

文章编号: 1006-9941(2002)04-0148-05

纳米级过渡金属氧化物对高氯酸铵催化性能的研究

罗元香, 陆路德, 汪信, 杨绪杰, 刘孝恒
(南京理工大学化工学院, 江苏南京 210094)

摘要: 用热分析法考察了纳米级过渡金属氧化物对含能材料高氯酸铵(AP)的催化分解作用。结果表明,对于一元过渡金属氧化物,纳米CuO的催化效果最明显,其催化活性与其制备方法和微结构有关。其中分散性较好的球形纳米CuO,催化活性最强,使AP的高温分解峰温前移93.19℃,分解放热量由 $590.12 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ 增至 $1420 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ 。掺杂5% Cu^{2+} 的纳米 Fe_2O_3 对AP分解的催化活性大大增强,使AP的高温分解峰温由原来前移约35℃增至约78℃,进一步前移43℃之多。分解放热量也由掺杂前的 $980.50 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ 增至 $1230 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ 。同一元过渡金属氧化物相比,某些多元过渡金属氧化物的催化活性更高。特别是化合物1,使AP的高温分解峰温下降了110℃之多,分解放热量增至 $1470 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

关键词: 纳米级过渡金属氧化物; 掺杂; 高氯酸铵; 催化性能

中图分类号: O614

文献标识码: A

1 引言

推进剂的燃烧是推进技术的核心,为了改善推进剂的燃烧性能,人们探讨了多种调节燃烧性能的方法,而使用少量催化剂则是调节推进剂燃烧性能的最佳途径。研究含能材料的热分解特性可推测推进剂的燃烧特性,国内外许多学者为此做了大量研究工作^[1,2]。

高氯酸铵(AP)作为复合固体推进剂的高能组分,它在AP系推进剂中占有60%~80%的比例,其特性对推进剂的性能至关重要。尤其是AP的热分解特性与推进剂燃烧特性密切相关,因此研究催化剂对AP热分解的催化作用可预估催化剂对AP系推进剂的催化效果^[3-5]。

纳米催化剂因粒径小,比表面积大,催化活性高而成为国内外研究的热点。在推进剂领域,已研究过多种纳米级过渡金属氧化物对推进剂的催化作用^[6-8]。但现有文献很少报道纳米材料的微结构和某些新型多元过渡金属氧化物对推进剂的催化作用。而纳米材料

的微结构对材料性能的影响规律也是材料科学的研究前沿之一^[9]。为了获得活性更高的燃烧催化剂体系,我们制备了纳米级一元过渡金属氧化物、掺杂过渡金属氧化物和多元过渡金属氧化物,采用热分析法研究了它们对AP的催化作用。本文系统报道了这些纳米级过渡金属氧化物对AP的催化分解作用。

2 实验

本研究所用的纳米材料 Fe_2O_3 、 PbO 、 Bi_2O_3 、各种微结构的CuO、多种掺杂的纳米 Fe_2O_3 以及多元过渡金属氧化物化合物1、化合物2、化合物3、化合物4均为本实验室制备。

高氯酸铵催化分解由Shimadzu DTA-TG-50型(日本津岛公司)热分析仪测定。AP粒度约100 μm ,AP和催化剂质量比为98:2,热分析的试样量小于2 mg,升温速率为 $20 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$,参比物 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$,氮气气氛, N_2 流速 $20 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$,样品装在常压开口铝坩埚里。

3 结果与讨论

3.1 纳米级一元过渡金属氧化物对AP的催化分解作用

图1为AP和不同种类纳米级一元过渡金属氧化

收稿日期: 2002-08-22; 修回日期: 2002-09-10

基金项目: 国防科工委重点基础项目(J1800E004)

