



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102698766 A

(43) 申请公布日 2012. 10. 03

(21) 申请号 201210150260. 8

(22) 申请日 2012. 05. 15

(71) 申请人 中国科学院力学研究所

地址 100190 北京市海淀区北四环西路 15  
号

(72) 发明人 姜恒 冯亚菲 王育人 陈猛

(74) 专利代理机构 北京和信华成知识产权代理  
事务所(普通合伙) 11390

代理人 胡剑辉

(51) Int. Cl.

*B01J 23/843* (2006. 01)

*B01J 35/02* (2006. 01)

*C06D 5/00* (2006. 01)

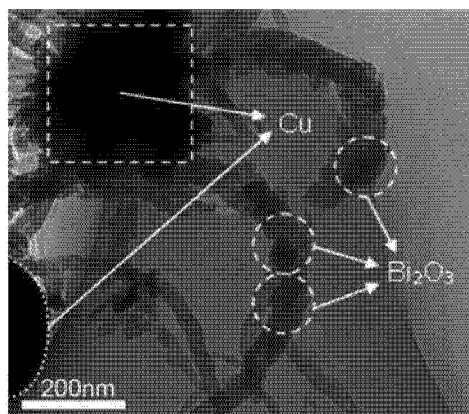
权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 2 页

### (54) 发明名称

一种燃烧催化剂及其制备方法

### (57) 摘要

本发明公开一种燃烧催化剂及其制备方法,其中,所述燃烧催化剂包括:金属、金属氧化物和碳纳米管(氧化石墨烯),其中,各种组分的含量按质量百分比计算约估为:金属占 30%-85%,金属氧化物占 10%-50%,碳纳米管(氧化石墨烯)占 5%-20%。本发明的金属氧化物/碳纳米管(氧化石墨烯)/金属复合粉体作为燃烧催化剂对固体推进剂的燃烧具有优良的催化效果,无毒无污染,比仅由金属或金属氧化物与碳纳米管(氧化石墨烯)组成的燃烧催化剂具有更好的催化效果。所采用的制备方法可以普遍的用来制备金属氧化物/碳纳米管(氧化石墨烯)/金属复合物。



1. 一种燃烧催化剂,其特征在于,包括:金属、金属氧化物和碳纳米管(氧化石墨烯),其中,各种组分的含量按质量百分比计算约估为:金属占 30%-85%,金属氧化物占 10%-50%,碳纳米管(氧化石墨烯)占 5%-20%。

2. 如权利要求 1 所述的燃烧催化剂,其特征在于,所述金属和金属氧化物为粒子形式,负载在碳纳米管表面。

3. 如权利要求 2 所述的燃烧催化剂,其特征在于,其组份中的所含的碳纳米管的的直径为 20-100nm,所含的金属粒子的粒径为 100-1000nm,负载在碳纳米管表面的金属氧化物粒子的粒径为 50-300nm。

4. 如权利要求 1~3 中任意一项所述的燃烧催化剂,其特征在于,所述金属为铝、铜、镍、钴、铁、金、银中的一种或多种。

5. 如权利要求 1~3 中任意一项所述的燃烧催化剂,其特征在于,所述金属氧化物为三氧化二铋、氧化锌、氧化钴、氧化镍、氧化铜、氧化铁、氧化铝中的一种或多种。

6. 如权利要求 1~3 中任意一项所述的燃烧催化剂,其特征在于,所述碳纳米管为多壁碳纳米管或单壁碳纳米管。

7. 一种燃烧催化剂的制备方法,包括:

(1)将碳纳米管用浓硝酸和浓硫酸的混合液在 30-70℃下氧化 2-6 小时,使碳纳米管表面功能化,洗涤、离心、干燥、研磨后加入到乙醇溶液中;

(2)将表面修饰过氨基的金属粒子加入到步骤(1)得到的碳纳米管的乙醇溶液中,在缩合剂的辅助下,室温搅拌 1-4 天;

(3)将可溶性金属盐溶于去离子水中并加入醋酸配制成澄清的混合溶液;

(4)将步骤(2)中得到的碳纳米管和金属复合物加入到步骤(3)得到的金属盐溶液中,室温下搅拌 1-4 小时;

(5)逐渐滴加质量百分比为 15%-45% 的氢氧化钠溶液,调节溶液 PH 值至 10-12,继续搅拌 2-6 小时;

