

纳米结构铜铬氧化物的制备及在 推进剂中的催化作用*

刘建民¹, 周伟良¹, 巩 丽¹, 徐复铭¹, 朱立勋², 王祖尧³, 赵 军¹

(1. 南京理工大学 化工学院, 江苏 南京 210094 2 西安北方惠安化学工业有限公司, 陕西 西安 710302
3 国防科技大学 航天与材料工程学院, 湖南 长沙 410073)

摘 要: 为探索纳米催化剂的分散技术, 设计并制备了由惰性组分和纳米颗粒铜铬氧化物 (CC) 组成的一种纳米结构催化剂 (ns-CC)。研究了铜铬氧化物前驱体铬酸铜铵 (CAC) 的热解条件对纳米结构催化剂中 CC 晶粒尺寸的影响。XRD 分析结合 TEM 观察表明升温速率增大, 粒径变小, 但保温时间在一定范围内对晶粒的影响不明显。ns-CC 对 AP 催化热分解结果显示加入少量的 ns-CC 使 AP 的高温分解峰温提前 95℃, 且大幅增加 AP 的表观放热量。在 RDX/AP/AI/HTPB 推进剂中, 添加 0.5% 的 ns-CC 和普通 CC 时, 6MPa 下燃速由基础配方的 6.31mm/s 分别提高到 8.82 和 8.69mm/s, 4~10MPa 范围内压力指数由基础配方的 0.35 分别升高到 0.38 和 0.49。初步研究表明, ns-CC 是一种具有较大潜力的值得深入研究的推进剂燃烧催化剂。

关键词: 固体推进剂; 燃烧催化剂; 纳米结构铜铬氧化物⁺

中图分类号: V512.3 文献标识码: A 文章编号: 1001-4055 (2005) 05-0462-05

Preparation of nano-structured copper-chromium oxide and its catalytic effect on RDX/AP/AI/HTPB propellant

LIU Jianmin¹, ZHOU Weiliang¹, GONG Li¹, XU Fuming¹, ZHU Lixun², WANG Zuyao³, ZHAO Jun¹

(1. School of Chemical Engineering, Nanjing Univ. of Science and Technology, Nanjing 210094, China

2. Xi'an Northern Huian Chemical Industry Co. Ltd, Xi'an 710302, China 3. Inst. of Aerospace and Material
Engineering, National Univ. of Defence Technology, Changsha 410073, China)

Abstract A novel nano-structured Copper-Chromium oxide (ns-CC), which consisted of Copper-Chromium oxide (CC) nano particles and an inert component was prepared to solve the aggregation problem of nano particles. It was studied that the effect of pyrolytic conditions of copper ammonium chromate precursor on the particle size of CC in ns-CC. Upon XRD analysis and TEM observation. The results show that particle size of CC decreases as heating rate increases and holding time at maximum pyrolytic temperature has no obvious influence on particle size of CC. The catalytic thermal decomposition of ammonium perchlorate (AP) with ns-CC shows that the apparent exothermic heat of AP is enhanced greatly and the decomposition temperature at high-temperature decomposition zone of AP is lowered from 446℃ (pure AP) to 351℃ with addition of small amount of ns-CC. When 0.5% ns-CC and common CC (by weight) were added into RDX/AP/AI/HTPB composite propellant, the burning rates at 6MPa increased from 6.31 mm/s (without catalyst) to 8.82 and 8.69 mm/s respectively, and the pressure exponent in the range of 4~10MPa increased from 0.35 (without catalyst) to 0.38 and 0.49 respectively, implying the prosperous potential of using ns-CC as propellant catalyst.

