

文章编号: 1006-9941(2003)02-0076-05

# 纳米 CuO · PbO 的制备及对 RDX 热分解的催化作用

洪伟良<sup>1</sup>, 刘剑洪<sup>1</sup>, 赵凤起<sup>2</sup>, 田德余<sup>1,3</sup>, 张培新<sup>1</sup>, 罗仲宽<sup>1</sup>

(1. 深圳大学师范学院化生系, 广东 深圳 518060;

2. 西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065;

3. 国防科技大学航天与材料工程学院, 湖南 长沙 410073)

**摘要:** 为了研究纳米 CuO · PbO 对推进剂燃烧的催化作用, 以 CuCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O 和 Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 为原料, 采用室温固相化学反应法制备出不同铜、铅摩尔质量比的纳米 CuO · PbO 粉体, 产物粒径约 15 nm。用 DSC 测试了纳米 CuO · PbO 对 RDX 热分解特性的影响。结果表明: 纳米 CuO · PbO 对 RDX 热分解有明显的催化效果, 它使 RDX 的分解峰温降低了 10.5 °C, 放热量增加了 618 J · g<sup>-1</sup> (约 55.7%), 活化能降低了 46.05 kJ · mol<sup>-1</sup>。

**关键词:** CuO · PbO; 纳米复合材料; 黑索今; 热分解; 燃速催化剂

**中图分类号:** O643

**文献标识码:** A

## 1 引言

由于纳米催化剂粒径小, 比表面积大, 表面原子多, 晶粒的微观结构存在许多点阵缺陷, 因此具有很高的化学反应活性, 纳米催化剂的催化活性和选择性大大高于传统催化剂。例如: 在固体推进剂中, 添加 1(wt)% 的纳米镍粉, 每克燃料的燃烧热可增加一倍<sup>[1]</sup>。用纳米级氧化铁取代传统的氧化铁作燃速催化剂, 可使丁羟复合固体推进剂的燃速大幅提高, 压强指数显著降低<sup>[2]</sup>。因此纳米催化剂在固体推进剂中的应用已成为国内外研究的热点<sup>[3-7]</sup>。目前, 纳米催化剂正向多元复合催化剂发展, 因为组成复合物的各种单元组分在纳米尺度上复合, 能产生较强的“协同效应”, 同时又具有纳米粒子的特性, 所以具有比单元纳米催化剂更高的催化活性<sup>[8,9]</sup>。CuO 和 PbO 都是催化效果较好的固体推进剂的燃速催化剂, 它能提高燃速、降低压强指数<sup>[9,10]</sup>, 然而由 CuO 和 PbO 复合而成的纳米 CuO · PbO 复合氧化物仍鲜有见报道。为研究纳米 CuO · PbO 二元复合氧化物对固体推进剂燃烧的

催化作用, 本文用室温固相反应制备纳米 CuO · PbO 粉体, 用 X-射线衍射仪(XRD)和透射电镜(TEM)对纳米 CuO · PbO 的微观结构进行了表征。采用差示扫描量热仪(DSC)研究了纳米 CuO · PbO 对黑索今(RDX)热分解的催化作用。并研究了不同煅烧温度对纳米粒子的粒径和催化活性的影响。

## 2 实验

### 2.1 纳米 CuO · PbO 粉末的制备和表征

将 CuCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O(分析纯)和 Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(分析纯)按一定比例混合, 加入适量的吐温 80 作分散剂, 置于玛瑙研钵中。加入一定比例的 NaOH(分析纯)与 CuCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O 和 Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 的混合物一起混合均匀后, 在室温下研磨 20 min, 使固相反应充分。产物混合物先后用蒸馏水、乙醇加超声波充分洗涤数次, 过滤, 抽干后, 在 80 °C 下真空干燥 3 h 即可得到纳米 CuO · PbO 粉末。产物分成三份, 一份不煅烧, 另两份分别在 300 °C 和 400 °C 温度下煅烧 2 h。共制备出三种不同铜、铅摩尔质量比的 CuO · PbO 纳米复合材料。

