

文章编号: 1006-9941(2005)05-0305-03

碳纳米管在 AP 热分解中的助催化性能

白华萍, 李凤生, 宋洪昌, 周建, 刘磊力

(南京理工大学国家特种超细粉体工程技术研究中心, 江苏南京 210094)

摘要: 分别用溶液还原法和化学气相沉淀法制备了纳米 Cu 粉和 Cu/CNTs(碳纳米管)复合催化剂粒子,并用 TEM、SEM、XRD、FT-IR 对其进行了表征;用 DTA 研究了纳米 Cu 粉和 Cu/CNTs 复合催化剂粒子对 AP 热分解的催化作用。结果表明,纳米 Cu 粉使 AP 热分解的高温分解峰温降低 130.2 °C,低温分解峰温降低了 35.1 °C,而纳米 Cu/CNTs 复合催化剂粒子使 AP 热分解的高温分解峰温降低 126.3 °C,且与低温分解峰重叠,证明碳纳米管促进了纳米 Cu 粉对 AP 热分解的催化。

关键词: 分析化学; 碳纳米管; 纳米 Cu 粉; 高氯酸铵; 复合粒子; 催化性能

中图分类号: TJ763; TB383

文献标识码: A

1 引言

高氯酸铵(AP)是固体火箭推进剂中常用的氧化剂,其特性对固体火箭推进剂的总体性能有重要影响,尤其是 AP 的热分解特性对推进剂的燃烧性能的影响。添加催化剂是调节推进剂燃烧性能的有效方法。纳米催化剂粒径小,比表面积大,表面原子多,晶粒的微观结构复杂且存在各种点阵缺陷,具有很高的催化活性。因此,用纳米催化剂取代固体推进剂中的普通催化剂成为国内外研究的热点。在固体火箭推进剂中,纳米 Cu 粉因其优异的催化性质而具有重要的应用价值。在复合推进剂中加入少量纳米 Cu 粉,其燃烧效率得到较大提高,燃速显著增加^[1]。但由于纳米颗粒较大的比表面积和表面能,在制备和后处理过程中极易发生粒子团聚,形成二次粒子,粒子粒径变大,使用中失去纳米粒子的优良特性。因此,纳米催化剂在使用过程中分散良好是研究的关键。微纳米复合技术对改善纳米粒子的分散性不失为一种有效的技术手段,刘磊力等^[2]制备了纳米金属粉与 AP 的复合粒子,改善了纳米金属粉对 AP 热分解的催化性能,但未见有纳米金属粉与碳纳米管复合粒子的报道。碳材料以其独特的结构和吸附性质,使其在催化加氢等方面得到广泛的应用。碳纳米管(CNTs)具有类石墨结构的管壁、纳米级孔道、大的比表面、以及高的机械强

度^[3],预计在固体推进剂中,加入碳纳米管可以改善其燃烧性能和力学性能。碳纳米管是由单层或多层石墨卷曲而成的管状材料,具有极高的强度和硬度、极大的比表面积和良好的导电性,被认为是一种良好的催化剂载体。

本文分别采用溶液还原法和化学沉淀法制备了纳米 Cu 粉和 Cu/CNTs 复合催化剂粒子,用差热分析(DTA)研究了纳米 Cu 粉与 Cu/CNTs 对 AP 热分解性能的影响,以期寻找高效的燃烧催化剂,改善固体火箭推进剂的燃烧性能。

2 实验部分

2.1 纳米 Cu 粉的制备

以 KBH_4 为还原剂,在碱性水溶液中直接还原 Cu^{2+} 制备得到纳米 Cu 粉^[1]。常温下反应。以 EDTA(乙二胺四乙酸)为络合剂,以 PVP 为分散剂, $n_{\text{EDTA}}/n_{\text{Cu}^{2+}} = 2.5$, $n_{\text{Cu}^{2+}}/n_{\text{BH}_4^-} = 2$, $n_{\text{NaOH}}/n_{\text{KBH}_4} = 3$ (均为摩尔比)。络合剂可减少 Cu_2O 的生成,分散剂有利于得到大小均匀的纳米 Cu 粉。