Key words Solid propellant; Combustion catalyst; Nano-structured copper-chromium oxide⁺

1 引 言

铜铬氧化物作为有机合成中的加氢催化剂已有

70多年的历史。目前,铜铬氧化物已用于醛、酮、脂肪酸或酯还原制醇,也用于硝基苯加氢制苯胺,一氧化碳加氢,汽车排气净化,还可用于油脂选择加氢以

* 收稿日期: 2005-01-16 修订日期: 2005-04-27。

作者简介: 刘建民 (1962-), 男, 博士生, 研究领域为含能材料。

提高油脂的稳定性,国外已用于工业生产^[1]。铜铬氧化物对推进剂的燃烧具有很好的催化作用,不仅能提高推进剂燃速,而且具有较低的压力指数。

纳米催化剂因其结构的特殊性,较普通催化剂具有潜在的高催化活性,国际上已经将纳米催化剂作为第四代催化剂进行研究和开发^[2-4]。美国 MACH I 公司利用比表面积为 $250\text{m}^2/\text{g}$ 的纳米 Fe_2O_3 提高丁羟复合推进剂的燃速,与使用效果较好的商业氧化铁 BAS-FL2817 比较,如用量均为 1%,纳米 Fe_2O_3 可使丁羟复合推进剂的燃速比用 BASF L2817 的燃速提高 25% (从 22.10mm/s 提高到 27.69mm/s),压力指数从 0.5 降到 0.46^[5]。Thomas 等人^[6]报道的纳米 Fe_2O_3 在加入 0.1% 时即可使复合推进剂的燃速提高 60% 左右。

国内近年在推进剂催化剂的纳米化方面开展了大量的研究工作,但尚未见到获得实际应用的报道。其主要原因在于纳米催化剂的表面能大,易团聚,造成在推进剂中分散时的实际颗粒直径大得多,无法充分发挥出纳米催化剂应有的催化效率。有研究表明粒径为 $10\sim 50\text{nm}$ 的碳黑粒子其聚集体的粒径可达 $1\sim 10\mu\text{m}$,所以纳米催化剂的分散技术成为制约其应用的关键技术之一。当前流行的解决纳米催化剂团聚问题的方法主要是对纳米粒子进行表面修饰,而表面修饰工艺尚需深入研究以下问题: (1) 实现表面修饰的途径; (2) 表面修饰剂和推进剂组份的相容性; (3) 表面修饰剂对催化性能的影响; (4) 表面修饰工艺的复杂性和成本。

针对上述问题,本文探讨将纳米尺度的铜铬氧化物和另一惰性组分复合制备铜铬氧化物催化剂 (ns-CC) 的新途径,并初步研究这种新型催化剂在 RDX/AP/AI/HTPB 推进剂中的催化作用。这类催化材料其本身的尺度范围并不属于纳米尺度范畴,但在其表面分散着大量的纳米尺度的粒子,因而将这类催化材料称为纳米结构催化材料,其特征在于以惰性组分特有的表面和微观结构来阻隔纳米催化剂的团聚^[7]。

2 实验部分

2.1 ns-CC 催化剂的制备

采用 Adkins 法将重铬酸钾的氨水溶液、硝酸铜的水溶液与不同比例的另一惰性组分复合,经沉淀、过滤、洗涤、干燥,制得铜铬氧化物前驱体铬酸铜铵 (CAC)^[1]。化学反应如下: $2\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Cu}(\text{OH})\text{NH}_4\text{CrO}_4 + 2\text{KNO}_3 + 2\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ 。然后将 CAC 热解制得 ns-CC-T (T 代表热解温度)。

2.2 试样的表征

用 Bruker D8 型 X 射线衍射仪测定了试样的晶体结构与组成。测试条件: 铜靶, $\lambda = 1.5406\text{\AA}$ 扫描范围: $10^\circ \sim 80^\circ$ 。热失重分析使用 Shimadzu TGA-50 型热分析仪,测试条件: 铝池, N_2 保护,流速为 20mL/min ,升温速度为 20°C/min 。采用 JEM-200CX 型透射电镜观察样品的形貌特征,测试电压 200kV。

2.3 热分析 (DTA) 实验

将制得的催化剂与 AP 在丙酮中研磨使之混合均匀, 50°C 干燥,再经研磨制得 AP 与铜铬催化剂的混合物。采用 Shimadzu DTG-50 型差热分析仪对试样进行分析,升温速率为 20°C/min , N_2 流速为 20mL/min ,试样 1.3mg 左右,铝制样品池。

2.4 推进剂制备与燃速测定

制备的铜铬催化剂在 RDX/AP/AI/HTPB 固体推进剂中的应用研究在西安北方惠安化学工业有限公司科研一所进行。采用浇注工艺, $50 \pm 2^\circ\text{C}$ 固化 7d,燃速采用靶线法测定,取 5 根药条的平均值。

