

四氧化三钴@ 碳化蝶翅的制备及催化高氯酸铵分解的性能

郑远川, 李兆乾, 徐娟, 马拥军, 裴重华

(西南科技大学四川省非金属复合与功能材料重点实验室——省部共建国家重点实验室培育基地, 四川 绵阳 621010)

摘要: 采用水热法制备了四氧化三钴@ 碳化蝶翅($\text{Co}_3\text{O}_4 @ \text{CW}$)纳米复合材料。利用 X 射线衍射仪(XRD)、场发射扫描电子显微镜(FESEM)、透射电子显微镜(TEM)、比表面及孔径分析表征了其结构和成分。采用同步热分析仪(DSC-TG)研究了该复合材料对高氯酸铵(AP)热分解的催化性能。结果表明, $\text{Co}_3\text{O}_4 @ \text{CW}$ 具有微孔-介孔-大孔的多级孔结构, Co_3O_4 纳米粒子均匀紧密地负载于碳化蝶翅的骨架上,其中 Co_3O_4 的负载量约为 72.0%。 $\text{Co}_3\text{O}_4 @ \text{CW}$ 可显著降低 AP 的高温分解峰温度,当 $\text{Co}_3\text{O}_4 @ \text{CW}$ 的添加量为 3% 时,AP 的高温分解峰提前 147 $^{\circ}\text{C}$,AP 的热分解放热量从 173.4 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 增加到 369.3 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,表现出了良好的催化性能。

关键词: 多孔碳; 蝶翅; 四氧化三钴(Co_3O_4); 高氯酸铵(AP); 催化

中图分类号: TJ55; O64

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.03.008

1 引言

高氯酸铵(AP)是复合固体火箭推进剂的氧化剂组分,其热分解特性对推进剂的整体性能有关键性的作用,降低其热分解温度,可以显著提高推进剂的燃速^[1-2]。在众多的研究中,添加燃烧催化剂是降低 AP 热分解温度最简单的方法,其中过渡金属氧化物的催化性能尤为出众^[3-4]。四氧化三钴(Co_3O_4)作为一种混合价态过渡金属化合物,拥有良好的空电子轨道,容易接受电子对而生成稳定的反应中间产物,促使反应快速地向正反应方向进行,所以 Co_3O_4 可以作为一种优良的催化剂材料。Lu 等^[5]采用化学沉淀法制备了具有多孔结构的 Co_3O_4 微米片状材料,Wang 等^[6]利用水热法制备了 Co_3O_4 单晶纳米片,二者均考察了各自材料对 AP 的热分解性能的影响,结果表明 Co_3O_4 对 AP 具有良好的热分解催化性能。

目前,燃烧催化剂已经由单一催化剂向纳米复合催化剂方向发展,催化剂的种类和结构是影响其催化作用

的主要因素之一^[7]。李晓东等^[8]研究了 CNTs/ Fe_2O_3 纳米粒子在 AP 催化热分解中的作用,吴秉衡等^[9]和陈爱四等^[10]分别研究了不同含量纳米 CoFe_2O_4 和单组分及二元复合过渡金属氧化物对 AP 热分解的催化性能的影响,结果表明在 AP 热分解的机理中除复合催化剂自身具备的催化性能外,还与复合催化剂的组成和结构有关。多级孔碳因其优异的理化性质和良好的导热、导电性能在作为纳米复合催化剂载体的研究中越来越受到人们的关注^[11-13]。然而,多级孔碳作为催化剂载体具有较大的比表面积和较高催化活性,在其他催化领域有广泛的应用^[14-16],但是在固体推进剂催化领域的报道还很少。碳化蝶翅(CW)不仅有大的比表面积,同时具有微孔-介孔-大孔的多级孔结构,因此以碳化蝶翅为载体制备纳米复合燃烧催化剂,有望获得比单一结构催化剂更高的催化活性。本研究以碳化蝶翅为载体,采用水热法制备了 $\text{Co}_3\text{O}_4 @ \text{CW}$ 复合材料,探究了其对 AP 热分解的催化性能。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

试剂: 蝶翅,上海邱语生物科技有限公司;氢氧化钠、氢氧化钾、盐酸、无水乙醇,成都市科龙化工试剂厂;四水合乙酸钴、高氯酸铵,阿拉丁试剂公司;以上试剂均为分析纯。

仪器: X'pert PRO 型多晶 X 射线衍射仪,荷兰

收稿日期: 2015-04-23; 修回日期: 2015-05-29

基金项目: 四川省非金属复合与功能材料重点实验室开放基金(13zxk21)

