

纳米 Fe_3O_4 的制备及其催化高氯酸铵热分解性能的研究

杨柳青¹, 何志帅¹, 张雄志¹, 白洪强², 聂教荣³, 黎厚斌², 黄 驰^{1*}

(1. 武汉大学化学与分子科学学院, 有机硅化合物及材料教育部工程研究中心,

湖北 武汉 430072; 2. 武汉大学印刷与包装系, 湖北 武汉 430079;

3. 湖北三江江河科技有限公司, 湖北 远安 444200)

摘要:采用沉淀法成功合成了纳米 Fe_3O_4 。使用 X 射线衍射 (XRD)、X 射线能量色散谱 (EDS) 和傅里叶红外 (FTIR) 对制得的样品结构进行了表征, 通过透射电镜 (TEM) 可以发现其为球形颗粒, 粒径为 10 nm 左右。将制得的纳米 Fe_3O_4 按 2%、5% 和 10% 的比例加入高氯酸铵 (AP) 中, 通过对混合物进行差热分析 (TG-DTA) 发现, 纳米 Fe_3O_4 可以明显促进 AP 的分解, 其高温热分解温度从 452℃ 提前到 376、335℃ 和 329℃, 说明纳米 Fe_3O_4 对 AP 分解具有良好的催化性能, 并对催化机理进行了简单讨论。

关键词: 纳米 Fe_3O_4 ; 高氯酸铵; 热分析; 催化

中图分类号: 0614.5

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)11-0094-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2016.11.022

Preparation of Fe_3O_4 nanoparticles and its catalytic performance for thermal decomposition of ammonium perchlorate

YANG Liu-qing¹, HE Zhi-shuai¹, ZHANG Xiong-zhi¹, BAI Hong-qiang²,
NIE Jiao-rong³, LI Hou-bin², HUANG Chi^{1*}

(1. Engineering Research Center of Organosilicon Compound and Material, Ministry of Education of PR China,

College of Chemistry and Molecular Sciences, Wuhan University, Wuhan 430072, China;

2. School of Printing and Packaging, Wuhan University, Wuhan 430079, China;

3. Jianghe Chemical Factory of CSSG, Yuan'an 444200, China)

Abstract: The Fe_3O_4 nanoparticles are successfully synthesized by precipitation. The Fe_3O_4 is characterized by X-ray powder diffraction (XRD), energy dispersive X-ray spectrometry (EDS) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The results of transmission electron microscopy (TEM) show that the Fe_3O_4 is sphere and the diameter is about 10 nm. The catalytic activity of Fe_3O_4 (2 wt%, 5 wt% and 10 wt%) on the thermal decomposition of ammonium perchlorate (AP) is evaluated by thermo-gravimetric analysis and differential thermal analysis (TG/DTA). It is found out that the thermal decomposition temperature of AP in the presence of Fe_3O_4 is obviously reduced, which is decreased from 452℃ to 376℃, 335℃ and 329℃, indicating good catalytic activity of Fe_3O_4 nanoparticles on decomposition of AP. Furthermore, the mechanism is briefly discussed.

Key words: Fe_3O_4 nanoparticles; ammonium perchlorate; thermal analysis; catalysis

高氯酸铵 (Ammonium Perchlorate, AP) 是一种在固体推进剂中常用的氧化剂和高能组分, 具有优异的氧化性、良好的相容性以及廉价易得等特点, 但其热分解过程会直接影响推进剂的整个燃烧过程^[1-4]。为改善推进剂的燃烧特性, 可行的方法是将 AP 的粒子尺寸降低, 但当 AP 的粒径过细时, 燃烧过快会带来很大的危险^[5-7]。通过添加燃烧催化剂改善 AP 的热分解性能是一种重要的方法, 其中

