

文章编号: 1006-9941(2010)04-0361-03

# Cu<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub> 复合粒子的制备及对 AP 复合推进剂燃烧特性的影响

柏寄荣, 马伟帅, 宋洪昌

(南京理工大学国家超细粉体工程技术研究中心, 江苏 南京 210094)

**摘要:** 采用改进的共沉淀法制备了 Cu<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub> 复合粒子。用扫描电子显微镜(SEM)、比表面积分析仪(BET)等对其进行了表征,并且用差热分析仪(DTA)考察了 Cu<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub> 复合粒子对高氯酸铵(AP)热分解的催化性能。结果表明,复合粒子的分散性好、比表面大,可使 AP 的高温放热峰温度提前至 323.80 °C,催化性能明显优于纯 Cu<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>5</sub>。AP 复合推进剂燃速测试结果显示,复合粒子使推进剂燃速提高了 17%,且压强指数有所下降。

**关键词:** 分析化学; 纳米材料; 二氧化硅; 亚铬酸铜; 复合粒子; 高氯酸铵(AP); 热分解; 燃烧; 催化

**中图分类号:** TJ55; V512.3; O62

**文献标识码:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.04.001

## 1 引言

采用添加燃速调节剂的方法可改善 AP 复合推进剂的燃烧特性。一般是通过实验研究来实现筛选合适的燃烧催化剂。微/纳米技术兴起以后,微/纳米催化剂得到人们的特别重视,然而,一定的研究发现,催化剂粒度的细化有时并不能明显地提高催化效应,于是人们对微/纳米催化剂分散性的研究开始予以重视<sup>[1]</sup>。

提高催化剂的分散性可通过多种方法来实现,例如:(1)对催化剂进行表面改性,防止团聚和结块的发生<sup>[2]</sup>;(2)粒子复合化处理,用微米级粒子做载体使纳米粒子包覆于微米粒子表面形成核壳结构<sup>[3]</sup>;(3)使纳米催化剂直接与催化对象(AP)形成复合粒子<sup>[4]</sup>。然而,上述三种方法也各有利弊,例如:催化剂经改性后,分散度提高了,但粒子的表面活性会下降;核壳式复合粒子的稳定性和强度不能完全适应推进剂制备方法(捏合过程);催化剂/AP 复合粒子的感度较大,会带来安全方面的新问题。

根据惰性物负载催化剂可形成催化床的化工原理,本实验提出用纳米 SiO<sub>2</sub> 作为载体,负载纳米 Cu<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的研究思路,采用改进的共沉淀法<sup>[5-6]</sup>制备了 Cu<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub> 复合粒子,对复合粒子的相关特性

进行表征,并比较了复合前后催化剂对 AP 热分解催化及其燃速的影响。

## 2 实验

### 2.1 试剂及仪器

试剂:高氯酸铵(AP)为化学纯;CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O、K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>、无水乙醇和氨水均为分析纯;SiO<sub>2</sub>,比表面积≥250 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>,粒度为 50 nm。

仪器:扫描电镜(SEM)型号 JEOLJSM-6380LV,日本电子株式会社;比表面仪(BET)型号 SA-3100,美国 QUANTA CHROME 公司;差示分析仪型号 DTA-50,日本 Shimadzu 公司;稳压燃速仪,航天 806 所。

### 2.2 复合粒子的制备

按比例称量 CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O、K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>、氨水和纳米 SiO<sub>2</sub>(占目标产物的 30%),先将 K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 在烧杯中用蒸馏水溶解后加入三口烧瓶中;超声搅拌下将氨水缓慢滴加到 K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 溶液中(调节 pH≈8),制得 K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 氨溶液;将纳米 SiO<sub>2</sub> 加入 K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 氨溶液中浸渍 1 h 至 SiO<sub>2</sub> 呈絮状后缓慢滴加 CuCl<sub>2</sub> 溶液,生成土黄色沉淀。反应 2 h 后用蒸馏水和乙醇交替洗涤数次并抽滤、烘干。在 280 °C 下煅烧 3 h,可得膨松状棕黑色的目标产物纳米 Cu<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub> 复合粒子。

