

文章编号: 1006-9941(2004)06-0321-05

超细 TMO 复合催化剂对高氯酸铵热分解的影响

陈爱四, 李凤生, 马振叶, 黄敏

(南京理工大学国家特种超细粉体工程技术研究中心, 江苏 南京 210094)

摘要: 采用 DTA 表征了过渡金属氧化物(TMO)对高氯酸铵(AP)的热分解催化性能, 结果表明: 单组分及二元复合过渡金属氧化物对 AP 的催化作用顺序分别为 $\text{Co}_2\text{O}_3 > \text{CuO} > \text{Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Co}_2\text{O}_3 > \text{CuO}/\text{Co}_2\text{O}_3 > \text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CuO}$, 二元复合 TMO 催化作用表现出的三种协同效应, 取决于复合物的组合及混合比。通过 AP 高温分解峰温随复合物中某一组分的质量百分含量变化曲线, 快速地找出最佳的 TMO 组合为 $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{Co}_2\text{O}_3 = 1 : 3$ 。

关键词: 分析化学; 过渡金属氧化物(TMO); 高氯酸铵(AP); 催化性能; 热分解; 协同效应

中图分类号: TJ763; O614.121

文献标识码: A

1 引言

燃烧性能是复合推进剂的重要性能之一, 采用燃速催化剂是提高推进剂燃速的最佳途径, 而过渡金属氧化物(TMO)是当今复合固体推进剂燃速催化剂的优良品种之一^[1,2]。高氯酸铵(AP)作为复合固体推进剂的高能组分, 在 AP 系固体推进剂中占有 65% 左右的比例, 其特性对推进剂的性能至关重要, 因而研究 TMO 对 AP 的催化性能的影响是非常有意义的。

从 20 世纪 70 年代以来, 国外许多学者就开始通过热分析技术研究 TMO 催化剂对 AP 的催化作用, 然而大部分研究仅局限于单一 TMO 催化剂。张炜等^[3]曾研究过混合比例为 1: 1 的 TMO 复合物对推进剂的催化性能的影响; Said A A 等^[4]曾系统研究过 $\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ 对 AP 的催化热分解机理, 但这些研究仅在一定范围内进行。为了较全面深入地研究 TMO 复合催化剂(即不同 TMO 催化剂的混合物)在 AP 系复合固体推进剂中的催化效果, 本实验选择了三种较常用 TMO 催化剂(Fe_2O_3 、 CuO 、 Co_2O_3), 采用差热分析(DTA)方法研究了单组分及不同混合比的二元 TMO 复合物对 AP 的催化作用, 利用 AP 的高温热分解峰温

随复合物中两催化剂的混合比变化的曲线图, 快速筛选出对 AP 有较强催化作用的过渡金属氧化物, 找出最佳的 TMO 组合。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

试剂: $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 NaH_2PO_4 、 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 NaOH 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 NH_4ClO_4 、无水乙醇, 均为分析纯。

仪器: 形貌采用 JEM-200CX 型(日本 JEOL 公司)透射电镜(TEM)进行观测; 热分析使用 Shimadzu DTA-TG-50 型(日本岛津公司)热分析仪。

2.2 催化剂样品的制备

分别采用强迫水解法^[5]、络合沉淀法^[6]及醇盐液热分解法^[7]制备出超细 Fe_2O_3 、 CuO 及 Co_2O_3 , 其电镜照片分别如图 1(a)、(b)、(c)所示。由图可知, 三种过渡金属氧化物粒径分别为 70, 50, 60 nm 左右, 均处于纳米级范围。将上述样品两两按不同比例混合, 即得到 TMO 复合催化剂。

2.3 TMO 对 AP 的热分解催化测试

高氯酸铵的催化热分解由热分析仪测定。AP 的平均粒度(d_{90})约为 100 μm , 催化剂与 AP 的质量比为 1: 50。差热分析在常压下流速为 20 $\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$ 的氮气气氛中进行, 升温速率约为 20 $^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 参比物 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 试样量 1.3 mg 左右, 并装于敞开铝坩埚里。

