

草酸铜原位催化高氯酸铵热分解的研究

余宗学^{1,2} 陆路德^{*2} 杨绪杰² 汪 信²

(¹重庆三峡学院化工系,重庆 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:通过 TG-DTA-MS 联用技术研究了草酸铜对高氯酸铵的催化过程。研究发现,草酸铜分解生成的氧化铜对高氯酸铵有较强的催化作用,添加 2% 的草酸铜使高氯酸铵的高温分解温度提前 112 °C。分解的气相产物主要有 H₂O, NH₃, O₂, HCl, Cl₂, HNO, NO, N₂O 和 NO₂。在草酸铜原位分解生成的 CuO 表面吸附生成氧的过氧化离子(O₂⁻)和氧离子(O⁻, O²⁻)是加速 AP 热分解反应的主要原因。

关键词:草酸铜;高氯酸铵;原位催化;热分解;TG-DTA-MS

中图分类号:O614.121

文献标识码:A

文章编号:1001-4861(2010)12-2155-05

Study on *in situ* Catalytic Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate over CuC₂O₄

YU Zong-Xue^{1,2} LU Lu-De^{*2} YANG Xu-Jie² WANG Xing²

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

(²Key Laboratory of Educational Ministry for Soft Chemistry and Functional Materials,

Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094)

Abstract: In situ catalytic thermal decomposition of ammonium perchlorate has been investigated over CuC₂O₄. The catalytic activity measurements were carried out by TG-DTA-MS. The results revealed that the CuC₂O₄ had effective catalysis on the thermal decomposition of AP. Adding 2% of CuC₂O₄ to AP decreased the higher temperature of thermal decomposition by 112 °C. Gaseous products of thermal decomposition of AP were H₂O, NH₃, O₂, HCl, Cl₂, HNO, NO, N₂O and NO₂. The mechanism of catalytic action was based on the presence of superoxide ion (O₂⁻) and oxygenic ion (O⁻, O²⁻) on the surface of CuO.

Key words: copper oxalates; ammonium perchlorate; *in situ* catalytic; thermal decomposition; thermogravimetry-differential thermal analysis-mass spectrometry (TG-DTA-MS)

0 引 言

高氯酸铵是固体火箭推进剂中应用最广泛的氧化剂,它的热分解特性对于推进剂的燃烧过程具有重要的影响,许多研究已经发现^[1-3],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。

纳米过渡金属及其氧化物在高氯酸铵的应用已有很多报道^[4-18],但是关于微米级草酸盐催化剂在固体推进剂中的应用却报道极少^[18]。根据化学自分散机理,用常规的方法将草酸盐(10~50 μm)与推进剂组分(μm 级)均匀混合,在固体推进剂的点火能量

收稿日期:2010-08-03。收修改稿日期:2010-09-15。

国家自然科学基金(No.50372028),国防科技重点实验室基金(No.51455030303BQ0204),重庆三峡学院(10ZZ-019)项目资助。

*通讯联系人。E-mail:haiqingy@163.com

第一作者:余宗学,男,38岁,工学博士,副教授;研究方向:无机材料制备及应用。

或燃烧温度下使草酸盐分解生成金属原子簇或金属氧化物原子簇,形成新生态、催化剂活性最高的纳米催化剂,达到催化燃烧反应的目的。以这种方式对 AP 进行催化,表现出优于单一纳米金属氧化物的催化活性,除此之外,因为微米级草酸盐的制备操作非常简单、快速,且成本低,所以开展草酸盐催化剂在固体推进剂中的应用研究具有十分重大的理论意义和实用价值。

1 实验部分

1.1 样品的制备

试剂:硝酸铜、草酸、高氯酸铵都是商品化学纯试剂。

按物质的量比为 1:1 的化学计量比准确称取一定质量的硝酸铜和草酸,将其分别溶解在去离子水中,生成粉红色草酸铜沉淀,用去离子水洗涤多次,离心后,80 °C 条件下真空干燥 4 h。

经球磨机研磨后高氯酸铵的平均粒径约为 100 μm 。在玛瑙研钵中以机械混合方式将高氯酸铵与草酸铜按质量比为 98:2 制得混合试样。

1.2 仪器和实验条件

晶体结构采用德国 Bruker D8 Advanc 型 X-射线粉末衍射仪(XRD)测定, Cu 靶, $K\alpha_1$ 线($\lambda=0.154\,06\text{ nm}$), 40 kV/40 mA。TG-DTA-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 N_2 (99.99%),吹扫气和保护气流量为 $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,所用坩埚为氧化铝坩埚,质谱离子化电压为 70 eV。

