

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

C01G 37/14

B01J 13/00



# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 01142662.4

[45] 授权公告日 2005 年 3 月 2 日

[11] 授权公告号 CN 1191201C

[22] 申请日 2001.12.17 [21] 申请号 01142662.4

[71] 专利权人 上海润基科技发展有限公司

地址 200031 上海市长乐路 1035 号

[72] 发明人 张汝冰

审查员 史卫良

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所

代理人 徐 迅

权利要求书 1 页 说明书 7 页 附图 3 页

[54] 发明名称 纳米亚铬酸铜及其制备方法

[57] 摘要

本发明公开了一种制备纳米亚铬酸铜的方法，它包括步骤：(1)将甲苯、水和乳化剂混合，超声乳化成微乳液；(2)将硫酸铜溶液和重铬酸钾的氨溶液滴加到微乳液中，生成胶状沉淀；(3)反应完毕后蒸走甲苯和水，残余物依次用无水乙醇和水洗，最后用丙酮洗，在 55℃ - 65℃ 干燥下干燥，得到土黄色粉末；(4)锻烧制得纳米级亚铬酸铜。用高能球磨法使纳米级亚铬酸铜嵌入或粘附于高氯酸铵晶体表面所形成的复合粒子，可大大地提高了对高氯酸铵的催化效果。

1.一种制备纳米亚铬酸铜的方法，其特征在于，它包括步骤：

5 (1) 以甲苯作为微乳状液的油相，硫酸铜溶液和重铬酸钾的氨溶液作为水相，乳化剂为加入阳离子表面活性剂的 Span80 与 Tween80 混合物，将甲苯、水和乳化剂混合，于超声波清洗器中超声乳化成微乳液；

(2) 将硫酸铜溶液和重铬酸钾的氨溶液滴加到微乳液中，生成胶状沉淀，乳状液在 40 °C 反应温度下仍保持不分层；

10 (3) 反应完毕后蒸走甲苯和水，残余物依次用无水乙醇和水洗，除去乳化剂和未反应的反应物，最后用丙酮洗，在 55-65 °C 干燥下干燥，得到土黄色粉末；

(4) 在 180-220 °C 煅烧制得纳米级亚铬酸铜。

2.如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述纳米级亚铬酸铜的平均粒径为 40nm 。

15 3. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，在步骤(1)的乳化剂是 1%-2% Span80 和 2%-3%Tween80 的混合物。

4. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，步骤(2)中硫酸铜溶液和重铬酸钾的氨溶液分别以 10-100 毫升/分钟/500 毫升反应体系的速度滴加到微乳液中。

5.如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，煅烧温度为 200 °C。

20 6.如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，在步骤(1)中，所述表面活性剂各组分的比例使水/甲苯体系的 HLB 值为 5-7 。

7.如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，步骤(1)中，超声乳化时间为 5-30 分钟。

8.如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，步骤(2)中，硫酸铜溶液和重铬酸钾的氨溶液滴加到微乳液的速度分别是 5-20 毫升/分钟/500 毫升反应体系。

