

纳米 CuO: 不同形貌的制备及对高氯酸铵热分解催化性能

衡秋丽 肖 峰 骆建敏 孙庆军 王吉德 宿新泰*

(新疆大学化学化工学院, 石油天然气教育部重点实验室, 乌鲁木齐 830046)

摘要: 采用超声法和微波水热法, 制备了棒状、球状、梭形和杨桃状纳米 CuO 粉体。以 X-射线粉末衍射仪(XRD)、透射电镜(TEM)手段对各种产物进行了表征。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, 四种形貌的纳米 CuO 均可强烈催化 AP 的热分解, 而棒状和球状纳米 CuO 的催化活性更高。与纯高氯酸铵相比, 加入棒状纳米 CuO 后 AP 的高温分解温度降低了 124.4 °C, 加入球形纳米 CuO 催化剂后高温分解温度降低了 122 °C, 且低温分解峰消失。

关键词: 纳米 CuO; 超声法; 微波水热法; 催化性能; 高氯酸铵

中图分类号: O614.121

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2009)02-0359-05

Nano-CuO: Preparation with Different Morphologies and Catalytic Performance for Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate

HENG Qiu-Li XIAO Feng LUO Jian-Min SUN Qing-Jun WANG Ji-De SU Xin-Tai*

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Xinjiang University, Key Laboratory of Oil and Gas Fine Chemicals, Educational Ministry of China, Urumqi 830046)

Abstract: Rod-shaped, spherical, shuttle-shaped and starfruit-like CuO nanopowders were prepared with a sonochemical process and microwave-hydrothermal technique, respectively. X-ray diffraction(XRD) and transmission electron microscopy (TEM) have been employed to characterize the products. The catalysis of the different morphologies of nanocrystalline CuO powders on NH_4ClO_4 (AP) decomposition was investigated by thermal analysis. The results show that CuO nanocrystals of different morphologies can all catalyze strongly the AP's decomposition. The rod-shaped and spherical CuO nanopowders show better catalytic properties due to their smaller sizes. The spherical CuO lowers the second thermal decomposition temperature of AP by 122 °C, and the temperature is lowered by 124.4 °C for rod-shaped one. The low exothermic peak of AP decomposition disappears for both of spherical and rod-shaped ones.

Key words: CuO nanopowders; Ultrasonic method; Microwave hydrothermal; Catalytic property; NH_4ClO_4

0 引 言

纳米材料尺寸的减小和结构的变化使其产生了许多新的功能和效应。目前设计合成各种结构的纳米材料得到了广泛的研究, 在合成中控制形貌和粒度对纳米材料的应用非常重要^[1]。

CuO 在气敏^[2]、太阳能^[3]、光致发光^[4]、电池^[5]、场发射^[6]以及催化^[7]等诸多领域有着潜在的应用, 近年来受到了广泛的关注。已有许多方法合成了各种形貌的纳米 CuO, 如纳米棒^[8]、纳米球^[9]、纳米梭^[10]、杨桃状^[10]等。然而, 文献方法或者反应温度高, 时间长, 或者设备昂贵, 程序复杂, 使纳米 CuO 的应用受到一

