

文章编号: 1006-9941(2007)04-0391-04

# CNTs 负载 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的制备及催化氧化剂的热分解研究

李晓东, 杨荣杰

(北京理工大学材料科学与工程学院, 北京 100081)

**摘要:** 采用液相沉淀法制备了沉积于碳纳米管(CNTs)表面的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  纳米粒子(CNTs/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), 用透射电子显微镜(TEM)、光电子能谱仪(XPS)和X射线衍射仪(XRD)对其进行了表征。研究了CNTs/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  纳米粒子对高氯酸铵(AP)、二硝酰胺铵(ADN)和硝酸铵(AN)的催化热分解。结果表明, CNTs 表面上均匀地负载了平均粒径为 22 nm 的  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。添加了 1%、3% 和 5% CNTs/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  纳米粒子的 AP 的初始分解温度分别降低了 33.7、40、50.8  $^\circ\text{C}$ , 热分解峰温分别降低了 14.7、22.9、26.4  $^\circ\text{C}$ 。添加 1% CNTs/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  纳米粒子的 ADN 和 AN 的初始分解温度分别降低了 12.1、3.6  $^\circ\text{C}$ , 热分解峰温分别降低了 18.6、6.6  $^\circ\text{C}$ 。

**关键词:** 物理化学; 碳纳米管;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; 氧化剂; 热分解

**中图分类号:** TJ55; TQ024

**文献标识码:** A

## 1 引言

1991 年日本 NEC 公司的 Iijima 用真空电弧蒸发石墨电极, 在对产物作高分辨透射电镜研究时, 发现了具有纳米尺寸的碳的多层管状物——碳纳米管(CNTs)<sup>[1]</sup>。CNTs 拥有纳米级管腔结构、较大的表面积及类石墨的多层管壁结构, 化学稳定性较高, 可以吸附和填充颗粒, 使 CNTs 在催化剂载体方面有着很好的应用前景<sup>[2]</sup>。

氧化剂是固体推进剂中的能量来源, 其性能对固体推进剂的总体性能有重要影响。氧化剂的热分解特性与固体推进剂的燃烧性能密切相关, 通过研究固体推进剂中氧化剂的热分解特性可以预测固体推进剂的燃烧特性<sup>[3]</sup>。添加少量催化剂是调节固体推进剂燃烧性能的有效方法之一。用纳米催化剂调节固体推进剂燃烧性能已成为研究的热点<sup>[4]</sup>。 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  作为固体推进剂常用的燃烧催化剂之一, 催化效果明显<sup>[5]</sup>。CNTs 也可以促进高氯酸铵的热分解和提高固体推进剂的燃速<sup>[6,7]</sup>。CNTs 作为承载  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的载体, 可最大程度地提高  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的比表面积, 二者协同作用, 从而提高其催化效果<sup>[8-10]</sup>。本文制备了负载于 CNTs 上的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  纳米粒子, 研究其对推进剂中常用氧化剂热分解的催化作用。

## 2 实验

### 2.1 实验仪器

H2800 型透射电子显微镜(TEM), 日本日立; PHI5300X 射线能谱仪(XPS), 美国 PE 公司; D/max-RB X 射线衍射仪(XRD), 日本理学; TA2950 型热重分析仪(TG), 美国 TA 公司; JB-2A 型恒温磁力搅拌器, 上海富磁新径仪器有限公司。

### 2.2 实验药品

CNTs 由清华大学化学工程系提供, 纯度  $\geq 85\%$ 。高氯酸铵(AP)、二硝酰胺铵(ADN)、和硝酸铵(AN) 过 100 目筛。

十二烷基苯磺酸钠, 纯度  $\geq 90.0\%$ , 北京益利精细化学品有限公司;  $\text{FeCl}_3$ , 分析纯, 上海先铎科技有限公司; NaOH, 分析纯, 天津易发化学试剂厂; 氨水, 分析纯, 北京光明综合化工厂; 无水乙醇, 分析纯, 阿托兹精细化工有限公司。

### 2.3 样品制备

将一定量的 CNTs 加入到十二烷基苯磺酸钠水溶液中, 磁力搅拌, 加入  $\text{FeCl}_3$  水溶液。然后逐滴加入氨水至  $\text{pH} = 8$ , 继续搅拌均匀, 滴加 NaOH 水溶液, 滴加完后搅拌, 抽滤, 去离子水洗涤。将得到的沉淀物烘干研磨后放入管式炉中, 焙烧 2 h, 即得到 CNTs 负载  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  纳米粒子(CNTs/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )。

