

文章编号: 1006-9941(2014)06-0758-04

Mn₃O₄ 微球的制备及其对高氯酸铵热分解的催化作用

李露明, 李兆乾, 马拥军, 裴重华

(四川省非金属复合与功能材料重点实验室-省部共建国家重点实验室培育基地, 西南科技大学材料科学与工程学院, 四川 绵阳 621010)

摘要: 以四水合乙酸锰和无水乙醇为原料, 用溶剂热法制备了 Mn₃O₄ 微球。研究和讨论了反应温度、反应时间对实验结果的影响。得到了 160 °C 反应 4 h 的最佳条件。用 X 射线衍射仪(XRD)、场发射扫描电子显微镜(FESEM)、透射电子显微镜(TEM)表征了 Mn₃O₄ 微球的组成和形貌。用差示扫描量热仪(DSC)研究了 Mn₃O₄ 微球对高氯酸铵(AP)热分解性能的影响。结果表明, Mn₃O₄ 微球是结晶度较高、粒径介于 4~10 nm 的超细 Mn₃O₄ 粒子的聚集体。与纯 AP 相比, Mn₃O₄ 微球/AP 混合物中 AP 的热分解温度下移 160.1 °C, 出现在 297.1 °C, 表明 Mn₃O₄ 微球对 AP 热分解有明显的催化作用。

关键词: 物理化学; Mn₃O₄ 微球; 高氯酸铵(AP); 催化效应

中图分类号: TJ55; O64

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2014.06.009

1 引言

Mn₃O₄ 以其独特的物理化学性质在电池材料、信息存储、环境治理、催化反应等领域获得了广泛的应用, 成为近年来研究的热点^[1-3]。Mn₃O₄ 材料的形貌、尺寸和表面状态对其物理化学性质及应用性能有着非常重要的影响, 因此, 研究特定形貌的 Mn₃O₄ 的性能具有非常重要的意义。Dubal 等^[4] 制备了介孔结构的 Mn₃O₄ 片层并证明了它具有较好的电化学性能; Du 等^[5] 报道了 Mn₃O₄ 纳米棒的合成并研究其磁学性质; Li 等^[6] 在石墨烯片层上成功负载了超细的 Mn₃O₄ 纳米粒子并报道了其优异的催化性能, 但是目前就 Mn₃O₄ 纳米微球的合成及其性质还鲜见报道。

高氯酸铵(AP)是复合固体推进剂常用的氧化剂, 其分解特性对推进剂的燃烧有重要影响^[7-8]。通常情况下, 降低 AP 的分解温度就能得到更高的燃速, 而过渡金属氧化物(Fe₂O₃、CuO、Cr₂O₃、Co₂O₃等)是 AP 热分解常用的催化剂^[8-12]。不过, 将 Mn₃O₄ 纳米微球添加到 AP 基复合推进剂中的报道还很少。为了进一步提高 AP 基复合推进剂的燃烧速率, 在制备 Mn₃O₄ 纳米粒子的基础之上, 探讨 Mn₃O₄ 纳米粒子对 AP 热

分解性质的影响尤为重要。此外, Mn₃O₄ 作为一种价格低廉、无毒的环保型催化剂, 在甲烷、一氧化碳的氧化及硝基苯的选择性还原方面表现出优异的催化性能^[13]。因此, 研究 Mn₃O₄ 纳米微球对 AP 热分解性质的影响, 不但可以拓宽 Mn₃O₄ 纳米粒子的应用领域, 还有可能为寻找高能物质的新型催化剂提供借鉴。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

试剂: 乙醇, 分析纯, 成都市科龙化工试剂厂; 四水合乙酸锰, 分析纯, 成都市联合化工试剂研究所; 高氯酸铵, 分析纯, 中国国药集团; 商用微米级 Mn₃O₄ 粉体, 分析纯, 阿拉丁。

