文章编号：1006-9941(2010)03-0273-05

二水合草酸镍对太根药热分解催化的影响

魏文娴，江晓红，陆路德
(南京理工大学软化学与功能材料教育部重点实验室，江苏 南京 210094)

摘　要：以硝酸镍和草酸为反应物，通过液相共沉淀法制备得到了二水合草酸镍($NiC_2O_4 \cdot 2H_2O$)，利用X射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)、激光粒度仪、元素分析、傅里叶红外光谱(FT-IR)和热分析(TG-DTG)实验对产物进行了表征和分析，并通过热分析-质谱(TG-MS)联用技术研究了其对太根药热分解催化的影响。结果发现，产物结构中含有两个结晶水，化学式为$NiC_2O_4 \cdot 2H_2O$。产物分散性较好，平均粒径为15.97 μm。TG-DTG实验发现，$NiC_2O_4 \cdot 2H_2O$在180～250 ℃范围内失去两个结晶水，继续升温则发生无水草酸镍的分解反应。TG-MS结果显示，加入2%的$NiC_2O_4 \cdot 2H_2O$可促进太根药的热分解过程，并加快热分解气体产物的生成。对气体产物的离子流强度曲线进行积分，发现催化剂的加入明显增加了气体产物中HCHO的含量。

关键词：物理化学；太根药；二水合草酸镍($NiC_2O_4 \cdot 2H_2O$)；热分解；催化影响
中图分类号：TJ55；O64　　**文献标识码：**A　　**DOI：**10.3969/j.issn.1006-9941.2010.03.008

1　引　言

发射药的热分解是燃烧的必要条件[1]。目前，使用少量的燃烧催化剂是调节和改善发射药热分解及燃烧性能的途径之一。纳米催化剂极易团聚，一旦发生团聚，其催化性能将会大大降低，团聚后，使用中也会影响其分散均匀性，造成催化剂与介质之间不能充分接触，导致其应有的催化效率必然降低[2]。实验证明，某些非纳米级金属盐在催化含能材料热分解(或燃烧)性能方面具有良好的催化作用。赵凤起等人[3]研究了邻苯二甲酸铅对太根发射药燃烧性能的影响，发现其能缩短太根发射药的燃烧时间、提高燃烧速度、增加气体生成猛度；余宗学等人[2]考察了草酸钴催化高氯酸铵(AP)热分解的性能，发现草酸钴能够促进AP的热分解过程，增加AP的表观放热量；另外，柠檬酸镧、柠檬酸铈和柠檬酸铋在含能材料领域中的应用都已得到了研究[4-6]。

热分析-质谱联用(TG-MS)技术可同时提供材料受热过程中逸出气体的组成，能够对材料的热分解途径给出全面的表征[7]，在含能材料领域中的应用已得到重视。Turcotte[8]等通过TG-DTA-FTIR-MS技术研究了六硝基六氮杂异戊兹烷(CL-20)的热分解行为；王晓红等人[9]通过DSC/TG-MS技术研究了CL-20与硝化棉/硝化甘油(NC/NG)双基混合体系的相互作用；余宗学等[2,10]利用DSC/TG-MS技术分别研究了草酸钴和亚铬酸钕($NdCrO_3$)对AP的催化热分解性能；谢明召等[11]通过TG-DSC-FTIR-MS技术分析了催化剂对RDX-CMDB推进剂的催化热分解机理。

太根发射药的能量较高、力学性能较好[12]，其热分解性能已得到广泛研究[1,4-5,13-15]。草酸镍在含能材料领域的应用未见报道。为此，本工作制备了二水合草酸镍($NiC_2O_4 \cdot 2H_2O$)，对其进行了XRD、SEM等表征，并通过TG-MS技术研究了催化剂对太根药热分解过程的影响。

2　实验部分

2.1　主要原材料

硝酸镍($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$)，购自上海华精生物高科技有限公司，分析纯；草酸($H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$)，购自南京化学试剂有限公司，分析纯；丙酮，江苏永华精细化学品有限公司，分析纯；太根药，西安近代化学研究所，由32.25%(质量分数，下同)的二缩三乙二醇二硝酸酯(TEGDN)、66.17%的硝化棉(NC，含氮量为12%)和0.91%的其他助剂组成。