收稿日期: 2008-11-04。收修改稿日期: 2008-12-12。

新疆大学博士毕业生启动基金资助项目(No.BS080115), 新疆维吾尔自治区科技攻关重大专项项目资助(No.200732139)。

*通讯联系人。E-mail: suxintai827@163.com

第一作者: 衡秋丽, 女, 31 岁, 硕士; 研究方向: 无机纳米材料。

定限制。本工作采用简单易操作的超声法和微波水热法在短时间、低温下制得纳米棒、纳米球、纳米梭和杨桃状的 CuO。

CuO 最重要的用途之一就是 AP 的催化热分解。AP 系固体推进剂主要由无机氧化剂高氯酸铵、高分子粘合剂、金属添加剂及催化剂等组成, AP 是推进剂中常用的氧化剂和高能组分, 一般要占推进剂总质量的 65%~71%, 它的热分解过程对推进剂的整个燃烧过程有着重要的影响。通过研究催化剂对 AP 热分解的催化作用, 可预估催化剂对 AP 系推进剂的催化效果。其中催化剂(如 CuO)主要作用是催化 AP 热分解, 从而提高推进剂燃速。有许多学者从不同角度研究了 CuO 催化剂对 AP 热分解的催化作用。Singh 等^[1]较早研究了 CuO 对 AP 热分解的催化活性, 并使其高温分解温度降低了 90.0 °C。2000 年至今, 南京理工大学的研究人员^[12-15]对纳米 CuO 催化 AP 热分解的研究结果表明: AP 的分解温度已大大降低而且其总放热量得到提升。近来, Chen 等^[7]对此做了进一步研究, 使用常规水热法制备了棒状纳米 CuO, 使其高温分解温度降低了 106 °C。尽管国内外研究者从不同角度探讨了 CuO 对 AP 热分解的催化作用, 但是不同形貌和粒径的 CuO 对 AP 分解的催化作用还鲜见报导。本工作利用超声化学法和微波水热法制备了不同形貌的纳米 CuO 粉体, 用热分析的方法考察了不同形貌和粒径的 CuO 对 AP 热分解的催化性能。

表 1 不同方法制备的 CuO 的形貌和粒径大小
Table 1 Products and their morphologies and sizes

Sample	Modifier	$n_{\text{NaOH}} /$ n_{CuSO_4}	t / min (ultrasonic)	P / W (microwave)	t / min (microwave)	Morphology	Size / nm
a	PEG400, urea	4	20	40%(300 mL)	20	rod	50×10
b	PEG400, urea	4	20	—	—	spherical	50
c	PEG400, urea	4	20	20%(150 mL)	10	shuttle	100×10
d	—	8	20	40%(150 mL)	20	starfruit-like	2 000×100

方法二: 将方法一所制产物作为前驱体连同母液一起放入微波反应釜中, 在一定功率下加热一段时间, 微波釜的填充度均为 80%。将所得样品抽滤, 用去离子水洗 3 次, 无水乙醇洗涤 3 次, 60 °C 干燥 2 h, 得黑色粉体 a、c、d。

1.3 热分析(DTA)实验

高氯酸铵催化分解由热分析仪测定。将 AP 和 CuO 催化剂按质量比为 98:2 研磨混合, 混合后的样品装在常压开口坩埚内, 样品量约为 2.0 mg, 升温速

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 分析纯, 天津市巴斯夫化工有限公司; NaOH , 分析纯, 天津市百世化工有限公司; 尿素, 分析纯, 天津市百世化工有限公司; 聚乙二醇(PEG)400, 化学纯, 上海精析化工科技有限公司。

仪器: 形貌表征采用日立公司的 H-600 型透射电镜(TEM)进行观测, 加速电压 100 kV, 样品在无水乙醇中超声分散 10 min 后吸取悬浮液于铜网膜上干燥后观测; 晶体结构采用日本 MARK 公司产 M18XHR22-SRA 型粉末 X 射线衍射仪(石墨单色器, $\text{Cu } K\alpha$, $\lambda=0.15418 \text{ nm}$)作辐射源, 电压 50 kV, 电流 200 mA, 固体探测器, 扫描范围 20°~80°, 扫描速度 10°·min⁻¹; 热分析采用耐驰公司的 STA449 型 TG/DTA 热分析仪。超声化学反应采用 KQ-250B 型数控超声仪(昆山市超声仪器有限公司)。微波反应釜为自制, 聚四氟乙烯内套, 环氧树脂外壳, 格兰仕微波炉(WD-800, 微波输出功率 800 W, 额定微波频率 2450 MHz)。

1.2 纳米 CuO 的制备

方法一: 在 CuSO_4 水溶液中溶入尿素和 PEG400, 再加入一定量的 NaOH 水溶液, 加热超声 10 min。将所得样品抽滤, 用去离子水洗 3 次, 无水乙醇洗涤 3 次, 60 °C 干燥 2 h, 得黑色粉体 b。

率 20 °C·min⁻¹, N_2 气氛。

2 结果与讨论

2.1 XRD 测试结果分析

图 1 为超声法和微波水热法制备的不同形貌的 CuO 粉体的 XRD 图。由图可知, 所有样品的衍射峰都与 CuO 的标准数据(PDF 05-0661)一致, 没有出现 Cu、 Cu_2O 、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 等杂质峰, 晶型皆为单斜晶系。其中棒状、球形和梭形纳米 CuO 的特征衍射峰强度明

