

文章编号: 1006-9941(2015)10-0947-05

纳米 β -Cu 的制备及其对超细 AP 的催化性能

郝嘎子¹, 刘杰¹, 侯晓婷², 高寒¹, 肖磊¹, 柯香¹, 乔羽¹, 姜炜¹

(1. 南京理工大学化工学院 国家特种超细粉体工程技术研究中心, 江苏南京 210094; 2. 山西北方兴安化学工业有限公司, 山西太原 030008)

摘要: 采用湿法机械研磨法制备了纳米 2,4-二羟基苯甲酸铜(β -Cu)。通过 X 射线粉末衍射仪(XRD)、场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)、透射电子显微镜(TEM)表征了 β -Cu 颗粒的结构、粒径及形貌。同时,研究了纳米 β -Cu 对高氯酸铵(AP)的催化性能。结果表明, β -Cu 颗粒粒径约为 100 nm,呈类球形。DSC 分析表明,纳米 β -Cu 对 6 μm 和 1 μm 超细 AP 具有显著的催化作用,可使二者的高温分解峰温分别降低至 373.1 $^{\circ}\text{C}$ 和 351.2 $^{\circ}\text{C}$; 表观分解热分别增加至 1529 $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 1513 $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$; 反应速率常数分别提高近 10 倍。相比 6 μm AP, 纳米 β -Cu 对 1 μm AP 具有更好的催化效果,使其高温分解峰温更低,反应速率常数更大。

关键词: 纳米 2,4-二羟基苯甲酸铜(β -Cu); 高氯酸铵(AP); 热分解; 催化

中图分类号: TJ55; V512

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.10.006

1 引言

作为常用燃速催化剂,2,4-二羟基苯甲酸铜(β -Cu)广泛应用于双基及复合改性双基推进剂中^[1-2]。研究表明,双基推进剂的燃速和稳定性很大程度上受燃速催化剂的影响,并且随着燃速催化剂粒径的减小,推进剂的燃烧性能会进一步提高^[3-4]。尽管 β -Cu 作为燃速催化剂在双基推进剂领域有着广泛的应用,但未见其高氯酸铵(AP)基复合推进剂中应用。一般来说,颗粒状固体燃速催化剂的催化性能主要取决于其粒径、形貌和晶型,将其纳米化,催化性可提高数倍。因此,超细 β -Cu、纳米 β -Cu 的制备备受关注。现已报道的超细 β -Cu 制备方法有共沉淀法和超重力技术^[5-6]。但是,这两种方法制备的 β -Cu 粒径分布不均,多为微米或亚微米级,很难达到纳米级,限制了 β -Cu 在推进剂中应用。

高氯酸铵(AP)是复合固体推进剂中应用最广泛的氧化剂。在复合推进剂配方中 AP 的含量高达 60%

~80%,对推进剂的燃烧性能有着重要影响^[7-8]。随着推进剂中 AP 粒径的减小,比表面积增大,燃烧效率提高,促进了推进剂燃速增加。现代化战争的快速发展,对推进剂的燃速提出了更高的要求,为此,国内外学者都试图将超细 AP 甚至亚微米 AP 应用于复合推进剂中,以增加推进剂的燃速^[9]。燃速催化剂与超细 AP 的结合,可显著提高 AP 的热分解速率,从而进一步提高推进剂的燃速和能量水平^[10]。因此,研究纳米 β -Cu 的制备及其对超细 AP 热分解性能的影响十分必要。

本研究采用湿法机械研磨法^[11-12],以 1.5 μm β -Cu 为原料,成功制备了纳米 β -Cu。研究了纳米 β -Cu 对 6 μm 和 1 μm 超细 AP 的热分解性能的影响,为纳米 β -Cu 在 AP 基复合推进剂中应用奠定基础。

2 实验部分

2.1 材料及仪器设备

原料 β -Cu,平均粒径约 1.5 μm ,工业纯,山西北方兴安化学工业有限公司;无水乙醇,分析纯,南京化学试剂有限公司;6,1 μm AP,自制。

德国 Bruker D8 型 X 射线粉末衍射仪;美国 FEI 公司 Tecnai 12 型透射电子显微镜;日本 Hitachi S-4800 II 型场发射扫描电子显微镜(SEM);美国 TA 仪器公司 SDT Q600 型热分析仪;LG-1 型立式搅拌研磨机,青岛联瑞精密机械有限公司。

收稿日期: 2014-12-09; 修回日期: 2015-01-28

基金项目: 基础产品创新技术火炸药科研专项,国家自然科学基金(51206081)

