

文章编号: 1006-9941(2015)01-0089-10

# 固体推进剂用燃烧催化剂的研究进展

王雅乐, 卫芝贤, 康 丽

(中北大学理学院, 山西 太原 030051)

**摘要:** 综述了近年来固体推进剂中燃烧催化剂的国内外研究进展。总结了金属、金属氧化物、金属复合氧化物、金属有机化合物、含能化合物和新型碳材料等燃烧催化剂的特点和发展方向,以及量化计算在燃烧催化剂中的应用研究。可以看出,燃烧催化剂已由普通单一催化剂向纳米复合催化剂发展,由惰性催化剂向含能催化剂发展。量化计算可用于研究催化机理,预测及计算催化剂的结构和性能,指导燃烧催化剂的合成及其应用。考虑到绿色环保是当前社会发展的主题以及含能催化剂兼具含能和纳米双重优点,认为通过量化计算,设计合成绿色、钝感复合含能催化剂是未来燃烧催化剂的研究热点。

**关键词:** 物理化学; 固体推进剂; 催化燃烧; 燃烧催化剂; 综述

**中图分类号:** TJ55; V512; O64

**文献标志码:** A

**DOI:** 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.01.018

## 1 引言

推进剂燃烧性能的调节是推进剂应用研究的核心技术之一,燃速对药柱燃气生成量、发动机产生的推力以及为了达到预定生成量和推力应有的燃烧面积等起着决定性作用,燃速压强指数是衡量推进剂燃烧稳定性好坏的重要指标之一,一般要求推进剂具有燃速调节范围宽和压强指数低的燃烧特性。目前,研究人员一般采用添加燃烧催化剂来调节燃速及降低压强指数,其用量少,且效果显著,是固体推进剂中非常重要的功能材料。

近几十年来,固体推进剂中燃烧催化剂得到了国内外的广泛关注和研究<sup>[1-2]</sup>,并得到了较大的发展,已由单一的金属、金属氧化物发展到复合纳米催化剂,由惰性催化剂发展到含能催化剂,量化计算也在燃烧催化剂研究中得到了应用。由于固体推进剂配方的多样性和成分的复杂性,及催化剂的选择性(即某一种催化剂只对某一个推进剂有好的催化效果),使得燃烧催化剂在不同的燃烧体系中表现出不同的效果。新配方的推进剂需要研究新型的催化剂,为此继续研究

推进剂中燃烧催化剂是科技工作者必须要面对和解决的问题。催化剂的种类和结构是影响其催化作用的主要因素之一<sup>[2]</sup>,因此,本文主要总结了固体推进剂中燃烧催化剂的种类、存在的问题和今后的发展方向,并对量化计算在燃烧催化剂研究中的应用做了简单介绍,为从事这方面的研究人员提供借鉴。

## 2 金属、金属氧化物及金属复合氧化物燃烧催化剂

金属及金属氧化物催化剂是传统的燃烧催化剂,研究人员在20世纪90年代前就对其进行了广泛而深入的研究。其催化原理<sup>[3-6]</sup>可能是由于金属和金属氧化物表面的吸附性及酸碱性对推进剂本身或其分解产物起到的吸附和催化作用,进而催化了推进剂的燃烧分解。

徐文英等<sup>[7-8]</sup>研究了将金属氧化物 CuO、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 作为催化剂,在丁羟复合固体推进剂(HTPB 推进剂)中单独使用以及两种机械混合使用的催化活性,发现其对高氯酸铵(AP)及推进剂混合组分 AP/HTPB = 6/1 的热分解均有催化作用。孙志刚等<sup>[9]</sup>研究了 ZrO<sub>2</sub> 对含催化剂螺压双基推进剂燃烧性能的影响,结果表明,用 ZrO<sub>2</sub> 替代部分铅、铜催化剂,在 4~13 MPa 下,可使推进剂燃速提高,燃烧平台拓宽,且在 7~10 MPa 内出现“麦撒燃烧”现象。

金属复合氧化物是指两种以上金属(包括有两种以上氧化态的同种金属)共存的氧化物。研究表明:

收稿日期: 2014-05-16; 修回日期: 2014-06-26

基金项目: 国家自然科学基金资助(21371159)

作者简介: 王雅乐(1987-),女,在读硕士,主要从事推进剂中含能燃烧催化剂的研究。e-mail: wyl809488270@163.com

通信联系人: 卫芝贤(1965-),女,教授,博导,主要从事催化化学及工艺研究。e-mail: zx\_wei@126.com

某些稀土与过渡金属的复合氧化物及钙钛矿结构的复合氧化物特别适用于汽车尾气的净化处理,基于汽车尾气成分与推进剂燃面附近成分的相似性,在燃烧催化剂的研究中,金属复合氧化物和钙钛矿型复合氧化物的研究也为许多研究者所关注。

本课题组<sup>[10-13]</sup>研究了系列稀土钙钛矿型复合氧化物及稀土与过渡金属形成的钙钛矿复合氧化物  $\text{LaFeO}_3$ 、 $\text{LaMnO}_3$ 、 $\text{LaCoO}_3$ 、 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 、 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_{3.8}$  等对推进剂主要成分奥克托今(HMX)和黑索今(RDX)的热分解催化作用,并将催化效果好的复合氧化物用于对推进剂燃烧性能的研究中<sup>[14-15]</sup>,如研究了  $\text{LaCoO}_3$  和  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_{3.8}$  对硝胺改性双基推进剂燃烧性能的影响。结果表明:以上金属复合氧化物催化剂对 RDX、HMX 的热分解均有明显的催化作用,对硝胺改性推进剂有提高燃速,降低压强指数的作用。其催化原理是:钙钛矿结构的氧化物对 RDX、HMX 的热分解产物  $\text{NO}_x$  与 CO 之间的反应有催化作用,从而增加了反应热。

邢玉静等<sup>[16]</sup>通过柠檬酸配位法合成了  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  催化剂粉体,可使 AP 的高温分解温度提前至  $339.6\text{ }^\circ\text{C}$ ,在 6 MPa 下,使复合改性双基推进剂(CMDB推进剂)的燃速从  $35.84\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$  提高到  $61.00\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ ,压强指数从 0.62 降至 0.14。

大量的研究工作表明:大部分稀土与过渡金属的复合氧化物及钙钛矿结构的金属氧化物对固体推进剂的燃烧性能有明显的调节作用,可提高燃速及降低压强指数,甚至可能出现平台燃烧特性<sup>[17]</sup>和“麦撒效应”<sup>[18]</sup>。

金属、金属氧化物及金属复合氧化物作为燃烧催化剂,现已由传统的催化剂发展成为纳米尺寸的催化剂。纳米尺寸的燃烧催化剂由于具有表面效应、量子尺寸效应、小尺寸效应和宏观量子效应等特性,从而具有较高的化学活性,是高效催化剂。因此,近年来,将各种燃烧催化剂(金属、金属氧化物、金属复合氧化物、金属有机化合物、含能化合物和新型碳材料等)制备成相应的纳米催化剂,在国内外推进剂领域倍受关注,并取得了一系列成果。

对纳米尺寸的金、金属氧化物及金属复合氧化物催化剂的研究有: Dubey 等<sup>[19]</sup>合成了平均粒径为 20.3 nm 的 Cu 纳米粒子,可降低 AP 和复合固体推进剂(CSPs 推进剂)的热分解活化能,并且可提高 CSPs 推进剂的燃速。Chen 等<sup>[20]</sup>采用水热法在不同温度下合成了不同直径的  $\alpha\text{-MnO}_2$  纳米线,用热重分析法

