

文章编号: 1006-9941(2024)10-1118-18

## 金属氧化物催化剂表界面效应对 AP 热分解性能影响进展

李思恒, 曲文刚, 赵凤起, 姜一帆, 张震, 张明, 张建侃, 刘鹤欣

(西安近代化学研究所 含能材料全国重点实验室, 陕西 西安 710065)

**摘要:** 高氯酸铵(AP)作为固体推进剂中重要的氧化剂,其热分解性能直接影响固体推进剂的燃烧特性。使用燃烧催化剂能够降低 AP 的分解温度并提高其分解速率。研究总结了应用于 AP 热分解的纳米燃烧催化剂微观结构调控的不同手段,分析了晶面、缺陷和复合界面等微结构调控方式对其在 AP 热分解反应中催化活性和催化机理的影响,并探究能获得最佳催化性能的催化剂特征。结果表明,通过调整暴露晶面、元素掺杂和构建复合界面结构可以提高纳米金属氧化物燃烧催化剂的催化活性;过渡金属氧化物纳米催化剂能通过暴露指定晶面实现催化活性的提升,元素掺杂能通过产生缺陷从而提升催化效果,构建复合界面结构能够利用界面效应调控催化位点的活性,从而有效提升催化性能。过渡金属氧化物纳米催化剂在提升 AP 热分解性能方面表现出了良好的催化活性。

**关键词:** 纳米材料;燃烧催化剂;微观结构;高氯酸铵;反应机理

中图分类号: TJ55;V512

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2024037

### 0 引言

固体推进剂通常被用作火箭和导弹的固体燃料,其燃烧性能是直接影响火箭发动机弹道性能的重要因素<sup>[1-2]</sup>。推进剂燃烧性能受外界温度和压力影响,且直接决定了发动机工作性能的稳定性。因此,调节推进剂的燃烧性能对于满足高性能火箭发动机需求至关重要。高氯酸铵(AP)作为复合固体推进剂(CSPs)的重要氧化剂<sup>[3]</sup>,其分解行为对于推进剂的性能至关重要。AP 的分解主要包括 240 °C 左右的吸热相转变、290~340 °C 左右的低温热分解(LTD)和 370~450 °C 左右的高温热分解(HTD)过程。其中第一阶段 AP 由正交晶系转变为立方晶系,该过程为吸热相转变<sup>[4]</sup>;第二阶段 LTD 过程首先 AP 表面发生质子交换,其中铵离子和高氯酸根离子之间的质子转移使得 AP 被部分分解

为  $\text{NH}_3$  和  $\text{HClO}_4$ 。  $\text{HClO}_4$  在此反应温度下很不稳定,容易被分解为  $\text{HClO}_3$ 、 $\text{ClO}_2$ 、 $\text{ClO}$ 、 $\text{Cl}_2$ 、 $\text{HCl}$  和  $\text{O}_2$  等氯氧化物后离开 AP 表面<sup>[5-9]</sup>。  $\text{NH}_3$  在 AP 表面不断积聚,抑制分解反应的进一步进行,并出现停滞分解(SD)阶段。待温度进一步升高时,第三阶段 HTD 过程中  $\text{NH}_3$  从 AP 表面解吸并进入气相,从而被氯氧化物完全氧化为  $\text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{NO}$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  等物质。至此,AP 被完全分解。高温热分解过程的峰值温度是表征 AP 分解行为的重要参数,因为降低峰温可以缩短点火延迟时间,提高推进剂的燃烧速度<sup>[10-11]</sup>。

使用燃烧催化剂是调节复合固体推进剂燃烧性能最主要的途径之一。当前复合推进剂中普遍使用的催化剂主要可分为 2 类:一类是过渡金属配合物,如二茂铁、卡托辛等,其具有金属配合物活性高等优点,但存在迁移性等问题,严重影响推进剂使用寿命。另一类是过渡金属氧化物(TMOs),如氧化钴( $\text{Co}_3\text{O}_4$ )<sup>[12-14]</sup>、氧化锌( $\text{ZnO}$ )<sup>[15-17]</sup>、氧化铁( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )<sup>[18-19]</sup>、二氧化钛( $\text{TiO}_2$ )<sup>[20-21]</sup>、氧化铜( $\text{CuO}$ )<sup>[22-23]</sup>,其在 AP 热分解中表现出优异的催化活性,可以通过改变 AP 的分解路线和机理从而提高 AP 分解效率。根据电子-空穴转移理论,这些金属作为典型的半导体材料,可以在氧化还原反应中提供丰富的电子转移轨道,加速 AP 表面的电子

收稿日期: 2024-01-15; 修回日期: 2024-05-20

网络出版日期: 2024-06-03

基金项目: 国家自然科学基金(22175140)

作者简介: 李思恒(2001-),男,硕士研究生,主要从事纳米材料研究。e-mail: heng786845070@163.com

通信联系人: 曲文刚(1985-),男,博士研究生导师,研究员。主要从事固体推进剂及含能材料研究。e-mail: cihswd@126.com

引用本文: 李思恒, 曲文刚, 赵凤起, 等. 金属氧化物催化剂表界面效应对 AP 热分解性能影响进展[J]. 含能材料, 2024, 32(10): 1118-1135.

LI Si-heng, QU Wen-gang, ZHAO Feng-qi, et al. Progress in the Influence of Surface and Interface Effects of Metal Oxide Catalysts on the Thermal Decomposition Performance of AP[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2024, 32(10): 1118-1135.

转移。与其他类型催化剂相比,过渡金属具有更多的空轨道,在 LTD 过程中的质子交换和  $\text{HClO}_4$  分解以及 HTD 过程中的  $\text{NH}_3$  氧化反应中提供电子转移的场所,不仅有利于 AP 分解反应的进行,使得 AP 分解峰温降低;而且 AP 分解过程中产生的  $\text{NH}_3$  被大量吸附于催化剂表面,使得气相  $\text{NH}_3$  的含量降低,并推动反应平衡向右移动,进一步加速 AP 的分解。此时 AP 分解不再出现 SD 过程, LTD 与 HTD 过程同时进行,二者分解峰重合。TMOs 具有结构稳定,制备简单等优势,但是催化活性较过渡金属配合物低,因此如何有效提升过渡金属氧化物的催化活性是当前面临的重要问题。

近年来,关于纳米燃烧催化剂在推进剂中的应用,得到了国内外研究人员的广泛关注。申依欣等<sup>[24]</sup>系统综述了纳米金属粉、纳米金属氧化物、纳米有机金属盐以及纳米碳材料负载催化剂对于固体推进剂含能组分热分解的催化作用;张英杰等<sup>[25]</sup>以纳米级  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CuO}$ 、 $\text{PbO}$  等材料为例,总结了纳米燃速催化剂的制备方法以及在推进剂燃烧领域的应用;张震等<sup>[26]</sup>综述了碳纳米管、石墨烯等材料作为负载体在燃烧催化剂中的应用研究,并总结了不同种类的纳米碳材料基燃烧催化剂对于推进剂组分热分解的催化作用;张正中等<sup>[27]</sup>总结了纳米金属氧化物、复合纳米金属氧化物和纳米碳材料及其复合物对推进剂热分解性能的影响,并针对现有问题指出了研究方向;康永等<sup>[28]</sup>总结了纳米金属微粒的制备方法以及对于不同推进剂组分热分解的催化作用,并阐述了纳米催化剂目前存在问题以及发展方向。纳米燃烧催化剂由于尺寸小、比表面积大、表面化学活性高等特点引起了越来越多的关注,所制备出的一系列以 TMOs 为代表的纳米材料已经被证实了在固体推进剂燃烧催化领域表现出了优异性能<sup>[29-31]</sup>。然而,目前为止研究主要集中于材料的组成和比表面积方面,而高比表面积会导致高表面能,使得纳米材料极易团聚,限制了其进一步应用。因此,我们需要从其他方面进一步探索提升纳米燃烧催化剂催化活性的途径。目前提高催化活性的途径主要有:(1)将金属以单个原子形式负载于载体上,通过与配体配位成键从而形成单一分散的局域结构的催化体系;(2)设计具有高比表面积和丰富不饱和配位点的超薄二维纳米材料;由于化学反应主要集中于催化剂表面,因此表面性质对于催化剂的催化性能影响较大。构建具有协同效应的催化活性表界面结构是制备高性能金属催化剂的关键,探究表界面效应对于催化剂催化性能的影响尤为重要。

可以看出,目前纳米材料在固体推进剂催化燃烧领域的应用已经取得了一定程度的进展。然而通过纳米材料表界面结构设计实现固体推进剂燃烧性能提升的相关研究较少;另外,不同表界面结构的催化剂对于推进剂分解过程影响的机理探究尚未形成系统理论。基于以上问题,研究以 AP 的热分解过程为主要研究内容,以晶面、缺陷和界面复合调控为代表,探究纳米燃烧催化剂的不同类型结构调控方式对于 AP 的催化性能和分解机理影响,展望了其未来发展趋势,为纳米燃烧催化剂结构调控在固体推进剂中的研究应用提供参考。

## 1 催化剂晶面对于 AP 分解性能影响

在催化反应过程中,纳米催化剂的活性和选择性不仅与其比表面积大小有关,而且与其表面性质密切相关。由于表层原子所处的物理和化学环境不同于内部原子,表面原子近邻配位不完全,有许多悬空键,具有不饱和性质,易与其它原子相结合;而纳米材料的比表面积较大,表面原子所占比例很高,活性位点数量多,其粒子具有极高的活性。同种催化剂所含不同表面结构能够表现出不同的催化选择性,这是因为催化剂所暴露的晶面决定了其表面原子组成和配位结构,不同晶面的低配位数原子、悬挂键和表面台阶等特殊结构也不同;因此,晶面效应是影响催化性能的主要结构因素之一,研究具有高性能活性表面和高比表面积结构的金属氧化物纳米催化剂对于 AP 催化分解的影响至关重要。

研究表明,金属氧化物纳米催化剂的晶面结构调控对其在 AP 热分解反应中的催化性能影响显著。在 AP 分解领域,含较大高活性比表面积金属氧化物纳米催化剂其表面容易吸附并活化  $\text{ClO}_4^-$  和  $\text{NH}_3$  等反应中间物质,对于峰值温度以及活化能的降低具有显著作用。不同结构的催化剂通常暴露出不同的晶面,这些晶面包含表面原子的不同排列方式,并且与反应物或中间分子具有不同的键合能力<sup>[32-33]</sup>。近年来,研究人员合成了暴露不同晶面的金属氧化物,以提高固体推进剂组分燃烧分解过程中的催化活性。

### 1.1 钴氧化物晶面影响

Zhou 等<sup>[12]</sup>通过溶解-再结晶工艺合成了  $\text{Co}_3\text{O}_4$  纳米线,发现  $\text{Co}_3\text{O}_4$  纳米线由一系列相邻的单晶纳米颗粒组成,其暴露晶面主要为 (2 2 0) 面;添加 2% 的  $\text{Co}_3\text{O}_4$  纳米线显示出比其他结构的  $\text{Co}_3\text{O}_4$  晶体更加优

异的性能,可使纯AP的分解温度降低约143 °C。Yu等<sup>[13]</sup>通过湿热退火法制备了含(2 2 0)面的 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 纳米线,随着 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 纳米团簇阵列的加入,AP的LTD峰和HTD峰重合,且HTD峰值随着 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 纳米颗粒阵列数量的增加而逐渐减小,最高降低116 °C;放热量相比纯AP增加 $576 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

$\text{Co}_3\text{O}_4$ 的微观结构设计对于AP的催化活性影响显著<sup>[34-35]</sup>。Zhou等<sup>[36]</sup>探究暴露不同晶面的 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 对于AP分解催化反应的影响,分别制备了含(1 1 0)面的 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 纳米棒、(1 1 1)面的纳米片以及(1 0 0)面的纳米管。如图1和图2所示,暴露(1 1 0)面的 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 纳米棒容易与AP分解过程中的中间产物结合,具有较

优良的催化性能,使得AP的HTD峰温最高降低135.1 °C,活化能最低降至 $143.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。材料表面的活性位点在催化过程中起到关键作用,不同晶面具有的活性位点数目及配位环境不同,因而具有不同的催化活性<sup>[37-38]</sup>。这表明通过纳米燃烧催化剂晶面设计可以有效调控其对AP热分解的催化效果。

Chen等<sup>[39]</sup>通过外延生长,结合热处理,制备了主要暴露(2 2 0)面的壳状结构 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 。结构显示,外壳由大量孔隙的相互连接的颗粒组成,平均尺寸约为480 nm;其中在400 °C条件下制备的 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 使得AP的LTD和HTD峰重合,且当添加量为3%时,AP分解峰温降低97 °C,放热量增加 $789 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ ,活化能降低