作者简介: 郑远川(1986-),男,硕士研究生,主要从事碳纳米材料研究。email: stevencheng2014@hotmail.com

通信联系人: 裴重华(1968-),男,教授,主要从事含能材料及仿生结构研究。email: peichonghua@swust.edu.cn

PANalytical 公司; Ultra 55 场发射扫描电子显微镜, 德国 CarlZeiss 光学仪器有限公司; Libra 2000 FE 透射电子显微镜, 德国 CarlZeiss 光学仪器有限公司; JW-BK112 经典型全自动比表面及孔径分析仪, 北京精微高博科学技术有限公司; SDT Q600 同步热分析仪, 美国 TA 仪器公司。

2.2 碳化蝶翅材料的制备

前处理: 室温下, 先将蝶翅浸渍于无水乙醇中 0.5 h, 后在 5% 的 HCl 溶液中酸洗 1.5 h, 经过乙醇和纯水多次交替清洗至中性之后, 在 10% 的 NaOH 溶液中浸渍 2 h, 再次用乙醇和纯水多次交替清洗至中性, 晾干。

烧结: 将经过前处理的蝶翅放入管式炉中, 在氩气保护下程序升温至 900 °C, 保温 4 h, 自然冷却至室温, 取出。

活化: 将碳化物浸渍于一定比例的氢氧化钾溶液, 充分搅拌均匀, 干燥后将浸渍物置于管式炉中, 在氩气保护下程序升温至 650 °C, 保温一段时间, 自然冷却至室温, 取出, 于 5% 的 HCl 溶液中煮沸, 反复水洗至中性, 冷冻干燥, 得黑色薄膜, 即碳化蝶翅。

2.3 Co_3O_4 @CW 的制备

室温下, 将经活化处理的 15 mg 碳化蝶翅分散于 50 mL 无水乙醇中, 再向分散液中均匀滴入 2.4 mL 乙酸钴水溶液 (0.2 M), 冷却至室温, 加入 2.4 mL 水, 在搅拌条件下恒温 80 °C 反应 10 h。将反应混合物转移至 80 mL 水热反应釜中, 恒温 150 °C 反应 3 h, 自然冷却至室温。然后将所得沉淀离心分离, 用蒸馏水和乙醇交替洗涤, 冷冻干燥得到黑色粉末, 即为 Co_3O_4 @CW。同时, 按照以上操作对照制备 Co_3O_4 纳米粒子。

2.4 Co_3O_4 @CW/AP 复合粒子的制备

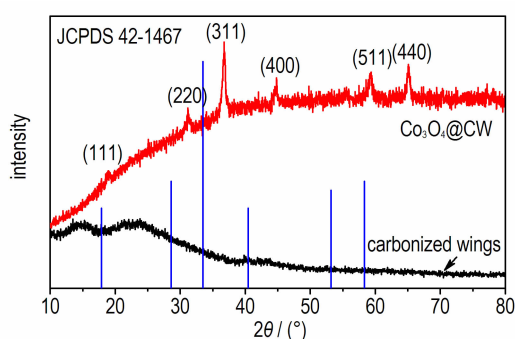
采用溶剂蒸发法制备 Co_3O_4 @CW 和 AP 的复合粒子。将质量比为 1%、2% 和 3% 的 Co_3O_4 @CW 与 AP 分别在超声波作用下均匀分散在体积比为 1:2 的乙醇和水的混合溶液中, 在 80 °C 下加热搅拌, 使溶剂挥发, 干燥, 得到三个不同比例的 Co_3O_4 @CW/AP 复合粒子样品。同时, 按照以上操作制备 Co_3O_4 质量分数为 3% 的 Co_3O_4 /AP 复合粒子样品。

