

文章编号:1006-9941(2021)05-0460-11

金属氧化物半导体材料催化高氯酸铵热分解的研究进展

霸书红,才思雨,冯璐

(沈阳理工大学装备工程学院,辽宁沈阳110159)

摘要: 金属氧化物是由金属阳离子和氧阴离子通过离子键合排布成不同晶体结构的一类离子型化合物。部分金属氧化物的 d 壳没有被完全填充,使它们具有各种独特的性能,如宽的能带间隙、高的介电常数、活跃的电子转移能力以及优异的导电性等,因此在催化领域得到了广泛应用。本文介绍了单一金属氧化物、复合金属氧化物、掺杂金属氧化物和负载型金属氧化物四类半导体材料催化高氯酸铵热分解的研究现状,探讨了催化机理和影响催化效果的因素,分析得出 P 型金属氧化物半导体材料的禁带宽度越小,费米能级降低,逸出能越大,催化作用明显;对于 N 型来说,禁带宽度越大,费米能级升高,逸出能越小,催化效果越好。为了充分利用金属氧化物的优点克服其缺陷,常在金属氧化物中引入杂元素形成离子晶格缺陷和制造新的局部杂质能级以改变电子的跃迁,从而提高金属氧化物的催化性能。不论是复合金属氧化物,还是负载型金属氧化物,均存在对高氯酸铵的正协同催化效应。开发禁带宽度小的多孔纳米管 P 型金属氧化物、掺杂型金属氧化物和负载型金属氧化物材料仍是人们关注的重点。探索以高氯酸铵为基的核壳型复合材料、P-N 结金属氧化物半导体催化材料以及探究载流子在两种半导体 P-N 界面间的迁移规律,有望成为提高催化效率的新途径。

关键词: 高氯酸铵;金属氧化物半导体材料;催化剂;禁带宽度

中图分类号: O614; TQ56

文献标志码: A

DOI: 10.11943/CJEM2020279

1 引言

高氯酸铵(AP)具有含氧量高、氧化能力强和分解产物全部为气体的特点,在复合推进剂中被广泛应用,能够明显提高推进剂的比冲。AP 分解速度的快慢,将直接影响着复合推进剂的燃速压力指数,为了降低复合推进剂的燃速受温度影响的敏感度,进一步改善复合推进剂的燃烧性能,利用催化剂来提高 AP 热分解性能是最为常用且有效的方法。目前 AP 热分解催化剂主要有:无机非金属材料(如氮化碳^[1],碳基材料^[2]等;无机金属单质(如 Cu 粉^[3],NiCu 合金粉^[4]);金属氧化物半导体材料等(包括 III B-VII 族和 I B、II B 族元素形成过渡金属氧化物);有机金属化合物(如海藻酸钠^[5],二茂铁及其衍生物^[6]等);有机含能络合物(2,4-二硝基咪唑含能锂盐^[7],苯二四唑类^[8],羟基苯甲酸类^[9]

等)。金属氧化物半导体材料具有耐热、抗毒、光敏、热敏和杂质敏感、适于调变等优点,因此在催化领域备受关注。目前金属氧化物半导体材料有单一金属氧化物、复合金属氧化物、掺杂金属氧化物和负载型金属氧化物四种类型。本文旨在对近年来上述四类金属氧化物催化 AP 热分解的最新研究进展进行综述,并从金属氧化物半导体特征参量的角度对 AP 的催化剂材料展开分析,为未来的发展方向及改进提供相应参考。

2 单一金属氧化物半导体材料对高氯酸铵的催化

金属氧化物半导体材料与金属材料不同,它们的能带结构是不叠加的,形成分开的带,包括满带/价带、禁带和空带/导带,电子填满了一些能量较低的能带,称为满带,最上面的满带称为价带;价带上面有一系列空带,最下面的空带称为导带;价带和导带有带隙,带隙宽度叫做禁带宽度,常用 E_g 表示价带顶和导带底之间的能量间隙。基于导电方式的不同,可将金属氧化物半导体材料分为 P 型和 N 型两大类,P 型半导体依

收稿日期:2020-10-24;修回日期:2021-01-05

网络出版日期:2021-01-27

作者简介:霸书红(1970-),男,博士,教授,从事新型含能材料及光电对抗效应研究。e-mail:shuhongba@163.com

引用本文:霸书红,才思雨,冯璐.金属氧化物半导体材料催化高氯酸铵热分解的研究进展[J].含能材料,2021,29(5):460-470.

BA Shu-hong, CAI Si-yu, FENG Lu. Review on Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate Catalyzed by Metal Oxide Semiconductor Materials[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2021, 29(5):460-470.

靠空穴导电, N型半导体则依靠电子导电。金属氧化物半导体材料的化学计量比偏离时, 对材料的电学性质影响较大, 当金属氧化物半导体材料中金属元素不足, 其化学计量比趋于富氧时, 则属于P型; 若化学计量比趋于缺氧时, 则属于N型。

2.1 P型金属氧化物半导体材料的催化效果

目前, 研究较多的对AP催化的P型金属氧化物半导体材料有CuO、Cu₂O、NiO、Nd₂O₃、La₂O₃等, 以禁带宽度 E_g 大小作为衡量催化能力强弱的依据, 催化效果见表1, 其中禁带宽度 E_g 的数据来源于文献[10]、[11]和materialsproject. 数据库[12]。

表1 P型金属氧化物半导体材料对高氯酸铵的催化效果

Table 1 Catalytic effects of P-type metal oxide semiconductor materials on ammonium perchlorate

| catalytic materials | add amounts /% | particle size/nm | ΔT_H / $^{\circ}\text{C}$ | E_g /eV |
|--|----------------|------------------|-----------------------------------|----------------------|
| nano particles NiO | 2 | 10 | 93 ^[13] | 3.7 ^[10] |
| globular morphology La ₂ O ₃ | 5 | 30-35 | 71 ^[15] | 2.86 ^[10] |
| spherical Nd ₂ O ₃ | 0.89 | 50 | 88 ^[16] | 2.2 ^[11] |
| Cu/CuO film | 5 | | 68 ^[17] | |
| microspheres Cu ₂ O | 2 | 1100 | 90 ^[18] | 2.02 ^[10] |
| ball-like CuO | 2 | 10 | 104 ^[20] | 1.4 ^[11] |
| | 10 | 40 | 127 ^[21] | |
| nano particles Mn ₃ O ₄ | 2 | 14 | 127 ^[22] | 0.84 ^[12] |
| microspheres Co ₃ O ₄ | 2 | 10-30 | 117 ^[23] | 0.9 ^[11] |
| porous Co ₃ O ₄ nanocubes | 2 | 25 | 207 ^[24] | |

Note: ΔT_H is the thermal decomposition temperature reduction of ammonium perchlorate at high temperature, E_g is band gap.