作者简介: 罗元香(1965-),女,讲师,在职博士,主要从事火炸药用纳米催化剂研制。

物混合物的 DTA 曲线。图 1 表明：(1) AP 的热分解可分为三个过程：低温分解(350 °C 以下)、升华和高温分解(350 ~ 450 °C)。(2) 纳米 Fe₂O₃、PbO、Bi₂O₃ 和 CuO 对 AP 晶型转变温度(约 244 °C)无明显影响,但使 AP 分解反应的起始温度、高温分解峰温、低温分解峰温(纳米 PbO 除外)以及 AP 分解的终止温度提前,特别是高温分解峰温提前显著,而且热分解反应的激烈程度也大大提高。这说明这些纳米级一元过渡金属氧化物均能较强地催化 AP 的分解,并且有效提高含 AP 推进剂的燃速。其中纳米 CuO 的催化效果最明显,它使 AP 高温分解峰温下降了约 85 °C,分解放热量增至 1 300 J · g⁻¹。为此,我们进一步研究了纳米 CuO 的制备方法、微结构和含量对 AP 的催化分解作用。

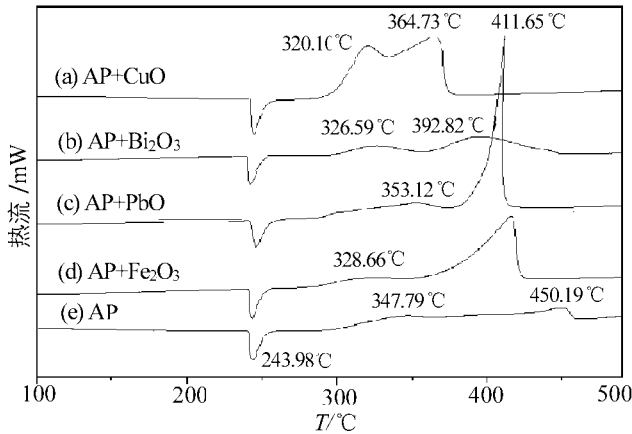


图 1 纳米级一元过渡金属氧化物对 AP 催化分解的 DTA 曲线

Fig. 1 DTA curves of AP decomposition by the nanocrystalline mono-transition metal oxides catalyst

3.2 纳米 CuO 的制备方法、微结构对 AP 的催化分解作用

3.2.1 纳米 CuO 的制备方法对 AP 的催化分解作用

图 2 为 AP 与不同方法制备的纳米 CuO 混合物的 DTA 曲线。纳米 CuO 的制备方法以及由 Scherrer 公式计算的平均粒径列入表 1 中。根据其 TG 曲线(TG 曲线略),除 L₂[#] 氧化铜使 AP 在低温段的分解量基本无变化外(约 30%),另外三种纳米 CuO 样品均使 AP 在低温段的分解量由 30% 增至 45% ~ 50%。从图 2 和表 1 可以看出,不同方法制备的纳米 CuO 对 AP 分解反应的催化作用均较强。与液相沉淀法制备的 L₁[#] 相比,固相法制备的纳米 CuO 虽使 AP 高温分解反应的起始温度提前程度更大,但使高温分解峰的峰形发

生变化,而且高温分解反应的终止温度滞后。高温分解峰峰形的变化可能是由纳米粒子的宽分布引起的,用液相沉淀法制备纳米 CuO 时,若采用高温焙烧前驱体,也会使 AP 高温分解峰的峰形发生类似的变化(见图 2 曲线(b))。以上研究结果表明,采用易于工业化生产的液相沉淀法可获得催化活性高的纳米 CuO。为此,我们采用改进的液相沉淀法制备了微结构不同的纳米 CuO,并研究了它们对 AP 的催化分解作用。

表 1 纳米 CuO 的制备方法和平均粒径

Table 1 Preparing methods and average grain sizes of the nanocrystalline CuO

样品号	L ₁ [#]	L ₂ [#]	S ₁ [#]	S ₂ [#]
制备方法	液相沉淀法	液相沉淀法(高温焙烧)	固相直接分解法	低温固相配合法
平均粒径/nm	23	65	55	38

