

文章编号:1006-9941(2018)12-1031-07

CuO/PG 纳米复合材料的制备及其对 AP 催化分解性能的影响

董皓雪,李国平,张晨辉,罗运军

(北京理工大学材料学院,北京 100081)

摘要: 为改善纳米 CuO 的催化效果,以多孔石墨烯(PG)为载体,采用络合沉淀法分别制备 CuO 形貌为片状、线状、棒状和球状的 CuO/PG 纳米复合材料,并通过差示扫描量热法(DSC)测试了 CuO/PG 纳米复合材料对高氯酸铵(AP)热分解的影响,分析了其催化机理。结果表明,与相同形貌的纳米 CuO 相比,CuO/PG 纳米复合材料的比表面积更大,对 AP 热分解的催化效果更好。在四种 CuO/PG 纳米复合材料中,球状氧化铜粒径最小,约 4 nm,其复合材料的比表面积最大,约 $115 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,故催化活性位点最多,催化 AP 分解效果最好,使其高温分解放热峰温度下降至 $310.1 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

关键词: 多孔石墨烯(PG);络合沉淀法;CuO/PG 纳米复合材料;高氯酸铵;催化;分解

中图分类号: TJ55; TB333; O614.12

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2018258

1 引言

纳米 CuO(nano-CuO)具有无毒无害,价格低廉,热稳定性和化学稳定性优异的特点^[1-2],可显著降低高氯酸铵(AP)热分解放热峰温度和活化能,增加 AP 表观分解热和反应速率常数^[3],是一种常用的 AP 热分解催化剂^[4]。目前,人们已经制备出了具有不同形貌的纳米 CuO,其催化效果具有较大的差异^[5-10],但都具有一个共同的问题,即纳米 CuO 容易团聚,导致有效活性位点减少,催化活性降低^[11]。石墨烯(G)具有较大的比表面积($2630 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)^[12],采用石墨烯负载纳米 CuO 时,可以有效改善 CuO 的分散性^[11,13]。但石墨烯片层间具有 π - π 堆积和范德华力等作用,使得片层之间相互吸引,本身易于团聚^[14-15]。多孔石墨烯(PG)的多孔性进一步提高了比表面积,增大了表面功能化密度和表面活性位点^[16]。此外,PG 本身具有催化性能,

其光学性能有利于辐射传热^[17],可以促进燃烧中间过程的反应^[18],且与石墨烯相比,分散性较好。本研究以多孔石墨烯为载体,采用络合沉淀法制备了 CuO 形貌不同的 CuO/PG 纳米复合材料,采用透射电镜(TEM)、扫描电镜(SEM)、X 射线衍射(XRD)、能谱仪(EDS)和比表面积测定法(BET)对其进行了表征,并研究了其对复合固体推进剂中常用的氧化剂 AP 热分解的影响。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

PG,采用碳热还原法^[19-22]制得,孔径约 10 nm,比表面积 $232.6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$;硝酸铜($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、冰醋酸(CH_3COOH)、氢氧化钠(NaOH)、无水乙醇(EtOH),分析纯,北京化工厂;AP,工业品,大连北方氯酸钾有限公司。

2.2 CuO/PG 纳米复合材料的制备

将 100 g PG 加入到 500 mL $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硝酸铜溶液中,超声分散使 PG 与溶液混合均匀。将混合溶液加热到一定温度,剧烈地搅拌,加入氢氧化钠,使溶液 pH 值为 6~7,保持 10 min;再升温至 $130 \text{ }^\circ\text{C}$,保持 10 min 后结束反应,静置、离心、过滤、 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 真空干燥 24 h,所得固体物质即为 CuO/PG 纳米复合材料。CuO 形貌不同的 CuO/PG 纳米复合材料的制备条件见表 1。不同形貌的纳米 CuO 的制备采用同样的方法

收稿日期:2018-09-13;修回日期:2018-10-18

网络出版日期:2018-10-30

基金项目:国家自然科学基金委员会与中国工程物理研究院联合基金支持项目(U1630142)

作者简介:董皓雪(1994-),男,硕士,主要从事含能材料和纳米粒子方面的研究。e-mail:763094426@qq.com

通信联系人:罗运军(1964-),男,教授,主要从事含能材料和高分子材料等方面的研究。e-mail:yjluo@bit.edu.cn

引用本文:董皓雪,李国平,张晨辉,等. CuO/PG 纳米复合材料的制备及其对 AP 催化分解性能的影响[J]. 含能材料,2018,26(12):1031-1037.

DONG Hao-xue, LI Guo-ping, ZHANG Chen-hui, et al. Preparation of CuO/PG Nanocomposites and Their Effect on the Catalytic Decomposition Performance of AP[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2018, 26(12):1031-1037.