从表1得出, 不同P型金属氧化物半导体材料的禁带宽度不同, 对AP的催化能力也不同, 这些金属氧化物均能降低AP的高温分解温度, 但降低的程度相差

较大。禁带宽度越小, 催化效果越强。(1)不同P型金属氧化物半导体材料的禁带宽度不同, 其催化能力也不同, 禁带宽度越小, 空穴导电率增强, 使AP高温分解温度降低程度越大, 催化效果越强, 其中禁带宽度较小的Co₃O₄和Mn₃O₄均表现出较强的催化能力。(2)同种金属氧化物半导体材料粒度越小, 其比表面积越大, 使AP高温分解峰温提前程度越大, 催化效果越好。如加入量均为2%时, 与粒径1100 nm相比, 粒径为100~200 nm的Cu₂O使AP的高温分解温度又提前了26 $^{\circ}\text{C}$, 因此催化能力更强。(3)在一定范围内催化剂的用量越多, 催化效果越好。(4)催化剂的形状对催化性能影响很大。与微球Co₃O₄相比, 多孔Co₃O₄纳米管可使AP的高温分解温度提前了90 $^{\circ}\text{C}$, 说明催化剂的形貌对催化效果有明显影响。由此可见, 禁带宽度小、具有多孔纳米管结构的P型金属氧化物半导体材料有望成为今后研究的热点。

2.2 N型金属氧化物半导体材料的催化效果

对AP催化的N型金属氧化物半导体材料常见的有ZnO、V₂O₅、Fe₂O₃、MnO₂、Fe₃O₄等, 以禁带宽度 E_g 大小作为衡量催化能力强弱的依据, 催化效果见表2。

从表2可以得出, 不同N型金属氧化物半导体材料的禁带宽度不同, 对AP的催化能力也不同, 这些金属氧化物对AP高温分解温度降低的程度相差较大, 催化能力差异也较大。禁带宽度越大, 催化效果越明显。(1)不同N型金属氧化物半导体材料的禁带宽度不同, 其催化能力也不同。禁带宽度越大, 电子导电能力就越强, 使AP高温分解温度降低程度就越大, 催化效果越明显, 其中ZnO的催化能力最强, 其次为超长的纳米线V₂O₅。(2)同种金属氧化物半导体材料的制备工艺影响催化剂的催化效果, 如20 nm的 α -Fe₂O₃是通过高能球磨法制得, 40 nm的 α -Fe₂O₃采用化学法制得, 化学法制备的催化剂材料粒度分布更均匀、分散性更好, 催化能力更强。

表2 常见N型金属半导体材料对高氯酸铵的催化效果

Table 2 Catalytic effects of common N-type metal oxide semiconductor materials on ammonium perchlorate

| catalytic materials | add amounts /% | particle size / nm | ΔT_H / $^{\circ}\text{C}$ | E_g / eV |
|--|----------------|--------------------|-----------------------------------|----------------------|
| mesoporous MnO ₂ | 2 | | 57 ^[25] | 0.25 ^[11] |
| Spherical Fe ₃ O ₄ | 2 | 10-20 | 81 ^[26] | 0.4 ^[11] |
| ball-like α -Fe ₂ O ₃ | 1 | 40 | 67 ^[27] | |
| | 5 | 20 | 61 ^[28] | 2.34 ^[11] |
| cube Fe ₂ O ₃ | 2.5 | 45 | 56 ^[29] | |
| ultra-long V ₂ O ₅ nanowires | 5 | 50-200 | 88 ^[30] | 2.49 ^[10] |
| tower rod ZnO | 3 | > 500 | 132 ^[31] | 3.35 ^[10] |

3 复合金属氧化物半导体材料对高氯酸铵的催化

复合金属氧化物半导体材料的结构不仅兼容了单一金属氧化物的催化活性,而且因量子耦合和协同效应等会产生一些新的特性,因此人们合成了系列复合金属氧化物半导体材料,并研究它们对AP热分解的影响,催化效果见表3,其中复合金属氧化物均属于P型半导体材料^[32-41]。

从表3可以得出,P型复合金属氧化物半导体材料对AP热分解的催化作用,表现出与单一P型金属氧化物半导体材料相同的催化规律,也随着禁带宽度变窄、粒径减小、用量增大催化能力增强,其中钴酸盐系列催

化效果显著,这是因为钴酸盐的形成相当于金属离子取代钴氧化物中的Co离子,由于Co₃O₄在P型半导体中具有显著的催化性能,进一步表明了P型半导体的催化规律。将具有良好催化活性的金属离子取代Co离子制备新型钴酸盐材料,有望获得更高的催化活性。此外,杨毅等^[53]报道了纳米复合金属氧化物Y₂O₃/Fe₂O₃可使AP高温热分解峰温比单独加Y₂O₃和Fe₂O₃时低7℃和50℃,催化效果比两单组分时的都要好;而CuO/Nd₂O₃和CuO/Y₂O₃可使AP高温热分解峰温分别降低了108℃和124℃,比单独加稀土氧化物和CuO时的都要低,可见上述复合金属氧化物均表现出较好的正协同催化效应,已成为人们普遍关注的热点。

表3 复合金属氧化物半导体材料对高氯酸铵的催化效果

Table 3 Catalytic effects of composite metal oxide semiconductor materials on ammonium perchlorate

| catalytic materials | add amounts / % | particle size / nm | $\Delta T_H / ^\circ\text{C}$ | E_g / eV |
|---|-----------------|--------------------|-------------------------------|-----------------------|
| spherical NdCoO ₃ | 3 | 10 | 145 ^[42] | 0.142 ^[12] |
| | 2 | | 113 ^[43] | |
| | 2 | 39.26 | 128 ^[44] | |
| loose and porous LaCoO ₃ | 2 | 60 | 134 ^[45] | 0.978 ^[12] |
| spherical MnCo ₂ O ₄ | 2 | 35-60 | 112 ^[46] | 0.984 ^[12] |
| mesoporous ZnCo ₂ O ₄ rods | 4 | 20-30 | 110 ^[47] | 1.128 ^[12] |
| spherical LaMnO ₃ | 2 | 10-15 | 98 ^[44] | 1.127 ^[12] |
| spherical CuCr ₂ O ₄ | 2 | 60 | 67 ^[48] | 1.4 ^[12] |
| | 5 | 30-55 | 84 ^[49] | 1.4 ^[12] |
| spherical NiFe ₂ O ₄ | 10 | 5 | 90 ^[50] | 1.421 ^[12] |
| loose and porous LaFeO ₃ | 2 | 50 | 67 ^[45] | 1.436 ^[12] |
| three-dimensional porous CoFe ₂ O ₄ | 5 | 40 | 66 ^[51] | 1.551 ^[12] |
| loose and porous LaNiO ₃ | 2 | 30 | 64 ^[45] | 1.9 ^[12] |
| spherical CuFe ₂ O ₄ | 2 | 200 | 62 ^[52] | 2.55 ^[12] |

4 掺杂金属氧化物半导体材料对高氯酸铵的催化

为了充分利用金属氧化物的优点克服其缺陷,一种有效的方法就是在金属氧化物中引入杂元素形成离子晶格缺陷和制造新的局部杂质能级以改变电子的跃迁,即通过制备掺杂金属氧化物半导体材料来提高金属氧化物的催化性能,掺杂金属氧化物半导体材料的催化效果见表4。

从表4能够看出,掺杂金属或N之后,AP高温分解温度降低幅度较大,最高可达163℃,催化活性提高。掺杂后催化效果的增强是因为掺杂的元素窄化了

未掺杂前金属氧化物的带隙和增加了更多的氧空位缺陷,使得HClO₄从掺杂金属氧化物半导体表面更容易获得更多的电子,加深其分解程度,产生更多的O⁻离子,同时NH₃被具有高氧化能力的O⁻离子所氧化,分解产生更多的热量。尽管掺杂金属后催化性能有所提高,但仍不如N掺杂后催化效果显著。如相同掺杂量,N-Ce双掺杂ZnO降低AP的高温分解温度小于N单独掺杂ZnO,其原因是N的掺入生成的金属键可以使毗邻金属离子带有更多的正电荷,电子吸附性的增强为催化氧化还原反应提供了条件。随着新型掺杂氧化物半导体材料的不断出现,在催化AP方面必将迎来更为广阔的发展前景。

表4 掺杂金属氧化物半导体材料对高氯酸铵的催化效果

Table 4 Catalytic effect of doped metal oxide semiconductor materials on ammonium perchlorate

| catalytic materials | doping amount / % | particle size / nm | $\Delta T_H / ^\circ\text{C}$ |
|---|-------------------|--------------------|-------------------------------|
| | 2.6 | 40-50 | 163 ^[54] |
| nitrogen-doped ZnO | 1.25 | 20-30 | 133 ^[55] |
| | 3 | 200 | 142 ^[56] |
| nitrogen-doped ZnO/Ag | 4 | 15 | 163 ^[57] |
| N-Ce codoped ZnO | 3 | 30 | 110 ^[58] |
| La doped ZnO | 1 | 44.82 | 105 ^[59] |
| Pr doped CeO ₂ | 1 | 4 | 70 ^[60] |
| Ce doped NiFe ₂ O ₄ | 0.09 | 30-60 | 58 ^[61] |

