

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2018.05.007

# 纳米 NiO 制备方法及其对钨系延期药性能的影响研究<sup>\*</sup>

张辉建<sup>①</sup> 黄寅生<sup>①</sup> 李 瑞<sup>②</sup> 汪 芳<sup>③</sup>

①南京理工大学化工学院(江苏南京,210094)

②南京理工大学智能弹药技术国防重点实验室(江苏南京,210094)

③安徽神剑科技股份有限公司(安徽合肥,230000)

[摘 要] 为了探究纳米氧化镍(NiO)在烟火药剂中作为催化剂的应用前景,以 NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O 和 NaOH 为原料,通过固相合成法制备出分散性良好的纳米 NiO,采用 X 射线衍射仪(XRD)和扫描电子显微镜(SEM)对产物的粒径、形貌进行了表征,用差示扫描量热仪(DSC)研究了它的热性能。结果表明,纳米 NiO 与标准绿镍矿非常吻合,形状为球状颗粒,大小均一,形貌规整,平均粒径在 30~40 nm。在钨系延期药中加入粒径为 30~40 nm 的 NiO 后,延期药的平均燃速提高了 6.1%,燃速标准偏差为 0.035 mm/s,DSC 法对钨系延期药的分析结果表明,吸热峰和两个放热峰的起始温度分别前移了 56.2、84.1、134.4℃,表明纳米 NiO 对钨系延期药的分解具有重要的影响。

[关键词] 纳米 NiO;固相合成;钨系延期药;热性能

[分类号] TJ45;TQ565

## Synthesis of Nano-NiO and Its Effect on Performance of Tungsten Type Delay Composition

ZHANG Huijian<sup>①</sup>, HUANG Yinsheng<sup>①</sup>, LI Rui<sup>②</sup>, WANG Fang<sup>③</sup>

①School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology (Jiangsu Nanjing, 210094)

② National Defense Key Laboratory of Intelligent Ammunition Technology (Jiangsu Nanjing, 210094)

③ Anhui Shenjian Technology Co., Ltd. (Anhui Hefei, 230000)

[ABSTRACT] In order to explore the application prospects of nano-NiO as a catalyst in pyrotechnic agents, NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O and NaOH were used as raw materials to prepare nano-NiO with good dispersion by solid-phase synthesis method. X-ray diffractometer (XRD) and scanning electron microscope (SEM) were used to characterize the particle size and morphology of the product. Thermal properties were studied by differential scanning calorimetry (DSC). Results show that the prepared nano-NiO is in good agreement with the standard green nickel ore. The shape of the spherical NiO is uniform in size, regular in morphology, and the average particle size is in the range of 30-40 nm. After addition of 30-40 nm NiO to the tungsten-based delay agent, the average burning velocity increased by 6.1% and the standard deviation of the burning velocity was 0.035 mm/s. The endothermic peak and two exothermic peaks for the tungsten deferred product in the DSC measurement shift forward by 56.2℃, 84.1℃, and 134.4℃, respectively, indicating that the nano-NiO has significant influence on the decomposition of the tungsten-based delayed charge.

[KEYWORDS] nanometer NiO; solid-phase synthesis; tungsten type delay composition; thermal characteristic

## 引言

近年来,延期药控制点火和起爆技术在军事、民

用领域中的应用获得了迅速发展。钨系延期药使用较为普遍,是国内外军事、民用领域皆用的优良延期药<sup>[1-2]</sup>。钨系延期药的组分是钨(W)粉、高氯酸钾(KClO<sub>4</sub>)、铬酸钡(BaCrO<sub>4</sub>)的混合物。随着时代的

<sup>\*</sup> 收稿日期:2018-05-18

作者简介:张辉建(1994-),男,硕士,主要从事消防安全技术方面的研究。E-mail:nustaqgc2016@163.com

通信作者:黄寅生(1962-),男,博士,教授,主要从事军事化学与烟火技术的研究。E-mail:984304480@qq.com

发展,无论是军事领域还是民用领域,对钨系延期药性能的要求越来越高,钨系延期药的性能在一定程度上制约着相关技术的发展。由于纳米材料可以较好地催化反应、控制反应进行甚至是改变反应历程,因此不断被引入到延期药中,用于改善延期药的性能。近年来,在纳米材料对烟火药反应影响的研究方面,亦有不少研究成果<sup>[3]</sup>。

