

# NiCu 复合金属粉的制备及其催化性能

刘磊力<sup>1,2</sup>, 李凤生<sup>1</sup>, 杨毅<sup>1</sup>, 白桦萍<sup>1</sup>

(1. 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;

2. 山东轻工业学院化工学院, 山东 济南 250353)

**摘要:** 采用化学还原法制备得到了纳米级 NiCu 复合金属粉, 对其结构进行了表征. 用热分析法研究了纳米 NiCu 复合金属粉对高氯酸铵(AP)热分解的催化性能. 结果表明, 组成为 Ni<sub>60</sub>Cu<sub>40</sub> 的纳米 NiCu 复合金属粉可使 AP 的高温和低温热分解温度分别降低 140.4 和 26.8 °C, 使总表观分解热增至 1.29 kJ/g, 表现出对 AP 的高温和低温热分解的显著催化作用. 纳米 NiCu 复合金属粉的组成对其催化性能有一定影响, 以 Ni<sub>60</sub>Cu<sub>40</sub> 的催化效果最强. 纳米 NiCu 复合金属粉的含量增加, 其催化作用增强. 纳米 NiCu 复合金属粉催化 AP 热分解的作用机理为: (1) 氧化物在 AP 热分解起始阶段电子转移过程中的桥梁催化作用; (2) 纳米 NiCu 复合金属粉与 AP 分解产物发生反应; (3) 纳米 NiCu 复合金属粉的表面效应等.

**关键词:** 纳米 NiCu 复合金属粉; 高氯酸铵; 热分解; 催化性能

**中图分类号:** O614

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1009-606X(2007)01-0155-05

## 1 前言

高氯酸铵(AP)是复合固体火箭推进剂中常用的氧化剂和高能组分, 在 AP 系推进剂中占 60%~90%左右. AP 的性质对固体火箭推进剂的总体性能有重要影响, 尤其是其热分解特性与推进剂的燃烧性能密切相关. 通过研究 AP 的热分解特性可推测推进剂的燃烧性能<sup>[1,2]</sup>, 添加少量催化剂是调节推进剂燃烧性能的有效方法. 以纳米催化剂调节推进剂燃烧性能已成为研究的热点, 目前研究较多的主要是纳米金属氧化物.

纳米级金属粉具有良好的催化性质, 可作为催化剂直接应用于化工行业, 在推进剂中也有应用<sup>[3,4]</sup>. 研究<sup>[5,6]</sup>表明, 在一定条件下, 复合金属粉可结合多种金属的性质, 从而在某些方面表现出较单一金属粉更好的催化性能. 本工作用化学还原法制备得到了纳米级 NiCu 复合金属粉, 用 DTA 方法研究了纳米 NiCu 复合金属粉对 AP 热分解的催化性能, 探讨了 NiCu 复合金属粉催化纳米 AP 热分解的作用机理.

## 2 实验

### 2.1 药品与仪器

氯化镍(NiCl<sub>2</sub>)、氯化铜(CuCl<sub>2</sub>)、氢氧化钠(NaOH)、氨水(NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O)、乙二胺四乙酸(EDTA)、无水乙醇(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH)均为分析纯试剂, 联氨(N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O)为化学纯试剂, AP 为市售产品. D8 型 X 射线衍射仪(德国 Bruker 公司), H-800 型透射电子显微镜(日本日立公司),

ICP-OES Optima 2000 DV 型等离子发射光谱仪(美国 PE 公司), Shimadzu DTA-50 型热分析仪(日本岛津).

### 2.2 NiCu 复合金属粉的制备

采用化学还原法制备纳米级 NiCu 复合金属粉<sup>[5]</sup>, 即将一定浓度的 NiCl<sub>2</sub> 和 CuCl<sub>2</sub> 溶液按比例混合, 加入适量络合剂 EDTA 和分散剂 PVP. 将 NaOH 和 N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O 溶液按比例混合, 加热至 60 °C, 然后缓慢加入 NiCl<sub>2</sub> 和 CuCl<sub>2</sub> 混合溶液. 将所得沉淀高速离心分离, 分别用蒸馏水、氨水和乙醇洗涤 3 次, 低温(20 °C)真空干燥, 得黑色粉末.

### 2.3 NiCu 复合金属粉的表征

将 NiCu 复合金属粉超声分散于乙醇中, 滴于电镀铜网上, 然后用透射电子显微镜观察颗粒的形貌和尺寸. 粉体晶相结构用 X 射线衍射法测定, 铜靶, K $\alpha$ ,  $\lambda=0.1541$  nm. NiCu 复合金属粉中 Ni 与 Cu 的比例用 ICP 法测定.