2.2 CNTs 的制备

以苯为碳源,噻吩为生长促进剂,二茂铁为催化剂,将苯和噻吩按一定的比例混合,装入一三口烧瓶中,用水浴加热到 55 °C,当反应器中的温度达到 1100 ~ 1230 °C 时,通入氩气,除去其中的空气,将装有催化剂粉末的瓷舟放于反应器的适当位置,再通氩气排净空气,用氢气作为载气将苯和噻吩的混合蒸汽载入反应器中,氢气的流量为 270 ~ 440 $\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$,反应 30 min,在氩气的保护下冷却至室温,得到 CNTs。

收稿日期: 2005-05-09; 修回日期: 2005-07-13

基金项目: 火炸药燃烧国防科技重点实验室基金资助项目(51455030103BQ02)

作者简介: 白华萍(1967-),女,硕士,高级工程师,研究领域为固体推进剂。e-mail: baihuaping@163.com。

2.3 Cu/CNTs 复合催化剂粒子制备

采用化学气相沉淀法 (Chemical Vapour Deposition, 简称 CVD 法) 制备 Cu/CNTs, 将一定量的碳纳米管、PVP (聚乙烯吡咯烷酮) 与 CuCl_2 水溶液混合, 在 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 下加热搅拌, 缓慢滴加 $\text{N}_2\text{H}_4\text{H}_2\text{O}$ 和 NaOH 溶液, 反应 30 min 后, 过滤, 干燥, 得到 Cu/CNTs 复合物。

3 结果与讨论

3.1 纳米 Cu 粉的表征

经 XRD 检测, 纳米 Cu 粉为面心立方结构, 未被明显氧化。经 TEM 检测, 纳米 Cu 粉平均粒径约为 20 nm, 微粒大小均匀, 分散良好 (见图 1)。

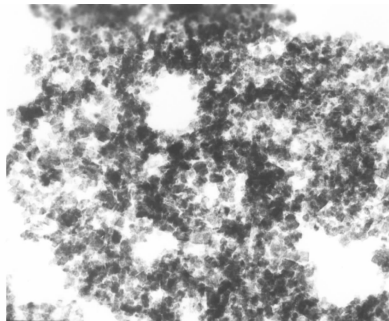


图 1 纳米 Cu 粉的透射电镜照片 (40000 倍)

Fig. 1 TEM image of Cu nanoparticles (40000 times)

3.2 碳纳米管的表征

现有制备方法所合成的碳纳米管常含有较多杂质, 极大地阻碍了碳纳米管的实际应用。本文采用液相氧化法对碳纳米管进行了提纯, 图 2 为提纯后碳纳米管的 TEM 图像。由图 2 可见, 经过提纯的碳纳米管表面光滑, 管径分布在 20 ~ 100 nm 内。但仍有颗粒状的无定形碳、催化剂粒子等存在。

