

TiO₂/CNTs 复合粒子的制备及其 对高氯酸铵热分解性能的影响

孟胜皓¹, 杜仕国¹, 鲁彦玲¹, 王建华^{1,2}

(1.陆军工程大学 石家庄校区弹药工程系, 石家庄 050003;

2.中北大学 化工与环境学院, 太原 030051)

摘要: **目的** 制备一种 TiO₂/CNTs 复合粒子, 并研究它对高氯酸铵热分解的催化作用。**方法** 以钛酸丁酯为钛源、乙酰丙酮为稳定剂, 在常温下制备了钛溶胶, 之后又以浓酸处理后的碳纳米管为载体, 在常压和 80 °C 下, 用溶胶回流法制备了 TiO₂/CNTs 纳米复合粒子。采用 X 射线衍射仪测定了复合粒子的晶体组成, 采用透射电镜观察了复合粒子的表面形貌, 采用红外光谱和 X 射线光电子能谱对复合粒子的表面官能团和元素组成进行了表征, 并利用热分析仪考察了其对高氯酸铵热分解的催化作用。**结果** 经浓酸处理后, 碳纳米管表面增加了羟基、羧基等活性官能团, 生成的 TiO₂ 呈颗粒状包覆在碳纳米管表面, 厚度约为 2~4 nm, 复合粒子中 TiO₂ 晶型为锐钛矿和金红石的混晶。TiO₂/CNTs 复合粒子对高氯酸铵的热分解具有显著的催化作用, 使高氯酸铵的高温分解峰温度降低了 52.5 °C, 并由吸热状态转变为放热状态, 低温分解峰几乎消失。**结论** 制备的 TiO₂/CNTs 复合粒子能促进高氯酸铵的热分解, 且其催化效果明显优于纳米 TiO₂、CNTs 以及二者的简单混合物。

关键词: 碳纳米管; 二氧化钛; 高氯酸铵; 催化分解; 复合材料

中图分类号: O643 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2018)11-0060-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.11.009

Preparation of TiO₂/CNTs Composite Particles and Their Influence on Catalytic Property of Ammonium Perchlorate

MENG Sheng-hao¹, DU Shi-guo¹, LU Yan-ling¹, WANG Jian-hua^{1,2}

(1.Department of Ammonium Engineering, Shijiazhuang Campus, AEU, Shijiazhuang 050003, China;

2.School of Chemical Engineering and Environment, North University of China, Taiyuan 030051, China)

ABSTRACT: The work aims to prepare TiO₂/CNTs composite particles and study their catalytic performance on the thermal decomposition of ammonium perchlorate. The Ti-sol was prepared at ambient temperature with the tetrabutyl orthotitanate and acetylacetone as titanium source and stabilizer respectively. Then, the TiO₂/CNTs composite particles were prepared by sol-reflux method at 80 °C under normal pressure with modified carbon nanotubes as carrier. The crystals of composite particles

收稿日期: 2018-08-27; 修订日期: 2018-10-30

Received: 2018-08-27; Revised: 2018-10-30

基金项目: 军内科研项目 (2015189 号)

Fund: Supported by the Military Research Program (No.2015189)

作者简介: 孟胜皓 (1991—), 男, 博士研究生, 主要研究方向为固体推进剂组分研究。

Biography: Meng Sheng-hao (1991—), Male, Doctor, Research focus: composition of solid propellant.

通讯作者: 杜仕国 (1961—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为军事化学与烟火技术。邮箱: c331445205@163.com