表1 CuO形貌不同的CuO/PG纳米复合材料的制备条件

Table 1 Preparation conditions of CuO/PG nanocomposites with different CuO morphologies

No.	samples	volume of CH ₃ COOH / mL	heating temperature / °C
1#	CuO/PG nanocomposites with flaky CuO	1	60
2#	CuO/PG nanocomposites with linear CuO	0	60
3#	CuO/PG nanocomposites with rod CuO	0	100
4#	CuO/PG nanocomposites with spherical CuO	1	130

和条件,但不加入PG。

2.3 CuO/PG/AP纳米复合材料的制备

取一定量的AP于研钵中,加入少量无水乙醇后充分研磨,之后加入CuO/PG纳米复合材料(CuO/PG纳米复合材料与AP的质量比为2:98),继续研磨。待CuO/PG纳米复合材料和AP混合均匀后,60 °C真空干燥24 h,即得到CuO/PG/AP纳米复合粒子。

2.4 测试表征

TEM测试采用日本JEOL公司的JEM-2100型透射电子显微镜,加速电压200 kV。

高分辨率透射电镜(HRTEM)测试采用美国FEI公司的Tecnai G² F30场发射透射电子显微镜,加速电压300 kV。

SEM测试采用日本HITACHI公司的S-4800型场发射扫描电子显微镜,加速电压为2~15 kV。

EDS能谱采用上述场发射扫描电子显微镜配带的EDS能谱仪,采用Si(Li)探测器。

XRD测试采用荷兰PANalytical公司的X'Pert Pro MPD型X射线衍射仪,X射线的衍射源为CuK_α靶,波长λ=0.15406 nm,测试电压为40 kV,测试电流为40 mA,步长为0.01°(2θ),扫描速度为0.01°/s,扫描范围为5°~80°(2θ)。

BET测试采用美国Micromeritics公司ASAP2020型比表面分析仪,脱气温度100 °C,脱气时间10 h,在液氮温度-196 °C下测量样品的N₂吸附脱附等温曲线,利用Brunauer-Emmerr-Teller(BET)方法计算比表面积。

DSC测试采用METTLER TOLEDO TGA/DSC同步热分析仪,分析温度范围30~900 °C,升温速度20 °C·min⁻¹,氮气流量40 mL·min⁻¹,氧化铝陶瓷,氧化铝陶瓷坩埚,带盖。

3 结果与讨论

3.1 CuO形貌不同的CuO/PG纳米复合材料的表征

3.1.1 不同形貌CuO的SEM测试

根据表1的条件,通过控制反应温度及是否添加

醋酸制得了片状、线状、棒状和球状四种形貌的纳米CuO,其SEM结果如图1所示。

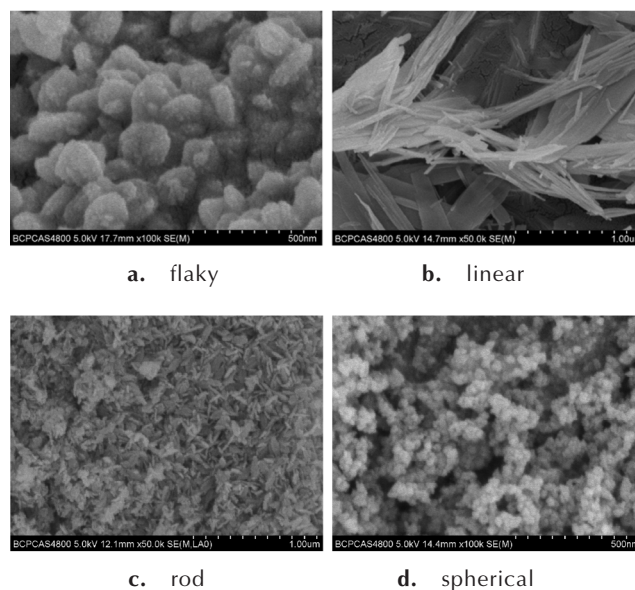


图1 不同形貌CuO的SEM图谱

Fig.1 SEM images of CuO with different morphologies

从图1可以看出,不同条件下制得的纳米CuO的形貌分别为片状、线状、棒状和球状。这主要是因为冰醋酸和温度会影响CuO晶体的不同方向的生长速率。在Cu(NO₃)₂水溶液中加入NaOH会生成配位八面体Cu(OH)₆⁴⁻[23],其中四个OH⁻位于同一个正方形平面,另外两个OH⁻位于垂直于该平面的轴上。位于轴上的两个OH⁻的结合能低于位于平面的OH⁻的结合能[24]。因此,当温度较低时,轴向的Cu-OH易于脱水生成CuO微晶,而位于平面的Cu-OH不易脱水形成CuO微晶,即轴上的CuO的生长速度高于平面的生长速度,而这种生长速率的差异会导致各向异性CuO纳米晶体的形成。故60 °C时,Cu(OH)₆⁴⁻结构的OH⁻可通过互连形成氢键,且冰醋酸的引入导致氢键数量增多,CuO的定向生长将由于氢键的形成而被抑制[25]。此外,氢键间存在复杂的缔合作用,导致线状CuO微晶粗聚集,从而形成片状产物。当温度升高到100 °C