25 9.如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，还包括步骤：

(5)用高能球磨法使纳米级亚铬酸铜与粒径 0.2-0.5 微米的高氯酸铵粒子复合，形成亚铬酸铜-高氯酸铵复合粒子。

10.一种纳米亚铬酸铜，其特征在于，其平均粒径为 40nm 。

## 纳米亚铬酸铜及其制备方法

5

### 技术领域

本发明涉及纳米材料领域，更具体地，本发明涉及纳米亚铬酸铜的制备方法及其制得的纳米亚铬酸铜。

10

### 背景技术

纳米粒子以其独特的性质受到了科学家的重视，它在催化中的应用更为催化工作者展示了一个趣味盎然富有活力的研究领域。从目前这一领域可以看到，纳米粒子对催化氧化、还原和裂解反应都具有很高的活性和选择性、对光解水制氢和一些有机合成反应也有明显的光催化活性[Ueno A, et al. J Chem Sec, 1983, 79: 127]。国际上已把纳米粒子催化剂称为第四代催化剂。纳米催化剂具有高比表面和表面能，活性点多，因而其催化活性和选择性大大高于传统催化剂。如用 Rh 纳米粒子作光解水催化剂，比常规催化剂产率提高 2~3 个数量级，用粒径为 30nm 的 Ni 作环辛二烯加氢生成环辛烯反应的催化剂，选择性为 210，而用传统 Ni 催化剂时选择性仅为 24[Fendler J H. Chem Rev, 1987, 87:877]；火箭发射用的固体燃料推进剂中，如添加约 1%纳米镍微粒，每克燃料的燃烧热可增加一倍。纳米硼粉、高铬酸铵粉可以作为炸药的有效催化剂[戎晶芳等，化学物理学报, 1994(6):254]。

人们研究了一系列无机催化剂对高氯酸铵燃烧的影响，其中亚铬酸铜具有较好的催化作用[R.P Rastogi., et al., Combustion and Flame 33, 305-310(1978)]。由于纳米亚铬酸铜具有很大比表面积和化学活性，使催化剂与高氯酸铵的接触面扩大，因此提高了催化剂的实际催化效率[Koritala, S., et al., J. Amer. Oil Chem. Soc, 43, 556(1966)]。然而超细微粒极易团聚，几种超细微粒很难均匀分散并最大限度地充分接触，因而大大地降低了超细催化剂的催化效率。

因此，本领域迫切需要开发克服亚铬酸铜及高氯酸铵超细微粒发生团聚，进而提供催化效果的新技术。

### 发明内容

- 5        本发明的目的就是提供一种制备纳米级亚铬酸铜的方法，以及使纳米级的亚铬酸铜微粒与高氯酸铵复合成亚微米粉体的技术，该技术可解决超细亚铬酸铜与超细高氯酸铵因团聚引起的混合不均匀、不能充分接触、影响催化效果的难题，以提高实际催化效果。

10       本发明的另一目的是提供一种用上述方法制得的纳米级亚铬酸铜以及复合粒子。

在本发明的第一方面，提供了一种制备纳米亚铬酸铜的方法，它包括步骤：

- (1)以甲苯作为微乳状液的油相，硫酸铜溶液和重铬酸钾的氨溶液作为水相，乳化剂为加入阳离子表面活性剂的 Span80 与 Tween80 混合物，将甲苯、水和乳  
15       化剂混合，于超声波清洗器中超声乳化成微乳液；

(2)将硫酸铜溶液和重铬酸钾的氨溶液滴加到微乳液中，生成胶状沉淀，乳状液在 40 °C 反应温度下仍保持不分层；

- (3)反应完毕后蒸走甲苯和水，残余物依次用无水乙醇和水洗，除去乳化剂和未反应的反应物，最后用丙酮洗，在 55-65 °C (较佳地约 60 °C)干燥下干燥，得到  
20       土黄色粉末；

(4)在 180-220 °C 锻烧制得纳米级亚铬酸铜。

在一优选例中，步骤(1)中的纳米级亚铬酸铜是用如下步骤制备的：

硫酸铜水溶液和重铬酸钾的氨溶液反应。

- 在另一优选例中，在步骤(1)的过程中加入选自下组的乳化剂： 1%-2%  
25       Span80 和 2%-3%Tween80，及其混合物。

在另一优选例中，步骤(2)中硫酸铜溶液和重铬酸钾的氨溶液分别以 10-100 毫升/分钟/500 毫升反应体系的速度滴加到微乳液中，更佳地分别以 5-20 毫升/分钟/500 毫升反应体系的速度滴加到微乳液中，最佳地，分别以约 10 毫升/分钟/500 毫升反应体系的速度滴加到微乳液中。

