

引用格式:马妍,陈东梁,张东胜,等. Fe_2O_3 /氮掺杂石墨烯复合材料的热分解动力学[J]. 北京化工大学学报(自然科学版), 2020, 47(4): 22–29.

MA Yan, CHEN DongLiang, ZHANG DongSheng, et al. Kinetic study of the thermal decomposition of Fe_2O_3 /nitrogen-doped graphene (NG) composites[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science), 2020, 47(4): 22–29.

Fe_2O_3 /氮掺杂石墨烯复合材料的热分解动力学

马妍 陈东梁* 张东胜 何向向 杨冉

(北京化工大学 机电工程学院, 北京 100029)

摘要:对 Fe_2O_3 /氮掺杂石墨烯(NG)的热解行为进行热重研究,分析出物质的热分解特性和机理函数。通过水热法制备 Fe_2O_3 /NG 样品,在氮气氛围的保护下分别以 5、10、15、20 K/min 的升温速率线性升温到 1473.15 K。使用 Kissinger Akahira and Sunose(KAS)、Flynn-Wall-Ozawa(FWO)两种“model free”方法和 Coats-Redfern 模型拟合法进行热动力学拟合,结果表明:FWO 和 KAS 两种拟合法估算的表观活化能变化范围分别为 404.08 ~ 424.65 kJ/mol 和 405.52 ~ 427.10 kJ/mol,且表观活化能随着转化率的增大而增加;FWO 和 KAS 两种拟合法估算的表观活化能平均值分别为 410.92 kJ/mol 和 412.74 kJ/mol,相差 0.4%;Mampel Power(P3)是最能反映 Fe_2O_3 /NG 分解机理的函数。

关键词:石墨烯复合材料;活化能;动力学;model free;Coats-Redfern 模型

中图分类号: TM911.11 **DOI:** 10.13543/j.bhxbzr.2020.04.004

引言

随着全球能源需求的不断增加,超级电容器以其比功率高、充放电速率快、效率高、循环寿命极长、环境污染少、价格较低等优点被广泛应用于航空、航天、通讯、信息及国防等领域。石墨烯自 2004 年被发现以来,因其具有良好的电学和力学性能、超高的比表面积,被广泛地应用于超级电容器等领域^[1]。过渡金属氧化物(TMOs)高度稳定,其在表面和内部发生的法拉第电容非常大,理论比容量较高(~1 000 mA·h/g),且便宜、环保、易得,在超级电容器应用领域的研究十分深入和广泛^[1-3]。石墨烯和 TMOs 的复合材料应用于超级电容器领域能够发挥各自的独特优势^[4],因而得到了广泛关注。其中,将氮原子掺杂到石墨烯中能够显著提高石墨烯的电子结构和化学性质^[5],因此氮掺杂石墨烯(NG)与 TMOs 的复合材料是超级电容器的研究重点之一。Lee 等^[6]通过水

热法将 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 与石墨烯进行复合,制备成超级电容器的材料。Sun 等^[7]通过一步水热法成功制备出 Fe_2O_3 /NG 材料。陈家元^[8]通过水热法制得 Fe_2O_3 /NG 复合材料,经分析得出 Fe_2O_3 的存在促进了 NG 的热分解。

超级电容器应用于军事和航空航天领域时,要求复合材料具有耐高温性和超高的热稳定性。由于二十世纪五十年代航天技术的兴起,热重法在反应动力学中被用来研究材料的热稳定性和使用寿命^[9]。热重(TG)是热解分析的重要研究手段之一^[10],它能得到物质的质量损失和化学动力学参数,进而可以有效地分析出物质的热分解特性和反应机理。研究 Fe_2O_3 /NG 的热分解动力学不仅可以分析其热稳定性,还可以为其以后在高温下的热化学应用提供数据基础。当前,研究者在氮掺杂石墨烯/TMOs 复合材料的制备和改性方面进行了较多研究,而关于其热分解动力学的研究较少。

本文通过水热法制备 Fe_2O_3 /NG 复合材料并进行热重分析,使用 Kissinger Akahira and Sunose(KAS)和 Flynn-Wall-Ozawa(FWO)两种“model free”方法以及 Coats-Redfern 模型拟合法进行热动力学拟合,估算其活化能值与机理函数。

收稿日期:2019-12-05

基金项目:北京高等学校青年英才计划项目(YETP0499)

