

文章编号:1006-9941(2020)05-0369-07

超支化聚合物稳定的JP-10基铂纳米流体燃料的制备与催化燃烧性能

吴 熙^{1,2},何桂金¹,郭永胜¹,方文军¹

(1. 浙江大学化学系,浙江 杭州 310027; 2. 中国科学院深圳先进技术研究院,广东 深圳 518055)

摘要: 为了改善高密度碳氢燃料——挂式-四氢双环戊二烯(JP-10)的燃烧性能,制备了超支化聚缩水甘油(HPG)、超支化聚乙烯亚胺(HPEI)稳定的JP-10基铂纳米流体燃料。用相转移法合成亲油性铂纳米颗粒Pt@HPG和Pt@HPEI,通过透射电子显微镜(TEM)、X射线光电子能谱(XPS)、X射线衍射(XRD)和热重分析(TG)进行结构和性能表征,Pt@HPG和Pt@HPEI平均粒径分别为1.3 nm和2.4 nm。纳米流体Pt@HPG/Jp-10与JP-10间无明显的密度、黏度差异;Pt@HPEI/Jp-10与JP-10间无明显的密度差异,而黏度下降较为明显,可一定程度降低运输流阻。采用氧弹燃烧法评价氧压0.6 MPa与0.8 MPa条件下纳米流体的燃烧性能,与基液JP-10相比,纳米流体的表现燃烧热可明显增加,Pt@HPG/Jp-10和Pt@HPEI/Jp-10分别增加了约7.8%和7.6%。超支化聚合物稳定的JP-10基铂纳米流体有望成为有应用潜力的新型高能燃料。

关键词: 高密度碳氢燃料;超支化聚合物;铂纳米颗粒;纳米流体;催化燃烧

中图分类号: TJ04;O63

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2020047

1 引言

高密度碳氢燃料具有高能量密度、高体积热值等优点,主要有多环烃类、金刚烷类和高张力笼状烃类等多种类型^[1-2]。挂式-四氢双环戊二烯(JP-10)是典型的高密度碳氢燃料^[3-4],密度为 $0.936\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,质量热值为 $42.1\text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$,体积热值高达 $39.4\text{ MJ}\cdot\text{L}^{-1}$ 。将高密度碳氢燃料和具有催化功能的纳米颗粒相结合制备纳米流体,可得到性能更优的高能燃料。钯、铂、镍、铜等金属纳米颗粒,粒径小,比表面积较大,表面原子相对较多,微观结构较为复杂且含有特殊点阵缺陷,为提高催化活性奠定了基础,能显著改善燃料的燃烧性能^[5-6]。因此,碳氢燃料基金属纳米流体作为高能量密度燃料具有较大的研究价值和应用前景。

铂纳米颗粒的催化性能优异^[7],可在合适配体的

作用下稳定分散于碳氢燃料中,形成“拟均相”的纳米流体。更小的颗粒粒径不仅可提升纳米流体燃料的催化裂解、燃烧性能,也可提升纳米流体的稳定性。优良的配体既在铂纳米颗粒的合成过程中具有修饰作用,也在纳米流体的制备与储存中具有稳定作用。目前,长链脂肪胺、硫醇等配体稳定的纳米流体燃料中颗粒粒径减小空间有限,稳定性也有所欠缺。因此,寻找更优的配体、减小颗粒粒径,是进一步提高碳氢燃料基铂纳米流体综合性能的新思路。

超支化聚合物是一类新型的具有高度支化结构的物质,通常富含O、N等原子并可形成两亲结构,可作为配体稳定金属纳米颗粒;其分子中的C—O键、C—N键等键能相对较小、易于断裂,在受热过程中骨架崩裂可解离产生局部浓度较大的高活性自由基,对碳氢燃料的裂解、燃烧产生促进作用。目前,已经成功合成了亲油性超支化聚缩水甘油、超支化聚酰胺-胺、超支化聚乙烯亚胺等超支化聚合物,并证明了它们能够显著促进碳氢燃料的裂解^[8-10]。超支化聚缩水甘油(HPG)内部富含醚键、表面富含羟基^[8];超支化聚乙烯亚胺(HPEI)富含胺基,是一类有效的大分子引发剂^[10],且具有修饰金属纳米颗粒的功能^[11]。可见,溶于碳氢燃料的超支化聚合物既可起到修饰、稳定纳米颗粒的作

收稿日期:2020-03-02;修回日期:2020-03-23

网络出版日期:2020-03-30

基金项目:国家自然科学基金资助(21773209、91441109)

作者简介:吴熙(1991-),女,博士后,主要从事功能性纳米材料研究。e-mail:11437056@zju.edu.cn

通信联系人:方文军(1967-),男,教授,主要从事推进剂化学研究。e-mail:fwjun@zju.edu.cn

引用本文:吴熙,何桂金,郭永胜,等.超支化聚合物稳定的JP-10基铂纳米流体燃料的制备与催化燃烧性能[J].含能材料,2020,28(5):369-375.

