$g\text{-}C_3N_4/Fe_2O_3$复合催化剂的表征及其对AP的催化作用*

王瑞浩，宋文魁，郭长平，冀 威，王敦举

（西南科技大学 四川省新型含能材料军民融合协同创新中心，四川 绵阳 621010）

摘 要：为了改善固体推进剂中高氯酸铵（AP）热分解性能，降低其热分解温度，利用SEM，XRD，FT-IR对原位制备的$g\text{-}C_3N_4/Fe_2O_3$复合催化剂的形貌和结构进行了表征，通过差示扫描量热法（DSC）考察了催化剂对AP热分解的催化效果。结果表明：$g\text{-}C_3N_4/Fe_2O_3$复合结构完整，Fe_2O_3颗粒紧密负载在$g\text{-}C_3N_4$上；加入不同质量分数的复合催化剂，AP的低温分解峰和高温分解峰都明显降低，且随着催化剂加入量的增加催化效果增强；加入复合催化剂质量分数5%时，高温分解峰和低温分解峰分别降低到348.1℃和281.7℃，表明$g\text{-}C_3N_4/Fe_2O_3$复合催化剂可有效降低AP的热分解温度，改善其热分解性能。

关键词：固体推进剂；高氯酸氨；催化剂；$g\text{-}C_3N_4$；Fe_2O_3

中图分类号：TJ55 **文献标识码**：A **文章编号**：1001-4055（2022）05-210103-06

DOI：10.13675/j.cnki. tjjs. 210103

Characterization of $g\text{-}C_3N_4/Fe_2O_3$ Composite Catalyst and Its Catalytic Effect on Ammonium Perchlorate

WANG Rui-hao，SONG Wen-kui，GUO Chang-ping，JI Wei，WANG Dun-ju

（Sichuan Co-Innovation Center for New Energetic Materials，Southwest University of Science and Technology，Mianyang 621010，China）

Abstract：In order to improve the thermal decomposition performance of AP in solid propellant and reduce its thermal decomposition temperature，the morphology and structure of $g\text{-}C_3N_4/Fe_2O_3$ obtained in situ were characterized by SEM，XRD and FT-IR，and the catalytic effect of AP thermal decomposition was investigated by Differential Scanning Calorimeter（DSC）. The results show that the composite structure of $g\text{-}C_3N_4/Fe_2O_3$ was complete，and the Fe_2O_3 particles were closely loaded on $g\text{-}C_3N_4$.When different mass fraction of composite catalyst was added，the low temperature decomposition peak and high temperature decomposition peak of AP were significantly reduced，and the catalytic effect was enhanced with the increase of catalyst addition amount. When the mass fraction of composite catalyst was 5%，the high temperature decomposition peak and the low temperature decomposition peak of AP reduced respectively to 348.1℃ and 281.7℃. These results indicate that $g\text{-}C_3N_4/Fe_2O_3$ composite catalyst could effectively reduce the thermal decomposition temperature of AP and improve its thermal decomposition performance.

Key words：Solid propellant；Ammonium perchlorate；Catalyst；$g\text{-}C_3N_4$；Fe_2O_3

* **收稿日期**：2021-02-27；**修订日期**：2021-04-29。

基金项目：国家自然科学基金（22005253）；四川省科技计划项目（19YYJC0788）。

通讯作者：王瑞浩，博士，讲师，研究领域为含能材料改性。

引用格式：王瑞浩，宋文魁，郭长平，等. $g\text{-}C_3N_4/Fe_2O_3$复合催化剂的表征及其对AP的催化作用[J]. 推进技术，2022，43（5）：210103. （WANG Rui-hao，SONG Wen-kui，GUO Chang-ping，et al. Characterization of $g\text{-}C_3N_4/Fe_2O_3$ Composite Catalyst and Its Catalytic Effect on Ammonium Perchlorate[J]. *Journal of Propulsion Technology*，2022，43（5）:210103.）

1　引　言

高氯酸铵(AP)作为当前固体复合推进剂中常用的氧化剂,被广泛应用于火箭、航天航空领域,一般在推进剂中占比达到65%~71%左右,其热分解性能直接影响固体推进剂燃烧的稳定性、燃速及点火性能等[1-3]。通常在应用过程中加入少量燃烧催化剂使AP在相对较低的温度内实现高效能的热分解,从而达到调节固体推进剂燃速和压强指数的目的[4-5]。