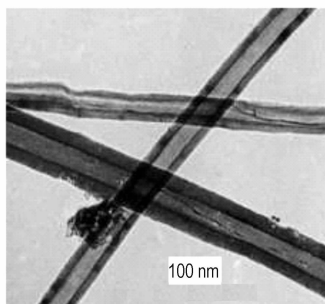


图 2 经过酸氧化处理的碳纳米管的透射电镜照片

Fig. 2 TEM image of carbon nanotubes purified by acids

碳纳米管是由六边形碳环构成, 表面没有不饱和键。经过浓硝酸和浓硫酸混合液处理的碳纳米管表面

结构发生了变化, 如图 3 所示。

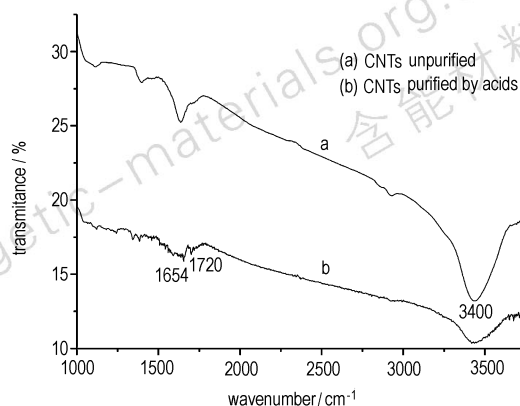


图 3 碳纳米管的红外吸收光谱

Fig. 3 FT-IR spectra of carbon nanotubes

由图 3 可见, 经酸氧化处理的碳纳米管 (曲线 b) 在波数 1720 cm^{-1} 处出现了羧基峰, 而未经处理 (曲线 a) 的碳纳米管在此处没有吸收峰, 而且经过酸处理的碳纳米管在 3400 cm^{-1} 处的羟基峰减弱。在高温条件下, 浓硝酸分解, 释放出 NO_2 和自由氧, 自由氧原子与碳结合在碳纳米管表面形成了 $\text{C}=\text{O}$, 并与碳纳米管表面的羟基结合形成羧基, 因而碳纳米管表面的羟基峰减弱。碳纳米管具有封闭的六边形石墨网络结构, 其表面具有非极性^[4], 以化学气相沉积法制取 Cu/CNTs 复合催化剂粒子时, 碳纳米管不能在溶液中有效地分散, 使得金属 Cu 无法均匀沉积在其表面。经过酸氧化处理后的碳纳米管表面产生了羧基官能团, 改善了碳纳米管在溶液中的分散性。

3.3 Cu/CNTs 复合催化剂粒子的表征

采用 SEM 分别对 CNTs 和 Cu/CNTs 复合催化剂粒子的形貌进行了表征, 结果如图 4、图 5 所示。对比可知, 纯碳纳米管表面存在一些催化剂和石墨粒子, 比较光滑, 而沉积铜的碳纳米管表面则比较粗糙。

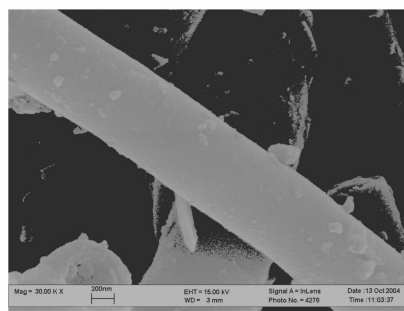


图 4 碳纳米管的扫描电镜照片

Fig. 4 SEM image of CNTs

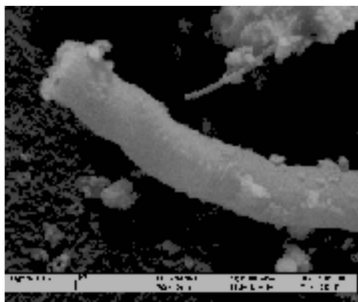


图 5 沉积铜的碳纳米管的扫描电镜照片

Fig. 5 SEM image of CNTs with Cu deposited

3.4 纳米 Cu 粉、CNTs 对 AP 热分解催化性能研究

为分析纳米 Cu 粉、CNTs 对 AP 热分解的催化性能,分别测定了纯 AP、Cu + AP 和 AP + Cu/CNTs 复合催化剂样品的 DTA 热分解曲线,对其高、低温分解峰温度进行了比较(结果见表 1)。热分析在日本 Shimadzu 公司 DTA 50 型差示热分析仪进行(氮气气氛,样品取 2 mg),升温速度为 $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,铝质池。

表 1 不同 AP 样品的高、低温分解峰温度

Table 1 High and low temperature decomposition peak temperatures of different samples determined from DTA curve at $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

sample	low temperature decomposition	high temperature decomposition
	peak temperature / $^{\circ}\text{C}$	peak temperature / $^{\circ}\text{C}$
AP	323.3	478.1
Cu + AP	288.2	347.9
Cu/CNTs + AP	-	351.8