氧化镍(NiO)是一种典型的 p 型半导体,具有良好的热敏和气敏等特性<sup>[4]</sup>。由于纳米 NiO 具有表面效应、小尺寸效应、量子尺寸效应和宏观量子隧道效应,从而使纳米 NiO 有优异的催化性能等<sup>[5]</sup>。Ni<sup>2+</sup> 具有 3D 轨道,对多电子氧有择优吸收的倾向,对其他还原气体也有活化作用,并对还原气体的 O<sub>2</sub> 起催化作用,在有机物的分解合成、转化过程中, NiO 是良好的催化剂。吴彬福等<sup>[6]</sup>采用溶胶-凝胶法制备了纳米 NiO 催化剂,通过实验证明了纳米 NiO 具有较好的低温催化乙烷催化脱氢(ODHE)性能。纳米 NiO 的制备方法有很多<sup>[7]</sup>,包括液相法、固相等。液相法中,主要采用含镍(Ni)的盐类,如氯化镍(NiCl<sub>2</sub>)、硫酸镍(NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O)、硝酸镍 Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 等,沉淀剂也各不相同,大多采用 NaOH 为沉淀剂,近期也有学者采用氨水为沉淀剂<sup>[8]</sup>,但是前者腐蚀性大,后者不够稳定,且有较强的刺激性气味。固相法以其无溶剂、选择性强、产率高、能耗低、操作简单等优点,而被广泛用于合成化学,目前,低温固相化学反应作为合成纳米材料的新途径也受到了广泛的关注<sup>[9]</sup>。

本文中,采用固相合成纳米 NiO,并研究其对钨系延期药的燃烧性能及热分解的影响。

1 实验部分

1.1 原料及仪器

原料: NiO、NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O、NaOH、硝酸钡(浓度为 0.01 mol/m<sup>3</sup>)、去离子水、无水乙醇、KClO<sub>4</sub>、BaCrO<sub>4</sub>、W 粉、硝化棉、乙酸乙酯。

仪器与使用条件: D8 Advance X 射线衍射仪,德国 Bruker AXS GmbH,测试范围 2θ 为 0°~85°,扫描速度步长 0.050 257 0°; S\_4800 型场发射扫描电子显微镜,日本日立公司,样品测试前喷金处理; DSC204 F1 型差示扫描量热仪,德国耐驰公司,热分析温度范围为 50~800 ℃,升温速率均为 10 ℃/min,氮气气氛。

1.2 纳米 NiO 的制备

分别称取 26.2 g NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O 和 8 g 的 NaOH

置于研钵中,充分研磨 0.5 h 以上,固体反应物充分混合,颜色成草绿色,接着在很快的时间内颜色变为浅绿色,且反应物黏结成块,继续研磨数分钟,将固相产物用去离子水洗涤,用 0.01 mol/m<sup>3</sup> 的硝酸钡溶液检测,洗至无 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 为止,再用无水乙醇洗涤 2~3 次,于真空烘箱中 85 ℃干燥 2 h,再于马弗炉中 300 ℃下焙烧 3 h,便得到黑色纳米 NiO 粉末。

1.3 钨系延期药的制备

按照 W 粉、BaCrO<sub>4</sub>、KClO<sub>4</sub> 质量比为 0.35 : 0.55 : 0.10,称取 W 12.6 g、BaCrO<sub>4</sub> 19.8 g、KClO<sub>4</sub> 3.6 g,再将称好的药剂于 70 ℃下干燥数小时,过 200 目筛 3 遍;将称取好的药剂平均分成 3 份,每份为 11 g,编号 1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup>、3<sup>#</sup>,见表 1。1<sup>#</sup>为空白对照组,在 2<sup>#</sup>加入质量分数 4% 的普通 NiO,3<sup>#</sup>中加入质量分数 4% 的上述纳米 NiO,过筛混匀。添加质量分数 2% 的硝化棉作为黏合剂;准确称取 0.24 g 的硝化棉,用乙酸乙酯溶液溶解;添加适量的该溶液于备好的钨系延期药中,放到机器上混匀、干燥、研磨。

表 1 钨系延期药配方(质量分数)

Tab. 1 Ingredients of the tungsten type delay composition(mass fraction)

