

文章编号: 1006-9941(2017)07-0564-06

两种 $\text{Fe}_2\text{O}_3 @ \text{rGO}$ 纳米复合物的制备及其对 TKX-50 热分解的影响

张建侃, 赵凤起, 徐司雨, 杨燕京, 曲文刚

(西安近代化学研究所 燃烧与爆炸技术重点实验室, 陕西 西安 710065)

摘要: 使用水热和溶剂热两种方法制备了还原石墨烯(rGO)负载 Fe_2O_3 纳米颗粒的复合物(h- $\text{Fe}_2\text{O}_3 @ \text{rGO}$ 和 s- $\text{Fe}_2\text{O}_3 @ \text{rGO}$), 并使用溶剂热法制备了未负载的 rGO 与 Fe_2O_3 纳米颗粒, 通过 X 射线粉末衍射(XRD)、拉曼光谱(Raman)、扫描电子显微镜(SEM)等方法对制备的 Fe_2O_3 纳米颗粒、rGO、h- $\text{Fe}_2\text{O}_3 @ \text{rGO}$ 和 s- $\text{Fe}_2\text{O}_3 @ \text{rGO}$ 进行了表征。结果表明, rGO 作为基底进行负载可以有效解决 Fe_2O_3 纳米颗粒的团聚问题, 极大地提高了其分散性。相对于水热法制备的 h- $\text{Fe}_2\text{O}_3 @ \text{rGO}$, 使用二甲基甲酰胺(DMF)的溶剂热法可以避免 rGO 基底的堆叠, 进一步提高所负载的 Fe_2O_3 纳米颗粒分散性。用差式扫描量热法(DSC)研究了制得的 h- $\text{Fe}_2\text{O}_3 @ \text{rGO}$ 、s- $\text{Fe}_2\text{O}_3 @ \text{rGO}$ 和 Fe_2O_3 纳米颗粒对 1,1'-二羟基-5,5'-联四唑二羟铵盐(TKX-50)热分解性能的催化效果。结果表明 Fe_2O_3 纳米颗粒、rGO、h- $\text{Fe}_2\text{O}_3 @ \text{rGO}$ 和 s- $\text{Fe}_2\text{O}_3 @ \text{rGO}$ 纳米复合物对 TKX-50 的热分解具有良好的催化活性, TKX-50 的低温分解峰峰温分别降低了 33.9、10.9、25.5 °C 和 40.7 °C; 表观分解热分别增加至 1747、1924、2096 $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 2983 $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$ 。相对于 h- $\text{Fe}_2\text{O}_3 @ \text{rGO}$ 和 Fe_2O_3 纳米颗粒, 溶剂热法制备的 s- $\text{Fe}_2\text{O}_3 @ \text{rGO}$ 纳米复合物具有更好的催化效果。

关键词: 1,1'-二羟基-5,5'-联四唑二羟铵盐(TKX-50); 还原石墨烯(rGO), $\text{Fe}_2\text{O}_3 @ \text{rGO}$; 催化; 热分解; 溶剂热

中图分类号: TJ55; V512

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2017.07.006

1 引言

轻质碳材料如炭黑^[1]、富勒烯^[2]、碳纳米管^[3]、石墨烯^[4]在固体推进剂中具有一定的应用价值, 其中石墨烯是由碳原子构成的六元环蜂窝状结构的二维材料, 可以作为构成多种碳材料的基本单元。独特的结构赋予了石墨烯优异的物化性质, 其比表面积可达到 $2630 \text{ m}^2/\text{g}$ ^[5], 作为基底可以负载纳米催化剂, 利用基底与负载物的协同作用, 从而提高催化效果。目前石墨烯负载的双金属氧化物在高氯酸铵(AP)、黑索今(RDX)和奥克托今(HMX)的热分解催化中有着良好的效果^[6-7]; 同时石墨烯常温下导热率可达 5300 W/mK ^[8], 在固体推进剂中可以使导热性能得到提高, 从而提升推进剂的燃烧性能^[9]。

1,1'-二羟基-5,5'-联四唑二羟铵盐(TKX-50)是2012年由Fischer等^[10]成功合成的新型含能材料。与传统的硝基、硝胺、硝酸酯化合物三类含能材料相

比, 多氮杂环类化合物 TKX-50 摆脱了硝基的限制, 稳定性极大改善, 对热和机械感度较低。TKX-50 拥有富氮四唑环结构, 较高的生成焓使其具有很高的潜能, 具有与六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)相当的能量水平^[11], 同时不含卤素, 所以燃烧少烟, 是一种性能优良的新型高密度化合物。TKX-50 的钝感特性使其在端羟基聚醚(HTPE)推进剂中具有良好的应用前景, 因此 TKX-50 能作为未来钝感推进剂中重要的含能组分。但是, 目前对 TKX-50 热分解催化的研究尚未有报道。基于此, 本研究通过水热法和溶剂热法制备了 h- $\text{Fe}_2\text{O}_3 @ \text{rGO}$ (还原石墨烯) 和 s- $\text{Fe}_2\text{O}_3 @ \text{rGO}$ 两种负载型纳米复合物, 同时用溶剂热法制备了未负载的 rGO 和 Fe_2O_3 纳米颗粒, 并研究了制备得到的四种材料对 TKX-50 热分解特性的影响, 以期对 TKX-50 热分解催化剂的选择以及在推进剂中的应用提供参考。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