过渡金属及其相关氧化物 (如 Fe_2O_3 、 V_2O_5 、 Co_3O_4 等) 作为 AP 热分解的催化剂已有大量报道, 并且显示出了良好的催化性能^[8-11]。而对于具有超顺磁性、高比表面积、无毒、易分散等特性的 Fe_3O_4 而言, 已在生物医药、环境保护、生物分离、食品分析、催化剂等领域得到了广泛的应用, 将其应用于催化 AP 热分解的研究相对较少^[12-14]。Sun 等^[15] 通过水热法制得 Fe_3O_4 纳米线, 将 AP 的热分解温度降低了

收稿日期: 2016-05-04

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51572201)

作者简介: 杨柳青 (1990-), 男, 硕士生, 研究方向为化学工艺及纳米材料, yangliuqing@whu.edu.cn; 黄驰 (1972-), 男, 博士, 教授, 研究方向为纳米材料等, 通讯联系人, chihuang@whu.edu.cn。

50℃。Wang 等^[12]采用微波加热产生的特殊效应制备得到了具有{110}面的 Fe₃O₄ 纳米片,将 AP 的热分解温度降低了 51℃,并发现具有{110}面的 Fe₃O₄ 纳米片对 AP 热分解的催化性能要好于纳米微粒和具有{111}面的纳米棒。以上合成方法复杂且制得的纳米 Fe₃O₄ 尺寸较大,而使用简单方法制得小粒径纳米 Fe₃O₄ 催化 AP 热分解的研究还未见报道。

采用沉淀法可以合成纳米 Fe₃O₄,制备所得的 Fe₃O₄ 材料不含表面活性剂^[13,16],无需进一步净化。相较于微乳液法、水热合成法等方法,通过沉淀法制备纳米 Fe₃O₄ 具有原料易得,粒子纯度高,成本相对较低等优点,有大量文献报道采用沉淀法制备纳米 Fe₃O₄,但所得的纳米 Fe₃O₄ 粒径都在 50 nm 以上。笔者通过优化工艺条件,采用沉淀法合成了粒径在 10 nm 的纳米级球形 Fe₃O₄,将制备所得的纳米 Fe₃O₄ 应用于催化 AP 热分解。

1 实验部分

1.1 试剂

三氯化铁(FeCl₃·6H₂O)、氢氧化钠(粒状),均为分析纯,上海国药集团化学试剂有限公司生产;氯化亚铁(FeCl₂·4H₂O),分析纯,上海山海工学团实验二厂生产;高氯酸铵,湖北三江江河科技有限公司

生产;蒸馏水为实验室自制。

1.2 样品表征

利用傅里叶变换红外光谱仪(Nicolet AVATAR 360FT,美国)对样品进行分析,扫描范围为 4000 ~ 400 cm⁻¹;晶体结构采用德国布鲁克公司生产的 D8 Advance 型 X 射线衍射仪进行分析,放射源用 Cu 靶,Ka 射线(λ = 1.540 60Å),电压为 40 kV,电流为 40 mA,衍射角 2θ = 5 ~ 80°,扫描速率为 6°/min;透射电镜(TEM)使用日本的 JEM-100CXII 进行测试;X-射线能量色散谱(EDS)用荷兰 FEI 公司生产的 Quanta 200 数字化扫描电子显微镜进行测试;差热分析(TG-DTG)在 SETSYS-1750 热分析仪(AETARAM Instruments, AETARAM 公司,法国)上进行,测试时将约 5 mg 的样品加入到 Al₂O₃ 坩埚中,氮气氛围下以 10℃/min 程序升温,扫描的温度范围为 25 ~ 500℃。

1.3 纳米 Fe₃O₄ 的制备及其催化 AP 热分解

将三氯化铁和氯化亚铁溶于一定浓度的盐酸溶液中,搅拌 30 min 后,将混合液逐滴加入到 NaOH 溶液中,搅拌反应 3 h 得到黑色沉淀,用除氧的蒸馏水和无水乙醇离心洗涤沉淀,最后进行真空干燥。将得到的产物和 AP 按照 2%、5% 和 10% 的比例研磨混匀,然后取适量进行热分析。实验过程如图 1 所示。

(上接第 93 页)

[10] Yang X P, Zou R Y, Huo F, *et al.* Preparation and characterization of Ti/SnO₂-Sb₂O₃-Nb₂O₅/PbO₂ thin film as electrode material for the degradation of phenol [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 1(164): 367 - 373.

