

纳米 Fe_2O_3 和 Fe_3O_4 的制备及其催化高氯酸铵热分解性能的研究 ——一个仪器分析综合实验

王晓玲, 龚楚清, 钟亚兰, 黄驰*

武汉大学化学与分子科学学院, 化学国家级实验教学示范中心(武汉大学), 武汉 430072

摘要: 介绍一个仪器分析综合实验——纳米 Fe_2O_3 和 Fe_3O_4 的制备及其催化高氯酸铵热分解性能的研究。采用水热法合成纳米 Fe_3O_4 , 进而煅烧得到纳米 Fe_2O_3 。使用X射线粉末衍射(XRD)对制得的样品结构进行表征, 通过透射电镜(TEM)可以发现其为球形颗粒, 粒径在10–20 nm范围内。将制得的纳米 Fe_2O_3 和纳米 Fe_3O_4 按不同比例加入高氯酸铵(AP)中, 通过对混合物进行热分析(TG-DSC), 发现纳米 Fe_2O_3 和纳米 Fe_3O_4 可以明显促进AP的分解, 且 Fe_2O_3 的催化效果优于 Fe_3O_4 的催化效果, 并对催化机理进行了简单讨论。通过该实验, 可以让学生学习水热反应的方法, 掌握利用XRD、热分析等多种手段对化合物结构及性能进行表征的技能。

关键词: 纳米 Fe_2O_3 ; 纳米 Fe_3O_4 ; 高氯酸铵; 热分析; 催化

中图分类号: G643; O6-3

Preparation of Fe_2O_3 and Fe_3O_4 Nanoparticles and the Catalytic Performance for Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate

WANG Xiaoling, GONG Chuqing, ZHONG Yalan, HUANG Chi*

National Demonstration Center for Experimental Chemistry Education (Wuhan University), College of Chemistry and Molecular Sciences, Wuhan University, Wuhan 430072, P. R. China.

Abstract: The Fe_3O_4 and Fe_2O_3 nanoparticles were successfully prepared by hydrothermal method. The Fe_3O_4 and Fe_2O_3 nanoparticles were characterized by X-ray powder diffraction (XRD) and the transmission electron microscopy (TEM). The obtained Fe_3O_4 and Fe_2O_3 were spheres and the diameter was about 10–20 nm. The catalysis activity of Fe_3O_4 and Fe_2O_3 on the thermal decomposition of ammonium perchlorate (AP) was appraised by thermal analysis (TG-DSC). It was found that Fe_2O_3 and Fe_3O_4 nanoparticles had high catalysis activity on decomposition of AP. The results can be used as a comprehensive experimental course in the instrument analysis laboratory. The students can learn the hydrothermal method and learn how to use XRD, thermal analysis and other means to characterize the compounds.

Key Words: Fe_2O_3 nanoparticles; Fe_3O_4 nanoparticles; Ammonium perchlorate; Thermal analysis; Catalysis

热分析实验和 X 射线粉末衍射(XRD)实验是仪器分析实验中的重要实验。在武汉大学化学实验中心的教学安排中, 传统热分析实验是对某一个确定的样品, 如 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 进行测试, 通过测量样品的质量变化和进行差示扫描热分析得到热重曲线和 DSC 曲线, 然后进行数据分析; XRD 实验测试是对某一个具有明确晶体结构的样品上机进行测试, 得到衍射曲线, 然后进行分析^[1]。这种传

收稿: 2017-11-01; 录用: 2017-12-22; 网络发表: 2018-01-05

*通讯作者, Email: chihuang@whu.edu.cn

基金资助: 国家“基础学科拔尖学生培养试验计划”研究课题(20160210); 湖北省高等学校教学研究项目(2014011)

统的实验方法,其目的是让学生通过实验掌握实验原理,学会仪器操作,但往往学生学习兴趣不高,对仪器的作用缺乏实际感受和深入思考。因此,需要以当前研究热点为实验对象,并且结合多种仪器手段的实验,才能够极大吸引学生的学习兴趣。