试剂: TKX-50, 西安近代化学研究所制备; 氧化石墨烯(GO)粉末, 上海昂星有限公司提供; N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、无水乙醇, 均为分析纯, 天津河东

收稿日期: 2017-01-03; 修回日期: 2017-01-25

基金项目: 国家自然科学基金(21173163, 21473130)

作者简介: 张建侃(1992-), 男, 硕士研究生, 研究方向为固体推进剂。e-mail: zjk30120@zju.edu.cn

通信联系人: 赵凤起(1963-), 男, 研究员, 博士, 研究方向为固体推进剂及含能材料。e-mail: zhaofq@163.com

区红岩试剂厂; $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 分析纯, 阿拉丁试剂提供; 氨水, 分析纯, 质量分数 25% ~ 28%, 西陇化工股份有限公司。

仪器: 超声波信号发生器, 西安比朗生物科技有限公司; DGG-9070A 型电热恒温鼓风干燥箱, 上海森信实验仪器有限公司; EMPYREAN 型 X 射线粉末衍射仪 (XRD), 荷兰帕纳科公司; Quanta600FEG 型场发射环境扫描电镜 (SEM), 美国 FEI 公司; 200F3 型差示扫描量热仪 (DSC), 德国 Netzsch 公司。InVia 型激光显微拉曼光谱仪, 英国 RESHAW 公司。

2.2 催化剂的制备

$\text{s-Fe}_2\text{O}_3$ @rGO 的制备: 在 30 mL DMF 中加入 40 mg GO 粉末, 剧烈搅拌 30 min 后, 超声处理 2 h, 得到 GO 在水中的分散液。将 0.1 g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 加入 GO 的 DMF 分散液, 搅拌 10 min 后, 滴加 3 mL 氨水。最后将所得的液体加入 50 mL 聚四氟乙烯内衬的反应釜中, 在 180 °C 下反应 12 h。自然冷却到室温后, 将生成物离心分离, 用蒸馏水和无水乙醇洗涤数次。将得到的样品 50 °C 干燥 8 h 即得 Fe_2O_3 @rGO。

在以上制备步骤的基础上, 将溶剂由 DMF 替换为 H_2O , 制得 $\text{h-Fe}_2\text{O}_3$ @rGO; 不添加 GO 粉末制得 Fe_2O_3 纳米颗粒; 不添加 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 制得 rGO。

3 结果与讨论

3.1 Fe_2O_3 纳米颗粒和两种 Fe_2O_3 @rGO 的表征

3.1.1 X 射线粉末衍射分析

使用 X 射线粉末衍射对原料 GO 以及制备得到的 rGO、 Fe_2O_3 纳米颗粒、 $\text{h-Fe}_2\text{O}_3$ @rGO 和 $\text{s-Fe}_2\text{O}_3$ @rGO 的晶体结构进行分析, 见图 1。

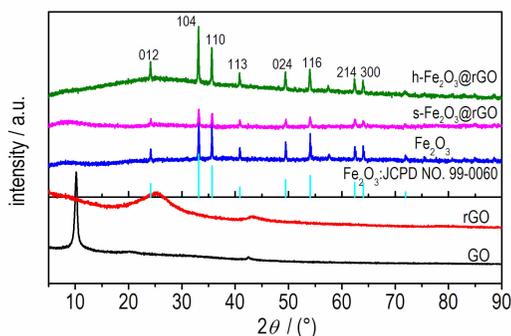


图 1 GO、rGO、 Fe_2O_3 纳米颗粒、 $\text{h-Fe}_2\text{O}_3$ @rGO 和 $\text{s-Fe}_2\text{O}_3$ @rGO 的 XRD 谱图

Fig.1 XRD patterns of GO, rGO, Fe_2O_3 NPs, $\text{h-Fe}_2\text{O}_3$ @rGO and $\text{s-Fe}_2\text{O}_3$ @rGO

