

文章编号: 1006-9941(2021)09-0811-08

高负载量 $\text{Cu}_1/\text{Al}_2\text{O}_3$ 单原子催化剂的制备及其对 AP 热分解的影响

郭腾龙, 唐南方, 王庭鹏, 张箭, 徐德祝

(中国科学院大连化学物理研究所, 辽宁 大连 116023)

摘要: 为了提高高氯酸铵(AP)的热分解性能,采用蒸发诱导自组装的方法制备了 $\text{Cu}_1/\text{Al}_2\text{O}_3$ 单原子催化剂。采用X射线粉末衍射(XRD)、电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)、透射电镜(TEM)、X射线吸收光谱(XAS)和X射线光电子能谱(XPS)对催化剂形貌和结构进行了表征,并利用差示扫描量热法(DSC)和热重分析法(TG)研究了其对AP热分解性能的影响。结果表明,活性金属铜以Cu—O键形式稳定在载体表面,呈现均匀的单原子分散状态,Cu负载量高达8.7%质量分数;当 $\text{Cu}_1/\text{Al}_2\text{O}_3$ 单原子催化剂用量为质量分数5%时,AP的高温分解峰温为319℃,与纯AP相比提前了85℃,催化效果明显优于前驱体 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 以及常见的 nano-CuO 催化剂,表明 $\text{Cu}_1/\text{Al}_2\text{O}_3$ 单原子催化剂对AP的热分解具有优异的催化作用。

关键词: 高负载量;单原子催化; $\text{Cu}_1/\text{Al}_2\text{O}_3$;高氯酸铵;热分解

中图分类号: TJ55; O63

文献标志码: A

DOI: 10.11943/CJEM2020266

1 引言

高氯酸铵(AP)是当前复合固体推进剂中常用的氧化剂,一般占推进剂总质量的65%~71%。而AP的热分解行为直接影响推进剂的点火、燃速、放热量等特性,因此降低AP的热分解温度对提高AP基固体推进剂燃烧性能有重要意义^[1-3]。添加催化剂是改变AP热分解温度,增加实际放热量的有效方法之一。随着纳米技术的兴起,以纳米过渡金属及其氧化物,如铁、钴、锰、铜等作为催化剂^[4-9],来降低AP的热分解温度已有较多文献报道。但由于纳米催化剂容易团聚从而导致有效活性位点减少,催化效率降低,故近年来,相关研究还常采用二维或三维多孔材料负载纳米催化剂来解决团聚问题^[10-11]。尽管这些方法取得了一定的效果,

但仍然存在无法大量制备、负载不均匀、活性组分利用率低等缺点,因此需要制备活性组分负载均匀、完全单分散的新型催化剂提高催化活性。

单原子催化剂(SACs)是一类活性组分以原子形式高度分散在载体表面的新型催化剂,具有均匀分散,100%金属利用率以及独特的不饱和配位环境等特点,2011年由科学家首次提出之后^[12],迅速成为催化领域的研究热点,已被成功应用于多种催化反应^[13-18]。催化剂的催化效果与其负载量密切相关,而制备高负载量且完全原子分散的催化剂一直是单原子催化领域的研究难点,目前仅有少数文献报道了7%以上高负载量单原子催化剂的成功制备和应用^[19-21]。高负载量单原子催化剂在催化固体推进剂组分热分解方面尚无应用报道。为制备高负载量单原子催化剂,载体的选择十分关键, Al_2O_3 , CeO_2 , FeO_x 等金属氧化物以及有机碳氮材料均可作为单原子催化剂的载体^[13-18]。结合AP热分解机理^[7-11],金属氧化物在电子和质子转移以及气体产物吸附方面比碳氮材料更具优势,预期将会有更好的催化效果,而在众多的金属氧化物载体中, Al_2O_3 由于其廉价,易制备,易调控等优势被广泛应用于工业催化领域。因此,本研究以 Al_2O_3 为载体,采用蒸发诱导自组装的方法(EISA)制备了负载量高达8.7%的 $\text{Cu}_1/\text{Al}_2\text{O}_3$ 单原子催化剂,利用X射线

收稿日期: 2020-09-28; 修回日期: 2021-01-08

网络出版日期: 2021-06-11

基金项目: 基础加强计划重点基础研究项目;中国科学院大连化学物理研究所创新基金(DICP I201932)资助

作者简介: 郭腾龙(1988-),男,助理研究员,主要从事含能材料研究。e-mail: guotl1210@dicp.ac.cn

通信联系人: 张箭(1979-),男,副研究员,主要从事含能材料及热化学研究。e-mail: zhangjian@dicp.ac.cn

徐德祝(1968-),男,研究员,主要从事含能材料及催化研究。e-mail: dzxu@dicp.ac.cn

引用本文: 郭腾龙,唐南方,王庭鹏,等. 高负载量 $\text{Cu}_1/\text{Al}_2\text{O}_3$ 单原子催化剂的制备及其对 AP 热分解的影响[J]. 含能材料, 2021, 29(9):811-818.

GUO Teng-long, TANG Nan-fang, WANG Ting-peng, et al. Preparation of High Loading $\text{Cu}_1/\text{Al}_2\text{O}_3$ Single-Atom Catalyst and its Effect on the Thermal Decomposition of AP[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2021, 29(9):811-818.