作者简介: 郝嘎子(1989-),男,博士生,主要从事纳米燃速催化剂的设计、制备及其在推进剂中的应用研究。e-mail: hgzjust1989@163.com

通信联系人: 姜炜(1974-),男,副研究员,主要从事微纳米含能材料的制备及其应用研究。e-mail: superfine_jw@126.com

2.2 纳米 β -Cu 的制备

将 40 g 原料 β -Cu 用水和少量乙醇配置成质量浓度约为 10% 的悬浮液浆料, 将该浆料放入 LG-1 型立式搅拌研磨机, 控制筒体转速为 $800 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 进行纳米化粉碎。实验过程中, 对粉碎机筒体进行冷却, 粉碎 3 h 后取出纳米 β -Cu, 对其真空冷冻干燥, 获得分散性良好的产品。

2.3 β -Cu/AP 混合样的制备

向 $6 \mu\text{m}$ 和 $1 \mu\text{m}$ AP 中加入质量分数为 2% 的纳米 β -Cu, 在乙酸乙酯中充分混合, 待溶剂挥发后得到 β -Cu/AP 混合样品。

2.4 β -Cu/AP 混合样性能测试

对样品进行示差扫描量热法 (DSC) 测试, 升温速率为 $20 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, N_2 流速 $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 试样量约 1.5 mg , 温度设定为 $50 \sim 500 \text{ }^\circ\text{C}$, 铝质样品池。采用 AP 的分解峰温、表观分解热、活化能和反应速率常数衡量 β -Cu 对 AP 的催化效率。

3 结果与讨论

3.1 纳米 β -Cu 的表征

图 1 为原料 β -Cu 和纳米 β -Cu 的 XRD 谱图。由图 1 可以看出, 纳米 β -Cu 所有衍射峰与原料 β -Cu 对应一致, 说明纳米化粉碎过程中 β -Cu 的晶型未发生变化。但纳米 β -Cu 的特征衍射峰较低, 且较为宽泛, 说明其衍射峰半高峰宽值大。根据谢乐公式^[13] $D = 0.89\lambda / B\cos\theta$ (D 为颗粒粒径, nm; λ 为入射 X 射线波长, nm; B 为衍射峰半高峰宽, rad; θ 为衍射角, rad), 得知 β -Cu 纳米化后衍射峰半高峰宽 B 值变大, β -Cu 纳米化后尺度 (D) 变小。为了进一步验证纳米 β -Cu 的成分, 对其进行了能量色散 X 射线光谱 (EDX) 分析, 结果如图 2 所示。由图 2 可以看出, C、O、Cu 三种元素被检测出来, 表明 β -Cu 纳米化后成分没有发生改变。

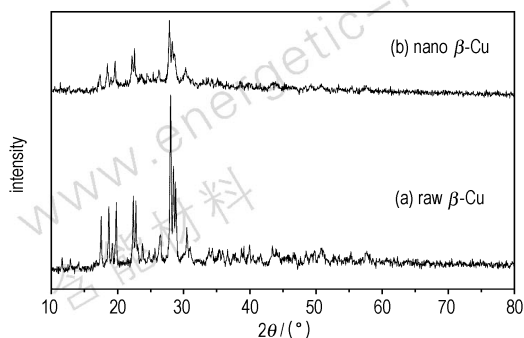


图 1 原料 β -Cu 和纳米 β -Cu 的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD spectra of raw β -Cu and nano β -Cu

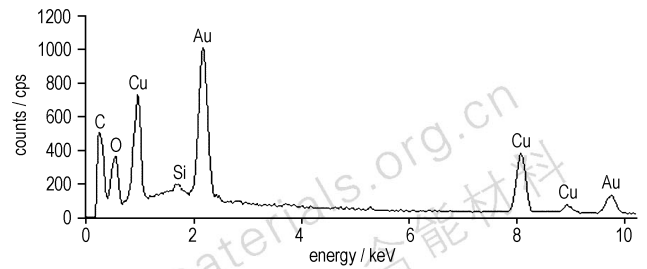


图 2 纳米 β -Cu 的 EDX 谱图

Fig. 2 EDX spectrum of nano β -Cu

图 3 为原料 β -Cu 和纳米 β -Cu 的 SEM 图。从图 3 可以看出, 原料 β -Cu 平均粒径约 $1.5 \mu\text{m}$, 为厚度约 200 nm 的片层结构; 纳米 β -Cu 平均粒径约为 100 nm , 呈类球形, 粒径分布较均一。图 4 为纳米 β -Cu 的 TEM 图, 由图 4 可以看出纳米 β -Cu 平均粒径约为 100 nm 。

