

1003-7713/2004/05-623-6

纳米金属粉对高氯酸铵热分解动力学的影响^{*}

李疏芬^{a**}, 江治^a, 赵凤起^b, 刘子如^b, 阴翠梅^b, 罗阳^b, 李上文^b

(a. 中国科学技术大学化学物理系, 合肥 230026; b. 西安近代化学研究所, 西安 710065)

摘要: 用 TG 和 DSC 研究了普通级和纳米级的铝、镍金属粉对普通高氯酸铵热分解特性的影响。结果表明, 普通级和纳米级铝粉对普通高氯酸铵热分解几乎没有影响, 纳米镍粉对普通高氯酸铵的热分解, 特别是高温阶段的促进作用最明显。这种促进作用随着纳米镍粉含量的减少而逐渐减弱。利用 Coats-Redfern 积分法计算了超细高氯酸铵热分解的动力学参数, 结果显示纳米镍粉使超细高氯酸铵热分解的表现活化能从 157.9 kJ/mol 下降为 134.9 kJ/mol, 而其热分解的机理函数都同属于“成核和核成长”的 Avrami-Erofeev 方程系列的函数, 同时还探讨了纳米镍粉对高氯酸铵热分解促进作用的机理。

关键词: 纳米金属粉; 纳米镍粉; 高氯酸铵; 热分解动力学

中图分类号: V512 **文献标识码:** A

The Effect of Nano Metal Powders on the Thermal Decomposition Kinetics of Ammonium Perchlorate^{*}

Li Shufen^{a**}, Jiang Zhi^a, Zhao Fengqi^b, Liu Ziru^b, Yin Cuimei^b, Luo Yang^b, Li Shangwen^b

(a. Department of Chemistry Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026;

b. Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065)

Abstract The thermal decomposition characteristics of general ammonium perchlorate (g-AP) influenced by the addition of aluminum, nickel with different particle sizes (general and nano) are studied by TG and DSC. The results show that aluminum powders (both general and nano size) are nearly uninfluenced. Nano nickel powders have the greatest influence on the decomposition properties of g-AP among metal powders. Such accelerating effects of nano nickel powders are more apparent on the stage of high temperature decomposition than low temperature decomposition of g-AP and will be weakened with the decrease of the content of nano nickel. Nano nickel powders are also more effective than superfine nickel powders on accelerating the thermal decomposition of superfine AP (s-AP). The kinetic parameters of the thermal decomposition of s-AP and mixture of s-AP and nano nickel powders are obtained from the TG-DTG curves by the integral method based on the Coats-Redfern equation. Nano nickel powders reduce the apparent activation energy of the thermal decomposition of s-AP from 157.9 kJ/mol to 134.9 kJ/mol. The most probable mechanism functions of the thermal decomposition reaction for s-AP and mixture of s-AP and nano nickel powders both belong to systems of Avrami-Erofeev equations. The mechanism of such accelerating effects has been discussed.

Keywords Nano metal powder, Nano nickel powder, Ammonium perchlorate, Thermal decomposition kinetics

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (59986003) and the National Defence Key Laboratory Foundation.

^{**} Corresponding author, E-mail: lsf@ustc.edu.cn Received 5 June 2003; in final form 26 April 2004.

1 引 言

纳米材料是指颗粒尺寸在纳米量级的超细材料^[1,2], 纳米材料在结构、光电和化学性质等方面的诱人特性, 正引起材料学家的广泛关注, 并成为当今许多学科的研究热点. 纳米粒子具有高比表面积和高表面能, 活性点多, 其反应活性和催化选择性均远高于传统材料, 而熔点也比常规粉体低很多, 因此, 它将为新型固体推进剂的研制提供广阔的应用前景^[3-5]. 高氯酸铵是固体火箭推进剂中应用最广的氧化剂, 它的热分解特性对于推进剂的燃烧过程具有重要的影响, 许多研究已经发现^[6,7], 高氯酸铵的热分解活化能、热分解速率以及高温分解温度等参数与固体推进剂的燃烧性能, 特别是燃速存在密切的关系, 其高温分解温度越低, 则推进剂的点火延迟时间越短, 燃速越高. 本工作则用多种热分析方法研究不同粒度(普通级和纳米级)、不同种类(铝, 镍)以及不同含量的金属粉对不同粒度高氯酸铵热分解规律及其热分解动力学特性的影响, 以期探讨纳米金属粉对固体推进剂燃烧的作用机理.

