

碳包覆纳米 PbO 的制备及其对 AP 热分解的催化作用研究

冯宸赫, 叶宝云, 安崇伟, 王晶禹

(中北大学环境与安全工程学院, 山西 太原, 030051)

摘 要: 基于金属铅离子在推进剂中的催化应用, 通过溶剂热法制备出 2 种 Pb-MOF 作为前驱体, 将前驱体高温煅烧得到碳包覆纳米 PbO, 利用 SEM、XRD、EDS 对其进行表征; 通过重结晶法将碳包覆纳米 PbO 和 AP 进行复合, 采用 DSC 研究了碳包覆纳米 PbO 对 AP 的催化作用。结果表明: 和原料 AP 相比, 加入 5% (质量比) 碳包覆 PbO-I 催化剂后, AP 的低温分解峰由 308 °C 降至 280 °C, 高温分解峰由 426 °C 降至 360 °C, 表明碳包覆纳米 PbO 对 AP 的放热分解有明显的催化作用。

关键词: 碳包覆纳米 PbO; 催化性能; AP; 热分解性能

中图分类号: TQ560.4 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.1003-1480.2020.06.006

Preparation of Carbon-Coated Nano-PbO and Its Catalytic Performance for AP Thermal Decomposition

FENG Chen-he, YE Bao-yun, AN Chong-wei, WANG Jing-yu

(School of Environment and Safety Engineering, North University of China, Taiyuan, 030051)

Abstract: In view of the catalytic application of metal lead ions in propellants, two Pb-MOFs were prepared by solvothermal method as precursors, and the precursors were calcined at high temperature to obtain carbon-coated nano-PbO, which were characterized by SEM, XRD, and EDS. The carbon-coated nano-PbO and AP were combined by recrystallization method, and the catalytic effect of carbon-coated nano-PbO on AP was studied by DSC. The results show that compared with the raw material AP, the low-temperature decomposition peak of AP decreases from 308 °C to 280 °C, and the high-temperature decomposition peak decreases from 426 °C to 360 °C after adding 5% (mass ratio) of carbon-coated PbO-I catalyst. The study show carbon-coated nano-PbO has an obvious catalytic effect on exothermic decomposition of AP.

Key words: Carbon coated nano-PbO; Catalytic performance; AP; Thermal decomposition performance

高氯酸铵 (AP) 作为传统的强氧化剂, 常常作为高能成分被应用于固体推进剂中, 其热分解性能会影响整个固体推进剂系统的燃烧性能^[1-2]。目前, 通过添加纳米催化剂来改善 AP 的热分解性能是改善推进剂燃烧性能的有效手段之一, 常用的催化剂有过渡金属氧化物、金属复合氧化物、金属盐以及含能燃烧催化剂等^[3-8]。

然而, 纳米催化剂在使用过程中存在团聚现象, 严重影响了其催化性能^[9]。随着人们对纳米催化剂的不断深入研究, 发现在纳米尺度设计和制备具有特殊功能的复合材料, 拥有优于简单结构纳米材料的性能。核壳构造是复合材料一种新颖的构造, 是将一种纳米材料包覆在另一种纳米材料的外层形成的复合结构^[10]。将催化剂制备成核壳型的纳米复合物, 可以

收稿日期: 2020-08-29

作者简介: 冯宸赫 (1997 -), 男, 在读硕士研究生, 主要从事含能材料的制备研究。

使纳米粒子比表面积增大,增加催化剂与反应物的接触面积,提高催化性能,并有效改善纳米粒子的团聚问题。

常用的制备核壳纳米复合粒子方法有溶胶-凝胶法、化学还原法、氧化法等^[11-14],其中氧化法制备工艺简单,没有繁杂的步骤。基于金属铅盐以其优异的催化性能被广泛应用在固体推进剂中^[15-16],本文采用氧化法在高温下将 Pb-MOF 材料中的有机配体通过煅烧转化为石墨化的碳,将金属铅离子转化为 PbO,得到核壳型碳包覆纳米 PbO,对复合物的形貌、结构进行表征,并分析了其对 AP 热分解的催化性能。

