

纳米 NdCoO_3 催化高氯酸铵热分解的 DSC/TG-MS 研究

余宗学^{1,2} 江晓红² 陆路德^{*2} 汪 信²

(¹ 重庆三峡学院化工系, 万州 404000)

(² 南京理工大学软化学与功能材料教育部重点实验室, 南京 210094)

摘要: 采用微乳液法制备了立方晶系的 NdCoO_3 纳米晶。利用 DSC/TG-MS 研究了 NdCoO_3 对 AP 热分解的催化作用。结果表明, 在 NdCoO_3 的催化作用下, AP 的热分解反应峰值温度下降了 113 °C, 表观分解反应热从 $655 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ 增加到 $1363 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$, 分解的气相产物主要有 NH_3 , H_2O , O_2 , HCl , N_2O , NO , NO_2 和 Cl_2 。在金属氧化物表面吸附生成超氧化离子(O_2^-)和氧离子(O^- , O^{2-}), 这是加速 AP 分解反应的主要原因。加入 NdCoO_3 催化 AP 热分解, 由于对氨的氧化深度不同而导致分解放热量的增加。

关键词: NdCoO_3 ; 高氯酸铵; 催化; 热分解; TG-MS

中图分类号: O614.33·5

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2009)10-1747-06

Catalytic Effect of NdCoO_3 Nanoparticles on the Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate by DSC/TG-MS

YU Zong-Xue^{1,2} JIANG Xiao-Hong² LU Lu-De^{*2} WANG Xing²

(¹Department of Chemical Engineering, Chongqing Three Gorges College, Wanzhou, Chongqing 404000)

(²Key Laboratory of Educational Ministry for Soft Chemistry and Functional Materials, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094)

Abstract: Cubic structural perovskite NdCoO_3 nanocrystals were prepared by microemulsion method. The catalytic effect of the NdCoO_3 for thermal decomposition of ammonium perchlorate (AP) was investigated by DSC and TG-MS. The results revealed that the NdCoO_3 nanoparticles had effective catalysis on the thermal decomposition of AP. Adding 2% of NdCoO_3 nanoparticles to AP decreased the temperature of thermal decomposition by 113 °C and increased the heat of decomposition from $655 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ to $1363 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$. Gaseous products of thermal decomposition of AP were NH_3 , H_2O , O_2 , HCl , N_2O , NO , NO_2 and Cl_2 . The mechanism of catalytic action was based on the presence of superoxide ion (O_2^-) and oxygenic ion (O^- , O^{2-}) on the surface of NdCoO_3 , and the difference of thermal decomposition of AP with 2% of NdCoO_3 and pure AP was mainly caused by the different extent of oxidation of ammonium.

Key words: NdCoO_3 nanoparticles; ammonium perchlorate; catalytic activity; thermal decomposition; thermogravimetry-mass spectrometry

0 引 言

现代化学工业中所使用的催化剂大多数是复合氧化物催化剂。钙钛矿型稀土复合氧化物应用于

催化领域始于 20 世纪 70 年代初, 稀土钙钛矿在对 CO 的氧化^[1], 去除 NO_x ^[2-4] 和燃烧催化剂^[5,6] 等方面具有良好的催化活性。制备纳米钙钛矿的方法主要有微乳液法、气相沉淀法、共沉淀法、溶胶凝胶法和水

收稿日期: 2009-06-08。收修改稿日期: 2009-07-22。

国家自然科学基金(No.50372028), 国防科技重点实验室基金(No.51455030303BQ0204)项目资助。

*通讯联系人。E-mail: haiqingy@163.com

第一作者: 余宗学, 男, 37 岁, 工学博士, 副教授; 研究方向: 机材料制备及应用。

热法等^[7-12]。

高氯酸铵(AP)是复合推进剂、改性双基推进剂和 NEPE 推进剂中最常用的氧化剂。它的热分解特性对于推进剂的燃烧过程具有重要的影响,高氯酸铵的热分解活化能、热分解速率以及高温分解温度等参数与固体推进剂的燃烧性能,特别是燃速存在密切的关系,其高温分解温度越低,则推进剂的点火延迟时间越短,燃速越高^[13]。纳米过渡金属及其氧化物在高氯酸铵的应用已做过很多研究^[14-18]。利用 TG-MS 联用研究 AP 热分解文献报道较少。本文采用微乳液法制备纳米 NdCoO_3 , 并利用 DSC/TG-MS 研究了纳米 NdCoO_3 对 AP 热分解的催化性能,并探讨其催化作用机理。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

