

文章编号:1006-9941(2009)04-0446-05

纳米 NiB/Al 复合粒子的制备及催化 AP 热分解研究

杨 毅¹, 潘振华¹, 李丽霞¹, 李玉冰², 曹新富²

(1. 南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094; 2. 航天科工集团六院四十六所, 内蒙古 呼和浩特 010010)

摘要:采用沉淀法分别制备了纳米 NiB 非晶合金及纳米 NiB/Al 复合粒子。利用 X 射线粉末衍射(XRD)、透射电子显微镜(TEM)及扫描电子显微镜(SEM)进行表征,发现纳米 NiB/Al 复合粒子中纳米 NiB 为 40~60 nm 的非晶态合金,并在 Al 颗粒表面呈均匀、连续的复合结构。通过 TG、DTA 热分析,发现纳米 NiB 及其复合粒子的含量对高氯酸铵(AP)热分解有显著影响。对实验数据拟合计算发现该体系中复合前后的纳米 NiB 合金对 AP 的高温热分解理论最佳含量分别为 8.91% 和 7.93%,两者可分别使 AP 的高温热分解温度降低至 407.34 °C 和 389.98 °C。以 1.5% 比例添加到 AP/HTPB(端羟基聚丁二烯)推进剂体系中,发现复合后的催化剂使其高温分解温度多降低了 12.2 °C,热分解峰合并的趋势更明显。

关键词:材料科学与工程; 纳米复合粒子; 催化剂; NiB 合金; 高氯酸铵; 热分解

中图分类号: TE624.9; TF123.7

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2009.04.017

1 引 言

纳米材料由于具有颗粒细微、表面原子比例大、表面能高等特殊性质,非常适合于作为催化剂在各个领域中应用^[1-3]。在国内外的军用固体推进剂中,纳米燃烧催化剂得到了广泛的研究^[4-5],国外有的已经在武器型号上得到了应用。如某些合金由于不同元素的特殊性质,在特定的反应体系中可以形成特殊的电子态结构,其纳米结构的形态对催化反应十分有利^[6-8]。但是,由于纳米材料本身十分容易团聚,分散十分困难,导致在许多应用体系中无法充分发挥其优异的催化性能,有时甚至还会降低体系的原有其它性能^[9-10]。如分散性不好的纳米燃烧催化剂不但无法提高固体推进剂的燃烧性能,有时甚至还会不同程度地降低固体推进剂的相容性与力学性能^[11-12]。

为了提高纳米催化剂粒子的分散性,使其催化性能得到充分发挥。本实验利用推进剂中原有的还原组分 Al 粉为核,采用溶液沉淀制备合金的方法^[13-14],将纳米 NiB 催化剂粒子复合于金属 Al 粉表面,制备成为复合结构均匀的纳米 NiB/Al 复合粒子。这种新型的纳米催化剂在不增加新组分且不需要改变推进剂原有工艺的情况下,从结构上改善了纳米催化粒子的分散性,提高了其热催化性能。

2 实验部分

2.1 实验药品与仪器

六水合氯化镍 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (AR), 国药集团化学试剂有限公司; KBH_4 (AR), 国药集团化学试剂有限公司; 乙二胺 ($\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$, AR), 上海凌峰化学试剂有限公司; 微米级铝粉 (20~30 μm), 鞍山鞍钢实业超细粉有限公司; 无水乙醇 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, AR), 上海久亿化学试剂有限公司。

D8 型 X 射线粉末衍射仪 (德国 Bruker 公司); JSM-6300 型扫描电子显微镜 (日本 Jeol 公司); H-800 型透射电子显微镜 (日本日立公司); SDT-Q600 型热分析仪 (美国 TA 公司)。