3 结果与讨论

3.1 ns-CC 的制备与表征

3.1.1 CAC 的热分解特性

为了确定由 CAC 制备 ns-CC 的热处理温度,本文首先进行了 CAC 试样的热失重分析,见图 1,其中试样 A、B、C、D 中惰性组分的含量依次增加, E 为惰性组分在空气氛中的热量曲线。对试样 A 和 B, TG 曲线出现两个失重平台, CAC 的分解分为低温分解 ($200\sim 360^\circ\text{C}$) 和高温分解 ($400\sim 500^\circ\text{C}$) 两个阶段;惰性组份在 500°C 以下时的失重可以忽略,其分解失重主要发生在 $550\sim 650^\circ\text{C}$ 之间。假定在低温分解区惰性组份与活性组份 CAC 相互不发生化学反应,试样的理论失重则可按 CAC 所占的质量分数来计算,即失重 = $1 - [\text{MC}/(\text{MCAC} + \text{MI})]$,式中 MC 为 CuCrO_4 的质量; MCAC 为 $\text{Cu}(\text{OH})\text{NH}_4\text{CrO}_4$ 的质量; MI 为其中惰性组份的质量。试样 A 中的 CAC 为 81%,试样 B 中的 CAC 为 73%,由此可得试样 A 和 B 在低温分解区的理论失重分别为 13.1% 和 11.9%。由 TG 数据 (见表 1) 得知,低温分解阶段,试样 A 和 B 的失重分别为 12.9% 和 11.9%。这与由反应 $\text{Cu}(\text{OH})\text{NH}_4\text{CrO}_4 \rightarrow \text{CuCrO}_4 + \text{NH}_3 \uparrow + \text{H}_2\text{O} \uparrow$ 计算得到的理论失重 (13.1%, 11.9%) 基本一致,由此我们可以得出在低温分解阶段发生的是 $\text{Cu}(\text{OH})\text{NH}_4\text{CrO}_4$ 转化为 CuCrO_4 的反应,放出 NH_3 , H_2O 和 N_2 ,其中

NH₃ 被部分铬酸铜还原为 H₂O 和 N₂, 这与文献 [8] 的报道是一致的。根据 TG 结果, 对 A 和 B 试样, 分别选定 380℃和 500℃进行研究; 对试样 C 和 D, 分别选定 380℃和 550℃进行研究。

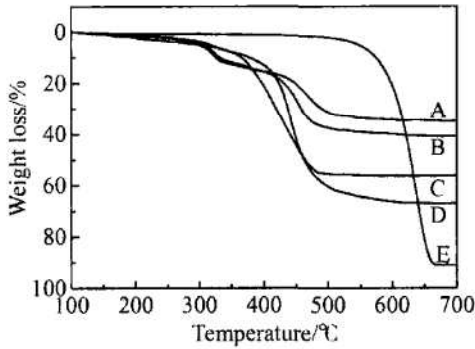


Fig 1 TG curves of CAC samples

Table 1 TG /DTG phenomological data for the thermal decomposition of CAC samples

Sample	Stage	Decomposition behavior				
		$T_i / ^\circ\text{C}$ $T_g / ^\circ\text{C}$ $T_f / ^\circ\text{C}$			Weight loss/%	
					Experimental	Calculated
A		200	287	360	12.9	13.1
		400	441	500	18.1	
B		200	289	360	12.3	11.9
		397	431	500	25.0	
C		200	356	480	54.3	
D		200	405	550	64.4	

Notes T_i : Initial temperature; T_g : DTG peak temperature; T_f : Final temperature

3.1.2 CAC 热解产物的 XRD 结果

为了确定 CAC 热解产物的物相组成, 按 3.1.1 所确定的热解温度对 CAC 进行了热处理, 并对产物进行了 XRD 分析 (见图 2)。从 XRD 图谱中可以看出分解产物主要是 CuCrO_2 和 /或 CuCr_2O_4 。 CuCrO_2 具有铜铁矿结构, CuCr_2O_4 具有尖晶石结构, 两者可共生, 它们的 XRD 衍射峰部分重叠较难分辨, 但其相对含量取决于铜铬摩尔比。本文的 Cu/Cr 摩尔比接近 1, 所以热解产物主要是 CuCrO_2 [9]。热解温度较高 (500℃, 550℃) 时, 生成的粒子晶型完好, 由 XRD 测得的粒径较大。低温处理 (380℃) 的试样, 其衍射峰发生宽化, 这可能与晶体存在大量缺陷或晶粒太小等因素有关。试样 C (ns-CC-380) 在 (0 1, 2) 晶面测得的粒径为 10nm 左右。