2 实 验

2.1 样 品

实验中所用金属粉为普通铝粉(g-Al, 10 μm)、纳米铝粉(n-Al, 90 nm)、超细镍粉(s-Ni, 3 μm)和纳米镍粉(n-Ni, 16 nm). 普通高氯酸铵(g-AP, 80 μm , AP为Ammonium Perchlorate的缩写), 工业纯. g-AP与金属粉的混合试样以丙酮为分散剂, 在表面皿中共结晶获得. 超细高氯酸铵(s-AP, 1.1 μm), 工业纯. 在表面皿中以机械混合方式获得s-AP与n-Ni的混合试样. 若不加说明, 则AP与金属粉混合试样的质量比均为4:1.

2.2 仪器和实验条件

热分析实验是在美国TA公司TA2950型热重-微商热重仪(TG-DTG)和TA910型差示扫描量热仪(DSC)上进行. 试样量均为2.0 mg左右; 试样池均为铝坩埚. 若不加说明, 则升温速率均为10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$. TG-DTG实验氮气流速为100 mL/min, DSC实验氮气流速为40 mL/min.

3 结果与讨论

3.1 g-AP 和 g-AP/金属粉的 TG-DTG 和 DSC 实验

为了比较不同类型的金属粉与g-AP之间作用

的规律, 对g-AP以及g-AP/金属粉的混合试样进行了TG实验, 获得的数据列于表1(本文中g-AP/金属粉的质量损失率均已折合成混合体系中纯g-AP的损失率), 部分TG-DTG曲线如图1所示. TG-DTG曲线显示g-AP的热分解存在两个可明显区分的过程, 在第一过程完成时(329 $^{\circ}\text{C}$ 左右)伴随着大约25%的质量损失(对应于g-AP的低温分解), 剩余部分在370 $^{\circ}\text{C}$ 左右基本完全分解(对应于g-AP的高温分解). 镍粉促进了g-AP的分解, 不论超细还是纳米镍粉都使g-AP的高温分解峰温 T_p 大幅下降, 低温分解阶段质量损失增加. 与表1中g-AP/s-Ni比较, g-AP/n-Ni混合体系的分解速率升高, 高温分解峰提前, 高温分解与低温分解之间的峰间距减小. 这意味着对于g-AP热分解, n-Ni有较s-Ni更强的促进作用. 而在g-AP/Al混合体系中, 铝粉的存在, 无论是纳米级的还是普通级的, 都仅轻微的影响g-AP的高温分解, 而对低温分解几乎没有影响. g-AP和g-AP/n-Ni的常压DSC实验数据列于表2, 它与图1的TG-DTG的结果是一致的. g-AP在244 $^{\circ}\text{C}$ 附近发生斜方晶型-立方晶型的固-固相转变(吸热), 其后伴随着低温分解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 $^{\circ}\text{C}$ 才结束. n-Ni的加入, 并没有改变晶相转变峰的位置, 但是促进了g-AP的分解, 使得高温分解峰后的拖尾峰以及低温分解峰消失, 整体分解峰提前了24.3 $^{\circ}\text{C}$, 表现为322.4 $^{\circ}\text{C}$ 的单放热峰.