3 结果与讨论

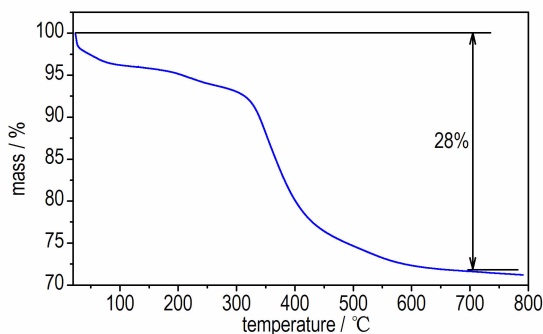
3.1 Co_3O_4 @CW 的 X 射线衍射图谱及热重分析

图 1 为 CW 和 Co_3O_4 @CW 的 XRD 衍射图谱及

Co_3O_4 @CW 的热重分析结果, 由图 1a 可以看出, Co_3O_4 @CW 在 2θ 为 18.9°、31.3°、36.8°、44.8°、59.4° 和 65.2° 左右出现了特征衍射峰, 与 Co_3O_4 标准 XRD 卡片 (JPCDS NO. 00-42-1467) 匹配, 属立方晶系, 空间群为 Fd-3m (227), 以上衍射峰分别对应其 (111)、(220)、(311)、(400)、(511) 和 (440) 晶面。同时, 该衍射峰尖锐且对称, 说明产物是具有较高的结晶度。由 Scherrer 公式^[17] $D=0.89\lambda\beta/\cos\theta$ 计算得到其晶粒尺寸为 16~25 nm。碳化蝶翅的衍射曲线呈弥散峰, 表明碳化蝶翅为非晶态物质。图 1b 为 Co_3O_4 @CW 的热重曲线 (测试条件: 空气气氛, 升温速率为 20 °C·min⁻¹), 由图 1b 中可以看出 Co_3O_4 的负载量约为 72.0%。



a. XRD



b. TG

图 1 CW 和 Co_3O_4 @CW 复合材料的 XRD 图谱及 Co_3O_4 @CW 的热重曲线

Fig. 1 XRD patterns of CW and Co_3O_4 @CW composite and TG curve of Co_3O_4 @CW composite

3.2 Co_3O_4 @CW 的形貌分析

图 2 为 CW 和 Co_3O_4 @CW 的扫描电镜照片, 由图 2a 图可以看出碳化蝶翅表面均匀地覆盖着许多鳞片, 并且按照一定的方向整齐有序地排列在蝶翅表面, 其典型长度为 100~200 μm, 宽度为 50~100 μm。在图 1a 放大图中可以观察到鳞片表面具有间距约为 1 μm 的平行脊状结构和垂直于脊的短肋结构, 二者

形成了一个“窗口”。由能谱分析结果可知,碳化蝶翅中含有碳(C)、氮(N)、氧(O)三种元素,元素百分比分别为82.6%、13.9%和3.5%。由图2b可以看出,Co₃O₄@CW中的Co₃O₄纳米粒子表面光滑、粒径均一且均匀的负载于碳骨架上,没有出现团聚,其平均粒径约为80 nm。

图3为Co₃O₄@CW的透射电镜照片,由图3a可以看出Co₃O₄纳米粒子均匀的分布于碳化蝶翅的脊状结构和窗口结构中,可见制备的Co₃O₄@CW解决了纳米粒子制备中的团聚问题,可以在催化过程中可

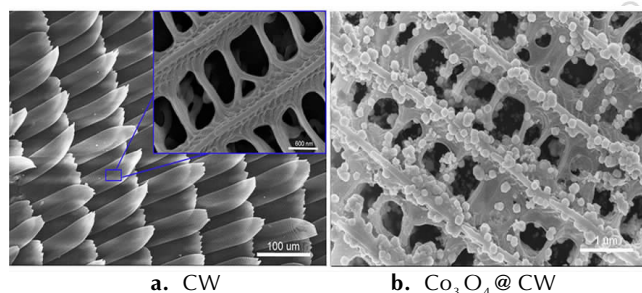


图2 CW和Co₃O₄@CW复合材料的扫描电镜照片
Fig.2 SEM images of CW and Co₃O₄@CW composite

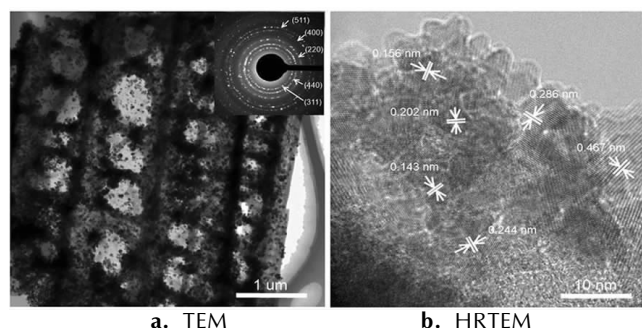


图3 Co₃O₄@CW复合材料的透射电镜照片
Fig.3 Transmission electron microscope (TEM) image and High Resolution Transmission Electron Microscopy (HRTEM) image of Co₃O₄@CW composite

