



纳米 PbSnO_3 的制备及其燃烧催化性能的研究

洪伟良* 刘剑洪 田德余 罗仲宽 张培新 魏波

(深圳大学师范学院化生系, 深圳 518060)

关键词: 纳米复合粒子 PbSnO_3 共沉淀法 催化剂 黑索今 热分解
分类号: O614.43*2 O614.43*3

纳米粉体材料粒径小, 比表面积大, 表面原子多, 表面原子由于配位不全而具有不饱和性质, 纳米晶粒存在许多点阵缺陷, 成为高活性的反应中心, 使其在催化、吸附等方面具有常规材料无法比拟的优异性质^[1-3]。目前, 纳米材料作为固体推进剂的燃速催化剂的应用研究已成为新的研究热点之一^[4-7]。

硝胺推进剂是一种高能少烟的固体推进剂, 但是其燃速较低, 压强指数较高, 需要加入燃速催化剂来改善其燃烧性能。环三次甲基三硝胺 (黑索今, RDX) 是硝胺推进剂的主要氧化剂, 其热分解特性与推进剂的燃烧性能密切相关, 通过研究催化剂对 RDX 热分解的催化作用可用来预估催化剂的催化效果^[8,9]。 PbSnO_3 是一种气敏材料和催化剂, 在固体推进剂中是一种重要的燃速催化剂^[10]。然而, 迄今为止纳米 PbSnO_3 的制备仍鲜有报道。为研究纳米 PbSnO_3 的制备方法和催化性能, 探索其在固体推进剂中的应用前景, 本文采用共沉淀法成功制备出分散性好的纳米 PbSnO_3 粉体。并用热分析法考察了纳米 PbSnO_3 粉体对 RDX 热分解的催化作用。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

1.1.1 主要试剂

$\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (A.R.), 江苏如皋市富康试剂厂; $\text{Pb}(\text{Ac})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (A.R.), 上海试剂四厂; $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (A.R.), 深圳大学化工实验厂; 聚乙二醇 200 (A.R.), 广州市化学试剂玻璃仪器批发部。环三次甲基三硝胺

(C.A.), 西安近代化学研究所提供。普通级 PbSnO_3 ($11 \mu\text{m}$), 自制。

1.1.2 仪器

用日本理学 D/max-3A 型 X-射线衍射仪测定样品的相结构 (Cu 靶), 用日本电子 JEM-2010 型和 JEM-1010 型透射电镜观察粒子的大小和形貌, 用日本日立 S-520 扫描电镜和英国 Oxford 公司 Link ISIS-300 型 X-射线能谱仪 (SEM/EDS) 测定样品的成分。热分析用日本岛津 DSC-60 型差示扫描量热仪和德国 Netzsch TG209 热重分析仪。

1.2 纳米 PbSnO_3 粉体的制备

按 Pb 和 Sn 物质的量之比 1:1 称取 $\text{Pb}(\text{Ac})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 分别溶于蒸馏水中。在剧烈的搅拌下缓慢滴加浓 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 至 SnCl_4 溶液中, 调节 $\text{pH}=7$, 得到白色胶状沉淀。继续搅拌一段时间后过滤, 用蒸馏水将沉淀洗至无 Cl^- 离子检出。于 $70 \sim 80^\circ\text{C}$ 下将所得沉淀加入到浓氨水中搅拌直至溶液成透明的 SnO_2 溶胶。

在 SnO_2 溶胶中加入适量的聚乙二醇 200 作分散剂, 在剧烈搅拌下将 $\text{Pb}(\text{Ac})_2$ 溶液缓缓滴进 SnO_2 溶胶中, 生成大量白色沉淀。将含白色沉淀的母液在室温下静置老化 6 h, 过滤, 将滤饼用蒸馏水和无水乙醇加超声波充分洗涤几次。抽干后, 在 80°C 下恒温干燥 3 h, 得白色干粉。将样品分成 5 份, 其中 4 份分别在 300°C 、 400°C 、 500°C 、 600°C 温度下煅烧 2 h, $300^\circ\text{C} \sim 500^\circ\text{C}$ 煅烧的样品为浅黄色粉末, 600°C 样品为黄色粉末。

收稿日期: 2003-06-24。收修改稿日期: 2003-11-28。

国防科技重点实验室基金资助项目 (No. 51455030303QT5101)。

* 通讯联系人。E-mail: hweiliang@263.sina.com

第一作者: 洪伟良, 男, 48 岁, 副教授; 研究方向: 纳米材料的制备和应用。

1.3 热分解实验

用日本岛津 DSC-60 型差示扫描量热仪,在常压和氮气气氛中,测试 RDX/纳米 PbSnO_3 、RDX 的热分解特性,试样用量 $\leq 2 \text{ mg}$,升温速度 $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$,氮气流速 $40 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 TG-DSC 分析