5 负载型金属氧化物对高氯酸铵的催化

为了提高金属氧化物半导体材料对AP的催化能力,人们将金属氧化物负载在炭黑(CB)、碳纳米管(CNTs)、石墨烯、二维层状结构的金属碳化物和金属氮化物(MXene)、还原氧化石墨烯(RGO)等材料的表面,制成了负载型金属氧化物,它们对AP的催化效果见表5,为便于对比,也列出了相应金属氧化物催化AP高温分解温度的降低值。

从表5可得,与相同用量的金属氧化物相比,大部分负载型金属氧化物进一步将AP的高温分解峰提前,催化能力明显增强,这与负载后金属氧化物的分散性变好、比表面积增大、具有协同催化效应有关。碳纳米管负载MnO₂后,增大表面积且分散良好,暴露更多的催化活性位点,因此催化效果更加明显。MnO₂/CNTs催化活性优于二者的机械混合物,这表明复合材料中MnO₂与CNTs之间存在协同作用^[64]。石墨烯负载后Mn₃O₄催化性能提高主要依靠抑制颗粒的聚集,同时良好的导电性能够加速电子转移,与半导体Mn₃O₄催化剂之间的协同作用更强^[71]。炭黑(CB)具有良好的吸附能力、优异的传导和传热性能,负载ZnO时之间产生的协同作用是由于形成杂化C—O—Zn所致,进而增加了催化活性。对于负载同一种氧化物CuO来说,基质材料不同,催化能力相差较大,这几种不同基质材料对AP热分解的催化能力大小为MXene>g-C₃N₄>CNTs,负载CuO后催化能力的顺序完全相反,产生的原因有待深入探讨,以便为开发协同催化效果更好的新型负载氧化物提供理论指导。

表5 负载型金属氧化物对高氯酸铵的催化效果

Table 5 Catalysis effect of supported metal oxide on ammonium perchlorate

| catalyst materials | add amount / % | $\Delta T_H / ^\circ\text{C}$ | catalyst materials | add amount / % | $\Delta T_H / ^\circ\text{C}$ |
|--|----------------|-------------------------------|---------------------------------------|----------------|-------------------------------|
| ZnO/CB | — | 137 ^[62] | CoFe ₂ O ₄ /RGO | 5 | 114 ^[73] |
| MnO ₂ /CNTs | 2 | 160 ^[63] | ZnO | — | 121 ^[62] |
| TiO ₂ /CNTs | 10 | 53 ^[64] | MnO ₂ +CNTs | 2 | 143 ^[63] |
| NiO/CNTs | 2 | 88 ^[65] | TiO ₂ | 10 | 32 ^[64] |
| Co ₃ O ₄ /CNTs | 2 | 153 ^[65] | NiO | 2 | 48 ^[65] |
| CuO/CNTs | 1 | 115 ^[66] | Co ₃ O ₄ | 2 | 118 ^[65] |
| CuO/MXene | 2 | 81 ^[67] | — | — | — |
| ZnCo ₂ O ₄ /MXene | 2 | 78 ^[68] | CuO | 2 | 80 ^[67] |
| CuO/g-C ₃ N ₄ | 2 | 106 ^[69] | ZnCo ₂ O ₄ | 2 | 72 ^[68] |
| Fe ₂ O ₃ /graphene | 1 | 53 ^[70] | CuO | 2 | 85 ^[69] |
| Ni/Fe ₂ O ₃ /graphene | 1 | 48 ^[70] | Fe ₂ O ₃ | 1 | 38 ^[70] |
| Fe ₂ O ₃ /graphene oxide | 1 | 59 ^[70] | Mn ₃ O ₄ | 5 | 71 ^[71] |
| Mn ₃ O ₄ /graphene | 5 | 142 ^[71] | MnCo ₂ O _{4.5} | 1 | 70 ^[72] |
| MnCo ₂ O _{4.5} /RGO | 1 | 106 ^[72] | CoFe ₂ O ₄ | 5 | 95 ^[73] |

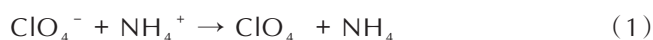
6 金属氧化物半导体材料对高氯酸铵的催化机理

随着对AP热分解机理研究的不断深入,基于“电子转移”及“质子转移”的热分解机理^[74]得到普遍认可,在上述两种AP热分解机理的基础上,本文提出了基于能带的高氯酸铵催化机理。

6.1 基于电子转移的高氯酸铵热分解机理

Bicromshaw^[75]提出的电子转移观点认为:AP热分解反应首先基于反应中阴离子ClO₄⁻到阳离子NH₄⁺电子转移,两者之间较近的距离使得电子转移能够实现高效进行。通过电子转移,ClO₄⁻、NH₄⁺生成气态的HClO₄,NH₃吸附在AP晶体表面,随着温度继续升高,进一步发生HClO₄氧化NH₃,最终使得AP完全分解。具体反应过程为:

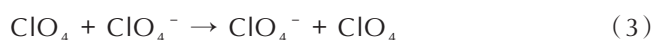
电子首先从ClO₄⁻转移到NH₄⁺。



NH₄继续接受自由电子分解为NH₃、H原子



电子在晶格间移动



HClO₄是由ClO₄和H原子相互作用产生,且与H

原子继续反应



ClO_3 不断分解出 O



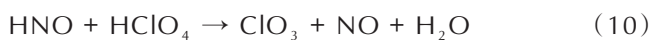
同时 ClO_4 分解 O, 且生成的 ClO_3 继续重复步骤 (5) 和 (6)。



NH_3 与 ClO 发生反应, 释放大热量, 产生其他副产物



若 ClO 分解不足以满足 NH_3 的氧化反应, 会消耗 O。



6.2 基于质子转移的高氯酸铵热分解机理

Jacobs^[76] 提出的质子转移理论认为, AP 晶体中包含了 ClO_4^- 和 NH_4^+ 两种离子, 分解反应首先是 ClO_4^- 接受 NH_4^+ 产生的质子, 生成 HClO_4 、 NH_3 。在高温反应过程中, NH_3 和 HClO_4 会蒸发成气相, 在气相中 HClO_4 进行分解, 其分解的产物将氧化 NH_3 。随着 HClO_4 的不断分解和分解产物氧化 NH_3 反应的进行, 最终会释放氧及热量。具体反应过程如下:

首先质子从阳离子 NH_4^+ 转至阴离子 ClO_4^- 。



HClO_4 按照上述步骤 (4)、(5)、(6)、(7) 不断分解

后释放氧气, 同时反应继续按步骤 (8)、(9)、(10) 进行, NH_3 被氧化释放热量。

6.3 基于能带的高氯酸铵催化机理

在催化 AP 热分解的体系中, 催化剂表面存留的大量载流子(电子或空穴)可以促进催化反应。基于电子转移的学者^[77-79] 提出的催化机理认为, 氧化物中的金属离子存在空轨道, 当电子进行转移时, 这些空轨道充做“桥梁”, 加速 ClO_4^- 和 NH_4^+ 之间的电子转移, 促使 AP 热分解快速进行。基于质子转移的学者们^[80-81] 认为 AP 的分解首先是质子从 NH_4^+ 到 ClO_4^- 的转移, 金属氧化物的加入使金属离子可与 NH_3 、中间过渡产物 HNO 形成配位键, 从而削弱 H—O 键, 使其更容易断裂, 促进热分解降温的降低。此外, 杨毅等^[52] 基于晶体场认为催化机理是过渡金属与 AP 的分解产物形成不同形式络合物实现的, 形成络合物所需的能量为晶体场分裂能, 此能量越大, 络合物越稳定。由于过渡元素的原子或离子具有 9 个价电子轨道, 这种电子的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, 易与 H_2O 和气态的 HClO_4 形成络合物, 使分解平衡右移, 热反应加速, 分解峰温降低。