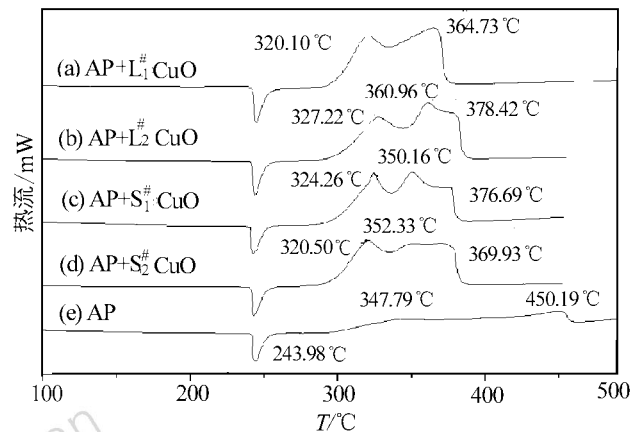


图 2 不同方法制备的纳米 CuO 对 AP 催化分解的 DTA 曲线

Fig. 2 DTA curves of AP decomposition by the nanocrystalline CuO catalyst prepared by different methods

3.2.2 纳米 CuO 的粒径对 AP 的催化分解作用

图 3 和图 4 分别为 AP 和不同粒径的纺锤形纳米 CuO 混合物的 TG 和 DTA 曲线。图 3 和图 4 表明:不同粒径的 CuO 对 AP 分解反应的影响不同。从图 3 可以看出,纳米 CuO 的原始粒径越小,分解反应的起止温度提前程度越大。而且 AP 在低温段的分解量也有较大的差异,其中 AP 和 AP 与 65 nm CuO 的混合体系在低温段分解约 30%,而 AP 与 19 nm CuO 的混合体系以及 AP 与 23 nm CuO 的混合体系在低温段的分解量已达 46%。这说明粒径较小的纳米 CuO 比表面积大,催化活性强,使其对吸附在 AP 表面的 NH₃ 和

HClO_4 的低温反应也有较强的催化作用。图4表明,不同粒径的CuO使低温分解峰温随CuO原始粒径的减小提前程度有所增大,而在高温分解段粒径对峰温的影响不明显,但65 nm的CuO则使AP的高温分解峰的峰形发生了变化。可能是高温处理的CuO因生长不均匀或长径比的变化而较大地改变了高温分解机理。

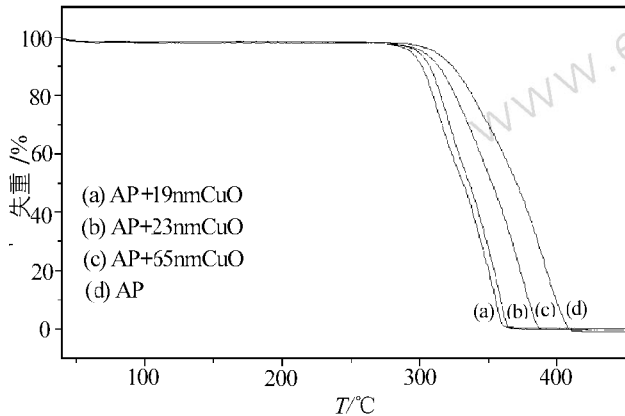


图3 不同粒径的纳米CuO对AP催化分解的TG曲线

Fig. 3 TG curves of AP decomposition by the nanocrystalline CuO catalyst with different size

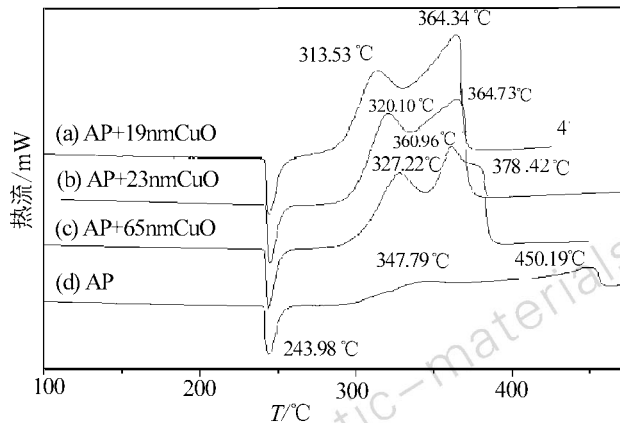


图4 不同粒径的纳米CuO对AP催化分解的DTA曲线

Fig. 4 DTA curves of AP decomposition by the nanocrystalline CuO catalyst with different size

