

度增大,同时也增大了催化剂表面与气体分子的接触面积,从而促进了这些气体的分解,这种作用随纳米 CuO · PbO 含量的增加而明显增大,导致后期分解速度加快,二次分解峰温明显前移,被一次分解主峰所掩盖。

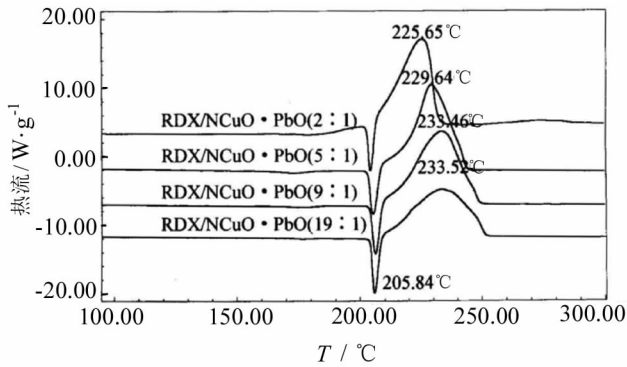


图4 纳米催化剂含量不同的 RDX/NCuO · PbO(a) 的 DSC 曲线(0.1 MPa)

Fig. 4 DSC curves of RDX/NCuO · PbO(a) with different nanometer content (0.1 MPa)

表3 纳米 CuO · PbO 含量不同对 RDX 热分解的影响(0.1 MPa)

Table 3 Effect of nanocomposite CuO · PbO content on decomposition of RDX (0.1 MPa)

样品	$T_m/^\circ\text{C}$	$\Delta t/^\circ\text{C}$	$\Delta H/\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$
RDX	240.1	47.2	1110
RDX/NCuO · PbO (19 : 1)	233.5	43.4	1242
RDX/NCuO · PbO (9 : 1)	233.4	40.4	1667
RDX/NCuO · PbO (5 : 1)	229.6	35.8	1728
RDX/NCuO · PbO (2 : 1)	225.6	25.1	1932

3.5 纳米 CuO · PbO (a) 对 RDX 热分解动力学参数的影响

在常压(0.1 MPa)和氮气气氛中,采用不同升温速率 $3^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 、 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 、 $15^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 、 $20^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 研究了纳米 CuO · PbO (a) 对 RDX 分解活化能的影响。发现,随着升温速率的增大,样品的分解放热峰的峰高和峰温均相应增加,这与一般热分解反应规律相符。表4是用 Kissinger 法计算出的表观活化能 E_a 和指前因子 A ,用 Arrhenius 公式求得分解反应速率常数 k 。计算结果表明:纳米 CuO · PbO (a) 使 RDX 的分解活化能降低了 $46.05 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,这使得 RDX 的热分解反应较容易进行。

表4 RDX 和 RDX/NCuO · PbO 的热分解动力学参数(0.1 MPa)

Table 4 Kinetic parameters of the thermal decomposition of RDX and RDX/NCuO · PbO at 0.1 MPa

样品	$E_a/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	A/s^{-1}	k/s^{-1}
RDX	171.18	3.377×10^{15}	1.301×10^{-2}
RDX/NCuO · PbO (a)	125.13	2.120×10^{11}	1.040×10^{-2}

4 结论

(1) 以 Cu、Pb 摩尔质量比为 2 : 1 复合的纳米 CuO · PbO 对 RDX 热分解反应具有显著的催化效果,它使 RDX 分解峰温降低了 10.5°C , ΔH 增加了 $618 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$,使 RDX 的热分解活化能降低了 $46.05 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(2) 煅烧温度升高,产物的粒径变大,对 RDX 热分解的催化效果变小。

(3) 纳米 CuO · PbO 的含量增加对 RDX 热分解的催化效果明显增大,不仅加快了分解反应速度,而且增大了分解反应的深度。

参考文献:

- [1] 张汝冰,刘宏英,李凤生. 纳米材料在催化领域的应用及研究进展[J]. 化工新型材料,1999,27(5): 3.
- [2] 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.
- [3] 赵凤起,陈沛,杨栋,等. 纳米级金属粉对 RDX 热分解特性的影响[J]. 南京理工大学学报,2001,25(4): 420.
- [4] 洪伟良,刘剑洪,陈沛,等. 纳米 CuO 的制备及其对 RDX 热分解特性的影响[J]. 推进技术,2001,22(3): 254.
- [5] 马凤国,季树田,吴文辉,等. 纳米氧化铅为燃速催化剂的应用研究[J]. 火炸药学报,2000,23(2): 13.
- [6] 江治,李疏芬,赵凤起,等. 纳米金属粉对 HMX 热分解特性的影响[J]. 推进技术,2002,23(3): 258.
- [7] 陈福泰,罗运军,多英全,等. 纳米级碳酸铅在 NEPE 推进剂中的应用[J]. 推进技术,2000,21(1): 82.
- [8] 李上文,赵凤起. 惰性与含能催化剂对推进剂燃烧性能的影响[J]. 含能材料,1997,5(2): 49.
- [9] 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.
- [10] 王伯羲,冯增国,杨荣杰. 火药燃烧理论[M]. 北京: 北京理工大学出版社,1997.
- [11] Klug H, Alexander L E. X-ray Diffraction Procedures (2ed) [M]. New York: John Wiley and Sone Inc., 1974,618.