2.2 实验过程

(1) 纳米 NiB 粒子的制备

在超声分散和电动搅拌下,向 KBH_4 溶液中缓慢滴加 NiCl_2 溶液,无气泡生成时停止反应。离心分离、洗涤、干燥,得黑色纳米 NiB 粉末。

(2) 纳米 NiB/Al 复合粒子的制备

利用酸液处理铝粉表面的氧化层,超声分散,再用无水乙醇清洗数次直至中性,隔绝空气保存,备用。

在 N_2 流速为 20 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的气氛保护下,将除去氧化层的铝粉与 NiCl_2 溶液 (35 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$) 充分混合并不停搅拌,加入乙二胺 (60 $\text{mL} \cdot \text{L}^{-1}$) 与溶液中的 Ni^{2+} 络合,然后向混合液中匀速滴加 KBH_4 溶液。反应结束后,用蒸馏水和无水乙醇交替洗涤三次,真空低温烘干得纳米复合粒子。

收稿日期:2009-01-19; 修回日期:2009-03-20

基金项目:国家自然科学基金(50876046, 50306008); 总装备部预先研究基金(51328050709)

作者简介:杨毅(1973-),男,博士,副研究员,主要从事微纳米材料的制备及应用研究。e-mail: yyi301@163.com

纳米 NiB 非晶合金及纳米复合粒子中 Ni 含量的测定用 EDTA 络合, 标准锌溶液反滴法进行, 指示剂为二甲酚橙, 六次甲基四胺溶液为缓冲液 pH = 5 ~ 6。本实验选用 KBH_4 和 NiCl_2 的浓度比例为 5, 得到的 NiB 非晶合金经分析测定其组成约为 $\text{Ni}_{70}\text{B}_{30}$ 。

3 结果分析与讨论

3.1 样品的 XRD 分析

利用 X 射线粉末衍射仪 (Cu 靶 $\text{K}\alpha$ 射线, $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) 对原料 Al 粉、纳米 NiB 粉、纳米 NiB/Al 复合粒子进行 X 射线衍射分析, 结果如图 1 所示。

图 1 中 a 为未被包覆的原料铝粉的 XRD 图谱, 在 2θ 为 38.4° 、 44.9° 、 65.2° 和 78.2° 处出现的是 Al 的特征衍射峰, 分别对应的是其面心立方结构的 (111)、(200)、(220) 和 (311) 面。

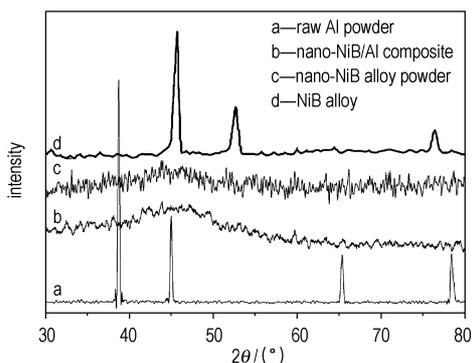


图 1 样品的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD spectra of the samples

图 1 中谱图 b 和 c 分别为制备的纳米 NiB/Al 复合粉末和纳米 NiB 合金粉的 XRD 图谱。对比发现, 两者十分相似, 两条图谱均呈现出一条大而宽的漫射峰, 这与 NiB 合金位于 $2\theta = 44.7^\circ$ 附近的主衍射峰位置相同 (谱图 d)。根据 Ni 系物质的衍射特征谱, 该漫射峰归属于 Ni 和 Ni_3B 的衍射峰。此外, 两条谱图在 34.2° 和 60° 附近还出现了两个弥散峰, 该峰对应于纳米 NiB 的非晶峰。因此, 从样品的 X 射线衍射图可以基本断定, 实验制备的纳米 NiB 合金及纳米复合粒子表面的纳米 NiB 均为非晶态。

3.2 纳米 NiB 非晶合金的 TEM 分析

图 2 为纳米 NiB 非晶合金的 TEM 照片和电子衍射照片, 在 TEM 照片中可看到纳米 NiB 单元粒子粒径在 20 ~ 30 nm 之间, 呈松散的聚集状态, 聚集体粒度处于 50 ~ 100 nm。

