

纳米 CuO 的制备及对 NH_4ClO_4 热分解的催化性能

罗元香 陆路德* 刘孝恒 杨绪杰 汪 信

(南京理工大学化工学院, 南京 210094)

研究了快速液相沉淀条件对纳米 CuO 结构和形貌的影响。并用热分析法考察了不同形貌的纳米 CuO 对高氯酸铵(AP)分解的催化作用。结果表明, 当反应物 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 和 NaOH 的浓度均增大到 $1.00\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 或者反应介质乙醇和水的体积比增大到 3:1 时, 纳米 CuO(111)晶面的 XRD 峰强度弱于其(111)晶面的 XRD 峰强度; 用 Na_2CO_3 作沉淀剂可获得平均粒径 11nm 的球形 CuO, 但团聚严重, 添加聚乙二醇(PEG)可改善其分散性。不同形貌的纳米 CuO 均能强烈催化 AP 的分解, 其中分散性良好的球形纳米 CuO, 催化活性最强, 可使 AP 的高温分解温度降低 99.13°C , 分解放热量由 $590.12\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$ 增至 $1380\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

关键词: 快速沉淀法 纳米氧化铜 催化 高氯酸铵分解
分类号: O614.121

对纳米 CuO 的制备及其不寻常的电、磁、催化特性已有广泛研究。Matijevic 等^[1]用控制双射流的液相沉淀技术(CDJP)制备了分散性良好的纳米级球形 CuO 和亚微米级椭圆形 CuO。并且发现老化和反应温度影响纳米 CuO 的形貌。Hong Z. S. 等^[2]用醇热法制备了平均粒径 11nm 的球形 CuO, 但制备过程需要高压设备和大量的有机溶剂, 而且产物分散性也有待改善。

在固体推进剂领域, CuO 是一种重要的燃速催化剂, 洪伟良等^[3]采用低温固相配位化学反应研制了以(111)面计算平均粒径为 26nm 的不规则 CuO, 但团聚较严重, 未进一步研究其对 AP 的催化性能。而 AP 作为复合固体推进剂的高能组分, 含量占 60%~80%的比例, 其热分解特性与推进剂燃烧特性密切相关, 为此许多学者研究了多种催化剂对 AP 热分解的催化作用以预估其对推进剂的催化效果^[4,5]。2000 年, 张汝冰等^[6]用喷雾热解法制备了平均粒径 30~50nm 的针状 CuO, 并用高能球磨法使纳米 CuO 嵌入或粘附于 AP 晶体表面而形成复合粒子, 从而使 AP 分解温度降低, 速度加快, 分解总放热量增至 $774.01\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$ 。但这种方法设备较复杂, 成本较高, 不易实现工业化生产。有关纳米 CuO 结构

和形貌等的研究报道也较少。而且至今未见报道纳米 CuO 的形貌对 AP 分解催化性能的影响。为了获得分散性较好、对 AP 热分解催化性能更高的纳米级 CuO, 进一步探索其在固体推进剂中的应用前景, 本文采用快速液相沉淀法制备了 CuO 纳米材料。研究了快速液相沉淀条件对纳米 CuO 结构和形貌的影响。并用热分析法考察了不同形貌的纳米 CuO 对 AP 分解的催化作用。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

主要试剂: $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 、NaOH、 Na_2CO_3 均为分析纯(上海试剂四厂生产); NH_4ClO_4 (分析纯, 上海试剂二厂生产); $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ (平均分子量 20000)(日本进口, 广州南方化玻公司分装)。

晶体结构采用 Bruker D8 型 X 粉末射线衍射仪(XRD)测定, 铜靶, $K\alpha$, 40kV/40mA。形貌采用 H-800 型(日本日立公司)透射电镜(TEM)进行观测。热分析使用 Shimadzu DTA-TG-50 型(日本岛津公司)热分析仪。

