

文章编号: 1006-9941(2011)04-0401-04

CNTs/KClO₄ 复合材料的形貌特征及热行为

张步允¹, 焦清介², 任 慧², 贾永杰¹, 张 阔¹, 武冠男¹, 刘国权¹

(1. 西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065; 2. 北京理工大学爆炸科学与技术国家重点实验室, 北京 100081)

摘 要: 为有效避免点火药中纳米级氧化剂颗粒的团聚, 进一步提高点传火稳定性, 通过 NH₄ClO₄ 溶液和 KOH 溶液的复分解反应制备了碳纳米管/高氯酸钾 (CNTs/KClO₄) 复合材料。用扫描电子显微镜 (SEM)、透射电子显微镜 (TEM)、差热分析 (DSC) 和比表面积 (SSA) 分析研究了 CNTs/KClO₄ 复合材料的形貌特征及热行为。结果表明: 用这种方法制备的 KClO₄ 能有效涂敷在碳纳米管上。与纯 CNTs 相比, 负载 KClO₄ 的碳纳米管管径明显增粗, CNTs/KClO₄ 复合材料的比表面积降低了 40.719 m² · g⁻¹。与 KClO₄ 相比, CNTs/KClO₄ 复合材料的热分解温度前移了 75 °C, 晶型转变峰温前移了 5 °C。与以 KClO₄ 为原料制备的 Mo/KClO₄ 点火药相比, 以 CNTs/KClO₄ 复合材料为原料制备的 Mo/KClO₄ 点火药的热导率提高了 33.9%。

关键词: 物理化学; 碳纳米管 (CNTs); 高氯酸钾 (KClO₄); 负载; 复合材料

中图分类号: TJ55; O643

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2011.04.011

1 引 言

碳纳米管 (CNTs) 具有纳米级的管道结构, 较大的比表面积, 良好的电学、量子力学性能和表面性能, 这使其在作为载体方面有着很好的应用前景^[1-3]。国内外对于制备以 CNTs 为载体的催化剂有大量的研究, 如将 Fe₂O₃ 和 CuO 等金属氧化物负载到碳纳米管上提高其对高氯酸钾的催化性能, 但对于将氧化剂直接负载到碳纳米管上的报道较少^[4-8]。通过将氧化剂负载到碳纳米管上可以有效避免纳米级氧化剂颗粒的团聚问题, 同时中空的碳管可以在氧化剂与还原剂间形成一条导热通道, 增加热传递效率。现役点火药存在装药密度低、空隙率高; 高密度装药条件下点火安全性、传火可靠性差、燃烧及输出性能不稳定等问题^[9]。已无法保证弹药在复杂环境下的作用可靠性和使用安全性, 这势必在很大程度上制约我军新型弹药器材的研发与装备使用。碳纳米管具有非常高的导热性, 在高密度装填的烟火药配方中具有增加点传火稳定性的潜力。

本实验以碳纳米管为基体, 通过对其表面修饰, 端口打开, 采用复分解法在其上均匀负载 KClO₄, 制备出 CNTs/KClO₄ 复合材料, 通过各种手段对其微观结构

进行表征, 并就 CNTs 对 KClO₄ 的热分解性能及对 Mo/KClO₄ 点火药的导热系数的影响进行研究。

2 实 验

2.1 原材料与实验仪器

原材料: 碳纳米管, 纯度 ≥95%, 深圳纳米港有限公司; KClO₄、KOH、BaCrO₃, 分析纯, 北京益利精细化学有限公司; 浓硝酸、浓硫酸, 分析纯, 天津市化学试剂三厂; NH₄ClO₄, 分析纯, 成都市科龙化工试剂厂; Mo 粉, 纯度 >99%, 粒度 2 ~ 5 μm, 北京浩运科技有限公司; 十二烷基苯磺酸钠, 优级纯, 天津耀华化学试剂公司。

实验仪器: Hitachi S-450 扫描电子显微镜 (SEM); JEOL JEM-2011 透射电子显微镜 (TEM); QuadraSorb SI 型比表面积和孔径测定仪 (SSA); 日本岛津 DTG-60H 综合热分析仪 (DTA/TG)。

2.2 样品制备

2.2.1 碳纳米管 (CNTs) 的预处理

未经处理的 CNTs 含有大量杂质, 并且表现出较强的惰性和疏水性, 需要通过表面改性修饰提高其比表面积同时形成活性官能团, 使其能够进行离子吸附和嫁接反应^[10-11]。将 3 g CNTs 加入到 200 mL 体积比 3 : 1 的硫硝酸混酸中, 于超声波清洗器中 70 °C 以 40 kHz 的频率超声分散 8 h, 冷却后稀释, 洗涤, 抽滤。将抽滤后得到的 CNTs 在 80 °C 下烘干, 研磨, 放入干燥器中待用。

