

文章编号: 1003-1480 (2022) 03-0044-05

# MIC材料 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 对AP的热分解影响研究

张真伟, 王瑞浩, 王欣, 李瑞恩, 罗宇馨, 谭操

(四川省新型含能材料军民融合协同创新中心 西南科技大学, 四川 绵阳, 621010)

**摘要:** 为了改善高氯酸铵 (AP) 的热分解性能, 采用溶胶凝胶法将 MIC 材料 ( $w_{\text{Fe}_2\text{O}_3} : w_{\text{Al}} = 3 : 1$ ) 与 AP 进行复合, 采用 SEM、XRD、红外光谱对其形貌进行表征, 并通过 DSC 研究 MIC 材料 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ ) 对 AP 热分解的催化性能。结果表明: MIC ( $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ ) 粒子复合在 AP 表面, 且粒子尺寸大部分为纳米级别; 与原料 AP 相比, 加入 MIC 材料 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ ) 后, AP 的低温分解峰与高温分解峰重合, 使 AP 热分解过程只出现 1 个分解峰, 表明复合 MIC 材料 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ ) 对 AP 的热分解有明显的催化作用, 且复合样品的放热比原料 AP 更加集中。与原料 AP 的高温分解峰温相比, 加入质量比 5%、10%、15%、20% MIC 材料 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ ) 的复合样品分解峰温分别降低了 65.7 °C、75.9 °C、78 °C、79.7 °C。

**关键词:** 高氯酸铵; 催化剂; 热分解; 复合;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

中图分类号: TQ560.4 文献标识码: A DOI: 10.3969/j.issn.1003-1480.2022.03.010

## Effect of MIC Material ( $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ ) on Thermal Decomposition of AP

ZHANG Zhen-wei, WANG Rui-hao, WANG Xin, LI Rui-en, LUO Yu-xin, TAN Cao

(Sichuan Co-Innovation Center for New Energetic Materials, Southwest University of Science and Technology, Mianyang, 621010)

**Abstract:** In order to improve the thermal decomposition performance of ammonium perchlorate (AP), MIC material ( $w_{\text{Fe}_2\text{O}_3} : w_{\text{Al}} = 3 : 1$ ) was synthesized with AP by sol-gel method. The morphology was characterized by SEM, XRD and FT-IR spectroscopy, meanwhile, the catalytic performance of MIC material ( $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ ) on the thermal decomposition of AP was studied by DSC. The results show that MIC ( $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ ) particles compound on the surface of AP, and most of the particle size is nanoscale. Compared with the raw material AP, the low temperature decomposition peak of MIC material ( $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ ) is coincided with the high temperature decomposition peak of AP, so that only one decomposition peak appears in the thermal decomposition process of AP, indicating that the composite MIC material ( $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ ) has an obvious catalytic effect on the thermal decomposition of AP, and the apparent heat release of composite samples is more concentrated. Compared with the high temperature decomposition peak temperature of raw material AP, the decomposition peak temperature of composite samples with 5%, 10%, 15% and 20% MIC materials ( $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ ) is decreased by 65.7 °C, 75.9 °C, 78 °C and 79.7 °C, respectively.

**Key words:** Ammonium perchlorate; Catalyst; Thermal decomposition; Composite;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

高氯酸铵 (AP) 是固体推进剂中应用最广泛的氧化剂之一, 其热分解反应过程在推进剂的全部燃烧过程中会产生重大影响, 降低 AP 的热分解温度对提高 AP 基固体推进剂燃烧性能有重要意义<sup>[1-2]</sup>。在应用中, 纯 AP 的高温分解温度较高, 2 个分解峰相距太

远导致放热不集中, 进而导致固体推进剂燃烧速度较低, 点火延迟时间延长, 燃烧反应相对不稳定<sup>[3-4]</sup>。因此, 需加入燃烧性能调节剂 (即燃烧催化剂) 以降低其热分解温度。目前常用的催化剂包括纳米过渡金属及其氧化物<sup>[5-7]</sup>, 但单独的金属或金属氧化物对降低