用日本理学 D/max-3A 型 X-射线衍射仪测定产物的相结构(Cu 靶), 用日本 JEM-1010 型透射电镜观察粒子的大小和形貌。

### 2.2 热分解实验

RDX 为化学纯。

收稿日期: 2002-11-28; 修回日期: 2003-01-22

基金项目: 国防科技重点实验室基金(00JS35.3.2.QT5101)

作者简介: 洪伟良(1955-), 男, 副教授, 从事催化剂和纳米材料的制备及应用研究。

用日本岛津 DSC-60 型差示扫描量热仪, 在常压和氮气气氛中, 测试 RDX、RDX/纳米 CuO · PbO 的热分解特性, 试样用量  $\leq 2$  mg, 升温速度  $10$   $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ , 氮气流速  $40$   $\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 纳米 CuO · PbO 的表征

图 1 中 I 和 II 分别是经  $80$   $^{\circ}\text{C}$  干燥的和经  $400$   $^{\circ}\text{C}$  煅烧的纳米 CuO · PbO (a) 的 TEM 图。从图中可见, 经  $80$   $^{\circ}\text{C}$  干燥的纳米 CuO · PbO 粒径很小, 约为  $15$  nm, 呈类球形。经  $400$   $^{\circ}\text{C}$  煅烧的纳米 CuO · PbO 的粒径约为  $25$  nm 左右。说明随着煅烧温度升高, 纳米粒子粒径变大。

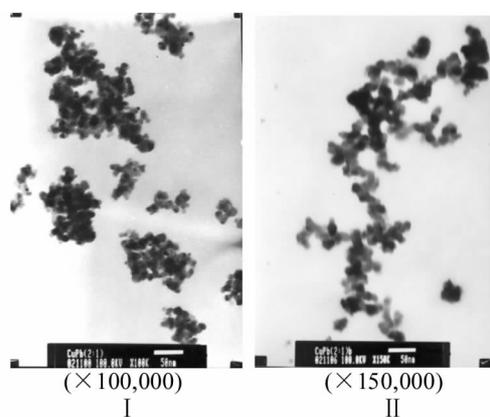


图 1 纳米 CuO · PbO 的 TEM 图

Fig. 1 TEM micrograph of nanocomposite CuO · PbO

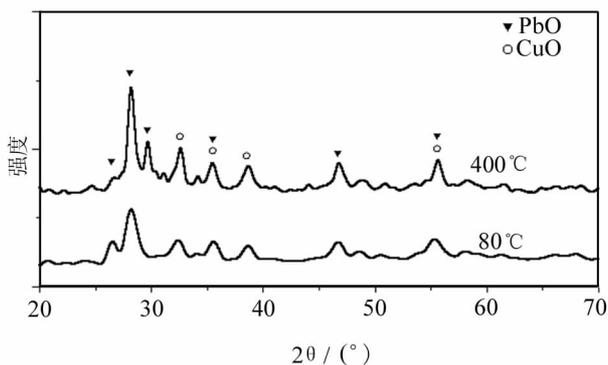


图 2 纳米 CuO · PbO 的 XRD 图

Fig. 2 XRD patterns of nanocomposite CuO · PbO

图 2 是纳米 CuO · PbO (a) 的 XRD 谱图。XRD 谱中  $d$  值为  $2.76$ 、 $2.54$ 、 $2.32$  的特征衍射峰与 JCPDS 卡上的单斜相 CuO 数据一致, 而  $d$  值为  $3.17$ 、 $2.82$ 、 $1.87$  的特征衍射峰则与  $\alpha$ -PbO (四方相) 数据吻合, 显示产物中同时存在单斜晶系结构的 CuO 和四方晶系结构

