



纳米铜粉对高氯酸铵热分解的影响

刘磊力¹ 李凤生^{*2} 杨毅² 谈玲华² 张庆思¹

(¹ 山东轻工业学院化工学院, 济南 250100)

(² 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)

关键词: 纳米铜粉; 高氯酸铵; 热分解; 催化性能

中图分类号: O614.121

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2005)10-1525-06

Effect of Nanometer Cu Powder on Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate

LIU Lei-Li¹ LI Feng-Sheng^{*2} YANG Yi² TAN Ling-Hua² ZHANG Qing-Si¹

(¹ College of chemical engineering, Shandong institute of light industry, Jinan 250100)

(² National Special Superfine Powder Engineering research Center, Nanjing University of Science & Technology, Nanjing 210094)

Abstract: The decomposition behaviour of ammonium perchlorate (AP) has been investigated in the presence of Cu nanopowder by DTA. The results show that nanometer Cu powder decreased the first and second thermal decomposition temperature of AP by 35.1 °C and 130.2 °C, respectively, and the DTA heat release of AP in the presence of Cu nanopowders increased to 1.20 kJ·g⁻¹, showing good catalytic effect on the thermal decomposition of AP. The catalytic effect of Cu micron-size powder on the thermal decomposition of AP was less than that of Cu nanopowder. With the increase in content, Cu nanopowder enhanced its catalytic effect on the high temperature decomposition of AP, however, it weakened its catalytic effect on the low temperature decomposition of AP. The mechanism of catalysis for the thermal decomposition of AP is as follows: (1) metal oxider acts as the intermedium in the process of election tranfer, (2) Cu nanopowder reacts with the decomposed product of AP, (3) Cu nanopowder has special surface effect.

Key words: Cu nanopowder; ammonium perchlorate; thermal decomposition; catalysis

0 引言

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。AP 的性质对固体火箭推进剂的总体性能有重要影响,尤其是其热分解特性与推进剂的燃烧性能密切相关。通过研究 AP 的热分解特性可以推测推进剂的燃烧性能^[1,2]。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,目前研究较多的主要是纳米金属氧化物。

研究表明,纳米级铜粉具有良好的催化性质,可以作为催化剂直接应用于化工行业。对于含能材料,纳米级铜粉也显示出很好的催化效果。纳米铜粉对于 HMX^[3]的液相分解过程以及 GAP^[4]的热分解均表现出明显的催化效果。但是纳米铜粉在推进剂中的

收稿日期:2004-12-20。收修改稿日期:2005-05-09。

国家自然科学基金青年基金资助项目(No.50306008)。

*通讯联系人。E-mail: Lifeng@NUSTO.njust.edu.cn

第一作者:刘磊力,男,37岁,副教授;研究方向:超细材料制备与应用。

应用研究报道极少。本文用 DTA 方法研究了纳米级铜粉对 AP 热分解的催化性能,并对催化作用机理进行了分析研究。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 KBH_4 、EDTA、NaOH 和乙醇均为分析纯试剂;聚乙烯吡咯烷酮(PVP)为化学纯试剂;AP、铜粉(粒径 26 μm , 含量 99.99%)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);Shimadzu DTA-50 型热分析仪(日本岛津);Shimadzu TGA-50 型热失重仪(日本岛津)。

1.2 纳米铜粉的制备^[5]

在一定浓度的 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶液中加入适量配位剂 EDTA 和分散剂聚乙烯吡咯烷酮,然后在快速搅拌下缓慢加入一定浓度的 KBH_4 和 NaOH 混合溶液。将所得沉淀高速离心分离,用蒸馏水和乙醇分别洗涤 3 次,真空干燥得黑色粉末。

1.3 表征

将纳米铜粉超声分散于乙醇中,滴于电镀铜网上,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。铜粉晶相结构用 X 射线衍射法测定,铜靶, $K\alpha$, $\lambda=0.1541\text{ nm}$ 。