2.2　试样的制备

按照摩尔比为1∶1的化学计量比准确称取一定

收稿日期：2009-09-08；**修回日期：**2009-11-28
基金项目：国家自然科学基金资助项目(No. 50972059)
作者简介：魏文娴(1984－)，女，博士生，研究方向为含能材料热分析。e-mail：weiwx_1984@163.com

质量的 $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 和 $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$，分别溶于去离子水中，混合，60 ℃下磁力搅拌反应 2 h，生成草绿色沉淀；沉淀经去离子水洗涤多次后，80 ℃条件下干燥。

将太根药（标记为样品 1）与催化剂按 49∶1 的比例（质量比）称样，置于玛瑙研钵中，加适量的丙酮进行研磨。为了保证样品的混合均匀性，研磨 0.5 h 以上，由于丙酮易挥发，研磨过程中需分次添加少量丙酮。研磨得到的样品晾干，标记为样品 2。

2.3 实验仪器和测试条件

仪器：草酸镍的晶体结构和分散性分别采用德国 Bruker D8 Advance 型 X-射线粉末衍射仪（XRD）和日本电子 JEOL JSM-6380LV 扫描电镜（SEM）测定。通过英国 Malvern 公司的 MASTERSIZER2000 激光粒度分析仪对草酸镍的粒度分布进行分析，通过意大利 Carlo-Erba 1106 型元素分析仪对草酸镍进行元素分析。草酸镍的红外谱学特性和热分解性质分别采用德国 Bruker Vector22 型傅立叶变换红外光谱仪和瑞士梅特勒公司的 TGA/SDTA851e 热重分析仪进行测定。

草酸镍对太根药的催化热分解性能通过 TG-MS 手段进行分析，所用仪器为瑞士梅特勒公司 TGA/SDTA851e热重分析仪和德国 PFEIFFER VACUUM 公司 GSD 301 T3 型组合。

热分析实验条件：草酸镍的 TG-DTG 实验中样品量为 2.5 mg；TG-MS 实验中样品 1 和样品 2 均称量 1 mg。升温速率为 20 ℃ · min^{-1}，实验气氛为氩气（纯度 99.99%），气体流量为 30 mL · min^{-1}，所用坩埚为氧化铝坩埚，质谱离子化电压为 70 eV。

3 结果与讨论

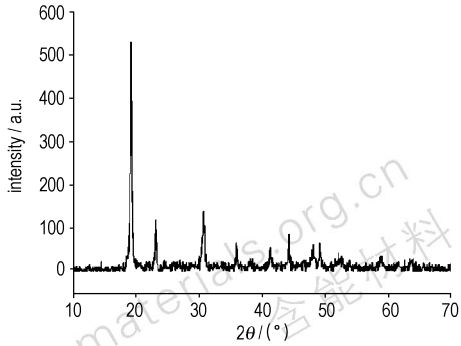
3.1 催化剂的表征

通过 XRD 和 SEM 对产物的结构和分散性进行表征，结果见图 1。

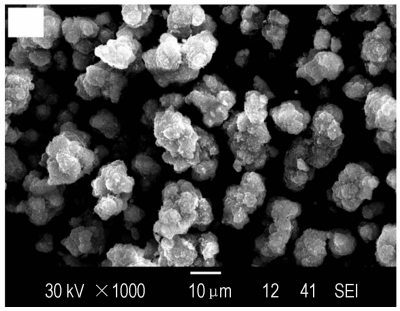
由图 1a 可看出，产物具有较强的 X 射线衍射峰，有较好的结晶度；XRD 图谱与标准图谱（JCPDS：14-0742）相匹配，说明制得的产物是含有两个结晶水的草酸镍（$NiC_2O_4 \cdot 2H_2O$）。从图 1b 可以发现，制备得到的 $NiC_2O_4 \cdot 2H_2O$ 具有较好的分散性。

