

纳米 NiB 非晶合金对 AP 热分解性能的影响

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)

文 摘 用化学还原法制备出平均粒径 20 nm 的 NiB 非晶态合金和 NiCuB 合金粉,以及负载型 NiB/Al₂O₃ 和 NiB/SiO₂ 催化剂。DTA 结果表明: NiB 和 NiCuB 合金粉可以显著降低 AP 的高温分解温度,表现了对 AP 高温分解反应良好的催化效果。负载型 NiB/Al₂O₃ 和 NiB/SiO₂ 对 AP 热分解的催化效果,与 NiB 相比没有明显增强。随 NiB 非晶态合金增加对 AP 热分解的催化效果变化不明显。

关键词 纳米, NiB 非晶合金, 催化剂, AP, 热分解

Effect of NiB Amorphous Alloy on Thermal Decomposition of AP

Liu Leili Li Fengsheng Tan Linghua Li Min Yang Yi

(National Engineering & Technology Center of Special Superfine Powder, Nanjing University of Sci. & Tech., Nanjing 210094)

Abstract Nanometer NiB amorphous alloy and NiCuB powders with the average particle diameter around 20 nm, respectively were prepared by chemical reduction, and NiB/Al₂O₃ and NiB/SiO₂ catalysts were also prepared. The DTA results showed that the high decomposition temperature of AP was clearly decreased by nanometer NiB and NiCuB powders, showing high catalytic effects on high temperature decomposition of AP. The effects of NiB/Al₂O₃ and NiB/SiO₂ on high temperature decomposition of AP were as much as that of NiB. The catalytic influence of NiB content increase on high temperature decomposition of AP was not evidently changed.

Key words Nanometer, NiB amorphous alloy, Catalyst, AP, Thermal decomposition

1 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%左右,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密切相关。通过研究推进剂中 AP 的热分解特性可以推测推进剂的燃烧性能^[1,2]。

镍硼非晶态合金是近年来发展起来的新型催化材料,具有优异的催化性质,在有机物催化加氢和脱氢方面有着广泛的应用,例如环戊二烯、苯、硝基苯等的催化加氢、醇的催化脱氢等^[3~5]。

本文采用化学还原法制备出纳米级 NiB 非晶态

合金和 NiCuB 合金粉,负载型 NiB/Al₂O₃ 和 NiB/SiO₂ 催化剂。运用差热分析(DTA)研究了上述催化剂对 AP 热分解性能的影响,以期改善固体火箭推进剂的燃烧性能,寻找高效的燃数催化剂提供一些热分解方面的实验依据。

2 实验

2.1 纳米 NiB 非晶态合金和 NiCuB 合金粉的制备

纳米 NiB 非晶态合金的制备按文献[6]进行。

纳米 NiCuB 合金粉的制备按如下方法进行:分别配制一定浓度的 KBH₄、NiSO₄·6H₂O、CuSO₄·6H₂O 溶液;在超声波振荡下将 KBH₄ 溶液缓慢加入 NiSO₄·6H₂O 和 CuSO₄·6H₂O 混合溶液中;所得沉淀分别用

收稿日期:2003-10-20

刘磊力,1967 年出生,博士研究生,主要从事超细粉体的制备与应用研究工作

蒸馏水、氨水和乙醇洗涤数次,常温真空干燥得纳米 NiCuB 合金粉。

2.2 负载型 NiB/Al₂O₃ 和 NiB/SiO₂ 催化剂的制备

负载型 NiB/Al₂O₃ 和 NiB/SiO₂ 催化剂的制备按文献[7,8]进行。Al₂O₃ 的平均粒径为 50 nm 左右, SiO₂ 的平均粒径为 500 nm 左右。根据粉体负载前后的增重计算, NiB/Al₂O₃ 中 NiB 的负载量为 5% 左右, NiB/SiO₂ 中 NiB 的负载量为 7% 左右。

2.3 产物的表征

用日本 H-800 型透射电镜进行分析;颗粒团聚情况用英国 Malvern Mastersizer 激光粒度测定仪进行测定;采用德国 Bruker D8 型 X 射线衍射仪进行 X 衍射分析。

2.4 DTA 分析

将产物粉末超声分散于适量乙醇中,再加入 AP,继续超声分散;然后常温真空干燥,再经研磨,得产物粉末与 AP 的复合物,其中产物粉末的加入量均为 5%。在日本岛津 DTA-50 型热分析仪上对复合物进行差热分析(DTA),升温速率为 20 / min,气氛是流速为 20 mL/min 的氮气,铝制样品池。