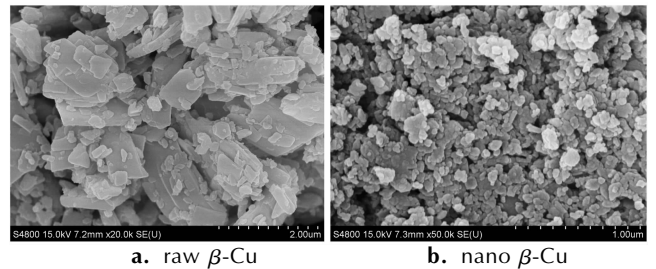


图 3 原料 β -Cu 和纳米 β -Cu 的 SEM 图

Fig. 3 SEM images of raw β -Cu and nano β -Cu

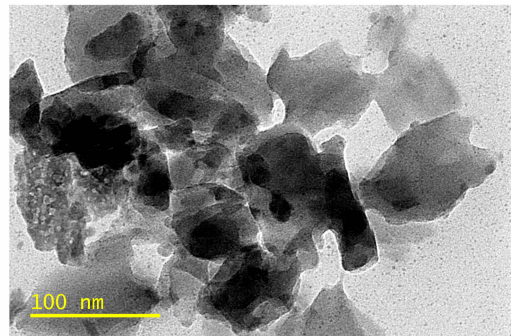


图 4 纳米 β -Cu 的 TEM 图

Fig. 4 TEM image of nano β -Cu

3.2 纳米 β -Cu 对 AP 热分解性能的影响

为研究纳米 β -Cu 对超细 AP 表观分解热的影响, 向 $6 \mu\text{m}$ 和 $1 \mu\text{m}$ AP 中分别加入 2% 的纳米 β -Cu, 其表观分解热如表 1 所示。由表 1 可知, 添加了 2% 纳米 β -Cu 的 AP, 其表观分解热较纯 AP 有了较大的改变。与 $6, 1 \mu\text{m}$ 纯 AP 的表观分解热 $1167 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$, $1312 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ 相比, 添加了 2% 纳米 β -Cu 的 AP, 其表观

分解热分别增加了 362 J · g⁻¹ 和 201 J · g⁻¹。

表 1 纳米β-Cu对超细AP表观分解热的影响

Table 1 Apparent decomposition heat of AP with different content of nano β-Cu

sample	content of nano β-Cu / %	
	0	2
6 μm AP + nano-sized β-Cu	1167	1529
1 μm AP + nano-sized β-Cu	1312	1513

2%含量的纳米β-Cu与6,1 μm AP的DSC曲线如图5所示。从图5可以看出,纳米β-Cu对超细AP的晶型转变温度无明显影响,但明显提前了其高温分解峰温均。较6,1 μm AP,纳米β-Cu使其高温分解峰温分别提前了60.7℃和65.7℃,使其低温分解峰温分别提前5.7℃和7.2℃,这说明纳米β-Cu对AP的热分解具有显著的催化效果。相比6 μm AP,纳米β-Cu可使1 μm AP的高低分解峰更为靠近,从而有利于AP的集中放热。表明纳米β-Cu对1 μm AP的具有更好的催化效果。

纳米β-Cu对AP热分解优越的催化性能依赖于其燃烧过程中分解出活性的CuO,为了表明纳米β-Cu分解的产物是CuO。对纳米β-Cu进行TG分析,结果如图6所示。从图6可以看出,纳米β-Cu在325.4℃时已完全分解,其分解经3个失重过程,第一个过程为结晶水的失重,失重率为8.9%,后两个失重过程为β-Cu的分解,总失重率约为63.5%,分解后的产物质量占其质量分数为36.5%。而β-Cu(C₇H₄O₄Cu · 2H₂O)分解后结晶水、CuO的理论含量分别为14.3%、31.7%。纳米β-Cu分解的实际含水量、CuO含量与理论值的差异分别为5.4%、4.8%,因此若不考虑纳米β-Cu制备过程中结晶水的流失,其分解为CuO的含量与理论值仅有0.6%的差异,说明纳米β-Cu的分解产物是CuO,这与之前的研究结果相吻合^[13]。关于CuO对AP优越的催化性能已有很多研究^[14-15],其为P型半导体结构,存在空穴导电性,通过在氧化还原中加速电子转移,AP分解中形成的O²⁻和CuO表面的O²⁻是可能的质子阱,质子从NH₄⁺向O²⁻传递,发生如下反应^[16]：

