

钛酸锌的制备及其对高氯酸铵热分解的催化性能

杨行浩* 张景林 王作山

(中北大学化工与环境学院, 太原 030051)

关键词: 钛酸锌; 溶胶-凝胶法; AP; 热分解; 催化性能

中图分类号: O643 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2009)11-2062-04

Preparation of Nanometer ZnTiO_3 Powder and Its Catalytic Performance for Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate

YANG Xing-Hao* ZHANG Jing-Lin WANG Zuo-Shan

(Chemical Industry and Ecology Institute of North University of China, Taiyuan 030051)

Abstract: ZnTiO_3 nanocrystals were prepared by sol-gel method, using $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ and $\text{Ti}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4$ in the topic. The as-prepared ZnTiO_3 nanocrystals were characterized by XRD, FTIR and TEM, and the catalytic performance of ZnTiO_3 nanocrystals of different contents for the ammonium perchlorate (AP) decomposition was investigated by thermal analysis. The results indicate that ZnTiO_3 with pure cube structure can be synthesized at 600 °C by this procedure, which was spheroid with particle size of about 60~100 nm. The results expressed that the low temperature decomposition peaks of AP is advanced by 17 °C and the high temperature decomposition peaks of AP is advanced by 24 °C when adding 5% nanoparticle ZnTiO_3 powder. The catalytic effects of ZnTiO_3 powders on the high temperature decomposition of AP are less than that of nanometer metal powders, but all the micron metal powders decrease the low decomposition temperature of AP.

Key words: zinc titanate; sol-gel method; ammonium perchlorate(AP); thermal decomposition; catalytic performance

从 20 世纪 60 年代开始, 钛酸锌(ZnO-TiO_2)体系相图及特性的基础研究工作就开展起来了^[1]。钙钛矿型氧化物结构的 ZnTiO_3 及基于 ZnTiO_3 的一些 ABO_3 型陶瓷固溶体材料, 由于在超导体、催化剂、微波介电陶瓷以及电磁材料等领域有着重要用途, 近年来已引起越来越多的关注^[2-9]。

AP 是复合固体推进剂中常用的氧化剂和高能组分, 在 AP 系推进剂中占 60%~90% 的比例, 其特性对固体火箭推进剂的总体性能有重要影响, 尤其是 AP 的热分解特性与推进剂的燃烧性能密切相关。为此许多学者研究了多种催化剂对 AP 热分解的催化

作用, 从而预估其对推进剂燃烧的催化效能^[10-18]。

关于纳米 ZnTiO_3 的制备方法已有报道^[19-22], 但未见其对 AP 热分解催化性能影响的相关报道。本文采用溶胶-凝胶法制备纳米 ZnTiO_3 , 对其形貌进行表征, 并用热分析法考察了不同含量的纳米 ZnTiO_3 对 AP 热分解的催化作用。

1 实验部分

1.1 主要试剂

本实验中所用试剂均为分析纯试剂, 原料为: 钛酸四丁酯 [$\text{Ti}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4$]、硝酸锌 [$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$]、乙酸

收稿日期: 2009-06-29。收修改稿日期: 2009-09-01。

*通讯联系人。E-mail: yxhboy2002@163.com, Tel: 03513922140

第一作者: 杨行浩, 男, 25 岁, 硕士研究生; 研究方向: 火工药剂混合造粒工艺。

(CH₃COOH)、无水乙醇(C₂H₅OH)、去离子水。

1.2 纳米 ZnTiO₃ 的制备

按物质的量比 $n_{\text{Zn}}:n_{\text{T}}=1:1$ 计量原料,将硝酸锌和钛酸四丁酯分别溶于适量乙醇中,然后将硝酸锌溶液和乙酸同时逐滴加到钛酸四丁酯溶液中,控制溶液的 pH 值在 2~3。加热到 60 ℃,搅拌至溶液变成淡黄色透明,静置陈化待溶胶转变成凝胶后放于 80 ℃电热真空干燥箱中烘干,即得前驱体粉末,然后将前驱体置于马弗炉中在不同温度下煅烧 1 h,制得白色粉体样品。