Corresponding author: DU Shi-guo (1961—), Male, Doctor, Professor, Research focus: military chemistry and pyrotechnics. E-mail: c3314-45205@163.com

were determined by XRD, the surface morphology was observed by TEM and the surface functional group and element composition were characterized by FT-IR and XPS. The catalytic performance of the TiO_2/CNTs on the thermal decomposition of AP was investigated by TG-DSC analysis. From the results, the hydroxyl and carboxyl functional groups were abundant on the surface of carbon nanotubes after modified with concentrated acid. TiO_2 nanoparticles were attached on carbon nanotubes with thickness of 2~4 nm. Crystal forms of TiO_2 in composite particles were mixed with anatase and rutile. TiO_2/CNTs nanoparticles had significant catalyst performance on the thermal decomposition of AP and could remarkably decrease the peak temperature of high temperature decomposition of AP by 52.5 °C. Then, the exothermic peak changes from endothermic peak and the low temperature decomposition peak almost disappeared. TiO_2/CNTs nanoparticles can promote the thermal decomposition of AP and have better catalytic performance than that of TiO_2 , CNTs and their mixture.

KEY WORDS: carbon nanotube; TiO_2 ; ammonium perchlorate; catalytic decomposition; composite

高氯酸铵 (AP) 作为复合固体推进剂的典型组分, 其受热分解过程会影响推进剂的燃烧性能及弹道性能。通过加入纳米催化剂改变 AP 的分解过程, 可以影响固体推进剂的燃烧性能^[1-3]。二氧化钛 (TiO_2) 作为常见的催化剂, 由于其具有化学稳定性好、安全无毒以及成本低廉等特点而被广泛研究^[4-5]。Fujimura^[6]研究了具有不同粒径和比表面积的 TiO_2 对 AP 的催化效果, 发现随着 TiO_2 比表面积的提高, AP 的高温分解温度随之降低。Reid 等^[7]研究了无定型、锐钛矿和金红石三类二氧化钛对 AP 热分解的影响, 认为锐钛矿具有更好的催化效果。纳米 TiO_2 具有很高的比表面积以及表面活性, 但是在使用过程中很容易发生团聚, 导致活性降低, 达不到理想效果。

碳纳米管 (CNTs) 拥有较大的比表面积及石墨空腔结构, 可以作为纳米催化剂载体提高催化剂分散性。负载在 CNTs 上的纳米催化剂能够减少团聚, 从而提高催化效率。国内赵凤起课题组^[8-10]研究了多种金属、金属氧化物等负载在 CNTs 上后对 AP 以及推进剂的热分解催化影响, 但有关纳米 TiO_2/CNTs 对 AP 热分解过程的催化作用却鲜有报道。本文以 CNTs 为载体, 采用溶胶-回流法制备了 TiO_2/CNTs 复合粒子, 对比研究了 TiO_2/CNTs 复合粒子、纳米 TiO_2 与 CNTs 的混合物、单一纳米 TiO_2 及单一 CNTs 对高氯酸铵热分解的影响。

1 实验部分

1.1 主要试剂

碳纳米管 (外径 20~40 nm, 管长 5~15 μm), 深圳纳米港有限公司; 钛酸丁酯 (分析纯), 天津永大化学试剂厂; 乙酰丙酮 (分析纯), 天津永大化学试剂厂; 聚乙烯吡咯烷酮 K30 (分析纯) 天津博迪化工厂; 高氯酸铵 (分析纯), 成都华夏化学试剂厂。

1.2 TiO_2/CNTs 复合粒子的制备过程

购买的 CNTs 用混酸 ($V_{\text{浓硝酸}}:V_{\text{浓硫酸}}=1:3$) 在 40 °C 下恒温处理 3 h, 将沉淀滤出, 用蒸馏水反复洗

涤至 pH=7, 冷冻干燥, 得到蓬松状的改性 CNTs。分别取乙醇 20 mL、乙酰丙酮 0.2 mL、钛酸丁酯 3 mL 放入小烧杯中, 然后取 6 mL 去离子水缓慢滴入, 溶液变成牛奶状白色液体, 逐滴加入浓盐酸, 等溶液由白色转为透亮色, 即得到钛溶胶。取一定量的改性 CNTs 和钛溶胶置于烧瓶中, 加入少量尿素, 恒温 80 °C 下回流 3 h, 产物分别用乙醇和蒸馏水洗涤两次, 冷冻干燥后在 360 °C 下煅烧 3 h 得 TiO_2/CNTs 复合粒子。不加 CNTs 的情况下重新操作一遍, 得到 TiO_2 纳米粒子。

