

doi: 10.7690/bgzdh.2014.12.002

高氯酸铵基复盐的制备与表征

於中良, 黄求安, 李志兵

(北京理工大学爆炸科学与技术国家重点实验室, 北京 100081)

摘要: 为提高高氯酸盐(M_xClO_4)应用后的机械性能和热分解性能, 用微乳液-水热结合法制备 AP 基复盐 $M_x(NH_4)_{1-x}ClO_4$, 利用扫描电镜(SEM)、X 射线衍射仪(XRD)表征 $M_x(NH_4)_{1-x}ClO_4$ 的微观形貌和晶体结构, 并采用差示扫描量热法(DSC)研究原料和产物的热分解性能。结果表明: 通过工艺参数控制, 2 种氧化剂在分子间被均匀混合。所得高品质复盐晶体呈多面体形态, 表面光滑、完整。晶体结构致密, 晶形一致性好。高品质复盐晶体属正交晶系, 有高的对称性。平均晶格常数为 $a=9.8789 \text{ \AA}$, $b=6.7586 \text{ \AA}$, $c=7.1188 \text{ \AA}$ 。复盐在热分解过程中出现连续放热峰, 有好的热分解性能。 M_xClO_4 在复盐分解过程中起晶型稳定剂和催化剂作用, 2 种原材料发生了相互反应。

关键词: 物理化学; 复盐; 高氯酸铵; M_xClO_4 ; 热分解

中图分类号: TJ510.5 **文献标志码:** A

Preparation and Characterization of Ammonium Perchlorate Based Double Salt

Yu Zhongliang, Huang Qiu'an, Li Zhibing

(State Key Laboratory of Explosion Science & Technology, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: In order to improve the mechanical properties and thermal decomposition of the perchlorate(M_xClO_4), an ammonium perchlorate based double salt $M_x(NH_4)_{1-x}ClO_4$ was prepared by a combination of microemulsion and hydrothermal methods. The micro-morphologies and crystal structures of $M_x(NH_4)_{1-x}ClO_4$ were characterized by scanning electron microscopy(SEM) and X-ray diffraction(XRD). The thermal decomposition properties of raw materials and product were studied by differential scanning calorimetry(DSC). The results show that two-oxidizers in intermolecular are uniformly mixed via control of the process parameters. The crystals of the high quality double salt obtained are polyhedral, surface smooth and complete. Its crystal structure is well-ordered and dense. The crystals of double salt are orthorhombic and have high symmetry. Average lattice constants are $a=9.8789 \text{ \AA}$, $b=6.7586 \text{ \AA}$, $c=7.1188 \text{ \AA}$. Continuous exothermic peaks appear in the thermal decomposition process of the double salt. Double salt has good decomposition performance. In the decomposition process of double salt, M_xClO_4 plays roles of crystal type stabilizer and catalyzer. And the two kinds of raw materials react mutually.

Keywords: physical chemistry; double salt; ammonium perchlorate; M_xClO_4 ; thermal decomposition

0 引言

高氯酸盐^[1]是一种常用的含能材料, 常被作为推进剂、烟火剂和炸药中的氧化剂使用。在推进剂和混合炸药中, 辅助氧化剂的选用原则是组成元素分子量低、供氧量大、生成焓高。在所有我们知道的高氯酸盐中, 高氯酸铵(AP)燃烧和热分解性能好、氧化能力强、价格便宜, 在推进剂和混合炸药中得到了广泛应用, 但其供氧量有限。而具有相对小分子量 M 元素的高氯酸盐(M_xClO_4)^[2-3]具有很高的含氧量, 并与含能材料中的其他成分相容性好, 从而减小了含能材料燃烧时的不稳定性, 所以是最有前景的一种氧化剂。尽管 M_xClO_4 有这些优点, 但其极易溶于有机黏结剂中, 使得固化后的含能材料具有高的脆点、机械性能差^[4]和燃烧性能差^[5]。文献[6-7]曾以 M_xClO_4 取代 AP, 将其运用到推进剂配方中, 虽提高了推进剂的比冲, 但推进剂的机械感度较高, 并在 570 K 温度下 150 min 才能被点燃。