的  $\alpha$ -PbO, 所以产物属于 CuO 和 PbO 的复合氧化物。从图中可见经  $80$   $^{\circ}\text{C}$  干燥的纳米 CuO · PbO 的特征衍射峰较为低矮, 峰形明显宽化, 表明产物晶粒小, 晶形较差, 晶粒内部有大量缺陷。经  $400$   $^{\circ}\text{C}$  煅烧的产物的特征衍射峰衍射强度有所增强, 峰宽略有变窄, 说明随着煅烧温度升高, 产物晶形化趋于完全, 晶粒变大。根据 XRD 谱特征衍射峰的半峰宽, 由谢乐公式<sup>[11]</sup>计算得经  $80$   $^{\circ}\text{C}$  干燥的产物晶粒径为  $14$  nm, 经  $400$   $^{\circ}\text{C}$  煅烧的产物晶粒径为  $26$  nm。这与 TEM 观察的结果基本一致。

#### 3.2 纳米 CuO · PbO 对 RDX 热分解的催化作用

RDX/纳米 CuO · PbO 混合物 (5 : 1) 的 DSC 曲线如图 3 所示, RDX 分解放热峰的特征数据见表 1。(注: 以下图表中  $T_m$  表示分解峰温,  $\Delta t$  表示峰宽,  $\Delta t = t_{\text{终止}} - t_{\text{起始}}$ ,  $\Delta H$  表示折合为 100% RDX 的放热量, NCuO · PbO 表示纳米 CuO · PbO, a、b、c 分别表示 Cu 与 Pb 的摩尔质量比为 2 : 1、1 : 1 和 1 : 2。

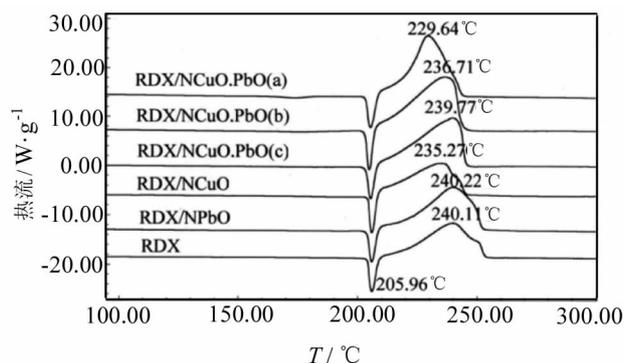


图 3 RDX/NCuO · PbO 的 DSC 曲线  
(0.1 MPa, RDX : NCuO · PbO = 5 : 1)

Fig. 3 DSC curves of RDX/NCuO · PbO at 0.1 MPa  
RDX : NCuO · PbO = 5 : 1

表 1 RDX 的热分解数据 (0.1 MPa)

Table 1 Data of thermal 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 (a) | 229.6                  | 35.8                        | 1728                                    |
| RDX/NCuO · PbO (b) | 236.7                  | 37.6                        | 1740                                    |
| RDX/NCuO · PbO (c) | 239.8                  | 38.4                        | 1620                                    |
| RDX/NCuO           | 235.3                  | 38.4                        | 1116                                    |
| RDX/NPbO           | 240.2                  | 44.5                        | 1500                                    |

从图 3 可看出, 三种铜、铅摩尔质量比不同的纳米 CuO · PbO 对 RDX 热分解峰峰形有不同的影响, 纳米 CuO · PbO (a) 使 RDX 分解放热峰的前半峰变得陡

直,二次分解肩峰也不明显,峰宽变窄。这说明纳米  $\text{CuO} \cdot \text{PbO}$  明显加速了 RDX 的前期分解,也加速了它的后期分解。纳米  $\text{CuO} \cdot \text{PbO}(\text{b})$  和纳米  $\text{CuO} \cdot \text{PbO}(\text{c})$  仅使 RDX 分解放热峰的后半峰变得陡直,说明这两种纳米  $\text{CuO} \cdot \text{PbO}$  对前期分解影响不大,对后期分解有明显促进作用。

