

芹菜生物碳及其复合材料的制备、表征和燃烧催化性能研究

张引莉,高丰琴,刘洋,李午戌,齐珂琪,范广*

(咸阳师范学院 化学与化工学院,陕西 咸阳 712000)

摘要:碳材料因其独特的电子结构和高比表面积,能够有效地催化含能材料的分解反应,从而提高能量释放的效率和速率。以芹菜为原料通过热解方式制备了生物碳及其复合物:QC-760、QC@ Fe-760、QC@ Bi-760、QC@ Fe⁰-760、QC@ Fe-450 和 QC@ Bi-450。首先,利用 IR、XRD、SEM 和 BET 等对其做了相关表征,结果表明,相对于芹菜粉末,QC-760 的比表面积增大了 17 倍。其次,探究了芹菜生物碳及其复合物对高氯酸铵(AP)、奥克托金(HMX)和黑索金(RDX)的热分解行为的影响,结果表明,生物碳及其复合物均对 AP、RDX 和 HMX 的分解过程影响较大;其中,QC@ Bi-450 对 AP 催化性能最佳,放热量达到 3 344 J/g;QC-760 对 RDX 的催化性能最好,使其放热峰温提前了 41.1 °C,放热量增加了 713 J/g;QC@ Fe⁰-760 使 HMX 分解峰温提前了 82 °C。最后,测试了样品对罗丹明 B 的吸附性能,发现搅拌时间为 80 min,样品质量为 2 mg/mL,罗丹明 B 浓度为 350 mg/L 时,QC-760 吸附性能最好。

关键词:生物碳;催化;含能材料;芹菜;热分解

中图分类号: O613.71 **文献标识码:** A **文章编号:** 0258-3283(2025)01-0051-10

DOI: 10.13822/j.cnki.hxsj.2024.0403

Preparation, Characterization and Combustion Catalytic Performance of Celery Biochar and Its Composite Materials

ZHANG Yin-li, GAO Feng-qin, LIU Yang, LI Wu-wu, QI Ke-qi, FAN Guang* (College of Chemistry and Chemical Engineering, Xianyang Normal University, Xianyang 712000, China)

Abstract: Carbon materials, due to their unique electronic structure and high specific surface area, can effectively catalyze the decomposition reactions of energetic materials, thereby improving the efficiency and rate of energy release. Biological carbon and its composites, QC-760, QC@ Fe-760, QC@ Bi-760, QC@ Fe⁰-760, QC@ Fe-450, and QC@ Bi-450, were prepared from celery as raw material through pyrolysis. Firstly, characterization was performed using IR, XRD, SEM, and BET, and the results showed that the specific surface area of QC-760 increased by 17 times compared to celery powder. Secondly, the effects of celery biochar and its composites on the thermal decomposition behavior of ammonium perchlorate (AP), octogen (HMX), and cyclotrimethylenetrinitramine (RDX) were investigated. The results indicated that the biochar and its composites had a significant impact on the decomposition process of AP, RDX, and HMX; among them, QC@ Bi-450 had the best catalytic performance for AP, with an exothermic heat reaching 3 344 J/g; QC-760 had the best catalytic performance for RDX, advancing its exothermic peak temperature by 41.1 °C and increasing the exothermic heat by 713 J/g; QC@ Fe⁰-760 advanced the decomposition peak temperature of HMX by 82 °C. Finally, the adsorption performance of the samples on Rhodamine B was tested, and it was found that when the stirring time was 80 minutes, the sample mass was 2 mg/L, and the Rhodamine B concentration was 350 mg/L, QC-760 had the best adsorption performance.

Key words: biochar; catalysis; energetic material; celery; thermolysis

含能材料,是指能快速释放大量能量并对外做功的物质^[1],其应用过程需要的高能与运输储存过程要求的安全性是互相矛盾的^[2]。对于绝

大部分含能材料而言,其能量越高,则其热稳定性越低,对于静电、摩擦或者撞击越敏感,发生安全事故的危险性增加,因而感度已经成为制约含

收稿日期:2024-09-09;修回日期:2024-10-25

基金项目:陕西省教育厅专项科研计划项目(22JK0605);咸阳市重点研发计划项目(L2023-ZDYF-QYCX-030);咸阳师范学院科研工作创新专项项目(XSYK20037);咸阳师范学院创新训练项目(XYSFY2023114);咸阳师范学院教改项目(2023C86,2021Y015);咸阳师范学院2024年基础教育实践研究项目(sjxm202412)。

作者简介:张引莉(1980-),女,陕西白水人,博士,副教授,主要研究方向为配合物和含能化合物。

通讯作者:范广,E-mail:fanguang2004@163.com。

能材料发展的重要指标^[3]。目前,制备高能钝感的含能材料主要有 3 种方式:(1)合成新型高能钝感的含能材料^[4];(2)改变炸药的晶体粒径大小和形貌特征^[5];(3)添加功能助剂调节含能材料的性能^[6]。相对而言,第 3 种方法更为简单、快速、成本低且适用性强,其中增加含能材料钝感的物质通常具有润滑性好、硬度低等特点,而碳材料正好具备这些特点,因此碳材料在含能材料中的应用历史悠久,碳材料的加入不仅能增加含能材料的安全性,而且能调节含能材料的热分解过程和爆轰性能^[7]。近年来,多孔碳和碳纳米材料在含能材料中的应用得到了广泛的研究,由于其比表面积大,化学稳定性高,碳材料可作为单体直接加入含能材料用于含能材料改性,也可与金属氧化物、金属单质或者单质炸药等制备为复合材料^[8-12],再添加到含能材料中降低感度,提高爆轰性能和爆炸热。研究比较多的碳材料有石墨^[13,14]、碳纤维^[15,16]、碳纳米管^[17,18]、富勒烯^[19,20]和石墨烯及其衍生物^[21,22]。而生物碳材料在含能材料方面研究的较少,生物碳材料以地球上最广泛存在的生物质为原料,在缺氧或部分缺氧的条件下热分解可制备^[23]。生物碳材料具有较高的比表面积,可以调控的孔径和孔道结构,能够导电、导热,耐高温、耐腐蚀,制备成本低,对环境友好等优点^[24-26]。本文以芹菜为原料,利用管式炉热解制备芹菜生物碳,并在芹菜生物碳上负载了铁和铋的氧化物等,通过 SET、XRD 等手段表征了芹菜生物碳,探究了生物碳对固体推进剂主要组分的催化作用,研究了生物碳对罗丹明 B 的吸附作用。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