1.3 纳米 ZnTiO₃ 的表征

样品的相结构 (XRD) 采用日本理学公司的 D/Max-III B 型 X 衍射仪测定,Cu 靶,K α 射线,40 kV/50 mA;红外振动分析 (FTIR) 采用德国 Bruker Vector-22 傅立叶变换红外光谱仪表征,KBr 压片,测量波数范围为 4000~400 cm⁻¹;粒子形貌采用日本电子公司 JEM-100S 型透射电镜(TEM)进行观测,加速电压 100 kV。

1.4 AP 催化分解的测定

1.4.1 复合粒子制备

采用研磨复合法制备纳米钛酸锌粉体与 AP 的复合粒子。首先将 600 ℃下焙烧的样品粉体研磨 10 min,超声分散 10 min,再加入微米级的 AP,并在乙醇存在的条件下研磨 10 min,超声分散 10 min,然后低温真空干燥得纳米 ZnTiO₃ 粉体与 AP 的复合粒子。催化剂纳米 ZnTiO₃ 的质量分数分别为 1%、5%和 10%。

1.4.2 DTA 实验

采用日本岛津公司的 Shimadzu DTA-50 型热分析仪测定 AP 的催化热分解。差热分析试样量约 1.5 mg,升温速率为 20 ℃·min⁻¹,N₂ 气氛,试样池为铝坩埚,不加盖。根据 AP 热分解温度的变化程度和热分解总放热量衡量催化剂的活性。

2 结果与讨论

2.1 XRD分析

图 1 为在前驱体分别在 500、600、700、800 和 900 ℃焙烧 1 h 产物的 XRD 图。由图可看出,500 ℃焙烧的样品只能观察到 ZnO 的特征峰。600 ℃焙烧的样品特征衍射峰与 PDF 卡片对应峰一致,未发现杂质峰,说明在 600 ℃热处理产物为单一相的纯立方相 ZnTiO₃。700 ℃焙烧产物物相组成复杂,其中立方相 ZnTiO₃ 仍为主晶相,除残留少量 ZnO 相外,

六方相 ZnTiO₃ 已开始形成,同时还可观察到 Zn₂TiO₄ 的特征衍射峰。焙烧温度升至 800 ℃后,ZnO 相消失,立方相 ZnTiO₃ 含量降低,Zn₂TiO₄ 和六方相 ZnTiO₃ 继续增多。900 ℃焙烧产物中的 Zn₂TiO₄ 成为主晶相,另外还存在部分六方相的 ZnTiO₃,高温下立方相 ZnTiO₃ 完全转变为前两者。测量 600 ℃下焙烧 ZnTiO₃ 衍射峰的半峰宽,利用 Scherrer 公式可计算出样品的平均粒径为 41.86 nm。

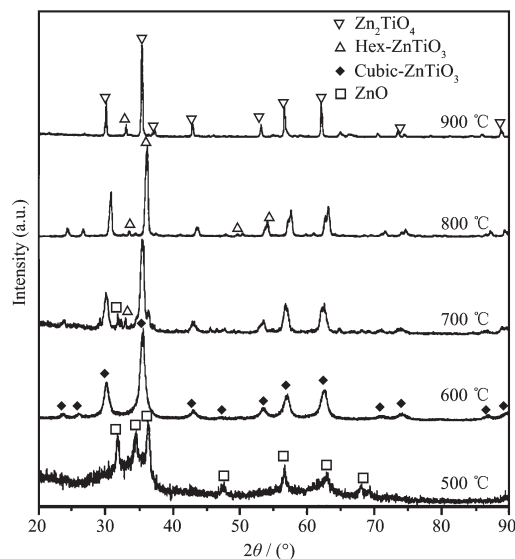


图 1 不同焙烧温度制得样品的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of sample calcined at different temperatures

2.2 FTIR 分析

图 2 为在 600 ℃下焙烧制备的立方相纳米 ZnTiO₃ 的红外谱图,与文献报道^[23]基本一致。图中 1 629 和 3 603 cm⁻¹ 附近的吸收带很可能是由于 1 595 cm⁻¹ 附近的 $\delta(\text{H}_2\text{O})$, 3 655 cm⁻¹ 附近的 $\nu_s(\text{H}_2\text{O})$ 和 3 756 cm⁻¹ 附近的 $\nu_{\text{as}}(\text{H}_2\text{O})$ 所引起的。800 cm⁻¹ 以下的吸收谱带可以归因于 Yamaguchi 等^[12]提出的立方晶系 ZnTiO₃ 中的 Ti-O 伸缩振动,表现出八面体 TiO₆ 群的特征。