粉末衍射(XRD)、电感耦合等离子发射光谱(ICP-OES)、透射电镜(TEM)、X射线吸收光谱(XAS)和X射线光电子能谱(XPS)对其形貌和结构进行了表征,并研究了其对复合固体推进剂中常用氧化剂AP热分解特性的影响。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

高氯酸铵,含量>99.0%,国药集团;Cu(NO₃)₂·3H₂O,天津市大茂化学试剂厂;乙醇,天津市大茂化学试剂厂;乙酸乙酯,天津市大茂化学试剂厂,以上试剂为分析纯;Pluronic P123(M_{av}=5800,EO₂₀PO₇₀EO₂₀),萨恩化学技术有限公司;异丙醇铝,化学纯,国药集团;Al₂O₃载体(自制);纳米氧化铜,金属含量99.5%,阿拉丁;质量分数67%硝酸,西陇科学股份有限公司。

XRD测试采用X'Pert-Pro PW3040/60型X射线衍射仪,X射线的衍射源为Cu K_α靶,波长λ=0.15432 nm,测试电压为40 kV,测试电流为40 mA,扫描范围为10°~80°,扫描速度为10°·min⁻¹。

活性金属铜负载量测试采用IRIS Intrepid II XSP型电感耦合等离子发射光谱仪(ICP-OES)。

透射电镜测试采用JEM-2100F型高分辨透射电镜(HR-TEM),加速电压200 kV,EDS能谱采用上述透射电镜配带的EDS能谱仪;球差校正大角度环形暗场扫描透射电镜(HAADF-STEM)型号为JEOL JEM-ARM200F型。

X射线吸收光谱(XAS)包括扩展X射线吸收精细结构光谱(EXAFS)和K-边X射线吸收近边结构光谱(XANES)在上海应用物理研究所,上海同步辐射光源测试。

X射线光电子能谱(XPS)(Thermo ESCALAB 250Xi型)用于测定活性金属价态。

X射线粉末衍射仪(Empyrean-100型)用于获得的粉末XRD衍射谱图。

差示扫描量热仪DSC(Q1000型)和同步热分析仪TG(Q600型)用于AP热分解研究,试样量1~2 mg,铝质密封池,升温速率5 °C·min⁻¹,氩气气氛。

2.2 实验过程

利用蒸发诱导自组装的方法(EISA)制备Al₂O₃负载的单原子铜催化剂:室温下,称取0.44 g Cu(NO₃)₂·3H₂O和2 g Pluronic P123(M_{av}=5800,EO₂₀PO₇₀EO₂₀)溶解在20 mL乙醇中,得溶液A,另称取3.72 g异丙醇铝和

3.2 mL质量分数67%硝酸同样溶解在20 mL乙醇中,得到溶液B,将A和B两溶液混合搅拌5 h,然后将混合液放入烘箱中,60 °C蒸发溶剂。溶剂挥发完全,老化48 h得到浅绿色固体产物,将该产物放入马弗炉中空气气氛下焙烧,1 °C·min⁻¹升温速率,从室温升至400 °C,在400 °C下焙烧4 h得到最终的催化剂,命名为Cu₁/Al₂O₃。

采用机械研磨法制备Cu₁/Al₂O₃和AP的混合样品:分别称取AP质量分数为2%,5%,10%的Cu₁/Al₂O₃催化剂和1 g AP放到玛瑙研钵中,加入2 mL乙酸乙酯,常温下研磨使二者混合均匀,待溶剂挥发后再在40 °C下真空干燥得到不同比例的Cu₁/Al₂O₃和AP的混合样品。利用类似的方法,分别制备质量分数为5%的Al₂O₃和AP,Cu(NO₃)₂·3H₂O和AP以及nano-CuO和AP的混合样品。

3 结果与讨论

3.1 Cu₁/Al₂O₃单原子催化剂XRD表征

采用X射线粉末衍射对载体Al₂O₃和催化剂Cu₁/Al₂O₃的粉末结构进行了表征,结果如图1所示。由图1可以看出,Cu₁/Al₂O₃催化剂XRD图谱没有任何铜的特征衍射峰出现,只有载体无定型Al³⁺相的宽衍射峰,说明催化剂中不存在铜纳米粒子。

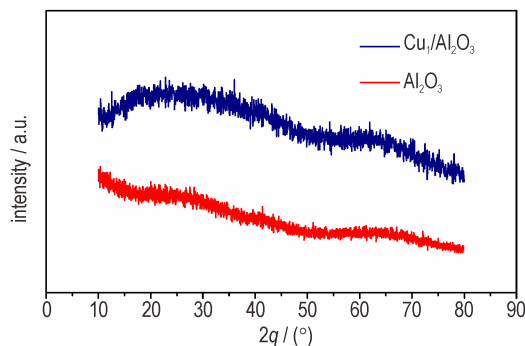


图1 Al₂O₃载体和Cu₁/Al₂O₃催化剂的粉末XRD谱图
Fig.1 Powder XRD patterns of Al₂O₃ and Cu₁/Al₂O₃

3.2 Cu₁/Al₂O₃单原子催化剂形貌及成分表征

利用透射电镜(TEM)对Cu₁/Al₂O₃催化剂的形貌进行了表征分析,结果如图2所示。其中,图2a为Cu₁/Al₂O₃催化剂的高分辨透射电镜图,可以看到催化剂表面不存在铜纳米粒子,只能观测到Al₂O₃载体,这也与图1的XRD表征结果相吻合;为了进一步考察活性金属铜在载体表面的分散状态,对催化剂进行了分辨率更高的球差校正大角度环形暗场扫描透射电镜

