物对含高氯酸钾与铝粉烟火药的发光强度的影响, 采用沸腾回流沉淀法制备了 CuO/CNTs 纳米复合粒子。用透射电子显微镜(TEM)、X 射线衍射仪(XRD)、同步热分析仪(DSC-TG)表征了它的结构和性能。测试了含不同附加物烟火药配方的发光强度。结果表明, 氧化铜能够在碳纳米管表面有效负载, 粒径为 61.1 nm, 其中 CuO 粒径为 8.8 nm, 负载量为 30%。含纳米复合粒子的 CuO/CNTs-Al-KClO<sub>4</sub> 配方的发光强度优于任何含单一附加物的配方, 与机械混合的 CNTs-CuO-Al-KClO<sub>4</sub> 同配比配方相比, 发光强度提高了 11.2%, 表明 CuO/CNTs 纳米复合粒子具有更强的正协同催化效应。

**关键词:** 物理化学; 烟火药; CuO/CNTs 纳米复合粒子; 催化效应; 发光强度

**中图分类号:** TJ413.7; O64

**文献标志码:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2014.01.017

## 1 引言

目前, 纳米催化剂正向多元复合催化剂发展, 组成复合材料的各种单元组分在纳米尺度上复合, 能产生较强的“协同效应”, 同时又具有纳米粒子的特性<sup>[1]</sup>。碳纳米管(CNTs)以其独特的一维中空管状结构、极高的长径比和极低的密度一直备受关注, 基于碳纳米管制备的复合材料已成为近年来研究热点之一<sup>[2]</sup>。

洪伟良等<sup>[3]</sup>制备了 CuO/CNTs 纳米复合粒子并研究了它对双基推进剂燃烧的催化作用; 邹勇等<sup>[4]</sup>制备了碳纳米管负载氧化钡的催化剂; 张步允等<sup>[5]</sup>制备了 KClO<sub>4</sub>/CNTs 复合材料并研究了它的形貌特征及热行为; 钱新明等<sup>[6]</sup>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。这些文献大都报道了碳纳米管复合材料对燃速、热分解速度或热分解历程的影响, 然而, 将 CNTs 基纳米复合粒子添加到烟火药剂中增强其发光性能的研究工作很少。为了进一步提高光效应烟火药燃烧时的辐射能力, 在制备 CuO/CNTs 纳米复合粒子基础上, 探讨了纳米氧化铜、碳纳米管、CuO-CNTs(纳米氧化铜与碳纳米管的机械混合物)、CuO/CNTs(二元纳米复合粒子)等附加物对高氯酸钾与铝粉基烟火药发

光强度的影响, 得到一些有意义的结论, 可为深入研究纳米烟火药奠定基础。

## 2 实验部分

### 2.1 原材料与实验仪器

原材料: 68%浓硝酸、碳酸氢铵(分析纯, 沈阳市新化试剂厂); 三水硝酸铜、十二烷基苯磺酸钠(分析纯, 天津市红岩化学试剂厂); 碳纳米管(CNTs, 深圳市纳米港有限公司); 浓硫酸(分析纯, 沈阳市化学试剂厂); 工业级高氯酸钾(熔点 610 °C, 大连拓维国际经贸有限公司); 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: RU-IV 型 X 射线衍射仪(XRD, 日本理学公司); Tecnai G2 透射电子显微镜(TEM, 荷兰飞利浦公司); SDT-Q600 同步热分析仪(DSC-TG, 美国 TA 公司); 可见光检测器(沈阳理工大学制造)。

### 2.2 试件的制备

#### 2.2.1 碳纳米管的预处理

称取 4 g CNTs 放入三颈烧瓶中, 加入体积比为 1:3 的浓硝酸、硫混酸溶液 160 mL, 在超声波清洗机中分散 2 h 进行纯化处理, 过滤, 洗至中性, 80 °C 下烘干备用。对碳纳米管纯化处理, 在碳纳米管表面引入亲水官能团, 如羟基(-OH)、羧基(-COOH)等, 一方面可以提高碳纳米管的水溶性, 另一方面能够改变碳纳米管的表面活性, 增强其表面负载纳米氧化铜的能力。