### 2.3 对 AP 热分解的催化性能测试

称量 Cu<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub> 复合粒子 0.1 g, AP 2 g,在 20 mL 乙酸乙酯溶液中混合超声分散 20 min 后在研钵中研磨 3~5 min,60 °C 下待乙酸乙酯完全蒸发后制得样品 A;

收稿日期: 2009-09-15; 修回日期: 2009-12-18

作者简介: 柏寄荣(1986-),男,硕士,主要从事纳米催化剂的研究。

e-mail: baijirongch@126.com

通讯联系人: 宋洪昌(1945-),男,教授,主要从事固体推进剂燃烧理论和超细粉体技术研究。e-mail: christine\_syp@sina.com

称量  $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$  [7] 0.1 g, AP 2 g, 再以同样方法制得 AP- $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$  样品 B; 对样品 A 和 B 进行 DTA 分析, 升温速度  $15\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $\text{N}_2$  气流速  $10\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ , 试样用量  $\leq 2\text{ mg}$ , 量程  $50 \sim 480\text{ }^\circ\text{C}$ , 使用常压开口的铝坩埚 [8]。

#### 2.4 AP/HTPB 复合固体推进剂样品的制备

采用了 AP/HTPB 成熟配方, 配方基本组成为: 固含量 86%, 液体组分占 14%, 添加的燃烧催化剂含量均为 1%, 充分捏合后, 浇铸方坯, 水浴烘箱  $70\text{ }^\circ\text{C}$  固化 7 d, 而后切成  $5\text{ mm} \times 5\text{ mm}$  药条。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 SEM 分析

图 1 为通过共沉淀法制备的纳米  $\text{SiO}_2$  为载体的复合粒子的 SEM 照片。从图 1 中可以看出, 通过共沉淀法制得的复合粒子的一次粒径 (未团聚) 大约在  $100\text{ nm}$ , 且分散性较好。

#### 3.2 BET 分析

由表 1 可见, 复合粒子的比表面积比纯  $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$  提高了  $56.352\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , 孔容比纯  $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$  提高  $0.24\text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ , 孔容的增大可以为催化 AP 的热分解提供反应场所, 提高其对 AP 热分解的催化效率。

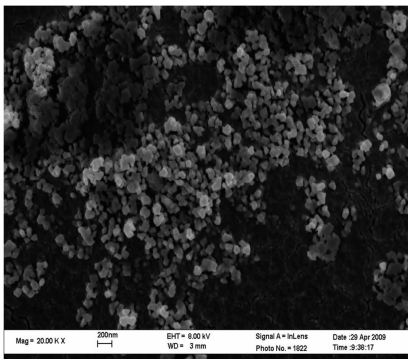


图 1  $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$  复合粒子的 SEM 照片

Fig. 1 SEM image of  $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$

表 1 比表面和孔容的对比

Table 1 Comparison of surface area and pore volume

samples	surface area/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	pore volume/ $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$
$\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$	19.745	0.0805
$\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$	76.097	0.3205

#### 3.3 复合粒子对 AP 热分解催化的影响

对样品 A 和 B 进行 DTA 分析, 结果如图 2 所示。纯 AP 热分解分 3 个阶段 [9]: (1) 晶型转化和熔化, AP 由斜方晶系转变为立方晶系 ( $243\text{ }^\circ\text{C}$ ); (2) 低温分