固体火箭推进剂是航天发射用火箭发动机和导弹等的主要化学动力来源。在固体推进剂中,高氯酸铵(Ammonium Perchlorate, AP)是提供燃料燃烧所需氧的最主要氧化剂,其热分解过程会直接影响推进剂的整个燃烧过程^[2-4]。添加燃烧催化剂是改善 AP 热分解性能的一种重要方法,通过大量研究,发现过渡金属原子具有催化分解 AP 的活性,如二茂铁及其衍生物,已经成为 AP 分解的优异催化剂,在固体推进剂领域有着广泛的应用^[5]。随着纳米技术的快速发展,纳米过渡金属氧化物(如 CuO、ZnO、NiO 等)具有比表面积大、有效原子含量高的特点,显示了良好的 AP 热分解催化性能^[6-8],其中纳米 Fe_xO_y 近年来在 AP 催化分解领域成为研究热点^[9-13],如通过水热法制备的纳米棒状的 Fe₂O₃ 可以显著降低 AP 的热分解温度^[9],又如水热法制得的 Fe₃O₄ 纳米线可将 AP 的热分解温度降低 50 °C^[11],微波加热法制备的 Fe₃O₄ 纳米片可将 AP 的热分解温度降低 51 °C^[12],在 AP 中加入 2% 沉淀法制备的纳米球形 Fe₃O₄ 可将其热分解温度降低 76 °C^[13]。

水热法是近些年纳米材料研究的热点,与传统的沉淀法、煅烧法等相比,水热法具有容易控制晶型与形貌、减少团聚等优点,当然水热法一般也存在反应时间较长的不足^[14-17]。在我校本科生的实验教学中一直没有开展水热法制备纳米材料的实验。为了让学生学习水热反应制备纳米材料的技术,掌握利用 XRD、TG、DSC 等多种仪器分析手段对纳米材料进行结构表征和性能研究的技能,提高学生学习仪器分析实验的兴趣,我们开设了一个“合成-表征-应用”的仪器分析综合实验,即采用水热反应制备纳米 Fe₃O₄,并进一步煅烧氧化得到 10-20 nm 纳米 Fe₂O₃,采用 TEM、XRD 和热分析等仪器分析手段对产物进行结构表征和纳米 Fe_xO_y 催化 AP 热分解性能研究,取得较好教学效果,激发了学生学习与研究的兴趣。

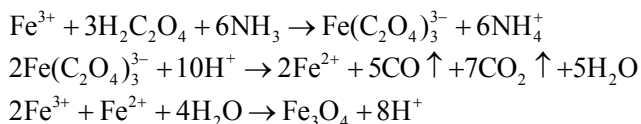
1 实验目的

- (1) 学习水热法制备纳米氧化物颗粒的方法;
- (2) 掌握 XRD 测定粉末材料晶体结构的方法;
- (3) 学习与掌握热分析技术研究晶体相变和分解过程的方法。

2 实验原理

纳米 Fe_xO_y 的制备方法有沉淀法(含凝胶转化法)^[13,18,19]、水热法^[11]等,其中水热法是近些年纳米材料研究的热点,与传统的沉淀法、煅烧法等相比,水热法具有容易控制晶型与形貌、减少团聚等优点。

传统的制备 Fe₃O₄ 的方法中是以 Fe(II)为原料,通过沉淀、氧化等步骤得到目的产物,或者以 Fe(II)/Fe(III)混合物为原料,通过沉淀等步骤得到目的产物。本实验是以 Fe(III)为原料,在水热条件下通过草酸还原得到 Fe(II)/Fe(III)混合物,并经过水热过程得到纳米 Fe₃O₄。纳米 Fe₃O₄ 经过空气中煅烧即可氧化为纳米 Fe₂O₃。



XRD、TG、DSC 等仪器分析原理参考文献[1]。

3 试剂与仪器

三氯化铁(FeCl₃·6H₂O)、草酸、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)和氨水均为上海国药集团化学试剂有限公司生产的分析纯试剂;高氯酸铵为营口天元化工研究所股份有限公司生产的工业级试剂。

德国布鲁克公司生产的 D8 Advance 型 X 射线衍射仪, 日本的 JEM-100CXII 型透射电镜(TEM), SETARAM 公司的 SETSYS-16 综合热分析仪(TG-DSC)。