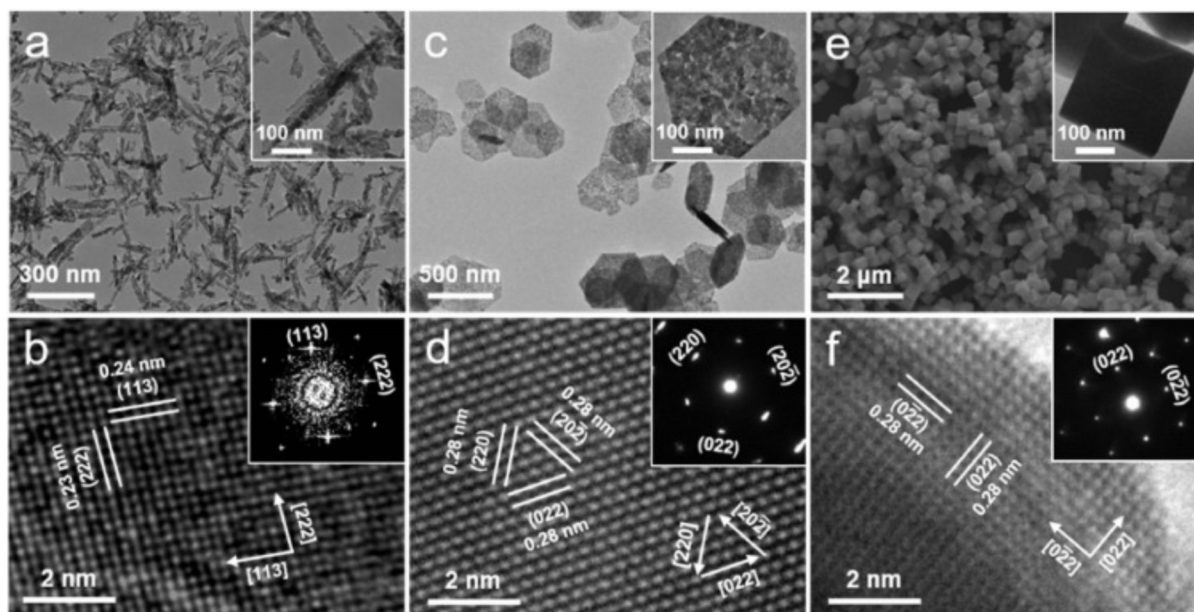


图1 含(110)面(a,b)、(111)面(c,d)和(100)面(e,f)的 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 的SEM、TEM和HRTEM图像<sup>[36]</sup>

Fig.1 SEM, TEM, and HRTEM images of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  containing: (110) (a, b), (111) (c, d), and (100) (e, f) planes<sup>[36]</sup>

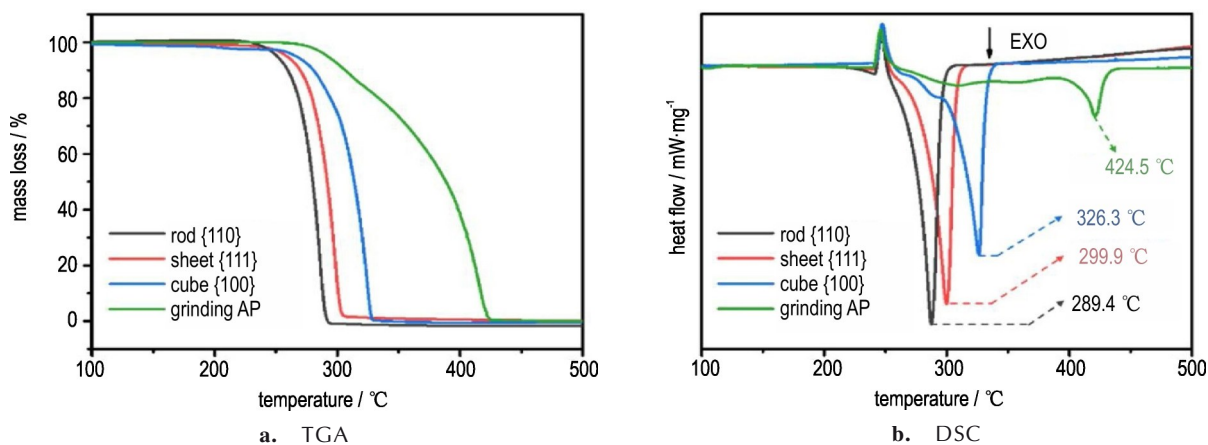


图2 纯AP与含(110)、(111)和(100)面的 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 与AP混合后的TGA与DSC曲线<sup>[36]</sup>

Fig.2 TGA and DSC curves of pure AP and  $\text{Co}_3\text{O}_4$  containing (110), (111), and (100) planes mixed with AP<sup>[36]</sup>

53.3 kJ·mol<sup>-1</sup>。Li 等<sup>[40]</sup>通过沉淀热处理法制备得到含(3 1 1)面的层状 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>,其均由 50~200 nm 的一维纳米线组装而成。该材料同样使得 AP 的 LTD 与 HTD 峰重合,且分解峰温大幅降低 142 °C,活化能减少 64 kJ·mol<sup>-1</sup>,表现出极为优异的催化性能。

Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>作为重要的过渡金属氧化物和本征 P 型半导体之一,其在 AP 热分解领域引起了人们的广泛关注。这是由于 Co 原子部分填充的 3d 轨道有利于 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>和 ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>之间的电子-质子迁移反应,从而促进 LTD 过程进行;另外 Co<sup>3+</sup>/Co<sup>2+</sup>易和 AP 的中间物相结合,使得分解峰温降低,放热量增加。由于 AP 分解反应主要是气相反应,通过将催化剂尺寸控制在纳米级别,有利于气相中间物分子吸附于其表面,有利于分解

反应的进一步进行。由大量纳米晶体组合而成的 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>,其高比表面积能够提供足够的活性位点促进 NH<sub>3</sub>的进一步氧化及 ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>的解离,促进 HTD 过程。

如表 1 所示,由于比表面积大、暴露活性位点数量多等,Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>对于 AP 分解表现出优异的催化性能,因而近年来得到了广泛研究。在众多暴露不同晶面的 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>之中,(1 1 0)面的结合能最低;由于低配位的表面 Co 原子表现出强的路易斯酸性,更容易形成 Co—N—O 结构,有利于 NH<sub>3</sub>的吸附及进一步氧化,最终表现出最为优异的催化性能。同种催化剂暴露不同晶面对于 AP 的催化性能效果不同,因此通过反应条件控制提高材料比表面积以及暴露指定晶面等,有望展现出更好的催化效果。

表 1 暴露不同晶面钴氧化物的制备方法及其在 AP 热分解反应中的催化效果

Table 1 Preparation method of cobalt oxide with different crystal planes exposed and its catalytic effect in AP thermal decomposition reaction

cobalt oxide catalysts with different crystal planes	preparation method	effect on thermal decomposition properties of AP	ref.
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> with(220)planes	dissolve-repreparation method	the decomposition temperature of pure AP is reduced by about 143 °C	[12]
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> with(220)planes	hydrothermal annealing method	the maximum HTD peak temperature of AP is decreased by 116 °C, and the heat release is increased by 576 J·g <sup>-1</sup>	[13]
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> with(110), (111),(100) planes	solvothermal-hydrothermal method	the HTD peak temperature of AP was reduced by 135.1 °C, 124.6 °C and 98.2 °C	[36]
crustose Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> with (220) planes	epitaxial growth-thermal treating method	the decomposition peak temperature of AP is decreased by 97 °C, the heat release is increased by 789 J·g <sup>-1</sup> , and the activation energy is decreased by 53.3 kJ·mol <sup>-1</sup>	[39]
lamellar Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> with (311) planes	precipitation heat treatment method	the decomposition peak temperature of AP is decreased by 142 °C, and the activation energy is decreased by 64 kJ·mol <sup>-1</sup>	[40]

## 1.2 铜氧化物晶面影响

Luo 等<sup>[41]</sup>利用微波辅助溶剂热法,通过调节溶剂组成合成了暴露不同程度(1 0 0)面的 Cu<sub>2</sub>O 立方体,并探究其对 AP 热分解的催化活性。所合成的 Cu<sub>2</sub>O 晶体呈现出由(1 0 0)面的立方晶体聚集而成的多晶体结构,添加 2% 的 Cu<sub>2</sub>O 晶体由于表面能较高而呈现出孔状立方结构,可导致 AP 的 LTD 和 HTD 峰温分别降低 22 °C 和 70 °C,分解热增加 35% 以上。另外,该团队还以酒石酸钠为螯合剂,通过水热法合成了不同结构的 Cu<sub>2</sub>O 微晶<sup>[42]</sup>。如图 3 和图 4 所示,随着酒石酸钠的加入,材料逐渐转变为边长为 3~5 μm 的八面体晶体,所暴露的晶面由(1 0 0)转变为(1 1 1)。其中含(1 0 0)面的立方体 Cu<sub>2</sub>O 表现出最为优异的催化性能(图 3A、图 4b Sample 1),添加 2% 的(1 0 0)面 Cu<sub>2</sub>O 微晶后,AP 的分解温度范围下

移至 255~345 °C,且 LTD 和 HTD 峰温分别降低 23.5 °C 和 73.6 °C,分解热增加 47% 以上,平均活化能 E<sub>a</sub>降低至 100.3 J·mol<sup>-1</sup>。

Heng 等<sup>[43]</sup>通过一步水热法合成了具有(1 0 0)面的立方体和(1 1 1)面的八面体等结构的 Cu<sub>2</sub>O 并探究其对 AP 热分解的催化活性。含(1 0 0)面的 Cu<sub>2</sub>O 表现出比(1 1 1)面 Cu<sub>2</sub>O 更加优异的性能,使得 AP 的 LTD 和 HTD 峰温分别降低 39 °C 和 96 °C,且高温分解放热量最大。Cheng 等<sup>[44]</sup>通过磷酸钠(Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)辅助水热途径,获得了暴露不同程度(2 0 0)面的 CuO。其中较高的 NaOH 浓度促进了 CuO 主要沿[0 1 0]方向生长,随着 NaOH 浓度的增加,CuO 的(0 0 2)面相对于(2 0 0)面的暴露程度更大。不同结构 CuO 的加入对于 AP 的高温分解有显著影响,能将 HTD 峰温降低 68~125 °C,其中(0 0 2)面暴露程度最大的椭圆结构

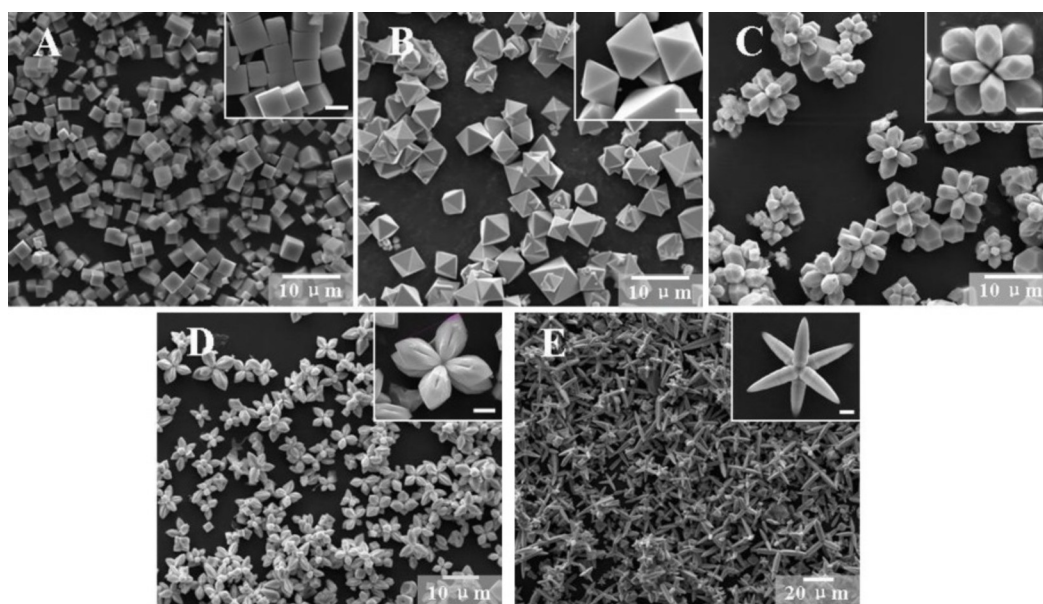


图3 不同 $n(\text{酒石酸钠})/n(\text{Cu}^{2+})$ 条件下制备的 $\text{Cu}_2\text{O}$ 的FE-SEM图像:(a)0;(b)2.5;(c)4;(d)10;(e)12.5<sup>[42]</sup>

Fig.3 FE-SEM images of  $\text{Cu}_2\text{O}$  prepared under different  $n(\text{sodium tartrate})/n(\text{Cu}^{2+})$  conditions:(a) 0;(b) 2.5;(c) 4;(d) 10;(e)12.5<sup>[42]</sup>