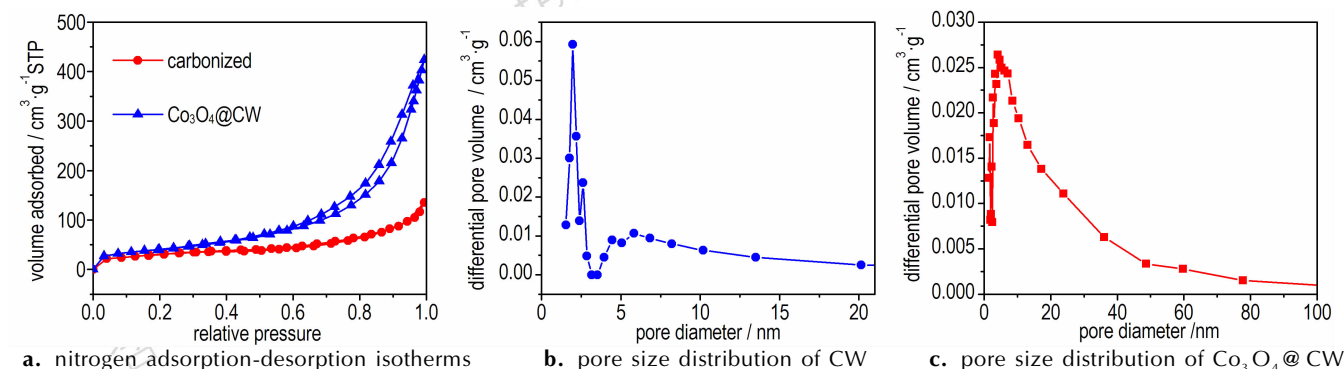


图4 CW及Co₃O₄@CW的氮气等温吸附-脱附曲线和BJH孔径分布曲线

Fig.4 Nitrogen adsorption-desorption isotherms and the Barrett-Joyner-Halenda (BJH) pore size distribution of CW and Co₃O₄@CW composite

发挥纳米粒子的优良特性。由图3b可以看出,Co₃O₄纳米粒子沿着多个不同方向生长,其中相邻的晶格条纹间距为0.467,0.286,0.244,0.202,0.156 nm和0.143 nm分别与Co₃O₄标准卡片(JPCDS NO. 00-42-1467)中(111)、(220)、(311)、(400)、(511)和(440)晶面间距一致。同时,由图3b可以估算出Co₃O₄纳米粒子的晶粒尺寸为20 nm左右,与XRD中结果一致。

3.3 Co₃O₄@CW的比表面和孔结构分析

图4为CW和Co₃O₄@CW的氮气吸附-脱附等温线和孔径分布曲线,由图4a可以看出碳化蝶翅的吸附等温线属于第II类等温线。在较低的相对压力下,由于吸附质与表面存在较强的相互作用使得吸附量迅速上升,因此说明材料中存在微孔。同时,由图4b可看出碳化蝶翅中孔径主要集中在1.9,2.5,5.6 nm,并且存在微孔-介孔-大孔的多级孔结构。此外,碳化蝶翅的比表面积达到112.3 m²·g⁻¹,孔体积为0.21 cm³·g⁻¹,平均孔径为7.4 nm。由图4a还可以看出Co₃O₄@CW的氮气吸附脱附等温曲线属第IV类等温线,其曲线形状与第II类等温线类似,但是曲线在中间段出现了H1型吸附回滞环,说明材料中有大量的介孔存在。由图4c可以看出Co₃O₄@CW的孔径分布较广,主要位于1.7~24.8 nm,其比表面积为249.8 m²·g⁻¹,孔体积为0.81 cm³·g⁻¹,平均孔径为17.6 nm,也具有微孔-介孔-大孔的多级孔结构。由此可见在Co₃O₄@CW中Co₃O₄纳米粒子的负载使得其比表面积显著增加,孔径分布变宽。