药品编号	KClO4/ %	BaCrO4/ %	W/ %	添加物
1 <sup>#</sup>	10	55	35	—
2 <sup>#</sup>	10	55	35	普通 4% NiO
3 <sup>#</sup>	10	55	35	纳米 4% NiO

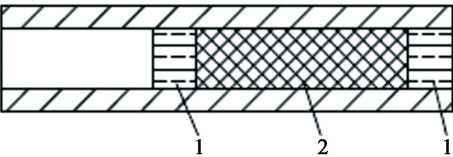
1.4 延期体的制备

延期体的管壳采用 45<sup>#</sup> 钢,外径为 7 mm,内径为 4 mm,长度为 30 mm。利用压药机对装入延期体的药剂进行压药,压药的壓力为 5.3 MPa,分 4 次压药:第一次称取 30 mg 黑火药,装入延期体内,压药,测量此时的黑火药的高度 L<sub>1</sub>;第二次称取 250 mg 延期药,装入延期体,压药;第三次称取 250 mg 延期药,装入延期体,压药,测量此时黑火药和延期药的整体长度 L<sub>2</sub>;第四次称取 30 mg 黑火药,装入延期体内,压药。经过以上步骤,延期体的压药完成,其中延期药的总长度为 L = L<sub>2</sub> - L<sub>1</sub>。延期体的剖面结构见图 1。

2 结果与讨论

2.1 XRD 测试结果分析

图 2 为纳米 NiO 的 XRD 图。从图 2 可知,由固相法制备的纳米 NiO 与标准绿镍矿非常吻合,为六



1 – 黑火药;2 – 钨系延期药。  
图1 延期体剖面结构

Fig.1 Profile structure of the delay body

方晶系,在 36.96° (111), 43.08° (200), 62.56° (220), 74.92° (311), 78.72° (222) 处出现特征衍射峰。根据 Scherrer 公式  $D_c = K\lambda/\beta\cos\theta$ , 纳米 NiO 粒径小,所以峰形较宽。峰形强度较大,说明结晶效果较好。

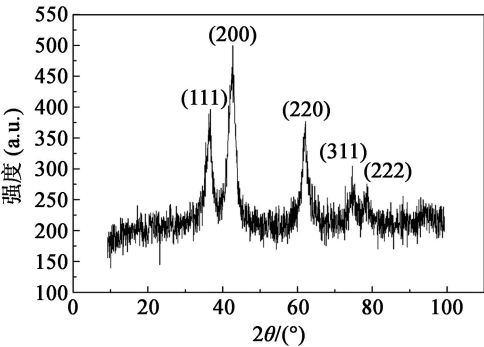


图2 纳米 NiO 的 XRD 图  
Fig.2 XRD pattern of nano-NiO

2.2 SEM 结果分析

图3为纳米 NiO 的 SEM 照片。由图3可知,所制备纳米 NiO 为球状,且分散性较好,颗粒大小均一,粒径分布均匀,形貌规整,平均粒径在 30 ~ 40 nm 之间。

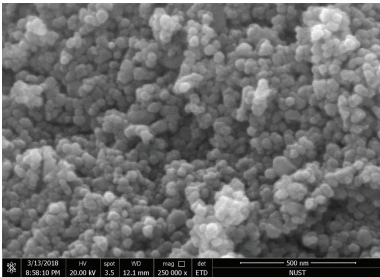


图3 纳米 NiO 的 SEM 图  
Fig.3 SEM image of nano-NiO

2.3 燃速的测试

采用 30 帧/s 的摄像机观察记录钨系延期药的燃烧过程,发爆器作为点火装置,导爆管作为点火源,从导爆管起爆开始录像,第一次看见火花,说明黑火药点着,然后将能量传递给钨系延期药,待钨系延期药燃烧完毕,第二次看见火花,即是延期体尾部

的黑火药燃烧,这时停止计时。计算第一次火花的最后一张到第二次看见火花的第一张的帧数,乘以每一帧的时间,即可算出钨系延期药的燃烧时间,记为  $t_c$ 。根据燃速公式:  $V = L/t$ ,可算出钨系延期药的燃速。

平均燃速

$$\bar{V} = \frac{V_1 + V_2 + \cdots + V_n}{n}; \tag{1}$$

燃速标准差

$$S_V = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (V_i - \bar{V})^2}{n}}. \tag{2}$$