解过程, 分解峰温为  $327\text{ }^\circ\text{C}$  左右, AP 部分分解为中间产物; (3) 高温分解过程, 分解峰温为  $453\text{ }^\circ\text{C}$ , AP 完全分解为气相产物。由图 2 可见, 纳米  $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$  复合粒子对 AP 晶型转变没有明显的催化作用, 但对低温分解和高温分解都有一定的影响, 纯  $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$  使 AP 的低温分解峰几乎消失, 高温分解峰提前  $90.26\text{ }^\circ\text{C}$ , 表明纯  $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$  对 AP 的低温分解有抑制作用, 对 AP 的高温分解有催化作用; 而  $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$  纳米使 AP 迅速分解, 其低温过程消失, 高温放热峰温度提前至  $323.80\text{ }^\circ\text{C}$ , 降低了  $129.20\text{ }^\circ\text{C}$ 。比纯  $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$  还要提前  $38.94\text{ }^\circ\text{C}$ , 由此可见纳米复合粒子对 AP 热分解的催化作用明显优于纯  $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$ 。

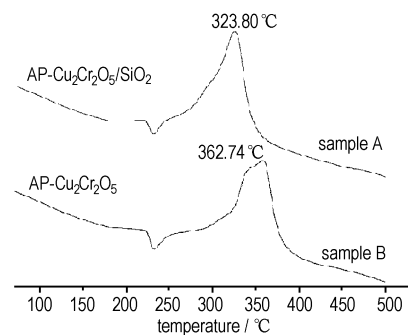


图 2 纯亚铬酸铜和复合粒子的 DTA 曲线

Fig. 2 DTA curves of pure  $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$  and  $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$  composite

#### 3.4 燃速及压强指数的测试结果

利用稳压燃速仪对不含催化剂 (样品 1)、含  $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$  催化剂 (样品 2)、含有  $\text{SiO}_2/\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$  复合粒子 (样品 3) 三种试样进行了测试, 结果见表 2。燃速测试中每个压强点 ( $6\text{ MPa}$ ) 有五发, 取平均值计算压强指数。样品的相对催化活性 ( $Q$ ) 可按下式计算:

$$Q = \frac{u/u_0}{w/w_0}$$

式中,  $u$  为燃速,  $u_0$  为添加纯  $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$  时的燃速 (即样品 2 的燃速),  $w$  为复合粒子中  $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$  的质量,  $w_0$  为催化剂的添加量。

由表 2 可以看出 (样品 2 和样品 3 对比), 经过与纳米载体复合后, 所得到的复合粒子对固体推进剂的燃速和压强指数都产生了较大的影响, 燃烧速度得到了提高, 且压强指数有所降低。以纯  $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$  催化剂作为标准对比, 纯亚铬酸铜催化剂将推进剂燃速提高了 12%, 而复合粒子则将推进剂燃速提高了 17%。复合粒子的相对催化活性较纯  $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$  提高了 49%, 而催化剂的实际添加量下降了 30%。

表 2 推进剂燃烧特性的测试结果

Table 2 Test results of propellant combustion characteristic

samples	$\rho/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$u/\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$	$n$	$Q$
1	1.760	15.88	0.40	/
2	1.784	17.78	0.41	1.00
3	1.785	18.56	0.35	1.49

Note:  $\rho$  is density,  $u$  is burning rate,  $n$  is pressure exponent,  $Q$  is relative activity of catalyst.

### 3.5 机理分析

纳米 SiO<sub>2</sub> 载体的支撑作用阻止了纳米 Cu<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 间的相互团聚,也增加了催化的有效面积,AP 分解后的气相产物可以直接接触到催化剂从而发生吸附和反应,而且复合粒子的微孔结构利于气态产物的快速扩散,有利于活性中心参与反应从而使 AP 放热峰提前。

纳米 SiO<sub>2</sub> 为催化剂的负载提供了构架,同样的这些微孔结构可以为催化反应提供场所。这些开放的多孔结构能促进热传导,并可在燃烧表面形成催化床,提高了燃烧表面附近的温度梯度,从而促进 AP 系固体推进剂燃速的提高。

## 4 结论

(1) 纳米 Cu<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 与纳米 SiO<sub>2</sub> 复合形成的复合粒子有利于提高催化性能,催化 AP 热分解明显优于纯 Cu<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>5</sub>。

(2) Cu<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub> 复合粒子可以使 AP 固体推进剂燃速明显提高,效果明显优于纯 Cu<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>5</sub>。

(3) 采用纳米 SiO<sub>2</sub> 作为载体与纳米催化剂复合制备复合粒子还降低了催化剂用量,为以后研究燃烧催化剂的应用提供了新的思路。

致谢:感谢航天 806 研究所对本实验提供的帮助!