收稿日期: 2004-05-13; 修回日期: 2004-08-03

基金项目: 总装预研项目(41328030507)

作者简介: 陈爱四(1979-), 男, 硕士, 主要从事纳米材料制备、催化应用方面的研究。e-mail: chenaisi4@163.com

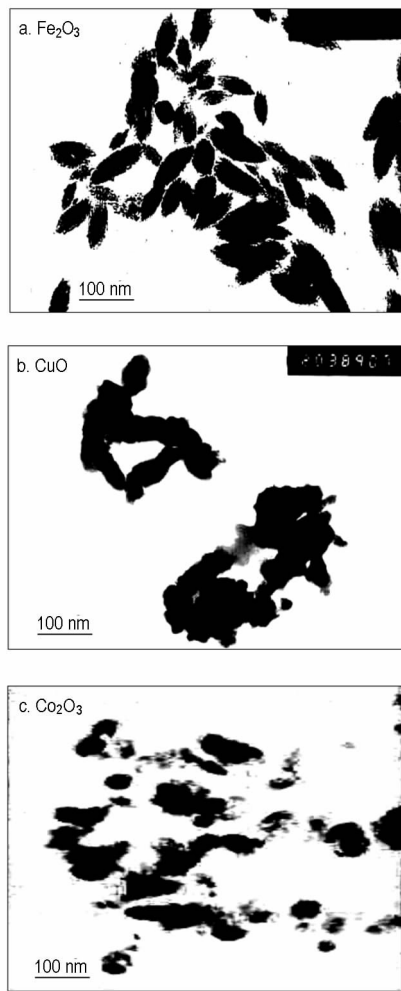


图1 超细催化剂样品电镜照片
Fig. 1 TEM images of superfine catalysts

3 结果与讨论

3.1 单组分TMO催化剂对AP热分解催化性能的影响

图2为单组分过渡金属氧化物对AP催化热分解的DTA曲线。图2表明:(1)AP先经过晶型转变,再经过低温分解(350℃以下)和高温分解(350~460℃之间)三个过程。(2)过渡金属氧化物的添加对AP晶型转变及低温热分解没有明显催化作用,这与文献[8]所述一致。但是却能使AP分解反应的起始温度、高温分解峰温及AP分解的终止温度下降,尤其是高温分解峰温下降显著。而高温分解峰温降低越多,表明AP的热分解过程越提前,也就说明该催化剂的催化能力越强。从图2可知,单组分过渡金属氧化物 Co_2O_3 、 CuO 、 Fe_2O_3 能使AP高温热分解峰温分别提前

122.1、95.3、46.9℃,对AP都有较强的催化分解作用,其催化作用顺序为: $\text{Co}_2\text{O}_3 > \text{CuO} > \text{Fe}_2\text{O}_3$ 。

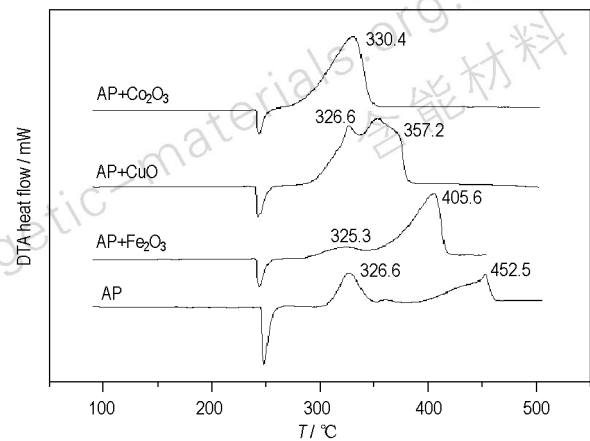


图2 单组分过渡金属氧化物对AP催化热分解的DTA曲线
Fig. 2 DTA curves for decomposition of AP catalyzed by single transition metal oxide