将 AP + 1% CNTs/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、AP + 3% CNTs/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、AP + 5% CNTs/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、ADN + 1% CNTs/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和 AN + 1% CNTs/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 在玛瑙研钵中缓慢研磨至均匀, 制成样品。

收稿日期: 2006-10-30; 修回日期: 2007-02-09

基金项目: 火炸药燃烧国防科技重点实验室基金(51455030105BQ0101)

作者简介: 李晓东(1969-), 男, 硕士, 副教授, 研究方向为含能材料燃烧与催化。e-mail: bitlxd@bit.edu.cn

## 2.4 性能测试

TEM 测试,将 CNTs/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  纳米粒子在无水乙醇中超声分散后,滴于电镜铜网上,用 TEM 观察颗粒形貌和尺寸。

XPS 测试,X-射线源为  $\text{Mg } K_{\alpha}$  ( $h\nu = 253.6 \text{ eV}$ ),功率 250 W ( $12.5 \text{ kV} \times 200 \text{ Ma}$ ),采用固定通能模式工作,本底真空优于 0.1 MPa。

XRD 测试,测量模式为连续扫描,扫描速度为  $8^\circ/\text{min}$ ,计数模式为 CPS,X 光管加速电压为 40 kV,管电流为 150 mA,发散狭缝为  $1^\circ$ ,接收狭缝为 3 mm,防散射狭缝为  $1^\circ$ 。

TG 测试,升温速度为  $20 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ , $\text{N}_2$  流速为  $20 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ ,试样量为 1.0 mg 左右,量程为 50 ~ 600  $^\circ\text{C}$ ,铝质样品池。

## 3 结果与讨论

### 3.1 CNTs/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 纳米粒子的表征

纯 CNTs 和 CNTs/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  纳米粒子的 TEM 照片如图 1 所示。对比发现,在 CNTs 表面沉积了尺寸小、分布均匀的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  颗粒,作为载体的 CNTs 的形态基本没有发生大的变化。

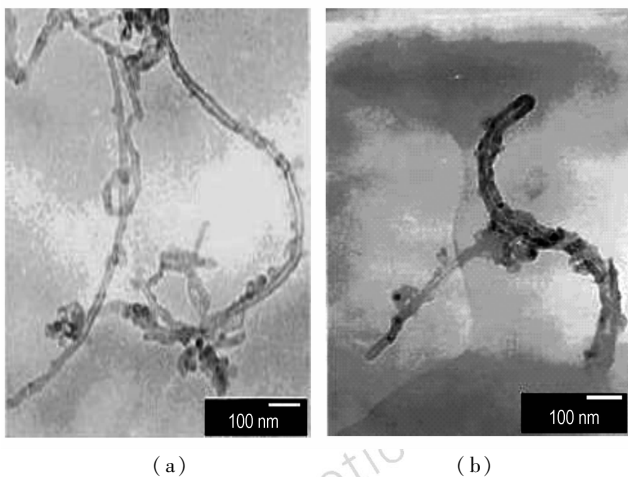


图 1 CNTs(a)和 CNTs/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  纳米粒子(b)的 TEM 照片

Fig.1 TEM images of CNTs (a) and CNTs/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nanometer particles (b)

图 2 是 CNTs/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  纳米粒子的 XPS 窄扫描谱图,在 714.4 eV 和 728.8 eV 处发现  $\text{Fe}_{2p}$  峰;从其全扫描谱图中得到 CNTs/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  纳米粒子中氧原子的相对原子质量浓度为 18.92%,远远大于纯 CNTs 中的氧原子的相对原子质量浓度(6.61%),这些证明在 CNTs 表面负载了  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 。

为了研究在 CNTs 上沉积的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的晶体结构和估算其颗粒的尺寸大小,对 CNTs/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  纳米粒子进行了 XRD 分析,结果如图 3 所示。分析后发现,经过处理的 CNTs 只有石墨碳的特征衍射峰,CNTs 的石墨化纯度比较高。CNTs 在  $26.2^\circ$  的特征衍射峰的强度较弱,这可能由于 CNTs 表面均匀覆盖了一层  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  膜的缘故。XRD 图中其它衍射峰的位置与标准的 XRD 卡(JCPDS:19-629)中的  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  的衍射峰位置完全一致,表明 CNTs 表面负载的为  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。