由图 1 可知, GO 在 $2\theta=11.3^\circ$ 处的峰对应堆叠的氧化石墨 (001) 峰, 层间距为 0.78 nm; 在水热反应后, 所得 rGO 的这个特征峰移动到了 24.8° , 说明氧化石墨烯被还原后仍然存在一定程度的堆叠, 由于含氧基团的减少, 堆叠的石墨烯层间距降低为 0.36 nm (稍大于天然石墨的 0.335 nm^[12])。同时, $\text{h-Fe}_2\text{O}_3$ @rGO 在 24.8° 处的峰变得平缓, 说明仍然存在较弱程度的堆叠; 而 $\text{s-Fe}_2\text{O}_3$ @rGO 在 24.8° 处的峰完全消失, 说明使用溶剂热法制备的 $\text{s-Fe}_2\text{O}_3$ @rGO 石墨晶体结构消失, 石墨烯层间几乎不存在堆叠。

Fe_2O_3 纳米颗粒的 XRD 谱图的所有衍射峰与 JCPDS 卡 (99-0060) 上的六方晶系 Fe_2O_3 一致, $2\theta=24.1^\circ$ 、 33.2° 、 35.6° 、 40.9° 、 49.5° 、 54.1° 、 62.4° 和 64.0° 的衍射峰分别对应 Fe_2O_3 的 (012)、(104)、(110)、(113)、(024)、(116)、(214) 和 (300) 晶面。在 $\text{s-Fe}_2\text{O}_3$ @rGO 和 $\text{h-Fe}_2\text{O}_3$ @rGO 的谱图中, 观察到了同样的衍射峰, 说明与 rGO 复合后, Fe_2O_3 纳米颗粒的晶型并没有改变。

3.1.2 拉曼光谱分析

对 rGO、 $\text{h-Fe}_2\text{O}_3$ @rGO 和 $\text{s-Fe}_2\text{O}_3$ @rGO 进行 Raman 测试, 分析负载 Fe_2O_3 纳米颗粒前后对 rGO 碳结构的影响, 结果见图 2。

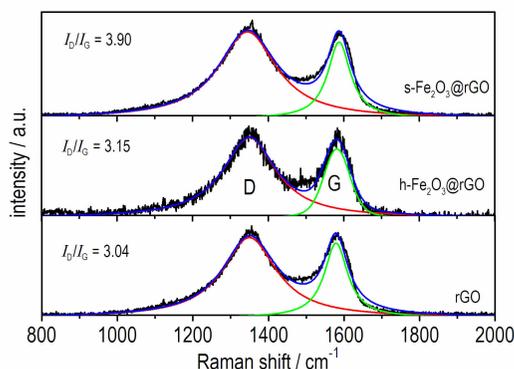


图 2 rGO、 $\text{h-Fe}_2\text{O}_3$ @rGO 和 $\text{s-Fe}_2\text{O}_3$ @rGO 的 Raman 谱图

Fig.2 Raman spectra of rGO, $\text{h-Fe}_2\text{O}_3$ @rGO and $\text{s-Fe}_2\text{O}_3$ @rGO

根据图 2, 1323 cm^{-1} 和 1591 cm^{-1} 处的峰分别代表了 rGO 的 D 峰和 G 峰, 其中 D 峰是由于结构缺陷引起的谷内振动峰, G 峰是 sp^2 杂化碳的振动引起的^[13]。其峰面积的比例 I_D/I_G 常用来衡量碳材料的无序性, $\text{s-Fe}_2\text{O}_3$ @rGO 和 $\text{h-Fe}_2\text{O}_3$ @rGO 的 I_D/I_G 分别为 3.90 和 3.15, 比 rGO 的 I_D/I_G 比值 3.04 高, 说明 Fe_2O_3 纳米颗粒在 rGO 层间的负载引起了更多的缺陷和有序, 这可能是由 Fe_2O_3 纳米颗粒与 rGO 之间的化学键引起的。

3.1.3 扫描电镜图像分析

rGO、 Fe_2O_3 纳米颗粒、 $\text{h-Fe}_2\text{O}_3@r\text{GO}$ 和 $\text{s-Fe}_2\text{O}_3@r\text{GO}$ 的扫描电镜图见图 3。图 3a 中, rGO 的褶皱且接近透明的膜状结构, 说明其存在单层结构。 Fe_2O_3 纳米颗粒(图 3b)是粒径约为 300 nm 的晶体, 团聚严重。在 $\text{h-Fe}_2\text{O}_3@r\text{GO}$ (图 3c) 和 $\text{s-Fe}_2\text{O}_3@r\text{GO}$ (图 3d) 中, 直径为 100nm 左右的 Fe_2O_3 纳米颗粒均匀分散在 rGO 中。由于 $\text{h-Fe}_2\text{O}_3@r\text{GO}$ 中 rGO 基底的严重堆叠, 导致了大量 Fe_2O_3 纳米颗粒表面被覆盖而无法暴露活性位点; 而 $\text{s-Fe}_2\text{O}_3@r\text{GO}$ 中的 rGO 基