国内对其运用到含能材料中的研究较少。

为了提高机械性能和燃烧性能, J. McDonald 等人曾尝试用 2 种或 2 种以上氧化剂的机械混合物代替单体氧化剂, 但机械混合方法的局限性使得氧化剂在微观上形成“岛状”界面^[8], 不能达到完全均匀混合, 在机械性能和燃烧性能的改善方面仍存在较大缺陷。S. Walha 等人曾用凝胶扩散法制得了三维网状互相贯穿结构的复盐单晶, 虽然使 AP 和 M_xClO_4 在分子间得到了均匀混合, 但单晶的制备工艺条件要求很高, 得到理想的样品难度较大^[9]。在微乳液法^[10]中, 颗粒细化和分散表面处理只需一步完成, 制备出的粒子流变性能优良, 同时水热法^[11]具有容易生成极少缺陷、均匀性良好的晶体, 生成的晶体晶型较为完整以及易于控制产物晶体的粒度等优点。为了实现混合氧化剂在分子间的均匀分散, 从而提高 M_xClO_4 应用后的机械性能和热分解性能, 笔者采用微乳液-水热结合法制备了 AP 基复盐

收稿日期: 2014-07-09; 修回日期: 2014-08-26

作者简介: 於中良(1988—), 男, 安徽人, 在读硕士, 从事含能材料化学研究。

($M_x(NH_4)_{1-x}ClO_4$)，利用扫描电镜(SEM)、X射线衍射仪(XRD)对复盐的微观形貌和晶体结构进行了表征，并用差示扫描量热法(DSC)方法对原料(M_xClO_4 和AP)和产物($M_x(NH_4)_{1-x}ClO_4$)的热分解性能进行了分析。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

M_xClO_4 ：上海阿拉丁试剂有限公司，分析纯；AP：大连拓维国际经贸有限公司，粒度(100~150 μm)，分析纯；硬脂酸钠：北京鹏彩精细化工有限公司，分析纯。

SEM：BCPCAS-4800冷场发射扫描电镜；XRD：日本理学D/MAX2rB型X射线衍射仪，使用Cu靶， $K\alpha$ 射线，射线管电压40 kV，电流30 mA；DSC：Mettler-Toledo AG 2005型差示扫描量热仪。

1.2 AP基复盐的制备

1.2.1 制备原理

表面活性剂是两亲分子，具有乳化和增溶的作用。在水溶液中，表面活性剂的亲水基朝向水分子，当AP和 M_xClO_4 加入到表面活性剂溶液中时，以AP和 M_xClO_4 无机盐离子形成的核为中心，疏水基指向胶团外部形成类似于W/O乳状液，然后在超声水浴降温条件下，使溶液形成过饱和溶液，从而使复盐晶体结晶析出。

1.2.2 制备步骤

取相对水质量2%的表面活性剂硬脂酸钠，加入到一定量的蒸馏水中，用磁力搅拌器加热搅拌(温度设定为62 $^{\circ}C$ ，搅拌速度为200 rad/min)，待溶液澄清后，将相对水质量35%的AP加入到上述溶液中，加热搅拌至溶液呈微乳状后，再将相对水质量65%的 M_xClO_4 加入到上述溶液中，继续搅拌40 min使其溶液充分混合均匀，然后将反应器放入超声波中超声并水浴降温，以6 $^{\circ}C/min$ 的速度使溶液降到25~30 $^{\circ}C$ 时，停止降温，真空抽滤，烘干，过120目筛，即可制得AP基复盐样品。复盐制备工艺流程如图1所示。