收稿日期: 2021-11-22

作者简介: 张真伟 (1999-), 男, 在读硕士研究生, 从事含能材料的复合与改性研究。

AP 的高温分解温度不明显, 且对 AP 分解放热集中程度不高。而拥有纳米尺寸复合结构的亚稳态分子间复合物(MIC)由于各组间传质距离的缩短, 可大幅提高其反应速率, 有助于将复合含能材料的热力学优势和单分子含能材料的快速反应动力学优势结合起来<sup>[8-11]</sup>, 从而大幅降低 AP 分解温度, 使 AP 分解放热更加集中。

溶胶凝胶法<sup>[8]</sup>以其制备条件温和、试验操作简单、所得复合材料的微观结构一致性好而成为制备 MIC 最有效的方法之一, 且纳米铝热剂成为 MIC 研究的热点之一。因此本文以 MIC 材料 ( $w_{\text{Fe}_2\text{O}_3}:w_{\text{Al}}=3:1$ ) 作为催化剂, 采用溶胶凝胶法制备不同比例的 AP/MIC 复合材料, 研究其对 AP 热分解的催化效果。

## 1 实验

### 1.1 试剂与仪器

超纯水, 自制; 纳米铝粉 (100 nm), 工业级, 成都科隆化工有限公司; 氧化铁 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )、高氯酸铵 (AP)、环氧丙烷 ( $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ )、六水合氯化铁 ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), AR, 成都市科龙化工试剂厂。

S-4700 型扫描电子显微镜, 日本 Hitachi 公司; STA449F1 Jupiter 同步热分析仪, 德国 Netzsch 公司; KS-5200D 超声清洗器, 成都苏净科学器材有限公司。

### 1.2 纳米复合含能材料的制备

常温条件下, 称取 0.475g AP 和 0.063g  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  于烧杯中, 加入 7mL  $\text{H}_2\text{O}$ , 再加入 0.006g 纳米 Al; 将烧杯放入超声清洗器中震荡 2min, 得到附有黑色悬浊液的溶液; 再加入 9mL 的环氧丙烷, 搅拌均匀后静置一段时间成胶。将湿凝胶在  $-60^\circ\text{C}$  条件下真空冷冻干燥, 最终得到 AP/MIC 纳米复合含能材料。

## 2 结果与分析

### 2.1 SEM 表征及分析

采用扫描电子显微镜 (SEM) 对 MIC 材料 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ )、原料 AP 以及 AP/MIC 复合样品进行表

征, 如图 1 所示。

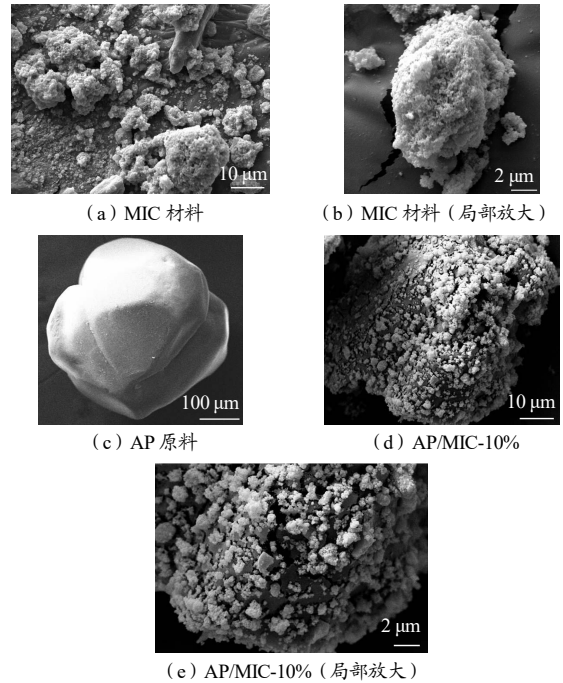


图 1 MIC、AP、AP/MIC-10% SEM 图

Fig.1 MIC、AP、AP/MIC-10% SEM figure

由图 1 (a) ~ (b) 可见: MIC 材料 SEM 图呈粒子团聚现象, 团聚体由  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  凝胶包覆 Al 颗粒构成, 其表面呈粗糙状, 使得  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  凝胶与纳米 Al 颗粒之间的接触面积更大, 且可以保护纳米 Al 颗粒不被氧化, 与文献<sup>[12]</sup>所述一致。

