

文章编号: 1006-9941(2009)06-0685-04

## CNTs/KNO<sub>3</sub> 纳米粒子制备及表征

崔庆忠, 焦清介, 刘 帅

(北京理工大学爆炸科学与技术国家重点实验室, 北京 100081)

**摘要:**分别采用重结晶法和中和反应法制备了碳纳米管/硝酸钾(CNTs/KNO<sub>3</sub>)纳米复合粒子,运用扫描电镜(SEM)、X射线衍射能谱(XRD)、比表面积(SSA)和差热分析(DSC)等手段对复合粒子进行了表征。结果表明:两种制备过程实现了KNO<sub>3</sub>在CNTs外表面的负载,重结晶法制备的复合粒子的比表面积比CNTs降低了113.9 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>,热分解温度与KNO<sub>3</sub>相当;反应法制备的复合粒子的比表面积比CNTs降低了138.7 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>,热分解温度比KNO<sub>3</sub>降低了28℃。表明反应法制备的样品中,CNTs对KNO<sub>3</sub>的热分解过程具有催化作用。

**关键词:**物理化学; CNTs; KNO<sub>3</sub>; 纳米粒子; 热分解

**中图分类号:** TJ55; O643

**文献标识码:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2009.06.011

### 1 引言

现代战争对点传火元件所能承受的过载能力提出了更高的要求,某弹药用延期组件,静态延期时间满足技术要求,但在加载试验时,表现为瞬发。为了解决上述故障,将延期药柱的密度提高一倍后考核其发火性能,静态均能正常发火,但在加载考核时,却出现了一定比例的瞎火<sup>[1]</sup>。究其原因,主要是由于药剂燃烧波阵面的推进速度由燃烧体系气-固界面的性质和药剂密度决定,在高压环境下,气相热质点的体密度增加,界面受到压缩,传热效率提高,燃烧波阵面的推进速度提高;反之,在低压环境中,燃烧波阵面的推进速度降低,当装药尺寸较大时,甚至不能以平行层燃烧,导致弹药作用精度变化。另外,提高装药密度对导热性差的药剂来说,意味着热量不能有效地传递到固相反应区,进而影响燃烧反应的稳定性<sup>[2]</sup>。

大量的理论和实践表明:降低药剂各组分的结合尺度,实现组分间纳米级尺度组装,是降低传质、传热过程对燃烧性能的影响,提高点火药燃烧稳定性、可靠性的有效途径<sup>[3-4]</sup>。但纳米材料分散性差,容易团聚<sup>[5]</sup>。对于固体氧化剂/燃烧剂体系来说,以CNTs为模版,将纳米级的氧化剂/可燃剂颗粒组装到其表面<sup>[6-7]</sup>,实现组分的有序组装:一方面,限制了纳米粒子的自由度,避免颗粒间的团聚,另一方面,CNTs在一维尺度上的连续性可以保证纳米粒子在药剂中的均匀

分散和体系的导热性能<sup>[8]</sup>,进而保证了点火药在高装填密度下的燃烧稳定性。

本实验分别采用重结晶法和中和反应法合成了CNTs/KNO<sub>3</sub>复合材料,运用SEM、XRD、SSA等分析手段,对复合材料的表面特性进行了表征,并就CNTs对KNO<sub>3</sub>热分解性能的影响进行了研究。

### 2 实验部分

#### 2.1 原材料与实验仪器

原材料:硝酸钾(KNO<sub>3</sub>,一级品,GB/T1918-1998);碳纳米管(MWCNTs,L-1020,深圳纳米港有限公司);硝酸(分析纯,天津市化学试剂三厂);硫酸(分析纯,天津市化学试剂三厂);十二烷基苯磺酸钠(分析纯,天津耀华化学试剂公司)。

实验仪器:SEM:JSM-6460LV型扫描电子显微镜;XRD:Automated D/Max B型X射线衍射仪;SSA:ASAP 2020型比表面积测试仪;DSC:DTG-60H型差热分析仪。

#### 2.2 样品制备

##### 2.2.1 碳纳米管的预处理

未处理的CNTs含有大量杂质,而且表现为较强的惰性和疏水性,需要通过表面改性修饰,提高其比表面积,同时形成活性官能团,使其能够进行离子吸附、扩散和嫁接反应<sup>[9-10]</sup>。本文选择混酸进行预处理:将5g CNTs加入300 mL混酸( $V_{H_2SO_4} : V_{HNO_3} = 3 : 1$ )中,在70℃下超声分散8h,待溶液冷却后,稀释,抽滤,洗涤,直至溶液为中性,烘干,待用。处理前后CNTs的红外光谱如图1所示。从图1可见,未处理的CNTs的红外光谱图中主要包括有机杂质、结合水和苯环的吸