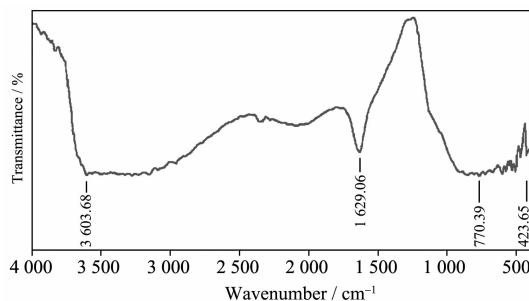


图 2 600 ℃下焙烧所得 ZnTiO₃ 样品的 FTIR 谱图

Fig.2 FTIR spectra of ZnTiO₃ samples calcined at 600 ℃

2.3 TEM 分析

图 3 为 600 °C 下焙烧所得 ZnTiO_3 样品的透射电镜照片,由图可看出,产物为颗粒状,球形或近球形,晶粒分布均匀,粒径在 60~100 nm。由 Scherrer 公式的计算结果比 TEM 观测结果小,但也说明纳米 ZnTiO_3 的团聚导致了 TEM 观测的粒径较大。

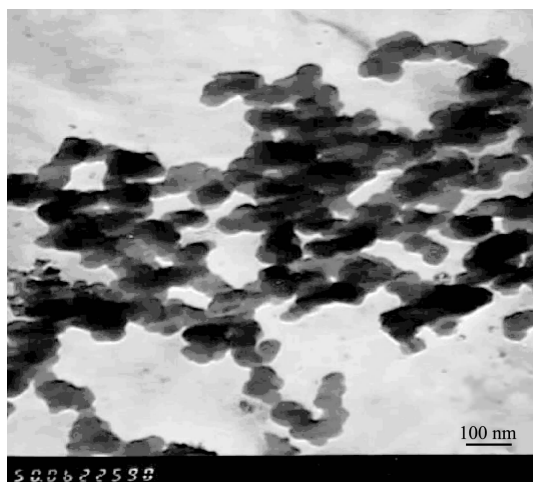


图 3 600 °C 下焙烧所得 ZnTiO_3 样品的 TEM 照片

Fig.3 TEM image of ZnTiO_3 samples calcined at 600 °C

2.4 纳米 ZnTiO_3 对 AP 热分解的催化作用

图 4 为 AP 与不同含量的 ZnTiO_3 样品复合物的 DTA 曲线。由图可看出,AP 的热分解过程分为 3 个阶段:(1) 晶型转变:243.59 °C 左右的吸热峰表示 AP 由低温的斜方晶型转变为高温时的立方晶型,此过程为吸热过程;(2) 低温分解:331.83 °C 左右的放热峰是 AP 热分解的第 1 阶段,AP 部分分解并生成中间产物。此阶段为自催化型,且为放热过程;(3) 高温分解:449.59 °C 左右的放热峰是 AP 热分解的第 2 阶段,AP 完全分解为挥发性产物。此阶段不

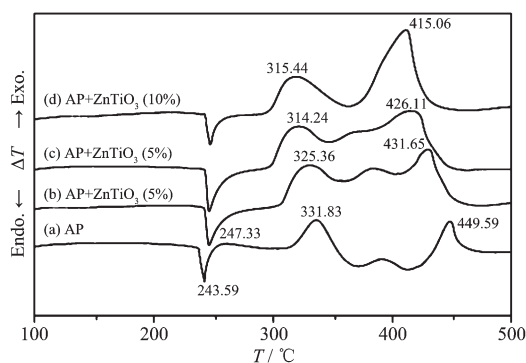


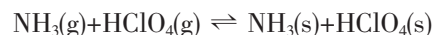
图 4 不同含量的纳米 ZnTiO_3 催化 AP 热分解的 DTA 曲线

Fig.4 DTA curves of AP decomposition catalyzing by ZnTiO_3 nanocrystals of different contents

是自催化型,无诱导期,且整个反应是减速的。不同含量的纳米 ZnTiO_3 对 AP 的晶型转变温度基本没影响,但均能对 AP 的分解过程产生明显影响,使 AP 的低温分解和高温分解温度下降,热分解的反应速率也大大提高。

