

文章编号: 1003-1480 (2022) 03-0058-04

CuO/Al复合粒子的结构与性能研究

朱一举, 姜一帆, 周文静, 屈晨曦, 宁艳利, 徐敏

(西安近代化学研究所, 陕西 西安, 710065)

摘要: 为提高铝粉粒子的燃烧效率, 采用化学均匀沉淀法制备了 CuO 包覆铝粉的复合粒子, 使用扫描电镜、透射电镜和 X 射线光电子能谱对复合粒子的结构和化学成分进行了表征, 并使用同步热分析对比了包覆前后的燃烧性能。结果表明改性后的铝粒子表面形成了一层厚度约 543.8nm 的非晶态 CuO, 其在空气中的燃烧反应程度比纯铝粉提高了 32.5%。

关键词: 氧化铜; 复合粒子; 铝粉; 形貌; 性能

中图分类号: TQ564 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.1003-1480.2022.03.013

Research on Structure and Properties of CuO/Al Composite Particles

ZHU Yi-ju, JIANG Yi-fan, ZHOU Wen-jing, QU Chen-xi, NING Yan-li, XU Min

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

Abstract: To improve the combustion efficiency of aluminum powder, the composite particles of aluminum powder coated cupric oxide were prepared by chemical homogeneous precipitation method. The structure and chemical composition of the composite particles were characterized by SEM, TEM and XPS, and the combustion properties before and after coating were compared by synchronous thermal analysis. The results show that a layer of amorphous cupric oxide with a thickness of about 543.8nm is formed on the surface of the modified aluminum particles, and its combustion reaction degree in air is 32.5% higher than that of pure aluminum powder.

Key words: Cupric oxide; Composite particles; Aluminum powder; Morphology; Performance

铝粉是一种高热值的金属燃料^[1-2], 因其优异的能量和氧化反应活性, 在含能材料中有着重要应用^[3-4]。在固体推进剂领域, 铝粉不仅能显著提高推进剂的燃烧速率, 还能提高发动机的比冲和推进剂密度。在混合炸药领域, 铝粉常被添加到炸药中以提高爆炸威力。但是, 铝粉会与空气中的氧发生反应, 在表面形成一层氧化铝膜。氧化铝膜的化学活性较差、熔点较高, 使得铝粉点火温度远高于熔点, 降低了铝粉的燃烧速率和效率。

对铝粉表面进行化学活性改性是提高燃烧效率的有效手段之一, 活性物质的沉积能够改变颗粒表面

质地, 从而改变颗粒的比表面积和质量加权平均粒径^[5]。汪亮等^[6]在微米铝粉表面包覆了一种高分子表面活性剂, 并采用激光点火试验对其进行研究, 结果表明其在燃烧过程中活性剂会形成不可渗透的壳层, 进而通过破裂燃烧的方式使铝粉持续快速完全地燃烧。Bocanegra^[7]和 Shafirovich^[8]等采用电动悬浮装置制备了镍包覆微米铝粉, 并通过激光点火试验研究了单个包覆粒子的点火燃烧过程, 结果表明该复合粒子相对于微米铝粉点火延迟时间缩短且所需点火能量降低。

氧化铜是一种用于铝热剂中的氧化剂, 氧化铜和铝反应会产生大量的热。在 Al 颗粒表面包覆 CuO 一

收稿日期: 2021-11-12

作者简介: 朱一举 (1990-), 男, 助理研究员, 从事火炸药结构与性能表征研究。

方面可以促进原有的氧化铝膜的破裂,另一方面可以抑制反应初期的氧化铝膜的形成,从而有效提高微米铝粉的燃烧效率和程度。本文通过化学均匀沉淀法对铝颗粒包覆了一层氧化铜,采用扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)、X射线光电子能谱(XPS)以及XRD对其结构进行表征,使用同步热分析手段研究了热性能。

1 实验

1.1 材料及仪器

材料:铝粉,粒径10~15 μm ,西安近代化学研究所; $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$,分析纯,阿拉丁化学试剂股份有限公司; $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$,分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

仪器:扫描电镜(SEM),美国FEI JSM-5800型;聚焦离子束(FIB),美国FEI sicos型;透射电子显微镜(TEM),美国Fei Talos F200i型;X射线光电子能谱(XPS),美国Thermo Fisher scientific Kalphal型;同步热分析仪(STA),德国NETZSCH STA 449F3型。

1.2 样品制备

取2g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 粉末及2g $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$,溶于蒸馏水中配置为一定浓度的混合溶液50mL。加入0.4 mL浓度为0.05mol/L的十二烷基苯磺酸钠溶液,用于增强Al颗粒表面对Cu化合物的吸附。最后加入2.5g Al粉。将以上样品混合均匀并超声至充分分散,加热至90 $^\circ\text{C}$,保温后冷却至室温,抽滤并干燥制备 $\text{CuCO}_3(\text{OH})_2/\text{Al}$ 复合粒子中间体。将制备的 $\text{CuCO}_3(\text{OH})_2/\text{Al}$ 复合中间体放入马氏炉中恒温煅烧约2h至质量不再发生变化,随炉冷却至室温即可获得CuO/Al复合粒子。