WU Xi, HE Gui-jin, GUO Yong-sheng, et al. Preparation and Catalytic Combustion of JP-10 Based Pt Nanofluid Fuels Stabilized by Hyperbranched Polymer[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2020, 28(5):369-375.

用^[12],其自身又具备提高纳米流体燃烧性能的功能,是一类多功能材料。

考虑到铂纳米颗粒的催化性能、超支化聚合物的引发效应及其对纳米颗粒的修饰作用,本研究设计出超支化聚合物稳定的铂纳米流体燃料,以期能够提高碳氢燃料的燃烧性能。研究以超支化聚合物 HPG 和 HPEI 作为多功能材料,采用相转移法合成超支化聚合物修饰的亲油性铂纳米颗粒;以 JP-10 为基液、以超支化聚合物 HPG 和 HPEI 修饰的铂纳米颗粒(Pt@HPG 和 Pt@HPEI)为拟均相催化剂,制备碳氢燃料基铂纳米流体(Pt@HPG/JP-10 和 Pt@HPEI/JP-10)。通过测试纳米流体的密度、黏度等流体性质,采用氧弹式热量计测定燃烧热,从而评价超支化聚合物稳定的 JP-10 基铂纳米流体作为新型燃料的性能。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

试剂:三羟甲基丙烷(98%)、甲醇钾(95%)、缩水甘油(96%)、甲基丙烯酸缩水甘油酯(97%)、4-二甲氨基吡啶(99%)、正十二硫醇(97%)、二苯甲酮(99%)、无水甲醇(分析纯)、丙酮(分析纯)、1,4-二氧六环(99%)、氯铂酸六水合物($H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$,分析纯)、四正辛基溴化铵(98%)、硼氢化钠($NaBH_4$,98%)来自于上海阿拉丁生化科技股份有限公司;聚乙烯亚胺(HPEI,相对分子质量约10k,99%)来自于西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司;棕榈酸(99%)、*N,N'*-二羰基咪唑(99%)来自于上海麦克林生化科技有限公司;无水硫酸钠(99%)、氯化钠(99%)、二甲基亚砜(分析纯)、无水乙醚(分析纯)、三氯甲烷(分析纯)、甲苯(分析纯)、无水乙醇(分析纯)来自于国药集团化学试剂有限公司。

仪器:HT-7700型透射电子显微镜,日本日立公司;D8 ADVANCE型X射线衍射仪,德国布鲁克公司;Escalab 250Xi型X射线光电子能谱仪,美国赛默飞世尔公司;Q50型热重分析仪,美国TA仪器公司;DMA 5000M型数字密度仪,奥地利安东帕公司;AMVn型数字黏度仪,奥地利安东帕公司。

2.2 超支化聚合物修饰的铂纳米颗粒的合成与表征

依据文献^[13]合成油溶性 HPG:采用阴离子聚合合法合成超支化聚缩水甘油(HPG),再将甲基丙烯酸缩水甘油酯接枝于 HPG 的羟基上,得到末端修饰双键的 HPG 改性物,最后通过“巯基-烯基”的光化学点击反

应,将脂肪长链修饰于 HPG 末端,得到油溶性的 HPG。依据文献^[14]合成油溶性 HPEI:在 HPEI 中加入棕榈酸,以 *N,N'*-二羰基咪唑为催化剂,通过酰化反应对 HPEI 进行亲油性修饰。产物的分子结构如图 1 所示。