1.2 CuO 纳米晶体的制备

分别配制浓度为 $0.50\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 和

收稿日期: 2002-09-10。收修改稿日期: 2002-11-01。

国防科工委重点基金资助项目(No. J1800E004)。

* 通讯联系人。E-mail: lulude@mail.njust.edu.cn

第一作者: 罗元香, 女, 37 岁, 博士生; 研究方向: 火炸药用纳米材料。

0.50 mol · L⁻¹ 的 NaOH 水溶液。室温下, 将 120 mL 的 NaOH 水溶液迅速倒入 60 mL 的 Cu(NO₃)₂ 水溶液中, 同时搅拌, 老化 20 min, 过滤、洗涤、真空干燥后分成两份, 分别在 250℃ 和 100℃ 热处理 3 h 得黑色 CuO 纳米晶体, 依次记为 A# 和 A。为了研究合成条件对纳米 CuO 结构和形貌的影响, 分别改用 Na₂CO₃ 水溶液以及添加少量 PEG 的 Na₂CO₃ 水溶液 (PEG 量为 Cu(NO₃)₂ 的 5% (wt)) 作沉淀剂, 制备了样品 B 和 C (仅在 250℃ 热处理 3 h), 并在样品 C 实验条件的基础上, 将老化时间增至 2 h 制备了样品 D。此外, 还分别改变了反应物浓度、反应介质等合成条件进行了样品的制备。

1.3 高氯酸铵催化分解的测定

高氯酸铵催化分解由热分析仪测定。AP 的平均粒径约 100 μm, AP 和催化剂 CuO 的质量比为 98:2, 差热分析和热重分析的试样量分别约 1.5 mg 和 1.0 mg, 升温速率为 20℃ · min⁻¹, N₂ 气氛, 样品装在常压开口铝坩埚里。根据 AP 热分解温度的变化程度和热分解总放热量衡量催化剂的活性。

2 结果与讨论

2.1 XRD 测试结果分析

图 1 是 CuO 样品 A#、A、B、C、D 的 XRD 图。根据 Scherrer 公式以 (111) 晶面计算的原始平均粒径依次为 23 nm、19 nm、11 nm、13 nm 和 14 nm。由图 1 和计算结果可以看出, CuO 均为单斜晶系; 处理温度升高引起晶粒的生长; 沉淀剂不同, 原始平均粒径有较大的差异。沉淀剂为 Na₂CO₃ 时, CuO 平均粒径为 11 nm, 而用 NaOH 作沉淀剂其平均粒径为 23 nm。这说明在调控 CuO 原始平均粒径方面, 选 Na₂CO₃ 作

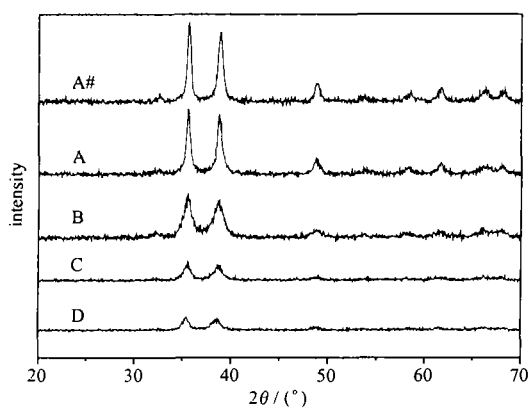


图 1 CuO 样品 A#、A、B、C、D 的 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of CuO samples A#, A, B, C and D

沉淀剂优于 NaOH。但用添加 PEG 的 Na₂CO₃ 水溶液作沉淀剂却使 CuO 的平均粒径略有增加, 这与我们期望的结果相反 (图 1C 和 D)。其余样品的 XRD 测试结果表明, 反应物浓度虽对纳米 CuO 平均粒径的影响不大但影响纳米 CuO (111) 晶面和 (111) 晶面 XRD 峰的相对强度。当反应物 Cu(NO₃)₂ 和 NaOH 的浓度同时增大到 1.00 mol · L⁻¹ 时, 纳米 CuO (111) 晶面的 XRD 峰强度弱于其 (111) 晶面的 XRD 峰强度 (见图 2, 平均粒径以 (111) 面计算从 (a) 到 (e) 依次为 17 nm、17 nm、23 nm、20 nm 和 14 nm)。这可能是由于羟基较易吸附在纳米 CuO 的 (111) 晶面, 抑制了这一晶面的生长速率。在用乙醇和水混合溶液作介质时, 也发现当乙醇和水的体积比增大到 3:1 时, 纳米 CuO (111) 晶面的 XRD 峰强度弱于其 (111) 晶面的 XRD 峰强度 (XRD 图略)。