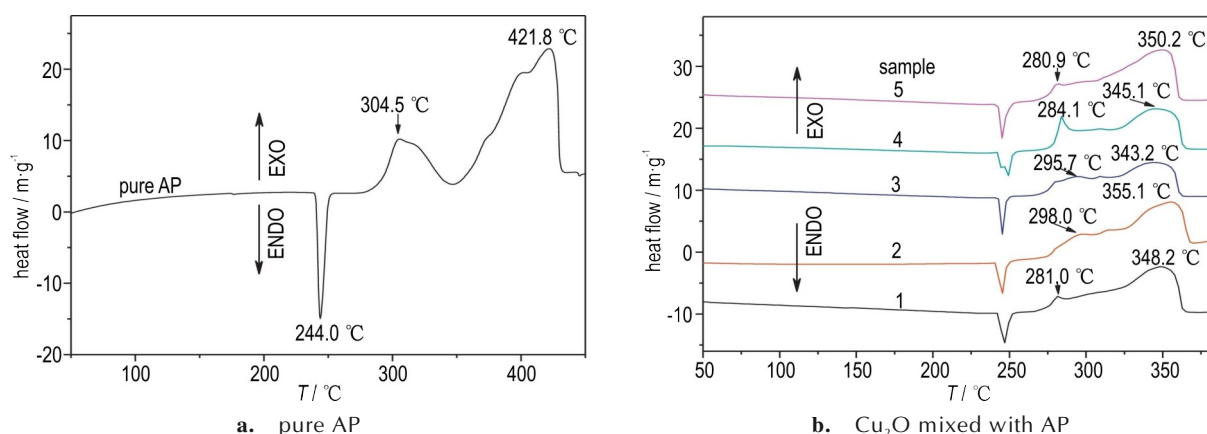


图4 纯AP和不同 $n(\text{酒石酸钠})/n(\text{Cu}^{2+})$ 条件下制备的 $\text{Cu}_2\text{O}$ 与AP混合后的DSC曲线:(样品1)0;(样品2)2.5;(样品3)4;(样品4)10;(样品5)12.5<sup>[42]</sup>

Fig.4 DSC curves of pure AP (a) and  $\text{Cu}_2\text{O}$  prepared under different  $n(\text{sodium tartrate})/n(\text{Cu}^{2+})$  conditions mixed with AP:(Sample 1) 0;(Sample 2) 2.5;(Sample 3) 4;(Sample 4) 10;(Sample 5) 12.5<sup>[42]</sup>

对于AP的HTD过程影响最为显著,证明其对AP的热分解具有优异的催化活性。

铜氧化物主要为单斜晶系,所暴露的晶面多为(1 1 1)面;而(1 0 0)面相比表现出更为复杂的结构,由于更高的表面能以及化学键能密度使得其催化活性更高。在AP分解过程中,中间产物 $\text{HClO}_4$ 的分解及 $\text{NH}_3$ 的氧化为速率决定步骤,其中 $\text{HClO}_4$ 分解产生的 $\text{ClO}_3^-$ 、 $\text{ClO}_4^-$ 及 $\text{O}^{2-}$ 可以进一步与 $\text{NH}_3$ 反应,使其被完全氧化分解。 $\text{O}^{2-}$ 吸附于催化剂表面为关键步骤,其中(1 0 0)面上的 $\text{Cu}^+$ 存在更多的悬挂带,可以吸附更多的 $\text{O}^{2-}$ 于其表面上,表现为能够进一步加速 $\text{NH}_3$ 的分

解。气相 $\text{NH}_3$ 的充分反应使得吸附于AP上的 $\text{NH}_3$ 分子更多进入气相,使得分解平衡向右移动,并提高AP的分解速率。

暴露不同晶面的铜氧化物对于AP分解催化作用如表2所示,由表2可以看出,含(1 0 0)面 $\text{Cu}_2\text{O}$ 对于AP的低温和高温分解过程均有影响;不仅通过促进质子转移推动AP在低温下分解为 $\text{NH}_3$ 和 $\text{HClO}_4$ ,而且在高温条件下有利于 $\text{O}^{2-}$ 吸附于表面上,使得 $\text{NH}_3$ 被进一步氧化,实现AP的完全分解。因此,可以通过控制反应条件合成暴露(1 0 0)面的 $\text{Cu}_2\text{O}$ 结构,从而进一步提升对AP的催化活性。

表2 暴露不同晶面铜氧化物的制备方法及其在AP热分解反应中的催化效果

Table 2 Preparation method of copper oxide with different crystal planes exposed and its catalytic effect in AP thermal decomposition reaction

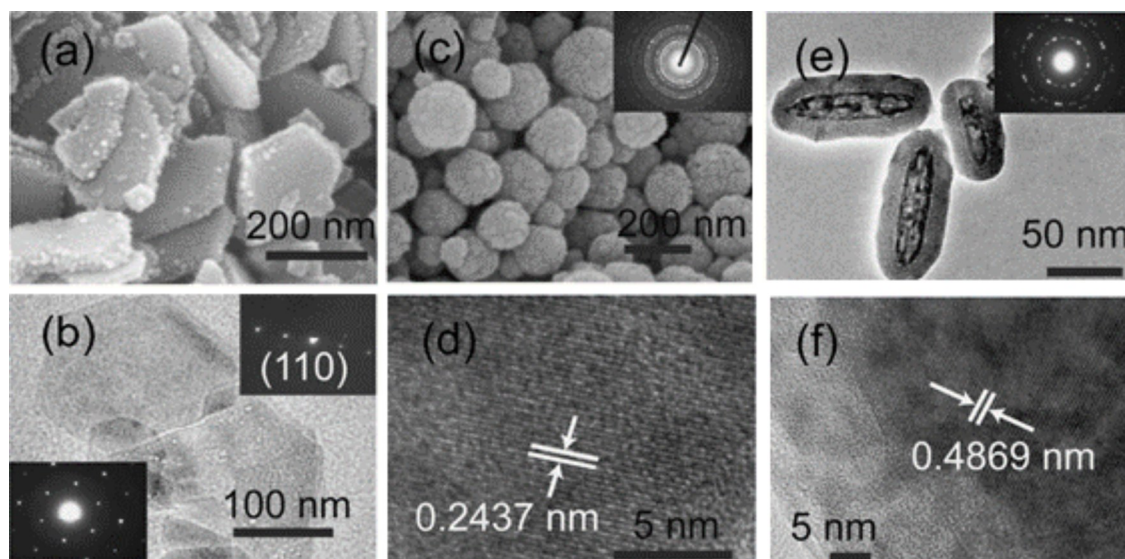
copper oxide catalysts with different crystal planes	preparation method	effect on thermal decomposition properties of AP	ref.
Cu <sub>2</sub> O with(110)planes	microwave assisted solvothermal method	the LTD and HTD temperature of AP are decreased by 22 °C and 70 °C, and the decomposition heat is increased by more than 35%	[41]
Cu <sub>2</sub> O microcrystal with(111)planes	hydrothermal method	the LTD and HTD temperature of AP are decreased by 23.5 °C and 73.6 °C, the decomposition heat is increased by more than 47%, and the average activation energy $E_a$ is decreased to 100.3 kJ·mol <sup>-1</sup>	[42]
Cu <sub>2</sub> O with(100)、(111) planes	one-step hydrothermal method	(100) Cu <sub>2</sub> O makes the LTD and HTD temperature of AP decreased by 39 °C and 96 °C, and reached the highest heat release	[43]
CuO with different degrees of (200)planes	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> assisted hydrothermal method	high temperature exothermic peak are shown at 386、362、352、351 and 329 °C, and the HTD temperature of AP is decreased by 68–125 °C	[44]

### 1.3 铁氧化物晶面影响

Wang等<sup>[45]</sup>研究了暴露不同晶面的磁铁矿Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>对AP热分解的催化活性。如图5所示,通过微波加热法制备具有(110)晶面的Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>纳米片,并且使用SiO<sub>2</sub>作为模板制备了具有(111)晶面的纳米颗粒及多孔Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>纳米棒。由于(110)面的表面能高于(111)面,因此暴露(110)面的Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>纳米片显示出比纳米颗粒和纳米棒更好的催化活性,分别能降低AP分解的LTD峰温51.2 °C以及HTD峰温31.7 °C。

Song等<sup>[46]</sup>通过添加表面活性剂的水热法制备了 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>纳米管,其中纳米管主要暴露晶面为(104),结果显示在 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>存在下AP的LTD峰几乎消失,且HTD峰向较低温度移动,提前了111 °C。与 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>纳米颗粒相比,含(104)面的纳米管对AP的HTD峰

温的降低程度更大,说明 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>纳米管的催化活性更强。Li等<sup>[47]</sup>通过水热退火法分别制备了暴露(110)面的 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>纳米棒和暴露(104)面的 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>纳米颗粒。其中向AP中添加2%的 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>纳米棒和纳米颗粒可分别降低HTD峰温95 °C和53 °C,对应活化能 $E_a$ 分别降低至170.0 kJ·mol<sup>-1</sup>和199.1 kJ·mol<sup>-1</sup>; $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>纳米管具有大量表面氧空位,能够改善电子-空穴分离及加速电子在表面的转移,因而催化活性优异。刘建勋等<sup>[48]</sup>采用溶胶-凝胶法、水热法及强迫水解法分别制备了暴露不同程度(104)晶面的纳米Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,所制备的纳米Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>为六方赤铁矿结构,随着(104)面暴露程度的增加,Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>逐渐由球形、立方形转变为纺锤形、针型;比表面积较大的纺锤形和针形Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>表现出更为优异的催化效果,其中针形Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>能使得AP的HTD

图5 含(110)面纳米片(a,b)、(110)面纳米颗粒(c,d)和(111)面纳米棒(e,f) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>的SEM、TEM和HRTEM图像<sup>[45]</sup>Fig.5 SEM, TEM, and HRTEM images of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> containing: nanosheets with (110) planes (a, b), nanoparticles with (110) planes (c, d), and nanorods with (111) planes (e, f)<sup>[45]</sup>

峰温降低 67.3 °C, 表观分解热提高 785 J·g<sup>-1</sup>。

Fe<sup>3+</sup>的空轨道能提供电子转移的场所, 从而促进 AP 分解反应。AP 分解过程的速率由 HClO<sub>4</sub> 的分解决定, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 能促进 HClO<sub>4</sub> 分解为 ClO<sub>3</sub><sup>-</sup> 和 O<sup>2-</sup>, 这些分解物质可作为氧化剂进一步促进 AP 表面 NH<sub>3</sub> 的分解。催化剂可以有效吸附分解生成的离子, 例如 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 能通过表面吸附 ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> 和 O<sup>2-</sup> 促进 HClO<sub>4</sub> 的进一步分解, 引发较高的催化活性。AP 表面所吸附的气体中间产物的非均相分解使得反应平衡进一步向右移动, 最终表现为 AP 的 HTD 峰温的大幅降低。

表 3 总结了暴露不同晶面的铁氧化物对 AP 分解催化作用, 其中 LTD 和 HTD 峰温均有不同程度的降低, 分解热即有大幅提升。纳米 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 优异的催化活性来源于其高比表面积的活性位点, 由于不同晶面

上原子排列方式不同, 活性位点数量及催化环境不同, 因而催化活性不同。例如暴露 (1 1 0) 面的 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 由于高密度 Fe<sup>3+</sup> 中的空轨道可以接受来自 ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> 的电子, 并加速 AP 分解为 NH<sub>3</sub> 和 HClO<sub>4</sub>, 促进 LTD 过程进行。另外, 在 HTD 过程中, Fe<sup>3+</sup> 的部分填充轨道有利于 HTD 过程中的电子转移, 能够促进电子从 O<sub>2</sub> 转移至 O<sup>2-</sup>, 以及从 ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> 转移至 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, 体现为能降低 HTD 峰温超过 50 °C。表面性质与颗粒形状密切相关, 并显著影响 AP 的分解。其中, 具有较大比表面积的纳米管及纳米片等材料由于活性位点数量更多, 能够吸附并活化更多的中间物分子, 表现出更为优越的催化活性。因此通过反应条件控制合成暴露指定晶面的高比表面积材料, 能进一步提升 AP 的分解性能。

表 3 暴露不同晶面铁氧化物的制备方法及其在 AP 热分解反应中的催化效果

Table 3 Preparation method of iron oxides with different crystal planes exposed and their catalytic effect in AP thermal decomposition reaction

iron oxide catalysts with different crystal planes	preparation method	effect on thermal decomposition properties of AP	ref.
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> nanosheets with (1 1 0) planes, nanoparticles, nanorods with (1 1 1) planes	microwave heating method	the LTD and HTD temperature of AP are decreased by 51.2 °C and 31.7 °C	[45]
α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> nanotubes with (1 0 4) planes	hydrothermal method	the LTD temperature of AP nearly disappears, and the HTD temperature is left-shifted by 111 °C	[46]
α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> with (1 1 0), (1 0 4) planes	hydrothermal annealing method	the HTD temperature of AP are decreased by 95 °C and 53 °C, and the activation energy E <sub>a</sub> are decreased to 170.0 kJ·mol <sup>-1</sup> and 199.1 kJ·mol <sup>-1</sup>	[47]
nano Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> with different degrees of (104) planes	sol gel method, Hydrothermal method, Forced hydrolysis method	the HTD temperature of AP is decreased by 67.3 °C, and the decomposition heat is increased by 785 J·g <sup>-1</sup>	[48]