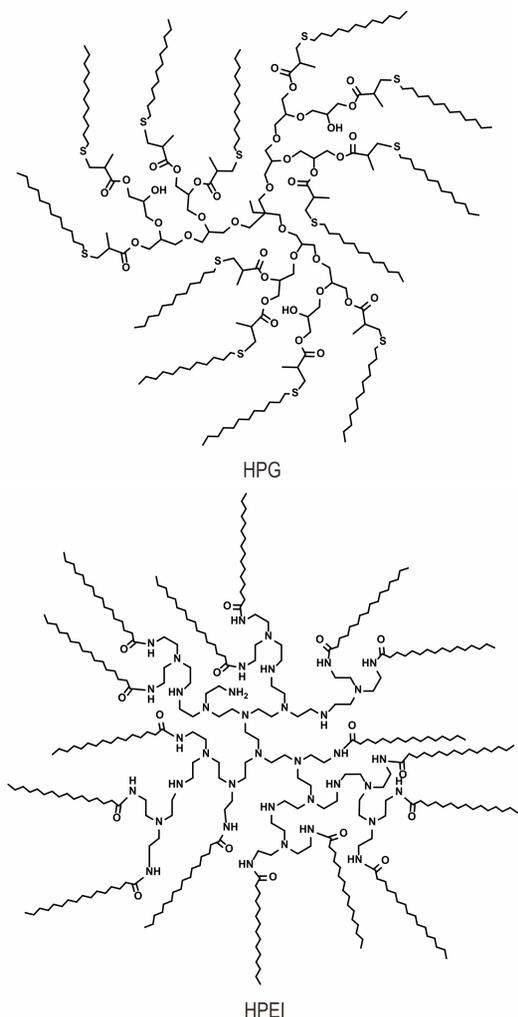


图 1 油溶性 HPG 和 HPEI 的分子结构示意图

Fig.1 Molecular structure diagrams of oil soluble HPG and HPEI

超支化聚合物修饰的亲油性铂纳米颗粒 Pt@HPG 和 Pt@HPEI 制备:将铂前驱体 $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ (0.20 g) 溶于 20 mL 去离子水中,与 120 mL 四正辛基溴化铵(0.42 g)的甲苯溶液混合、磁力搅拌。静置分液,取甲苯层加入超支化聚合物(0.4 g)。50 °C 下加入 20 mL $NaBH_4$ 水溶液($NaBH_4$ 0.15 g),磁力搅拌 6 h。静置分液,取甲苯层并用乙醇离心洗涤,干燥后得到黑色固体产物,即为超支化聚合物修饰的亲油性铂纳米颗粒。

通过透射电子显微镜(TEM)、热重分析(TG)、X射线光电子能谱(XPS)和 X射线衍射(XRD)对铂纳

米颗粒进行结构和性能表征。热重分析于氮气气氛中进行,以 $15\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 速率升温至 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

2.3 超支化聚合物稳定的JP-10基铂纳米流体制备和性质测试

以高能燃料JP-10为基液,采用超声分散法制备超支化聚合物稳定的一系列JP-10基铂纳米流体,根据聚合物的种类分别命名为Pt@HPG/JP-10和Pt@HPEI/JP-10。根据TG测试结果,纳米流体中铂的质量分数控制为 $50\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 。在 $293.15\sim 333.15\text{ K}$ 范围内测量纳米流体的密度和黏度。数字密度仪通过干燥空气和二次重蒸去离子水校准,测量精度 $0.00005\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$;数字黏度仪)通过二次重蒸去离子水校准,测量精度 $0.001\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 。

2.4 超支化聚合物稳定的JP-10基铂纳米流体的燃烧性能测试

根据TG测试结果,配制含铂质量分数分别为25, $50\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $100\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 的超支化聚合物稳定的JP-10基铂纳米流体。采用氧弹式热量计测试不同氧压下纳米流体的燃烧性能,氧弹中充氧压力设置为 0.6 MPa 和 0.8 MPa 。用分析纯苯甲酸标定热量计的仪器常数,平行测定3次。然后,准确称量约 0.5 g 样品和铜线燃烧丝质量,置入反应器中;连接线路,拧紧氧弹,充氧-放空置换空气,循环3次后,充入设定压力的氧气;将充氧后的氧弹放入反应仓内,注入一定量的恒温水,启动测量系统,待温度达到恒定后点火,实时自动记录量热曲线。每个试样平行测试3次。根据量热曲线评价燃烧性能。

3 结果与讨论

3.1 Pt@HPG和Pt@HPEI的结构表征

超支化聚合物稳定的铂纳米颗粒Pt@HPG和Pt@HPEI的TEM图和粒径分布分别如图2和图3所示。由图2和图3可以统计出,Pt@HPG平均粒径为 1.26 nm ,Pt@HPEI平均粒径为 2.42 nm ,形貌均为圆球形,粒径分布范围较窄。甲苯为制样过程的分散溶剂,由TEM图观察可知,Pt@HPG和Pt@HPEI可在甲苯等非极性溶剂中均匀分散。铂纳米颗粒的生长受到超支化结构中的空腔和位阻限制,故而得到粒径较小的铂纳米颗粒。两种超支化聚合物的组成和结构不同,导致了铂纳米颗粒的粒径有所差异。Pt@HPG和Pt@HPEI纳米颗粒粒径均较小,意味着有大的比表面积、多的催化活性位点,有利于在实际过程中减少铂的

用量;油溶性超支化聚合物可稳定铂纳米颗粒,阻碍其在储存和输运过程中因相互接触碰撞而产生团聚。因此,粒径较小、形貌均一和亲油性好的Pt@HPG和Pt@HPEI具备在碳氢燃料中的应用潜力。

Pt@HPG和Pt@HPEI的X射线光电子能谱(XPS)

