

纳米金属粉对高氯酸铵热分解特性的影响

刘磊力* 李凤生 谈玲华 李 敏 杨 毅

(南京理工大学国家特种超细粉体工程技术研究中心 南京 210094)

摘 要 用差热分析法研究了纳米金属粉对高氯酸铵(AP)热分解的影响。结果表明,质量分数为 5% 的纳米铜粉、镍粉和铝粉可以使 AP 的高温分解温度分别降低 130.2、112.9 和 51.8 °C,显示出对 AP 高温分解反应很好的催化活性,并使表观分解热明显增大。纳米铜粉可使 AP 的低温分解温度降低 35.1 °C;而纳米镍粉和铝粉却使 AP 的低温分解温度有所上升,表现出对 AP 低温分解反应具有一定的阻碍作用。研究表明,微米级金属粉对 AP 高温分解反应的催化作用明显小于纳米金属粉,但微米级金属粉均可降低 AP 的低温分解温度。增加纳米金属粉的含量可以增强对 AP 的高温分解反应催化作用,但同时总体上也增加了对 AP 低温分解反应的阻碍作用。

关键词 纳米金属粉,高氯酸铵,热分解,催化性能

中图分类号: O614

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2004)05-0488-05

高氯酸铵(AP)是固体火箭推进剂中常用的氧化剂和高能组分,在 AP 系推进剂中占 60%~90% 的比例,其特性对固体火箭推进剂的总体性能有重要影响。尤其是 AP 的热分解特性与推进剂的燃烧性能(燃数)密切相关。通过研究推进剂中含能材料的热分解特性可以推测推进剂的燃烧性能^[1,2]。推进技术的核心问题是推进剂的燃烧。添加少量催化剂是调节推进剂燃烧性能的有效方法。以纳米催化剂调节推进剂燃烧性能已成为研究的热点。目前,研究的主要是纳米金属氧化物。研究表明,纳米级镍、铜和铝等金属粉具有优异的催化性质,在有机物催化加氢,脱氢等方面有着广泛的应用,如环戊二烯、苯、硝基苯等的催化加氢^[3~5]。有资料报道^[6],在固体火箭推进剂中加入少量的纳米级镍粉和铝粉,燃烧效率显著提高,燃数明显增加。但有关纳米金属粉在固体火箭推进剂中的实际应用很少见有公开报道。本文用 DTA 方法研究了纳米级和微米级的镍粉、铜粉和铝粉对 AP 热分解的影响,以期改善固体火箭推进剂的燃烧性能。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

$\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、NaOH、氨水和乙醇均为分析纯试剂,HCHO 为化学纯试剂;AP 为市售;纳米级铝粉(粒径 30 nm,含量 99%)、微米级的镍粉(粒径 20 和 30 μm ,含量 99.9%和 99.95%)、铜粉(粒径 26 μm ,含量 99.99%)和铝粉(粒径 25 μm ,含量 98.8%)均为市售产品。H-800 型透射电子显微镜(日本日立);LEO 1530 VP 型扫描电子显微镜(德国);D/max-rA 型 X 射线衍射仪(日本理学型);shimadzu DTA-50 型热分析仪(日本岛津)。

1.2 纳米镍粉和铜粉的制备

纳米镍粉的制备:将 2 g $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、0.2 g NaOH 和一定量分散剂溶解于 50 mL 水中。在 70 °C 的条件下,缓慢加入 0.1 mol/L $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液 100 mL。所得沉淀高速离心分离,分别用蒸馏水、氨水和乙醇洗涤,真空干燥得纳米镍粉。

纳米铜粉的制备:将 5 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、10 mL HCHO 溶液和一定量分散剂溶解于 100 mL 水中,加热至 70 °C。缓慢加入 0.1 mol/L NaOH 溶液 20 mL。所得沉淀高速离心分离,用蒸馏水和乙醇洗涤,真空干燥得纳米铜粉。

1.3 表 征

将纳米粉体超声分散于乙醇中, 滴于电镜铜网上, 然后用透射电子显微镜观察颗粒的形貌和尺寸。微米级粉体在表面镀金后, 用扫描电子显微镜分析颗粒的形貌和尺寸。粉体晶相结构用 X 射线衍射法测定, 铜靶, $\lambda K\alpha=0.154\ 1\ \text{nm}$ 。