#### 1.4 锌氧化物晶面影响

Li 等<sup>[49]</sup>通过煅烧法合成了暴露 (2 -1 -1 0) 面的 ZnO 纳米片, 发现 ZnO 纳米片显示出优异的催化活性, 添加 4% 的 ZnO 不仅能降低 AP 的 HTD 峰温 121 °C, 放热量增加 550 J·g<sup>-1</sup>, 且活化能降低 13.5 kJ·mol<sup>-1</sup>。Tian 等<sup>[50]</sup>通过一锅湿化学法在低温条件下制备了由暴露 (0 0 1) 面的纳米棒组装而成的 ZnO 空心微球, 结果发现所得材料使 AP 的 HTD 峰温降低 101 °C, 活化能 E<sub>a</sub> 由 (150±14) kJ·mol<sup>-1</sup> 降低至 63.7 kJ·mol<sup>-1</sup>。Tang 等<sup>[51]</sup>采用化学浴沉积方法合成了暴露 (0 0 0 1) 面的 ZnO 微纳米晶体, 发现通过调节溶剂比例可使 ZnO 六方棱柱结构逐渐转变为六方平面结构, 由于 (0 0 0 1) 面的比表面积增大使得催化活性进一步提升, AP 分解的活化能 E<sub>a</sub> 从 (154.0±13.9) kJ·mol<sup>-1</sup> 最高降低至 (63.3±3.7) kJ·mol<sup>-1</sup>。

Hosseini 等<sup>[52]</sup>通过声化学煅烧法合成了主要暴露 (1 0 1) 面的 ZnO 纳米颗粒, 所合成的 ZnO 为直径 40~80 nm 的球形晶粒, 添加 ZnO 纳米粒子使得 AP 的 HTD 峰温降低 120 °C, 热释放量由 590 J·g<sup>-1</sup> 增加到 1215 J·g<sup>-1</sup>。Chai 等<sup>[53]</sup>通过直接热解法制备了暴露 (1 0 1) 面的 ZnO 微米颗粒, 这些微粒由六方棱柱颗粒自组装而成, 对于 AP 的热分解表现出显著的催化作用; 添加 2% 的 ZnO 微粒不仅能够降低 AP 的 HTD 峰温 154.3 °C, 且热释放量达到 1351.6 J·g<sup>-1</sup>, 为纯 AP 的 3.87 倍。

ZnO 对于 NH<sub>3</sub> 氧化表现出高催化活性, 而且能够促进 ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> 分解。在 LTD 过程中, 反应中间产物 NH<sub>3</sub> 更容易吸附于 AP 的表面, 并进一步达到饱和, 抑制分解反应的进一步进行。而高活性的表面含有更多的晶格氧, 能促进 NH<sub>3</sub> 的进一步氧化; 另外 ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> 分解产物

会产生更多的活性氧,不仅对氧空位进行补充,而且能降低 AP 表面所吸附的  $\text{NH}_3$  浓度,促进分解反应。

如表 4 所示,暴露不同晶面的锌氧化物对于 AP 分解表现出优异的催化性能,不仅使得分解温度和活化能降低,而且分解热也有显著提升。在众多晶面中,(1 0 1)面的催化性能最为优异,最高可以降低 HTD

峰温超过 150 °C。这是因为所制备的 ZnO 具有较小的带隙能量,因而在更低温度条件下 ZnO 的(1 0 1)面容易被激发并产生导带电子和价带空穴。其中电子容易促进分解反应形成  $\text{O}^{2-}$  中间物从而实现 AP 的加速分解。因此,通过反应条件控制制备含(1 0 1)面的平面结构 ZnO 有望展现出更好的催化效果。

表 4 暴露不同晶面锌氧化物的制备方法及其在 AP 热分解反应中的催化效果

Table 4 Preparation method of zinc oxide with different crystal planes exposed and its catalytic effect in AP thermal decomposition reaction

zinc oxide catalysts with different crystal planes	preparation method	effect on thermal decomposition properties of AP	ref.
ZnO nanosheets with (2 -1 -1 0) planes	calcination method	the HTD temperature of AP is decreased by 121 °C, the decomposition heat is increased by $550 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ , and the activation energy $E_a$ is decreased by $13.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	[49]
ZnO hollow microspheres with (0 0 1) planes	one-step wet chemical method	the HTD temperature of AP is decreased by 101 °C, and the activation energy $E_a$ is decreased from $(150\pm 14) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ to $63.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	[50]
ZnO micro nanocrystals with (0 0 0 1) planes	chemical bath deposition method	the activation energy $E_a$ is decreased from $(154.0\pm 13.9) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ to $(63.3\pm 3.7) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ at most	[51]
ZnO nanoparticles with (1 0 1) planes	sonochemical calcination method	the HTD temperature of AP is decreased by 120 °C, and the total decomposition heat is increased from $590 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ to $1215 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$	[52]
ZnO microparticles with (1 0 1) planes	direct pyrolysis method	the HTD temperature of AP is decreased by 154.3 °C, and the decomposition heat is 3.87 times of pure AP	[53]

催化反应主要发生于催化剂表面,而表面原子结构对于催化剂催化性能有很大影响。催化剂不同晶面具有不同的原子排列和结构,而不同原子配位环境可以改变活性中心的位置、结合能、结构、电子分布以及电荷传输等。在 AP 分解领域,暴露指定晶面的催化剂更容易与 AP 分解反应中产生的中间物质相结合,促进气体分子的吸附与活化,并进一步加速 AP 分解,表现出高的催化活性。因此可以通过催化剂晶面调控从而提升其催化性能。

从表 1 到表 4 可以看出,暴露不同晶面的催化剂表现出对于 AP 的高催化活性,不仅能大幅降低 HTD 峰温与活化能,并且使得放热量显著增加。对于每种特定的 TMOs 催化剂,存在一种晶面使得其表现出最为优异的性能;例如  $\text{Co}_3\text{O}_4$  的(1 1 0)面、 $\text{Cu}_2\text{O}$  的(1 0 0)面、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的(1 1 0)面以及 ZnO 的(1 0 1)面。这是因为这些面的表面能更高,存在更多的单键与活性位点,能够吸附并与更多的反应中间物分子相结合,表现出更好的催化效果。因此,通过设计和构造催化剂表面结构合成暴露特定晶面的催化剂,能够有针对性地实现优异的催化性能。

## 2 催化剂表面缺陷对于 AP 热分解性能影响

催化剂的催化活性与活性位点数量息息相关。活

性位点为催化剂中实际参与活化反应的位置,不仅能够促进电子转移,而且容易与反应物或中间产物分子相结合,提高催化反应效果。研究发现,催化剂缺陷位点区域,如台阶、位错和扭结等,相比其他区域具有不饱和的配位环境,因而具有更高的催化活性<sup>[54]</sup>。因此通过缺陷影响能够实现活性位点数量的增加,提升催化效率。近年来,缺陷工程已经成为调节金属氧化物的物理化学性质以及开发纳米级优良催化剂的有效途径。缺陷工程是调节 TMOs 纳米材料催化性能的一项重要技术,因为缺陷会极大地改变 TMOs 纳米材料的电子性质和热力学稳定性,从而促进反应物分子的吸附与活化,实现催化活性的提升。由于表面电荷状态的改变、关键中间物吸附自由能的调节以及带隙的减小,引入的固有缺陷位点可直接作为潜在的活性位点<sup>[55]</sup>;此外,固有缺陷与原子金属物种之间的协同作用位点可以进一步优化电子结构和吸附/解吸行为,使得纳米材料在电催化等领域表现出优越性能。

向催化剂中引入本征缺陷的目的是增加活性位点,优化反应中间体的吸附/解吸行为,并改变反应的表面电荷转移性质。研究发现,缺陷会极大地改变纳米材料的电子性质和热力学稳定性<sup>[56-57]</sup>。在 AP 热分解过程中, $\text{ClO}_4^-$  到  $\text{NH}_4^+$  的电子转移过程以及  $\text{HClO}_4$



和  $\text{NH}_3$  的分解过程对于反应速率影响较大, 向催化剂中引入缺陷能够加速电子转移, 促进热分解过程。因此, 缺陷对于催化活性影响至关重要<sup>[58-60]</sup>, 关键在于缺陷不仅可以在材料中引入额外的能级, 通过电荷转移引起化学速率的变化, 而且能作为吸附活性位点, 通过反应中间体的吸附/解吸, 促进分解反应平衡正向移动, 使得分解反应完全。

## 2.1 铁、钴、铜氧化物表面缺陷影响

Jiang 等<sup>[61]</sup> 通过化学沉淀-真空烧结法制备了  $\text{CuO}_{1-x}$  纳米燃烧催化剂, 其晶格中存在晶格畸变、空位和位错等形式的各种晶格缺陷, 因而对 AP 热分解表现出较高活性。如图 6 所示, 其中 LTD 和 HTD 分解峰趋于重叠, 且 HTD 的起始分解温度和峰温分别降低 13.2 °C 和 80.6 °C; 另外, 表观活化能  $E_a$  降低 79.2  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 显示出优异的催化性能。

Sang 等<sup>[62]</sup> 通过溶胶凝胶和低温煅烧法制备了铁酸铜 ( $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ), 所制备的铁酸铜为尖晶石型介孔结构, 且晶体缺陷比纯氧化铁和氧化铜更多。当 Cu/Fe 摩尔比为 1:2 时对于 AP 的催化活性最佳, 可使 AP 的 HTD 峰温降低 100.1 °C。Dong 等<sup>[63]</sup> 通过溶剂热法制备了 Cu 掺杂的  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , 如图 7 所示, 添加 4% 的 Cu- $\text{Fe}_2\text{O}_3$  具有最高的催化活性, 使得 AP 的最终分解温度降低 121 °C。 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  颗粒为平行六面体形态, 大量的悬空键和氧空位使得表面具有高吸附和催化活性<sup>[64]</sup>; 此外在  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  晶格中,  $\text{Cu}^{2+}$  等离子取代  $\text{Fe}^{3+}$  会进一步增加氧空位和其他晶体缺陷, 通过提供电子转移通道并促进 AP 热分解<sup>[65]</sup>。

Shi 等<sup>[66]</sup> 通过水热法合成了分级结构材料  $\text{Cu-WO}_3$ , 该材料对 AP 热分解表现出显著的催化活性, 能降低 HTD 峰温 71 °C, 另外, 表观活化能  $E_a$  降低 118.02  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 总放热量增加 656  $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$ 。具有窄带

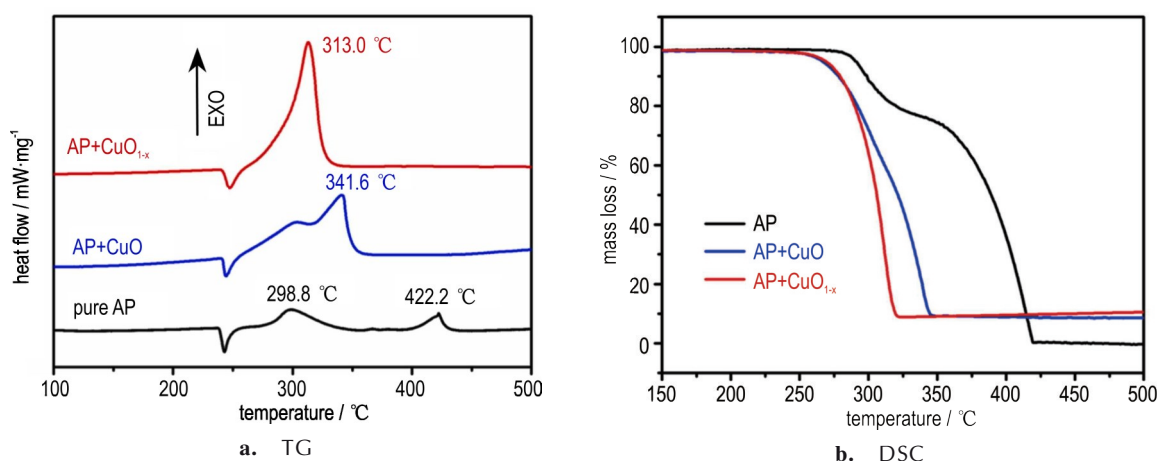


图 6 纯 AP 和  $\text{CuO}$ 、 $\text{CuO}_{1-x}$  与 AP 混合后的 TG 与 DSC 曲线<sup>[61]</sup>

Fig.6 TG and DSC curves of pure AP and  $\text{CuO}$ ,  $\text{CuO}_{1-x}$  mixed with AP<sup>[61]</sup>