底仍然保持单层独立的结构, 进一步加强了所负载的 Fe_2O_3 纳米颗粒分散性。

从更低的放大倍数 (25000 \times) 来观察 rGO (图 3e), rGO 整体上透明度不高, 膜状结构出现的位置较少, 存在一定程度的堆叠; $\text{h-Fe}_2\text{O}_3@r\text{GO}$ 的低倍数照片 (图 3f) 进一步说明了 rGO 基底的堆叠对 Fe_2O_3 纳米颗粒的覆盖, 只有少部分的 Fe_2O_3 纳米颗粒暴露在复合材料表面; 在 $\text{s-Fe}_2\text{O}_3@r\text{GO}$ 的低倍数图像(图 3g)上可以观察到 rGO 基底并未存在严重堆叠, Fe_2O_3 纳米颗粒分散在单层的 rGO 基底的两面。

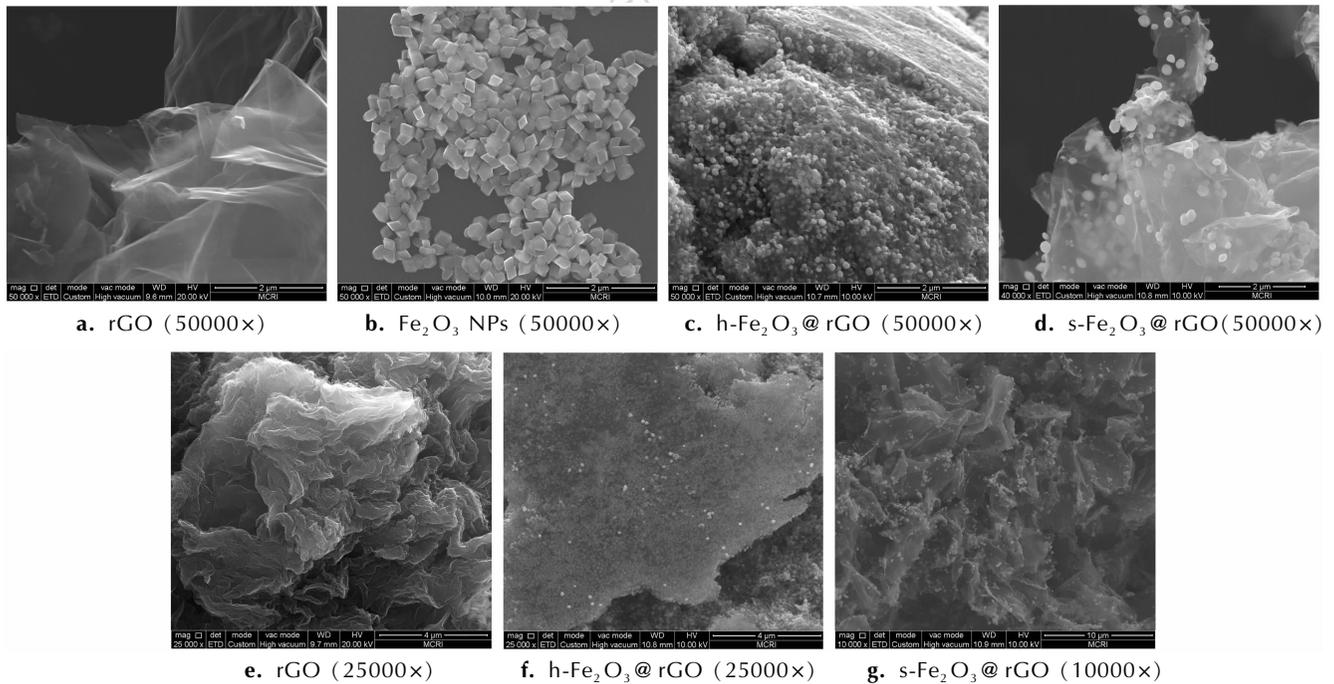


图 3 rGO、 Fe_2O_3 纳米颗粒、 $\text{h-Fe}_2\text{O}_3@r\text{GO}$ 和 $\text{s-Fe}_2\text{O}_3@r\text{GO}$ 的 SEM 图像

Fig. 3 SEM images of rGO, Fe_2O_3 NPs, $\text{h-Fe}_2\text{O}_3@r\text{GO}$, $\text{s-Fe}_2\text{O}_3@r\text{GO}$

3.2 差示扫描量热分析

3.2.1 催化剂对 TKX-50 热分解峰峰温的影响

为研究 rGO、 Fe_2O_3 纳米颗粒、 $\text{h-Fe}_2\text{O}_3@r\text{GO}$ 和 $\text{s-Fe}_2\text{O}_3@r\text{GO}$ 对 TKX-50 热分解催化性能的影响, 向 TKX-50 中分别加入质量为 1/5 的 rGO、 Fe_2O_3 纳米颗粒、 $\text{h-Fe}_2\text{O}_3@r\text{GO}$ 和 $\text{s-Fe}_2\text{O}_3@r\text{GO}$, 进行了 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温速率的 DSC 测试, 其 DSC 曲线如图 4 所示。