研究显示,金属、金属氧化物、金属复合物等惰性燃烧催化剂,以及含能燃烧催化剂对AP热分解具有明显的催化作用[6]。其中纳米Fe_2O_3作为一种过渡金属的氧化物,是AP现用较为广泛的催化剂之一,且原材料丰富、价格低廉、对环境无污染,作为AP的催化剂有着独特的优势[7-9]。南京理工大学和西安近代化学研究所[10-11]采用纳米化粉碎机批量制备了纳米Fe_2O_3,颗粒大小约13nm,呈类球形,发现2%含量的纳米Fe_2O_3可使AP高、低温分解峰分别降至392.1,298.2℃。而在研究应用过程中发现单一的Fe_2O_3纳米粒子还不能满足对AP的催化需求,若利用一种同样具有催化作用的物质,通过界面效应,产生协同催化作用,将大大改善其催化效果。

石墨相氮化碳(g-C_3N_4)作为新一代绿色非金属二维催化剂备受关注,其典型的结构中,C和N原子以sp2杂化方式构成高度离域的大π共轭体系,成为能量最低但是却最稳定的氮化碳同素异形体[12]。据文献报道,Li等[13]在AP中添加了质量分数为10%的g-C_3N_4,AP高温分解峰提前了70℃,表明g-C_3N_4在AP的催化中有很好的应用前景。

综上所述,本研究将Fe_2O_3和g-C_3N_4进行原位复合,获得一种复合结构的催化剂,并对其结构和催化效果进行表征研究。本研究一方面利用复合结构和界面作用来产生更好的催化效果;另一方面二者的复合可能产生一种协同催化的作用,以至更好地改善AP的热分解性能。

2　实验部分

2.1　试剂与仪器

六水合氯化铁($FeCl_3\cdot6H_2O$),分析纯,阿拉丁;三聚氰胺($C_3N_3(NH_2)_3$),分析纯,阿拉丁;超纯水(H_2O),实验室自制;高氯酸铵(AP),分析纯,成都科隆化工有限公司(中国成都);环氧丙烷(C_3H_6O),分析纯,成都市科龙化工试剂厂。

超声波清洗器SG5200HPT,上海冠特超声仪器有限公司;电子天平BT 25 S,塞多利斯科学仪器(北京)有限公司;管式炉SLG-1600-60,上海升利测试仪器有限公司;电热恒温干燥箱MODEL SKG-02,黄石市恒丰医疗器械有限公司。

2.2　实验过程

以$FeCl_3\cdot6H_2O$和三聚氰胺作为前驱体,通过溶胶凝胶法,将2.68g的$FeCl_3\cdot6H_2O$和0.68g的三聚氰胺加入20ml蒸馏水中,加热溶解,等温度稍微降低后,加入5ml环氧丙烷,制备成复合凝胶,干燥样品,并将干凝胶盛入坩埚中并用锡箔纸包覆放入管式炉中,在氮气气氛下,从30℃开始,以10℃/min的升温速率加热47min,升温至500℃,并且保持2h,等到炉温降到100℃以下后取出样品,所得样品为Fe_2O_3和g-C_3N_4质量比为1:1的Fe_2O_3/g-C_3N_4复合催化剂。

2.3　表征与测试

对所制备的样品采用扫描电子显微镜(SEM)进行微观结构表征分析。采用X-射线衍仪对所制备的样品进行XRD分析,条件:入射源为Cu的Ka射线源,波长(λ)为0.15410nm,扫描$2\theta=10°\sim80°$。采用傅里叶红外仪对样品进行FT-IR分析,以KBr为基准压片,波长为4000~400cm^{-1}。采用DSC和TG法研究不同含量的催化剂对AP热分解性能的影响,实验条件:采用氧化铝坩埚,样品质量为1.0±0.05mg,升温速率10℃/min,测温范围30~500℃,N_2气氛。