[11] Liang Z H, Sun Y F, Fan C M, *et al.* Kinetics for the oxygen evolution reaction and application of the Ti/SnO₂ + RuO₂ + MnO₂ electrode [J]. *Journal of Solution Chemistry*, 2009, 9(38): 1119 - 1127.

[12] 伍钦, 彭绍玲, 郑团. DSA-泡沫镍电极电解法处理印染废水 [J]. *现代化工*, 2004, 24(S1): 123 - 125.

[13] Firth B E, Miller L L. Oxidations on DSA and chirally modified DSA and tin dioxide electrodes [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1976, 98(25): 8272 - 8273.

[14] Malpass G R P, Miwa D W, Machado S A S, *et al.* Oxidation of the pesticide atrazine at DSA® electrodes [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 137(1): 565 - 572.

[15] Costa C R, Botta C M R, Espindola E L G, *et al.* Electrochemical treatment of tannery wastewater using DSA® electrodes [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 153(1): 616 - 627.

[16] Trasatti S. Electrocatalysis: understanding the success of DSA® [J]. *Electrochimica Acta*, 2000, 45(15): 2377 - 2385.

[17] Xu H Q, Li A P, *et al.* Destruction of cyanide in aqueous solution by electrochemical oxidation method [J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2012, (7): 7516 - 7525.

[18] Makgae M E, Theron C C, Przybylowicz W J, *et al.* Preparation and surface characterization of Ti/SnO₂-RuO₂-IrO₂ thin films as electrode material for the oxidation of phenol [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2005, 2 - 3(92): 559 - 564.

[19] Lin H, Niu J F, Xu J L, *et al.* Electrochemical mineralization of sulfamethoxazole by Ti/SnO₂-Sb/Ce-PbO₂ anode: Kinetics, reaction pathways, and energy cost evolution [J]. *Electrochimica Acta*, 2013, (97): 167 - 174.

[20] Feng Y J, Cui Y H, Logan B, *et al.* Performance of Gd-doped Ti-based Sb-SnO₂ anodes for electrochemical destruction of phenol [J]. *Chemosphere*, 2008, 9(70): 1629 - 1636.

[21] Zhu F L, Meng Y S, Huang X Y. Effect of Eu³⁺ doping amount on performance of Ti/SnO₂-Sb electrode [J]. *Home/Nanoscience and Nanotechnology Letters*, 2014, 1(6): 80 - 86.

[22] Zeng D M, Lin J P, Liu W, *et al.* The effect of Ce doped in Ti/SnO₂-Sb₂O₃/SnO₂-Sb₂O₃-CeO₂ electrode and its electro-catalytic performance in caprolactam wastewater [J]. *Water Science & Technology*, 2011, 64(10): 2023 - 2028. ■

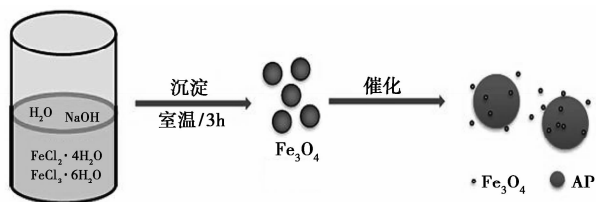
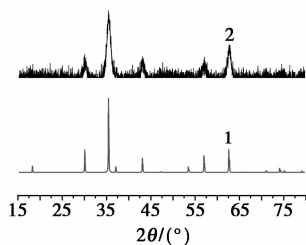