(TG)和差示扫描量热法(DSC)研究了其对 AP 的热分解催化活性,发现 11 nm 的  $\alpha\text{-MnO}_2$  纳米线催化活性最佳,能使 AP 分解温度降低  $130\text{ }^\circ\text{C}$ 。Dubey 等<sup>[21]</sup>采用多醇法合成了  $\text{Mn}\cdot\text{Co}$ 、 $\text{Mn}\cdot\text{Ni}$ 、 $\text{Mn}\cdot\text{Zn}$  3 种双金属纳米复合材料,对 CSPs 推进剂和 HTPB 推进剂表现出很高的燃烧催化活性,其中催化效果最好的是  $\text{Mn}\cdot\text{Co}$  复合金属,可降低 CSPs 推进剂和 HTPB 推进剂中 AP 的分解温度,并提高 CSPs 推进剂燃速超过 3 倍以上。Wang 等<sup>[22]</sup>采用固相法合成了纳米级的  $\text{CuO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CuO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,对 AP 和 AP 推进剂的热分解起到了明显的催化作用,相同量的催化剂其催化效果:  $\text{CuO}/\text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{CuO} > \text{Fe}_2\text{O}_3$ 。高红旭等<sup>[17]</sup>合成了纳米复合物  $\text{PbO}\cdot\text{SnO}_2$ ,其在 2~20 MPa 压力下能明显提高双基推进剂的燃速,并在 10~20 MPa 范围内使压强指数降低为 0.257,形成高压段较宽的平台燃烧效应,另外,与  $\text{PbO}$  与  $\text{SnO}_2$  混合物相比,在 2~20 MPa 下能更大幅度地提高燃速,且当其与碳黑复配时,可进一步提高 RDX-CMDB 推进剂的燃速。以上研究表明<sup>[17,22]</sup>,复合金属氧化物在催化过程中存在协同催化作用,其催化活性比同种的单一金属氧化物及混合氧化物的催化活性高。

尽管,纳米尺寸的催化剂较之传统的催化剂具有更好的催化效果,但由于纳米粒子比表面大,表面活性高,尤其是金属很容易发生氧化<sup>[23]</sup>,且纳米粉体极易形成团聚从而影响分散均匀性。所以纳米材料要十分注意贮存条件,否则将会导致变性或团聚,影响其应用。一般将纳米材料贮存在惰性气氛中,或是加入粘合剂、增塑剂或惰性组分,也可以包覆有机物质,使其隔绝空气、防止氧化。例如,刘建民<sup>[24]</sup>借助惰性组分特有的表面和微观结构来阻隔催化剂的团聚,将纳米尺度的金属( $\text{Cu}$ 、 $\text{Cu-Cr}$ 、 $\text{Fe}$ )氧化物与碳材料复合,制备具有纳米结构的金属氧化物/碳复合催化剂,防止了金属氧化物团聚。

金属、金属氧化物及金属复合氧化物催化剂是一类较早的、研究较为深入的燃烧催化剂,此类燃烧催化剂对大多数的固体推进剂都能起到较好的催化效果。目前此类催化的研究主要集中在,将效果好的金属或金属氧化物制备成纳米尺寸的催化剂,从而大大提高催化剂的催化效果。但由于纳米金属氧化物和复合金属氧化物催化剂在制备过程中常常需要煅烧或化合物在空气中放置会吸附其它物质等原因,使合成的物质存在比表面积小,催化活性低等缺点,另外,由于金属或复合金属氧化物的惰性,推进剂的能量降低,所以人

们考虑将效果较好的金属化合物中的金属制备成相应的金属有机化合物或金属含能化合物,这样,这些化合物能在推进剂的燃烧分解过程中原位产生新鲜的纳米或微米级的金属氧化物或金属复合氧化物,避免了普通纳米或微米催化剂由于制备方法或产物团聚而使催化性能降低的弊端,使催化性能大大提高。

### 3 金属有机化合物燃烧催化剂

金属有机化合物燃烧催化剂是指没有含能基团的金属有机盐及配合物,其催化原理<sup>[25-26]</sup>是:金属盐或配合物在燃烧分解时,原位产生对反应体系有催化作用的相应纳米或微米级金属氧化物或金属复合氧化物,从而起到催化作用。

金属有机催化剂种类繁多,如水杨酸、柠檬酸、雷索辛酸、2,4-二羟基苯甲酸和没食子酸等都可以作为配体或有机阴离子形成金属有机化合物。在众多的具有催化作用的金属元素中,铋离子由于具有绿色无污染的特点,引起了广大科研工作者的研究兴趣。含强配位原子 N、S、O 和能提供孤对电子的配位原子 C、P 等有机配体都可与铋形成配合物或铋盐。

Zhao 等<sup>[26]</sup>合成了没食子酸铋盐,对双基推进剂(DB 推进剂)具有良好的燃烧催化作用,其热分解终产物为  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$  和碳黑(CB),其中  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  是催化燃烧的主要物质, $\text{ZrO}_2$  和 CB 则起辅助催化的作用。赵凤起等<sup>[27]</sup>研究了  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{BiONO}_3$ 、柠檬酸铋(Cit-Bi)、2,4-二羟基苯甲酸铋( $\beta$ -Bi)和次没食子酸铋(S-Gal-Bi)的燃烧催化性能,发现铋盐与少量 CB 及铜盐复合后催化效果非常好,例如在加入燃烧催化剂  $\beta$ -Bi 的推进剂中加入  $\beta$ -Cu 后,能显著提高燃速、降低压强指数,并且  $\beta$ -Bi/ $\beta$ -Cu/CB 组合能使双基推进剂在高压区产生平台燃烧效应。Song 等<sup>[28]</sup>合成了柠檬酸铋,并研究了它对双基推进剂的燃烧性能影响,发现其能明显提高燃速并降低压强指数,特别是与少量 CB 混合使用时,催化效果更好。另外,蔚红建等<sup>[29]</sup>研究了甲撑双水杨酸铅铜( $\text{PbCuDS}$ )、 $\beta$ -雷索辛酸铅铜( $\beta$ - $\text{PbCu}$ )、铅铜双金属复盐( $\text{PbCuMu}$ )、4-硝基咪唑铅铜( $\text{PbCuNI}$ )、没食子酸铋铅( $\text{BiPbGA}$ )和没食子酸铋铜( $\text{BiCuGA}$ )等双金属有机化合物及其与 CB 复配混合物在 2~20 MPa 下对聚叠氮缩水甘油醚推进剂(S-GAP 推进剂)燃烧性能的影响,结果表明,双金属有机化合物与 CB 的复合体系均能明显地提高 S-GAP 推进剂的燃速, $\text{PbCuNI}$  和  $\text{BiCuGA}$  与乙炔碳黑的复合

体系可使 S-GAP 推进剂在 2~10 MPa 范围内燃速压强指数降至 0.30 以下。以上研究表明,复合金属有机化合物对推进剂的催化燃烧存在协同催化或辅助催化作用,使得催化活性增强。

已有报道合成了纳米级的金属有机催化剂,且具有很好的燃烧催化性。赵凤起等<sup>[30]</sup>通过超声液相分散沉淀法制备了纳米邻苯二甲酸铅粉体,其对双基推进剂表现出很高的燃烧催化活性,在 2~22 MPa 下燃速有较大提高,在 6~10 MPa 内压强指数明显降低且有较强的“麦撒燃烧”效应。洪伟良等<sup>[31]</sup>通过液相分散沉淀法制备了纳米鞣酸铅配合物,对 RDX-CMDB 推进剂具有良好的燃烧催化性能,可使燃速提高 148%,在 6~8 MPa 下可使压强指数从 0.861 降低至 0.129。

金属、金属氧化物、金属复合氧化物和金属有机催化剂由于本身不含能,所以在燃烧过程中使得推进剂能量损失。因此,近年来,世界各国都在开发和探索含能催化剂,此类催化剂能在保持催化剂催化活性的同时,使推进剂的能量不受损失,是目前研究较多的一类催化剂。