3.2 n-Ni 和 s-Ni 对 s-AP 热分解的影响

AP的热分解因其颗粒度的不同而有明显不同, g-AP的热分解存在可明显区分的低温和高温分解

表1 g-AP和g-AP/金属粉体系的TG-DTG实验结果
Table 1 TG-DTG data of g-AP and mixture of g-AP/metal powders

Sample	LTD		HTD
	$T_p/^{\circ}\text{C}$	ML/%	$T_p/^{\circ}\text{C}$
g-AP	307.30	24.6	353.40
g-AP/n-Ni	312.17	34.6	327.43
g-AP/s-Ni	308.93	37.5	329.70
g-AP/n-Al	308.28	22.2	348.53
g-AP/g-Al	310.55	25.0	349.50

LTD=stage of low temperature decomposition;

HTD=stage of high temperature decomposition;

T_p =peak temperature of DTG; ML=mass loss in %.

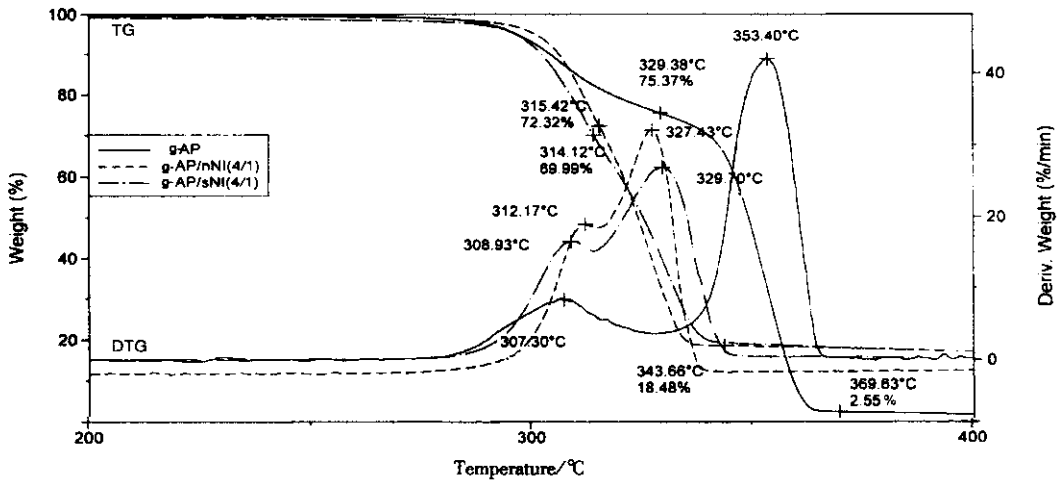


图 1 g-AP、g-AP/s-Ni 和 g-AP/n-Ni 体系的 TG-DTG 曲线
Fig. 1 TG/DTG Curves of g-AP, g-AP/s-Ni and g-AP/n-Ni system

表 2 g-AP 和 g-AP/n-Ni 体系的 DSC 实验结果

Table 2 DSC data of g-AP and g-AP/n-Ni

Sample	P-transition		LTD		HTD	
	$T_o/^\circ\text{C}$	$T_p/^\circ\text{C}$	ML/%	$T_i/^\circ\text{C}$	$T_p/^\circ\text{C}$	$T_t/^\circ\text{C}$
g-AP	244.72	297.01	317.96	333.71	346.74	460.00
g-AP/n-Ni	244.05			297.53	322.35	347.10

P-transition=phase transition; T_o =temperature of solid-solid phase transition; T_p =peak temperature of decomposition; T_i =initial temperature of decomposition (extrapolation); T_t =Terminal temperature of decomposition.

两个阶段,而如图 2 所示的 s-AP 只有高温阶段的热分解, n-Ni 较 s-Ni 更明显地促进了 s-AP 的热分解,使其分解峰温 T_p 提前了 40.25 $^\circ\text{C}$,但其 TG-DTG 曲线形状近似, T_p 处对应的转化率 α_{max} 近似相等,均维持在 60% 附近. Dollimore 的研究曾经指出^[8], TG-DTG 曲线的形状以及特征值(α_{max})相似,则其热分解的最概然机理函数相同或相似. 因此,从图 2 的结果来看,不同粒度的镍粉虽然都促进了 AP 的分解,但是没有从本质上改变 AP 的高温分解历程. 这一结论可从动力学参数计算中得到证实.

