

Bi₂O₃/CNTs 复合物的制备及其对双基 推进剂燃烧的催化作用

洪伟良¹, 薛艳芬¹, 赵凤起², 刘剑洪¹, 史海兵¹, 徐思雨², 仪建华², 高红旭²

(1. 深圳大学化学与化工学院, 广东 深圳 518060;

2. 西安近代化学研究所燃烧与爆炸技术重点实验室, 陕西 西安 710065)

摘 要:以多壁碳纳米管、硝酸铋为原料,通过液相化学沉积法制备出 Bi₂O₃/CNTs 复合物。采用透射电镜(TEM)和 X-射线粉末衍射(XRD)对产物的粒子形貌、粒径和物相结构进行了表征,并考察了 Bi₂O₃/CNTs 复合物对双基推进剂燃烧性能的影响。结果表明,产物中 Bi₂O₃ 以球状粒子的形式均匀地负载在碳纳米管表面,平均粒径约为 27 nm。Bi₂O₃/CNTs 复合物能明显改善推进剂的燃烧性能,使推进剂的燃速提高 74.7%(4 MPa),压强指数(16~22 MPa)从 0.7834 降低至 0.4307。

关键词:材料科学;碳纳米管;氧化铋;燃烧催化剂;双基推进剂

中图分类号:TJ55;X93

文献标志码:A

文章编号:1007-7812(2012)06-0007-05

Preparation of Bi₂O₃/CNTs Composite and Its Combustion Catalytic Effect on Double-base Propellant

HONG Wei-liang¹, XUE Yan-fen¹, ZHAO Feng-qi², LIU Jian-hong¹, SHI Hai-bing¹,

XU Si-yu², YI Jian-hua², GAO Hong-xu²

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Shenzhen University, Shenzhen 518060, China;

2. Science and Technology on Combustion and Explosion Laboratory, Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: Bi₂O₃/CNTs composite was prepared from bismuth nitrite by liquid phase deposition method under normal temperature and normal pressure using multi-walled carbon nanotubes. The morphologies and particle size of Bi₂O₃/CNTs composite were determined with XRD, TEM and EDS. The catalytic effect of Bi₂O₃/CNTs on the combustion performance of double-base propellant was investigated. The results show that Bi₂O₃ is supported on CNTs equally as a ball, and the diameter of the ball is about 27 nm. The Bi₂O₃/CNTs can enhance burning-rate of propellant by 74.7% (4 MPa), and decrease the pressure exponent from 0.7834 to 0.4307(16-22 MPa).

Key words: material science; carbon nanotubes; Bi₂O₃; combustion catalyst; double-base propellant

引 言

碳纳米管由于具有巨大的比表面积和空腔结构,且其表面及边缘存在结构缺陷,使其具有独特的催化性能和吸附性质,既是一种特殊的催化剂助剂,又可作为优良的催化剂载体^[1]。在碳纳米管表面负载金属及其化合物可形成复合型的纳米催化剂,已成为近期研究的热点^[2-6]。Bi₂O₃ 能够明显提高推进剂的燃速,降低压强指数,而且无毒,少烟,属于环境友好型催化剂^[7-8]。因此,如果将 Bi₂O₃

负载在碳纳米管表面,Bi₂O₃ 以纳米粒子的形式高度分散在碳纳米管表面,碳纳米管表面作为固定 Bi₂O₃ 纳米粒子的载体,可阻止 Bi₂O₃ 纳米粒子间的相互团聚,这样就可充分发挥纳米催化剂应有的特性,显著提高其催化性能。同时又能与碳纳米管的催化性能互补,从而产生强的“协同效应”,可以预计其催化效果将优于纯的纳米 Bi₂O₃ 催化剂。

本研究采用液相化学沉积法制备出 Bi₂O₃/CNTs 复合物,并考察了 Bi₂O₃/CNTs 复合物对双基推进剂燃烧的催化作用。

收稿日期:2012-10-21; 修回日期:2012-11-12

基金项目:国防重点实验室基金项目(9140C3503020605)

作者简介:洪伟良(1955—),男,教授,从事纳米材料和燃烧催化剂的研究。

1 实 验

1.1 材料与仪器

多壁碳纳米管(MWCNT),深圳纳米港提供,直径 60~90 nm,长度 2~10 μm ,纯度不小于 95%; $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, AR, 上海试剂二厂;乙二醇, AR, 天津市福晨化学试剂厂; NaOH, AR, 上海化学试剂有限公司; 氨水, AR, 东莞东江试剂有限公司。