时,越来越多的氢键被破坏。同时,成核和生长速率随着升高温度而变快^[26]。位于 $\text{Cu}(\text{OH})_6^{4-}$ 轴上的OH快速脱水并产生定向生长以形成纳米棒。当温度升高到130℃,氢键基本完全被破坏。失去了氢键的抑制作用,同时平面上CuO的生长速度随着温度的升高也有所加快,所以CuO形貌变成球状。此外, CH_3COOH 、 CH_3COO^- 也可以吸附在CuO生长最快的晶面上,控制CuO的生长方向和速率,进而控制所得CuO的形貌。

3.1.2 CuO 形貌不同的 CuO/PG 纳米复合材料的 TEM 测试

采用表1的条件分别制得了CuO形貌不同四种(1#,2#,3#,4#)的CuO/PG纳米复合材料,其TEM结果如图2所示,图内为对应的HRTEM结果。

由图2可见,片状、棒状纳米CuO均匀分布在PG的表面上,平均粒径分别约99 nm×136 nm和171 nm×307 nm(图2a,图2b);棒状纳米CuO在PG的表面上相互堆积在一起,其平均粒径约12 nm×7 nm(图2c);球状纳米CuO在PG的表面上分散最好,平均粒径为4 nm(图2d)。这证实了通过负载可以解决纳米CuO分散性的问题。同时,球状纳米CuO具有最好的分散性,这是因为球状纳米CuO制备温度最高,在高温环境下,水解产生CuO的过程较快,更多的CuO负载到PG上。所以,PG表面上CuO的生长位点较多,CuO的分散性最好。另外,与纳米CuO相比,CuO/PG纳米复合材料中CuO的粒径变小了,这是因为PG存在下,CuO晶体的生长受

PG的空间位阻的影响,从而缩减了CuO颗粒的尺寸。

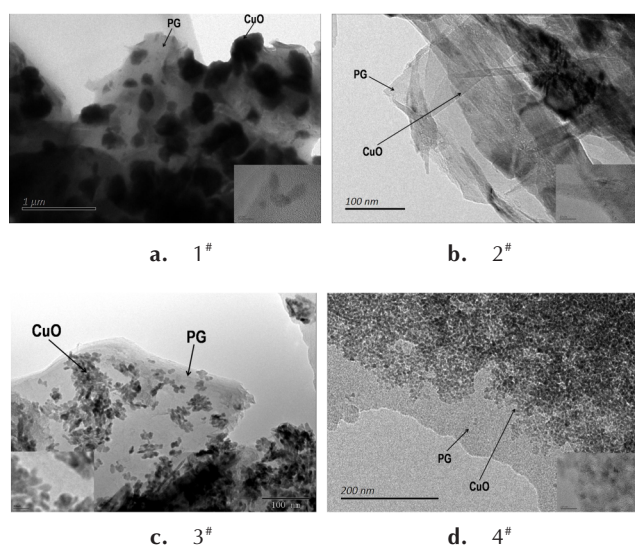


图2 CuO形貌不同的CuO/PG纳米复合材料的TEM图谱

Fig.2 TEM images of CuO/PG nanocomposites with different CuO morphologies

四种样品的EDS图谱基本一致,其中1#样品的EDS图谱如图3所示。

从图3e中可以看出,CuO/PG纳米复合材料表面元素主要由C,O,Cu组成,说明PG片层上确实负载了一定量的纳米CuO。并且,从EDS面扫(图3a,图3b,图3c)结果可以看出,纳米CuO均匀地分布在PG表面,没有出现元素聚集现象,进一步证明复合材料能改善CuO的分散性。