收稿日期: 2010-09-06; 修回日期: 2010-12-04

基金项目: 国防预研基金 (812975090017341040)

作者简介: 张步允 (1984 -), 女, 博士生, 主要从事发射药及装药研究。

e-mail: buyun518@163.com

2.2.2 CNTs/KClO₄ 复合材料的制备

将 5 g NH₄ClO₄, 1 g 纯化处理后的 CNTs, 0.001 g 十二烷基苯磺酸钠加入到 100 mL 蒸馏水中, 于 80 °C 水浴条件下在超声波清洗器中以 40 kHz 频率超声分散 15 min, 滴加配制好的浓度为 0.54 mol · L⁻¹ 的 KOH 溶液 100 mL, 恒温搅拌 1 h 后, 以 5 °C · min⁻¹ 的速度冷却至 20 °C, 抽滤, 烘干。

2.2.3 导热系数的对比实验

分别以 Mo 粉、KClO₄、BaCrO₃ 和 Mo 粉、CNTs/KClO₄、BaCrO₃ (质量比为 60 : 10 : 30) 为原料, 用湿混法制备 Mo/KClO₄ 点火药, 经压机压制成直径为 30 mm 不同长度的药柱。其中, 以 KClO₄ 为原料的药柱标记为 1-1、2-1 和 3-1, 以 CNTs/KClO₄ 为原料的药柱标记为 1-2、2-2 和 3-2。常压下测其导热系数。

3 结果分析与讨论

3.1 SEM 及 TEM 表征

图 1 为样品的 SEM 照片, 图 2 为样品的 TEM 照片。从图中可以看出, 未负载 KClO₄ 的 CNTs 管壁光滑, 外径约为 60 nm, 在 CNTs 的 TEM 照片中碳管部位比较明亮, 可以清晰地看到管径内壁。而负载 KClO₄ 后管径增粗, 外径约为 100 nm, 整个管体变暗, 表面变得凹凸不平。

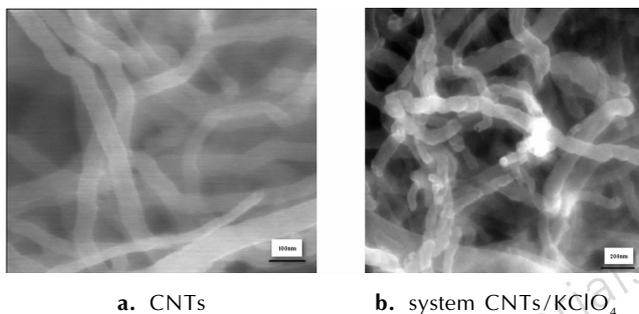


图 1 CNTs 和 CNTs/KClO₄ 体系的扫描电镜照片

Fig. 1 SEM photographs of CNTs and system CNTs/KClO₄

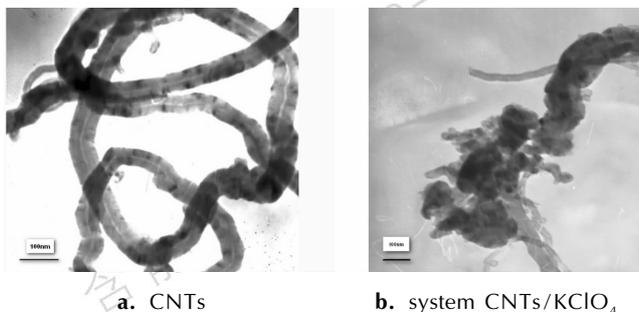
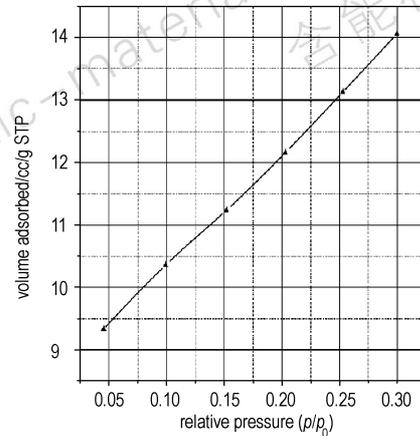