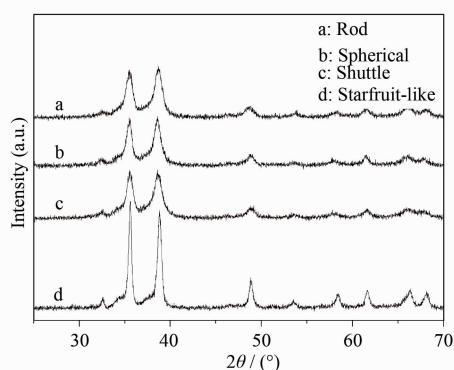
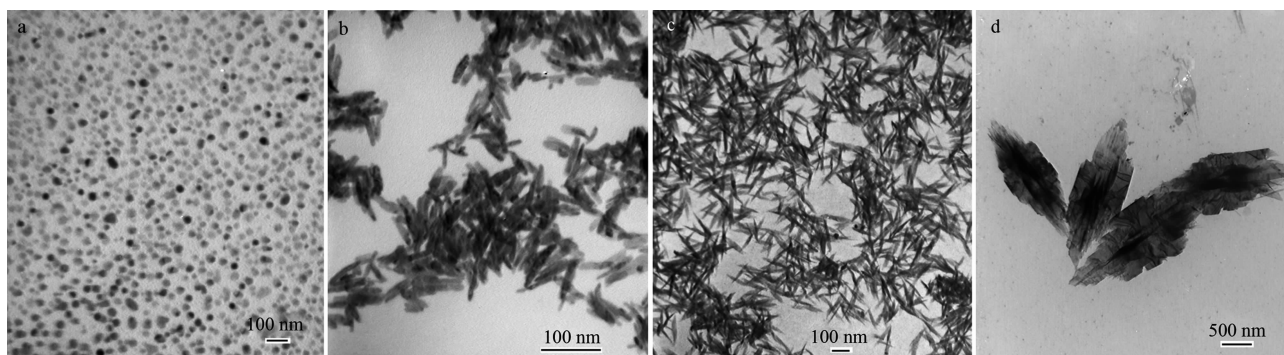


图1 不同形貌纳米 CuO 的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of CuO powders with different morphologies

显较低、且宽化,说明这几种纳米 CuO 具有更小的



a: Prepared with sonochemical process; b, c, d: Prepared with microwave-hydrothermal technique

图2 不同形貌纳米 CuO 样品的透射电镜照片

Fig.2 TEM images of CuO powders with different morphologies

2.3 机理分析

在强碱性体系中,大量存在的 OH^- 与 Cu^{2+} 形成 $\text{Cu}(\text{OH})_6^{4-}$ 八面体,其中位于平面上的 4 个 OH^- 比轴上的 2 个 OH^- 更易脱水形成 CuO , 导致轴向和面向生长速度不同^[4]。当反应条件改变时, CuO 晶体在不同方向上的生长速率会发生变化,所以形成了不同形貌的纳米 CuO 晶体。

在 80 °C 辅以超声法,使得反应过程: $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+} \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CuO}$ 能在数秒内迅速完成,防止了中间体 $(\text{Cu}(\text{OH})_2)$ 晶核的生长,有效控制了目标产物 CuO 的晶粒尺寸。同时尿素在碱性溶液中按下式水解:



反应中缓慢生成的 NH_3 气体在体系中产生了一定的压力,并对纳米颗粒形成了包裹,有效地控制了纳米颗粒的生长。加入 PEG400 起到了分散剂的作用,消除了颗粒间的硬团聚;而且在超声法的快速反应过程中,PEG400 的长链难以迅速展开而包裹在颗粒表面,限制了 CuO 晶体的轴向生长,最终形

成了球形纳米 CuO (图 2a)。

2.2 TEM 测试结果分析

图 2 为超声化学法和微波水热法制备的 CuO 纳米粉体的 TEM 照片,可以看出,采用不同的方法和助剂得到的 CuO 具有不同的形貌和粒度。图 2a 为超声化学法制备的纳米 CuO 粉体,由图可见 CuO 粒子呈球形,粒径约为 50 nm。图 2b、c 和 d 为微波水热法制备的 CuO 粉体,图 2b 的 CuO 粒子呈棒状,粒径约 10 nm,长度约 50 nm。图 2c 为梭形,粒径约 10 nm,长度约 100 nm。图 2d 为杨桃状,由 2 个薄片穿插而成,薄片厚度约 100 nm,长度约 2 μm 。