1.4 热分析(DTA)实验

将金属粉超声分散于乙醚中, 加入 AP 继续超声分散数分钟。然后研磨, 常温干燥, 再经研磨得 AP 与金属粉的复合物。采用热分析仪对样品进行分析, 升温速度为 $20\ ^\circ\text{C}/\text{min}$, N_2 气流速 $20\ \text{mL}/\text{min}$, 试样量 $1.3\ \text{mg}$ 左右, 量程 $50\sim550\ ^\circ\text{C}$, 铝质样品池。

2 结果与讨论

2.1 XRD 及 TEM 结果分析

在纳米镍粉的 XRD 图谱(图 1)上 2θ 约在 44.4° 、 51.8° 和 76.4° 处有宽化衍射峰, 分别对应晶面间距 (d) 2.03 、 1.76 和 1.24 , 与 $\text{Ni}(111)$ 、 $\text{Ni}(200)$ 和 $\text{Ni}(220)$ 晶面的标准卡片值相吻合, 说明纳米镍呈面心立方结构。在纳米铜粉的 XRD 图谱中上, 2θ 为 43.2° 、 50.3° 和 74.1° 的衍射峰, 对应的晶面间距 (d) 为 2.08 、 1.81 和 1.28 , 与 $\text{Cu}(111)$ 、 $\text{Cu}(200)$ 和 $\text{Cu}(220)$ 晶面的标准卡片值相吻合, 说明纳米铜也为面心立方结构。纳米铜粉和镍粉的 XRD 谱图中只有 Cu 和 Ni 的特征衍射峰, 无其它杂质峰, 说明制备得到的纳米铜粉和镍粉未被明显氧化。由电镜照片可知, 纳米镍粉的平均粒径为 $50\ \text{nm}$ 左右, 且基本呈球形, 纳米铜粉的平均粒径为 $80\ \text{nm}$ 左右。其它市售金属粉均经过 XRD 和电镜分析(图略)。

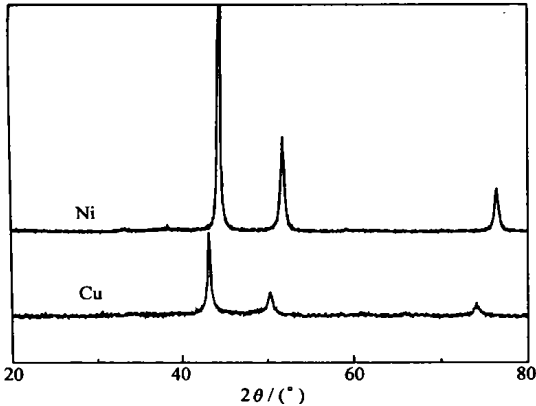


图 1 纳米 Ni 和 Cu 粉的 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of nanometer Ni and Cu powders