1.4 热分析(DTA)实验

将铜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 与铜粉的复合物。采用热分析法对 AP 与铜粉的复合物进行热分解实验,升温速度为 $20\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, N_2 流速 $20\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,试样量 1.3 mg 左右,量程 $50\sim 550\text{ }^\circ\text{C}$,铝质样品池。

2 结果与讨论

2.1 TEM 及 XRD 结果分析

由图 1 可知, 2θ 大约为 43.2° 、 50.3° 、 74.1° 左右的宽化衍射峰,对应的晶面间距(d)为 0.208 nm 、 0.181 nm 和 0.128 nm ,与 Cu(111)、Cu(200)和 Cu(220)晶面数据相吻合(ASTM 粉末衍射卡片号 4-836),说明纳米铜粉为面心立方结构。纳米铜粉 XRD 谱图中只有 Cu 的特征衍射峰,无其他杂质峰,说明制备得到的纳米铜粉未被明显氧化。由电镜照片可知,纳米铜粉的平均粒径为 20 nm 左右。

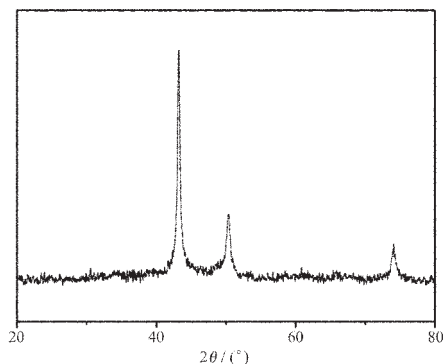


图 1 纳米 Cu 粉的 XRD 图

Fig.1 XRD pattern of nanometer Cu powder

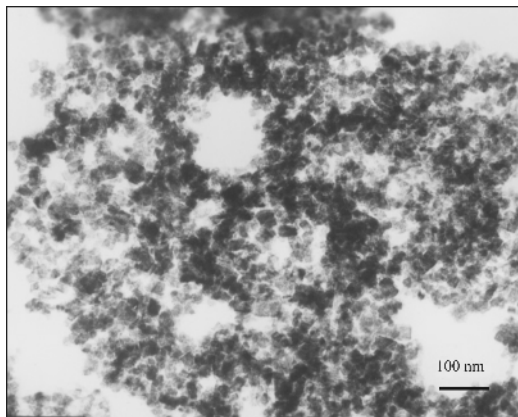


图 2 纳米 Cu 粉的透射电镜照片

Fig.2 TEM image of nanometer Cu powder

2.2 纳米铜粉对 AP 热分解的影响

图 3 为 AP 和 AP/铜粉复合物的 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。 $247\text{ }^\circ\text{C}$ 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^[6]; $322.7\text{ }^\circ\text{C}$ 左右的放热峰是 AP 热分解的第一阶段(低温分解),AP

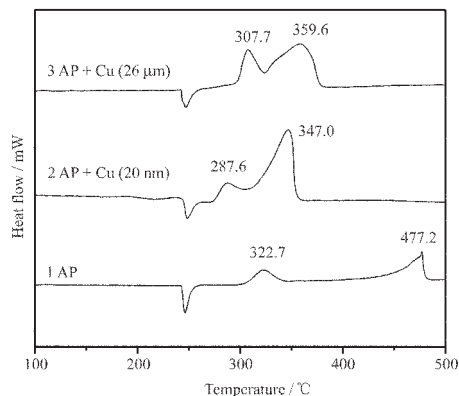


图 3 AP 和 AP/Cu 复合物的 DTA 曲线

Fig.3 DTA curves of AP and the mixtures of AP and Cu powders (Cu content is 5%)

部分分解并生成中间产物;477.2 ℃左右的放热峰是 AP 热分解的第二阶段(高温分解),AP 完全分解为挥发性产物。由图 3 可知,铜粉对 AP 的晶型转化过程基本没有影响,但对 AP 的热分解尤其是高温分解过程产生明显影响。