仪器: 高压反应釜(80 mL), 无锡金洪惠石化节能设备科技有限公司; 智能控温仪及加热设备, 上海博讯实业有限公司; 集热式磁力加热搅拌器, 金坛市医疗仪器; X'Pert PRO 型多晶 X 射线衍射仪(XRD), 荷兰 PANalytical 公司; Ultra 55 场发射扫描电子显微镜(FESEM), 德国 Carl Zeiss 光学仪器有限公司; Libra 200FE 透射电子显微镜(TEM), 德国 Carl Zeiss 光学仪器有限公司; SDT Q600 同步热分析仪, 美国 TA 仪器公司。

2.2 Mn₃O₄ 微球的制备

室温下, 200 mL 烧杯中加入 50 mL 无水乙醇, 四水合乙酸锰(13 mmol · L⁻¹), 将得到的混合液搅拌 30 min, 使其充分溶解后, 封装于高压反应釜中, 加热, 待反应一段时间后, 自然冷却至室温。然后将所得沉

收稿日期: 2014-02-20; 修回日期: 2014-03-25

基金项目: 四川省非金属复合与功能材料重点实验室开放基金(11zxkf21)

作者简介: 李露明(1986-), 男, 硕士研究生, 主要从事生物纳米材料及碳纤维的研究。e-mail: liluming2999@163.com

通信联系人: 裴重华(1968-), 男, 教授, 主要从事含能材料及纳米材料研究。e-mail: peichonghua@swust.edu.cn

淀高速离心分离,并用蒸馏水和乙醇洗涤,真空干燥得到褐红色粉末,即 Mn₃O₄微球。

2.3 催化性能测试

利用溶剂蒸发法制备 Mn₃O₄/AP 样品,过程:将 Mn₃O₄样品与 AP 按质量比为 1:100, 3:100 和 5:100 在超声波作用下均匀分散在乙醇和水的混合溶液(体积比为 1:2)中,在 80 °C 的条件下加热搅拌,使溶剂挥发。然后,干燥,取样进行热分析实验。采用 SDT Q600 型综合热分析仪(DSC-TG)进行热分解试验,测试条件:试样重 2 mg 左右,升温速率 20 °C · min⁻¹,气氛为流动的 Ar,流量 100 mL · min⁻¹,标样,α-Al₂O₃,氧化铝加盖坩埚。

3 结果与讨论

3.1 XRD 图谱分析

对不同反应温度及不同反应时间下制备的 Mn₃O₄微球样品进行了 XRD 分析,结果分别如图 1 和图 2 所示。由图 1 可知,样品的结晶度随着反应温度的升高而变好。特别是 160 °C 下反应 6 h 制备的 Mn₃O₄微球样品,其衍射峰与黑锰矿的标准 XRD 卡

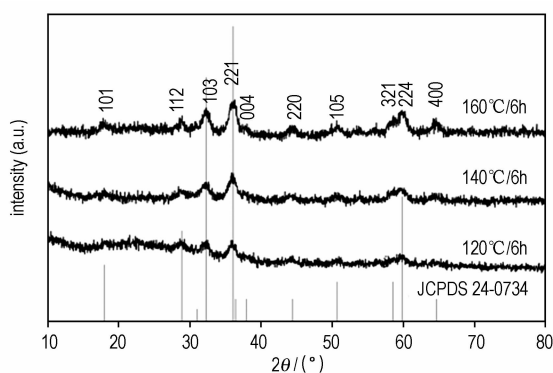


图 1 不同温度下制备的 Mn₃O₄微球 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of Mn₃O₄ microspheres prepared at different heating temperature

