

文章编号:1006-9941(2020)06-0539-05

分子钙钛矿含能材料的合成、表征及吸湿性

李宗佑,曹雄,李晓霞,贾琪,张士旗

(中北大学环境与安全工程学院,山西太原 030051)

摘要:以高氯酸铵、1,4-二氮杂二环[2.2.2]辛烷、高氯酸为原料制备出了具有分子钙钛矿结构的新型含能材料($\text{H}_2\text{dabco}[\text{NH}_4(\text{ClO}_4)_3]$) (DAP, $\text{dabco}=\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$),利用X射线衍射(XRD)、红外光谱(FT-IR)、扫描电子显微镜(SEM)和X射线能谱(EDS)对晶体的结构与形貌进行了表征,采用热重与差示扫描量热法联用(TG-DSC)对DAP与高氯酸铵(AP)的热分解性能进行研究,并采用增重法对二者的吸湿性进行了研究。结果表明,DAP是一种在结构与形貌上不同于AP的新晶体;DAP的放热峰温为385℃,放热量为3157 J·g⁻¹,与重结晶后的AP相比,放热峰温升高了19℃,放热量增加了2221.9 J·g⁻¹;测定AP的吸湿率为0.560%, ($\text{H}_2\text{dabco}[\text{NH}_4(\text{ClO}_4)_3]$)的吸湿率仅为0.044%,表明该方法有效地降低了AP的吸湿性。

关键词:分子钙钛矿;高氯酸铵(AP);制备;表征;热分析;吸湿性

中图分类号:TJ55

文献标志码:A

DOI:10.11943/CJEM2019143

1 引言

高氯酸铵(AP)因具有含氧量高、生成焓高等优点,被作为强氧化剂广泛应用在复合固体推进剂中^[1-5]。但AP在生产和使用过程中易与空气中的水分子结合,易团聚,严重影响了AP的使用性能^[1-4]。目前,对AP进行防吸湿处理的方法一般有这两种^[4]:利用共晶技术对AP进行改性,或选用疏水性材料对AP进行表面包覆。但这些方法制备步骤比较复杂、实验所需原料的成本高,且对于包覆后产生的界面作用存有争议等^[5]。

陈小明团队^[6-7]在晶体工程的探索上,创新性地提出了构筑分子钙钛矿含能材料的思想,即将有机燃料和氧化剂组件依靠分子间作用力组装成紧密排列的、高对称性的具有钙钛矿结构的三元化合物(一般公式为 ABX_3),以获得具有优良性能的先进含能材料,并做出了开拓性的研究工作,以 ClO_4^- 为阴离子组分,以

$\text{H}_2\text{dabco}^{2+}(\text{dabco}=\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{N})$ 为阳离子组分,反应合成了分子钙钛矿含能材料。运用此技术对AP进行改性步骤简单,原料容易获得,能够在分子水平上有效克服AP高吸湿性问题,并且在热性能上也有很大的提高。

本研究以AP为主要组分,采用一锅法制备出分子钙钛矿含能材料($\text{H}_2\text{dabco}[\text{NH}_4(\text{ClO}_4)_3]$) (DAP)。对其结构与形貌进行了表征,探究了其热分解行为与吸湿性能。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

试剂:AP,分析纯,南京化学试剂股份有限公司;1,4-二氮杂二环[2.2.2]辛烷,分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;高氯酸溶液,分析纯,上海沃凯生物技术有限公司;去离子水,实验室自制。

仪器:Philips X'Pert Pro型X射线粉末衍射仪,荷兰帕纳科公司,步进角度为0.02°,管电压40 kV,管电流40 mA; Nicolet iS10型傅立叶变换红外(FT-IR)光谱仪,美国赛默飞世尔科技公司,光谱范围为4000~650 cm⁻¹; MIRA3场发射扫描电子显微镜(LMH),捷克泰思肯公司,加载电压10 kV; X-Max20型电制冷能谱仪,英国牛津仪器公司,加载电压20 kV; STA449F3

收稿日期:2019-05-17;修回日期:2019-07-18

网络出版日期:2020-02-28

作者简介:李宗佑(1997-),男,硕士研究生,主要进行含能材料的研究。e-mail:li0202zy@163.com

通信联系人:曹雄(1968-),男,教授,主要从事含能材料的研究。e-mail:cx92rl@163.com

引用本文:李宗佑,曹雄,李晓霞,等.分子钙钛矿含能材料的合成、表征及吸湿性[J].含能材料,2020,28(6):539-543.

