



## 浅谈固体推进剂燃烧催化剂的评判标准

### 1 燃烧催化剂的技术内涵

固体推进剂的燃烧性能调节是实现其工程化应用的必要途径。燃烧催化剂作为固体推进剂的核心功能组分,可在调节固体推进剂燃速,控制能量释放和羽流特征信号等方面起重要作用。目前,对固体推进剂燃烧催化剂的研究主要包括四方面:一是设计制备新型多功能燃烧催化材料并表征其结构和稳定性;二是评估新型催化剂与推进剂组分的相容性和安定性;三是分析燃烧催化剂对推进剂主要组分的催化热分解动力学及机理;四是探讨催化条件下固体推进剂的燃速压力指数、火焰结构与燃烧波温度的变化规律(Q L Yan, F Q Zhao, K K Kuo, et al. Catalytic effects of nano additives on decomposition and combustion of RDX-, HMX-, and AP-Based energetic compositions[J]. Prog Energ Combust Sci, 2016, 57: 75-136)。

固体推进剂的燃烧催化剂种类繁多,传统复合固体推进剂燃烧催化剂主要是铵盐及有机胺、过渡金属氧化物、过渡金属氟化物、二茂铁及其衍生物、铜盐及其螯合物,燃速通常为 $10 \sim 30 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ ,压力指数为 $0.3 \sim 0.5$ 。双基推进剂常用燃烧催化剂有无机铅、铜氧化物(PbO和CuO等)、有机酸的铅铜盐、有机金属配合物(二茂铁、苯二甲酸铅、碳硼烷及其衍生物等)。其主要作用是使固体推进剂的低压燃速增加,但作用范围有限,且这些惰性燃烧催化剂如果加入量过大会降低能量性能。为了提高催化效率,降低催化剂的使用量,又发展了多种双金属基多功能燃烧催化剂,其作用效果更加显著,某些双金属多功能燃烧催化剂能使推进剂燃速高达 $100 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ 以上,压力指数降为零,出现压力平台燃烧效应。这类燃烧催化剂包括金属铅铜双金属配合物、金属铋基双金属配合物、金属锆基双金属配合物、双金属复合氧化物、光吸收型燃烧催化剂等(赵凤起,仪建华,安亭,等,固体推进剂燃烧催化剂[M].北京:国防工业出版社,2016:1-25)。为了提高燃烧催化剂分散性和其它组分的有效接触面积,近期发展了高分子负载型燃烧催化剂,如粘合剂型燃烧催化剂、增塑剂型燃烧催化剂和功能化碳纳米材料燃烧催化剂等(Q L Yan, M Gozin, F Q Zhao, et al. High energetic compositions based on functionalized carbon nanomaterials[J]. Nanoscale, 2016, 8: 4799-4851)。燃烧催化剂的选择需重点考察它们对控制推进剂燃速和压力指数的主要组分(如端羟基聚丁二烯,硝化棉/硝化甘油,黑索今,奥克托今,高氯酸铵等)的分解和燃烧作用。然而,在评估燃烧催化剂的过程中会出现一些矛盾,其中催化活性与相容性之间的矛盾最为突出。

### 2 相容性与催化活性的矛盾与统一

相容性是评价推进剂等含能材料贮存安定性与使用可靠性的一项重要指标,也是评价弹药在设计、生产和贮存过程中有无潜在危险性的重要依据。当燃烧催化剂与推进剂组分不相容时,通常表现为制备或贮存条件下容易生成气体、放热速度加快,甚至分解产物组分也明显改变。另一方面,化学不相容会导致推进剂内部加速老化,形成不同的杂质成分区,破坏固体推进剂的力学性能和药柱结构完整性,使之承受外界机械刺激的能力下降。现有相容性的研究方法主要有气体分析法、热分析法、机械感度测试法、自然贮存实验法、

分子动力学模拟法以及红外光谱法等。其中气体分析法主要有真空安定性法、布氏压力计法和动态真空安定性法;热分析法主要有差式扫描量热(DSC)法、差热分析(DTA)法、恒温热失重法(TG)和微量热计法。