第一作者:女,1994年生,硕士生

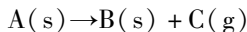
*通信联系人

E-mail: dongliangchen@foxmail.com

1 动力学分析方法

热分析动力学方法是直接检测体系某一物理性质变化的一种方法,可同时得到反应过程中相应物理性质变化的静态信息和动态动力学信息,通常用于非均相不等温反应。利用热分析动力学方法研究不定温条件下的非均相反应时,首先要对热解动力学进行如下假设^[11]:

1) 固体材料热解反应类型为



2) 炉内的气氛对热解反应没有任何的影响;

3) 试样温度与炉内温度相同,不存在温度梯度;

4) Arrhenius 方程可用于热分析反应

$$k(T) = A \exp\left(\frac{-E_\alpha}{RT}\right) \quad (1)$$

通常,非均相固体反应的动力学方程^[12]为

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (2)$$

式中, $k(T)$ 可由式(1)和(3)确定^[12-13]。

$$\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_\infty} \times 100\% \quad (3)$$

结合公式(1)和(3)可得

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(\frac{-E_\alpha}{RT}\right) f(\alpha) \quad (4)$$

升温速率 β 是一个常数, $\beta = dT/dt$, 式(4)可写为

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp\left(\frac{-E_\alpha}{RT}\right) f(\alpha) \quad (5)$$

经过变换

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(\frac{-E_\alpha}{RT}\right) dT \quad (6)$$

式中, α 为转化率, %; $f(\alpha)$ 为反应机理函数; $g(\alpha)$ 为转化率作用函数; T 为绝对温度, K; T_0 为起始温度, K; $k(T)$ 为反应速率; m_0 为起始质量, g; m_t 为任意时刻质量, g; m_∞ 为最终质量, g; E_α 为表观活化能, kJ/mol; t 为时间, s; A 为指前因子; β 为升温速率, K/min; R 为通用气体常数, 8.314 J/(K·mol)。

动力学研究的目的是求出“动力学三因子”, 即 E_α 、 A 、 $f(\alpha)$ 。在不引入动力学模型函数的前提下得到比较可靠的动力学参数的方法称为“model free”

法, Flynn-Wall-Ozawa (FWO) 和 Kissinger-Akahira and Sunose (KAS) 法是其中较常用的方法。

根据式(6), FWO 方法表示为^[14-16]

$$\ln \beta = \ln\left(\frac{AE_\alpha}{Rg(\alpha)}\right) - 1.052\left(\frac{E_\alpha}{RT}\right) - 5.331 \quad (7)$$

KAS 方法表示为^[17]

$$\ln \frac{\beta}{T^2} = \ln\left(\frac{AE_\alpha}{Rg(\alpha)}\right) - \frac{E_\alpha}{RT} \quad (8)$$

在进行动力学分析时,一般将实验数据与动力学模型函数相配合,用来判定某个模型函数能否用于描述这个反应,该法称为模型拟合法, Coats-Redfern (CR) 是其中最常用的方法。

CR 方法表示为^[18]

$$\ln \frac{g(\alpha)}{T^2} = \ln\left(\frac{AR}{\beta E_\alpha}\right) - \frac{E_\alpha}{RT} \quad (9)$$

2 实验部分

2.1 样品的制备

将 0.15 g 氧化石墨烯 (GO, >90%, 阿拉丁试剂有限公司) 通过超声均匀分散于 60 mL 去离子水中, 1.212 g 的 Fe(NO₃)₂·9H₂O (>98%, 国药集团化学试剂有限公司) 加入 GO 水溶液中。15 mL 氨水 (28%, 阿拉丁试剂有限公司) 缓慢加入上述混合液中 (氨水既是氮源^[19-21], 又是金属盐的沉淀剂^[22]), 随后转移到水热反应釜中, 并保持 180 °C 反应 6 h。反应得到的溶液离心洗涤后 80 °C 真空干燥过夜, 制得 Fe₂O₃/NG 复合材料。氮掺杂石墨烯样品也通过同样的实验步骤制得。样品中 Fe₂O₃ 的占比为 72.36%。

2.2 样品的表征

采用德国 Bruker 公司的 D8tools 型 X 射线衍射仪 (XRD) 对样品进行物相分析, 选取 Cu K α ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) 射线, 在 5°~90° (2 θ) 范围内测量。

采用英国赛默飞世尔公司的 ESCALAB 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪 (XPS) 表征样品的元素组成及相对含量。以 Al 靶 1486.6 eV 的 K α 射线为激光光源, 以 C1s 的结合能 (284.8 eV) 进行峰位校准。

采用日本日立的 S4800 扫描电子显微镜 (SEM) 对样品的微观结构和表面形貌进行分析。

2.3 热重实验

采用德国 Netzsch 公司的 STA449F5 型热分析仪器进行 TG 分析, 得到物质的质量损失和化学动力学参数。样品在氮气氛围下以 50 mL/min 的流率