(AC-HAADF-STEM) 表征, 如图 2b 所示。从图 2b 可以看到活性金属铜以单原子的形态分散在载体表面 (红色圆圈为 Cu 单原子); EDS 谱图如图 2c-d 所示, 证实 $\text{Cu}_1/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂表面由 Cu、O、Al 三种元素构成, 并且从 (图 2e-h) EDS 面扫结果可以看出, 铜均匀地分

布在 Al_2O_3 载体表面, 没有出现任何聚集现象, 说明 Cu 是以单原子形态均匀分布在载体表面。ICP-OES 测试表明, $\text{Cu}_1/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂中 Cu 的负载量为 8.7% 质量分数, 远大于常见单原子催化剂的金属负载量 (<1% 质量分数)。

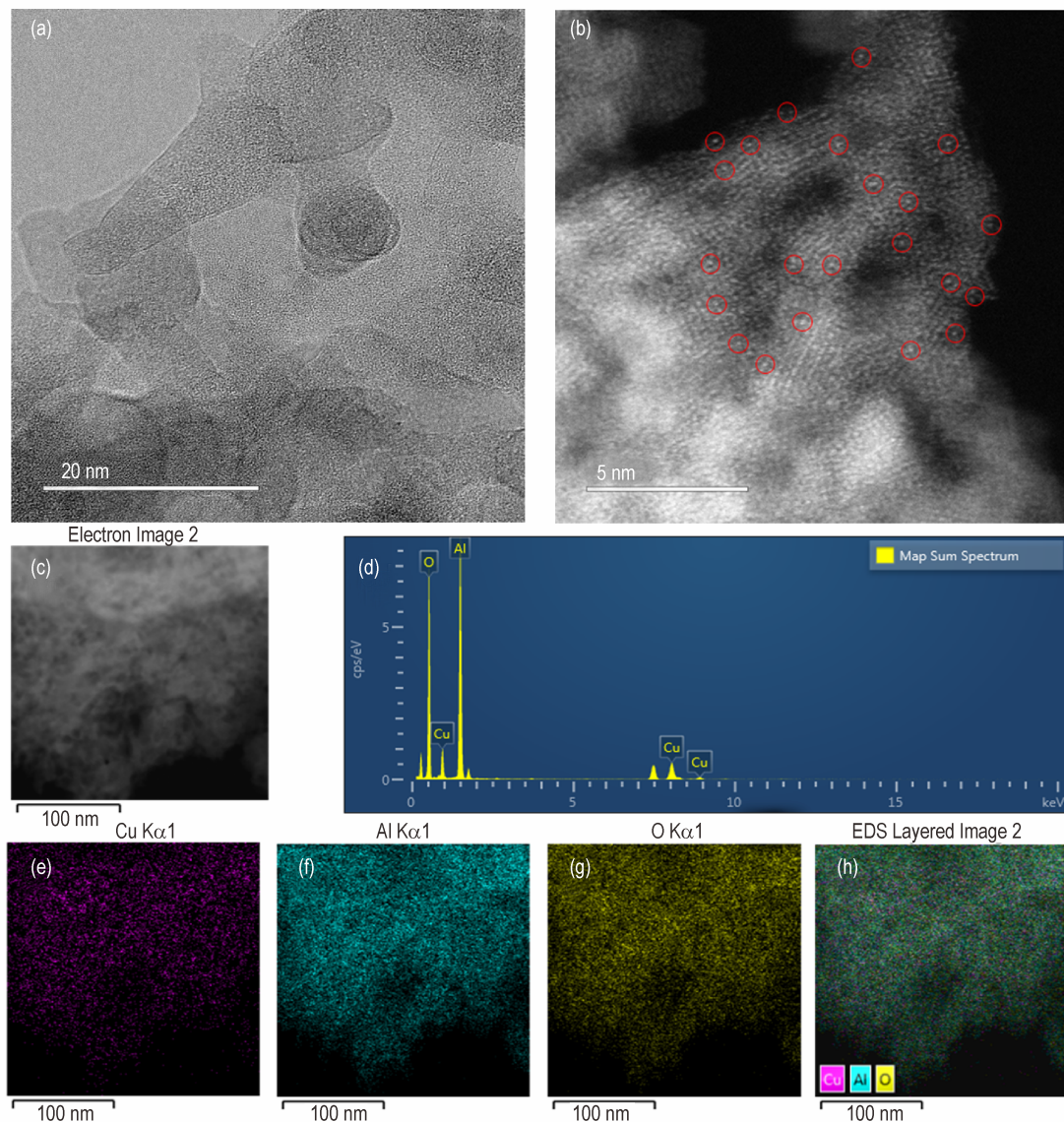


图 2 $\text{Cu}_1/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的 TEM 和 EDS 图片。(a) $\text{Cu}_1/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的 HR-TEM 图; (b) $\text{Cu}_1/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的 HAADF-STEM 图; (c) $\text{Cu}_1/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂 EDS 面扫区域图; (d-h) $\text{Cu}_1/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的 EDS 谱图。图中圆圈代表铜单原子

