

纳米复合物 $\text{PbO} \cdot \text{SnO}_2$ 的制备及对双基和 RDX-CMDB 推进剂燃烧性能的影响

高红旭, 赵凤起, 罗 阳, 郝海霞, 裴 庆, 李上文
(西安近代化学研究所燃烧与爆炸技术重点实验室, 陕西 西安 710065)

摘 要:以 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 NaOH 为原料, 采用室温固相化学反应法制备纳米复合物 $\text{PbO} \cdot \text{SnO}_2$ 。用 X-射线粉末衍射(XRD)、透射电镜(TEM)、傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)和扫描电镜能谱(SEM-EDS)对纳米复合物 $\text{PbO} \cdot \text{SnO}_2$ 的组成、大小、形貌进行表征。研究了纳米复合物 $\text{PbO} \cdot \text{SnO}_2$ 对双基和 RDX-CMDB 推进剂燃烧性能的影响。结果表明, 纳米复合物 $\text{PbO} \cdot \text{SnO}_2$ 的平均粒径约为 40~60 nm, 在 2~20 MPa 压力区, 能明显提高双基推进剂的燃速, 在 10~20 MPa 的压力指数为 0.257。在 2~20 MPa 压力区, 该纳米复合物使 RDX-CMDB 推进剂的燃速有所提高, 与炭黑复合使用时, 其催化效率进一步提高。

关键词:物理化学; 纳米复合物; $\text{PbO} \cdot \text{SnO}_2$; 固相化学反应; 推进剂; 燃烧性能

中图分类号: TJ55; X93

文献标志码: A

文章编号: 1007-7812(2012)06-0015-04

Synthesis of Nanocomposite $\text{PbO} \cdot \text{SnO}_2$ and Its Effect on the Combustion Properties of DB and RDX-CMDB Propellants

GAO Hong-xu, ZHAO Feng-qi, LUO Yang, HAO Hai-xia, PEI Qing, LI Shang-wen

(Science and Technology on Combustion and Explosion Laboratory, Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: Nanocomposite $\text{PbO} \cdot \text{SnO}_2$ was prepared by solid state reaction from $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ with NaOH at room temperature. The composition, particle size and morphology of nanocomposite $\text{PbO} \cdot \text{SnO}_2$ were characterized by XRD, TEM, FT-IR, and SEM-EDS. The effects of nanocomposite $\text{PbO} \cdot \text{SnO}_2$ on the combustion properties of double-base propellant (DB) and composite modified double-base propellant containing cyclotrimethylenetrinitramine (RDX-CMDB) were investigated. The results show that the nanocomposite $\text{PbO} \cdot \text{SnO}_2$, with average grain size of about 40–60 nm, can obviously increase burning rate of DB propellant between 2–20 MPa and decrease the pressure exponent to 0.257 between 10–20 MPa. Nanocomposite $\text{PbO} \cdot \text{SnO}_2$ added together with carbon black brings about RDX-CMDB propellant to possess the higher burning rates.

Key words: physical chemistry; nanocomposite; $\text{PbO} \cdot \text{SnO}_2$; solid state reaction; propellant; combustion property

引 言

近年来, 纳米催化剂对固体推进剂燃烧性能的影响已成为研究热点^[1-9]。但是由于固体推进剂燃烧的特殊性, 不仅要求提高燃速, 还要降低压力指数, 因此并非所有的纳米催化剂都是有效的。实践证明^[10], 多种催化剂的复合使用, 将可获得远远优于单一催化剂的效果。研究发现^[11], 纳米复合氧化物是由多种元素复合而成, 使其在结构和性能上得

到互补和叠加, 加上纳米粒子所具有的各种效应, 从而产生独特的综合性能。

室温固相反应合成纳米材料的方法日益受到重视, 它的突出优点是操作方便, 合成工艺简单, 粒径均匀, 粒度可控, 污染少, 同时又可避免或减少液相中易出现的硬团聚现象。氧化铅、氧化锡都是固体推进剂常用的催化剂, 本实验利用室温固相反应法制备了纳米复合物 $\text{PbO} \cdot \text{SnO}_2$ 粉体, 研究了其对双基和 RDX-CMDB 推进剂燃烧性能的影响。

收稿日期: 2012-11-06; 修回日期: 2012-11-18

基金项目: 国防科技重点实验室基金项目资助(No. 51455040302ZS3502)