由表 1 可见,纳米 Cu 粉使 AP 的高温分解峰温降低 $130.2\text{ }^{\circ}\text{C}$,低温分解峰温降低了 $35.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。这说明纳米 Cu 粉对 AP 的高温、低温分解反应均有良好的催化作用; Cu/CNTs 复合催化剂粒子则使 AP 的高温分解峰温降低 $126.3\text{ }^{\circ}\text{C}$,与低温分解峰重叠,说明 AP 分解放热更集中,总的催化效果优于单独使用纳米 Cu 粉。由于 Cu/CNTs 复合催化剂粒子的纳米 Cu 粉均匀地沉积在碳纳米管表面,提高了分散性,增大了与 AP 的接触面积,所以提高了催化效果。如果将纳米 Cu 粉、CNTs、AP 制成复合粒子,对 AP 热分解的催化效果可能会更好。

3.5 催化机理分析

AP 低温热分解段主要是固-气多项反应,存在离解与升华过程: $\text{NH}_4^+ + \text{ClO}_4^- = \text{NH}_3(\text{s}) + \text{HClO}_4(\text{s}) = \text{NH}_3(\text{g}) + \text{HClO}_4(\text{g})$,进入气相的 NH_3 和 HClO_4 接着发生反应,生成产物 N_2O , O_2 , Cl_2 , H_2O 和少量的 NO ; AP 的高温分解阶段主要是气相反应,产物有 NO 、 O_2 、 Cl_2 和 H_2O 等。纳米 Cu 颗粒具有大量的晶格缺陷,缺陷处的 Cu 原子处于不饱和状态,容易吸附具

有多余电子的物质而趋于稳定。AP 中间分解产物 NH_3 等分子中的 N 原子具有孤对电子,将被不饱和的纳米 Cu 颗粒吸附,催化 AP 热分解反应。另外,纳米 Cu 粉也与 AP 分解产物,如 O_2 、 Cl_2 和 HCl 等发生反应,催化 AP 分解。由于碳纳米管是开放式的孔结构,催化剂粒子位于碳纳米管的管壁上,碳纳米管的相互支撑,阻止了碳纳米管表面的纳米金属粒子间的相互团聚,且 AP 分解后的气相反应物分子可以直接接触到催化剂的活性位,发生吸附和反应,利于催化活性中心参与反应,从而使 Cu/CNTs 催化剂的催化活性显著提高。因此,碳纳米管在纳米 Cu 粉对 AP 热分解的催化过程中起到了很好的助催化作用^[5,6]。

4 结 论

纳米 Cu 粉对 AP 热分解有很好的催化作用,可使 AP 的高温分解峰温降低 $130.2\text{ }^{\circ}\text{C}$,低温分解峰温降低了 $35.1\text{ }^{\circ}\text{C}$; 将纳米 Cu 粉与 CNTs 制成 Cu/CNTs 复合催化剂粒子,使 AP 的高温分解峰温降低 $126.3\text{ }^{\circ}\text{C}$,且与低温分解峰重叠,说明以碳纳米管为载体的纳米 Cu/CNTs 复合催化剂粒子催化活性提高,碳纳米管可促进纳米 Cu 粉对 AP 热分解的催化作用。

参考文献:

- [1] Feng H T, Mintz K J, Augsten R A, et al. Thermal analysis of branched GAP[J]. *The Mochim Acta*, 1998, 3(11): 105.
- [2] 刘磊力,李凤生,谈玲华,等. 纳米金属粉对高氯酸铵热分解特性的影响[J]. *应用化学*, 2004, 21(5): 488-492.
LIU Lei-li, LI Feng-sheng, TAN Ling-hua, et al. Effects of metal nanoparticles on the thermal decomposition of AP[J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2004, 21(5): 488-492.
- [3] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon[J]. *Nature*, 1991, 354: 56-58.
- [4] 王正元,贾志杰,张增民,等. 用红外光谱研究硝酸处理对多壁碳纳米管表面羟基的影响[J]. *炭素技术*, 1999, (5): 14-16.
WANG Zheng-yuan, JIA Zhi-jie, ZHANG Zeng-min, et al. Effects of HNO_3 treatment on the hydroxyl on the surface of multi-wall carbon nanotubes by FT-IR[J]. *Carbon Techniques*, 1999, (5): 14-16.
- [5] 江治,李疏芬,赵凤起,等. 纳米金属粉对 HMX 热分解特性的影响[J]. *推进技术*, 2002, 23: 258.
JIANG Zhi, LI Shu-fen, ZHAO Feng-qi, et al. Effects of metal nanoparticles on the thermal decomposition of HMX[J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2002, 23: 258.
- [6] 李凤生,杨毅,马振业,等. 纳米功能复合材料及应用[M]. 北京: 国防工业出版社, 2003.
LI Feng-sheng, YANG yi, MA Zhen-ye, et al. *Nanometer Functional Composite Materials and Application*[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2003.