持续通入炉内,然后以 5、10、15、20 K/min 的升温速率线性升温到 1473.15 K。

3 结果与分析

3.1 表征分析结果

3.1.1 XRD 分析

图 1 为 GO、NG 和 Fe₂O₃/NG 的 XRD 图谱。氧化石墨烯在 2θ = 11.32°附近的特征衍射峰对应于(001)晶面。水热反应被还原后,氮掺杂石墨烯的衍射峰移动到 2θ = 25.45°附近,对应于(002)晶面。Fe₂O₃/NG 具有典型斜方六面体结构的 Fe₂O₃ 的衍射峰(PDF #00-002-0919),其位于 2θ = 24.3°、33.3°、35.8°、41.0°、49.5°、54.3°、57.6°、62.8°和 64.2°的衍射峰分别对应于(012)、(104)、(110)、(113)、(024)、(116)、(122)、(214)和(300)晶面。对比 3 种材料的 XRD 图谱可以得出,GO 的含氧基团在水热反应过程中大部分被还原移除,并成功形成了 Fe₂O₃。

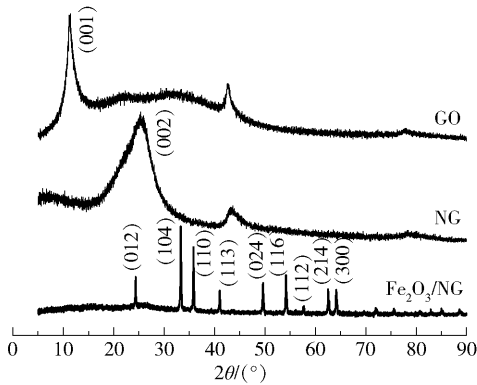


图 1 GO、NG 和 Fe₂O₃/NG 的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of GO, NG and Fe₂O₃/NG

3.1.2 XPS 分析

X 射线光电子能谱是一种表面检测技术,可定性定量地分析材料表面化学元素组成,Fe₂O₃/NG 的元素分析结果如表 1 所示,其中氮的含量为 5.214%。Fe₂O₃/NG 的 XPS 图谱如图 2 所示。

表 1 各元素的相对物质的量分数

Table 1 Relative molar contents of different elements

元素	相对物质的量分数/%
C	62.597
N	5.214
O	24.451
Fe	7.739

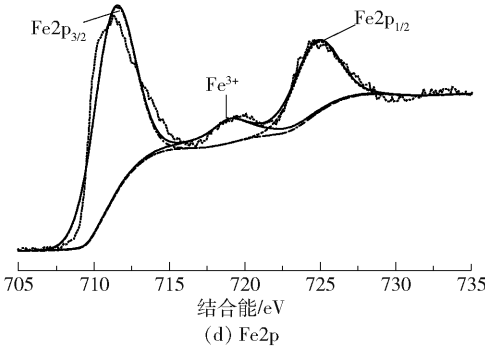
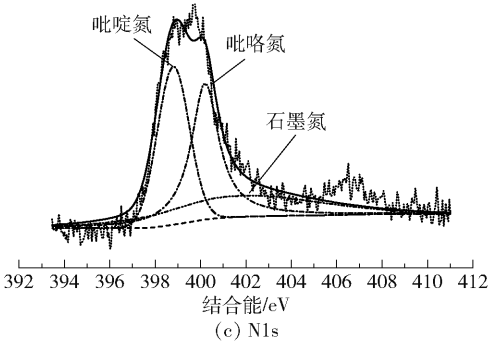
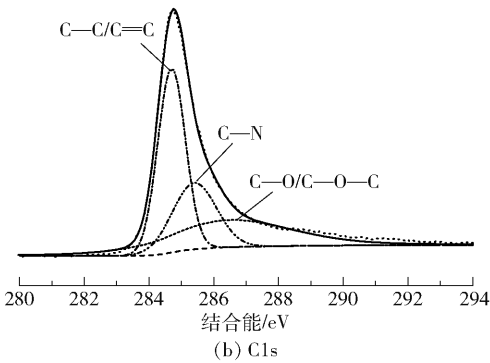
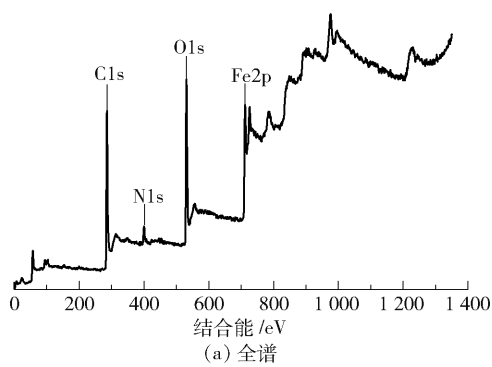