燃烧催化剂的高催化活性体现在能有效降低主要组分的热分解反应活化能、提高反应速率、增强反应程度,从而提高推进剂燃烧过程中的能量转换效率。研究催化活性的主要方法有热分析法和恒压燃烧法(张仁.提高复合固体推进剂燃速催化剂催化效率的途径[J].火炸药,1981,3:30-38)。热分析法主要研究在燃烧催化剂作用下,推进剂组分的分解动力学参数、分解放热量和分解速度的变化情况。该方法目前存在的主要问题是:如何统一实验方法以便不同学者之间进行参考对比。首先,燃烧催化剂与推进剂组分的比例不统一,通常按1:1质量比进行混合。此时尽管避免了燃烧催化剂低含量时与推进剂组分混合不均造成的取样一致性问题,但与实际配方中燃烧催化剂主要组分的配比和接触面积产生较大差别。其次,在评价催化分解放热量时,部分学者没有考虑将消除燃烧催化剂本身分解放热的影响,或未对完全惰性的燃烧催化剂消极质量归一化处理。最后是对动力学参数的计算,存在更大的标准差异,表现在计算方法没有区分初始活化能和峰温活化能,而初始活化能通常可以衡量催化活性的高低。采用动力学参数评估催化活性时,一个重要的指标就是分解过程“动力学补偿线”的斜率,它决定了含能物质的等动力学点,该点对应温度值越高,表明越不容易发生分解反应(Q L Yan, S Zeman, J G Zhang, et al. Multistep thermolysis mechanisms of azido-s-triazine derivatives and kinetic compensation effects for the rate-limiting processes[J]. *J Phys Chem C*, 2015, 119(27): 14861-872)。一般来讲,燃烧催化剂的加入会使得补偿线斜率变大,即分子更容易发生分解。如果两种燃烧催化剂作用后,同种含能材料的分解活化能落在同一条补偿线上,即使活化能不相等,其催化效应仍然等效。采用恒压燃烧法评判催化活性时,主要考虑燃烧催化剂对推进剂的燃速和压强指数的影响效果。为了降低压强指数,燃烧催化剂需要在不同压力段有不同的催化活性。因此,燃烧催化剂的活性应该体现在两个方面,一是凝聚相分解反应的催化;二是对液相或气相区的裂解、分子重排、氧化还原反应的催化;前者对燃速的影响应该更加直接,而后者对火焰温度和燃烧效率的作用则更加显著。

那么催化活性与相容性是否完全矛盾?其实并不矛盾。首先要考虑相容性的适用性,针对DSC法,仅根据高温分解峰温的变化来判别相容性,显然不合适。诸多现役配方采用的燃烧催化剂都能使主要含能组分的放热峰温降低10℃以上,根据现有化学相容性标准应判定为不相容,但并未影响它们在配方中的安全应用(赵凤起,仪建华,安亭,等.固体推进剂燃烧催化剂[M].北京:国防工业出版社,2016:90-120)。因此,相容性实际上需要基于推进剂在制备和贮存条件下的相互作用来判定。在现有DSC法测定不相容的前提下,不能简单判定燃烧催化剂与推进剂组分不相容,还需测定在贮存与固化条件下的安定性,或采用加速老化条件下的相互反应情况来进一步确认是否相容。

其次,采用VST法测试100℃左右的放气情况能较真实反映相容性状况,但也不能排除部分化学变化无气体生成的情况。此时还需要借助样品颜色等外观变化情况,或利用红外光谱对热处理后的样品进行分析,依据化学键的变化能最终确定其化学相容性。

此外,并不是所有燃烧催化剂都能降低含能组分的分解峰温,此时的催化活性不能简单根据峰温变化来判断。如基于碳纳米材料尤其是石墨烯等高热导率材料的含能燃烧催化剂,不但不能降低含能组分的分解峰温,有时甚至对含能组分具有稳定化效应(T An, W He, Q L Yan, et al. Thermal behavior and thermolysis mechanisms of AP under the effects of GO-doped complexes of triaminoguanidine[J]. *J Phys Chem C*, 2018, 12(2): 26956-26964)。

关于稳定机制和催化活性的关系,一方面,高热导率碳纳米材料对含能材料的热点生成有一定的抑制效果,减缓了含能材料由于局部分解造成的失控化学反应。另一方面,当含能材料整体过热后发生分解,碳纳