通过激光粒度分析仪研究了产物的粒度分布，结果见图 2 和表 1。

从图 2 可以看到，产物颗粒不是很均匀，分布较分散，粒径主要分布在 6 ~40 μm。产物的平均粒度 D_{50} 为 15.97 μm。



a. XRD



b. SEM

图 1 $NiC_2O_4 \cdot 2H_2O$ 的表征

Fig. 1 XRD spectrum and SEM photograph of $NiC_2O_4 \cdot 2H_2O$

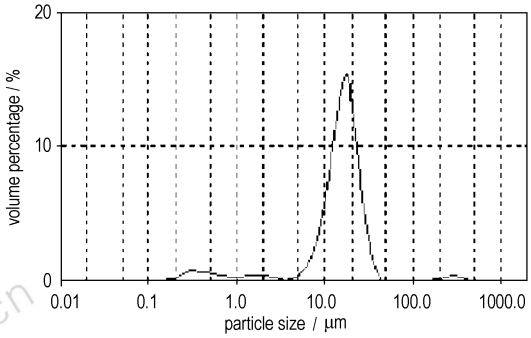


图 2 $NiC_2O_4 \cdot 2H_2O$ 的粒径分布

Fig. 2 Particle size distribution of $NiC_2O_4 \cdot 2H_2O$

表 1 $NiC_2O_4 \cdot 2H_2O$ 粉末粒度参数测定结果

Table 1 Particle size parameters of $NiC_2O_4 \cdot 2H_2O$

sample	D_{10} / μm	D_{50} / μm	D_{90} / μm
$NiC_2O_4 \cdot 2H_2O$	6.94	15.97	26.11

$NiC_2O_4 \cdot 2H_2O$ 的元素分析结果（%）为：理论值（测定值）C 13.14(12.98)，H 2.19(2.41)。

从元素分析结果可以看出，实际测得的数据和理论值的差值在误差范围内，说明产物为确定的目标化合物 $NiC_2O_4 \cdot 2H_2O$。

图 3 是 $NiC_2O_4 \cdot 2H_2O$ 在 4000 ~400 cm^{-1} 范围的傅立叶红外图谱。

$NiC_2O_4 \cdot 2H_2O$ 的红外图谱中,波数为 617 cm^{-1} 和 758 cm^{-1}左右出现的吸收峰,分别源于 Ni—O—H 和结晶水的振动模式,而在 3400 cm^{-1} 的吸收谱带,是晶体表面吸附水和晶体内结晶水的伸缩振动吸收引起的[16]。波数为 1630 cm^{-1}左右出现的吸收峰是典型的草酸盐 C═O 的伸缩振动峰,在 1450 ~1250 cm^{-1}范围的红外振动峰则源于草酸盐中的 O—C═O 伸缩振动[17]。FT-IR 分析结果进一步说明,得到的产物为 $NiC_2O_4 \cdot 2H_2O$。

图 4 是 $NiC_2O_4 \cdot 2H_2O$ 在氩气气氛下的 TG-DTG曲线。图 4 中,在 180 ~250 ℃之间出现第一个失重台阶,这是由样品脱除两个结晶水引起的(理论失重为19.7 %);继续升温,出现第二个失重台阶,这是由无水草酸镍受热分解引起的。