### 2.4 热分析(DTA)实验

将保存于乙醇中的 NiCu 复合金属粉超声分散 10 min, 加入 AP 继续超声分散数分钟. 研磨后常温干燥, 再经研磨得 AP 与 NiCu 复合金属粉的复合物, 采用热分析法对其进行热分解实验, 升温速度为 20 °C/min, N<sub>2</sub> 气流速 20 mL/min, 试样量约 1.3 mg, 温度量程为 50~550 °C, 铝样品池.

## 3 结果与分析

### 3.1 TEM 及 XRD 结果分析

在图 1 中, 3 个宽化衍射峰为镍的特征衍射峰( $2\theta \approx$

收稿日期: 2005-12-30, 修回日期: 2006-03-30

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(编号: 50306008)

作者简介: 刘磊力(1967-), 男, 山东省济南市人, 博士, 副教授, 材料学专业; 李凤生, 通讯联系人, Tel: 025-84315529, E-mail: lfs@njust.edu.cn.

44.3°, 51.8°, 76.4°)和铜的特征衍射峰( $2\theta \approx 43.2^\circ$ ,  $50.3^\circ$ ,  $74.1^\circ$ )叠加的结果, 分别对应晶面间距  $d=2.03$ ,  $1.76$ ,  $1.24$  nm 以及  $d=2.08$ ,  $1.81$  和  $1.28$  nm, 与 Ni(111), (200), (220) 晶面以及 Cu(111), (200)和(220)晶面的标准卡片相吻合, 说明镍和铜均为晶态, 呈面心立方结构, NiCu 复合金属粉为混晶结构. 在 XRD 图中未见氧化物峰, 说明按上述方法制备得到的 NiCu 复合金属粉中不含氧化物或未被明显氧化.

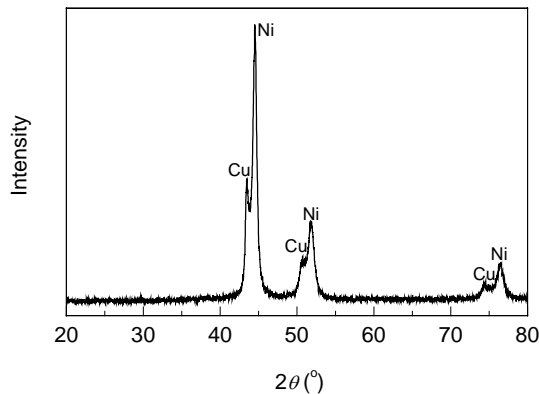


图1 纳米 NiCu 复合金属粉的 XRD 图

Fig.1 XRD pattern of nanometer NiCu powder

由透射电镜照片(图2)可知, NiCu 复合金属粉的平均粒径为 60 nm 左右, 颗粒基本呈球形, 分散性良好.

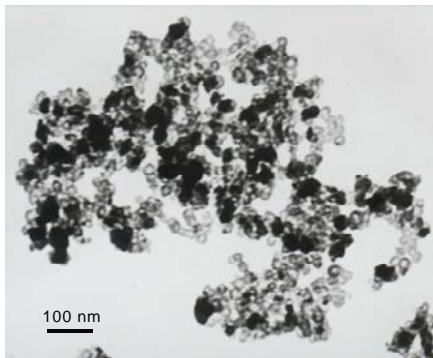


图2 纳米 NiCu 复合金属粉的透射电镜照片

Fig.2 TEM image of nanometer NiCu powder

### 3.2 纳米 NiCu 复合金属粉对 AP 热分解的催化效果

由图3可知, 纯 AP 的 DTA 曲线有 1 个吸热峰和 2 个放热峰.  $247^\circ\text{C}$  左右的吸热峰为 AP 的晶型转化过程, AP 由斜方晶型转变为立方晶型;  $322.7^\circ\text{C}$  左右的放热峰是 AP 热分解的第一阶段(低温分解), AP 部分分解并生成中间产物;  $477.2^\circ\text{C}$  左右的放热峰是 AP 热分解的第二阶段(高温分解), AP 完全分解为挥发性产物. 由图可知, 纳米 NiCu 复合金属粉对 AP 的晶型转化过程基本没有影响, 但对 AP 的低温尤其是高温分解过程产生明

显影响.