图 2 Fe₂O₃/NG 的 XPS 图谱

Fig. 2 XPS pattern of Fe₂O₃/NG

C1s 的 XPS 图谱如图 2(b)所示。图中 C1s 被分解成 3 个峰,结合能为 284.7、285.4 eV 和 286.5 eV,分别对应 C—C/C=C、C—N 和 C—O/C—O—C^[23],明显的 C—N 键存在说明石墨烯骨架中成功引入了氮,并且 N 是以共价键的方式掺杂到石墨烯骨架中^[24]。图 2(c)中的 N1s 被分解成 3 个峰^[25],

结合能为 398.8、399.9 eV 和 401.9 eV, 分别对应吡啶氮、吡咯氮和石墨氮。从图 2(d) 中可以看出, 在结合能为 711.3 eV 和 724.7 eV 处分别存在着 Fe2p_{3/2} 和 Fe2p_{1/2} 两个峰, 且峰位置与文献报道中 α-Fe₂O₃ 的数值相吻合^[24]。此外, 可以观察到位于 719.0 eV 附近的卫星峰, 这也是 Fe³⁺ 存在的特征峰^[26]。Fe2p 谱分析结果与 3.1.1 节中 XRD 结果一致, 共同证实了复合材料中 Fe₂O₃ 的形成。

3.1.3 SEM 分析

Fe₂O₃/NG 的 SEM 图片如图 3 所示。从 SEM 图中可以看出 Fe₂O₃ 纳米颗粒呈现出较为规则的球形, 锚定在起伏的二维结构的石墨烯表面, 且分散均匀。

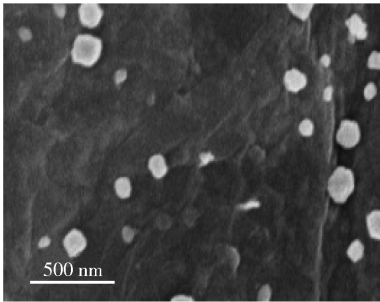


图 3 Fe₂O₃/NG 的 SEM 图片

Fig. 3 SEM image of Fe₂O₃/NG

3.2 Fe₂O₃/NG 的热解过程

图 4 为 Fe₂O₃/NG 在 5、10、15、20 K/min 升温速率下的热分解过程, 可以看出 Fe₂O₃/NG 在 1 153 K 左右发生较为明显的失重。

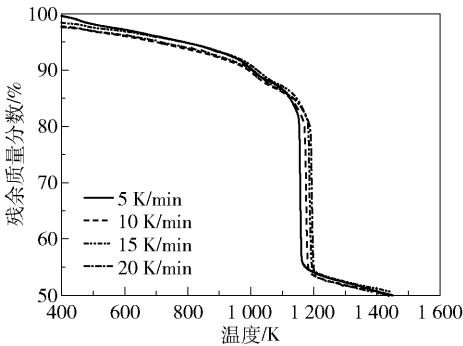


图 4 不同升温速率下 Fe₂O₃/NG 的 TG 曲线

Fig. 4 TG traces of Fe₂O₃/NG at different heating rates

不同升温速率下, Fe₂O₃/NG 的 DTG 曲线如图 5 所示, 相关分解参数如表 2 所示。不同升温速率下失重速率的峰值在 1 156 ~ 1 194 K 的温度范围内出现, 出现峰值的温度分别为 1 156.85、1 175.75、1 186.85 K 和 1 194.05 K。随着升温速率的提高, 峰

值温度增大。这是因为升温速率越高, 达到热解终温的时间越短, 反应进行的程度越差, 导致达到最大热解速率的温度后移。热分解过程从 1 100 K 左右开始质量急剧损失, 直至 1 373 K。各个升温速率下的平均残余质量分数为 49.92%, 升温速率对残余质量的影响不大。总失重的 90% 在 1 173 ~ 1 203 K 范围内, 说明 Fe₂O₃/NG 具有很高的热稳定性。