在另一优选例中，煅烧温度为 200 °C。

在另一优选例中，在步骤(1)中，所述表面活性剂的各组分的比例使水/甲苯体系的 HLB 值为 5-7，较佳地，水/甲苯体系的 HLB 值为 5.5-6.5，更佳地水/甲苯体系的 HLB 值约为 6。

- 5 在另一优选例中，步骤(1)中，超声乳化时间为 5-30 分钟，较佳地为 10-15 分钟。

在另一优选例中，所述的方法还包括步骤：

(5)用高能球磨法使纳米级亚铬酸铜与粒径 0.2-0.5 微米的高氯酸铵粒子复合，形成亚铬酸铜-高氯酸铵复合粒子。

- 10 在一优选例中，超声乳化是在室温下进行。

在本发明的第二方面，提供了一种纳米亚铬酸铜，它平均粒径为 40nm 左右，且分散性良好。

在本发明的第三方面，提供了一种纳米亚铬酸铜-高氯酸铵粒子的复合粒子，该复合粒子是用高能球磨法使纳米级亚铬酸铜与粒径 0.2-0.5 微米的高氯酸铵粒

- 15 子复合而成的。

#### 附图说明

图 1 纳米级亚铬酸铜的 X 射线衍射图谱；

图 2 样品亚铬酸铜的差热分析曲线；

- 20 图 3 纳米高氯酸铵的透射电镜照片；

图 4 复合微粒的透射电镜照片；

图 5 复合微粒的差热分析曲线。

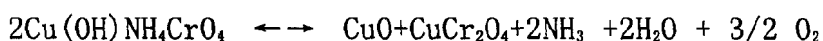
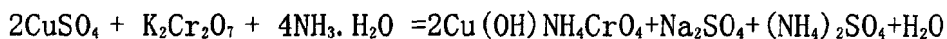
#### 具体实施方式

- 25 本发明方法大致如下：以甲苯作为微乳状液的油相，硫酸铜溶液和重铬酸钾的氨溶液作为水相，乳化剂为加入阳离子表面活性剂的 Span80 与 Tween80 混合物。其中，混合表面活性剂各组分的比例均经预先的实验调节到水 / 甲苯体系的最佳 HLB 值。将甲苯、水和乳化剂混合，在室温下于超声波清洗器中超声乳化，将硫酸铜溶液和重铬酸钾的氨溶液分别以一定速度滴加到微乳液中，生成胶状沉

淀，乳状液在反应温度下仍保持不分层，反应完毕后蒸走甲苯和水，残余物依次用无水乙醇和水洗，除去乳化剂和未反应的反应物，最后用丙酮洗，在 60℃ 下干燥，得到土黄色粉末。最后经锻烧制得纳米级亚铬酸铜，亚铬酸铜的平均粒径为 40nm 左右，且分散性良好。

5

反应方程式为：



10 本发明通过微乳法制得的纳米亚铬酸铜具有以下特点：

- 1) 所制得的纳米亚铬酸铜平均粒径约为 40nm，并且分散性良好；
- 2) 纳米级的亚铬酸铜微粒均匀分散于高氯酸铵中，因而大大地提高了对高氯酸铵的催化效果，使高氯酸铵的热分解反应的激烈程度大大提高。

因此，本发明的亚铬酸铜纳米粒子是一种很有应用前景的纳米催化材料。

15

下面结合具体实施例，进一步阐述本发明。应理解，这些实施例仅用于说明本发明而不适用于限制本发明的范围。

## 实施例

20 粉体性能测试方法及仪器

- (1) X 射线衍射仪为日本理学 2038 型。
- (2) 单一粉体和复合粉体的热分解特性由 Shimadzu 公司的 50 型热分析仪测得。
- (3) 用透射电镜 (JEM-200 CX 型透射电镜) 观察样品的形貌并测估颗粒大小。