NdCoO_3 纳米晶的制备是通过水-甲苯体系形成反胶束微乳液体系,利用微乳液法制备而成。选取水、十二烷基苯磺酸钠和甲苯体系来制备反相微乳液。以十二烷基苯磺酸钠作为表面活性剂,甲苯作为油相,水溶液为水相制备微乳液,合成的方法如下所述。准确称量 0.005 mol 的 Nd_2O_3 , 按照 1:1 的比例加入浓硝酸将其溶解; 然后加入 0.01 mol 的 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解于 25 mL 去离子水中配成溶液形成水相。将十二烷基苯磺酸钠和去离子水配制成浓度为 $0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液, 向水相中加入 25 mL 十二烷基苯磺酸钠溶液, 然后加入 200 mL 甲苯(A.R.), 室温下将混合溶液搅拌均匀使其成为透明的微乳液, 磁力搅拌 12 h。配制浓度为 $1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 氢氧化钠溶液, 慢速滴加到微乳液体系中, 继续快速搅拌, 直至沉淀完全。分别加入去离子水和无水乙醇洗涤、离心和干燥。将干燥后的物质分别于 700、800 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧 4 h, 然后对产物进行表征。

1.2 催化剂的表征

晶体结构采用德国 Bruker D8 Advanc 型 XRD 测定; SEM 和 EDS 在 JEOL JSM-6380LV 扫描电子显微镜测定; 比表面积由 ASAP 2020 比表面仪测得。

TG-MS 实验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, 升温速率为 $10 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 实验气氛为氮气 (99.99%), 吹扫气流量为 $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 保护气流量为 $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 所用坩埚为氧化

铝坩埚, 质谱离子化电压为 70 eV; DSC 实验是在瑞士梅特勒公司 DSC823E 上进行, DSC 实验升温速率为 $10 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 实验气氛为氮气 (99.99%), 保护气流量为 $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 纳米 NdCoO_3 的表征

对前驱体在 700、800 $^{\circ}\text{C}$ 的条件下焙烧 4 h 的产物做 X 射线衍射实验。利用 X 射线衍射分析研究不同热处理温度下粉体的相及结构。图 1 是不同热处理条件下所得样品的 XRD 图。从图上可见, 热处理温度在 700 $^{\circ}\text{C}$ 时, NdCoO_3 在 $2\theta=33.7^{\circ}, 41.3^{\circ}, 48.1^{\circ}, 60.0^{\circ}$ 位置处出现特征衍射峰。在 PDF 数据库中检索样品属立方晶系 NdCoO_3 (PDF No.75-0281), 无其它杂相。从衍射图上可以看到随着热处理温度的升高, 衍射峰趋于尖锐, 衍射峰强度增加, 说明结晶趋于完美, 粒径尺寸增大。