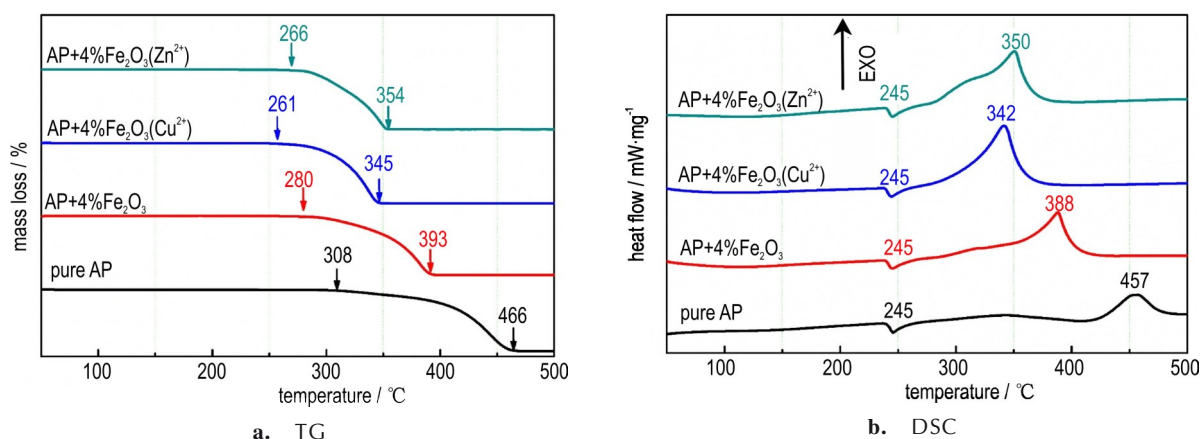


图 7 纯 AP 和 Cu、Zn 掺杂的  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  与 AP 混合后的 TG 与 DSC 曲线<sup>[63]</sup>

Fig.7 TG and DSC curves of pure AP and Cu, Zn doped  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  mixed with AP<sup>[63]</sup>

隙和富氧空位的 Cu-WO<sub>3</sub> 容易被激发产生电子-空穴对,其中电子可与 HClO<sub>4</sub> 反应生成超氧化物自由基,并进一步氧化 NH<sub>3</sub>,促进 AP 分解。Li 等<sup>[67]</sup>通过一步高温热解法制备了 N 掺杂缺陷活性炭包覆的金属 Co 纳米颗粒(DAC/Co)复合材料,同时实现高催化活性和高反应性。结果表明,AP/DAC/Co-20 复合材料的燃烧性能大大提高,不仅使得 AP 的 HTD 分解峰温降低 135.3 °C,放热量降低至(2647±12) J·g<sup>-1</sup>,且活化能 E<sub>a</sub> 降低至 130.7 kJ·mol<sup>-1</sup>。

在 AP 的分解过程中,NH<sub>3</sub> 在 AP 表面的积累是抑制 AP 热分解的关键因素,低温条件下 NH<sub>3</sub> 很难被氧化或被解吸并进入气相;因此设计能吸附 NH<sub>3</sub> 的催化剂对于 AP 热分解具有促进作用。其中以氧空位(V<sub>O</sub>)为代表的表面缺陷可以作为路易斯酸位点吸附 NH<sub>3</sub> 等带电子物质,从而推动 AP 分解过程的持续进行。与 TMOs 相比,含 V<sub>O</sub> 的 TMOs 对于 NH<sub>3</sub> 分解产物的吸附作用更强,表现出对于 NH<sub>3</sub> 氧化的显著优势。另外,V<sub>O</sub> 还可以改变催化剂的电子结构并提高其电导率。

而电导率的提升能够加速 ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> 到 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 的电子转移,同时也能促进 O<sup>2-</sup> 离子的生成,进一步推动 NH<sub>3</sub> 氧化,提升 AP 的分解性能。

表 5 列举了含表面缺陷的铁、钴、铜氧化物催化剂对于 AP 的催化作用影响,其中含表面缺陷的催化剂表现出对 AP 优越的催化性能,尤其是对于 HTD 峰温降低影响最为显著。由于 NH<sub>3</sub> 氧化是 HTD 反应过程中最主要的限速步骤,而 V<sub>O</sub> 能与 NH<sub>3</sub> 紧密结合,并推动 ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> 分解产生 O<sup>2-</sup> 离子,进一步加速 NH<sub>3</sub> 氧化,表现为表观活化能 E<sub>a</sub> 降低以及总放热量的提升。对于金属氧化物而言,在特定反应条件下会造成晶格中的氧脱离,使得氧缺失并形成氧空位。因此采用水热法及沉淀法可以有效调控材料中氧空位的生成。另外,掺杂对于提升氧空位的形成能力具有非常显著的作用,由于元素掺杂可以降低 TMOs 体系的氧空位形成能,产生更多活性位点并进一步提升催化活性;因此可以通过掺杂实现缺陷构筑,通过金属原子与缺陷位点的协同效应进一步提高反应效率。

表 5 含表面缺陷的铁、钴、铜氧化物催化剂的制备方法及其在 AP 热分解反应中的催化效果

Table 5 Preparation method of iron, cobalt, and copper oxide catalysts containing surface defects and their catalytic performance in AP thermal decomposition reaction

iron, cobalt, copper oxide catalysts with surface defects	preparation method	effect on thermal decomposition properties of AP	ref.
CuO <sub>1-x</sub>	chemical precipitation-vacuum sintering method	the initial decomposition temperature and peak temperature of HTD are reduced by 13.2 °C and 80.6 °C, and activation energy E <sub>a</sub> is decreased by 79.2 kJ·mol <sup>-1</sup>	[61]
CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	sol gel, low temperature calcination method	the HTD temperature of AP is decreased by 100.1 °C	[62]
Cu-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	solvothermal method	4% Cu-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> makes the final decomposition temperature of AP decreased by 121 °C	[63]
Cu-WO <sub>3</sub>	hydrothermal method	the HTD temperature of AP is decreased by 71 °C, activation energy E <sub>a</sub> is decreased by 118.02 kJ·mol <sup>-1</sup> , and the decomposition heat is increased by 656 J·g <sup>-1</sup>	[66]
DAC/Co	one-step high temperature decomposition method	the HTD temperature of AP is decreased by 135.3 °C, decomposition heat is increased by (2647±12) J·g <sup>-1</sup> , and activation energy E <sub>a</sub> is decreased to 130.7 kJ·mol <sup>-1</sup>	[67]

## 2.2 锌氧化物表面缺陷影响

杨沪等<sup>[68]</sup>采用沉淀法制备了 AgI-ZnO 复合纳米粉体,发现含 0.3% 的 AgI 的材料其催化性能最佳,最高降低 HTD 峰温 130.8 °C;掺杂使得材料中氧缺陷浓度升高,电子迁移速率更快,催化活性更高。为提高 ZnO 对于 AP 热分解反应的催化活性,王景风等<sup>[69]</sup>采用溶剂热法制备了氮掺杂 ZnO 催化剂(N-ZnO)。引入 ZnO 和 N-ZnO 后 AP 的 HTD 温度分别降低了 132 °C 和 141 °C,放热量增加至 911 J·g<sup>-1</sup> 和 1253 J·g<sup>-1</sup>,且 LTD 和 HTD 峰重合。

Zheng 等<sup>[70]</sup>通过湿化学法制备了一维结构的 N-ZnO,发现 N-ZnO 的加入使得 LTD 峰与 HTD 峰重合,且当添加量达到 4% 时,热分解峰温下降 163 °C,活化能 E<sub>a</sub> 降低 84.71 kJ·mol<sup>-1</sup>,分解热达到 1325 J·g<sup>-1</sup>。ZnO 晶格中 N 原子取代 O 原子可以缩小电子带隙,增加氧空位和晶体缺陷。缺陷可以提供良好的电子转移轨道,促进 AP 的热分解。另外,该团队<sup>[71]</sup>还采用一步燃烧法合成了 N-ZnO,发现氮掺杂是 AP 热分解催化活性显著增加的原因,当添加量为 3% 时催化性能最为优越,不仅使得 LTD 和 HTD 峰重合,而且使得 HTD

峰温下降 133 °C, 放热量增加 912 J·g<sup>-1</sup>。Juan 等<sup>[72]</sup>采用爆燃法快速合成了氮掺杂的 ZnO/Ag 纳米复合材料, 发现氮掺杂的材料对 AP 的热分解性能有显著提升; 添加 4% 含量 Ag 的材料不仅使得 AP 的 LTD 和 HTD 峰温重合, 且 HTD 峰温最高降低 163 °C。

根据质子转移理论<sup>[5-8]</sup>, AP 的 LTD 过程始于从 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>到 ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>的质子转移; 其中含氮掺杂缺陷的 TMOs 催化剂表现出对 AP 分解的高催化活性, 这是因为氮掺杂缺陷可以作为质子跳跃位点加速质子从 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>转移到 ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, 从而加速 LTD 过程; 另外, 氮掺杂可以产生路易斯碱位点并吸附 HClO<sub>4</sub>, 加速 HClO<sub>4</sub> 分解过程中的电子转移, 进一步提升 AP 的分解性能。

表 6 列举了含表面缺陷的锌氧化物催化剂对于

AP 的催化作用影响, 其中含表面缺陷的锌氧化物催化剂对于 AP 分解的 LTD 和 HTD 过程均表现出优异的催化性能, 不仅使得 LTD 和 HTD 峰重合, 而且 HTD 峰温降低一百度以上。以氮掺杂为代表的表面缺陷使 TMOs 纳米材料表现出 P 型半导体特性, 使得电子从价带到导带的跃迁需要更少的能量。而正空穴数量的增加能有效消耗 ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>还原产生的电子, 有利于 AP 的分解。在 HTD 过程中, 催化剂导带中沉积的高能电子更容易转移至 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>上, 表现为 LTD 和 HTD 峰重合以及放热量的增加。因此, 通过制备方式及原料的调控, 能够使得 TMOs 催化剂中氮掺杂缺陷含量增加, 通过提供良好的电子转移轨道从而促进 AP 的热分解。

表 6 含表面缺陷的锌氧化物催化剂的制备方法及其在 AP 热分解反应中的催化效果

Table 6 Preparation method of zinc oxide catalyst containing surface defects and its catalytic performance in AP thermal decomposition reaction

zinc oxide catalyst with surface defects	preparation method	effect on thermal decomposition properties of AP	ref.
AgI-ZnO	precipitation method	the HTD temperature of AP is decreased by 130.8 °C at most	[68]
N-ZnO	solvothetical method	the HTD temperature of AP is decreased by 141 °C, and the decomposition heat is increased to 1253 J·g <sup>-1</sup>	[69]
N-ZnO	wet chemical method	4% additive amount makes the HTD temperature of AP decreased by 163 °C, activation energy $E_a$ is decreased by 84.71 kJ·mol <sup>-1</sup> , and the decomposition heat is increased to 1325 J·g <sup>-1</sup>	[70]
N-ZnO	one-step combustion method	the peaks of LTD and HTD coincide, the HTD temperature of AP is decreased by 133 °C, and the decomposition heat is increased by 912 J·g <sup>-1</sup>	[71]
N-ZnO/Ag	deflagration method	the peaks of LTD and HTD coincide, and the HTD temperature of AP is decreased by 163 °C at most	[72]

催化剂缺陷是指催化剂表面的缺陷位点, 如晶格缺陷、表面缺陷等。这些缺陷位点具有与晶体结构不同的物理化学性质, 不仅可以提供活性中心, 提升反应物的吸附能力, 还能够降低反应的活化能, 调控产物的选择性。然而, 缺陷位点的数量和性质等因素也广泛影响着催化剂的催化性能。因此, 在设计和制备催化剂时, 需要对缺陷位点进行精确调控。

在晶体材料中引入缺陷会显著改变材料的电子结构, 影响材料的物理化学性质。研究表明, 纳米材料中的杂原子掺杂和各种空位缺陷等可以通过改变热力学和改善动力学, 有利于促进离子的扩散和电荷的转移, 提升催化反应活性<sup>[73-75]</sup>。在 AP 分解过程中, 催化剂的表面缺陷可以吸附并活化反应中间物质, 例如氧空位缺陷可以吸附 NH<sub>3</sub>、氮掺杂缺陷可以与 HClO<sub>4</sub>

紧密结合; 另一方面, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>分解产生的 O<sup>2-</sup>等中间物质能够作为氧化剂进一步氧化 NH<sub>3</sub>, 从而促进 AP 的完全分解。

如表 5 和表 6 所示, 含表面缺陷的催化剂对于 AP 分解表现出优异的催化性能, 不仅能使得 LTD 峰和 HTD 峰重合、活化能有不同程度的降低, 而且放热量也显著增加。综合对比后, 发现含表面缺陷的锌氧化物催化剂表现出更为优异的性能, 这是因为通过添加表面缺陷能够改善锌氧化物的电子结构, 使得电子转移更容易发生, 其中电子-空穴容易与中间产物 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>和 ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>反应, 最终表现为催化剂对于 AP 的高催化活性。因此, 通过掺杂方式引入缺陷是一种优异的催化剂结构调控方式, 后续可以通过引入更多杂质离子, 通过电子结构调控提升催化剂对于 AP 的催化分解性能。