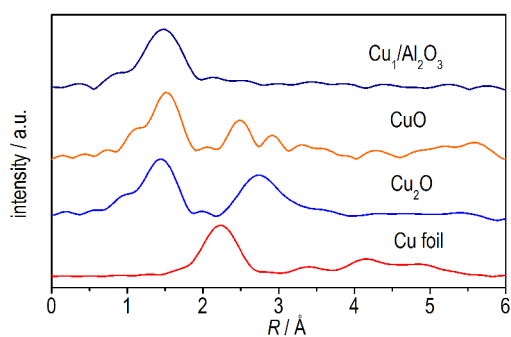
Fig.2 TEM and EDS images of $\text{Cu}_1/\text{Al}_2\text{O}_3$. (a) HR-TEM images of $\text{Cu}_1/\text{Al}_2\text{O}_3$; (b) HAADF-STEM images of $\text{Cu}_1/\text{Al}_2\text{O}_3$; (c) EDS mapping region of $\text{Cu}_1/\text{Al}_2\text{O}_3$; (d-h) EDS mapping images of copper, aluminium and oxygen. The circles in the figures represent the single Cu atoms

3.3 $\text{Cu}_1/\text{Al}_2\text{O}_3$ 单原子催化剂 XAS 表征

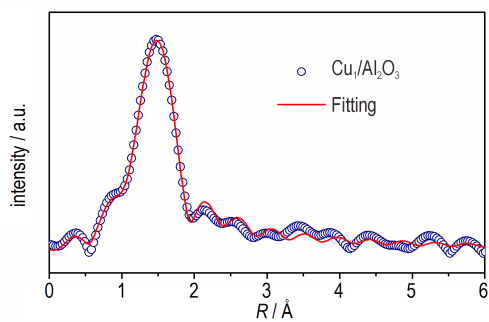
为了进一步验证催化剂中活性金属铜的存在形态, 对 $\text{Cu}_1/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂进行了 X 射线吸收光谱 (XAS) 表征, 结果如图 3 所示, 由图 3a 的扩展 X 射线吸收精细结构 (EXAFS) 谱图可知, $\text{Cu}_1/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂仅在 1.47 Å

附近有一个明显的吸收峰, 为 Cu—O 键的特征吸收峰, 而在大于 2.0 Å 区域并没有发现任何属于 Cu—Cu 或 Cu—O—Cu 键的特征吸收峰, 说明铜以单个原子形态存在载体表面, 原子之间并不存在相互作用力; $\text{Cu}_1/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂最佳的拟合曲线如图 3b 所示, 表明

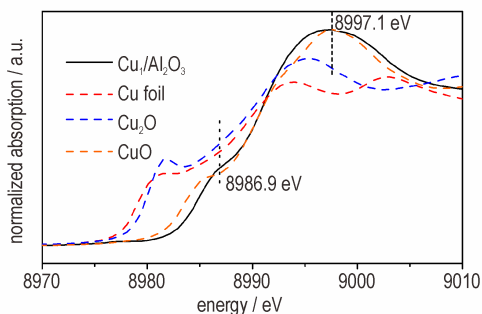
Cu—O的平均配位数为 3.3 ± 0.5 , 说明Cu原子通过与O原子作用稳定在载体表面; 图3c为 $\text{Cu}_1/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的K-边X射线吸收近边结构(XANES)谱图, 由图3c可知, $\text{Cu}_1/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂在8997.1 eV和8986.9 eV两处有明显的吸收峰, 为 Cu^{2+} 的特征吸收峰, 说明催化剂中活性金属铜为 Cu^{2+} 物种。



a. EXAFS of $\text{Cu}_1/\text{Al}_2\text{O}_3$, CuO , Cu_2O and Cu foil



b. EXAFS fitting curve of $\text{Cu}_1/\text{Al}_2\text{O}_3$



c. K edge XANES spectra of $\text{Cu}_1/\text{Al}_2\text{O}_3$, CuO , Cu_2O and Cu foil

图3 $\text{Cu}_1/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的X-射线吸收光谱

Fig.3 X-ray absorption spectra of $\text{Cu}_1/\text{Al}_2\text{O}_3$

3.4 $\text{Cu}_1/\text{Al}_2\text{O}_3$ 单原子催化剂 XPS 表征

图4为 $\text{Cu}_1/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的Cu 2p电子结合能谱(XPS), 如图所示在933.1 eV和953.1 eV处有两个峰, 分别对应于Cu 2p_{3/2}和Cu 2p_{1/2}结合能, 相较于纯金属Cu原子2p能级电子结合能(932.4和952.2 eV)^[20]有所偏移, 与标准CuO中Cu原子2p能级电子结合能

(933.6 eV和953.6 eV)^[22]相近, 同时在942.3 eV和962.7 eV处出现两个卫星峰, 是由于配位氧原子电子平行激发进入Cu 3d轨道导致, 这些特征峰再次证明 $\text{Cu}_1/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂中活性金属铜为 Cu^{2+} 物种, 与文献[23]报道一致。

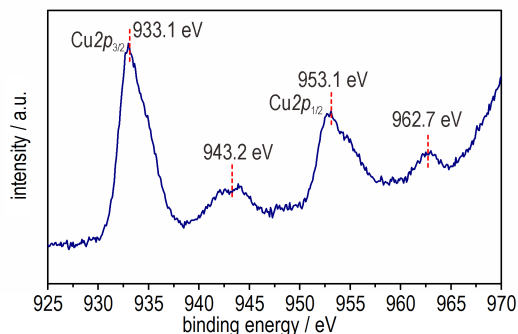


图4 $\text{Cu}_1/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的Cu 2p XPS谱图