3 结果与讨论

3.1 TEM 和 XRD 测试结果

图 1 为纳米 NiB 和 NiCuB 的透射电镜照片。由图 1 可知,纳米 NiB 和 NiCuB 的平均粒径为 20 nm 左右,呈松散的聚集状态。激光粒度测定仪测试结果显示, D^{50} (nano-NiCuB) = 300 nm 左右, D^{50} (nano-NiB) = 400 nm 左右,这说明纳米 NiCuB 和 NiB 在乙醇中团聚体尺寸为 300 nm 和 400 nm 左右。



(a) NiB 50 000 ×



(b) NiCuB 58 000 ×

图 1 纳米 NiB 和 NiCuB 的透射电镜照片

Fig. 1 TEM images of nanometer NiB and NiCuB powder

图 2 为 NiB 和 NiCuB 的 XRD 图。由图 2 可见,在 NiCuB 中, Cu 以晶态形式存在, NiB 仍然为非晶态。在 NiCuB 中存在少量 Cu₂O, 这是因为 Cu 极易被氧化,制备条件和存储条件均对其产生重要影响。由于晶粒细小,各衍射线与一般衍射线相比有些宽化; NiB 的 XRD 图谱显示了一条大而宽的漫射峰,这是 Ni 系非晶态的特征衍射峰^[6]。

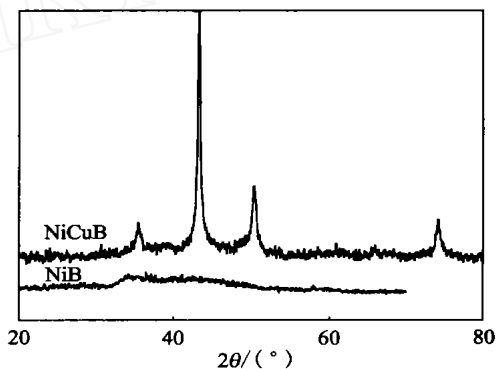


图 2 纳米 NiB 和 NiCuB 的 XRD 图

Fig. 2 XRD patterns of nanometer NiB and NiCuB powders

3.2 纳米 NiB 合金对 AP 热分解性能的影响

纳米 NiB 合金对 AP 复合物的热分解曲线见图 3。由图 3 可知,纳米 NiB 合金粉与 AP 复合物的低温和高温放热峰分别为 318.01 和 418.33, 分别较纯 AP 提前了 3.5 和 50.4;这说明纳米 NiB 合金对 AP 的低温热分解影响不大,但对 AP 的高温热分解产生较好的催化效果。纳米 NiCuB 合金粉与 AP 复合物的低温和高温放热峰分别为 308.89 和 331.06, 分别较纯 AP 提前了 12.6 和 137.8;可见 NiCuB 不但对 AP 的高温热分解产生十分显著的催化效果,对 AP 的低温热分解也显示出一定的催化活性。纳米

宇航材料工艺 2004 年 第 3 期

NiCuB 对 AP 热分解的催化效果要明显强于 NiB 合金粉。图 3 中给出了纳米 Cu 粉(纳米 Cu 粉按文献[9]制备得到,粒径 90 nm,按前述同样方法与 AP 复合)与 AP 复合物的 DTA 曲线。可见 NiCuB 对 AP 热分解的催化效果也强于纳米 Cu 粉。因此在 NiCuB 中,Cu 与 NiB 之间可能产生了某种协同作用,增强了其催化效果,强于单纯的 Cu 粉和 NiB 合金粉。

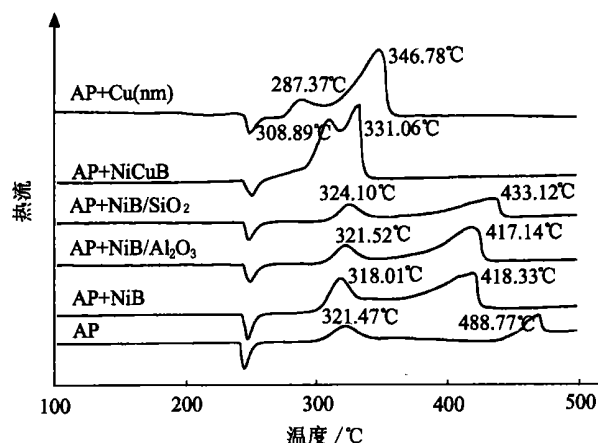


图 3 纳米 NiB 合金与 AP 复合物的差热分析曲线

Fig. 3 DTA curves of NiB and AP in the presence of NiB, NiCuB, NiB/Al₂O₃ and NiB/SiO₂