LI Zong-you, CAO Xiong, LI Xiao-xia, et al. Synthesis, Characterization and Hygroscopicity Testing of Molecular Perovskite Energetic Materials[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2020, 28(6):539-543.

型热重-差示扫描量热同步热分析仪(TG-DSC),德国耐驰公司,保护气体为氩气(Ar),升温速率为 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$;HSP-80B型恒温恒湿箱,天津赛得利斯实验分析仪器制造厂。

2.2 实验过程

2.2.1 制备过程

(1) AP的提纯

为了除去原料中含有的杂质,得到纯净的实验原料,利用重结晶的方法将AP进行提纯,将20 mL的去离子水加热至 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 后,加入AP原料,直至形成饱和溶液,将热滤液在常温下静置4天,析出大量的晶体,经过滤烘干,得到重结晶后的AP,将重结晶后的AP作为制备DAP的主要原料。

(2) DAP的合成

根据文献[7]中的方法合成DAP,将112 mg 1,4-二氮杂二环[2.2.2]辛烷与117.5 mg AP溶解于20 mL的去离子水中,滴加163 mL 70%高氯酸溶液,加热搅拌后放置于常温下静置,经过4天后,溶液中析出晶体沉淀到烧杯底部,经过滤烘干后,得到DAP。

2.2.2 吸湿性的测定

采用增重法^[8-10]测试DAP样品与原料AP的吸湿性能。将DAP与AP在 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下干燥至恒重,研磨后分别称取5 g样品(精确到0.1 mg),放入事先洗净并干燥至恒重的轻质塑料皿中。再将样品分别放置在 $(25\pm 1)\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、相对湿度为45%、60%、75%、90%的环境下,经48 h后取出称重并观察实验后的样品状态。吸湿率通过以下式(1)计算:

$$\omega = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中, m_0 表示初始的质量,g; m_1 表示吸湿后的质量,g。

3 结果与讨论

3.1 XRD图谱分析

DAP样品与原料AP的XRD图谱如图1所示。由图1可知,原料AP与DAP样品的XRD衍射图谱峰位置有显著差异、各有不同。DAP在 $2\theta=21.15^{\circ}$ 、 24.50° 、 27.50° 、 36.65° 和 37.15° 处有5个衍射峰,分别对应于(2 2 2)晶面、(4 0 0)晶面、(4 2 0)晶面、(5 3 1)晶面和(6 0 0)晶面。与原料AP相比,DAP的峰位置发生明显的新增和消失,表明DAP样品的晶体结构与AP不同。

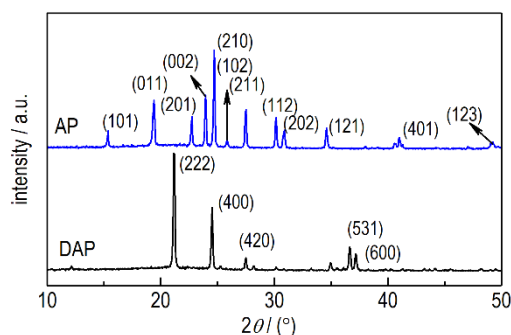


图1 DAP样品与原料AP的X射线衍射图谱

Fig.1 X-ray diffraction pattern of the DAP sample and raw AP

3.2 FT-IR图谱分析

DAP样品与原料AP的红外光谱曲线图如图2所示。

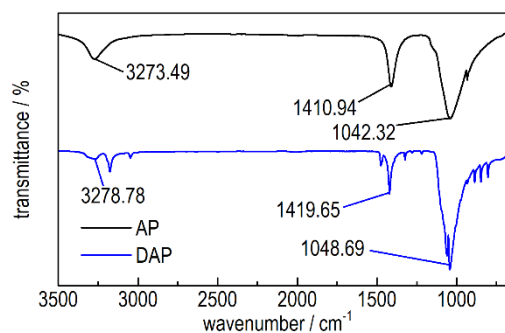


图2 DAP样品与原料AP的FT-IR图谱

Fig.2 FT-IR spectrum of the DAP sample and raw AP

从图2可以看出,原料AP中 ClO_4^- 的吸收峰位于 1042.32 cm^{-1} 处^[11-12], 3273.49 cm^{-1} 吸收峰对应于AP中N—H的伸缩振动吸收峰, 1410.94 cm^{-1} 位置是N—H键的弯曲振动吸收峰^{[8][11-12]}。DAP样品在相似的位置出现了吸收峰,说明在DAP中存在 NH_4^+ 与 ClO_4^- ,但振动吸收峰出现了红移现象,表明分子钙钛矿结构使得DAP分子中的阴阳离子间作用力增强,结构更加稳定。