(6)进行抽滤、洗涤、真空干燥,即可得燃烧催化剂。

8. 如权利要求 7 所述的制备方法,其特征在于,步骤(1)中使用的浓硝酸和浓硫酸的混合液,其中浓硝酸和浓硫酸的比例为 1:3。

9. 如权利要求 7 所述的制备方法,其特征在于,步骤(2)中所用的缩合剂为:N,N'-二环己基碳酰亚胺。

10. 如权利要求 7 所述的制备方法,其特征在于,所述可溶性金属盐为:硝酸金属盐。

## 一种燃烧催化剂及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及催化剂领域,尤其涉及一种固体推进剂的燃烧催化剂及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 固体推进剂是火箭和导弹所用的一类高能燃料,提高其燃烧速度,可使固体火箭发动机在短时间内产生很大的推力,能满足探空飞船的逃逸系统、反坦克导弹/火箭、防空导弹、机载导弹等武器的需要,而且随着推进剂燃速的提高,还可以实现火箭发动机的端面燃烧装药,增加装填系数,从而增大装药量和减轻发动机的消极质量,因此提高推进剂的燃烧速度一直受到极大重视,是固体推进剂研究的热点方向之一。添加燃烧催化剂是提高推进剂燃烧速度最常用、最简便的方法。为了满足固体推进剂的发展需要,研制低特征信号、环境友好型的高性能燃烧催化剂是重要的发展方向。

[0003] 碳纳米管(氧化石墨烯)具有许多优异的物理和化学性质,巨大的比表面和独特的管状结构使其具有良好的催化性能和吸附性质的同时还可以作为一种优良的催化剂载体。可将无毒或低毒性的金属或金属氧化物与碳纳米管(氧化石墨烯)复合制备成环境友好型复合燃烧催化剂。在复合物中,碳纳米管(氧化石墨烯)起着载体和辅助催化的双重作用。其一,碳纳米管(氧化石墨烯)作为分散支撑体,可有效的避免纳米粒子的团聚,降低负载物的颗粒尺寸,提高负载物的催化效果。其二,碳纳米管(氧化石墨烯)的吸附和电学性能,可与负载物产生协同的催化效果,进一步提高复合物的催化性能。

[0004] 现有制备碳纳米管(氧化石墨烯)基多相复合燃烧催化剂的技术主要是利用液相还原法、化学沉积法或是共沉淀法在碳纳米管(氧化石墨烯)上实现同一类物质的生长(一种金属或一种金属氧化物或同时生长两种金属氧化物),而这两种技术都无法实现在碳纳米管(氧化石墨烯)上同时生长两类物质(金属和金属氧化物)。

### 发明内容

[0005] 本发明解决的一个技术问题就是,提出一种燃烧催化剂,比由金属或金属氧化物与碳纳米管(氧化石墨烯)组成的燃烧催化剂具有更好的催化效果。

[0006] 本发明解决的另一个技术问题就是,提出一种燃烧催化剂的制备方法,可以实现碳纳米管(氧化石墨烯)上同时生长金属和金属氧化物两类物质。

[0007] 为了解决上述问题,本发明提供一种燃烧催化剂,包括:金属、金属氧化物和碳纳米管(氧化石墨烯),其中,各种组分的含量按质量百分比计算约估为:金属占30%–85%,金属氧化物占10%–50%,碳纳米管(氧化石墨烯)占5%–20%。

[0008] 优选地,上述燃烧催化剂具有以下特点:

[0009] 所述金属和金属氧化物为粒子形式,负载在碳纳米管表面。

[0010] 优选地,上述燃烧催化剂具有以下特点:

[0011] 其组份中的所含的碳纳米管的直径为20–100nm,所含的金属粒子的粒径为100–1000nm,负载在碳纳米管表面的金属氧化物粒子的粒径为50–300nm。