加入纳米 NiCu 复合金属粉使放热峰明显增高增大, 即热分解得到增强. 含量为 5%、组成为  $\text{Ni}_{60}\text{Cu}_{40}$  的纳米 NiCu 复合金属粉可使 AP 的高温和低温热分解温度分别降低  $140.4$  和  $26.8^\circ\text{C}$ .  $\text{Ni}_{60}\text{Cu}_{40}$  与 AP 复合物的总表观分解热( $\Delta H$ )为  $1.29$  kJ/g, 与纯 AP 的总表观分解热  $0.436$  kJ/g 相比有较大增加. 以上结果说明,  $\text{Ni}_{60}\text{Cu}_{40}$  复合金属粉对 AP 的高温和低温热分解具有非常显著的催化效果.

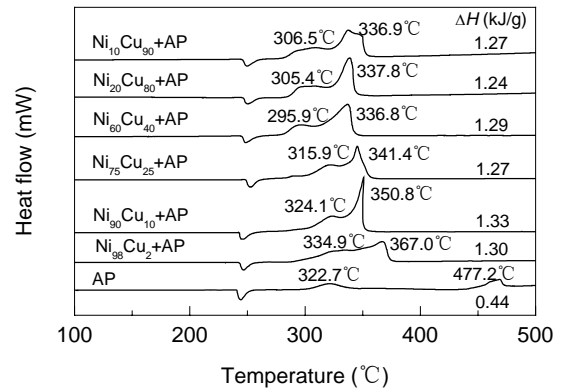


图3 不同组成的纳米 NiCu 复合金属粉(5%)与 AP 复合物的 DTA 曲线

Fig.3 DTA curves of AP and the mixtures of AP and NiCu nanopowder (5%) with different compositions

刘磊等<sup>[7,8]</sup>研究了纳米镍粉和纳米铜粉对 AP 热分解的催化效果, 实验条件与本工作完全相同, 结果见图 4. 研究表明, 组成为  $\text{Ni}_{60}\text{Cu}_{40}$  的纳米 NiCu 复合金属粉对 AP 热分解的催化效果明显优于单纯的纳米镍粉和纳米铜粉. 这可能是因为纳米 NiCu 复合金属粉中, Ni 与 Cu 之间产生了某种“协同作用”, 使纳米 NiCu 复合金属粉对 AP 热分解的催化作用得到增强, 优于单纯的金属粉. “协同作用”的实质尚不清楚.

目前研究应用于 AP 以及推进剂的纳米催化剂主要是过渡金属氧化物, 如  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{PbO}$  等<sup>[9-11]</sup>. 本工作对  $\text{CuO}$  和  $\text{NiO}$  对 AP 热分解的影响也进行了研究, 结果见图 4. 由图可知, 纳米 NiCu 复合金属粉对 AP 高温和低温热分解的催化作用明显好于目前研究报道的纳米过渡金属氧化物.

另外, 依据文献[12], 本工作用 Kissinger 法计算得到相关热分解反应的表观活化能, 在 DTA 实验中, 升温速率分别为  $5$ ,  $10$ ,  $20$  和  $30^\circ\text{C}/\text{min}$ .  $\text{Ni}_{60}\text{Cu}_{40}$  与 AP 复合物的低温和高温热分解反应活化能分别为  $98$  和  $154$  kJ/mol, 均低于纯 AP 的热分解反应活化能( $100$  和  $177$  kJ/mol), 这与纳米 NiCu 复合金属粉降低了 AP 的高温 and 低温热分解温度的结果是一致的.

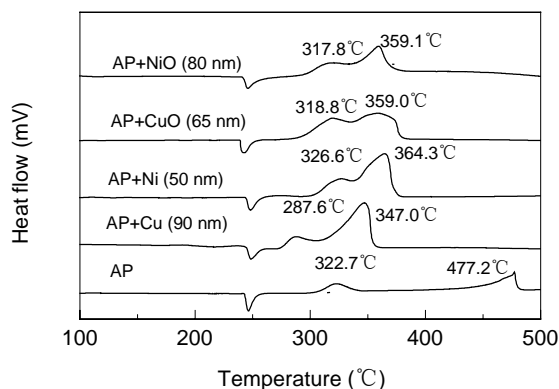


图 4 纳米镍粉、铜粉、纳米氧化铜以及氧化镍催化 AP 热分解的 DTA 曲线

Fig.4 DTA curves for decomposition of AP as catalyzed by Ni, Cu, CuO and NiO nanoparticles