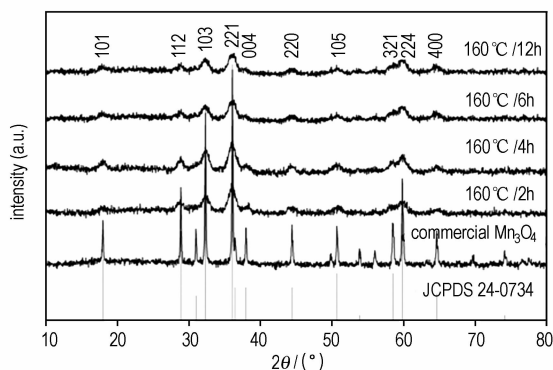


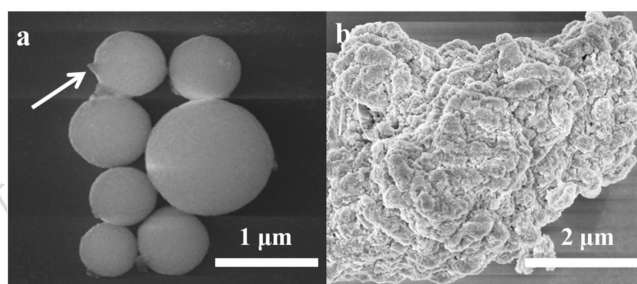
图 2 不同时间下制备的 Mn₃O₄微球 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of Mn₃O₄ microspheres prepared at different heating time

片(JPCDS Card NO. 24-0734)一致,并且没有发现其它氧化锰的衍射峰,说明该方法能制备纯度较高的 Mn₃O₄微球。同时,该衍射峰对称、尖锐、矮小,说明产物是具有较高结晶度的 Mn₃O₄纳米粒子。由 Scherrer 公式计算得到其晶粒尺寸为 4~10 nm。在图 2 中,反应时间为 2 h,产物的 XRD 衍射峰较弱,表明其结晶度不好。随着反应时间的延长,XRD 衍射峰增强,表明晶型发展的愈加完善,晶粒逐渐长大,如反应时间为 4 h 时,产物的 XRD 衍射峰与 6 h 下制备的样品几乎一致,且晶粒尺寸也介于 4~10 nm 之间,但超过 4 h 后,产物的 XRD 衍射峰强度增加不明显。因此,从节能角度考虑,适宜的反应时间为 4 h。此外,对比样品与商用的 Mn₃O₄的 XRD 图可推断出,制备的 Mn₃O₄微球的晶粒尺寸较商用的小。

3.2 形貌分析

为了对比制备的 Mn₃O₄微球和商用的 Mn₃O₄粉体的形貌,进行了场发射扫描电子显微镜(FESEM)分析,结果见图 3。由图 3 可知,商用的 Mn₃O₄粉体没有规则的形貌(图 3b),而由四水合乙酸锰制备的 Mn₃O₄是分散性较好的微球,直径介于几百纳米到微米之间,且表面较为均匀。由图 3a 的箭头处还可看出, Mn₃O₄微球的表面上附着超细的 Mn₃O₄纳米粒子(几个纳米),由此可推断出,超细 Mn₃O₄纳米粒子由于本身的不稳定性,在高温高压的环境下,易于聚集形成 Mn₃O₄微球。



a. obtained Mn₃O₄ b. commercial Mn₃O₄
图 3 制备的 Mn₃O₄微球及商品源 Mn₃O₄粉体的 FESEM 照片
Fig.3 FESEM images of obtained Mn₃O₄ and commercial Mn₃O₄ powder

图 4 为制备的 Mn₃O₄微球的透射电子显微镜(TEM)照片。图 4a 为单个 Mn₃O₄微球的低分辨率透射图片,由此可以看出, Mn₃O₄微球的周围包裹着一层超细 Mn₃O₄纳米粒子。说明 Mn₃O₄微球的形成不是一步合成,而是由无数超细纳米粒子聚集形成。为了进一步解释超细纳米粒子的形成机理,对图 4a 箭头处进行高分辨率透射扫描(HRTEM)分析,结果如图 4b 所示。

照片显示出超细 Mn_3O_4 纳米粒子的直径在 10 nm 左右,这与用 Scherrer 公式计算在 160 °C、6 h 下制备的 Mn_3O_4 纳米粒子的数值一致,说明该实验方法能制备超细的 Mn_3O_4 纳米粒子。同时,图 4b 还表明超细 Mn_3O_4 纳米粒子是沿着不同方向生长的,如图中的 0.277 nm 和 0.309 nm 晶格间距分别与黑锰矿 Mn_3O_4 的标准卡片(JPCDS Card NO. 24-0734)中(101)和(103)面一致,表明制备出的 Mn_3O_4 微球应该是多晶体。