3　结果与讨论

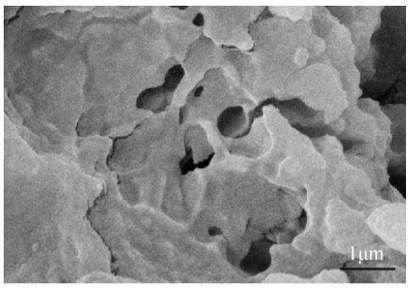
3.1　SEM分析

图1(a),(b),(c)分别是同样条件下制备的g-C_3N_4,Fe_2O_3,g-C_3N_4/Fe_2O_3复合催化剂的SEM图像。

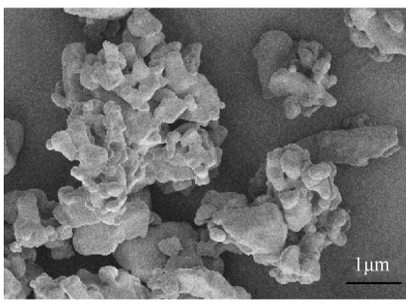
如图1(a)所示,g-C_3N_4呈层状结构,表面较为平整,层状结构相互层叠在一起,中间有明显的孔洞结构,应该是在烧结过程中气体冲击形成。由图1(b)可以看出,Fe_2O_3呈颗粒状,表面光滑,粒径在200nm~1um,有明显的团聚现象。从图1(c)g-C_3N_4/Fe_2O_3复合催化剂的SEM图像中可以看出,Fe_2O_3紧密负载在g-C_3N_4上,Fe_2O_3颗粒粒径在500nm左右,与同样条件下制备的单质Fe_2O_3颗粒基本相同。由SEM表征可以看出,g-C_3N_4的层状结构表面成功负载了Fe_2O_3颗粒,形成了g-C_3N_4和Fe_2O_3密切结合的复合结构材料。

3.2　XRD分析

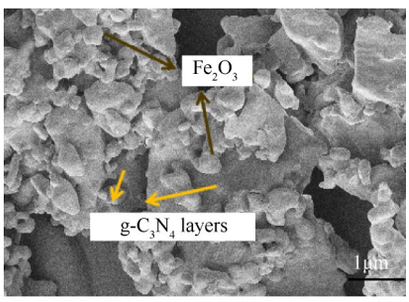
图2是g-C_3N_4,Fe_2O_3,g-C_3N_4/Fe_2O_3的XRD图谱。从图2中g-C_3N_4的衍射图谱可以看出在27.4°和13.3°有两个特征衍射峰,没有其他的衍射峰。由文献[12]



(a) SEM of g-C_3N_4



(b) SEM of Fe_2O_3



(c) SEM of g-C_3N_4/Fe_2O_3

Fig. 1　SEM of the sample

可知，在 2θ=27.4°处的衍射峰是石墨相氮化碳的(002)晶面，是由共轭芳香结构的堆垛形成的夹层结构所引起的，在 2θ=13.3°处的低角度衍射峰，是由平面结构内的堆垛单元所引起的，这表明所制备的g-C_3N_4较纯。由 Fe_2O_3 的衍射图谱可以看出，在30.22°，35.70°，42.98°，57.06°，62.70°存在明显的衍射峰，这些峰与 Fe_2O_3 标准图谱相匹配，分别对应 Fe_2O_3 的(104)(110)(024)(018)(214)晶面[14]，且图谱中的峰型锐利，没有其他峰存在，说明实验制备的 Fe_2O_3 纯度很高，没有其他杂质存在。图2中 Fe_2O_3/g-C_3N_4 的XRD图谱可以看出，具有g-C_3N_4和 Fe_2O_3 的典型衍射峰，表明所制备的样品为 Fe_2O_3/g-C_3N_4 复合材料，而在32.1°和53.5°处出现两个小的新衍射峰，一方面可能是因为g-C_3N_4和 Fe_2O_3 在复合过程中产生的分子间作用引起的，另一方面可能是因为在烧结制备过程中，由于还原性气体的存在，产生了微量的杂质所致，这在文献[15]中也有提到。