3.1.3 热解工艺对催化剂粒径的影响

催化剂粒子的大小是影响其催化性能的重要指标, 而热解条件是决定粒子大小的关键因素。本文分

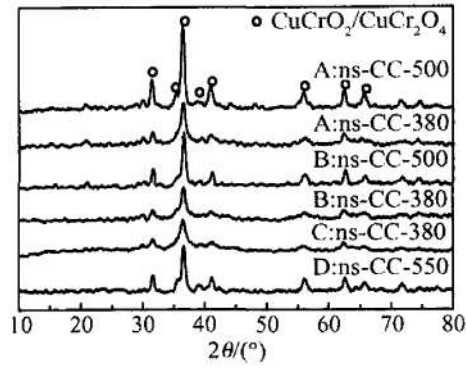


Fig 2 XRD patterns of pyrolytic products of CAC

别考察了热解时间和升温速率对纳米结构催化剂中铜铬氧化物粒径的影响。

(1) 热解时间的影响

将试样 C 加热到 380℃, 保温时间分别为: 10m in, 30m in, 60m in, 120m in。相应产物铜铬氧化物的粒径 (由 XRD 图谱计算得到) 与保温时间的关系见图 3。可以看出在 120m in 内保温时间对粒子尺寸的影响并不明显。文献 [1] 报道热解 1h 内的样品比表面最大, 延长热解时间使比表面迅速下降。热解 2h 后, 比表面继续下降但变化不大, 可能出现了烧结现象。为了确保 CAC 的完全分解而又保持较大的比表面, 选取 1h 作为热解保温时间。

(2) 升温速率的影响

将试样 C 以不同的升温速率 (2℃ / m in, 5℃ / m in, 8℃ / m in, 10℃ / m in) 升温至 380℃, 保温时间均为 60m in。由 XRD 得到的粒径与升温速率之间的关系见图 4。结果显示, 增大升温速率有利于晶粒细小化。但如果升温速率过快, 晶体的成核速率远大于晶体的长大速率, 可能会导致晶体结构存在较多缺陷, 晶体不稳定。所以在设备允许的条件下, 选取 10℃ / m in 作为升温速率。

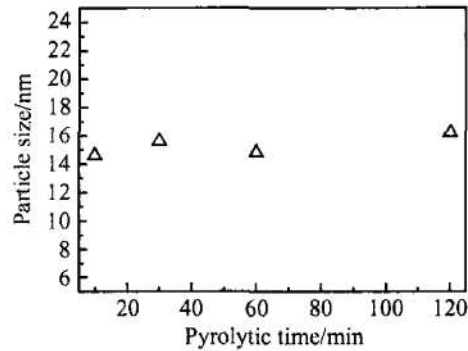


Fig 3 Effect of pyrolytic time on particle size of CC in ns-CC

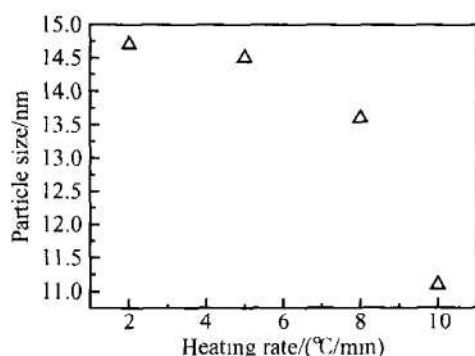


Fig 4 Effect of heating rate on particle size of CC in ns-CC

3.1.4 ns-CC 的微观结构

为了进一步确定铜铬氧化物粒子的大小及微观形貌,对试样进行了透射电镜观察。图 5 为试样 C (ns-CC-380) 的 TEM 照片。从图中可见 CuCr_2O_4 均匀分散于惰性组份表面,粒子呈棒状,宽度约为 20nm 左右,长约 50~100nm,这与 XRD 结果基本上是一致的。图 5 所示的这类材料本身的尺度范围不属于纳米材料范畴,但在其表面呈均匀分散的铜铬氧化物粒子是纳米尺度的,说明 ns-CC 是一种纳米结构催化材料。