3.3 n-Ni 含量对 g-AP 热分解的影响

为了研究不同含量的 n-Ni 对 g-AP 热分解规律的影响及筛选 n-Ni 在推进剂配方中添加的有效比例,将 g-AP 与 n-Ni 的质量比分别选为 4/1、8/1 和 16/1,其 TG-DTG 曲线见图 3,为便于观测,未将三条 TG 曲线的起点上下平移至 100% 处. 实验结果显示,随着 n-Ni 含量的减少,它对 g-AP 热分解的促进作用也随之减弱,表现为 TG-DTG 曲线上 g-AP 的高温分解峰逐渐后移,高温分解峰与低温分解峰之间的温度区间变宽(分解反应剧烈程度减弱

所致). 其中, g-AP/n-Ni(16/1) 的低温分解峰温几乎与 g-AP 相同,但是低温分解阶段的质量损失达 28.34%,高于单质 g-AP 的 24.63%(表 1),而该阶段完成时的温度为 314.77 $^\circ\text{C}$,较 g-AP 的 329.38 $^\circ\text{C}$ 下降了近 15 $^\circ\text{C}$,亦即达到同样分解深度的时间大大缩短,反应速率加快;而高温分解峰温度较单质 g-AP 提前了 18.0 $^\circ\text{C}$. 这表明, n-Ni 同时促进了 g-AP 的低温分解与高温分解,但是,对于高温分解的促进作用更加明显,而其对低温分解的促进作用则对含量的变化比较敏感. 若在推进剂配方中加入较低含量的 n-Ni,将能有效提高 g-AP 的低温分解速率,促进高温分解的提前进行,对其低温分解峰温则无显著影响.

4 动力学参数计算与机理探讨

4.1 动力学参数的计算

对于反应 $aA(s) \rightarrow bB(s) + cC(g)$, 根据 Arrhenius 公式反应速率常数 $k = Ae^{-E/RT}$ 以及 $\beta = dT/dt$, β 为升温速率,其反应速率 v 一般可表示为:

$$v = \frac{da}{dT} = \frac{1}{\beta} kf(a) = \frac{A}{\beta} e^{-E/RT} f(a) \quad (1)$$

