

文章编号: 1006-9941(2005)05-0273-05

纳米过渡金属粉对 AP 热分解的催化作用

杨 毅, 曹新富, 刘磊力, 刘宏英, 李凤生

(南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094)

摘要: 采用化学溶液还原法分别制备了一定晶型的纳米金属粉 Ni、Cu、Co, 研究了纳米过渡金属对 AP 热分解的影响。通过对纳米过渡金属粉与 AP 复合粒子的热分析测试发现: 纳米 Ni 和 Cu 粉对 AP 热分解的催化作用随着其含量的增加而增加, 并有使 AP 的高低温分解峰温重叠在一起的趋势; 纳米 Co 粉在含量为 5% 左右(质量百分数)对 AP 最好的催化效果, 使 AP 高低温热分解峰温重叠在 288 °C 左右同时进行。研究发现, 纳米过渡金属与 AP 的分解碎片 NH_3 形成络合物的分裂能大小顺序与其催化 AP 热分解程度一致: $\text{Co} > \text{Cu} > \text{Ni}$ 。

关键词: 物理化学; 纳米材料; 过渡金属; 高氯酸铵; 催化作用; 热分解

中图分类号: TJ763; TQ426.8; TF123.2

文献标识码: A

1 引 言

过渡金属是一类特殊金属, 其价电子结构特别, 它们的原子或离子具有 $(n-1)d, ns$ 和 np 共 9 个价电子轨道, 可接受配位体孤对电子的条件。因此, 它们的原子和离子有形成络合物的倾向, 通常在参与催化反应时形成络合物。纳米材料和纳米技术的发展, 为过渡金属在催化领域的广泛应用提供了良好条件。如纳米 Ni 粉用作催化材料时, 由于其尺寸小、比表面积大、活性中心多, 表现出极高的催化效率和选择性, 在有机物如环戊二烯、苯、硝基苯等的催化加氢和 2-丙醇二酸的催化脱氢等方面有着广泛的应用^[1,2]。在芳基硼酸与芳基溴的偶联反应中, 纳米 Ni 以介于零价和二价之间的中间价态来催化偶联反应, 形成可能起作用的一 $\text{Ni}-\text{O}_2-\text{Ni}-\text{Ni}$ —活性中心, 这种中间态 Ni 催化活性高且稳定性好, 同时由于有少量氧的配位, 有利于提高 Ni 插入 C—Br 键的活性, 促使偶联反应顺利进行^[3]。

此外, 在固体火箭推进剂研究中, 国外有资料报道^[4]加入少量纳米 Ni 粉, 其燃烧效率有较大提高, 燃烧速度显著增加。但目前有关纳米过渡金属粉在固体火箭推进剂中的应用研究报道极少。

为了研究纳米过渡金属粉对固体推进剂燃烧性能的影响, 本文制备了三种纳米过渡金属 Ni、Cu 和 Co, 并将其与固体推进剂中的重要组成部分高氯酸铵 (AP) 制成复合粒子, 研究 AP 的热分解情况, 考察纳

米过渡金属粉在复合粒子中的含量对其催化性能的影响, 探讨了纳米过渡金属粉的催化作用机理。

2 实验部分

2.1 实验药剂与仪器

氯化镍 ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 化学纯, 江阴化学试剂厂。85% 水合联氨 ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), 分析纯, 上海凌峰化学试剂有限公司。碳酸钠 (Na_2CO_3) 与碳酸氢钠 (NaHCO_3), 分析纯, 上海宏图化学试剂厂。聚乙烯吡咯烷酮 (PVP), 分析纯, 天津瑞金特化学品有限公司。氯化铜 ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 与氯化钴 ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 分析纯, 上海振欣试剂厂。 KBH_4 , 分析纯, 上海久亿化学试剂有限公司。

GL-20G-II 型高速冷冻离心机, 上海安亭科学仪器厂。D8 型 X 射线衍射仪, 德国 Bruker 公司。日本 H-800 型透射电子显微镜 (日本日立公司)。日本 DTA-50 型差热分析仪 (DTA), 实验样品量小于 2.00 mg, 常压铝质开口坩埚, $20\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的升温速率, $20\text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ 流动氮气气氛。

