

纳米镍粉对高氯酸铵热分解的影响^{*}

江 治¹, 李疏芬¹, 赵凤起², 陈 沛², 阴翠梅², 李上文²

(1. 中国科学技术大学 化学物理系, 安徽 合肥 230016; 2. 西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘 要: 分别用线性升温条件下的热失重、差示扫描量热实验以及恒温热失重实验等方法, 研究了 γ 射线辐射法制备的纳米镍粉对高氯酸铵热分解性能的影响。结果显示, 对于高氯酸铵的热分解, 纳米镍粉有较超细镍粉更强的促进作用; 纳米镍粉提高了高氯酸铵的低温分解速率, 降低了高温分解峰温。基于 4 个不同升温速率下的热失重实验数据, 计算了高氯酸铵以及高氯酸铵与纳米镍粉的混合物热分解的表观活化能, 结果显示纳米镍粉降低了高氯酸铵热分解的表观活化能。提出了纳米镍粉促进高氯酸铵热分解的催化作用以及去抑制作用。

关键词: 纳米镍粉; γ 射线辐射法; 高氯酸铵; 热分解; 燃烧催化剂

中图分类号: V512.3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4055 (2003) 05-0460-04

Effect of nano nickel powders on thermal decomposition characteristics of NH_4ClO_4

JIANG Zhi¹, LI Shu-fen¹, ZHAO Feng-qi², CHEN Pei², YIN Cui-mei², LI Shang-wen²

(1. Dept. of Chemistry Physics, China Univ. of Science and Technology, Hefei 230026, China;

2. Xi'an Modern Chemistry Research Inst., Xi'an 710065, China)

Abstract: γ -ray radiation synthesis method was successfully used to prepare the nano nickel powders. The thermal decomposition characteristics of NH_4ClO_4 (AP) influenced by nano nickel powders was investigated by TG-DTG, DSC experiment under linear temperature increasing condition and isothermal TG experiment. The results show that nano nickel powders had greater influence on the decomposition characteristic of AP than superfine nickel powders. Nano nickel powders increase the decomposition rate of low temperature stage decomposition of AP and decrease the peak temperature of high temperature stage decomposition of AP. The thermal degradation kinetics of AP and mixture of AP/nr Ni was studied by using TG analysis at heating rate of 5, 10, 20, 30 $^\circ\text{C}$ per minute. The results show that nano nickel powders decrease the apparent action energy of the thermal decomposition of AP. The action mechanism of nano nickel powders affecting the thermal decomposition process of AP was described as bridge site effect and deinhibition effect.

Key words: Nano nickel powder; γ -ray radiation synthesis; NH_4ClO_4 ; Thermal decomposition; Combustion catalyst

1 引 言

纳米镍粉由于其表面活性高, 比表面积大, 是一种良好的催化剂^[1,2], 但镍的氧化还原电位较低, 性质活泼, 用一般方法制备其纳米粉末比较困难, 粒径及其分布也不易控制。用辐射合成法能够制备获得金属晶度较好的纳米金属粉, 而且反应可在常温常压下进行, 因此可以用于制备较活泼的纳米金属材料^[3]。本文采用 γ 射线辐照法成功制备了纳米镍粉, 研究和

比较了纳米镍粉(粒度为 16nm)与超细镍粉(粒度为 3 μm)对于高氯酸铵(AP)热分解^[4-7]规律的影响, 以期预估和评价纳米镍粉对固体推进剂燃烧的催化效果及作用部位。

2 实 验

2.1 实验药品

$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, s-Ni (粒度为 3 μm)均为分析纯, 蒸馏水, AP(粒度为 80 μm)

* 收稿日期: 2002-12-02; 修订日期: 2003-04-24。基金项目: 国家自然科学基金 (59986003) 和国防重点实验室基金。

作者简介: 江 治 (1977—), 男, 博士生, 研究领域为物理化学和燃烧化学。

为工业纯。

2.2 纳米镍粉的辐照法制备

将 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶于蒸馏水中, 加入 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 调节 PH 至弱碱性, 加入异丙醇清除辐照产生的自由基, 通氮除氧, 用 $2.59 \times 10^{15} \text{ Bq } ^{60}\text{Co}$ 源辐照若干小时。将黑色沉淀超声分散, 备用。

