

文章编号: 1003-1480 (2021) 06-0032-04

# 快速冷冻干燥法制备纳米级AP的热分解特性

曹雨琪, 曹 雄, 张士旗, 李宗佑, 呼子晨, 朱帅达

(中北大学环境与安全工程学院, 山西 太原, 030051)

**摘 要:** 为了研究纳米化高氯酸铵 (AP) 的热分解性能, 采用快速冷冻干燥法制备了具有纳米结构的 AP 样品, 对其形貌、结构进行表征, 利用差式扫描量热法 (DSC) 得到纳米化 AP 在不同升温速率下的热分解曲线, 用 Kissinger 公式计算了热分解的表观活化能并讨论了纳米化结构对 AP 热分解的影响。结果表明: 采用快速冷冻干燥法得到的纳米化 AP 具有纳米级网络结构和良好的晶型稳定性, 纳米化 AP 热分解峰温为 424.2°C, 与原料 AP 相比降低了 4.4°C; 纳米化 AP 的表观活化能为 167.8kJ·mol<sup>-1</sup>, 与原料 AP 相比降低了 114.8kJ·mol<sup>-1</sup>。研究表明采用快速冷冻干燥法制备的纳米级 AP 样品的表面活性原子和基团增多, 样品易活化, 促进了 AP 热分解。

**关键词:** 高氯酸铵 (AP); 快速冷冻干燥法; 纳米材料; 热分解

**中图分类号:** TQ564      **文献标识码:** A      **DOI:** 10.3969/j.issn.1003-1480.2021.06.008

## Thermal Decomposition Characteristics of Nano-sized AP Prepared by Rapid Freeze-drying Method

CAO Yu-qi, CAO Xiong, ZHANG Shi-qi, LI Zong-you, HU Zi-chen, ZHU Shuai-da

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

**Abstract:** In order to study the thermal decomposition of nano ammonium perchlorate (AP), the AP samples with nanometer structure were prepared by rapid freeze-drying method. The morphology, structure and thermal decomposition property of the samples were characterized and analyzed, the apparent activation energy of samples were also calculated by Kissinger formula, then the effect of nano structure on the thermal decomposition of AP was discussed. The results show that the nanostructured AP obtained by rapid freeze-drying has nanoscale network framework and good crystal stability. The peak thermal decomposition temperature of nanometer AP is 424.2°C, which is 4.4°C lower than that of raw material AP. Compared with the raw material, the apparent activation energy of nanometer AP is 167.8kJ/mol, which is decreased by 114.8kJ/mol. The study indicate that the nanometer AP samples prepared by rapid freeze-drying have more surface active atoms and groups, the samples are easy to be activated, which promote the thermal decomposition of AP.

**Key words:** Ammonium perchlorate (AP); Rapid freeze-drying method; Nanometer materials; Thermal decomposition

高氯酸铵 (AP) 作为一种氧化剂, 因其具有成本低、性能稳定、有效含氧量高、与推进剂其他组分相容性好等优点<sup>[1-3]</sup>, 常被作为固体推进剂中的重要原料, 因此其热分解性能和推进剂的燃烧性能密切相关<sup>[4-5]</sup>。在实际应用中, 纯 AP 高温分解温度高, 2 个分

解峰相距太远导致放热不集中, 进而导致推进剂燃烧速度低、点火延迟时间长、燃烧较不稳定<sup>[6]</sup>。相关研究表明, 超细化 AP 的比表面积增大, 燃烧时会提高燃烧效率促使燃速增加, 超细化 AP 也会导致扩散火焰更加靠近燃烧表面, 从而促进热量的传递<sup>[7-8]</sup>, 因此,

收稿日期: 2021-07-12

作者简介: 曹雨琪 (1995-), 女, 硕士研究生, 主要从事含能材料热分解动力学研究。

通讯作者: 曹雄 (1968-), 男, 教授, 主要从事含能材料研究。

基金项目: 国家自然科学基金 (NO.21975227)

使用超细化后的 AP 能大幅提高推进剂的燃速及能量密度,不仅方便经济,也不会对推进剂的其他性能造成影响。

目前,制备超细化 AP 的方法有机械球磨法、气流粉碎法、喷雾干燥法、超临界流体法,采用这些方法制备的超细化 AP 样品的粒径基本都在  $1 \sim 3 \mu\text{m}$ ,很难制备出纳米级 AP 样品<sup>[9-12]</sup>。快速冷冻干燥法作为一种先进且环境友好的粉体制备技术<sup>[13]</sup>,其操作简单、高效便捷、制备的样品粒径小且均匀、制备过程无杂质掺入,已被广泛应用于制备纳米级材料。本文采用快速冷冻干燥法,制备了纳米级 AP,对其结构与形貌进行了表征,研究了纳米级 AP 的热分解特性,并讨论了纳米结构对 AP 热分解的影响,为纳米级 AP 后期在固体推进剂中的应用提供参考。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