作者简介: 高红旭(1973—), 男, 博士, 副研究员, 从事纳米含能材料的制备与性能研究。

1 实 验

1.1 材料与仪器

$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, 分析纯, 天津市化学试剂厂; $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 分析纯, 中国医药(集团)上海化学试剂公司; NaOH , 分析纯, 西安化学试剂厂。

日本理学 D/max-3A 型 X 射线衍射仪(XRD), 铜靶; 日本日立 H-透射电镜; 日本电子 JSM5800 型扫描电镜和能谱(SEM-EDS)联用仪; 美国 Nicolet 公司 60SXR 傅里叶变换红外光谱仪, 溴化钾压片。

1.2 纳米复合物 $\text{PbO} \cdot \text{SnO}_2$ 的制备

将 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 NaOH 按摩尔比 1:1:6 称量, 在室温(25℃)下, 先将 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 混合, 加入一定量的分散剂, 充分研

磨; 再将研细的 NaOH 加入 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 混合物中, 研磨至反应完全, 产物经蒸馏水、乙醇加超声波洗涤多次, 抽滤后, 于 80℃ 烘干, 即得纳米复合物 $\text{PbO} \cdot \text{SnO}_2$ 粉末。

1.3 固体推进剂的制备

双基推进剂样品的基础配方(质量分数)为: 双基黏合剂 89%, 邻苯二甲酸二乙酯(DEP) 8.5%, 助剂 2.5%; RDX-CMDB 推进剂样品的基础配方为: 双基黏合剂 66%, RDX 26%, 吉纳 5%, 助剂 3.0%, 均按 500g 配料, 催化剂为外加量, 样品组分如表 1 所示; 对照组空白推进剂样品不含催化剂, 其他组分相同。固体推进剂样品采用吸收-驱水-放熟-压延-切成药条的常规无溶剂压伸成型工艺制备。

表 1 推进剂样品组分

Table 1 Formulations of propellant sample

样品编号	$\omega(\text{RDX})/\%$	催化剂	催化剂粒度/nm	$\omega(\text{催化剂})/\%$	$\omega(\text{炭黑})/\%$
H ₀	0	无			
H ₁	0	$\text{PbO} \cdot \text{SnO}_2$	40~60	2.5	0
H ₂	0	PbO 和 SnO_2 混合物	普通(μm)	2.5	0
H ₃	26	无			
H ₄	26	$\text{PbO} \cdot \text{SnO}_2$	40~60	3.0	0
H ₅	26	$\text{PbO} \cdot \text{SnO}_2$	40~60	3.0	0.5

1.4 推进剂燃速测定

燃速采用靶线法测定。将处理过的 $\Phi 5 \text{ mm} \times 150 \text{ mm}$ 小药柱侧面用聚乙烯醇溶液浸渍包覆 6 次并晾干, 在充氮缓动式燃速仪中进行燃速测试, 试验温度为 20℃, 压力为 2~20 MPa。

2 结果与讨论

2.1 室温固相反应

根据固相反应原理^[12], 典型的固相反应分为扩散、反应、成核和生长。根据热力学公式吉布斯自由能变 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ ^[13], 固体反应中熵变 ΔS 近似为 0, 而反应得以进行的前提条件是吉布斯自由能变 $\Delta G < 0$, 则反应的焓变 $\Delta H < 0$, 因此该反应为放热反应, 又由于固相反应无化学平衡, 反应一旦开始即可进行完全。

室温固相反应制备纳米复合物 $\text{PbO} \cdot \text{SnO}_2$ 反应如下:



反应中间产物 $\text{Sn}(\text{OH})_4$ 和 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 均为两性氢氧化物, 由于反应放出大量的热, 使其直接分解为纳米复合物 $\text{PbO} \cdot \text{SnO}_2$, PbO 和 SnO_2 互相进

入对方的晶格, 抑制晶粒的生长, 掺杂造成结构失配, 形成缺陷^[14], 导致晶体晶化程度较差, 大部分形成非晶微粒。

由反应机理可以认为: 由于固相反应中扩散很慢, 成核原子或分子仅限于很小的范围内; 分散剂包覆在纳米复合物 $\text{PbO} \cdot \text{SnO}_2$ 表面, 阻止其继续长大及团聚。因此由室温固相反应可得到纳米复合物 $\text{PbO} \cdot \text{SnO}_2$ 。