3.2.3 纳米CuO的形貌对AP的催化分解作用

图5为AP和粒径相近但形貌不同的纳米CuO混合物的DTA曲线。图5表明,不同形貌的纳米CuO对AP分解反应的催化作用均较强,其中分散性良好的纺锤形纳米CuO可使AP的高温分解峰温前移85.85°C,分解放热量由 $590.12 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ 增至

$1430 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$,略优于团聚严重的球形纳米CuO(高温分解峰温前移84.84°C,分解放热量增至 $1400 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$)。而分散性较好的球形纳米CuO,催化活性最强,可使AP的高温分解峰温前移93.19°C,分解放热量也增至 $1420 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$,远高于文献[7]报道的 $774.01 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ 。此外,我们还研究了CuO的含量对AP热分解的影响。结果表明,CuO的含量对AP的分解无明显影响。因为2%的CuO能使AP的高温分解峰温下降约85°C之多,而含量增至5%时,其高温分解峰温仅继续下降10°C。

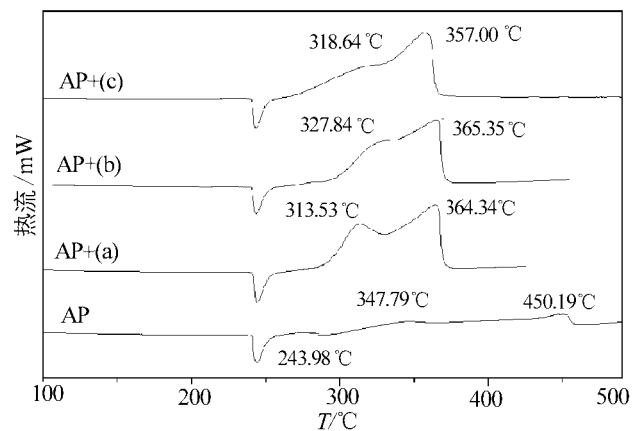


图5 不同形貌的纳米CuO对AP催化分解的DTA曲线

a—19 nm 纺锤形CuO, b—16 nm 团聚的球形CuO, c—13 nm 分散性较好的球形CuO

Fig. 5 DTA curves of AP decomposition by the nanocrystalline CuO catalyst with different morphology
a—19 nm CuO(ellipsoid), b—16 nm CuO(ball with agglomeration), c—13 nm CuO(ball with better dispersion)

3.3 掺杂过渡金属氧化物的纳米级 Fe_2O_3 对AP的催化分解作用

Fe_2O_3 是一种重要的催化剂,有关纳米级 Fe_2O_3 的制备和催化性能研究的报道较多。在固体推进剂领域,它也是一种重要的燃烧催化剂,关于纳米级 Fe_2O_3 的制备及其燃烧催化性能的研究也有报道。但掺杂纳米级 Fe_2O_3 对AP催化性能的研究却未见报道。图6是AP分别与纳米 Fe_2O_3 和不同掺杂离子的纳米 Fe_2O_3 混合物的DTA曲线。图6表明,纳米 Fe_2O_3 掺杂金属离子 Zn^{2+} 后其催化性能略有下降。但掺杂过渡金属离子 Cu^{2+} 和 Co^{2+} 后,其催化性能大大提高。特别是掺杂了 Cu^{2+} 后,其高温分解峰温由原来前移约35°C增至约78°C,进一步前移43°C之多。而且热分解反应的激烈程度也大大提高,分解放热量由掺杂前

的 $980.50 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ 增至 $1\,230 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ 。这说明掺杂 5% Cu^{2+} 的纳米 Fe_2O_3 对 AP 的催化活性大大增强。因此这类催化剂有望较大地提高含 AP 推进剂的燃速。