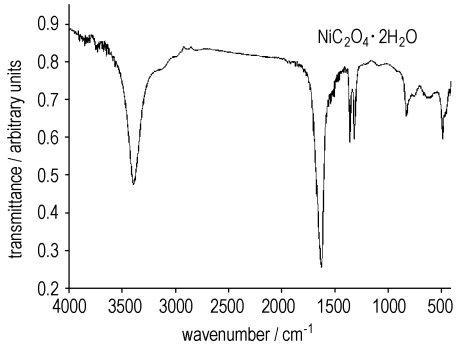


图 3 $NiC_2O_4 \cdot 2H_2O$ 的傅里叶红外光谱图

Fig. 3 FT-IR spectrum of $NiC_2O_4 \cdot 2H_2O$

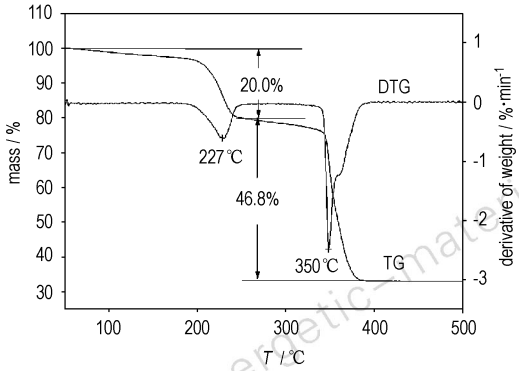


图 4 $NiC_2O_4 \cdot 2H_2O$ 的 TG-DTG 曲线

Fig. 4 TG-DTG curves of $NiC_2O_4 \cdot 2H_2O$

3.2 $NiC_2O_4 \cdot 2H_2O$ 对太根药热分解的催化作用

通过 TG-MS 和 DTG 实验研究催化剂对太根药的催化热分解影响。样品 1 和样品 2 的 TG-DTG 曲线如图 5 所示。

从图 5 可以发现,太根药的热分解过程分两步进行,初始的质量损失是 TEGDN 的挥发和热分解过程引起的,而第二步热分解过程主要是 NC 的热分解反应。从 TG-DTG 曲线可以看出,加入 2% 的 $NiC_2O_4 \cdot 2H_2O$ 能够促进太根药的热分解过程,降低热分解温度(使第二个 DTG 峰温从 205 ℃降低到 198 ℃左右)。

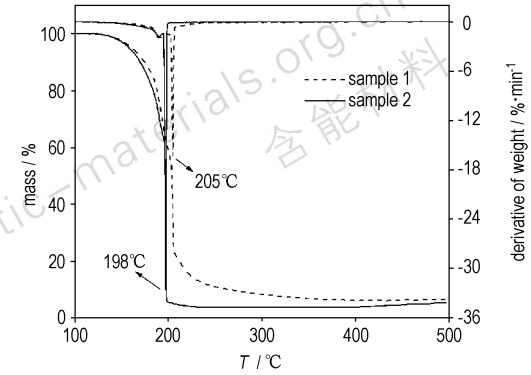


图 5 样品 1 和样品 2 的 TG-DTG 曲线

Fig. 5 TG-DTG curves of sample 1 and sample 2

$NiC_2O_4 \cdot 2H_2O$ 的加入主要加快了太根药的第二步热分解反应速率,而对第一步的质量损失过程几乎没有影响,这说明催化剂对太根药的催化作用主要表现为对其组分 NC 热分解反应的影响。

通过 TG-MS 联用技术研究了 $NiC_2O_4 \cdot 2H_2O$ 对太根药热分解气体产物的影响。太根药气体产物组成在文献[15]中已得到分析。

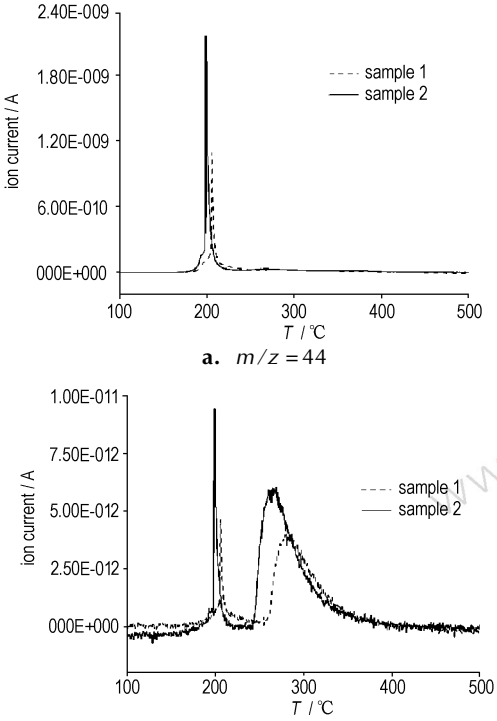
加入催化剂前后,TG-MS 联用分析的太根药热分解气体产物的离子流强度曲线如图 6 所示。这里只给出了 $m/z = 44(CO_2^+)$ 和 $m/z = 46(NO_2^+, HCOOH^+)$ 的相应结果。