Fig.4 Cu 2p XPS spectrum of $\text{Cu}_1/\text{Al}_2\text{O}_3$

3.5 $\text{Cu}_1/\text{Al}_2\text{O}_3$ 单原子催化剂对AP催化热分解性能的影响

图5为不同含量 $\text{Cu}_1/\text{Al}_2\text{O}_3$ 单原子催化剂(质量分数分别为0%, 2%, 5%, 10%)与AP混合物的TG-DTG和DSC曲线, 由图5a~图5d可看出, 随着催化剂加入量由0%增加到10%, AP完全分解的温度由414 °C逐渐提前至329 °C, 放热逐渐集中, 最大质量损失速率峰温也由408 °C逐渐提前至314 °C, 说明 $\text{Cu}_1/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂对AP分解有一定的促进作用, 且催化剂用量越大, 催化效果越明显; 由图5e可知, 纯AP的热分解可分为三个过程: 244 °C时, AP发生晶型转变, 由斜方晶系转变为立方晶系, 与文献[5]报道一致; 300 °C时, AP部分分解并生成中间产物, 是AP的低温分解阶段; 404 °C时, 是AP的高温分解峰, AP完全分解为挥发性产物, 放热量为 $945 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ 。当加入质量分数分别为2%, 5%, 10%的 $\text{Cu}_1/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂时, AP的晶型转变峰均未发生改变, 仍为244 °C, 说明催化剂对AP的晶型转变过程没有影响; 但随着催化剂用量的增加, AP的高温分解峰逐步提前, 并与低温分解峰逐步重合, 放热更加集中, 高温分解峰温分别为345 °C, 319 °C, 314 °C, 放热量分别为 $1428, 1530 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}, 1512 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$, 与纯AP相比, 高温分解峰分别提前了59 °C, 85 °C和90 °C, 放热量也明显提高, 其中催化剂用量由5%提高至10%, AP的高温分解峰温仅提前了5 °C, 说明质量分数5%是催化剂的优化用量, 再提高催化剂用量, 对AP的分解作用并不明显。

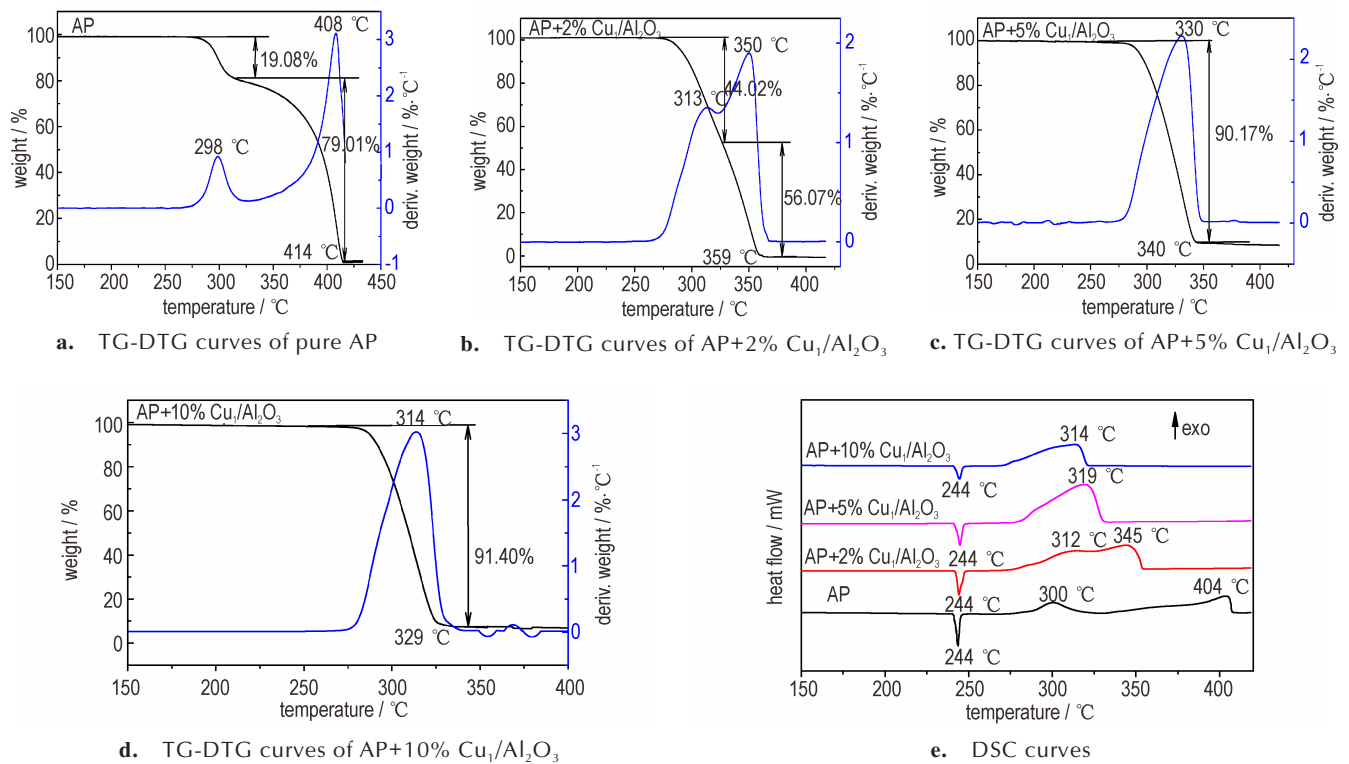


图5 不同含量 $\text{Cu}_1/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂与 AP 混合物的 TG-DTG 和 DSC 曲线