1.3 样品表征

将粉末样品超声分散在乙醇溶液中, 取微量附着在铜网上, 用日本 JEOL 公司生产的 JEM-2100 型透射电子显微镜 (TEM) 观察样品的外观形貌。采用北京普析通用仪器公司生产的 XD6 型多晶 X 射线衍射仪 (XRD) 分析粉体的组成, 选用 Cu 靶, 管电压为 36 kV, 电流为 20 mA, 扫描速度为 8 (°)/min, 扫描角度为 10°~75°。用 Thermo Scientific 公司的 ESCALAB 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪 (XPS) 测试样品表面的元素组成。采用德国 Bruker 公司生产的 TENSOR II 型傅里叶红外光谱仪 (FT-IR) 测定样品官能团。

1.4 AP 热分解催化性能测试

取 4 份 AP 分别加入上述纳米 TiO_2 、CNTs、CNTs 与 TiO_2 的混合物、 TiO_2/CNTs 复合粒子, 混合均匀并研磨片刻 (AP 与催化剂质量比为 10:1), 之后对样品进行 DSC 分析。采用美国 TA 公司 SDT Q600 型热重差示扫描量热同步测定仪 (Simultaneous TG-DSC Instrument) 测试, 气氛为氮气, 进气量为 20 mL/min, 升温速率为 20 °C/min, 试验量约为 2 mg, 采用氧化铝质样品池。

2 结果与分析

2.1 XRD 分析

图 1a 为经过混酸处理的 CNTs 的 XRD 谱图, 可

见 CNTs 样品在 2θ 值为 26.381° 和 44.391° 处出现衍射峰, 与石墨结构的(002)和(101)晶面结构一致, 说明碳纳米管经混酸处理后仍保有良好的石墨层状结构。图 1b 为 TiO_2/CNTs 复合粒子的 XRD 图, 图谱中, 25.334° 、 38.610° 、 48.103° 、 62.751° 、 70.391° 处的衍射峰分别对应于锐钛矿 TiO_2 (PDF#86-1156) 晶体的(101)、(112)、(200)、(204)、(220)晶面指数, 27.391° 、 36.086° 、 41.229° 、 43.969° 、 54.274° 、 65.434° 、 68.919° 处的衍射峰分别对应于金红石 TiO_2 (PDF#89-0552) 晶体的(110)、(101)、(111)、(210)、(211)、(221)、(301)晶面指数。结果表明, CNTs 表面包覆的 TiO_2 为锐钛矿和金红石混晶。

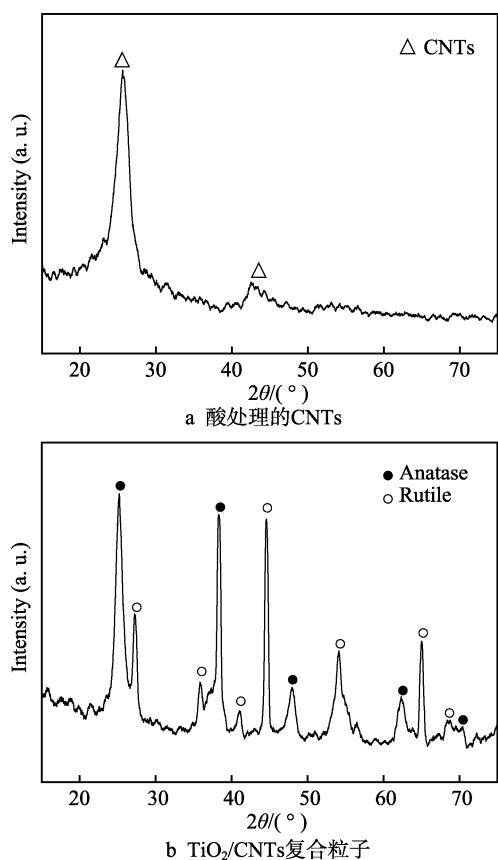
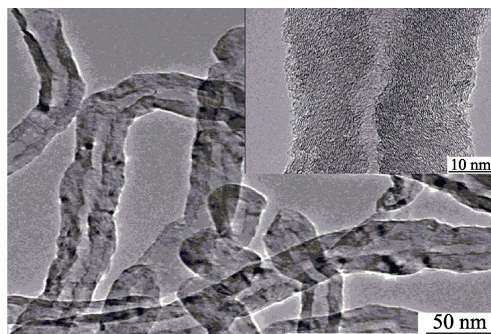