式中:  $n$  表示燃速的水平个数;  $V_i$  表示该水平下的燃速, mm/s; 延期药的装药长度  $L = L_2 - L_1$ , mm; 燃烧时间  $t$ , s。由式(1)、式(2)可得表2所列结果。

表2 燃速测试结果

Tab.2 Test results of burning velocity

mm · s <sup>-1</sup>				
样品 编号	燃速 $V$	平均燃速 $\bar{V}$	燃速标准 偏差 $S_V$	
1 <sup>#</sup>	1.562	1.453	1.523	0.044
	1.492	1.572		
	1.511	1.484		
	1.553	1.562		
2 <sup>#</sup>	1.618	1.512	1.536	0.050
	1.506	1.525		
	1.543	1.536		
	1.525	1.518		
3 <sup>#</sup>	1.693	1.607	1.616	0.035
	1.604	1.651		
	1.634	1.662		
	1.570	1.593		

由表2可知,1<sup>#</sup>基药平均燃速 1.523 mm/s, 燃烧标准偏差 0.044 mm/s; 2<sup>#</sup>添加普通 NiO 后的钨系延期药平均燃速 1.536 mm/s, 燃烧标准偏差 0.050 mm/s; 3<sup>#</sup>添加纳米 NiO 后的钨系延期药平均燃速为 1.616 mm/s, 燃烧标准偏差为 0.035 mm/s。所以, 加入纳米 NiO 和普通 NiO 后, 钨系延期药燃速均有变化, 加入纳米 NiO 后, 燃速提高了 0.093 mm/s, 燃烧标准偏差减小了 0.009 mm/s。由此得到, 加入质量分数 4% 的纳米 NiO 对钨系延期药的燃烧性能有明显影响, 提高了其燃速和燃烧稳定性。

2.4 热分析

对 1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup>、3<sup>#</sup>试样分别进行 DSC 分析, 结果如图 4 所示。由图 4 可知, 加入纳米 NiO 后, 钨系延期药的吸热峰和放热峰都有明显变化, 吸热峰和两个放

热峰的起始温度比未加纳米 NiO 时前移了很多。郑思友等<sup>[10]</sup>对钨系延期药热分解动力学进行研究,钨系延期药的总的反应式为

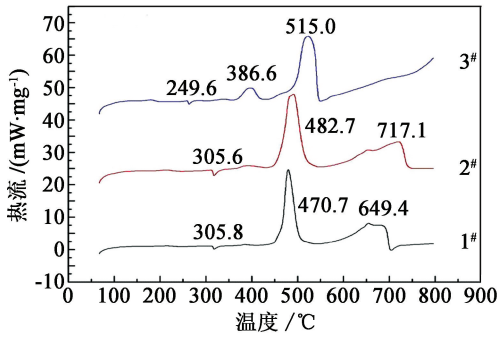
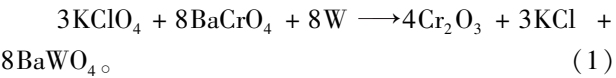


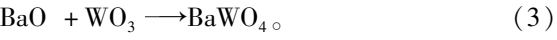
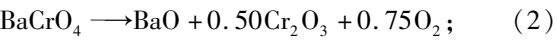
图 4 3 种不同配方钨系延期药的 DSC 曲线  
Fig.4 DSC curves of three different kinds of tungsten type delay composition

在不同阶段,反应的类型和参加反应的物质不一样。

第一阶段,在 200 ℃到 310 ℃,首先是 KClO<sub>4</sub> 的晶型开始发生改变(由正交晶型转变为立方晶型),吸热,同时热容发生改变,故此处吸热峰为 KClO<sub>4</sub> 晶型转变吸热峰。

第二阶段,随着体系温度的升高,380 ℃到 717 ℃,出现两个放热峰。查文献可知<sup>[11]</sup>,KClO<sub>4</sub>、BaCrO<sub>4</sub> 均为离子型晶体,前一个放热峰的温度还没有达到 BaCrO<sub>4</sub> 晶格扩散的塔姆曼温度,因而这一阶段的反应是 W 与 O<sub>2</sub> 的反应:W + 1.5O<sub>2</sub> → WO<sub>3</sub>。

