

Al/CuO/AP相互作用对纳米铝热剂反应的影响研究

王成爱, 许建兵, 代骥, 沈云, 王悦昕, 杨腾龙, 叶迎华, 沈瑞琪
(南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094)

引言

纳米铝热剂相比于传统铝热剂具有点火温度低、点火延迟时间短和能量密度更大的特点^[1, 2], 近些年常被用做推进剂、炸药和火工药剂等^[3]。然而由于纳米铝粒子表面有铝氧化物层, 阻止了铝热反应的进一步进行, 使反应不完全。破坏氧化层有助于提高铝基纳米铝热剂的反应程度和反应的充分性。纳米铝粒子表面的氧化层厚度在2~3nm之间^[4]。550°C时, 非晶态Al₂O₃开始转化为γ-Al₂O₃, 随着温度继续升高, 开始转化为δ-Al₂O₃、θ-Al₂O₃最终转化为α-Al₂O₃^[5]。AP的分解产物有HCl、Cl₂、O₂和H₂O等, 可与纳米铝颗粒表面Al₂O₃反应生成AlCl₃, AlCl₃沸点为181°C, 高温下易升华。纳米CuO对AP的分解具有强烈的催化作用^[6], 尤其是分散性良好的球状纳米CuO催化作用更加明显。Al/CuO/AP纳米铝热剂的峰值压力和升压速率时传统Al/CuO的3倍^[7]。Al/CuO/AP纳米铝热剂的比冲和燃烧热分别是Al/CuO纳米铝热剂的~2.7倍和~1.4倍^[8]。但是Al/CuO/AP纳米铝热剂的反应机理没有明确解释。本文研究的主要内容是通过静电喷射法制备了Al/CuO和Al/CuO/AP纳米铝热剂, 采用DSC/TG、SEM、TEM和EDS分析其反应历程和反应产物, 分析反应体系中, Al、CuO和AP之间的相互作用关系, 揭示Al/CuO/AP纳米铝热剂的反应机理。

实验部分

材料:

- ✓ 纳米铝粉(Al NPs, ~100nm, 99.9%)
- ✓ 纳米氧化铜(CuO NPs, ~40nm, 99.9%)
- ✓ 高氯酸铵(AP, 99.0 wt %)

表1 纳米铝热剂配方表

Sample	Al /mg	CuO /mg	NC /mg	AP /mg	Solvents/mL
Al/CuO/NC2.5%	168.5	416.5	15	—	Ethanol/Ether(3:1)-4mL
Al/CuO/NC2.5%/AP7.5%	155.5	384.5	15	45	DMF/Acetone(1:4)-4ml

制备方法:

静电喷射法

表征:

- 差示扫描量热法 (DSC/TG)
- 扫描电子显微镜 (SEM)
- 透射电子显微镜 (TEM)
- 能谱分析 (EDS)