收稿日期:2009-03-12;修回日期:2009-06-03

基金项目:国防预研基金(812975090017341040)

作者简介:崔庆忠(1969-),男,博士,高级工程师,主要从事含能材料化学研究。e-mail: cqz1969@bit.edu.cn

收峰:  $3854.5$ ,  $3731.5 \text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰为有机羟基 ( $-\text{OH}$ ) 伸缩振动频率, 强度较弱,  $3438.3 \text{ cm}^{-1}$  处的强吸收峰为结合水中的羟基 ( $-\text{OH}$ ) 伸缩振动频率, 在  $1638.9 \text{ cm}^{-1}$  出现  $\text{H}-\text{O}-\text{H}$  的弯曲振动,  $1535.5$ ,  $1379.8 \text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰为苯环骨架的振动频率, 强度较弱,  $666.5 \text{ cm}^{-1}$  处为苯环骨架  $\text{C}-\text{H}$  键面外弯曲振动频率。酸化处理后,  $3731.5 \text{ cm}^{-1}$  处的羟基伸缩振动峰,  $1535.5$ ,  $1379.8 \text{ cm}^{-1}$  处的苯环骨架的振动峰加强, 在  $1706.9 \text{ cm}^{-1}$  处出现较强的羧基的伸缩振动峰, 表明官能化后, 在管壁上形成了羟基、羧基等具有化学反应活性的基团。

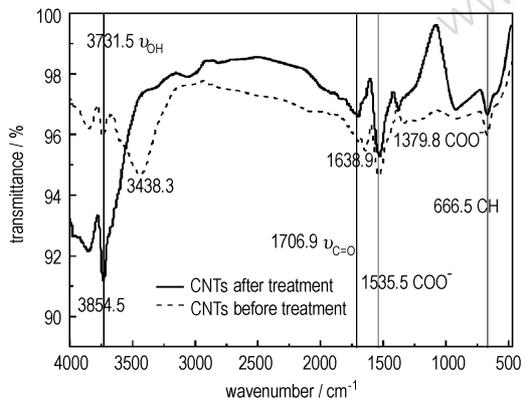


图1 纯化前后 CNTs 的红外光谱图

Fig. 1 IR spectra of CNTs before and after treatment

### 2.2.2 CNTs/ $\text{KNO}_3$ 复合粒子制备

重结晶法 (recrystallization): 将一定量的 CNTs 及  $0.001\%$  (CNTs 质量) 的十二烷基苯磺酸钠, 加入蒸馏水, 在  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  下超声分散  $15 \text{ min}$ , 再加入一定量的  $\text{KNO}_3$ , 使体系饱和, 恒温搅拌  $1 \text{ h}$  后, 以  $5 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  的速度冷却到  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ , 抽滤, 烘干。

中和反应法 (neutralization): 将一定量的 CNTs、浓硝酸、 $0.001\%$  (CNTs 质量) 十二烷基苯磺酸钠混合, 在  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  下超声分散  $20 \text{ min}$  后, 滴加  $\text{KOH}$  饱和溶液, 直至中性, 恒温搅拌  $1 \text{ h}$  后, 以  $5 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  的速度冷却到  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ , 抽滤, 烘干。

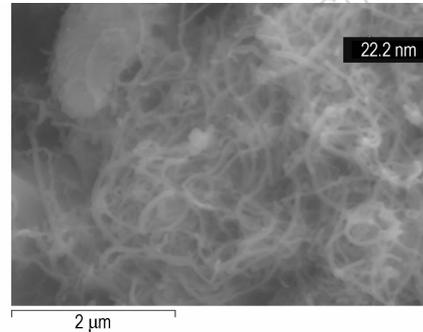
## 3 结果分析与讨论

### 3.1 扫描电镜 (SEM) 分析

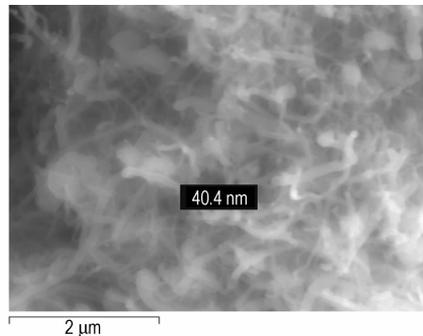
分别以重结晶法、反应法制备的 CNTs/ $\text{KNO}_3$  复合材料以及未负载 CNTs 的扫描电镜图片如图 2 所示。