2.2 TEM 测试结果分析

图 3 是 CuO 样品 A、B、C、D 的透射电镜照片。图 3A 和图 3B 表明, 在水介质中, 用 NaOH 作沉淀剂, 纳米 CuO 原始晶粒定向团聚成分散性良好的纺锤形团粒 (尺寸约为 40 nm × 500 nm); 用 Na₂CO₃ 作沉淀剂, 纳米 CuO 的形貌发生了较大的改变, 由纺锤形转为球形, 虽平均粒径较小, 但团聚严重。为改善其分散性, 研制了样品 C 和 D, 由图 1C 和图 1D 以及图 3C 和图 3D 可以看出, 用添加 PEG 的 Na₂CO₃ 水溶液作沉淀剂虽使 CuO 的平均粒径略有增加, 但其分散性有较明显地改善, 特别是样品 D, 其分散性明显优于样品 B。

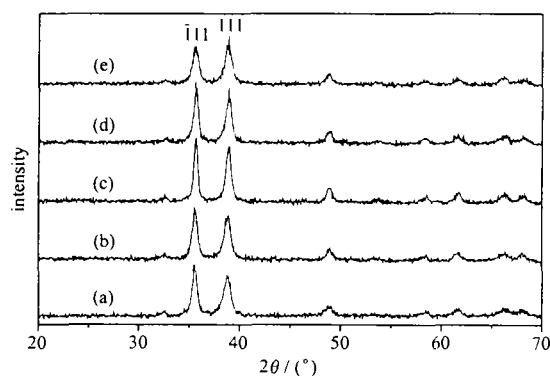


图 2 用不同浓度的 Cu(NO₃)₂ 和 NaOH 制备的 CuO 样品的 XRD 图

Fig. 2 XRD patterns of CuO powders prepared by different concentrations of Cu(NO₃)₂ and NaOH (mol · L⁻¹)
(a) 0.10; (b) 0.25; (c) 0.50; (d) 0.75; (e) 1.00