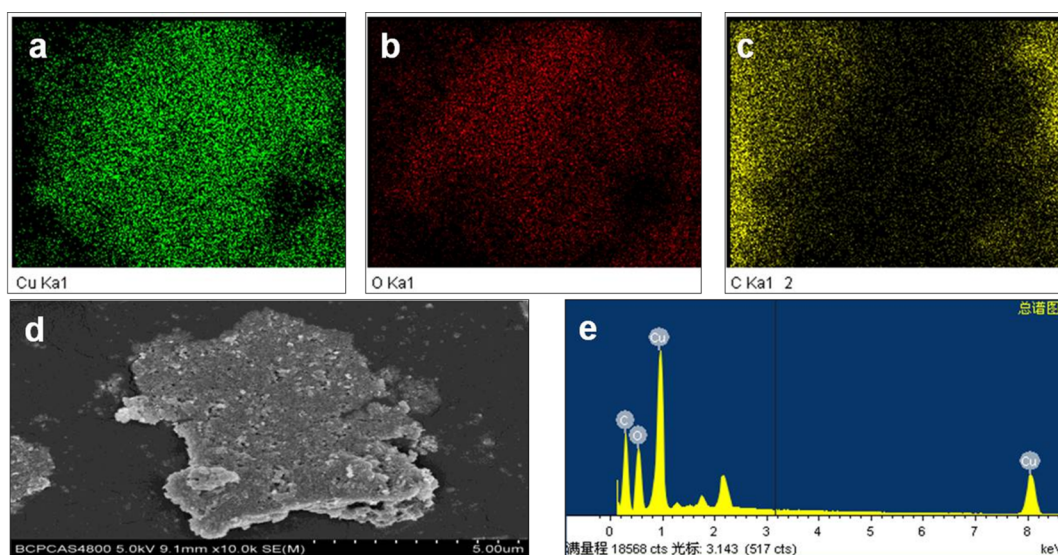


图3 1#样品的EDS图谱

Fig.3 EDS images of 1# sample

3.1.3 CuO 形貌不同的 CuO/PG 纳米复合材料的 XRD 测试

四种 CuO/PG 纳米复合材料的 XRD 曲线如图 4 所示。图 4 中 32.8° 、 35.59° 、 38.78° 、 48.81° 、 53.52° 、 58.37° 、 61.53° 、 66.31° 和 68.14° 出现的衍射峰分别对应单斜晶纳米 CuO(1 1 0)、(0 0 2)、(2 0 0)、(2 0 -2)、(0 2 0)、(2 0 2)、(1 1 -3)、(3 1 -1) 以及 (2 2 0) 晶面。没有观察到其他的杂峰, 表明复合材料中纳米 CuO 的纯度较高。另一方面, 1# 样品在 26.11° 附近出现的宽峰对应于 PG 的 (002) 晶面, 同样 2#、3# 和 4# 样品也有相同的特征峰, 这证明成功制备了 CuO 形貌不同的 CuO/PG 纳米复合材料。由 Scherrer 公式^[30] 可以估算出, 3# 和 4# 样品中纳米 CuO 晶粒的尺寸分别为 10.7 nm (棒状) 和 6.03 nm (球状)。由于通过 XRD 计算得到的是 CuO 晶粒的尺寸, 而不是 CuO 晶体的尺寸, 因此 XRD 计算结果会与 TEM 存在一定的差异。

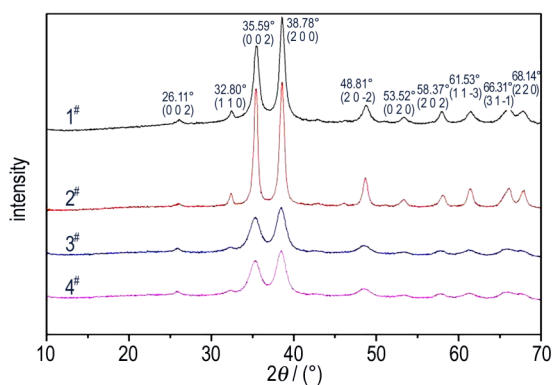


图 4 CuO 形貌不同的 CuO/PG 纳米复合材料的 XRD 图谱
Fig.4 XRD patterns of CuO/PG nanocomposites with different CuO morphologies

3.1.4 CuO 形貌不同的 CuO/PG 纳米复合材料的 BET 测试

不同形貌的纳米 CuO 和四种 CuO/PG 纳米复合材料的 N_2 吸脱附曲线如图 5 所示, 四种 CuO/PG 纳米复合材料的孔径分布曲线如图 6 所示。根据图 5a 和图 5b 分别计算得到不同形貌的纳米 CuO 和四种 CuO/PG 纳米复合材料的比表面积, 见表 2。

从图 5b 中可以看出, CuO/PG 纳米复合材料的吸脱附等温线属于典型的 IV 型吸脱附等温线。随着相对压力的增加, 吸附量也迅速增加, 并且具有 H3 特征滞后环^[31]。根据图 6, CuO/PG 纳米复合材料的孔径分布在 2~50 nm, 这说明 CuO/PG 纳米复合材料是一种介孔材料。根据表 2 可知, 与纳米 CuO 的比表面积相