### 3.3 纳米 NiCu 复合金属粉组成对其催化性能的影响

由图 3 可知, 纳米 NiCu 复合金属粉的组成对其催化性能有一定的影响. 随着其中 Cu 比例的增加, AP 的低温和高温热分解温度呈下降趋势; 当 Cu 比例为 40% 时, AP 高温热分解温度达最低值; 继续增加 Cu 的比例, AP 高温热分解温度没有明显降低, 而 AP 低温热分解温度却有所上升. 由此可知, 增加纳米 NiCu 复合金属粉中 Cu 的比例可增强其对 AP 热分解的催化效果, 以 Ni<sub>60</sub>Cu<sub>40</sub> 的催化作用最强. 图 4 和文献[7]的研究表明, 纳米铜粉对 AP 热分解的催化效果好于纳米镍粉; 当 Cu 的比例较小时, 纳米 NiCu 复合金属粉的催化作用主要来源于纳米 Ni, 因此其催化效果与纳米镍粉基本相同; 随着 NiCu 中 Cu 比例的增加, Cu 的催化效果逐渐显现, 表现为对 AP 高温分解的催化作用增强. 纳米镍粉对 AP 低温热分解有一定的阻碍作用, 而纳米 NiCu 复合金属粉对 AP 低温热分解有很好的催化作用, 这得益于 Cu 对 AP 低温热分解良好的催化作用.

还可以看出, 不同组成的纳米 NiCu 复合金属粉与 AP 复合物的表观分解热没有明显差别.

### 3.4 纳米 NiCu 复合金属粉含量对其催化性能的影响

本工作还研究了组成为 Ni<sub>60</sub>Cu<sub>40</sub> 的复合金属粉在不同含量时对 AP 热分解的催化性能, 结果见图 5. 由结果可知, 纳米 NiCu 复合金属粉含量为 1% 时, 对 AP 高温热分解有很好的催化效果, 但对 AP 低温热分解则基本无影响. 纳米 NiCu 复合金属粉含量增加, 对 AP 低温和高温热分解的催化作用增强. 当含量由 5% 增加至 10% 时, AP 的高温分解温度没有继续降低, 而 AP 的低温热分解温度却有所上升, 即此时对 AP 高温分解的催化作用未能随含量增加得到增强, 而对 AP 低温热分解的催化作用在减弱. 含量为 10% 时, AP 的低温与高温分

解峰相连, 区别已不明显. 在不同含量时, 纳米 NiCu 复合金属粉与 AP 复合物的表观分解热相差不大. 在含量为 5% 时, 纳米 NiCu 复合金属粉对 AP 的热分解催化作用最强.

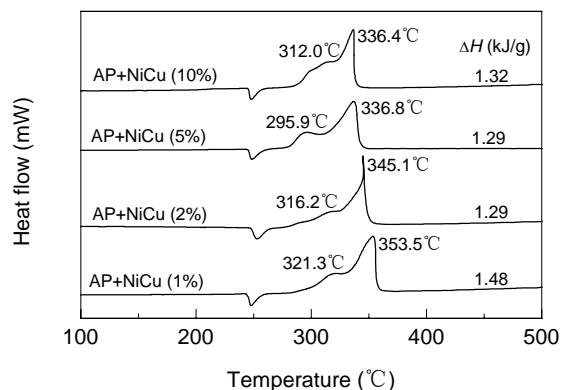


图 5 不同含量的纳米 NiCu 复合金属粉与 AP 复合物的 DTA 曲线

Fig.5 DTA curves of the mixtures of AP and NiCu nanopowder with different mass fraction

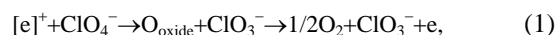
### 3.5 纳米 NiCu 复合金属粉催化 AP 热分解的机理分析

Bircumshaw 等<sup>[13]</sup>和 Jacobs 等<sup>[14]</sup>认为, AP 分解起始于 AP 经电子转移离解生成 NH<sub>3</sub> 与 HClO<sub>4</sub>. AP 低温分解主要是吸附于 AP 晶体表面的 NH<sub>3</sub> 与 HClO<sub>4</sub> 之间的反应; 高温分解主要是 NH<sub>3</sub> 和 HClO<sub>4</sub> 从晶体表面解吸进入气相, 然后 NH<sub>3</sub> 和 HClO<sub>4</sub> 在气相中发生分解与氧化反应, 生成最终产物.

#### 3.5.1 纳米 NiCu 复合金属粉对 AP 低温热分解的催化机理

纳米 NiCu 复合金属粉催化 AP 低温热分解的作用机理在于: 纳米 NiCu 复合金属粉表面的氧化物(或生成的氧化物)在 AP 分解起始阶段电子转移过程中的催化作用(简称桥梁催化作用).