3.4 Co₃O₄@CW/AP的催化性能测试

图5为不同AP样品在测试条件为空气气氛、20℃·min⁻¹的升温速率下的热分析结果,由图5a AP的热分解曲线可知,其分解过程分为三个阶段,

在 247 °C 左右是 AP 的晶型转化过程的吸热峰, AP 晶体由斜方晶系转变为立方晶系; 在 342 °C 左右的放热峰是 AP 低温分解过程; 433 °C 左右的强的放热峰是 AP 的高温分解过程, AP 完全分解为挥发性产物^[18-20]。从含有 3% Co_3O_4 的 AP 复合粒子热分解曲线可知, AP 的晶型转化温度为 245 °C, 可见 Co_3O_4 对 AP 的晶型转变过程没有明显的影响, 但其低温分解过程消失, 高温分解过程提前, 使得 AP 的高温热分解温度降低到 345 °C, AP 热分解的放热量为 $297.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。从 Co_3O_4 @CW/AP 复合粒子热分解曲线可知, AP 的晶型转化温度也没有出现较大的变化, 维持在 244 °C。同样地, AP 的低温分解过程消失, 高温分解过程显著提前。当复合催化剂的 Co_3O_4 @CW 添加量为 3% 时其催化效果较好, 使得 AP 的高温热分解峰提前到了 293 °C, 较纯 AP 的高温热分解峰提前了 147 °C。当 Co_3O_4 @CW 添加量为 0%、1%、2% 和 3% 时 AP 热分解的放热量依次为 $173.4, 271.8, 318.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $369.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。可以看出, 随着这复合催化剂含量的增加, AP 的高温热分解峰温度逐渐降低, 并且放热量明显增加, 当复合催化剂的添加量为 3% 时, AP 的热分解放热量为 $369.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 较纯 AP 的热分解放热量增加了约 $200 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 说明 Co_3O_4 @CW 对

AP 热分解过程具有很好的催化作用。从图 5b 也可以看出, 随着 AP 复合粒子中 Co_3O_4 @CW 质量分数的增加, AP 的分解温度明显提前。

可能的催化机理: AP 的热分解是固-气多相反应, 分为低温分解和高温分解阶段, 存在着分解和升华竞争过程^[18-19], 反应方程式如下:



根据 Raevsky 和 Manelis^[21] 提出的电子跃迁能带理论, AP 的禁带宽度为 5.6 eV, 是典型的绝缘体, 因此在低温分解过程中不能保持电子的持续转移。同时, Kuratani^[22] 认为只有作为 P 型半导体的过渡金属氧化物才具有催化电子转移的作用。 Co_3O_4 是 P 型半导体, 因此可以作为 ClO_4^- 和 NH_4^+ 的电子转移的纽带, 加速电子的移动速率。 Co_3O_4 的电子空穴具有极强的夺取 ClO_4^- 电子的能力, 能够将夺取的电子传递到催化剂表面转移给 NH_4^+ , 从而起到催化 AP 热分解的作用。 Co_3O_4 纳米粒子在碳化蝶翅上呈均匀分布; 同时 Co_3O_4 纳米粒子的形成增大了 Co_3O_4 @CW 的比表面积, 从而增大了发生反应的总接触面积, 使得气相反应物分子可直接接触的催化活性位点显著增加。同时, 由于 Co_3O_4 @CW 中微孔-介孔-大孔结构的协同作用, 加速了气相分子的扩散和反应热的传导, 在 AP 热分解过程中起到了很好的助催化作用。

4 结 论

(1) Co_3O_4 @CW 保持了碳化蝶翅的碳骨架结构, 其比表面积达 $249.8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 具有微孔-介孔-大孔的多级孔结构, 同时 Co_3O_4 纳米粒子均匀的负载于碳骨架上, Co_3O_4 的负载量约为 72.0%。

(2) Co_3O_4 @CW 对 AP 的热分解表现出了良好的催化作用, 当复合催化剂的添加量为 3% 时, 使得 AP 的低温热分解过程消失, 高温热分解峰提前到了 293 °C, 较纯 AP 的高温热分解峰提前了 147 °C。

参考文献:

- [1] Michael S, Fred E C, Norman S C. Response of ammonium perchlorate composite propellants [J]. *Journal of Propulsion and Power*, 2002, 18(5): 1093-1100.
- [2] Patrick M J, Whitehead H M. Decomposition and combustion of ammonium perchlorate [J]. *Chemical Reviews*, 1969, 69(4): 551-590.
- [3] 杨毅, 刘宏英, 李凤生. 过渡金属/稀土金属氧化物纳米粒子催化 AP 热分解研究[J]. *推进技术*, 2006, 27(1): 92-96.
YANG Yi, LIU Hong-ying, LI Feng-sheng, et al. Nanometer transition metal oxide and rare earth oxide catalysis on AP ther-

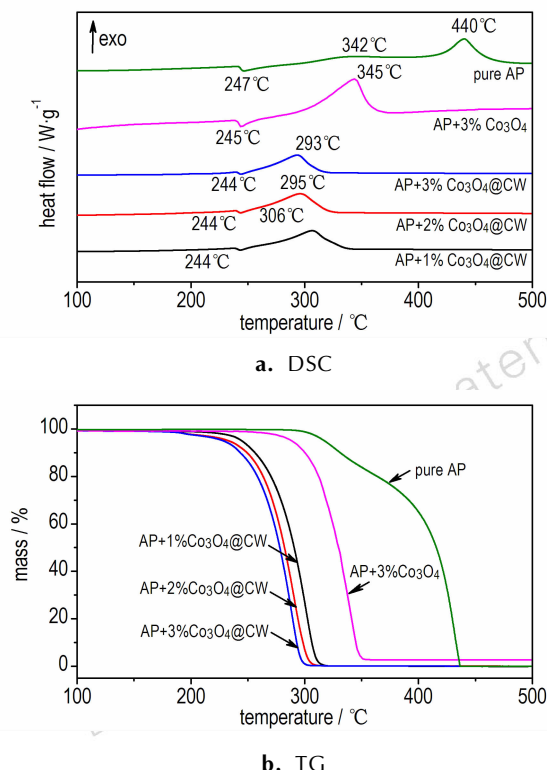


图 5 不同 AP 样品的 DSC 和 TG 曲线

Fig.5 DSC and TG curves of different AP samples

- mal decomposition[J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2006, 27(1): 92–96.
- [4] Shalini C, Pragnesh N D. A review on the use of nanometals as catalysts for the thermal decomposition of ammonium perchlorate[J]. *Journal of Saudi Chemical Society*, 2013, 17(2): 135–149.
- [5] Lu S H, Jiang X Y, Liu J Y, et al. Synthesis of porous sheet-like Co_3O_4 microstructure by precipitation method and its potential applications in the thermal decomposition of ammonium perchlorate[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2013, 197: 345–351.
- [6] Wang J, Qiao Z, Zhang L, et al. Controlled synthesis of Co_3O_4 single-crystalline nanofilms enclosed by (111) facets and their exceptional activity for the catalytic decomposition of ammonium perchlorate[J]. *Cryst Eng Comm*, 2014, 16: 8673–8677.
- [7] 汪营磊, 赵凤起, 仪建华. 固体火箭推进剂用燃烧催化剂研究新进展[J]. 火炸药学报, 2012, 35(5): 1–8.
WANG Ying-wei, ZHAO Feng-qi, YI Jian-hua. New progress of study on combustion catalysts used for solid rocket propellants[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2012, 35(5): 1–8.
- [8] 李晓东, 杨荣杰. CNTs 负载 Fe_2O_3 的制备及催化氧化剂的热分解研究[J]. 含能材料, 2007, 15(4): 391–394.
LI Xiao-dong, YANG Rong-jie. Preparation of ferric oxide nanoparticles on carbon nanotubes and its catalysis on thermal decomposition of oxidizers[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2007, 15(4): 391–394.
- [9] 吴秉衡, 胡双启. 纳米 CoFe_2O_4 的制备及对 AP 热分解的催化[J]. 含能材料, 2009, 17(3): 278–282.
WU Bing-heng, HU Shuang-qi. Preparation of CoFe_2O_4 nanoparticles and their effects on the thermal decomposition of AP[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2009, 17(3): 278–282.
- [10] 陈爱四, 李凤生, 马振叶, 等. 超细 TMO 复合催化剂对高氯酸铵热分解的影响[J]. 含能材料, 2004, 12(6): 321–325.
CHEN Ai-si, LI Feng-sheng, MA Zhen-ye, et al. Effect of super-fine composite transition metal oxide on thermal decomposition of ammonium perchlorate[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2004, 12(6): 321–325.
- [11] Huang H X, Chen S X, Yuan C E. Platinum nanoparticles supported on activated carbon fiber as catalyst for methanol oxidation[J]. *Journal of Power Sources*, 2008, 175(1): 166–74.
- [12] Li L M, Zhou Y, Li Z Q, et al. One step fabrication of Mn_3O_4 / carbonated bacterial cellulose with excellent catalytic performance upon ammonium perchlorate decomposition[J]. *Materials Research Bulletin*, 2014, 60: 802–807.
- [13] Huang J, Wang D, Hou H, et al. Electrospun palladium nanoparticle-loaded carbon nanofibers and their electrocatalytic activities towards hydrogen peroxide and NADH[J]. *Advanced Functional Materials*, 2008, 18(3): 441–448.