1 实验部分

1.1 材料及仪器

实验材料:高氯酸铵(分析纯),西陇化工股份有限公司;乙酸铅(分析纯),沈阳科拓化工有限公司;对苯二甲酸(分析纯),天津市光复精细化工研究所;联苯二甲酸(分析纯),天津市光复精细化工研究所;N,N-二甲基甲酰胺(分析纯),天津市光复精细化工研究所;二甲基亚砷(分析纯),天津市光复精细化工研究所;乙酸乙酯(分析纯),天津市福晨化学试剂厂。

实验仪器:马弗炉(JXL1800),上海久工电器有限公司;超声波细胞粉碎机(VOSHIN-650W),无锡沃信仪器有限公司;循环水式多用真空泵(SHZ-D),上海力辰邦西仪器科技有限公司;扫描电子显微镜(JSM-7500F),日本电子株式会社(JEOL);X 射线衍射仪(DX-2700),丹东浩元仪器有限公司;差式扫描量热仪(DSC131),法国 Setaram 公司。

1.2 实验过程

1.2.1 Pb-MOF 的制备

采用溶剂热法制备 Pb-MOF 前驱体。首先,按照乙酸铅与联苯二甲酸摩尔比为 3:1,用电子天平称量 4.025g 乙酸铅和 1g 联苯二甲酸,向 100mL 洁净的烧杯中加入 20mL 水、20mL 二甲基亚砷(DMSO)、10mL N,N-二甲基甲酰胺(DMF),再加入称量好的药品,并用玻璃棒搅拌均匀后,将混合溶液超声 5min 使溶质充

分溶解。然后将混合溶液转移并密封在 100mL 高压反应釜中,并在 140℃ 下反应 10h。将反应物过滤、洗涤、干燥得到 Pb-MOF,命名为 MOF-1。按照上述同样的方法和条件,制备出乙酸铅与对苯二甲酸摩尔比为 3:1 的 Pb-MOF 材料,命名为 MOF-2。

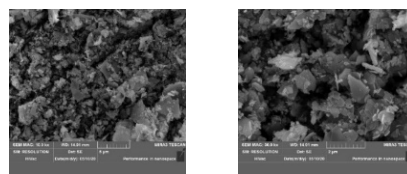
1.2.2 碳包覆 PbO/AP 的制备

选用制备的 Pb-MOF 材料,使用马弗炉在 550℃ 条件下煅烧 2h,使其碳化得到分散效果较好的碳包覆 PbO 材料,分别命名为碳包覆 PbO-1 和碳包覆 PbO-2。使用重结晶法将得到的材料与 AP 进行复合。称量煅烧产物 0.1g,将其加入含 100mL 乙酸乙酯的烧杯中,称量高氯酸铵 2g,加入含 10mL DMF 的烧杯中,用玻璃棒搅拌均匀后并超声使其混合均匀。然后,将烧杯中 DMF 的混合溶液倒入 100mL 的三口烧瓶,并在一定的转速下搅拌溶液。再缓慢地将 100mL 乙酸乙酯滴加到三口烧瓶中,滴加完毕,继续搅拌 15min 后过滤、洗涤、干燥,得到碳包覆 PbO/AP 复合物。

2 结果与讨论

2.1 Pb-MOF 的表征

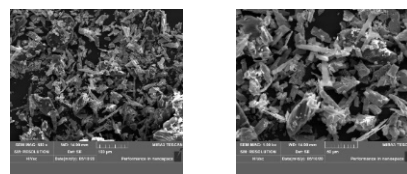
利用扫描电镜(SEM)对所得 2 种 Pb-MOF 的形貌进行表征。图 1 为 MOF-1 在不同放大倍数下的照片,由图 1 可见样品呈现不规则片状结构,存在尺寸为 200nm 的细小颗粒。图 2 为 MOF-2 的 SEM 照片,样品呈现规则的细长条状,样品长度约为 50~100μm。