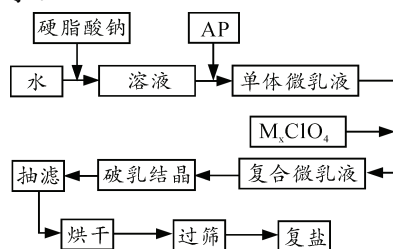


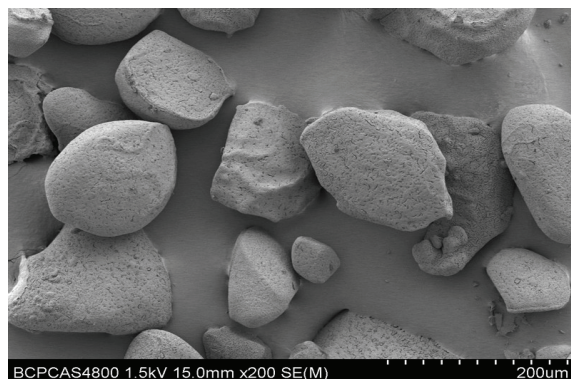
图1 制备 $M_x(NH_4)_{1-x}ClO_4$ 的工艺流程简图

2 结果与讨论

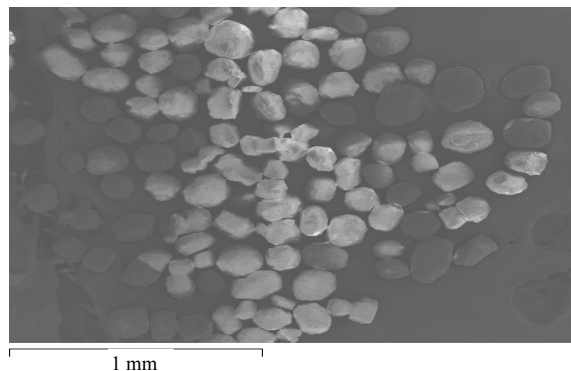
2.1 AP基复盐的表征

2.1.1 SEM分析

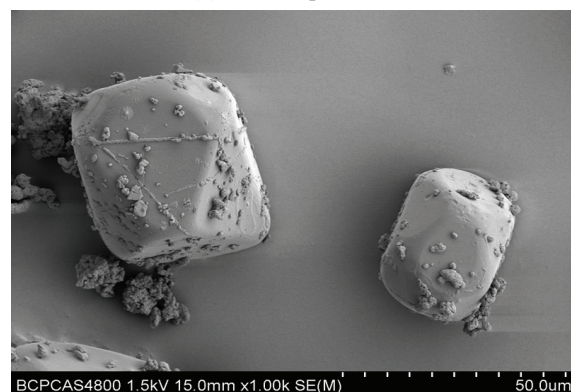
对2种原材料和制备的AP基复盐样品进行微观形貌分析，结果如图2所示。



(a) raw M_xClO_4 powders



(b) raw AP powders



(c) $M_x(NH_4)_{1-x}ClO_4$ particles

图2 样品晶体SEM照片

由图2可知， M_xClO_4 的晶体呈椭球形，但晶体表面粗糙，棱角多，粒度分布不均匀，晶体缺陷多。AP晶体呈近似球形。AP基复盐氧化剂呈规则多面体形，表面光滑完整，晶体结构致密，晶形一致性好，粒度分布均匀。说明工艺中表面活性剂在复盐晶体的生成过程中，改变了复盐晶体的表面自由能，影响了各个晶面的生长速率，同时具有增溶作用，

对复盐混合体系的过饱和度起到了一定的缓减；同时超声波有效减小了复盐结晶的介稳区宽度，具有分散作用，降低了晶体生长的各向异性，从而改善了复盐晶体的形貌和粒径。

2.1.2 XRD

对制备的 AP 基复盐进行 XRD 能谱分析，结果如图 3 所示。

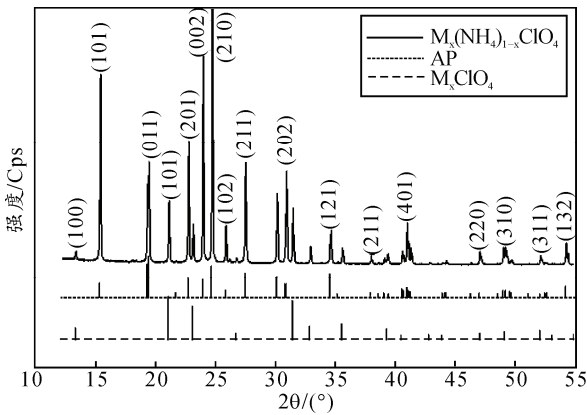


图 3 AP、 M_xClO_4 和 AP 基复盐的 XRD 谱图

由图 3 可知，通过测得的样品谱图得到复盐的衍射主峰出现在 $d=3.603\ 2\ \text{\AA}$ ($I\%=100$), $d=3.716\ 0\ \text{\AA}$ ($I\%=76.6$), $d=5.726\ \text{\AA}$ ($I\%=59.1$), $d=3.911\ 2\ \text{\AA}$ ($I\%=41.1$)。通过与 JCPDS 卡片标准图谱对比，上述图谱为 $M_x(NH_4)_{1-x}ClO_4$ 晶体的特征衍射谱。此外，还可以看出 AP 基复盐的 (210)、(002)、(101) 晶面的衍射峰峰形尖锐，峰强度高，说明晶化程度高，晶形完整，和 SEM 测试的结果符合。

经计算机程序对粉末衍射数据进行指标化后，得到该复盐的属于正交晶系，其平均晶格常数为 $a=9.878\ 9\ \text{\AA}$, $b=6.758\ 6\ \text{\AA}$, $c=7.118\ 8\ \text{\AA}$ ，进一步说明了晶体对称性高。

2.2 AP 基复盐的热分解

条件：粉末样品，样品质量为 $(1\pm 0.1)\ \text{mg}$ ，样品放在 $40\ \mu\text{L}$ Al 坩埚中并盖上带有小孔的盖子，温度范围为 $40\sim 550\ \text{^\circ C}$ 之间，升温速率为 $10\ \text{^\circ C/min}$ ，氮气气氛，流量为 $50\ \text{mL/min}$ ，对 AP、 M_xClO_4 和 AP 基复盐的热分解特性测试。结果如图 4、图 5。

