

光电子能谱和 X 射线能谱 在推进剂催化燃烧研究中的应用

李疏芬 吴建新

(中国科学技术大学, 合肥 230026)

摘要 应用光电子能谱和 X 射线能谱技术, 测试固体推进剂燃烧前及中止燃烧后推进剂表面成分和化学状态变化, 以研究添加少量铅、铜化合物和炭黑的催化燃烧过程。结果表明, 铅盐能够提高燃烧速度, 这是由于其分解产物 PbO/Pb 具有催化作用, 使得推进剂表面易于生成含碳物质, 而铜化合物和炭黑的加入则起到了辅助催化的作用。

关键词 光电子能谱 X 射线能谱 表面分析 催化燃烧

1 引言

在研究固体表面的原子排列、微观结构、缺陷等几何学结构特征时, 主要应用电子衍射、场离子显微镜、扫描电子显微镜等技术。而对固体表面进行组分、结构及其电子状态研究时, 则主要应用 X 射线光电子能谱(XPS)、紫外光电子能谱(UPS)、俄歇电子能谱(AES)以及电子探针显微分析仪(EPMA)等技术, 这些都是很有效的较新的表面分析方法。这些方法对材料的损坏程度都很低, 能较好地保护材料表面的化学组成, 因此广泛地用于表面状态分析研究之中^[1]。

X 射线电子能谱(以下简称光电子能谱)也称为化学分析电子能谱(EXCA), 它是用一定能量(波长)的 X 射线照射样品表面, 通过光子与样品原子的相互作用, 用光子能量激发原子, 根据所发射出的光电子能量, 对样品表面或体相的元素进行定性或半定量的分析。而 X 射线能谱的激发源为电子, 分析的是 X 射线能量。两种能谱仪的工作原理有所不同。它们是确定固体表面层原子的种类和价电子态或束缚态的有效手段。

在某些固体推进剂燃烧过程中, 常常加入少量的催化剂(如铅盐、铜盐或炭黑)来提高燃烧速度或其它燃烧特性。特别是铅盐的加入, 不仅可明显增加燃速, 而且, 还可在较宽的压力范围内, 产生“平台”燃烧(即燃速与压力无关)。这对于提高推进剂燃烧的稳定性 and 安全性是有意义的^[2,3]。但是由于该系列固体燃料的燃烧过程极为复杂, 它包括凝聚相的表面和气相进行的传热、传质和高速化学反应过程, 这些过程与固体燃料的组成、结构及燃烧条件有着密切的关系。对于催化剂的作用机理, 虽然国内外进行了大量研究, 仍然是众说纷纭, 随着现代流场诊断技术的应用, 有可能对催化燃烧的本质问题取得共识。

本文仅介绍光电子能谱及 X 射线能谱在催化燃烧研究中的应用,它表征了加添加剂的固体燃料在燃烧前和中止燃烧后样品表面的元素组成和化学状态变化,试图从中推测添加剂的作用,但这种方法有一定的局限性,还应配合采用其它分析技术,才能对催化燃烧的表面特性有较深刻的认识。

2 实验部分

2.1 样品

为了说明催化剂铅、铜化合物和炭黑在推进剂中的作用效果,特设计四种较为典型的配方。第一种是不加任何添加剂的基础配方,编号为 D1,在此基础上,分别加入(质量百分数)Pb(邻苯二甲酸铅) 2.0%; Pb 2.0%和 CB(炭黑) 0.2%; Pb 1.0%和 CuO 0.9%,编号依次为 D2、D3 和 D4。

2.2 仪器

美国 TN 公司制造的 5500 型 X 射线能量色散谱仪,具有扫描电镜、电子探针等功能,可检测深度为 $4\mu\text{m}$ 内金属元素的分布;英国 VG 公司制造的 ESCALAB MK-II 型 X 射线光电子能谱仪,使用 MgK α 激发源($h\nu = 1253.6\text{eV}$),能量分析器的通过能为 20eV ,分析室真空度为 $5 \times 10^{-6}\text{Pa}$,检测深度为 $100\text{\AA}$ 。

2.3 实验标本制备

将上述四种样品在高压氮气密封环境中燃烧,突然降压熄火,得到中止燃烧样品,并与燃烧前样品进行比较。由于样品本身的不均匀性,所以中止燃烧的样品的制备较为困难,需要有一定经验。

3 结果与讨论

3.1 用 TN-5500 型能谱仪对燃烧前的样品和中止燃烧后的样品表面元素进行定性和半定量分析,结果如表 1 和图 1 所示。除 D1 样品外,D2~D4 样品熄火后表面均有铅(铜)积累,图中的其它少量元素为点火丝或样品台等原因所造成。

D4 样品因加铅盐量较少,而且,铜比铅更易在表面集聚,所以,该样品中止燃烧后表面上铜的积累更为明显。燃烧前样品多个视场测定结果表明,铅和铜在初始样品表面上的含量较低,且分布不均匀。