2.3 仪器、实验条件与试样

(1) JSM 6700 型 SEM, 日本 JEOL 公司。(2) D/Max-rA 型旋转阳极 XRD (Cu 靶), 日本理学电机会社。(3) TG-DTG (热重-微热重仪) 为 TA2950 型, 美国 TA 公司。铂金试样池, 升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, 高纯氮气流动气氛, 氮气流速: 天平部分为 $40\text{ml}/\text{min}$, 炉子部分为 $60\text{ml}/\text{min}$ 。(4) 高压差示扫描量热仪 (PDSC) 为 TA910 型, 美国 TA 公司。铝试样池, 流动气氛为高纯氮气 (99.99%), 升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。(5) AP 以及 AP 与金属粉的混合试样 (质量比为 4:1) 均以丙酮为分散剂, 在表面皿中晾干后获得, 试样量约 1.0mg 。

3 结果与分析

3.1 纳米镍粉的表征结果

图 1 是镍的 XRD 谱图。由图知, 样品峰位置 (a) 与分析纯 s-Ni 的衍射峰 (b) 一致, 证明获得的是金属镍, 较宽的峰形是由于晶粒较细引起的衍射峰宽化。根据式 (1) 的 Scherrer 公式计算得到晶粒平均粒径约为 16nm , 与 SEM 的测试结果基本一致。两者的区别在于前者为晶粒度, 后者为颗粒度。

$$D = 0.89 \lambda / B \cos \theta \quad (1)$$

式中 D 为晶粒尺寸; $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ θ 为 Bragg 角; B 为半峰宽。

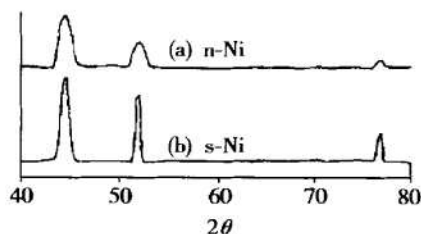


Fig. 1 XRD patterns of Ni

3.2 热失重实验

图 2 给出了 AP 以及 AP/金属粉的 TG/DTG 曲线。实验显示大粒度 AP 的热分解有两个明显的过程, 在第一过程完成时 (329°C 左右) 伴随着约 25% 的失重, 对应于 AP 的低温分解, 剩余部分在 370°C 左右完全分解, 对应于 AP 的高温分解。AP/ r-Ni 混合体系中,

纳米金属镍粉促进了 AP 的分解, 使高温分解峰提前了 25.97°C , 分解反应在 340°C 左右结束, 而其低温分解峰则表现为肩膀峰, 低温分解速率大大提高 (从 $8.44\%/ \text{min}$ 提高至 $20.9\%/ \text{min}$), 剧烈的分解反应使 AP 的低温与高温分解峰之间的波谷几乎消失, 峰间距从 46.1°C 减小到 15.26°C , 混合体系 TG 曲线发生转折的温度大约为 315.4°C , 所对应的失重率为 27.7%, 折合成混合体系中纯 AP 的转化率大约为 34.6%, 优于 AP 单质 TG 曲线转折点所对应的温度 (329°C) 及转化率 (25%)。实验结果还显示, 对于 AP 的热分解, r-Ni 有较 s-Ni 更强的促进作用, 表现为 AP/ r-Ni 混合体系中 AP 的分解速率较高 (AP/ r-Ni 的低、高温分解速率分别为 $20.9\%/ \text{min}$ 和 $34\%/ \text{min}$, 而 AP/ s-Ni 分别为 $16.6\%/ \text{min}$ 和 $27\%/ \text{min}$), 高温分解峰略有提前, 高温分解与低温分解之间的峰间距变小 (AP/ r-Ni 为 15.26°C , 而 AP/ s-Ni 为 20.77°C)。

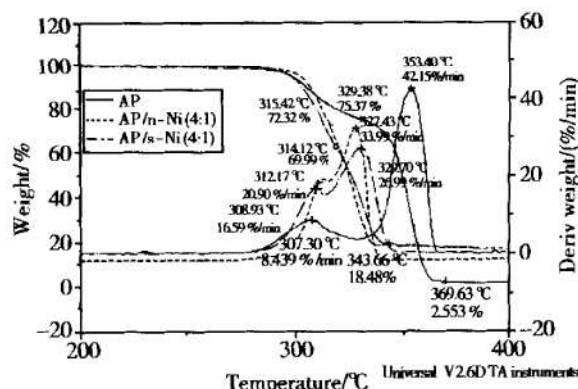


Fig. 2 TG/DTG curves of AP, AP/ r-Ni and AP/ s-Ni (0.1MPa , $10^\circ\text{C}/\text{min}$).