收稿日期: 2013-04-22; 修回日期: 2013-07-26

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

### 2.2.2 CuO/CNTs 纳米复合粒子的制备

沸腾回流沉淀法制备 CuO/CNTs 的最佳工艺为：称取 6.039 g 三水硝酸铜和 5.932 g 碳酸氢铵，分别溶于 60 mL 蒸馏水中，然后在硝酸铜溶液中加入 0.02 g 十二烷基苯磺酸钠和 1 g CNTs，超声分散 10 min 后倒入 250 mL 三颈烧瓶中，以  $1000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$  的转速连续搅拌，开始沸腾时以  $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  速度滴加碳酸氢铵溶液 60 min，趁热过滤、洗涤、干燥，得黑色 CuO/CNTs 粉体。空载实验与上述实验过程基本一致，只是在实验过程中不加入碳纳米管，由此可获得纳米氧化铜粉末。

### 2.3 烟火药配方发光强度的测试

按零氧平衡配比配制 9.2 g 高氯酸钾与铝粉二元混合物四份，按表 1 所示分别加入 0.8 g 的纳米氧化铜、碳纳米管、CuO-CNTs 纳米混合物、CuO/CNTs 纳米复合粒子，将各组分混合均匀后制成待测配方，各称取 1 g 样品用镍铬合金丝通电点火，用可见光检测器（实验前用标准光源校正）测定其发光强度。测试条件为：测试距离 1 m，样品散装在 V 形可燃样品池中（底角  $60^\circ$ ，相邻两边长分别为 2 cm），装药长度为 5 cm，高为 0.5 cm，开放环境下燃烧。

## 3 结果与讨论

### 3.1 TEM 表征

图 1 为碳纳米管与 CuO/CNTs 纳米复合粒子的 TEM 图。从图 1 看出，碳纳米管外径约 50 nm，表面较为光滑且存在部分缺陷，管壁内径清晰可见。从 CuO/CNTs 的 TEM 图可清晰看到 CuO 粒子均匀负载在碳纳米管外壁，CuO 纳米粒子约为 8~10 nm。

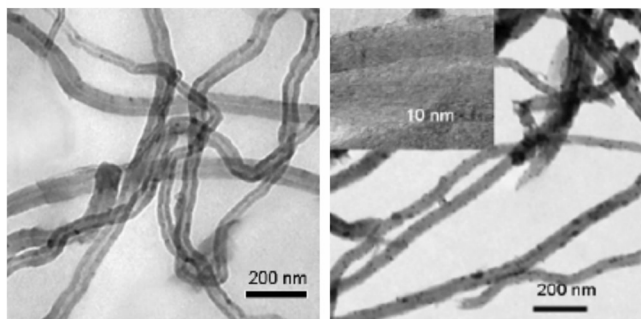


图 1 CNTs 与 CuO/CNTs 的 TEM 图

Fig.1 TEM images of CNTs and CuO/CNTs

### 3.2 XRD 表征

对碳纳米管、氧化铜、CuO/CNTs 进行 XRD 分

析，测试参数为：工作电压 40 kV，电流 40 mA，扫描范围是  $15 \sim 80^\circ$ ，扫描速度为  $15^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ ，采用 Cu 靶  $K_\alpha$  辐射 ( $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ )，测试曲线见图 2。