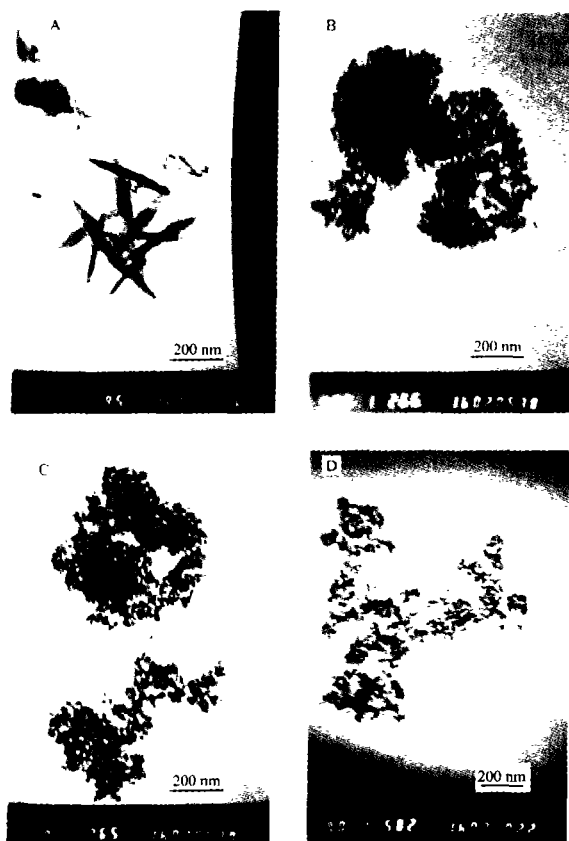


图 3 CuO 样品 A、B、C、D 的透射电镜照片
Fig. 3 TEM images of CuO samples A, B, C and D

2.3 不同形貌的纳米 CuO 对 AP 分解的催化作用

图 4 为 AP 和 CuO 样品 A#、A、B、C、D 混合物的 DTA 曲线。CuO 样品 B、C、D 和 AP 混合物的 TG 曲线如图 5, 图 4 和图 5 表明, (1) AP 的热分解可分为两个不同的氧化还原过程: 低温分解 (350°C 以下) 和高温分解 ($350 \sim 450^\circ\text{C}$ 之间), 而且每个过程都伴随着 AP 的升华。(2) 快速液相沉淀法制备的纳米 CuO 对 AP 晶型转变温度 (由斜方晶体转变为立方晶体的温度, 约 244°C) 无明显影响, 但均能强烈催化 AP 的分解, 均使 AP 开始分解的温度、低温分解温度、高温分解温度以及 AP 分解的终止温度下降, 特别是高温分解温度下降显著, 而且热分解反应的激烈程度也大大提高。(3) CuO 的原始平均粒径对 AP 高温分解温度的影响不明显。但 CuO 的形貌明显影响着 AP 的高温分解, 其中分散性良好的纺锤形纳米 CuO 可使 AP 的高温分解温度降低 85.85°C , 分解放热量由 $590.12\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$ 增至 $1430\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$, 优于团聚严重的球形纳米 CuO (高温分解温度降低 84.68°C , 分解放热量增至 $1420\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$)。而分散性改善后的球形

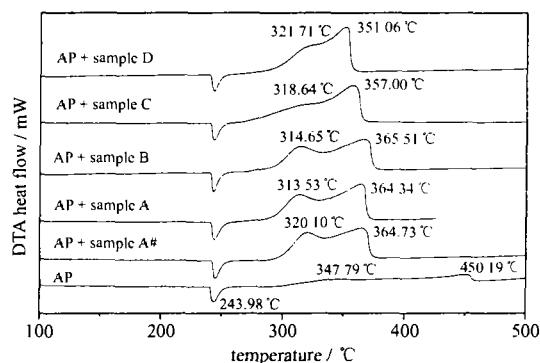


图 4 CuO 样品 A#、A、B、C、D 与 AP 混合物的 DTA 曲线
Fig. 4 DTA curves of AP mixed with CuO samples A#, A, B, C and D

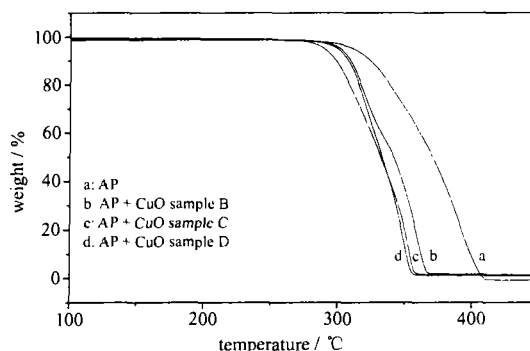


图 5 CuO 样品 B、C、D 与 AP 混合物的 TG 曲线
Fig. 5 TG curves of AP mixed with CuO samples B, C and D

纳米 CuO, 催化活性更强, 如: 纳米 CuO 样品 C 和 D 分别使 AP 的高温分解温度降低了 93.19°C 和 99.13°C , 分解放热量也增至 $1420\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $1380\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$ 。此外, 根据 TG 分析结果, 纳米 CuO 样品 B、C、D 能使 AP 在低温段的分解量由约 30% 分别增至约 45%、51%、47%。上述结果表明, 快速液相沉淀法制备的纳米 CuO 对 AP 的热分解具有强烈的催化作用, 在 AP 系推进剂中将有着更为广阔的应用前景。