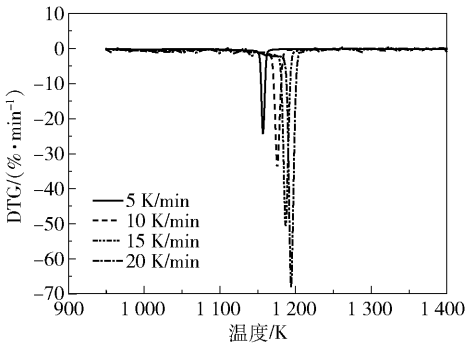


图 5 不同升温速率下 Fe₂O₃/NG 的 DTG 曲线

Fig. 5 DTG traces of Fe₂O₃/NG at different heating rates

表 2 Fe₂O₃/NG 的热分解参数

Table 2 Pyrolysis parameters of Fe₂O₃/NG

升温速率/ (K·min ⁻¹)	DTG 峰值(绝对值)/ (%·min ⁻¹)	峰值 温度/K	残余质量 分数/%
5	24.41	1 156.85	49.78
10	33.97	1 175.75	49.85
15	50.42	1 186.85	50.38
20	67.99	1 194.05	49.67

3.3 “model free”法估算表观活化能

基于 KAS 和 FWO 方法, 选取失重峰范围(1 000 ~ 1 400 K) 内转化率为 0.25 ~ 0.80, ln(β/T²) 与 1/T 及 lnβ 与 1/T 的拟合曲线如图 6、7 所示。两种方法拟合的曲线是近似平行的, 说明在不同转化率下表观活化能近似相同。表观活化能和指前因子可以根据不同转化率的曲线斜率估算得出(KAS 法的斜率为 E_a/R, FWO 法的斜率为 1.052E_a/R), 具体数值见表 3。FWO 法和 KAS 法估算的表观活化能变化范围分别为 404.08 ~ 424.65 kJ/mol 和 405.52 ~ 427.10 kJ/mol, 平均值分别为 410.92 kJ/mol 和 412.74 kJ/mol, 相差 0.4%。

表观活化能代表反应发生所需要的能量, 活化能越大代表反应越不易发生。FWO 法和 KAS 法估算得到的表观活化能与转化率之间的关系如图 8 所

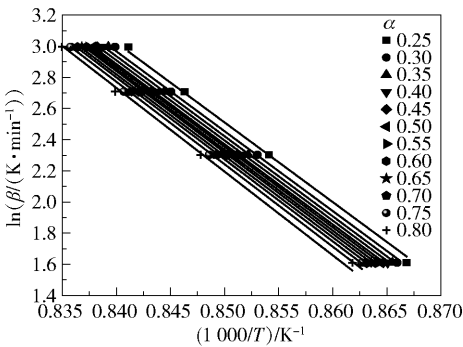


图6 不同转化率下的FWO拟合曲线

Fig. 6 FWO plots at different conversion rates

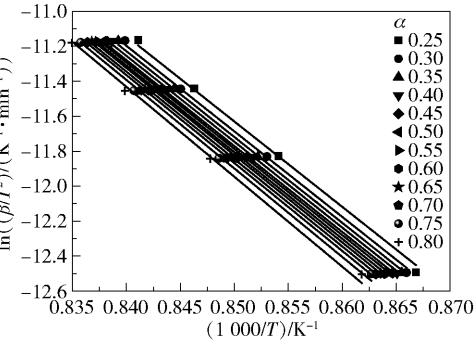


图7 不同转化率下的KAS拟合曲线

Fig. 7 KAS plots at different conversion rates

表3 FWO和KAS方法估算的表观活化能(E_{α})和指前因子(A)

Table 3 Estimated thermal degradation activation energies(E_{α}) and pre-exponential factors(A) using the FWO and KAS methods

α	$E_{\alpha}^{\text{a)}}$ / ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	$R_0^{2\text{a)}}$	$\ln A^{\text{a)}}$	$E_{\alpha}^{\text{b)}}$ / ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	$R_0^{2\text{b)}}$	$\ln A^{\text{b)}}$
0.25	404.08	0.998	42.63	405.52	0.997	21.26
0.30	404.88	0.999	43.07	406.34	0.999	21.59
0.35	406.06	0.999	43.51	407.64	0.999	22.04
0.40	406.46	0.999	43.84	408.05	0.999	22.37
0.45	406.85	0.999	44.15	408.46	0.999	22.67
0.50	408.45	0.999	44.56	410.13	0.999	23.09
0.55	409.85	0.999	44.94	411.63	0.999	23.47
0.60	412.48	0.999	45.44	414.41	0.999	23.97
0.65	413.28	0.999	45.73	415.25	0.999	24.26
0.70	415.77	0.999	46.20	417.89	0.999	24.72
0.75	418.23	0.998	46.65	420.49	0.998	25.18
0.80	424.65	0.997	47.51	427.10	0.996	26.04
平均	410.92	0.999	44.85	412.74	0.999	23.38