图 2 CNTs 和 CNTs/KClO₄ 体系的透射电镜照片

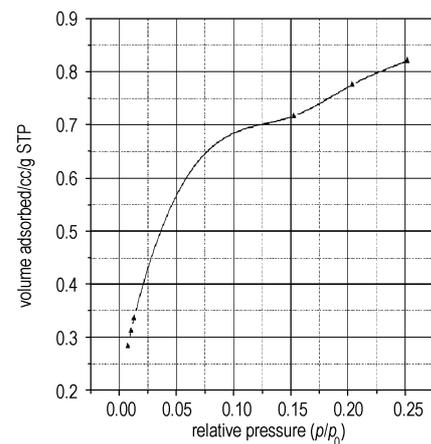
Fig. 2 TEM photographs of CNTs and system CNTs/KClO₄

3.2 比表面积 (SSA) 表征

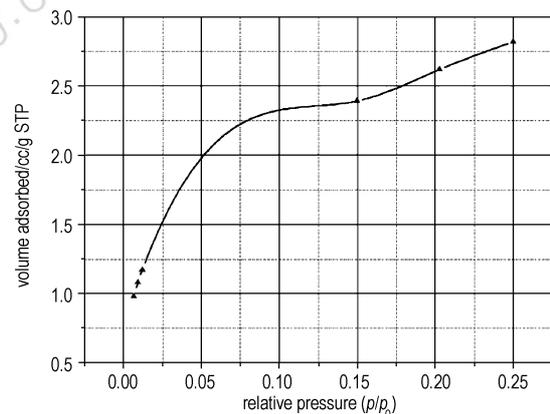
对 CNTs、CNTs/KClO₄ 和 40 kHz 频率水浴超声震荡后的 CNTs/KClO₄ 进行比表面积分析, 测试条件为气路流速 43 mL · min⁻¹。所得吸附等温线如图 3 所示。



a. CNTs



b. system CNTs/KClO₄



c. system CNTs/KClO₄ treated by ultrasonic vibration

图 3 CNTs、CNTs/KClO₄ 体系和超声震荡处理的 CNTs/KClO₄ 体系吸附等温线

Fig. 3 Adsorption isotherms of CNTs, system CNTs/KClO₄ and system CNTs/KClO₄ treated by ultrasonic vibration

根据 BDDT (Brunauer, De-ming, Deming 和 Teller对固体-气体吸附等温线的分类方法)分类方法,图 3a 属于在多孔固体憎液型表面上发生的多分子层吸附,而图 3b 和图 3c 则属于在非多孔性固体表面上发生的多分子层吸附。经测试,CNTs、CNTs/KClO₄ 和超声震荡后的 CNTs/KClO₄ 的比表面积分别为:43.496, 2.777和 9.437 m²·g⁻¹。负载后 CNTs/KClO₄ 的比表面积比 CNTs 减少了40.719 m²·g⁻¹,而经过超声震荡的 CNTs/KClO₄ 的比表面积比 CNTs/KClO₄ 仅增加了 6.66 m²·g⁻¹。说明纯化后的 CNTs 比表面积较大,呈现出多孔固体的吸附等温线类型;而负载后比表面积减小,变为非多孔性固体表面发生的多分子层吸附,这是由于 CNTs 上的孔隙端部被 KClO₄ 晶体堵塞,造成比表面积急剧降低;超声震荡后的 CNTs/KClO₄ 比表面积虽有增加,但仍属于非多孔性固体表面的多分子层吸附,说明超声震荡只能使少量 KClO₄ 晶体脱落,大部分孔隙仍然被 KClO₄ 晶体堵塞。

3.3 TG/DTA 分析

分别测定了 KClO₄ 和 CNTs/KClO₄ 的热分解性能,测试条件为:氮气气氛,流量 30 mL·min⁻¹,粉末样品,样品质量(5±0.1) mg。结果如图 4 所示。

由图 4a 可以看出,KClO₄ 的热分解由两个吸热峰和一个放热峰组成。两个吸热峰对应的峰顶温度分别为 305 °C 和 597 °C,为 KClO₄ 的晶型转化峰和熔化峰,吸热过程质量几乎不变,说明没有气体放出;放热峰的峰顶温度为 605 °C,为熔融态 KClO₄ 的分解峰,同时伴随质量明显降低。

图 4b 表明,CNTs/KClO₄ 复合材料的热分解曲线由一个吸热峰和一个放热峰组成,对应的峰顶温度分别为 300 °C 和 530 °C。第一个吸热峰是它的晶型转化峰,第二个放热峰是它的分解放热峰,同时伴随有质量的明显降低。相对于 KClO₄ 的热分解曲线,CNTs/KClO₄ 的