3.3 SEM分析及能谱分析

DAP样品与原料AP的形貌结果如图3所示。由图3a可以看出,DAP晶体的形状规则,棱角分明,呈四方体,图3c中可看出DAP表面没有孔隙,较为平整。与AP对比,DAP的形状与表面形貌都有明显不同,说明形成了与AP不同的新晶体。

DAP的EDS谱图如图4所示。由图4可知,DAP含有C、N、O、Cl元素,且质量分数分别为:28.8%、22.2%、25.9%、23.2%。与AP相比,DAP除含有AP中的N、H、O、Cl元素外,还含有C元素,表明DAP是由1,4-二氮杂二环[2.2.2]辛烷与AP组装成的化

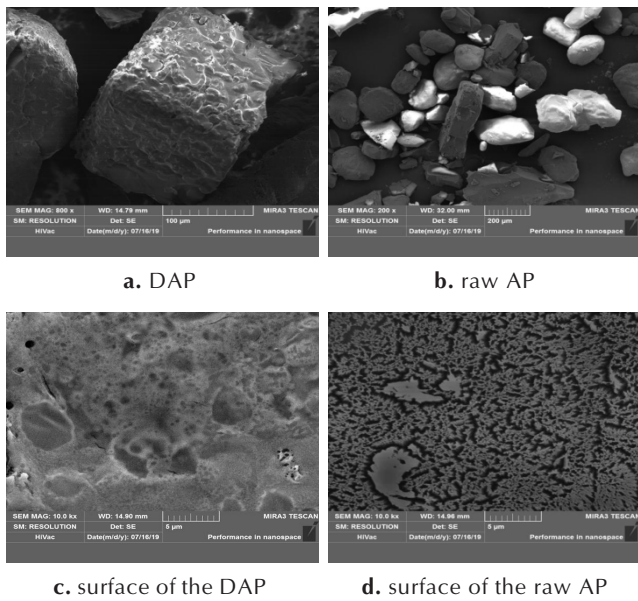


图3 DAP样品与原料AP的SEM图
Fig.3 SEM images of the DAP sample and raw AP

合物。

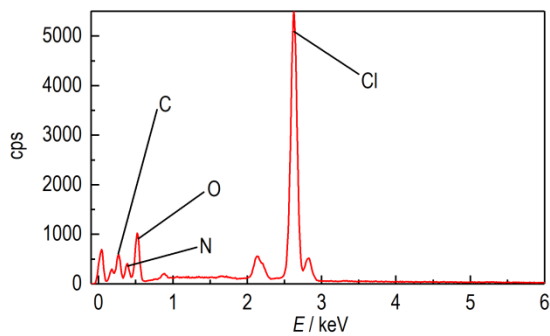


图4 DAP的EDS谱图
Fig.4 EDS spectrum of the DAP sample

3.4 TG-DSC的结果分析

采用TG-DSC对DAP与AP的热分解性能进行研究,结果如图5所示,特征参数详见表1与表2。由图5可知,DAP具有不同于AP的热分解性能。在330℃到412℃之间,DAP有一个明显的放热峰,峰温为385℃,放热量为3157 J·g⁻¹,DAP只有一个失重阶段,与放热阶段相对应,质量损失为87%。与AP的热分解过程^[13]相比,DAP的放热峰的初始温度高于AP,且放热量大于AP,表明DAP具有较好的热分解性能,其原因总结为:分子钙钛矿结构使得分子中阴阳离子之间的作用力增强,分子结构稳定性增加,因而DAP的热稳定性增强,由于1,4-二氮杂二环[2.2.2]辛烷参与氧化还原反应,所以DAP的放热量明显提高。由此可知,分子钙钛矿结构可以改善原料中氧化剂的热分