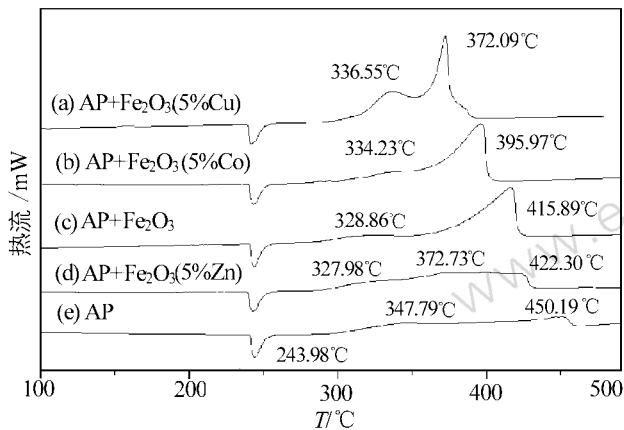


图6 掺杂过渡金属氧化物的纳米级 Fe_2O_3 对 AP 催化分解的 DTA 曲线

Fig. 6 DTA curves of AP decomposition by the nanocrystalline Fe_2O_3 with doping transition metal oxides

3.4 纳米级多元过渡金属氧化物对 AP 的催化分解作用

为了研制活性更高的催化剂体系,我们制备了一系列多元过渡金属氧化物,图7为 AP 和几种典型的纳米级多元过渡金属氧化物催化剂体系混合物的 DTA 曲线。由图7可以看出,化合物1、化合物2和化合物4对 AP 热分解的催化活性很强,特别是化合物1,使 AP 的高温分解峰温下降了 $110 \text{ }^\circ\text{C}$ 之多,分解放热量增至 $1\,470 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$,因此在 AP 系推进剂中使用这类催化剂有望更大地提高含 AP 推进剂的燃速。

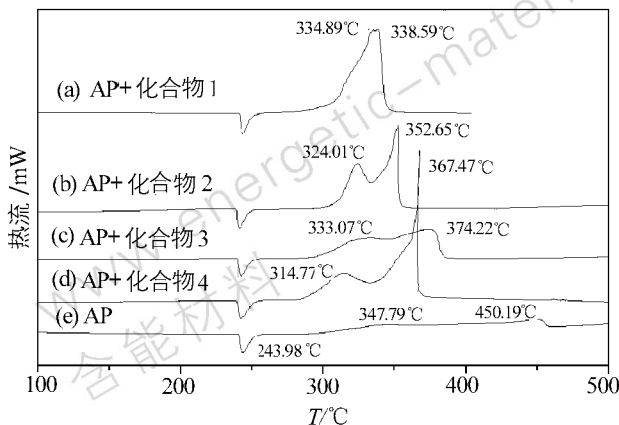


图7 多元过渡金属氧化物对 AP 催化分解的 DTA 曲线
Fig. 7 DTA curves of AP decomposition by the nanocrystalline multi-transition metal oxides catalyst

4 结论

用热分析法研究了纳米级过渡金属氧化物对 AP 系推进剂主要组分高氯酸铵的催化分解作用。结果表明,纳米级 Fe_2O_3 、 PbO 、 Bi_2O_3 和 CuO 均能较强烈地催化 AP 的分解,其中纳米 CuO 的催化效果最明显,而且纳米 CuO 对 AP 的催化活性与其制备方法和微结构有关,采用改进沉淀法制备的分散性较好的球形纳米 CuO 的催化活性最高,可使 AP 的高温分解峰温前移 $93.19 \text{ }^\circ\text{C}$,分解放热量增至 $1\,420 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ 。掺杂 5% Cu^{2+} 的纳米 Fe_2O_3 可使 AP 分解的催化活性大大增强,使 AP 的高温分解峰温进一步前移 $43 \text{ }^\circ\text{C}$ 之多,分解放热量由掺杂前的 $980.50 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ 增至 $1\,230 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ 。同一元过渡金属氧化物相比,某些多元过渡金属氧化物的催化活性更高。特别是化合物1,使 AP 的高温分解峰温下降了 $110 \text{ }^\circ\text{C}$ 之多,分解放热量增至 $1\,470 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$,因此在 AP 系推进剂中使用这类催化剂有望更大地提高含 AP 推进剂的燃速。