Jacobs 等<sup>[14,15]</sup>认为, AP 低温热分解的速度控制步骤是电子从 ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>向 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>的转移过程. 过渡态金属氧化物在电子转移过程中起到桥梁作用, 如方程(1)所示, 低价态氧化物价带通过接受 ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>中转移的电子, 实现了空穴的湮没, 进而催化了 AP 的低温分解:



其中 [e]<sup>+</sup> 为氧化物价带中的空穴, O<sub>oxide</sub> 为氧化物获得的氧原子.

因为 AP 是强氧化剂, 在与纳米 NiCu 复合金属粉的复合过程中可将其部分氧化成氧化物, 这些氧化物在 AP 低温热分解的电子转移过程中起到了桥梁催化作用, 从而催化 AP 的低温热分解. 因此纳米 NiCu 复合金属粉对 AP 的低温热分解表现出较好的催化作用.

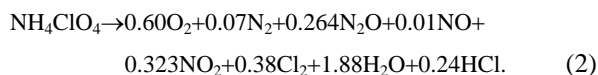
### 3.5.2 纳米 NiCu 复合金属粉对 AP 高温热分解的催化机理

纳米 NiCu 复合金属粉催化 AP 高温热分解的作用机理在于以下方面:

(1) 纳米粉体因为颗粒细小, 表面积巨大, 表面原子所占比例很高, 表面处于不饱和状态, 一般都具有很强的吸附能力和催化能力. 在 AP 的高温分解阶段, 大部分分解反应为气相反应, 是高温分解阶段的速度控制步骤. 具有巨大表面积的纳米 NiCu 复合金属粉极易吸附气相反应物分子. 在  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$  等分子中 N 含有孤对电子, 因此更易被吸附. 纳米 NiCu 复合金属粉吸附反应物分子于其表面, 有助于它们之间的化学反应和反应放热, 从而催化 AP 高温热分解的进行.

(2) 纳米 NiCu 复合金属粉与 AP 的分解产物发生反应, 促进 AP 的分解.

AP 的热分解及燃烧是由数百个链反应组成的复杂过程, 但其分解结果可近似表示为<sup>[16]</sup>



可见在 AP 的热分解过程中会产生大量的  $\text{HCl}$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{O}_2$  等物质, 这些物质具有很强的反应性, 纳米 NiCu 复合金属粉可与这些物质发生反应:  $2\text{Cu} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CuO}$ ,  $\text{Cu} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{CuCl}_2$ ,  $2\text{Ni} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NiO}$ ,  $\text{Ni} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{NiCl}_2$ . 通过计算得出, 以上反应在 AP 热分解的 2 个峰温 322 和 477 °C 下的反应吉布斯函数变化值  $\Delta_r G_m^\theta$  和反应焓变  $\Delta_r H_m^\theta$  均小于 0, 说明相应反应在 AP 的热分解过程中是完全可能发生的.

纳米 NiCu 复合金属粉与 AP 的分解产物发生反应对 AP 的热分解是有利的, 将降低 AP 分解产物( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{HCl}$  等)的浓度, 促进相应分解反应的进行, 从而促进 AP 的高温热分解.

## 4 结论

(1) 制备得到了纳米级 NiCu 复合金属粉, 对其结构进行了表征. 结果表明, NiCu 复合金属粉为混晶结构, 镍和铜均为晶态, 呈面心立方结构. NiCu 复合金属粉的平均粒径为 60 nm 左右, 颗粒基本呈球形, 分散性良好.

(2) 热分析研究结果表明, 纳米 NiCu 复合金属粉可明显降低 AP 的高温和低温热分解温度, 使总表观分

解热显著增加, 表现出对 AP 热分解具有十分显著的催化作用. 纳米 NiCu 复合金属粉的组成对其催化性能有一定的影响, 以  $\text{Ni}_{60}\text{Cu}_{40}$  的催化效果最强. Cu 含量增加, 纳米 NiCu 复合金属粉的催化作用增强.

(3) 纳米 NiCu 复合金属粉催化 AP 热分解的作用机理为: 氧化物在 AP 热分解起始阶段电子转移过程中的桥梁催化作用; 纳米 NiCu 复合金属粉与 AP 分解产物发生反应; 纳米 NiCu 复合金属粉的表面效应.