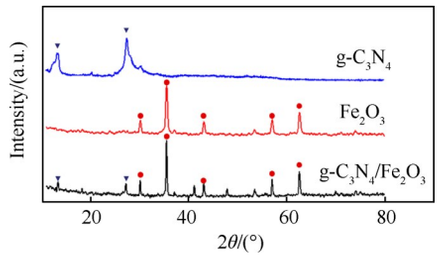


Fig. 2　XRD patterns of different sample

3.3　红外表征

图3为 g-C_3N_4，Fe_2O_3，g-C_3N_4/Fe_2O_3 的傅里叶红外光谱图。由图3中g-C_3N_4的傅里叶红外光谱图可以看出，位于810cm^{-1}的尖峰表示g-C_3N_4三嗪单元的骨架振动特征峰，位于1249cm^{-1}，1458cm^{-1}和1619cm^{-1}处的吸收峰，对应着g-C_3N_4杂环上的C—N，C=N的振动特征峰，表明形成的是C—N—C键相连着的网络结构，而位于3099cm^{-1}的宽吸收峰则来自于伯胺和仲胺[17]。由图3中 Fe_2O_3 傅里叶红外光谱图可以看出，位于620cm^{-1}的吸收峰为Fe-O的振动特征峰[15,18]。g-C_3N_4和 Fe_2O_3 的特征吸收峰在g-C_3N_4/Fe_2O_3 复合催化剂傅里叶红外光谱图的特征吸收峰中都有明显的体现，这表明实验所制备的复合材料没有改变各组分的基本结构；另外，相对于纯的 Fe_2O_3，复合材料在3500cm^{-1}的吸收峰出现了红移现象，该现象与XRD衍射图谱所显示的新衍射峰可以说明，复合催化剂两种组分之间存在一定的分子间作用，这使组分之间复合更紧密，或将产生一定的协同作用。

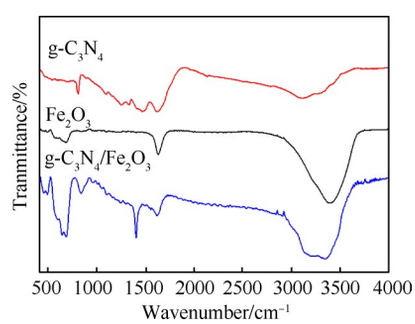


Fig. 3　FT-IR of the sample

3.4　催化性能研究

为了测试g-C_3N_4/Fe_2O_3 复合催化剂在AP热分解中的催化效果，将所制备的g-C_3N_4/Fe_2O_3 复合催化剂与单一组分和混合催化剂(将g-C_3N_4和 Fe_2O_3 以质量比1∶1进行机械研磨混合所得)以相同质量分数2%的添加量加入到AP中进行对比测试，如图4所示。

由图4不同催化剂催化AP的DSC曲线可以看出，在没有加催化剂的情况下，纯AP在248℃处有一

个典型的吸热峰，该峰是AP从正交晶系转变为立方晶系的转晶峰；在313.7℃和437.4℃处有两个放热峰，对应着AP的低温热分解（LTD）和高温热分解（HTD）[19]。当加入单一的g-C_3N_4和Fe_2O_3时，AP的高温分解峰分别提前到415.2和405.3℃，而添加复合催化剂和机械混合催化剂的高温分解峰分别降至368.5和387.6℃，都优于单一组分的催化效果，且所制备的复合催化剂的催化效果更好，原因可能是组分间产生了一定的协同催化作用，复合结构组分间的结合更为紧密，效果更好。对于低温分解峰来说，加入相同质量的g-C_3N_4时催化效果最好，这可能是因为g-C_3N_4具有层状孔洞结构，对AP低温分解时产生的氨和$HClO_4$具有较大的吸附作用[20]，更利于低温分解。