2.2 X 射线衍射分析

图 1 为纳米复合物 $\text{PbO} \cdot \text{SnO}_2$ 的 X 射线图谱。

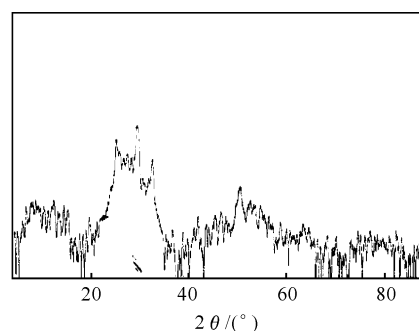


图 1 纳米复合物 $\text{PbO} \cdot \text{SnO}_2$ 的 X 射线衍射图

Fig. 1 XRD pattern of nanocomposite $\text{PbO} \cdot \text{SnO}_2$ powder

由图 1 可看出,复合物的衍射峰信号低且峰形变宽,说明产物多为非晶微粒。铅和锡属于同一主族,更易于掺杂,在研磨条件下发生固相反应,化学反应快速成核,进而形成非晶纳米微粒。从主要衍射峰与 JCDs 卡对照可知,该复合物中存在 PbO 和 SnO₂,并且特征衍射峰明显变宽。

2.3 透射电镜和扫描电镜能谱分析

图 2 为纳米复合物 PbO · SnO₂ 的透射电镜和扫描电镜照片。由图 2(a)可看出,纳米颗粒的分散性不是很好,有团聚现象,实验表明该复合物为软团聚。由图 2(b)可看出,用表面活性剂作分散剂,经超声波分散可以得到分散性较好的纳米颗粒,平均粒径约为 40~60 nm。

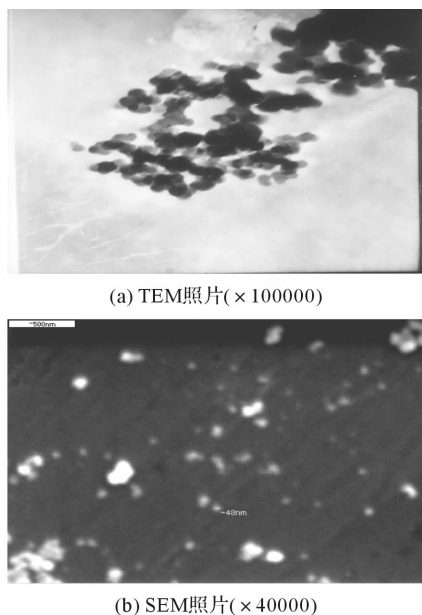


图 2 纳米复合物 PbO · SnO₂ 的 TEM 和 SEM 照片(×40000)

Fig. 2 TEM and SEM image of nanocomposite PbO · SnO₂(×40000)

图 3 为纳米复合物 PbO · SnO₂ 扫描电镜 EDS 定量分析谱图。

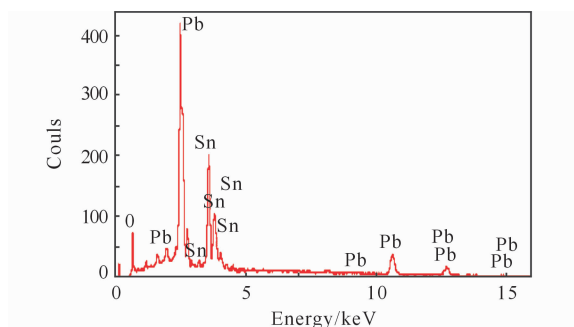


图 3 纳米复合物 PbO · SnO₂ 的 EDS 谱

Fig. 3 EDS pattern of nanocomposite PbO · SnO₂

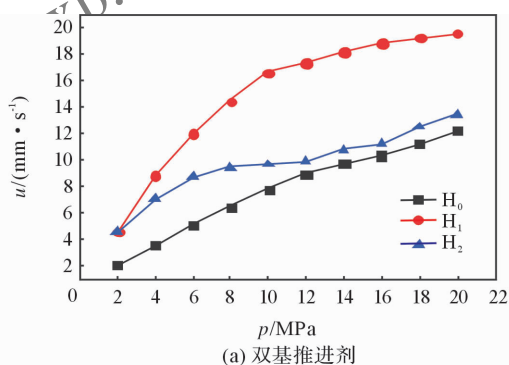
由图 3 可以看出,该纳米复合物粉末组分定性为 Sn、Pb、O 元素,结果表明,该纳米复合物体相分析较纯,证实为铅和锡的复合氧化物,没有检测到其他杂质。