表 1 样品表面的铅和铜含量

Table 1 Percentage of lead and copper on the sample surface

%

样 品	燃 烧 前				中 止 燃 烧 后			
	原子		重量		原子		重量	
	Pb	Cu	Pb	Cu	Pb	Cu	Pb	Cu
D2	58.61	/	83.46	/	85.49	/	96.92	/
D3	64.36	/	85.81	/	75.23	/	90.78	/
D4	63.19	12.78	84.92	5.31	27.81	23.87	55.51	14.73

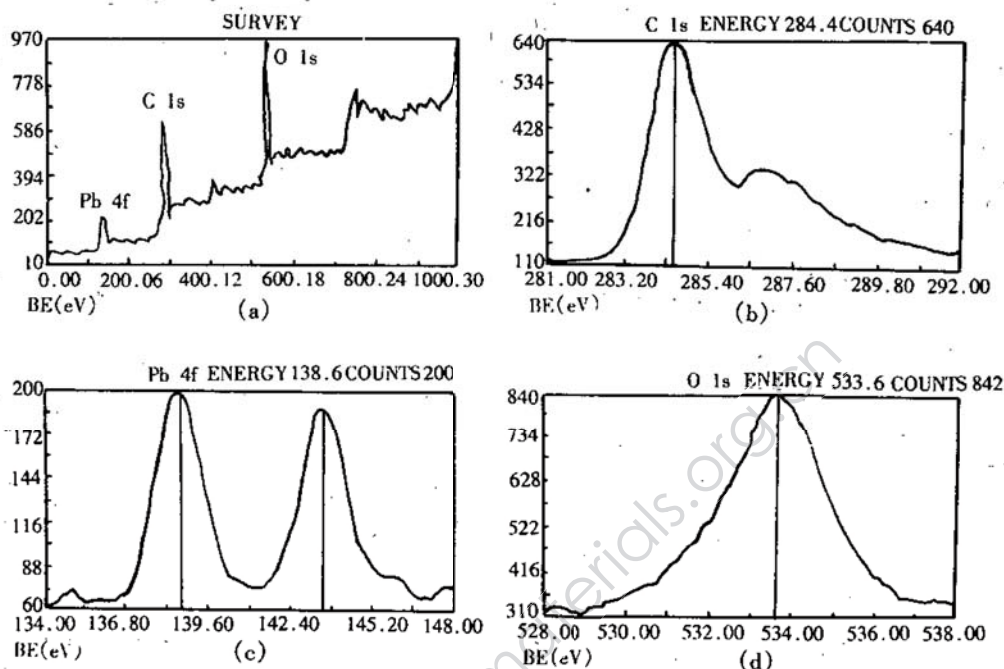


图1 中止燃烧后样品表面的元素分布

(a)——样品 D2; (b)——样品 D3; (c)——样品 D4; (d)——样品 D4 的某局部。

Fig.1 Element distribution on flameout surface of samples

(a)——Sample D2, (b)——Sample D3, (c)——Sample D4, (d)——Some area of sample D4.

3.2 用 ESCALAB MK-II 型能谱仪对 D3 中止燃烧样品表面进行检测的结果(图 2)表明, D3 含有 C、O 和 Pb 等元素,这三种元素的相对比例如表 2 所示,其中所测得的碳含量有一部分是由于污染碳所造成。

在图 2 中,所测得的电子结合能,以污染碳 1s 谱线 284.4eV 为标准,对 C 1s、O 1s 和 Pb 4f 的结合能进行了校正,以便于与文献^[4]中结合能数据相比较。

在 C 1s 的谱图中(图 2b),除在 284eV 附近出现一主峰外,还在 287eV 附近出现一副峰,显示了碳原子所处的化学环境至少有两个,前者对应于污染碳和单质碳——无定形的炭黑,后者可能是固体燃料中的碳酸酯或其它有机分子中碳原子。O 1s 电子能谱图均较简单(图 2d)测出的结合能均在 533.6eV 左右。

D3 样品中止燃烧后 Pb 4f 电子能谱图呈双峰结构(图 2c),与 Pb 4f 电子的两个自旋态 $4f_{5/2}$ 和 $4f_{7/2}$ 相对应,D3 样品中止燃烧后 Pb $4f_{7/2}$ 谱线的结合能为 138.6eV,D4 样品中止燃烧后 Pb $4f_{7/2}$ 的结合能为 139eV(谱图略),与文献^[4]中 Pb $4f_{7/2}$ 结合能数据相比较,两者均与 PbO 的结合能接近;而 D2 样品中止燃烧后 Pb $4f_{7/2}$ 结合能 136.6eV(谱图略),与单质铅的结合能接近。由此说明,铅盐在燃烧过程中分解成 PbO 或 Pb,存在于燃面上。

在本研究中除了利用光电子能谱和 X 射线能谱之外,还采用了其它多种实验技术,例如:摄影观测、扫描电子显微镜、电子探针、X 射线衍射、差热分析、傅里叶红外分析和原位变温红外分析等等,对催化燃烧过程进行了综合分析评价。