德国 Bruker D8 advance 型 X 射线衍射仪(XRD),测试条件为: Cu 靶,管压 40 kV,电流 40 mA,扫描范围 $15^\circ \sim 80^\circ$,扫描速度 $3^\circ/\text{min}$; 日本 JEM-2010 型透射电子显微镜(TEM),测试条件为: 将催化剂超声分散到乙醇中,滴加到铜网微栅表面,测试电压为 200 kV; 美国 PERKIN ELMER 公司 OPTIMA2100 型电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP)。

1.2 碳纳米管的预处理

将多壁碳纳米管置于质量分数为 30% 的盐酸中,浸渍过夜,洗涤过滤后置于混酸(浓硝酸与浓硫酸体积比为 1:3)中, 120°C 下回流 1 h,用蒸馏水洗涤至中性,烘干备用。

1.3 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{CNTs}$ 复合物的制备

取 0.21 g $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶于一定量的溶剂中,加入经预处理的多壁碳纳米管,超声波分散 30 min, 50°C 下磁力搅拌 1 h,在搅拌下将配制好的氨水或 NaOH 溶液缓慢加入,调节 pH 值至 9~10,室温下放置 2 h; 抽滤,洗涤过滤,烘干。分别在 300、400、 500°C 灼烧 2 h,得到 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{CNTs}$ 复合物样品。

1.4 推进剂燃速的测定

推进剂燃速的测定采用靶线法。将已处理过的 $\phi 5 \text{ mm} \times 150 \text{ mm}$ 小药柱侧面用聚乙烯醇溶液浸渍包覆 6 次并晾干,然后在充氮缓动式燃速仪中进行燃速测试。试验温度为 20°C ,压强 2~20 MPa。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为经过混酸处理的 CNTs 和 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{CNTs}$ 复合物的 XRD 谱图。从图 1(b) 可见,在 2θ 为 26° 处的石墨 d_{002} 峰,其衍射强度非常弱; 在 2θ 值为 27.968° 、 31.710° 、 32.764° 、 46.208° 、 47.002° 、 54.224° 、 55.545° 及 57.773° 处出现衍射峰,其对应的晶面指数分别为 (201)、(002)、(220)、(222)、(400)、(203)、(421) 及 (402),这与单斜晶系结构 Bi_2O_3 的标准谱图一致(PDF 卡片 65-1209)。在 2θ 值为 27.195° 、 37.995° 、 39.634° 、 48.734° 及 64.559° 处出现较弱的衍射峰,其对应的晶面指数分别为 (012)、(104)、(110)、(202) 及 (122),这与六方晶系 Bi 的标

准谱图一致(PDF 卡片 44-1246)。以上结果表明,所得产品是 Bi_2O_3 和碳纳米管的复合物,并且负载物中除 Bi_2O_3 外还含有少量 Bi。由 Scherrer 公式: $D = \frac{0.89\lambda}{\beta \cos\theta}$, 根据 Bi_2O_3 (201) 晶面所对应的半高宽,计算得到 Bi_2O_3 粒子为 28 nm。

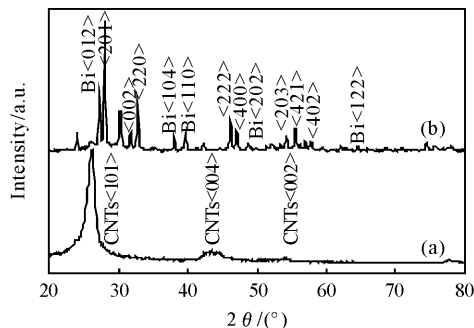


图 1 经预处理的 CNTs 及 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{CNTs}$ 复合物的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of treated CNTs and $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{CNTs}$ nanocomposite

2.2 TEM 和 EDS 分析

图 2 为 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{CNTs}$ 复合物的 TEM 照片,图 3 为 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{CNTs}$ 的 EDS 能谱图。

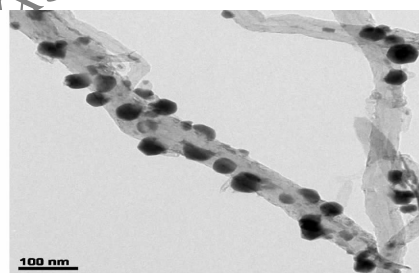


图 2 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{CNTs}$ 复合物的 TEM 照片

Fig. 2 TEM images of $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{CNTs}$ composite