对比图 1 (c) 及图 1 (d) ~ (e) 可见: 由  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  凝胶包覆 Al 颗粒构成大小不一的团聚体, 密集地附着在 AP 表面, 且附着粒子大小基本达到纳米级别。该复合结构能进一步保护纳米 Al 粒子不被氧化, 提高催化效果。

### 2.2 XRD 表征及分析

为了解复合材料的晶体结构和基团种类, 对 AP/MIC-10%、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、Al 进行 XRD 表征, X 射线衍射图如图 2 所示。

由图 2 可知: 在  $2\theta$  为  $15.26^\circ$ 、 $19.22^\circ$ 、 $22.64^\circ$ 、 $23.85^\circ$ 、 $24.21^\circ$ 、 $24.61^\circ$ 、 $27.40^\circ$ 、 $30.05^\circ$ 、 $30.72^\circ$ 、 $38.37^\circ$ 、 $40.97^\circ$ 、 $54.23^\circ$  处均出现吸收峰。其中  $38.37^\circ$  为 Al 的衍射峰,  $24.21^\circ$ 、 $40.97^\circ$ 、 $54.23^\circ$  为  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的衍射峰, 其余与 JCPDS 卡对照<sup>[13-14]</sup>发现, 均为 AP 的衍射峰。说明在复合过程中 AP 并未改变结构, 初步认为样品

复合成功。

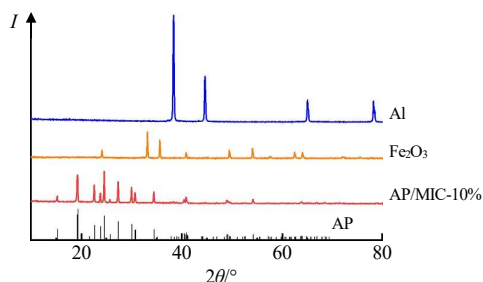


图2 AP/MIC-10%、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al、AP XRD 谱图

Fig.2 XRD patterns of pure AP/MIC-10 %, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al and AP

### 2.3 红外表征及分析

为验证样品 XRD 的检测结果,对 AP/MIC-10% 进行红外光谱 (FT-IR) 表征,表征结果如图 3 所示。

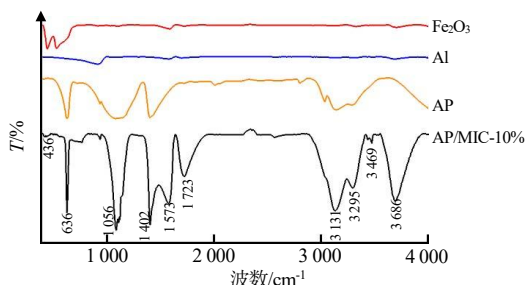


图3 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al、AP、AP/MIC-10% 红外光谱图

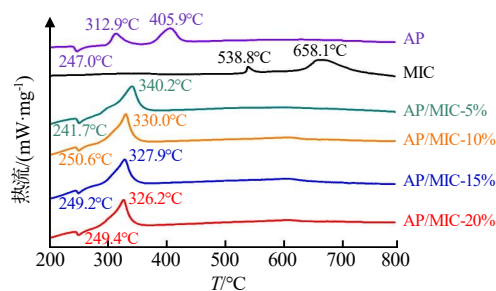
Fig.3 FT-IR spectra of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al, AP, AP/MIC-10 %

由图 3 及文献[15-19]可知,436 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰为 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中 Fe-O 的特征吸收峰,1 402 cm<sup>-1</sup>、3 131 cm<sup>-1</sup> 为 AP 中 N-H 键伸缩振动峰;1 573 cm<sup>-1</sup>、1 723 cm<sup>-1</sup> 分别是 FeOOH 的弯曲振动吸收峰和 OH 的弯曲振动吸收峰;3 295 cm<sup>-1</sup>、3 469 cm<sup>-1</sup> 为生成物中的羟基的特征吸收峰;3 686 cm<sup>-1</sup> 为 H<sub>2</sub>O 的 O-H 伸缩振动吸收峰。由此可以认为 AP/MIC-10 % 样品复合成功。