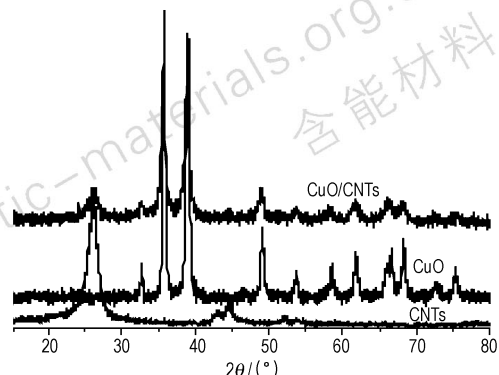


图 2 CuO、CNTs 和 CuO/CNTs 的 XRD 谱图

Fig.2 XRD patterns of CuO, CNTs and CuO/CNTs

由图 2 可见，空载实验制得的氧化铜在  $2\theta$  为  $32.740^\circ, 35.740^\circ, 38.920^\circ, 49.100^\circ, 53.640^\circ, 58.520^\circ, 61.720^\circ, 66.579^\circ, 68.259^\circ, 75.340^\circ$  处出现衍射峰，这 10 个衍射峰对应的晶面指数分别为 (110)、(002)、(111)、(202)、(020)、(202)、(113)、(311)、(220)、(004)，这与氧化铜的标准谱图 (JCPDS65-2309) 一致。CNTs 的特征峰在  $2\theta$  为  $26.460^\circ$  处 (002) 晶面衍射峰和  $44.360^\circ$  处 (001) 晶面衍射峰。纳米复合粒子 CuO/CNTs 在  $2\theta = 26.500^\circ$  处出现石墨的衍射峰，说明产物中碳纳米管的石墨层状结构仍存在；在  $2\theta$  值为  $35.660^\circ, 38.800^\circ, 49.000^\circ, 53.780^\circ, 58.339^\circ, 61.860^\circ, 66.541^\circ, 68.360^\circ$  处出现 8 个氧化铜的衍射峰，说明制备的产物是 CuO/CNTs 的复合粒子。由谢乐公式  $D_c = 0.89\lambda / (\beta \cos\theta)$ ，计算得到空载实验得到的 CuO 晶粒大小为 12.3 nm，CNTs 52.3 nm，CuO/CNTs 61.1 nm (负载 CuO 的粒径为 8.8 nm)。

### 3.3 TG 分析

测定了 CuO/CNTs 的热分解性能，测试条件为：氮气气氛，流量  $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ，升温速率  $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ ，粉末配方，结果如图 3 所示。

图 3 表明，CuO/CNTs 在  $388.139^\circ\text{C}$  开始失重，到  $530.29^\circ\text{C}$  时失去约 70% 的重量，最后配方中还有 30% 的 CuO。可见，制备的 CuO/CNTs 纳米复合粒子中，CuO 含量约为 30%。

### 3.4 烟火药配方的发光强度

按 2.3 中所示的测试条件进行不同烟火药发光强度的测试，结果见表 1。烟火药氧平衡值是指每克

药剂燃烧时, 药剂含氧量与可燃物完全燃烧所需氧量之差, 表示符号为 OB, 单位:  $\text{gO}_2/\text{g}$  药剂。

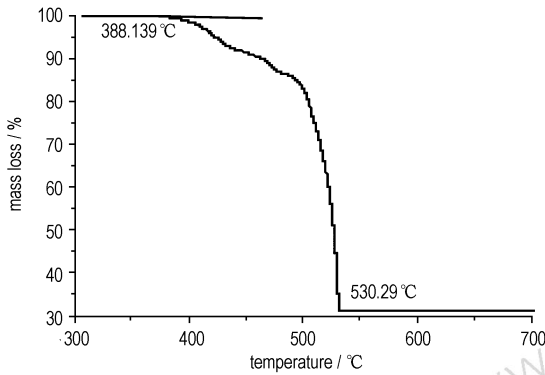


图3 CuO/CNTs的热失重曲线

Fig.3 TG curve of CuO/CNTs

从表1得出, 不同纳米附加物对高氯酸钾基烟火药发光强度的影响顺序为:  $\text{CuO}/\text{CNTs} > \text{CNTs} > \text{CuO}-\text{CNTs} > \text{CuO}$ 。配方4的发光强度优于任何含单一附加物的配方1和2, 与配方3相比, 配方4的发光强度提高了11.2%。在相同实验条件下, 不同附加物分别加入到含高氯酸钾和铝粉的基础配方中, 均能容易实现点火, 这可能与碳纳米管<sup>[5]</sup>、纳米氧化铜<sup>[6]</sup>、 $\text{CuO}-\text{CNTs}$ 纳米混合物、 $\text{CuO}/\text{CNTs}$ 纳米复合粒子<sup>[7]</sup>