米材料作为氧化反应的活性点位,又对后续分解过程有催化效应,并加速分解过程提高分解放热量。因此,碳纳米材料燃烧催化剂的稳定化效应表现在对含能材料晶格的保护作用,而催化则表现在对其中间无定型(液相或气相)产物的加速分解作用。这一类燃烧催化剂的应用前景比较可观。此外,目前应用的很多非金属氧化物燃烧催化剂如有机金属盐,它们的催化活性组分为其热分解产生的金属氧化物。因此,其催化活性需要到高温分解的条件下体现出来。总之,催化活性的判别和相容性判别应该相互独立而共同约束,并不是催化活性越高相容性越差,而是通过综合优化设计,得到相容性好且活性较高的固体推进剂燃烧催化剂。

### 3 燃烧催化剂综合评判标准与发展建议

综上所述,判定一类燃烧催化剂优劣的主要考量因素应该包括以下三个方面:一是化学相容性与安定性。首先可考察新型燃烧催化剂与各推进剂单组分的相互作用,重点采用VST法等来确定燃烧催化剂与含能组分在贮存和固化条件下的反应性。其次,还应该考察燃烧催化剂作用下,对推进剂感度、贮存寿命、力学性能和易损性等参数的影响,并据此判定燃烧催化剂与推进剂组分的全局相容性与安定性。二是催化效率。在燃烧催化剂作用下,含能组分应该分解和燃烧更加充分,放热量有所提升,其增量百分比可以看作是催化效率参数之一;针对燃速的变化,有增速和降速两个类别。那么催化效率的另一量化参数可用低压段燃速增益百分比或高压下燃速下降百分比来表征(李鑫,葛震,李强,等.几种常用燃速催化剂对GAP基ETPE热分解影响研究[J].含能材料,2016,24(11):1102-1107)。三是性价比和环保。针对工程化应用的前提,性价比和绿色环保已经被广泛作为推进剂组分材料的评判标准。铅铜盐等传统燃烧催化剂的效果和性价比难以被新型燃烧催化剂超越,但它们的应用显然会对环境造成严重的污染。鉴于上述固体推进剂用燃烧催化剂的综合评判标准,建议开发新型燃烧催化剂材料时可考虑以下三个层次的研究方向。

**(1) 燃烧催化剂纳米化:** 纳米材料科学是原子物理、凝聚态物理、胶体化学、固体化学、配位化学、化学反应动力学和表面、界面科学等多种学科交叉汇合出现的新的学科生长点。纳米材料所具有的表面效应、小尺寸效应、量子尺寸效应和宏观量子隧道效应可大幅改善燃烧催化剂活性。目前,纳米燃烧催化剂已经成为推进剂配方优化的研究前沿,纳米燃烧催化剂主要包括纳米金属氧化物(如 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 和 $\text{NiO}$ )、纳米复合金属氧化物(如 $\text{PbO}\cdot\text{CuO}$ 、 $\text{MgO}\cdot\text{SnO}_2$ 和 $\text{CuO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ )、纳米金属复盐(如 $\text{CuFeO}_4$ 、 $\text{PbTiO}_3$ 和 $\text{PbZrTiO}_3$ )、碳纳米材料及其负载物等新型纳米燃烧催化剂(刘萌,李笑江,严启龙,等.新型燃烧催化剂在固体推进剂中的应用研究进展[J].化学推进剂与高分子材料,2011,09(2):29-33)。新型碳物质燃烧催化剂(如石墨烯、碳纳米管、富勒烯等)因其独特的结构、优异的催化活也被大量采用。针对含RDX复合改性双基推进剂的催化效果表明,单质碳纳米材料均可使推进剂低压下燃速大幅增加、压强指数降低、平台燃烧效应拓宽(Q L Yan, M Gozin, F Q Zhao, et al. High energetic compositions based on functionalized carbon nanomaterials[J]. Nanoscale, 2016, 8, 4799-4851)。制备纳米燃烧催化剂的方法包括球磨法、静电喷雾法、真空沉积法、射流撞击粉碎法、微乳液法等。