水浴恒温振荡器(常州国华电器有限公司);TA Q100 型差热扫描量热仪(DSC,美国 TA 仪器公司);Thermo iS10 型红外光谱仪、UV-1800 型紫外-可见分光光度计(UV-Vis)(日本岛津仪器有限公司);POWDIX600/300 型 X-射线粉末衍射仪(北京欧倍尔科学仪器有限公司);ZEISS GeminiSEM 300 场型发射扫描电子显微镜(SEM,德国卡尔蔡司公司);电热鼓风干燥箱(上海一恒科学仪器有限公司);CY-O1200-50 型管式炉(郑州成越科学仪器有限公司);ASAP 2460 型比表面积和孔隙度吸附仪(美国麦克默瑞提克仪器有限

公司)。

罗丹明 B、铋酸钠、高铁酸钾、无水乙醇、还原铁粉和溴化钾(分析纯,天津市北辰方正试剂厂);高氯酸铵(AP)、奥克托金(HMX)、黑索金(RDX)(西安近代化学研究所自制)。

1.2 实验过程

1.2.1 芹菜生物碳的制备

从超市购买芹菜,洗涤数次,然后使茎叶分离,将洗净的芹菜切成约 1~2 cm 的小块,并在 120 °C 的烘箱中干燥 24 h,然后制成细粉,将此粉末命名为 QC。称取一定量的芹菜粉末于瓷舟中,放入管式炉,在 N₂ 气氛中,从室温升温 3 h 到 760 °C,保温 2 h,然后自然冷却至室温。将芹菜生物碳样品取出,研磨,样品命名为 QC-760。

1.2.2 加 Fe 盐芹菜生物碳的制备

称取 10 g 芹菜粉末、20 g 高铁酸钾混合,倒入研钵中研磨,使混合均匀,研磨完毕置于瓷舟中,450 °C 马弗炉烧 4 h 冷却至室温后,样品命名为 QC@ Fe-450。

将 QC@ Fe-450 盐样品用盐酸多次洗涤,放入烘箱烘干,然后放入管式炉,在 N₂ 气氛中 760 °C 加热 3 h,冷却至室温后,此样品命名为 QC@ Fe-760。

1.2.3 加 Bi 盐芹菜生物碳的制备

称取 8.5 g 芹菜粉末和 17 g 铋酸钠混匀,在马弗炉 450 °C 烧 4 h 冷却至室温后,样品命名为 QC@ Bi-450。

用 QC@ Bi-450 样品制取样品 QC@ Bi-760,方法与制取样品 QC@ Fe-760 一致。

1.2.4 加 Fe 粉芹菜生物碳的制备

将 QC-760 和还原铁粉按质量比 1:1 混合,该样品标记为 QC@ Fe⁰-760。

2 结果与讨论

2.1 IR 分析

图 1 是样品 QC、QC-760、QC@ Fe⁰-760、QC@ Fe-760 和 QC@ Bi-760 的红外光谱,在 QC 的红外光谱中,3 333 cm⁻¹附近有一个强度大的宽吸收峰,这个应该是 QC 样品中 O—H 和 N—H 键的振动峰重叠产生的大峰。2 935 cm⁻¹是饱和 C—H 键的伸缩振动峰,1 735 cm⁻¹应该是 C=O 键的伸缩振动峰,1 384 cm⁻¹是饱和 C—H 键面内弯曲振动峰,1 675~1 500 cm⁻¹应该归属与 C=N 和 C=C 双键伸缩振动区域。1 083 和 1 025 cm⁻¹两处的

强峰应该归属于 C—O—C 键的存在。QC 的红外光谱表明芹菜中不仅富含碳元素而且含有丰富的氧元素。相对于 QC, QC-760 生物碳及其复合物中在 3454 cm^{-1} 处的峰应该归属于 O—H 键的振动峰, 该峰均变弱并且峰值发生移动, 说明 O—H 键均减少; 2935 和 1384 cm^{-1} 处的吸收峰明显减小并且变为几个强度很小的峰, 说明样品中 C—H 键减少; 1633 cm^{-1} 处的吸收峰有所减弱, 说明 C=N 双键也有所减少; 1083 cm^{-1} 附近处的峰在 QC@Fe⁰-760、QC@Fe-760 和 QC@Bi-760 样品中强度减少的比较多, 说明 C—O—C 键在 Fe 粉、Fe 盐和 Bi 盐加入后被部分破坏。3 个样品 (QC@Fe⁰-760、QC@Fe-760 和 QC@Bi-760) 在 575 cm^{-1} 处出现了一个新峰, 这个峰应该归属于 Fe—O 键, 能明显看出, 在 QC-760 中该峰较弱, 但是在 QC@Fe⁰-760 和 QC@Fe-760 样品中 575 cm^{-1} 处的峰强度明显增加, 说明通过加铁粉和铁盐使铁负载在了芹菜生物碳上。QC@Bi-760 在 725 cm^{-1} 处出现了一个强度弱的新吸收峰, 说明芹菜生物碳负载了少量金属铋。

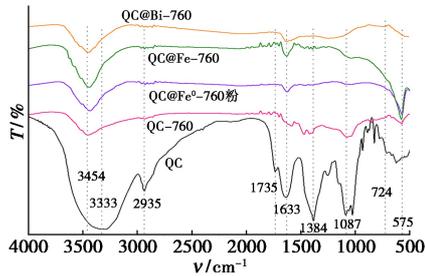


图 1 生物碳样品的红外光谱
Fig.1 IR of biochar samples

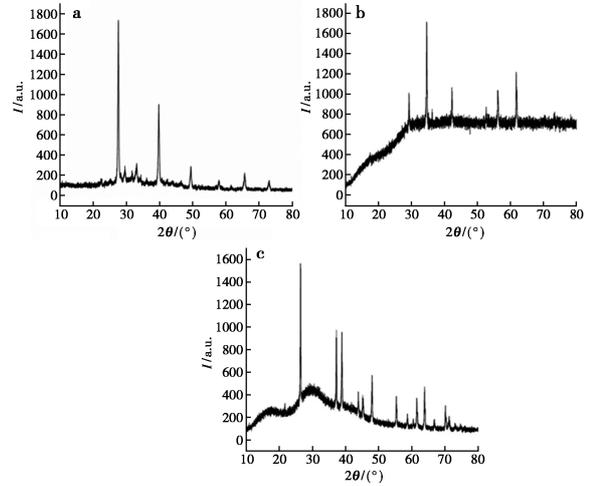
2.2 XRD 图谱分析

生物碳样品的 XRD 如图 2 所示, 图 2a 是 QC-760 样品的 XRD 图, 在 21° 处没有出现无定形碳的特征峰, 而在 27° 和 48° 处出现两个尖峰, 分别对应石墨 (002) 和 (100) 的信号峰^[27]。