未经干燥的纳米 PbSnO_3 的 TG 曲线和 DSC 曲线如图 1 所示。DSC 曲线在 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 附近有一吸热峰,这一阶段是样品脱除吸附的水分和乙醇所产生的吸热反应,TG 曲线上在这个温度段有轻度的失重。在 $260 \text{ }^\circ\text{C}$ 至 $370 \text{ }^\circ\text{C}$ 范围内,DSC 曲线上出现一个较大的放热峰,这是由于样品失去结构水所致。在该温度区,TG 曲线上形成一个较为明显的失重台阶,样品失重达 7% 。脱水反应在 $370 \text{ }^\circ\text{C}$ 已经完成,此后的 DSC 曲线没有明显的吸热峰和放热峰。

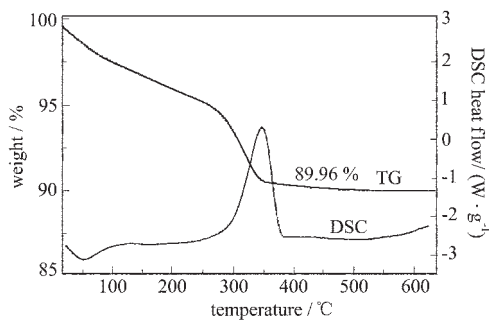


图 1 样品的 TG-DSC 曲线

Fig.1 TG-DSC curve of the sample

2.2 XRD 分析

图 2 是经不同温度煅烧后样品的 XRD 谱图。从图中可以看出, $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 干燥的样品的 XRD 衍射峰明显宽化成“馒头”峰,其衍射峰的位置与四方相 SnO_2 特征衍射峰接近,说明低温下形成的样品是属于准晶态的四方相 SnO_2 ,衍射图中未出现 Pb 化合物的衍射峰,可能是以 PbO 或 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 形式分散在 SnO_2 粒子的表面未形成晶体。提高煅烧温度至 $300 \text{ }^\circ\text{C}$,衍射图中开始出现微弱的立方相 PbSnO_3 的(222)衍射峰,显示在该温度下立方相 PbSnO_3 开始形成。 $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 的 PbSnO_3 的(222)衍射峰逐渐增强,而 SnO_2 衍射峰逐渐减弱,说明随着煅烧温度升高,样品逐渐向立方相 PbSnO_3 转变。当煅烧温度达到 $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 时,样品的 XRD 特征衍射峰与 JCPDS 卡(17-607)上的立方相(焦绿石型) PbSnO_3 数据吻合(见

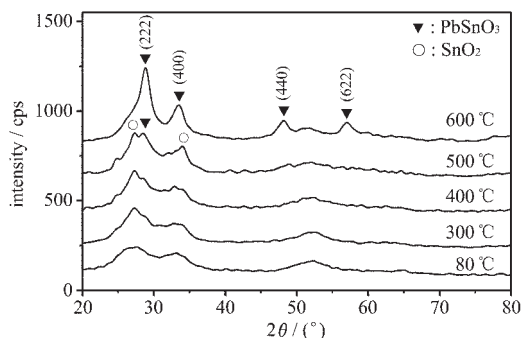


图 2 不同煅烧温度样品的 X-射线衍射图

Fig.2 XRD patterns of samples calcined at different temperatures

表 1),衍射图中基本上无其他杂质峰,可见在该温度下已完全形成了纯立方相(焦绿石型)的 PbSnO_3 。结合 TG 曲线和 DSC 曲线,曲线上 $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 以后未见有晶化的放热峰,由此可知样品转化为 PbSnO_3 是随温度升高逐渐形成的,并无晶化突变过程。

表 1 PbSnO_3 的 X 射线粉末衍射数据

Table 1 XRD Data of PbSnO_3

$d_{\text{cal}} / \text{nm}$	$d_{\text{obs}} / \text{nm}$	h	k	l	I / I_0
0.309	0.309 3	2	2	2	100
0.267 4	0.267 1	4	0	0	50
0.189 0	0.188 7	4	4	0	27
0.161 2	0.161 5	6	2	2	24