图 1 酸处理的 CNTs 及 TiO_2/CNTs 粒子的 XRD 图
Fig.1 XRD patterns of modified CNTs (a) and TiO_2/CNTs composite particles (b)

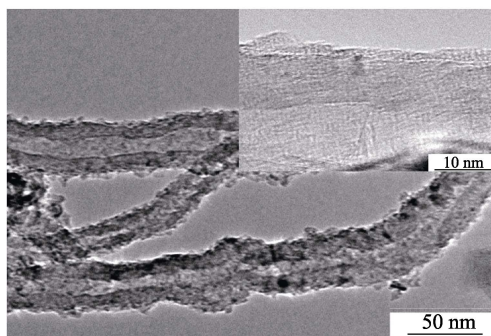
2.2 TEM 分析

图 2 分别为碳纳米管表面包覆 TiO_2 前后的透射电镜对比图。从图 2a 可以看出, 原始 CNTs 表面光滑, 具有不同层次的孔径结构, 管内径在 $5\sim 10\text{ nm}$ 之间, 管外径在 $20\sim 40\text{ nm}$ 之间, 多层管壁间间隔均匀, 间距约 0.4 nm 。从图 2b 可见, 表面包覆了一层 TiO_2 后, 碳纳米管周围附满了颗粒状物体, 颗粒空隙成多孔结构, 其表面粗糙度明显增大, CNTs 管内径没有变化, 外径变宽, 但仍保持在 50 nm 以下。 TiO_2 形成颗粒状膜层, 均匀地覆盖在 CNTs 表面, 膜层厚度在

$2\sim 4\text{ nm}$ 之间, 膜层中的大部分 TiO_2 均在 CNTs 表面成核、生长, 未见单独成核生长的 TiO_2 团聚体。



a 碳纳米管的TEM及高倍TEM图



b TiO_2/CNTs 复合粒子的TEM及高倍TEM图

图 2 CNTs 表面包覆 TiO_2 前后 TEM 照片
Fig.2 Transmission electron microscopy (TEM) photographs of TiO_2 on CNTs: (a) Carbon nanotube; (b) TiO_2/CNTs composite particles

2.3 红外分析

图 3a 是碳纳米管经混酸处理前后的红外光谱图, 可见未处理的碳纳米管在 1574 cm^{-1} 处和 3433 cm^{-1} 处有微弱的吸收峰, 其中 1574 cm^{-1} 处对应于碳管 C—C 的骨架振动, 3433 cm^{-1} 处对应于羟基的伸缩振动峰, 可能是由于吸附了少量水蒸气或者引入了羟基。经混酸处理后, 发现与原始碳纳米管相比有了明显变化, 3426 cm^{-1} 处有较强的吸收峰, 对应于羟基的伸缩振动, 2360 cm^{-1} 处为空气中的 CO_2 吸收峰, 1574 cm^{-1} 处的吸收峰说明碳纳米管的 C—C 骨架没有遭到破坏, 新出现的 1720 cm^{-1} 峰归属于 C=O 键的伸缩振动, 1215 cm^{-1} 峰归属于 C—O 键的伸缩振动或者 O—H 键的弯曲振动^[11]。这些特征峰的出现说明碳纳米管上存在羟基和羧基官能团, 这不仅可以提高碳纳米管在水中的分散性, 还可以降低在碳纳米管表面包覆纳米颗粒的难度。另外, 在 1635 cm^{-1} 处和 1384 cm^{-1} 附近有微弱的吸收峰, 分别对应于—NO₂ 的不对称伸缩振动和 C—NO₂ 键的伸缩振动峰^[12-13], 由于处理过程中使用了浓硝酸, 这表明很可能在碳纳米管表面引入了硝基基团。