从图 2 可以看出, Bi_2O_3 以 20~35 nm 的球形粒子均匀负载在碳纳米管表面,且负载效率较高。TEM 结果与 XRD 计算值较接近。从图 3 可以看出,用 EDS 谱测定产物含有 C、O、Bi、Cu 四种元素,其中 Cu 元素为测试中所用的铜网, Bi 元素与 O 元素的原子比约为 7:8。

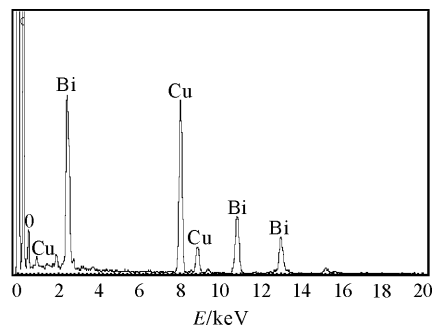
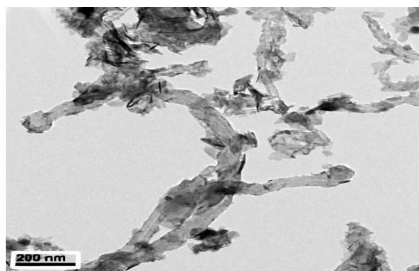


图 3 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{CNTs}$ 复合物的 EDS 谱

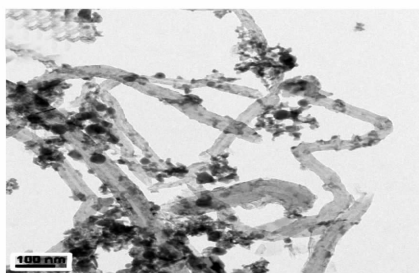
Fig. 3 EDS pattern of $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{CNTs}$ composite

2.3 溶剂和沉淀剂对 Bi_2O_3 纳米粒子形貌和分散性的影响

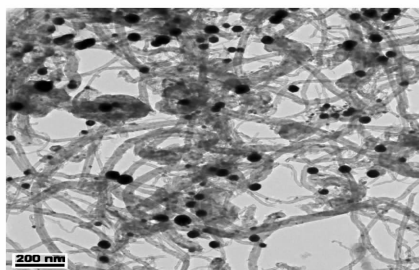
图 4 为采用不同的溶剂和沉淀剂得到的 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{CNTs}$ 复合物的 TEM 照片。



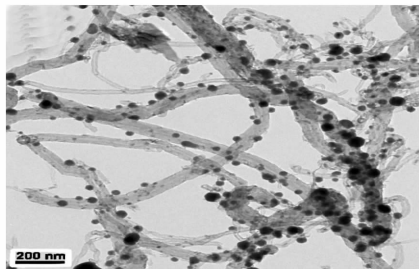
(a) 乙二醇为溶剂、NaOH 为沉淀剂



(b) DMF 为溶剂、NaOH 为沉淀剂



(c) 水为溶剂、NaOH 为沉淀剂



(d) 水为溶剂、氨水为沉淀剂

图 4 采用不同溶剂和沉淀剂制备的 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{CNTs}$ 复合物的 TEM 照片

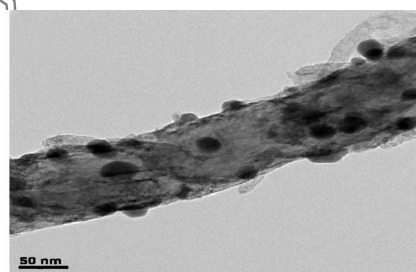
Fig. 4 TEM images of $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{CNTs}$ composite prepared by different solvents and precipitants

由图 4 可见,采用不同的溶剂和沉淀剂所制备的产物,负载的 Bi_2O_3 纳米粒子的形貌和分散程度都明显不同。以乙二醇为溶剂、NaOH 为沉淀剂得到的 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{CNTs}$ 复合物,包覆在碳纳米管表面的 Bi_2O_3 纳米粒子呈半透明薄片状,并有少量直径约 10 nm、长度为 50~100 nm 的针状粒子。采用 DMF 为溶剂得到的 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{CNTs}$ 复合物中