2 结果与讨论

2.1 形貌结构表征结果分析

使用SEM对比了纯铝粉和复合物的形貌,并进行了粒径统计,如图1所示。由图1(a)可以看出,

纯铝金属颗粒呈球状,表面平整光滑,宏观缺陷较少,适宜作为基体进行烧结制备复合粒子。由图1(b)可以看出,表面改性为复合粒子后,整体形状依然保持球形,而表面较为粗糙,有明显的附着物。这表明Al颗粒表面被包覆了一层化合物,形成了一种复合粒子。由图1(c)~(d)可以看出,80%的纯Al颗粒粒径处于3.5~12.5 μm 范围,80%的复合物颗粒粒径处于4.8~12 μm 范围,这表明CuO对Al粉的包覆较为均匀。通过计算Al粉的平均粒径为8.3 μm ,CuO/Al复合物的平均粒径为8.8 μm ,包覆后平均粒径增大了500nm,粒径增大了约6%。

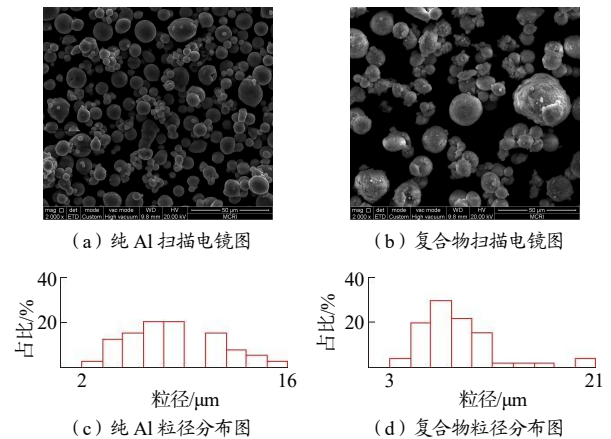


图1 扫描电镜图和粒径分布图

Fig.1 SEM and particle size distribution images

为了研究复合粒子的内部结构,使用TEM对复合粒子进行了表征。由于复合粒子的直径在10 μm 左右,远大于TEM的电子束透明厚度100nm,电子无法穿透复合粒子,因此使用聚焦离子束(FIB)对单个复合粒子进行切片。首先获得沿球心方向厚度约100nm的圆形切片,最后将圆形切片剪至1/4即可,切片的制备过程及结构示意图见图2。

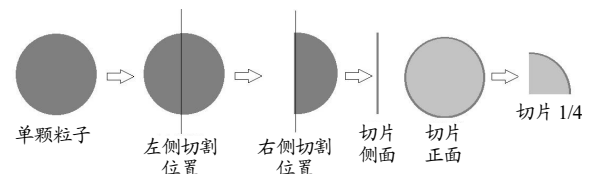


图2 切片过程及结构示意图

Fig.2 Schematic diagram of slicing process and structure

使用TEM和EDS表征了其结构信息,结果见图3。从图3(a)~(b)中可以看出,切片由2种物相组成,且有明显的界面,表明复合粒子是典型的核壳

结构。其中壳层的衬度较暗,内核区域的衬度较亮,说明壳层组分的平均原子序数比内核组分的平均原子序数大。通过测量计算,壳层的平均厚度约为543.8nm。此外,壳层是由大小不一的颗粒聚集而成,而内核的缺陷较少且平整。从图3(c)~(f)元素分布图及原子组成结果可以看出,壳层部分的元素组成为Cu和O,内核的元素组成为Al。表1是通过归一化法计算得到的原子的百分数,由表1可见,Cu和O原子比例约为1:1,推断壳层的化学成分为CuO。因此,复合粒子是由CuO包覆的具有核壳结构的Al粒子。