(下转 315 页)

Infrared Extinction Characteristic of Nanometer Aluminas

WANG Xuan-yu^{1,2}, PAN Gong-pei¹, HE Yan-lan²

(1. Department of Chemistry, Nanjing University of Science & Technology, Nanjing 210094, China;

2. The Laboratory of Pyrotechnical Technology, Institute of Chemical Defense, Beijing 102205, China)

Abstract: The characteristic of infrared extinction for 8 species of α and γ -nanometer aluminas was studied by dispersing in a smoke chamber and pressing potassium bromide tablet with a Fourier Transform Infrared Spectrometer. The results show that nanometer alumina possesses a good infrared extinction characteristic, and the maximum mass extinction coefficients of nanometer alumina aerosols are $1.798 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ and $1.940 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ in $3 - 5 \mu\text{m}$ and $8 - 14 \mu\text{m}$ bands. Moreover, the infrared transmission rates of γ -nanometer alumina are lower than that of α -nanometer alumina, and the infrared extinction of nanometer alumina is enhanced when the specific area increases or diameter decreases.

Key words: inorganic nonmetallic material; nanometer alumina; infrared; aerosol; potassium bromide tablet; extinction coefficient; transmission rate

(上接 290 页)

Effect of Boron Particle Size on the Thermal Behavior of B/AP Composition

YANG Yu-chuan¹, WANG Jin², HE Xiao-bo¹

(1. Institute of Nuclear Physics and Chemistry, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China;

2. Institute of Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

Abstract: The boron powder with diameter from $0.3 \mu\text{m}$ to $3.4 \mu\text{m}$ was made with planet ball-milling. The particle size of boron powder was characterized by SEM and Laser Particle Size Analysis. DTA and TG were used to characterize the thermal behavior of the 50/50-B/AP composition with different boron particle size. The results show that thermal behavior of boron composition is affected obviously by the particle size of boron powder. The smaller the particle size of boron powder, the greater the apparent decomposition heat and mass loss of the 50/50-B/AP composition. Compared with the original boron ($d_{50} = 3.40 \mu\text{m}$), heat release of fine boron ($d_{50} = 0.30 \mu\text{m}$) is increased from $-19.7 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ to $556.2 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$.

Key words: physical chemistry; boron; planet ball-milling; diameter; thermal behavior

(上接 307 页)

Catalysis-Accelerating Performance of Carbon Nanotubes in the Thermal Decomposition of AP

BAI Hua-ping, LI Feng-sheng, SONG Hong-chang, ZHOU Jian, LIU Lei-li

(National Special Superfine Powder of Engineering Research Center, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: Cu nanoparticles were prepared by solution-reduction method and Cu/CNTs (carbon nanotube) composite particles were prepared by CVD (Chemical Vapour Deposition) method. The nanoparticles were characterized by SEM, TEM, XRD and FT-IR. DTA was employed to test the catalytic effects of these nanoparticles on thermal decomposition of AP. The results indicated that Cu nanoparticles made the peak temperature of high temperature decomposition of AP decrease $130.2 \text{ }^\circ\text{C}$ and the peak temperature of low temperature decomposition of AP decrease $35.1 \text{ }^\circ\text{C}$, Whereas Cu/CNTs composite particles made the peak temperature of high temperature decomposition of AP decrease $126.9 \text{ }^\circ\text{C}$, and the peaks of low and high temperature decomposition of AP overlap, proving that CNTs promote the catalytic effect of Cu nanoparticles on the thermal decomposition of AP.

Key words: analytical chemistry; carbon nanotube; Cu nanoparticle; AP; composite particle; catalytic performance