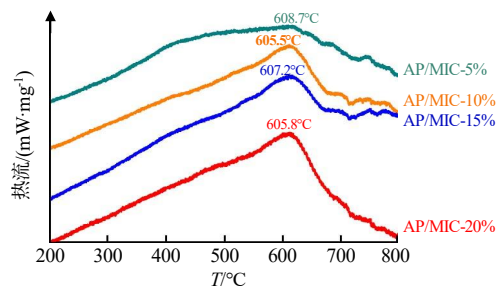
### 2.4 DSC 表征及分析

为研究 MIC 材料 (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al) 对 AP 热分解的催化性能,采用差式扫描热量法 (DSC) 分别对 AP、MIC、AP/MIC 样品进行表征,表征结果如图 4~5 所示。由图 4 (a) 可知:纯 AP 的热分解分为 3 个过程:在 247℃ 时 AP 的晶型由斜方晶转为立方晶;在低温分解阶段时,AP 开始部分分解,生成部分产物;当温度达到高温分解阶段时,AP 全部分解,放出大量热量。采用溶胶凝胶法制备的 MIC 材料出现了 2 个反应峰,与图 4 (b) 中 AP/MIC 复合物中铝热剂的反应峰温相比, MIC 材料的低温放热峰温 (538.8℃) 提前了 50℃ 左右,表明 AP 热分解对铝热剂的热分解

过程有一定催化作用。而 MIC 材料的添加对于 AP 的晶型转换及低温分解温度几乎没有影响。AP/MIC 复合材料的低温分解峰与高温分解峰重合,只出现 1 个热分解峰,使其放热更加集中,放热量更大。这与图 5 中的 TG 曲线一致,表明加入 MIC 材料可提高 AP 分解的放热量。且 AP/MIC 的高温分解峰温随着 MIC 材料含量的增加而降低,当其含量为 20% 时,高温分解峰温降至 326.2℃,达到最低的高温分解峰温。



(a) AP、MIC、不同比例的 AP/MIC 样品



(b) 不同比例 AP/MIC 样品中的铝热剂

图4 AP、MIC、AP/MIC 样品 DSC 曲线

Fig.4 DSC curves of AP, MIC and AP/MIC samples

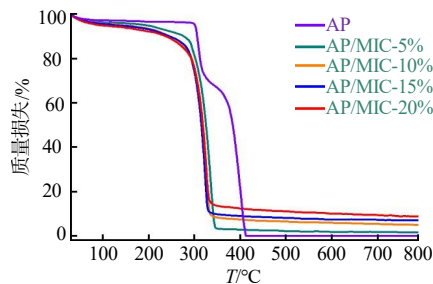


图5 AP 和不同比例的 AP/MIC 样品的 TG 曲线

Fig.5 TG curves of AP and AP/MIC samples in different proportions

AP 和不同比例的 AP/MIC 样品的表观放热量如表 1 所示。由表 1 可知:AP/MIC 复合材料的表观放热量较纯 AP 有所提升,且随着 MIC 材料含量的增加而降低。结合图 4 (a) 中 MIC 材料含量对 AP/MIC 复合材料高温分解峰温的影响可知,当 MIC 材料含量为 20% 时,基本到达对 AP 热分解催化作用的极限值。综合考虑 AP/MIC 复合材料的比例和催化效果,

复合 10% 的 MIC 材料为最佳配比。

表 1 AP 和不同比例的 AP/MIC 样品表观放热量对比  
Tab.1 Comparison of apparent heat release between AP and AP/MIC samples with different proportions

样品	低温分解 峰温/°C	高温分解 峰温/°C	表观放热量 (J·g <sup>-1</sup> )
AP	312.9	405.9	721.9
AP/MIC-5%		340.2	1 256
AP/MIC-10%		330.0	1 186
AP/MIC-15%		327.9	1 073
AP/MIC-20%		326.2	1 088