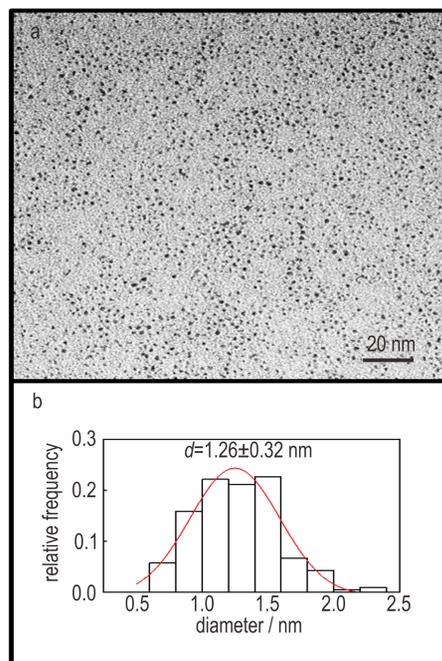


图2 Pt@HPG纳米颗粒的TEM照片(a)和粒径分布(b)

Fig.2 TEM image of Pt@HPG nanoparticles (a) and the corresponding size distribution (b)

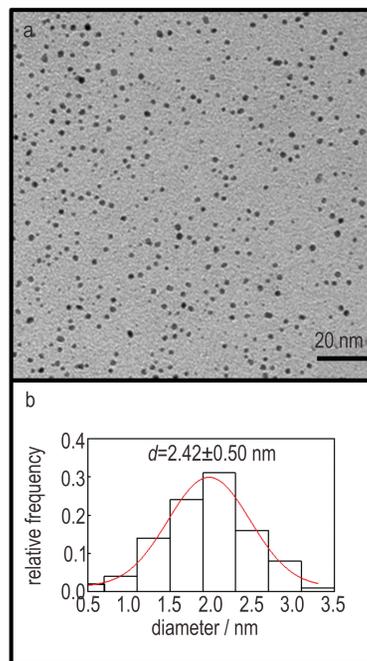


图3 Pt@HPEI纳米颗粒的TEM照片(a)和粒径分布(b)

Fig.3 TEM image of Pt@HPEI nanoparticles (a) and the corresponding size distribution (b)

如图4所示。由图4可见,谱图由自旋裂分产生的Pt 4f_{7/2}和Pt 4f_{5/2}吸收峰组成。通过对Pt 4f区域的分峰拟合,获得了两组峰。Pt@HPG的XPS谱图中结合能为71.3(4f_{7/2})和74.6(4f_{5/2}) eV的一组峰为Pt(0),来自于被还原的铂纳米颗粒;结合能为72.7 eV(4f_{7/2})和76.1 eV(4f_{5/2})的一组峰源于Pt^{δ+},来自于与HPG中硫原子结合的表面铂原子;Pt@HPG中Pt^{δ+}和Pt(0)比例分别为28%和72%,表明亲油性HPG配体通过硫原子与表面铂原子的结合来修饰、稳定铂纳米颗粒,这与文献报道中硫醇包裹的纳米铂的峰迁移现象类似^[15]。同理,Pt@HPEI的XPS谱图中结合能为71.3(4f_{7/2})和74.6(4f_{5/2}) eV的一组峰为Pt(0),也来自于被还原的铂纳米颗粒;结合能为72.7 eV(4f_{7/2})和76.0 eV(4f_{5/2})的一组峰源于Pt^{δ+},来自于与HPEI中氮原子结合的表面铂原子;Pt@HPEI中Pt^{δ+}和Pt(0)比例分别为68%和32%,表明HPEI配体通过氮原子与铂纳米颗粒的表面铂原子结合从而修饰、稳定铂纳米颗粒,这与文献报道中胺类包裹的纳米铂的峰迁移现象类似^[16]。

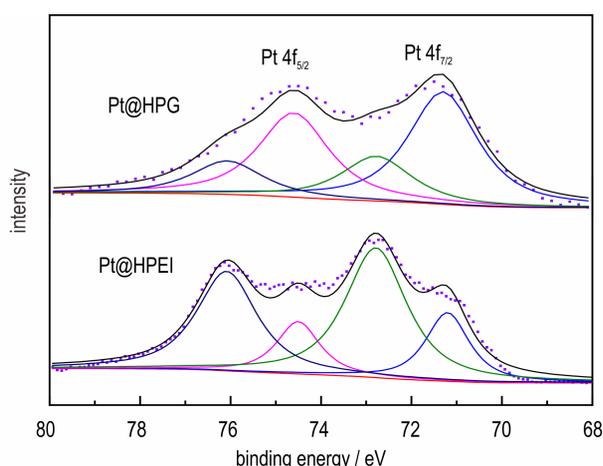


图4 Pt@HPG和Pt@HPEI纳米颗粒的XPS谱及分峰结果
Fig.4 High-resolution XPS spectra of Pt 4f region of Pt@HPG and Pt@HPEI nanoparticles