试剂:原料 AP,分析纯,南京化学试剂股份有限公司;液氮,太原市泰能气体有限公司;去离子水,由实验室自制。

仪器:LGJ-10 型冻干机,中国北京松原华星科技发展有限公司;Philips X'Pert Pro 型 X 射线粉末衍射仪,荷兰帕纳科公司,步进角度为  $0.02^\circ$ ,管电压 40 kV,管电流 40 mA; Nicolet iS10 型傅立叶变换红外 (FT-IR) 光谱仪,美国赛默飞世尔科技公司,光谱范围为  $4000 \sim 500 \text{ cm}^{-1}$ ; MIRA3 场发射扫描电子显微镜 (LMH),捷克泰思肯公司,加载电压 10 kV; STA449F3 型热重-差示扫描量热同步热分析仪 (TG-DSC),德国耐驰公司,保护气体为氩气 (Ar),升温速率分别为  $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 、 $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 、 $15^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 、 $20^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

### 1.2 实验过程

称取 5g 原料 AP 溶于 500 mL 去离子水 (浓度为  $10 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ ),加热搅拌至完全溶解。通过高压雾化将 AP 水溶液加压快速喷入盛有液氮的容器中,使水溶液快速结冰后放置于真空冷冻干燥机,开启冷冻干燥

7d 后取出,得到超细化 AP 样品,标记为 nano AP。

## 2 结果与讨论

### 2.1 形貌分析

AP 原料与 nano AP 样品的形貌结果见图 1。

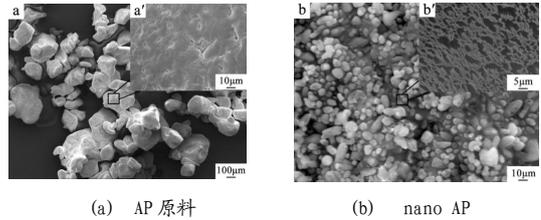


图 1 AP 与 nano AP 样品的 SEM 图

Fig. 1 SEM images of AP and nano AP

由图 1 可以看出,与原料 AP 相比,采用快速冷冻干燥法制备的 nano AP 为纳米级。通过对样品进一步放大扫描 (图 1 (b)) 可知,样品表面呈现一维纳米尺寸 ( $< 100 \text{ nm}$ ) 的二维网络形貌,这是由于纳米 AP 团簇,进而形成近似网络形貌。上述结果表明,采用快速冷冻干燥法制备出了具有网络结构的纳米 AP。

### 2.2 XRD 图谱分析

AP 原料与 nano AP 的 X 射线衍射图谱见图 2。

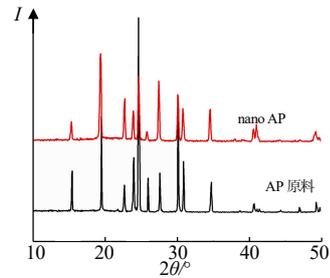


图 2 AP 原料与 nano AP 样品的 XRD 图

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of raw AP and nano AP

由图 2 可知, nano AP 和 AP 原料具有相同的衍射峰峰型和衍射峰位置,说明 nano AP 的晶型没有发生变化,但最强衍射峰位置发生了变化, AP 的 (210) 晶面最强衍射峰转移到了 nano AP 的 (011) 晶面,这是由于在制备过程中,样品的粒度越来越小,单个晶面缺陷越来越少所导致的。此外还可以发现,与 AP 的衍射峰相比, nano AP 的特征峰相对强度发生了明显变化,说明样品晶面暴露频率发生明显改变,同

时 nano AP 的衍射峰有变宽的趋势, 根据 Debye-Scherrer 公式, 粒子粒径与其衍射峰半高宽成反比, 粒子粒径越小, 衍射峰的半高宽越大, 印证了快速冷冻干燥法制备的样品粒径明显变小。

### 2.3 FT-IR 图谱分析

AP 原料与 nano AP 的红外光谱图如图 3 所示。

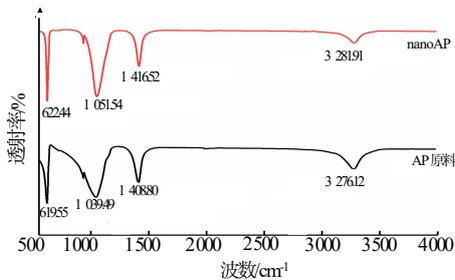


图 3 AP 原料与 nano AP 的 FT-IR 图谱

Fig. 3 FI-IR spectrums of raw AP and nano AP

由图 3 可知, AP 谱图中出现了位于  $3276.12\text{cm}^{-1}$ 、 $1408.80\text{cm}^{-1}$ 、 $1039.49\text{cm}^{-1}$ 、 $619.55\text{cm}^{-1}$  的吸收峰。分析可知, 位于  $3276.12\text{cm}^{-1}$  处为 N-H 的伸缩振动峰, 位于  $1408.80\text{cm}^{-1}$  为 N-H 的弯曲振动峰, 位于  $1039.49\sim 619.55\text{cm}^{-1}$  为  $\text{ClO}_4^-$  的伸缩振动峰。