图 2b 是 QC@Fe-760 的 XRD 图, 在 2θ 约为 30° 、 35° 、 43° 、 53° 和 63° 出现的尖峰对应四氧化三铁点晶结构的特征衍射^[28,29], 与四氧化三铁标准衍射谱图 (JCPDS 19-0629) 相吻合, 说明铁盐在加热过程中分解生成了四氧化三铁, 四氧化三铁又负载在芹菜生物碳上了。

QC@Bi-760 的 XRD 谱如图 2c 所示, 在图中 2θ 约为 27° 、 47° 和 55° 处出现的 3 个尖峰归属于 $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 的特征峰, 分别对应 $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 的 (111)、(220)、(311), 与 $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 的标准衍射谱图

(JCPDS 27-0052) 对应的很好^[30,31]。说明铋酸钠在高温分解转化为 $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 并成功的负载在芹菜生物碳上。



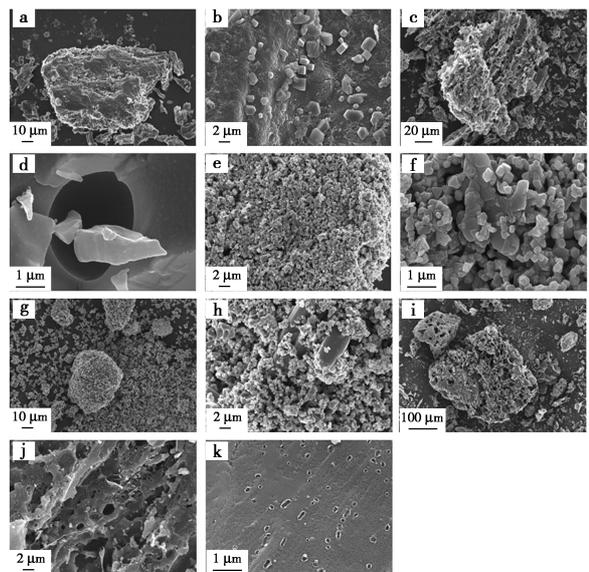
a. QC-760; b. QC@Fe-760; c. QC@Bi-760

图 2 生物碳样品的 XRD 图

Fig.2 XRD pattern of biochar samples

2.3 SEM 分析

生物碳样品的 SEM 如图 3 所示, 其中图 3a 和 3b 是样品 QC 的 SEM 图, 从图中可以看出, QC 形状规则, 表面光滑。图 3c 和 3d 是样品 QC-760 的 SEM 图, 从图中可以看出, 经过高温热解后, 样品 QC-760 相比 QC 表面不再光滑, 在其表面出现了很多孔洞, 这些孔基本在微米级的范围, 属于大



a, b. 样品 QC; c, d. 样品 QC-760; e, f. 样品 QC@Fe⁰-760; g, h. QC@Fe-760; i, j, k. QC@Bi-760

图 3 生物碳样品的 SEM 图像

Fig.3 SEM images of biochar samples

孔,这些孔洞的出现,说明经过高温热解使其比表面积明显增大。图 3e 和 3f 是样品 QC@ Fe⁰-760 的 SEM 图,从图中可以看出 QC-760 与铁粉混合的比较均匀,而且 QC-760 的孔道有效的吸附了部分铁粉,从图中已经完全看不出生物碳的孔道结构。图 3g 和 3h 是 QC@ Fe-760 样品的 SEM 图,从图中可以看到 Fe 盐分解产物四氧化三铁大概是 0.5 μm 左右大小的颗粒,这些颗粒吸附在大块的生物碳样品表面。图 3i,3j 和 3k 是 QC@ Bi-760 样品的 SEM 图,从图中可以看到生物碳表面 Bi 盐分解产物 δ-Bi₂O₃ 较少,或者可以认为 Bi 盐及其分解产物大部分被清洗,从图中可以看出,生物碳表面孔道丰富,孔径大概都是微米级。

2.4 BET 分析

图 4 呈现的是材料的吸脱附曲线以及孔径分布图。由图 4a 可知,样品 QC-760 吸脱附等温线介于 I 型和 IV 型之间,在相对压力较低时,吸附量迅速上升,反映了吸附剂的微孔填充;在相对压力为 0.4~1.0 nm 的范围内存在一个吸附回滞环,该回滞等温线没有明显的饱和吸附平台,属于 H4 型回滞环,表示孔结构很不规整,也说明 QC-760 中出现毛细凝聚的体系,其属于介孔和微孔的复合结构。孔径分布图(图 4b)显示 QC-760 具有丰富的孔道结构,孔径主要集中在 1.1 和 2.2 nm 附近。由图 4a 可以看出,QC 样品的氮气吸脱附等温线滞后环较窄,吸附量较低,应该属于 IV 型吸附;由图 4c 可以看出,QC 样品的孔隙较少,微孔孔隙较少且主要集中在 2.5 nm 处。QC 样品的

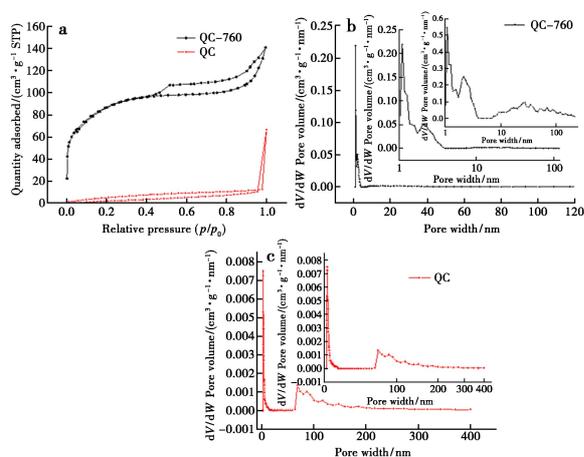


图 4 样品的吸脱附曲线(a)以及孔径分布图(b,c)

Fig.4 Desorption curve (a) and pore size distribution diagram (b,c) of samples

BET 比表面积为 17.22 m²/g,而生物碳样品 QC-

760 的比表面积达到了 295.71 m²/g,增加了 17 倍,高温处理使 QC-760 的微孔和介孔增多,从而使 QC-760 相对于芹菜粉末比表面积增大。

表 1 芹菜生物碳样品的比表面积和平均孔径

Tab.1 Specific surface area and average pore size of celery biochar samples

Sample	Specific surface area/(m ² ·g ⁻¹)	Average pore diameter/nm	Total pore volume/(cc·g ⁻¹)
QC	17.22	21.40	0.09
QC-760	295.71	2.92	0.22