2.2 纳米金属粉的制备

将 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶液和 $\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{NaHCO}_3$ 缓冲溶液加入到三口烧瓶中混合, 调节 pH 值, 然后加入适量 PVP 表面活性剂。水浴加热至 $70\text{ }^\circ\text{C}$, 在中速电动搅拌下向上述溶液中缓慢滴加 NiCl_2 溶液, 加完后继续反应 30 min。将所得沉淀高速离心分离, 分别用蒸馏水、氨水和乙醇洗涤三次后, 低温真空干燥, 得到灰黑色粉末, 即为纳米 Ni 粉。

将 KBH_4 和 NaOH 溶液按比例混合。在 CuCl_2 溶液中加入适量络合剂和分散剂, 然后在快速搅拌下缓

收稿日期: 2005-04-22; 修回日期: 2005-05-26

基金项目: 国家自然科学基金 (50306008); 江苏省自然科学基金 (BK2003421); 总装预研项目 (41328030507)

作者简介: 杨毅 (1973-), 男, 讲师, 博士, 主要从事纳米、微米材料制备及应用研究。e-mail: yyi301@126.com

慢加入 KBH_4 和 NaOH 混合溶液。待反应一段时间后,将所得沉淀高速离心分离,用蒸馏水和乙醇洗涤三次,低温真空干燥得到深红色粉末,即为纳米 Cu 粉。

将 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶液和 NaOH 溶液加入到三口烧瓶中混合,调节 pH 值,然后加入适量表面活性剂。在中速搅拌下向上述溶液中缓慢滴加 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的乙醇溶液,加完后反应 30 min。将所得反应液高速离心分离,分别用蒸馏水、氨水和乙醇洗涤沉淀三次后,低温真空干燥,即得到灰黑色纳米 Co 粉。

2.3 纳米金属粉与 AP 的复合粒子制备

研磨复合法制备纳米金属粒子与 AP 的复合粒子。首先将新制备并保存于乙醚中的纳米金属粉超声分散 10 min; 将 AP 置于玛瑙研钵中,仔细研磨 15 min。然后将超声分散好的纳米金属粉加入 AP 中,继续超声分散 5 min,并在乙醚存在的条件下研磨 15 min。最后将经过研磨的纳米金属粉与 AP 的混合物,放入真空干燥箱中真空干燥。待完全干燥后,继续研磨 10 min,得纳米金属粉与 AP 的复合粒子。

纳米金属粉保存于溶剂中,可防止氧化,并可最大限度地保持良好的分散状态。因为纳米粉体在干燥过程中会发生不同程度地团聚现象,影响纳米粉体特性的发挥,故将不经干燥纳米金属粉直接与 AP 进行复合,纳米金属粉可较好地附着于 AP 晶体表面(见图 1),最大限度地发挥其催化作用。图中大颗粒为 AP 晶体,经 EDS 检测,AP 晶体表面附着的小颗粒为金属粉。

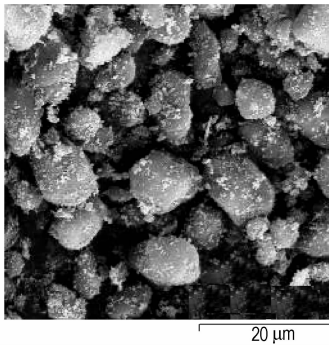


图 1 纳米金属粉与 AP 复合粒子的 SEM 照片

Fig. 1 SEM image of nanometer-metal/AP composite particles

3 结果与讨论

3.1 纳米 Ni 粉的结构及催化性能

3.1.1 纳米 Ni 粉的表征

采用德国 Bruker D8 型 X 射线衍射仪对纳米 Ni 样品进行慢扫描分析(Cu 靶, $K_\alpha = 0.14645 \text{ nm}$),图 2 为纳米 Ni 粉的 X 射线衍射图。由图 2 可知,纳米 Ni 粉在 2θ 为 44.5° 、 51.8° 和 76.4° 左右有三个宽化衍射峰,与

$\text{Ni}(111)$ 、 $\text{Ni}(200)$ 、 $\text{Ni}(222)$ 晶面的标准卡片值相吻合。由于晶粒细小,衍射峰宽化。在图中无氧化 Ni 的衍射峰存在,说明纳米 Ni 粉在空气中未被明显氧化。