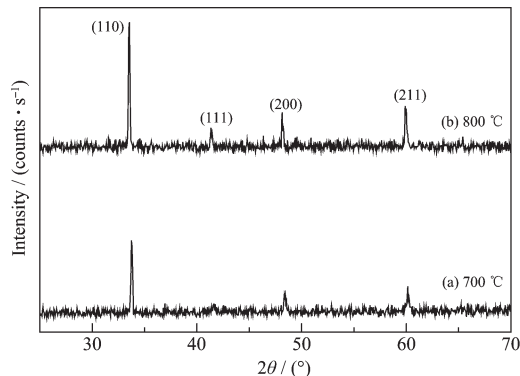


图 1 NdCoO_3 纳米晶 XRD 图

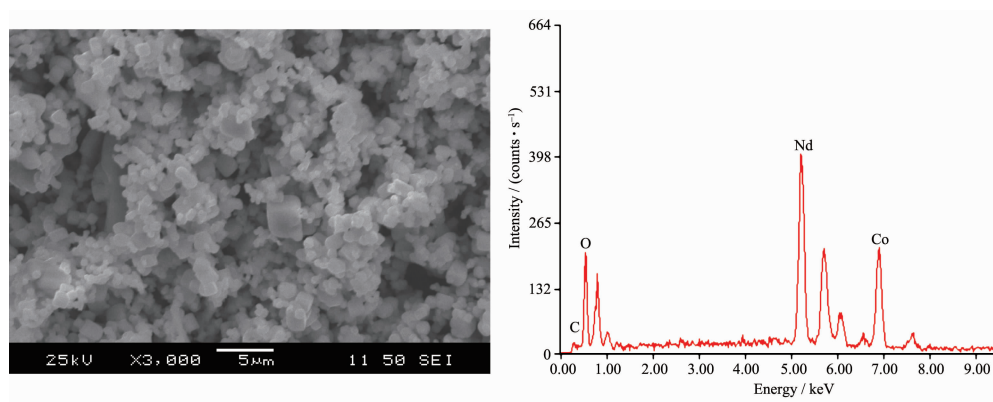
Fig.1 XRD pattern of NdCoO_3 nanocrystals calcined at different temperature for 4 h

图 2 给出了产物 NdCoO_3 纳米晶的扫描电镜照片以及能谱分析结果。 NdCoO_3 纳米晶的 SEM 照片显示该产物是一种分布较为均匀规则的粒子。比表面实验得到的 NdCoO_3 的比表面积为 $9.47 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。

对材料的元素组成做 EDS 分析, 从图 2 可知, Nd、Co、O 3 种元素的原子比产物与原料的投入比例基本一致。图的 C 峰为样品台的导电橡胶所引入。

2.2 纳米 NdCoO_3 催化 AP 热分解的 TG-DTG 和 DSC 实验

图 3(a)和(b)分别是纯 AP 和加入 2% NdCoO_3 后 AP 热分解的 TG 和 DTG 曲线图。从图 3(a)中 TG 曲线可以看出, 纯 AP 分解分两步进行分解, 在低温分解阶段有 20% 的失重, 高温分解阶段有 80% 的失

图 2 NdCoO_3 纳米晶 SEM 照片和 EDS 图Fig.2 SEM images and EDS spectrum of the NdCoO_3 nanocrystals

重。在 NdCoO_3 的催化作用下 DTG 曲线显示 AP 热分解为一步失重。

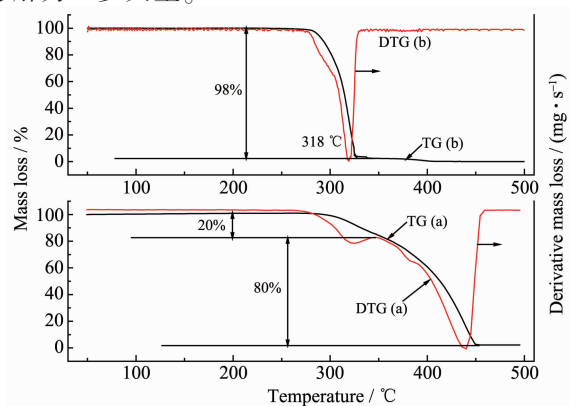


图 3 AP 热分解 TG 和 DTG 曲线

Fig.3 TG and DTG curves for (a) Pure AP, (b) $\text{AP}+\text{NdCoO}_3$

从图 4 的 DSC 曲线图可以看出, 加入 NdCoO_3 后对 AP 晶形转变过程没有影响。图 4(b)所示, 在 NdCoO_3 催化作用下, 在 321 °C 左右出现 1 个时间范围很小的放热峰, 这说明分解反应速度较快且放热集中, 与对应应在图 3(b)中的 TG 和 DTG 曲线只有一步失重, 失重率为 98%, 说明 AP 较短的时间段内已分解完全。在加入催化剂后, NdCoO_3 使 AP 的总

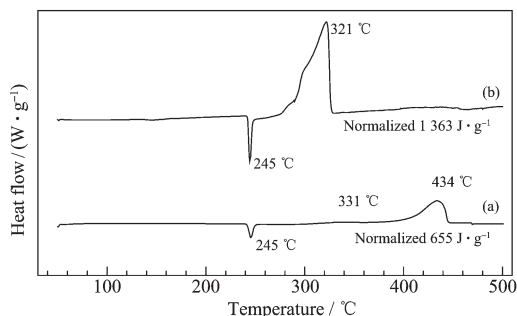


图 4 AP 热分解 DSC 曲线

Fig.4 DSC curves for (a) pure AP, (b) $\text{AP}+\text{NdCoO}_3$

表观分解热增加, 高氯酸铵的分解热从 $655 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ 升高到 $1363 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

