

文章编号: 1000-324X(2006)02-0303-06

铜 / 碳纳米管复合粒子的制备及其对高氯酸铵 热分解性能研究

崔 平, 李凤生, 周 建, 姜 炜, 杨 毅

(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: 以碳纳米管为载体, 用化学沉积法制备了 Cu/CNTs 复合粒子, 并用 TEM、SEM、FT-IR、XRD、XPS 和 DTA 对其表面形貌、结构及催化性能进行了表征. 结果表明, CNTs 和 Cu 之间无论是简单混合还是复合, 对高氯酸铵 (AP) 的热分解均有催化作用. 与纯 AP 相比, Cu/CNTs 复合粒子中的 AP 高温分解峰温降低 126.3°C , 低温分解峰几乎消失, 表观分解热由 309.92J/g 提高到 711.13J/g ; 与简单混合物相比, 复合粒子中的 AP 高温分解峰温降低 11.4°C , 表观分解热由 494.06J/g 提高到 711.13J/g . 表明 CNTs 与 Cu 的复合处理可显著提高其对 AP 热分解反应的催化作用.

关 键 词: 铜; 碳纳米管; 高氯酸铵; 复合催化

中图分类号: O614 **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, 在 AP 系推进剂中占 70% 左右, 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 的热分解特性与推进剂的燃烧性能密切相关^[1]. 添加催化剂是调节推进剂燃烧性能的有效方法, 纳米 Cu 粒径小、比表面积大、反应活性中心多, 使其在催化等方面具有与普通材料不同的优异性质, 在固体推进剂中应该显示出其较强的催化特性^[2]. 但纳米粒子极易发生团聚, 不易与推进剂的其他组分均匀混合^[3], 这就难以发挥纳米粒子粒径小、比表面大的优异特性, 影响了它的实际使用效果. 碳纳米管所拥有的纳米级管腔结构^[4]、较高的表面积及类石墨的结构和性质, 决定了它可以成为一种优异的载体材料^[5]. 由于碳管之间的相互支撑^[6], 阻止了纳米金属粒子间的相互团聚, 可以使金属粒子的催化性能得到有效发挥.

本文采用化学沉淀法制备出 Cu/CNTs 复合粒子, 并对复合粒子的结构特点进行了分析表征, 同时研究了复合粒子对 AP 热分解的催化性能影响.

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

收稿日期: 2005-03-09, 收到修改稿日期: 2005-06-07

基金项目: 国家自然科学基金 (50306008); 江苏省自然科学基金 (BK2003421); 总装预研基金 (41328030507)

作者简介: 崔 平 (1964-), 男, 博士, 副教授. E-mail: cokecp@ahut.edu.cn; njlgcp@sina.com

实验所用试剂为碳纳米管、硫酸铜(化学纯)、氢氧化钠(分析纯)、乙二胺四乙酸二钠(EDTA)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、高氯酸铵(大连氯酸钾厂)等. 碳纳米管与复合粒子的形貌及结构用扫描电镜(JEOL35)、透射电镜(日本H-600型)、X射线衍射光谱仪(D8ADVANCE, 德国Bruker公司)、红外光谱仪(MB154S, 加拿大波曼公司)、德国贝克库漫尔特公司SA3100型比表面孔容孔径分析仪来测定; 复合粒子热分析在日本Shimadzu公司DTA 50型差示热分析仪上进行, 升温速度为20°C/min, 铝质池.

2.2 碳纳米管的提纯及Cu/CNTs复合粒子制备

为除去碳纳米管表面残留的催化剂粒子及无定型炭等杂质, 用浓硝酸和浓硫酸的混合液在100°C冷却回流2h后, 用蒸馏水清洗至中性, 干燥.

采用化学沉淀法制备Cu/CNTs复合粒子. 过程如下: 配制一定浓度的CuSO₄·4H₂O、KBH₄和NaOH溶液, 将KBH₄和NaOH溶液按比例混合. 在CuSO₄·4H₂O溶液中加入适量经过提纯的碳纳米管、络合剂EDTA和分散剂PVP, 于50°C条件下加热搅拌, 使碳纳米管充分分散后, 在快速搅拌下缓慢加入KBH₄和NaOH混合溶液, 继续反应30min后, 洗涤、过滤、干燥, 所得产物即为Cu/CNTs复合粒子.