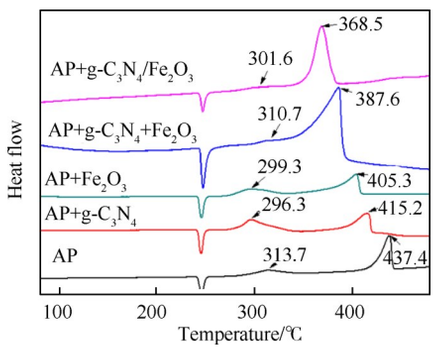
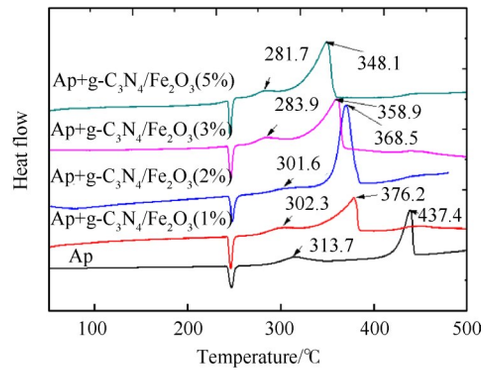


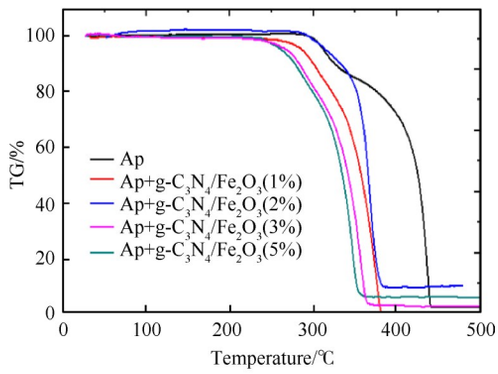
Fig. 4　DSC curves of AP with different catalysts

为进一步研究g-C_3N_4/Fe_2O_3复合催化剂在AP热分解中的催化效果，将g-C_3N_4/Fe_2O_3复合催化剂以总质量1%，2%，3%，5%的比例与AP进行混合，并与纯AP进行对比，其DSC和TG测试结果如图5所示。

由图5(a)不同质量含量复合催化剂样品的DSC曲线可以看出，当加入g-C_3N_4/Fe_2O_3催化剂时，AP转晶峰保持不变，其低温分解峰和高温分解峰都明显降低。对比加入1%，2%，3%，5%不同质量含量的g-C_3N_4/Fe_2O_3时，低温分解峰分别为302.3℃，301.6℃，283.9℃，281.7℃，分别降低11.4℃，12.1℃，29.8℃，32.0℃，高温分解峰分别为376.2℃，368.5℃，358.9℃，348.1℃，分别降低了61.2℃，68.9℃，78.5℃，89.3℃。高温分解峰降低显著，表明所制备的催化剂对AP的热分解反应有明显的催化作用，且随着催化剂加入量的增大催化效果增大；低温分解峰也是随着催化剂含量的增加而降低；由图5(b)TG曲线可以看出，加入g-C_3N_4/Fe_2O_3催化剂后，低温热分解与高温热分解之间没有明显的阶梯，总分解时间明显变短，分解效率明显增大。



(a) DSC of samples



(b) TG of samples

Fig. 5　Catalysis of the sample with different mass contents catalyst

3.5　可能的催化机理分析

为进一步推断g-C_3N_4/Fe_2O_3催化剂对AP的催化机理，结合相关文献，分析了g-C_3N_4/Fe_2O_3催化剂其较高热分解催化活性的机理，如图6所示。

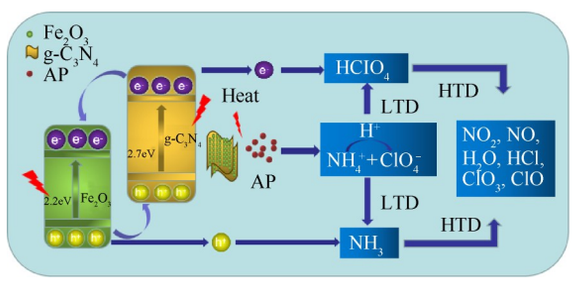


Fig. 6　Reaction mechanism of thermal decomposition of AP catalyzed by g-C_3N_4 /Fe_2O_3 catalyst

由图6可知，AP的催化热分解过程有两个阶段组成[19,21]，即低温分解（LTD）和高温分解（HTD）。低温分解阶段是质子从铵离子转移到高氯酸根离子形成中间产物氨和$HClO_4$的过程；高温分解阶段是在高温下由第一阶段产生的中间产物$HClO_4$分子完全分解并与NH_3进行氧化还原反应，最终生成N_2O，NO，H_2O，NO_2，ClO，ClO_3和HCl等挥发性气体产物的过