## 2.5 机理分析

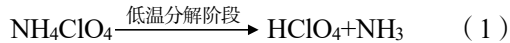
纯 AP 的热分解过程分为 3 个步骤：AP 的晶型转变过程、低温放热阶段和高温放热阶段。

### 2.5.1 晶型转变过程

240 ~ 250°C 时，AP 由低温的斜方晶型可逆地变为高温的立方晶型，此过程为吸热过程<sup>[20-21]</sup>。

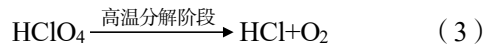
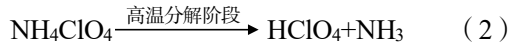
### 2.5.2 低温分解阶段

350°C 时，AP 离解形成 NH<sub>3</sub> 和 HClO<sub>4</sub> 以及一些中间产物，如式 (1) 所示。该阶段在物表面形成了 O<sup>2-</sup> 质子受体，简化 AP 反应步骤，从而加速反应进行；该反应属于自催化反应<sup>[22]</sup>。



### 2.5.3 高温分解阶段

350 ~ 460°C 为 AP 的高温分解阶段，该阶段的反应发生在 AP 表面。AP 首先离解形成 NH<sub>3</sub> 和 HClO<sub>4</sub>；随着温度继续升高，NH<sub>3</sub> 解吸，同时 AP 部分液化，不仅在气相中进行着 HClO<sub>4</sub> 氧化 NH<sub>3</sub> 的反应，而且在凝聚相表面上也发生着 AP 的分解过程。NH<sub>3</sub> 被 HClO<sub>4</sub> 及其降解产物的氧化反应加剧，放热分解明显占优势。在高温分解阶段氯与水反应产生 HCl<sup>[23]</sup>，如式 (2) ~ (3) 所示。



采用溶胶凝胶法制备 AP/MIC(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al) 复合物后，MIC(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al) 材料形成团聚体附着在 AP 表面形成复合结构，使得 AP 表面变得粗糙。由于复合的 MIC(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al) 材料是附着在 AP 表面，所以主要对 AP 的高温分解段起到催化作用。MIC(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al) 材料中的金属离子可以与 NH<sub>3</sub>、中间过渡产物 HNO 形成

配位键，削弱 H-O 键，使其更容易断裂，从而使反应加剧；同时部分 MIC(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al) 材料会与 AP 的降解产物反应，加速质子转移后 AP 的非均相分解反应速度<sup>[24]</sup>；由于复合结构表面粗糙，复合样品的比表面积变大，表面活性中心就越多，MIC 复合粒子与 AP 间的接触面积就越大，从而使高氯酸铵 (AP) 高温分解峰温大幅降低。

## 3 结论

(1) SEM 结果表明 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 凝胶与纳米 Al 颗粒形成的团聚体附着在 AP 表面，其表面呈粗糙状，使 AP 与 MIC 材料间的接触面积增加，表面活性中心增多，对 AP 热分解催化效果有显著提升。

(2) 综合催化效果、复合效果以及表观放热量，可知加入 10% MIC 材料为最佳配比。DSC 结果表明其能将 AP 的 2 个放热峰重叠，使放热更加集中，且放热峰温提前至 330.0°C；MIC(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al) 材料中的金属离子会与 AP 分解的产物形成配位键，削弱 H-O 键，同时部分 MIC 材料与 AP 降解产物反应，加速质子转移后的 AP 分解反应速度，从而起到催化作用。

(3) 随着加入的 MIC 材料的增加，对 AP 的催化效果也在不断增强，在质量比为 20% 左右达到极限值。

## 参考文献：

- [1] 刘子如,施震灏,阴翠梅,等.热红联用研究 AP 与 RDX 和 HMX 混合体系的热分解[J].火炸药学报,2007(05):57-61,88.
- [2] 顾克壮,李晓东,杨荣杰.碳纳米管对高氯酸铵燃烧和热分解的催化作用[J].火炸药学报,2006(01):48-51.
- [3] Ye P, Lu Y W, Xu P F, et al. Preparation of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> C nano-composites and their catalytic performance for the thermal decomposition of ammonium perchlorate[J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2019(4):358-362.
- [4] SG Hosseini, R Ahmadi, A Ghavi, et al. Synthesis and characterization of α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mesoporous using SBA-15 silica as