$$2\text{NH}_4^+ + \text{O}^{2-} = \text{H}_2\text{O} + 2\text{NH}_3 \quad (1)$$

所以CuO对NH₄⁺表现出很强的吸附性能,使其表面的质子传递速度加快,对AP具有较高的催化活性。因此表明,纳米β-Cu对AP的热分解具有显著的催化效果。

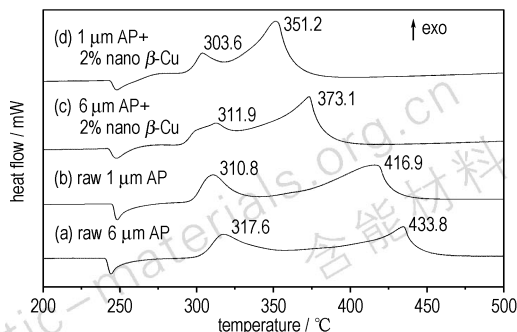


图 5 不同 AP 样品的 DSC 曲线

Fig. 5 DSC curves of different AP samples with and without nano β-Cu

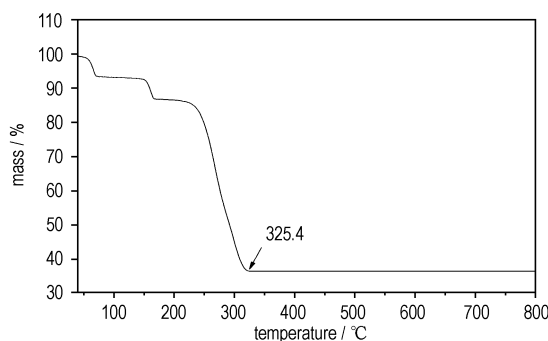


图 6 纳米β-Cu的TG曲线

Fig. 6 TG curve of nano β-Cu

3.3 AP热分解的动力学分析

AP热分解的动力学参数可由最高放热峰温与加热速度的函数关系(Kissinger法)求得^[17]：

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = -\frac{E_a}{RT_p} + \ln\left(\frac{AR}{E_a}\right) \quad (2)$$

式中,β为升温速率,℃ · min⁻¹; T_p为分解峰温,K; R为理想气体常数,8.314 J · mol⁻¹ · K⁻¹; E_a为活化能,kJ · mol⁻¹; A为指前因子,min⁻¹;再根据Arrhenius方程(3)计算出速率常数k。

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT_p}\right) \quad (3)$$

实验中,升温速率为5,10,15,20℃ · min⁻¹,不同AP样品的高温分解峰温见表2,根据(2)、(3)公式计算的不同AP样品的动力学参数见表3,表3中k为673.15 K时的值。

从表3可知,纳米β-Cu可显著降低6,1 μm超细AP的高温分解活化能,使其高温分解活化能从143.2,141.5 kJ · mol⁻¹分别降至113.7,113.9 kJ · mol⁻¹。同时,纳米β-Cu可使AP的反应速率常数较原料超细

AP 提高近 10 倍。结果表明, 在 250 ~ 500 °C 范围内, 纳米 β -Cu 对 6 μm 和 1 μm 超细 AP 高温分解具有显著的催化作用, 并提高 AP 分解的速率常数。此外, 结合超细 AP 催化前后高温分解峰温、高温活化能和反应速率常数的变化, 可知纳米 β -Cu 对 1 μm AP 的催化效果更为显著。

表 2 不同 AP 样品在不同升温速率下的高温分解峰温

Table 2 Peak temperature of high temperature decomposition of different AP samples at different heating rates °C

sample	heating rate/ °C · min ⁻¹			
	5	10	15	20
pure 6 μm AP	399.4	413.5	427.3	433.8
6 μm AP + nano-sized β -Cu	336.0	358.1	360.5	373.1
pure 1 μm AP	385.6	409.6	423.7	416.9
1 μm AP + nano-sized β -Cu	319.7	331.6	347.8	351.2

表 3 不同 AP 样品热分解的动力学参数

Table 3 Kinetic parameters for high temperature decomposition of different AP samples

sample	E_a /kJ · mol ⁻¹	A /min ⁻¹	k /s ⁻¹
pure 6 μm AP	143.2	2.61×10^{10}	3.37×10^{-3}
6 μm AP + nano-sized β -Cu	113.7	1.03×10^9	2.57×10^{-2}
pure 1 μm AP	141.5	3.05×10^{10}	5.32×10^{-3}
1 μm AP + nano-sized β -Cu	113.9	2.34×10^9	5.67×10^{-2}