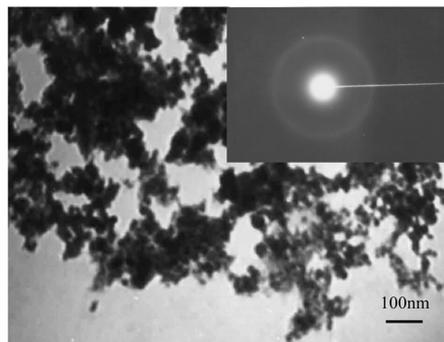


图 2 纳米 NiB 合金的电镜及电子衍射照片

Fig. 2 TEM photograph and electron diffraction image of nanometer NiB alloy powder

图 2 中右上角为纳米 NiB 非晶合金的电子衍射照片, 从照片可以看到两个模糊的环, 外环是固定样品的非晶态炭膜衍射环 (比较模糊), 内环是 NiB 合金衍射环, 这进一步说明所制备的镍硼合金是以非晶态存在。

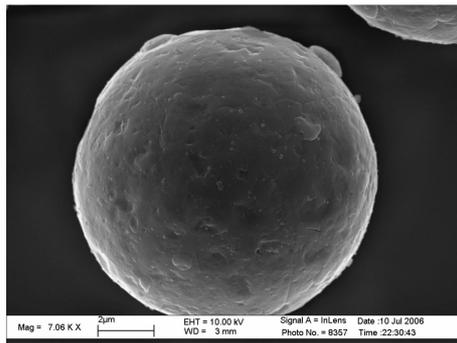
3.3 纳米 NiB/Al 复合粒子的电镜分析

图 3a 为原料铝粉的 SEM 照片, 图中铝粉颗粒为球形, 粒径在 20 ~ 30 μm 之间, 表面光滑。图 3b 为制备的纳米 NiB/Al 复合粒子及其局部放大照片。对比铝粉复合前后的照片, 可以看出复合后铝粉表面明显变得粗糙, 复合粒子表面包覆的颗粒均匀、连续, 未见核心铝粒子光滑表面的裸露, 包覆较完整。从图 3b 标尺可看出, 表面包覆的纳米 NiB 粒子粒径多为 20 ~ 30 nm, 少量团聚颗粒为 50 nm 左右。此外, 与单独制备的纳米 NiB 合金 (图 2) 相比, 复合粒子中的 NiB 合金粒子以原始单元颗粒存在的比例明显增多, 团聚颗粒比例明显减少, 表明将纳米粒子制备成为复合粒子有利于提高其分散性。

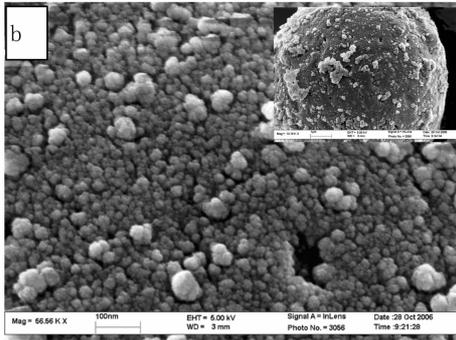
图 4 为纳米 NiB/Al 复合粒子的透射电镜照片。由照片可知, 在铝粉表面附着一层包覆物, 而且包覆的粒子细小, 包覆层均匀、连续。图 4 的右下角是对铝粉表面的包覆物做的电子衍射照片, 与图 2 中的电子衍射照片相似, 图中可看到两个模糊的环, 其中内环是镍硼合金衍射环, 这进一步说明制备的复合材料表面的包覆物为镍硼合金。