比, CuO/PG 纳米复合材料的比表面积明显增大。

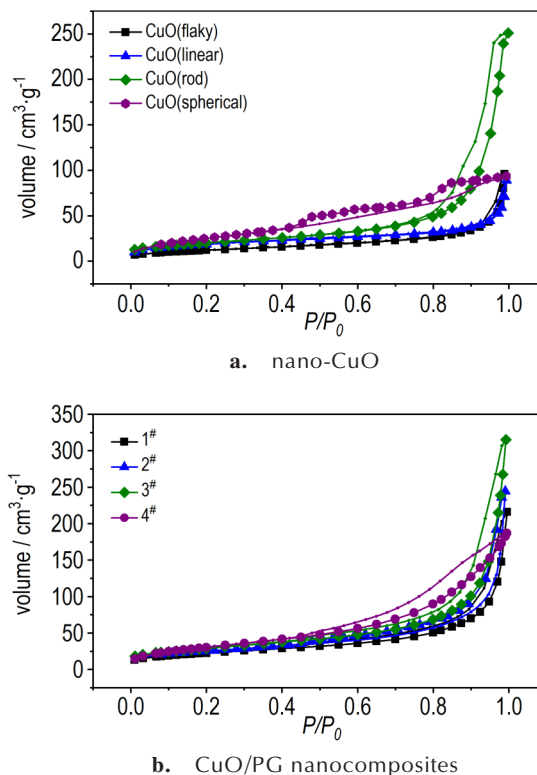


图 5 不同形貌的纳米 CuO 及四种 CuO/PG 纳米复合材料的 BET 曲线

Fig.5 BET curves of nano-CuO and CuO/PG nanocomposites with different CuO morphologies

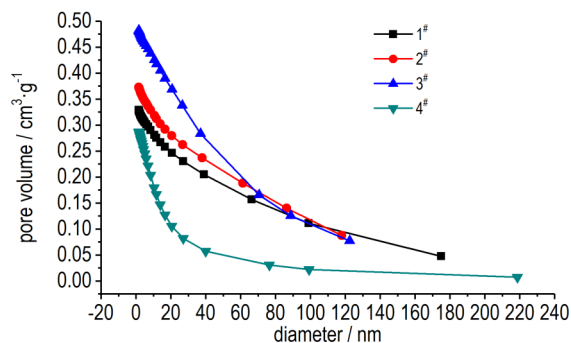


图 6 四种 CuO/PG 纳米复合材料的孔径分布曲线

Fig.6 Pore size distribution curves of CuO/PG nanocomposites with different CuO morphologies

3.2 CuO 形貌不同的 CuO/PG 纳米复合材料对 AP 热分解的催化作用

3.2.1 四种 CuO/PG 纳米复合材料对 AP 的热分解性能的影响

不同形貌的纳米 CuO 与 AP 共混物及四种 CuO/PG 纳米复合材料与 AP 共混物的 DSC 曲线如图 7 所示。

表 2 不同形貌的纳米 CuO 和四种 CuO/PG 纳米复合材料的比表面积

Table 2 Specific surface areas of nano-CuO and CuO/PG nanocomposites with different CuO morphologies

samples	specific surface area / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
flaky nano-CuO	44.00
linear nano-CuO	66.88
rod nano-CuO	71.84
spherical nano-CuO	97.21
1 [#]	81.39
2 [#]	89.25
3 [#]	103.73
4 [#]	115.25

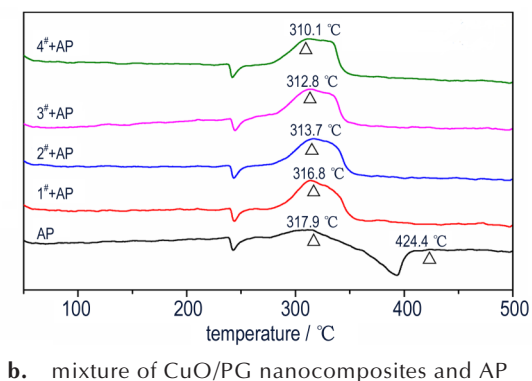
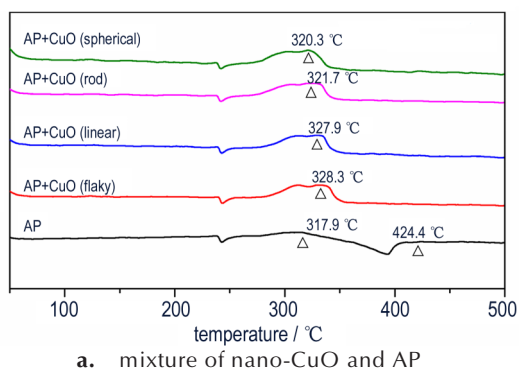