a—FWO;b—KAS。

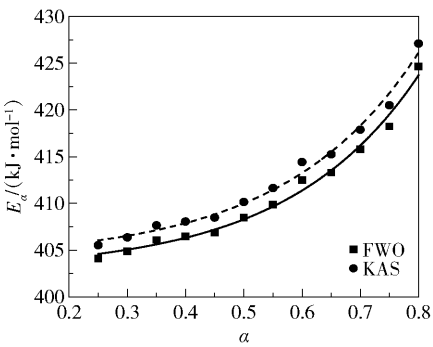


图8 表观活化能与转化率的关系曲线

Fig. 8 Plots of thermal degradation activation energy(E_{α}) vs. conversion rate(α) for the FWO and KAS methods

示,表观活化能随着转化率的增大而增加,原因可能是随着分解反应的进行,转化率提高,一些挥发分析出后,反应继续进行下去的难度增加,因而表观活化能增大。表观活化能与转化率之间的关系可表示为

FWO 方法 $E_{\alpha}=402.782+0.594\text{e}^{4.452\alpha}$

KAS 方法 $E_{\alpha}=404.043+0.668\text{e}^{4.374\alpha}$

3.4 模型拟合方法估算表观活化能

常用的固态热解反应动力学机理函数主要有反应级数模型、扩散机理模型、相界面模型和随机成核模型等^[12],具体见表4。

表4 常用的固态热解反应动力学机理函数

Table 4 Commonly used solid-state pyrolysis reaction kinetic mechanism functions

模型	反应机理	代号
反应级数 n	$n=0$	F0
	$n=1$	F1
	$n=2$	F2
相界反应	圆柱型对称	R2
	球形对称	R3
扩散	一维扩散	D1
	二维扩散	D2
	三维扩散	D3
随机成核及增长	二维	A2
	三维	A3
指数型成核	幂级法则, $n=1/2$	P2
	幂级法则, $n=1/3$	P3
	幂级法则, $n=1/4$	P4

表5 是用CR方法估算出的表观活化能数据。由于升温速率对模型拟合的方法影响较小,因此本文只对升温速率5 K/min下的热重曲线进行拟合。

由表 5 可以看出,模型不同,估算出的表观活化能值相差较大。Mample Power(P3)估算的表观活化能值与 KAS 和 FWO 方法估算得到的表观活化能值最接近,其他模型估算得到的表观活化能值相差较大,不足以很好地描述其动力学行为,因此 Mample Power(P3)模型函数是最能反映 Fe₂O₃/NG 分解的机理函

数,即 $f(\alpha) = 3\alpha^{2/3}$,其估算的表观活化能 $E_{\alpha} = 408.06 \text{ kJ/mol}$,指前因子 $\ln A = 33.65$ 。Fe₂O₃/NG 分解反应的反应机理为随机成核和随后生长,且呈指数型成核($n = 1/3$),反应机理表达式为

$$d\alpha/dT = (4.11 \times 10^{14}/\beta) e^{-4.08 \times 10^5/RT} \times 3\alpha^{2/3}$$

表 5 CR 法估算的活化能值
Table 5 E_{α} values obtained by CR methods

模型	微分形式 $f(\alpha)$	积分形式 $g(\alpha)$	$E_{\alpha}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	R_0^2
Mample Power(P2)	$2\alpha^{1/2}$	$\alpha^{1/2}$	609.25	0.902
Mample Power(P3)	$3\alpha^{2/3}$	$\alpha^{1/3}$	408.06	0.911
Mample Power(P4)	$4\alpha^{3/4}$	$\alpha^{1/4}$	303.31	0.908
Avrami-Erofeev(A2)	$2(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$	2291.56	0.957
Avrami-Erofeev(A3)	$3(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{2/3}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/3}$	2291.55	0.957
Diffusion(D1)	0.5α	α^2	2494.75	0.906
Diffusion(D2)	$[- \ln(1-\alpha)]^{-1}$	$(1-\alpha)\ln(1-\alpha) + \alpha$	3040.96	0.944
Diffusion(D3)	$1.5(1-\alpha)^{2/3}/[1-(1-\alpha)^{1/3}]$	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$	3784.71	0.924
Zero-order(F0)	1	α	1237.74	0.905
First-order(F1)	$1-\alpha$	$-\ln(1-\alpha)$	2291.56	0.957
Second-order(F2)	$(1-\alpha)^2$	$(1-\alpha)-1-1$	3980.42	0.981
Contracting area(R2)	$2(1-\alpha)^{1/2}$	$1-(1-\alpha)^{1/2}$	1700.49	0.935
Contracting volume(R3)	$3(1-\alpha)^{1/3}$	$1-(1-\alpha)^{1/3}$	1882.73	0.943