第三阶段,随着体系温度的继续升高,达到了 BaCrO<sub>4</sub> 晶格松弛的塔姆曼温度<sup>[12]</sup>,这时 BaCrO<sub>4</sub> 与 W 之间发生反应并放出大量热。此时反应为



由表 3 可知,1<sup>#</sup>和 2<sup>#</sup>由于 KClO<sub>4</sub> 的晶型转变过程,出现第一个吸热峰的温度在 305.8 ℃左右;而 3<sup>#</sup>加入了纳米 NiO,出现第一个吸热峰的温度则在 249.6 ℃左右,提前了 56.2 ℃,降低了钨系延期药反应的活化能,降低了体系的能量。1<sup>#</sup>钨系延期药的第一个放热峰温度在 470.7 ℃,2<sup>#</sup>放热峰在 482.7 ℃,后移了 12 ℃,3<sup>#</sup>在 386.6 ℃,提前了 84.1 ℃。1<sup>#</sup>钨系延期药的第二个放热峰在 649.4 ℃;2<sup>#</sup>第二个放热峰在 717.1 ℃,后移了 67.7 ℃;3<sup>#</sup>的第二个放热峰在 515.0 ℃,前移了 134.4 ℃。由此可知,纳米 NiO 能够明显地催化钨系延期药的分解反应。因为纳米 NiO 的粒径在 30 ~ 40 nm 左右,具有比较

大的比表面积,表面原子数多及表面原子配位不饱和,形成大量的悬挂键和不饱和键,致使纳米 NiO 具有较高的表面活性,更有利于催化反应的进行。钨系延期药的反应是一个固相反应,同一般的固相反应进行步骤一样。第一步是吸着现象;第二步是在界面上或均相区内进行原子反应;第三步是反应在固体界面上或内部形成新物相核,即成核反应;第四步反应通过界面和相区输运,包括扩散和迁移。在此反应中,由于纳米 NiO 粒径小,更加容易扩散到 KClO<sub>4</sub>、BaCrO<sub>4</sub> 内部,再加上受热,使 KClO<sub>4</sub> 晶格松弛,晶格振动振幅加大,晶格扩散加快;随温度升高,振幅进一步加大,特别是达到熔点温度时保持固体能力减弱而呈液态,使 KClO<sub>4</sub> 没有达到理论上的塔姆曼温度即开始吸热分解,放出游离氧。纳米 NiO 的比表面积较大,使 KClO<sub>4</sub> 与 W 粉的接触面积变大,W 表面更容易吸着氧<sup>[13]</sup>,随后在吸着的界面上发生反应,因此在加入纳米 NiO 后,钨系延期药的分解温度提前。

表 3 3 组试样的热分解温度

Tab.3 Decomposition temperature of the three samples

样品 编号	℃		
	第一个吸热峰	第一个放热峰	第二个放热峰
1 <sup>#</sup>	305.8	470.7	649.4
2 <sup>#</sup>	305.6	482.7	717.1
3 <sup>#</sup>	249.6	386.6	515.0

3 结 论

1)以 NiSO<sub>4</sub> · 6H<sub>2</sub>O 和 NaOH 为原料,可以制备出分散性良好、平均粒径在 30 ~ 40 nm 的纳米 NiO。

2)普通 NiO 能够增加钨系延期药的燃速,燃速提高了 0.85%,燃速标准偏差为 0.050 mm/s,但是对其热分解性起不到催化作用。

3)纳米 NiO 能够明显地加速钨系延期药的燃烧,平均燃速 1.616 mm/s,燃速提高了 6.1%,燃速标准偏差为 0.035 mm/s,且其对钨系延期药的热分解性能影响明显,其吸热峰和两个放热峰的起始温度分别前移了 56.2、84.1、134.4 ℃。

参 考 文 献

[1] 吴幼成,宋敬埔. 延期药技术综述[J]. 爆破器材, 2000,29(2):23-27.



WU Y C, SONG J P. Technology of delay compositions; a review [J]. Explosive Materials, 2000, 29(2):23-27.

[2] VAIDYA S, DANDEKAR D. Delay-power performance comparison of multipliers in VLSI circuit design[J]. International Journal of Computer Networks & Communications, 2010, 2(4):47-56.

[3] 高红旭,赵凤起,罗阳,等. 纳米复合物 PbO · SnO<sub>2</sub> 的制备及对双基和 RDX-CMDB 推进剂燃烧性能的影响[J]. 火炸药学报,2012,35(6):15-18.