结合上述机理, 本文从能带角度具体解释了氧化物半导体材料对 AP 热分解的催化机理, 见图 1。图 1 中 E_A 为受主能级, E_D 为施主能级, E_F 为费米能级, E_C 为导带, E_V 为满带, 导带 E_C 到满带 E_V 之间的距离为禁带宽度, LTD 表示低温分解, HTD 表示高温分解。

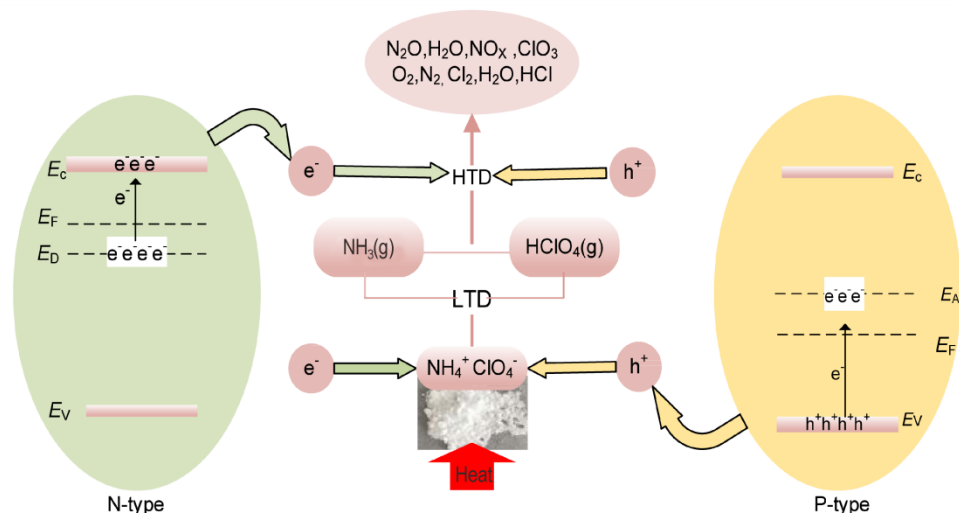


图 1 P 型和 N 型金属氧化物半导体材料对高氯酸铵催化的热分解过程

E_A —受主能级, E_D —施主能级, E_F —费米能级, E_C —导带, E_V —满带

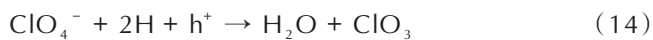
Fig.1 Thermal decomposition process of ammonium perchlorate catalyzed by P-type and N-type metal oxide semiconductor materials

E_A —acceptor level, E_D —donor level, E_F —fermi level, E_C —conduction band, E_V —valence band

当催化剂为P型金属氧化物半导体材料时,因为该种材料缺少正离子,为保持电中性,金属离子会束缚空穴 h^+ ,在满带附近形成一个附加能级,该空穴可看作是受主,所在能级称为受主能级 E_A 。当温度升高时,满带 E_V 上的电子会跃迁到受主能级的空穴上,此时相对于导带 E_C 来说,满带在催化过程中起主要作用。满带形成的自由空穴会向固体表面迁移,自由空穴促进 ClO_4^- 产生电子,该电子转移到 NH_4^+ ,加速反应的进行。反应过程如下:



生成的H与 ClO_4^- 反应生成 ClO_3



按照(5)、(6)步骤释放O。

由于大量空穴存在,N原子易被充分氧化成 NO_2 ,减少 N_2O 的产生,此过程释放热量,如式(15)所示:



当催化剂是N型氧化物半导体材料时,主要依靠导带的电子催化AP热分解。因为N型氧化物半导体缺少负离子,金属离子过剩并处于晶格间隙中,为保持电中性,过剩的金属离子要吸引电子 e^- ,在空带附近形成附加能级,该电子为施主,其所在能级为施主能级 E_D 。当温度升高时,施主能级上电子跃迁到空带,此时空带形成导带,电子成为自由电子,该自由电子由内部逸出到表面,促进 NH_4^+ 产生质子,该质子可使 ClO_4^- 生成 $HClO_4$,反应过程如下:



生成的 $HClO_4$ 和 NH_3 ,按照步骤(4)~(10)依次反应,并放出热量。

禁带宽度越小,P型氧化物半导体催化效果越好,禁带宽度越大,N型氧化物半导体催化效果越好。这取决于费米能级和逸出功的大小。费米能级 E_F 是半导体中电子的平均位,克服电子由费米能级到导带顶部的能量差就是逸出功,逸出功 Φ 越小,电子逸出越容易,P型和N型氧化物半导体材料的能级如图2。

由图2可见,P型的费米能级在受主能级 E_A 和满带 E_V 之间,禁带宽度小,费米能级就越低,逸出功就越大,空穴导电率提高,催化活性也增强;N型氧化物半导体的费米能级 E_F 在施主能级 E_D 和导带 E_C 之间,可见N型氧化物半导体的禁带宽度越大,费米能级就越高,逸出功就越小,电子导电率提高,催化活性也增强。在相同条件下,P型氧化物半导体的受主能级更靠近满

带,比N型的施主能级更低,所以P型氧化物半导体的受主能级能更快地接受电子,加速其满带自由空穴的形成,进一步促进热分解的进行,使其催化活性比N型更强。

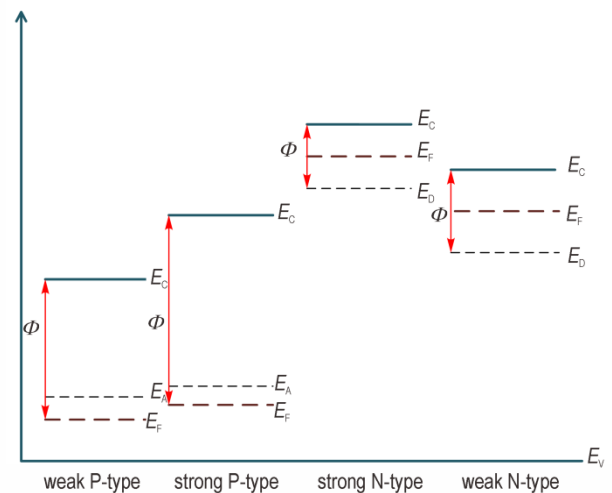


图2 P型和N型氧化物半导体材料的能级图

Fig.2 Schematic diagram of the energy levels of P-type and N-type semiconductor materials

7 结论与展望

本研究综述了单一金属氧化物、复合金属氧化物、掺杂金属氧化物和负载型金属氧化物等四种半导体材料催化AP热分解的研究现状,结合金属氧化物半导体材料的禁带宽度分析了AP的催化分解规律和机理,得到以下结论:

(1)禁带宽度的大小影响着金属氧化物半导体材料催化AP热分解的能力。P型金属氧化物半导体材料的禁带宽度越小,费米能级降低,逸出能越大,催化作用明显;对于N型来说,禁带宽度越大,费米能级升高,逸出能越小,催化效果较好。P型金属氧化物半导体材料的受主能级比N型的施主能级更靠近满带,更易产生空穴,加速AP热分解的进行。禁带宽度小、具有多孔纳米管结构的P型金属氧化物半导体材料有望成为今后研究的热点。

(2)为了充分利用金属氧化物的优点克服其缺陷,比较有效的方法就是在金属氧化物中引入杂元素,形成离子晶格缺陷和制造新的局部杂质能级以改变电子的跃迁,从而提高金属氧化物的催化性能。不论是复合金属氧化物,还是负载型金属氧化物,均存在对AP的正协同催化效应,开发协同催化效果更好的新型催化材料已成为人们重点研究方向之一。