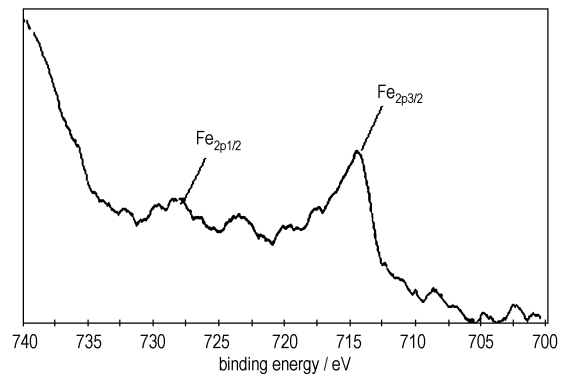


图 2 CNTs/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  纳米粒子的 XPS 窄扫描谱图

Fig.2 XPS spectrum of CNTs/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nanometer particles

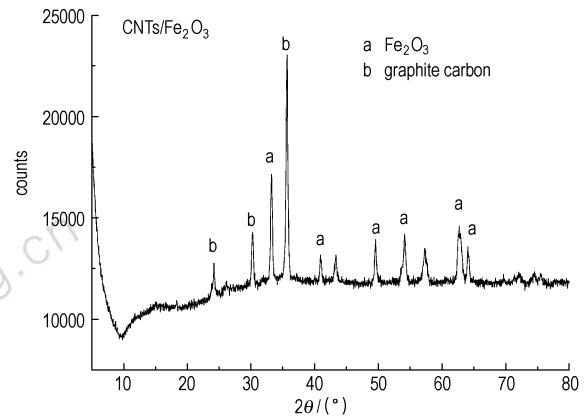


图 3  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /CNTs 纳米粒子 X 射线衍射图

Fig.3 XRD diffraction spectra of CNTs/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nanometer particles

对  $\text{Fe}(\text{III})$  面进行分峰计算,根据 Scherrer 公式<sup>[11]</sup>,可以计算出  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  纳米粒子的平均粒径为 22 nm。

### 3.2 CNTs/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 纳米粒子对氧化剂的催化热分解

AP、ADN 和 AN 是推进剂常用氧化剂,为了解其燃烧性能,本实验研究了 CNTs/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  纳米粒子对氧化剂热分解的催化作用。其热重曲线分别如图 4、5、6 所示,热分解温度分别见表 1 和表 2。

从图 4 和表 1 发现,与纯 AP 相比,添加了 1% CNTs/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  纳米粒子后,AP 初始分解温度提前了

33.7 °C, 热分解峰温提前了 14.7 °C; 而加入 3% 和 5% CNTs/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  纳米粒子后, 其初始分解温度分别提前了 40, 50.8 °C, 热分解峰温分别提前了 22.9, 26.4 °C。说明 CNTs/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  纳米粒子对 AP 的热分解有很强的催化作用, 随着 CNTs/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  纳米粒子含量的增加, AP 的初始分解温度和热分解峰温都降低。

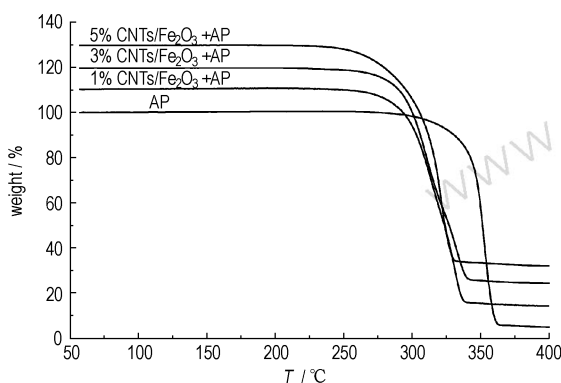


图4 AP 及添加 CNTs/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的 AP 的 TG 曲线

Fig. 4 TG curves of pure AP and AP with CNTs/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nanometer particles

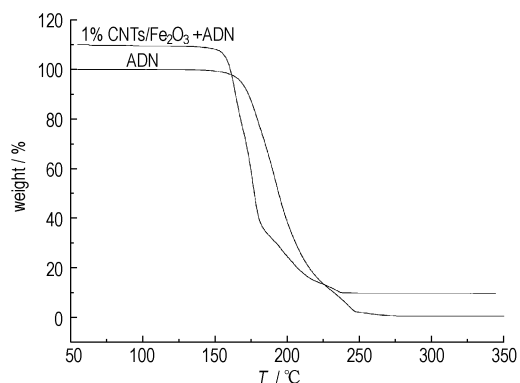


图5 ADN 及添加 CNTs/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的 ADN 的 TG 曲线

Fig. 5 TG curves of pure ADN and ADN with CNTs/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nanometer particles