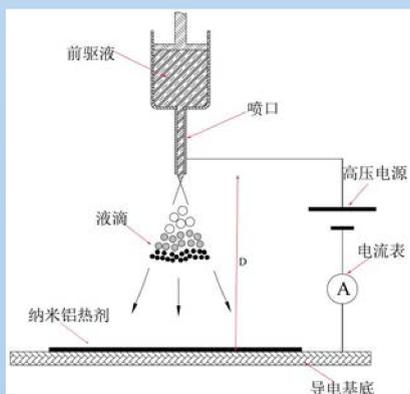


图1 静电喷射实验装置图

结果和讨论

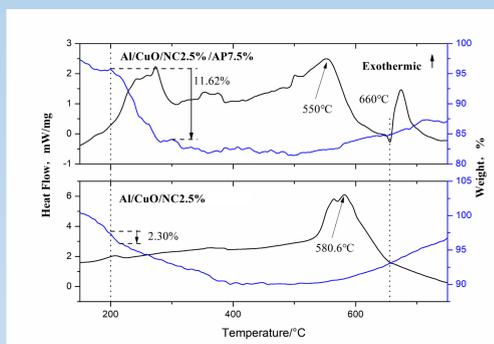


图2 升温速率10°C·min⁻¹时纳米铝热剂的DSC和TG的曲线

图2中DSC曲线说明纳米铝热剂中加入AP后, 比没有加AP的多了一个固-液相铝热反应峰。

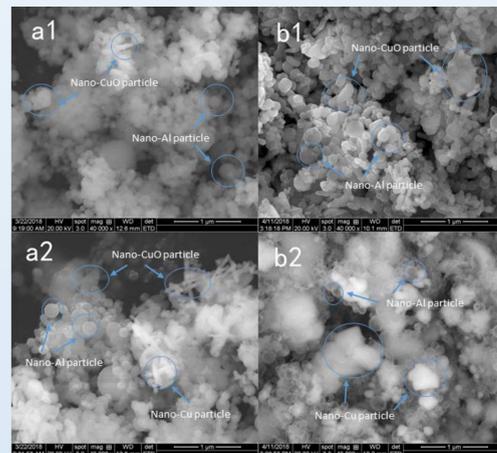


图3 纳米铝热剂的SEM图

(a1) NC2.5%样品 (a2) NC2.5%DSC800°C后残留物
(b1) AP7.5%样品 (b2) AP7.5% DSC800°C后残留物

如图3所示, 纳米铝热剂中加入AP后发现纳米铝颗粒出现了疑似空心的现象并且铜颗粒明显比没有加AP的多且大。

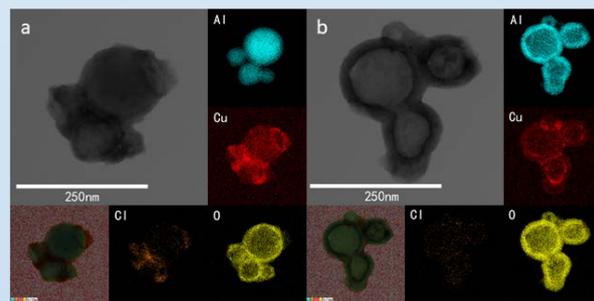


图4 AP7.5%样品 (a) 和DSC800°C (b) 的TEM和EDS图

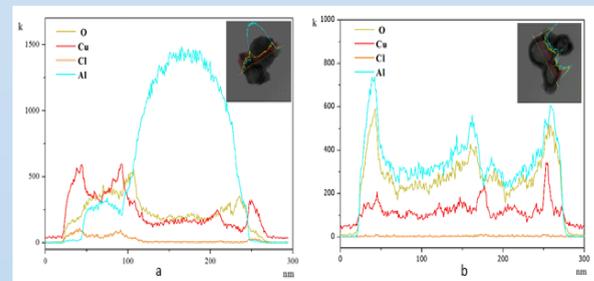


图5 AP7.5%样品 (a) 和DSC800°C (b) 的EDS线扫分析结果

从TEM和EDS分析结果可知, 纳米铝热剂加入AP后, 铝热反应之后纳米铝颗粒出现了空心球, 说明纳米铝颗粒内层铝参与了反应。

结论

Al/CuO纳米铝热剂加入AP后, 发现含有AP的Al/CuO纳米铝热剂反应热增加~500J/g, 起始反应温度提前~30°C。分析体系反应历程, 体系加入AP后, 铝热反应在660°C之后有固-液相反应。AP在350°C之前完全分解并腐蚀纳米铝颗粒的氧化层。反应产物中纳米铝颗粒成为空心球, 内层铝参与铝热反应。因此, 纳米CuO催化AP分解, 使分解温度降低, 加速分解历程; 同时, AP的分解产物破坏纳米Al粒子的氧化层, 促进铝热反应继续进行。

参考文献

- [1] DREIZIN E L. Metal-based reactive nanomaterials [J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2009, 35(2): 141-67.
- [2] MONK I, SCHOENITZ M, DREIZIN E L. The effect of heating rate on combustion of fully dense nanocomposite thermite particles [J]. Combustion Science & Technology, 2017.
- [3] TRUNOV M A, SCHOENITZ M, ZHU X, et al. Effect of polymorphic phase transformations in Al₂O₃ film on oxidation kinetics of aluminum powders [J]. Combustion & Flame, 2005, 140(4): 310-8.
- [4] TRUNOV M A, SCHOENITZ M, DREIZIN E L. Effect of polymorphic phase transformations in alumina layer on ignition of aluminum particles [J]. Combustion Theory & Modelling, 2006, 10(4): 603-23.
- [5] LUO Y X, LU L D, LIU X H, et al. Synthesis of nanocrystalline CuO and its catalytic activity on the thermal decomposition of NH₄ClO₄ [J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2002, 18(12): 1211-4.
- [6] WANG H, ZACHARIAH M R, XIE L, et al. Ignition and Combustion Characterization of Nano-Al-AP and Nano-Al-CuO-AP Micro-sized Composites Produced by Electro Spray Technique [J]. Energy Procedia, 2015, 66(109-12).
- [7] DAI J, WANG F, RU C, et al. Ammonium Perchlorate as an Effective Additive for Enhancing the Combustion and Propulsion Performance of Al/CuO Nanothermites [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2018, 122(18): 10240-7.
- [8] DAI J, WANG F, RU C, et al. Ammonium Perchlorate as an Effective Additive for Enhancing the Combustion and Propulsion Performance of Al/CuO Nanothermites [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2018, 122(18): 10240-7.

作者简介



王成爱, 博士生, 南京理工大学化工学院。
主要研究方向: 纳米结构含能材料作用机理研究及应用。
E-mail: 317103010086@njust.edu.cn