### 4 含能燃烧催化剂

含能材料大多由 C、H、O、N 等元素组成,含能燃烧催化剂一般是在有机金属盐催化剂分子中引入含能基团(如  $=\text{N}-\text{NO}_2$ 、 $-\text{O}-\text{NO}_2$ 、 $-\text{N}_3$ 、 $-\text{N}=\text{N}-$ 、 $\equiv\text{C}-\text{NO}_2$  等)制备而得的含能盐或配合物<sup>[32]</sup>,由于含有大量生成焓较高的  $\text{N}=\text{N}$ 、 $\text{C}-\text{N}$  键和较高的密度及氧平衡,导致其生成焓较高,从而具有很高的能量<sup>[33-34]</sup>。其不仅能调节推进剂的燃烧性能,而且能提高推进剂的能量水平,是一类新型的燃烧催化剂。它的催化原理与金属有机催化剂的相同,起催化作用的物质仍是原位分解出的相应纳米或微米金属氧化物或复合物。

从国内外的报道看,含能催化剂的品种日益增多,研究日趋广泛,从含能基团上区分,目前含能化合物的种类主要有:唑类,呋咱类,吡啶类,噁类,二茂铁及其含能衍生物和富氮直链化合物及其衍生物等,这些化合物分子都是氮含量高、碳和氢含量低,容易达到氧平衡,且比一般物质单位质量产气量大,因此,在推进剂应用方面具有很大的潜在优势。结构上,含能化合物可分为含能配合物和含能离子盐,含能配合物是以金属离子为中心离子,以具有含能基团的有机物作为配位体从而结合形成的配合物,含能离子盐是由金属离

子与无机/有机阴离子组成的含能离子盐。

#### 4.1 唑类含能化合物

五元环中含两个或两个以上杂原子(至少有一个氮原子)的体系称为唑,其中含有2个氮原子的是咪唑,3个氮原子的称为三唑,4个氮原子的称为四唑。

##### 4.1.1 咪唑类含能化合物

Ye等<sup>[35]</sup>合成了咪唑类含能离子盐:1-二茂铁基甲基-2-二茂铁基-3-烷基苯并咪唑碘盐、1-二茂铁基甲基-2-二茂铁基-3-烷基苯并咪唑六氟磷酸盐、双三氟甲磺酰亚胺盐,能有效降低AP的热分解温度,是很好的复合固体推进剂中的燃烧催化剂。

李战雄等<sup>[36]</sup>合成了以5(Z)-氨基-2-苯基-1H-咪唑-5(2H)-酮-3-氧化物为配体的系列金属(Cu、Ni、Cr、Fe、Pb)含能配合物,它们对AP热分解具有显著催化效应,其中Cu配合物的催化活性最高。沈海华等<sup>[37]</sup>合成了纳米尺寸的咪唑类含能配合物:1,2-双(2-苯并咪唑基)-乙烷和含氮、氧等配位原子的席夫碱以及含硫氧化石墨的过渡金属(Cu、Fe、Ni、Co等)纳米级配合物,并研究了其中含铜配合物对AP的热分解催化效果,发现Cu的含硫石墨配合物催化效果最好,且一维纳米结构(包括纳米棒、纳米晶须和纺锤)能明显的降低AP热分解温度,起到了很好的催化效果。

##### 4.1.2 三唑类含能化合物

3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮(NTO)是一种高能、耐热、致密、钝感炸药,其金属盐作为一类新型的高能、钝感含能催化剂,加入到推进剂中,不仅能大大提高其燃速和比冲,而且可使压强指数降低,具有非常高的应用价值<sup>[32]</sup>。

Kulkarni等<sup>[38-39]</sup>制备合成了NTO和4-(2,4,6-三硝基苯胺基)苯甲酸(TABA)的Li、K、Co、Cu、Ni、Fe含能盐,并研究了对AP-HTPB推进剂的催化影响,其中催化效果最好的是K-TABA盐和Fe-TABA盐,K-TABA盐可增加燃速81%、降低压强指数0.15;Fe-TABA盐可增加燃速80%、降低压强指数0.18;而且K盐对撞击和摩擦都较钝感。

Yang<sup>[40]</sup>等采用固相合成法合成了以3,5-二氨基-1,2,4-三唑和反丁烯二酸为配体的Ni配合物,其对撞击和摩擦较钝感,并能有效地促进HTPB推进剂中AP的热分解,可作为固体推进剂的良好燃烧催化剂。

##### 4.1.3 四唑类含能化合物

四唑类化合物含氮量高、能量密度高、机械感度低、环境友好,是含能催化剂研究的热点之一。

Klapotke等<sup>[41]</sup>合成了以四唑类衍生物NTTz<sup>-</sup>为

阴离子的系列碱金属(Li、Na、K、Rb和Cs)和过渡金属(Ag、Cu)盐,通过摩擦敏感度测试(BAM)发现7种金属四唑盐均较钝感,是一类环保的新型富氮高能钝感材料,有望成为良好的燃烧催化剂。

Tang等<sup>[42]</sup>合成了四唑配合物 $[Cu(tza)_2]_n$ ,按照GJB770A-1997《火药试验方法》的规定测定摩擦感度为76%、撞击感度为33.1cm及火焰感度为25.5cm,且通过TG和DSC测试发现 $[Cu(tza)_2]_n$ 能使RDX的熔解吸热峰峰温度前移1.6℃,放热峰峰温度前移16.7℃,是良好的燃烧催化剂。Wang等<sup>[43]</sup>合成了四唑配合物 $[Bi(tza)_3]_n$ ,其撞击感度为16.0cm,火焰感度为10.8cm,是一种高能钝感的配合物,可进一步研究其作为燃烧催化剂添加到固体推进剂配方后对燃烧性能的影响。

#### 4.2 吡嗪类含能化合物

吡嗪是含有一个或几个氮原子的不饱和六元杂环化合物的总称,六元环中含有一个氮原子的称为吡啶,4个氮原子的称为四嗪。目前关于吡嗪类含能化合物用作燃烧催化剂的研究,以吡啶类和四嗪类化合物居多。

##### 4.2.1 吡啶类含能化合物

赵凤起等<sup>[44]</sup>研究了6种含能羟基吡啶铅、铜盐:4-羟基-3,5-二硝基吡啶铜盐(4HDNPCU)、4-羟基-3,5-二硝基吡啶铅盐(4HDNPP0)、2-羟基-3,5-二硝基吡啶铜盐(2HDNPCU)、2-羟基-3,5-二硝基吡啶铅盐(2HDNPP0)、4-羟基-3,5-二硝基吡啶氮氧化物的铜盐(4HDNPOCU)和4-羟基-3,5-二硝基吡啶氮氧化物的铅盐(4HDNPOPO)对RDX-CMDB推进剂燃烧性能的影响,研究表明:3种铅盐都表现出较好的催化燃烧作用和降低压强指数的能力,其中2HDNPP0的催化效果最好,能使RDX-CMDB推进剂在8~16MPa时压强指数降至0.462。

Liu等<sup>[45-48]</sup>合成了以2,6-二氨基-3,5-二硝基吡啶-1-氧化物(ANPyO)为配体的系列(Cu、Fe、Co、Pb)吡啶类含能配合物,通过TG和DSC测定发现其可明显加速AP的热分解,故可进一步研究其作为燃烧催化剂对固体推进剂燃烧性能的调节作用。

##### 4.2.2 四嗪类含能化合物

Li等<sup>[49]</sup>制备了3,6-双(1-氢-1,2,3,4-四唑-5-氨基)-1,2,4,5-四嗪(BTATz)铅盐,可使DB推进剂在8~12MPa范围内产生“麦撒效应”且压强指数降到-0.065,使CMDB推进剂在4~12MPa范围内产生平台燃烧且压强指数降到0.18,是一种高效的燃烧催化剂。