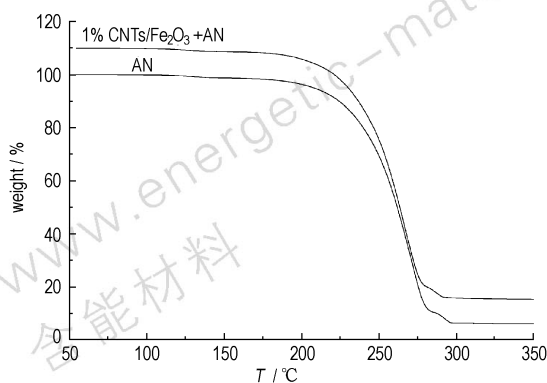


图6 AN 及添加 CNTs/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的 AN 的 TG 曲线

Fig. 6 TG curves of pure AN and AN with CNTs/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nanometer particles

表1 AP 及添加 CNTs/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的 AP 的热分解温度

Table 1 Thermal decomposition temperatures of AP and AP with CNTs/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nanometer particles

$W_{\text{CNTs/Fe}_2\text{O}_3}/\%$	$T_o/^\circ\text{C}$	$T_p/^\circ\text{C}$
0	317.5	352.0
1	283.8	337.3
3	277.5	329.1
5	266.7	315.6

Note:  $T_o$  and  $T_p$  is initial and peak thermal decomposition temperature.

表2 ADN、AN 及添加 CNTs/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的 ADN、AN 的热分解温度

Table 2 Thermal decomposition temperatures of oxidizers and oxidizers with CNTs/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nanometer particles

samples	$T_o/^\circ\text{C}$	$T_p/^\circ\text{C}$
ADN	168.9	194.8
ADN + 1 % CNTs/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$	156.8	176.2
AN	243.7	277.8
AN + 1 % CNTs/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$	240.1	271.2

对 ADN 和 AN, 从图 5 和图 6 和表 2 也可得出同样的结论。添加了 1% CNTs/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  纳米粒子后的 ADN, 其初始分解温度提前了 12.1 °C, 热分解峰温提前了 18.6 °C, 说明 CNTs/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  纳米粒子对 ADN 有较强的催化作用。添加了 1% CNTs/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  纳米粒子后的 AN, 其初始分解温度提前了 3.6 °C, 热分解峰温提前了 6.6 °C, 说明 CNTs/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  纳米粒子对 AN 也有一定的催化作用。

### 3.3 催化机理分析

CNTs 负载  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  制备的 CNTs/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  纳米粒子, 表现出对氧化剂有良好的催化作用, 除了  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  这种金属氧化物自身具备的催化特性外, 还与 CNTs 独特的结构及由此形成的物理化学性质有关。首先 CNTs 是由许多碳原子组成的, 本身可作为燃烧还原剂。其次, 由于 CNTs 分子是一巨大的共轭  $\pi$  电子体系, 具有极高的电荷容量, 得失电子都很容易, 其表面众多双键提供了大量活性中心, 特别是在高温下, 具有极高的化学反应活性, 因此在氧化剂热分解过程中, CNTs 有可能和 Fe 的外层空轨道产生配键作用而形成络合物, 这种络合物改变了催化剂的分散性。最后, CNTs 具有很强的吸附性能, 在 CNTs/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  纳米粒子周围构成了高活性催化中心。因此, 该催化体系可吸附燃烧表面的某些气体, 催化其进行氧化还原反应, 放出大量的热, 同时, 由于 CNTs 的强吸附作用和燃烧时的成碳作用形成“碳骨架”<sup>[12,13]</sup> 导致催化剂不易被逸出的气流吹走, 加速了氧化剂的热分解。

## 4 结论

利用十二烷基苯磺酸钠通过液相沉淀法成功将  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  负载在 CNTs 上, 制备了 CNTs/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  纳米粒子, CNTs 负载的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  为  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , 其平均粒径为 22 nm。

CNTs/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  纳米粒子对 AP、ADN 和 AN 有较强的催化作用, 降低了它们的热分解初始温度和热分解峰温。在 AP 中加入 1%、3% 和 5% CNTs/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  纳米粒子后, 初始分解温度分别降低了 33.7、40、50.8  $^\circ\text{C}$ , 热分解峰温分别降低了 14.7、22.9、26.4  $^\circ\text{C}$ 。添加了 1% CNTs/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  纳米粒子后的 ADN 和 AN, 初始分解温度分别降低了 12.1、3.6  $^\circ\text{C}$ , 热分解峰温分别降低了 18.6、6.6  $^\circ\text{C}$ 。

CNTs/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  纳米粒子催化 AP、ADN 和 AN 的机理为, 除  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  自身具备的催化性能外, 还与 CNTs 独特的结构及由此形成的物理化学性质有关。