图 7 不同形貌的纳米 CuO 与 AP 及四种 CuO/PG 纳米复合材料与 AP 混合物的 DSC 曲线

Fig.7 DSC curves of mixture of nano-CuO and AP, and mixture of CuO/PG nanocomposites and AP with different CuO morphologies

对比图 7a 和图 7b 可以看出,对相同形貌的纳米 CuO 和 CuO/PG 纳米复合材料,CuO/PG 纳米复合材料使 AP 的高温分解放热峰温度下降较多,对 AP 热分解催化的效果较好。由图 7b 中可以看出,AP 和 CuO/PG/AP 纳米复合材料在 244 °C 均出现了一个吸收峰,这是由于 AP 由单斜晶体向立方晶体的转换引起的^[27],表明

这四种 CuO/PG 纳米复合材料对 AP 的晶型转变过程几乎没有影响。AP 会发生低温(317.9 °C)和高温(424.4 °C)分解^[27],但四种 CuO/PG 纳米复合材料与 AP 的混合物均只出现了一个分解峰,这说明四种 CuO/PG 纳米复合材料对 AP 分解都有一定的促进作用,使 AP 的高温分解和低温分解同时进行,集中放热。从图 7b 中可以看出,4[#]使 AP 的高温分解放热峰温度下降到 310.1 °C,下降最多,即 4[#]对 AP 热分解的催化效果最好。这主要由于 4[#]中 CuO 粒径最小,可以在 PG 上更加均匀的分布,且比表面积最大,所以催化效果最好。

3.2.2 CuO/PG 纳米复合材料催化 AP 热分解的机理分析

根据图 7,CuO/PG 纳米复合材料对 AP 热分解具有较好的催化效果。因为决定 AP 分解快慢的因素是 ClO_4^- 与 NH_4^+ 之间的电子转移^[28]。在催化 AP 热分解的过程中,过渡金属氧化物会对电子转移起到加速的作用。金属离子带正电,会促进 ClO_4^- 将电子释放出来,然后逐渐向 NH_4^+ 中转移。同时,因为 PG 的导电性能非常优异,使得 CuO/PG 纳米复合材料的导电能力进一步加强,电子转移速率也会变得更快。

另一方面,催化剂的比表面积会在很大程度上影响着其催化性能。在对 AP 的热分解进行催化时,较大的比表面积更大,会产生更多的活性位点^[29],AP 分解过程中产生的大量气体产物就会更容易被吸附,使得其气体的浓度变得更大,促进气体之间的化学反应,进而促进 AP 的热分解。PG 具有多孔性,其比表面积较大,催化活性位点较多;同时 PG 具有较好的导热能力,使得 AP 热分解过程的热量传递变得更好,对 AP 热分解过程起到更好的促进作用。故分析 CuO/PG 纳米复合材料催化 AP 热分解的原理如图 8。

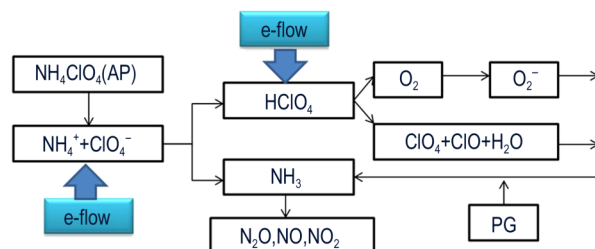


图 8 CuO/PG 纳米复合材料催化 AP 热分解原理图

Fig.8 Principle diagram of the thermal decomposition of AP catalyzed by CuO/PG nanocomposites

4 结论

采用络合沉淀法制备了 CuO 形貌不同的 CuO/

PG 纳米复合材料并对其进行了表征, 研究了其对 AP 热分解性能的影响, 得到了以下结论:

(1) 1[#]、2[#]、3[#]和 4[#]四种 CuO/PG 纳米复合材料中对应的片状、线状、棒状、球状纳米 CuO 平均粒径分别约为 99 nm×136 nm、171 nm×307 nm、12 nm×7 nm 和 4 nm。

(2) 与纳米 CuO 相比, CuO 形貌相同的 CuO/PG 纳米复合材料比表面积较大。1[#]、2[#]、3[#]、4[#]四种 CuO/PG 纳米复合材料的比表面积分别为 81.39 m²·g⁻¹、89.25 m²·g⁻¹、103.73 m²·g⁻¹和 115.25 m²·g⁻¹。

(3) CuO 形貌不同的 CuO/PG 纳米复合材料均对 AP 热分解有明显的催化效果, 其中 4[#]对 AP 热分解催化效果最好, 使 AP 的高温分解放热峰温度下降至 310.1 °C。