Zhang等<sup>[50]</sup>合成了3,6-双(1-氢-1,2,3,4-四唑-

5-氨基)-1,2,4,5-四嗪(BTATz)的Sr配合物,具有较高的能量,有望成为良好的燃烧催化剂。

### 4.3 二茂铁及其含能衍生物

二茂铁又称环戊二烯基铁,是最重要的金属茂基配合物,包含两个环戊二烯负离子以 $\pi$ 电子与铁原子成键。二茂铁及其衍生物是一类可较大幅度提高推进剂燃速、在HTPB推进剂中广泛使用的燃烧催化剂<sup>[51]</sup>。二茂铁本身是不含能的金属有机化合物,且催化燃烧过程中存在易迁移、易挥发的问题,因此一般通过合成其衍生物来解决这些问题,一是可以适当增长茂环上取代基的碳链或引入极性基团增大分子极性,以期增加催化剂与推进剂各组分之间的范德华力,降低挥发性和迁移;二是引入羰基、氮杂环等活性基团,其可能参与推进剂固化系统,进入粘合剂基体网格中,从而降低挥发性和迁移;三是合成双核二茂铁衍生物,既降低挥发性和迁移,又使铁含量增高,增强了燃烧催化活性<sup>[52]</sup>。

陕西师范大学的张国防等<sup>[53]</sup>合成了14种高能离子型双核二茂铁类化合物,其迁移性比常用的二茂铁类催化剂卡托辛(Catocene)低很多,且对AP、RDX的热分解具有良好的催化效果。福州大学的袁耀峰等<sup>[52,54]</sup>合成了3种具有极性基团的二茂铁基二氢吡啶衍生物和2种双核二茂铁衍生物(丙基桥联双聚二茂铁甲腈和丙基桥联双聚二茂铁四唑),使AP热分解温度分别提前69.4,70.2,89.1,55,51℃,对AP具有良好的催化燃烧效果,是很好的燃烧催化剂。

### 4.4 富氮直链含能化合物及其衍生物

张国防等<sup>[55-56]</sup>合成了1-氨基-1-胍基-2,2-二硝基乙烯(AHDNE)的铋盐和碱金属(K、Cs)盐。其中AHDNE-Bi盐可明显提高双基推进剂和改性双基推进剂的燃速,使双基推进剂在2~22 MPa范围内产生平台燃烧效应(压强指数为0.14)以及在16~22 MPa范围内产生“麦撒效应”(压强指数为-0.05),使改性双基推进剂在2~22 MPa范围内燃速压强指数降至0.23以及在4~18 MPa范围内产生平台燃烧效应(压强指数为0.14),是很好的绿色含能燃烧催化剂;碱金属盐AHDNE-K和AHDNE-Cs,对改性双基推进剂的主要成分HMX、RDX、硝化纤维素(NC)和硝化甘油(NG)的热分解均有明显的催化效果,AHDNE-K可使NC/NG的分解温度降低24℃,能量增加1316 J·g<sup>-1</sup>。Sonawane等<sup>[57]</sup>合成了硝酸碳酰肼类配合物:Co(CHZ)<sub>3</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Ni(CHZ)<sub>3</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Cu(CHZ)<sub>3</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>,其中Ni(CHZ)<sub>3</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>的催化效果最好,在1.9~

8.8 MPa下加入AP复合推进剂中可使燃速增加74%。

国内外对含能催化剂的研究已取得了较大进展,由于含能燃烧催化剂起催化作用的物质是热分解过程中原位产生的新鲜纳米或微米级的金属氧化物或金属复合氧化物,因此含能催化剂兼具含能和纳米双重优点,是一种需要大力发展的燃烧催化剂。但目前的研究,大多以单一金属形成含能催化剂为主,对复合的含能配合物及离子盐研究较少,由于复合催化剂存在协同作用,具有更好的催化效果,因此其将是含能催化剂的一个重要的发展方向,应加强此方面研究。

## 5 新型碳材料燃烧催化剂

可用于推进剂的碳材料包括:石墨、碳黑(CB)、富勒烯(C<sub>60</sub>)、碳纤维、以及碳纳米管(CNTs)等。石墨可用作为工艺润滑剂和燃烧稳定剂,CB、碳纤维、C<sub>60</sub>以及CNTs可用作燃烧催化剂。赵凤起等<sup>[58]</sup>研究发现不同碳物质对于RDX-CMDB推进剂的燃烧催化活性:富勒烯烟炱(FS)>CB>C<sub>60</sub>。碳物质的作用机理是:碳层是富集金属铅、铜等的催化床,有阻滞金属凝聚的作用;并可抑制醛、NO、NO<sub>2</sub>等气体的逸出,使其在凝聚相充分反应,具有助催化作用;同时,碳是NO、NO<sub>2</sub>和PbO等物质的高效还原剂<sup>[59]</sup>。

### 5.1 碳黑

碳黑是一种无定形碳,是含碳物质(煤、天然气、重油、燃料油等)在空气不足的条件下经不完全燃烧或受热分解而得的产物,具有非常大的表面积,因此,具有吸附性和催化性。

碳黑是较早用于推进剂的碳物质,将其与金属类催化剂复合使用催化效果更好。例如Kajiyama等<sup>[60]</sup>将其与CuO复合后,发现对硝酸铵(AN)有很好的燃烧催化效果;赵凤起等<sup>[27-29]</sup>发现铋盐与少量CB及铜盐复合后对双基系推进剂的燃烧催化效果很好;赵凤起等<sup>[61]</sup>还研究了纳米含能有机铅盐n-ONPP、纳米有机铜盐n-PAC和CB复合后对无烟改性双基推进剂燃烧性能的影响,发现n-ONPP和n-PAC复合或n-ONPP和CB复合,在2~6 MPa下提高燃速效果显著(如4 MPa下,燃速增幅可分别达到103%,105%),n-ONPP、n-PAC和CB复合,能显著提高中低压(2~16 MPa)下的燃速,且在8~16 MPa和4~12 MPa的中高压段出现平台燃烧。

### 5.2 富勒烯

富勒烯(C<sub>60</sub>)是单纯由碳原子结合形成的稳定分

子,是一种人工合成的碳的同素异形体,由 12 个正五边形和 20 个正六边形组合形成的球体,燃烧时,球体碳笼结构破坏,产生较高能量,可提高推进剂能量<sup>[59]</sup>。

Han 等<sup>[62]</sup>研究了富勒烯对 RDX/AP-CMDB 推进剂燃烧性能的影响,发现:将 FS、C<sub>60</sub> 和 CB 复合添加后,能明显加速 NG 的分解,FS 可使 NC、RDX、AP 分解加快 0.5%,C<sub>60</sub>、FS 在低压下能明显提高推进剂燃速,FS 可使推进剂压强指数降低 0.5%。

### 5.3 碳纤维

碳纤维是一种含碳量在 95% 以上,由片状石墨微晶等有机纤维沿纤维轴向方向堆砌而成,经碳化及石墨化处理而得到的微晶石墨材料。碳纤维“外柔内刚”,质量比金属铝轻,但强度却高于钢铁,并且具有耐腐蚀、高模量的特性,在国防军工和民用方面都是重要材料。

Lobanov 等<sup>[63]</sup>研究了碳纤维(短纤维,3~5 mm 长)和铝粉对 AP 复合推进剂燃速的影响,发现碳纤维的效果随着铝粉含量的增加先增大后减小。赵凤起等<sup>[64]</sup>研究了碳纤维对 RDX/AP/HTPB 复合改性双基推进剂热分解性能的影响,按一般规律放热峰越在低温出现越有利于燃速的提高,碳纤维可使 RDX 分解峰温降至 215.2 °C、AP 分解峰温降至 344.6 °C、HTPB 分解峰温降至 187.5 °C。

### 5.4 碳纳米管

碳纳米管(CNTs)是多孔径的一维纳米级材料,具有类石墨结构管壁、纳米级孔道、大的比表面、高的机械强度、良好的热学和电学性能,既是良好的导热材料,又是良好的载体<sup>[65-66]</sup>。所以既可以将其直接作为燃烧催化剂,又可以将其作为催化剂的载体,把纳米催化剂负载在 CNTs 上,从而改善纳米粒子分散性,促进反应时电子转移,达到增加催化作用的效果。将纳米催化剂负载到 CNTs 上应用于固体推进剂中,尚处于初步探索阶段,其制备和应用也将成为燃烧催化剂的发展方向之一。