将制备得到并保存于无水乙醇中的纳米 Ni 粉,经超声分散后,滴于电镜 Cu 网上,用日本 H-800 型透射电子显微镜进行颗粒大小及形貌分析,图 3 为纳米 Ni 粉的透射电镜照片。由图 3 可知,纳米 Ni 粉基本呈球形,平均粒径约为 20 ~ 30 nm,大小比较均匀,分散性良好。

3.1.2 纳米 Ni 粉对 AP 的催化

为了解纳米 Ni 粉对 AP 热分解的催化性能,研究了纳米 Ni 粉的含量分别为 1%、5% 和 10% 时的 AP 复合粒子的热分解 DTA 曲线(见图 4)。由图 4 可知,纳米 Ni 粉含量为 1%、5% 和 10% 时,对应的高温放热峰峰温分别为 388.0°C 、 364.3°C 和 355.0°C ,可见随着纳米 Ni 粉含量的增加,高温放热峰峰温明显降低。这说明随着纳米 Ni 粉含量的增加,其对 AP 高温分解反应的催化作用增强。但是,AP 的低温放热峰峰温却随着纳米 Ni 粉含量的增加呈现先降低后增加的趋势。当纳米 Ni 粉含量为 1% 时,低温放热峰温为 317.5°C ,低于纯 AP 的放热峰温,纳米 Ni 粉对 AP 低温分解反应表现出一定的催化作用。而当含量超过 5% 时,低温放热峰温大于纯 AP 的放热峰温,纳米 Ni 粉对 AP 的低温分解反应表现出阻碍作用,而且含量越高,阻碍作用越强。当纳米 Ni 粉的含量达到 10% 时,AP 的高温放热峰和低温放热峰相连,重叠成一个高且大的放热峰。这是纳米 Ni 粉对 AP 高温分解反应的强烈催化作用及对 AP 低温分解反应产生抑制作用的双重作用结果,它表明此时低温和高温分解同时进行。因此说,随着含量增加,纳米 Ni 粉对 AP 高温热分解的促进作用增强。

3.2 纳米 Cu 粉的结构及催化性能

3.2.1 纳米 Cu 粉的表征

采用与 3.1.1 节相同的方法,对纳米 Cu 粉进行了 X 射线衍射测试,结果如图 5 所示。由图 5 可见,在 2θ 为 43.2° 、 50.30° 和 74.1° 左右有宽化衍射峰,与 $\text{Cu}(111)$ 、 $\text{Cu}(200)$ 和 $\text{Cu}(220)$ 晶面的标准卡片值相吻合。纳米 Cu 粉的 XRD 谱图中只有 Cu 的特征衍射峰,无其它杂质峰,说明制备得到的纳米 Cu 粉未被明显氧化。由于晶粒细小,衍射峰与一般衍射线相比宽化。

图 6 为纳米 Cu 粉的透射电镜照片。由图 6 可见,纳米 Cu 粉平均粒径约为 20 nm,大小均匀,分散性良好。

3.2.2 纳米 Cu 粉含量对其催化性能的影响

图 7 为不同含量纳米 Cu 粉与 AP 复合粒子的热分解 DTA 曲线,纳米复合粒子中纳米 Cu 粉含量分别

为 1% ,5% 和 10% 。由图 7 可知,纳米 Cu 粉的含量越大,放热峰越高。纳米 Cu 粉含量为 1% ,5% 和 10% 时,纳米 Cu 粉与 AP 复合粒子的低温放热峰温度分别为 293.4 °C ,287.6 °C 和 303.4 °C ,呈现先降低后增加的趋势,但是低温分解温度均低于纯 AP。说明在以上浓度范围内,纳米 Cu 粉对 AP 的低温热分解均显示催化作用,只是随含量的增加,催化作用强度先强后弱。