4 结 论

(1) 采用湿法机械研磨法成功制备了颗粒粒径约为 100 nm 的纳米 β -Cu。纳米 β -Cu 的粒径分布均一、分散性较好、呈类球形。

(2) 纳米 β -Cu 对 6 μm 和 1 μm 超细 AP 的热分解均具有显著的催化作用。2% 含量的纳米 β -Cu 可使 6 μm 和 1 μm AP 的高温分解峰温分别降低至 373.1, 351.2 °C; 表观分解热分别增加至 1529, 1513 J · g⁻¹; 反应速率常数均提高近 10 倍, 相比 6 μm AP, 纳米 β -Cu 对 1 μm AP 具有更好的催化效果, 使其高温分解峰温降低更多, 反应速率常数更大。因此, 纳米 β -Cu 对 1 μm AP 的催化效果更为显著。有望实现纳米 β -Cu 在 AP 基高燃速复合推进剂中的应用。

参考文献:

[1] 李裕, 刘有智. 2,4-二羟基苯甲酸铜纳米催化剂的合成及性能[J]. 工业催化, 2007, 15(6): 66-68.

LI Yu, LIU You-zhi. Synthesis and properties of nanometer copper resorcylic catalyst[J]. *Industrial Catalysis*, 2007, 15(6): 66-68.

- [2] 付小龙, 李吉祯, 樊学忠, 等. 有机铜盐对 RDX-CMDB 推进剂的燃烧性能和高压热分解的影响[J]. 含能材料, 2010, 18(4): 364-367.
FU Xiao-long, LI Ji-zhen, FAN Xue-zhong, et al. Effects of organic copper salts on combustion characteristics and thermal decomposition at high pressure of RDX-CMDB propellants[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2010, 18(4): 364-367.
- [3] Sammour M H. Influence of the chemical interaction of ballistic modifiers on the chemical stability of double-base propellants[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1998, 23: 266-271.
- [4] 刘长宝, 刘学, 胡期伟, 等. 纳米氧化铁对 HTPB 推进剂性能影响[J]. 含能材料, 2012, 20(6): 744-747.
LIU Chang-bao, LIU Xue, HU Qi-wei, et al. Effect of nano-ferrous-oxide on HTPB propellant performance[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2012, 20(6): 744-747.
- [5] 刘有智, 郭雨, 李裕, 等. 2,4-二羟基苯甲酸铜(II)的合成[J]. 合成化学, 2006, 14(3): 269-271.
LIU You-zhi, GUO Yu, LI Yu, et al. Synthesis of 2,4-Dihydroxybenzoic acid-Cu(II)[J]. *Chinese Journal of Synthetic Chemistry*, 2006, 14(3): 269-271.
- [6] 李裕, 郭雨, 刘有智, 等. 超细 2,4-二羟基苯甲酸铜粉体的合成及表征[J]. 火炸药学报, 2006, 29(3): 32-35.
LI Yu, GUO Yu, LIU You-zhi, et al. Synthesis and characterization of ultrafine cupric 2,4-dihydroxybenzoate(β -Cu)[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2006, 29(3): 32-35.
- [7] 胥会祥, 樊学忠, 刘关利. 纳米材料在推进剂应用中的研究进展[J]. 含能材料, 2003, 11(2): 94-98.
XU Hui-xiang, FAN Xue-zhong, LIU Guan-li. Progress in applications of nanocomposites to propellants[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2003, 11(2): 94-98.
- [8] 沙恒, 李凤生, 宋洪昌, 等. 超细高氯酸铵表面改性及对高燃速推进剂性能的影响[J]. 含能材料, 1995, 3(2): 26-30.
SHA Heng, LI Feng-sheng, SONG Hong-chang, et al. Surface modification of ultra-fine AP and its influence on the high burning rate propellant[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 1995, 3(2): 26-30.
- [9] Cai W, Thakre P, Yang V. A model of AP/HTPB composite propellant combustion in rocket-motor environments[J]. *Combustion Science and Technology*, 2008, 180(12): 2143-2169.
- [10] 宋健, 刘杰, 杨青, 等. 亚微米高氯酸铵的制备及性能研究[J]. 爆破器材, 2015, 44(1): 7-11.
SONG Jian, LIU Jie, YANG Qing, et al. Preparation and characterization of submicron ammonium perchlorate (AP)[J]. *Explosive Materials*, 2015, 44(1): 7-11.
- [11] Liu J, Jiang W, Li F S, et al. Effect of Drying conditions on the particle size, dispersion state, and mechanical sensitivities of nano HMX[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2014, 39(1): 30-39.
- [12] Liu J, Jiang W, Zeng J B, et al. Effect of drying on particle size and sensitivities of nano hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine[J]. *Defence Technology*, 2014, 10(1): 9-16.
- [13] 刘子如, 孔扬辉, 阴翠梅, 等. 燃烧催化剂苯甲酸铜及其衍生物热分解研究 I —— 苯甲酸铜及其氨基衍生物的热分解机理[J].