### 参考文献:

- [1] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon [J]. *Nature*, 1991, 354: 56–58.
- [2] LI Wen-zhen, LIANG Chang-hai, QIU Jie-shan, et al. Carbon nanotubes as support for cathode catalyst of a direct methanol fuel cell [J]. *Carbon*, 2002, 40: 791–794.
- [3] Arisawa H, Brill T B. Structure-decomposition and kinetic relationships in flash pyrolysis of glycidyl azide polymer (GAP) [J]. *Combustion and Flame*, 1998, 112: 533–544.
- [4] 陈爱四, 李凤生, 马振叶, 等. 纳米  $\text{CuO}/\text{AP}$  复合粒子的制备及催化性能研究 [J]. *固体火箭技术*, 2004, 27(2): 123–126.  
CHEN Ai-si, LI Feng-sheng, MA Zhen-ye, et al. Research on the preparation and catalytic function of nano- $\text{CuO}/\text{AP}$  composite particles [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2004, 27(2): 123–126.
- [5] Narasimhan B R V, Prabhakar S, Manohar P, et al. Synthesis of gamma ferric oxide by direct thermal decomposition of ferrous carbonate [J]. *Materials Letters*, 2002, 52(425): 295.
- [6] 李秀秀, 李晓东, 杨荣杰. 碳纳米管/高氯酸铵复合粒子的制备与性能研究 [J]. *含能材料*, 2004(增刊): 143–146.  
LI Xiu-xiu, LI Xiao-dong, YANG Rong-jie. Preparation and performance study of carbon nanotubes ammonium perchlorate composite particles [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2004(Supplement): 143–146.
- [7] LI Xiao-dong, LI Jian-min, YANG Rong-jie. Research on HTPB propellant with carbon nanotubes added [A]. In: Ping Huang, et al, *Theory and Practice of Energetic Materials (Vol. VI)* [M], Beijing: Science Press (Beijing/New York), 2005: 222–227.
- [8] Li Y H, Wang S G, Cao A Y, et al. Adsorption of fluoride from water by amorphous alumina supported on carbon nanotubes [J]. *Chemical Physics Letters*, 2001, 350: 412–416.
- [9] Li Y H, Ding Y, Chen J F, et al. Preparation of ceria nanoparticles supported on carbon nanotubes [J]. *Material Research Bulletin*, 2002, 37: 313–318.
- [10] Planeix J M, Coustel N, Coq B. Application of carbon nanotubes as supports in heterogeneous catalysis [J]. *J Am Chem Soc*, 1994, 116: 7935–7936.
- [11] 李树棠. 晶体 X 射线衍射学基础 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1990.  
LI Shu-tang. *Crystal X-ray Diffraction* [M]. Beijing: Metallurgy industry press, 1990.
- [12] Denisjuk A P, Marolim A D, Khubaev G V, et al. The role of soot in the combustion of ballistic propellants with lead containing catalysts [J]. *Fiz Goreniya Vzryva*, 1977, 13(4): 457–584.
- [13] Denisjuk A P, Denidovalla, Galkin V I. The primary zone in the combustion of solid propellants containing catalysts [J]. *Combustion, Explosion and Shock Waves*, 1995, 31(2): 161–167.

## Preparation of Ferric Oxide Nano-particles on Carbon Nanotubes and its Catalysis on Thermal Decomposition of Oxidizers

LI Xiao-dong, YANG Rong-jie

(School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

**Abstract:** Carbon nanotubes (CNTs) supporting ferric oxide ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) nano-particles (CNTs/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) was prepared by the liquid phase precipitation method, and was determined by transmission electron microscopy (TEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and X-ray diffraction (XRD). The catalytic properties of  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CNTs}$  on thermal decomposition of ammonium perchlorate (AP), ammonium dinitramide (ADN) and ammonium nitrate (AN) were investigated. The results show that the surface of CNTs is coated uniformly with nano-particles of  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  with average diameter of 22 nm. Primary thermal decomposition temperatures of AP decrease 33.7, 40, 50.8  $^\circ\text{C}$  respectively, and thermal decomposition peak temperatures decrease 14.7, 22.9, 26.4  $^\circ\text{C}$  respectively when addition amounts of CNTs/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  are up to 1%, 3% and 5%. Primary thermal decomposition temperatures of ADN and AN decrease 12.1, 3.6  $^\circ\text{C}$  respectively, thermal decomposition peak temperatures decrease 18.6, 6.6  $^\circ\text{C}$  respectively when addition amount of CNTs/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  is up to 1%.

**Key words:** physical chemistry; carbon nanotubes (CNTs);  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; oxidizer; thermal decomposition