3.2 复合TMO催化剂对AP热分解催化性能的影响

在保持催化剂总含量为2%的前提下,考虑了两两等比例(1:1)混合的TMO复合物对AP的热分解的影响,DTA结果如图3所示。

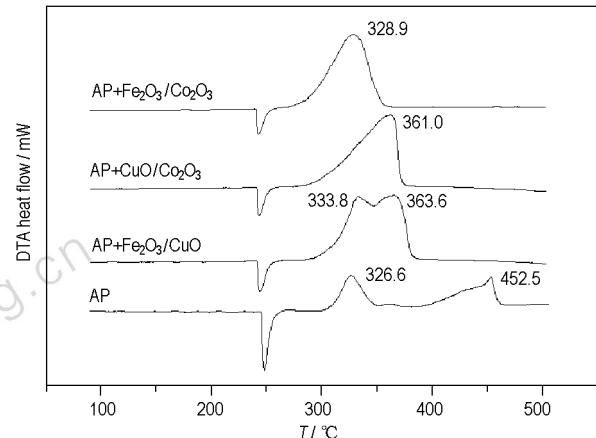
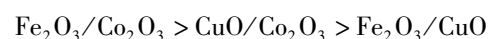


图3 复合过渡金属氧化物(1:1)对AP催化分解的DTA曲线
Fig. 3 DTA curves for decomposition of AP catalyzed by composite transition metal oxides(1:1)

从图2,3可知复合TMO与单组分TMO对AP有着类似的催化效果,高温分解峰温也显著提前。

由图3可知,三种混合比为1:1的复合TMO对AP的催化作用顺序为:



其中 CuO 和 Co_2O_3 复合后,高峰分解峰温反而比单组分的 CuO 、 Co_2O_3 提高了,对AP热分解催化效果

相对单组分减弱了,表现出负协同效应^[3];Fe₂O₃和Co₂O₃复合后,AP的高温分解峰温比单组分的Fe₂O₃、Co₂O₃都有所降低,对AP的催化效果进一步增强,表现出正协同效应;而Fe₂O₃和CuO复合后,AP的高温分解峰温介于单组分Fe₂O₃和CuO二者之间,因而表现为无协同效应。

为了进一步了解上述过渡金属氧化物的协同效应,在保持催化剂总含量2%不变的条件下,改变催化剂中两种组分的相对比例,分别为1:3和3:1,研究复合催化剂中两种催化剂的混合比对AP热分解催化作用的影响。其测试结果如图4所示。

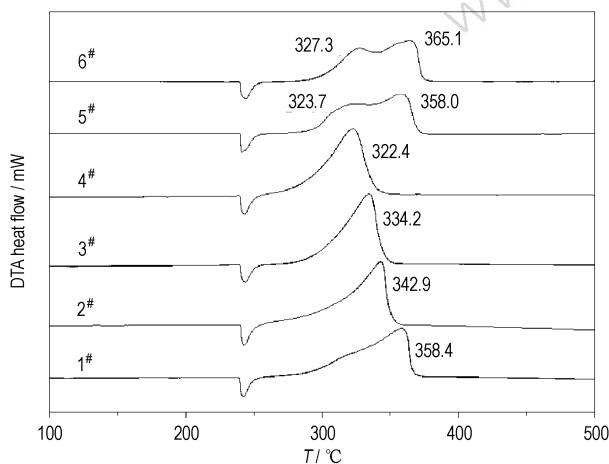


图4 复合过渡金属氧化物(1:3和3:1)对AP催化分解的DTA曲线

Fig4 DTA curves for decomposition of AP catalyzed by composite transition metal oxides(1:3 and 3:1)

1#—AP + CuO/Co₂O₃ (3:1), 2#—AP + CuO/Co₂O₃ (1:3),
3#—AP + Fe₂O₃/Co₂O₃ (3:1), 4#—AP + Fe₂O₃/Co₂O₃ (1:3),
5#—Fe₂O₃/CuO (3:1) + AP, 6#—Fe₂O₃/CuO (1:3) + AP