由图 3 可知,纳米铜粉使 AP 的热分解峰发生较大幅度的前移,即显著降低了 AP 的热分解反应温度。纳米铜粉使 AP 的高温 and 低温热分解温度分别降低了 130.2 ℃和 35.1 ℃,分解温度的降低,说明纳米铜粉对 AP 的热分解反应产生了明显的催化作用。另外,纳米铜粉还使 AP 的总表观分解热明显增加。纳米铜粉与 AP 复合物的总表观分解热为 1.20 kJ·g⁻¹,与纯 AP 的总表观分解热 0.436 kJ·g⁻¹ 相比较,有较大副度增加,说明纳米铜粉可以促进 AP 的热分解。

由图 3 可知,微米级铜粉使 AP 的高温 and 低温

分解温度分别降低了 117.6 ℃和 15 ℃,使表观分解热增加为 1.09 kJ·g⁻¹,即对 AP 的热分解也显示出较好的催化活性,但催化效果要明显小于纳米铜粉。

从热失重量看,加入纳米铜粉的热失重量为 96.6%,大于微米铜粉的热失重量(91.2%),说明纳米铜粉比微米铜粉更能促进 AP 的热分解,使 AP 的热分解进行得更加完全。

表 1 中表观活化能 E_0 是按文献^[7]用 Kissinger 法计算得出的。在 DTA 实验中,升温速率分别为 5 ℃·min⁻¹、10 ℃·min⁻¹、20 ℃·min⁻¹ 和 30 ℃·min⁻¹。计算结果表明,纳米铜粉使 AP 的高温 and 低温热分解反应的表观活化能分别降低了 25 kJ·mol⁻¹ 和 5 kJ·mol⁻¹,这与纳米铜粉降低了 AP 的高温 and 低温热分解反应温度的结果是一致的。活化能的降低,表明纳米铜粉使 AP 的高温分解更易进行。

表 1 AP 和纳米铜粉与 AP 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 of AP and Cu powders

Sample	$t_1 / ^\circ\text{C}$	$t_2 / ^\circ\text{C}$	$\Delta H / (\text{kJ} \cdot \text{g}^{-1})$	$E_{01} / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$E_{02} / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	w / %
AP	322.7	477.2	0.436	100	177	98.2
AP/Cu (20 nm)	287.6	347	1.2	95	152	96.6
AP/Cu (26 μm)	307.7	359.6	1.09	98	160	91.2

Note: t_1 is the first exothermic peak temperature; t_2 is the second exothermic peak temperature; ΔH is the DTA heat release; E_{01} is the activation energy of the first exothermic decomposition step; E_{02} is the activation energy of the second exothermic decomposition step; w is the TG weight loss.

表 2 不同升温速率(β)下 AP 和纳米铜粉与 AP 复合物的 DTA 数据

Table 2 DTA data of AP and the mixtures of AP and Cu powders with different heating speed

Sample	$t_1 / ^\circ\text{C}$	$t_1 / ^\circ\text{C}$	$t_1 / ^\circ\text{C}$	$t_1 / ^\circ\text{C}$	$t_2 / ^\circ\text{C}$	$t_2 / ^\circ\text{C}$	$t_2 / ^\circ\text{C}$	$t_2 / ^\circ\text{C}$
	$\beta=5 ^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	$\beta=10 ^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	$\beta=20 ^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	$\beta=30 ^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	$\beta=5 ^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	$\beta=10 ^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	$\beta=20 ^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	$\beta=30 ^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$
AP	292.1	313.7	322.7	341.0	454.2	467.7	477.2	491.5
AP/Cu(20 nm)	275.2	280.1	287.6	313.6	333.2	341.4	347.0	365.9
AP/Cu(26 μm)	289.1	300.6	307.7	332.4	345.7	353.2	359.6	376.8