(3) P型金属氧化物半导体材料利用满带形成的自由空穴吸附气体,加速催化AP热分解,N型金属氧化物半导体材料,依靠由空带产生的自由电子催化AP热分解。本质就是金属氧化物半导体材料的电子或空穴作为桥梁可加速AP的催化。

目前金属氧化物半导体催化材料从单一金属氧化物的研究逐步向多元化和功能化方向发展。尽管催化AP的金属氧化物的研究已经取得了显著进步,但在催化材料的制备和使用过程中仍存在比表面积低、活性位点少、易烧结等问题。为此,研究者一方面致力于开发更加容易控制的核壳型复合材料,如李丹扬等^[82]在高氯酸铵颗粒表面沉积Co-MOF纳米粒子制备了核壳结构的AP/Co-MOF复合材料,4%Co-MOF使AP高温热分解温度提前69℃。许鹏飞^[83]制备了高氯酸铵/硬脂酸盐核壳复合材料,可使AP的高温分解温度分别降低78.4℃和90.3℃。另一方面,特殊形貌的金属氧化物半导体材料具有特殊的微观结构和晶面取向性,有利于该材料催化活性的进一步提高,因此在材料形貌可控方面也有较大的发展空间。另外,王达康^[25]制备了P-N型同质结结构的MnO₂/Mn₂O₃复合材料,其中P型半导体部分受外界因素(光,电,热等)影响可产生大量的空穴,与来自N型半导体部分的电子形成浓度差,使得这种同质结结构更有利于载流子的传输,可使AP的高温分解温度降低90℃。异质P-N结与同质P-N结类似,且在光催化方面表现出更高的催化效率^[84],有望成为催化AP热分解的新一代复合催化材料。对于P-N型复合催化材料的研究,应通过对杂质和缺陷的控制,制备出更多的P型和N型半导体,通过探究更为有效的复合手段,进而开发出更加高效稳定的P-N型复合催化剂,尤其需要对P-N型催化剂的复合界面状态进行深入研究,以掌握载流子在两种半导体之间的迁移特性和规律,有可能成为提高催化效率的另一个突破口。

参考文献:

- [1] 李奇. 石墨相氮化碳及其纳米复合材料的制备与其在催化高氯酸铵热分解中的应用研究[D]. 绵阳: 西南科技大学, 2016.
LI Qi. Study of graphitic carbon nitrides and its nanocomposites on the catalytic thermal decomposition of perchlorate ammonium[D]. Mianyang: Southwest University of Science and Technology, 2016.
- [2] 龚珊. 碳基复合粒子的制备及其对高氯酸铵热分解催化性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2015.
GONG Shan. Preparation of carbon-based composite particles and their catalytic performances for thermal decomposition of ammonium perchlorate[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2015.
- [3] 刘磊力, 李凤生, 杨毅, 等. 纳米铜粉对高氯酸铵热分解的影响[J]. 无机化学学报, 2005(10): 1525-1530.
LIU Lei-li, LI Feng-sheng, YANG Yi, et al. Effect of nanometer Cu powder on thermal decomposition of ammonium perchlorate[J]. *Journal of Inorganic Chemistry*, 2005(10): 1525-1530.
- [4] 刘磊力, 李凤生, 杨毅, 等. NiCu复合金属粉的制备及其催化性能[J]. 过程工程学报, 2007, 7(1): 155-159.
LIU Lei-li, LI Feng-sheng, YANG Yi, et al. Synthesis and catalytic properties of NiCu composite metal nanopowder[J]. *Journal of Process Engineering*, 2007, 7(1): 155-159.
- [5] 鲁月文. 基于海藻酸盐提升高氯酸铵的热分解性能研究[D]. 绵阳: 西南科技大学, 2019.
LU Yue-Wen. Study on enhancing the thermal decomposition performance of ammonium perchlorate based on alginate[D]. Mianyang: Southwest University of Science and Technology, 2019.
- [6] 付廷明, 刘霖, 顾志明, 等. 二茂铁功能化SBA-15的制备及其对AP/HTPB固体复合推进剂燃烧催化作用研究[J]. 固体火箭技术, 2008, 31(6): 612-616.
FU Yan-ming, LIU Lin, GU Zhi-ming, et al. Preparation of ferrocene grafted SBA-15 and its catalysis on AP/HTPB composite solid propellant[J]. *Solid Rocket Technology*, 2008, 31(6): 612-616.
- [7] 成健, 邵灏, 李振明, 等. 2,4-二硝基咪唑含能锂盐的热分解行为及其对AP热分解的催化作用[J]. 固体火箭技术, 2018, 41(4): 483-489.
CHENG Jian, SHAO Hao, LI Zhen-ming, et al. Thermal decomposition behavior of energetic lithium salt of 2, 4-dinitroimidazole and its catalytic effect on thermolysis of AP[J]. *Solid Rocket Technology*, 2018, 41(4): 483-489.
- [8] 乔成芳. 苯二四唑类含能化合物的合成、结构及其对高氯酸铵的热分解催化作用[D]. 西安: 西北大学, 2011.
QIAO Cheng-fang. Synthesis, structure and catalytic effect on thermal decomposition of ammonium perchlorate by benzodiazole energetic compounds[D]. Xi'an: Northwest University, 2011.
- [9] 王俊梅. 羟基苯甲酸类含能配合物的制备、表征及其对高氯酸铵的热分解催化作用[D]. 银川: 宁夏大学, 2014.
WANG Jun-Mei. Preparation and characterization of energetic complexes of hydroxybenzoic acid and their catalytic effect on the thermal decomposition of ammonium perchlorate[D]. Yinchuan: Ningxia University, 2014.
- [10] Strehlow W H, Cook E L. Compilation of energy band gaps in elemental and binary compound semiconductors and insulators[J]. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 1973, 2(1): 163-200.
- [11] 王其武. 氧化物的禁带宽度与催化活性[J]. 中国科学技术大学学报, 1983(1): 74-79.
WANG Qi-wu. Band gap and catalytic activity of oxides[J]. *Journal of China University of Science and Technology*, 1983(1): 74-79.
- [12] Materials Project[DB/OL]. <https://materialsproject.org/>.
- [13] Wang Y P, Zhu J W, Yang X J, et al. Preparation of NiO nanoparticles and their catalytic activity in the thermal decomposition of ammonium perchlorate[J]. *Thermochimica Acta*, 2005, 437(1-2): 106-109.