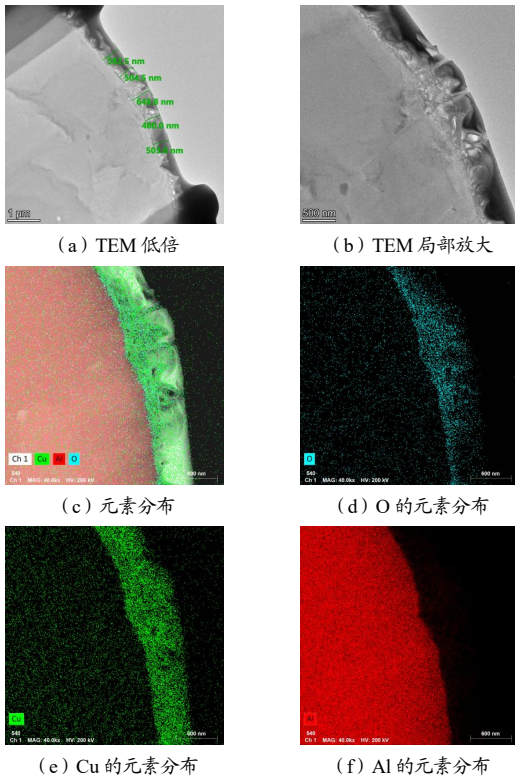


图3 复合粒子透射电镜和元素分布图

Fig.3 TEM and EDS images of composite particles

表1 复合粒子的Al/Cu/O元素原子数比例

Tab.1 Al/Cu/O content of composite particles	
元素	原子百分数/%
Al	92.59
Cu	3.74
O	3.67

2.2 电子衍射分析

为确定物相,使用选区电子衍射对复合材料界面两侧的相结构进行了表征,结果见图4。由图4可见,Al基体的电子衍射图为典型的单晶衍射,通过计算衍射斑点对应的晶面间距为0.143nm,晶面指标为(220)。壳层的电子衍射图为典型的非晶衍射环,因

此壳层的CuO是非晶态的。非晶态CuO的形成与复合材料制备工艺相关,CuO晶体是CuCO₃(OH)₂/Al复合粒子400℃焙烧2h冷却获得,而CuO固相晶体熔点高达1400℃,生成的CuO无法在400℃下充分进行固相晶体的形核-生长过程,因而壳层的CuO为非晶态固体。

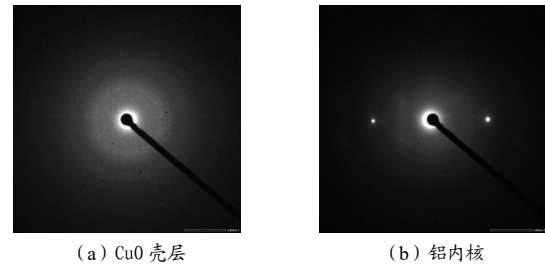


图4 CuO/Al复合选区电子衍射

Fig.4 SAED images of CuO/Al composite particles

2.3 X射线光电子能谱分析

为了研究CuO/Al复合物的整体元素及其化合态的组成,使用XPS进行了表征,其结果见图5。

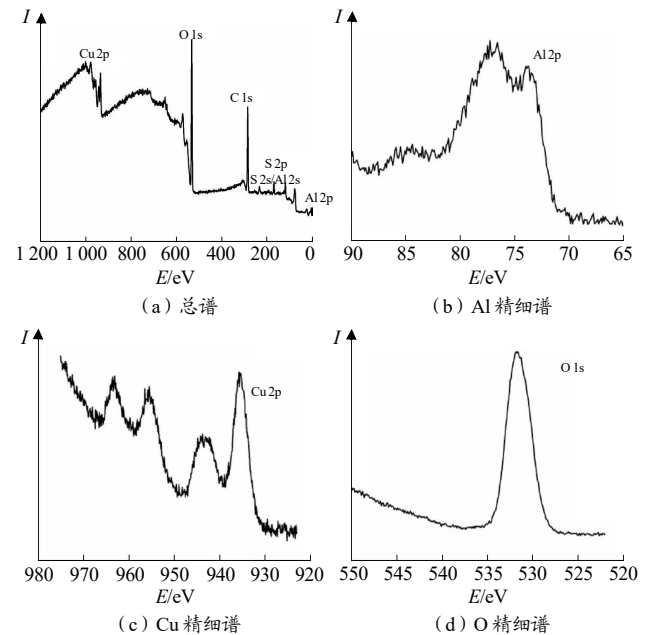


图5 CuO/Al复合物的XPS图

Fig.5 XPS images of CuO/Al composite particles

XPS的光束直径为400μm,其结果反映了材料整体的平均化学组成。通过图5(a)总谱可以看出,复合物中含有的元素有Cu、Al、O、S、C,其中C峰和S峰分别是由污染碳和残余CuSO₄所导致的。图5(b)Al 2p峰的精细谱中出现了2个峰,其中72.65eV的峰对应的是单质Al,75.9eV是Al和O成键形成的峰,说明复合物中含有铝的氧化物。铝的氧化物是单

质铝在空气中氧化形成的钝化膜,又因为 XPS 获得的是材料表面深度 5nm 以内的信息,说明复合物中存在未被完全包覆的 Al 粉颗粒。图 5 (c) Cu 的精细谱中显示其 2p 轨道出现了震激峰,其形状是典型的 Cu 和 O 结合产生的峰,说明 Cu 主要是以 CuO 的形式存在。