由图 4 可知, TKX-50 的分解存在两个连续的放热阶段: 低温放热 ($220\sim 250\text{ }^\circ\text{C}$) 和高温放热 ($250\sim 270\text{ }^\circ\text{C}$), 其峰温分别为 $240.7\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $264.3\text{ }^\circ\text{C}$ 。rGO 的添加使 TKX-50 的分解过程温度范围变宽 ($210\sim 280\text{ }^\circ\text{C}$), 低温放热峰峰温变为 $229.8\text{ }^\circ\text{C}$, 并使高温放热峰变得不明显; Fe_2O_3 纳米颗粒的添加可以使

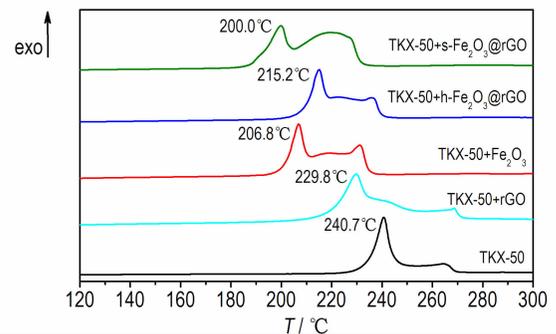


图 4 纯 TKX-50 与加入 rGO、 Fe_2O_3 纳米颗粒、 $\text{h-Fe}_2\text{O}_3@r\text{GO}$ 和 $\text{s-Fe}_2\text{O}_3@r\text{GO}$ 的 TKX-50 的 DSC 曲线

Fig. 4 DSC curves of pure TKX-50, TKX-50 mixed with rGO, Fe_2O_3 NPs, $\text{h-Fe}_2\text{O}_3@r\text{GO}$ and $\text{s-Fe}_2\text{O}_3@r\text{GO}$

TKX-50 的低温放热峰峰温和高温放热峰峰温分别降低 33.9 °C 和 33.1 °C; s-Fe₂O₃@rGO 的催化活性高于 Fe₂O₃ 纳米颗粒,使 TKX-50 的分解温度有更大幅度的降低,低温放热峰和高温放热峰分别降低了 40.7 °C 和 44.6 °C; h-Fe₂O₃@rGO 的催化活性低于 Fe₂O₃ 纳米颗粒,使 TKX-50 的低温放热峰和高温放热峰分别降低 25.5 °C 和 28.4 °C。分析原因可能是,在 h-Fe₂O₃@rGO 中作为基底的 rGO 存在严重堆叠,Fe₂O₃ 纳米颗粒受到了 rGO 的覆盖和阻隔,rGO 相对于 Fe₂O₃ 纳米颗粒与 TKX-50 接触更多(图 3f),因此在 h-Fe₂O₃@rGO 中,相对于 Fe₂O₃ 纳米颗粒,催化的

主要效果由 rGO 提供;而在 s-Fe₂O₃@rGO 中,分散在 rGO 两面的 Fe₂O₃ 纳米颗粒能与 TKX-50 充分接触,催化的主要效果由 Fe₂O₃ 纳米颗粒提供。

3.3.2 催化剂对 TKX-50 的非等温热分解反应动力学的影响

为了获得不同催化剂作用下 TKX-50 热分解过程低温分解阶段的表观活化能,对加入不同催化剂的 TKX-50 进行了 5、10、15 °C·min⁻¹ 和 20 °C·min⁻¹ 升温速率的 DSC 测试,根据不同升温速率下的 DSC 曲线的分解第一阶段放热峰峰温,采用 Kissinger 法^[14] 求得 TKX-50 的非等温热分解反应动力学参数,结果见表 1。

表 1 TKX-50 与 rGO、Fe₂O₃ 纳米颗粒、h-Fe₂O₃@rGO 和 s-Fe₂O₃@rGO 加入后的 TKX-50 放热反应非等温动力学参数

Table 1 Nonisothermal reaction kinetic parameters of pure TKX-50, TKX-50 mixed with rGO, Fe₂O₃ NPs, h-Fe₂O₃@rGO and s-Fe₂O₃@rGO

sample	T/K				E _k /kJ·mol ⁻¹	r _k ²
	5 °C·min ⁻¹	10 °C·min ⁻¹	15 °C·min ⁻¹	20 °C·min ⁻¹		
TKX-50	230.2	240.7	245.1	248.1	157.8	0.9882
TKX-50+Fe ₂ O ₃ NPs	200.7	206.8	213.6	216.3	155.8	0.9811
TKX-50+rGO	222.2	229.8	233.9	237.5	183.9	0.9992
TKX-50+h-Fe ₂ O ₃ @rGO	206.5	214.8	219.0	222.6	163.2	0.9988
TKX-50+s-Fe ₂ O ₃ @rGO	193.1	200.0	204.9	209.6	150.7	0.9899