AP 的热分解机理一般认为^[10,11], AP 的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,纳米粉体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 NiB 对 AP 的高温分解反应显示出一定的催化效果。

据文献[12]报道,纳米 NiB 非晶态合金具有特殊的非晶态微观结构,该结构有助于催化 AP 的高温分解反应。但该特殊的非晶态结构在 DTA 实验的升温过程中会发生改变, NiB 将逐渐晶化。AP 的热分解温度分别为 321.47 和 468.77,已超过纳米 NiB 非晶态合金的明显晶化温度^[13]。因此可以

宇航材料工艺 2004 年 第 3 期

推测,纳米 NiB 合金对 AP 热分解产生的催化效果,不是因为其非晶态的特殊电子态结构产生的,而应该是由于其较大的比表面积产生的。催化作用机理尚需研究。

3.3 负载型 NiB/Al₂O₃ 和 NiB/SiO₂ 催化剂对 AP 热分解性能的影响

由图 3 可知,负载型 NiB/Al₂O₃ 和 NiB/SiO₂ 未能降低 AP 的低温热分解温度, NiB/SiO₂ 反而使其升高了 2.6; NiB/Al₂O₃ 使 AP 的高温热分解温度降低了 51,与 NiB 相当,而 NiB/SiO₂ 使 AP 的高温热分解温度降低了 35.7,小于 NiB 和 NiB/Al₂O₃。Al₂O₃ 为纳米级而 SiO₂ 为亚微米级,因此 NiB/SiO₂ 的比表面积小于 NiB 和 NiB/Al₂O₃,这可能是 NiB/SiO₂ 的催化效果小于 NiB 和 NiB/Al₂O₃ 的原因。NiB/Al₂O₃ 中 NiB 的负载量为 5%左右,而在 NiB/Al₂O₃ 与 AP 复合物中, NiB/Al₂O₃ 的加入量为 5%;因此在复合物中 NiB 的实际含量仅为 0.25%,远小于 NiB 与 AP 复合物中的 5%的含量,这可能是 NiB/Al₂O₃ 对 AP 的催化效果未能较 NiB 有明显提高的原因。

3.4 NiB 合金的含量对 AP 热分解的影响

图 4 为不同含量的 NiB 与 AP 复合物的 DTA 曲线。

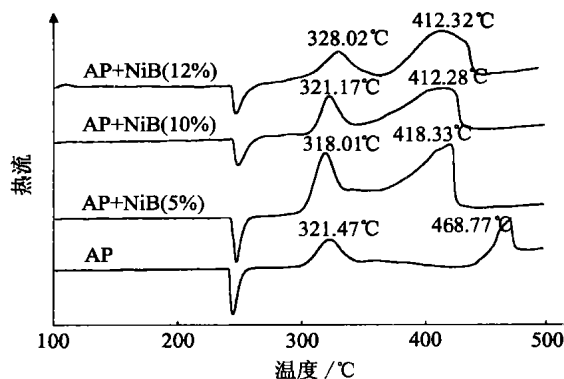


图 4 不同含量的 NiB 与 AP 复合物的 DTA 曲线

Fig. 4 DTA curves of the mixture of NiB and AP with different content

由图 4 可以看出,随 NiB 含量的增加, AP 的高温热分解温度呈下降趋势,但当含量超过 10%时未能继续下降。随 NiB 含量的增加, AP 的低温热分解温度呈上升趋势。而且当 NiB 含量为 10%时,复合物的低温热分解温度大于纯 AP,这说明此时 NiB 阻碍了 AP 的低温热分解。在 NiB 与 AP 复合物中,

NiB 合金粉大部分吸附于 AP 晶粒表面。在 AP 低温分解过程中,吸附于 AP 晶粒表面的 NiB 将阻碍 AP 的分解与升华过程,因此当 NiB 含量大于一定数值时,将表现出阻碍作用大于催化作用。

4 结论

(1) 用化学还原法可制备出粒径分别为 20 nm 左右的 NiB 和 NiCuB 合金粉,以及负载型 NiB/Al₂O₃ 和 NiB/SiO₂ 催化剂。

(2) 一定条件下,NiB 和 NiCuB 合金粉可以显著降低 AP 的高温分解温度,表现出对 AP 高温分解反应具有良好的催化效果,其中 NiCuB 合金粉的催化效果特别显著。