2.5 样品对 AP、HMX 和 RDX 热分解行为的影响

2.5.1 制样

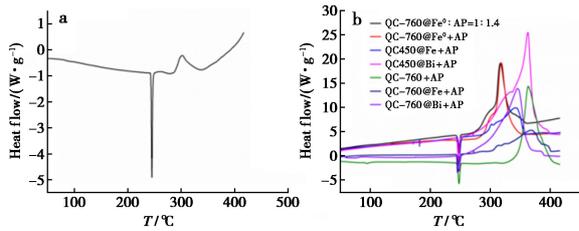
为了评价芹菜生物碳样品对固体推进剂主要组分(AP、HMX 和 RDX)的放热分解过程是否有催化效应,利用 DSC 测试了芹菜生物碳样品对 AP、HMX 和 RDX 放热分解过程的影响。在 N₂ 气氛下,芹菜生物碳样品与 AP、HMX 和 RDX 分别机械混合制样,制样过程中所涉及的比例均为质量比,DSC 测试样品量约 1.0 mg 左右,升温速率均为 10 °C/min。

将 QC-760 与 AP 按 1:3 的比例混合均匀,得到的样品标记为:QC-760+AP;将样品(QC@ Fe⁰-760)与 AP 按 1:1.4 的比例混合均匀,得到的样品标记为:QC@ Fe⁰-760:AP = 1:1.4;将样品 QC@ Fe⁰-760 与 AP 按 1:3 的比例混合均匀,得到的样品标记为:QC@ Fe⁰-760+AP;将样品 QC@ Fe-450 与 AP 按 1:3 的比例混合均匀,混合后得到的样品标记为:QC@ Fe-450+AP;将样品 QC@ Bi-450 与 AP 按 1:3 的比例混合均匀,混合后得到的样品标记为:QC@ Bi-450+AP;将样品 QC@ Fe-760 与 AP 按 1:3 的比例混合均匀,混合后得到的样品标记为:QC@ Fe-760+AP;将样品 QC@ Bi-760 与 AP 按 1:3 的比例混合均匀,混合后得到的样品标记为:QC@ Bi-760+AP(制备生物碳样品和 HMX、RDX 混合样品的方法及样品编号方式同上)。

2.5.2 样品对 AP 热分解行为的影响

图 5 是纯 AP 和 AP 中加入芹菜生物碳样品的 DSC 图。由图 5a 可以看出,纯 AP 在 242 °C 处的有一个尖锐吸热峰,该峰属于 AP 在升温过程中由斜方晶型转化为立方晶型。随着温度升高,AP 在 302 °C 处有 1 个放热峰,此峰属于 AP 的低

温放热分解过程,在 302 °C 处由于存在升华和分解两个竞争反应,因此 AP 放出的热量并不多;而文献报道 AP 的高温分解过程通常在 350 到 460 °C 之间出现^[32,33]。图 5b 是各种芹菜生物碳样品加入 AP 后的 DSC 曲线,由图 5b 可以看出,在 AP 中加入各个生物碳样品后对 AP 的晶相转化峰基本没有影响,但是对其放热分解过程影响较大。



a. 纯 AP; b. AP 中加入芹菜生物碳样品

图 5 生物碳样品的 DSC 图(放热峰向上)

Fig.5 DSC curves of biochar samples (exothermic peak upward)

由 QC-760+AP 的 DSC 曲线看出,在 AP 中加入 QC-760 后,AP 的高温分解过程和低温分解过程合并,形成 1 个大的放热峰,该放热峰尖锐且对称,说明 AP 和 QC-760 相容性较好,使 AP 高温分解过程和低温分解过程完美统一。样品 QC-760+AP 放热峰温是 363.4 °C,相对纯 AP 的低温放热峰温升高了 61.4 °C;放热量为 2 496 J/g,放热量很大。

由 QC@ Fe⁰-760+AP 的 DSC 曲线可以看出,在 QC-760 中加入铁粉后,与 AP 的混合比例不同,影响也不同。当混合比例为 1:1.4 时,峰温为 316.9 °C,放热量为 1 722 J/g;而当混合比例为 1:3 时,峰温为 318.5 °C,放热量为 1 829 J/g。说明样品 QC-760@ Fe⁰ 的比例增大会导致混合物单位质量的放热量减少。从峰型上可以看出, QC@ Fe⁰-760 加入后使 AP 高温低温放热峰融合,但混合样品先是缓慢放热再快速放热,相对而言 QC@ Fe⁰-760 少时,放热量更大放热速度更快,即 QC-760@ Fe⁰ 样品过多会降低能量密度。

在 AP 中加入 QC@ Fe-450 后,也使 AP 的高温低温放热峰融合,该放热分解过程起始于 295.2 °C,终止于 358.2 °C,峰温为 343.4 °C,放热量为 984 J/g。可能由于高铁酸盐的加入,使芹菜样品在马弗炉中加热过程中发生了部分燃烧,所以破坏了生物碳的结构,因此放热量不高。

在 AP 中加入 QC@ Fe-760 后,使 AP 低温放

热过程和高温放热过程都提前。其中,低温放热分解起始于 369.6 °C,峰温为 284.4 °C,峰温提前 17.6 °C;高温放热过程始于 305.0 °C,峰温为 284.4 °C,放热量是 1 094 J/g。相对于 QC@ Fe-450, QC@ Fe-760 使 AP 放出更多的热量,这可能归因于高温热解时,芹菜生物碳产生了更多的微孔结构,具有更好的燃烧催化性能。

在 AP 中加入 QC@ Bi-450 后,也使 AP 放热分解过程合二为一,出现一个快速的尖锐的放热峰。由 QC@ Bi-450+AP 的 DSC 曲线可以看出,该放热分解起始于 342.1 °C,峰温为 362.8 °C,放热量为 3 344 J/g。从峰型上看这是一个先慢后快的放热过程,放出了巨大的能量,在这过程中,应该是生物碳、三氧化二铋和未完全分解的铋酸钠都对 AP 起到燃烧催化作用。

在 AP 中加入 QC@ Bi-760 后,使 AP 出现一个大的放热峰。由 QC@ Bi-760+AP 的 DSC 曲线可以看出,该放热分解起始于 306.8 °C,峰温为 345.9 °C,放热量为 2 725 J/g。QC@ Bi-760+AP 与 QC-760+AP 相比,放热量增加了 229 J/g,峰温提前了 17.5 °C,说明制备过程混入铋酸钠使芹菜生物碳的燃烧催化性能提高; QC@ Bi-760+AP 与 QC@ Bi-450+AP 样品相比,从电镜图可已看出 QC-760 的样品中负载的铋化合物较少,所以放出热量减少了 619 J/g。