### 3 铁、钴、铜、锌氧化物基复合催化剂界面对AP分解性能影响

材料的许多物理化学过程发生于相界面上,因此界面的原子状态对于催化剂的性能起到决定性作用。晶粒尺寸是纳米材料重要的结构参量之一,进入纳米尺度范围后,材料尺寸变化会引入更多界面影响,使得物理化学性能产生变化。随着纳米晶体尺寸的减小,界面处原子数增多,由界面引入的缺陷导致原子配位不足,使得原子具有比较高的活性<sup>[76]</sup>。界面是反应中间物或者电荷等在各个组分之间进行传递和转移的重要位置<sup>[77]</sup>,利用界面效应驱动电子到达催化剂表面能够调节其电荷状态,影响分子的吸附和活化过程,使得

反应平衡正向移动,表现为催化性能的提升<sup>[78-79]</sup>。对于一些催化反应来说,界面也是催化反应中的活性位点<sup>[80-81]</sup>。例如在CO催化氧化反应中,通过将Ag颗粒负载于TiO<sub>2</sub>表面,由于反应过程中消耗了界面氧,界面结构的可逆变化使得界面活性位点数量增加,进一步提高了催化效率<sup>[82]</sup>。

Luo等<sup>[83]</sup>以水热-退火处理法制备了Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>复合材料,如图8所示,该材料相比于纯Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>对AP热解表现出优异的催化行为,在添加2%的情况下降低了HTD峰温156℃,表观活化能 $E_a$ 降至114.43 kJ·mol<sup>-1</sup>。Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>均匀地粘附在Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>纳米棒表面,形成紧密的界面,Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>和Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>之间的良好协同作用增强了电子转移能力,表现出优异的催化活性。

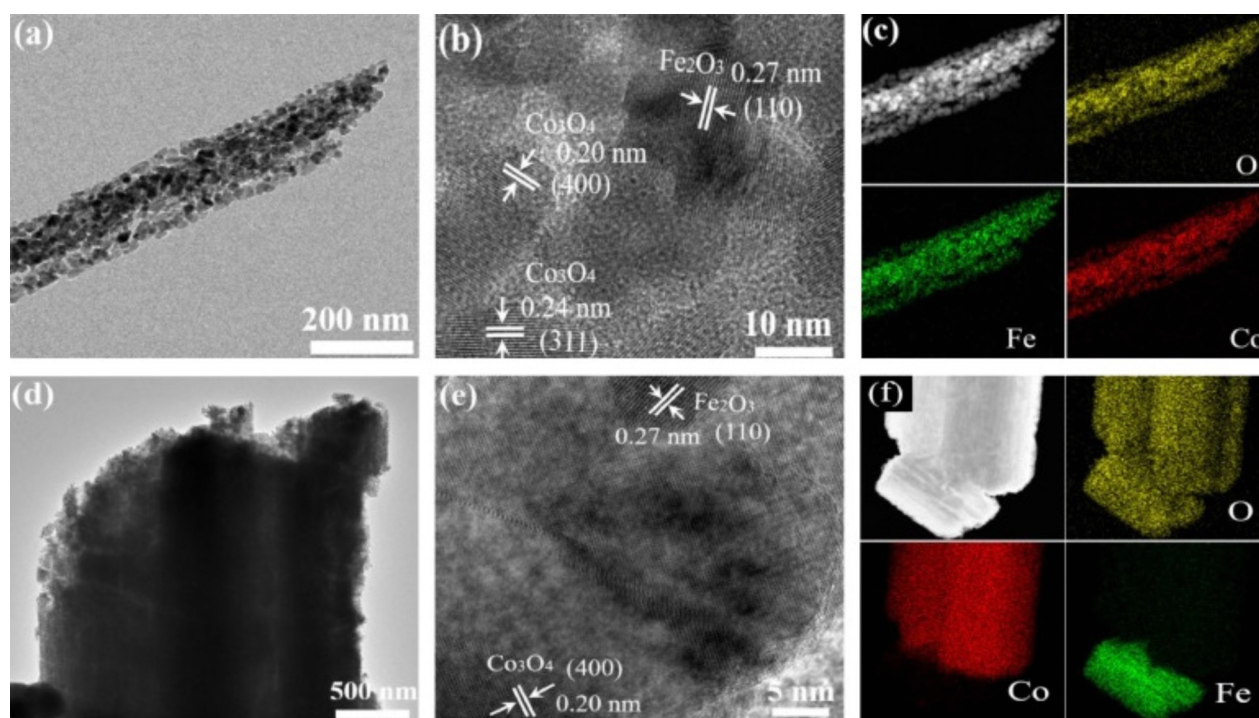


图8 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(a~c)与Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(d~f)的TEM图像与元素映射图像<sup>[83]</sup>

Fig.8 TEM and element mapping images of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(a~c) and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(d~f)<sup>[83]</sup>

Zhou等<sup>[84]</sup>通过水热法获得了Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>催化剂,与纯Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>和TiO<sub>2</sub>相比表现出良好的催化性能,添加2%的Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>使得分解峰温从435.7℃降低至295.0℃,且活化能由211.5 kJ·mol<sup>-1</sup>降低至137.7 kJ·mol<sup>-1</sup>。Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>颗粒在电荷转移的同时稳定负载在TiO<sub>2</sub>载体上,另外在Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>的界面处存在氢键,能通过增强对NH<sub>3</sub>的吸附从而促进AP分解。Ma等<sup>[85]</sup>采用新型溶剂-非溶剂法制备了Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AP复合粒子,其中Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和AP之间的较大界面是提高

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化活性的重要因素,复合颗粒使得AP的HTD分解峰温降低26.4℃,相比纯Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>增加了6.9℃,且放热量相比增加了202 J·g<sup>-1</sup>。Zhu等<sup>[86]</sup>采用一步溶液燃烧法制备了La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>复合材料,该材料使得AP的HTD峰温降低了187.7℃,活化能由371.6 kJ·mol<sup>-1</sup>降低至140.6 kJ·mol<sup>-1</sup>。La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>复合材料之间的非均相界面暴露了更多的活性位点,并加速了电子转移。

Gaurav等<sup>[87]</sup>通过溶剂蒸发法将微米级Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>嵌

入AP表面,与机械混合的 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -AP相比, $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 包埋的AP拥有更高的燃烧速率;在 $7.0 \times 10^6$  Pa的压力下,其燃烧速率为 $32.4 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ ,比机械混合 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -AP提高了 $8.3 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ 。催化剂的嵌入使得AP与 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 有较高的界面接触率,实现燃烧性能的提升。Akbi等<sup>[88]</sup>通过间歇喷涂-干燥混合法制备了CuO嵌入AP表面的AP@CuO核壳复合材料,结果显示复合材料使得AP的HTD峰温降低了 $92^\circ\text{C}$ ,且热释放量增加了 $1066.1 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ 。纳米尺度的CuO在AP表面均匀分散加速了AP分解的电子和热传递,并改善了AP的热分解性能。

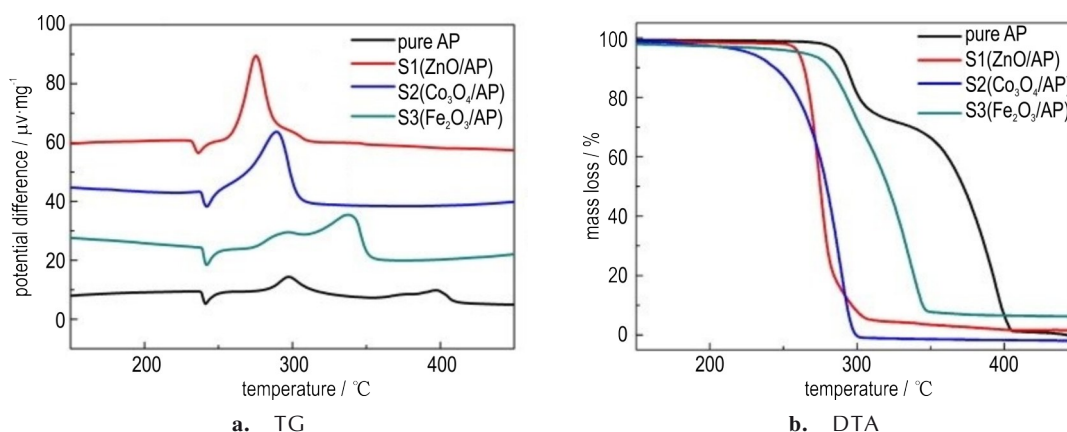


图9 ZnO/AP、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ /AP与 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /AP的TG与DTA曲线<sup>[89]</sup>

Fig.9 TG and DTA curves of ZnO/AP,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ /AP and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /AP<sup>[89]</sup>

对于纳米催化剂而言,比表面积的增大有利于反应物质的吸附与活化,材料之间界面接触所占比例提升能暴露更多的活性位点,通过增强电荷转移能力从而实现催化活性提升。近年来通过材料嵌入、包覆AP所形成的复合材料引起了研究人员的广泛关注。采用嵌入等形式能进一步增大AP与催化剂之间的界面接触面积,由于传质距离大大缩短使得分解反应更易发生,进一步导致AP分解速率提升。包覆层能够防止纳米颗粒在合金有序化过程中的团聚,能够在原子尺度控制材料及界面的结构。含高表面能的纳米材料对 $\text{NH}_3$ 具有良好的吸附与活化作用,并且能促进 $\text{HClO}_4$ 的分解,表现出对AP的高催化效果。除了导电性增加之外,包覆还加速了AP粒子之间的传热,使得复合材料具有优良的热分解性能。

从表7可以看出,含界面效应影响的TMOs基复合催化剂对于AP分解的催化作用明显,不仅能显著降低HTD峰温以及表观活化能,而且使得放热量显著提升。与机械混合方式相比,通过嵌入和包覆等形式能够增大AP与催化剂之间的接触面积,使得AP的燃烧

Zhou等<sup>[89]</sup>通过液相沉积法将不同种类的TMOs纳米颗粒沉积于AP的表面,成功合成出ZnO/AP、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ /AP和 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /AP纳米复合材料。如图9所示,几种复合材料均对AP热分解表现出优异的自催化性能,且ZnO/AP的催化活性最大;当ZnO添加量为4%时,ZnO/AP使得分解温度最高降低 $126^\circ\text{C}$ ,放热量增加 $525 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ 。与机械混合方式相比,原位合成的ZnO/AP等纳米复合材料分散性更好,而且AP产生的气体反应物可以直接与催化剂活性位点相接触,从而显著提升AP的热分解活性。

速率增加,且反应活性进一步提升。因此后续可以在减小纳米材料尺寸基础上进一步优化嵌入与包覆工艺,利用界面效应实现分解性能提升。

对于复合催化剂纳米材料而言,化学反应主要集中在其界面位置,因此界面活性对于催化性能的影响尤为关键。通过对不同催化剂界面调控方式及其对于AP热分解性能影响的对比与分析,可以看出与机械混合方式相比,通过嵌入、包覆形式构建催化剂-AP复合材料表现出更为优异的热分解性能;主要在于通过实现高接触面积与更短传质距离,使得反应中间物分子参与反应所需平均自由程进一步减小,不仅能降低HTD峰温,而且能大幅提升热释放量以及一定压力下的燃烧速率。另外,通过复合等方式能够形成紧密界面,其中界面处的氢键和活性位点能够吸附并活化反应中间分子,并且不同材料之间存在的协同作用能够促进电子转移,使得催化效率进一步提升。因此,复合与包覆等方式为更为理想的催化剂调控方式,后续可以通过多种类型的纳米催化剂与AP进行复合,通过构建高活性的异质界面从而提升AP的催化分解性能。

表 7 含界面影响的铁、钴、铜、锌氧化物基复合催化剂的制备方法及其在 AP 热分解反应中的催化效果

Table 7 Preparation method of iron, cobalt, copper, and zinc oxide based composite catalysts containing interface effects and their catalytic performance in AP thermal decomposition reaction

iron, cobalt, copper, zinc oxide based composite catalysts with interface effects	preparation method	effect on thermal decomposition properties of AP	ref.
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	hydrothermal-annealing method	the HTD temperature of AP is decreased by 156 °C, and the activation energy $E_a$ is decreased to 114.43 kJ·mol <sup>-1</sup>	[83]
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub>	hydrothermal method	the HTD temperature of AP is decreased by 140.7 °C, and the activation energy $E_a$ is decreased by 73.8 kJ·mol <sup>-1</sup>	[84]
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /AP	solvent-non-solvent method	the HTD temperature of AP is decreased by 26.4 °C, and the decomposition heat is increased by 202 J·g <sup>-1</sup>	[85]
La <sub>2</sub> O <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	one-step solution combustion method	the HTD temperature of AP is decreased by 187.7 °C, and the activation energy $E_a$ is decreased from 371.6 kJ·mol <sup>-1</sup> to 140.6 kJ·mol <sup>-1</sup>	[86]
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> @AP	solvent evaporation method	the burning rate is 32.4 mm·s <sup>-1</sup> under the pressure of 7.0×10 <sup>6</sup> Pa, which is 8.3 mm·s <sup>-1</sup> higher than mechanically mixed Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -AP	[87]
CuO@AP	intermittent spraying-drying mixing method	the HTD temperature of AP is decreased by 92 °C, and the decomposition heat is increased by 1066.1 J·g <sup>-1</sup>	[88]
ZnO, Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /AP	liquid deposition method	4% of ZnO/AP makes the HTD temperature of AP decreased by 126 °C at most, and the decomposition heat is increased by 525 J·g <sup>-1</sup>	[89]