KBH₄是一种强还原剂, 可以在水溶液中将Cu²⁺还原为单质铜, 但KBH₄稳定存在的条件是碱性环境, 因此溶液中要加入一定比例的NaOH, 一般以 $n_{\text{NaOH}}/n_{\text{KBH}_4}=3$ 较为适宜. KBH₄与CuSO₄的还原反应方程式为:



但Cu²⁺在碱性环境中, Cu²⁺+2OH⁻=Cu(OH)₂反应生成Cu(OH)₂, Cu(OH)₂很不稳定, 易分解为Cu₂O和水, 因此需要加入Cu²⁺的络合剂, 以免在生成的铜粉中有Cu₂O存在: 4OH⁻+EDTA=4H₂O+EDTA⁴⁻, EDTA⁴⁻与Cu²⁺生成[Cu(EDTA)]²⁻, 使溶液中的[Cu²⁺]浓度大幅度下降, 从而避免Cu(OH)₂和Cu₂O的生成, 得到高纯度的铜粉. 生成的铜粉沉积在碳纳米管的表面, 形成Cu/CNTs复合粒子, 见图5(c)所示.

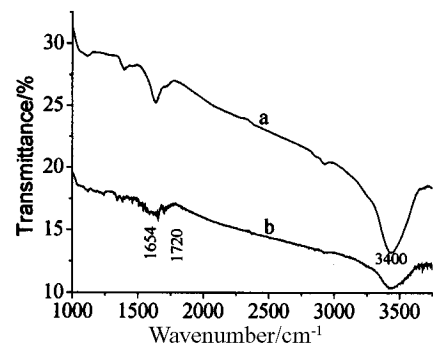


图1 碳纳米管的红外吸收光谱

Fig. 1 FT-IR patterns of carbon nanotubes

(a) Carbon nanotubes unmodified; (b) Carbon nanotubes purified by acid

减弱. 在高温条件下, 浓硝酸将分解, 并放出NO₂和自由氧^[7], 这些氧原子与碳结合在碳纳米管表面形成O=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^[8], 当以化学沉积法

3 结果和讨论

3.1 红外光谱分析

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1红外谱图所示.

由红外谱图可见, 经过酸氧化处理的碳纳米管在波数为1720cm⁻¹处出现了羧基峰, 而未经处理的碳纳米管在此处没有吸收峰; 经过酸处理的碳纳米管在3400cm⁻¹处的羟基峰

制取 Cu/CNTs 复合粒子时, 碳纳米管不能在溶液中有有效的分散, 使得金属铜不能均匀沉积在其表面. 经过酸氧化处理后的碳纳米管表面产生了羧基官能团, 有利于改善 CNTs 在溶液中的分散性.

3.2 碳纳米管的比表面分析

碳纳米管的外径在几十纳米, 长度多为数百微米, 使得碳纳米管有较大的比表面积. 由表 1 可知, 经过酸氧化处理后, 碳纳米管的比表面达到了 $48.688 \text{ m}^2/\text{g}$, 而未提纯碳纳米管的比表面为 $22.265 \text{ m}^2/\text{g}$, 主要是由于未经氧化处理的 CNTs 端口是封闭的, 而经过酸氧化处理后, 大部分的催化剂及石墨粒子被除去, 同时 CNTs 的端口也被打开, 其所具有的独特的管状结构使得比表面积增加. 同时由表 1 可以看出, 复合粒子的比表面与碳纳米管相比明显增加, 主要是由于沉积金属 Cu 后, 碳纳米管表面变得凹凸不平, 从而使比表面增大.