根据文献[18 -19]可知,HCOOH 滞后于其他气体产物的生成,是凝聚相分解产物的二次反应产物。因而,图 6 中 $m/z = 46$ 的离子流强度曲线在 250 ~ 350 ℃的峰归属于 HCOOH 气体的生成。

同时,根据图 6 还可以发现,加入 $NiC_2O_4 \cdot 2H_2O$ 后,$m/z = 18(H_2O^+)$、$27(HCN^+)$、$28(CO^+、N_2^+)$、$29(HCO^+)$、$30(NO^+、HCHO^+)$、$44(CO_2^+)$ 和 $46(NO_2^+、HCOOH^+)$等气体产物所对应的离子流强度在较低温度下就达到了最大值,且最大离子流强度都得到了提高。$m/z = 18(H_2O^+)$, $27(HCN^+)$, $28(CO^+、N_2^+)$, $29(HCO^+)$,$30(NO^+、HCHO^+)$的 TG-MS 结果与 $m/z = 44(CO_2^+)$类似,不再列出。

由 $NiC_2O_4 \cdot 2H_2O$ 的 TG-DTG 图谱可以发现,$NiC_2O_4 \cdot 2H_2O$ 在 180 ~250 ℃范围内发生脱水反应,继续升温则发生受热分解的过程,而含有 $NiC_2O_4 \cdot 2H_2O$ 的太根药的热分解过程在 250 ℃之前就结束。这说明在

催化过程中，催化太根药热分解过程的是草酸镍。



a. $m/z=44$

b. $m/z=46$

图 6 样品 1 和样品 2 热分解气体产物的质谱离子流强度与温度关系曲线

Fig. 6 MS-T curves of gaseous products evolved during thermal decomposition of sample 1 and sample 2

对太根药以及含有 $NiC_2O_4 \cdot 2H_2O$ 太根药气体产物的离子流强度进行积分。$HCHO^+$（$m/z=30$）和 HCO^+（$m/z=29$）的离子流强度之比近似为 1[20]，因此，本文中将 HCO^+ 的离子流强度作为 $HCHO^+$ 的离子流强度处理，而 NO^+ 的离子流强度即为 $m/z=30$ 与 $m/z=29$ 对应离子流的积分强度之差。

本实验中，H_2O^+ 离子流强度最大，以 I_{18} 的离子流强度值为准，设置 $I_{18}=100$，其他离子流强度以此为准得到相对值[2]。结果如表 2 所示。

从表 2 可以发现，$NiC_2O_4 \cdot 2H_2O$ 加入后，气体产物中 HCHO 气体的含量明显增加。

TEGDN、NC 等硝酸酯类化合物的热分解过程首先是 O—NO_2 键断裂生成的 NO_2，NO_2 大量滞留在聚合物骨架中，和凝聚相发生反应，从而生成 HCHO、CO、NO、CO_2 等气体，HCHO 主要是由—CH_2ONO_2 基团生成的[18-19]。

HCHO 的生成量明显增加，可以认为，草酸镍的加入促进了—CH_2ONO_2 基团分解生成 HCHO 和 NO_2 的过程。

$$R\text{-}CH_2ONO_2 \rightarrow R\text{-}CH_2O\cdot + NO_2 \rightarrow R\cdot + HCHO + NO_2$$

生成的 NO_2 大量滞留在凝聚相中，与凝聚相反应，因而促进了热分解过程，降低了太根药的热分解温度。

表 2 $NiC_2O_4 \cdot 2H_2O$ 对离子流积分强度的影响

Table 2 Effect of $NiC_2O_4 \cdot 2H_2O$ on integral intensities of ion currents

ion (m/z)	assignments	TEGDN/NC propellant $I_{m/z}$ ($I_{18}=100$)	TEGDN/NC propellant +2% NiC_2O_4 $I_{m/z}$ ($I_{18}=100$)
18	H_2O	100	100
27	HCN	6.95	7.74
28	CO、N_2	59.80	60.56
30	HCHO	8.42	16.28
30	NO	77.58	77.25
44	CO_2	48.80	40.08