以衡量催化效果的某一指标高温热分解峰温(T_{MH})作为纵坐标,以混合比为横坐标,作出 T_{MH} 随着混合比的变化曲线,如图5所示。

由图5(a)可知:如果向催化剂CuO中掺加Co₂O₃形成复合催化剂后,随着Co₂O₃含量的增加, T_{MH} 升高,即AP高温热分解推迟了,当Co₂O₃的含量达到44%左右时, T_{MH} 最大,表明混合比在该区域的TMO组合催化效果最差。由图5(b)可知中,如果向催化剂Fe₂O₃中掺加了Co₂O₃,形成复合催化剂后,则随着Co₂O₃含量的增加,AP的高温热分解峰温减小,即高温热分解将提前。当Co₂O₃的含量达到75%左右时, T_{MH} 最小,表明混合比在该区域的复合催化剂催

化效果最佳,其高温热分解峰温较纯AP的提前了130.1℃。由图5(c)可知,如果向Fe₂O₃掺加CuO,则 T_{MH} 随着CuO含量变化的曲线如“S”形,呈现出不规则变化。

通过图5发现:CuO/Co₂O₃组合在混合比为1:1时表现为负协同效应,而在1:3时却表现为无协同效应;Fe₂O₃/Co₂O₃组合在混合比为1:1时表现为正协同效应,而在3:1时却表现为无协同效应,等等。由此可见TMO复合催化剂对AP的热分解催化作用表现出的三种效应(正协同效应、负协同效应、无协同效应)不仅取决于复合物中两种催化剂的种类,同时还与两种催化剂的混合比例有关。通过AP高温分解峰温随混合比变化曲线,可快速地找出最佳的TMO组合Fe₂O₃/Co₂O₃为1:3。

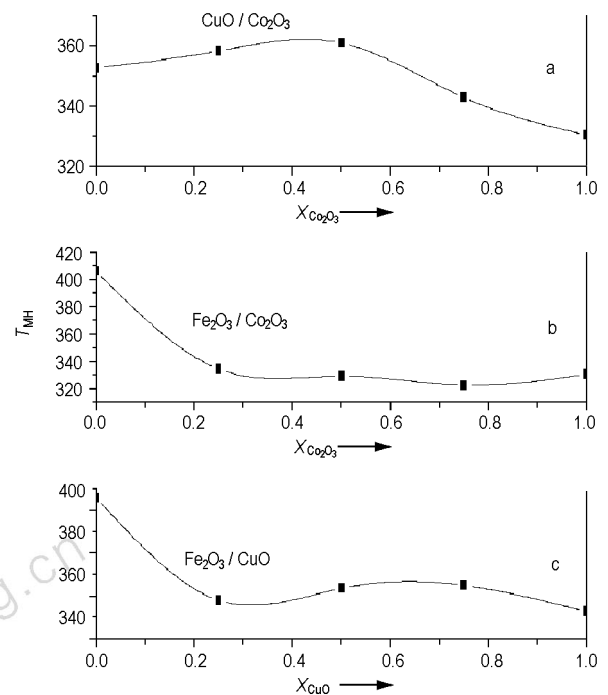


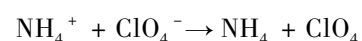
图5 T_{MH} 与混合比之间的关系

Fig.5 Relationship between T_{MH} and mixed proportion

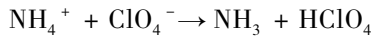
3.3 催化机理分析

过渡金属氧化物是一种重要的燃速催化剂,其催化作用^[9]主要是通过氧化还原循环中加速电子转移,使AP提前分解,从而促进AP系固体推进剂燃速的提高。在AP的热分解中以下三个过程起着决定性作用^[10]:

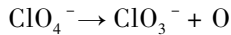
(1)电子由ClO₄⁻转给NH₄⁺



(2) 质子由 NH_4^+ 转给 ClO_4^-



(3) 由于 Cl—O 键的断裂而导致的 ClO_4^- 热分解



过渡金属氧化物中 CuO 、 Co_2O_3 是 p-型半导体, Fe_2O_3 是 n-型半导体, 这些氧化物的半导体性质与它们的催化活性都有着密切关系。Winfried K. Rudloff 等^[11] 认为过渡金属氧化物对 AP 的催化作用可能是由于这些氧化物的多价态性而导致氧化还原过程中的电荷迁移速度加快而引起的。在过渡金属氧化的催化过程中, 有金属高氯化物中间体的形成, 这些中间体在热力学上是不稳定的, 它们会减小高氯酸铵分解的初始活化能, 从而加速高氯酸铵的热分解。复合过渡金属氧化物的催化作用应该是复合组分中两种氧化物的共同作用的结果。二者之间产生的协同效应有可能在燃烧过程中形成了新的化合物, 这些新生的物质或者比两者催化能力更强, 显示正协同效应, 或者催化能力降低, 显示负协同效应。关于这一方面的研究正在进行。

4 结 论

(1) 单一过渡金属氧化物 (Fe_2O_3 、 CuO 、 Co_2O_3) 对 AP 都有着较强的催化作用, 其催化作用顺序为: $\text{Co}_2\text{O}_3 > \text{CuO} > \text{Fe}_2\text{O}_3$ 。

(2) 复合过渡金属氧化物会产生协同效应, 适当的 TMO 组合及混合比, 都有可能使过渡金属氧化物的催化效应进一步增强。

(3) 通过 AP 的高温热分解峰温随混合比变化的曲线图, 找出了对 AP 热分解催化作用的最佳 TMO 组合 $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{Co}_2\text{O}_3 = 1 : 3$ 的区域。

参考文献:

- [1] 张炜, 朱慧, 张仁. 过渡金属氧化物催化部位的实验研究[J]. 固体火箭技术, 1991, (3): 55-60.
ZHANG Wei, ZHU Hui, ZHANG Ren. An experimental investigation on the catalytic position of transition-metal oxide[J]. *J. Solid Rocket Technology*, 1991, (3): 55-60.
- [2] Santacesaria E, Morini A. Ammonium perchlorate decomposition in the presence of metallic oxides [J]. *Combustion and Flame*, 1978, (31): 17-21.
- [3] 张炜, 朱慧, 张仁. TMO 复合催化剂对 AP 推进剂燃速催化作用研究[J]. 航空动力学报, 1994, 9(3): 293-297.
ZHANG Wei, ZHU Hui, ZHANG Ren. Study of composite JMO catalysts' catalytic activities on the combustion rate of AP propellant [J]. *J. Aerospace Power*, 1994, 9(3): 293-297.
- [4] Said A A, Al-Qasbi R. The role of copper cobaltite spinel, $\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ during the thermal decomposition of ammonium perchlorate [J]. *Thermochimica Acta*, 1996, (275): 83-87.
- [5] 曾恒兴, 任福民. 纺锤形 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微粒的合成研究[J]. 应用科学学报, 1992, 10(3): 215-220.
ZENG Heng-xing, REN Fu-min. The study of preparation of spindle hematite particles [J]. *J. Applied Science*, 1992, 10(3): 215-220.
- [6] 李冬梅, 夏熙. 络合沉淀法合成纳米氧化铜粉体及其性能表征[J]. 无机材料学报, 2001, 16(6): 1207-1210.
LI Dong-mei, XIA Xi. Preparation of nanophase CuO composite powder and its electrochemical behavior [J]. *J. Inorganic Materials*, 2001, 16(6): 1207-1210.
- [7] 刘秀然, 余高奇, 王玲. 超细氧化钴粉体的制备及表征[J]. 贵州大学学报(自然科学版), 2001, 18(3): 194-195.
LIU Xiu-ran, YU Gao-qi, WANG Ling. Preparation and character on ultrafine Co_2O_3 powder [J]. *J. Guizhou University(Natural Science)*, 2001, 18(3): 194-195.
- [8] Kishore K, M R Sunitha. Mechanism of catalytic activity of transition metal oxides on solid propellant burning rate [J]. *Combustion and Flame*, 1978, (33): 311-315.
- [9] 杨荣杰, 马庆云. 高氯酸铵催化煅烧研究[J]. 固体火箭技术, 1991, (9): 78-81.
YANG Rong-jie, MA Qing-yun. Study of the calcined catalysts' effect on ammonium perchlorate [J]. *J. Solid Rocket Technology*, 1991, (9): 78-81.
- [10] Ganga T, Devi, Kannan M P, Hema B. Thermal decomposition of cubic ammonium perchlorate-the effect of barium doping [J]. *Thermochimica Acta*, 1996, (285): 269-280.
- [11] Winfried K Rudloff, Eli S Freeman. The catalytic effect of metal oxide on thermal decomposition reaction [J]. *J. Phys. Chem.*, 1970, 74(18): 3317-3321.