图 3b 是制备的 TiO_2 和 TiO_2/CNTs 纳米粒子的红外光谱图。两条谱线比较类似, 在 $3300\sim 3500\text{ cm}^{-1}$

处出现的一条宽谱带是由水中的 O—H 伸缩振动引起的, 在 1600 cm^{-1} 附近的光谱带归属于水中 O—H 键的弯曲振动, 说明两种样品均吸附有大量水分子, 而 TiO_2/CNTs 的峰更加突出, 有可能是吸附了更多的水分子。在 $500\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ 处的宽谱带是 TiO_2 晶体中 Ti—O 键的伸缩振动, 这也说明 TiO_2 包覆在了碳纳米管表面。

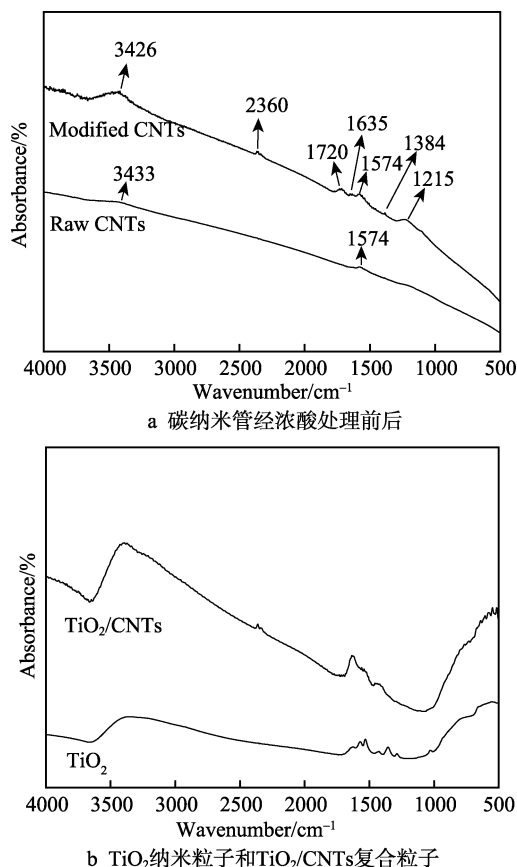


图 3 CNTs 酸处理前后及 TiO_2 包覆前后的红外光谱图
Fig.3 IR spectra of raw and modified CNTs before (a) and after (b) treatment by concentrated acid and TiO_2

2.4 XPS 分析

利用 XPS 进一步分析碳纳米管及 TiO_2/CNTs 表面元素的化学状态, 分别对碳纳米管中的氧元素以及 TiO_2/CNTs 中的氧元素、钛元素窄谱数据进行分峰拟合, 采用的 %Lorentzian-Gaussian 为 20%, 如图 4 所示。图 4a 是碳纳米管的 O1s 谱图及拟合曲线图, 对照相关文献可知^[14], 结合能为 533.2 eV 和 531.9 eV 处的峰分别代表羧基和羟基功能团中的氧元素, 结合能为 530.7 eV 附近的峰对应于物理吸附的氧或碳酸盐中的氧。图 4b 是 TiO_2/CNTs 的 O1s 谱图及拟合曲线图, 531.9 eV 处的峰代表羟基功能团的氧仍存在, 530.7 eV 处的峰对应于物理吸附的氧或碳酸盐中的氧仍存在, 而 533.2 eV 的峰消失, 取而代之的是 529.2 eV 附近的大峰, 对应的是二氧化钛中的氧, 说明 TiO_2 包覆在了 CNTs 的羧基基团上或者与羧基发生