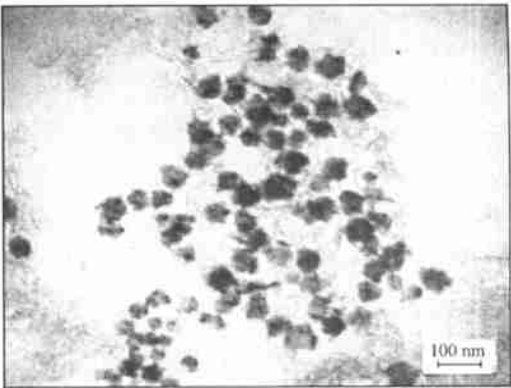


图 2 纳米 Ni 的透射电镜照片

Fig. 2 TEM image of nanometer Ni powder

2.2 金属粉对 AP 热分解特性的影响

图 4 为 AP 和 AP/金属粉复合物的 DTA 曲线。图中可见, 纯 AP 的 DTA 曲线有 1 个吸热峰和 2 个放热峰。 $247\ ^\circ\text{C}$ 左右的吸热峰表示 AP 的晶型转化过程, AP 由斜方晶型转变为立方晶型; $322.7\ ^\circ\text{C}$ 左右的放热峰是 AP 热分解的第 1 阶段(低温分解), AP 部分分解并生成中间产物; $477.2\ ^\circ\text{C}$ 左右的放热峰是 AP 热分解的第 2 阶段(高温分解), AP 完全分解为挥发性产物。由图 4 可知, 金属粉对 AP 的晶型转化过程基本没有影响, 但对 AP 的分解过程产生明显影响。纳米镍粉、铜粉和铝粉分别使 AP 的高温分解温度降低了 112.9 、 130.2 和 $51.8\ ^\circ\text{C}$, 说明纳米金属粉对 AP 的高温分解反应产生了明显的催化作用; 纳米铜粉使 AP 的低温分解温度降低了 $35.1\ ^\circ\text{C}$, 即对 AP 的低温分解反应也产生较明显催化作用, 而纳米镍粉和铝粉未显示出催化作用, 反而使 AP 低温分解温度上升了 3.9 和 $5.9\ ^\circ\text{C}$, 即阻碍了 AP 低温分解反应的进行; 另外, 纳米金属粉还可使 AP 的总表观分解热明显增加。纳米镍粉、铜粉和铝粉与 AP 复合物的总表观分解热分别为 1.32 、 1.20 和 $0.903\ \text{kJ}/\text{g}$, 而纯 AP 为 $0.436\ \text{kJ}/\text{g}$ 。

由于纳米铜粉和镍粉对 AP 热分解的显著催化效果, 因此在 AP 系推进剂中使用纳米铜粉和镍粉作燃数催化剂, 有望大幅度提高其燃数。表 1 为 DTA 数据和动力学参数。

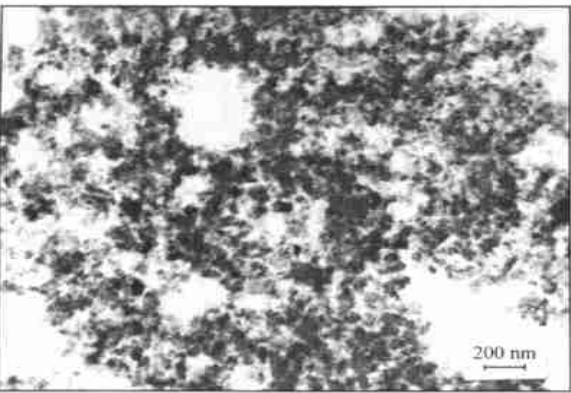


图 3 纳米 Cu 的透射电镜照片
Fig. 3 TEM image of nanometer
Cu powder

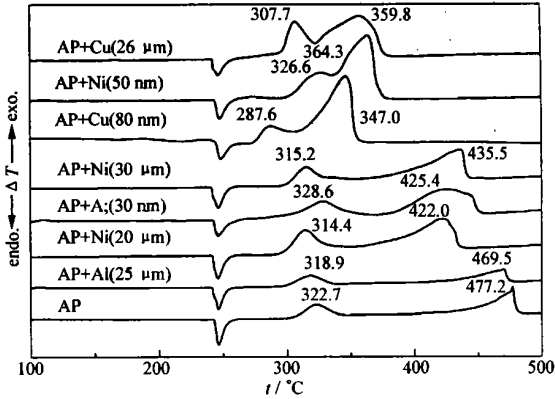


图 4 AP 和 AP/ 金属粉复合物的 DTA 曲线
Fig. 4 DTA curves of AP and the mixtures of AP
and metal powders
(the mass fraction of metal powder is 5%)

表 1 AP 和 AP/ 金属粉复合物的 DTA 数据及动力学参数

Table 1 DTA data and thermal decomposition kinetic parameters of AP and the mixtures

Sample	$t_L/^{\circ}\text{C}$	$t_H/^{\circ}\text{C}$	$\Delta H/(\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1})$	$E_{OL}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$E_{OH}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
AP	322.7	477.2	0.436	100	177
AP/Ni(50 nm)	326.6	364.3	1.32	108	168
AP/Cu(80 nm)	287.6	347	1.2	95	152
AP/Al(30 nm)	328.6	425.4	0.903	118	172
AP/Cu(26 μm)	307.7	359.6	1.09		
AP/Ni(20 μm)	314.4	422.0	0.727		
AP/Ni(30 μm)	315.2	435.5	0.646		
AP/Al(25 μm)	318.9	469.5	0.302		

Note: t_L is the first exothermal peak temperature; t_H is the second exothermal peak temperature; ΔH is the DTA heat release; E_{OL} is the activation energy of the first exothermal decomposition; E_{OH} is the activation energy of the second exothermal decomposition.