3.3 恒温热失重实验

图 3 给出了 280°C 下 AP 和 AP/ r-Ni (4:1) 恒温失重 (ITG) 曲线。实验显示, AP 在恒温 10min 后开始失重, 至 16min 失重约 14%, 至 46min 约失重 25%, 完成了低温分解过程, 此后分解反应进入抑制期, 整体无明显失重。 r-Ni 的加入, 促进了 AP 的热分解, 至 16min 时失重达 31%, 至 46min 约失重 72%, 同时单质 AP 在 280°C 恒温条件下的反应抑制期被完全打破, 当 AP 的质量损失超过 25% 之后, 整体分解反应的平均速率依然维持在 $1.4\%/ \text{min}$ 左右, 直至完全分解, 这与图 2 中 AP/ r-Ni 曲线所反映的低温分解峰与高温分解峰之间波谷的消失是一致的。

3.4 差示扫描量热实验

图 4, 图 5 为 0.1MPa 下 r-Ni 对 AP 热分解影响的 DSC 曲线。可以看出, 常压 DSC (热流变化) 提供了与

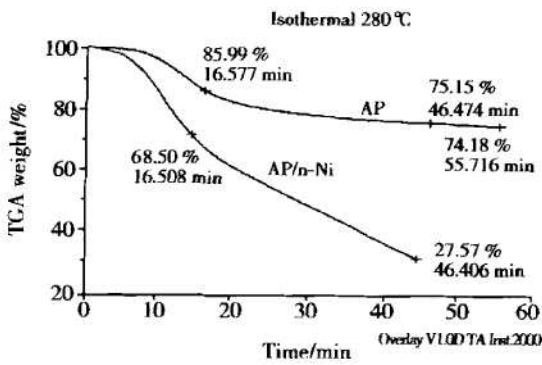


Fig. 3 ITG curves of AP, AP/rNi (0.1MPa, 280 °C)

图2, 图3中热失重(质量变化)实验一致的结果。大粒度 AP 在 244 °C 附近发生斜方晶型—立方晶型的晶相转变(吸热), 其后伴随着低温和高温分解两个放热阶段, 与 TG 曲线上的两个失重阶段相对应, 其中高温分解的后期伴随着一个很长的拖尾峰, 使得整体的分解反应至 460 °C 才结束。rNi 的加入, 没有改变晶相转变的吸热峰, 但促进了 AP 的分解, 使得低温分解峰以及高温分解后的拖尾峰消失, 整体分解表现为 322.35 °C 的单放热峰, 高温分解温度明显降低。

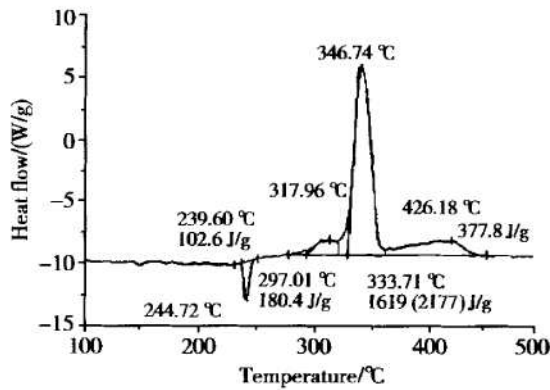


Fig. 4 DSC curve of AP (0.1MPa, 10 °C/min)

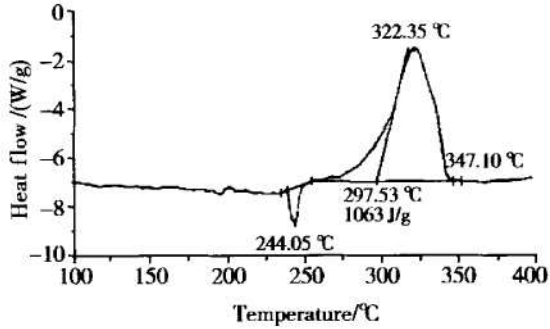


Fig. 5 DSC curve of AP/rNi (4:1)
(0.1MPa, 10 °C/min)