25

## 实施例 1

### 纳米级亚铬酸铜的 X 射线衍射分析

用如下程序制备纳米级亚铬酸铜：

以甲苯作为微乳状液的油相，硫酸铜溶液和重铬酸钾的氨溶液作为水相，乳化剂为加入阳离子表面活性剂的 Span80 与 Tween80 混合物(1%-2% Span80 和 2%-3% Tween80)。其中，混合表面活性剂各组分比例均经预先的实验调节到水 / 甲苯体系的最佳 HLB 值( $\sim 6$ )。将甲苯、水和乳化剂混合，在室温下于超声波清洗器中超声乳化 15 分钟，将硫酸铜溶液和重铬酸钾的氨溶液分别以一定速度(10 毫升/分钟，按 500 毫升反应体系计)滴加到微乳液中，生成胶状沉淀，乳状液在反应温度(40  $^{\circ}\text{C}$ )下仍保持不分层，反应完毕后蒸走甲苯和水，残余物依次用无水乙醇和水洗，除去乳化剂和未反应的反应物，最后用丙酮洗，在 60  $^{\circ}\text{C}$  下干燥，得到土黄色粉末。最后经 200  $^{\circ}\text{C}$  煅烧制得纳米级亚铬酸铜。

制得的亚铬酸铜的平均粒径为 40nm 左右，且分散性良好。

图 1 是通过上述实验方法制备的纳米级亚铬酸铜的 X 射线衍射谱图。由图 1 可以看出晶面距  $d=2.965$ ,  $2.892$ ,  $2.505$ ,  $1.463$ ,  $1.616$  的峰属  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  峰， $d=2.505$ ,  $2.328$ ,  $2.513$  是  $\text{CuO}$  峰。根据 JCPDS 粉末衍射卡组，采用本方法制备的亚铬酸铜样品的 XRD 谱图与标准亚铬酸铜的图谱基本一致，说明本样品为亚铬酸铜。另外，可从谱图中看出：特征衍射峰低且宽，这一方面是由于超细粉体粒径太小造成的，另一方面与纳米材料的内部缺陷有关，大量缺陷使样品的衍射峰发生宽化。

当晶粒尺寸大于  $10^{-4}\text{cm}$  时，其衍射峰的宽度随晶粒大小的变化不敏感；而当晶粒小于  $10^{-4}\text{cm}$  时，其衍射峰随晶粒尺寸的变小而宽化显著，根据 Scherrer 公式，得到其平均粒径为 40nm。

## 实施例 2

### 纳米级亚铬酸铜的差热分析

活化是影响催化剂质量很重要的一步，在活化过程中，首先是脱水：然后  $\text{Cu}(\text{OH})\text{NH}_4\text{CrO}_4$  分解而形成具有活性的亚铬酸铜。热分析对催化剂的活化过程给了很好的描述。图 2 为用上述实验方法制备的纳米级亚铬酸铜的差热曲线。从图形可以看出，两者皆在 100  $^{\circ}\text{C}$  和 365  $^{\circ}\text{C}$  位置出现吸热峰，显然低温位置相当脱水区，高温位置相当  $\text{Cu}(\text{OH})\text{NH}_4\text{CrO}_4$  分解区。在图中 255  $^{\circ}\text{C}$  处还有一个放热峰，这意味着

活性物质于此温度形成。试验证明，催化剂活化的最佳温 250 °C-260 °C，因此活化温度应控制在 250 °C 左右。

### 实施例 3

#### 5 复合粒子的制备

用高能球磨机研磨高氯酸铵，制得高氯酸铵超细粒子。调节转速，研磨适当时间，使高氯酸铵粒径为 0.5-0.2 $\mu$ m，之所以选择这个粒径范围，原因是：如果粒子大小<0.2 $\mu$ m 的话，与亚铬酸铜粒子大小比太小，复合不容易进行。制得高氯酸铵超细粒子后，将搅拌研磨机转速调低，加入纳米级亚铬酸铜(图 3)，使二者  
10 在研磨腔内混合。一定时间后，停机，得到高能球磨法制备的高氯酸铵复合粒子，从其电镜照片(图 4)可以看出，此复合粒子为亚铬酸铜粒子嵌入、粘附于高氯酸铵粒子表面。