4 结 论

（1）通过液相共沉淀法制备得到了 $NiC_2O_4 \cdot 2H_2O$ 晶体。XRD 等分析结果显示，产物含有两个结晶水，分散性较好，平均粒度为 15.97 μm。$NiC_2O_4 \cdot 2H_2O$ 的 TG-DTG 结果发现，其热分解分两步进行，第一步是脱去两个结晶水的过程，第二步则是无水草酸镍的受热分解过程。

（2）TG-DTG 分析发现，加入 2% 的 $NiC_2O_4 \cdot 2H_2O$ 能够促进太根药的热分解过程，降低太根药的热分解温度；TG-MS 联用分析的气体产物离子流强度曲线分析结果显示，催化剂的加入能够加快气体产物的产生，并增加了 HCHO 气体的生成量。

（3）根据 $NiC_2O_4 \cdot 2H_2O$ 的热分解性质，可以认为，在催化太根药热分解过程中，起催化作用是草酸镍。加入 $NiC_2O_4 \cdot 2H_2O$ 后，HCHO 的生成量明显增加，说明催化剂的加入促进了—CH_2ONO_2 基团分解生成 HCHO 和 NO_2。生成的 NO_2 与凝聚相反应，促进了热分解过程，降低了太根药的热分解温度。

参考文献：

[1] 徐皖育，何卫东，张颖. 含 RDX 高能太根发射药的热分解性能[J]. 火炸药学报，2006，29(2)：63-65.
XU Wan-yu, HE Wei-dong, ZHANG Ying. Thermal decomposition performance of high-energy TEGDN propellant[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2006, 29(2): 63-65.

[2] 余宗学，陈莉芬，陆路德，等. 草酸钴原位催化高氯酸铵热分解的 DSC/TG-MS 研究[J]. 催化学报，2009，30(1)：19-23.
YU Zong-xue, CHEN Li-fen, LU Lu-de, et al. DSC/TG-MS study on in situ catalytic thermal decomposition of ammonium perchlorate over CoC_2O_4[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2009, 30(1): 19-23.

[3] 赵凤起，徐司雨，郑林，等. 燃速催化剂对太根发射药燃烧性能的

影响[J]. 火炸药学报,2007,30(4): 38 -42.
ZHAO Feng-qi,XU Si-yu,ZHENG Lin,et al Effect of combustion catalysts on the combustion properties of TEGDN gun propellant [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*,2007,30 (4): 38 -42.

[4] Yi J H,Zhao F Q,Xu S Y,et al. Nonisothermal thermal decomposition reaction kinetics of double-base propellant catalyzed with lanthanum citrate[J]. *Acta Phys Chim Sin*,2007,23(9): 1316 -1320.

[5] Yi J H,Zhao F Q,Xu S Y,et al. Effect of pressures on decomposition reaction kinetics of double-base propellant catalyzed with cerium citrate[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2009,95: 381 -385.

[6] 宋秀铎,赵凤起,刘子如,等. 柠檬酸铋的热分解机理、非等温反应动力学及其对双基推进剂燃烧的催化作用[J]. 高等学校化学学报,2006,27(1): 125 -128.
SONG Xiu-duo,ZHAO Feng-qi,LIU Zi-ru,et al. Thermal decomposition mechanism, nonisothermal reaction kinetics of bismuth citrate and its catalytic effect on combustion of double-base propellant[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*,2006, 27(1): 125 -128.

[7] 陆昌伟,奚同庚. 热分析质谱法[M]. 上海: 上海科学技术文献出版社,2002.

[8] Turcotte R,Vacho M,Kwok Q S M,et al. Thermal study of HNIW (CL-20)[J]. *Thermochimica Acta*,2005,433: 105 -115.

[9] 王晓红,衡淑云,张皋,等. DSC/TG-M S 联用技术研究 CL-20 与 NC/NG 体系的相互作用[J]. 火炸药学报,2007,30(4): 20 -24.
WANG Xiao-hong,HENG Shu-yun,ZHANG Gao,et al. Research on the interaction between CL-20 and NC-NG system via DSC/TG-MS [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*,2007,30(4): 20 -34.

[10] Yu Z X,Sun Y X,Wei W X,et al. Preparation of $NdCrO_3$ nanoparticles and their catalytic activity in the thermal decomposition of ammonium perchlorate by DSC/TG-MS [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*,2009,97: 903 -909.