由表 1 可知,纯 TKX-50 的表观活化能为 157.8 kJ·mol⁻¹,Fe₂O₃ 纳米颗粒加入后能将表观活化能略微降低为 155.8 kJ·mol⁻¹,而加入 rGO 后,TKX-50 的表观活化能提高到了 183.9 kJ·mol⁻¹。说明 Fe₂O₃ 纳米颗粒与 rGO 分别降低和提高了 TKX-50 热分解的能垒。h-Fe₂O₃@rGO 和 s-Fe₂O₃@rGO 的加入分别使 TKX-50 的表观活化能提高至 163.2 kJ·mol⁻¹ 和降低至 150.7 kJ·mol⁻¹。结合 TKX-50 分解峰峰温的变化,进一步说明了在 h-Fe₂O₃@rGO 和 s-Fe₂O₃@rGO 中,催化的主要效果分别由 rGO 和 Fe₂O₃ 纳米颗粒提供。

3.2.3 催化剂对 TKX-50 表观分解热的影响

通过对样品 DSC 曲线的热流值进行积分,TKX-50 以及 rGO、Fe₂O₃ 纳米颗粒、h-Fe₂O₃@rGO 和 s-Fe₂O₃@rGO 加入 TKX-50 后的表观分解热见表 2,并对其进行了标准化(换算为每克 TKX-50 的表观分解热)。如表 2 所示,纯 TKX-50 表观分解热为 1975 J·g⁻¹,Fe₂O₃ 纳米颗粒使 TKX-50 的表观分解热变为 1747 J·g⁻¹(降低 228 J·g⁻¹),rGO 对 TKX-50 的表观分解热几乎没有影响,使其变为 1924 J·g⁻¹,h-Fe₂O₃@rGO 略微提高 TKX-50 的分解热至 2096 J·g⁻¹(提高 121 J·g⁻¹),

s-Fe₂O₃@rGO 可以大幅提高 TKX-50 的分解热至 2983 J·g⁻¹(提高 1008 J·g⁻¹)。

表 2 TKX-50 与 Fe₂O₃ 纳米颗粒、rGO、h-Fe₂O₃@rGO 和 s-Fe₂O₃@rGO 加入后的 TKX-50 的表观分解热

Table 2 Apparent decomposition heat of pure TKX-50, TKX-50 mixed with Fe₂O₃ NPs, rGO, h-Fe₂O₃@rGO and s-Fe₂O₃@rGO

sample	apparent decomposition heat/J·g ⁻¹	
	test value	standardized value
TKX-50	1975	1975
TKX-50+Fe ₂ O ₃ NPs	1456	1747
TKX-50+rGO	1603	1924
TKX-50+h-Fe ₂ O ₃ @rGO	1747	2096
TKX-50+s-Fe ₂ O ₃ @rGO	2486	2983

对 TKX-50 和 TKX-50/Fe₂O₃ 进行了与 DSC 测试条件相同(升温速率 10 °C·min⁻¹,N₂ 气氛,流速 40 mL·min⁻¹) 的热重-差热分析(TG-DTA),其 TG-DTA 曲线如图 5 所示。

由图 5 可知,TKX-50 在热分解阶段热失重为 82.3%,加入 Fe₂O₃ 纳米颗粒后为 60.2%。结合表 2 中 Fe₂O₃ 纳米颗粒使 TKX-50 的表观分解热降低,说明 Fe₂O₃ 纳米颗粒降低了 TKX-50 分解的完全程度;相

对于团聚的 rGO, 负载了 Fe_2O_3 纳米颗粒后的单层或少层的 rGO 具有良好的导热性能^[9], 可以提高 TKX-50 的表观分解热, 其中 s- Fe_2O_3 @rGO 中单层 rGO 的提升效果更为显著。结合分解峰峰温和表观分解热的变化来看, 相对于 Fe_2O_3 纳米颗粒和 h- Fe_2O_3 @rGO, s- Fe_2O_3 @rGO 对 TKX-50 的热分解展现出了更好的催化活性。