图 1 实验流程

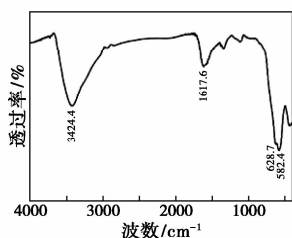
2 结果与讨论

2.1 Fe₃O₄ 的结构及形貌表征

为了确定产物的晶体结构,将得到的产物用 XRD 进行表征,结果如图 2 所示。从图 2 中可以看出,所有的衍射峰均可指标化为面心立方结构,衍射峰的特征峰与标准的 Fe₃O₄ 一致(JCPDS No. 75-0033)。为了进一步确定其结构,对纳米 Fe₃O₄ 表面组成进行 EDS 检测,结果显示样品中含有 O、Fe 元素,而不含其他元素,表明制备的纳米 Fe₃O₄ 产品纯度较高。

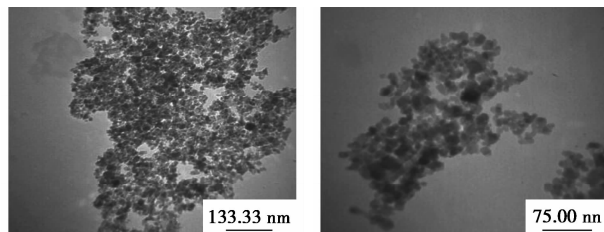
1—Fe₃O₄ (JCPDS No. 75-0033); 2—Fe₃O₄图 2 纳米 Fe₃O₄ 的 XRD 图谱

纳米 Fe₃O₄ 颗粒的 FTIR 谱图如图 3 所示。从图 3 中可以看出,628.7 cm⁻¹和 582.4 cm⁻¹为 Fe—O 的伸缩振动峰,相对于大粒径 Fe₃O₄ 的 Fe—O 键的吸收峰(570 cm⁻¹和 375 cm⁻¹),纳米 Fe₃O₄ 由于粒径减小而发生蓝移^[17-18]; 3 424.4 cm⁻¹和 1 617.6 cm⁻¹处的吸收峰则分别对应于吸附在 Fe₃O₄ 表面的水的伸缩振动和弯曲振动。

图 3 纳米 Fe₃O₄ 颗粒的 FTIR 谱图

采用沉淀法所制备产物的透射电镜图如图 4 所示。从图 4 中可以看出,样品为均匀的球形颗粒,其

直径在 10 nm 左右。由于制得的 Fe₃O₄ 粒径很小,小粒径带来大的比表面,有助于分散在 AP 中,使其可以很好地附着在 AP 分子上,对催化 AP 的热分解有一定的促进作用。



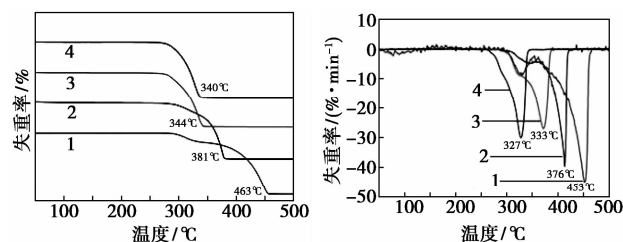
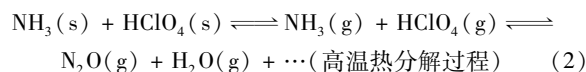
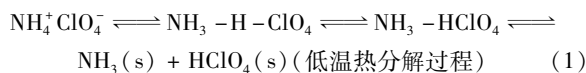
(a) 低倍透射电镜图

(b) 高倍透射电镜图

图 4 纳米 Fe₃O₄ 颗粒的透射电镜图

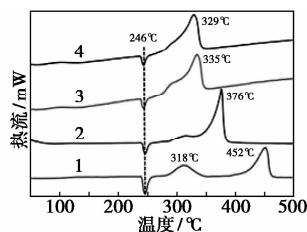
2.2 Fe₃O₄ 对 AP 热分解的催化作用

纯 AP 和加了纳米 Fe₃O₄ 催化剂的 TG、DTG 和 Heatflow (HF) 数据如图 5 所示。从图 5 中可以看出,对于纯 AP 而言,在 246℃ 有吸热峰,但是没有热失重,这不是催化剂的作用,而是因为 AP 从正交晶系到立方晶系的相变而产生的,纳米 Fe₃O₄ 对 AP 的晶型转化过程基本没有影响^[3]。对于 AP 的分解过程,纳米 Fe₃O₄ 的加入却产生了明显的影响。AP 分解一般需要经历如下 2 个复杂的过程^[19]:



(a) TG 曲线

(b) DTG 曲线



(c) Heatflow 曲线

1—纯 PA; 2—2% Fe₃O₄ + 98% AP;3—5% Fe₃O₄ + 95% AP; 4—10% Fe₃O₄ + 90% AP图 5 纳米 Fe₃O₄ 催化 AP 热分解

从图 5(b) 和图 5(c) 中也可清楚地看出这 2 个过程,在 318℃ 的低温阶段,AP 部分分解生成中间

产物;而在 452°C 的高温阶段, AP 则完全分解为挥发产物,其结束分解温度为 463°C [如图 5(a) 所示]。在添加催化剂样品后, AP 的低温分解温度没有变化,而高温分解温度则降低到 $376(2\% \text{Fe}_3\text{O}_4 + 98\% \text{AP})$ 、 $335(5\% \text{Fe}_3\text{O}_4 + 95\% \text{AP})$ 和 $329^\circ\text{C}(10\% \text{Fe}_3\text{O}_4 + 90\% \text{AP})$, 分别降低了 76 、 117°C 和 123°C , 并较大地影响到 AP 的结束分解温度(分别为 381 、 344°C 和 340°C), 表明纳米 Fe_3O_4 在 AP 分解中具有良好的催化性能。

对于纳米 Fe_3O_4 所表现出的良好催化性能:一方面根据传统的电子转移理论^[20], AP 的低温分解控制步骤主要是电子从 ClO_4^- 向 NH_4^+ 转移的过程, 过渡金属及其氧化物对 AP 的催化作用是源于他们在电子转移中的“桥梁作用”, 这促进了 AP 的分解;另一方面, 纳米 Fe_3O_4 具有很小的粒径, 小粒径带来了大的比表面, 有助于在 AP 中的分散, 并使其可以很好地附着在 AP 分子上, 对催化 AP 的热分解产生一定的促进作用^[21]。

3 结论

通过沉淀法制备了粒度均匀的纳米 Fe_3O_4 , 并对其结构和形貌进行了 FTIR、XRD、EDS 和 TEM 表征, 结果表明, 所制备的 Fe_3O_4 为球形结构, 粒径在 10 nm 左右。将所得的纳米 Fe_3O_4 应用于 AP 的热分解, 发现添加催化剂样品的 AP 热分解温度下降到 $376(2\%)$ 、 $335(5\%)^\circ\text{C}$ 和 $329^\circ\text{C}(10\%)$, 比未使用催化剂样品的热分解温度提高了 76 、 117°C 和 123°C , 表明纳米 Fe_3O_4 在 AP 分解中具有良好的催化性能。

参考文献

[1] Lovely Mallick, Sudarshan Kumar, Arindrajit Chowdhury. Thermal decomposition of ammonium perchlorate-A TGA-FTIR-MS study: Part I[J]. *Thermochimica Acta*, 2015, 610:57-68.

[2] Shalini Chaturvedi, Pragnesh N Dave. A review on the use of nanometals as catalysts for the thermal decomposition of ammonium perchlorate[J]. *Journal of Saudi Chemical Society*, 2013, 17(2): 135-149.

[3] Zhang Yifu, Liu Xing hai, Chen Dongzhi, *et al.* Fabrication of $\text{V}_3\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O} @ \text{C}$ core-shell nanostructured composites and the effect of $\text{V}_3\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $\text{V}_3\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O} @ \text{C}$ on decomposition of ammonium perchlorate[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, 509(5): L69-L73.

[4] Zhang Yifu, Wang Nannan, Huang Yuting, *et al.* Fabrication and catalytic activity of ultra-long V_2O_5 nanowires on the thermal decomposition of ammonium perchlorate[J]. *Ceramics International*, 2014, 40(7): 11393-11398.