2 结果与讨论

2.1 草酸铜对 AP 热分解的催化作用

为研究草酸铜对 AP 热分解的催化作用机理,在氮气中测试了草酸铜热分解过程,所得结果如图 1 所示。在氮气环境里,草酸铜 300 °C 时开始发生分解反应,在 324 °C 时反应终止,整个过程质量损失 46.4%。根据草酸铜分解的理论方程式: $\text{CuC}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{CuO} + \text{CO} + \text{CO}_2$, 根据此方程式计算的草酸铜的理论质量损失量是 47.4%, 理论结果与实验值基本相符。所以,在氮气气氛中草酸铜的热分解产物为 CuO。

图 2 和图 3 分别是纯 AP 和加入 2% 草酸铜后 AP 热分解的 TG-DTG 曲线图。从图 2 可以看出,纯

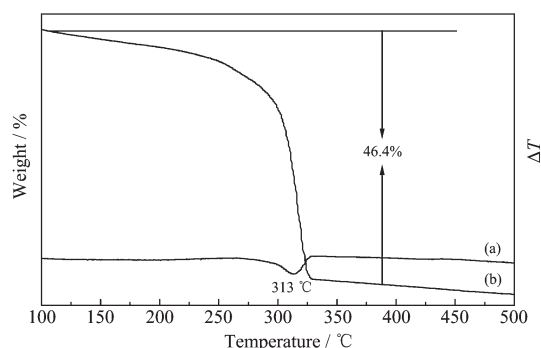


图 1 草酸铜热分解的 DTA (a)-TG (b) 曲线图

Fig.1 DTA (a)-TG (b) curve of CuC_2O_4

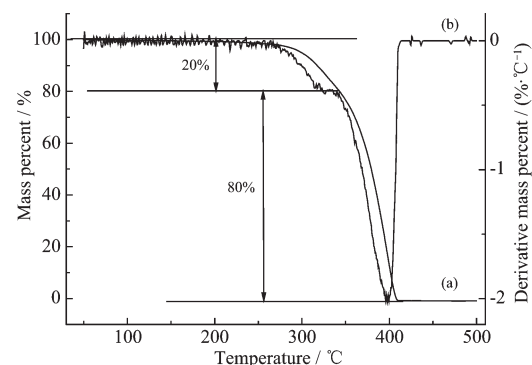


图 2 纯 AP 热分解 TG (a) 和 DTG (b) 曲线

Fig.2 TG (a) and DTG (b) curves for Pure AP

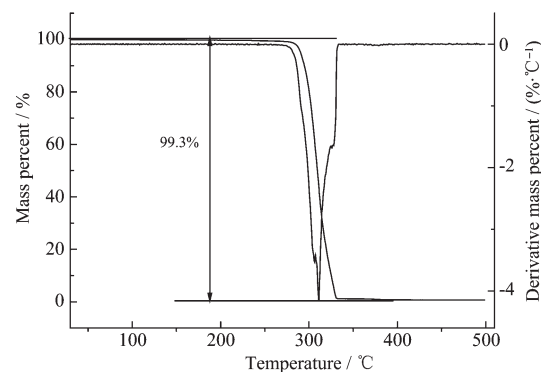


图 3 AP 热分解 TG 和 DTG 曲线(a) 纯 AP;
(b) AP+草酸铜

Fig.3 TG and DTG curves for pure AP and CuC_2O_4

AP 分解分两步进行,在低温分解($<350\text{ }^\circ\text{C}$)阶段有 20% 的质量损失,高温分解有 80% 的质量损失。而在草酸铜的催化作用下 AP 热分解 DTG 曲线只有一个质量损失,DTG 曲线上只有峰没有台阶、TG 出线只出台阶没有峰,高氯酸铵在草酸铜的作用下在很短的温度(280~340 °C 之间)范围内分解完毕,如图 3 所示,质量损失量为 99.7%。