4 结论

(1)FWO 法和 KAS 法估算的表观活化能变化范围分别为 404.08 ~ 424.65 kJ/mol 和 405.52 ~ 427.10 kJ/mol,且表观活化能随着转化率的增大而增加,平均值分别为 410.92 kJ/mol 和 412.74 kJ/mol,相差 0.4%,说明 Fe₂O₃/NG 具有高的热稳定性。FWO 和 KAS 法估算得到的表观活化能与转化率之间存在着指数关系,表达式分别为 $E_{\alpha} = 402.782 + 0.594e^{4.452\alpha}$, $E_{\alpha} = 404.043 + 0.668e^{4.374\alpha}$ 。

(2)与 KAS 和 FWO 方法估算得到的表观活化能值相比较, Mample Power(P3)法则是最能反映 Fe₂O₃/NG 分解的机理函数,其估算的表观活化能 $E_{\alpha} = 408.06 \text{ kJ/mol}$,指前因子 $\ln A = 33.65$ 。Fe₂O₃/NG 分解反应的反应机理为随机成核和随后生长,且呈指数型成核($n = 1/3$),反应机理表达式为 $d\alpha/dT = (4.11 \times 10^{14}/\beta) e^{-4.08 \times 10^5/RT} \times 3\alpha^{2/3}$ 。

参考文献:

[1] 赵鹏辉. 基于氮掺杂石墨烯和 Fe₂O₃ 复合电极材料的

制备及其超级电容器性能研究[D]. 西安: 西北大学, 2014.

ZHAO P H. Based on the preparation of N-doped graphene and Fe₂O₃ composite and study of their supercapacitor performance [D]. Xi'an: Northwest University, 2014. (in Chinese)

[2] BEHERA S K. Enhanced rate performance and cyclic stability of Fe₃O₄-graphene nanocomposites for Li-ion battery anodes [J]. Chemical Communications, 2011, 47(37): 10371-10373.

[3] BURKE A. Ultracapacitors: why, how, and where is the technology[J]. Journal of Power Sources, 2000, 91(1): 37-50.

[4] WANG X, TIAN W, LIU D Q, et al. Unusual formation of alpha-Fe₂O₃ hexagonal nanoplatelets in N-doped sandwiched graphene chamber for high-performance lithium-ions batteries[J]. Nano Energy, 2013, 2(2): 257-267.

[5] ZHU S, CHEN M, REN W, et al. Microwave assisted synthesis of alpha-Fe₂O₃/reduced graphene oxide as anode material for high performance lithium ion batteries [J]. New Journal of Chemistry, 2015, 39(6): 7929-7931.