**(2) 燃烧催化剂的含能化:** 为了解决传统惰性金属氧化物或金属盐等燃烧催化剂对固体推进剂能量带来的损失,含能燃烧催化剂在国内已有广泛研究,种类也非常多。根据组成可分为单一含能燃烧催化剂(含能羟基吡啶铅盐、羟基吡啶铜盐)、半含能复合燃烧催化剂、全含能复合燃烧催化剂等。含能燃烧催化剂是在金属盐类物质中引入含能基团,形成含能盐或者配合物(王雅乐,卫芝贤,康丽.固体推进剂的燃烧催化剂的研究进展[J].含能材料,2015,23(1):89-98)。它们既可作为能量组分提高能量,又能提高低压段燃烧降低压强指数。双基推进剂采用的最典型的含能燃烧催化剂为NTO铅、铜和铋盐。类似的含能燃烧催化剂还有5-亚二甲基四唑和苯基四唑的铅、铜和铋盐。含能铅盐燃烧催化剂的催化性能较好,但其毒性和污染较大,其中的铅



元素正逐步被其他过渡金属离子所取代。宋纪蓉等首次系统地研究了NTO与碱金属、碱土金属、过渡金属、稀土金属(如锂、钠、钾、铷、铯、镁、锶、钆和镍等的配合物)的配位反应,得到了一系列高活性含能燃烧催化剂(宋纪蓉,胡荣祖,李福平.稀土-NTO配合物晶体结构的多样性研究[J].中国稀土学报,1998,16(3):267-269)。此外,最新研究表明,含能金属有机框架材料(MOF)、亚稳态分子间复合物(MICs)和金属燃料及其复合物可作为新型燃烧催化型含能前驱体型燃烧催化剂。其中,含能MOF材料的多孔特性为催化提供了更多活性点位,并且可根据需要调控配体和金属离子,使其结构与功能呈现多样性(杨燕京,赵凤起,仪建华等.MOFs作为固体推进剂的燃烧催化剂和含能添加剂的研究进展[J].含能材料,2016,24(12):1225-1232)。金属的不同价态、配位能力不同也导致了不同材料的出现,MOFs含有不饱和金属位点的材料亦可作为燃烧催化剂以加快反应进程。

**(3) 催化剂的多功能复合化:**发展重点是催化剂与含能组分的一体化设计。首先是与氧化剂的一体化设计制备。如功能化碳纳米材料负载高氯酸铵等氧化剂组分、纳米催化剂分子尺度包覆RDX等氧化剂晶体、催化剂掺杂改性CL-20等高能氧化剂晶体。其次是与高分子基体的一体化设计制备。如含能聚合物GAP负载金属氧化物燃烧催化剂、HTPB嫁接催化型官能团与金属离子配位形成燃烧催化剂等;最后一类是含能燃烧催化剂与纳米金属燃料的一体化制备。制备宏观为微米级颗粒、微观为纳米颗粒聚集物的复合金属基燃料可解决抗氧化保护和用于推进剂配方后带来的工艺问题。对纳米金属颗粒表面含能燃烧催化剂包覆就是典型的例子。一方面,含能燃烧催化剂如金属配合物可有效防止纳米铝粉的缓慢氧化,另一方面含能配合物分解产生的金属氧化物可作为推进剂的燃烧催化剂,同时与纳米铝粉发生铝热反应,进而提高铝粉的燃烧效率。

## 4 结语

燃烧催化剂是固体推进剂重要功能组分,其催化活性与相容性其实并不矛盾。仅根据高温分解峰温的变化来判别相容性显然不合适,也不是所有燃烧催化剂都能降低含能组分的分解峰温,尤其是具有稳定化效应的碳纳米材料燃烧催化剂。它们催化活性更不能简单根据催化对象的峰温变化来轻易判断,催化活性越高也不代表相容性越差,且催化活性和相容性的判别应该相互独立但共同约束,通过综合权衡和结构优化设计,可得到相容性好、活性较高的固体推进剂燃烧催化剂。总之,判定一类燃烧催化剂优劣的需要考虑其化学相容性与安定性、催化效率、性价比和环保等三个主要因素。为此,新型高效燃烧催化剂可以向纳米化、含能化和复合多功能一体化等方向发展。

**严启龙**

西北工业大学航天学院

自然科学基金面上项目(51776176)

e-mail: qilongyan@nwpu.edu.cn

感谢中国兵器首席科学家、西安近代化学研究所赵凤起研究员对观点构思及成文的指导。

(责编:张 琪)