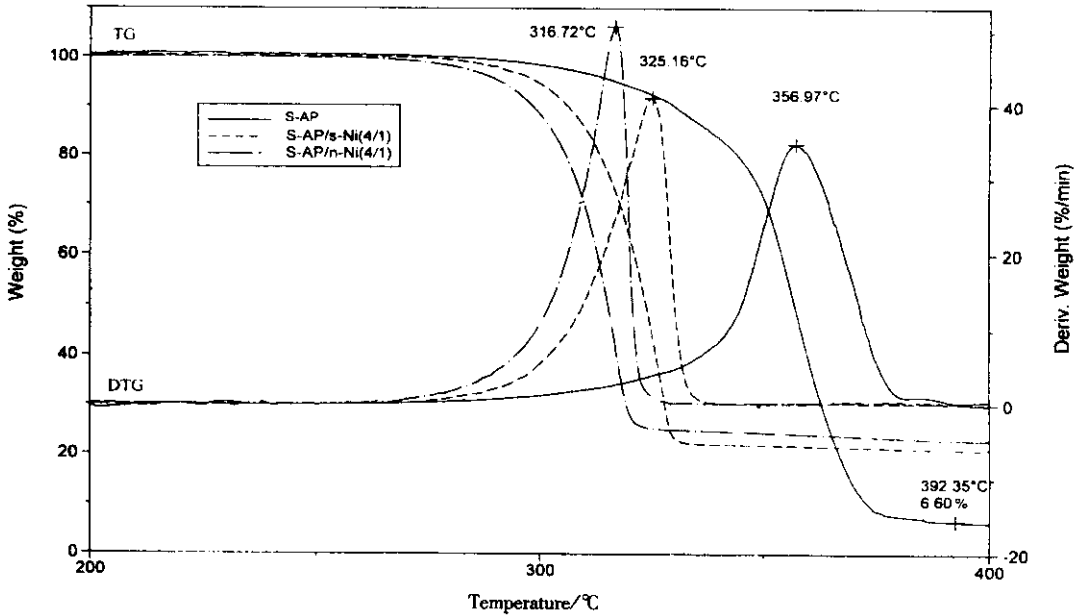


图 2 s-AP 和 s-AP/n-Ni 及 s-AP/s-Ni 体系的 TG-DTG 曲线

Fig. 2 TG-DTG curve of s-AP and s-AP/n-Ni and s-AP/s-Ni system

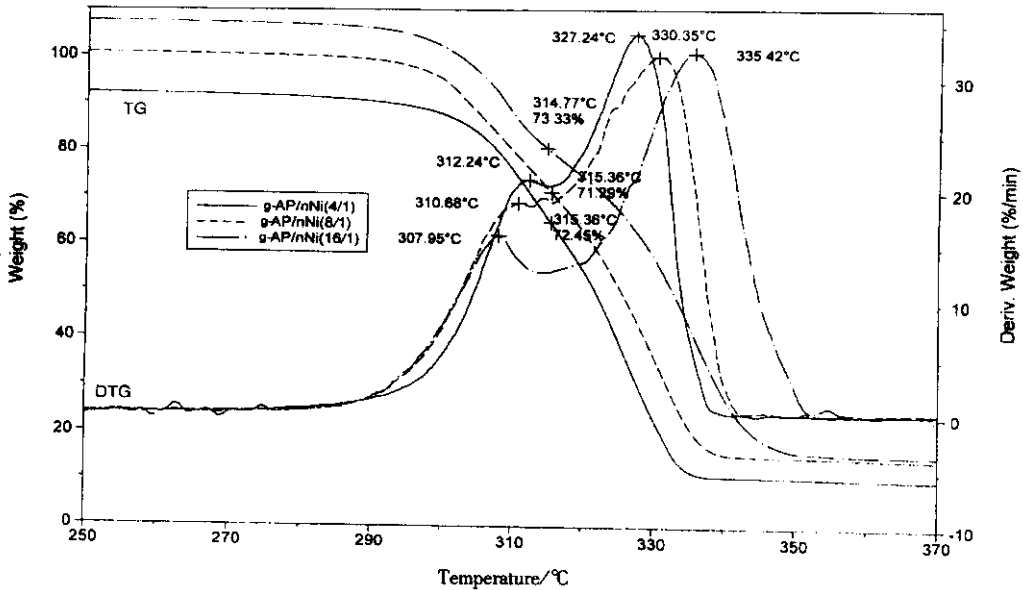


图 3 g-AP 与不同含量 n-Ni 的混合物的 TG-DTG 曲线

Fig. 3 TG-DTG curves of g-AP with various n-Ni contents

对上式积分可得：

$$\int_0^a \frac{da}{f(a)} = \int_0^T \frac{A}{\beta} e^{-E/RT} dT \quad (2)$$

(2) 式经近似处理后^[9]，两边取对数可得 Coats-Redfern 方程：

$$\ln \left[\frac{g(a)}{T^2} \right] = \ln \frac{AR}{\beta E} \left(1 - \frac{2RT}{E} \right) - \frac{E}{RT} \quad (3)$$

一般情况下，对于含能材料的热分解反应，有 E/RT

> 20 ，因此，可以忽略 $2RT/E$ 项，上式即为：

$$\ln \left[\frac{g(a)}{T^2} \right] = \ln \left(\frac{AR}{\beta E} \right) - \frac{E}{RT} \quad (4)$$

其中 A 为指前因子； a 为反应分数或反应深度； E 为分解反应的表观活化能； R 为气体常数 ($8.314 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$)； T 为反应温度； $f(a)$ 以及 $g(a)$ 分别是机理函数的微分和积分形式。从固相分解机

理函数的扩散方程、Avrami-Erofeev 方程、Mampel power 法则、自催化反应和化学反应级数方程等五种类型 20 多种形式中选择最可几机理函数,它们的积分形式 $g(a)$ 如下^[10,11]:

①扩散方程:

Valensi 方程 $a + (1 - a) \ln(1 - a)$

Ginstling-Broushtein 方程 $(1 - 2a/3) - (1 - a)^{2/3}$

Z-L-T 方程 $[(1 - a)^{-1/3} - 1]^2$

反 Jander 方程 $[(1 + a)^{1/3} - 1]^2$

Jander 方程 $[1 - (1 - a)^{1/3}]^2$

相界反应 $1 - (1 - a)^{1/2}$

抛物线定律 a^2

②Avrami-Erofeev 方程: $[-\ln(1 - a)]^{1/n}$, (核成长因子 $n = 1, 1.5, 2, 3, 4$)

③Mampel power 法则 $a^{1/n}$, ($n = 1, 2, 3, 4$)

④自催化反应: $a(1 - a)$

⑤化学反应: $2[(1 - a)^{-1/2} - 1]$ (1.5级)
 $[(1 - a)^{-1} - 1]$ (2级)

应的动力学参数和机理函数,取 $\beta = 5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的 TG 曲线上反应深度 a 在 30% ~ 78% 的一系列 a 和对应的 T 值,计算其相应的 $g(a)$. 以式(4)中的 $\ln[g(a)/T^2]$ 对 $1/T$ 作图,并对曲线进行线性回归,再根据所得直线斜率和截距求得动力学参数 E 、 A ,由此推断 s-AP 和 s-AP/n-Ni 体系热解过程中所遵循的机理.一般判断最可几机理函数的依据为^[12]: 利用 Coats-Redfern 积分法计算结果的线性相关系数 R 均要大于 0.98, E 和 A 值在材料热分解动力学参数值的正常范围,即 E 值为 80 ~ 250 kJ/mol, $\ln A$ 为 7 ~ 30 s^{-1} ,同时结合分解反应的性质作出判断. s-AP 和 s-AP/n-Ni 体系的动力学参数和机理函数示于表 3, Arrhenius 曲线见图 4 与图 5.

由表 3 可看出, n-Ni 使 s-AP 分解的活化能从 157.9 kJ/mol 下降为 134.9 kJ/mol. 但是 s-AP 和 s-AP/n-Ni 体系分解反应的机理函数都同属于“成核和核成长”的 Avrami-Erofeev 方程,这说明了 n-Ni 促进了 AP 的分解,但并未从本质上改变 AP 的高温分解历程. 而 $g(a)$ 方程的核成长因子 n 由 2 变为 3,相

为了获得 s-AP 和 s-AP/n-Ni 体系的热分解反

表 3 s-AP 和 s-AP/n-Ni 体系的热分解动力学数据

Table 3 Thermal decomposition kinetics of the analytical results of s-AP and s-AP/n-Ni system

Sample	$a/\%$	$E/(\text{kJ}/\text{mol})$	$\ln A/\text{s}^{-1}$	R	n	$g(a)$	$f(a)$
s-AP	30 ~ 78	157.9	25.33	-0.9994	2	$[-\ln(1 - a)]^{1/2}$	$2(1 - a)[- \ln(1 - a)]^{1/2}$
s-AP/n-Ni	30 ~ 78	134.9	22.75	-0.9949	3	$[-\ln(1 - a)]^{1/3}$	$3(1 - a)[- \ln(1 - a)]^{2/3}$