GAO H X, ZHAO F Q, LUO Y, et al. Synthesis of nanocomposite PbO · SnO<sub>2</sub> and its effect on the combustion properties of DB and RDX CMDB propellants[J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2012, 35(6):15-18.

[4] 封雪松,田轩,冯博,等. 纳米铝粉对炸药水下爆炸能量的影响研究[J]. 爆破器材, 2016, 45(3):1-4.

FENG X S, TIAN X, FENG B, et al. Effect of nano-aluminum on the under-water detonation energy of explosives[J]. Explosive Materials, 2016, 45(3):1-4.

[5] MONTGOMERY Y C, FOCKE W W, ATANASOVA M, et al. Mn + Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thermite/intermetallic delay compositions[J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2016, 41(5):919-925.

[6] 吴彬福,吴廷华,吴瑛. 纳米氧化镍的乙烷氧化脱氢催化性能研究[J]. 广州化工, 2008, 36(1):28-30.

WU B F, WU T H, WU Y. Catalytic performance of ethane oxidetive dehydrogenation of Nano NiO [J]. Guangzhou Chemical Industry, 2008, 36(1):28-30.

[7] GAJENGI A L, BHANAGE B M. NiO nanoparticles; efficient catalyst for four component coupling reaction for synthesis of substituted pyrroles[J]. Catalysis Letters, 2016, 146(8):1341-1347.

[8] 杨英,崔嘉瑞,易鹏飞,等. 纳米氧化镍浓度对磁性准固态染料敏化太阳能电池的影响[J]. 无机化学学报, 2013, 29(5):1007-1012.

YANG Y, CUI J R, YI P F, et al. Effect of NiO nanoparticles on magnetic quasi-solid dye-sensitized solar cells [J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2013, 29(5):1007-1012.

[9] AL-BAHRANI M R, LIU L, AHMAD W, et al. NiO-NF/MWCNT nanocomposite catalyst as a counter electrode for high performance dye-sensitized solar cells[J]. Applied Surface Science, 2015, 331:333-338.

[10] 郑思友,翟廷海,夏斌,等. 钨系延期药热分解动力学研究[J]. 煤矿爆破,2010, 88(1):7-10.

ZHENG S Y, ZHAI T H, XIA B, et al. Research of thermal decomposition kinetic of a tungsten type delay composition[J]. Coal Mine Blasting,2010, 88(1):7-10.

[11] ATA S, TABASSUM A, DIN M I, et al. Novel sonochemical single step fabrication of nio nanoparticles[J]. Digest Journal of Nanomaterials & Biostructures, 2016, 11(1):65-80.

[12] 果宏,李艳春,朱绪强,等. 溶剂对 B/BaCrO<sub>4</sub> 延期药热反应过程的影响[J]. 爆破器材, 2011, 40(6):4-7.

GUO H, LI Y C, ZHU X Q, et al. The study of solvent effect on the thermal reaction of B/BaCrO<sub>4</sub> delay composition [J]. Explosive Materials, 2011, 40(6):4-7.

[13] KHALAJI A D. Preparation and characterization of NiO nanoparticles via solid-state thermal decomposition of Ni ( II ) complex[J]. Journal of Cluster Science, 2013, 24(1):189-195.



(上接第 38 页)

LIU Y Y, XU J X, WANG J L, et al. Purity analysis of 3, 4-dinitropyrazole by high performance liquid chromatography [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2018, 26(2): 173-177.

[13] 田新,李金山. 3,4-二硝基吡唑热分解及非等温动力学[J]. 化学研究与应用,2013,25(2):206-209.

TIAN X, LI J S. Thermal decomposition and non-isothermal kinetics of 3,4-dinitropyrazole[J]. Chemical Research and Application, 2013,25(2):206-209.

[14] 唐伟强,任慧,焦清介,等. 3,4-二硝基吡唑的性能表征及应用[J]. 含能材料, 2017, 25(1): 44-48.

TANG W Q, REN H, JIAO Q J, et al. Property characterization of 3, 4-dinitropyrazole and its application [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2017, 25(1):44-48.

[15] PRICE D, MORRIS J. Synthesis of new energetic melt-pour candidates [C]//2010 Insensitive Munitions and Energetion Materials Technology Symposium. Holston, 2009:50.