从图 5b 和表 2 可以看出,7 个生物碳样品均使 AP 高温放热峰提前,并放出较大热量;其中, QC-760、QC@ Bi-450i 和 QC@ Bi-760 这 3 个样品使 AP 放出的热量巨大,特别是 QC@ Bi-450 和 AP 混合,每克放出的热量超过了 3 000 J。在生

表 2 芹菜生物碳对 AP 放热分解的影响

Tab.2 Thermodynamic parameters of exothermic decomposition of AP samples

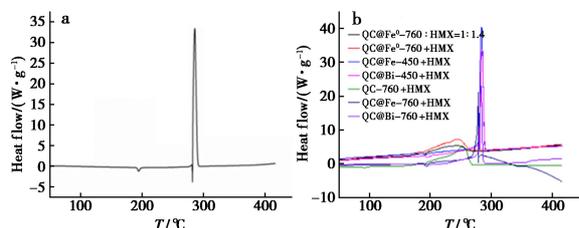
Sample	Start temperature/ °C	Peak temperature/ °C	Heat release/ (J·g ⁻¹)
AP	288.6	302.0	110
QC-760+AP	349.7	363.4	2 496
QC@ Fe ⁰ -760:AP=1:1.4	307.8	316.9	1 722
QC@ Fe ⁰ -760+AP	308.7	318.5	1 829
QC@ Fe-450+AP	295.2	343.4	984
QC@ Bi-450+AP	342.1	362.8	3 344
QC@ Fe-760+AP	305.0	369.6	1 094
QC@ Bi-760+AP	306.8	345.9	2 725

物碳中混入铁粉和铁的氧化物,使放热过程的峰温提前较多,相对而言,生物碳中加入铁粉要比加入四氧化三铁效果好,使高温分解温度提前许多,而且放热量相对较大。

2.5.3 样品对 HMX 热分解行为的影响

图 6 是纯 HMX 和 HMX 中加入芹菜生物碳样品的 DSC 图。如图 6a 所示, HMX 在 198 和 281 °C 处有两个吸热峰;第 1 个吸热峰属于 HMX 的晶型转换,第 2 个吸热峰应该是 HMX 的熔化吸热过程,但是 HMX 熔化过程与其放热分解过程互相重叠,因此 HMX 吸热熔化峰没有完整呈现^[35]。HMX 的放热分解过程始于 282 °C,峰温是 286 °C,在此过程中放热量约为 1136 J/g。

图 6b 是 HMX 中加入各种芹菜生物碳样品后的 DSC 曲线。由图 6b 可以看出,在 HMX 中加入各个制取的生物碳样品后对 HMX 的晶型转化峰基本没有影响。由 QC-760+HMX 的 DSC 曲线看出,在 HMX 中加入 QC-760 后, HMX 的放热分解过程提前很多,峰温提前了 32.3 °C,放热量为 927 J/g,可见 760 °C QC 生物碳样品的加入,使放热量减少,而且放热分解速度比纯 HMX 略微减小。



a. 纯 HMX; b. HMX 中加入芹菜生物碳样品

图 6 生物碳样品的 DSC 图(放热峰向上)

Fig.6 DSC curves of biochar samples
(exothermic peak upward)

由 DSC 曲线可以看出, QC@ Fe⁰-760 与 HMX 的混合比例不同影响也不同。当混合比例是 1 : 1.4 时, HMX 分解峰温为 242.1 °C, 放热量为 613 J/g; 当混合比例是 1 : 3 时, HMX 分解峰温为 246.1 °C, 放热量为 794 J/g。说明样品 QC@ Fe⁰-760 的比例增大会导致混合样品单位质量的热量减少, 但是 QC@ Fe⁰-760 样品量的增加使 HMX 的分解峰温降低较多, 降低了 43.6 °C。

在 HMX 中加入 QC@ Fe-450 后, 使 HMX 的放热分解过程始于 280.5 °C, 峰温为 284.2 °C, 放热量为 935 J/g。QC@ Fe-450+HMX 样品相对于纯 HMX, 峰温提前 1.5 °C。在 HMX 中加入 QC@

Fe-760 后, HMX 的放热分解过程始于 280.1 °C, 峰温为 283.1 °C, 放热量为 707 J/g。QC@ Fe-760+HMX 样品相对于纯 HMX, 峰温提前 2.6 °C, 相对于 QC@ Fe-450+HMX 样品放热量进一步减少。原因可能是: 由于用酸洗涤, 导致 QC@ Fe-760 相对于 QC@ Fe-450 所负载铁的氧化物减少, 从而使 HMX 释放热量有所减少; 而热解温度提高, 使 QC@ Fe-760 样品比表面积增大, 孔道更多, 因而使 HMX 分解温度降低。

HMX 中加入 QC@ Bi-450 后, 使 HMX 的放热分解过程始于 281.5 °C, 峰温为 284.9 °C, 放热量为 773 J/g。QC@ Bi-450+HMX 样品相对于纯 HMX, 峰温提前 0.8 °C。说明在 QC@ Bi-450 对 HMX 有基本没有的燃烧催化效果。在 HMX 中加入 QC@ Bi-760 后, HMX 的放热分解过程始于 276.5 °C, 峰温为 279.1 °C, 放热量为 345 J/g。QC@ Bi-760+HMX 样品相对于纯 HMX, 峰温提前 6.6 °C。原因同上, 制备温度由 450 °C 升高至 760 °C, 生物碳样品比表面积增大, 孔道更多, 因而 QC@ Bi-760 样品使 HMX 分解温度降低更多; 但是, 相对 QC@ Bi-450, QC@ Bi-760 样品中铋化合物减少, 因此使 HMX 其放热量减少。

结合图 6 和表 3 可以发现, 在 HMX 中加入 7 个生物碳样品后, 均使其放热过程的峰温有所提前, 但是放热量相对于纯的 HMX 均减小。综合比较而言, QC-760 对 HMX 催化效果最好, 使其放热分解温度提前了 39.4 °C, 对其放热量也影响不大。