二者复合时，搅拌研磨机转速不能太高。原因如下：转速如果太高，则会对高氯酸铵产生进一步的粉碎作用，使高氯酸铵粒子过小，另外，在粉碎过程中，  
15 由于转速太高，研磨介质对粒子的冲击作用很强，粒子间相对速度极大，使亚铬酸铜粒子不易与高氯酸铵复合，即使有部分复合了，也会因研磨球的强力冲击、剪切作用而被破坏掉。

### 实施例 4

#### 20 复合粒子的差热分析曲线

一般认为，亚铬酸铜催化剂可以使高氯酸铵分解产物的组成发生变化，它能抑制  $\text{Cl}_2$  和  $\text{N}_2\text{O}$  的生成，而使大量的氮以  $\text{NO}_2$  的形式放出来。 $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  分解进程的第一阶段在 300°C 以下，这一过程是吸附的  $\text{NH}_3$  和  $\text{HClO}_4$  之间的反应，加入亚铬酸铜并不影响  $\text{NH}_3$  和  $\text{HClO}_4$  的含量，因此，纳米亚铬酸铜催化剂对  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  的低温分解  
25 过程影响并不大。同时，由于吸附的  $\text{NH}_3$  不能全部由  $\text{HClO}_4$  的分解产物氧化，所以随着分解过程的进行， $\text{NH}_3$  将不断覆盖晶体表面。若  $\text{NH}_3$  将全部分解表面覆盖，分解过程将停止。因此在低温下高氯酸铵仅能分解 30%。第二阶段称作高温分解阶段。在高温下， $\text{NH}_3(\text{a})$  和  $\text{HClO}_4(\text{a})$  要解吸为  $\text{NH}_3(\text{g})$  和  $\text{HClO}_4(\text{g})$  发生气相分解，亚铬酸铜催化剂可以使高氯酸铵中的氮以  $\text{NO}_2$  的形式大量放出来，分解速率加快，



分解程度也加大。这可由图 5 看出, 在相同条件下, 微米级的亚铬酸铜与超细高氯酸铵通过简单机械混合后的混合样品的热分解反应温度区间变化不明显(曲线 b), 但采用本方法制备的复合微粒的热分解反应温度区间明显前移(曲线 a), 热分解反应的激烈程度大大提高, 这是因为粒径对热传导有较大影响。粒度越小, 催化效率也越高, 在一定温度下的分解程度也越大。曲线在 247.12 °C 的吸热峰为晶形转变吸热峰。试验证明, 高温下气相反应是分解过程速度的控制步骤。高温下, 高氯酸铵晶体表面上发生质子转移后, 吸附态的  $\text{NH}_3(\text{a})$  和  $\text{HClO}_4(\text{a})$  要解吸生成气态的  $\text{NH}_3(\text{g})$  和  $\text{HClO}_4(\text{g})$ 。  $\text{HClO}_4(\text{g})$  在气相中分解生成氧化性产物与  $\text{NH}_3(\text{g})$  反应, 生成高温分解的最终产物, 在高温下, 一部分解吸的  $\text{NH}_3(\text{g})$  和  $\text{HClO}_4(\text{g})$  可能遇冷重新化合凝结成晶体, 纳米亚铬酸铜催化剂可以使高氯酸铵放出大量的  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}_2$  的阻碍作用可以有效地防止  $\text{NH}_3(\text{g})$  和  $\text{HClO}_4(\text{g})$  的重新凝结, 大大加快分解过程。

在本发明提及的所有文献都在本申请中引用作为参考, 就如同每一篇文献被单独引用作为参考那样。此外应理解, 在阅读了本发明的上述讲授内容之后, 本领域技术人员可以对本发明作各种改动或修改, 这些等价形式同样落于本申请所附权利要求书所限定的范围。