#### 4 结束语

以 TMOs 为代表的纳米材料在固体推进剂燃烧催化领域有着广阔的应用前景。根据电子-空穴转移理论, TMOs 作为典型的半导体材料, 可以在氧化还原反应中提供丰富的电子转移轨道, 加速 AP 表面的电子转移。另外纳米材料由于具有特殊形貌、缺陷等性质, 表现出高催化活性。在固体推进剂燃烧领域, 此类材料对于固体推进剂的燃速提升、燃烧性能改善及稳定性增强等均表现出比较好的催化效果。

通过总结纳米燃烧催化剂微观结构调控的不同手段对于 AP 的分解性能影响, 能够发现暴露不同晶面的催化剂由于原子配位环境和活性位点数量不同, 与反应物质的结合能力不同, 从而表现出不同的催化活性; 不同类型的 TMOs 催化剂均存在特定晶面使其表现出最为优异的性能。其次, 通过引入缺陷能够改善催化剂的电子结构, 并且能吸附并活化反应中间物质, 进一步提升催化性能。其中富含氮掺杂表面缺陷的 TMOs 催化剂表现出优越的催化性能, 因此催化剂引入氮掺杂缺陷对于 AP 催化分解性能具有明显的提升作用。最后, 通过复合与包覆形式构建复合材料能够减小传质距离, 提升催化分解效率。

对不同表界面结构设计方式进行对比分析, 可以发现复合催化剂表现出对于 AP 分解最为优异的催化性能, 不仅使得 HTD 峰温大幅降低, 且活化能降低幅

度最大。研究发现复合材料的载流子浓度远高于单一材料, 而载流子浓度的增加可以加速电子转移过程, 促进 AP 的热分解。另外, 复合材料异质界面的存在暴露了更多的活性位点, 能够吸附并活化大量的 NH<sub>3</sub>, 通过加速 NH<sub>3</sub> 的氧化分解从而提升 AP 分解效率。因此, 通过结构调控制备含更多缺陷与活性位点的复合材料是提升 AP 催化分解性能的理想手段。

然而, 目前研究中尚存在一系列问题, 例如目前所合成的纳米材料主要为微纳米级别, 距离原子级尺度仍然差距较大; 晶态材料由于结构较为稳定, 因而催化活性相对有限; AP 分解过程中所产生的反应中间产物数目较多, 对于实际反应过程中催化活性中心的结构演变及中间物质在活性中心上的吸附构型等微观作用机制研究不够深入。因此, 须通过反应条件调控及催化反应动力学研究等方面阐明 AP 的催化分解反应机制, 为固体推进剂的燃烧性能精准调控提供理论支撑。建议针对以下几个方面进行进一步深入研究:

(1) 拓展以非晶纳米材料为代表的新型纳米材料在燃烧催化领域的应用, 并通过制备方式调控实现对于表面结构的调控与修饰, 利用非晶材料丰富的配位不饱和位点以及独特的表面性能等优点加速电子移动, 提高吸附能力, 进而提高燃烧催化性能;

(2) 构筑含多种组元的复合结构催化剂, 利用界面极化效应或限域效应驱动电子转移从而增加催化中心位点活性;

(3)完善催化分解反应过程中的表征手段,通过同步辐射、原位红外光谱等手段检测催化反应过程中间物质的状态变化,全面表征纳米材料对反应过程的影响,并进一步优化催化机理。

#### 参考文献:

- [1] SHIOYA S, KOHGA M, NAYA T. Burning characteristics of ammonium perchlorate-based composite propellant supplemented with diatomaceous earth[J]. *Combustion and Flame*, 2014, 161(2): 620-630.
- [2] ZHANG W J, LI P, XU H B, et al. Thermal decomposition of ammonium perchlorate in the presence of  $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot \text{Cr}(\text{OH})_3$  nanoparticles[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 268: 273-280.
- [3] YAN Q L, ZHAO F Q, KUO K K, et al. Catalytic effects of nano additives on decomposition and combustion of RDX-, HMX-, and AP-based energetic compositions[J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2016, 57: 75-136.
- [4] HU Y, TAO B, SHANG F, et al. Thermal decomposition of ammonium perchlorate over perovskite catalysts: Catalytic decomposition behavior, mechanism and application[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 513: 145849.
- [5] JACOBS P W M C, WHITEHEAD H M. Decomposition and combustion of ammonium perchlorate[J]. *Chemical Reviews*, 1969, 69(4): 551-590.
- [6] BOLDYREV V V, ALEXANDROV V V, BOLDYREVA A V, et al. On the mechanism of the thermal decomposition of ammonium perchlorate[J]. *Combustion and Flame*, 1970, 15(1): 71-77.
- [7] KHAIRETDINOV E F, MULINA T V, BOLDYREV V V. Nucleation mechanism during low-temperature decomposition of ammonium perchlorate[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 1976, 17(1-2): 213-219.
- [8] JACOBS P W M, RUSSELL-JONES A. On the mechanism of the decomposition of ammonium perchlorate[J]. *AIAA Journal*, 1967, 5(4): 829-830.
- [9] KHAIRETDINOV E F, BOLDYREV V V. The mechanism of the low-temperature decomposition of  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ [J]. *Thermochimica Acta*, 1980, 41(1): 63-86.
- [10] ZHANG Y, MENG C. Facile fabrication of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and  $\text{Co}_3\text{O}_4$  microspheres and their influence on the thermal decomposition of ammonium perchlorate[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 674: 259-265.
- [11] BOLDYREV V V. Thermal decomposition of ammonium perchlorate[J]. *Thermochimica Acta*, 2006, 443(1): 1-36.
- [12] ZHOU H, LV B, WU D, et al. Synthesis of polycrystalline  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanowires with excellent ammonium perchlorate catalytic decomposition property[J]. *Materials Research Bulletin*, 2014, 60: 492-497.
- [13] YU C, ZHANG W, GAO Y, et al. Shape-controlled syntheses of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanowires arrays with excellent catalytic performances upon ammonium perchlorate decomposition[J]. *Materials Research Bulletin*, 2018, 97: 483-489.
- [14] ALIZADEH-GHESHLAGHI E, Shaabani B, Khodayari A, et al. Investigation of the catalytic activity of nano-sized  $\text{CuO}$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  and  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$  powders on thermal decomposition of ammonium perchlorate[J]. *Powder Technology*, 2012, 217: 330-339.
- [15] SUN X, QIU X, LI L, et al. ZnO twin-cones: synthesis, photoluminescence, and catalytic decomposition of ammonium perchlorate[J]. *Inorganic Chemistry*, 2008, 47(10): 4146-4152.
- [16] 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.
- [17] WANG J, LI Y, QIAO Y, et al. Visible light-enhanced thermal decomposition performance of ammonium perchlorate with a metal-organic framework-derived Ag-embedded porous ZnO nanocomposite[J]. *New Journal of Chemistry*, 2018, 42(22): 18001-18009.
- [18] CAO S, HAN X, ZHANG L, et al. Facile and scalable preparation of  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanoparticle by high-gravity reactive precipitation method for catalysis of solid propellants combustion[J]. *Powder Technology*, 2019, 353: 444-449.
- [19] XU H, WANG X, ZHANG L. Selective preparation of nanorods and micro-octahedrons of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and their catalytic performances for thermal decomposition of ammonium perchlorate[J]. *Powder Technology*, 2008, 185(2): 176-180.
- [20] REID D L, RUSSO A E, CARRO R V, et al. Nanoscale additives tailor energetic materials[J]. *Nano Letters*, 2007, 7(7): 2157-2161.
- [21] MAHINROOSTA M. Thermal decomposition of ammonium perchlorate-commercial nano- $\text{TiO}_2$  mixed powder[J]. *Asian J Nanosci Mater*, 2019, 2: 278-285.
- [22] CHEN L, LI L, LI G. Synthesis of  $\text{CuO}$  nanorods and their catalytic activity in the thermal decomposition of ammonium perchlorate[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, 464(1-2): 532-536.
- [23] SHARMA J K, SRIVASTAVA P, SINGH G, et al. Catalytic thermal decomposition of ammonium perchlorate and combustion of composite solid propellants over green synthesized  $\text{CuO}$  nanoparticles[J]. *Thermochimica Acta*, 2015, 614: 110-115.
- [24] 申依欣, 任震, 周立生, 等. 固体推进剂用纳米燃烧催化剂的研究进展[J]. *化工新型材料*, 2020, 48(8): 50-55.  
SHEN Yi-xin, REN Zhen, ZHOU Li-sheng, et al. Research progress of nano-scale combustion catalyst for solid propellant[J]. *Chemical New Materials*, 2020, 48(8): 50-55.
- [25] 张英杰, 李航航. 纳米燃速催化剂的研究进展[J]. *兵器材料科学与工程*, 2012, 35(4): 112-116.  
ZHANG Ying-jie, LI Hang-hang. Research progress on nano burning rate catalysts[J]. *Weapon Materials Science and Engineering*, 2012, 35(4): 112-116.
- [26] 张震, 赵凤起, 秦钊, 等. 纳米碳材料基复合燃烧催化剂的应用研究进展[J]. *火炸药学报*, 2023, 46(7): 589-608.  
ZHANG Zhen, ZHAO Feng-qi, QIN Zhao, et al. Research progress on the application of nanocarbon material based composite combustion catalysts[J]. *Journal of Explosives and Propellants*, 2023, 46(7): 589-608.
- [27] 张正中, 邓重清, 屈蓓, 等. 纳米材料在固体推进剂中的应用进展[J]. *化学推进剂与高分子材料*, 2016, 14(6): 37-44.  
ZHANG Zheng-zhong, DENG Zhong-qing, QU Bei, et al. Progress in the application of nanomaterials in solid propellants[J]. *Chemical Propellants and Polymer Materials*, 2016, 14(6): 37-44.