解性能。

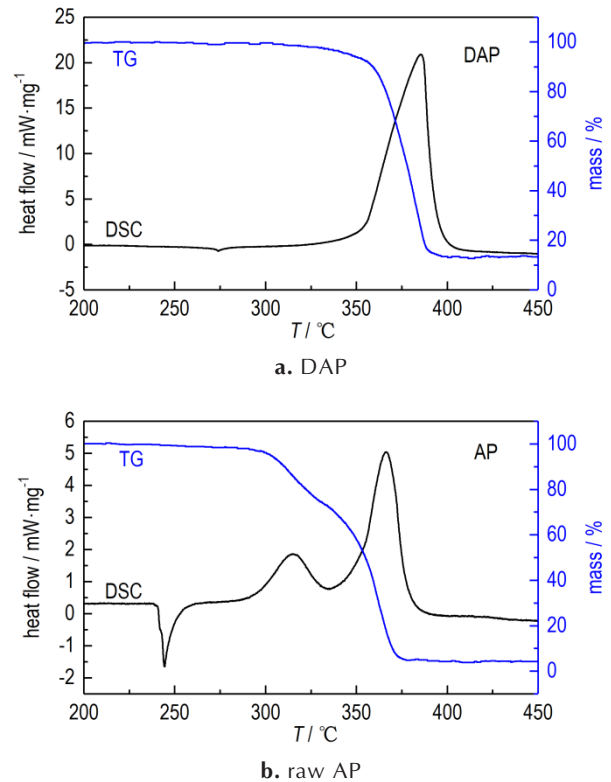


图5 DAP样品与原料AP的TG-DSC曲线
Fig.5 TG-DSC curve of DAP sample and raw AP

表1 DAP样品的TG-DSC特征参数

Table 1 TG-DSC characteristic parameters of the DAP sample

β /°C·min ⁻¹	T_p /°C	T_o /°C	T_e /°C	ΔH /J·g ⁻¹	T_i /°C	T_f /°C	mass loss /%
10	385	330	412	3157	334	411	87

Note: β is Heating-rate; T_p is temperature of exothermic peak; T_o is extrapolated onset temperature; T_e is extrapolate the termination temperature; ΔH is decomposition enthalpy; T_i is initial temperature of mass loss; T_f is termination temperature of mass loss.

表2 原料AP的TG-DSC特征参数

Table 2 TG-DSC characteristic parameters of the raw AP

β /°C·min ⁻¹	T_{p1} /°C	T_{p2} /°C	T_o /°C	T_e /°C	ΔH /J·g ⁻¹	T_i /°C	T_f /°C	mass loss /%
10	315	366	279	389	935.1	278	395	96

Note: β is Heating-rate; T_{p1} is the first temperature of exothermic peak; T_{p2} is the seconde temperature of exothermic peak; T_o is extrapolated onset temperature; T_e is extrapolate the termination temperature; ΔH is decomposition enthalpy; T_i is initial temperature of mass loss; T_f is termination temperature of mass loss.

3.5 DAP与AP的吸湿性

采用增重法对DAP样品与原料AP的吸湿性能进行测试,图6为DAP与AP吸湿前后的形貌图。从



图6 DAP样品与原料AP吸湿前后的形貌对比(25 °C, RH 60%)
Fig. 6 Comparison of the morphology before and after the moisture absorption of the DAP sample and raw AP (25 °C, RH 60%)

图6c与图6d中可以看出,原料AP出现了明显的结块现象,与初始时的粉末状形貌明显不同,而DAP样品在吸湿实验前(图6a)与吸湿实验后(图6b),能保持颗粒状,实验前后的形貌基本没有差别。通过增重法测试原料AP与DAP样品在不同湿度条件下的吸湿曲线如图7所示。由图7可知,在RH45%、RH60%、RH75%、RH90%的条件下,原料AP的吸湿率分别为0.524%、0.560%、0.600%、0.576%,而DAP样品的吸湿率仅为0.046%、0.044%、0.040%、0.060%,AP的吸湿率随时间的增加而明显增加,但DAP的吸湿率随时间的增加其吸湿率基本保持稳定,在不同湿度条件下DAP的吸湿率都明显低于AP,也就是说,原料AP的吸湿性得到了明显改善。分析DAP可以改善AP吸湿性的原因:在AP的最小结构单元中, NH_4^+ 和 ClO_4^- 分别是以N原子与Cl原子为中心的正四面体构型,正四面体的四个顶点分别被O原子与H原子占据,这使得O原子与H原子露在晶胞外面,易与空气中的水分子发生反应形成氢键,而DAP独特的分子钙钛矿结构,从分子水平上改变了晶体结构,阳离子与阴离子相互交替补充,使存在于离子间的库仑作用增强,分子中的 NH_4^+ 和 ClO_4^- 排列变得紧密,使得 NH_4^+ 和 ClO_4^- 中的H原子与O原子很难再与空气中水分子形成氢键。此外,离子之间的紧密排列,使AP表面的多孔隙结构没有出现在DAP的表面,使毛细作用减小,