晶型转化峰提前了 5 °C,分解放热峰前的吸热熔化峰没有出现,放热峰温比纯 KClO₄ 提前了 75 °C。分析其原因,一方面是 CNTs 对 KClO₄ 的热分解产生催化作用,另一方面是负载到 CNTs 上的 KClO₄ 粒度远小于负载前 KClO₄ 的粒度,吸热及放热速率加快造成。

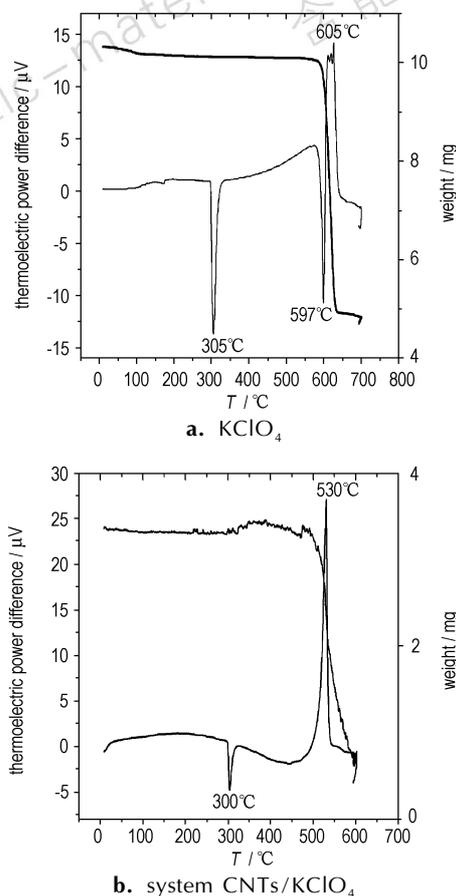


图 4 KClO₄ 和 CNTs/KClO₄ 体系的热分解及差热分析曲线
Fig. 4 TG/DTA curves of KClO₄ and system CNTs/KClO₄

3.4 导热系数分析

常压下,分别测试了不同密度下点火药柱的导热系数,每个试样测试 5 次,结果见表 1。

表 1 Mo/KClO₄ 点火药的热导率

Table 1 Thermal conductivities of Mo/KClO₄ ignition composition for 5-time test

sample	λ_1 /W·m ⁻¹ ·K ⁻¹	λ_2 /W·m ⁻¹ ·K ⁻¹	λ_3 /W·m ⁻¹ ·K ⁻¹	λ_4 /W·m ⁻¹ ·K ⁻¹	λ_5 /W·m ⁻¹ ·K ⁻¹	$\bar{\lambda}$ /W·m ⁻¹ ·K ⁻¹	ρ /g·cm ⁻³
1-1	0.319	0.322	0.324	0.317	0.311	0.3186	3.463
1-2	0.396	0.385	0.386	0.445	0.429	0.4082	3.463
2-1	0.32	0.306	0.331	0.324	0.319	0.32	3.752
2-2	0.436	0.439	0.443	0.431	0.434	0.4366	3.752
3-1	0.321	0.322	0.319	0.315	0.304	0.3222	4.04
3-2	0.438	0.443	0.445	0.439	0.446	0.4422	4.04

Note: samples 1-1,2-1 and 3-1 were prepared using KClO₄ as raw materials,samples 1-2,2-2 and 3-2 were prepared using CNTs/KClO₄ as raw materials.

由表 1 可以看出,在密度分别为 3.463, 3.752 和 4.04 g · cm⁻³ 的条件下,以 CNTs/KClO₄ 取代铝系点火药中的 KClO₄,可分别使其导热系数提高 28.1%、36.4% 和 37.2%,平均增加 33.9%。说明 CNTs 的加入可以有效增加点火药的导热系数,并且随着点火药密度的增加,效果更加明显。究其原因为: CNTs 的中空特性使 CNTs 在密实的点火药柱中形成独立的导热管道,有利于热量沿管向顺利有效传递。

4 结 论

(1) 采用复分解反应法实现了 KClO₄ 在 CNTs 上的有效负载,负载后复合材料的比表面积比负载前的 CNTs 降低了 40.719 m² · g⁻¹。

(2) 通过对 CNTs/KClO₄ 复合材料与 KClO₄ 的热分解对比,发现 CNTs 可以使 KClO₄ 的晶形转化峰提前 5 °C,使其放热分解峰提前 75 °C。密度为 3.463, 3.752, 4.04 g · cm⁻³ 时 CNTs 的加入可以使 Mo/KClO₄ 点火药柱的导热系数提高 28.1%、36.4% 和 37.2%。