4 实验步骤

4.1 Fe_xO_y 的制备

将 3.00 g FeCl_3 、4.67 g $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 1.68 g 十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)溶于 20 mL 蒸馏水中, 用氨水将溶液的 pH 调到 4 后转移到 40 mL 水热反应釜中, 在 100 °C 水热反应 24 h, 降温, 过滤, 沉淀物用蒸馏水和无水乙醇洗涤后, 75 °C 真空干燥, 得到黑色固体粉末, 记为样品 1。样品 1 在空气气氛中 300 °C 煅烧 6 h 得到样品 2。

4.2 纳米 Fe_xO_y 的物相分析

晶体结构分析采用 D8 Advance 型 X 射线衍射仪进行广角 X 射线衍射分析, 放射源用 Cu 靶 $\text{K}\alpha$ 射线($\lambda = 0.15418 \text{ nm}$), 电压为 40 kV, 电流为 40 mA, 衍射角 $2\theta = 5^\circ - 80^\circ$, 扫描速率为 $6 (^\circ) \cdot \text{min}^{-1}$ 。

4.3 纳米 Fe_xO_y 的形貌分析

采用 JEM-100CXII 型透射电镜(TEM)对样品进行形貌和粒径分析, 加速电压为 200 kV, 发射器为 LaB_6 。

4.4 纳米 Fe_xO_y 的催化 AP 热分解

将用上述方法得到的纳米 Fe_xO_y 按照一定质量分数与 AP 进行研磨混匀后, 称取 5 mg 左右加入到热分析仪的 Al_2O_3 坩埚中, 在氮气气氛中以 $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率由室温升至 500 °C, 记录相应数据, 得到热分析曲线。

5 结果与讨论

5.1 Fe_xO_y 的物相分析

将得到的产物用 XRD 表征, 结果如图 1 所示。从图 1 中可以看出, 样品 1 为面心立方结构的 Fe_3O_4 , 其特征峰与标准的 Fe_3O_4 一致(JCPDS, No.88-0866); 样品 2 为斜方六面体晶型 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (R-3c), 其特征峰与标准的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 一致(JCPDS, No.89-0596)。

5.2 Fe_xO_y 的形貌分析

所制备产物的粒径大小和形貌由透射电镜(TEM)观察, 图 2 是所制备产物的透射电镜图。从图 2 中可以看出, 样品 1 (Fe_3O_4)和样品 2 (Fe_2O_3)均为均匀的球形颗粒, 其直径在 10–20 nm 范围内, 煅烧前后粒径和形貌变化不大。