- [14] 肖俊. 纳米非稳态氧化物的制备及催化性能研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2013.
XIAO Jun. Preparation and catalytic performance of nanosized unstable oxides [D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2013.
- [15] Pandas H M, Fazli M. Preparation and application of La_2O_3 and CuO nano particles as catalysts for ammonium perchlorate thermal decomposition[J]. *Propellants*, 2018, 43: 1-10.
- [16] 张秀艳, 刘宏英, 李凤生, 等. 纳米 Nd_2O_3 /高氯酸铵复合粒子的制备及催化性能的研究[J]. 材料科学与工程学报, 2005(5): 542-544.
ZHANG Xiu-yan, LIU Hong-ying, LI Feng-sheng, et al. Preparation and thermal decomposition behavior of nano- Nd_2O_3 /ammonium perchlorate composite particles[J]. *Journal of Materials Science and Engineering*, 2005 (5): 542-544.
- [17] 赵静. 铜及其氧化物薄膜的磁控溅射法制备及对 AP 的催化性能研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2012.
ZHAO Jing. Preparation of copper and its oxide films by magnetron sputtering and their catalytic properties for AP[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2012.
- [18] 钱建国, 邹怡东, 薛轩, 等. {110}晶面外露的 Cu_2O 颗粒的合成及其对高氯酸铵热分解催化活性[J]. 硅酸盐学报, 2016, 44(7): 1040-1046.
QIAN Jian-guo, ZOU Yi-dong, XUE Xuan, et al. {110} synthesis of Cu_2O particles with exposed crystal face and their catalytic activity for thermal decomposition of ammonium perchlorate[J]. *Acta Silicate Sinica*, 2016, 44(7): 1040-1046.
- [19] 罗小林, 韩银凤, 杨德锁, 等. 溶剂热合成 Cu_2O 微球及其对高氯酸铵热分解的催化作用[J]. 物理化学学报, 2012, 28(2): 297-302.
LUO Xiao-lin, HAN Yin-feng, YANG De-suo, et al. Solvothermal synthesis of Cu_2O microspheres and their catalytic performance for thermal decomposition of ammonium perchlorate[J]. *Journal of Physical Chemistry*, 2012, 28(2): 297-302.
- [20] 邹文斌. 纳米燃烧催化剂的制备及其催化性能研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2006.
ZOU Wen-bin. Preparation and catalytic performance of nano combustion catalyst[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2006.
- [21] 刘月娥. 纳米 CuO 在复合推进剂中的分散性研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2009.
LIU Yue-e. Study on dispersion of nano CuO in composite propellant[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2009.
- [22] 钱石川, 王桂萍, 王利航. Mn_3O_4 的室温制备及其对高氯酸铵热分解的催化性能[J]. 沈阳理工大学学报, 2016, 35(2): 75-79+84.
QIAN Shi-chuan, WANG Gui-ping, WANG Li-hang. Preparation of Mn_3O_4 nanocrystalline and its catalytic effect on thermal decomposition of ammonium perchlorate [J]. *Journal of Shenyang Ligong University*, 2016, 35(2): 75-79+84.
- [23] Hosseini S G, Toloti S J H, Babaei K, et al. The effect of average particle size of nano Co_3O_4 on the catalytic thermal decomposition of ammonium perchlorate particles [J]. *Therm Anal Calorim*, 2016, 124(3): 1243-1254.
- [24] Hong F, Ni Y H, Zhong Y M. Facile synthesis and versatile applications of Co_3O_4 nanocubes constructed by nanoparticles [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 659: 112-121.
- [25] 王达康. 铬氧和锰氧化物的结构设计及其催化高氯酸铵热分解研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2019.
WANG Da-kang. Structural design of chromium oxide and manganese oxide and their catalytic decomposition of ammonium perchlorate[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2019.
- [26] 王晓玲, 龚楚清, 钟亚兰, 等. 纳米 Fe_2O_3 和 Fe_3O_4 的制备及其催化高氯酸铵热分解性能的研究[J]. 大学化学, 2018, 33(4): 51-56.
WANG Xiao-ling, GONG Chu-qing, ZHONG Ya-lan, et al. Preparation of Fe_2O_3 and Fe_3O_4 nanoparticles and the catalytic performance for thermal decomposition of ammonium perchlorate[J]. *Univ Chem*, 2018, 33(4): 51-56.
- [27] 杨毅, 李凤生, 谈玲华. 纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的制备及其催化高氯酸铵热分解[J]. 兵工学报, 2004, 25(1): 82-85.
YANG Yi, LI Feng-sheng, TAN Ling-hua. Preparation of nano $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and its catalytic decomposition of ammonium perchlorate[J]. *Acta Ordnance*, 2004, 25(1): 82-85.
- [28] Hosseini S G, Ayoman E. Synthesis of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles by dry high-energy ball-milling method and investigation of their catalytic activity[J]. *Journal of Thermal Analysis & Calorimetry*, 2017, 128(2): 915-924.
- [29] 马振叶. 纳米氧化物的制备及其催化性能研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2004.
MA Zhen-ye. Preparation and catalytic performance of nano oxides[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2004.
- [30] Zhang Y F, Wang N N, Huang Y T, et al. Fabrication and catalytic activity of ultra-long V_2O_5 nanowires on the thermal decomposition of ammonium perchlorate [J]. *Ceramics International*, 2014, 40(7): 11393-11398.
- [31] Pandas H M, Fazli M. Fabrication of MgO and ZnO nanoparticles by the aid of eggshell bioactive membrane and exploring their catalytic activities on thermal decomposition of ammonium perchlorate[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2018, 131(3): 2913-2924.
- [32] Ali Z, Ahmad I, Amin B, et al. Theoretical studies of structural and magnetic properties of cubic perovskites PrCoO_3 and NdCoO_3 [J]. *Physica B: Condensed Matter*, 2011, 406(20): 3800-3804.
- [33] 弓程, 向思弯, 张泽阳, 等. $\text{LaCoO}_3\text{-TiO}_2$ 纳米管阵列的构筑及可见光催化性能[J]. 物理化学学报, 2019, 35(6): 616-623.
GONG Cheng, XIANG Si-wan, ZHANG Ze-yang, et al. Construction and visible light photocatalytic properties of $\text{LaCoO}_3\text{-TiO}_2$ nanotube arrays [J]. *Acta physicochemical Sinica*, 2019, 35(6): 616-623.
- [34] 颜送灵. LaMnO_3 氧化物异质界面电子结构和磁性的研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2016.
YAN Song-Ling. Study on electronic structure and magnetic properties of LaMnO_3 oxide heterogeneous interface [D]. Changsha: Hunan University, 2016.
- [35] 张风华, 薛丽梅, 王勃, 等. 尖晶石型 CoCr_2O_4 纳米粉体的制备及表征[J]. 广州化工, 2011, 39(7): 70-72.
ZHANG Feng-hua, XUE Li-mei, WANG Bo, et al. Preparation and characterization of spinel CoCr_2O_4 nano powder [J]. *Guangzhou Chemical Engineering*, 2011, 39(7): 70-72.
- [36] 杨留方, 陈洛恩, 赵鹤云, 等. NiFe_2O_4 纳米材料的气敏性能研