于宪峰等<sup>[67]</sup>将 CNTs 加入六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20),随着 CNTs 加入量的增大,CL-20 的起始分解温度、分解峰温度以及放热量都逐步降低。李晓东等<sup>[68]</sup>研究了 CNTs、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CNTs 和 Fe·Cu/CNTs 对二硝酰胺铵(ADN)燃烧性能和热分解的影响,发现这三种催化剂都可以提高 ADN 的燃速,降低压力指数,且 CNTs 的催化效果最明显。Ren 等<sup>[69]</sup>通过微乳液法合成出了 PbO/CuO/CNTs,该新型纳米催化剂能明显加快 RDX 的分解,且使分解温度降低 14.1 °C。赵

凤起等<sup>[70]</sup>采用液相化学沉积法制备了 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CNTs,该复合物具有良好的燃烧催化性能,在 4 MPa 下,可使推进剂燃速提高 74.7%,在 16~22 MPa 下,可使推进剂压强指数从 0.7834 降低至 0.4307。

碳材料本身可作为燃烧催化剂,也可与其它金属、金属氧化物及金属化合物催化剂复合使用,催化效果更好。原因可能有:两者复合使用,可起到协同作用,增强了催化效果;碳材料起到了助催化效果;碳纤维和碳纳米管的结构导致其可以在燃烧过程中传递热量,加速推进剂的燃烧,从而提高推进剂燃速。这提示我们今后可用合成出的催化剂与碳材料复合,有望能得到催化效果更好的燃烧催化剂。

## 6 量化计算在燃烧催化剂研究中的应用

量子化学是用量子力学的原理研究原子、分子和晶体的电子层结构、化学键理论、分子间相互力、化学反应机理、光谱、波谱和电子能谱,以及无机和有机化合物、生物大分子和各种功能材料的结构和性能关系的科学<sup>[71]</sup>。通过量子化学计算,可以研究催化机理<sup>[72-74]</sup>及预测和解释物质结构和性质<sup>[71,75-76]</sup>,对燃烧催化剂的合成及应用研究起到重要的指导作用。

Zhou 等<sup>[72]</sup>采用密度泛函(DFT)理论研究了 Mg 表面对硝胺类固体推进剂主要成分硝基化合物 NH<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> 的吸附和分解机理。李疏芬等<sup>[74]</sup>研究了 C<sub>60</sub> 在 RDX-CMDB 推进剂中的催化机理,通过 AM1 方法(Gauss94 量化软件包中的 Austin 模型 I,一种半经验的量化计算方法)从空间结构以及分子轨道理论对 C<sub>60</sub> 成键能力作出分析,提出了燃面上 Pb<sub>x</sub>C<sub>60</sub> 活性中心催化机理,从而说明了 C<sub>60</sub> 及 FS 比 CB 催化效果更好的原因,并指出 C<sub>60</sub> 及 FS 能降低燃气中 NO<sub>x</sub> 含量,减少对大气的污染。Lai 等<sup>[75]</sup>合成了苯并咪唑双核二茂铁衍生物,采用 DFT 法对其结构进行了量化计算,研究了其分子前线轨道数值与电化学性质的关系,并解释了目标产物的电子转移机理。谢五喜等<sup>[76]</sup>采用 White 的最小自由能法对含 CL-20 的 3,3-二叠氮甲基氧丁环-四氮咪喃共聚醚复合推进剂(BAMO-THF 推进剂)的能量水平进行了理论计算,研究 AP、Al 粉和催化剂含量对该配方推进剂能量特性的影响,计算结果表明,随着 AP、Al 粉含量的降低和 CL-20 含量的增加,推进剂的比冲增加。

高能化合物用作火药及推进剂已有许多关于运用量化计算的报道,例如张兴高<sup>[71]</sup>利用 HyperChem 7.0

量子化学软件,采用半经验量子化学法,对二氨基氧化偶氮二呋咱(DAOAF)和二硝基氧化偶氮二呋咱(DNOAF)的分子结构进行了理论计算,并研究了原子静电荷、静电势、键长和键能与该化合物感度的相关性,分子总能量和分子轨道能量与该化合物热稳定性的相关性,以及通过生成焓大小判断该化合物所含能量高低。从上述文献可以推断:量化计算可用于预测及计算燃烧催化剂的结构,然后通过结构数据预测其性能特点(能量、感度、热稳定性等),从而指导燃烧催化剂的合成及应用。

## 7 结论与展望

(1) 从金属复合氧化物、金属有机化合物和新型碳材料催化剂的研究中,可以看出复合催化剂比同种的单一催化剂及混合催化剂的催化效果好。原因有:①复合催化剂中的多种催化成分能起到协同催化作用<sup>[17,22,27-29]</sup>,或其中一种为另外几种的助催化剂<sup>[26]</sup>,能明显增强催化效果;②催化剂具有明显的选择性,不同的催化剂催化不同的反应;③由于推进剂是多组分的复合体系且燃烧过程中多种反应并存,复合催化剂中的多种成分可分别催化推进剂中的不同反应及燃烧产物之间的反应<sup>[62]</sup>,因此复合催化剂的催化效果要优于单一催化剂的作用。

(2) 金属、金属氧化物、金属复合氧化物和新型碳材料催化剂的研究现以对应的纳米材料研究为主,纳米尺寸的燃烧催化剂较之对应的普通催化剂具有更高的化学活性,催化效果更佳。但在制备和应用中应注意保存,防止变性及生成团聚体而影响催化效果,且这些催化剂不含能,使推进剂的能量受到损失,应设法合成对应的含能催化剂。

(3) 含能燃烧催化剂既有高的催化活性,又能避免推进剂能量损失,且从催化机理来看,其兼具含能和纳米催化剂的双重优点,是目前燃烧催化剂研究的热点。如何做到既高能又钝感是含能催化剂需要解决的问题。

(4) 绿色环保是当前社会发展的主题,因此设计将环境友好且催化活性高的金属作为燃烧催化剂活性组分将是未来发展的重点。

(5) 今后应加强用量化计算的方法预测指导燃烧催化剂合成及应用方面的研究,即先对所设计合成催化剂的结构、能量等情况进行量化计算,然后通过结构数据预测其性能特点(能量、感度、热稳定性等),从而使催化剂的合成和研究工作更安全可靠。