(a) 放大 10×10^3 倍 (b) 放大 30×10^3 倍

图 1 不同放大倍数 MOF-1 的 SEM

Fig.1 SEM of MOF-1 with different magnification times



(a) 放大 500 倍 (b) 放大 1 000 倍

图 2 不同放大倍数 MOF-2 的 SEM

Fig.2 SEM of MOF-2 with different magnification times

采用 X 射线衍射仪(XRD)对 2 种样品进行表

征。测试条件：铜靶， $K\alpha$ 射线为 X 射线源 ($\lambda=0.154\ 06\text{nm}$)，加速电压为 40kV，加速电流为 30mA，扫描角度的范围为 $5\sim 50^\circ$ ，步进角度为 0.05° 。

样品 Pb-MOF 的 XRD 图谱如图 3 所示。由图 3 可见，衍射峰的强度都较高，也没有出现明显的分裂峰，说明样品的结晶较好，且结构较完整，制备较成功。但是通过比较 2 种样品 XRD 衍射峰的强度，可以看出 MOF-1 的结晶程度更高，晶粒尺寸更小。

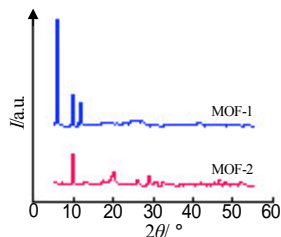
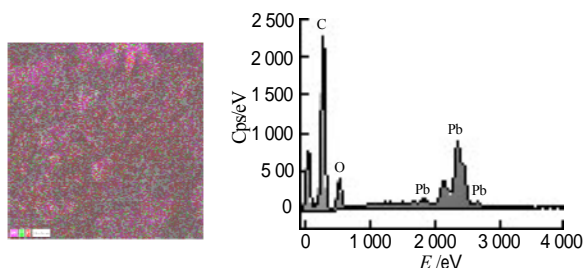


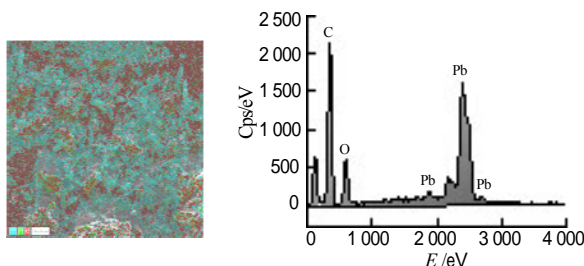
图 3 Pb-MOF 样品的 XRD 图谱
Fig.3 XRD pattern of Pb-MOF sample

图 4 和图 5 分别为 MOF-1 和 MOF-2 的 EDS 扫描图，可以看出 C、Pb、O 元素分布均匀，进一步表明成功制备了 Pb-MOF，这与使用 MOF 结构来增加铅颗粒负载的最初目的是一致的。在 MOF-1 中 C、Pb、O 元素分别占比为 60.6%、23.4%和 16.1%，MOF-2 中 C、Pb、O 元素占比分别为 50.2%、32.4%和 17.4%。



注：C 元素占比为 60.6%；Pb 元素占比为 23.4%；O 元素占比为 16.1%。
(a) 元素分布 (b) 各元素分布

图 4 MOF-1 EDS 扫描图
Fig.4 EDS scan of MOF-1



注：C 元素占比为 50.2%；Pb 元素占比为 32.4%；O 元素占比为 17.4%。
(a) 元素分布 (b) 各元素分布

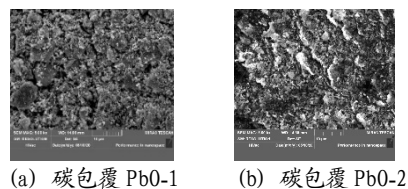
图 5 MOF-2 EDS 扫描图
Fig.5 EDS scan of MOF-2