Effect of Superfine Composite Transition Metal Oxide on Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate

CHEN Ai-si, LI Feng-sheng, MA Zhen-ye, HUANG Min

(National Special Superfine Powder Engineering Research Center, NUST, Nanjing 210094)

Abstract: The catalytic effects of superfine transition metal oxides Fe_2O_3 , CuO and Co_2O_3 on the thermal decomposition of ammonium perchlorate was studied by differential thermal analysis. Results show that both the single transition metal oxide and the composite ones have catalytic effects on the thermal decomposition of AP ($\text{Co}_2\text{O}_3 > \text{CuO} > \text{Fe}_2\text{O}_3$ and $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Co}_2\text{O}_3 > \text{CuO}/\text{Co}_2\text{O}_3 > \text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CuO}$ in sequence), and the catalytic behavior of the composite transition metal oxides (TMOs) showed three cooperative effects, which depended on the combination and suitable mixing proportion of TMOs. From the curves of the temperature change of the higher exothermic peak of AP decomposition with the content of one of the composite TMOs, the optimum combination ($\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{Co}_2\text{O}_3 = 1 : 3$) can be found.

Key words: analytic chemistry; transition metal oxide (TMO) composite; ammonium perchlorate; catalytic behavior; thermal decomposition; cooperative effect

《含能材料》2004 年第 2 期被 Ei page one 收录论文

题名	第一作者	出版年卷期页
Synthesis of novel thermoplastic energetic bonder intermediate based on novel cellulose	XU Kun	(2004)12-02-0065-04
Semi-empirical MO investigation on heats of formation for energetic compounds	QIU Ling	(2004)12-02-0069-05
Study on the thermal stability of methyl ethyl ketone peroxide	QILE Mu-ge	(2004)12-02-0074-04
Analysis of mechanical properties of RDX crystals obtained from different solvents	YU Xian-han	(2004)12-02-0078-04
Study on hygroscopicity of the coated ammonium nitrate by precipitation polymerization	YUE Jin-wen	(2004)12-02-0082-03
Experimental study on the thermal shock damage of explosive by ultrasonic testing	ZHANG Wei-bin	(2004)12-02-0085-04
GC-MS analysis of unsymmetrical dimethylhydrazine and its initial oxidation products	WANG Xuan-jun	(2004)12-02-0089-04
Preparation, properties and applications of potassium picrate	SHENG Di-lun	(2004)12-02-0093-04
Application of laser holography to the atomized field of liquid propellant	LI Li	(2004)12-02-0097-04
Microwave desiccation of TATB and RDX	YU Wei-fei	(2004)12-02-0101-03
Phase diagram of a tertiary mixture composed of 2,4-DNT, 2,6-DNT and ethanol (sulphuric acid)	SHI Bai-ru	(2004)12-02-0104-03
Synthesis of 3,5-diamino-2,4-dinitrochlorobenzene	ZHOU Hong-ping	(2004)12-02-0107-03
Selective nitration of toluene with nitric acid in the presence of phosphomolybdic acid catalysts	CHENG Guang-bin	(2004)12-02-0110-03
Effect of nano-SiO ₂ on performance of complex carbon powder smoke composition	ZHOU Zun-ning	(2004)12-02-0113-03