参考文献:

- [1] Christy A J, Nehru L C, Umadevi M. A novel combustion method to prepare CuO nanorods and its antimicrobial and photocatalytic activities [J]. *Powder Technology*, 2013, 235 (2): 783-786.
- [2] Derekyaya F B, Kutar C, Güldür Çiğdem. Selective CO oxidation over ceria supported CuO catalysts [J]. *Materials Chemistry & Physics*, 2009, 115(2): 496-501.
- [3] 郝嘎子, 刘杰, 高寒, 等. 纳米 CuO 的制备及其对 AO 热分解的催化作用 [J]. *火炸药学报*, 2015, 38(4): 18-21, 26.
HAO Ga-zi, LIU Jie, GAO Han, et al. Preparation of nano-sized CuO and its catalytic effect on the thermal decomposition of AP [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2015, 38(4): 18-21, 26.
- [4] 刘磊力, 李凤生, 杨毅, et al. 纳米铜粉对高氯酸铵热分解的影响 [J]. *无机化学学报*, 2005, 21(10): 1525-1530.
LIU Lei-li, LI Feng-sheng, YANG Yi, et al. Effect of nanometer Cu powder on thermal decomposition of ammonium perchlorate [J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2005, 21 (10): 1525-1530.
- [5] Xie G. The study of morphology control and catalytic performance of nano/micro oxides and sulfides [D]. Northwestern University, 2006.
- [6] 罗元香, 陆路德, 李孝恒, 等. 纳米 CuO 的制备及其对 NH₄ClO₄ 热分解的催化性能 [J]. *无机化学学报*, 2002, 18(12): 1211-1214.
LUO Yuan-xiang, LU Lu-de, Li Xiaoheng, et al. Synthesis of nanocrystalline CuO and its catalytic activity on the thermal decomposition of NH₄ClO₄ [J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2002, 18(12): 1211-1214.
- [7] 闫波, 王新, 邵纯红, 等. 纳米氧化铜的制备及常温脱硫效能研究 [J]. *无机化学学报*, 2007, 23(11): 1869-1874.
YAN Bo, WANG Xin, SHAO Chun-hong, et al. CuO Nanoparticles: Preparation and desulfurization performance at normal temperature [J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2007, 23(11): 1869-1874.
- [8] Zhang W, Ding S, Yang Z, et al. Growth of novel nanostructured copper oxide (CuO) films on copper foil [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2006, 291(2): 479-484.
- [9] Ahmadi S J, Sadjadi S, Hosseinpour M, et al. Granulated copper oxide nano-catalyst: a novel and efficient catalyst for C—N cross-coupling of amines with iodobenzene [J]. *Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly*, 2011, 42(8): 801-806.
- [10] El-Nahhal I M, Zourab S M, Kodeh F S, et al. Nanostructured copper oxide-cotton fibers: synthesis, characterization, and applications [J]. *International Nano Letters*, 2012, 2(1): 1-5.
- [11] Fertassi M A, Alali K T, Liu Q. Catalytic effect of CuO nanoplates, a graphene (G)/CuO nanocomposite and an Al/G/CuO composite on the thermal decomposition of ammonium perchlorate [J]. *Rsc Advances*, 2016, 6(78): 74155-74161.
- [12] Chae H K, Siberio-Pérez D Y, Kim J, et al. A route to high surface area, porosity and inclusion of large molecules in crystals [J]. *Nature*, 2004, 427(6974): 523-527.
- [13] Chen X C, Wei W, Lv W, et al. A graphene-based nanostructure with expanded ion transport channels for high rate Li-ion batteries [J]. *Chemical Communications*, 2012, 48 (47): 5904-5906.
- [14] Ding X, Huang Z, Shen W, et al. Preparation and electrochemical performance of a CuO/graphene composite [J]. *New Carbon Materials*, 2013, 63 (3): 593-593.
- [15] Yoo E, Kim J, Hosono E, et al. Large reversible Li storage of graphene nanosheet families for use in rechargeable lithium ion batteries [J]. *Nano Letters*, 2008, 8(8): 2277-2282.
- [16] McAllister M J, Li J, Adamson D H, et al. Single sheet functionalized graphene by oxidation and thermal expansion of graphite [J]. *Chemistry of Materials*, 2007, 19 (18): 4396-4404.
- [17] Bakare P P, Date S K, Kholam Y B, et al. Mössbauer effect studies on the formation of iron oxide phases synthesized via microwave-hydrothermal route [J]. *Hyperfine Interactions*, 2006, 168(1-3): 1127-1132.
- [18] Fowler J D, Allen M J, Tung V C. Practical chemical sensors from chemically derived graphene [J]. *ACS Nano*, 2009, 3 (2): 301-306.
- [19] Yan J, Fan Z, Wei T, et al. Fast and reversible surface redox reaction of graphene-MnO₂ composites as supercapacitor electrodes [J]. *Carbon*, 2010, 48(13): 3825-3833.
- [20] Wu Y, Liu S, Zhao K. Synthesis of δ-MnO₂ film on FTO glass with high electrochemical performance [J]. *Ionics*, 2015, 22 (5): 1-11.
- [21] Palaniselvam T, Aiyappa H B, Kurungot S. An efficient oxygen reduction electrocatalyst from graphene by simultaneously generating pores and nitrogen doped active sites [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(45): 23799-23805.
- [22] Zhou D, Cui Y, Xiao P W, et al. A general and scalable synthesis approach to porous graphene [J]. *Nature Communications*, 2014(5): 4716-4724.
- [23] Zhang X, Xie Y, Xu F, et al. Shape-controlled synthesis of sub-micro-sized cuprous oxide octahedral [J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2003, 6(11): 1390-1392.
- [24] Guo H L, Xie J L, Zhang S, et al. Influence of nucleating agent on the formation of C₄A₃S [J]. *Journal of Wuhan University of Technology*, 2012, 27(1): 177-180.
- [25] Zhao T, Sun R, Yu S, et al. Size-controlled preparation of silver nanoparticles by a modified polyol method [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*,