综上所述,在量化计算理论指导下,合成绿色、钝感的复合含能催化剂是今后燃烧催化剂的一个重要发展方向。

### 参考文献:

- [1] Tong R B, Zhao Y L, Wang L, et al. Recent research progress in the synthesis and properties of burning rate catalysts based on ferrocene-containing polymers and derivatives[J]. *Journal of Organometallic Chemistry*, 2014, 755: 16-32.
- [2] 汪营磊, 赵风起, 仪建华. 固体火箭推进剂用燃烧催化剂研究新进展[J]. *火炸药学报*, 2012, 35(5): 1-8.  
WANG Ying-lei, ZHAO Feng-qi, YI Jian-hua. New progress of study on combustion catalysts used for solid rocket propellants [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2012, 35(5): 1-8.
- [3] Verma S, Ramakrishna P A. Effect of specific surface area of aluminum on composite solid propellant burning[J]. *Journal of Propulsion and Power*, 2013, 29(5): 1200-1206.
- [4] Vargeese A A, Muralidharan K. Effect of anatase-brookite mixed phase titanium dioxide nanoparticles on the high temperature decomposition kinetics of ammonium perchlorate [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2013, 139(2-3): 537-542.
- [5] Vargeese A A, Muralidharan K. Kinetics and mechanism of hydrothermally prepared copper oxide nanorod catalyzed decomposition of ammonium nitrate [J]. *Applied Catalysis A-General*, 2012: 447: 171-177.
- [6] 胡凯. 纳米金属氧化物对 AP 复合推进剂的催化研究[J]. *飞航导弹*, 2012(8): 80-83.  
HU Kai. Catalytic effect of nanostructured metal oxide on AP propellants [J]. *Aerodynamic Missile Journal*, 2012, (8): 80-83.
- [7] 徐文英. 几种金属氧化物对丁羟复合固体推进剂催化活性的研究 [J]. *火炸药*, 1983(4): 1-9.  
XU Wen-ying. Catalytic effect of metal oxides on HTPB propellants [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 1983(4): 1-9.
- [8] 徐文英, 朱慧, 杨京军, 等. 丁羟复合固体推进剂热分解研究 [J]. *火炸药*, 1984, 6: 14-18.
- [9] 孙志刚, 张佩, 张晓宏, 等. ZrO<sub>2</sub>对双基推进剂燃烧的催化作用研究 [J]. *固体火箭技术*, 2012, 35(6): 778-781.  
SUN Zhi-gang, ZHANG Pei, ZHANG Xiao-hong, et al. Catalytic effect of ZrO<sub>2</sub> on DB propellants combustion reaction [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2012, 35(6): 778-781.
- [10] Wei Z X, Chi Y N, Hu C W. Combustion synthesis and catalytic activities of LaCoO<sub>3</sub> for HMX thermal decomposition [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2009, 34: 394-399.
- [11] Wei Z X, Xu Y Q, Liu H Y, et al. Preparation and catalytic activities of LaFeO<sub>3</sub> and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for HMX thermal decomposition [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 165: 1056-1061.
- [12] Wei Z X, Wang Y, Zhang X J, et al. Combustion synthesis and effect of LaMnO<sub>3</sub> and LaOCl powder mixture on HMX thermal decomposition [J]. *Thermochimica Acta*, 2010, 499: 111-116.
- [13] Wei Z X, Wei L, Gony L, et al. Combustion synthesis and effect of LaMnO<sub>3</sub> and La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>MnO<sub>3</sub> on RDX thermal decomposition [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 177: 554-559.
- [14] 卫芝贤, 王雅乐, 高原, 等. La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>CoO<sub>3-δ</sub>的合成、表征及对硝酸改性双基推进剂的燃烧性能影响研究 [J]. *兵工学报*, 2013, 34(9): 1072-1077.

- WEI Zhi-xian, WANG Ya-le, GAO Yuan, et al. Synthesis and characteristics of  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_{3.8}$  and its effect on combustion property of nitramine modified double-base propellant[J]. *Acta Armamentarii*, 2013, 34(9): 1072-1077.
- [15] 卫芝贤, 胡长文, 李延斌, 等. 硬脂酸溶胶-凝胶法制备超细  $\text{LaCoO}_3$  及对硝酸改性双基推进剂燃烧性能的影响研究[J]. 兵工学报, 2007, 28(11): 1310-1314.
- WEI Zhi-xian, HU Chang-wen, LI Yan-bin, et al. The preparation of ultrafine powder  $\text{LaCoO}_3$  via stearic acid sol-gel method and the effect of  $\text{LaCoO}_3$  on combustion characteristics of nitramine modified double base propellant[J]. *Acta Armamentarii*, 2007, 28(11): 1310-1314.
- [16] 邢玉静, 马拥军, 朱林, 等. 超细  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  粉体的制备及表征[J]. 火炸药学报, 2012, 35(4): 41-44.
- XINU Yu-jing, MA Yong-jun, ZHU lin, et al. Synthesis and characterization of  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  superfine powder[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2012, 35(4): 41-44.
- [17] 高红旭, 赵凤起, 罗阳, 等. 纳米复合物  $\text{PbO} \cdot \text{SnO}_2$  的制备及对双基和 RDX-CMDB 推进剂燃烧性能的影响[J]. 火炸药学报, 2012, 35(6): 15-18.
- GAO Hong-xu, ZHAO Feng-qi, LUO Yang, et al. Synthesis of nanocomposite  $\text{PbO} \cdot \text{SnO}_2$  and its effect on the combustion properties of DB and RDX-CMDB propellants[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2012, 35(6): 15-18.
- [18] 袁志锋, 王江宁, 张超, 等. 纳米材料对双基和改性双基推进剂燃烧性能的影响[J]. 火炸药学报, 2013, 36(3): 69-72.
- YUAN Zhi-feng, WANG Jiang-ning, ZHANG Chao, et al. Effects of nano-materials on combustion properties of DB and CMDB propellants[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2013, 36(3): 69-72.
- [19] Dubey R, Srivastava P, Kapoor I P S, et al. Synthesis, characterization and catalytic behavior of Cu nanoparticles on the thermal decomposition of AP, HMX, NTO and composite solid propellants, Part 83[J]. *Thermochimica Acta*, 2012, 549: 102-109.
- [20] Chen L J, Zhu D Y. The particle dimension controlling synthesis of  $\alpha\text{-MnO}_2$  nanowires with enhanced catalytic activity on the thermal decomposition of ammonium perchlorate[J]. *Solid State Sciences*, 2014, 27: 69-72.
- [21] Dubey R, Chawla M, Siril P F, et al. Bi-metallic nanocomposites of Mn with very high catalytic activity for burning rate enhancement of composite solid propellants[J]. *Thermochimica Acta*, 2013, 572: 30-38.
- [22] Wang Y P, Xia X Y, Zhu J W, et al. Catalytic activity of nanometer-sized  $\text{CuO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$  on thermal decomposition of AP and combustion of AP-based propellant[J]. *Combustion Science and Technology*, 2012, 183(2): 154-162.
- [23] 段红珍. 纳米铁系金属粉和复合粉体的制备及对推进剂的催化性能研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2008.
- DUAN Hong-zhen. Study on the synthesis and catalytic properties of nano ferrous metal and composite metal powders[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2008.
- [24] 刘建民. 金属氧化物/炭复合纳米燃速催化剂及应用研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2006.
- LIU Jian-ming. Preparation and application of metal oxide/carbon nano composite burning catalyst[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2006.
- [25] 李娜, 赵凤起, 高红旭, 等. 4-胺基-1,2,4-三唑高氯酸铜配合物  $\text{Cu}(\text{AT})_4\text{H}_2\text{O}(\text{ClO}_4)_2$  的合成、表征及其燃烧催化作用[J]. 固体火箭技术, 2014, 37(1): 73-76.
- LI Na, ZHAO Feng-qi, GAO Hong-xu, et al. Synthesis, characterization and combustion catalytic action of 4-amino-1,2,4-triazole copper perchlorate[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2014, 37(1): 73-76.
- [26] Zhao F Q, Zhang H, An T, et al. Preparation, characterization and combustion catalytic action of bismuth/zirconium gallate[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2013, 29(4): 777-784.
- [27] 赵凤起, 宋秀铎, 高红旭, 等. 不同铋化合物对双基推进剂燃烧性能的影响[J]. 推进技术, 2013, 34(1): 156-160.
- ZHAO Feng-qi, SONG Xiu-duo, GAO Hong-xu, et al. Effects of different bismuth compounds on combustion properties of DB/CMDB propellant[J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2013, 34(1): 156-160.
- [28] Song X D, Zhao F Q, Liu Z R, et al. Thermal decomposition mechanism, non-isothermal reaction kinetics of bismuth citrate and its catalytic effect on combustion of double-base propellant[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities-Chinese*, 2006, 27(1): 125-128.
- [29] 蔚红建, 李丁, 朱欣华, 等. 双金属有机化合物对星型聚叠氮缩水甘油醚推进剂燃烧性能的影响[J]. 火炸药学报, 2013, 36(1): 64-67.
- YU Hong-jian, LI Ding, ZHU Xin-hua, et al. Influence of double-metal organic salts on combustion characteristics of satellite GAP based propellant[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2013, 36(1): 64-67.
- [30] 王晗, 赵凤起, 高红旭, 等. 纳米邻苯二甲酸铅的制备及其对双基推进剂燃烧催化的研究[J]. 含能材料, 2006, 14(1): 45-48.
- WANG Han, ZHAO Feng-qi, GAO Hong-xu, et al. Preparation of nano-size lead phthalate and its catalysis for double-base propellant combustion[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2006, 14(1): 45-48.
- [31] 洪伟良, 李琳琳, 赵凤起, 等. 纳米鞣酸  $\text{Pb}(\text{II})$  配合物的合成及其燃烧催化性能研究[J]. 固体火箭技术, 2007, 30(2): 135-137.
- HONG Wei-liang, LI Lin-lin, ZHAO Feng-qi, et al. Research on synthesis and combustion catalytic property of nano- $\text{Pb}(\text{II})$ -tannin acid complex[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2007, 30(2): 135-137.
- [32] 张国涛, 周遵宁, 张同来, 等. 固体推进剂含能催化剂研究进展[J]. 固体火箭技术, 2011, 34(3): 319-323.
- ZHANG Guo-tao, ZHOU Zun-ning, ZHANG Tong-lai, et al. Advances on energetic catalysts for solid propellant[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2011, 34(3): 319-323.
- [33] 黄海丰, 周智明. 基于有机阴离子的含能离子盐研究进展[J]. 火炸药学报, 2012, 35(3): 1-10.
- HUANU Hai-feng, ZHOU Zhi-ming. Progress of study on organic anion based energetic salts[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2012, 35(3): 1-10.
- [34] 黄海丰, 孟子晖, 周智明, 等. 含能盐和含能离子液体[J]. 化学进展, 2009, 21(1): 152-163.
- HUANG Hai-feng, MENG Zi-hui, ZHOU Zhi-ming, et al. Energetic salts and energetic ionic liquids[J]. *Progress in Chemistry*, 2009, 21(1): 152-163.
- [35] Ye H M, Wang W, Zhu X X, et al. Synthesis crystal structure and properties of iodide, hexafluorophosphate and bis (trifluoromethane sulfonamide) salts of 1-ferrocenyl methyl-2-ferrocenyl-3-alkylbenzimidazolium[J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 2013, 33(4): 827-834.
- [36] 苏州大学. 一种金属络合物及其合成与应用: 中国, 200810243781.1[P]. 2008-12-15.