2.4 红外分析

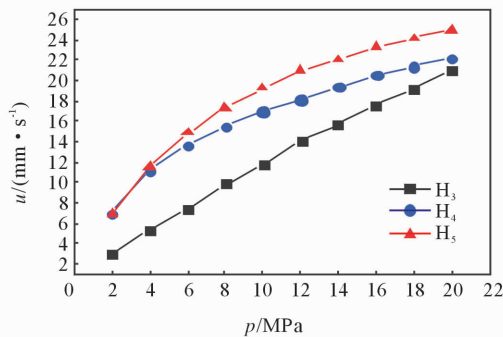
红外分析可知,纳米复合物 PbO · SnO₂ 为无机物,特征吸收峰在 400~600 cm⁻¹ 区域内的强峰(526 cm⁻¹);1300~1700 cm⁻¹ 区域内吸收峰说明该纳米颗粒表面存在少量的有机物,可能为表面活性剂;在 1630 cm⁻¹ 处吸收峰为水的弯曲振动峰。而 3408 cm⁻¹ 左右的吸收峰表明颗粒表面存在大量 -OH 基团,原因可能是:一方面由于纳米粒子比表面积大、表面能高,易于吸附少量的水和有机溶剂(如醇等);另一方面可能是纳米氧化物中 M-O(M 为金属元素)键的极性较大,表面吸附的水因极化发生解离,容易形成羟基。通过红外分析可知,所制备的纳米复合物 PbO · SnO₂ 表面存在大量羟基。

2.5 纳米催化剂对双基系推进剂燃速特性的影响

研究了纳米复合物 PbO · SnO₂ 对双基和 RDX-CMDB 推进剂燃速的影响,结果如图 4 所示。



(a) 双基推进剂



(b) RDX-CMDB 推进剂

图 4 含纳米复合物 PbO · SnO₂ 双基和 RDX-CMDB 推进剂的燃速-压力曲线

Fig. 4 Relation between burning rate and pressure for DB and CMDB propellant containing nanocomposite PbO · SnO₂

由图 4(a)可知,加入纳米复合物 PbO · SnO₂ 后在双基推进剂 2~20 MPa 的燃速明显提高,在

4 MPa 的燃速比空白样增加 1.49 倍,表明纳米复合物 $\text{PbO} \cdot \text{SnO}_2$ 在不同的压力下均表现出较高的催化活性;在 10~20 MPa 的压力指数为 0.257,表现出在较宽压力范围内降低压力指数的能力,形成高压段较宽的平台燃烧效应。另外,高压平台区有向 20MPa 以上更高压力区延展的趋势。

与纳米复合物 $\text{PbO} \cdot \text{SnO}_2$ 相比,普通 PbO 和 SnO_2 混合物在 2~20 MPa 均能更大幅度地提高燃速,并较好地改善推进剂的燃烧性能。普通 PbO 和 SnO_2 混合物在 2~10 MPa 有一定的催化效果,推进剂燃速增加明显,6~12 MPa 的压力指数为 0.18,形成一个平台效应;但在高压下(12 MPa 以上),燃速没有明显增加,压力指数也没有变化。纳米复合物 $\text{PbO} \cdot \text{SnO}_2$ 不仅在所测试压力段使推进剂燃速大幅度增加,且在高压段形成较宽的平台燃烧效应,高压平台有往 20 MPa 以上更高压力区延展的趋势。

由图 4(b)可知,纳米 $\text{PbO} \cdot \text{SnO}_2$ 催化剂使 RDX-CMDB 推进剂在 2~20 MPa 的燃速均有所提高,特别是在 2~10 MPa 的燃速增加幅度最大,2 MPa 时燃速是空白配方燃速的 2.25 倍,催化效率最大;在 10 MPa 以上,燃速增加的幅度变小,催化效率降低;在 8~20 MPa 纳米复合物 $\text{PbO} \cdot \text{SnO}_2$ 使 RDX-CMDB 推进剂的压力指数降至 0.55。当纳米复合物 $\text{PbO} \cdot \text{SnO}_2$ 与炭黑复配时,使 RDX-CMDB 推进剂的燃速进一步增大,特别是在高压段增加幅度较大,如在 8MPa 的燃速是空白配方燃速的 1.76 倍,比含纳米复合物 $\text{PbO} \cdot \text{SnO}_2$ 的配方的燃速增加了 11.33%,在 10~20 MPa 压力指数为 0.56,根据固体推进剂“铅-铜-炭”催化燃烧理论,若再加入合适的铜盐和炭黑,有望获得较低的压力指数。