3.5 热分解动力学的研究

在不同的升温速率下, 基于式(2)的 Flynn-Wall-

Ozawa 法^[8]指出, 若选择相同的反应深度(即转化率), 则积分形式的动力学机理函数 $g(\alpha)$ 是一个恒定的值, $\lg \beta$ 与 $1/T$ 成线性关系。通过对 $\lg \beta \sim 1/T$ 曲线作线性回归可求得其斜率及截距, 根据式(2)可算出对应该反应深度的表观活化能 E 。由于避开了反应机理函数的选择而直接求出 E 值, 与其他方法相比, 它避免了因反应机理函数的假设不同而可能带来的误差, 因此是非等温动力学研究中较好的处理方法。

由 0.1MPa 下, 不同升温速率(5 °C/min, 10 °C/min, 20 °C/min, 30 °C/min) 的 AP 以及 AP/rNi 的热失重实验数据, 用 TA2950 机载软件计算了 AP 以及 AP/rNi 在不同反应深度的表观活化能 E 及 $\lg A$, 结果见表 1, 可以看出: rNi 降低了 AP 在不同反应深度的表观活化能, 反应能垒的降低, 使得 AP 的分解反应容易进行, 也使得 AP 的分解峰峰温相应降低了。

$$\lg \beta = \lg \frac{AE}{Rg(\alpha)} - 2.315 - 0.4567 \frac{E}{RT(\alpha)} \quad (2)$$

式中 α 为反应深度; β 为升温速度; $T(\alpha)$ 为该反应深度对应的 TG 温度; A 为指前因子; $g(\alpha)$ 为积分形式的动力学机理函数; R 为气体常数。

Table 1 Kinetic parameters of thermal decomposition of AP and AP/rNi (4:1)

$\alpha/\%$	10		20		60	
Sample	AP	AP/rNi	AP	AP/rNi	AP	AP/rNi
$\lg A/\text{min}^{-1}$	14.1	10.89	16.32	12.11	14.7	14.10
$E/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	170.6	136.6	194.7	148.1	178.2	166.6

4 讨 论

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 ^[7]。其低温分解反应源于 AP 晶体表面吸附的 NH_3 与 HClO_4 之间的反应, 由于低温下 AP 晶体表面吸附的 NH_3 不能全部由 HClO_4 的分解产物氧化, 当 NH_3 覆盖 AP 表面上全部的活化中心(反应中心)时, 分解过程停止。高温分解主要是源于 NH_3 的解吸, 使 AP 晶体表面潜在的反应中心重新活化。

基于 AP 的分解历程以及纳米材料的特有性质, 我们将 rNi 对于 AP 热分解的促进作用归因于纳米镍表面的氧化物对于 AP 分解起始阶段中质子转移过程的催化作用(简称桥梁催化作用)以及纳米镍与低温分解产物之间的反应(简称去抑制作用)。

(1) 桥梁催化作用

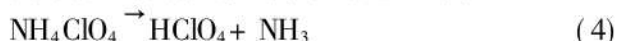
Newman 等认为^[4], AP 低温分解的速度控制步骤

是电子从 ClO_4^- 向 NH_4^+ 的转移过程,而过渡态金属及其氧化物对于 AP 的催化作用,正是源于它们在电子转移过程中所起的桥梁作用。对于纳米金属的研究则表明^[1],纳米镍晶体表面存在着大量的孪晶缺陷以及孔洞缺陷,晶体缺陷的存在改变了晶体点阵的周期性,也将改变晶体的能带结构,从而导致纳米镍晶体表面载流子(电子和空穴)的增加,载流子的增加将促进纳米镍对于电子转移过程的催化作用。方程(3)表示了该低温催化作用的过程,该方程提示,在 AP/ rr-Ni 的混合物中, rr-Ni 表面的低价态氧化物价带,通过接受 ClO_4^- 中转移的电子,实现了空穴的湮没,进而催化了 AP 的低温分解,表现为 AP/ rr-Ni 混合体系中初始分解速率的明显提高。

$[\text{e}]^+ + \text{ClO}_4^- \rightarrow \text{O}_{\text{oxide}} + \text{ClO}_3^- \rightarrow 1/2\text{O}_2 + \text{ClO}_3^- + \text{e}^-$ (3)
 $[\text{e}]^+$ 为氧化物价带中的空穴; O_{oxide} 为氧化物获得的氧原子。

(2) 去抑制作用

AP 的分解及燃烧是数百个链反应的复杂过程^[9]。其中低温分解的几个典型反应^[7]为



... ..