表 1 CNTs 及 Cu/CNTs 复合粒子的比表面积

Table 1 Surface area of CNTs and Ni/CNTs composite particles

Sample	Unmodify	Purify	Composite particles
Surface area/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	22.265	48.688	65.751

3.3 X射线衍射分析

采用 X 射线衍射仪对碳纳米管及其所负载的金属 Cu 纳米材料的晶体结构进行了分析. 如图 2 中 a, b 所示. 由曲线 a 可知, 在 2θ 为 26.48° 及 44.6° 处, 出现了碳纳米管的宽化衍射峰, 表明其纳米结构的长程有序度较差. 由 b 可知, 在 2θ 为 43.78° , 50.42° 有宽化衍射峰, 分别对应晶面间距 (d) 为 2.458, 1.808 与 Cu(111), Cu(200) 晶面的标准卡片值相吻合, 说明纳米 Cu 呈面心立方结构.

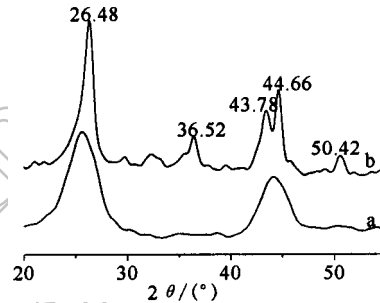


图 2 碳纳米管 (a) 及复合粒子 (b) 的 X 射线衍射图谱

Fig. 2 XRD patterns of carbon nanotube (a) and copper-coated carbon nanotube (b)

3.4 光电子能谱分析

图 3 是 Cu/CNTs 复合粒子的 XPS 谱图.

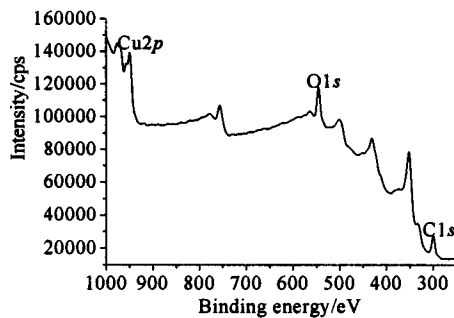


图 3 复合粒子的光电子能谱

Fig. 3 XPS pattern of copper-coated carbon nanotube

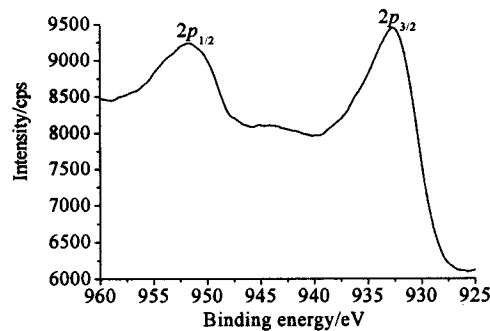


图 4 Cu 2p 的光电子能谱

Fig. 4 XPS pattern of Cu 2p

从图中可以看出存在元素 C、O、Cu 的吸收峰. 通过 XPS 表面元素分析, 获得复合粒子的表面元素组成, C、O、Cu 三种元素的含量分别为 49.08%、32.55%、18.37%. 采用原子吸收分光光度计对复合粒子进行元素分析, 结果表明复合粒子中 Cu 的含量为 42.68%. 由图 4 中 $\text{Cu}2p_{3/2}$ 元素的电子结合能的谱图, 可以看出 Cu 元素 2p 能级电子结合能分别为 932.7 和 952.4, 而纯金属 Cu 原子 2p 能级电子结合能为 932.4 和 952.2eV, 由此可知 Cu 元素的电子结合能没有发生明显的化学位移, 因此复合粒子中主要是以单质铜为主.

3.5 碳纳米管及 Cu/CNTs 复合粒子的电镜表征

用 TEM 和 SEM 分别对 CNTs 和 Cu/CNTs 复合粒子的形貌进行了表征, 结果如图 5 所示. 从图 5 中 a 可看出, 经过提纯的碳纳米管表面光滑, 但仍有少量颗粒状的无定形炭、催化剂粒子等存在. 对比 b、c 可知, 纯碳纳米管表面存在少量杂质且比较光滑而沉积铜的碳纳米管表面则比较粗糙. 由 X 射线能谱分析 (EDS) 可知, 碳纳米管表面的物质主要是 Cu 和 O, 氧主要来源于碳纳米管在经过酸氧化处理后所产生的含氧官能团以及其中所含的水分.