- Soochow University. Synthesis and application of the metal complex: China, 200810243781.1 [P]. 2008-12-15.
- [37] 沈海华. 含铜等过渡金属配合物纳米材料的结构、理论计算及性质研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2007.
- SHEN Hai-hua. Research on crystal structure, properties and theoretical calculate of the complexes with transition metal [D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2007.
- [38] Kulkarni P B, Purandare G N, Nair J K, et al. Synthesis, characterization, thermolysis and performance evaluation studies on alkali metal salts of TABA and NTO[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2005, 119(1-3): 53-61.
- [39] Kulkarni P B, Reddy T S, Nair J K, et al. Studies on salts of 3-nitro-1,2,4-triazol-5-one (NTO) and 2,4,6-trinitroanilino benzoic acid (TABA): potential energetic ballistic modifiers[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2005, 123(1-3): 54-60.
- [40] Yang Q, Wei Q, Chen S P, et al. Solid state synthesis, thermodynamics and catalytic combustion effect of a high energy nickel (II) coordination compound[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2013(99): 66-70.
- [41] Klapotke T M, Sabate C M, Rasp M. Alkali and transition metal (Ag, Cu) salts of bridged 5-nitrotetrazole derivatives for energetic applications [J]. *Dalton Transactions*, 2009(10): 1825-1834.
- [42] Tang Z, Zhang G T, Zhang T L, et al. Crystal structure, thermal properties, sensitivity test and catalytic activity of energetic compound [Cu(tza)(2)](n) [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2011, 32(8): 1870-1875.
- [43] Wang S W, Yang L, Zhang T L, et al. Synthesis, crystal structure, thermal decomposition, and explosive properties of [Bi(tza)<sub>3</sub>]<sub>n</sub>(tza=tetrazole acetic acid) [J]. *Journal of Coordination Chemistry*, 2011, 64(15): 2583-2591.
- [44] 赵凤起, 陈沛, 罗阳, 等. 含能羟基吡啶铅铜盐用作 RDX-CMDB 推进剂的燃烧催化剂[J]. 火炸药学报, 2003, 26(3): 1-4.
- ZHAO Feng-qi, CHEN Pei, LUO Yang, et al. Energetic lead or copper salts of hydroxypyridines as combustion catalysts of RDX-CMDB propellant [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2003, 26(3): 1-4.
- [45] Liu J J, Liu Z L, Cheng J, et al. Synthesis, crystal structure and catalytic effect on thermal decomposition of RDX and AP: An energetic coordination polymer [Pb-2(C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>N<sub>5</sub>O<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(NMP) center dot NMP](n) [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2013, 200: 43-48.
- [46] Liu J J, Liu Z L, Cheng J, et al. Synthesis, crystal structure and catalytic properties of 2,6-diamino-3,5-dinitropyridine-1-oxide cobalt(III) [J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2013, 29(2): 289-294.
- [47] Liu J J, Liu Z L, Cheng J, et al. Synthesis, crystal structure and properties of energetic complexes constructed from transition metal cations (Fe and Co) and ANPyO [J]. *RSC Advances*, 2013, 3(9): 2917-2923.
- [48] Liu J J, Liu Z L, Cheng J. Synthesis, crystal structure and properties of a novel tetra-nuclear Cu complex of ANPyO [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2012, 197: 198-203.
- [49] Li W, Ren Y H, Zhao F Q, et al. Effects of lead complex-based BTATz on thermal behaviors, non-isothermal reaction kinetics and combustion properties of DB/RDX-CMDB propellants [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2013, 29(10): 2087-2094.
- [50] Zhang X B, Ren Y H, Li W, et al. 3,6-bis(1H-1,2,3,4-tetrazol-5-yl-amino)-1,2,4,5-tetrazine-based energetic strontium (II) complexes: synthesis, crystal structure, and thermal properties [J]. *Journal of Coordination Chemistry*, 2013, 66(12): 2051-2064.
- [51] Dilsiz N, Unver A. Characterization studies on aging properties of acetyl ferrocene containing HTPB-based elastomers [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, 101(4): 2538-2545.
- [52] 高勇, 柯成锋, 李恒东, 等. 二茂铁氮杂环衍生物的合成及对高氯酸铵热分解的催化作用[J]. 含能材料, 2011, 19(1): 19-22.
- GAO Yong, KE Chen-feng, LI Heng-dong, et al. Synthesis of ferrocenyl dihydropyrazole derivatives and their catalysis on thermal decomposition of AP [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2011, 19(1): 19-22.
- [53] Liu X L, Zhao D M, Bi F Q, et al. Synthesis, characterization, migration studies and combustion catalytic performances of energetic ionic binuclear ferrocene compounds [J]. *Journal of Organometallic Chemistry*, 2014, 762: 1-8.
- [54] 廖文向, 豆雅洁, 王静, 等. 双核茂铁四氮唑的合成及对高氯酸铵热分解的催化作用[J]. 高等学校化学学报, 2012, 33: 2244-2248.
- LIAO Wen-xiang, DOU Ya-jie, WANG Jing, et al. Synthesis of 2,2-diferrocenylpropane-based tetrazole and its catalysis performance for thermal decomposition of ammonium perchlorate [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2012, 33: 2244-2248.
- [55] 陕西师范大学. 1-氨基-1-胍基-2,2-二硝基乙烯铋盐制备方法及其应用: 中国, 201110040755.0 [P]. 2011-02-18.
- Shaanxi Normal University. Synthesis and applications of 1-amino-1-hydrazine-2,2-dinitroethylene ethylene bismuth salt: China, 201110040755.0 [P]. 2011-02-18.
- [56] 高玲, 张国防, 赵凤起, 等. 1-氨基-1-胍基-2,2-二硝基乙烯碱金属盐的制备及对改性双基推进剂主组分热分解的催化作用[J]. 工业催化, 2012, 20(4): 26-29.
- GAO Ling, ZHANG Guo-fang, ZHAO Feng-qi, et al. Preparation of 1-amino-1-hydrazino-2,2-dinitroethene and their catalytic effects on thermal decomposition of main components of modified double-base propellants [J]. *Industrial Catalysis*, 2012, 20(4): 26-29.
- [57] Sonawane S H, Gore G M, Polke B G, et al. Transition metal carbohydrazide nitrates: burn-rate modifiers for propellants [J]. *Defence Science Journal*, 2006, 56(3): 391-398.
- [58] 赵凤起, 李上文, 陈沛, 等. 三种碳物质对 RDX-CMDB 推进剂热分解的影响[J]. 固体火箭技术, 2000, 23(2): 39-42.
- ZHAO Feng-qi, LI Shang-wen, CHEN Pei, et al. Effects of C<sub>60</sub>, fullerene soot and carbon black on thermal decomposition of RDX-CMDB propellants [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2000, 23(2): 39-42.
- [59] 王晗, 赵凤起, 李上文, 等. 碳物质在固体推进剂中的功能及其作用机理[J]. 火炸药学报, 2006, 29(4): 32-35.
- WANG Han, ZHAO Feng-qi, LI Shang-wen, et al. Function of carbon materials used in solid propellants and their action mechanism [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2006, 29(4): 32-35.
- [60] Kajiyama K, Izato Y, Miyake A. Thermal characteristics of ammonium nitrate, carbon, and copper(II) oxide mixtures [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2013, 113(3): 1475-1480.
- [61] 王晗, 赵凤起, 樊学忠, 等. 纳米催化剂对无烟改性双基推进剂燃烧性能的影响[J]. 火炸药学报, 2008, 31(2): 30-33.
- WANG Han, ZHAO Feng-qi, FAN Xue-zhong, et al. Effect of nano-scale catalysts on combustion characteristics of smokeless composite modified double-base propellant [J]. *Chinese Journal*