对高氯酸钾具有强烈的催化作用有关。配方1中纳米氧化铜主要做催化剂和氧化剂, 属于正氧平衡, 且单一纳米粉体易团聚, 难以均匀分散, 不能充分发挥其催化性, 所以其发光强度最小。配方2中碳纳米管是一维纳米材料, 其  $sp^2$  杂化结构使电子可以沿着管壁流动, 利于加速反应过程中电子的转移和热传导, 促进燃烧过程的热分解和氧化还原反应, 在配方中除具有催化作用外, 还可以燃烧, 属负氧平衡配方, 所以配方2的发光强度高于配方1。配方3也是负氧平衡, 尽管同时含有纳米氧化铜和碳纳米管两种催化剂, 但纳米氧化铜易团聚, 二者的催化性难以充分发挥, 并且可燃物碳纳米管含量比配方2少, 所以发光强度低于配方2, 但高于配方1。配方4中, 碳纳米管与氧化铜形成复合粒子后, 一方面该复合粒子属于纳米级反应体系, 能够快速燃烧; 另一方面, 可改善纳米氧化铜粒子的团聚问题, 使之与烟火药中的其它组分易于混匀, 能够充分发挥CuO与碳纳米管二者的催化性, 从而产生更强的“正协同催化效应”, 图4中不同配方燃烧火球的形状和大小也证实了这一结论。相同时刻配方4的燃烧火球更大, 更圆, 更亮, 说明配方4燃烧剧烈, 燃烧温度最高, 火球表面积最大, 所以其发光强度最强, 相关催化反应机理和模型仍在进一步研究之中。

表1 不同烟火药配方的发光强度

Table 1 Luminous intensity of the different pyrotechnics composites

No.	compositions	mass ratio/%	OB	luminous intensity /cd
1	$\text{CuO}-\text{Al}-\text{KClO}_4$	8/32/60	+0.0160	2880.012
2	$\text{CNTs}-\text{Al}-\text{KClO}_4$	8/32/60	-0.2133	3503.037
3	$\text{CuO}-\text{CNTs}-\text{Al}-\text{KClO}_4$	2.4/5.6/32/60	-0.1445	3323.239
4	$\text{CuO}/\text{CNTs}-\text{Al}-\text{KClO}_4$	2.4/5.6/32/60	-0.1445	3695.382

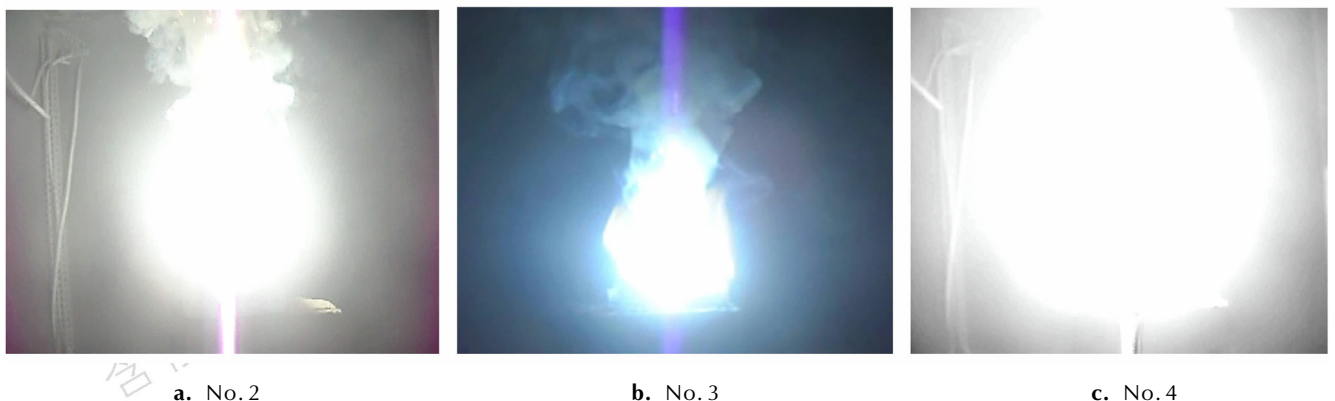


图4 不同配方的燃烧效果

Fig.4 Combustion effect of different samples

## 4 结 论

(1) 采用沸腾回流沉淀法能够实现氧化铜在碳纳米管表面的有效负载, 制备的 CuO/CNTs 纳米复合粒子的粒径为 61.1 nm, 其中 CuO 粒径为 8.8 nm, 负载量为 30%。