成了球形纳米 CuO (图 2a)。

微波水热过程中,由于高温高压及微波场的作用,使得产物形貌及反应机理与超声法有很大区别:如图 2d 所示,提高碱度且不加其他辅助试剂的条件下,得到的是杨桃状 CuO ,这个结果是与文献^[10]一致的。这是由于在微波辐射的同时提高碱度, CuO 晶体的面向脱水速率远远大于轴向,最终形成了杨桃状 CuO 。加入辅助试剂 PEG400 和尿素后,由于温度和压力的作用,PEG400 的长链得以伸展,使得 CuO 晶粒沿轴向生长;高温高压下尿素的水解速度进一步增强,这一方面增大了反应体系的压力,同时增强了 Cu^{2+} 的配位能力,溶解在溶液中的 NH_3 以及原有的 OH^- 与 Cu^{2+} 竞争性配位,使 CuO 的溶解-结晶过程更为彻底,因此 CuO 的形貌发生了明显的变化:20% 功率时由于温度较低形成粒径较大的纳米梭(图 2c),在 40% 功率时形成粒径较小的纳米棒(图 2b)。

2.4 纳米 CuO 对 AP 热分解的催化活性

图 3 为纯 AP 及不同形貌的 CuO 催化剂与 AP

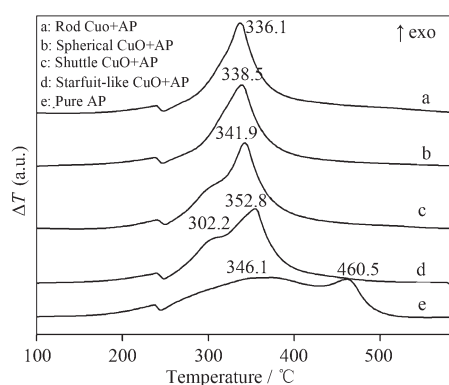


图 3 纯 AP 及不同形貌的 CuO 催化剂与 AP 混合物的 DTA 曲线

Fig.3 DTA curves of AP and the mixtures of AP and CuO powders (CuO content is 2%)

混合物的 DTA 曲线。由图可知,纯 AP 在 250 °C 左右有个吸热峰,这是由于 AP 晶形的转换引起的(由斜方晶体转换为立方晶体)^[6]。随着温度升高,AP 经历了 2 个复杂的分解过程^[6]:低温分解(346 °C 左右)和高温分解(460 °C 左右),形成了 2 个放热峰。本实验制备的 4 种形貌 CuO 催化剂均对 AP 分解有明显的催化效果,但对 AP 分解过程中的晶形转换(244 °C 左右)无明显影响。与纯 AP 的热分解相比,加入不同形貌 CuO 的 AP 高温分解温度都有不同程度的降低(由 107.7 °C 至 124.4 °C 不等)(如图 3)。其中棒状和球形催化剂的催化效果最为显著,使 AP 的高温分解温度分别降低了 124.4 °C 和 122 °C,且低温分解峰消失。文献^[9]报道的 CuO 催化剂可使 AP 高温分解温度降低约 99 °C,朱俊武等^[11]采用不同形貌纳米 CuO 使得高温分解温度降低了 102 °C。本工作制备的催化剂使 AP 高温分解温度降低了 124.4 °C,比文献^[11]结果又降低了约 22 °C。这是由于微波法制备的棒状和超声法制备的球形纳米 CuO 尺寸小,表面活性增强,反应活性升高,与由片状穿插而成的杨桃状相比,棒状和球形 CuO 粉体与 AP 的接触面积更大,使得 AP 分解产生的气体更容易被吸附在其表面,进一步催化了 AP 的高温分解反应,使得 AP 的低温分解和高温分解同时进行。

许多研究认为 AP 的分解过程是通过电子从阴离子 ClO_4^- 向阳离子 NH_4^+ 的转移^[17],催化过程是通过电子在 AP 和纳米晶体(催化剂)之间的转移来实现的^[18]。近来的研究^[19]认为 AP 是一种典型的绝缘体,AP 的分解过程并不是一个持续的电子转移的过程,并提出 AP 分解过程是质子由阳离子 NH_4^+ 向阴离子

ClO_4^- 传递的过程。Boldyrev 等^[19]认为 AP 含有大量的孔核结构,在低温分解阶段可能会产生高活性的表面位点,而高温分解发生在纳米晶表面,包括氨和高氯酸的吸附和解吸附。文献^[7]认为 CuO 纳米催化剂在 AP 分解中的催化活性是基于质子的传递,AP 分解中形成的 O^{2-} 和 CuO 表面的 O^{2-} 是可能的质子阱,发生如下反应^[20]:



我们认为小尺寸的棒状和球状纳米 CuO 催化剂由于具有更高的表面活性,对 NH_4^+ 有强的吸附性能,使其表面的质子传递速度加快,在 AP 的分解中表现出更好的催化活性。由于高温分解是基于表面的质子转移,CuO 催化剂的添加可以加速 AP 的高温分解过程,而低温分解是发生在孔核中,催化剂并不能轻易地参与到质子传递的过程当中,所以 CuO 催化剂对 AP 的低温分解过程的促进不及高温分解过程明显。

3 结 论

(1) 控制适当的反应温度、碱度,以及适当的辅助试剂,用超声化学法和微波水热法可制得不同形貌的纳米 CuO 粉体。

(2) TEM 结果表明,产物形貌分别为棒状、球形、梭形和杨桃状。XRD 结果表明产物为单斜晶系 CuO,晶粒尺寸分别为 10 nm(棒状),11 nm(球形),12 nm(梭形),14 nm(杨桃状)。

(3) 不同形貌和粒度的纳米 CuO 均对 AP 的热分解产生强烈的催化作用,而以微波水热法制备的棒状和超声法制备的球形纳米 CuO 的催化性能最佳(高温分解温度分别下降了 124.4 °C 和 122 °C,低温分解峰消失)。这是由于微波法制备的棒状和超声法制备的球形的纳米 CuO 尺寸小,表面活性强,对 NH_4^+ 有更强的吸附性能,其表面的质子传递速度加快,反应活性增高。从生产成本和工艺考虑,超声法制备的球形纳米 CuO 在催化 AP 的分解上更具有应用前景。

参考文献:

- [1] Zhu J W, Bi H P, Wang Y P, et al. *Mater. Chem. Phys.*, **2008**,**109**:34~38
- [2] Patil S A, Patil L A, Patil D R, et al. *Sens. Actuators, B*, **2007**,**123**:233~239

- [3] Liu Y L, Liao L, Li J C, et al. *J. Phys. Chem.*, **2007**, **111**: 5050~5056
- [4] Xu Y Y, Chen D R, Jiao X L, et al. *J. Phys. Chem.*, **2007**, **111**:16284~16289
- [5] Wang H B, Pan Q M, Zhao J W, et al. *J. Power Sources*, **2007**, **167**:206~211
- [6] Sung W Y, Kim W J, Lee S M, et al. *Vacuum*, **2007**, **81**:851~856
- [7] Chen L J, Li L P, Li G S. *J. Alloys Compd.*, **2008**, **464**:532~536
- [8] Yu C, Hua C Z. *Cryst. Growth Des.*, **2004**, **4**:397~402
- [9] Zhang Y C, Xing R, Hua X Y. *Cryst. Growth Des.*, **2004**, **273**:280~284
- [10] REN Chong-Gui(任崇桂), XU Jian(徐建), JIA Yan-Jin(贾晏金), et al. *Acta Chim. Sinica(Huaxue Xuebao)*, **2007**, **65** (5):459~464
- [11] Singh N B, Ojha A K. *Thermochim. Acta*, **2002**, **390**:67~72
- [12] ZHANG Ru-Bin(张汝冰), LIU Hong-Ying(刘宏英), LI Feng-Sheng(李凤生). *Chin. J. Explosives and Propellants (Huozhayao Xuebao)*, **2000**, **23**(1):59~61
- [13] LUO Yuan-Xiang(罗元香), LU Lu-De(陆路德), LIU Xiao-Heng(刘孝恒), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2002**, **18**(2):1211~1214
- [14] CHEN Ai-Si(陈爱四), LI Feng-Sheng(李凤生), MA Zhen-Ye(马振叶), et al. *J. Solid Rocket Technology(Guti Huojina Jishu)*, **2004**, **27**(2):123~125
- [15] ZHU Jun-Wu(朱俊武), ZHANG Wei-Gang(张维光), WANG Xin(汪信), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2004**, **20**(7):863~867
- [16] Solymosi F, Krix E. *J. Catal.*, **1962**, **1**:468~480
- [17] Bircomshaw L, Newman B. *Proc. Roy. Soc. A*, **1955**, **227**: 228~237
- [18] Survase D V, Gupta M, Asthana S N. *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.*, **2002**, **45**:161~165
- [19] Boldyrev V V. *Thermochim. Acta*, **2006**, **443**:1~36