2.4 热反应活性分析

使用同步热分析在空气气氛中对比研究了改性前后铝粉的热性能,升温速率为 20 K/min,温度范围为 30~1 200 °C,结果见图 6。

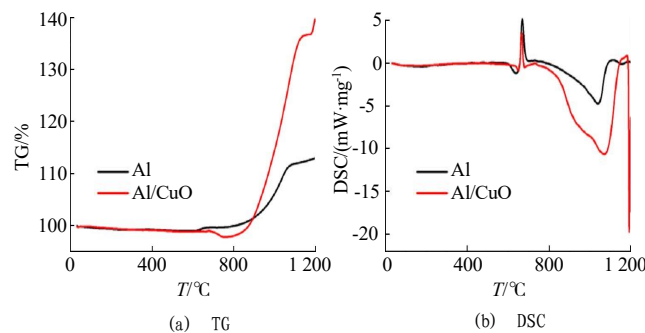


图 6 Al 和 CuO/Al 复合物同步热分析曲线

Fig.6 STA curve of Al and CuO/Al composite particles

从图 6 中分析得到,纯铝粉的重量增加至 112.9%,放出的热量为 34.4mJ/mg, CuO/Al 复合物的重量增加至 139.6%,放出的热量为 108.8mJ/mg, CuO/Al 复合物与 O₂ 燃烧反应程度比纯铝粉提高了 32.5%。文献 [9]报道,铝粉燃烧时铝核先吸热升温熔化成小液滴使得表面的氧化铝膜破裂,然后与氧气接触燃烧。当铝粉燃烧到一定程度后,新生成的氧化铝又会在铝粉表面形成更厚的膜,使得 Al 与 O₂ 隔绝停止反应。因此抑制氧化铝膜的形成,可以提高燃烧效率。本文中的 CuO/Al 复合物在加热过程中,Al 在氧化铝膜破裂后先与壳层的非晶且多孔的 CuO 发生铝热反应,此阶段生成的氧化铝无法在 Al 核表面形成致密的氧化膜。随着 Al 与 CuO 反应的结束,铝核的半径变小,使得 Al 核与氧气接触反应更加充分,因而增大了其燃烧反应程度。此外,铝粉初始粒径越大,比表面积越小,团聚现象越少,燃烧表面形成的铝液滴减少,燃烧更加充分。本文中的铝粉复合物粒度增加幅度较小,且粒度增加的部分是表面包覆层所致,所以粒度的增加对燃烧程度的影响较小。

3 结论

(1) CuO/Al 复合材料是典型的核壳结构,其壳层厚度约为 543.8nm,壳层由大小不一的 CuO 颗粒组成。(2)由于 CuO 在 400°C下无法进行固相晶体的形核-生长过程,使得壳层的 CuO 为非晶态。(3)CuO/Al 复合物含有少量的未被完全包覆的 Al 粉颗粒。(4)在 TG 和 DSC 中,纯铝粉增重至 112.9%,放出热量为 34.4mJ/mg, Al-CuO 复合物的增重至 139.6%,放出热量为 108.8 mJ/mg, Al-CuO 复合物与 O₂ 燃烧反应程度比纯铝粉提高了 32.5%。

参考文献:

- [1] 闫涛,任慧,马爱娥,等. 氟橡胶包覆层对纳米铝粉性能的影响研究[J]. 兵工学报, 2019, 40(8): 1 611-1 617.
- [2] 查明霞,马振叶,徐娟,等. 液相化学法制备纳米铝粉及其表征[J].兵工学报,2014, 35(10): 1 575-1 580.
- [3] Miziolek A. Nanoenergetics: an emerging technology area of national importance[J].Amptiac Quarterly,2002, 6(1): 43-48.
- [4] Wilson D E, Kim K.Combustion of consolidated and confined metastable intermolecular composites[C]//Proceedings of the 43rd AIAA Aerospace Science Meeting Reno,NV,US:AIAA, 2005.
- [5] 庞维强, De Luca T Luigi,等.高活性铝的改性及在化学推进剂中燃烧团聚研究进展[J].固体火箭技术,2019,42(1): 42-53.
- [6] 汪亮,刘华强,刘敏华.包覆铝粉破裂燃烧的实验观测[J].固体火箭技术,1999, 22(2): 40-44.
- [7] Boeanegra P E, Chauveau C. Gfkalp I. Experimental studies on the burning of coated and uncoated micro and nano-sized aluminium particles[J]. Aerospace Science and Technology, 2007(11): 33-38.
- [8] Shafirovicha E, Bocanegra P E. Chauveau C. Ignition of singlenickel coated aluminum particles[J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2005(30): 2 055-2 062.
- [9] Purl P. Multi scale modeling of ignition and combustion of microand nano aluminum particles[D]. Pennsylvania: The Pennsylvla. nia State University, 2008.