表 3 芹菜生物碳对 HMX 放热分解的影响

Tab.3 Effect of celery biochar on the exothermic decomposition of HMX

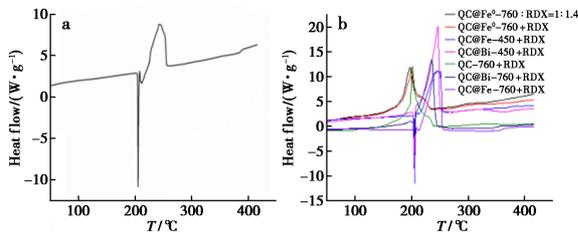
Sample	Start temperature/ °C	Peak temperature/ °C	Heat release/ (J·g ⁻¹)
HMX	282.1	285.7	1136
QC-760+HMX	226.5	253.4	927
QC@ Fe ⁰ -760:HMX=1:1.4	199.9	242.1	613
QC@ Fe ⁰ -760+HMX	208.7	246.1	794
QC@ Fe-450+HMX	280.5	284.2	935
QC@ Bi-450+HMX	281.5	284.9	773
QC@ Fe-760+HMX	280.1	283.1	707
QC@ Bi-760+HMX	276.5	279.1	345

2.5.4 样品对 RDX 热分解行为的影响

图 7 是纯 RDX 和 RDX 中加入芹菜生物碳样品后的 DSC 图。如图 7a 所示, 纯 RDX 在 205 °C

处的尖锐吸热峰属于 RDX 的熔化过程;在 218 和 257 °C 之间出现的放热峰属于 RDX 的分解过程^[35],在此过程中放热量约为 888 J/g。

由图 7b 可以看出,相对于纯的 RDX, QC-760+RDX 和 QC@ Fe⁰-760+RDX (1:1.4、1:3) 这 3 个混合样品的 DSC 曲线中 RDX 的吸热熔化峰消失;而其他混合体系样品中 RDX 的吸热熔化峰基本上没有变化。由 QC-760+RDX 的 DSC 曲线和表 4 可以看出,在 RDX 中加入 QC-760 后, RDX 的放热分解的峰温提前了 41.1 °C,放热量为 1 601 J/g,比纯 RDX 放出的热量增加了 713 J/g, QC-760 使 RDX 放热量增加巨大,而且放热速度加快,说明 QC-760 生物碳对 RDX 具有卓越的催化效果。



a. 纯 RDX; b. RDX 中加入芹菜生物碳

图 7 生物碳样品的 DSC 图(放热峰向上)

Fig.7 DSC curves of biochar samples
(exothermic peak upward)

表 4 芹菜生物碳对 RDX 放热分解的影响

Tab.4 Effect of celery biochar on the exothermic decomposition of RDX

Sample	Start temperature/ °C	Peak temperature/ °C	Heat release/ (J·g ⁻¹)
RDX	223.7	242.6	888
QC-760+RDX	196.6	201.5	1 601
QC@ Fe ⁰ -760:RDX=1:1.4	181.9	197.2	1 208
QC@ Fe ⁰ -760+RDX	188.2	199.5	1 197
QC@ Fe-450+RDX	218.5	245.2	925
QC@ Bi-450+RDX	225.2	246.4	1 596
QC@ Fe-760+RDX	221.6	251.1	1 432
QC@ Bi-760+RDX	214.2	235.8	1 274

从 QC@ Fe⁰-760+RDX 的 DSC 曲线可以看出,当混合比例是 1:1.4 时,混合样品峰温和放热量分别为 197.2 °C 和 1 208 J/g,相对于纯 RDX 峰温降低了 45.4 °C,而热量增加了 320 J/g;而当混合比例 1:3 时,混合样品的分解峰温和放热量分别为 199.5 °C 和 1 197 J/g,相对于纯 RDX 峰温降低了 43.1 °C,而热量增加了 309 J/g。说明样品

QC@ Fe⁰-760 的加入使 RDX 的放热量增多,并使其分解峰温降低,但从比例变化对 RDX 影响说明铁粉会使 RDX 放热分解温度提前较多。

在 RDX 中加入 QC@ Fe-450 后,使 RDX 的放热分解过程始于 218.5 °C,峰温为 245.2 °C,放热量为 925 J/g。QC@ Fe-450+RDX 混合样品相对于纯 RDX,峰温延迟了 2.6 °C,但是放热量增加了 37 J/g。在 RDX 中加入 QC@ Fe-760 后, RDX 的放热分解过程始于 221.6 °C,峰温为 251.1 °C,放热量为 1 432 J/g。QC@ Fe-760+RDX 样品相对于纯 RDX,峰温延迟了 8.5 °C,放热量增加了 544 J/g。说明生物碳样品负载四氧化三铁存在不能使 RDX 分解温度降低,另外 QC@ Fe-760 中生物碳比表面积增大,导致 QC@ Fe-760+RDX 混合样品放热量增加较多。

RDX 中加入 QC@ Bi-450 后,使 RDX 的放热分解过程始于 225.2 °C,峰温为 246.4 °C,放热量为 1 596 J/g。QC@ Bi-450+RDX 混合样品相对于纯 RDX,峰温延迟了 3.8 °C,放热量增加了 708 J/g。在 RDX 中加入 QC@ Bi-760 后, RDX 的放热分解过程始于 214.2 °C,峰温为 235.8 °C,放热量为 1 274 J/g。QC@ Bi-760+RDX 混合样品相对于纯 RDX,峰温提前了 6.8 °C,但是放热量增加了 386 J/g。原因同上,相对于 QC@ Bi-450, QC@ Bi-760 中生物碳比表面积增大,孔道更多,导致 RDX 分解温度降低;但是,铋的化合物减少,使其放热量减少。

结合图 7 和表 4 可以发现,在 RDX 中加入 7 个生物碳样品后,均使其放热量有较大幅度的增加;其中样品 QC-760 和 QC@ Fe⁰-760 使 RDX 放热分解温度降低的很大, QC-760 和 QC@ Bi-450 使 RDX 放出的热量增加极大。因此生物碳 QC-760 对 RDX 催化效果在 7 个样品中最好。

2.6 样品的吸附性能

研究了样品 (QC-760、QC@ Bi-760 和 QC@ Fe-760) 对罗丹明 B 的吸附性能,结果表明,随着振荡时间的增加,加入 QC@ Bi-760 和 QC@ Fe-760 样品后,罗丹明 B 水溶液的吸光度基本无变化。说明由于负载了铁和铋的化合物,使生物碳样品失去了吸附能力。而 QC-760 具有较大的比表面积,对罗丹明 B 表现出较好的吸附性能,以下内容是样品 QC-760 的吸附试验结果。

2.6.1 搅拌时间对吸附量的影响

取 20 mL (300 mg/L) 罗丹明 B 水溶液放入锥

形瓶中,再称取 20 mg QC-760 样品置于罗丹明 B 溶液中搅拌,搅拌完毕将溶液倒入干净的离心管离心,取上层清液并过滤,滤液用紫外光谱仪测其吸光度,改变搅拌时长,绘制了 QC-760 对罗丹明 B 的吸附量随时间变化的曲线(图 8)。