参考文献:

- [1] Feng H T, Mintz K J, Augsten R A, et al. Thermal analysis of brached GAP[J]. *Thermochemica Acta*, 1998, 311: 105.
- [2] Arisawa H, Brill T B. Thermal decomposition of energetic materials 71: Structure-decomposition and kinetic relationships in flash pyrolysis of glycidyl azide polymer (GAP) [J]. *Combustion and Flame*, 1998, 112: 533.
- [3] 安红梅,刘云飞,李玉平,等. 过渡金属氧化物对 HNIW 单元推进剂燃烧的催化研究[J]. *火炸药学报*, 2000, 23(4): 27.
- [4] 田德余,朱慧,邓鹏图,等. 新型含铜催化剂对 RDX/HTPB 推进剂燃速影响的研究[J]. *推进技术*, 1995, 16(6): 74.
- [5] 刘静峰,田德余,邓鹏图,等. 超微细 Cu_2O 对 RDX/AP/HTPB 推进剂组分热分解特性影响的研究[J]. *火炸药学报*, 1998, 21(2): 1.
- [6] 洪伟良,赵凤起,刘剑洪,等. 纳米 PbO 和 Bi_2O_3 粉的制备及对推进剂燃烧性能的影响[J]. *火炸药学报*, 2001, 24(3): 7.
- [7] 张汝冰,刘宏英,李凤生. 复合纳米材料制备研究(II) [J]. *火炸药学报*, 2000, 23(1): 59.
- [8] 马风国,季树田,吴文辉,等. 纳米氧化铝为燃速催化剂的应用研究[J]. *火炸药学报*, 2000, 23(2): 13.
- [9] Puentes V F, Krishnan K M, Alivisatos A P. Colloidal nanocrystal shape and size control: the case of Cobalt [J]. *Science*, 2001, 291: 2115.

Study of Catalytic Activity of Nanocrystalline Transition Metal Oxides on NH_4ClO_4

LUO Yuan-xiang, LU Lu-de, WANG Xin, YANG Xu-jie, LIU Xiao-heng

(College of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: Catalytic activity of nanocrystalline transition metal oxides on the decomposition of energetic material NH_4ClO_4 (AP) is investigated by thermal analysis. Results indicated that the nanocrystalline CuO powders have most strongly catalytic activities comparing with other mono-metal oxides. Moreover, the catalytic activities of the nanocrystalline CuO powders on the decomposition of AP have relationship with preparing methods and the microstructure of nanocrystalline CuO powders. Among them, the catalysis of the spherical shape nanocrystal CuO powders with better dispersion on AP decomposition is the strongest, and it can made the higher temperature peak of AP decomposition drop down $93.19\text{ }^\circ\text{C}$ and made thermal power rise to $1\,420\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ by $590.12\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$. Nanocrystalline Fe_2O_3 with doping with Cu^{2+} (5%) can greatly enhance its catalytic activity on the decomposition of AP, and it made the higher temperature peak of AP decomposition drop down $78\text{ }^\circ\text{C}$ by $35\text{ }^\circ\text{C}$ (continuing dropping $43\text{ }^\circ\text{C}$), and made thermal power rise to $1\,230\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ by $980.50\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$. Compared with mono-metal oxides, some new multi-metal oxides have more strongly catalytic activities. Especially compound 1, it made the higher temperature peak of AP decomposition drop down more $110\text{ }^\circ\text{C}$ and made thermal power rise to $1\,470\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$.

Key words: nanocrystalline transition metal oxide; doping; NH_4ClO_4 ; catalytic activity