AP 热分解机理一般认为^[7~9]: AP 低温热分解阶段主要是固-气多相反应, 存在离解与升华过程:
$$\text{NH}_4^+ + \text{ClO}_4^- = \text{NH}_3(\text{s}) + \text{HClO}_4(\text{s}) = \text{NH}_3(\text{g}) + \text{HClO}_4(\text{g})$$

进入气相的 NH_3 和 HClO_4 接着发生系列反应, 产物有 N_2O 、 O_2 、 Cl_2 、 H_2O 和少量的 NO ; AP 的高温分解阶段主要是气相反应, 产物有 NO 、 O_2 、 Cl_2 和 H_2O 等。

纳米级颗粒粒径很小, 比表面积巨大, 表面原子数较多以及表面原子的配位不饱和性, 导致表面具有很多的催化活性位, 催化活性很高。AP 的高温分解反应主要是气相反应, 纳米金属粉可以吸附气相反应物分子(如 NH_3 等)于其表面, 从而有利于相应气相反应的进行和反应放热。因此, 上述纳米金属粉对 AP 的高温分解反应均显示出一定的催化效果。

文献[10]指出纳米铜粉具有大量的晶格缺陷, 缺陷处的 Cu 原子处于不饱和状态, 容易吸附具有多余电子的物质而趋于稳定。在 AP 分子中, N 具有孤对电子, 因此, 纳米 Cu 对 N 的吸引有助于削弱 N—X 键, 使之易断裂, 有利于产物 NH_3 生成。文献[11]指出, 氮氧化物容易与 Cu 反应: $4\text{Cu} + 2\text{NO} = 2\text{Cu}_2\text{O} + \text{N}_2$, $2\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{NO} = 4\text{CuO} + \text{N}_2$ 。在 AP 分解的高温和低温阶段均产生氮氧化物, 因此, 纳米 Cu 通过催化 AP 分解产物中氮氧化物的分解, 促进了 AP 的分解反应。以上作用使纳米和微米铜粉对 AP 的高温和低温分解反应均表现出很好的催化活性。

由图 4 可知, 微米级镍粉(20 μm, 30 μm)、铜粉和铝粉使 AP 的高温分解温度降低了 55.2、41.7、117.6 和 7.7 °C, 显示出一定的催化活性, 但催化效果要明显小于相应的纳米金属粉, 其中微米铜粉的催化效果亦十分显著。由上述结果可知, 粒径越小, 金属粉对 AP 高温分解反应的催化作用越强, 表观分解热也越大。在对 AP 低温分解的影响上, 微米级金属粉均可降低 AP 的低温分解温度, 对 AP 的低温分解

也具有一定的催化活性, 而纳米级金属粉(除铜粉外)却显示出阻碍作用。

金属粉的粒径减小, 则其表面积增大, 表面吸附能力增强, 因此, 对 AP 高温气相分解反应的催化作用增加。在 AP/ 纳米金属粉复合物中, 纳米级金属粉颗粒将主要吸附于 AP 晶粒表面。吸附于 AP 表面的纳米金属粉显然将阻碍 AP 分解产物进入气相的升华过程, 从而阻碍 AP 的低温分解过程, 使分解温度上升。因此, 纳米镍粉和铝粉都表现出阻碍了 AP 的低温分解。另外, 这一现象还与金属的导热率较高有关^[12]。在含量相同时, 微米级金属粉因为颗粒较大, 对 AP 低温分解的离解与升华过程不会起到明显的阻碍作用, 因此, 微米级金属粉对 AP 的低温分解反应显示出一定的催化效果。