3 结 论

(1) 以 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 NaOH 为原料,采用室温固相化学反应法制备出纳米复合物 $\text{PbO} \cdot \text{SnO}_2$ 粉体,平均粒径约为 40~60 nm,颗粒表面存在大量 -OH 基团。

(2) 纳米复合物 $\text{PbO} \cdot \text{SnO}_2$ 在 2~20 MPa 压力区均明显提高双基推进剂的燃速,在 10~20 MPa 的压力指数为 0.257;与普通 PbO 与 SnO_2 混合物相比,纳米复合物 $\text{PbO} \cdot \text{SnO}_2$ 在 2~20 MPa 能更大幅度地提高燃速。

(3) 纳米复合物 $\text{PbO} \cdot \text{SnO}_2$ 使 RDX-CMDB 推进剂在 2~20 MPa 的燃速均有所提高,在 8~

20 MPa RDX-CMDB 推进剂压力指数下降至 0.55。当纳米复合物 $\text{PbO} \cdot \text{SnO}_2$ 与炭黑复配时,RDX-CMDB 推进剂的燃速可进一步提高。

参考文献:

- [1] 赵风起,覃光明,蔡炳源. 纳米材料在火炸药中的应用研究现状及发展方向[J]. 火炸药学报, 2001, 24(4): 61-65.
ZHAO Feng-qi, QIN Guang-ming, CAI Bing-yuan. Research status and development trends of nanometer materials in the application of propellants and explosives [J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2001, 24(4):61-65.
- [2] 赵风起,高红旭,陈沛,等. 纳米材料在固体推进剂中的应用研究及其作用机理[J]. 纳米科技, 2004, 1(2): 16-19.
ZHAO Feng-qi, GAO Hong-xu, CHEN Pei, et al. Applied research and action mechanism of nanometer materials in solid rocket propellant [J]. Nanoscience Technology, 2004, 1(2): 16-19.
- [3] 高红旭,赵风起,罗阳,等. 纳米 PbTiO_3 的制备及其燃烧催化性能[J]. 纳米科技, 2004, 1(3): 18-22.
ZHAO Feng-qi, GAO Hong-xu, LUO Yang, et al. Preparation of nanometer PbTiO_3 powder and its catalysis in double-base solid propellant combustion [J]. Nanoscience Technology, 2004, 1(3): 18-22.
- [4] 马凤国,季树田,吴文辉,等. 纳米氧化铅作为燃烧催化剂的应用研究[J]. 火炸药学报, 2000, 23(2): 13-15.
MA Feng-guo, JI Shu-tian, WU Wen-hui, et al. Study on the nanometer-sized lead oxide for the burning rate catalysts [J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2000, 23(2): 13-15.
- [5] 陈福泰,罗运军,多英全,等. 纳米级碳酸铅在 NEPE 推进剂中的应用[J]. 推进技术, 2000, 21(1):82-85.
CHEN Fu-tai, LUO Yun-jun, DUO Ying-quan, et al. Effects of nanometer PbCO_3 on combustion behavior of NEPE propellant [J]. Journal of Propulsion Technology, 2000, 21(1): 82-85.
- [6] 洪伟良,赵风起,刘剑洪,等. 纳米 PbO 和 Bi_2O_3 粉的制备及对推进剂燃烧性能的影响[J]. 火炸药学报, 2001,24(3): 7-9.
HONG Wei-liang, ZHAO Feng-qi, LIU Jian-hong, et al. Synthesis of nanocomposite $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{SnO}_2$ and its effect on thermal decomposition of RDX [J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2001, 24(3): 7-9.