参考文献:

- [1] 曹伟,宋雪梅,王波,等. 碳纳米管的研究进展[J]. 材料导报, 2007,22(8): 77-82.
CAO Wei, SONG Xue-mei, WANG Bo, et al. Research progress in carbon nanotube[J]. *Materials Review*, 2007, 22(8): 77-82.
- [2] 焦飞鹏,黄可龙. 碳纳米管在催化中的应用进展[J]. 精细化工中间体, 2007,37(3): 15-20.
JIAO Fei-peng, HUANG Ke-long. Applied progress of carbon nanotubes in catalysis in China [J]. *Fine Chemical Intermediates*, 2007, 37(3): 15-20.
- [3] 张艳荣. 碳纳米管的研究现状及应用[J]. 中国科技信息, 2008(16): 36-38.
ZHANG Yan-rong. Study status and application on carbon nanotubes [J]. *China Science and Technology Information*, 2008(16): 36-38.
- [4] Kishore K, Sunitha M R. Effect of transition metal oxides on decomposition and deflagration of composite solid propellant systems: A survey[J]. *AIAA Journal*, 1979, 10(17): 1118-1125.
- [5] 谭惠平,薛金根. DSC 法研究高氯酸钾的催化热分解反应[J]. 中南林业科技大学学报, 2007, 27(3): 114-115.
TAN Hui-ping, XUE Jin-gen. Catalyzed thermal decomposition of potassium perchlorate[J]. *Journal of Central South University of Forestry & Technology*, 2007, 27(3): 114-115.
- [6] Lee Jinn-shing, Hsu Chung-king. The DSC studies on the phase transition decomposition and melting of potassium perchlorate with additives[J]. *Thermochimica Acta*, 2001: 367-370.
- [7] 傅智敏. 绝热加速度量热法在反应性物质热稳定性中的应用[D]. 北京: 北京理工大学, 2002: 34-36.
FU Zhi-min. Evaluating thermal stability for reactive chemical by accelerating rate calorimeter [D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 2002: 34-36.
- [8] 钱新明,魏思凡,邓楠. CNTs/TMO 复合催化剂对含高氯酸钾烟火药剂分解反应速率的影响[J]. 火炸药学报, 2009, 32(3): 87-90.
QIAN Xin-ming, WEI Si-fan, DENG Nan. Effect of carbon nanotubes supporting transition metal oxides on reaction rate of firework of potassium perchlorate[J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2009, 32(3): 87-90.
- [9] 潘功配. 高等烟火学[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学出版社, 2005.
- [10] Rinzler A G, Smalley R E. Fullerene pipes [J]. *Science*, 1998, 280: 1253-1256.
- [11] Shukla M K, Leszczynski J A. Density functional theory study on the effect of shape and size on the ionization potential and electron affinity of different carbon nano structures [J]. *Chemical Physics Letters*, 2006(428): 317-320.

Morphology Character and Thermal Behavior of CNTs/KClO₄

ZHANG Bu-yun¹, JIAO Qing-jie², REN Hui², JIA Yong-jie¹, ZHANG Kuo¹, WU Guan-nan¹, LIU Guo-quan¹

(1. Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China; 2. State Key Laboratory of Explosion Science and Technology, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: The carbon nano-tubes/potassium perchlorate (CNTs/KClO₄) composite was prepared via a double decomposition reaction of NH₄ClO₄ solution and KOH solution in the presence of carbon nano-tubes. Morphology character and thermal behavior of the composite were studied by scanning electron microscope (SEM), transmission electron microscope (TEM), differential scanning calorimeter (DSC) and specific surface area (SSA) analyses. Results show that KClO₄ prepared by this method is coated on the surface of CNTs effectively. In comparison with pure CNTs, the diameter of CNTs supporting KClO₄ increases significantly and the SSA of the CNTs/KClO₄ composite decreases by 40.719 m² · g⁻¹. In comparison with KClO₄, the thermal decomposition temperature of the composite decreases by 75 °C and crystal transformation peak temperature decrease by 5 °C. In comparison with Mo/KClO₄, the thermal conductivity of Mo/KClO₄ ignition composition prepared by CNTs/KClO₄ increases by 33.9%.

Key words: physical chemistry; carbon nano-tube (CNT); potassium perchlorate (KClO₄); coat; composite materials

CLC number: TJ55; O643

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2011.04.011