从图 2 可见, 未负载  $\text{KNO}_3$  的 CNTs 管壁光滑, 外径约  $10 \sim 25 \text{ nm}$ , 平均管长超过  $1 \text{ }\mu\text{m}$ 。与未负载的 CNTs 相比, 两种方法制备的 CNTs/ $\text{KNO}_3$  复合材料表

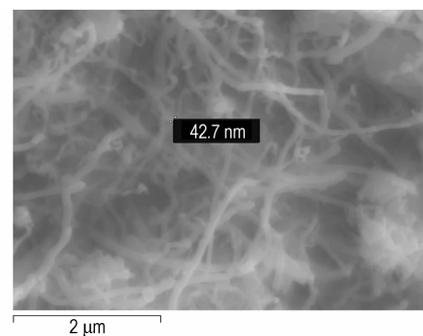
面和端部均有一层覆盖物, 管径增加, 重结晶法和反应法制得的复合材料外径均在  $30 \sim 50 \text{ nm}$  之间, 但反应法的负载效果更加均匀。



a. CNTs



b. CNTs/ $\text{KNO}_3$  prepared by recrystallization



c. CNTs/ $\text{KNO}_3$  prepared by neutralization

图2 CNTs、CNTs/ $\text{KNO}_3$  扫描电镜图片

Fig. 2 SEM photographs of CNTs and CNTs/ $\text{KNO}_3$

### 3.2 X 射线衍射能谱 (XRD) 分析

两种方法制备的 CNTs/ $\text{KNO}_3$  复合材料的 X 射线衍射能谱如图 3 所示。

从图 3 可见, 两种方法制备的复合材料的衍射峰表现为斜方晶系的  $\text{KNO}_3$  晶体的衍射特征峰。其中,  $111$  晶面在  $2\theta = 23.5^\circ$  处的衍射峰最强。在  $2\theta = 25.8^\circ$  的宽化衍射峰为 CNTs 的  $002$  晶面特征衍射峰, 与石墨  $002$  晶面的特征峰 ( $2\theta = 26.4^\circ$ ) 接近, 表明 CNTs 的石墨化程度较高。对比两种方法的衍射结果可以看

出,反应法中碳纳米管的特征衍射峰比重结晶法强,说明反应法在 CNTs 表面的负载量更多。

根据 Scherrer 公式<sup>[11]</sup>,以 KNO<sub>3</sub>(111)晶面进行高斯非线性拟合,可以计算出以重结晶法和反应法制备的 CNTs/KNO<sub>3</sub> 复合材料中负载的 KNO<sub>3</sub> 的粒径分别为 30.3 nm 和 35.7 nm。

### 3.3 比表面积(SSA)分析

分别以重结晶法和反应法制备的 CNTs/KNO<sub>3</sub> 复合材料的比表面积随等效孔径的分布如图 4 所示。

从图 4 可见,由于 CNTs 的多壁性,等效孔径分布在 2 nm ~ 100 nm 之间,随着等效孔径的增加,CNTs 的比表面积急剧下降。负载 KNO<sub>3</sub> 后,比表面积随等效孔径的变化规律和 CNTs 相似,表明复合材料中,CNTs 的微观空间结构基本不变,KNO<sub>3</sub> 主要填充在 CNTs 的表面侧孔壁上,使复合材料的比表面积降低: CNTs 比表面积为 163.5 m<sup>2</sup> · g<sup>-1</sup>,重结晶法制备的复合材料的比表面积为 49.6 m<sup>2</sup> · g<sup>-1</sup>,比 CNTs 降低了 113.9 m<sup>2</sup> · g<sup>-1</sup>; 反应法复合材料的比表面积为 24.8 m<sup>2</sup> · g<sup>-1</sup>,比 CNTs 降低了 138.7 m<sup>2</sup> · g<sup>-1</sup>。

### 3.4 热分解特性分析

分别测定了 KNO<sub>3</sub>、重结晶法和反应法制备的 CNTs/KNO<sub>3</sub> 复合材料的热分解曲线,测试条件为:氮气气氛,流量为 30 mL · min<sup>-1</sup>,温度范围为室温 ~ 600 °C,升温速率为 10 °C · min<sup>-1</sup>,粉末样品,样品质量为 (5 ± 0.1) mg。结果如图 5 所示。