2.3 纳米 NdCoO_3 催化 AP 热分解 TG-MS 研究

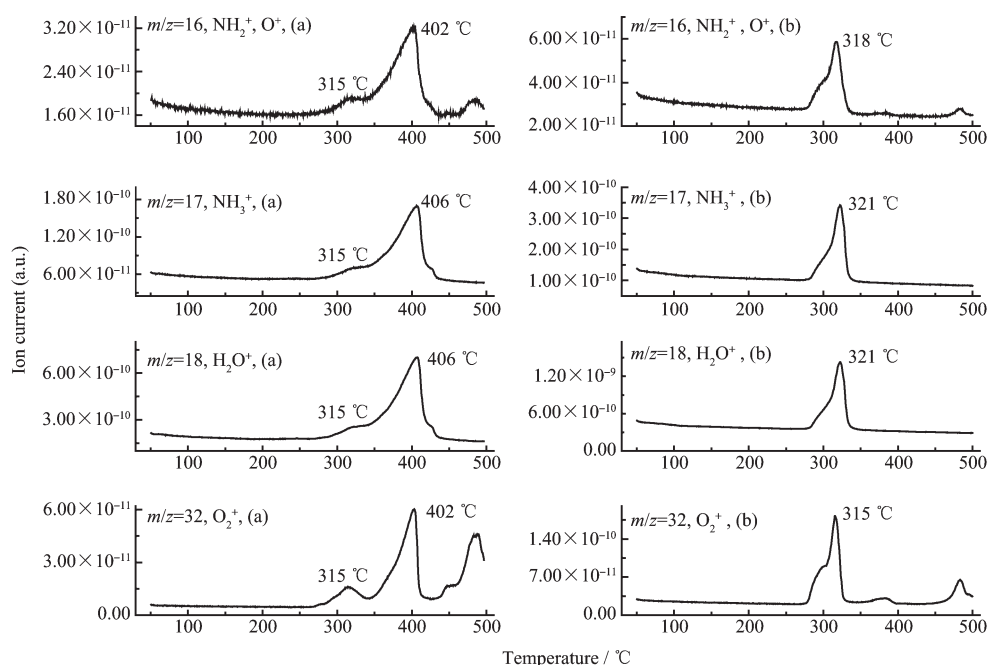
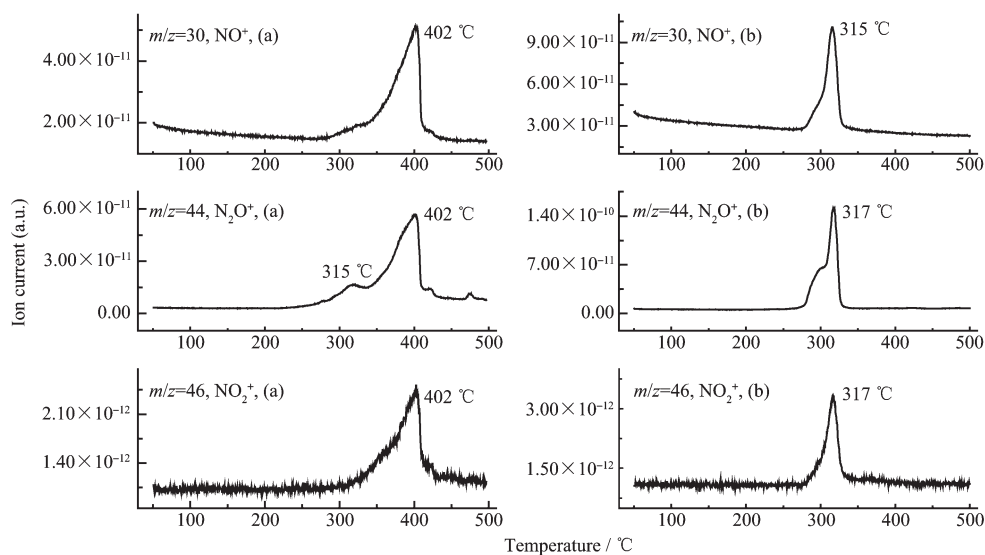
图 5~8(a)和(b)分别是纯 AP 和纯 AP 在 NdCoO_3 催化下热分解的气相产物组成。图 5~8(a)是纯 AP 热分解离子流强度分布图。从质谱图上可以看出低温阶段分解主要的主要分解产物是 NH_3^+ , H_2O^+ , O_2^+ ($m/z=16, 32$) 和少量的 N_2O^+ , 说明低温分解主要是 AP 分解为氨和高氯酸, 部分高氯酸分解产生 O_2 , H_2O 和 N_2O ; 在高温阶段分解的主要产物是 NH_3^+ , H_2O^+ , O_2^+ , NO_2^+ , NO^+ , Cl_2^+ ($m/z=70, 32, 72$), HCl^+ ($m/z=35, 36, 37, 38$) 和 N_2O^+ , 在气相检测中没有检测到 ClO , ClO_3 , ClO_4 ($m/z=51, 83, 99$), 检测到少量的 ClO_2 ($m/z=67, 69$), 说明的 AP 热分解主要集中在高温阶段。各离子流峰型较宽, 说明热分解不是很剧烈, 反应缓慢进行。