从图 2 中还可看出,不同温度处理的样品衍射峰均明显宽化,衍射强度较弱,表明样品的粒径小,晶化程度较差,使衍射弥散。根据 Scherrer 公式,采用 XRD 谱特征衍射峰(222)和(400)的半高宽进行计算,然后取其平均值。计算得经 $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 处理的样品平均晶粒径约为 9 nm 。

2.3 TEM 分析

图 3 中 a 和 b 分别是经 $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧样品的 TEM 图。从图中可看出,经 $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧的样品的粒子成雾状分散,粒径小于 4 nm 。经 $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧的样品的平均粒径约为 9 nm ,呈单分散状态,粒子形状为类球形。表明随着煅烧温度升高,晶化程度提高,粒径有变大趋势。

2.4 EDS 分析

为了进一步确定样品的组成,用 EDS 对样品成分进行了分析。图 4 是经 $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧的样品的 EDS 图。从图中可见,样品是由 Pb 和 Sn 两种元素组成,没有其他杂质元素峰,说明样品纯度高。Pb 和 Sn 原

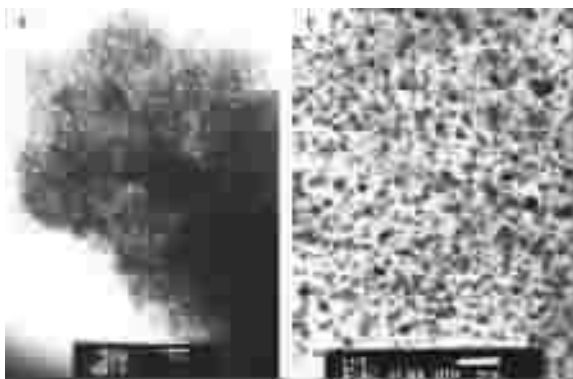
图 3 不同温度煅烧的纳米 PbSnO_3 的 TEM 照片

Fig.3 TEM images of nanocomposite PbSnO_3 calcined at different temperatures
a: 400 $^{\circ}\text{C}$; b: 600 $^{\circ}\text{C}$

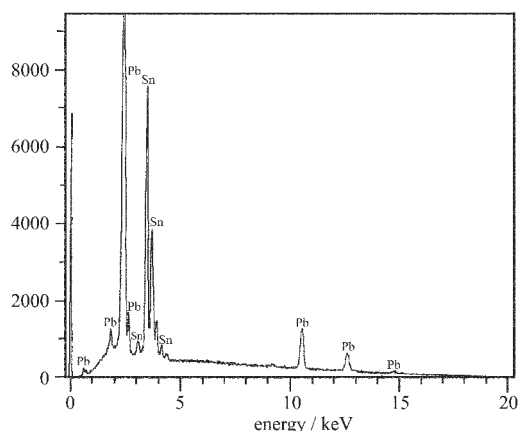
图 4 纳米 PbSnO_3 的 EDS 谱

Fig.4 EDS spectrum of nanocomposite PbSnO_3

子百分数比约为 1:1, 完全符合 PbSnO_3 分子的化学组成。

2.5 SnO_2 溶胶与 $\text{Pb}(\text{Ac})_2$ 共沉淀的反应机理

由于 SnCl_4 与 $\text{Pb}(\text{Ac})_2$ 混合时会产生 PbCl_2 沉淀, 故本文采用 SnO_2 溶胶与 $\text{Pb}(\text{Ac})_2$ 共沉淀的方法制备纳米 PbSnO_3 。其反应机理是: SnO_2 溶胶在 $\text{pH} > 10$ 时稳定, 在此条件下, 悬浮的纳米 SnO_2 粒子表面羟基化, 形成透明的溶胶。如果改变溶胶体系的 pH 使之值小于 10, 将使 SnO_2 粒子表面的羟基基团离解, 进而影响胶粒表面带电状况, 破坏溶胶体系的稳定性, 使 SnO_2 溶胶聚集沉淀^[10]。当 $\text{Pb}(\text{Ac})_2$ 溶液滴加到 SnO_2 溶胶中时, Pb^{2+} 水解生成 $\text{Pb}(\text{OH})_2$, 消耗了大量的 OH^- , 使溶胶体系中的 pH 值明显下降, 破坏了稳定溶胶体系所必须的条件。与此同时, 水解生成的 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 分散和吸附在 SnO_2 粒子的表面上。以上两种因素的作用导致 SnO_2 粒子的沉降速度增大, 由