2.3 纳米铜粉质量分数对其催化性能的影响

图 4 为不同质量分数的纳米铜粉与 AP 复合物的 DTA 曲线,纳米铜粉的质量分数分别为 1%、5%、10%和 15%。由图可知,在上述质量分数范围内,纳米铜粉均降低了 AP 的高温 and 低温热分解温度,均表现出催化作用。随纳米铜粉质量分数的增加,AP 的低温热分解温度呈现先降低后增加的趋势,即纳米铜粉的催化作用先强后弱。在对 AP 高温热分解的影响上,当纳米铜粉质量分数由 1%增加至 5%,AP 的高温分解温度出现较大幅度下降,说明此时催化作用随质量分数增加得到明显增强;但当质量分

数继续增大时,AP 的高温分解温度变化不大,这说

表 3 不同质量分数纳米铜粉与 AP 复合物的 DTA 数据

Table 3 DTA data of the mixtures of AP and different amount Cu nanopowder

Content / %	$t_1 / ^\circ\text{C}$	$t_2 / ^\circ\text{C}$	$\Delta H / (\text{kJ} \cdot \text{g}^{-1})$
0	322.7	477.2	0.436
1	293.4	367.1	1.37
5	287.6	347.0	1.30
10	303.4	347.7	1.30
15	313.4	346.8	1.35

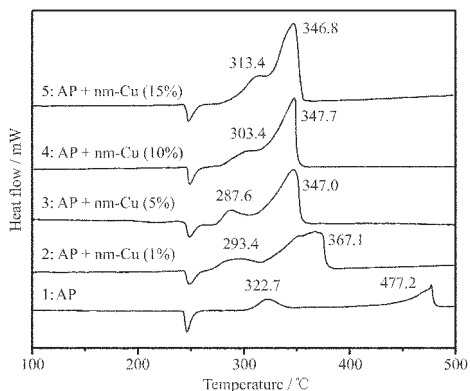


图 4 不同质量分数的纳米 Cu 粉与 AP 复合物的 DTA 曲线

Fig.4 DTA curves of the mixtures of AP and Cu nanopowder with different mass fraction

明此时纳米铜粉对 AP 高温分解的催化作用没有明显变化。从 DTA 表观分解热看,在上述质量分数上,复合物的表观分解热基本相同(表 3)。

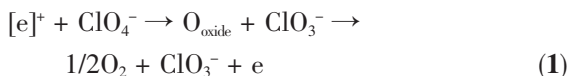
由以上结果可知,质量分数增加,纳米铜粉对 AP 高温热分解的催化作用增强,但对 AP 低温热分解的催化作用却是先强后弱。

2.4 纳米铜粉催化 AP 热分解的机理分析

有关专家^[6,8]一般认为,AP 分解起始于 AP 经电子转移离解生成 NH_3 与 HClO_4 。低温分解主要是吸附于 AP 晶体表面的 NH_3 与 HClO_4 之间发生反应;高温分解主要是 NH_3 和 HClO_4 从晶体表面解吸进入气相,然后发生分解与氧化反应生成最终产物。

2.4.1 纳米铜粉对 AP 低温热分解的催化机理

专家认为^[9],AP 低温热分解的速度控制步骤是电子由 ClO_4^- 向 NH_4^+ 的转移过程,过渡态金属氧化物在电子转移过程中可以起到桥梁催化作用,如方程 (1) 所示。低价态氧化物价带,通过接受 ClO_4^- 中转移的电子,实现了空穴的湮没,从而催化 AP 的低温分解:



$[\text{e}]^+$ 为氧化物价带中的空穴; O_{oxide} 为氧化物获得的氧原子。

铜粉在空气中易被氧化,而且在与强氧化剂 AP 的复合过程中会部分被氧化。本文将纳米铜粉与 AP 复合物中的 AP 用蒸馏水溶解,然后离心分离出铜粉,经过干燥后进行 XRD 测试(见图 5)。图中可见明显的 CuO 衍射峰,说明纳米铜粉在与 AP 复合之后,