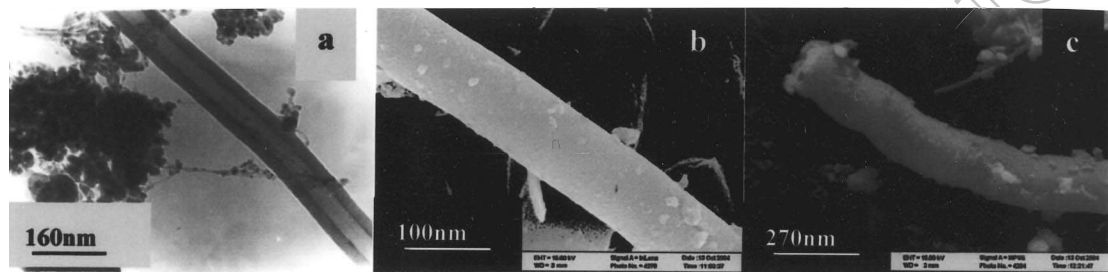


图 5 碳纳米管 (a、b) 及沉积铜的碳纳米管 (c) TEM 和 SEM 照片

Fig. 5 TEM and SEM images of CNTs (a, b) and copper-coated CNTs(c)

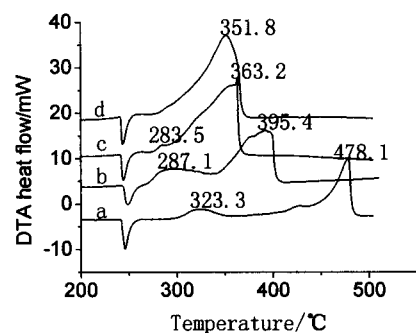


图 6 不同样品的 AP 热分解曲线

Fig. 6 AP thermal decomposition patterns of different samples

(a) Pure AP; (b) Cu and AP; (c) Mixing sample of CNTs and Cu and AP; (d) Mixing sample of Cu/CNTs and AP

的晶型转变没有明显的影响. Cu、CNTs 的添加对 AP 晶型转变及低温热分解也没有明显催化作用, 但能使 AP 分解反应的起始温度、高温分解峰温度及 AP 分解的终止温度下降, 尤其是高温分解峰温度下降显著, 加入 Cu、CNTs 粒子后, AP 的高温分解温度降低 114.9°C; 而相同比例的 Cu/CNTs 复合粒子则使 AP 的高温分解峰温降低 126.3°C, 低温分解峰基本消失, 表明 Cu 和 CNTs 对 AP 的热分解具有一定的催化作用, 而 Cu/CNTs 复合粒

3.6 Cu/CNTs 复合粒子对 AP 的热分解性能研究

为了分析复合粒子的热分解性能, 我们分别测定了纯 AP、Cu/AP 复合粒子和 Cu、CNTs、AP 简单混合样以及同一比例的 AP 与 Cu/CNTs 复合粒子混合样品的 DTA 热分解曲线, 结果如图 6 中曲线 a~d 所示. 由曲线 a 可见, AP 的热分解可分为三个过程: 由斜方晶系转变为立方晶系 (约 243°C)、低温分解 (350°C 以下) 和高温分解 (400~490°C 之间). Cu 与 AP 复合后, Cu 的催化使 AP 的低温分解峰和高温分解峰温度提前 (分别为 36.2 和 82.7°C), 而且低温分解峰温变宽, 分解时间延长, 但对 AP