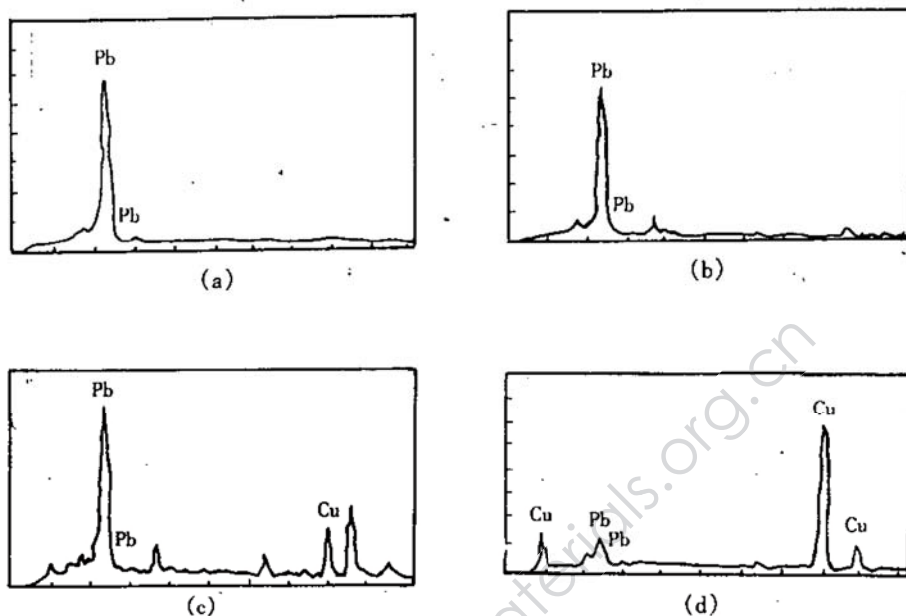


图2 样品D5熄火表面的光电子能谱

(a)——XPS全扫描谱; (b)——C 1s谱区; (c)——Pb 4f谱区; (d)——O 1s谱区。

Fig.2 XPS on the flameout surface of sample D3

(a)——Overall XPS, (b)——XPS area of C 1s, (c)——XPS area of Pb 4f, (d)——XPS area of O 1s.

表2 中止燃烧表面元素的含量百分比

Table 2 Percentage of elements on flameout surface of samples

%

样 品	元 素		
	C	Pb	O
D2	59.8	3.2	37.0
D3	99.0	1.0	/
D4	71.9	1.1	27.0

注:表中数值为仪器给出的相对值。

4 结 论

在含有催化剂的燃烧表面上除发生铅和铜的积累之外,还有含碳物质生成,这是提高燃速的重要因素^[5]。铅在燃烧表面以 PbO/Pb 形式存在,铅盐催化燃烧反应的机理可能是由于其分解产物 PbO 的作用催化了燃烧过程中氧化还原反应,自身被还原形成 Pb; 铅被氧化后又形成 PbO,即形成 PbO-Pb 循环催化体系,而铜和碳则起着辅助催化作用。

参 考 文 献

- 1 染野檀, 安盛岩雄编. 表面分析. 郑伟谋译. 北京: 科学出版社, 1983.
- 2 Hewkin D J, Hicks J A, Powling J and Watts H. Combustion of Nitric Ester-Based Propellants-Ballistic Modification by Lead Compounds. *Combustion Science and Technology*, 1991, 2: 307 ~ 327
- 3 Sharama J, Wilmot G B, Campolattaro A A, Santiago F. XPS Study of Condensed Phase Combustion in Double-Base Rocket Propellant with and without Lead Salt-Burning Rate Modifier. *Combustion and Flame*, 1991, 85: 416 ~ 426
- 4 王建祺, 吴文辉, 冯大明编著. 电子能谱学(XPS/XAES/UPS)引论. 北京: 国防工业出版社, 1992.
- 5 李疏芬, 陈铭, 崔强, 何德球. 双基推进剂催化燃烧的实验研究(待发表).

CATALYTIC COMBUSTION RESEARCH OF SOLID PROPELLANTS BY USING PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY AND X-RAY SPECTROSCOPY

Li Shufen Wu Jianxin

(*University of Science and Technology of China, Hefei 230026*)

ABSTRACT By using photoelectron spectroscopy and X-ray spectroscopy, the decomposition components on the flameout surface of solid propellants were determined and the combustion catalyzed by small quantity of lead or copper compound and carbon were investigated. The experimental results show that the combustion speed can be accelerated by lead salt because of the catalytic effect of the decomposed PbO/Pb which easily bring about formation of carbon on the combustion surface. But the addition of copper compound or carbon black just plays a role of assistant catalysis.

KEYWORDS catalytic combustion, photoelectron spectroscopy, surface analysis, X-ray spectroscopy.