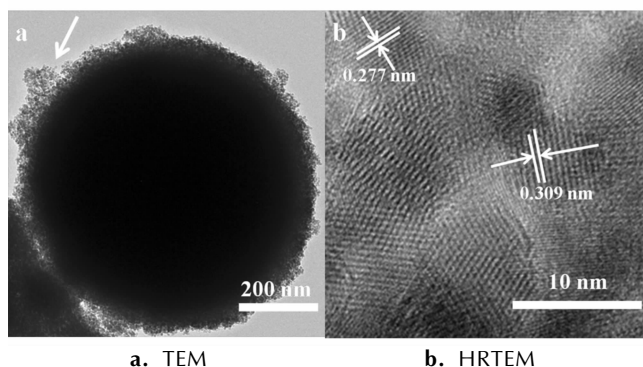


图 4 样品的 TEM 和 HRTEM 照片

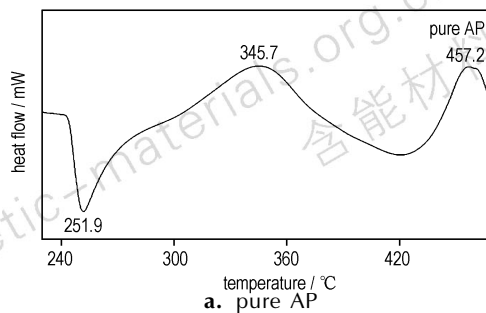
Fig. 4 TEM and HRTEM images of Mn_3O_4 obtained

3.3 Mn_3O_4 微球对 AP 热分解的催化性能

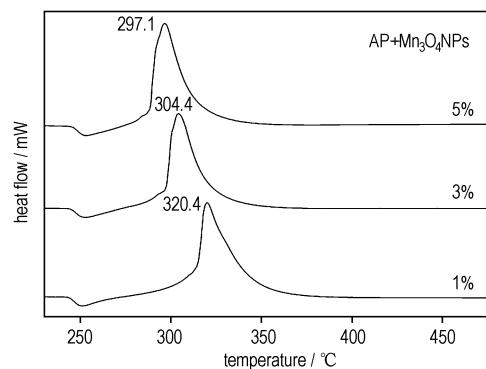
为了研究制备的 Mn_3O_4 微球对 AP 热分解性质的影响,分别测试了纯 AP, Mn_3O_4 微球与 AP 不同质量比(1%、3%和5%)的混合物,以及商用 Mn_3O_4 与 AP 不同质量比的混合物的热分解性能,得到 DSC-TG 曲线,见图 5。曲线 5a 可知:纯 AP 的热分解可分为 3 个过程:251.9 °C 是晶型转变的吸热峰,AP 由斜方晶系转变为立方晶系。345.7 °C 是 AP 的低温分解峰,AP 部分分解并生成中间产物。而 457.2 °C 则是 AP 的高温分解峰,AP 完全分解为挥发性产物。这与文献相符^[14]。图 5b 为不同含量 Mn_3O_4 微球对 AP 热分解过程的影响。由图 5b 可知,合成的 Mn_3O_4 微球对 AP 的晶型转变过程没有影响,但对 AP 的放热分解过程影响显著,使 AP 的热分解峰的位置明显提前。当 Mn_3O_4 微球与 AP 质量比为 1% 时,就能将 AP 的热分解峰提前到 320.4 °C,当质量比增加到 5% 时,AP 的热分解峰提前到 297.1 °C。图 5c 是商用 Mn_3O_4 粉体催化 AP 的热分解曲线,其催化效果明显弱于制备的 Mn_3O_4 微球。为了进一步解释制备的 Mn_3O_4 微球的催化效应,对 Mn_3O_4 与 AP 不同质量比的混合物和纯 AP 做了 TG 分析,结果如图 5d。结果显示随着 Mn_3O_4 微球与 AP 质量比的增加,反应失重温度提前,这与图 5b 的 DSC 曲线相符。