从图 5 可见,纯 KNO<sub>3</sub> 的热分解由两个吸热峰和一个放热峰组成。吸热峰对应的峰顶温度分别为 133.16 °C、144.73 °C,为 KNO<sub>3</sub> 的晶型转变峰和熔化峰,放热峰为熔融态 KNO<sub>3</sub> 的分解峰,对应峰顶温度为 429.05 °C。其热分解过程可描述为:

- ① 晶型转变:  $\text{KNO}_3(\text{rhom bic}) \rightarrow \text{KNO}_3(\text{trigonal})$ ;
- ② 熔化:  $\text{KNO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{KNO}_3(\text{l})$ ;
- ③ 分解:  $2\text{KNO}_3(\text{l}) \rightarrow 2\text{KNO}_2(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g})$ 。

重结晶法制备的 CNTs/KNO<sub>3</sub> 复合材料的吸热熔化、分解放热过程与纯 KNO<sub>3</sub> 基本一致,说明 KNO<sub>3</sub> 纳米粒子与 CNTs 表面的活性基团间属于物理吸附; 反应法制备的复合材料晶型转变峰明显,熔化过程弱化,分解放热峰发生分裂: 第一个分解峰峰顶温度为 401.33 °C,第二个分解峰峰顶温度为 424.71 °C,表明一部分 KNO<sub>3</sub> 纳米粒子填充在 CNTs 的侧壁孔内,与 CNTs 间的接触面积大,热分解过程中界面热损失小,传热效率高,使分解温度降低; 另一部分 KNO<sub>3</sub> 粒子则吸附在 CNTs 的活性基团周围,与 CNTs 接触面积

小,基本保持其原有的物理化学性能,分解温度和纯态 KNO<sub>3</sub> 相当。与纯 KNO<sub>3</sub> 相比,第一分解峰温度降低约 28 °C,说明 CNTs 对 KNO<sub>3</sub> 的热分解过程起到催化作用。可以预见,固态氧化剂/还原剂型点火药使用反应法制备的 CNTs/KNO<sub>3</sub> 纳米粒子,可有效提高体系的传热效率,降低热分解活化能,提高其在高装填密度下的燃烧可靠性。

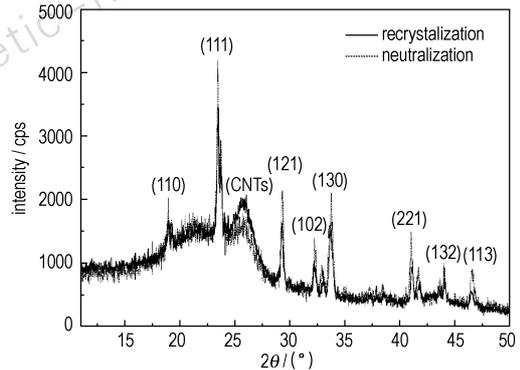


图 3 CNTs/KNO<sub>3</sub> 的 XRD 谱图

Fig. 3 XRD spectra of CNTs/KNO<sub>3</sub>

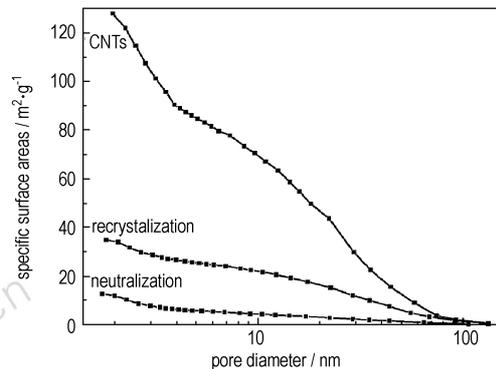


图 4 CNTs/KNO<sub>3</sub> 复合材料的比表面积随等效孔径的分布曲线

Fig. 4 Curves of pore diameter vs specific surface area of CNTs/KNO<sub>3</sub> composites

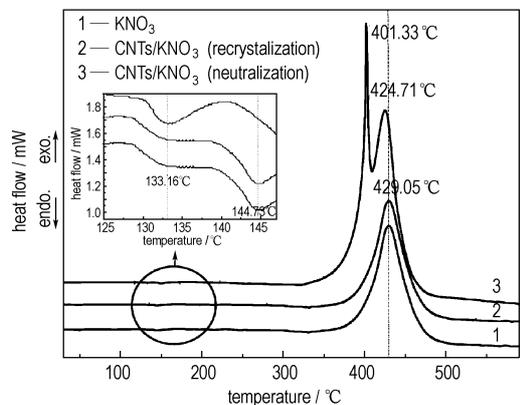


图 5 KNO<sub>3</sub>、CNTs/KNO<sub>3</sub> 的热分解曲线

Fig. 5 DSC curves of KNO<sub>3</sub> and CNTs/KNO<sub>3</sub>

## 4 结 论

(1) 分别采用重结晶法和中和反应法实现了  $\text{KNO}_3$  在 CNTs 外表面的负载, 负载量分别为 17.27% 和 28.89%, 最可几颗粒直径为 30.3 nm 和 35.7 nm, 与纯 CNTs 相比, 负载后复合材料的比表面积降低了  $113.9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  和  $138.7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。