- [4] Kohga M, Tsuzuki H. Crystal habit modification of ammonium perchlorate by ethylene glycol [J]. *Advanced Powder Technology*, 2010, 21(4):443-447.
- [5] MA Zhen-ye, LI Feng-sheng, BAI Hua-ping. Effect of Fe_2O_3 in $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AP}$ composite particles on thermal decomposition of AP and on burning rate of the composite propellant [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2006, 31(6):447-451.
- [6] LIU Peng, KONG Jiang-rong, XU Xu-dong, et al. Preparation and catalytic activity of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CNT}$ to thermal decomposition of ammonium perchlorate [J]. *Advanced Materials Research*, 2012 (396-398): 837-840.
- [7] SHI Feng, Pohl M M, Brückner A. Tuning catalytic activity between homogeneous and heterogeneous catalysis; Improved activity and selectivity of free nano- Fe_2O_3 in selective oxidations [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2007, 46(46):8866-8868.
- [8] LIU Lei-li, LI Feng-sheng, TAN Ling-hua, et al. Effects of nanometer Ni, Cu, Al and NiCu powders on the thermal decomposition of ammonium perchlorate [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2004, 29(1):34-38.
- [9] JIANG Hong-jin, ZHU Ling-bo, Moon K, et al. The preparation of stable metal nanoparticles on carbon nanotubes whose surfaces were modified during production [J]. *Carbon*, 2007, 45(3):655-661.
- [10] GUO Lian-gui, SONG Wu-lin, HU Ma-lin, et al. Preparation and reactivity of aluminum nanopowders coated by hydroxyl-terminated polybutadiene (HTPB) [J]. *Applied Surface Science*, 2008, 254:2413-2417.
- [11] MA Zhen-ye, LI Cheng, WU Ru-jun, et al. Preparation and characterization of superfine ammonium perchlorate (AP) crystals through ceramic membrane anti-solvent crystallization [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2009, 311(21):4575-4580.
- [12] MA Zhen-ye, WU Ru-jun, SONG Jun, et al. Preparation and characterization of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ammonium perchlorate}$ (AP) nanocomposites through ceramic membrane anti-solvent crystallization [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2012, 37:183-190.
- [13] 胡磊, 马振叶, 纪明卫, 等. 纳米 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{端羟基聚丁二烯}(\text{HTPB})$ 复合粒子的制备与表征 [J]. *化学学报*, 2011, 69(24):3028-3032.
- HU Lei, MA Zhen-ye, JI Ming-wei, et al. Preparation and characterization of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{HTPB}$ composite nanoparticle [J]. *Acta Chimica Sinica*, 2011, 69(24):3028-3032.
- [14] Longuet B, Gillard P. Experimental investigation on the heterogeneous kinetic process of the low thermal decomposition of ammonium perchlorate particles [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2009, 34(1):59-71.
- [15] Lemine O M. Microstructural characterisation of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles using XRD line profiles analysis, FE-SEM and FT-IR [J]. *Superlattices and Microstructures*, 2009, 45(6):576-582.

(上接第 18 页)

- [7] 邓鹏图. 纳米过渡金属氧化物的制备及其在固体推进剂催化燃烧中的应用 [D]. 长沙: 国防科学技术大学, 1997.
- DENG Peng-tu. Nano preparation of transition metal oxides in the catalytic combustion of solid propellant [D]. Changsha: National University of Defense Technology, 1997.
- [8] 徐宏, 刘剑洪, 陈沛, 等. 纳米氧化镧对黑索今热分解的催化作用 [J]. *推进技术*, 2002, 23(4): 329-331.
- XU Hong, LIU Jian-hong, CHEN Pei, et al. Effect of nanometer-sized lanthanum oxide on catalyzing decomposition of cyclotrimethylenetriamine [J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2002, 23(4): 329-331.
- [9] Mench M M. Propellant burning rate enhancements and thermal Behavior of ultra-fine powder (ALEX) [C]// 29th Int Annu Conf of ICT. Karlsruhe: ICT 1998.
- [10] 王伯羲, 冯增国, 杨荣杰. 火炸药燃烧理论 [M]. 北京: 北京理工大学出版社, 1997.
- [11] 高红旭, 赵凤起, 陈沛, 等. 含纳米复合氧化物的双基推进剂燃烧特性 [C]// 第二届中国西安纳米科技研讨会论文集. 西安: 西安交通大学, 2003.
- [12] 忻新泉, 周益明, 牛云垠. 低热固相化学反应 [M]. 北京: 高等教育出版社, 2010.
- [13] 孙峰, 袁中直, 李伟善. 低温固相反应法在纳米电极材料合成中的应用 [J]. *辽宁化工*, 2003, 32(3): 122-125.
- SUN Feng, YUAN Zhong-zhi, LI Wei-shan. Application of low heating solid state reaction in synthesis of nanophase electrode materials [J]. *Liaoning Chemical Industry*, 2003, 32(3): 122-125.
- [14] 仲维卓, 华素坤. 晶体生长形态学 [M]. 北京: 科学出版社, 1999: 400-401.