由于制得的 Fe_xO_y 粒径很小, 具有很大的比表面, 使其可以很好地附着在 AP 颗粒表面上。

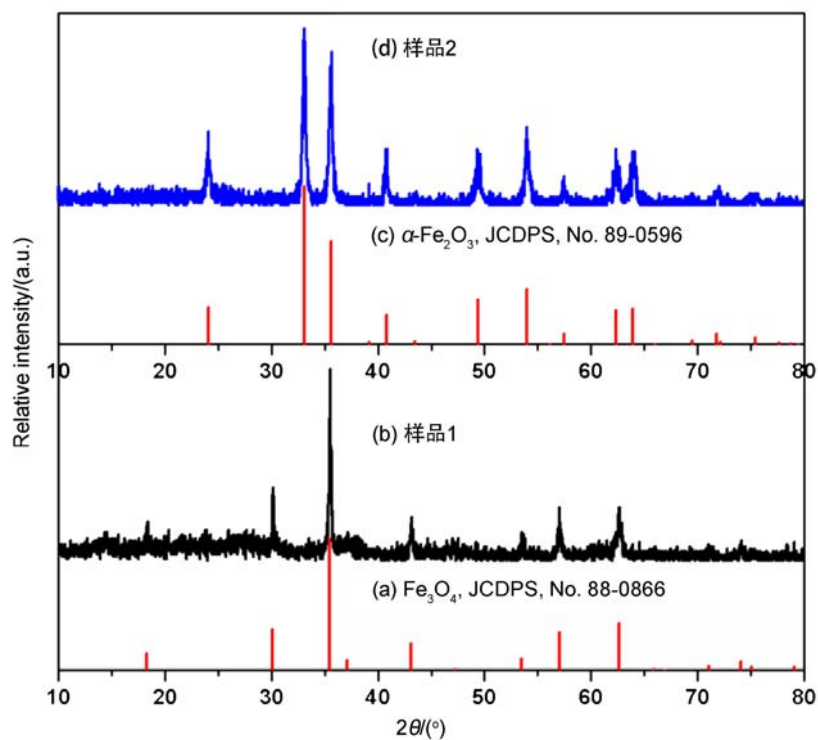
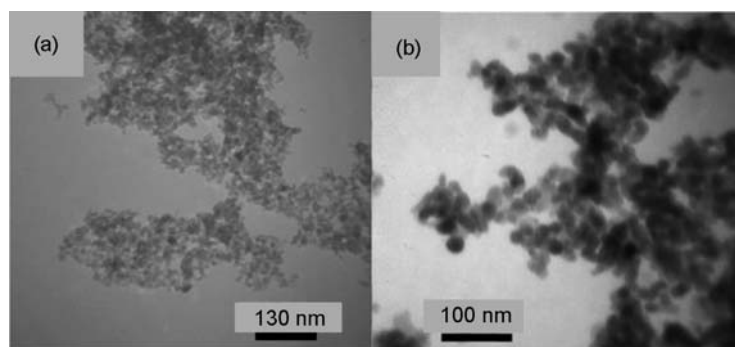
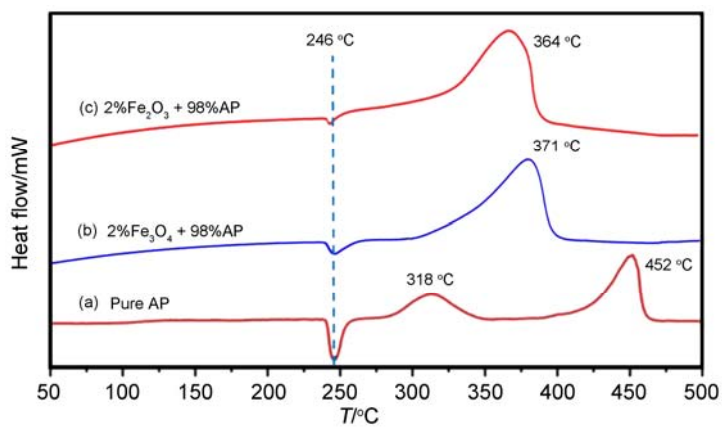
5.3 Fe_xO_y 对 AP 热分解的催化作用

图 3 和图 4 是纯 AP 和加了样品 1(纳米 Fe_3O_4 , 添加量为 2%(质量分数))和样品 2(纳米 Fe_2O_3 , 添加量为 2%(质量分数))作为催化剂的 $\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{AP}$ 的 DSC 曲线和热重曲线。结合图 4 中样品在 250 °C 左右均无失重, 可知图 3 中的 246 °C 处的吸热峰应为 AP 的晶形变化, 而后面的失重为样品的热分解导致。

从图 3 中可以看出, 无论是否添加催化剂, 所有样品在 246 °C 的吸热峰为 AP 晶型变化的吸热峰, 即 AP 从正交晶系相变到立方晶系的吸热峰, 说明纳米 Fe_xO_y 对 AP 的晶型转化过程基本没有影响。

从图 3a 中可以看出, AP 分解一般需要经历如下两个复杂的过程, 即在 318 °C 的低温分解阶段和 452 °C 的高温分解阶段。普遍认为^[20], 在 AP 的低温热分解过程中, 部分 AP 受热分解为在 AP 表面吸附的 $\text{NH}_3(\text{s})$ 和 $\text{HClO}_4(\text{s})$; 当温度继续升高, 到了高温热分解过程, AP 表面吸附的 $\text{NH}_3(\text{s})$ 和 $\text{HClO}_4(\text{s})$ 开始逐渐脱附, 并在气相中进一步反应生成 $\text{Cl}_2(\text{g})$ 、 $\text{O}_2(\text{g})$ 、 $\text{N}_2\text{O}(\text{g})$ 和 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, 并推动固相 AP 逐步分解。

从图 3(b–c)中可以看出, 纳米 Fe_xO_y 的加入对于 AP 的分解过程产生了明显的影响。

图1 纳米 Fe_xO_y 的 XRD 图谱图2 纳米 Fe_3O_4 颗粒(a)和纳米 Fe_2O_3 (b)颗粒的透射电镜图图3 纳米 Fe_xO_y 催化 AP 热分解的 DSC 曲线