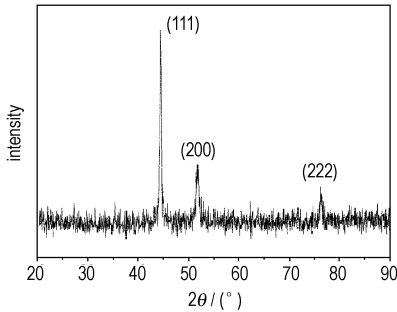


图 2 纳米 Ni 粉的 X 射线衍射图
Fig.2 XRD spectrum of nano Ni powder

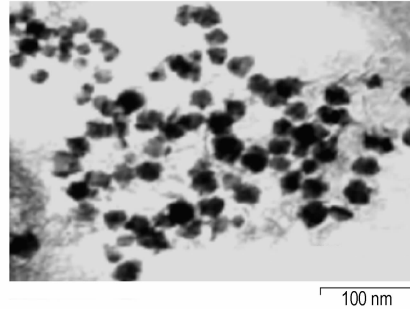


图 3 纳米 Ni 粉的 TEM 照片
Fig.3 TEM image of nano Ni powder

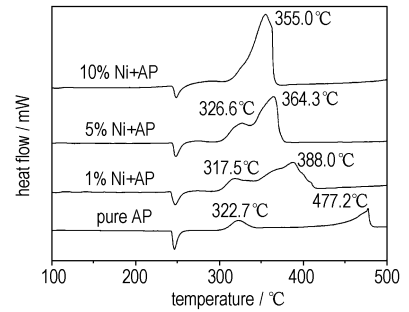


图 4 不同含量纳米 Ni 粉与 AP 复合粒子的 DTA 曲线
Fig.4 DTA curves of AP composite with nano Ni

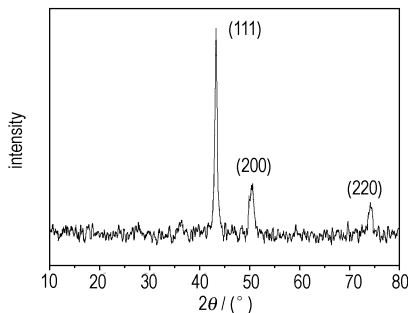


图 5 纳米 Cu 粉的 X 射线衍射图
Fig.5 XRD spectrum of nano Cu powder

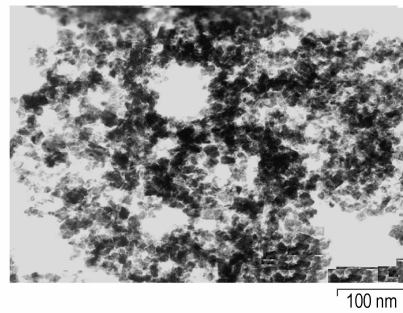


图 6 纳米 Cu 粉的 TEM 照片
Fig.6 TEM image of nano Cu powder

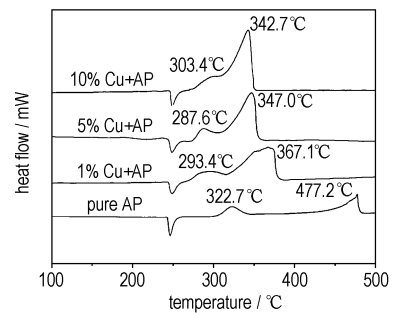


图 7 不同含量纳米 Cu 粉与复合粒子的 DTA 曲线
Fig.7 DTA curves of AP composite with nano Cu

3.3 纳米 Co 粉特征及其催化性能

3.3.1 纳米 Co 粉的表征

采用与 3.1.1 节相同的方法,对纳米 Co 粉进行了 X 射线衍射测试,结果如图 8 所示。由图 8 可见,在 2θ 为 48.6° , 52° , 55.6° 和 60.4° 左右有宽化衍射峰,与 Co (100) 、Co (111) 、Co (101) 和 Co (200) 晶面的标准卡片值相吻合。纳米 Co 粉的 XRD 谱图中只有 Co 的特征衍射峰,无其它杂质峰,说明制备得到的纳米 Co 粉未被明显氧化。由于晶粒细小,衍射峰与一般衍射峰相比宽化,表现出纳米材料的特征。

图 9 为纳米 Co 粉的透射电镜照片。由图 9 可见,纳米 Co 粒子呈典型的树枝状,形成非常有序的分枝,最小的分枝(分枝上的分枝)约为 10 nm。这种有序的

在对 AP 高温分解的影响上,当纳米 Cu 粉含量由 1% 增加至 5% ,AP 高温分解温度出现较大程度降低,说明催化作用随含量增加得到明显增强;当含量增加至 10% 时,AP 高温分解温度继续降低,但是降低的幅度变小,说明此时纳米 Cu 粉对 AP 高温分解的催化作用随含量增加而增强的程度已很小。而且,当纳米 Cu 粉的含量为 10% 时,低温放热峰和高温放热峰有重叠的趋势。