一部分被氧化为 CuO。新生成的 CuO,通过在 AP 低温热分解电子转移过程中的桥梁催化作用,催化 AP 的低温热分解。因此纳米铜粉对 AP 的低温热分解表现出较好的催化作用。

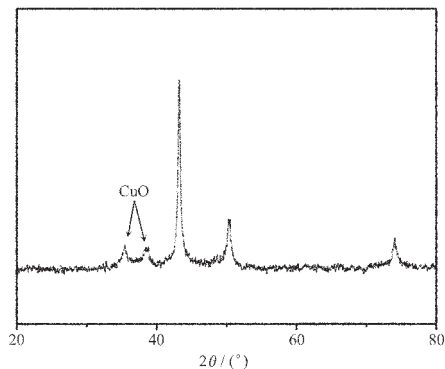


图 5 与 AP 复合后的纳米 Cu 粉 XRD 图

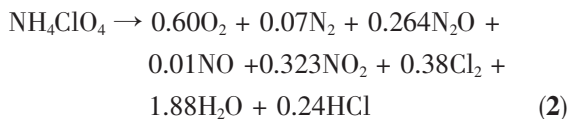
Fig.5 XRD pattern of nanometer Cu powder mixed with AP

2.4.2 纳米铜粉对 AP 高温热分解的催化机理

纳米铜粉催化 AP 高温热分解的作用机理在于以下方面:

(1) 纳米铜粉与 AP 的分解产物发生反应,促进 AP 的分解。

AP 的热分解以及燃烧是由数百个链反应组成的复杂过程,但其分解结果可近似表示为^[10]:



在 AP 的热分解过程中,纳米铜粉可与 AP 的热分解产物 HCl 、 Cl_2 、 O_2 等物质发生反应。本文利用化学热力学原理,计算得到了相应反应的反应吉布斯函数变化值 $\Delta_r G_m^\ominus$ 和反应焓变 $\Delta_r H_m^\ominus$, 所需的数据可从文献^[11]中查到,结果见表 4。可以看出, $\Delta_r G_m^\ominus(T)$ 在 AP 热分解的两个峰温 322 °C 和 477 °C 下均小于 0, 说明相应反应在 AP 的热分解过程中是完全可能发生的。再者,所有反应的 $\Delta_r H_m^\ominus(T)$ 均为负值,即为放热反应,这从一个方面解释了纳米铜粉使 AP 热分解的 DTA 表观分解热大幅增加这一现象。

本文对纳米 Cu 粉与 AP 复合物的热分解残余物进行了 XPS 分析,结果见图 6。由 XPS 图可知,在热分解残余物中检测到 Cu、Cl、O 和 C 等元素;而 Cu 的电子结合能有 943.4 eV、952.0 eV、963.1 eV 和 971.6 eV 等多种,与纯 Cu 的电子结合能明显不同。

表 4 反应的 $\Delta_r H_m^\ominus(T)$ 和 $\Delta_r G_m^\ominus(T)$ Table 4 $\Delta_r H_m^\ominus(T)$ and $\Delta_r G_m^\ominus(T)$ of corresponding reactions

Reactions	$\Delta_r H_m^\ominus(T) / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$		$\Delta_r G_m^\ominus(T) / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	
	322 °C	477 °C	322 °C	477 °C
(1) $2\text{Cu} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CuO}$	-308.0	-305.8	-199.3	-171.3
(2) $\text{Cu} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{CuCl}_2$	-216.4	-211.7	-112.3	-85.7
(3) $\text{CuO} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{CuCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-120.6	-117.6	-31.1	-8.1