(2) 相同实验条件下, 不同附加物分别加入到含高氯酸钾和铝粉的基础配方中, 均能容易实现点火, 这可能与碳纳米管、纳米氧化铜、CuO-CNTs 纳米混合物、CuO/CNTs 纳米复合粒子对高氯酸钾具有强烈的催化作用有关。

(3) 不同纳米附加物对高氯酸钾基烟火药发光强度的影响顺序为: CuO/CNTs > CNTs > CuO-CNTs > CuO。与含 CNTs-CuO 纳米混合物的配方相比, 含 CuO/CNTs 纳米复合粒子的配方发光强度提高了 11.2%, 得出 CuO/CNTs 对高氯酸钾基烟火药的燃烧具有更强的正协同催化效应。

### 参考文献:

- [1] 刘建勋. 新型碳纳米管基复合燃烧催化剂的制备及其在固体推进剂中的应用[D]. 南京理工大学学位论文, 2007.  
LIU Jian-xun. Preparation of novel composite combustion catalyst based on carbon nanotubes and its application in solid propellants[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2007.
- [2] 毕红梅, 梁英, 史克英. 氧化铜/碳纳米管复合物的制备及其微观结构的研究[J]. 黑龙江八一农垦大学学报, 2011, 23(6): 78

-80.

BI Hong-mei, LIANG Ying, SHI Ke-ying. The synthesis of CuO/carbon nanotubes composite and the study on its microstructure [J]. *Journal of Heilongjiang Bayi Agricultural University*, 2011, 23 (6): 78-80.

- [3] 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]. 火灾学学报, 2010, 33(6): 83-86. 2010, 33(6): 667-669.  
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.
- [4] 邹勇, 刘吉平. 碳纳米管负载氧化钡催化剂的制备及性能[J]. 贵州化工, 2004, 29(2): 1-3.  
ZOU Yong, LIU Ji-ping. Study on preparation and properties of carbon nanotube supported barium oxide[J]. *Guizhou Chemical Industry*, 2004, 29(2): 1-3.
- [5] 张步允, 焦清介, 任慧, 等. CNTs/KClO<sub>4</sub> 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 CNTs/KClO<sub>4</sub> [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2011, 19(4): 401-404.
- [6] BA Shu-hong, SUN Zhen-xing, ZHANG Zhe, et al. Studied catalysis of CuO nanocrystal on KClO<sub>4</sub> decomposition [C] // 1<sup>th</sup> symposium (international) on Advanced Materials Research, 2011: 710-714.
- [7] 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]. 火灾学学报, 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.

## Preparation of Nano-CuO/CNTs Composite and its Effect on Luminous Intensity of Pyrotechnics Composites Containing KClO<sub>4</sub>

BA Shu-hong, YAN Ming-hui, ZHOU Long, CHENG Xiu-lian, WANG Gui-ping, WAN Xin-guo, DU Xue-feng

(School of Equipment Engineering, Shenyang Ligong University, Shenyang 110159, China)

**Abstract:** To evaluate the effects of different additive on the luminous intensity of pyrotechnics composites containing KClO<sub>4</sub> and Al powder, the nano-CuO/CNTs composite particles were prepared by a boiling reflux precipitation method. Their structures and performance were characterized by transmission electron microscope (TEM), X-ray diffraction (XRD) and simultaneous DSC-TG apparatus (DSC-TG). The luminous intensity of pyrotechnics formula with different additive was tested. Results show that the CuO particles can be loaded on the surface of CNTs, and the average diameter of CuO/CNTs is 61.1 nm, and the size of loaded copper oxide particles is 8.8 nm, and its loading capacity is 30%. The luminous intensity of composite formulation containing nano-CuO/CNTs, Al and KClO<sub>4</sub> is better than that of the other ones containing single additive. Compared to the same mass ratio mechanical mixture formula containing CNTs, CuO, Al and KClO<sub>4</sub>, the luminous intensity of composite formulation containing nano-CuO/CNTs composite, Al and KClO<sub>4</sub> is increased by 11.2%, indicating that the CuO/CNTs composite particles has stronger positive synergistic catalytic effect.

**Key words:** physical chemistry; pyrotechnics composites; nano-CuO/CNTs composite particles; catalytic effect; luminous intensity

**CLC number:** TJ413.7; O64

**Document code:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2014.01.017