从图 4(b)DTA 曲线上看到有 2 个放热峰,其中低温分解反应峰的峰值温度位于 300 °C 处,峰形尖

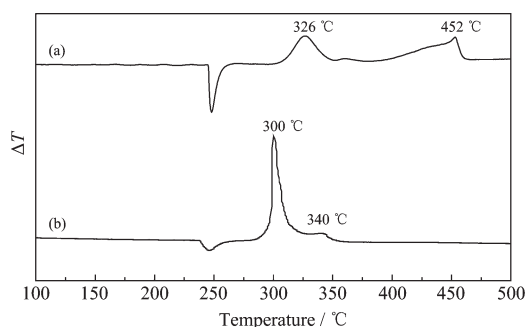


图 4 AP 热分解 DTA 曲线(a) 纯 AP;(b) AP+草酸铜

Fig.4 DTA curves for (a) pure AP, (b) pure AP+CuC₂O₄

锐而陡直,在 340 °C 左右有一个很小的放热峰,对应的 TG 和 DTG 曲线显示的质量损失两步分解合二为一,说明在 CuC₂O₄ 的作用下,AP 在较短温度范围内 (280~340 °C 之间) 几乎分解完全。由此可见, CuC₂O₄ 在热分解反应过程中起到降低分解反应温度,提高分解反应速率的作用。

2.2 草酸铜催化 AP 的 MS 实验

图 5、图 6(a) 和 (b) 分别是纯 AP 和纯 AP 在 CuC₂O₄ 催化下热分解的气相产物组成。

从图 5 和图 6(a) 可以看出,纯 AP 的分解是两步进行的。低温分解阶段(<350 °C)产生的气相产物是 NH₃, H₂O 和少量的 N₂O, O₂, 高温分解阶段产

生的气相产物 HCl, H₂O, N₂O, NH₃, Cl₂, NO, HNO, O₂ 和 NO₂ 这与对应的 TG 曲线相符。

从图 5 和图 6(b) 可以看出 AP 在 CuC₂O₄ 催化下气态产物在较窄的温度范围内 (280~340 °C 之间) 分解完全,分解产物为 HCl, H₂O, N₂O, NH₃, Cl₂, NO, HNO, O₂ 和 NO₂。与纯 AP 的热分解对比,在 CuC₂O₄ 的催化作用下,AP 在较低的温度和较短的温度范围内分解完全。

图 5 和图 6(b) 可以发现,在 CuC₂O₄ 的催化作用下,气体组分在 268 °C 产生,比纯 AP 提前,说明 CuC₂O₄ 在 268 °C 开始分解生成 CuO, 参与催化 AP 的热分解。

2.3 草酸铜催化 AP 分解机理的探讨

图 7(a) 为制备草酸铜样品的 XRD 图,所有衍射峰与草酸铜的标准谱图匹配(JCPDS No.33-1460)。衍射图 (b) 为加入草酸铜 AP 热分解后对剩余物质测定的 XRD 图,所有衍射峰与 CuO 的标准谱图匹配(JCPDS No.74-1021),说明草酸铜在该试验条件分解生成了氧化铜残渣。新生态的 CuO 由于具有较大的比表面积,能够提供大量的反应活性中心。在活性中心大量吸附氧而生成超氧离子(O₂⁻)和氧离子(O⁻, O²⁻)^[19-20],可以加速 AP 的热分解^[21],同时可以简