- 究[J]. 传感技术学报, 2004(3): 476-478.
 YANG Liu-fang, CHEN Luo-en, ZHAO He-yun, et al. Gas sensitivity of NiFe₂O₄ nanomaterials [J]. *Journal of Sensing Technology*, 2004(3): 476-478.
- [37] 张婉. LaFeO₃/SnO₂ 纳米复合材料的制备与气敏性能研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2016.
 ZHANG Wan. Preparation and gas sensing properties of La-FeO₃/SnO₂ nanocomposites[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2016.
- [38] 韩芍娜, 李建, 高荣礼, 等. CoFe₂O₄-P-NiFe₂O₄ 二元离子型磁性液体的制备及其场致光透射弛豫[J]. 西南大学学报, 2008(7): 27-32.
 HAN Shao-na, LI Jian, GAO Rong-li, et al. Preparation and field light transmission relaxation of CoFe₂O₄-P-NiFe₂O₄ binary ionic magnetic liquid [J]. *Journal of Southwest University*, 2008(7): 27-32.
- [39] 胡广达, 焦璐, 孙雯, 等. 一种 p 型高透射率(100)-取向的 LaNiO₃ 纳米薄膜的制备方法: CN102154636A[P]. 2011.
 HU Guang-da, JIAO Lu, SUN Wen, et al. Preparation method of a p-type high transmittance (100)-oriented LaNiO₃ nano film: CN102154636A[P]. 2011.
- [40] 张丽, 黄可龙, 陈浩, 等. CuFe₂O₄ 光催化剂在模拟太阳光下对大肠杆菌杀灭作用的研究[J]. 山东化工, 2010, 39(11): 7-9+12.
 ZHANG Li, HUANG Ke-long, CHEN Hao, et al. Photocatalytic inactivation of the bacteria escherichia coli by photocatalyst of CuFe₂O₄ activated with simulated solar light irradiation [J]. *Shandong Chemical Industry*, 2010, 39(11): 7-9+12.
- [41] Alali K T, Liu T, Liu J Y, et al. Fabrication of CeO₂/ZnCo₂O₄ n-p heterostructured porous nanotubes via electrospinning technology for enhanced ethanol gas sensing performance [J]. *RSC Advances*, 2016, 6(103): 101626-101637.
- [42] 郭效德, 陈伟凡, 李凤生, 等. 纳米 NdCoO₃ 对小球粘接高燃速推进剂燃烧性能的影响[J]. 固体火箭技术, 2008, 31(1): 60-64.
 GUO Xiao-de, CHEN Wei-fan, LI Feng-sheng, et al. Effect of NdCoO₃ nanopowder on combustion properties of ball bonding high-burning rate propellant [J]. *Solid Rocket Technology*, 2008, 31(1): 60-64.
- [43] 余宗学, 江晓红, 陆路德, 等. 纳米 NdCoO₃ 催化高氯酸铵热分解的 DSC/TG-MS 研究[J]. 无机化学学报, 2009, 25(10): 1747-1752.
 YU Zong-xue, JIANG Xiao-hong, LU Lu-de, et al. Catalytic effect of NdCoO₃ nanoparticles on the thermal decomposition of ammonium perchlorate by DSC/TG-MS [J]. *Acta Inorganic Chemistry*, 2009, 25(10): 1747-1752.
- [44] 刘洋. 纳米 ABO₃ 型稀土氧化物的制备及其催化性能的研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2007.
 LIU Yang. Preparation and catalytic properties of nano ABO₃ type rare earth oxides[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2007.
- [45] Juibari N M, Tarighi S. MnCo₂O₄ nanoparticles with excellent catalytic activity in thermal decomposition of ammonium perchlorate green synthesis and kinetic study [J]. *Journal of Thermal Analysis & Calorimetry*, 2018, 133: 1317-1326
- [46] Xue C X, Bing G P, Lin F C, et al. The high efficient catalytic properties for thermal decomposition of ammonium perchlorate using mesoporous ZnCo₂O₄ rods synthesized by oxalate coprecipitation method [J]. *Sci Rep*, 2018, 8(1): 1-13.
- [47] 王艳萍. 系列金属氧化物纳米晶的制备、结构及其对高氯酸铵的催化性能研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2006.
 WANG Yan-Ping. Preparation, structure and catalytic performance of series of metal oxide nanocrystals for ammonium perchlorate [D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2006.
- [48] Hosseini S G, Abazari R, Gavi A. Pure CuCr₂O₄ nanoparticles: synthesis, characterization and their morphological and size effects on the catalytic thermal decomposition of ammonium perchlorate [J]. *Solid State Sci*, 2014, 37: 72-79.
- [49] 郝嘎子, 刘杰, 刘环环, 等. 纳米 CuCr₂O₄ 的制备及其对 AP 热分解性能的影响[J]. 火炸药学报, 2015, 38(1): 26-29.
 HAO Ga-zi, LIU Jie, LIU Huan-huan, et al. Preparation of nano CuCr₂O₄ and its effect on thermal decomposition properties of AP [J]. *Acta Explosives Sinica*, 2015, 38(1): 26-29.
- [50] 陈丽娟, 朱定一. 纳米 NiFe₂O₄ 的制备及其对高氯酸铵的热分解催化性能 [J]. 材料科学与工程学报, 2012, 30(4): 591-594+599.
 CHEN Li-juan, ZHU Ding-yi. Preparation of nano NiFe₂O₄ and its catalytic performance for thermal decomposition of ammonium perchlorate [J]. *Journal of Materials Science and Engineering*, 2012, 30(4): 591-594+599.
- [51] 熊文慧, 张文超, 俞春培, 等. 多孔纳米 CoFe₂O₄ 的制备及其对高氯酸铵的热分解催化性能 [J]. 物理化学学报, 2016, 32(8): 2093-2099.
 XIONG Wen-hui, ZHANG Wen-chao, YU Chun-pei, et al. Preparation of porous CoFe₂O₄ and its catalytic performance for thermal decomposition of ammonium perchlorate [J]. *Acta Physicochemical Sinica*, 2016, 32(8): 2093-2099.
- [52] 轩春雷, 赵凤起, 肖磊, 等. 纳米 CuFe₂O₄ 的制备及其对高氯酸铵热分解的催化性能 [J]. 固体火箭技术, 2018, 41(3): 343-349.
 XUAN Chun-lei, ZHAO Feng-qi, XIAO Lei, et al. Preparation of nano CuFe₂O₄ and its catalytic performance for thermal decomposition of ammonium perchlorate [J]. *Solid Rocket Technology*, 2018, 41(3): 343-349.
- [53] 杨毅, 刘宏英, 李凤生, 等. 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. Thermal decomposition of AP catalyzed by transition metal/rare earth metal oxide nanoparticles [J]. *Propulsion Technology*, 2006, 27(1): 92-96.
- [54] Zheng M, Wang Z S, Wu J Q. Synthesis of nitrogen-doped ZnO nanocrystallites with one-dimensional structure and their catalytic activity for ammonium perchlorate decomposition [J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2010, 12: 2211-2219.
- [55] Zheng M, Wang Z S, Wang Q. Synthesis of nitrogen-doped ZnO nanocrystallites and its novel catalytic activity on ammonium perchlorate [J]. *Advanced Materials Research*, 2011, 236-238: 1665-1669.
- [56] 王景凤, 李扬, 王小涛, 等. 氮掺杂氧化锌的制备及其催化高氯酸铵热分解性能研究 [J]. 固体火箭技术, 2020, 43(4): 481-488.
 WANG Jing-feng, LI Yang, WANG Xiao-tao, et al. Preparation of nitrogen doped zinc oxide and its catalytic performance for thermal decomposition of ammonium perchlorate [J]. *Solid Rocket Technology*, 2020, 43(4): 481-488.