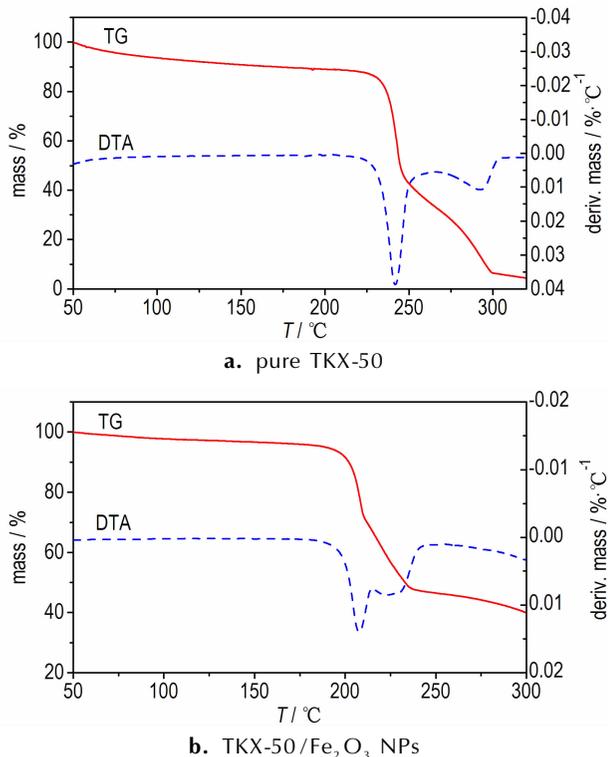


图5 纯 TKX-50 与加入 Fe_2O_3 纳米颗粒的 TKX-50 的 TG-DTA 曲线

Fig. 5 TG-DTA curves of pure TKX-50 and TKX-50 mixed with Fe_2O_3 NPs

4 结论

(1) 使用水热法制备了 Fe_2O_3 纳米颗粒、rGO, 并用水热法和溶剂热法分别在 rGO 上负载 Fe_2O_3 得到 h- Fe_2O_3 @rGO 和 s- Fe_2O_3 @rGO 纳米复合物。用 XRD 和 RAMAN 对产物物相组成和微观结构分析, 结果表明 Fe_2O_3 纳米颗粒成功负载到 rGO 基底上, 并与 rGO 存在较强的相互作用; 用 SEM 对产物的微观形貌进行分析, 结果表明 h- Fe_2O_3 @rGO 中 rGO 基底严重堆叠, 而 s- Fe_2O_3 @rGO 中的 rGO 基底仍然保持单层独立的结构。

(2) rGO、 Fe_2O_3 纳米颗粒、h- Fe_2O_3 @rGO 和

s- Fe_2O_3 @rGO 的添加均能使 TKX-50 的分解温度提前, 分别降低 TKX-50 第一阶段放热峰 10.9, 33.9, 25.5 °C 和 40.7 °C, rGO 的催化效果最不明显。水热法制备的 h- Fe_2O_3 @rGO 纳米复合物催化效果不如 Fe_2O_3 纳米颗粒的原因是堆叠的 rGO 对所负载 Fe_2O_3 的覆盖。

(3) 纯 TKX-50 的表观活化能为 $157.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, Fe_2O_3 纳米颗粒和 rGO 分别将表观活化能降低和提高为 $155.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $183.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; h- Fe_2O_3 @rGO 和 s- Fe_2O_3 @rGO 分别将表观活化能提高和降低为 $163.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $150.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(4) 纯 TKX-50 热分解阶段失重为 82.3%, 表观分解热为 $1975 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ 。混入 Fe_2O_3 纳米颗粒后热分解阶段失重降低为 60.2%, 表观分解热下降为 $1747 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$; 团聚的 rGO 对 TKX-50 分解程度影响较小, 表观分解热为 $1924 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$; 负载 Fe_2O_3 纳米颗粒后 rGO 逐渐展现单层石墨烯良好的导热性, h- Fe_2O_3 @rGO 和 s- Fe_2O_3 @rGO 表观分解热分解提高至 $2096 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $2983 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

(5) 结合分解峰峰温、表观活化能和表观分解热的变化来看, 溶剂热法制备的 s- Fe_2O_3 @rGO 纳米复合物对 TKX-50 的热分解展现出了更好的催化活性。

参考文献:

- [1] 齐晓飞, 张晓宏, 李军强, 等. 炭黑粒度对 CMDDB 推进剂燃烧性能的影响[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2012, 10(6): 51-53.
QI Xiao-fei, ZHANG Xiao-hong, LI Jun-qiang, et al. Influence of carbon black particle size on combustion characteristics of CMDDB propellant[J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2012, 10(6): 51-53.
- [2] 李疏芬, 何德球, 单文刚, 等. 含 C_{60} 的 RDX-CMDB 推进剂性能研究[J]. 推进技术, 1997, 18(6): 79-83.
LI Shu-fen, HE De-qiu, SHAN Wen-gang, et al. A study on comprehensive characteristics of RDX-CMDB propellants containing fullerene[J]. *Journal of Propulsion Technology*, 1997, 18(6): 79-83.
- [3] 于宪峰. 纳米碳管对 CL-20 热分解性能的影响[J]. 火炸药学报, 2004, 27(3): 78-80.
YU Xian-feng. The effect of carbon nanotubes on the thermal decomposition of CL-20[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2004, 27(3): 78-80.
- [4] 王学宝, 李晋庆, 罗运军. 高氯酸铵/石墨烯纳米复合材料的制备及热分解行为[J]. 火炸药学报, 2012, 35(6): 76-80.
WANG Xue-bao, LI Jin-qing, LUO Yun-jun. Preparation and thermal decomposition behavior of ammonium perchlorate/graphene aerogel nanocomposites[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2012, 35(6): 76-80.
- [5] Stoller M D, Park S, Zhu Y, et al. Graphene-based ultracapacitors[J]. *Nano Letters*, 2008, 8(10): 3498-3502.