从图 5~8(b)可以看出 AP 在 NdCoO_3 催化下气态产物在较低的温度范围内(318 °C 左右)一步分解, 分解产物为 HCl , H_2O , N_2O , NH_3 , Cl_2 , NO , O_2 和 NO_2 。与纯 AP 的热分解对比, HCl , H_2O , N_2O , NH_3 , Cl_2 , NO , O_2 和 NO_2 在 318 °C 左右出现最强的正离子质谱峰, 说明在 NdCoO_3 的催化作用下, AP 在较低的温度和较短的时间分解完全。

2.4 纳米 NdCoO_3 催化 AP 热分解机理的探讨

AP 的热分解分为低温分解阶段和高温分解阶段, 各个阶段又包含复杂的分解反应步骤, 至今对催化剂的作用机理没有明确的认识。影响催化历程的原因众多, 催化效果是各种复杂效应共同作用的结果。

钙钛矿复合氧化物在晶体结构中存在多种缺陷, 除了氧离子缺陷外, 缺陷主要是氧离子空位。氧

图 5 NH_3 , H_2O 和 O_2 ($m/z=16, 17, 18, 32$) 离子流强度分布图Fig.5 Ion current vs temperature curves of ion fragments of NH_3 , H_2O and O_2 during the thermal decomposition of AP evolved from (a) pure AP, (b) AP+2% NdCoO_3 图 6 NO , N_2O 和 NO_2 ($m/z=30, 44, 46$) 离子流强度分布图Fig.6 Ion current vs temperature curves of ion fragments of NO , N_2O and NO_2 during the thermal decomposition of AP evolved from (a) pure AP, (b) AP+2% NdCoO_3

化物上, 能够直接进攻被氧化物的氧的种类有 O_2 , O_2^- , O^- , O^{2-} [19]。一般氧在氧化物上是电子受主吸附, 反应是通过缺陷-氧空位的吸附(α 氧实现的), 温度越高越容易出现后面的吸附种。纳米 NdCoO_3 具有较大的比表面积, 能够提供大量的反应活性中心。在 NdCoO_3 表面吸附生成超氧化离子(O_2^-)和氧离子

(O^- , O^{2-}) [19,20], 这是加速 AP 分解反应的主要原因。由于在活性中心大量吸附氧而生成大量的超氧化离子(O_2^-)和氧离子(O^- , O^{2-}), 它们可以作为质子接受体 [21] 可以加速 AP 的热分解, 同时可以简化分解反应的步骤, 是热分解反应迅速完成。