(2) 重结晶法制备 CNTs/ $\text{KNO}_3$  复合材料的过程属物理吸附, 其热分解历程和  $\text{KNO}_3$  基本一致; 中和反应法制备的复合材料中, CNTs 和部分纳米  $\text{KNO}_3$  粒子间接触面积大, 界面间热损失小, 第一热分解峰温降低了  $28 \text{ }^\circ\text{C}$ , CNTs 对  $\text{KNO}_3$  热分解具有催化作用。

### 参考文献:

- [1] Conkling J A. Chemistry of Pyrotechnics [M]. New York: Marcel Dekker, Inc., 1985.
- [2] Andrea B D. A new generation of solid propellants for space launchers [J]. *Acta Astronautica*, 2000, 47(9): 103 - 112.
- [3] Pamela J, Kaste B. Novel energetic materials for the future force: The army pursues the next generation of propellants and explosives [J]. *The Amptiac News Letter*, 2004, 8(4): 85 - 89.
- [4] Bratcher M, Pesce R R, Ramaswamy A L. Nanotube modification of energetic materias [C] // Proceedings of the 38th Meeting of the JANNAF Combustion Subcommittee, Destin, FL, 2002.
- [5] Baughman R H, Zakhidov A A, Heer W A. Carbon nanotubes-the route toward application [J]. *Science*, 2002(297): 787 - 792.
- [6] Tillotson T M, Gash A E, Simpson R L, et al. Nano-structured energetic materials using sol-gel methods [J]. *J Non-Cryst. Solids*, 2001, 285(2): 338 - 345.
- [7] Jain D, Wilhelm R. An easy way to produce  $\alpha$ -iron filled multiwalled carbon nanotubes [J]. *Carbon*, 2007(45): 602 - 606.
- [8] JIANG Hong-jin, ZHU Ling-bo, Moon K S, et al. The preparation of stable metal nanoparticles on carbon nanotubes whose surfaces were modified during production [J]. *Carbon*, 2007(45): 655 - 661.
- [9] Rinzler A G, Smalley R E. Fullerene pipes [J]. *Science*, 1998, 280: 1253 - 1256.
- [10] Shukla M K, Leszczynski J. A density functional theory study on the effect of shape and size on the ionization potential and electron affinity of different carbon nanostructures [J]. *Chemical Physics Letters*, 2006(428): 317 - 320.
- [11] 谭忠印. 光电子能谱分析法 [M]. 大连: 大连理工大学出版社, 1991.

## Preparation and Characterization of Nano-CNTs/ $\text{KNO}_3$ Composites

CUI Qing-zhong, JIAO Qing-jie, LIU Shuai

(State Key Laboratory of Explosion Science and Technology, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

**Abstract:** The carbon nano-tubes/potassium nitrate (CNTs/ $\text{KNO}_3$ ) composites were prepared by recrystallization and neutralization method respectively. Micro-morphologies and thermal decomposition properties were characterized by scanning electron microscope (SEM), X-ray diffraction (XRD), specific surface area (SSA) and differential scanning calorimeter (DSC). The results show that  $\text{KNO}_3$  is coated on the surface of CNTs by two methods. SSA of the nano-CNTs/ $\text{KNO}_3$  composites by recrystallization decreases about  $113.9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  compared with that of CNTs, while the thermal decomposition temperature is the same as that of  $\text{KNO}_3$ . SSA of the nano-CNTs/ $\text{KNO}_3$  composites prepared by neutralization decreases about  $138.7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  compared with that of CNTs, and the thermal decomposition temperature decreases about  $28 \text{ }^\circ\text{C}$  compared with that of  $\text{KNO}_3$ . Results show that in neutralization, CNTs has catalytic effect on the thermal decomposition of  $\text{KNO}_3$ .

**Key words:** physical chemistry; carbon nano-tubes (CNTs);  $\text{KNO}_3$ ; nano-composite; thermal decomposition