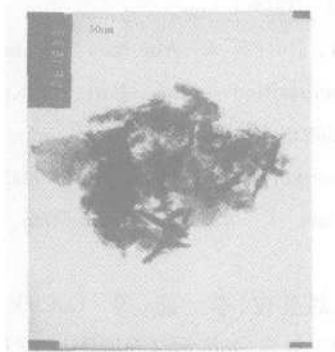


Fig 5 TEM image of sample C (ns-CC-380)

3.2 ns-CC 对 AP 热分解的催化作用

AP 在推进剂中的含量可达 60%~80%,所以研究 ns-CC 对 AP 热分解的催化作用对于了解 ns-CC 催化机理及其应用具有一定的指导意义。图 6 为 ns-CC-380 与 AP 混合物的 DTA 曲线,其中催化剂在混合物中的含量分别为 0.4%, 0.8%, 8.0%。从图 6 可见纯 AP 的 DTA 曲线有一个吸热峰和两个放热峰,其中 245°C 处的吸热是由 AP 的晶型转换引起的,AP 由斜方晶系转变为立方晶系。321°C 左右的放热是 AP 的第一个分解阶段(低温分解),经质子转移生成 NH_3 和 HCl 。446°C 的放热峰是 AP 的第二个分解阶段(高温分解),在这一阶段,AP 完全分解为气体产物^[10]。图 6 还说明催化剂 ns-CC 的加入不能改变

AP 的晶型转变温度,对低温分解峰温影响也不大,但可以使得 AP 的高温分解峰明显提前。

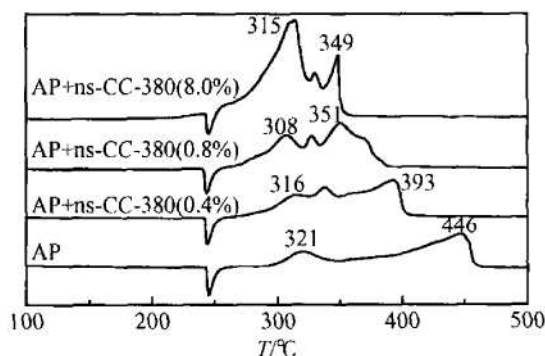


Fig 6 DTA curves of AP and the mixtures of AP and ns-CC-380

当 AP 中加入微量的 ns-CC-380 时,AP 将会出现三个放热峰,说明催化剂的加入明显改变了 AP 的分解机理。当催化剂的加入量为 0.8% 时 AP 的高温放热峰温提前了 95°C,且表观分解热由 1269J/g 提高到 1504J/g。当催化剂的含量为 8% 时,反应更加剧烈,表观分解热可达 1992J/g。说明所得铜铬氧化物催化剂对 AP 的热分解具有较好的催化效果。

3.3 ns-CC 对 RDX/AP/AI/HTPB 推进剂的催化作用

前述可见,ns-CC 对 AP 的热分解具有明显的催化作用。为进一步考察 ns-CC 在推进剂中的催化作用,以下述基础配方进行研究: RDX/AP/AI/HTPB = 20/60/5.1/12(质量比),其它成份 2.9%。含催化剂的配方为以加入的催化剂量替换其中相应的 HTPB 份数,保持氧化剂的比例不变。结果如表 2 所示,表中催化效率以增速率 $(r_c - r_u)/r_u$ 表示, r_c 为有催化剂时的燃速, r_u 为无催化剂时的燃速。由表 2 可见,当添加 0.5% 的 ns-CC-380 时,6MPa 下燃速由基础配方的 6.31mm/s 提高到 8.82mm/s,燃速增速率达 40%;当加入 0.25% ns-CC-380 时,6MPa 下增速率也达 26%。在添加 0.5% 普通亚铬酸铜 (T-CC) 时,6MPa 下增速率为 37.7%。表 2 中含 ns-CC 的二个配方在 4~10MPa 区间的压力指数均为 0.38 比基础配方的 0.35 高,而比 T-CC 的 0.48 低。Rajeev 等^[8]报道的 CuCr_2O_4 在添加 0.3% 时,燃速由基础配方的 5.83mm/s 提高到 7.84mm/s,但原文未透露推进剂配方及测试压力。