了反应。图 4c 是 TiO_2/CNTs 的 Ti2p 谱图及拟合曲线图, 左侧尖峰位置对应的是 Ti2p 层电子的 $\text{Ti}2\text{p}_{3/2}$ 电子的结合能, 而右侧的小峰对应的是 $\text{Ti}2\text{p}_{1/2}$ 电子的结合能。两个峰的区域比例约为 0.5, 其带间的能量差约为 5.7 eV , 与文献^[15]的报道比较吻合, 说明制备的 TiO_2 纯度较高。

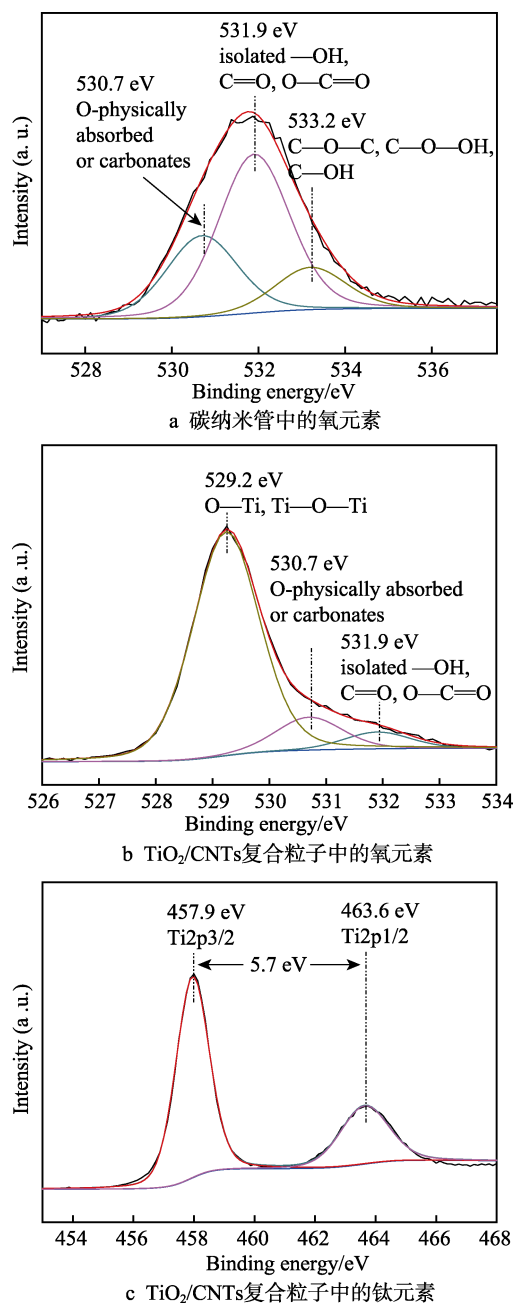


图 4 CNTs 和 TiO_2/CNTs 中氧元素和钛元素的窄谱拟合 X 射线光电子能谱图
Fig.4 Fitting XPS spectra of O elements on CNTs (a) and O (b), Ti (c) elements on TiO_2/CNTs composite particle

2.5 DSC 分析

为了研究复合粒子对 AP 热分解的影响, 分别测定了纯 AP 以及加入纳米 TiO_2 、CNTs、 TiO_2 和 CNTs

的混合物、TiO₂/CNTs 复合粒子之后的 AP 的 DSC 热分解曲线,结果如图 5 所示。由曲线 a 可见,纯 AP 的热分解在 247.1、340.8、425.8 °C 处的峰分别对应于相转移过程、低温分解过程和高温分解过程,与文献报道基本一致^[7,16]。相转移吸热峰是由低温的斜方晶系转变为高温的立方晶系。低温分解大致发生在 300~350 °C,反应过程^[17]如下:

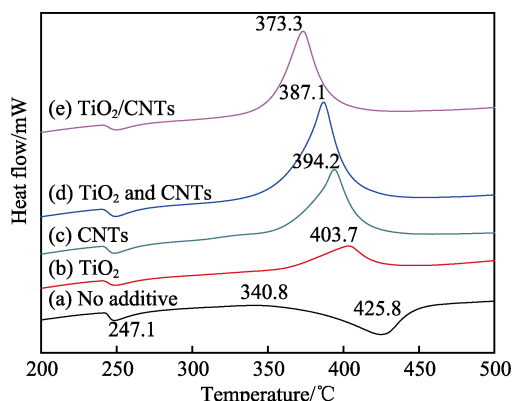
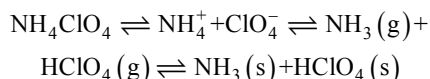


图 5 加入不同添加剂时 AP 热分解的 DSC 曲线
Fig.5 DSC curves of AP thermal decomposition with different additives

在高温分解阶段, NH₃ 和 HClO₄ 还有可能最终分解生成 NO、O₂、Cl₂、H₂O 等小分子气体。当加入纳米 TiO₂、CNTs 及二者混合物后, AP 的相转移温度均未发生变化, 而高温分解温度均不同程度地下降。当加入 TiO₂/CNTs 复合粒子时, 温度下降的效果最明显, 高温分解峰下降了 52.5 °C, 而且由于距离低温分解峰较近, 低温分解峰与高温分解峰合并为一个峰, 无法区分。纳米 TiO₂ 可催化 AP 的高温分解, 但是由于自身易发生团聚, 其活性位点与气相 NH₃ 和 HClO₄ 不能充分接触。CNTs 不仅有高比表面积, 还有良好的导电性能, 与 TiO₂ 复合后可提高 TiO₂ 的接触面积, 还能加快电子传输, 达到协同催化的效果, 因此复合粒子对 AP 具有更好的催化效果。

值得注意的是, 纯 AP 的高温分解峰为一个吸热峰, 而添加催化剂后, 高温分解峰变为放热峰。这与 AP 热分解过程中所处的环境有关, 当环境不利于反应气体快速释放时(如高压、密闭容器、静态气氛等), 高温分解峰表现为放热峰。相反, 当环境有利于气体流通时(如真空、敞口容器、高流速载气等), AP 的高温分解峰表现为吸热峰^[18]。本实验采用了敞口容器以及 20 mL/min 的氮气进气量, 高温下 AP 晶体分解为气相的 NH₃ 和 HClO₄, 但是还没来得及发生下一步分解反应就被排出反应容器, 最终结果是纯 AP 的高温分解峰为吸热状态。而加入催化剂后, 高温反应峰不仅使温度提前, 而且由吸热峰变为放热峰, 说明加

入的催化剂能降低气相 NH₃ 和 HClO₄ 的分解难度, 进而促进 AP 的分解。

3 结论

1) 以混酸处理的碳纳米管为载体, 采用溶胶-回流法制备了 TiO₂/CNTs 复合粒子。浓酸处理后的碳纳米管表面生成丰富的羟基和羧基, 易于进一步发生反应。生成的 TiO₂ 呈颗粒状包覆在 CNTs 表面, 厚度约为 2~4 nm, 晶型为锐钛矿和金红石混晶。CNTs 可有效阻止 TiO₂ 间相互发生团聚。

2) 在高氯酸铵中加入 TiO₂/CNTs 复合粒子后, 其高温分解峰降低了 52.5 °C, 并由吸热状态转变为放热状态, 低温分解峰几乎消失, 且催化效果明显好于 TiO₂、CNTs 以及二者的简单混合物, 表现出较好的协同催化效果。

参考文献:

- [1] BOLDYREV V. Thermal decomposition of ammonium perchlorate[J]. *Thermochimica acta*, 2006, 443(1): 1-36.
- [2] CHATURVEDI S, DAVE P N. A review on the use of nanometals as catalysts for the thermal decomposition of ammonium perchlorate[J]. *Journal of saudi chemical society*, 2013, 17(2): 135-149.
- [3] CHEN Y, MA K, WANG J, et al. Catalytic activities of two different morphological nano-MnO₂ on the thermal decomposition of ammonium perchlorate[J]. *Materials research bulletin*, 2018, 108: 56-60.
- [4] MACWAN D, DAVE P N, CHATURVEDI S. A review on nano-TiO₂ sol-gel type syntheses and its applications[J]. *Journal of materials science*, 2011, 46(11): 3669-3686.
- [5] DAGHRIR R, DROGUI P, ROBERT D. Modified TiO₂ for environmental photocatalytic applications: A review[J]. *Industrial & engineering chemistry research*, 2013, 52(10): 3581-3599.
- [6] FUJIMURA K, MIYAKE A. The effect of specific surface area of TiO₂ on the thermal decomposition of ammonium perchlorate[J]. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 2010, 99(1): 27-31.
- [7] REID D L, RUSSO A E, CARRO R V, et al. Nanoscale additives tailor energetic materials[J]. *Nano letters*, 2007, 7(7): 2157-2161.
- [8] 刘建勋. 新型碳纳米管基复合燃烧催化剂的制备及其在固体推进剂中的应用[D]. 南京: 南京理工大学, 2007.
- [9] LIU Jian-xun. Preparation of a novel carbon nanotube based composite combustion catalyst and its application in solid propellants[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2007.
- [10] ZHAO F, YI J, HONG W, et al. Energetic nanomaterials[M]. Amsterdam: Elsevier, 2016: 231-284.
- [10] 裴江峰, 赵凤起, 宋秀铎, 等. 轻质碳材料及其复合物

- 在固体推进剂中的应用研究进展[J]. 火炸药学报, 2014, 37(2): 1-6.
- PEI Jiang-feng, ZHAO Feng-qi, SONG Xiu-duo, et al. Research progress in the application of lightweight carbon materials and their composites in solid rocket propellants[J]. Chinese journal of explosives & propellants, 2014, 37(2): 1-6.
- [11] 吴小利, 岳涛, 陆荣荣, 等. 碳纳米管的表面修饰及 FTIR, Raman 和 XPS 光谱表征[J]. 光谱学与光谱分析, 2005, 25(10): 1595-1598.
- WU Xiao-li, YUE Tao, LU Rong-rong, et al. Hydro-thermo-assisted functionalization, FTIR, Raman and XPS spectra characterization of carbon nanotubes[J]. Spectroscopy and spectral analysis, 2005, 25(10): 1595-1598.
- [12] ISMAIL M, MORSY G, MOHAMED H, et al. FT-IR spectroscopic analyses of 4-hydroxy-1-methyl-3-[2-nitro-2-oxoacetyl-2 (1h) quinolinone (HMNOQ)] [J]. Spectrochimica acta part A: Molecular and biomolecular spectroscopy, 2013, 113: 191-195.
- [13] SUN D, MA B, ZHU C, et al. Novel nitrocellulose made from bacterial cellulose[J]. Journal of energetic materials, 2010, 28(2): 85-97.
- [14] DATSYUK V, KALYVA M, PAPAGELIS K, et al. Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes[J]. Carbon, 2008, 46(6): 833-840.
- [15] SONG Z, HRBEK J, OSGOOD R. Formation of TiO₂ nanoparticles by reactive-layer-assisted deposition and characterization by XPS and STM[J]. Nano letters, 2005, 5(7): 1327-1332.
- [16] LI N, GENG Z, CAO M, et al. Well-dispersed ultrafine Mn₃O₄ nanoparticles on graphene as a promising catalyst for the thermal decomposition of ammonium perchlorate[J]. Carbon, 2013, 54: 124-132.
- [17] FITZGERALD R, BREWSTER M. Flame and surface structure of laminate propellants with coarse and fine ammonium perchlorate[J]. Combustion and flame, 2004, 136(3): 313-326.
- [18] VYAZOVKIN S, WIGHT C A. Kinetics of thermal decomposition of cubic ammonium perchlorate[J]. Chemistry of materials, 1999, 11(11): 3386-3393.