2.3 纳米金属粉对 AP 热分解动力学参数的影响

表 1 中表观活化能 E_0 是按文献[13] 用 Kissinger 法计算得出。在 DTA 实验中, 升温速率分别为 5、10、20 和 30 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。计算结果表明, 纳米铜粉、镍粉和铝粉使 AP 的高温分解表观活化能分别降低了 25、9 和 5 kJ/mol 。活化能的降低, 表明纳米金属粉使 AP 的高温分解更易进行。纳米 Cu 粉还使 AP 的低温分解表观活化能降低了 5 kJ/mol , 而纳米镍粉和铝粉却使低温分解表观活化能有所增加。

2.4 纳米金属粉含量对 AP 热分解的影响

图 5、图 6 和图 7 分别为不同质量分数的纳米镍粉、铜粉和铝粉与 AP 复合物的 DTA 曲线, 纳米金属粉质量分数分别为 1%、5% 和 10%。由图可知, 纳米金属粉质量分数为 10% 时, 在 AP/Cu 和 AP/Ni 复合物的 DTA 曲线中, AP 的低温和高温分解峰相连, 差别已不明显。其中 AP/Ni 复合物的 DTA 曲线, 只有 1 个放热分解峰, 低温和高温分解反应同时进行, 表明此时纳米镍粉已改变了 AP 的分解机理。

从图 5 ~ 图 7 中还可以看出, 当纳米金属粉质量分数由 1% 增加至 5% 时, AP 高温分解峰峰温明显降低, 表观分解热增加, 催化作用明显增强。当质量分数由 5% 增加至 10% 时, 纳米镍粉和铝粉使 AP 高温分解峰峰温继续下降, 表明催化作用进一步增强。随着纳米金属粉质量分数的增加, 复合物中纳米金属粉颗粒数增多, 催化活性位数目增大, 对 AP 高温分解反应的催化作用增强。因此, AP 高温分解峰峰温随纳米金属粉的质量分数的增加而降低。

质量分数为 1% 时, 纳米金属粉均降低了 AP 低温分解反应温度; 当质量分数为 5% 和 10% 时, 纳米

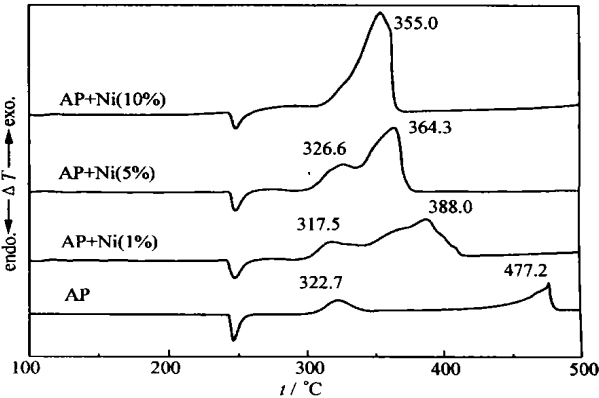


图 5 纳米 Ni 粉质量分数对 AP 热分解的影响
Fig. 5 DTA curves of AP and its mixture with nanometer Ni powder
Figures in brackets denote mass fraction of metal

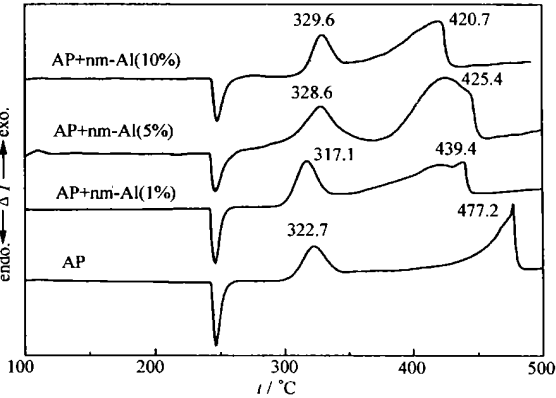


图 7 纳米 Al 粉质量分数对 AP 热分解的影响
Fig. 7 DTA curves of AP and it mixture with nanometer Al powder