3.4 纳米 NiB/Al 复合粒子对 AP 热分解影响

在少量无水乙醇存在下, 将一定比例的纳米 NiB 非晶合金与 AP 在行星球磨机上进行研磨、复合, 然后烘干, 得纳米 NiB 非晶合金与 AP 的复合粉末。在同条件下, 将纳米 NiB/Al 复合粒子折算为纳米 NiB 非晶合金后以一定比例与 AP 复合, 得纳米复合粒子与 AP 的复合粉末。



a. raw Al powder



b. NiB/Al nanocomposite particle

图 3 原料铝粉与纳米 NiB/Al 复合粒子的 SEM 照片

Fig. 3 SEM photographs of raw Al powder and NiB/Al nanocomposite particle

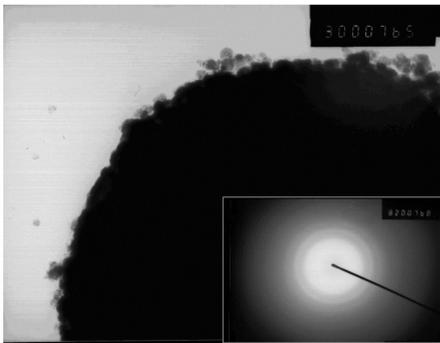


图 4 纳米 NiB/Al 的透射电镜与电子衍射环照片

Fig. 4 TEM photograph and electron diffraction image of NiB/Al nanocomposite particle

利用热分析仪对上述不同含量纳米 NiB 非晶合金及其与 Al 粉的复合粒子的 AP 复合粉进行热分析。实验采用 Al_2O_3 陶瓷坩埚, 样品量约为 1.5 mg, 升温速率为 $20\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 空气气氛流速为 $20\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

图 5 和图 6 分别给出了不同含量纳米 NiB 非晶合金与 AP 复合粉末的 DTA 曲线, 其中图 6 中的含量是指纳米 NiB 合金在纳米 NiB/Al 与 AP 复合粒子中的百分含量。从图 5 和图 6 可以看出, 两者的趋势十分一致: 随纳米 NiB 非晶合金含量的增加, AP 的高温放热峰温度呈下降趋势, 说明催化作用随含量增加而增

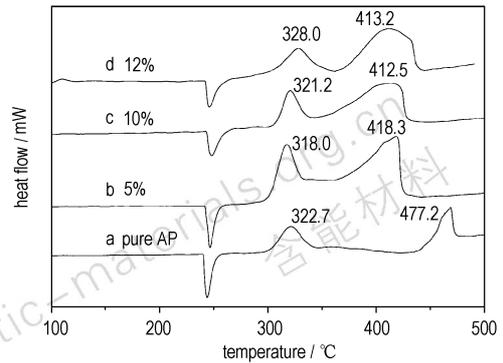


图 5 纳米 NiB 非晶合金含量对复合粉末热分解影响

Fig. 5 DTA curves of AP with different contents of nanometer NiB amorphous alloy powders

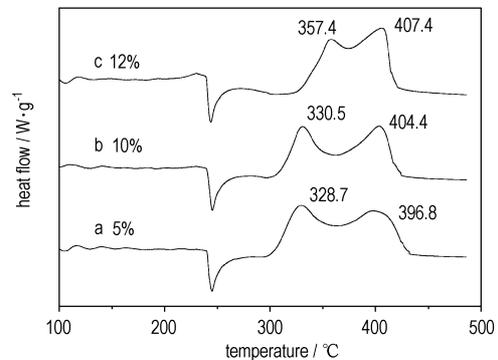


图 6 纳米 NiB/Al 与 AP 复合粉的 DTA 曲线

Fig. 6 DTA curves of AP with different contents of nanometer NiB/Al composite particles

强; 但当含量超过 10% 时, 高温放热峰的温度未能继续下降, 而且峰宽有所增加, 分解速度下降, 说明此时催化作用没有继续随含量增加而增强。随纳米 NiB 非晶合金含量的增加, AP 的低温放热峰温度呈先下降后上升趋势, 表明过多的纳米 NiB 非晶合金反而会降低其催化效果。而且当纳米 NiB 非晶合金含量为 12% 时, 复合粒子的低温放热峰温度大于纯 AP, 说明此时纳米 NiB 非晶合金阻碍了 AP 的低温热分解。