[5] Chen Lijuan, Zhu Dingyi. Effects of different phases of MnO_2 nanorods on the catalytic thermal decomposition of ammonium perchlorate[J]. *Ceramics International*, 2015, 41(5): 7054-7058.

[6] Zhang Yifu, Liu Xinghai, Nie Jiaorong, *et al.* Improve the catalytic activity of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ particles in decomposition of ammonium perchlorate by coating amorphous carbon on their surface[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2011, 184(2): 387-390.

[7] Xu Hui, Wu Junxia, Chen Yong, *et al.* Synthesis and catalytic performance of Co_3O_4 particles with octahedral crystal shape[J]. *Ionics*, 2015, 21(5): 1495-1500.

[8] Zhang Yifu, Zhang Juecheng, Nie Jiaorong. Facile synthesis of $\text{V}_2\text{O}_3/\text{C}$ composite and the effect of V_2O_3 and $\text{V}_2\text{O}_3/\text{C}$ on decomposition of ammonium perchlorate[J]. *Micro & Nano Letters*, 2012, 7(8): 782-785.

[9] Xu Jiakun, Zhang Fangfang, Sun Jingjing, *et al.* Bio and nanomaterials based on Fe_3O_4 [J]. *Molecules*, 2014, 19(12): 21506-21528.

[10] 封余贤, 乔磊磊, 蓝平, 等. 磁性纳米四氧化三铁制备研究进展[J]. *化学世界*, 2014, 1: 50-54.

[11] Sun Zhiliang, Tai Yulei, Xu Yan. Synthesis of Fe_3O_4 nanowires and their catalytic activity towards thermal decomposition of ammonium perchlorate[J]. *Russian Journal of General Chemistry*, 2015, 85(4): 926-929.

[12] Wang Weiwei, Yao Jialiang. Catalytic activity of magnetite with different shapes for the thermal decomposition of ammonium perchlorate[J]. *Chemistry letters*, 2014, 43(10): 1554-1556.

[13] Young Soo Kang, Subhash Risbud, John F Rabolt, Pieter Stroeve. Synthesis and characterization of nanometer-size Fe_3O_4 and $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ particles[J]. *Chemistry of Materials*, 1996, 8(9): 2209-2211.

[14] 李乡跃, 朱宏. $\beta\text{-CD}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 磁性纳米复合物作为药物载体的研究进展[J]. *现代化工*, 2013, 33(3): 21-24.

[15] 季俊红, 季生福, 杨伟, 等. 磁性 Fe_3O_4 纳米晶制备及应用[J]. *化学进展*, 2010, 22(8): 1566-1574.

[16] 李文兵, 周蓬蓬, 余龙江, 等. 生物相容 Fe_3O_4 磁性纳米颗粒的合成及应用[J]. *现代化工*, 2006, 33: 322-326.

[17] Amin Rostami, Bahareh Atashkar, Darush Moradi. Synthesis, characterization and catalytic properties of magnetic nanoparticle supported guanidine in base catalyzed synthesis of α -hydroxyphosphonates and α -acetoxyphosphonates[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2013, 467: 7-16.

[18] 刘爱红, 孙康宁, 李爱民. 新型肿瘤热疗用温敏凝胶的制备与表征[J]. *现代化工*, 2010, 30(4): 54-56.

[19] Li Qi, He Yi, Peng Rufang. Graphitic carbon nitride ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) as a metal-free catalyst for thermal decomposition of ammonium perchlorate[J]. *Rsc Advances*, 2015, 5(31): 24507-24512.

[20] Boldyrev V V. Thermal decomposition of ammonium perchlorate[J]. *Thermochimica Acta*, 2006, 443(1): 1-36.

[21] Liu Leili, Li Fengsheng, Tan Linghua, *et al.* Effects of nanometer Ni, Cu, Al and NiCu powders on the thermal decomposition of ammonium perchlorate [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2004, 29(1): 34-38. ■