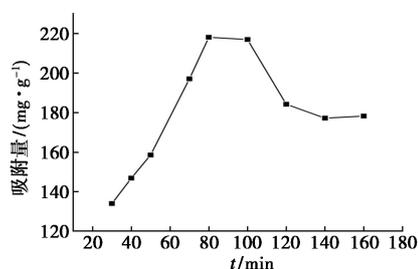


图 8 吸附量随时间的变化曲线

Fig.8 Change curve of adsorption capacity on stirring time

由图 8 可知,搅拌时间对吸附量有明显的影响:随着搅拌时间的增加,吸附量明显升高,当搅拌时间达到 80 min 时,达到吸附饱和,吸附量为最大值 218.1 mg/g。在 80~100 min 的时间段, QC-760 对罗丹明 B 的吸附量基本不变;搅拌时间超过 100 min 后,继续增加搅拌时间,吸附量开始下降;说明室温时样品吸附罗丹明 B 的最佳搅拌时间为 80 min。

2.6.2 罗丹明 B 浓度对样品吸附量的影响

移取 20 mL 不同浓度的罗丹明 B 溶液于锥形瓶中,再称取 20 mg QC-760 样品,恒温振荡 80 min,取上层清液过滤后测其吸光度,得到 QC-760 对不同浓度罗丹明 B 的吸附量,绘制了 QC-760 对罗丹明 B 的吸附量随罗丹明 B 浓度的变化曲线(图 9)。

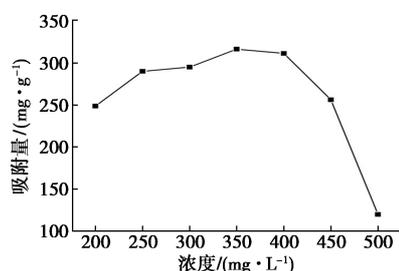


图 9 样品的吸附量随罗丹明 B 浓度的变化曲线

Fig.9 Variation curve of the adsorption capacity of the sample changing with the concentration of Rhodamine B

由图 9 可知,罗丹明 B 浓度对吸附量有明显的影响:随着浓度的增加, QC-760 对罗丹明 B 吸附量增加,当罗丹明 B 浓度为 350 mg/L 时, QC-760 对罗丹明 B 的吸附量达到最大值(316.3

mg/g);但是浓度继续增大时, QC-760 对罗丹明 B 的吸附量开始下降。

2.6.3 样品质量对吸附量的影响

称取不同质量的 QC-760 样品分别放入锥形瓶中,再加入 20 mL(250 mg/L)的罗丹明 B 溶液,恒温振荡 70 min,测其吸光度,计算其吸附量,图 10 是罗丹明 B 吸附量随 QC-760 质量的变化曲线。

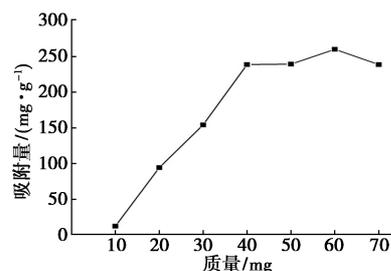


图 10 样品质量对吸附量的影响

Fig.10 Changes of adsorption capacity with the quality of sample

由图 10 可知, QC-760 样品质量的改变对罗丹明 B 吸附量有明显的影响,随着 QC-760 质量的增加,吸附量升高,当质量为 40 mg 时,吸附量开始出现平台,由此可确定最佳质量为 2 mg/mL。

3 结论

3.1 以芹菜为原料,制备了 6 个生物碳及其复合材料,期望得到具有催化和吸附性能的双功能生物碳材料。

3.2 通过对样品进行红外、紫外、DSC、XRD 以及 BET 等分析发现: QC-760 相对于芹菜粉末,其比表面积增加了 17 倍; QC@Fe⁰-760 孔道有效的吸附了铁粉。 QC@Fe-760 样品中四氧化三铁颗粒均匀吸附的样品表面; QC@Bi-760 样品表面的 Bi 盐及其分解产物大部分被清洗掉,负载的较少。

3.3 燃烧催化性能:研究了样品对固体推进剂主要组分分解行为的影响,6 个样品与 AP 混合后,均使 AP 高温放热峰提前,放热量均较大;6 个样品与 RDX 混合后,均使放热量增加。结果表明:铋化合物具有较好的燃烧催化性能,能使放热量增加,如 QC@Bi-450+AP 混合样品放热量达到了 3 344 J/g,对 AP 的催化效果最好;铁粉的加入能使推进剂主要组分分解温度提前很多,如 QC@Fe⁰-760 使 HMX 的分解峰温降低了 82.2 °C;值得注意的是, QC-760 样品比表面积比较大,表现出

优良的催化性能。QC-760 使 HMX 放热峰温提前了 32.3 °C; QC-760 对 RDX 催化效果最多,使其放热量增多了 713 J/g; 峰温降低了 41.1 °C。

3.4 吸附性能: QC-760 样品在进行吸附罗丹明 B 时,当搅拌时间为 80 min,罗丹明浓度为 350 mg/L, QC-760 质量为 2 mg/mL 时, QC-760 样品的吸附性能最好。其他样品由于负载铁或铈的化合物,孔道被占据,不具备吸附能力。

参考文献:

- [1] Ye Q, Yu Y G. *Equip. Environ. Eng.*, 2022, **19**(3): 1-10.
叶青, 余永刚. 装备环境工程, 2022, **19**(3): 1-10.
- [2] Song Y F, Xiao L Q, Li C Z, Tang F Y, Long Y Q, Zhou W L. *Chin. J. Energ. Mater.*, 2023, **31**(2): 152-159.
宋育芳, 肖乐勤, 李纯志, 唐方圆, 龙义强, 周伟良. 含能材料, 2023, **31**(2): 152-159.
- [3] Zhao Y, Jin B, Peng R F. *Chin. J. Energ. Mater.*, 2023, **32**(4): 422-434.
赵杨, 金波, 彭汝芳. 含能材料, 2023, **32**(4): 422-434.
- [4] Zhu T, Tang J, Yang H W, Cheng G B. *Energ. Mater. Front.*, 2023, **4**(1): 24-29.
- [5] Li H Z, Zhou X Q, Xu R, Hao S L, Chen D, Zhou X. *Energ. Mater. Front.*, 2020, **1**(3/4): 178-185.
- [6] Yang Y, Li X D, Sun Y T, Tian J A, Liu H M, Wu B D, Wang J Y. *Def. Technol.*, 2021, **17**(2): 650-656.
- [7] Wei X L, Zhou J H, Li H Y, Shu H M, Zhao G Z. *New Chem. Mater.*, 2021, **49**(6): 98-102.
魏晓林, 周建辉, 李宏岩, 舒慧明, 赵国祯. 化工新型材料, 2021, **49**(6): 98-102.
- [8] Tong Y, Liu R, Zhang T L. *PCCP*, 2014, **33**(16): 17 648-17 657.
- [9] Li N, Cao M, Wu Q, Hu C W. *CrystEngComm*, 2012, **14**(2): 428-434.
- [10] Zu Y, Zhang Y, Xu K, Zhao F. *Rsc. Adv.*, 2016, **6**(37): 31 046-31 052.
- [11] Zu Y, Zhao Y, Xu K, Zhao F. *Ceram. Int.*, 2016, **42**(16): 18 844-18 850.
- [12] Wang H Y, Cao X, Wu J L, Xu Y B, Shang Y P. *Chin. J. Explos. Propellants*, 2020, **43**(6): 631-635.
王华煜, 曹雄, 吴靖丽, 许亚北, 尚伊平. 火炸药学报, 2020, **43**(6): 631-635.
- [13] CN202311106085. Shu Q H, Wang M M, ZHANG X, Chai C Z, Sun Z W, Zou H M, Lv X J. 2023-12-01.
CN202311106085. 束庆海, 王满曼, 张星, 柴晨泽, 孙卓伟, 邹浩明, 吕席卷. 2023-12-01.
- [14] CN202311104631. SHU Q H, WANG M M, Zhang X, Chai C Z, Sun Z W, Zou H M, Lv X J. 2023-11-28.
CN202311104631. 束庆海, 王满曼, 张星, 柴晨泽, 孙卓伟, 邹浩明, 吕席卷. 2023-11-28.
- [15] Zhang J Y, Song X P. *Electro-Optic. Technol. Appl.*, 2022, **37**(1): 40-43.
张佳悦, 宋新平. 光电技术应用, 2022, **37**(1): 40-43.
- [16] Liu Z L, Yao W J, Wang X M, Li W B, Gao X. *Chin. J. Energ. Mater.*, 2017, **25**(5): 366-371.
刘志林, 姚文进, 王晓鸣, 李文彬, 高翔. 含能材料, 2017, **25**(5): 366-371.
- [17] Zhang C, Li J, Luo Y J, Zhai B. *Chin. J. Energ. Mater.*, 2015, **33**(4): 305-314.
- [18] Zhang G Y, Han J M, Yang L, Zhang T L. *J. Mol. Model.*, 2020, **26**(4): 1-8.
- [19] Guan H J, Jin B, Peng R F, Zhao F Q, Han W J, Chen B L, Chu S J. *Acta Armamentarii.*, 2014, **35**(11): 1 756-1 764.
关会娟, 金波, 彭汝芳, 赵凤起, 韩文静, 陈百利, 楚士晋. 兵工学报, 2014, **35**(11): 1 756-1 764.
- [20] Jin B, Peng R F, Chu S J. *Propell. Explos. Pyrot.*, 2008, **33**: 454-458.
- [21] Zhang M, Zhao F Q, Yang Y J, Qu W G, Li N, Zhang J K. *Chin. J. Energ. Mater.*, 2018, **26**(12): 1 074-1 082.
张明, 赵凤起, 杨燕京, 曲文刚, 李娜, 张建侃. 含能材料, 2018, **26**(12): 1 074-1 082.
- [22] Jia H, Kong Q Q, Li W B, Mao Y X, Chen J P, Guo X Q, Chen C M. *J. Solid Rocket. Technol.*, 2022, **45**(1): 26-35.
贾辉, 孔庆强, 李文斌, 毛映萱, 陈景鹏, 郭晓倩, 陈成猛. 固体火箭技术, 2022, **45**(1): 26-35.
- [23] Wu Z F, Shen C, Sun Q H, Zhai X W, Wang C Y, Zhang W Y, Duan H M. *J. Beijing Univ. Technol.*, 2023, **49**(11): 1 232-1 250.
吴钊峰, 沈超, 孙启花, 翟鑫旺, 王重远, 张炜钰, 段海明. 北京工业大学学报, 2023, **49**(11): 1 232-1 250.
- [24] Yameen M Z, Naqvi S R, Juchelková D, Khan M N A. *Biochar*, 2024, **6**(1): 25.
- [25] Sajjadi B, Zubatiuk T, Leszczynska D, Leszczynski J, Chen W Y. *Rev. Chem. Eng.*, 2019, **35**(7): 777-815.
- [26] Zeng H T, Zeng H H, Zhang H, Shahab A, Ullah H. *J. Cleaner Prod.*, 2020, **286**: 124 964-124 974.
- [27] Sun W. Research on Preparation of Orange Peel Biochar and Its Application in Electrochemical Water Treatment.

- Zhengzhou: North China University of Water Resources and Electric Power, 2022.
- 孙威. 橘子皮生物质炭的制备及其在电化学水处理中的应用研究. 郑州: 华北水利水电大学, 2022.
- [28] Xiang C Y. Preparation of Multifunctional Iron Oxide nanoparticles and the Application of Magnetic Resonance Imaging. Wuhan: Hubei University, 2018.
- 向晨阳. 四氧化三铁多功能磁性纳米颗粒的制备及其核磁共振成像应用. 武汉: 湖北大学, 2018.
- [29] Su Y L. Preparation of Magnetite Nanoparticles and Their Properties. Huhhot: Inner Mongolia Normal University, 2011.
- 苏雅拉. 纳米四氧化三铁的制备及其性能研究. 呼和浩特: 内蒙古师范大学, 2011.
- [30] Su S H. The Synthesis of NaBiO_3 -based Photocatalyst and Studies of their Properties. Nanjing: Nanjing University of Science & Technology, 2018.
- 苏圣桓. 基于 NaBiO_3 的铋基光催化剂的制备及其性能研究. 南京: 南京理工大学, 2018.
- [31] Cheng L J, Kang Y. *Mater. Lett.*, 2013, **97**(8): 125-128.
- [32] Zhang Y, Li Z, Gao F, Ma Z, Li W, Gao X P A, Fan G. *J. Solid. State. Chem.*, 2022, **316**: 123 551-123 559.
- [33] Li N, Geng Z F, Cao M H, Ren L, Zhao X Y, Liu B, Tian Y, Hu C W. *Carbon*, 2013, **54**: 124-132.