此产生共沉淀。由于在反应体系加入了聚乙二醇 200 作分散剂, 分散剂的存在有效地阻碍了粒子的聚集, 抑制了粒子的长大, 故可得到粒径小、分散性好的铅和锡掺杂的纳米复合氧化物粒子, 再经煅烧生成纳米 PbSnO_3 。

2.6 纳米 PbSnO_3 对 RDX 热分解的催化作用

RDX 和纳米 PbSnO_3 (400 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧) 混合物、RDX 和普通级 PbSnO_3 混合物等的 DSC 曲线如图 5 所示, 热分解特性数据见表 2。从图中可看出, (1) RDX 热分解按一般分解机理进行, 属于液相分解, 其分解过程分为两个阶段^[11]。反映在 DSC 曲线上, 在 206 $^{\circ}\text{C}$ 左右有一尖锐的融化吸热峰, 紧接着就是一个很强的放热峰, 其峰温在 240 $^{\circ}\text{C}$ 左右, 这是 RDX 一次分解反应。在这个阶段, RDX 受热分解生成 NO_2 、 HCHO 、 CHN 等气体, 生成的 NO_2 又对 RDX 自催化。在放热峰的后半峰有一肩峰, 是由 RDX 一次分解生成的 NO_2 、 HCHO 、 CHN 等气体进一步分解所产生的放热峰, 属于 RDX 二次分解反应。(2) 当 RDX/纳米 PbSnO_3 的比例为 5:1 时, 纳米 PbSnO_3 使 RDX 分解峰温降低了 3.6 $^{\circ}\text{C}$, 分解热 (折合为 100 % RDX 的分解热) 比纯的 RDX 分解热增加了 722 $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$ (约 70 %); 当 RDX/纳米 PbSnO_3 的比例调为 4:1 时, 分解峰温进一步降低, 分解热也进一步增加; 而普通级 PbSnO_3 却使 RDX 分解峰温升高至 243.86 $^{\circ}\text{C}$, 分解热增加了 508 $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$ 。由此可见纳米 PbSnO_3 对 RDX 热分解的催化作用明显好于普通级 PbSnO_3 。纳米 PbSnO_3 既能加快 RDX 的分解反应速率, 又使分解反应更加完全, 分解热增大, 这将有利于提高 RDX 推进剂的燃速。(3) 纳米 PbSnO_3 的加入并未改变 RDX 的分解峰形, 只是使分解峰的前半峰变得较为陡直, 二次分解肩峰明显抬高。普通级

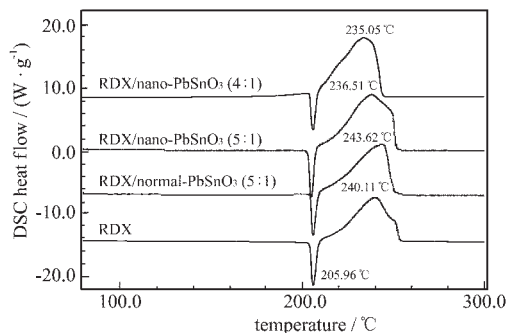


图 5 黑索今的 DSC 曲线

Fig.5 DSC curves of RDX

表 2 RDX 的热分解特性数据

Table 2 Data of Thermal Decomposition of RDX

sample	$T_p / ^\circ\text{C}$	$\Delta H / (\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$
RDX	240.11	1030
RDX/nano- PbSnO_3 (5:1)	236.51	1752
RDX/nano- PbSnO_3 (4:1)	235.05	1815
RDX/norm- PbSnO_3 (5:1)	243.86	1538

Note: The ΔH in Table 2 are converted into ΔH of 100% RDX.

PbSnO_3 使分解峰的后半峰变得陡直, 二次分解肩峰消失, 这是由于分解主峰向高温方向移动, 肩峰被主峰掩盖所致。说明纳米 PbSnO_3 只是加速了 RDX 的分解, 并未改变 RDX 的两步分解过程。

纳米 PbSnO_3 对 RDX 热分解的催化作用明显优于普通级 PbSnO_3 的原因, 是由于纳米 PbSnO_3 具有表面效应。纳米 PbSnO_3 粒径小, 表面原子多, 表面原子由于配位不全处于不饱和状态, 易与 RDX 分子中的富有电子的硝基 ($-\text{NO}_2$) 配位, 进而削弱了 N-N 键, 使之更容易断裂。在受热时, NO_2 生成速度增大, 增加了 RDX 液体中 NO_2 的浓度, 使 NO_2 对 RDX 的自催化作用增大, 因此明显加快了 RDX 的一次分解反应速度。另一方面, 由于纳米 PbSnO_3 比表面积大, 对 RDX 一次分解产生的 NO_2 等各种气体有较强的吸附和催化作用, 使二次分解反应程度趋于完全, 故二次分解肩峰明显抬高。