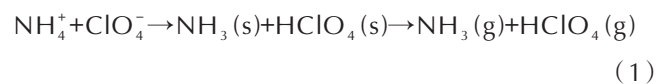
Fig.5 TG-DTG and DSC curves for mixtures of AP and single-atom $\text{Cu}_1/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst with different contents

图6为不同催化剂质量分数均为5%时催化AP分解的DSC-TG-DTG曲线。由图5a、图5c和图6a-c可以看到,加入的各种催化剂($\text{Cu}_1/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂,纯载体 Al_2O_3 , 催化剂前驱体 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 以及常用纳米催化剂 nano-CuO)均使AP完全分解的温度提前,分别为 340°C , 362°C , 370°C , 348°C , 最大质量损失速率峰温也都有不同程度提前,其中, $\text{Cu}_1/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂使AP完全分解温度和最大失重速率峰温提前最多,说明各催化剂对AP均有一定的催化热分解作用,但 $\text{Cu}_1/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的催化效果要优于其他催化剂;由图6d可知,加入质量分数不同的不同催化剂时,AP的晶型转变峰基本未发生改变,说明催化剂对AP的晶型转变过程没有影响;而 $\text{Cu}_1/\text{Al}_2\text{O}_3$, Al_2O_3 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 以及 nano-CuO 均使AP的高温分解峰温提前,分别为 319°C , 360°C , 359°C , 336°C , 放热量分别为 1530 , $1443 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$, $660 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$, $1278 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$, 与纯AP相比,高温分解峰温分别提前了 85°C , 44°C , 45°C 和 68°C , 由此说明纯载体 Al_2O_3 以及各种铜类催化剂对AP的热分解均有一定的催化作用,但单原子 $\text{Cu}_1/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的催化效果明显优于催化剂前体 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 以及常见的 nano-CuO 催化剂。

为了进一步评估单原子 $\text{Cu}_1/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的催化

活性,在相似的DSC测试条件下,将其与最近报道的铜纳米催化剂^[24-27]进行了对比(见表1),由表1可以看出, $\text{Cu}_1/\text{Al}_2\text{O}_3$ 单原子催化剂在降低AP高温分解峰温方面与其他铜纳米催化剂的活性相当,但放热量最大,达到 $1530 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$, 明显高于表1中其他催化剂(放热量最大的 nCu 为 $1420 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$), 而且值得一提的是,在添加量相同的情况下, $\text{Cu}_1/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂中Cu的用量远远小于 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, nano-CuO 催化剂以及文献报道的铜纳米催化剂,说明单原子 $\text{Cu}_1/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂提高了Cu原子的利用率,提高了催化反应活性。

AP的热分解是固-气多相反应,包括低温和高温两个分解阶段,存在分解和升华竞争过程,如反应方程式(1)所示:



其中,AP低温分解阶段主要是固相反应,分解快慢的决定因素是 ClO_4^- 与 NH_4^+ 之间的电子和质子转移^[7-11];而AP的高温分解阶段大部分为气相反应,气体分子之间的相对浓度和反应速率是这一阶段分解快慢的决定因素。由上述的实验分析可知, $\text{Cu}_1/\text{Al}_2\text{O}_3$ 单原子催化剂对AP热分解具有较好的催化效果,主要有