- [0012] 优选地,上述燃烧催化剂具有以下特点:
- [0013] 所述金属为铝、铜、镍、钴、铁、金、银中的一种或多种。
- [0014] 优选地,上述燃烧催化剂具有以下特点:
- [0015] 所述金属氧化物为三氧化二铋、氧化锌、氧化钴、氧化镍、氧化铜、氧化铁、氧化铝中的一种或多种。
- [0016] 优选地,上述燃烧催化剂具有以下特点:
- [0017] 所述碳纳米管为多壁碳纳米管或单壁碳纳米管。
- [0018] 为了解决上述问题,本发明提供一种燃烧催化剂的制备方法,包括:
- [0019] (1)将碳纳米管用浓硝酸和浓硫酸的混合液在 30-70℃ 下氧化 2-6 小时,使碳纳米管表面功能化,洗涤、离心、干燥、研磨后加入到乙醇溶液中;
- [0020] (2)将表面修饰过氨基的金属粒子加入到步骤(1)得到的碳纳米管的乙醇溶液中,在缩合剂的辅助下,室温搅拌 1-4 天;
- [0021] (3)将可溶性金属盐溶于去离子水中并加入醋酸配制成澄清的混合溶液;
- [0022] (4)将步骤(2)中得到的碳纳米管和金属复合物加入到步骤(3)得到的金属盐溶液中,室温下搅拌 1-4 小时;
- [0023] (5)逐渐滴加质量百分比为 15%-45% 的氢氧化钠溶液,调节溶液 PH 值至 10-12,继续搅拌 2-6 小时;
- [0024] (6)进行抽滤、洗涤、真空干燥,即可得燃烧催化剂。
- [0025] 优选地,上述制备方法具有以下特点:
- [0026] 步骤(1)中使用的浓硝酸和浓硫酸的混合液,其中浓硝酸和浓硫酸的比例为:1:3。
- [0027] 优选地,上述制备方法具有以下特点:
- [0028] 步骤(2)中所用的缩合剂为:N,N'-二环己基碳酰亚胺。
- [0029] 优选地,上述制备方法具有以下特点:
- [0030] 所述可溶性金属盐为:硝酸金属盐。
- [0031] 本发明所采用的制备工艺完全可以弥补现有工艺的不足,可以实现碳纳米管(氧化石墨烯)上同时生长金属和金属氧化物两类物质。而且,本发明中所提出的金属/碳纳米管(氧化石墨烯)/金属氧化物多相复合物的制备工艺,可以有效的避免除碳纳米管(氧化石墨烯)以外的其余两相物质的互生长,这样有利于研究碳纳米管(氧化石墨烯)在多相复合物中所起到的作用。
- [0032] 本发明金属氧化物/碳纳米管(氧化石墨烯)/金属复合粉体作为燃烧催化剂对固体推进剂的燃烧具有优良的催化效果,无毒无污染,比仅由金属或金属氧化物与碳纳米管(氧化石墨烯)组成的燃烧催化剂具有更好的催化效果。所采用的制备方法可以普遍的用来制备金属氧化物/碳纳米管(氧化石墨烯)/金属复合物。

#### 附图说明

[0033] 图 1 为本发明应用实例 1 得到的  $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{MWCNTs}/\text{Cu}$  复合物和预处理后的 MWCNTs 的 X 射线衍射图;

[0034] 图 2 为本发明应用实例 1 得到的  $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{MWCNTs}/\text{Cu}$  复合物的透射电镜照片;

[0035] 图 3 为本发明应用实例 1 得到的  $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{MWCNTs}/\text{Cu}$  复合物的 EDS (能谱) 图。

### 具体实施方式

[0036] 下文中将结合附图对本发明的实施例进行详细说明。需要说明的是,在不冲突的情况下,本申请中的实施例及实施例中的特征可以相互任意组合。

[0037] 本发明实施例的燃烧催化剂为金属氧化物 / 碳纳米管(氧化石墨烯) / 金属复合粉体,其主要组分为:金属、金属氧化物和碳纳米管(氧化石墨烯),各种组分的含量按质量百分比计算约估为:金属:30%-85%,金属氧化物:10%-50%,碳纳米管(氧化石墨烯):5%-20%。

[0038] 所述金属和金属氧化物为粒子形式,负载在碳纳米管表面。

[0039] 优选地,所述金属氧化物 / 碳纳米管(氧化石墨烯) / 金属复合粉体中:所用的碳纳米管的直径为 20-100nm,所用的金属粒子粒径为 100-1000nm,负载在碳纳米管表面的金属氧化物粒子的粒径为 50-300nm。

[0040] 所述金属为铝、铜、镍、钴、铁、金、银中的一种或多种。

[0041] 所述金属氧化物为三氧化二铋、氧化锌、氧化钴、氧化镍、氧化铜、氧化铁、氧化铝中的一种或多种。

[0042] 所述碳纳米管为多壁碳纳米管或单壁碳纳米管。

[0043] 上述燃烧催化剂的制备过程如下:

[0044] (1) 碳纳米管用混酸(浓硝酸(65wt%-68wt%) 和浓硫酸(95wt%-98wt%) 的比例为:1:3)在 30-70°C 下氧化 2-6 小时,使碳管表面带有羧基、羟基、羰基等官能团(即碳纳米管表面功能化),洗涤、离心、干燥、研磨后加入到乙醇溶液中;