Pt@HPG和Pt@HPEI的X射线粉末衍射图谱(XRD)如图5所示。由图5可知,Pt@HPG于 $2\theta \approx 20.0^\circ$ 处的峰来自于配体HPG; $2\theta \approx 39.0^\circ$ ($d=0.23$ nm)处的峰来自于面心立方结构(fcc)铂晶体的(111),这证实了金属态铂的生成。由于铂纳米颗粒的粒径较小,并未观测到其余fcc铂晶体晶面的峰。Pt@HPEI的XRD图中 20.0° 处的峰来自于配体HPEI; 39.5° ($d=0.23$ nm)、 45.8° ($d=0.20$ nm)、 67.1° ($d=0.14$ nm)和 81.3° ($d=0.12$ nm)处的峰分别来自于面心立方结构(fcc)铂晶体的(111)、(200)、(220)和(311)晶面,这些也

证实了金属态铂的生成。

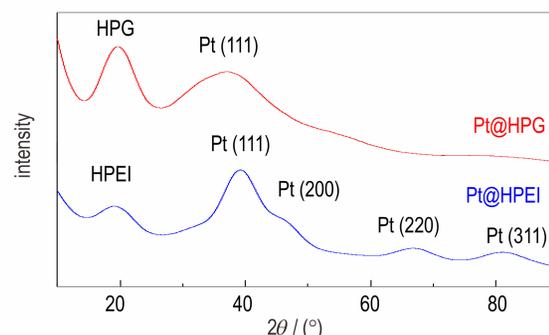


图5 Pt@HPG和Pt@HPEI纳米颗粒的XRD图
Fig.5 XRD patterns of Pt@HPG and Pt@HPEI nanoparticles

3.2 Pt@HPG和Pt@HPEI的热性质

超支化聚合物稳定的铂纳米颗粒Pt@HPG和Pt@HPEI的TG和DTG曲线如图6所示。受热过程中,铂纳米颗粒的表面修饰剂逐渐解离,剩余为铂金属的质量。由图6可以看出,Pt@HPG和Pt@HPEI的铂含量分别为30%和43%。Pt@HPG的受热分解分两步进行,第一步是聚合物末端修饰结构的分解失重,如酯键的断裂分离,分解峰温为 215°C ;第二步分解为HPG核心结构的分解失重,此时超支化聚合物不断分解为小分子片段,分解峰温为 350°C 。Pt@HPEI的受热分解也分两步进行,即末端修饰的脂肪长链分解失

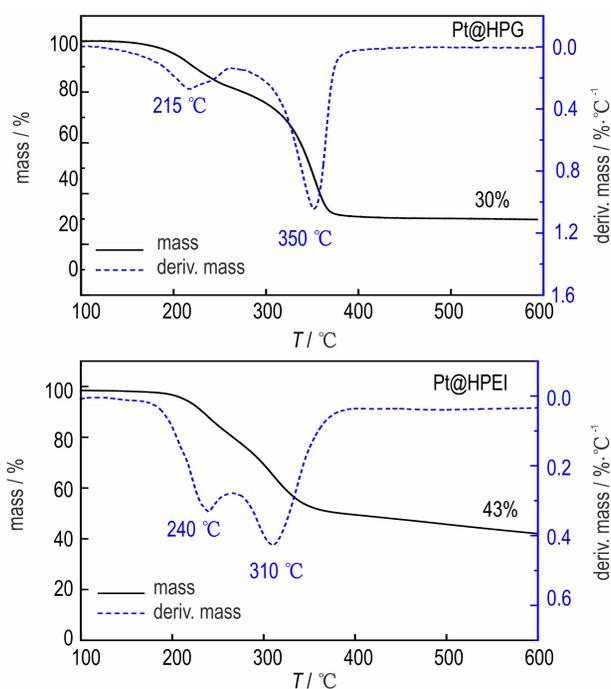


图6 Pt@HPG和Pt@HPEI纳米颗粒的TG和DTG曲线
Fig.6 TG and DTG curves of Pt@HPG and Pt@HPEI nanoparticles

重和超支化结构解离为小分子碎片。Pt@HPEI 两步解离的峰温分别为 240 °C 和 310 °C 左右。超支化聚合物的耐热温度较高,球状分子裂解可产生局部浓度较大的自由基,一定程度上表现出“自由基仓库”的作用,可引发碳氢燃料的自由基链式反应,提升碳氢燃料的裂解、燃烧性能。

3.3 Pt@HPG/JP-10 和 Pt@HPEI/JP-10 的流体性质

铂质量分数为 50 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 的 JP-10 基铂纳米流体 Pt@HPG/JP-10 和 Pt@HPEI/JP-10 在不同温度下的密度如图 7 所示。由图 7 可以看出,JP-10 基铂纳米流体的密度随温度的升高而线性下降,与 JP-10 的密度变化规律一致。与基液 JP-10 相比,Pt@HPG/JP-10 纳米流体的密度在较高温区有少许增加,而 Pt@HPEI/JP-10 纳米流体密度与基液几乎没有差别。总体而言,两种纳米流体与基液 JP-10 间并无明显的密度差异,在 293.15~333.15 K 相差不超过 0.015%。