三种纳米  $\text{CuO} \cdot \text{PbO}$  对 RDX 分解峰温也有不同影响,当 RDX/纳米  $\text{CuO} \cdot \text{PbO}$  的比例为 5 : 1 时,纳米  $\text{CuO} \cdot \text{PbO}(\text{a})$  使 RDX 分解峰温降低了  $10.5\text{ }^\circ\text{C}$ ,纳米  $\text{CuO} \cdot \text{PbO}(\text{b})$  使 RDX 分解峰温降低了  $3.4\text{ }^\circ\text{C}$ ,而纳米  $\text{CuO} \cdot \text{PbO}(\text{c})$  对 RDX 分解峰温却没有影响。

从表 1 中可知,将放热量 ( $\Delta H$ ) 折合为 100% RDX 的  $\Delta H$  后,三种纳米  $\text{CuO} \cdot \text{PbO}$  使 RDX 分解放热量分别增加了  $618\text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $630\text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $510\text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ 。放热量比纯的 RDX 增加了 40.9% ~ 56.8%,这说明纳米  $\text{CuO} \cdot \text{PbO}$  能显著增大 RDX 分解反应深度,使分解反应更加完全,因此放热量增大。

综上分析可知,三种纳米  $\text{CuO} \cdot \text{PbO}$  中以 Cu、Pb 摩尔比 2 : 1 复合的纳米  $\text{CuO} \cdot \text{PbO}(\text{a})$  对 RDX 热分解的催化效果最好。这说明,组成多元催化剂的各单元组分的摩尔质量比例对多元催化剂的催化活性有很大影响。

从表 1 还可知,单元催化剂纳米  $\text{CuO}$  使 RDX 热分解峰温降低了  $4.8\text{ }^\circ\text{C}$ ,但放热量没有变化;纳米  $\text{PbO}$  对分解峰温没有影响,但使放热量增加了  $390\text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ 。通过比较发现,纳米  $\text{CuO} \cdot \text{PbO}(\text{a})$  的催化作用明显大于纳米  $\text{CuO}$  和纳米  $\text{PbO}$ ,它不仅使 RDX 分解峰温比纳米  $\text{CuO}$  多降低  $5.7\text{ }^\circ\text{C}$ ,而且放热量比纳米  $\text{PbO}$  多增大  $228\text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ 。由此可见,纳米  $\text{CuO} \cdot \text{PbO}(\text{a})$  能综合  $\text{CuO}$  和  $\text{PbO}$  的优点,并产生较强的“协同效应”,具有比单元组分更好的催化作用。

### 3.3 不同煅烧温度对纳米 $\text{CuO} \cdot \text{PbO}(\text{a})$ 催化活性的影响

分别将不同温度煅烧的三种纳米  $\text{CuO} \cdot \text{PbO}(\text{a})$  与 RDX 组成混合物(质量比为 1 : 5),它们的热分解放热峰的特征数据见表 2。

从表 2 可知,经  $80\text{ }^\circ\text{C}$  干燥、 $300\text{ }^\circ\text{C}$  和  $400\text{ }^\circ\text{C}$  煅烧的三种纳米  $\text{CuO} \cdot \text{PbO}(\text{a})$  分别使 RDX 分解峰温降低了  $10.5\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $8\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $7.1\text{ }^\circ\text{C}$ ,放热量分别增加了  $618\text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $225\text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $258\text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ ,峰宽变窄程度基本一致。可见,煅烧温度越高,纳米  $\text{CuO} \cdot \text{PbO}(\text{a})$  对 RDX 热分解的催化作用就越小。结合图 1 和图 2 可知,随着煅烧温度升高,纳米  $\text{CuO} \cdot \text{PbO}(\text{a})$  晶型化程度提

高,晶粒粒径变大。显然,是由于纳米催化剂的粒径变大导致其催化作用变小。这说明,纳米  $\text{CuO} \cdot \text{PbO}(\text{a})$  粒径越小,对 RDX 热分解的催化作用就越大。

表 2 RDX 的热分解数据 (0.1 MPa)

Table 2 Data of thermal 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 (80 °C)  | 229.6                | 35.8                      | 1728                                    |
| RDX/NCuO · PbO (300 °C) | 232.4                | 35.8                      | 1335                                    |
| RDX/NCuO · PbO (400 °C) | 233.0                | 35.9                      | 1368                                    |