(3) 负载型 NiB/Al₂O₃ 和 NiB/SiO₂ 对 AP 热分解反应的催化效果,与 NiB 相比没有明显增强。NiB 含量的增加未使其对 AP 热分解反应的催化效果得到明显增强。

参考文献

- 1 Feng H T, Mintz K J, Augsten R A et al. Thermal analysis of brached GAP. *Thermochemica Acta*, 1998; 3(11):105
- 2 Arisawa H, Brill T B. Thermal decomposition of energetic materials 71: structure decomposition and kinetic relationships in flash pyrolysis of glycidyl azide polymer (GAP). *Combustion and Flame*, 1998; 112: 533
- 3 左东华,张志琨,崔作林. 纳米镍在硝基苯加氢中催

化性能研究. *分子催化*, 1995;9(4):298~302

- 4 Hayashi C. Ultrafine particles. *Physics Today*, 1987; (12):44
- 5 Michio Noda, Sumio Shinoda, Yasukazu Satto. Liquid-phase dehydrogenation of 2propanol by suspended nickel fineparticle catalyst. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1988; 61:961~965
- 6 杨军,柴亮,邓景发,赵慧玲. 非晶态合金催化材料的研究. *化学学报*,1994;53:53~58
- 7 李春义,余长春. NiB/Al₂O₃ 上 CH₄ 部分氧化制合成气反应积碳的原因. *催化学报*,2001;22(4):377~382
- 8 王明辉,李和兴. NiB/SiO₂ 非晶态催化剂应用于硝基苯加氢制苯胺. *催化学报*,2001;22(3):288~290
- 9 刘志杰,赵斌,张宗涛,胡黎明. 以甲醛作还原剂制备超细 Cu 粉. *化学通报*,1996;(11):25~26
- 10 Bircumshaw L L, Newman B H. The thermal decomposition of ammonium perchlorate (I). introduction experimental analysis of gaseous products and thermal decomposition dxperiments. *Proc. Roy. Soc.*, 1954; A227:115
- 11 Rosser W A, Inami S H. Thermal decomposition of ammonium perchlorate. *Combustion and Flame*, 1968; 12(5):427
- 12 李同信,张秀峰,李合秋等. 非晶态超微粒子镍合金催化剂的研究. *催化学报*,1995;16(5):399
- 13 韦世强,王晓光,殷士龙,陈昌荣等. 超细非晶态合金的退火晶化行为及催化性能. *催化学报*, 2001; 22(2):113~118

(编辑 李洪泉)

智能循检测温记录仪

本成果可供需要测量记录多点温度或远距离监测温度等场合。仪器由测温探头与主机组成。探头采用特制的热敏元件,经 T-V-F 转换,将被监测的温度变化转换成电脉冲信号送到主机。主机由中、大规模集成电路构成的微计算机系统。先进的软硬件设计,实现了测温过程的 F/T 数字转换、自动循环检测、空通道判跳、定时打印记录,可对温度探头的非线性修正,配有可延续到公元 2047 年的内藏日历,具有零点时间校准,仪器自我诊断,密码保障等多种功能,具有相当高的智能水平。

本仪器设有 16 个测量通道,循环检测 16 点温度。打印记录各通道所测得的温度值,并将打印记录的日期、时间、顺序编号实时记录下来。具有自动报警功能,可设置机内不间断电源,断电后仍可正常运转工作 1h 以上。仪器体积小、质量轻、功耗低、测量范围宽、精度高、工作稳定可靠、电网电压适应范围宽,操作简便易学。可广泛应用于水产、商业、食品、外贸等部门,冷藏车(库)等场所。

主要有下列性能指标:(1)工作环境温度 0 ~ +40,相对湿度 80%(40 时),大气压强 99.99 kPa ±3.999 kPa,电压(220 ± 10%)V;(2)测温范围 A 段 -30 ~ +10, B 段 0 ~ +50, C 段 +40 ~ +100;(3)测温精度 ±3,响应速率 1/3 min;(4)显示分辨率为 ±0.1;(5)测量方式为自动循环检测/手动定点选测/定时打印记录;(6)功耗 35 W;(7)质量为 10 kg。

(兵器工业 208 所,102202 北京昌平 1023 信箱)

·李连清·