由于 ns-CC 催化剂中的 CC 含量为 50%,加入 0.5% 的 ns-CC 时实际上配方中只含 0.25% CC。从这个角度看,0.25% 纳米 CC 的燃速催化效率比

0.5% 普通 CC 的燃速催化效率还高。这可能是因为铜铬氧化物以纳米尺度分散于惰性组份,一定程度上解决了纳米催化剂的团聚,提高了纳米催化剂的催化

效率。由于推进剂的配方、工艺的不同其催化效率也不相同。所以本文的比较仅仅是一种相对比较,详细的配方试验尚在进行之中。

Table 2 Catalytic effect of ns-CC-380 on RDX /AP /A I/HTPB propellant

Catalyst	Content (wt%)	Bum ing rate(mm /s)				Bum ing rate equation (4 ~ 10MPa)	Catalytic effect at 6MPa
		4MPa	6MPa	8MPa	10MPa		
0	0	5.45	6.31	7.01	7.52	$r = 3.343p^{0.3538}$	/
ns-CC-380	0.25	6.52	7.94	8.67	9.30	$r = 3.876p^{0.3858}$	25.8
ns-CC-380	0.50	7.33	8.82	9.78	10.35	$r = 4.379p^{0.3808}$	39.8
T-CC	0.50	7.11	8.69	10.21	11.01	$r = 3.628p^{0.4883}$	37.7

4 结 论

本文制备的纳米结构铜铬催化剂中的活性组分主要是铜铁矿型的 CuCrO₂; 铜铬氧化物晶粒呈棒状且均匀分散于惰性组分的表面,宽度在 20nm 左右,长度约为 50~ 100nm; 快速升温有利于获得小尺寸晶粒,保温时间在 120min 内未发现对晶粒尺寸有明显影响。所得 ns-CC 对 AP 的热分解具有明显的催化作用,在 RDX /AP /A I/HTPB 推进剂中燃速催化作用比普通 CC 稍高但压力指数比普通 CC 的明显降低。

参考文献:

[1] 戎晶芳,黄 维. 用于氢化的铜铬氧化物催化剂的研究 [J]. 精细石油化工, 1995, 6: 30~ 35

[2] 洪伟良,刘剑洪,田德余,等. 纳米催化剂的特性及其在固体推进剂中的应用 [J]. 飞航导弹, 2000, 4: 43~ 45

[3] 赵风起,覃光明,蔡炳源. 纳米材料在火炸药中的应用研究现状及发展方向 [J]. 火炸药学报, 2001, 4: 61~ 65

[4] 江 冶,李疏芬,赵风起,等. 纳米铝粉和镍粉对复合推进剂燃烧性能的影响 [J]. 推进技术, 2004, 25(4): 368~ 37. (JIANG Zh; LI Shu-fen, ZHAO Feng-q; et al

Effect of nano alum inum and nickel powders on the combustion properties of composite propellant[J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2004, 25(4).)

[5] 郭万东. 固体火箭推进剂超级燃速催化剂 [J]. 飞航导弹, 1996, 6: 21~ 25

[6] Thomas P R, Forrest R G, Mark E D. Iron oxide catalyst propellant and method for making same[P]. *US* 4 881 994, 1989

[7] 阎子峰. 纳米催化技术 (第一版) [M]. 北京: 化学工业出版社, 2003

[8] Rajeev R, DeviK A, Abraham Annamma, et al Thermal decomposition studies Part 19. Kinetics and mechanism of thermal decomposition of copper ammon ium chromate precursor to copper chrom ite catalyst and propellant bum ing rate[J]. *Therm ochim ica Acta*, 1995, 254: 235~ 247.

[9] 赵 峰,刘英俊,李 能,等. CuCrO₂-CuCr₂O₄ 两相共生体系的合成及其对 CO-NO 反应催化性能的研究 [J]. 分子催化, 2001, 15(3): 161~ 164

[10] 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(6): 75~ 79

(编辑: 刘萝威)