3 结 论

(1) 采用快速液相沉淀法制备 CuO 纳米材料时, 当反应物 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 和 NaOH 的浓度同时增大到 $1.00\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 或者反应介质乙醇和水的体积比增大到 3:1 时, 纳米 CuO ($\bar{1}\bar{1}1$) 晶面的 XRD 峰强度弱于其 (111) 晶面的 XRD 峰强度, 这可能是由于羟基较易吸附在纳米 CuO ($\bar{1}\bar{1}1$) 晶面, 抑制了这一晶面的生长速率; 在调控 CuO 原始平均粒径方面, 选 Na_2CO_3 作沉淀剂优于 NaOH, 但 CuO 团聚严重, 可

添加聚乙二醇(PEG)改善其分散性。

(2) 不同形貌的纳米 CuO 均能强烈催化 AP 的分解, 其中分散性良好的球形纳米 CuO, 催化活性最强, 可使 AP 的高温分解温度降低 99.13℃, 分解放热量由 $590.12\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$ 增至 $1380\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$, 可见快速液相沉淀法制备的纳米 CuO 在 AP 系推进剂中将有着更为广阔的应用前景。

参 考 文 献

- [1] Fendler J. H., Dekany I. *Nanoparticles in Solids and Solutions*, Kluwer Academic Publishers: Netherlands, 1996, p191.
- [2] Hong Z. S., Cao Y., Deng J. F. *Mater. Lett.*, **2002**, **52**, 34.
- [3] HONG Wei-Liang(洪伟良), ZHAO Feng-Qi(赵风起), LIU Jian-Hong(刘剑洪) et al *Huozhayao Xuebao* (Chin. J. Explosives and Propellants), **2000**, **23**(3), 7.
- [4] TIAN De-Yu(田德余), ZHU Hui(朱 慧), DENG Peng-Tu(邓鹏图) et al *Tuijin Jishu* (J. Propulsion Technol.), **1995**, **16**(6), 74.
- [5] ZHU Hui(朱 慧), ZHANG Wei(张 炜), WANG Chun-Hua(王春华) et al *Huozhayao Xuebao* (Chin. J. Explosives and Propellants), **2001**, **24**(1), 57.
- [6] ZHANG Ru-Bing(张汝冰), LIU Hong-Ying(刘宏英), LI Feng-Sheng(李凤生) *Huozhayao Xuebao* (Chin. J. Explosives and Propellants), **2000**, **23**(1), 59.

Synthesis of Nanocrystalline CuO and its Catalytic Activity on the Thermal Decomposition of NH_4ClO_4

LUO Yuan-Xiang LU Lu-De* LIU Xiao-Heng YANG Xu-Jie WANG Xin
(College of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094)

Effect of fast precipitation conditions on the structure and morphologies of nanocrystalline CuO was studied, and the catalysis of the different morphologies of nanocrystalline CuO powders on NH_4ClO_4 (AP) decomposition was investigated by thermal analysis. Results indicate that the XRD intensity of the (111) crystal face of nanocrystalline CuO is stronger than that of (111) crystal face when the concentration of the raw material $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ and NaOH rises to $1.00\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ or when the volume ratio of the reaction mediums of ethanol and water is increased to 3:1. The spherical shape nanocrystalline CuO (11nm) with heavy agglomeration can be gained using Na_2CO_3 as precipitant, and adding PEG can make its dispersion better. The catalysis of the different morphologies of nanocrystalline CuO powders on AP decomposition is stronger. And among them, the effect of the catalysis of the spherical shape nanocrystalline CuO powders with better dispersion on AP decomposition is the strongest, and it can also make that the higher temperature peak of AP decomposition drops down to 99.13℃ and that the exothermic quantities of decomposition from $590.12\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$ up $1380\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$.

Keywords: fast precipitation method nanocrystalline CuO catalysis NH_4ClO_4 decomposition