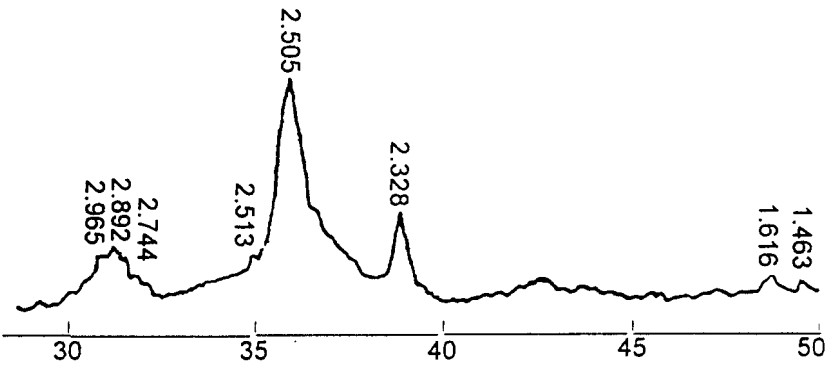


图 1

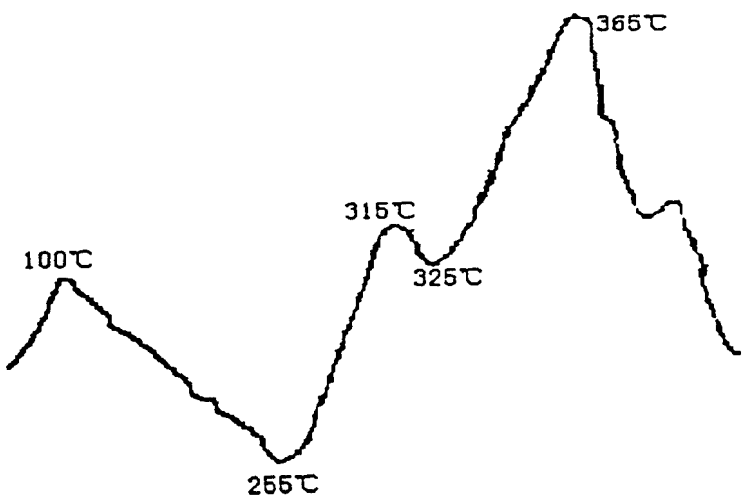


图 2



图 3



图 4

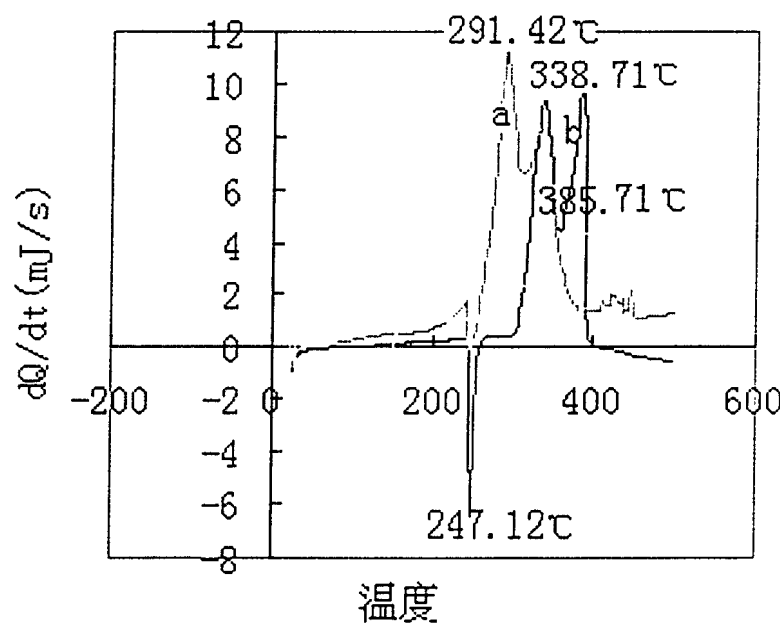


图 5