### 参考文献:

- [1] 李凤生. 纳米/微米粒子复合技术及应用[J]. 纳米科技, 2007(4): 3-7.  
LI Feng-sheng. Composite technology and application of nano/microparticles[J]. *Nanoscience & Nanotechnology*, 2007(4): 3-7.
- [2] 马振叶, 李凤生, 陈爱四, 等. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米粒子的醋酸改性对其催化高氯酸铵热分解的影响[J]. 材料科学与工程学报, 2005, 23(3): 345-348.  
MA Zhen-ye, LI Feng-sheng, CHEN Ai-si, et al. Effect of surface-modification of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles by acetic acid on their catalytic activity for thermal decomposition of ammonium perchlorate[J]. *Journal of Materials Science and Engineering*, 2005, 23(3): 345-348.
- [3] 程志鹏, 杨毅, 刘小娣, 等. 核壳结构纳米 Ni/Al 复合粉末的制备[J]. 纳米科技, 2006, 8(4): 63-66.  
CHENG Zhi-peng, YANG Yi, LIU Xiao-di, et al. Preparation of core-shell Ni/Al composite powders. *Nanoscience & Nanotechnology*[J]. 2006, 8(4): 63-66.
- [4] 张付清, 李春俊, 刘宏英, 等. 亚铬酸铜/高氯酸铵超细复合粒子的制备与性能研究[J]. 含能材料, 1999, 7(4): 156-158.  
ZHANG Fu-qing, LI Chun-jun, LIU Hong-ying, et al. Study of ultrafine particles of copper chromite ammonium perchlorate composite[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 1999, 7(4): 156-158.
- [5] Kima K Y, Park S B. Preparation and property control of nano-sized indium tin oxide particle [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2004, 86: 210-221.
- [6] 张志萍, 刘红飞, 程晓农, 等. 共沉淀法合成 ZrO<sub>2</sub>-ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 复合材料的工艺研究[J]. 无机材料学报, 2008, 23(5): 991-995.  
ZHANG Zhi-ping, LIU Hong-fei, CHENG Xiao-nong, et al. Study on the technology of ZrO<sub>2</sub>-ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> composites prepared by co-precipitation method [J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2008, 23(5): 991-995.
- [7] 上海润基科技发展有限公司. 微乳法制备纳米亚铬酸铜: 中国专利 1426965A[P]. 2003-07-02.
- [8] 崔平. 碳纳米管基复合粒子的制备及应用研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2005.
- [9] Rosser W A, Inami S H. Combustion and Flame[J]. 1968, 12(5): 427.

## Preparation of Cu<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub> Composite Particles and Its Effect on Combustion Characteristic of AP Composite Propellant

BAI Ji-rong, MA Wei-shuai, SONG Hong-chang

(Nanjing University of Science & Technology, National Special Superfine Powder Engineering Research Center, Nanjing 210094, China)

**Abstract:** Cu<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub> was prepared by the improved coprecipitation method. The particles were characterized by scanning electron microscopy (SEM) and surface area analyzer (BET), and its catalytic effect on ammonium perchlorate was studied by differential thermal analysis (DTA). The results show that the particles is well-dispersed, and larger specific surface area in comparison with pure Cu<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, and Cu<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub> composite particles make the temperature of the higher-temperature exothermic peak of ammonium perchlorate decrease to 323.80 °C. So the composite particles show good catalytic performance for the thermal decomposition of ammonium perchlorate. And test of the burning rate shows that the composite particles increase the propellant burning rate by 17%, and the relative activity of catalyst increases by 49%, and the pressure index declines.

**Key words:** analysis chemistry; nanomaterials; silica; copper chromite; composite particle; ammonium perchlorate (AP); thermal decomposition; combustion; catalytic

CLC number: TJ55; V512.3; O62

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.04.001