细小分支结构,保证了最小分支的纳米 Co 固定的分散状态,也有利于催化作用的有效发挥。

3.3.2 纳米 Co 粉含量对其催化性能的影响

图 10 为不同含量纳米 Co 粉与 AP 复合粒子的热分解 DTA 曲线,纳米复合粒子中纳米 Co 粉含量分别为 1% ,2% ,5% 和 10% 。

从图 10 中可见,各种含量的纳米 Co 粉均使 AP 的高温热分解峰大幅度提前(最长达 188.5°C),并都使 AP 的高温、低温分解峰出现重叠的现象,而以含量为 5% 时最为明显。同时,在纳米 Co 粉含量在 1% ~5% 时,随着含量增加,纳米 Co 的催化效果呈明显的上升趋势,这与纳米金属 Ni 和 Cu 粉的总体趋势一致;但在含量为 5% ~10% 时,纳米 Co 粉的催化效

果却表现出了随含量增加而下降的现象,表明纳米金属 Co 粉在含量为 5% 左右存在一个使 AP 热分解峰温降低幅度最大的含量值。

通过将纳米 Co 粉的含量(x)与所得的 AP 的热分解峰温(y)进行拟合,获得了二次曲线拟合系数 r^2 为 0.96 的方程: $y = 10278.54x^2 - 1305.29x + 329.53$, 并

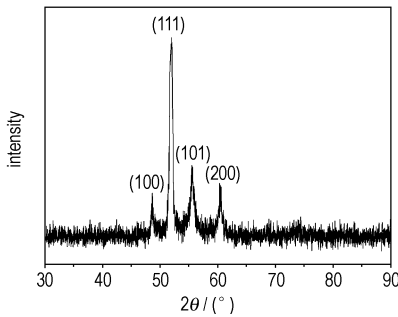


图8 纳米 Co 粉的 XRD 图
Fig. 8 XRD spectrum of nano Co powder

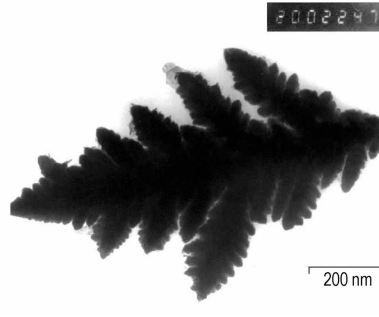


图9 纳米 Co 粒子的 TEM 照片
Fig. 9 TEM image of nano Co powder

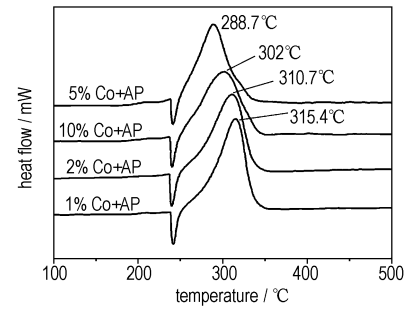


图10 不同含量纳米 Co 粉的 AP 复合粒子的 DTA 曲线
Fig. 10 DTA curves of AP composite with nano Co

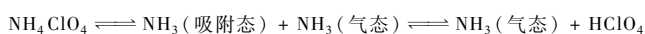
3.4 纳米过渡金属粉催化机理分析

纳米过渡金属粉不同程度地对 AP 的热分解产生了催化作用,并都有使 AP 的高温和低温分解峰重叠或重叠的趋势。研究的三种纳米过渡金属粉表现出的对 AP 高温热分解显著的催化作用,主要是三个方面的特性共同作用的结果:

一方面,与普通的金属的性质一样,纳米金属粉具有良好的导热性能。纳米金属粉与 AP 形成了分布均匀的复合粒子,有利于对反应热进行快速传导,从而促使 AP 的热分解加速,实现催化其热分解的目的。

另一方面,与一般的纳米材料相同,纳米金属粉具有很大的比表面积,并在表面存在很多的活性中心,这些活性中心可以促使纳米金属粉与 AP 热分解碎片发生反应。由于热分解反应的碎片通常是气态的自由基或活性很高的气体分子,与纳米活性中心的反应非常迅速,从而使整体的热分解反应加速。