- [57] Lu J, Zhu J, Wang Z S, et al. Rapid synthesis and thermal catalytic performance of N-doped ZnO/Ag nanocomposites[J]. *Ceramics International*, 2014, 40: 1489-1494.
- [58] 张志娟. 氮-铈共掺杂纳米氧化锌的制备及其性能研究[D]. 苏州: 苏州大学, 2010.
ZHANG Zhi-juan. Preparation of N-Ce codoped nano ZnO and the study of its capability[D]. Suzhou: Soochow University, 2010.
- [59] Jagtap R M, Kshirsagar D R, Khire V H, et al. Facile fabrication of porous La doped ZnO granular nanocrystallites and their catalytic evaluation towards thermal decomposition of ammonium perchlorate[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2019, 276: 194-204.
- [60] Vara J A, Dave P N. Investigation the catalytic profile of Eu and Pr doped CeO₂ nanoparticles for the thermal behavior of AP[J]. *SN Applied Ences*, 2019, 1(5): 432.
- [61] 王雄彪, 张秋杰, 张么玄, 等. Ce掺杂纳米NiFe₂O₄的制备及其对AP热分解催化性能影响[J]. 固体火箭技术, 2012, 35(4): 504-507.
WANG Xiong-biao, ZHANG Qiu-jie, ZHANG Yao-xuan, et al. Preparation of Ce doped NiFe₂O₄ nanoparticles and its effect on catalytic performance of AP thermal decomposition[J]. *Solid Rocket Technology*, 2012, 35(4): 504-507.
- [62] Wang J F, Li Y, Wang H H, et al. Atomic layer deposited ZnO on carbon black as high-performance catalysts for the thermal decomposition of ammonium perchlorate[J]. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2017(25): 3154-3160.
- [63] Ling Q, Chen L Y, Wang A J, et al. Preparation and characterization of rice-shaped MnO₂/CNTs composite and superior catalytic activity on thermal decomposition of ammonium perchlorate[J]. *Fullerene ence & Technology*, 2008, 25(1): 23-28.
- [64] Meng S H, Liu J F, Kong X T, et al. Preparation of TiO₂/CNTs nanocomposite and its catalytic performance on the thermal decomposition of ammonium perchlorate[J]. *Transition Metal Chemistry*, 2020, 45: 545-551.
- [65] 刘建勋, 李凤生, 姜炜, 等. 纳米NiO/CNTs和Co₃O₄/CNTs对AP及HTPB/AP推进剂热分解的影响[J]. 固体火箭技术, 2007, 30(3): 243-247.
LIU Jian-xun, LI Feng-sheng, JIANG Wei, et al. Effects of nano NiO/CNTs and Co₃O₄/CNTs on thermal decomposition of AP and HTPB/AP propellants[J]. *Solid Rocket Technology*, 2007, 30(3): 243-247.
- [66] Cui P, Wang A J. Synthesis of CNTs/CuO and its catalytic performance on the thermal decomposition of ammonium perchlorate[J]. *Journal of Saudi Chemical Society*, 2016, 20(3): 343-348.
- [67] Zhao H F, Lv J, Sang J S, et al. A facile method to construct MXene/CuO nanocomposite with enhanced catalytic activity of CuO on thermal decomposition of ammonium perchlorate[J]. *Materials*, 2018, 11(12): 2457.
- [68] Zhao H F, Lv J, Xu H Y, et al. In-situ synthesis of MXene/Zn-Co₂O₄ nanocomposite with enhanced catalytic activity on thermal decomposition of ammonium perchlorate[J]. *Journal of Solid State Chemistry* 2019, 279, 120947.
- [69] Tan L, Xu J, Li S, et al. Direct growth of CuO nanorods on graphitic carbon nitride with synergistic effect on thermal decomposition of ammonium perchlorate[J]. *Materials*, 2017, 10(5): 484-497.
- [70] 兰元飞. 石墨烯基纳米复合材料的制备、表征及其对高氯酸铵催化作用的研究[D]. 北京: 北京理工大学, 2016.
LAN Yuan-fei. Preparation and characterization of graphene based nanocomposites and their catalytic effect on ammonium perchlorate[D]. Beijing: Beijing University of Technology, 2016.
- [71] Li N, Geng Z F, Cao M H, et al. Well-dispersed ultrafine Mn₃O₄ nanoparticles on graphene as a promising catalyst for the thermal decomposition of ammonium perchlorate[J]. *Carbon*, 2013, 54, 124-132.
- [72] 陈亮. RGO负载多形貌MnCo₂O_{4.5}的制备及其对高氯酸铵热分解的催化研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2018.
CHEN Liang. RGO supported multi morphology MnCo₂O_{4.5} and its catalytic effect on the thermal decomposition of ammonium perchlorate[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2018.
- [73] Chen T, Du P, Jiang W, et al. A facile one-pot solvothermal synthesis of CoFe₂O₄/RGO and its excellent catalytic activity on thermal decomposition of ammonium perchlorate[J]. *Rsc Advances*, 2016, 6(87): 83838-83847.
- [74] 田甜. Ag/ZnO复合材料制备及其对高氯酸铵热分解催化性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2017.
TIAN Tian. Preparation of Ag/ZnO composite and its catalytic performance for thermal decomposition of ammonium perchlorate[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2017.
- [75] Bircumshaw L L, Newman B H. The thermal decomposition of ammonium perchlorate II the kinetics of the decomposition, the effect of particle size, and discussion of results[J]. *Proceedings of the Royal Society of London Series A Mathematical and Physical Sciences*, 1955, 227(1169): 228-241.
- [76] Jacobs P W M, Whitehead H M. Decomposition and combustion of ammonium perchlorate[J]. *Chemical Reviews*, 1969, 69(4): 551-590.
- [77] Raevsky A V, Manelis G B. On the mechanism of decomposition of ammonium perchlorate[J]. *Dokl Akad Nauk SSSR*, 1963, 151(4): 886-889.
- [78] Xu J H, Li S Y, Tan L H, et al. Enhanced catalytic activity of mesoporous graphitic carbon nitride on thermal decomposition of ammonium perchlorate via copper oxide modification[J]. *Materials Research Bulletin*, 2017(93): 352-360.
- [79] Ayoman E, Hosseini S G. Synthesis of CuO nanopowders by high-energy ball-milling method and investigation of their catalytic activity on thermal decomposition of ammonium perchlorate particles[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2016, 123(2): 1213-1224.
- [80] Boldyrev V V. Thermal decomposition of ammonium perchlorate[J]. *Thermochimica Acta*, 2006, 443(1): 1-36.
- [81] Khairtdinov E F, Boldyrev V V, Burshtein A I. On the mechanism of conductivity of ammonium salts[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 1974, 10(3): 288-293.
- [82] 李丹扬, 曾大文, 李海涛. AP/Co-MOF核壳型纳米复合材料对AP热分解的自催化性能[J]. 化学与生物工程, 2016, 33(7): 15-18+22.
LI Dan-yang, ZENG Da-wen, LI Hai-tao. Self-catalytic performance for ammonium perchlorate thermal decomposition by AP/Co-MOF core-shell nanocomposites[J]. *Chemistry & Bioengineering*, 2016, 33(7): 15-18+22.
- [83] 许鹏飞. 高氯酸铵/硬脂酸金属盐核壳结构的构建及其性能研究

- [D]. 绵阳: 西南科技大学, 2020.
XU Peng-fei. Study on building and properties of ammonium perchlorate metal salt stearate core-shell structure [D]. Mianyang: Southwest University of Science and Technology, 2020.
- [84] 吴欢文, 张宁, 钟金莲, 等. P-N复合半导体光催化剂研究进展 [J]. 化工进展, 2007, 26(12):1669-1675.
- WU Huan-wen, ZHANG Ning, ZHONG Jin-lian, et al. Progress in research of P-N type semiconductor composite photocatalysts [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2007, 26(12):1669-1675.

Review on Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate Catalyzed by Metal Oxide Semiconductor Materials

BA Shu-hong, CAI Si-yu, FENG Lu

(School of Equipment Engineering, Shenyang Ligong University, Shenyang 110159, China)

Abstract: Metal oxide is a type of ionic compound in which metal cations and oxygen anions are arranged into different crystal structures through ionic bond. The d-shells of some metal oxides are not completely filled with various unique properties, such as wide band gap, high dielectric constant, active electron transfer ability and excellent conductivity, etc. So they are widely used in the catalytic field. The current research status of thermal decomposition of ammonium perchlorate catalyzed by four different types of metal oxide semiconductor materials, such as single metal oxide, composite metal oxide, doped metal oxide, and supported metal oxide were introduced, the catalytic mechanism and factors affecting the catalytic effect were discussed. For the P-type metal oxide semiconductor materials, the narrower the band gap, the lower the Fermi energy level, the higher the escape energy, and the greater the catalytic effect. For the N-type metal oxide semiconductor materials, the wider the band gap, the higher the Fermi energy level, the lower the escape energy, and the better the catalytic effect. In order to make full use of the advantages and overcome the defects of metal oxides, impurity elements are often introduced into metal oxides to form ionic lattice defects and create new local impurity energy levels to change the electronic transition, so as to improve the catalytic performance of metal oxides. Whether composite metal oxide or supported metal oxide, there is a positive synergistic catalytic effect on AP. The development of porous nanotube P-type metal oxides, doped metal oxides, and supported metal oxide materials with small band gap is still a major concern. Exploring the core-shell composite materials based on ammonium perchlorate, P-N junction metal oxide semiconductor catalytic materials, and revealing the migration law of carriers between the two kinds of semiconductors P-N interface are expected to be a new way to improve the catalytic efficiency.

Key words: ammonium perchlorate; metal oxide semiconductor material; catalyst; band gap

CLC number: O614; TQ56

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2020279

(责编:姜梅)