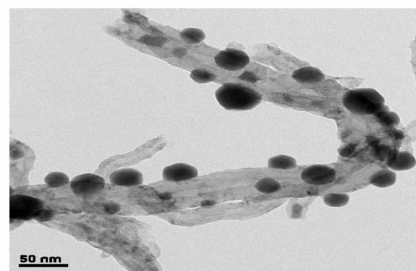
Bi_2O_3 纳米粒子形状不规则,部分呈类球形,粒径为 10~70 nm,部分负载粒子有团聚现象。采用水为溶剂、NaOH 为沉淀剂得到的 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{CNTs}$ 复合物中, Bi_2O_3 纳米粒子为 60~100 nm 的球形,粒子较大。采用水为溶剂、氨水为沉淀剂得到的 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{CNTs}$ 复合物中, Bi_2O_3 以 20~35 nm 的球形粒子均匀负载在碳纳米管表面,且分布均匀,负载效率高。以上结果表明, $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{CNTs}$ 复合物中 Bi_2O_3 粒子的形貌及分散性与所用的溶剂密切相关。以水为溶剂,产物中的 Bi_2O_3 都是球形粒子;用乙二醇为溶剂,产物中的 Bi_2O_3 为片状粒子或针状粒子。沉淀剂对负载的 Bi_2O_3 粒径大小和分散性也有很大影响,采用氨水作沉淀剂明显比 NaOH 好,用氨水得到的产物中 Bi_2O_3 在 CNTs 复合物上分布均匀,而且粒径较小。

2.4 煅烧温度对 Bi_2O_3 纳米粒子形貌的影响

不同煅烧温度得到的 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{CNTs}$ 复合物的 TEM 照片见图 5, XRD 谱图见图 6。



(a) 300°C



(b) 400°C



(c) 500°C

图 5 不同煅烧温度下得到的 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{CNTs}$ 复合物的 TEM 照片

Fig. 5 TEM images of $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{CNTs}$ prepared under different calcination temperature

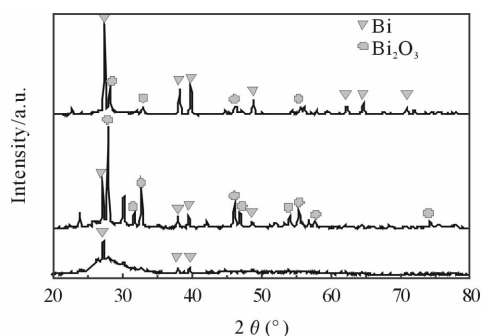


图 6 不同煅烧温度下得到的 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{CNTs}$ 复合物的 XRD 图谱

Fig. 6 XRD patterns of $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{CNTs}$ prepared under different calcination temperatures

从图 5 可以看出,通过 300°C 煅烧,负载粒子为直径 $15\sim 25\text{nm}$ 的球形,且有絮状物负载在碳纳米管表面;由 300°C 时的 XRD 谱图可以发现, 2θ 值为 $25^\circ\sim 35^\circ$ 之间出现非晶态“馒头峰”。这是由于在 300°C 煅烧时,分解生成的 Bi_2O_3 晶化程度较差,因此在 2θ 值在 $25^\circ\sim 35^\circ$ 出现宽的弥散峰。通过 400°C 煅烧,负载粒子以直径 $20\sim 35\text{nm}$ 的球形均匀负载在碳纳米管表面,XRD 谱图表明,负载纳米粒子主要为 Bi_2O_3 ,晶化程度较好,并且含有少量被碳还原生成的单质 Bi。通过 500°C 煅烧,负载粒子为直径约 $50\sim 100\text{nm}$ 的球形粒子,XRD 谱图发现,负载纳米粒子主要为单质 Bi, Bi_2O_3 含量很低,说明在 500°C 温度下煅烧时,大多数 Bi_2O_3 被碳还原生成单质 Bi。以上结果表明,催化剂中负载粒子的粒径和

成分与煅烧温度密切相关,温度较低 (300°C) 时,生成的 Bi_2O_3 晶化程度较差,将影响催化剂的催化性能。随着温度的升高,生成 Bi_2O_3 晶化程度逐渐变好,但温度过高 (500°C) 时大部分铋离子被碳还原生成单质 Bi。同时随着温度的升高,碳纳米管表面负载 Bi_2O_3 粒子的粒径逐渐增大。结果表明,煅烧的较佳温度为 400°C 。