第三方面,其催化作用与过渡金属元素本身的电子构型有密切关系。过渡元素的原子或离子具有共 9 个价电子轨道,这种电子构型具有接受配位体孤电子对的条件,它们的原子和离子具有形成络合物的倾向。同时,对于 AP 的热分解历程而言,一般认为其热分解是一种固-气多相反应,存在离解与升华的过程^[5,6]:



文献[7,8]研究认为,纳米金属在高温下可以与某些物质形成络合物。对于纳米过渡金属而言,由于

由 $dy/dx = 2 \times 10278.54x - 1305.29$ 得到纳米 Co 粉的含量为 6.35% 时,相应的最低分解温度为 288.09 °C。因此,综合考虑纳米 Co 粉对 AP 热分解峰温的降低程度和含量的关系,认为在本研究系统中纳米 Co 粉的含量在 5% 左右应该是最优的选择。

其特殊的电子构型和很多的表面活性中心,可以在 AP 热分解过程中与离解生成的气态或吸附态极性配体 NH_3 形成络合物^[9,10],从而实现其催化作用。络合物的形成有利于离解平衡向右移,促使反应加速,表现为分解峰温降低。根据 H. Bethe 提出的晶体场理论(CFT, crystal field theory): 过渡元素与配位场的作用时, d 轨道会发生分裂,有的轨道能量升高,有的降低; d 电子进入分裂轨道后的总能量往往低于未分裂轨道的总能量,这个总能量的降低值,就称为晶体场分裂能(稳定化能)^[11]。此能量越大,络合物越稳定。而过渡金属 Co、Cu 和 Ni 与 6 个 NH_3 配体形成的络合物($[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]$ 、 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]$ 和 $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]$)的分裂能分别为 275, 181 和 129 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。可以看到, Cu 和 Ni 的形成的络合物分裂能相对较低,与吸附态的 NH_3 形成络合物的活性较低,更容易与活性更高的气态 NH_3 形成络合物,因此表现为对 AP 高温热分解更好的催化效果,对其低温分解的催化作用不明显。AP 高温分解峰提前的幅度明显大于低温热分解的提前幅度,在热分解曲线上就表现为高温与低温分解峰具有重叠的趋势。与此不同的是, Co 与 NH_3 形成络合物的分裂能很大, NH_3 分子存在的状态对其络合物的形成速度影响不大,从而使 AP 的热分解完全提前到低温区进行,并表现为高温和低温热分解峰重叠的现象。对比三种纳米金属粉催化 AP 热分解的提前幅度,发现与它们的 NH_3 配体络合物的分裂能顺序一致: $\text{Co} > \text{Cu} > \text{Ni}$ 。

4 结 论

(1) 纳米 Ni 粉含量对 AP 催化性能有较大影响。随着含量增加,对 AP 高温热分解的催化作用增强,对其低温热分解的催化作用减弱;当含量超过 5% 时,纳米 Ni 粉表现出对 AP 低温热分解的抑制作用。这样,催化高温分解使其分解温度降低,抑制低温分解使其分解温度滞后,并最终使其高、低温分解峰重叠。

(2) 纳米 Cu 粉含量增加对 AP 高温热分解的催化作用增强,但对 AP 低温热分解的催化作用却是先强后弱。当纳米 Cu 粉的含量为 10% 时,低温放热峰和高温放热峰有重叠在一起的趋势。

(3) 纳米 Co 粒子的树状有序分支(最小分支约为 10 nm),保证了纳米 Co 分支的分散状态,有利于其催化作用的有效发挥。各种含量的纳米 Co 均使 AP 的高温 and 低温分解峰重叠在一起。纳米 Co 含量对其催化性能有一定影响,存在的最佳含量为 5% 左右,相应的 AP 热分解温度最低值在 288 °C 左右。

(4) 纳米过渡金属的催化作用与金属优良的导热性能和纳米材料表面大量的活性中心,以及过渡金属特殊的电子结构,并与 AP 的分解碎片 NH_3 分子形成络合物均有很大的关系。三种纳米金属粉对 AP 热分解的催化作用大小,与它们的 NH_3 配体络合物的分裂能顺序一致: $\text{Co} > \text{Cu} > \text{Ni}$ 。

参考文献:

- [1] CHEN K Z. Catalytic activity of nano-NiCe/5A catalyst in gas-phase benzene hydrogenation[J]. *Nanostructure Materials*,1997,8(2): 201-208.
- [2] 左东华,张志琨,崔作林. 纳米镍在硝基苯加氢中催化性能的研究[J]. *分子催化*,1995,9(4): 298-302.
- ZUO Dong-hua,ZHANG Zhi-kun,CUI Zuo-lin. Catalytic properties of nanometer nickel ultrafine particles in nitrobenzene hydrogenation[J]. *Journal of Molecular Catalysis*,1995,9(4): 298-302.
- [3] 陈新兵,安忠维. 新颖的纳米镍催化芳基硼酸与芳基溴的偶联反应[J]. *化学通报*,2002,(1): 36-40.
- CHEN Xin-bing,AN Zhong-wei. A novel crossing-coupling reaction of arboronic acid and arybomide catalyzed by nanonickel[J]. *Huaxue Tongbao*,2002,(1): 36-40.
- [4] Wiloxn J P,Thuston T R,Martin J E. Application of metal and semiconductor nano-clusters as thermal and photo-catalysis [A]. *Proceedings of Nanostructure Materials and Coatings '95*, Atlanta, Airport Marriott[C],Atlanta,Georgia,USA,1995. 103-109.
- [5] Bircumshaw L L,Newman B H. The thermal decomposition of ammonium perchlorate (I): Introduction experimental analysis of gaseous products and thermal decomposition experiments[J]. *Proc Roy Soc*,1954,A227: 115-119.
- [6] Rosser W A,Inami S H. Thermal decomposition of ammonium perchlorate[J]. *Combustion and Flame*,1968,12(5): 427-435.
- [7] 赵凤起,陈沛,杨栋,等. 纳米金属粉对 RDX 热分解特性的影响[J]. *南京理工大学学报*,2001,25(4): 420-424.
- ZHAO Feng-qi,CHEN Pei,YANG Dong,et al. Effects of nanometer metal powders on thermal decomposition characteristics of RDX[J]. *Journal of Nanjing University of Science and Technology*,2001,25(4): 420-424.
- [8] 徐宏,刘剑洪,蔡弘华,等. 纳米氧化铈的制备及其催化性能研究[J]. *深圳大学学报(理工版)*,2002,19(2): 13-16.
- XU Hong,LIU Jian-hong,CAI Hong-hua,et al. Synthesis of nanometer-sized cerium oxide and its effect on catalyzing decomposition of absorbent powder[J]. *Journal of Shenzhen University (Sci. & Eng.)*,2002,19(2): 13-16.
- [9] Centeno M A. Catalytic combustion of volatile organic compounds on Au/CeO₂/Al₂O₃ and Au/Al₂O₃ catalysts[J]. *Applied Catalysis A: General*,2002,234: 65-78.
- [10] Iamarino M,Chirone R,Lisi L. CuO/ γ -Al₂O₃ catalyst for the combustion of methane in a fluidized bed reactor[J]. *Catalysis Today*,2002,75: 317-324.
- [11] 吴越. 催化化学[M]. 北京: 科学出版社,1995.

Catalysis of Nanometer Transition Metals on the Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate

YANG Yi, CAO Xin-fu, LIU Lei-li, LIU Hong-ying, LI Feng-sheng

(School of Chemical and Engineering, Nanjing University of Sci. & Tech., Nanjing 210094, China)

Abstract: To study the influence of nanometer transition metals on the thermal decomposition of ammonium perchlorate (AP), three kinds of nanometer transition metals (Ni, Cu and Co) were prepared from an aqueous solution by reducing their corresponding metal salts. DTA was employed to test the thermal decomposition of AP in the nanometer transition metal/AP composite. Results indicate that the catalysis of nanometer Ni and Cu increases with the content of nanometer metals and the high and low temperature decomposition peaks have a tendency of overlapping together. The suitable content of nanometer metal Co powder in the composite presents at about 5%, while the catalysis of nanometer metal Co results in the lowest thermal decomposition temperature of AP in the composite at about 288 °C. The catalytic capability of nanometer transition metals accords with the stabilization energy order of their complexes formed with NH_3 as a decomposed intermediate of AP: $\text{Co} > \text{Cu} > \text{Ni}$.

Key words: physical chemistry; nanometer material; transition metal; ammonium perchlorate; catalysis; thermal decomposition