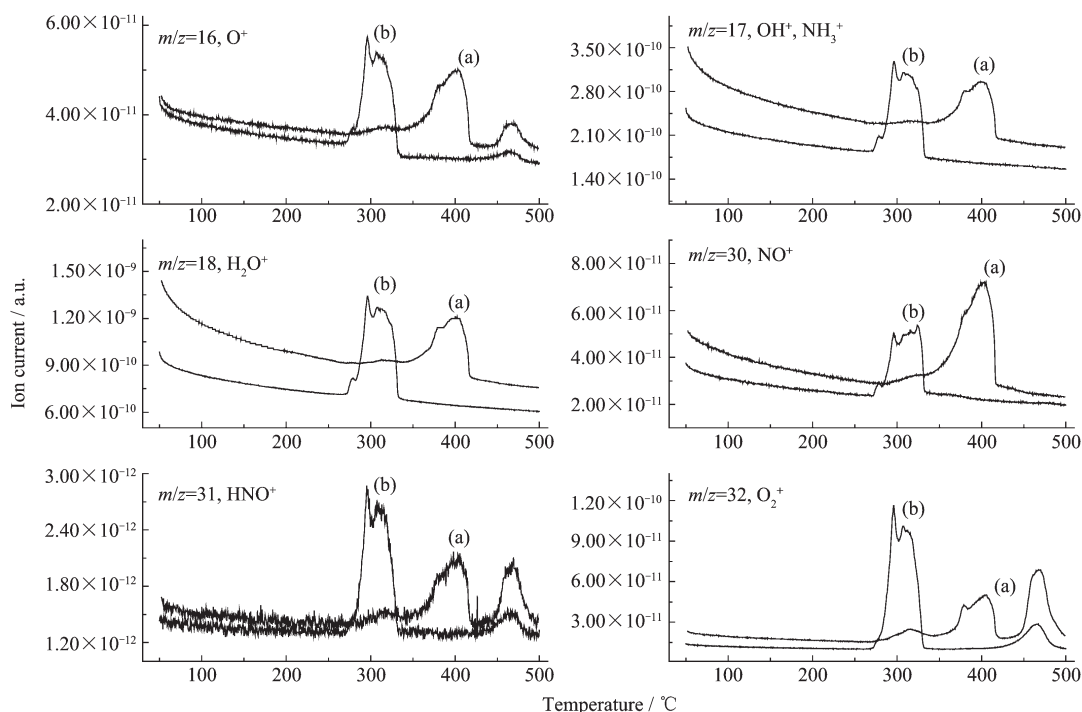
图 5 OH⁺, O⁺, NH₃⁺, H₂O⁺, NO⁺, HNO⁺ 和 O₂⁺ (m/z=16, 17, 18, 30, 31, 32) 离子流强度分布图

Fig.5 Ion current vs temperature curves of ion fragments of OH⁺, O⁺, NH₃⁺, H₂O⁺, NO⁺, HNO⁺ and O₂⁺ during the thermal decomposition of AP evolved from (a) pure AP, (b) AP+2% CuC₂O₄

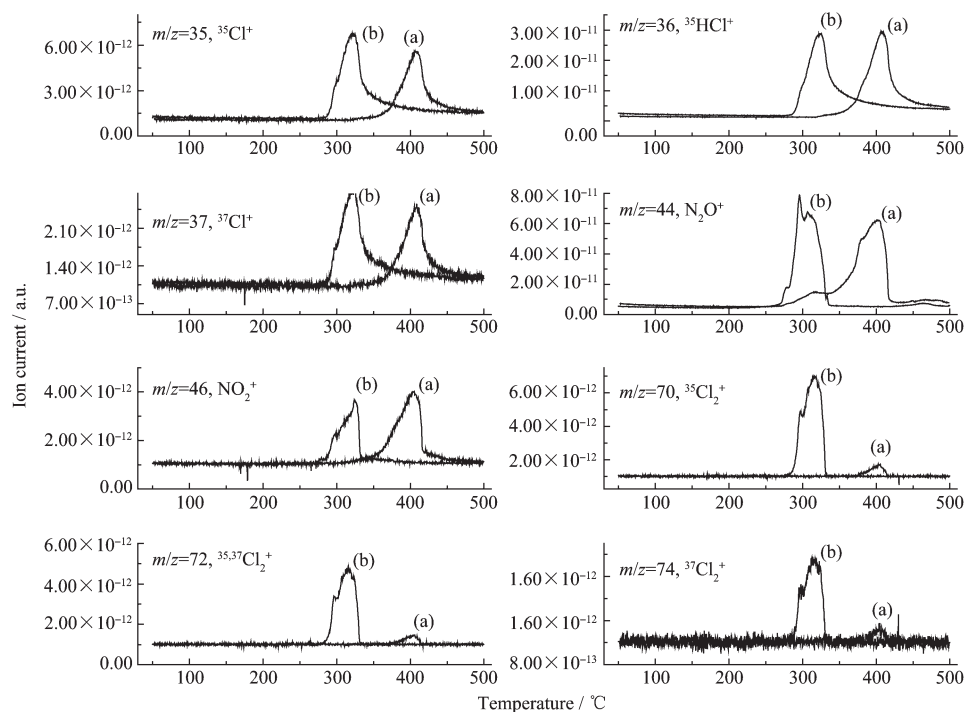


图 6 Cl^+ , HCl^+ , N_2O^+ , NO_2^+ 和 Cl_2^+ ($m/z=30, 44, 46$) 离子流强度分布图

Fig.6 Ion current vs temperature curves of ion fragments of Cl^+ , HCl^+ , N_2O^+ , NO_2^+ and Cl_2^+ during the thermal decomposition of AP evolved from (a) pure AP, (b) AP+2% CuC_2O_4