- [6] LEE K K, DENG S, FAN H M, et al. α -Fe₂O₃ nanotubes-reduced graphene oxide composites as synergistic electrochemical capacitor materials [J]. *Nanoscale*, 2012, 4(9): 2958–2961.
- [7] DU M, XU C, SUN J, et al. One step synthesis of Fe₂O₃ nitrogen-doped graphene composite as anode materials for lithium ion batteries [J]. *Electrochimica Acta*, 2012, 80: 302–307.
- [8] 陈家元. 石墨烯/过渡金属氧化物复合材料可控合成及其在锂离子电池中的应用[D]. 北京: 中国科学院大学, 2018.
CHEN J Y. Controllable synthesis of graphene/transition metal oxide composites and their application in lithium-ion batteries[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2018. (in Chinese)
- [9] 张建军. 热分析动力学及应用[C]//中国化学会第十五届全国化学热力学和热分析学术会议. 西安, 2010: 50.
ZHANG J J. Thermal analysis kinetics and application [C]//The 15th National Conference on Chemical Thermodynamics and Thermal Analysis of the Chinese Chemical Society. Xi'an, 2010: 50. (in Chinese)
- [10] 侯斌. 热重-红外联用技术的应用研究[J]. *齐鲁石油化工*, 2008, 36(4): 276–281.
HOU B. Application research of TG-IR technology[J]. *Qilu Petrochemical Technology*, 2008, 36(4): 276–281. (in Chinese)
- [11] JIANG L, XIAO H H, HE J, et al. Application of genetic algorithm to pyrolysis of typical polymers [J]. *Fuel Processing Technology*, 2015, 138: 48–55.
- [12] 胡荣祖, 史启祯. 热分析动力学[M]. 北京: 科学出版社, 2008.
HU R Z, SHI Q Z. Kinetic of thermal analysis[M]. Beijing: Science Press, 2008. (in Chinese)
- [13] 许桂英, PAUL W A, NAOKO E, 等. 亚麻纤维热解动力学的“model free”法和 Coats-Redfern 模型拟合法研究[J]. *化工学报*, 2010, 61(9): 328–335.
XU G Y, PAUL W A, NAOKO E, et al. Kinetic study on thermal decomposition of flax fibers with model-free and Coats-Redfern model fitting kinetic approaches[J]. *CIESC Journal*, 2010, 61(9): 328–335. (in Chinese)
- [14] ZHANG Z, WANG C J, HUANG G, et al. Thermal degradation behaviors and reaction mechanism of carbon fiber-epoxy composite from hydrogen tank by TG-FTIR [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 357: 73–80.
- [15] FLYNN J H, WALL L A. A quick, direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data[J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters*, 1966, 4(5): 323–328.
- [16] OZAWA T. A new method of analyzing thermogravimetric data[J]. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1965, 38(11): 1881–1886.
- [17] KISSINGER H E. Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis[J]. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 1956, 57(4): 217–221.
- [18] COATS A W, REDFERN J P. Kinetic parameters from thermogravimetric data[J]. *Nature*, 1964, 201: 68–69.
- [19] HUANG J, WU Y J, WANG D D, et al. Silicon phthalocyanine covalently functionalized N-doped ultrasmall reduced graphene oxide decorated with Pt nanoparticles for hydrogen evolution from water[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(6): 3732–3741.
- [20] SUI Z Y, MENG Y N, XIAO P W, et al. Nitrogen-doped graphene aerogels as efficient supercapacitor electrodes and gas adsorbents[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(3): 1431–1438.
- [21] WANG J, SHEN L F, LI H S, et al. A facile one-pot synthesis of TiO₂/nitrogen-doped reduced graphene oxide nanocomposite as anode materials for high-rate lithium-ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 133: 209–216.
- [22] WANG H B, ZHANG C J, LIU Z H, et al. Nitrogen-doped graphene nanosheets with excellent lithium storage properties[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(14): 5430–5434.
- [23] WANG D W, LI Y Q, WANG Q H, et al. Nanostructured Fe₂O₃-graphene composite as a novel electrode material for supercapacitors[J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2012, 16(6): 2095–2102.
- [24] HAN Z, TANG Z H, LI P, et al. Ammonia solution strengthened three-dimensional macro-porous graphene aerogel[J]. *Nanoscale*, 2013, 5(12): 5462–5467.
- [25] CHEN M H, LIU J L, ZHOU W J, et al. Nitrogen-doped graphene-supported transition-metals carbide electrocatalysts for oxygen reduction reaction[J]. *Scientific Reports*, 2015, 5: 1–10.
- [26] HU X L, YU J C, GONG J M, et al. α -Fe₂O₃ nanorings prepared by a microwave-assisted hydrothermal process and their sensing properties[J]. *Advanced Materials*, 2007, 19(17): 2324–2329.

Kinetic study of the thermal decomposition of Fe₂O₃/nitrogen-doped graphene(NG) composites

MA Yan CHEN DongLiang* ZHANG DongSheng HE XiangXiang YANG Ran

(School of Mechanical and Electrical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The thermal decomposition behavior of Fe₂O₃/nitrogen-doped graphene (NG) composites, a potential anode material for supercapacitors, has been investigated by TG analysis. The Fe₂O₃/NG samples were prepared by a hydrothermal method, with the temperature increased to 1 473. 15 K at different heating rates of 5, 10, 15 and 20 K/min under nitrogen. The thermal decomposition characteristics of the composites and the reaction mechanism were analyzed. “Model-free” methods including the Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) method and the Flynn-Wall-Ozawa (FWO) method and the Coats-Redfern model fitting method were employed to estimate key parameters. For the FWO and KAS methods, the activation energies increase monotonically from 404. 08 kJ/mol to 424. 65 kJ/mol and 405. 52 kJ/mol to 427. 10 kJ/mol, respectively. The average activation energies values for the two cases are 410. 92 kJ/mol and 412. 74 kJ/mol, respectively, with a discrepancy of 0. 4% . The Mample Power (P3) rule best reflects the dynamics of the true chemical process in the Fe₂O₃/NG decomposition reaction.

Key words: graphene composites; apparent activation energy; kinetic; model free; Coats – Redfern model