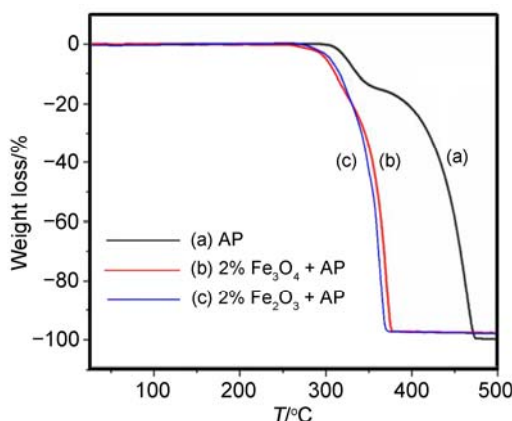


图4 纳米 Fe_xO_y 催化 AP 热分解的 TG 曲线

(1) Fe_3O_4 催化剂对 AP 分解催化效果明显。

从图 3b 中可以看出,当加入 2% Fe_3O_4 时,AP 的低温分解过程消失,而高温分解温度降到 371 °C,较纯 AP 降低了 81 °C,这表明纳米 Fe_3O_4 在 AP 的分解中具有良好的催化性能。

(2) Fe_2O_3 催化剂对 AP 分解效果明显。

从图 3c 中可以看出,当加入 2% Fe_2O_3 时,AP 的低温分解过程消失,而高温分解温度降到 364 °C,较纯 AP 降低了 88 °C,说明 Fe_2O_3 的催化效果更好。

纳米 Fe_xO_y 之所以表现出良好的催化性能,一方面是因为在 AP 的低温分解控制步骤中,电子需要从 ClO_4^- 转移到 NH_4^+ ,生成吸附态的 $\text{NH}_3(\text{s})$ 和 $\text{HClO}_4(\text{s})$,纳米 Fe_xO_y 可以充当电子转移的“桥梁”^[4],从而促进了 AP 的分解。另一方面,纳米 Fe_3O_4 和纳米 Fe_2O_3 具有很大的比表面积,能够使更多的铁原子和 AP 接触,从而促进了 AP 的热分解^[21]。

6 思考题

- (1) 过渡金属催化 AP 热分解的机理是什么?
- (2) 常用的合成纳米材料方法有哪些,操作要点是什么?
- (3) 本实验中,热分析时要注意什么?
- (4) 纳米材料用作 AP 催化的优势在哪里?现从哪些方面进行了探索?你有什么新的思路?

7 实验特点及教学组织运行方式

7.1 实验特点

(1) 内容紧密结合学科前沿,有利于吸引学生的学习兴趣。

本实验的背景是体现国家科技实力的固体火箭推进剂,所用催化剂为纳米材料,两者均易引起学生的兴趣。学生可以通过查阅文献,提出多种路径,合成不同种类的纳米材料进行实验,激发科研探索的勇气和热情。

(2) 实验内容综合性强,能够启发学生思考和选用多种技术手段和方法。

本实验可以推动学生对各种仪器的应用深入了解,促进学生自主学习。在课程开设过程中,学生尝试采用其他不用的方法制备纳米催化剂,并研究纳米材料的种类、形貌及粒径大小对催化效果的影响。除采用电镜、XRD 外,学生还尝试选用其他合适的表征方式如红外、XPS、拉曼、比表面积对催化剂进行表征。

7.2 教学组织运行方式和教学方法

(1) 实验学时安排和运行方式。

本实验学时为 24 个学时。在这个仪器分析综合实验里,学生需要在课前进行文献调研并提出实验方案。第一周先进行 3–4 个学时的汇报讨论,讨论确定几种合成纳米材料的方案,我们提供的方案是其中之一。剩余的 2–3 个学时学习并进行水热法的合成,并平行进行不同反应时间(1、2、4、8、12、24 h)和反应温度对纳米材料的影响,对于长时间的简单重复的后续反应,可以由学生课余或实验技术人员负责看管。第二周的 6 个学时进行后处理,并可结合学生自己的方案进行其他方案的合成纯化。第三、四周交叉进行 XRD 等表征及催化 AP 的热分析研究,并简单小结。