- [28] 康永. 纳米金属催化剂在推进剂中应用进展[J]. 兵器材料科学与工程, 2012, 35(1): 97-101.  
KANG Yong. Progress in the application of nano metal catalysts in propellants [J]. *Weapon Materials Science and Engineering*, 2012, 35(1): 97-101.
- [29] AN E, LI X, ZHAO H, et al. Thermal decomposition effect of  $\text{MgCo}_2\text{O}_4$  nanosheets on ammonium perchlorate-based energetic molecular perovskites [J]. *Defence Technology*, 2023, 20: 111-119.
- [30] LI K, LIAO J, HUANG S, et al. Enhanced catalytic properties of cobaltic oxide through constructing MXene-supported nanocomposites for ammonium perchlorate thermal decomposition[J]. *Applied Surface Science*, 2021, 570: 151224.
- [31] MANI G, JOS J, NAIR P R, et al. Investigation of kinetic parameters for ammonium perchlorate thermal decomposition in presence of gCN/CuO by TG-MS analysis and kinetic compensation correction [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2021, 301: 122301.
- [32] HU L, PENG Q, LI Y. Selective synthesis of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanocrystal with different shape and crystal plane effect on catalytic property for methane combustion [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(48): 16136-16137.
- [33] XIAO X, LIU X, ZHAO H, et al. Facile shape control of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  and the effect of the crystal plane on electrochemical performance [J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(42): 5762-5766.
- [34] BENHAMMADA A, TRACHE D, CHELOUCHE S, et al. Catalytic effect of green CuO nanoparticles on the thermal decomposition kinetics of ammonium perchlorate [J]. *Zeitschrift Für Anorganische Und Allgemeine Chemie*, 2021, 647 (4) : 312-325.
- [35] ZHANG T, SHI H, ZHANG Y, et al. Hollow flower-like nickel particles as the promoter of ammonium perchlorate-based solid propellant [J]. *Applied Surface Science*, 2021, 552: 149506.
- [36] ZHOU L, CAO S, ZHANG L, et al. Facet effect of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanocatalysts on the catalytic decomposition of ammonium perchlorate [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 392: 122358.
- [37] SEH Z W, KIBSGAARD J, DICKENS C F, et al. Combining theory and experiment in electrocatalysis: Insights into materials design [J]. *Science*, 2017, 355(6321): eaad4998.
- [38] ZHANG J, YU L, CHEN Y, et al. Designed formation of double-shelled Ni - Fe layered-double-hydroxide nanocages for efficient oxygen evolution reaction [J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(16): 1906432.
- [39] CHEN J, ZHANG L, SUN J, et al. The construction of hierarchical hollow Double-Shell  $\text{Co}_3\text{O}_4$  for the enhanced thermal decomposition of Ammonium perchlorate [J]. *Applied Surface Science*, 2022, 571: 151342.
- [40] LI G, BAI W. Synthesis of hierarchical flower-like  $\text{Co}_3\text{O}_4$  superstructure and its excellent catalytic property for ammonium perchlorate decomposition [J]. *Chemical Physics*, 2018, 506: 45-51.
- [41] LUO X L, WANG M J, YUN L, et al. Structure-dependent activities of  $\text{Cu}_2\text{O}$  cubes in thermal decomposition of ammonium perchlorate [J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2016, 90: 1-6.
- [42] LUO X L, WANG M J, YANG D S, et al. Hydrothermal synthesis of morphology controllable  $\text{Cu}_2\text{O}$  and their catalysis in thermal decomposition of ammonium perchlorate [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2015, 32: 313-318.
- [43] HENG B, XIAO T, HU X, et al. Catalytic activity of  $\text{Cu}_2\text{O}$  micro-particles with different morphologies in the thermal decomposition of ammonium perchlorate [J]. *Thermochimica Acta*, 2011, 524(1-2): 135-139.
- [44] CHENG Z, CHU X Z, XU J, et al. Synthesis of various CuO nanostructures via a  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ -assisted hydrothermal route in a  $\text{CuSO}_4$ -NaOH aqueous system and their catalytic performances [J]. *Ceramics International*, 2016, 42(3): 3876-3881.
- [45] WANG W W, YAO J L. Catalytic activity of magnetite with different shapes for the thermal decomposition of ammonium perchlorate [J]. *Chemistry Letters*, 2014, 43(10): 1554-1556.
- [46] SONG L, ZHANG S, CHEN B, et al. A hydrothermal method for preparation of  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanotubes and their catalytic performance for thermal decomposition of ammonium perchlorate [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2010, 360(1-3): 1-5.
- [47] LI X, LI S, HU H, et al. Facet effects of  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  with different morphologies on the thermal decomposition of ammonium perchlorate [J]. *Catalysis Letters*, 2022, 152(11): 3479-3488.
- [48] 刘建勋, 李凤生, 陈爱四, 等. 纳米  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的制备及其对 AP 热分解的催化作用 [J]. 推进技术, 2006, 27(4): 381-384.  
LIU Jianxun, LI Fengsheng, CHEN Aisi, et al Preparation of nano  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and its catalytic effect on AP thermal decomposition [J]. *Propulsion Technology*, 2006, 27(4): 381-384.
- [49] LI H, ZHAO K, TIAN S, et al. Origin of the efficient catalytic thermal decomposition of ammonium perchlorate over (2 1 1 0) facets of ZnO nanosheets: Surface lattice oxygen [J]. *RSC Advances*, 2017, 7(64): 40262-40269.
- [50] TIAN S, LI N, ZENG D, et al. Hierarchical ZnO hollow microspheres with exposed (0 0 1) facets as promising catalysts for the thermal decomposition of ammonium perchlorate [J]. *CrytEngComm*, 2015, 17(45): 8689-8696.
- [51] TANG G, TIAN S, ZHOU Z, et al. ZnO micro/nanocrystals with tunable exposed (0 0 0 1) facets for enhanced catalytic activity on the thermal decomposition of ammonium perchlorate [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014, 118(22): 11833-11841.
- [52] HOSSEINI S G, KHODADADIPOOR Z. Sonochemical synthesis of ZnO, NiO and  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanoparticles and their catalytic activity for thermal decomposition of ammonium perchlorate [J]. *Indian Journal of Chemistry*, 2018: 449-453.
- [53] CHAI H, LI G, XIANG X, et al. Simple preparation of ZnO superstructures self-assembled by hexagonal prisms and their superb catalytic activity in the pyrolysis of ammonium perchlorate [J]. *Chemical Physics Letters*, 2019, 730: 460-465.
- [54] CRATTY JR, LELAND E, ANDREW V G. "Dislocations as "Active Sites" in Heterogeneous Catalysis." [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1957, 26(1): 96-97.
- [55] ZHU J, MU S. Defect engineering in carbon-based electrocatalysts: Insight into intrinsic carbon defects [J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(25): 2001097.
- [56] AYIANIA M, HENSLEY A J R, GRODEN K, et al. Thermodynamic stability of nitrogen functionalities and defects in graphene and graphene nanoribbons from first principles [J]. *Car-*



- bon, 2019, 152: 715–726.
- [57] YAN X, JIA Y, YAO X. Defects on carbons for electrocatalytic oxygen reduction [J]. *Chemical Society Reviews*, 2018, 47(20): 7628–7658.
- [58] HUSSAIN I, TANIMU G, AHMED S, et al. A review of the indispensable role of oxygen vacancies for enhanced CO<sub>2</sub> methanation activity over CeO<sub>2</sub>-based catalysts: Uncovering, influencing, and tuning strategies [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022.
- [59] ZHENG Y, FU K, YU Z, et al. Oxygen vacancies in a catalyst for VOCs oxidation: Synthesis, characterization, and catalytic effects [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2022, 10(27): 14171–14186.
- [60] WANG P, MA X, HAO X, et al. Oxygen vacancy defect engineering to promote catalytic activity toward the oxidation of VOCs: A critical review [J]. *Catalysis Reviews*, 2022, 66(2): 586–639.
- [61] JIANG Y, ZHAO F, QIN Z, et al. The effect of oxygen vacancy defects in nano-CuO<sub>1-x</sub> on its catalytic properties in ammonium perchlorate thermal decomposition [J]. *Materials Today Communications*, 2023, 36: 106648.
- [62] SANG C, JIN S, LI G, et al. Preparation of copper ferrite by sol-gel method and the synergistic catalytic for the thermal decomposition of ammonium perchlorate [J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2021, 98(3): 559–567.
- [63] DONG Y, ZHAO H, PEI J, et al. Metal ion-mediated structure and properties of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles [J]. *Materials Research Bulletin*, 2018, 101: 100–106.
- [64] LIU X, ZHANG J, WU S, et al. Single crystal  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with exposed {1 0 4} facets for high performance gas sensor applications [J]. *RSC Advances*, 2012, 2(15): 6178–6184.
- [65] AYUB I, BERRY F J, BILSBORROW R L, et al. Influence of zinc doping on the structural and magnetic properties of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2001, 156(2): 408–414.
- [66] SHI J, XING X, WANG H, et al. Oxygen vacancy enriched Cu-WO<sub>3</sub> hierarchical structures for the thermal decomposition of ammonium perchlorate [J]. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2022, 9(1): 136–145.
- [67] LI R, LI X, YANG G, et al. Defective-activated-carbon-encapsulated Co as a super reactive catalyst for combustion of ammonium perchlorate [J]. *Applied Surface Science*, 2023, 615: 156349.
- [68] 杨泸, 鲁娟, 王作山, 等. AgI-ZnO 纳米复合粉体的制备及催化性能 [J]. *硅酸盐学报*, 2011, 39(6): 929–934.  
YANG Lu, LU Juan, WANG Zuoshan, et al. Preparation and catalytic performance of AgI-ZnO nanocomposite powder [J]. *Journal of Ceramics*, 2011, 39(6): 929–934
- [69] 王景风, 李杨, 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 the thermal decomposition of ammonium perchlorate [J]. *Solid Rocket Technology*, 2020, 43(4): 481–488.
- [70] ZHENG M, WANG Z, WU J, et al. 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.
- [71] 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: 1665–1669.
- [72] LU J, ZHU J, WANG Z, et al. Rapid synthesis and thermal catalytic performance of N-doped ZnO/Ag nanocomposites [J]. *Ceramics International*, 2014, 40(1): 1489–1494.
- [73] LI R, LI X, TANG P, et al. Defect-engineered sp<sup>2</sup> carbon as highly active catalyst and reactive fuel for combustion of ammonium perchlorate [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 426: 131918.
- [74] TAVAKOLI H. Thermal decomposition of ammonium perchlorate in the presence of functionalized MWCNTs [J]. *Journal of Nanostructures*, 2022, 12(2): 235–244.
- [75] SAID A A. The role of copper-chromium oxide catalysts in the thermal decomposition of ammonium perchlorate [J]. *Journal of Thermal Analysis*, 1991, 37: 959–967.
- [76] 郎兴友. 纳米材料相变的尺寸和界面效应的研究 [D]. 吉林: 吉林大学, 2007.  
LANG Xing-you. A study on the size and interface effects of phase transition in nanomaterials [D]. Jilin: Jilin University, 2007.
- [77] MA Y, WANG X, JIA Y, et al. Titanium dioxide-based nanomaterials for photocatalytic fuel generations [J]. *Chemical Reviews*, 2014, 114(19): 9987–10043.
- [78] CHEN S, SHEN S, LIU G, et al. Interface engineering of a Co-O<sub>x</sub>/Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> photocatalyst for unprecedented water oxidation performance under visible-light-irradiation [J]. *Angewandte Chemie*, 2015, 127(10): 3090–3094.
- [79] WANG C, BAI S, XIONG Y. Recent advances in surface and interface engineering for electrocatalysis [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2015, 36(9): 1476–1493.
- [80] GREEN I X, TANG W, NEUROCK M, et al. Spectroscopic observation of dual catalytic sites during oxidation of CO on a Au/TiO<sub>2</sub> catalyst [J]. *Science*, 2011, 333(6043): 736–739.
- [81] WU Y Y, MASHAYEKHI N A, KUNG H H. Au-metal oxide support interface as catalytic active sites [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2013, 3(11): 2881–2891.
- [82] YUAN W T, FANG K, LI X Y, et al. In situ manipulation of the active Au-TiO<sub>2</sub> interface with atomic precision during CO oxidation [J]. *Science*, 2021, 371(6528): 517–521.
- [83] LUO H, YIN Z, ZHAO Y, et al. Interfacial effects of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> on the thermal decomposition of ammonium perchlorate [J]. *Materials Research Bulletin*, 2023, 165: 112291.
- [84] ZHOU L Y, CAO S B, ZHANG L L, et al. Promotion of the Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> interface on catalytic decomposition of ammonium perchlorate [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(2): 3476–3484.
- [85] MA Z, LI F, BAI H. Effect of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AP composite particles on thermal decomposition of AP and on burning rate of the composite propellant [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics: An International Journal Dealing with Scientific and Technological Aspects of Energetic Materials*, 2006, 31(6): 447–451.
- [86] ZHU Y, YU X, ZHANG G, et al. Enhanced catalytic behavior of La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composite for thermal decomposition of

- ammonium perchlorate [J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2023, 182: 111580.
- [87] MAROTHIYA G, VIJAY C, ISHITHA K, et al. Effects on burn rates of pellets and propellants with catalyst-embedded AP [J]. *Journal of Propulsion and Power*, 2018, 34(4): 969-974.
- [88] HAMDANE A, SOULEYEMEN R, AHMED M, et al. When Copper oxide meets graphene oxide: A core-shell structure via an intermittent spray coating route for a highly efficient ammonium perchlorate thermal decomposition." [J]. *Journal of Organometallic Chemistry*, 2022, 957: 122159.
- [89] ZHOU Z X, TIAN S Q, ZENG D W, et al. MOX (M=Zn, Co, Fe)/AP shell-core nanocomposites for self-catalytical decomposition of ammonium perchlorate [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2012, 513: 213-219.

## Progress in the Influence of Surface and Interface Effects of Metal Oxide Catalysts on the Thermal Decomposition Performance of AP

LI Si-heng, QU Wen-gang, ZHAO Feng-qi, JIANG Yi-fan, ZHANG Zhen, ZHANG Ming, ZHANG Jian-kan, LIU He-xin

(National Key Laboratory of Energetic Materials, Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

**Abstract:** Ammonium perchlorate (AP) is an important oxidant in solid propellants, and its thermal decomposition performance directly affects the combustion characteristics of solid propellants. The use of combustion catalysts can lower the decomposition temperature and increase the decomposition rate of AP. Different methods for microstructure control of nano-combustion catalysts for AP thermal decomposition were studied and summarized. The effects of microstructure control methods such as crystal planes, defects, and composite interfaces on the catalytic activity and catalytic mechanism of combustion catalysts for AP thermal decomposition reaction were analyzed. Besides, the characteristics of catalysts that can achieve optimal catalytic performance were explored. The results indicate that the catalytic activity of nanometal oxide combustion catalysts can be improved by adjusting the exposed crystal faces, element doping and constructing a composite interface structure. Among them, transition metal oxide nano-catalysts can enhance catalytic activity by exposing designated crystal planes, and element doping enhances catalytic activity by generating defects, while constructing a composite interface structure utilizes interface effects to regulate the activity of catalytic sites, thereby enhancing catalytic activity. Transition metal oxide nano-catalysts showed good catalytic activity in improving the thermal decomposition performance of AP.

**Key words:** nanomaterials; combustion catalyst; microscopic structure; ammonium perchlorate; reaction mechanism

**CLC number:** TJ55; V512

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/CJEM2024037

**Grant support:** National Natural Science Foundation of China (No. 22175140)

(责编:姜梅)