2.2 碳包覆 PbO/AP 复合粒子的表征

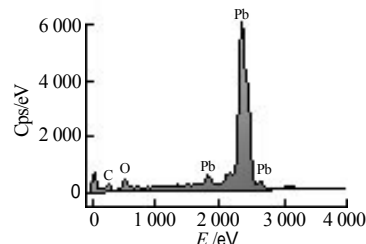
在煅烧 Pb-MOF 材料得到产物之后，对其进行了

SEM和EDS分析，如图6所示。由图6(a)~(b)可以看出，MOF-1和MOF-2煅烧后的生成产物形貌为颗粒状，尺寸约为200~400nm，样品颗粒表面光滑，颗粒大小均匀。由图6(c)可以看到碳包覆PbO-1中Pb元素比重占到了总体的87.4%，C、O元素则分别占到了5.1%和7.5%，由图6(d)可见碳包覆PbO-2中Pb元素占比为60.7%，C、O元素则分别占到了30.8%和8.5%。

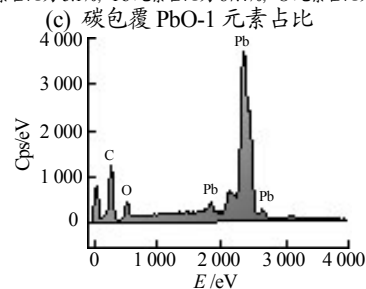
图7为碳包覆PbO与AP复合的SEM图，从图7(a)中看出，碳包覆PbO-1/AP样品尺寸为200nm，表面分布许多孔洞与颗粒，粒状物表面光滑，粒径大小均匀，未出现明显的结块团聚现象，样品形貌整体较好，而图7(b)中，碳包覆PbO-2/AP样品尺寸较大，约为50μm，呈现棒状或块状结构。



(a) 碳包覆 PbO-1 (b) 碳包覆 PbO-2



注：C 元素占比为 5.1%；Pb 元素占比为 87.4%；O 元素占比为 7.5%。

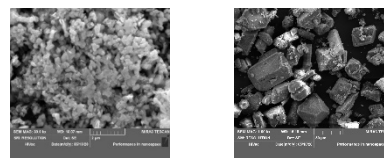


注：C 元素占比为 30.8%；Pb 元素占比为 60.7%；O 元素占比为 8.5%。

(c) 碳包覆 PbO-1 元素占比
(d) 碳包覆 PbO-2 元素占比

图 6 碳包覆 PbO 的 EDS 扫描图

Fig.6 EDS scan of carbon coated PbO



(a) 碳包覆 PbO-1/AP (b) 碳包覆 PbO-2/AP

图 7 碳包覆 PbO/AP 复合材料 SEM 扫描图

Fig.7 SEM of carbon-coated PbO/AP composite

碳包覆 PbO 及碳包覆 PbO/AP 样品的 XRD 图谱

如图 8 所示。从图 8 可以看出,碳包覆 PbO-1 在 2θ 为 20° 时,无定形碳的衍射峰较为明显,且 28.63° 、 29.15° 、 30.37° 、 32.63° 、 37.93° 、 45.19° 处的主衍射峰分别对应标准卡片 (PDF 76-1796) PbO 的 (101)、(111)、(002)、(200)、(210)、(202) 晶面, 27.43° 处的衍射峰对应标准卡片 (PDF 74-0954) PbO₂ 的 (111) 晶面。碳包覆 PbO 的 XRD 图谱中,只能看见无定形碳及金属 Pb 氧化物的衍射峰形,说明煅烧之后能够得到碳包覆的 PbO 材料。通过对 XRD 图谱进行定量分析,碳包覆 PbO-1 中 PbO 占到样品总比重的 87%,与 EDS 扫描结果一致,进一步说明制备了碳包覆 PbO 材料。