- template and investigation of its catalytic activity for thermal decomposition of ammonium perchlorate particles[J]. Powder Technology, 2015(278): 316-322.
- [5] Zhenye MA and Fengsheng LI, Huaping BAI. Effect of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  in  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AP}$  composite particles on thermal decomposition of AP and on burning rate of the composite propellant[J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2006, 31(6): 447-451.
- [6] Chen L, Li L, Li G, et al. Synthesis of CuO nanorods and their catalytic activity in the thermal decomposition of ammonium perchlorate[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2008, 464(1-2): 532-536.
- [7] 冯杨,何杰鑫,鲁月文,等. 纳米  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  复合催化剂的制备及其对 AP 热分解性能的影响[J]. 含能材料, 2018, 26(12): 1 025-1 030.
- [8] Tillotson T M, Hrubesh L W, Simpson R L, et al. Sol-gel processing of energetic materials[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1998(225): 358-363.
- [9] Gash A, Satcher J, Simpson R, et al. Nanostructured energetic materials with sol-gel chemistry[R]. Lawrence Livermore National Lab., 2003.
- [10] Tillotson T M, Gash A E, Simpson R L, et al. Nanostructured energetic materials using sol-gel methodologies[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2001, 285(1-3): 338-345.
- [11] Barbee Jr T W, Gash A E, Satcher Jr J H, et al. Nanotechnology based environmentally robust primers[R]. Lawrence Livermore National Lab., 2003.
- [12] 高坤,罗运军,李国平,等. 制备方法对  $\text{Al}/\text{Fe}_2\text{O}_3$  纳米铝热剂性能的影响[J]. 火炸药学报, 2012, 35(3): 11-14.
- [13] Grier D, McCarthy G. North Dakota State University, Fargo, North Dakota, USA[J]. ICDD Powder Diffraction Data. Pattern, 1991(43-1 007).
- [14] 姜伟,刘建勋,刘永,等.  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CNTs}$  复合粒子的制备及其对 AP 热分解催化性能的影响[J]. 固体火箭技术, 2008(1): 65-68, 78.
- [15] 周超,李国平,罗运军. 溶胶-凝胶法制备  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$  纳米复合材料[J]. 火炸药学报, 2010, 33(3): 1-4.
- [16] 孙运兰,李疏芬. 添加剂对 AP/Al 热分解影响的红外光谱与热分析研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2008(1): 75-79.
- [17] 王金英,王瑞浩,刘发,等. 溶胶-凝胶法制备纳米复合含能材料 RDX/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ [J]. 固体火箭技术, 2014, 37(2): 228-232.
- [18] 张伟,张景林,王金英,等. 溶胶-凝胶法制备 RDX/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  纳米复合含能材料[J]. 广东化工, 2014, 41(7): 8-9, 7.
- [19] 安静,丁黎,祝艳龙,等. Al-Li 粉对 AP 热分解特性的影响[J]. 固体火箭技术, 2016, 39(3): 383-387.
- [20] Galwey A K, Jacobs P W M. The thermal decomposition of ammonium perchlorate at low temperatures[J]. Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences, 1960, 254(1 279): 455-469.
- [21] Gao K, Li G, Luo Y, et al. Preparation and characterization of the AP/Al/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ternary nano-thermites[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2014, 118(1): 43-49.
- [22] Maycock J N, Verneker V R P, Rouch Jr L. Influence of growth parameters on the reactivity of ammonium perchlorate[J]. Inorganic and Nuclear Chemistry Letters, 1968, 4(2): 119-123.
- [23] Boldyrev V V. Thermal decomposition of ammonium perchlorate[J]. Thermochemica Acta, 2006, 443(1): 1-36.
- [24] 马振叶,李凤生,崔平,等. 纳米  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的制备及其对高氯酸铵热分解的催化性能[J]. 催化学报, 2003(10): 795-798.