- 2010, 366(1-3): 197-202.
- [26] Zhu J, Bi H, Wang Y, et al. CuO nanocrystals with controllable shapes grown from solution without any surfactants[J]. *Materials Chemistry & Physics*, 2008, 109(1): 34-38.
- [27] 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, 447-448(24): 171-177.
- [28] Li N, Cao M, Wu Q, et al. A facile one-step method to produce Ni/graphene nanocomposites and their application to the thermal decomposition of ammonium perchlorate[J]. *Crystengcomm*, 2011, 14(2): 428-434.
- [29] Zeng L, Zhu J. The Effects of preparation methods on the crystal phase and specific surface area of VPO catalysts[J]. *Journal of Molecular Catalysis*, 2003, 17(5): 367-370.
- [30] Ramakrishna A, Murali N, Margarette S J, et al. Studies on structural, magnetic, and DC electrical resistivity properties of $\text{Co}_{0.5}\text{M}_{0.37}\text{Cu}_{0.13}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (M=Ni, Zn and Mg) ferrite nanoparticle systems[J]. *Advanced Powder Technology*, 2018, 29: 2601-2607.
- [31] 陈彦, 张济宇. NaCO_3 催化剂对福建高变质无烟煤比表面及气化反应特性的影响[J]. *化工学报*, 2011, 62(10): 768-2775.
- CHEN Yan, ZHANG Ji-yu. Effects of catalyst loading of NaCO_3 on specific surface area and gasification characteristics of Fujina high-metamorphous anthracite [J]. *CIESC Journal*, 2011, 62(10): 2768-2775.

Preparation of CuO/PG Nanocomposites and Their Effect on the Catalytic Decomposition Performance of AP

DONG Hao-xue, LI Guo-ping, ZHANG Chen-hui, LUO Yun-jun

(School of Materials and Science, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081)

Abstract: To improve the catalytic effect of nano-CuO, the CuO/PG nanocomposites of CuO morphology as flakes, lines, rods and spheres were prepared by complex precipitation method using porous graphene (PG) as carrier. The effect of CuO/PG nanocomposites on the thermal decomposition of ammonium perchlorate (AP) was investigated by DSC and its catalytic mechanism was analyzed. Results show that compared with the nano-CuO with the same morphology, the CuO/PG nanocomposites have larger specific surface area and better catalytic effect on the thermal decomposition of AP. Among four kinds of CuO/PG nanocomposites, the spherical copper oxide has the smallest particle size, about 4 nm and the specific surface area of the composite is the largest, about $115.25 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Therefore, it has the most active catalytic sites and the best catalytic effect on the thermal decomposition of AP, so that the high temperature exothermic decomposition peak temperature of AP decreases to 310.1 °C.

Key words: porous graphene; complex precipitation method; CuO / PG nanocomposites; ammonium perchlorate; catalysis; decomposition

CLC number: TJ55; TB333; O614.12

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2018258



《含能材料》“观点”征稿

为了丰富学术交流形式,及时传递含能材料领域同行们的学术观点和思想,《含能材料》开设了“观点”栏目。“观点”栏目的来稿应观点鲜明、内容新颖、形式上短小精悍。欢迎含能材料各领域的专家积极来稿。来稿时请附个人简介及主要研究工作介绍。

《含能材料》编辑部