由图 4 和图 5 可见，在 $40\sim 550\ \text{^\circ C}$ 范围内， M_xClO_4 的特征峰由分步失结晶水峰温 ($91.5\ \text{^\circ C}$, $146\ \text{^\circ C}$)、熔化峰温 ($246.5\ \text{^\circ C}$) 和分解放热峰温 ($510.0\ \text{^\circ C}$) 组成^[5]。AP 的特征峰由晶型转化峰温 ($246\ \text{^\circ C}$) 和第 1 阶段的分解放热峰温 ($310.5\ \text{^\circ C}$)、第 2 阶段的分解放热峰温 ($412.4\ \text{^\circ C}$) 组成^[12]。

机械混合物中， M_xClO_4 的吸热峰弱化，熔化峰峰顶温度降到 $189.8\ \text{^\circ C}$ ，分解放热峰基本没有变化，

说明机械混合物中 M_xClO_4 晶体的存在；AP 的晶型转化峰消失，第 1 阶段和第 2 阶段的分解放热峰变为 1 个特征峰，说明混合物中晶体的一致性差，有多种微观结合状态。

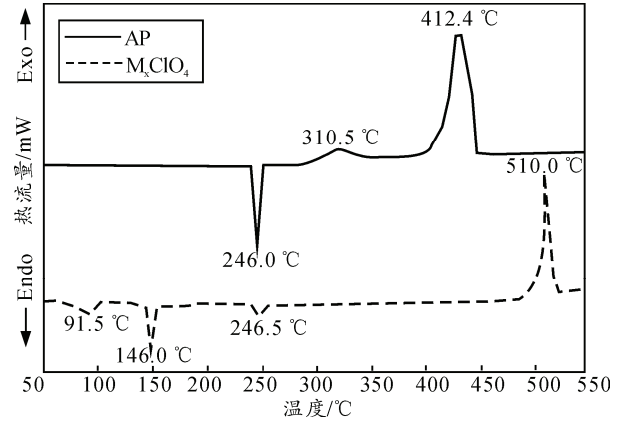


图 4 AP 和 M_xClO_4 的 DSC 曲线

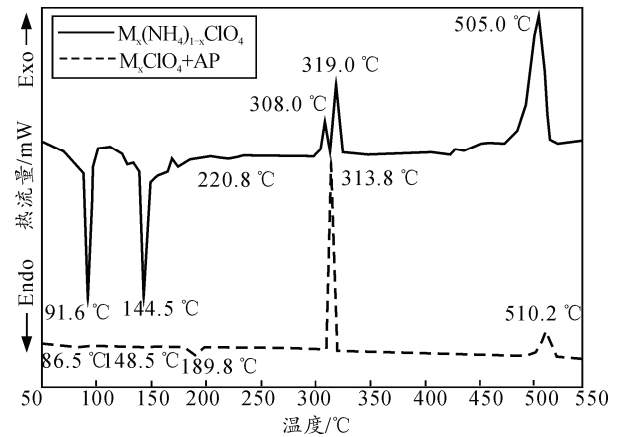


图 5 M_xClO_4+AP 和 $M_x(NH_4)_{1-x}ClO_4$ 的 DSC 曲线

$M_x(NH_4)_{1-x}ClO_4$ 只有 2 个明显的吸热峰温 ($91.6\ \text{^\circ C}$, $144.5\ \text{^\circ C}$)，其对应于复盐分步失结晶水的过程，分解放热特征峰温分别前移至 308.0 、 319.0 、 $505.0\ \text{^\circ C}$ ，其中峰温 308.0 、 $319.0\ \text{^\circ C}$ 为连续放热峰，并且峰型尖锐，说明复盐热分解性能好。AP 晶型转化峰和 M_xClO_4 熔化峰都弱化，说明这 2 种原材料处于复盐的状态，与 XRD 的测试结果一致。复盐特征温度的变化，说明 M_xClO_4 在复盐中起到了晶型稳定剂和催化剂的作用，并且 2 种物质发生了相互反应^[13]。

3 结论

1) 笔者采用微乳液-水热结合法，通过工艺参数控制和对复盐样品 SEM 分析，得到了呈规则多面体形态，表面光滑完整，晶体结构致密，晶形一致性好的 AP 基复盐晶体，从而可以推断复盐氧化剂可降低含能材料的感度和流变性能。