对于两种形式的催化剂均出现了含量高时对 AP 的低温热分解表现出反催化作用的现象, 作者认为这与催化剂颗粒的吸热和与 AP 形成的复合粒子的结构形式有关。在纳米催化剂与 AP 复合粒子中, 纳米 NiB 非晶合金及纳米 NiB/Al 复合粒子大部分吸附于 AP 晶粒表面。在 AP 低温分解过程中, 吸附于 AP 晶粒表面的纳米催化剂从物理结构形式上将阻碍 AP 的分解与升华过程, 而从化学热力学上也吸收部分供 AP 低温分解的热量。因此, 在这两方面的共同作用下, 当纳米 NiB 非晶合金含量大于一定比例时 (如 12%), 催

化剂对 AP 低温热分解的阻碍作用将大于其催化作用,从而表现为 AP 低温热分解温度升高(图 5 和图 6)。对于纳米 NiB/Al 复合粒子催化剂而言,由于该催化剂中 Al 粒子的存在,体系温度升高时其需要的热量更多,对 AP 的低温热分解与升华阻碍作用更明显。因此,在添加纳米 NiB/Al 复合粒子的 AP 热分解曲线(图 6)中,各个含量样品的低温热分解温度均高于纯 AP 和添加纳米 NiB 非晶合金样品的低温热分解温度。

但是,对比图 5 和图 6 可以发现,使用纳米 NiB/Al 复合粒子为催化剂的样品高温分解温度均明显低于使用纳米 NiB 非晶合金的样品,认为这是由于使用纳米 NiB/Al 复合粒子后其中具有催化作用的纳米 NiB 非晶合金比单独使用时分散性更好,从而能更好地催化 AP 的热分解。

从图 5 和图 6 可以看到,催化剂添加量存在最佳值。因此,利用二次曲线方程存在的极小值(或极大值),以求得图中催化剂的最小添加量(最佳值)。通过对图 5 中各样品的高温分解温度与含量百分比进行拟合,得到二次曲线方程 $y = 0.871x^2 - 15.527x + 476.512$, 对应的拟合系数为 $R^2 = 0.99$ 。从而计算得到纳米 NiB 含量的最佳值为 8.91%,对应的 AP 高温热分解理论最低温度为 407.34 °C。同样,图 6 中各样品高温分解温度与含量的拟合方程为 $y = 1.363x^2 - 21.625x + 475.767$, 拟合系数 $R^2 = 0.97$ 。计算得到纳米 NiB/Al 复合粒子中纳米 NiB 催化剂含量的最佳值为 7.93%,对应的高温分解理论最低温度为 389.98 °C。可以看出,复合后纳米催化剂的最佳含量比复合前低近 1%,理论最低分解温度也下降 17.36 °C。这表明经过复合处理后,纳米催化剂粒子的性能得到了充分发挥,不但使用量可以节约(减少)1%左右,而且其催化效果也明显优于未复合处理的纳米催化剂。

3.5 纳米 NiB/Al 复合粒子对 AP/HTPB 推进剂热分解的影响

按照 AP/HTPB 复合推进剂样品的制备方法制备出以含量 1.5% 纳米 NiB 非晶合金作为催化剂的推进剂样品,其中 AP、Al、HTPB(端羟基聚丁二烯)、催化剂和其它组分比例分别为 65%、15%、13%、1.5% 和 5.5%。对于添加纳米 NiB/Al 复合粒子的样品,则以其中的纳米 NiB 合金为 1.5% 催化剂计算量加入,复合粒子中的 Al 粉在加入 Al 粉时扣除。

图 7 为无催化剂的推进剂样品及使用上述两种催化剂后推进剂样品的 DTA 曲线。由图 7 可知,与以纳米 NiB 非晶合金为催化剂的推进剂样品相比,添加纳

米 NiB/Al 复合粒子为催化剂的推进剂样品的低温分解温度升高 5.0 °C,而高温分解温度降低 12.2 °C。这表明经过复合处理后,纳米 NiB 合金在体系中的分散性得到了改善,其催化热分解能力明显提高。同时,正是由于催化剂分散性的改善,在低温分解时吸收的热量对体系低温热分解的抑制作用也更明显。