虽然由 XPS 结果不能直接证明存在那些化合物,但也说明纳米 Cu 粉在 AP 热分解过程中确实发生了反应,生成了多种 Cu 的化合物。

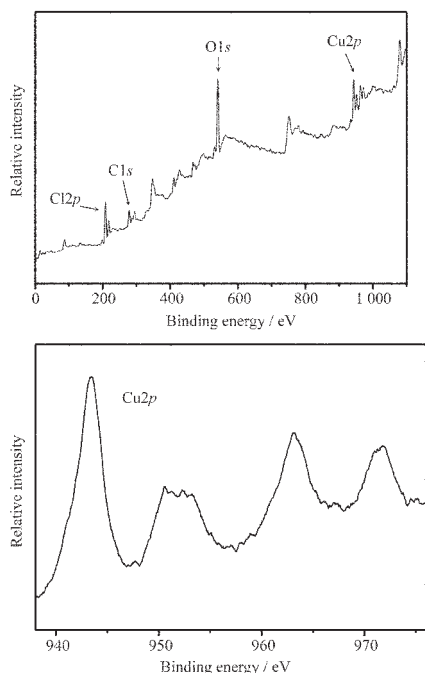


图 6 纳米 Cu 粉与 AP 复合物热分解残余物的 XPS 图

Fig.6 XPS images of the decomposed residua of the mixture of AP and Cu nanopowder

有文献报道^[3],纳米铜粉可与 AP 分解物 NO 等氮氧化物发生反应, $4\text{Cu} + 2\text{NO} = 2\text{Cu}_2\text{O} + \text{N}_2$, $2\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{NO} = 4\text{CuO} + \text{N}_2$ 。

纳米铜粉与 AP 分解产物发生反应,对 AP 的热分解是有利的。因为上述反应的发生将降低 AP 分解产物(HCl 、 Cl_2 、 O_2 等)的浓度,产物浓度的降低,将促进相应的分解反应的进行,从而促进 AP 的高温热分解。另据报道^[12,13], CuO 和 CuCl_2 对 AP 高温热分解均有很好的催化效果,而且在与 AP 复合过程中以及 AP 的热分解过程中新形成的氧化物,其对 AP 热分解的催化效果要明显强于外加的氧化物。

(2) 纳米铜粉的表面效应。

纳米粉体因为颗粒细小,表面积巨大,表面原子所占比例很高,表面处于不饱和状态,一般都具有很强的吸附能力和催化能力。文献^[14]指出,纳米铜晶体中存在大量的孪晶缺陷和孔洞缺陷,这些晶格缺陷的存在对纳米铜粉的催化性能十分有利。

在 AP 的高温分解阶段,大部分分解反应为气相反应,而气相反应也是高温分解阶段的速度控制步骤。具有巨大表面积的纳米铜粉极易吸附气相反应物分子。在 NH_3 、 NO 、 NO_2 等分子中 N 含有孤对电子,因此更易被吸附。纳米铜粉吸附反应物分子于其表面,有助于它们之间的化学反应和反应放热,从而催化 AP 高温热分解的进行。

以上作用,使纳米铜粉对 AP 的高温热分解表现出很好的催化效果。

另外,在纳米铜粉与 AP 复合物中,纳米铜粉附着在 AP 晶粒的表面,如图 7 所示。经 EDS 选区分析,小的颗粒为铜粒子。覆盖在 AP 表面上的纳米铜粉,也覆盖了 AP 表面上的活化中心,因此对 AP 的低温热分解会产生抑制作用;而且 AP 表面上的纳米粉体对 AP 低温分解阶段的升华过程也会起到一定的阻碍作用。

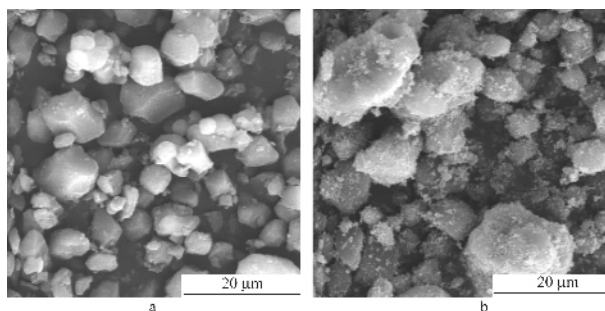


图 7 纳米铜粉与 AP 复合物的扫描电镜照片

Fig.7 SEM images of the mixtures of AP and Cu nanopowder

(a: Cu content is 1%, b: Cu content is 10%)