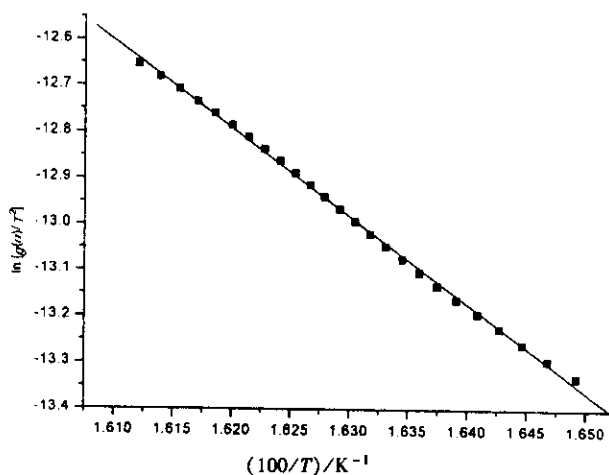


图 4 s-AP 在失重阶段的积分曲线

Fig. 4 The integral curve of the mass loss stage of s-AP

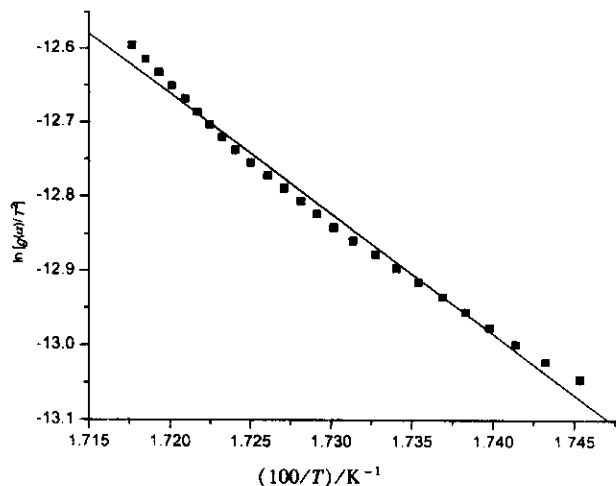


图 5 s-AP/n-Ni 体系在失重阶段的积分曲线

Fig. 5 The integral curve of the mass loss stage of s-AP/n-Ni system

应的 $f(a)$ 由 s-AP 的 $2(1 - a)[- \ln(1 - a)]^{1/2}$ 变为 s-AP/n-Ni 体系的 $3(1 - a)[- \ln(1 - a)]^{2/3}$, 这意味

着,在同一转化率 a 下,后者的 $f(a)$ 值将大于前者,即后者的反应速率 v 将大于前者.

根据 Arrhenius 公式反应速率常数 $k = Ae^{-E/RT}$, 从表 3 中的动力学参数可获得 $k \sim a$ 关系, 如图 6 所示, 有 $k_{s-AP/n-Ni} > k_{s-AP}$. 因为在同一转化率 a 下, 有 $f(a)_{s-AP/n-Ni} > f(a)_{s-AP}$, 所以, 对于分解反应速率肯定有 $v_{s-AP/n-Ni} > v_{s-AP}$, 这与图 2 的 TG-DTG 结果是一致的.

4.2 热分解机理探讨

我们曾讨论过 AP 晶体分解的局部化学过程^[11], 认为 g-AP 分解起始于 g-AP 经电子转移解离生成 NH_3 与 $HClO_4$. 其低温分解反应源于 g-AP 晶体表面吸附的 NH_3 与 $HClO_4$ 之间的反应, 同时大晶体破裂生成小晶体, 反应在新形成的更大比表面