上述结果表明,在 AP 中加入 Mn_3O_4 微球后,AP 只存在一个放热分解峰,且分解峰的位置随着 Mn_3O_4 微

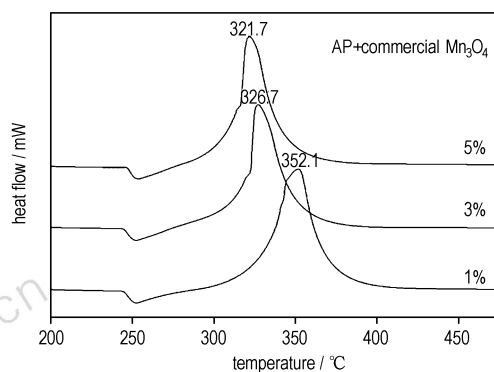
球含量的增加而提前。这表明随着 Mn_3O_4 微球含量的增加,AP 的分解在较低的温度下即可进行,分解更容易。通过研究 Mn_3O_4 微球对 AP 热分解的催化性能,其



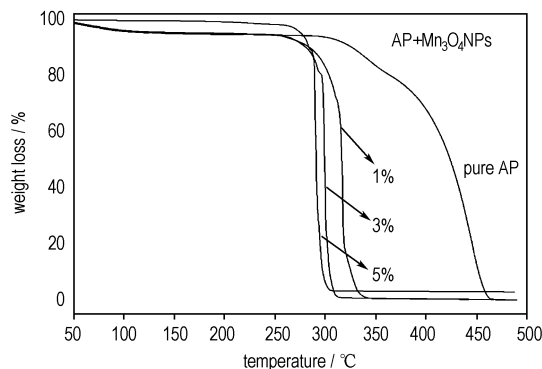
a. pure AP



b. AP/ Mn_3O_4 microspheres mixture



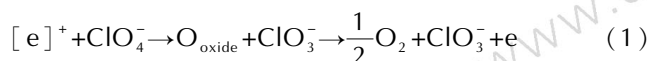
c. AP/commercial Mn_3O_4 powders mixture



d. TG curves of pure AP and the mixture of AP with Mn_3O_4 microspheres

图 5 AP 的热分解曲线及其与 Mn_3O_4 微球混合物的失重曲线
Fig. 5 AP thermal decomposition curves of different samples

可能的催化机理为:(1)过渡态金属氧化物在电子转移过程中的桥梁催化作用。(2)纳米粉体的表面效应。AP低温热分解的速度控制步骤是电子从ClO₄⁻向NH₄⁺的转移过程^[15]。Mn₃O₄微球为过渡态金属氧化物,其在电子转移过程中能起到桥梁作用,如方程(1)所示,低价态氧化物价带通过接受ClO₄⁻中转移的电子,实现空穴的湮没,进而催化AP的低温分解。AP的高温分解阶段,大部分分解反应为气相反应,而Mn₃O₄微球是由超细的纳米粒子聚集而成,形成大量的活性位点,极易吸附气相反应物分子,这有助于它们之间的化学反应和反应放热,促进AP高温热分解的进行。



4 结 论

(1)以四水合乙酸锰为锰源,无水乙醇做溶剂,通过溶剂热法成功制备了分散性和结晶度均较好,纯度较高的Mn₃O₄微球。适宜的反应温度为160℃,时间为4h。

(2)制备的Mn₃O₄微球对AP的催化效果明显优于商用的Mn₃O₄粉体,能使AP的热分解峰提前到297.1℃。因此,制备的Mn₃O₄微球有望在AP基的复合固体推进剂中得到应用。

参考文献:

- [1] AN Gui-min, YU Ping, XIAO Mei-jun, et al. Low-temperature synthesis of Mn₃O₄ nanoparticles loaded on multi-walled carbon nanotubes and their application in electrochemical capacitors [J]. *Nanotechnology*, 2008, 19(27): 275709.
- [2] Seo W S, Jo H H, Prof K L, et al. Size-dependent magnetic properties of colloidal Mn₃O₄ and MnO nanoparticles [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2004, 43(9): 1115-1117.
- [3] Stobbe E R, Boer B A, GEUS J W. The reduction and oxidation behaviour of manganese oxides [J]. *Catal Today*, 1999, 47(1-4): 161-167.