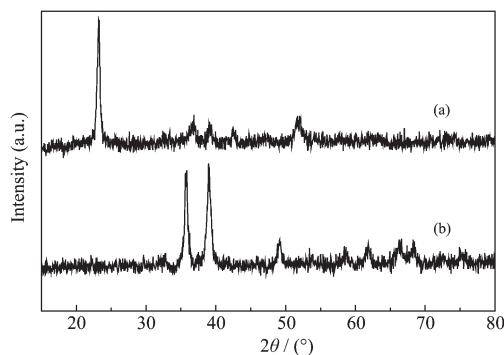


图 7 (a) $\text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 和 (b) CuO 的 XRD 图

Fig.7 XRD patterns of (a) $\text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, (b) CuO

化分解反应的步骤,使热分解反应迅速完成。

3 结 论

草酸铜能强烈催化高氯酸铵的热分解,使高氯酸铵的分解温度大幅度降低,高温分解温度下降 $112\text{ }^\circ\text{C}$,分解反应速度很快。过渡金属草酸盐在高氯酸铵系推进剂领域中展现出广阔的应用前景。草酸铜原位催化高氯酸铵,氧化铜在催化介质中直接生成,生成的新生态催化剂催化活性高,比表面积大,且即时参与催化反应,最大程度发挥了催化剂的催化效能。

参考文献:

- [1] Boldyrev V V, Alexandrov V V, Boldyreva A V, et al. *Combust. Flame*, **1970**,**15**(1):71-77
- [2] Kannan M P. *J. Thermal Anal.*, **1987**,**32**(4):1219-1227
- [3] LUO Yuan-Xiang(罗元香), LU Lu-De(陆路德), WANG Xing(汪信), et al. *Chin. J. Energ. Mater.(Hanneng Cailiao)*, **2004**,**3**(10):148-152
- [4] Wang Y, Zhu J, Yang X, et al. *Thermochim. Acta*, **2005**,**437**: 106-109
- [5] ZHU Jun-Wu(朱俊武), ZHANG Wei-Guang(张维光), WANG Hen-Zhi(王恒志), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2004**,**20**(7):863-867
- [6] Chen L J, Li G S, Li L P. *J. Therm. Anal. Calorim.*, **2008**,**91** (2):581-587
- [7] 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
- [8] Survase D V, Gupta M, Asthana S N. *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.*, **2002**,**45**:161-165
- [9] Said A A, Qusmi R A. *Thermochim. Acta*, **1996**,**275**:83-91
- [10] 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

- [11]Yang R J, An H M, Tan H M. *Combust. Flame*, **2003**,**135**: 463-473
- [12]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
- [13]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): 637-640
- [14]CHEN Wei-Fan(陈伟凡), LI Feng-Sheng(李凤生), LIU Lei-Li(刘磊力), et al. *J. Rare Earths(Xitu)*, **2006**,**24**(5):543-548
- [15]Raha K, Ramamurty S, Patil D G. *J. Thermal. Anal.*, **1989**, **35**(4):1205-1211
- [16]Dubey B, Singh N, Srivastara J, et al. *Indian J. Chem. Sect. A*, **2001**,**40**:841-847
- [17]Zhi J, Fang W T, Fen L S, et al. *J. Therm. Anal. Calorim.*, **2006**,**85**(2):315-320
- [18]YU Zong-Xue(余宗学), CHEN Li-Fen(陈莉芬), LU Lu-De(陆路德), et al. *Chinese J. Catal.(Cuihua Xuebao)*, **2009**,**30**(1):19-23
- [19]Johnstone H F, Houvouras E T, Schowalter W R. *Ind. Eng. Chem.*, **1954**,**46**:702-708
- [20]Seiyama T, Egashira M, Iwamoto M. *Some Theoretical Problem of Catalysis*. Tokyo: Tokyo University Press, **1973**:35
- [21]Acheson R J, Jacobs P. *J. Phys. Chem.*, **1970**,**74**:281-288