- [6] Y Zhang, L Xiao, K Z Xu, et al. Graphene oxide-enveloped Bi_2WO_6 composites as a highly efficient catalyst for the thermal decomposition of cyclotrimethylenetrinitramine [J]. *RSC Advances*, 2016, 6(48): 42428–42434.
- [7] Y Q Zu, Y Zhang, K Z Xu, et al. Graphene oxide- MgWO_4 nanocomposite as an efficient catalyst for the thermal decomposition of RDX, HMX [J]. *RSC Advances*, 2016, 6(37): 31046–31052.
- [8] Balandin A A, Ghosh S, Bao W, et al. Superior thermal conductivity of single-layer graphene [J]. *Nano Letters*, 2008, 8(3): 902–907.
- [9] He G, Yang Z, Zhou X, et al. Polymer bonded explosives (PBXs) with reduced thermal stress and sensitivity by thermal conductivity enhancement with graphene nanoplatelets [J]. *Composites Science & Technology*, 2016, 131: 22–31.
- [10] Fischer N, Fischer D, Klapoetke T M, et al. Pushing the limits of energetic materials—the synthesis and characterization of dihydroxylammonium 5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(38): 20418–20422.
- [11] 毕福强, 付小龙, 邵重斌, 等. 高能单元推进剂 TKX-50 能量特性计算研究 [J]. *化学推进剂与高分子材料*, 2013, 11(5): 70–73.
- BI Fu-qiang, FU Xiao-long, SHAO Zhong-bin, et al. Calculation of energy characteristics of high energy monopropellant TKX-50 [J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2013, 11(5): 70–73.
- [12] Edwards R S, Coleman K S. Graphene synthesis: relationship to applications [J]. *Nanoscale*, 2012, 5(1): 38–51.
- [13] Malard L M, Pimenta M A, Dresselhaus G, et al. Raman spectroscopy in graphene [J]. *Physics Reports-Review Section of Physics Letters*, 2009, 473(5–6): 51–87.
- [14] Kissinger H E. Reaction kinetics in differential thermal analysis [J]. *Analytical Chemistry*, 1957, 29: 1702–1706.

Preparation of Fe_2O_3 @rGO Nanocomposites and Their Effect on the Thermal Decomposition of TKX-50

ZHANG Jian-kan, ZHAO Feng-qi, XU Si-yu, YANG Yan-jing, QU Wen-gang

(Science and Technology on Combustion and Explosion Laboratory, Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: Nanocomposite of Fe_2O_3 loaded on reduced graphene oxide (rGO) was prepared using hydrothermal (h- Fe_2O_3 @rGO) and solvothermal (s- Fe_2O_3 @rGO) method. Moreover, rGO and Fe_2O_3 nanoparticles (NPs) were prepared using solvothermal method. X-ray diffraction (XRD), Raman spectra and scanning electron microscope (SEM) was used to characterize the prepared Fe_2O_3 NPs, rGO, h- Fe_2O_3 @rGO and s- Fe_2O_3 @rGO. Differential scanning calorimeter (DSC) method was used to investigate the catalytic effects of h- Fe_2O_3 @rGO, s- Fe_2O_3 @rGO, rGO and Fe_2O_3 NPs on the thermal decomposition of TKX-50. As a result, s- Fe_2O_3 @rGO prepared by solvothermal method avoids stack of rGO and has more uniform dispersion of loaded Fe_2O_3 NPs. h- Fe_2O_3 @rGO, s- Fe_2O_3 @rGO and Fe_2O_3 NPs can reduce the low decomposition peak temperature by 33.9, 10.9, 25.5 °C and 40.7 °C, respectively. The apparent decomposition heat of TKX-50 increases to 1747, 1924, 2096 $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$ and 2983 $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$ due to the addition of h- Fe_2O_3 @rGO and s- Fe_2O_3 @rGO. s- Fe_2O_3 @rGO has better catalytic effect on thermal decomposition of TKX-50 than h- Fe_2O_3 @rGO and Fe_2O_3 NPs.

Key words: dihydroxylammonium 5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate (TKX-50); reduced graphene oxide (rGO), Fe_2O_3 @rGO; catalysis; thermal decomposition; solvothermal

CLC number: TJ55; V512

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2017.07.006