如图 8 所示,碳包覆 PbO/AP 在 2θ 为 18.5° 、 23° 、 24° 左右及之后都显示出明显的 AP 衍射峰,这表明复合材料中的 AP 晶型没有变化,碳包覆 PbO 催化剂材料的加入没有过多地影响 AP 晶体的生长过程,说明成功制备了碳包覆纳米 PbO/AP 复合物。

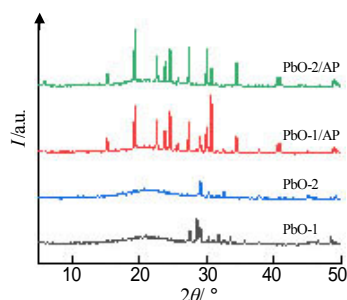


图 8 XRD 图谱
Fig.8 XRD pattern

2.3 碳包覆纳米 PbO 对 AP 热分解性能的影响

通过 DSC 研究碳包覆 PbO 催化剂对 AP 热分解过程的催化作用。分别称取 0.5mg 的原料 AP 和碳包覆 PbO/AP 复合材料,放置于铝制坩埚中,加热速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。得到如图 9 所示的 DSC 曲线,从图 9 可以看出催化剂的作用主要表现为使 AP 的低温分解峰和高温分解峰提前,效果较明显的为高温分解峰。未加入催化剂时,原料 AP 的低温分解峰为 308°C ,高温分解峰为 426°C ,加入碳包覆 PbO-1 后,低温分解峰为 280°C ,高温分解峰为 360°C ,高温分解峰提前 66°C ,加入碳包覆 PbO-2 后,低温分解峰为 278.6°C ,高温分解峰为 390.09°C 。这表明相比于原料 AP,碳包覆 PbO 催化剂的加入对 AP 热分解过程有明显的催化效果,并且碳包覆 PbO-1 的催化性能优于碳包覆

PbO-2。

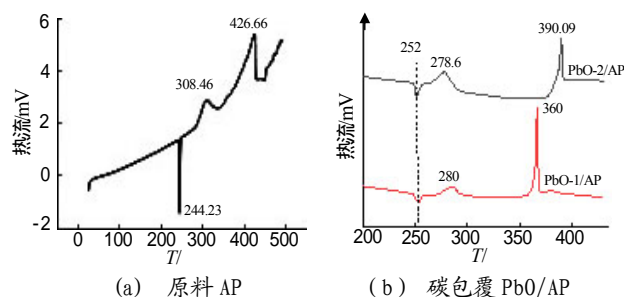
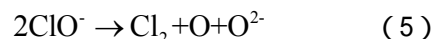
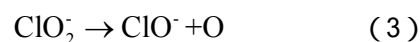
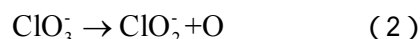
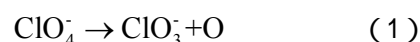


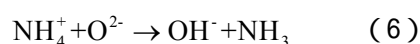
图 9 DSC 曲线
Fig.9 DSC curve

3 催化机理

碳包覆纳米 PbO 对 AP 的催化分解机理大致分为以下几个步骤:(1) AP 与 PbO 作用形成金属铅的高氯酸盐表面层;(2) 铅的高氯酸盐作用使高氯酸铵的熔点降低,在高氯酸铵的表面附着一层融化液层并发生如下反应:



生成强的质子接受体 O^{2-} ; (3) 在融化液层中,质子 H^+ 从 NH_4^+ 离子上转移至 O^{2-} 离子上,生成 NH_3 和 H_2O ,反应过程如下:



加速了 AP 分解过程中 NH_4^+ 向 NH_3 的反应,促进反应向正分解方向进行,使分解加快,AP 的高温放热峰前移。

4 结论

(1) 通过溶剂热法得到 2 种 Pb-MOF,表征分析表明 MOF-1 样品多为扁平状,存在大量细小碎片状结构;MOF-2 样品多为长条状,样品长度约为 $50 \sim 100 \mu\text{m}$ 。

(2) Pb-MOF 煅烧之后,XRD 曲线中只能看到金属 Pb 的氧化物和无定形碳的衍射峰,说明在煅烧后成功制备了碳包覆的 PbO;并且与 AP 复合之后显示出

明显的AP衍射峰,这表明复合材料中的AP晶型没有变化,碳包覆PbO催化剂材料的加入没有影响AP晶体的生长过程,两者复合较好。

(3) DSC结果表明催化剂的作用主要表现为使AP高温分解峰降低,并且碳包覆PbO-1催化AP使低温分解峰从308 降至280 ,高温分解峰从426 降至360 ,这表明制备的核壳型碳包覆纳米PbO对AP热分解过程有明显的催化效果。

参考文献:

- [1] Park S, Choi S, Kim K, et al. Effects of ammonium perchlorate particle size, ratio, and total contents on the properties of a composite solid propellant[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2020, 45(9): 1 376-1 381.
- [2] Chaturvedi S, Dave P N. Solid propellants: AP/HTPB composite propellants[J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2019, 12(8): 2 061-2 068.
- [3] 蔡毓芳. 铅化合物在双基推进剂燃烧过程的作用机理[J]. *宇航学报*, 1988(02): 88-93.
- [4] Fundamentals of solid-propellant combustion[Z]. American Institute of Aeronautics and Astronautics, 1984.
- [5] Singh H, Rao K R K. Mechanism of combustion of catalyzed double base propellants[J]. *Combustion and Flame*, 1988, 71 (2): 205-213.
- [6] Vara J A, Dave P N. Metal oxide nanoparticles as catalyst for thermal behavior of AN based composite solid propellant[J]. *Chemical Physics Letters*, 2019(730): 600-607.
- [7] 杨栋,李上文,宋洪昌,赵凤起. 平台双基推进剂铅-铜-炭催化燃速模型[J]. *火炸药学报*, 1994(04): 26-32.
- [8] 王晗,赵凤起,高红旭. 固体推进剂用纳米燃烧催化剂制备研究新进展[J]. *含能材料*, 2005(05): 80-84.
- [9] 尹萍,江晓红,邹敏,陆路德,汪信. SiO₂/Co₃O₄核壳催化剂对 AP 热分解的催化性能研究[J]. *无机化学学报*, 2014, 30 (01): 185-191.
- [10] 周朝霞. MOX/AP 壳核型纳米复合材料的控制合成及自催化性能研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2012.
- [11] 徐国园. 核壳型金属纳米复合粒子的制备与应用研究[D]. 淄博: 山东理工大学, 2018.
- [12] T.M.Tillotson, A.E.Gash, R.L.Simpson, L.W.Hrubesh, J.H.Sa-tcher, J.F.Poco. Nanostructured energetic materials using sol-gel methodologies[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2001(285): 338-345.
- [13] Chen Y, Zhu B, Yao M, et al.. The preparation and characterization of Au@ TiO₂ nanoparticles and their catalytic activity for CO oxidation[J]. *Catalysis Communications*, 2010, 11(12): 1 003-1 007.
- [14] Liu T, Li D, Zou Y, et al.. Preparation of metal@ silica core-shell particle films by interfacial self-assembly[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2010, 350(1): 58-62.
- [15] 李吉祯,牛鹏俊,樊学忠,等. 纳米碳载 PbO · CuO 复合催化剂的制备及其应用[J]. *火炸药学报*, 2016, 39(2): 59-63.
- [16] 马凤国,季树田,吴文辉,谭惠民. 纳米氧化铅为燃烧催化剂的应用研究[J]. *火炸药学报*, 2000(02): 13-15.