- [14] Abuamada S, Pajonk G M, Teichner S J. Support effects in the catalytic nitrooxidation of toluene into benzonitrile on nickel oxide based catalysts[J]. *Applied Catalysis*, 1985, 16(2): 237–247.
- [15] Cubeiro M L, Fierro J L G. Partial oxidation of methanol over supported palladium catalysts[J]. *Applied Catalysis*, 1998, 168: 307–322.
- [16] Cubeiro M L, Fierro J L G. Selective production of hydrogen by partial oxidation of methanol over ZnO-supported palladium catalysts[J]. *Journal of Catalysis*, 1998, 179: 150–162.
- [17] Patterson A L. The scherrer formula for X-ray particle size determination[J]. *Physical Review*, 1939, 56(10): 978–982.
- [18] Fu T M, Liu F Q, Liu L, et al. Catalytic thermal decomposition of ammonium perchlorate using manganese oxide octahedral molecular sieve(OMS)[J]. *Catalysis Communications*, 2008, 10: 108–112.
- [19] Galwey A K, Jacobs P. Thermal decomposition of ammonium perchlorate at low-temperatures[J]. *Proceedings of the Royal Society of London, Series A*, 1960, 254: 455–469.
- [20] Galwey A K, Jacobs P. High-temperature thermal decomposition of ammonium perchlorate[J]. *Journal of the Chemical Society*, 1959: 837–844.
- [21] Raevsky A V, Manelis G B. On the mechanism of decomposition of ammonium perchlorate[J]. *Doklady Akademii Nauk SSSR*, 1963, 151(4): 886–889.
- [22] Kuratani K. Some studies on solid propellants, Part1: kinetics of thermal decomposition of ammoniumperchlorate[R]. 372: 1962.

Cobalt Oxide @ Carbonized Wings Composite: Preparation and Catalytic Performance for Decomposition of Ammonium Perchlorate

ZHENG Yuan-chuan, LI Zhao-qian, XU Juan, MA Yong-jun, PEI Chong-hua

(State Key Laboratory Cultivation Base for Nonmetal Composites and Functional Materials, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China)

Abstract: The cobalt oxide @ carbonized wings nanocomposites (Co_3O_4 @CW) were prepared by hydrothermal method. The structure and composition of Co_3O_4 @CW were characterized by X-ray diffraction(XRD), field emission scanning electron microscope (FESEM), transmission electron microscope (TEM) and the surface area and pore size analyzer. The thermal decomposition of ammonium perchlorate (AP) in the presence of Co_3O_4 @CW was investigated by simultaneous thermal analyzer (DSC-TG). Results show that Co_3O_4 @CW nanocomposites possess the hierarchical micro-, meso- and macro-porous structure, and Co_3O_4 nanoparticles load on the skeleton of the carbonized wings in uniform and compact form. In which, the load of Co_3O_4 is about 72.0%. The Co_3O_4 @CW can significantly reduce the temperature of the high temperature decomposition peak of AP. When the addition amount of Co_3O_4 @CW is 3%, it makes the temperature of the high temperature decomposition peak of AP decrease by 147 °C and the apparent heat of decomposition increase from 173.4 kJ · mol⁻¹ to 369.3 kJ · mol⁻¹, indicating a good catalytic performance.

Key words: pores carbon; butterfly wings; cobalt oxide(Co_3O_4); ammonium perchlorate(AP); catalytic

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.11943/j. issn. 1006-9941. 2016. 03. 008