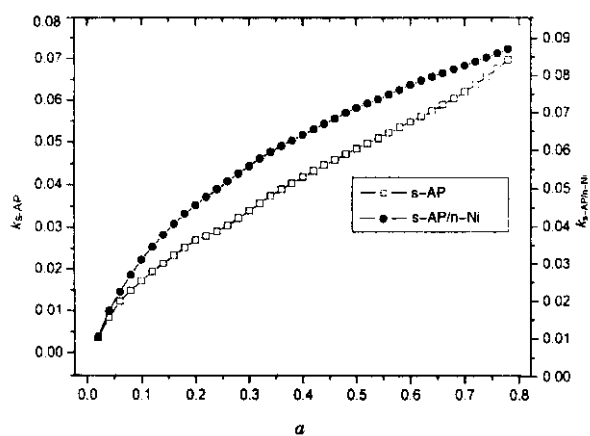


图 6 s-AP 和 s-AP/n-Ni 在失重阶段的积分 $k \sim a$ 曲线

Fig. 6 The $k \sim a$ curves in the mass loss stage of s-AP and s-AP/n-Ni system

的晶体上进行. 由于低温下 g-AP 晶体表面吸附的 NH_3 不能全部由 $HClO_4$ 的分解产物所氧化, 当 NH_3 覆盖 g-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 g-AP 晶体表面潜在的反应中心重新活化. 对于 s-AP, 由于颗粒小, 初期分解的 NH_3 很快就覆盖在小颗粒的表面, 以致于没有明显的低温阶段的分解, 因此, 对 s-AP/n-Ni 热分解特性的研究就是排除其他因素的干扰, 更加清晰地研究 n-Ni 对于 AP 高温阶段热分解动力学特性的影响.

在高温条件下, AP 晶体表面上发生电子转移后生成的 NH_3 和 $HClO_4$ 从晶体表面解吸进入气相中, 生成气态的 $NH_3(g)$ 和 $HClO_4(g)$, $HClO_4(g)$ 在气相中又与 $NH_3(g)$ 反应, 生成高温分解的最终产物. 可见, 在高温分解时, 气相反应是分解过程的控制步骤^[13]. 从图 1 和图 2 的对比也可看出, 无论纳米镍粉与 g-AP 共晶, 还是与 s-AP 以机械方式混合,

都不会改变纳米镍粉对于 AP 高温分解的催化效率. 据此可以认为, 纳米镍粉对 AP 高温分解的促进作用主要发生在气相, 高度活泼的纳米镍粉参与了 AP 高温分解的氧化还原循环过程, 即经历了“气-固-气”的非均相催化过程, 增大了 $HClO_4$ 的反应速率, 从而促进了 AP 的分解历程. 其次 s-AP/n-Ni 在热分解过程中表现为三维成核成长(核成长因子 $n=3$), 而 s-AP 则表现为二维成核成长($n=2$), 这意味着 n-Ni 的加入使得固态 AP 表面热分解过程中的核成长因子数目的增加. 这可能是由于纳米镍晶体表面大量晶体缺陷的存在, 改变了晶体点阵的周期性, 从而也改变了晶体的能带结构, 因此导致纳米镍晶体表面载流子的增加, 更明显地促进纳米镍对于氧化还原过程的催化作用, 使得固态 AP 表面吸附的 NH_3 以及 $HClO_4$ 的解吸变得容易, 相应的反应速率也随之升高.

参 考 文 献

- [1] Jiang Z, Li S F, Zhao F Q, et al. *Journal of Energetic Materials*, 2002, **20**: 165
- [2] Wang Jinqing (王金清), Yang Shengrong (杨生荣), Wang Bo (王博). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2003, **16**: 41
- [3] Mench, M M. *Combustion Science and Technology*, 1998, **135**: 269
- [4] Jiang Zhi (江治), Li Shufen (李疏芬), Zhao Fengqi (赵凤起), et al. *Journal of Propulsion Technology* (推进技术), 2003, **5**: 460
- [5] Chiaverini M J, Kuo K K. *AIAA*, 1997, **97**: 3080
- [6] Shusser M, Culick F E C, Cohen N S. *Journal of Propulsion and Power*, 2002, **18**: 1093
- [7] Fitzgerald R P, Brewster M Q. *Combustion and Flame*, 2004, **136**: 313
- [8] Dollimore D J, Ping T, Kenneth S A. *Thermochim. Acta*, 1996, **282/283**: 13
- [9] Coats A W, Redfern J P. *Nature*, 1964, **201**: 68
- [10] Hu Rongzu (胡荣祖), Shi Qizhen (史启祯). *Thermal Analysis Kinetics* (热分析动力学), Beijing (北京): Science Press (科学出版社), 2001.
- [11] Liu Y, Liu Z R, et al. 4th International Autumn Seminar on Propellants, Explosives and Pyrotechnics, Sha-xing, China, October 25-28, 2001. 175
- [12] Zhang T L, Hu R Z, Li F P. *Thermochim. Acta*, 1994, **244**: 177
- [13] Hackman E E, Beachell H H. *IAA Journal*, 1968, **16**: 561