子比 Cu 和 Cu 与 CNTs 简单复合表现出更好的对 AP 热分解的催化性能。

从表观分解热的角度来看, 上述 4 个样品 (a~d) 的表观分解热分别为 309.92、389.54、494.06 和 711.13 J/g, 与上述 4 个样品的高温分解峰温的变化规律相对比可以看出, 样品的高温分解峰温提前得越多, 表观分解热越大, 这主要是由于高温分解峰温越低, AP 放热越集中, 放热量越大, 这也说明了 Cu 与 CNTs 复合后可以进一步提高其对 AP 热分解的催化性能。AP 热分解机理一般认为: AP 低温热分解阶段主要是固-气多相反应, 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 接着发生系列反应, 产物有 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^[9~11]。氮氧化合物容易与 Cu 反应^[12]: $4\text{Cu} + 2\text{NO} = 2\text{Cu}_2\text{O} + \text{N}_2$ 、 $2\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{NO} = 4\text{CuO} + \text{N}_2$, 在 AP 分解的高温 and 低温阶段均产生氮氧化合物, 因此, 纳米 Cu 通过催化 AP 分解产物中氮氧化合物的分解, 促进了 AP 的分解反应; 同时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, 而且碳管之间的相互支撑, 阻止了沉积在碳管表面的纳米金属粒子间的相互团聚, 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, 有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。

4 结论

采用化学沉积法制备了 Cu/CNTs 复合粒子, 在 Cu、CNTs 和 AP 混合比例一定的条件下, Cu/CNTs 复合粒子使 AP 的高温分解峰温降低 126.3°C, 低温分解峰消失, 表观分解热增加了 401.12 J/g, 而简单混合样使 AP 的高温分解峰温降低 114.9°C, 表观分解热增加了 184.14 J/g, 因此 Cu/CNTs 复合粒子对 AP 热分解的催化性能优于 Cu、CNTs 和 AP 简单混合。

参考文献

- [1] Feng H T, Mintz K J, Augsten R A, et al. *The mochim Acta*, 1998, **3(11)**: 105-110.
- [2] 刘磊力, 李凤生, 谈玲华, 等. 应用化学, 2004, **21(5)**: 488-492.
- [3] 李凤生. 特种超细粉体制备技术及应用, 第一版. 北京: 国防工业出版社, 2002. 115-127.
- [4] Iijima S. *Nature*, 1991, **354**: 56-58.
- [5] Che G L, Lakshmi B B, Fishex E R, et al. *Nature*, 1998, **393**: 346-351.
- [6] 李家麟, 陈金毅, 贾志杰, 等. 21 世纪可持续发展之环境保护, 第七届海峡两岸环境保护学术研讨会论文集 (上卷). 武汉: 武汉大学出版社, 2000. 455-459.
- [7] 王正元, 贾志杰, 张增民, 等. 炭素技术, 1999, **(5)**: 14-16.
- [8] Zhang Y, Zhang H B, Lin G D, et al. *Applied Catalysts A: General*, 1999, **187**: 213-214.
- [9] Bircumshaw L L, Newman B H. *Proc. Roy. Soc.*, 1954, **227**: 115-120.
- [10] Rosser W A, Inami S H. *Combus Flame*, 1968, **12(5)**: 427-432.
- [11] Jacobsetc P W M. *Combus Flame*, 1969, **13(4)**: 419-424.
- [12] 江 治, 赵凤起. 推进技术, 2002, **23(3)**: 258-263.

Preparation of Cu /CNTs Composite Particles and Thermal Decomposition Behavior of Ammonium Perchlorate

CUI Ping, LI Feng-Sheng, ZHOU Jian , JIANG Wei, YANG Yi

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

Abstract: The Cu/CNTs composite particles were prepared by the chemistry sediment method and using the carbon nanotubes as the carrier. The composite particles obtained were characterized by SEM, TEM. To analyze the catalytic effect of Cu/CNTs composite particles on the thermal decomposition of AP in the composite particles , the comparison sample by simply mixing Cu particles and CNTs particles with AP respectively was prepared and DTA experiments were used to characterize their catalytic performance . Results indicate that the catalytic performance of Cu/CNTs composite particles is superior to that of the simply mixed sample. Compared with the simply mixed sample of Cu and CNTs and AP, the peak temperature of high temperature decomposition of Cu/CNTs composite particles decreases 11.4°C, and the total heat release improves from 494.06J/g to 711.13J/g. It is shown that the catalytic performance of Cu and CNTs on the thermal decomposition of AP can be improved by composition.

Key words copper; carbon nanotube; ammonium perchlorate; catalyst performance