氨氧化反应是通过氨分子和吸附在金属表面

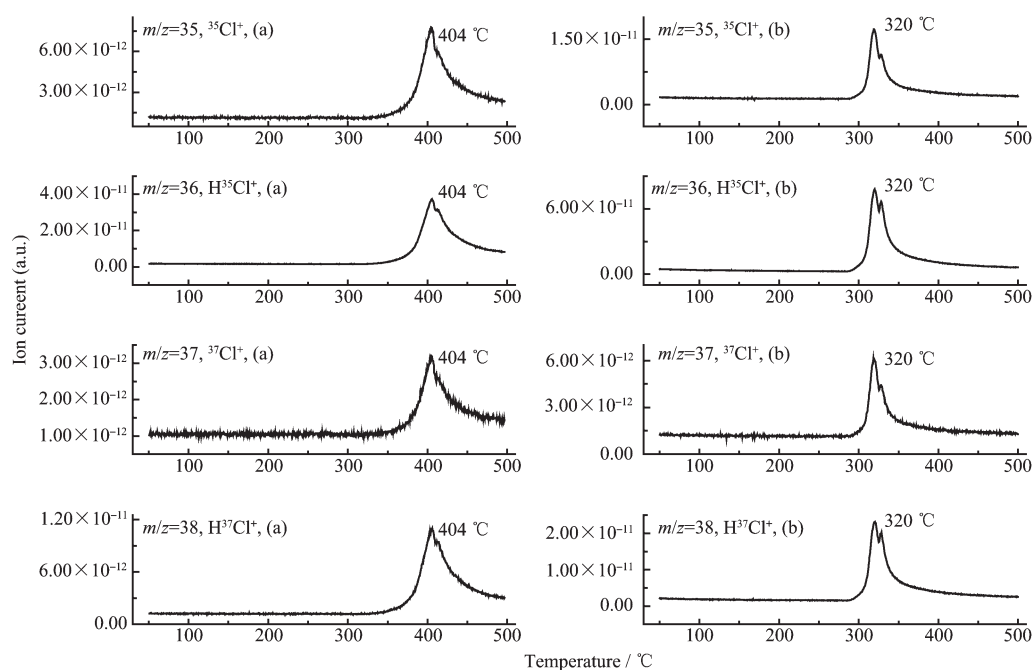
图 7 H^{35}Cl 和 H^{37}Cl ($m/z=35, 36, 37, 38$) 离子流强度分布图

Fig.7 Ion current vs temperature curves of ion fragments of H^{35}Cl and ^{37}Cl during the thermal decomposition of AP evolved from (a) pure AP, (b) AP+2% NdCoO_3

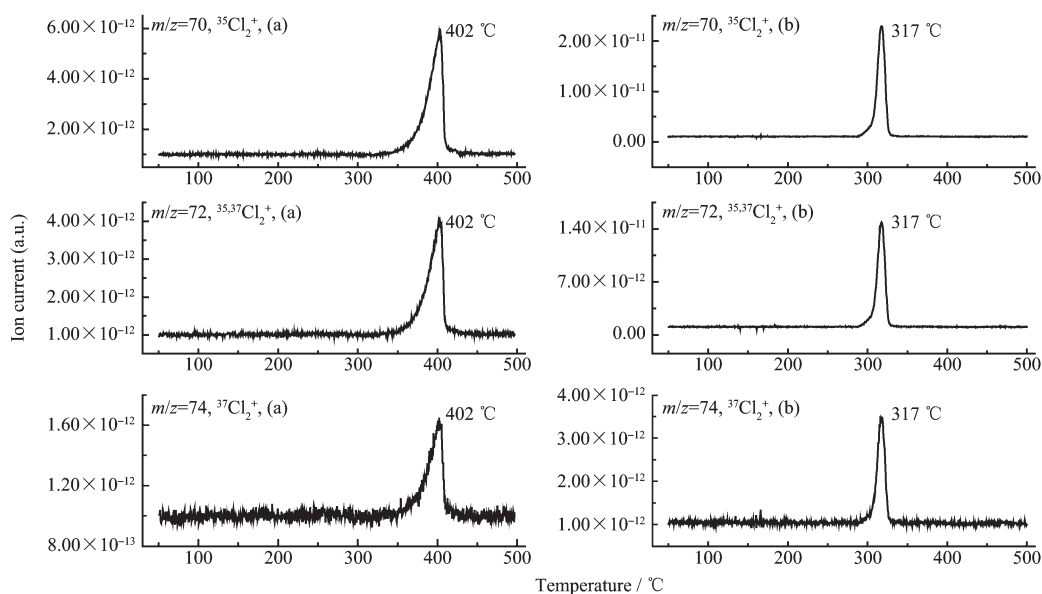
图 8 $^{35}\text{Cl}_2$, $^{36,37}\text{Cl}_2$ 和 $^{37}\text{Cl}_2$ ($m/z=70, 72, 74$) 离子流强度分布图