2.5 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{CNTs}$ 复合物对双基推进剂燃烧的催化作用

为了研究 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{CNTs}$ 复合物的催化性能,将 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{CNTs}$ 复合物作为燃烧催化剂进行了推进剂燃烧试验,并与纳米 Bi_2O_3 (平均粒径约 30nm) 进行了比较。双基推进剂的配方如表 1 所示,燃烧实验的数据如表 2 所示,燃烧速率曲线见图 7。实验结果表明, $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{CNTs}$ 复合物能显著提高推进剂的燃速,降低压强指数。配方中加入质量分数 2.5% 的 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{CNTs}$ 复合物,推进剂的燃速 (4MPa) 从 3.59mm/s 提高到 6.27mm/s ,提高了 74.7% , $16\sim 22\text{MPa}$ 下的压强指数从 0.7834 降低至 0.4307 ,降低了 45.0% 。而纳米 Bi_2O_3 对双基推进剂燃烧的催化效果较低,使推进剂燃速提高不明显, 4MPa 时的燃速仅提高了 11.1% , $16\sim 20\text{MPa}$ 的压强指数仅降低了 18.4% 。由此可见, $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{CNTs}$ 复合物的催化作用远优于纳米 Bi_2O_3 。可见, $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{CNTs}$ 复合物是一种环境友好型高压平台燃烧催化剂。

表 1 双基推进剂配方

Table 1 Formulations of double-base propellants

样品	$w/\%$							
	NC	NG	DEP	C_2	V	n- Bi_2O_3	炭黑	$\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{CNTs}$
1	59	30	8.5	2.0	0.5	0	0	0
2	59	30	8.5	2.0	0.5	2.5	0.5	0
3	59	30	8.5	2.0	0.5	2.5	0	0

表 2 双基推进剂的燃速和压强指数

Table 2 Burning rates and pressure exponent of double-base propellants

样品	$u/(\text{mm} \cdot \text{s}^{-1})$											n
	2 MPa	4 MPa	6 MPa	8 MPa	10 MPa	12 MPa	14 MPa	16 MPa	18 MPa	20 MPa	22 MPa (16~22 MPa)	
1	2.15	3.59	5.20	6.49	7.81	8.99	9.77	10.30	11.22	12.24	13.08	0.7834
2	2.53	3.99	5.48	6.86	8.02	8.91	9.68	10.62	11.10	12.04	12.93	0.6395
3	3.43	6.27	8.05	9.38	10.66	11.74	12.77	13.81	14.56	15.21	15.85	0.4307

$\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{CNTs}$ 复合物的催化效果高于纳米 Bi_2O_3 的原因如下:一是改性双基推进剂是由多种有机物组成,纳米 Bi_2O_3 的表面性质与双基推进剂组分相差较大,造成纳米 Bi_2O_3 在双基推进剂中不

易分散,容易发生团聚,以至不能充分发挥纳米催化剂应有的催化性能。而 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{CNTs}$ 复合物中 Bi_2O_3 负载在碳纳米管表面, Bi_2O_3 以纳米粒子的形式高度分散在碳纳米管表面,碳纳米管作为载体,

可阻止 Bi_2O_3 纳米粒子间的相互团聚, 同时碳纳米管的表面性质与双基推进剂组分相似, 故 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{CNTs}$ 复合物在双基推进剂中能均匀分散, 因此纳米 Bi_2O_3 可充分发挥其催化作用。二是碳纳米管具有较好的导电性能, 可提高催化剂与被催化的底物之间的电子流动性, 从而促进燃烧过程的氧化还原反应。三是 Bi_2O_3 与碳纳米管在纳米尺度上复合, 它们的催化性能更好地互补, 从而产生很强的协同效应。所以其催化性能可显著提高, 而且 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{CNTs}$ 复合物的催化效果远优于纯纳米 Bi_2O_3 催化剂。