### 3.4 纳米 $\text{CuO} \cdot \text{PbO}(\text{a})$ 不同含量对 RDX 热分解的催化作用

纳米  $\text{CuO} \cdot \text{PbO}(\text{a})$  含量不同的 RDX/NCuO · PbO(a) 的 DSC 曲线如图 4 所示,RDX 分解放热峰的特性数据见表 3。

从表 3 可知,纳米  $\text{CuO} \cdot \text{PbO}(\text{a})$  含量增加,RDX 分解放热量显著增加。当 RDX/NCuO · PbO 质量比为 2 : 1 时,放热量比纯的 RDX 增加了 74%。这表明增加纳米  $\text{CuO} \cdot \text{PbO}(\text{a})$  的用量,可显著增大 RDX 分解深度。

从图 4 可看出,随着纳米  $\text{CuO} \cdot \text{PbO}$  用量的增加,RDX 分解峰温依次向更低温度方向移动。当纳米  $\text{CuO} \cdot \text{PbO}$  与 RDX 的质量比为 1 : 19 时,使 RDX 分解峰温比纯的 RDX 降低了  $6.6\text{ }^\circ\text{C}$ ;当质量比由 1 : 19 变为 1 : 2 时,分解峰温再次降低了  $7.9\text{ }^\circ\text{C}$ ;但是,当质量比由 1 : 19 变为 1 : 9 时,分解峰温几乎没有变化,其中原因有待进一步研究。从 RDX 分解峰形看,随着纳米  $\text{CuO} \cdot \text{PbO}$  含量增加,分解放热峰的前半峰和后半峰相应变陡。当 RDX/NCuO · PbO 比例为 2 : 1 时,前半峰和后半峰都变得非常陡直,峰宽显著变窄,形成一个尖锐的放热峰,并消除了二次分解肩峰。

可见,纳米  $\text{CuO} \cdot \text{PbO}$  用量的增加,既能显著加快 RDX 分解速度,还明显增大了 RDX 的分解深度。至于二次分解肩峰消失的原因,我们认为,纳米  $\text{CuO} \cdot \text{PbO}$  并未改变 RDX 两步分解过程,只是由于纳米  $\text{CuO} \cdot \text{PbO}$  含量的增加,一方面增大了它对 RDX 热分解的催化作用,加快了 RDX 第一步分解速度,产生更多的  $\text{NO}_2$ ,使  $\text{NO}_2$  在 RDX 液相中的浓度增加, $\text{NO}_2$  对 RDX 自催化作用相应增大,又加速了 RDX 的分解。另一方面,由于纳米  $\text{CuO} \cdot \text{PbO}$  比表面积大,表面能高,吸附能力强,能吸附更多 RDX 第一步分解产生的  $\text{NO}_2$  等气体,使这些气体在纳米催化剂表面的相对浓

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。

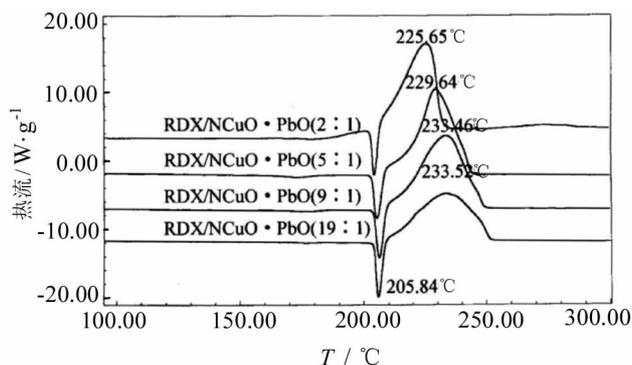


图4 纳米催化剂含量不同的 RDX/NCuO · PbO(a) 的 DSC 曲线(0.1 MPa)

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

## 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  $10.5^\circ\text{C}$ ,  $\Delta H$  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.