Fig.8 Ion current vs temperature curves of ion fragments of $^{35}\text{Cl}_2$, $^{36,37}\text{Cl}_2$ and $^{37}\text{Cl}_2$ during the thermal decomposition of AP evolved from (a) pure AP, (b) AP+2% NdCoO_3

的氧之间的碰撞发生的, 在 NdCoO_3 表面吸附生成的超氧化离子(O_2^-)和氧离子(O^- , O^{2-})能加速和加深对氮的氧化, 氮的氧化是强放热反应, 从而促使反应放热量增加。从 MS 图可以发现氮氧化物(NO , N_2O , NO_2)的离子流强度比纯 AP 分解明显增强。

3 结 论

采用微乳液法制备了 NdCoO_3 纳米晶。利用 TG-MS 研究了 NdCoO_3 对 AP 热分解的催化作用。结果表明, 在 NdCoO_3 催化剂的作用下, AP 的热分

解反应峰值温度下降了 113 °C, 表观分解反应热从 590 J·g⁻¹ 增加到 1 363 J·g⁻¹。通过 TG-MS 研究发现, 在 NdCoO₃ 催化剂的作用下, 逸出气态产物在 318 °C 左右大量产生, 产生的最大离子流强度大幅度升高, 峰型尖锐, 分解反应在较短的时间内完成。在金属氧化物表面吸附生成氧的超氧化离子(O₂⁻)和氧离子(O⁻, O²⁻), 这是加速 AP 分解反应的主要原因。超氧化离子和氧离子作为质子接受体可以加速 AP 的热分解, 同时可以简化分解反应的步骤, 使热分解反应瞬间完成。

参考文献:

- [1] Libby W F. *Science*, **1971**, **171**:499~500
- [2] Voorhoeve R J H, Remeika J P, Johnson D W J. *Science*, **1973**, **180**:62~64
- [3] Belessi V C, Trikalitis P N, Ladavos A K, et al. *Appl. Catal. A*, **1999**, **177**(1):53~68
- [4] Simonot L, Garin F, Maire G. *Appl. Catal. B*, **1997**, **11**(2):181~191
- [5] Agarwal D D, Goswami H S. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **1994**, **53**(2):441~449
- [6] WANG Hai(王海), ZHU Yong-Fa(朱永法), TAN Rui-Qin(谭瑞琴), et al. *Acta Chim. Sin. (Huaxue Xuebao)*, **2003**, **61**(1):13~16
- [7] Norman A K, Morri S M A. *J. Mater. Proc. Tech.*, **1999**, **92**~**93**:91~96
- [8] Zhu Y G, Tan R Q. *J. Mater. Sci.*, **2000**, **35**:5415~5420
- [9] Qi X W, Zhou J, Yu Z X, et al. *Mater. Chem. Phys.*, **2002**, **78**:25~29
- [10] Zheng W J, Liu R H, Peng D K, et al. *Mater. Lett.*, **2000**, **43**:19~22
- [11] Liu Y. *Chem. Eng. J.*, **2000**, **78**:205~209
- [12] Popa M, Hong L V, Kakihana M. *Physica B*, **2003**, **327**:233~236
- [13] Rastogi R P, Rao A P, Syal V. *Combust. Flame.*, **1983**, **51**(2):177~180
- [14] HENG Qiu-Li(衡秋丽), XIAO Feng(肖峰), SU Xin-Tai(宿新泰), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2009**, **25**(2):359~363.
- [15] Yang R J, An H M, Tan H M. *Combust. Flame.*, **2003**, **135**:463~473
- [16] ZHU Jun-Wu(朱俊武), ZHANG Wei-Guang(张维光), WANG Xin(汪信), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2004**, **20**(7):863~867
- [17] Survase D V, Gupta M. *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.*, **2002**, **32**(1~3):161~165.
- [18] YI Jian-Hua(仪建华), ZHAO Feng-Qi(赵凤起), HU Rong-Zu(胡荣祖), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**, **24**(2):246~252
- [19] Seiyama T, Egashira M, Iwamoto M. *Some Theoretical Problem of Catalysis*. Tokyo: Tokyo University Press, **1973**.35
- [20] Johnstone H F, Houvouras E T, Schowalter W R. *Ind. Eng. Chem.*, **1954**, **46**:702~708
- [21] Acheson R J, Jacobs P. *J. Phys. Chem.*, **1970**, **74**:281~288