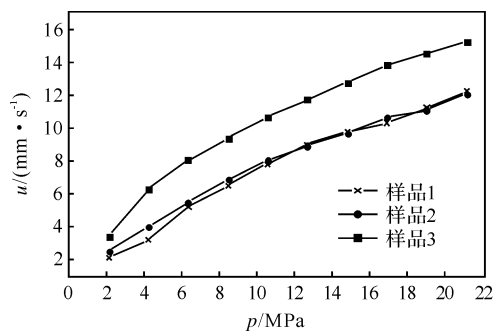


图 7 双基推进剂的燃速曲线

Fig. 7 Burning rate curves of double-base propellants

3 结 论

(1) 采用液相化学沉积法制备出 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{CNTs}$ 复合物。TEM 结果表明, Bi_2O_3 以平均粒径为 27 nm 的球形粒子均匀负载在碳纳米管表面。 Bi_2O_3 粒子的形貌及分散性与其溶剂和沉淀剂密切相关, 以水为溶剂、氨水为沉淀剂, 可以使 Bi_2O_3 在 CNTs 上分布均匀, 并获得粒径细小的 Bi_2O_3 球形粒子。煅烧温度对负载粒子的粒径和晶化程度有影响, 400°C 为最佳煅烧温度。

(2) $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{CNTs}$ 复合物对推进剂的燃烧具有优良的催化作用, 不仅能够提高推进剂的燃速, 还可改善推进剂的燃烧性能, 降低压强指数。配方中加入 2.5% $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{CNTs}$ 复合物, 推进剂燃速 (4 MPa) 从 3.1920 mm/s 提高到 6.27 mm/s, 提高了 71.5%, 16~22 MPa 的压强指数降低了 45.0%, 是一种环境友好型高压平台燃烧催化剂。

参考文献

[1] 朱宏伟, 等. 碳纳米管[M]. 北京: 机械工业出版社, 2003.

[2] Li Y J, Wang K L, Wei J Q, et al. Tensile properties of long aligned double-walled carbon nanotube strands [J]. Carbon, 2005, 43: 31-35.

[3] Li Liang, Xing Yang-chuan. Pt-Ru nanoparticles supported on carbon nanotubes as methanol fuel cell catalysts [J]. J Phys Chem, 2007, 111: 2803-2808.

[4] Yang Rui, Gao Lian. Preparation and capacitances of oriented attachment CuO nanosheets and the MWNT/CuO nanocomposites [J]. Solid State Communications, 2005, 134: 729-733.

[5] 刘建勋, 姜炜, 王作山, 等. 直型碳纳米管、分叉碳纳米管负载纳米 NiO 及其对高氯酸铵热分解的影响 [J]. 化学学报, 2007, 65(23): 2725-2730.

LIU Jian-xun, JIANG Wei, WANG Zuo-shan, et al. Nano-NiO/straight-CNTs and Nano-NiO/branched-CNTs composites and their effects on the thermal decomposition of ammonium perchlorate [J]. Acta Chimica Sinica, 2007, 65(23): 2725-2730.

[6] 王闯, 邱介山, 梁长海. 碳纳米管负载 Pd/SnO₂ 催化剂的制备及其催化邻氯硝基苯加氢性能 [J]. 催化学报, 2009, 30(3): 259-264.

WANG Chuang, QIU Jie-shan, LIANG Chang-hai. Synthesis of carbon nanotubes-supported Pd/SnO₂ for the hydrogenation of ortho-Chloronitrobenzene [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2009, 30(3): 259-264.

[7] 潘伟英, 陈小华, 许龙山. 氧化亚铜/碳纳米管超细复合球的合成及性能研究 [J]. 无机材料学报, 2008, 23(2): 403-407.

PAN Wei-ying, CHEN Xiao-hua, XU Long-shan. Synthesis and properties of cuprous oxide/carbon nanotubes composite superfine spheres [J]. Journal of Inorganic Materials, 2008, 23(2): 403-407.

[8] 张金霞, 洪伟良, 赵凤起, 等. SnO₂-Cu₂O/CNTs 复合催化剂的制备及对 FOX-12 热分解的催化性能 [J]. 火炸药学报, 2011, 34(2): 47-51.

ZHANG Jin-xia, HONG Wei-liang, ZHAO Feng-qi, et al. Synthesis of SnO₂-Cu₂O/CNTs catalyst and Its effect on thermal decomposition of FOX-12 [J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2011, 34(2): 47-51.

[9] 赵凤起, 李上文, 蔡炳源. 双基系推进剂用生态安全的含铋催化剂 [J]. 火炸药学报, 1998, 21(1): 53-55.

ZHAO Fen-qi, LI Shang-wen, CAI Bing-yuan. Ecologically safe bismuth-containing catalysts for solid rocket propellants [J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 1998, 21(1): 53-55.