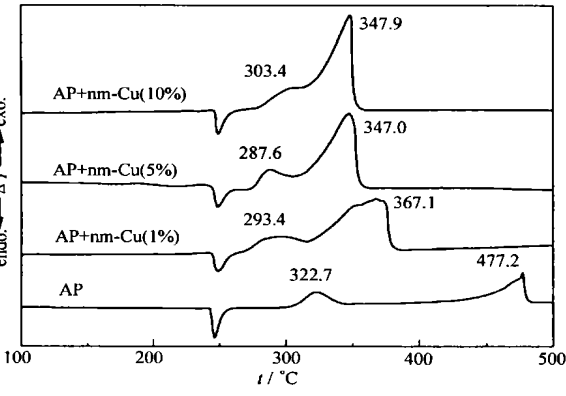


图 6 纳米 Cu 粉质量分数对 AP 热分解的影响
Fig. 6 DTA curves of AP and its mixture with nanometer Cu powder

金属粉(除铜粉外)却都使 AP 低温分解反应温度上升。在质量分数很小时,纳米金属粉覆盖 AP 晶粒表面的程度亦很小,不会明显阻碍 AP 离解与升华过程;而当质量分数增大为 5%和 10%时,AP 晶粒表面大部分被纳米金属粉所覆盖,此时纳米金属粉的阻碍作用将大于其催化作用,造成 AP 低温分解温度上升。如前所述,纳米铜粉因为其特殊的作用,使其在上述质量分数范围内均催化了 AP 低温分解反应。

参 考 文 献

- 1 Feng H T, Mintz K J, Augsten R A, *et al.* *Thermochim Acta*[J], 1998, **3**(11): 105
- 2 Anisawa H, Brill T B. *Combust Flame*[J], 1998, **112**: 533
- 3 ZUO Dong-Hua(左东华), ZHANG Zhi-Kun(张志琨), CUI Zuo-Lin(崔作林). *J Mol Catal*(分子催化)[J], 1995, **9**(4): 298
- 4 Hayashi C. *Physics Today*[J], 1987, (12): 44
- 5 Michio Noda, Sumio Shinoda, Yasukazu Satto. *Bull Chem Soc Jpn*[J], 1988, **61**: 961
- 6 ZHANG Shu-Hui(张淑慧), SHAN Jian-Sheng(单建胜). *J Spa Navi Mater*(宇航材料工艺)[J], 2001, (1): 1
- 7 Bircumshaw L L, Newman B H. *Proc Roy Soc*[J], 1954, **A227**: 115
- 8 Rosser W A, Inami S H. *Combust Flame*[J], 1968, **12**(5): 427
- 9 Jacobsetc P W M. *Combust Flame*[J], 1969, **13**(4): 419
- 10 ZHANG Zhi-Kun(张志琨), CUI Zuo-Lin(崔作林), HAO Chun-Cheng(郝春成). *Sci China*(中国科学, B)[J], 1997, **27**(5): 424
- 11 JIANG Zhi(江治), ZHAO Feng-Qi(赵凤起). *J Prop Tech*(推进技术)[J], 2002, **23**(3): 258
- 12 Gurdip Singh, Prem Felix S. *Combustion Flame*[J], 2003, **132**: 422
- 13 YUN Zhu-Hui(云主惠), ZHOU Zheng-Mao(周政懋). *Expl Prop*(火炸药)[J], 1982, (2): 34

Effect of Nanometer Metal Powders on the Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate

LIU Lei-Li^{*}, LI Feng-Sheng, TAN Ling-Hua, LI Min, YANG Yi
(National Special Superfine Powder Engineering Research Center,
Nanjing University of Science & Technology, Nanjing 210094)

Abstract The decomposition of ammonium perchlorate(AP) in the presence of nanometer metal powders has been investigated by DTA. The results show that nanometer Cu, Ni and Al powders clearly decreased the high decomposition temperature of AP by 130.2, 112.9 and 51.8 °C respectively, as compared with that of AP without metal powder, showing good catalytic effects on the higher temperature decomposition of AP. Nanometer Cu powder also obviously decreases the low decomposition temperature of AP by 35.1 °C, whereas the nanometer Ni and Al powders increased it. The catalytic effects of micron metal powders on the high temperature decomposition of AP are less than that of nanometer metal powders, but all the micron metal powders decrease the low decomposition temperature of AP.

Keywords nanometer metal powder, ammonium perchlorate, catalysis, thermal decomposition