随质量分数增加, 纳米铜粉在 AP 表面的覆盖程度将增大, 阻碍作用将增强, 导致催化作用减弱, 所以纳米铜粉与 AP 复合物的低温分解温度总体上呈现上升趋势。随着纳米铜粉质量分数增加, 催化活性位置数目增多, 参与和 AP 分解产物反应的铜粉数量也增大, 因此对 AP 高温分解的催化作用增强; 但当质量分数增加到一定程度时, 纳米铜粉之间的团聚开始增多, 致使有效的催化活性表面没有明显增加, 催化作用变化不大, 因此此时复合物的分解温度没有明显变化。

微米 Cu 粉在与 AP 复合以及 AP 热分解的过程中, 同样会产生 CuO 并与 AP 分解物反应, 因此微米 Cu 粉对 AP 热分解也具有良好催化效果。但与微米 Cu 粉相比, 纳米铜粉粒径小, 分散更均匀, 作用点多, 局部热点也多, 与 AP 分解产物的接触面更大, 表面吸附能力更高, 因此纳米铜粉对 AP 高温气相分解反应的催化作用明显强于微米铜粉。

参考文献:

- [1] Feng H T, Mintz K J, Augsten R A, et al. *Thermochimica Acta*, **1998**, **3**(11):105~114
- [2] Arisawa H, Brill T B. *Combustion and Flame*, **1998**, **112**:533~542
- [3] JIANG Zhi(江 治), ZHAO Feng-Qi(赵凤起). *Tuijing Jishu (Journal of Propulsion Technology)*, **2002**, **23**(3):258~261
- [4] CHENG Pei(陈 沛), ZHAO Feng-Qi(赵凤起), YANG Dong(杨 栋). *Tuijing Jishu(Journal of Propulsion Technology)*, **2002**, **21**(5):73~76
- [5] HUANG Jun-Sheng(黄钧声), REN Shang(任 山), XIE Cheng-Wen(谢成文). *Cailiao Kexue Yu Gongcheng Xuebao (Journal of Materials Science & Engineering)*, **2003**, **21**(1):57~59
- [6] Bircumshaw L L, et al. *Proc. Roy. Soc.*, **1954**, **227**:115~123
- [7] YUN Zhu-Hui(云主惠), ZHOU Zheng-Mao(周政懋). *Huozhayao Xuebao(Explosive & Propellant)*, **1982**, **5**(2):34~36
- [8] Jacobs P W M, et al. *Proc. Roy. Soc.*, **1960**, **254**:455~464
- [9] Jacobs P W M, et al. *J. Chem. Soc.*, **1959**, **3**:837~845
- [10] ZHANG Ren(张 仁). *The Combustion and Catalysis of Solid Propellant*(固体推进剂的燃烧与催化). Changsha: National University of Defense Thechnology Press, **1987**.234
- [11] SONG Shi-Mo(宋世谟), ZHUANG Gong-Hui(庄公惠), WANG Zheng-Lie(王正烈). *Physical Chemistry, Vol.2*(物理化学(上册)). Beijing: Higher Education Press, **1997**.397
- [12] LUO Ruan-Xiang(罗元香), LU Lu-De(陆路德), WANG Xin(汪 信), et al. *Hanneng Cailiao(Energetic Materials)*, **2002**, **10**(4):148~152
- [13] ZHANG Ru-Bing(张汝冰), LI Feng-Sheng(李凤生). *Huozhayao Xuebao(Explosive & Propellant)*, **1999**, **22**(1):59~62
- [14] ZHANG Zhi-Kun(张志琨), Cui Zuo-Lin(崔作林), HAO Chun-Cheng(郝春成). *Zhongguo Kexue(Science in China)*, **1997**, **27**(5):424~429