程。从热分解的实验结果来看，如图4和5所示，g-C_3N_4/Fe_2O_3催化剂对AP有高效的催化作用，其原因分析有两点：一方面，在AP分解的初级阶段，AP解离成NH_3和$HClO_4$，其中$HClO_4$易被吸附在AP的孔中从而抑制AP的进一步分解，而g-C_3N_4是由3-s-三嗪环的基本结构构成的一种平面结构，可以看做是一种路易斯碱[20]，在与Fe_2O_3复合过程中组分自身和组分之间存在一些孔洞和间隙结构，因此易吸附AP解离的$HClO_4$，使解离平衡打破，促使质子从NH_4^+转移到ClO_4^-，从而加速初始解离反应；另一方面，根据文献[15]，g-C_3N_4和Fe_2O_3的带隙分别为2.7eV和2.2eV，都很容易满足热激发，因此催化剂在受热作用下，将产生相应的导带电子(e^-)和价带空穴(h^+)，这些电子、空穴的强还原作用和强氧化作用可以加快$HClO_4$与NH_3的氧化还原反应，生产N_2O，NO，H_2O，NO_2，ClO，ClO_3和HCl等，从而加速了高温分解反应；另外在热激发过程中，复合催化剂组分间结合紧密，g-C_3N_4的CB中产生的e^-又可以迁移到Fe_2O_3的CB中，而h^+则从Fe_2O_3的VB中迁移到g-C_3N_4中，有效地抑制了重组电子空穴对[22]，从而有效地提高了复合催化剂的催化活性。

4 结 论

本文通过研究，得到如下结论：

(1)本研究利用简单的方法制备了g-C_3N_4/Fe_2O_3复合物，并通过SEM，XRD，FT-IR进行表征，结果表明g-C_3N_4的层状结构表面成功负载了Fe_2O_3颗粒，Fe_2O_3颗粒粒径在500nm左右，组分间复合紧密，有利于对AP的催化。

(2)通过DSC法分析催化效果，结果表明，所制备的添加质量分数2%的g-C_3N_4/Fe_2O_3复合催化剂的催化效果优于单一组分和混合催化剂。随着g-C_3N_4/Fe_2O_3加入量的增大，对AP的催化效果增大。当加入5%质量分数的g-C_3N_4/Fe_2O_3时，高温分解峰和低温分解峰分别降低到348.1℃和281.7℃，较纯AP分别降低了89.3℃和32.0℃，极大地改善了AP的热分解性能。表明g-C_3N_4/Fe_2O_3复合催化剂对AP有很好的催化效果，对AP催化的应用和研究提供了实践和理论基础。

致 谢：感谢国家自然科学基金、四川省科技计划项目的资助。

参考文献

[1] Zhong H, Cheng Z P, Zhang L, et al. Synthesis of Flower-Like and Dendritic Platinum Nanostructures with Excellent Catalytic Activities on Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate[J]. *Materials Research Bulletin*, 2016, 77: 54-59.

[2] Igor L D, Kyrill Y S, Tatyana K S, et al. Bipyrazole Bearing Ten Nitro Groups-Novel Highly Dense Oxidizer for Forward-Looking Rocket Propulsions[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(30): 14780-14786.

[3] 曹 宸，解立峰，李 斌. AP/RDX共晶包覆微米铝粉的制备及表征[J]. 推进技术，2020，41(12)：2868-2873.（CAO Chen, XIE Li-feng, LI Bin. Preparation and Characterization of AP/RDX Co-Crystal Coated Micron Aluminum Powder[J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2020, 41(12): 2868-2873.）

[4] Vargeese A A. A Kinetic Investigation on the Mechanism and Activity of Copper Oxide Nanorods on the Thermal Decomposition of Propellants[J]. *Combustion and Flame*, 2016, 165(3): 354-360.

[5] Chen J, He S M, Huang B, et al. Highly Space-Confined Ammonium Perchlorate in Three-Dimensional Hierarchically Ordered Porous Carbon with Improved Thermal Decomposition Properties[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 457(1): 508-515.