与 AP 原料的红外光谱图进行对比, nano AP 的特征吸收峰位置基本无变化, 说明经快速冷冻干燥后制得的 nano AP 的结构单元与 AP 原料相比基本没有变化, 表明在制备过程中没有引入杂质。

### 2.4 纳米结构形成的机理分析

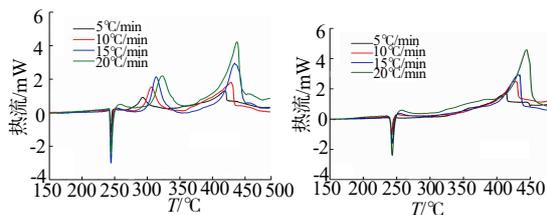
根据以上分析结果, 进一步讨论了可能形成 AP 纳米结构的过程。溶解在水中的 AP 通过加压喷射到液氮中, 由于受液氮温度影响, AP 水溶液在低温环境下溶解度降低, 快速达到饱和并开始大范围析晶。整个结晶过程时间短暂, 水溶液迅速结冰, AP 分子在局部受限空间内发生成核且易与周围纳米级晶核发生团聚<sup>[14-15]</sup>, 但受到结晶环境的影响, 不能进一步长大<sup>[16]</sup>, 所以最终形成了纳米结构。

### 2.5 热分解性能分析

为了探究 AP 和纳米 AP 的热分解性能, 对 2 个样品在  $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 、 $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 、 $15^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 、 $20^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  的升温速率下进行了 DSC 分析, 结果如图 4 所示。

表 1 是在不同升温速率下 AP 与 nano AP 低温分解放热峰峰温和高温分解放热峰峰温的温度变化情况, 以及不同升温速率下的放热量值。

从图 4 与表 1 中可以看出, 纳米化后的 AP 没有出现低温分解峰, 这是由于纳米 AP 的粒度较小, 内应力也小, 生成产物形成的内应力不足以使纳米 AP 颗粒破裂成更小的颗粒。因而初期分解生成的  $\text{NH}_3$  很快就覆盖在小颗粒表面上, 以致于看不到纳米 AP 有明显的低温分解阶段, 而只有高温分解阶段。但是, 纳米 AP 在高温分解峰的放热量与 AP 原料基本相同。在升温速率为  $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  的实验条件下, 分解峰峰温提前了  $4.4^\circ\text{C}$ , 表明其分解活性高于 AP 原料。



(a) AP 原料 (b) nano AP

图 4 AP 原料与 nano AP 的 DSC 曲线

Fig. 4 DSC curves of raw AP and nano AP

表 1 不同升温速率条件下 nano AP 与 AP 原料的最大分解峰温与放热量

Tab.1 The maximum decomposition temperature and the heat release of nano AP and AP at different heating rates

样品	升温速率/ ( $^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ )	低温分解放 热峰峰温/ $^\circ\text{C}$	高温分解放热 峰峰温/ $^\circ\text{C}$	放热量 ( $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$ )
AP 原料	5	293.1	418.3	1579
	10	305.5	428.6	1233
	15	313.6	433.9	1188
	20	323.1	437.4	1048
nano AP	5	-	412.3	1321
	10	-	424.2	729
	15	-	431.4	855
	20	-	444.3	895

采用 Kissinger 法计算样品的表观活化能, 根据不同升温速率下样品的放热分解峰峰温和升温速率之间的关系式来求解  $E_a$ :

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_{\max}^2}\right) = \ln\frac{RA}{E_a} - \frac{E_a}{RT_{\max}} \quad (1)$$

式 (1) 中:  $\beta$  为升温速率,  $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ ;  $T_{\max}$  为分解放热峰的峰温,  $\text{K}$ ;  $E_a$  为活化能,  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $R$  为普适气体常数,  $\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ ;  $A$  为指前因子。

$E_a$  的值通过线性拟合  $\ln\left(\frac{\beta}{T_{\max}^2}\right)$  和  $1/T_{\max}$  的关系式计算得到。

所得结果如图 5 所示, AP 与 nano AP 的高温分解阶段活化能分别为  $282.6\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  和  $167.8\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

通过对比 AP 原料与 nano AP 的高温分解阶段表观活化能, 发现 nano AP 的表观活化能较 AP 原料降低了  $114.8\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 表明在热刺激作用下, 纳米 AP 更容易分解。这是因为纳米化后的 AP 由于纳米效应,