[11] 谢明召,衡淑云,刘子如,等. RDX-CMDB 推进剂的催化热分解 Ⅱ. 分解气体产物和催化作用机理[J]. 含能材料,2008,16(6): 716 -720.
XIE Ming-zhao, HENG Shu-Yun, LIU Zi-ru, et al. Catalytic decomposition of RDX-CMDB propellants Ⅱ. Gaseous products of decomposition and catalytic machanism[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*(*Hanneng Cailiao*),2008,16(6): 716 -720.

[12] 王泽山,欧育湘,任务正. 火炸药科学技术[M]. 北京: 北京理工大学出版社,2002.

[13] Yi J H,Zhao F Q,Xu S Y,et al. Effects of pressure and TEGDN content on decomposition reaction mechanism and kinetics of DB gun propellant containing the mixed ester of TEGDN and NG [J]. *Journal of Hazardous Materials*,2009,165: 853 -859.

[14] Yi J H,Zhao F Q,Xu S Y,et al. Thermal behavior,nonisothermal decomposition reaction kinetics of mixed ester double-base gun propellant[J]. *Chem Res Chinese Universities*,2008,24(5): 608 -614.

[15] Wei W X,Jiang X H,Lu L D,et al. Study on the catalytic effect of NiO nanoparticles on the thermal decomposition of TEGDN/NC propellant[J]. *Journal of Hazardous Materials*,2009,168: 838 -842.

[16] Malecka B,Malecki A,Drozdz-Ciesla E,et al. Some aspects of thermal decomposition of $NiC_2O_4 \cdot 2H_2O$[J]. *Thermchimica Acta*,2007,466: 57 -62.

[17] 大连理工大学无机化学教研室. 无机化学实验[M]. 北京: 高等教育出版社,2004.

[18] 刘子如. 含能材料热分析[M]. 北京: 国防工业出版社,2008.

[19] 汪渊,刘蓉,宁斌科,等. 硝化棉的热分解机理[J]. 含能材料,1998,6(4): 157 -168.
WANG Yuan, LIU Rong, NING Bin-ke, et al. A study of the thermal decomposition mechanism of nitrocellulose[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*(*Hanneng Cailiao*),1998,6(4): 157 -168.

[20] NIST Chemistry Webbook Standard Reference Database,No. 69, September 2008 Release [OL] (http://www. webbook. nist. gov/chemistry).

Catalytic Effect of $NiC_2O_4 \cdot 2H_2O$ on Thermal Decomposition of TEGDN/NC Propellant

WEI Wen-xian, JIANG Xiao-hong, LU Lu-de

(*Key Laboratory for Soft Chemistry and Functional Materials of Ministry Education, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing* 210094, *China*)

Abstract: Nickel oxalate dihydrate ($NiC_2O_4 \cdot 2H_2O$) was prepared by coprecipitation method using nickel nitrate and oxalic acid as the raw materials. The product was characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), laser granularity measurement device, elemental analysis, Fourier transform infrared (FT-IR) spectrometry and TG-DTG analysis. Its catalytic effect on the thermal decomposition of TEGDN/NC propellant was studied via thermogravimetry-mass (TG-MS) coupling technique. The results show that the product contains crystal water, and its molecular formula is $NiC_2O_4 \cdot 2H_2O$. The product has good dispersion and its average particle size is 15.97 μm. $NiC_2O_4 \cdot 2H_2O$ loses crystal water at the range of 180 -250 ℃ and then decomposes at higher temperature. TG-MS analysis shows that adding 2% $NiC_2O_4 \cdot 2H_2O$ can accelerate the thermal decomposition of TEGDN/NC propellant and accelerate the generation of gaseous products. The integral intensities of ion currents were calculated, and it is found that the generation amount of HCHO is obviously increased during the thermal decomposition process.

Key words: physical chemistry; TEGDN/NC propellant; nickel oxalate dihydrate ($NiC_2O_4 \cdot 2H_2O$); thermal decomposition; catalytic effect

CLC number: TJ55; O64 **Document code**: A **DOI**: 10.3969/j. issn.1006-9941.2010.03.008