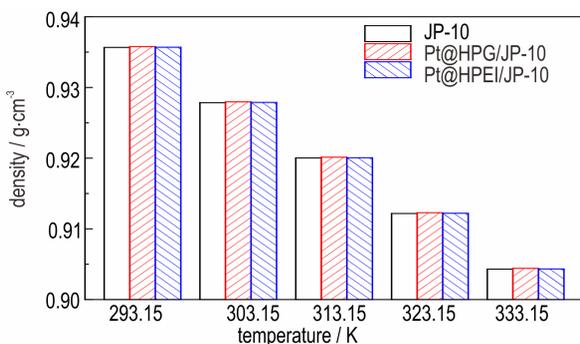


图 7 不同温度下 Pt@HPG/JP-10 和 Pt@HPEI/JP-10 纳米流体的密度

Fig.7 Densities of Pt@HPG/JP-10 and Pt@HPEI/JP-10 nano-fluids at different temperatures

JP-10 基铂纳米流体 Pt@HPG/JP-10 和 Pt@HPEI/JP-10 在不同温度下的黏度如图 8 所示。由图 8 可以看出,JP-10 基铂纳米流体的黏度随温度的升高而逐渐下降,与 JP-10 的黏度变化规律一致。与基液 JP-10 相比,Pt@HPG/JP-10 纳米流体的黏度几乎没有差别;而 Pt@HPEI/JP-10 纳米流体黏度有明显下降,这可能是油性 HPEI 支化程度较高、极性较小、与非极性溶剂分子间相互作用较弱所造成的。黏度下降可一定程度降低管道流阻,这对于 Pt@HPEI/JP-10 纳米流体的输运非常有利。

总体而言,Pt@HPG/JP-10 和 Pt@HPEI/JP-10 的密度、黏度等流体性质与 JP-10 的相比差异不大,可以认为两类碳氢燃料基铂纳米流体在储存、输运和循环过程中具有不弱于碳氢燃料基液的基本性能。另外,

两类纳米流体在常温静置储存 180 d 后,相对浓度(以铂含量计)仍保持在 95% 以上。因此,它们具有较好的稳定性。

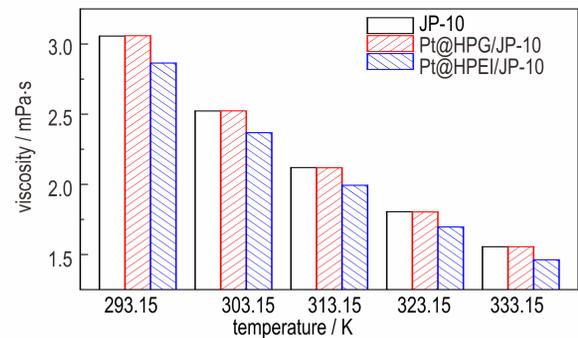


图 8 不同温度下 Pt@HPG/JP-10 和 Pt@HPEI/JP-10 纳米颗粒的黏度

Fig.8 Viscosities of Pt@HPG/JP-10 and Pt@HPEI/JP-10 nano-fluids at different temperatures

3.4 Pt@HPG/JP-10 和 Pt@HPEI/JP-10 的表观燃烧热

考虑到纳米流体中铂纳米颗粒的添加量较小,铂含量仅为 25 ~100 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$,可以认为 JP-10、Pt@HPG/JP-10 纳米流体和 Pt@HPEI/JP-10 纳米流体的理论燃烧热值一致。燃料完全燃烧的理论氧压为 0.4 MPa。在实验工况下,使所测试的各燃料体系实现不完全燃烧,其表观燃烧热值代表燃料在不同条件下的燃烧完成度,以此作为评价碳氢燃料基铂纳米流体的指标。

具有不同铂含量的 JP-10 基铂纳米流体 Pt@HPG/JP-10 和 Pt@HPEI/JP-10 在不同氧压下的表观燃烧热如图 9 和图 10 所示。由图 9 和图 10 可见,当氧压从 0.6 MPa 提升至 0.8 MPa,JP-10 和纳米流体的表观燃烧热都迅速上升;当氧压无论是 0.6 MPa 还是 0.8 MPa,与基液 JP-10 相比,纳米流体的表观燃烧热都显著增加,燃烧完成度更高,且随着铂浓度的提高,表观燃烧热进一步增加。氧压为 0.8 MPa 时,JP-10 的表观燃烧热为 41.0 $\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$,铂质量分数分别为 25、50 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 100 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 的 Pt@HPG/JP-10 或 Pt@HPEI/JP-10 纳米流体的表观燃烧热分别为 42.3 $\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ 或 42.2 $\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、42.7 $\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ 或 43.0 $\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 44.2 $\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ 或 44.1 $\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$,最高提高了 3.2 $\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ 或 3.1 $\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ (约 7.8% 或 7.6%)。这些表明超支化聚合物修饰的铂纳米颗粒 Pt@HPG 或 Pt@HPEI 对 JP-10 具有良好的催化燃烧作用,推测它是由超支化聚合物的大分子引发效应和铂纳米颗粒的催化脱氢共同作用导致,这也预示着超支化聚合物稳定的 JP-10 基铂纳米流体有望成为有应用潜力的新型高能燃料。