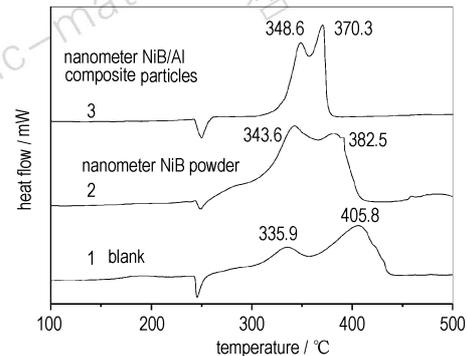


图 7 含不同催化剂 AP/HTPB 推进剂样品热分解的 DTA 曲线
Fig. 7 DTA curves of AP/HTPB propellant with different catalysts

此外,还可以看出,与空白样品相比,分别添加两种催化剂的推进剂样品的低温放热温度均升高,而高温放热温度均显著下降,造成高低温分解峰有合并的趋势,这说明纳米 NiB 非晶合金对推进剂的低温热分解有一定的抑制作用,对推进剂的高温热分解表现出很好的催化作用。同时,从图 7 中还可以发现,使用纳米复合粒子作为催化剂的样品高低温分解峰合并的趋势更加明显,表明其催化效果更好,更有利于提高推进剂的放热速率,使推进剂的放热更集中。此外,添加催化剂(特别是纳米复合粒子)后样品热分解峰的放热曲线更陡、更高,也可以说明推进剂样品的热量释放更集中^[15],有利于提高推进剂的比冲。

4 结论

(1) 通过制备成为纳米 NiB/Al 复合粒子的形式,纳米 NiB 非晶合金粒子以连续、均匀的结构包覆在 Al 颗粒表面,分散性得到明显改善。

(2) 复合后的纳米 NiB 非晶态合金对 AP 的理论最佳添加量可减少 1% 左右,对应的 AP 高温热分解理论最低温度可多降低 17.36 °C。

(3) 复合后的纳米催化剂对 AP/HTPB 推进剂的低温分解温度升高 5.0 °C,而高温分解温度降低 12.2 °C,使热分解峰表现出合并的趋势,有利于体系热量的集中释放。

参考文献:

- [1] Mustafa O Guler, Samuel I Stupp. Self-assembled nanofiber catalyst for ester hydrolysis [J]. *J Am Chem Soc*, 2007, 129 (40): 12082 – 12083.
- [2] Graeser M, Pippel E, Greiner A, et al. Polymer core-shell fibers with metal nanoparticles as nanoreactor for catalysis [J]. *Macromolecules*, 2007, 40 (17): 6032 – 6039.
- [3] Gopidas K R, Whitesell J K, Fox M A. Synthesis, characterization and catalytic applications of a palladium-nanoparticle-cored dendrimer [J]. *Nano Lett*, 2003, 3 (12): 1757 – 1760.
- [4] Said A A, Qasmi R A. The role of copper cobaltite spinel $\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ during the thermal decomposition of ammonium perchlorate [J]. *Thermochim Acta*, 1996, 275: 83 – 91.
- [5] LIU Lei-li, LI Feng-sheng, TAN Ling-hua, et al. Effects of Ni, Cu, Al and NiCu nanopowders on the thermal decomposition of ammonium perchlorate [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2004, 29 (1): 34 – 38.
- [6] 曹新富, 李凤生, 杨毅, 等. 纳米 Co-B 非晶态合金对高氯酸铵分解的催化性能 [J]. *催化学报*, 2006, 27 (2): 157 – 160.
- CAO Xin-fu, LI Feng-sheng, YANG Yi, et al. Catalytic performance of nanometer Co-B amorphous alloy for AP decomposition [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2006, 27 (2): 157 – 160.
- [7] Liu J H, Wang A Q, Chi Y S, et al. Synergistic effect in an Au-Ag alloy nanocatalyst: CO oxidation [J]. *J Phys Chem B*, 2005, 109 (1): 40 – 43.
- [8] Saito N, Sato Y, Nishiyama H, et al. Effects of thickness extension mode resonance oscillation of acoustic waves on catalytic and surface properties. VII. catalytic activity of AgAu binary alloy for ethanol decomposition [J]. *J Phys Chem C*, 2007, 111 (3): 1428 – 1433.
- [9] 杨毅, 曹新富, 刘磊力, 等. 纳米过渡金属粉对 AP 热分解的催化作用 [J]. *含能材料*, 2005, 13 (5): 273 – 277.
- YANG Yi, CAO Xin-fu, LIU Lei-li, et al. Catalysis of nanometer transition metals on the thermal decomposition of ammonium perchlorate [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2005, 13 (5): 273 – 277.
- [10] XUAN Yi-min, LI Qiang, HU Wei-feng. Aggregation structure and thermal conductivity of nanofluids [J]. *AIChE Journal*, 2003, 49 (4): 1038 – 1043.
- [11] 高东磊, 张炜, 朱慧, 等. 包覆及团聚对硼燃烧的影响 [J]. *含能材料*, 2007, 15 (4): 378 – 381.
- GAO Dong-lei, ZHANG Wei, ZHU Hui, et al. Effect of coating and agglomerating on combustion of boron [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2007, 15 (4): 378 – 381.
- [12] David E G, Jones Robert C, Robert C. Hazard characterization of aluminum nanopowder compositions [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2003, 28 (3): 120 – 131.
- [13] Chen Y. Chemical preparation of metal-metalloid ultrafine amorphous alloy particles [J]. *Catal Today*, 1998, 44: 3 – 9.
- [14] Deng J F, Li H, Wang W. Progress in design of new amorphous alloy catalysts [J]. *Catal Today*, 1999, 51: 113 – 125.
- [15] 杨毅, 李凤生, 刘宏英. 金属铝粉表面纳米膜包覆 [J]. *中国有色金属学报*, 2005, 15 (5): 716 – 720.
- YANG Yi, LI Feng-sheng, LIU Hong-ying. Al powder coated with nanometer film [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2005, 15 (5): 716 – 720.

Preparation of Nanometer NiB/Al Composite and Its Thermal Catalysis Effect on AP Decomposition

YANG Yi¹, PAN Zhen-hua¹, LI Li-xia¹, LI Yu-bing², CAO Xin-fu²

(1. School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science & Technology, Nanjing 210094, China;

2. The 46th Institute of the 6th Academy of CASIC, Huhehot 010010, China)

Abstract: Nanometer NiB amorphous alloy and nanometer NiB/Al composite were prepared by chemical reduction. XRD, TEM and SEM were used to analyze the crystal structure and microstructure of the nanometer catalysts. Results show that the nanometer NiB particles are amorphous alloy with 20 – 30 nm in diameter, and the nanometer NiB particles of the NiB/Al composite are coated on the Al particles uniformly and compactly in amorphous alloy form with 40 – 60 nm in diameter. The DTA results show that the amount of the catalysts has great catalysis effect on the thermal decomposition of ammonium perchlorate (AP). Based on the fitting results, the theory optimal amount of simplex nanometer NiB alloy and its composite are 8.91% and 7.93%, while the corresponding high temperature decomposition of AP can be decreased to 407.34 °C and 389.98 °C, respectively. Furthermore, the NiB nanocomposite shows much better catalysis on AP/HTPB (hydroxyl-terminated polybutadiene) solid propellant thermal decomposition. The nanocomposite catalyst makes the high temperature decomposition of AP/HTPB propellant decreased by 12.2 °C lower than that of simplex nanometer NiB alloy, and the combination tendency of the thermal decomposition peaks of the propellant are much more obvious.

Key words: materials science and engineering; nanometer composite; catalyst; NiB alloy; ammonium perchlorate; thermal decomposition