(2) 教学方法。

教学过程中,采用启发式教学方法,促进学生深入思考,培养学生创新意识。

实验过程中和实验结束后,多次组织学生进行实验汇报,会比较各种材料的优劣势并分析原因;根据大量文献及实验结果,讨论不同种类、粒径、形貌的材料对 AP 的不同催化效果,提出改进思路,有兴趣的学生可参加教师的相关课题研究,并可在开放实验中继续进行探索。根据平时的开放实验结果,又可应用于本科实验教学中,可使该实验的设计内容与时俱进,有较大的开放性。

8 结语

本文设计了一个仪器分析的综合实验,通过水热法制备了纳米 Fe_3O_4 ,并通过煅烧纳米 Fe_3O_4 得到纳米 Fe_2O_3 ,对所得纳米材料进行了 XRD 和 TEM 表征,并将所得的纳米 Fe_xO_y 以不同的比例应用于 AP 的热分解,表明粒度均匀、粒径在 10–20 nm 的 Fe_xO_y 具有良好的催化性能。同时引导学生设计合成新材料,开拓学生视野,逐步养成善于提出问题、勇于实践的创新能力和培养学生利用各种仪器设计实验、分析问题的科研能力。

参考文献

- [1] 武汉大学化学与分子科学学院实验中心. 仪器分析实验. 武汉: 武汉大学出版社, 2005: 99–113.
- [2] Zhang, Y. F.; Wang, N. N.; Huang, Y. T.; Wu, W. B.; Huang, C.; Meng, C. G. *Ceram. Int.* **2014**, *40*, 11393.
- [3] Vyazovkin, S.; Wight, C. A. *Chem. Mater.* **1999**, *11* (11), 3386.
- [4] Boldyrev, V. V. *Thermochim. Acta* **2006**, *443*, 1.
- [5] Gao, J. M.; Wang, L.; Yu, H. J.; Xiao, A. G.; Ding, W. B. *Propellants Explos. Pyrotech.* **2011**, *36*, 404.
- [6] Chen, L. J.; Li, L. P.; Li, G. S. *J. Alloy. Compd.* **2008**, *464*, 532.
- [7] Sun, X. F.; Qiu, X. Q.; Li, L. P.; Li, G. S. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 4146.
- [8] Wang, Y. P.; Zhu, J. W.; Yang, X. J.; Lu, L. D.; Wang, X. *Thermochim. Acta* **2005**, *437*, 1.
- [9] Xu, H.; Wang, X. B.; Zhang, L. Z. *Powder Technol.* **2008**, *185*, 176.
- [10] Zhang, Y. F.; Meng, C. G. *J. Alloy. Compd.* **2016**, *674*, 259.
- [11] Sun, Z. L.; Tai, Y. L.; Xu, Y. *Russ. J. Gen. Chem.* **2015**, *85* (4), 926.
- [12] Wang, W. W.; Yao, J. L. *Chem. Lett.* **2014**, *43* (10), 554.
- [13] 杨柳青, 何志帅, 张雄志, 白洪强, 聂教荣, 黎厚斌, 黄驰. 现代化工, **2016**, *36* (11), 94.
- [14] 陈晓欣, 王玉, 王雅蓉. 大学化学, **2013**, *28* (3), 47.
- [15] 胡涛, 孟长功, 王春艳, 刘瑞斌, 杨金辉, 沙广艳. 大学化学, **2011**, *26* (4), 59.
- [16] 季红梅, 杨刚. 大学化学, **2012**, *27* (4), 63.
- [17] 张万群, 杨凯萍, 柯玉萍. 大学化学, **2015**, *30* (2), 49.
- [18] 陈汝芬. 大学化学, **2012**, *27* (4), 67.
- [19] 刘辉, 魏雨. 大学化学, **2008**, *23* (4), 63.
- [20] Li, Q.; He, Y.; Peng, R. F. *RSC Adv.* **2015**, *5* (31), 24507.
- [21] Liu, L. L.; Li, F. S.; Tan, L. H.; Ming, L.; Yi, Y. *Propellants Explos. Pyrotech.* **2004**, *29* (1), 34.