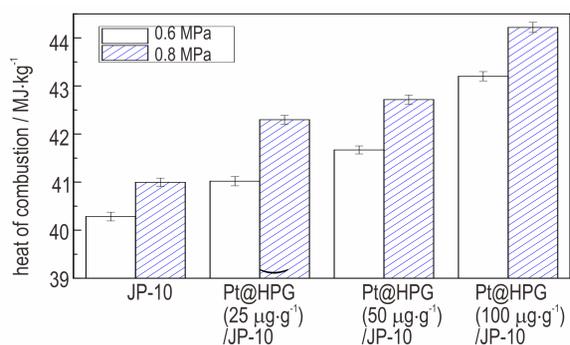


图9 不同氧压下 Pt@HPG/Jp-10 纳米流体的表观燃烧热

Fig.9 Apparent values of combustion heat of Pt@HPG/Jp-10 nanofluids at different pressures

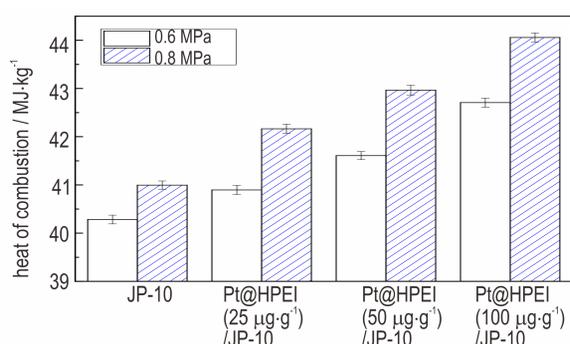


图10 不同氧压下 Pt@HPEI/Jp-10 纳米流体的表观燃烧热

Fig.10 Apparent values of combustion heat of Pt@HPEI/Jp-10 nanofluids at different pressures

4 结论

(1) 成功合成了两类超支化聚合物修饰的铂纳米颗粒 Pt@HPG 和 Pt@HPEI, 均可在非极性溶剂中均匀分散。前者平均粒径为 1.3 nm, 铂含量为 30%; 后者平均粒径为 2.4 nm, 铂含量为 43%。

(2) 铂浓度为 $50 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 的纳米流体 Pt@HPG/Jp-10 与 JP-10 间无明显的密度、黏度差异, 在储存、运输和循环等过程中具有不弱于传统碳氢燃料的性能。铂浓度为 $50 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 的纳米流体 Pt@HPEI/Jp-10 与 JP-10 间无明显的密度差异, 黏度下降较为明显, 可一定程度降低输运流阻。

(3) 采用氧弹燃烧法评价了氧压 0.6 MPa 与 0.8 MPa 条件下纳米流体的燃烧性能。与基液 JP-10 相比, JP-10 基铂纳米流体 Pt@HPG/Jp-10 和 Pt@HPEI/Jp-10 的表观燃烧热显著增加, 分别增加了约 7.8% 和 7.6%, 燃烧完成度更高; 随着铂浓度的提高, 表观燃烧热进一步增加。证明了纳米流体型燃料具有优良的流体性能和催化燃烧性能, 有望成为有应用潜力的新型高能燃料。

参考文献:

- [1] Yue L, Qin X, Wu X, et al. Thermal decomposition kinetics and mechanism of 1, 1'-bicyclohexyl [J]. *Energy & Fuels*, 2014, 28(7): 4523-4531.
- [2] 李春迎, 何飞, 徐强, 等. 齐聚法合成高密度燃料环戊二烯三聚体[J]. *含能材料*, 2014, 22(6): 728-731.
LI Chun-ying, HE Fei, XU Qiang, et al. Synthesis of high density fuel tricyclopentadiene by oligomerization [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2014, 28(7): 4523-4531.
- [3] Hu E, Pan L, Gao Z, et al. Shock tube study on ignition delay of hydrogen and evaluation of various kinetic models [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, 41(30): 13261-13280.
- [4] 李艳玲, 冀克俭, 刘元俊, 等. 气相色谱/质谱法测定 JP-10 的成分及纯度 [J]. *含能材料*, 2015, 23(8): 776-780.
LI Yan-ling, JI Ke-jian, LIU Yuan-jun, et al. Determination of the composition and purity of JP-10 by gas chromatography / mass spectrometry [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2015, 23(8): 776-780.
- [5] 王雅乐, 卫芝贤, 康丽. 固体推进剂用燃烧催化剂的研究进展 [J]. *含能材料*, 2015, 23(1): 89-98.
WANG Ya-le, WEI Zhi-xian, KANG Li. Progress on combustion catalysts of solid propellant [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2015, 23(1): 89-98.
- [6] 潘伦, 鄂秀天凤, 邹吉军, 等. 四环庚烷的制备及自燃性 [J]. *含能材料*, 2015, 23(10): 959-963.
PAN Lun, E Xiu-tian-feng, ZOU Ji-jun, et al. Study on synthesis of quadricyclane and its hypergolic property [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2015, 23(10): 959-963.
- [7] Yang W, Wang Y, Zhou J, et al. Catalytic self-sustaining combustion of the alkanes with Pt/ZSM-5 packed bed in a microscale tube [J]. *Chemical Engineering Science*, 2017, 158: 30-36.
- [8] He G, Li G, Ying H, et al. Palmitoyl hyperbranched polyglycerol as a nanoscale initiator for endothermic hydrocarbon fuels [J]. *Fuel*, 2015, 161: 295-303.
- [9] He G, Wu X, Ye D, et al. Hyperbranched poly(amidoamine) as an efficient macroinitiator for thermal cracking and heat-sink enhancement of hydrocarbon fuels [J]. *Energy and Fuels*, 2017, 31(7): 6848-6855.
- [10] Ye D, Mi J, Bai S, et al. Thermal cracking of jet propellant-10 with the addition of a core-shell macroinitiator [J]. *Fuel*, 2019, 254: 115667.
- [11] Shi Y, Zhao J, Zhou L, et al. Blue-emitting and amphibious metal (Cu, Ni, Pt, Pd) nanodots prepared within supramolecular polymeric micelles for cellular imaging applications [J]. *RSC Advances*, 2016, 6(64): 59497-59501.
- [12] Zhang Y, Zhang M, Chen M, et al. Preparation and characterization of a soy protein-based high-performance adhesive with a hyperbranched cross-linked structure [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 354: 1032-1041.
- [13] Shen Y, He G, Guo Y, et al. Modified hyperbranched polyglycerol as dispersant for size control and stabilization of gold nanoparticles in hydrocarbons [J]. *Nanoscale Research Letters*, 2017, 12(1): 525.
- [14] Wu X, Ye D, Jin S, et al. Cracking of platinum/hydrocarbon

- nanofluids with hyperbranched polymer as stabilizer and initiator[J]. *Fuel*, 2019, 255: 115782.
- [15] Mangeney C, Piquemal J-Y, Dablemont C, et al. FTIR and XPS Study of Pt Nanoparticle Functionalization and Interaction with Alumina[J]. *Langmuir*, 2008, 24(11): 5832–5841.
- [16] Chen A, Holt-Hindle P. Platinum-based nanostructured materials: synthesis, properties, and applications[J]. *Chemical Reviews*, 2010, 110(6): 3767–3804.

Preparation and Catalytic Combustion of JP-10 Based Pt Nanofluid Fuels Stabilized by Hyperbranched Polymer

WU Xi^{1,2}, HE Gui-jin¹, GUO Yong-sheng¹, FANG Wen-jun¹

(1. Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China; 2. Shenzhen Institutes of Advanced Technology, Chinese Academy of Sciences, Shenzhen 518055, China)

Abstract: In order to enhance the combustion performance of high-density hydrocarbon fuel *exo*-tetrahydrodicyclopentadiene (JP-10), JP-10 based Pt nanofluid fuels stabilized by oil soluble hyperbranched polyglycerol (HPG) and hyperbranched polyethyleneimine (HPEI) were designed and synthesized. Fuel-dispersible Pt nanoparticles Pt@HPG and Pt@HPEI were synthesized through the phase-transfer method and characterized by transmission electron microscopy (TEM), X-ray photoelectron spectrometry (XPS), X-ray diffraction (XRD) and thermogravimetric analysis (TG). The average sizes of Pt@HPG and Pt@HPEI were 1.3 nm and 2.4 nm. There were slight differences in density and viscosity between Pt@HPG/JP-10 and JP-10. Compared to JP-10, Pt@HPEI/JP-10 had no significant difference in density, while the viscosity decreased obviously, which can reduce the flow resistance. Oxygen bomb calorimetric experiments were carried out to investigate the combustion performance of nanofluids Pt@HPG/JP-10 and Pt@HPEI/JP-10. The apparent values of combustion heat of various nanofluids increased markedly in comparison with that of JP-10. The apparent combustion heat of Pt@HPG/JP-10 and Pt@HPEI/JP-10 increased by about 7.8% and 7.6%, respectively. JP-10 based Pt nanofluids stabilized by hyperbranched polymers are supposed to be novel kinds of potential high-energy fuels.

Key words: high-density hydrocarbon fuel; hyperbranched polymer; platinum nanoparticles; nanofluid; catalytic combustion

CLC number: TJ04;O63

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2020047

(责编:姜梅)