[0045] (2) 将表面修饰过氨基的金属粒子加入到被步骤(1)表面功能化的碳纳米管(氧化石墨烯)的乙醇溶液中,在缩合剂的辅助下,室温搅拌 1-4 天;

[0046] (3) 将一定量的可溶性金属盐溶于去离子水中并加入适量的醋酸配制成澄清的混合溶液;

[0047] (4) 将(2)中制备的碳纳米管(氧化石墨烯) / 金属复合物加入到上述的金属盐溶液中,室温下搅拌 1-4 小时;

[0048] (5) 逐渐滴加 15wt%-45wt% 氢氧化钠溶液,调节溶液 PH 值至 10-12,继续搅拌 2-6 小时;

[0049] (6) 抽滤、洗涤、真空干燥,即可得燃烧催化剂(金属氧化物 / 碳纳米管(氧化石墨烯) / 金属复合粉体)。

[0050] 其中,所述的缩合剂为:N, N' - 二环己基碳酰亚胺;可溶性金属盐为:硝酸金属盐。

[0051] 本发明应用实例的  $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{MWCNTs}/\text{Cu}$  复合物粉体燃烧催化剂的具体制备方法由以下应用实例 1 详细给出。

[0052] 应用实例 1

[0053] (1) 称取 0.2 克的多壁碳纳米管置于烧杯中,加入混酸(浓硝酸:浓硫酸=1:3),在 60°C 下超声 4 小时,洗涤、离心、干燥、研磨,取 0.05 克处理后的 MWCNTs 超声分散于乙醇溶液中,备用。

[0054] (2) 称取 0.2 克表面氨基化的铜粉,加入到(1)中含碳管的乙醇溶液中,在 0.1 克

的缩合剂的作用下,室温搅拌 28 小时,制备出 MWCNTs/Cu 复合物。

[0055] (3)称取 0.1 克五水硝酸铋于 100ml 的去离子水中,加入 5ml 的醋酸,超声至溶液澄清。将(2)中产物 MWCNTs/Cu 复合物加入到铋盐溶液中,室温下搅拌 1 小时,逐滴加入 30wt% 的氢氧化钠溶液,调节 PH 值为 12,继续搅拌 2 小时。抽滤、清洗、50℃真空干燥。

[0056] 如图 1 所示,为应用实例 1 得到的  $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{MWCNTs}/\text{Cu}$  复合物和预处理后的 MWCNTs 的 X 射线衍射图,与 PDF (The Powder Diffraction File,粉末衍射文档)卡片对照:负载物主要为铜(PDF 卡片 04-0836), $\text{Bi}_2\text{O}_3$ (PDF 卡片 65-2366),同时还有少量的氧化铜(PDF 卡片 78-0428)。

[0057] 如图 2 所示,应用实例 1 得到的  $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{MWCNTs}/\text{Cu}$  复合物的透射电镜照片,从透射电镜照片中可以看出,负载在碳纳米管表面的纳米  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  平均粒径约 66nm。

[0058] 如图 3 所示,为应用实例 1 得到的  $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{MWCNTs}/\text{Cu}$  复合物的 EDS (能谱)图,EDS 图中出现 Cu、C、Bi、O、Si 五种元素,除 Si 元素来自于分散粉体用的 Si 片外,其余四种元素都来自于产物。

[0059] 本发明所涉及到的金属与金属氧化物可选择低毒或无毒材料。例如, $\text{Bi}_2\text{O}_3$  是一种无毒物质,Cu 是一种低毒物质,它们都是具有较好催化效果的燃烧催化剂。将  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  和 Cu 在分子尺度上与碳纳米管(氧化石墨烯)复合,可以产生强的“协同效应”,能显著提高其催化效果。因此,开发金属氧化物 / 碳纳米管(氧化石墨烯) / 金属复合粉体可为固体推进剂提供高效的、环境友好型的燃烧催化剂。

[0060] 以上所述仅为本发明的优选实施例而已,并不用于限制本发明,对于本领域的技术人员来说,本发明可以有各种更改和变化。凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