[6] 成 健，沈心怡，王 睿，等. 含能功能化氧化石墨烯的制备，热分解行为及其对AP热分解的催化作用[J]. 火炸药学报，2020，43(2)：180-187.

[7] Kohga M, Togo S. Influence of MnO_2 and Fe_2O_3 on the Burning Characteristics of AN/AP Based Composite Propellants[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2020 (45): 141-146.

[8] Ma Z Y, Wu R J, Song J, et al. Preparation and Characterization of Fe_2O_3/Ammonium Perchlorate (AP) Nanocomposites through Ceramic Membrane Anti-Solvent Crystallization[J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 2012, 37(2): 183-190.

[9] Mahinroosta M. Catalytic Effect of Commercial Nano-CuO and Nano-Fe_2O_3 on Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate[J]. *Journal of Nanostructure in Chemistry*, 2013, 3(1): 1-6.

[10] 郝嘎子，刘 杰，高 寒，等. 纳米Fe_2O_3的批量制备及其对高氯酸铵催化的粒径选择特性[J]. 固体火箭技术，2016，39(1)：73-77.

[11] 王海洋. 纳米含能材料的静电喷雾法制备与燃烧特性表征[D]. 南京：南京理工大学，2015.

[12] Groenewolt M, Antonietti M. Synthesis of g-C_3N_4 Nanoparticles in Mesoporous Silica Host Matrices[J]. *Advanced Materials*, 2005, 17(14): 1789-1792.

[13] Li Q, He Y, Peng R. Graphitic Carbon Nitride(g-C_3N_4) as a Metal-Free Catalyst for Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate[J]. *RSC Advances*, 2015(5): 24507-24512.

[14] Cheng R, Zhang L, Fan X, et al. One-Step Construction of FeO_x Modified g-C_3N_4 for Largely Enhanced Visible-Light Photocatalytic Hydrogen Evolution [J]. *Carbon*, 2016, 101: 62-70.

[15] Ghane N, Sadrnezhaad S K, Seyed M H H. Combustion Synthesis of g-C_3N_4/Fe_2O_3 Nanocomposite for Superior Photoelectrochemical Catalytic Performance [J/OL]. *Applied Surface Science*, 2020, *DOI*: 10.1016/*j. apsusc*. 2020.147563.

[16] Parnianfar H, Masoudpanah S M, Alamolhoda S. Effect of Fuel Type on the Microstructure and Magnetic Properties of Solution Combusted Fe_3O_4 Powders [J]. *Ceramics International*, 2017, 43: 7448-7453.

[17] Song B, Wang T T, Wang L, et al. Interfacially Reinforced Carbon Fiber/Epoxy Composite Laminates Via In-situ Synthesized Graphitic Carbon Nitride (g-C_3N_4) [J]. *Composites Part B: Engineering*, 2019, 158: 259-268.

[18] Habibi Y A, Akhundi A. Novel Ternary g-C_3N_4/Fe_3O_4/Ag_2CrO_4 Nanocomposites: Magnetically Separable and Visible-Light-Driven Photocatalysts for Degradation of Water Pollutants [J]. *Journal of Molecular Catalysis A Chemical*, 2016, 415: 122-130.

[19] Jacobs M C, Whitehead H M. Decomposition and Combustion of Ammonium Perchlorate [J]. *Chemical Reviews*, 1969, 69(4): 551-590.

[20] Su F Z, Markus A, Wang X. Mpg-C_3N_4 as a Solid Base Catalyst for Knoevenagel Condensations and Transesterification Reactions [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2012, 2(5): 1005-1009.

[21] Cheng J, Zhang R X, Li Z M, et al. Preparation and Characterization of Pb-ANPyO/CNTs Nanocomposites and Their Catalytic Effects on the Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate [J]. *Combustion Science & Technology*, 2016, 189(4): 869-889.

[22] Yan Suding, Shi Y, Tao Y F, et al. Enhanced Persulfate-Mediated Photocatalytic Oxidation of Bisphenol a Using Bioelectricity and a g-C_3N_4/Fe_2O_3 Heterojunction [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 359: 933-943.

（编辑：张　贺）