3 结 论

(1) 将 SnO_2 溶胶与 $\text{Pb}(\text{Ac})_2$ 一起共沉淀, 可制得粒径小、分散性好的纳米 PbSnO_3 粉体, 添加适量的聚乙二醇(PEG)能有效地防止纳米粒子的团聚, 改善其分散性。

(2) 纳米 PbSnO_3 粉体对 RDX 热分解的催化作用明显好于普通级 PbSnO_3 。使 RDX 的分解温度降低, 分解放热量增加 70 %。这将有利于提高 RDX 推进剂的燃速。

参 考 文 献

- [1] ZHANG Li-De(张立德), MOU Ji-Mei(牟季美) *Nanomaterial and Nano-Structure*(纳米材料和纳米结构), Beijing: Science Press, **2001**, p24, p61, p87, p503.
- [2] Nie S., Emory S. R. *Science*, **1997**, **275**, 1 102.
- [3] Huynh W. U., Dittmer J. J., Alirisors A. P. *Science*, **2002**, **295**, 2 425.
- [4] CHEN Pei(陈 沛), ZHAO Feng-Qi(赵凤起), YANG Dong(杨 栋) et al *Tuijin Jishu (Chin. J. Propulsion Technol.)*, **2000**, **21**(5), 73.
- [5] HONG Wei-Liang(洪伟良), ZHAO Feng-Qi(赵凤起), LIU Jian-Hong(刘剑洪) et al *Huozhayao Xuebao (Chin. J. Explosives and Propellants)*, **2001**, **24**(3), 7.
- [6] HONG Wei-Liang(洪伟良), LIU Jian-Hong(刘剑洪), TIAN De-Yu(田德余) et al *Tuijin Jishu (Chin. J. Propulsion Technol.)*, **2003**, **24**(1), 83.
- [7] ZHANG Ru-Bing(张汝冰), LI Feng-Sheng(李凤生) *Huozhayao Xuebao (Chin. J. Explosives and Propellants)*, **1999**, **22**(1), 45.
- [8] TIAN De-Yu(田德余), ZHU Hui(朱 慧), DENG Peng-Tu(邓鹏图) et al *Tuijin Jishu (Chin. J. Propulsion Technol.)*, **1995**, **16**(6), 74.
- [9] ZHAO Feng-Qi(赵凤起), CHEN Pei(陈 沛), LI Shang-Wen(李上文) et al *Tuijin Jishu (Chin. J. Propulsion Technol.)*, **2003**, **24**(1), 83.
- [10] LIU Xing-Qin(刘杏芹), TAO Shan-Wen(陶善文), SHEN Yu-Sheng(沈瑜生) *Yingyong Huaxue (Chin. J. Appl. Chem.)*, **1996**, **13**(1), 65.
- [11] WANG Bo-Xi(王伯羲), FENG Zeng-Guo(冯增国), YANG Rong-Jie(杨荣杰) *Theory on Combustion of Explosives and Propellants*(火药燃烧理论), Beijing: Beijing Institute of Technology Press, **1997**, p309, p357.

Synthesis and Combustion Catalytic Actiyity of Nanocomposite PbSnO₃

HONG Wei-Liang* LIU Jian-Hong TIAN De-Yu LUO Zhong-Kuan ZHANG Pei-Xin WEI Bo

(Department of Chemistry and Biology, Normal College, Shenzhen University, Shenzhen 518060)

Nanocomposite PbSnO₃ was synthesized by coprecipitation method , and its phase evolution process was investigated. The particle size, crystal form, and phase of samples were determined with XRD, TEM and EDS. The catalytic actiyity of sample on the thermal decomposition of RDX was investigated by DSC. The results show that nanocomposite PbSnO₃ with the diameter of 9 nm can be obtained by calcining at 600 °C for 2 h, which crystal is cubic (pyrochlore type). The catalytic actiyity of nanocomposite PbSnO₃ on the thermal decomposition of RDX is much higher than that of normal PbSnO₃. The nanocomposite PbSnO₃ can decrease the peak temperature of thermal decomposition of RDX from 240.1 °C to 236.5 °C, and the decomposition enthalpy ΔH of RDX increases 722 J·g⁻¹ (about 70%).

Keywords: nanocomposite particle PbSnO₃ coprecipitation catalyst RDX
thermal decomposition