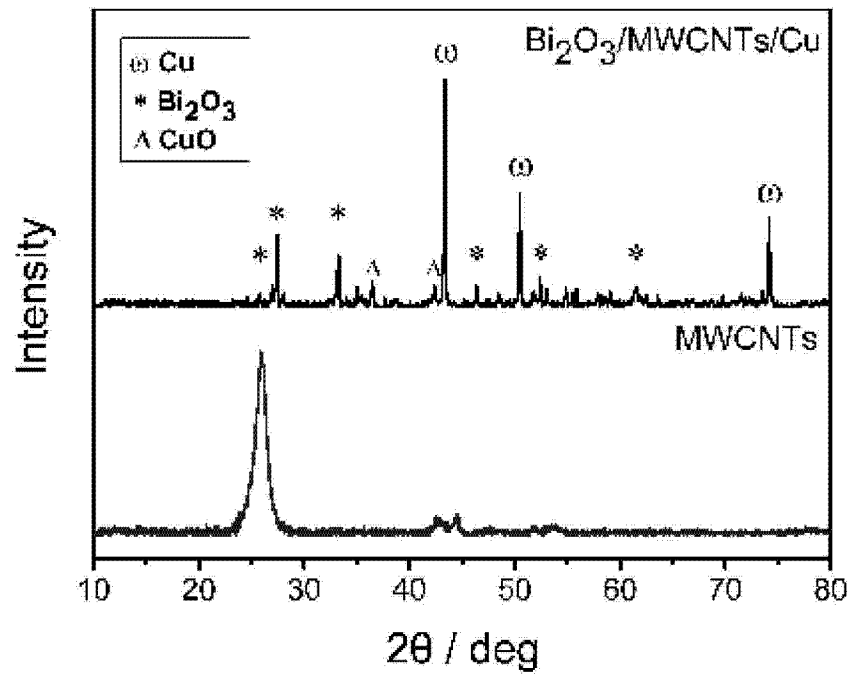


图 1

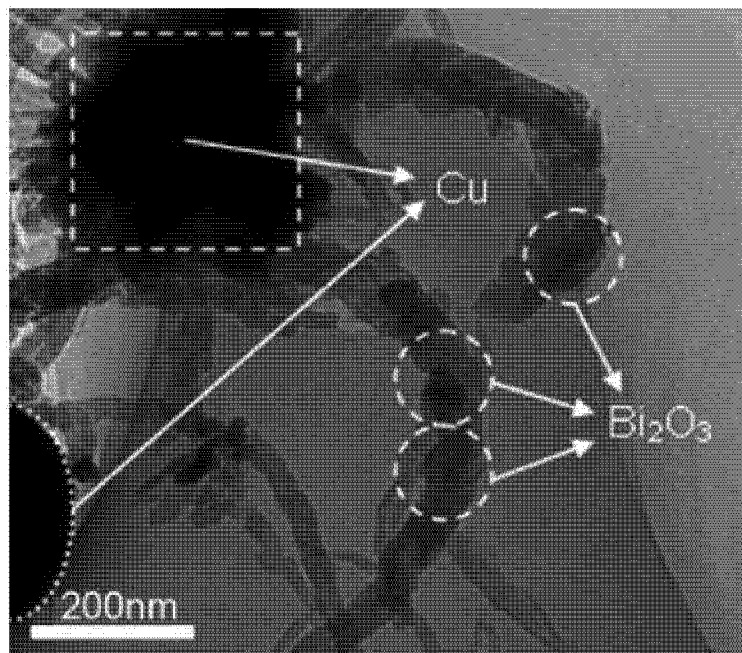


图 2

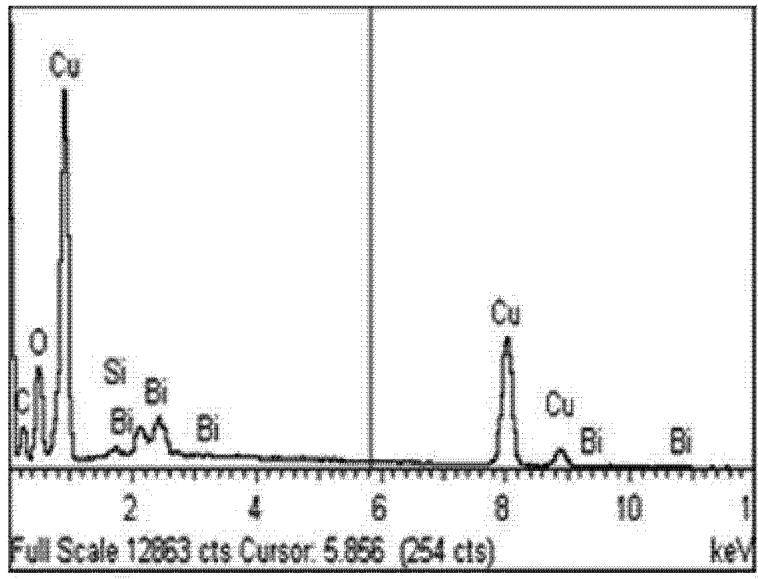


图 3