- 固体火箭技术, 1997, 20(1): 41-44.
- LIU Zi-ru, KONG Yang-hui, YIN Cui-mei, et al. Investigation in thermal decomposition of cupric benzoate and its derivatives I —mechanism of thermal decomposition of cupric benzoate and its amino-derivatives[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 1997, 20(1): 41-44.
- [14] Alizadeh-Gheshlaghi E, Shaabani B, Khodayari A, et al. Investigation of the catalytic activity of nano-sized CuO, Co₃O₄ and CuCo₂O₄ powders on thermal decomposition of ammonium perchlorate[J]. *Powder Technology*, 2012, 217: 330-339.
- [15] Majda D, Korobov A, Filek U, et al. Low-temperature thermal decomposition of crystalline partly and completely deuterated ammonium perchlorate[J]. *Chemical Physics Letters*, 2011, 504(4-6): 185-188.
- [16] Boldyrev V V. Thermal decomposition of ammonium perchlorate [J]. *Thermochimica Acta*, 2006, 443(1): 1-36.
- [17] Kissinger H E. Reaction kinetics in differential thermal analysis [J]. *Analytical Chemistry*, 1957, 29(11): 1702-1706.

Preparation of Nano-sized β -Cu and Its Catalytic Effects on Ammonium Perchlorate

HAO Ga-zi¹, LIU Jie¹, HOU Xiao-feng², GAO Han¹, XIAO Lei¹, KE Xiang¹, QIAO Yu¹, JIANG Wei¹

(1. National Special Superfine Powder Engineering Research Center of China, School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China; 2. Shanxi North Xing'an Chemical Industry Co. Ltd, Taiyuan 030008, China)

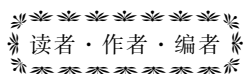
Abstract: Nano β -Cu(copper β -resorcyate) were prepared via a facile wet mechanical grinding method, and were characterized by powder X-ray diffraction (XRD), field emission scanning electron microscopy (FE-SEM) and transmission electron microscopy (TEM). Meanwhile, the catalytic properties of nano β -Cu were investigated. Results reveal that the nano β -Cu is semi-spherical and homogeneous with a fairly uniform size of 100 nm. DSC results show that the nano β -Cu has significant catalytic effects on ultra-fine AP with different particle size. The peak temperature of decomposition in the high temperature range for 6 μ m and 1 μ m AP decreases to 373.1 $^{\circ}$ C and 351.2 $^{\circ}$ C, respectively, and the apparent decomposition heat increases to 1529 J \cdot g⁻¹ and 1513 J \cdot g⁻¹, respectively. And the reaction rate constant increases about 10 times. Compared with 6 μ m AP, nano β -Cu makes the peak temperature of the high temperature decomposition of 1 μ m AP obviously lower, and the reaction rate constant much higher, indicating nano β -Cu exhibits much better catalytic efficiency for accelerating the thermal decomposition of 1 μ m AP.

Key words: copper β -resorcyate(nano β -Cu); ammonium perchlorate(AP); thermal decomposition; catalysis

CLC number: TJ55; V512

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.10.006



《含能材料》高品质炸药晶体研究专栏征稿

高品质炸药晶体的出现为钝感弹药的研究与应用开辟了一条重要途径,高品质炸药晶体因而也成为目前国内外含能材料研究领域的热点之一。为促进高品质炸药晶体的研究和应用,《含能材料》将于2015年开设高品质炸药晶体研究专栏,专题报道高品质炸药晶体的制备、表征、性能、应用等领域的最新研究成果,促进学者间的交流。欢迎相关研究学者投稿。来稿建议为英文。来稿时请选择对应的专栏。

《含能材料》编辑部