其比表面积增大,使得 nano AP 的表面暴露出更多的活性原子与官能团,反应活性升高, nano AP 在热刺激下更容易被激活。所以, nano AP 的高温分解峰温与表观活化能都低于原料 AP。

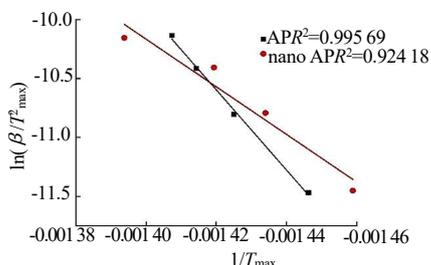


图5  $\ln\left(\frac{\beta}{T_{\max}^2}\right)$  与  $1/T_{\max}$  的拟合直线

Fig. 5 Fitting curves of  $\ln\left(\frac{\beta}{T_{\max}^2}\right)$  and  $1/T_{\max}$

### 3 结论

(1) 采用快速冷冻干燥法制备了具有网络纳米结构的 AP, 得到的 AP 纳米化产物具有纳米级网络骨架连接结构, 晶体稳定性较高。快速冷冻过程中, AP 分子中的阴阳离子在受限空间内成键、析晶, 成长为网络纳米结构。

(2) 利用差示扫描量热 (DSC) 得到纳米 AP 与 AP 原料在不同升温速率下的热分解曲线, 用 Kissinger 公式计算了热分解的表观活化能。与 AP 原料相比, nano AP 的热分解峰峰温提前了  $4.4^{\circ}\text{C}$ , 表观活化能降低了  $114.8\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 说明纳米化后的 AP 对热刺激更加敏感。

#### 参考文献:

- [1] 郑剑,侯林法,杨仲雄.高能固体推进剂技术回顾与展望[J].固体火箭技术,2001(01):28-34.
- [2] 万雪杰,郭效德,欧阳刚.应用低温等离子体技术对超细 AP 粉体表面改性[J].含能材料,2016,24(01):79-84.
- [3] Chandrababu P,Cheriyar S,Raghavan R. Aloe vera leaf extract-assisted facile green synthesis of amorphous  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  for catalytic thermal decomposition of ammonium perchlorate [J].Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2020(139): 88-89.
- [4] Aziz A,Mamat R,Wan Ali K et al.Review on typical ingredients for ammonium perchlorate based solid propellant [J].Applied Mechanics and Materials,2015,773/774:470-475.
- [5] Park S,Choi S,Park J.Effects of ammonium perchlorate particle size,ratio,and total contents on the properties of a composite solid propellant[J].Propellants,Explosive,Pyrotechnics, 2020, 45 (9):1 376-1 381.
- [6] 叶平,鲁月文,许鹏飞,等.纳米  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{C}$  复合催化剂的制备及其对 AP 的催化性能[J].火炸药学报,2019,42 (04): 358-362.
- [7] 沙恒.超细高氯酸铵表面改性及对高燃速推进剂性能的影响[J].含能材料,1995(2):26-29.
- [8] 樊学忠,李吉祯,付小龙,等.不同粒度高氯酸铵的热分解研究 [J].化学学报,2009,67(01):39-44.
- [9] 曾贵玉,郁卫飞,聂福德,等.超细高氯酸铵(AP)微观结构对机械感度的影响[J].火工品,2007(5):16-19.
- [10] 李昊旻,曹雄,王保民,等.球磨法制备高氯酸铵基分子钙钛矿微纳米颗粒及安全性能分析[J].含能材料,2020,28 (03): 203-207.
- [11] 李广超.基于气流粉碎法的钝感超细类球形高氯酸铵的制备及性能研究[D].南京:南京理工大学,2018.
- [12] 闻利群,张同来,秦清风.乙醇为溶剂制备超细高氯酸铵的 GAS 研究[J].含能材料,2010,18(02):143-147.
- [13] 徐祥阳,席晓丽,聂祚仁,等.冷冻干燥法制备纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  包覆 W 复合粉体[J].粉末冶金技术,2010,28(5):355-360.
- [14] Huang Bing,Qiao Zhiqiang,Nie Fude,Cao et al.Fabrication of FOX-7 quasi-three-dimensional grids of one-dimensional nanostructures via a spray freeze-drying technique and size-dependence of thermal properties[J].Journal of Hazardous Materials,2010(184):1-3.
- [15] Huang Bing,CAO Minhua,NIE Fude et al.Construction and properties of structure-and size-controlled micro/nano-energetic materials[J].Defence Technology,2013,9(02):75-103.
- [16] Peng Deng,Yi Liu,Ping Luo et al.Two-steps synthesis of sandwich-like graphene oxide/LLM-105 nano-energetic composites using functionalized graphene[J].Materials Letters,2017(94):156-159.