- [4] Dubal D P, Holze R. High capacity rechargeable battery electrode based on mesoporous stacked Mn₃O₄ nanosheets [J]. *RSC Advances*, 2012, 2(32): 12096-12100.
- [5] DU Jin, GAO Yong-qian, CHAI Lan-lan, et al. Hausmannite Mn₃O₄ nanorods: synthesis, characterization and magnetic properties [J]. *Nanotechnology*, 2006, 17(19): 4923-4928.
- [6] LI Na, GENG Zheng-feng, CAO Min-hua, et al. Well-dispersed ultrafine Mn₃O₄ nanoparticles on graphene as a promising catalyst for the thermal decomposition of ammonium perchlorate [J]. *Carbon*, 2013, 54: 124-132.
- [7] Shusser M, Cullock F E, Cohen N S. Combustion response of ammonium perchlorate composite propellants [J]. *Propul Power*, 2002, 18(5): 1093-1100.
- [8] Jacobs P W M, Whitehead H M. Decomposition and combustion of ammonium perchlorate [J]. *Chem Rev*, 1969, 69(4): 551-590.
- [9] FU Ting-ming, LIU Fei-quan, LIU Lin, et al. Catalytic thermal decomposition of ammonium perchlorate using manganese oxide octahedral molecular (OMS) [J]. *Catalysis Communications*, 2006, 10(1): 108-112.
- [10] CHEN Li-juan, LI Li-ping, LI Guang-she. Synthesis of CuO nanorods and their catalytic activity in the thermal decomposition of ammonium perchlorate [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, 464(1): 532-536.
- [11] LU Shan-shan, JING Xiao-yan, LIU Jing-yuan, et al. Synthesis of porous sheet-like Co₃O₄ microstructure by precipitation method and its potential applications in the thermal decomposition of ammonium perchlorate [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2013, 197: 345-351.
- [12] WANG Yan-ping, ZHU Jun-wu, YANG Xu-jie, et al. Preparation of NiO nanoparticles and their catalytic activity in the thermal decomposition of ammonium perchlorate [J]. *Thermochimica Acta*, 2005, 437(1): 106-109.
- [13] Ahmad T, Ramanujchary K V, Lofland S E, et al. Nanorods of manganese oxalate: a single source precursor to different manganese oxide nanoparticles (MnO, Mn₂O₃, Mn₃O₄) [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2004, 14(23): 3406-3410.
- [14] Fitzgerald R P, Brewster M Q. Flame and surface structure of laminate propellants with coarse and fine ammonium perchlorate [J]. *Combust Flame*, 2004, 136(3): 313-326.
- [15] LI Na, CAO Min-hua, WU Qing-yin, et al. A facile one-step method to produce Ni/graphene nanocomposites and their application to the thermal decomposition of ammonium perchlorate [J]. *Cryst Eng Comm*, 2012, 14(2): 428-434.

Preparation of Mn₃O₄ Microspheres and Their Catalytic Effects upon Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate

LI Lu-ming, LI Zhao-qian, MA Yong-jun, PEI Chong-hua

(State Key Laboratory Cultivation Base for Nonmetal Composites and Functional Materials, School of Materials Science and Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China)

Abstract: Mn₃O₄ microspheres were successfully prepared by a solvothermal method using manganese (II) acetate tetrahydrate and anhydrous ethanol as raw materials. The effects of reaction temperature and reaction time on experimental results were investigated and discussed. The optimum conditions of reaction at 160℃ for 4 h were obtained. The composition and morphology of Mn₃O₄ microspheres were characterized by X-ray diffractometer (XRD), field emission scanning electron microscope (FESEM) and transmission electron microscope (TEM). The effect of Mn₃O₄ microspheres on the thermal decomposition of ammonium perchlorate (AP) was investigated by differential scanning calorimeter (DSC). Results show that Mn₃O₄ microspheres are an aggregation of ultrafine Mn₃O₄ particle with high crystallinity and a size of 4-10 nm. In comparison with pure AP, the decomposition peak temperature of AP in Mn₃O₄ microspheres/AP mixture shifts by 160.1℃ downwards, and appears at 297.1℃, indicating that Mn₃O₄ microspheres have a significant catalytic effect on thermal decomposition of AP.

Key words: physical chemistry; Mn₃O₄ microspheres; ammonium perchlorate (AP); catalytic effect

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2014.06.009