### 参考文献:

- [1] Feng H T, Mintz K J, Augsten R A, et al. Thermal Analysis of Brached GAP [J]. *Thermochim. Acta*, 1998, 3(11): 105–110.
- [2] Arisawa H, Brill T B. Structure-decomposition and Kinetic Relationships in Flash Pyrolysis of Glycidyl Azide Polymer (GAP) [J]. *Combust. Flame*, 1998, 112: 533–538.
- [3] 江治, 李疏芬, 赵凤起, 等. 纳米金属粉对 HMX 热分解特性的影响 [J]. *推进技术*, 2002, 23(3): 258–261.
- [4] 陈沛, 赵凤起, 杨栋, 等. 纳米级金属粉对 GAP 热分解特性的影响 [J]. *推进技术*, 2000, 21(5): 73–76.
- [5] 葛凯勇, 王群, 张晓宁, 等. 纳米铜镍复合金属粉的化学合成及表征 [J]. *北京工业大学学报*, 2002, 28(1): 110–112.
- [6] 朱塞芬. 纳米材料的制备及在化工中的应用 [J]. *上海化工*, 1997, 15(8): 22–25.
- [7] 刘磊力, 李凤生, 谈玲华, 等. 纳米金属粉对高氯酸铵热分解的影响 [J]. *应用化学*, 2004, (5): 488–492.
- [8] 刘磊力, 李凤生, 杨毅, 等. 纳米 Cu 粉对高氯酸铵热分解的影响 [J]. *无机化学学报*, 2005, (10): 1525–1530.
- [9] 马振叶, 李凤生, 崔平, 等. 纳米  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的制备及其对高氯酸铵热分解的催化性能 [J]. *催化学报*, 2003, 24(10): 795–798.
- [10] 马振叶, 李凤生, 陈爱四, 等. 纳米  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /高氯酸铵复合粒子的制备及其热分解性能研究 [J]. *化学学报*, 2003, 62(13): 1252–1255.
- [11] 罗元香, 陆路德, 汪信, 等. 纳米级过渡金属氧化物对高氯酸铵催化性能的研究 [J]. *含能材料*, 2002, 10(4): 148–152.
- [12] 云主惠, 周政懋. 热分解动力学数据分析 [J]. *火炸药*, 1982, (2): 34–37.
- [13] Bircumshaw L L, Newman B H. The Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate [J]. *Proc. R. Soc. London*, 1954, 227: 115–118.
- [14] Jacobs P W M, Galwey A K. Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate at Low Temperature [J]. *Proc. Roy. Soc.*, 1960, 254: 455–464.
- [15] Jacobs P W M, Acheson R J. The Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate [J]. *J. Chem. Soc.*, 1959, 3: 837–846.
- [16] 张仁. 固体推进剂的燃烧与催化 [M]. 长沙: 国防科技大学出版社, 1987. 278.

## Synthesis and Catalytic Properties of NiCu Composite Metal Nanopowder

LIU Lei-li<sup>1,2</sup>, LI Feng-sheng<sup>1</sup>, YANG Yi<sup>1</sup>, BAI Hua-ping<sup>1</sup>

*(1. National Special Superfine Powder Engineering Research Center, Nanjing Univ. Sci. Technol., Nanjing, Jiangsu 210094, China;*

*2. College of Chemical Engineering, Shandong Institute of Light Industry, Jinan, Shandong 250100, China)*

**Abstract:** NiCu composite metal nanopowder was prepared by chemical reduction and its structure was determined. The thermal decomposition behaviour of ammonium perchlorate (AP) was investigated in the presence of NiCu composite metal nanopowder by DTA. The results show that nanometer Ni<sub>60</sub>Cu<sub>40</sub> composite powder decreased the lower and higher thermal decomposition temperatures of AP by 26.8 and 140.4 °C respectively, and the DTA heat release of AP in the presence of NiCu nanopowders increased to 1.29 kJ/g, showing good catalytic effects on the thermal decomposition of AP. The composition of NiCu composite nanopowder influenced its catalytic effect and Ni<sub>60</sub>Cu<sub>40</sub> had the best catalytic effect. With the increase in content, NiCu nanopowder enhanced its catalytic effect on the decomposition of AP. The mechanism of catalyzing the thermal decomposition of AP was proposed as follows: (1) metal oxide acts as the intermedium in the process of electron transfer, (2) NiCu nanopowder reacts with the decomposed products of AP, and (3) NiCu nanopowder has special surface effect.

**Key words:** NiCu composite metal nanopowder; ammonium perchlorate; thermal decomposition; catalysis