由图 4 可知,当纳米 ZnTiO_3 的质量分数为 1%、5%、10%时,分别使 AP 的低温放热峰温度降低了约 7、18、17 °C;分别使 AP 的高温放热峰温度降低了约 18、24、35 °C,说明纳米 ZnTiO_3 对 AP 的低温和高温热分解产生了显著的催化作用。但纳米 ZnTiO_3 为 10%与 5%时相比,低温放热峰反而升高了 1.2 °C,即阻碍了 AP 低温分解反应的进行。AP 的低温放热峰温度随着纳米 ZnTiO_3 含量的增加呈现先降低后升高的趋势;纳米 ZnTiO_3 对 AP 高温热分解的催化作用随着 ZnTiO_3 含量的增加而增强。

AP 热分解机理一般认为^[24-30],AP 低温分解主要是固-气多相反应,存在离解与升华过程:



接着是 $\text{HClO}_4(\text{g})$ 的一系列降解过程及其产物对部分 $\text{NH}_3(\text{g})$ 的氧化反应;AP 的高温分解阶段主要是气相反应,不仅在气相中进行 HClO_4 氧化 NH_3 的反应,而且也在凝聚相表面上发生 AP 的分解过程。

在 AP 分解低温阶段,纳米 ZnTiO_3 的加入能有效催化 HClO_4 的分解产物对 NH_3 的氧化反应,从而加速 AP 的低温分解。同时,纳米 ZnTiO_3 粒子在 AP 表面的覆盖又阻碍了内部 AP 的离解和升华,抑制了 AP 的低温分解。所以,当 ZnTiO_3 含量较少的时候,催化作用占主导地位,对 AP 的低温分解有一定程度的催化活性,在图 4 中表现为 ZnTiO_3 为 1wt%, 5wt%时,低温放热峰前移;当 ZnTiO_3 质量分数增加到一定量时,后者的作用在增强, ZnTiO_3 对 AP 低温分解的催化活性有所下降,在图 4 中表现为,纳米 ZnTiO_3 为 10wt%与 5wt%时相比,低温放热峰反而升高了 1.2 °C。

在 AP 分解的高温阶段,大部分分解反应为气相反应,而气相反应也是高温分解阶段的速度控制步骤。具有巨大表面积的纳米 ZnTiO_3 极易吸附气相反应物分子,有助于它们之间的化学反应和反应放热,从而催化 AP 高温热分解的进行。另一方面我们认为, ZnTiO_3 中的金属离子可以与分解产物 NH_3 , HNO_3 中的 N 形成配位键,从而削弱了 H-N 键,使其更容易断裂,导致 AP 分解反应活化能的降低,使得

AP 的分解温度下降并使反应速率提高。

上述结果表明,在 AP 中加入纳米 ZnTiO_3 催化剂后,可使 AP 的低温和高温分解温度明显下降。随着纳米 ZnTiO_3 质量分数增加,其在 AP 表面的覆盖程度将增大,阻碍作用将增强,导致催化作用减弱,所以 AP 的低温分解温度总体上呈现先下降后上升趋势;随着纳米 ZnTiO_3 质量分数增加,催化活性位置和催化活性表面数目增多,从而参与催化 AP 分解产物反应的纳米 ZnTiO_3 数量也增大,因此对 AP 高温分解的催化作用增强。

3 结 论

在 600 °C 下焙烧制备的纳米 ZnTiO_3 为正立方晶体,结晶组织良好,呈球形或近似球形,粒径分布均匀,粉末纯度高,粒径约 60~100 nm。

制备的纳米 ZnTiO_3 含量对 AP 催化性能有较大影响,质量分数为 5% 时,可使 AP 的低温和高温放热峰提前 17 和 24 °C。随着含量增加,对 AP 高温热分解的催化作用增强,对其低温热分解的催化作用先增强后减弱,使 AP 的低温和高温放热峰有合并的趋势。

参考文献:

- [1] Dulin F H, Rase D E. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1960**,**43**:125~131
- [2] Li W, Zhuo M W, Shi J L. *Mater. Lett.*, **2004**,**58**(3~4):365~368
- [3] Kim H T, Lanagan M T. *J. Am. Ceram. Soc.*, **2003**,**86**(11):1874~1878
- [4] Nina O, Nebojsa M. *Ceram. Inter.*, **2009**,**35**(1):35~37
- [5] Liu G, Li G S, Qiu X Q, et al. *J. Alloys Compd.*, **2009**,**481**:492~497
- [6] Liu X C, Gao F, Liu J J, et al. *J. Alloys Compd.*, **2009**,**470**:269~272
- [7] Liu Z C, Zhou D X, Gong S P, et al. *J. Alloys Compd.*, **2009**,**475**:840~845
- [8] LI Wei(李 伟), ZHANG Li-Li(张莉莉), YANG Xu-Jie(杨绪杰), et al. *J. Chin. Rare Earth Soc. (Zhongguo Xitu Xuebao)*, **2006**,**24**(5):571~575
- [9] CAO Liang-Zu(曹良足), YU You-Hua(喻佑华). *Electron. Compon. Mater. (Dizi Yuanjian Yu Cailiao)*, **2008**,**27**(2):5~7
- [10] LUO Yuan-Xiang(罗元香), LU Lu-De(陆路德), LIU Xia-Heng(刘孝恒), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2002**,**18**(12):1211~1214
- [11] MA Zhen-Ye(马振叶), LI Feng-Sheng(李凤生), CUI Ping(崔平), et al. *Chinese J. Catal. (Cuihua Xuebao)*, **2003**,**24**(10):795~798
- [12] LIU Lei-Li(刘磊力), LI Fen-Sheng(李凤生), YANG Yi(杨毅). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2005**,**21**(10):1525~1530
- [13] HENG Qiu-Li(衡秋丽), XIAO Feng(肖 峰), LUO Jian-Min(骆建敏), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**,**25**(2):359~363
- [14] 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
- [15] SHI Xiao-Qin(石晓琴), JIANG Xiao-Hong(江晓红), LU Lu-De(陆路德), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2006**,**22**(2):316~320
- [16] Duan H Z, Lin X Y, Liu G P, et al. *J. Mater. Proc. Techn.*, **2008**,**208**:494~498
- [17] Duan H Z, Lin X Y, Liu G P, et al. *Chinese J. Chem. Eng.*, **2008**,**16**(2):325~328
- [18] Chen W F, Li F S, Liu L L, et al. *J. Rare Earths*, **2006**,**24**(5):543~548
- [19] Chang Y S, Chang Y H, Chen I G, et al. *J. Cryst. Growth.*, **2002**,**234**:319~326
- [20] Wang L Q, Kang H M, Xue D F, et al. *J. Cryst. Growth.*, **2009**,**311**(3):611~614
- [21] LUO Jun(罗 君), XING Xian-Ran(邢献然), YU Ran-Bo(于然波), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2004**,**20**(10):1182~1186
- [22] GUO Guang-Mei(郭光美), Ding Shi-Wen(丁士文). *Inorg. Chem. Indus. (Wujiyan Gongye)*, **2006**,**38**(6):36~38
- [23] Yamaguchi O, Morimi M, Kawabata H, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1987**,**70**(5):C97~C98
- [24] Galwey A K, Jacobs P W M. *Proc R Soc London, Ser A*, **1960**,**254**(1279):455~469
- [25] Pearson G S. *Combust. Sci. Techn.*, **1971**,**3**(4):155~163
- [26] Jacobsetc P W M. *Combust. Flame*, **1969**,**13**(4):419~430
- [27] Brill T B, Brush P J, Patil D G. *Combust. Flame*, **1993**,**94**:70~76
- [28] LIU Zi-Ru(刘子如), YIN Cui-Mei(阴翠梅), KONG Yang-Hui(孔扬辉), et al. *Energ. Mater. (Hanneng Cailiao)*, **2000**,**8**(2):75~79
- [29] LU Dian-Lin(陆殿林), YIN Cui-Mei(阴翠梅), LIU Zi-ru(刘子如), et al. *Chin. J. Explosives & Propellants (Huozhayao Xuebao)*, **2001**,**4**:71~73
- [30] ZHU Jun-Wu(朱俊武), CHEN Hai-Qun(陈海群), XIE Bo(谢波), et al. *Chinese J. Catal. (Cuihua Xuebao)*, **2004**,**25**(8):647~640