我们定义去抑制作用为高反应活性的 rr-Ni 与 AP 分解过程中形成的富氧化活性的物质如 HClO_4 , ClO_4 , ClO_3 , ClO 之间的氧化还原反应(如式 8, 式 9)。对于任意反应,在 298.15K 时的标准吉布斯自由能,应当有 $\Delta G_m^0 = \sum_B \nu_B \Delta G_m^0(B)$, 这样由文献[10]中的数据,对于反应式(8)有 $\Delta G_m^0 = -204.03\text{kJ/mol}$,对于反应式(9)有 $\Delta G_m^0 = -443.25\text{kJ/mol}$,可见它们的 ΔG_m^0 皆远小于零,证实了反应式(8),式(9)存在的合理性。对于反应式(8)的竞争性反应式(10)有 $\Delta G_m^0 = 8.20\text{kJ/mol}$,证明该反应在热力学上不可行。



AP 单质分解过程中反应抑制期的出现,源于低温下吸附的 NH_3 对 AP 表面活化中心的覆盖, rr-Ni 的存在减小了 NH_3 吸附对第二阶段分解的抑制。上述作用的存在导致 AP 晶体表面局部热点的形成,进而

激活潜在的反应活化中心(AP 晶体表面存在的缺陷以及裂纹等力场不饱和点),随着反应式(8),式(9)的进行,反应活化中心沿着晶体的缺陷和裂纹迅速成长, NH_3 对于 AP 分解的抑制作用基本消失,进而促进了 AP 的高温分解,使 AP 高温分解的温度明显降低。

5 结 论

(1) γ 射线辐射法是制备纳米金属镍粉的有效方法之一。纳米镍粉较超细镍粉能够更有效地促进 AP 的分解。(2) 基于 Flynn-Wall-Ozawa 方程的活化能计算结果揭示, rr-Ni 的加入降低了 AP 分解反应的能垒。(3) 提出了 rr-Ni 对于 AP 热分解的桥梁催化作用以及去抑制作用的机理。

参考文献:

- [1] 张立德,牟季美. 纳米材料和纳米结构[M]. 北京: 科学出版社, 2001.
- [2] Alfred P W, Martin S, Gerhard K. Application of aerosol techniques to study the catalytic formation of methane on gas-borne nickel nanoparticles[J]. *J. Phys. Chem*, 2001, 105 (39).
- [3] Marignier J L, Belloni J, Delcourt M O, et al. Microaggregates of non noble metals and bimetallic alloys prepared by radiation induced reduction[J]. *Letters to Nature*, 1985, 317: 344~ 345.
- [4] Kuo K K, Summerfield M. Fundamental of solid propellant combustion[M]. *New York, AIAA Inc*, 1984.
- [5] Said A A, Aloasmi R. The role of copper cobaltite spinel, $\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ during the thermal decomposition of ammonium perchlorate[J]. *Thermochimica Acta*, 1996, 275(1).
- [6] Ramamurthy S, Shrotri P G. Catalytic decomposition of ammonium perchlorate: A survey[J]. *Journal of Energetic Materials*, 1996, 14(2).
- [7] 刘子如, 阴翠梅, 孔扬辉, 等. 高氯酸铵的热分解[J]. 含能材料, 2000, 8(2).
- [8] 胡荣祖, 史启祯. 热分析动力学[M]. 北京: 科学出版社, 2001.
- [9] Brill T B, Brush P J, Patil D G. Thermal decomposition of energetic materials 60. Major reaction stages of a simulated burning surface of NH_4ClO_4 [J]. *Combustion and Flame*, 1993, 94: 70~ 76.
- [10] Dean J A. Lang's handbook of chemistry[M]. *New York, McGraw Book Company*, 1973.

(编辑: 朱立影)