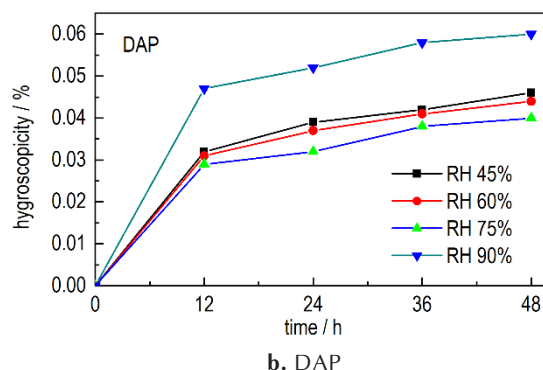
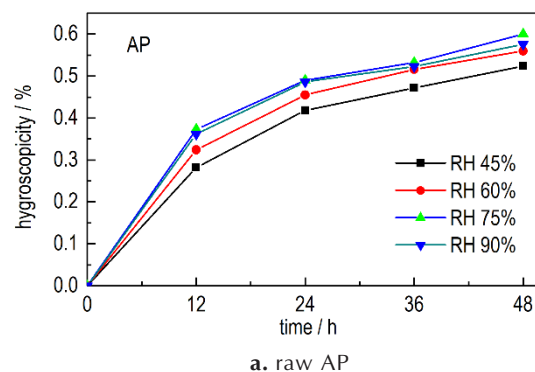


图7 不同相对湿度条件下DAP样品与原料AP的吸湿曲线
Fig. 7 Hygroscopic curves of the DAP samples and raw AP under different relative humidity conditions

水分子无法渗透。因此,分子钙钛矿含能材料可以有效地降低其主要组分的吸湿性,提高了AP的储存性能。

4 结论

(1) 采用一锅法制备了具有分子钙钛矿结构的含能材料DAP,与AP相比,其X射线衍射的衍射峰出现了新增与消失,红外光谱图中的吸收峰出现了红移现象,表明DAP在结构上不同于其主要原料AP,且DAP具有很好的稳定性。

(2) 以TG-DSC联用技术研究了DAP与AP的热分解性能,结果表明,与AP相比,DAP仅有一个放热峰,且热分解的初始温度升高了51 °C,放热量增加了 $2221.9 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$,其热分解性能优于AP。

(3) 通过在不同湿度条件下测试,得到DAP的吸湿率比原料AP降低了91.5%。这是因为分子钙钛矿结构中阴阳离子紧密排列,既让分子中的H原子与O原子无法与水分子形成氢键,也使DAP表面没有出现具有毛细作用的多孔隙结构,所以,DAP的吸湿率极低。

参考文献:

- [1] 万雪杰,郭效德,欧阳刚.应用低温等离子体技术对超细 AP 粉体表面改性[J].含能材料,2016,24(01):79-84.
WAN Xue-jie, GUO Xiao-de, OUYANG Gang. Application of Low-temperature Plasma Technique in Surface Modification of Superfine AP Powder[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2016, 24(1):79-84.
- [2] 吴昊,李兆乾,裴重华.高氯酸铵疏水表面的制备及表征[J].含能材料,2014,22(4):482-486.
WU Hao, LI Zhao-qian, PEI Chong-hua. Preparation and Characterization of Hydrophobic Surface of Ammonium Perchlorate[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2014, 22(4):482-486.
- [3] 曾建红,李军峰.高氯酸铵晶体结块影响因素初探[J].化学推进剂与高分子材料,2009,(5):54-56,67.
ZENG Jian-hong, LI Jun-feng. Preliminary Study on Influence Factors of Ammonium Perchlorate Crystal Caking[J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2009 (5): 54-56, 67.
- [4] GAO Han, JIANG Wei, LIU Jie, et al. Study of an energetic-oxidant co-crystal: preparation, characterisation, and crystallisation mechanism [J]. *Defence Science Journal*. 2017, 67 (5) : 510-517.
- [5] CHENG Min-min, LIU Xun, LUO Qing-ping, et al. Cocrystals of ammonium perchlorate with a series of crown ethers: preparation, structures, and properties [J]. *Cryst Eng Comm*, 2016, 18(43): 8487-8496.
- [6] CHEN Shao-Li, SHANG Yu, HE Chun-ting, et al. Optimizing the oxygen balance by changing the a-site cations in molecular perovskite high-energetic materials. [J]. *Cryst Eng Comm*. 2018, 20(46): 7458-7463.
- [7] CHEN Shao-Li, YANG Zi-run, WANG Bin-jie, et al. Molecular perovskite high-energetic materials [J]. *Science China-Materials*. 2018, 61(8): 1123-1128.
- [8] CUI Jian-hua, HAN Jin-yu, WANG Jian-ge, et al. Study on the crystal structure and hygroscopicity of ammonium dinitramide [J]. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 2010, 55(9): 3229-3234.
- [9] 刘翠玲,史彦山,冯泽旺,等.六硝基六氮杂异伍兹烷的吸湿性[J].含能材料,2001(01):1-3.
LIU Cui-ling, SHI Yan-shan, FENG Ze-wang, et al. Hygroscopicity of hexanitrohexaazaisowurtzitane (CL-20) [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2001 (1):1-3.
- [10] 王灏静,马媛,李洪珍,等. ADN/18C6 共晶制备与表征[J]. 含能材料, 2018, 26(06): 545-548.
WANG Hao-jing, MA Yuan, LI Hong-zhen, et al. Preparation and Characterization of ADN/18C6 Cocrystal [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2018, 26(6): 545-548.
- [11] 宋娟,郭效德,李凤生.超细球形高氯酸铵的制备与性能表征[J]. 固体火箭技术, 2014, 37(4): 521-524.
SONG Juan, GUO Xiao-de, LI Feng-sheng. Preparation and property characterization of superfine spherical ammonium perchlorate [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2014, 37(4): 521-524.
- [12] 李广超,梁振宗,梁力,等.基于气流粉碎法的超细类球形高氯酸铵批量制备及其表征[J]. 兵工学报, 2017, 38(11): 2098-2104.
LI Guang-chao, LIANG Zhen-zong, LIANG Li, et al. Mass preparation of ultrafine sphere-like AP particles by jetmilling and their characterization [J]. *Acta Armamentarii*. 2017, 38(11): 2098-2104.
- [13] Boldyrev V V. Decomposition of ammonium perchlorate [J]. *Thermo Chimica Acta*, 2006, 443(1): 1-36.

Synthesis, Characterization and Hygroscopicity Testing of Molecular Perovskite Energetic Materials

LI Zong-you, CAO Xiong, LI Xiao-xia, JIA Qi, ZHANG Shi-qj

(School of Environment and Safety Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: New energetic materials with molecular perovskite structure ($\text{H}_2\text{dabco}[\text{NH}_4(\text{ClO}_4)_3]$) (DAP, dabco = $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$) were prepared from ammonium perchlorate, 1, 4-diazoxane[2.2.2]octane and perchloric acid, and its crystal structure and morphology were characterized by X-ray diffraction (XRD), fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), scanning electron microscope (SEM) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS). The thermal decomposition properties of the DAP and AP were studied by thermo gravimetric (TG) and differential scanning calorimetry (DSC). And the hygroscopicity of DAP and AP was measured by weight gain method. Results show that DAP is a new crystal different from AP in structure and morphology. It exhibited the exothermic peak temperature of 385 °C and apparent decomposition heat of 3157 J·g⁻¹. Compared with the AP after the recrystallization, the exothermic peak temperature delayed 19 °C, apparent decomposition heat increased by 2221.9 J·g⁻¹. The hygroscopicity of AP is determined to be 0.560%, while the hygroscopicity of ($\text{H}_2\text{dabco}[\text{NH}_4(\text{ClO}_4)_3]$) is only 0.044%, indicating that this method effectively reduce the hygroscopicity of AP.

Key words: molecular perovskite; ammonium perchlorate; preparation; characterization; thermal analysis; hygroscopic

CLC number: TJ55

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2019143

(责编:高毅)