- of *Explosives & Propellants*, 2008, 31(2): 30–33.
- [62] Han X, Wang T F, Lin Z K, et al. RDX/AP-CMDB propellants containing fullerenes and carbon black additives [J]. *Defence Science Journal*, 2009, 59(3): 284–293.
- [63] Lobanov I N, Shmelev V M. Effect of carbon fiber on the burning rate of model propellants [J]. *Russian Journal of Physical Chemistry B*, 2008, 2(5): 500–501.
- [64] 赵凤起, 陈沛, 李上文, 等. 燃速调节剂对 RDX/AP/HTPB 推进剂热分解的影响 [J]. 推进技术, 2003, 24(1): 80–82.  
ZHAO Feng-qi, CHEN Pei, LI Shang-wen, et al. Effect of the burning rate regulator on the thermal behavior of RDX/AP/HTPB propellant [J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2003, 24(1): 80–82.
- [65] 刘萌, 李笑江, 严启龙, 等. 新型燃烧催化剂在固体推进剂中的应用研究进展 [J]. 化学推进剂与高分子材料, 2011, 9(2): 29–33.  
LIU Meng, LI Xiao-jiang, YAN Qi-long, et al. Research progress on application of new type of combustion catalysts in solid propellants [J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2011, 9(2): 29–33.
- [66] 邓重清, 党永战, 张亚俊, 等. 高氯酸铵复合物研究概况 [J]. 化学推进剂与高分子材料, 2013, 11(3): 5–8.  
DENG Chong-qing, DANG Yong-zhan, ZHANG Ya-jun, et al. Research situation of ammonium perchlorate composites [J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2013, 11(3): 5–8.
- [67] 于宪峰. 纳米碳管对 CL-20 热分解性能的影响 [J]. 火炸药学报, 2004, 27(3): 78–80.  
YU Xian-feng. The effect of carbon nanotubes on the thermal decomposition of CL-20 [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2004, 27(3): 78–80.
- [68] 李晓东, 杨荣杰. 碳纳米管催化二硝酰胺铵燃烧和热分解 [J]. 新型炭材料, 2010, 25(6): 444–448.  
LI Xiao-dong, YANG Rong-jie. Combustion and thermal decomposition of ammonium dinitramide catalyzed by carbon nanotubes [J]. *New Carbon Materials*, 2010, 25(6): 444–448.
- [69] Ren H, Liu Y Y, Jiao Q J, et al. Preparation of nanocomposite PbO center dot CuO/CNTs via microemulsion process and its catalysis on thermal decomposition of RDX [J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2010, 71(2): 149–152.
- [70] 洪伟良, 薛艳芬, 赵凤起, 等. Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CNTs 复合物的制备及其对双基推进剂燃烧的催化作用 [J]. 火炸药学报, 2012, 35(6): 7–11.  
HONG Wei-liang, XUE Yan-fen, ZHAO Feng-qi, et al. Preparation of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CNTs on composite and its combustion catalytic effect double-base propellant [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2012, 35(6): 7–11.
- [71] 张兴高. 高氮化合物的合成及其含能材料热分解研究 [D]. 长沙: 国防科学技术大学, 2005.  
ZHANG Xing-gao. Study on synthesis and thermal decomposition of high-nitrogen compounds and their energetic materials [D]. Changsha: National University of Defense Technology, 2005.
- [72] Zhou S Q, Li D H, Zhao F Q, et al. A DFT study of adsorption and decomposition of nitroamine molecule on Mg(001) surface [J]. *Structural Chemistry*, 2014, 25(2): 409–417.
- [73] Yang J Q, Wang F, Zhang J Y, et al. A theoretical study on 1,5-diazido-3-nitrazapentane (DANP) and 1,7-diazido-2,4,6-trinitrazaheptane (DATNH): molecular and crystal structures, thermodynamic and detonation properties, and pyrolysis mechanism [J]. *Journal of Molecular Modeling*, 2013, 19(12): 5367–5376.
- [74] 李疏芬, 高帆, 赵凤起, 等. 富勒烯在 RDX-CMDB 推进剂中的催化机理 [J]. 推进技术, 2000, 21(3): 75–78.  
LI Shu-fen, GAO Fan, ZHAO Feng-qi, et al. Catalytic mechanism of fullerene in RDX-CMDB propellants [J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2000, 21(3): 75–78.
- [75] Lai Z M, Ye H M, Wan Q, et al. Synthesis, crystal structure and properties of benzimidazole-bridged dinuclear ferrocenyl derivatives [J]. *Journal of Molecular Structure*, 2014, 1059: 33–39.
- [76] 谢五喜, 蔚红建, 张伟, 等. 含 CL-20 的 BAMO/THF 固体推进剂能量特性及低特征信号 [J]. 四川兵工学报, 2012, 33(9): 109–112.  
XIE Wu-xi, WEI Hong-jian, ZHANG Wei, et al. Characteristic of energy and low signature of BAMO/THF propellants contain CL-20 [J]. *Journal of Sichuan Ordnance*, 2012, 33(9): 109–112.

## Progress on Combustion Catalysts of Solid Propellant

WANG Ya-le, WEI Zhi-xian, KANG Li

(School of Science, North University of China, Taiyuan 030051, China)

**Abstract:** The progress on combustion catalysts of solid propellants in recent years was reviewed. The characteristics and development direction of combustion catalysts, such as metal, metallic oxide, composite metallic oxide, organo-metallic compounds, energetic catalyst and new carbon materials as well as the application investigation of quantum chemical calculation in combustion catalysts were summarized. It can be seen that the combustion catalysts have been developed from common single catalysts to nano-composite ones and from inert catalysts to energetic ones. Quantum chemical calculation can be used to study the catalytic mechanism, predict and calculate the structure and property of catalysts, and guide the synthesis of combustion catalysts and their applications. Considering that green environment protection is the theme of social development and the energetic catalysts possess dual advantages of energy and nanometer, investigation of the design and synthesis of green and insensitive composite energetic catalysts through quantum chemical calculation shall become the research focus of combustion catalysts in the future.

**Key words:** physical chemistry; solid propellant; catalytic combustion; combustion catalyst; review

**CLC number:** TJ55; V512; O64

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.01.018