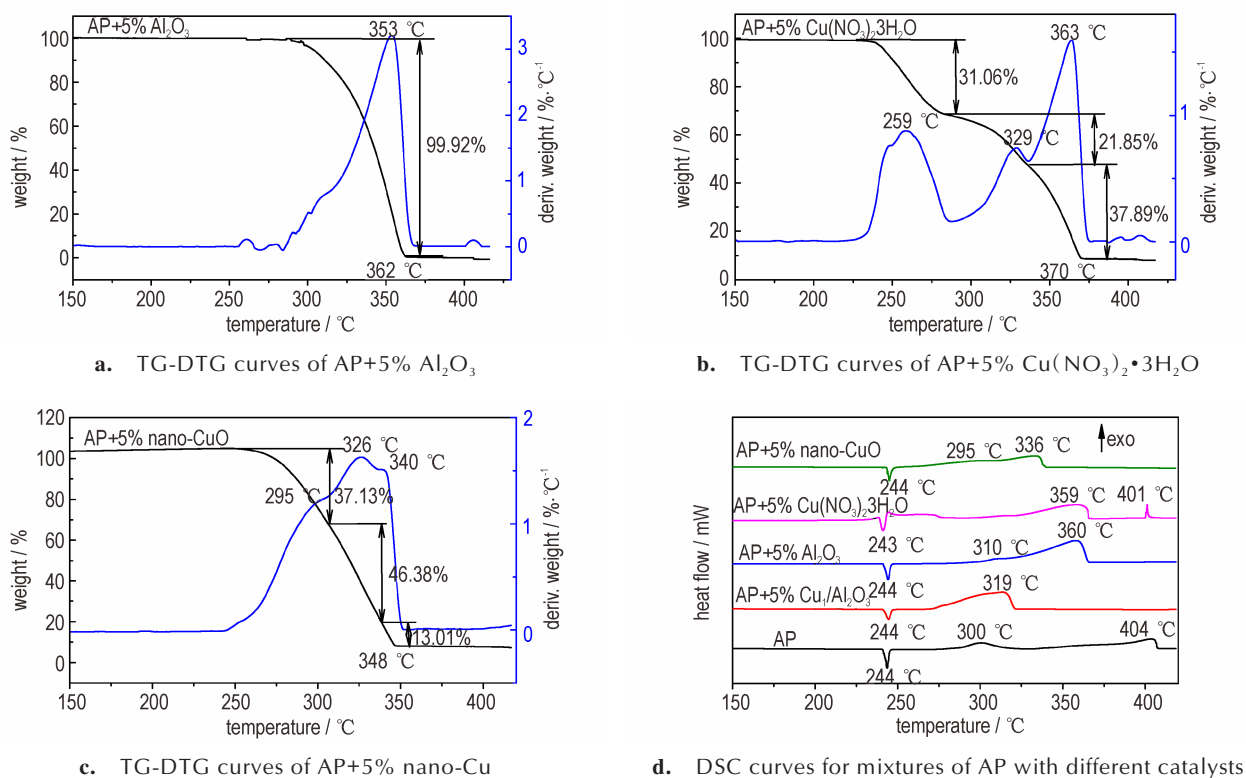


图6 不同种类催化剂与AP混合物的TG-DTG和DSC曲线

Fig.6 TG-DTG and DSC curves for mixtures of AP with different catalysts

表1 不同催化剂催化AP热分解的DSC参数对比

Table 1 DSC parameters of thermal decomposition of AP catalyzed by different catalysts

samples	$T_{p1}/T_{p2} / ^\circ\text{C}$	$\Delta H / \text{J}\cdot\text{g}^{-1}$	ΔT_{p2}	ref
AP (30 μm)	285.0/420.0	na	0	[24]
AP/nNiCu (1%)	279.0/325.0	na	-95	
AP (30 μm)	322.7/477.2	436	0	[25]
AP/nNiCu (5%, 45 nm)	296.5/336.8	1200	-140.4	
AP/nNiCuB (5%, 40 nm)	308.9/331.1	1290	-146.1	[26]
AP	332.1/436	590	0	
AP/nCu (2%)	297/332	1420	-104	[27]
AP/nCu-UDD (2%)	287/317	1400	-119	
AP	300/358	na	0	[27]
AP/nCuCoFe ₂ O ₄ (1%)	283/331	na	-27	
AP/nNiCuFe ₂ O ₄ (1%)	283/336	na	-22	[27]
AP/nCuFe ₂ O ₄ (1%)	285/338	na	-20	
AP	300/404	945	0	This work
AP/Cu ₁ /Al ₂ O ₃ (5%)	319/none	1530	-85	
AP/nCuO (5%)	295/336	1278	-68	

Note: exothermic peaks ($5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) under 0.1 MPa N_2 flow; T_p , peak temperature; ΔH , heat release.

三方面原因:第一,活性金属 Cu^{2+} 不仅可作为电子转移的桥梁促进电子由 ClO_4^- 向 NH_4^+ 转移,加快AP固相分解反应速率,还对气体分子有较强的吸附作用,加大气体分子相对浓度,提高气相反应速率;第二,催化剂活性位点数量很大程度上影响着其催化性能, $\text{Cu}_1/\text{Al}_2\text{O}_3$ 单原子催化剂活性金属负载量高,而且呈均匀的原子分散状态,比表面积大,金属利用率高,这使得催化剂可提供更多的活性位点,大大促进了固相电子转移和气相反应速率,从而加快AP的热分解;第三,载体具有共催化的作用, Al_2O_3 作为金属氧化物同样可以协助传递电子以及吸附气体分子,此外,载体表面的 O^{2-} 还是可能的质子阱,可以促使质子从 NH_4^+ 向 O^{2-} 传递,增强催化剂对 NH_4^+ 的吸附能力,从而有效提高催化剂对AP的催化活性。

4 结论

(1)采用蒸发诱导自组装的方法制备了负载量高达8.7%质量分数的 $\text{Cu}_1/\text{Al}_2\text{O}_3$ 单原子催化剂,活性金属Cu以Cu—O键稳定在载体表面,并呈现均匀的单原子分散形态。

(2) Cu₁/Al₂O₃ 单原子催化剂对 AP 的热分解具有优异的催化作用, 当其用量仅为质量分数 5% 时, AP 的高温热分解峰温提前了 85 °C, 催化效果明显优于催化剂前体 Cu(NO₃)₂·3H₂O 以及常见的 nano-CuO 催化剂。

(3) Cu₁/Al₂O₃ 单原子催化剂大大提高了金属利用率, 增加了催化剂活性位点数量, 降低了活性金属用量, 对提高 AP 基固体推进剂的燃烧性能有一定的理论和应用价值。

参考文献:

- [1] 刘子如, 施震灏, 阴翠梅, 等. 热红联用研究 AP 与 RDX 和 HMX 混合体系的热分解[J]. 火炸药学报, 2007, 30(5): 57-61.
LIU Zi-ru, SHI Zhen-hao, YIN Cui-mei, et al. Investigation on thermal decomposition of mixed systems of AP with RDX and HMX by DSC-TG-FTIR [J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2007, 30(5): 57-61.
- [2] 顾克壮, 李晓东, 杨荣杰. 碳纳米管对高氯酸铵燃烧和热分解的催化作用[J]. 火炸药学报, 2006, 29(1): 48-51.
GU Ke-zhuang, LI Xiao-dong, YANG Rong-jie. Catalytic action on combustion and thermal decomposition of AP with CNTs [J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2006, 29(1): 48-51.
- [3] Shusser M, Cullock F E, Cohen N S. Combustion response of ammonium perchlorate composite propellants [J]. *Journal of Propulsion and Power*, 2012, 18(5): 1093-1100.
- [4] Ma Z Y, Li F S, Bai H P. Effect of Fe₂O₃ in Fe₂O₃/AP composite particles on thermal decomposition of AP and on burning rate of the composite propellant [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2006, 31(6): 447-451.
- [5] 王蒙蒙, 马拥军. 花状 α-Co(OH)₂ 的制备及其对高氯酸铵热分解的催化作用[J]. 火炸药学报, 2017, 40(3): 27-31.
WANG Meng-meng, MA Yong-jun. Synthesis of flower-like α-Co(OH)₂ and their catalytic effect for thermal decomposition of ammonium perchlorate [J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2017, 40(3): 27-31.
- [6] FU Ting-ming, LIU Fei-quan, LIU Lin, et al. Catalytic thermal decomposition of ammonium perchlorate using manganese oxide octahedral molecular sieve (OMS)[J]. *Catalysis Communications*, 2008, 10(1): 108-112.
- [7] 郝嘎子, 刘杰, 侯晓婷, 等. 纳米 β-Cu 的制备及其对超细 AP 的催化性能[J]. 含能材料, 2015, 23(10): 947-951.
HAO Ga-zi, LIU Jie, HOU Xiao-ting, et al. Preparation of nano-sized β-Cu and its catalytic effects on ammonium perchlorate [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2015, 23(10): 947-951.
- [8] 李昊旻, 曹雄, 王保民, 等. 球磨法制备高氯酸铵基分子钙钛矿微米颗粒及安全性能分析[J]. 含能材料, 2020, 28(3): 203-207.
LI Hao-min, CAO Xiong, WANG Bao-min, et al. Preparation and safety performances of ammonium perchlorate-based molecular perovskite micro/nano particles by ball milling [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2020, 28(3): 203-207.
- [9] 霸书红, 才思雨, 冯璐. 金属氧化物半导体材料催化高氯酸铵热分解的研究进展[J]. 含能材料, 2021, 29(5): 460-470.
BA Shu-hong, CAI Si-yu, FENG Lu. Review on thermal decomposition of ammonium perchlorate catalyzed by metal oxide semiconductor materials [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2021, 29(5): 460-470.
- [10] 冯杨, 何杰鑫, 鲁月文, 等. 纳米 Mn₃O₄ 复合催化剂的制备及其对 AP 热分解性能的影响[J]. 含能材料, 2018, 26(12): 1025-1030.
FENG Yang, HE Jie-xin, LU Yue-wen, et al. Preparation of nano-Mn₃O₄ composite catalyst and its catalytic effect on the thermal decomposition performance of AP [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2018, 26(12): 1025-1030.
- [11] 董皓雪, 李国平, 张晨辉, 等. CuO/PG 纳米复合材料的制备及其对 AP 催化分解性能的影响[J]. 含能材料, 2018, 26(12): 1031-1037.
DONG Hao-xue, LI Guo-ping, ZHANG Chen-hui, et al. Preparation of CuO/PG Nanocomposites and Their Effect on the Catalytic Decomposition Performance of AP [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2018, 26(12): 1031-1037.
- [12] QIAO Bo-tao, WANG Ai-qin, YANG Xiao-feng, et al. Single-atom catalysis of CO oxidation using Pt₁/FeO_x [J]. *Nature Chemistry*, 2011, 3(8): 634-641.
- [13] Yang Xiao-feng, Wang Ai-qin, Qiao Bo-tao, et al. Single-atom catalysts: A new frontier in heterogeneous catalysis [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2013, 46(8): 1740-1748.
- [14] Shan J, Li M, Allard L F, et al. Mild oxidation of methane to methanol or acetic acid on supported isolated rhodium catalysts [J]. *Nature*, 2017, 551(7682): 605-608.
- [15] Lin L, Zhou W, Gao R, et al. Low-temperature hydrogen production from water and methanol using Pt/α-MoC catalysts [J]. *Nature*, 2017, 544(7648): 80-83.
- [16] Long R, Li Y, Liu Y, et al. Isolation of Cu atoms in Pd lattice: forming highly selective sites for photocatalytic conversion of CO₂ to CH₄ [J]. *Journal of The American Chemical Society*, 2017, 139(12): 4486-4492.
- [17] LI Zhi, JI Shu-fang, LIU Yi-wei, et al. Well-defined materials for heterogeneous catalysis: from nanoparticles to isolated single-atom sites [J]. *Chemical Review*, 2020, 120(2): 623-682.
- [18] JI Shu-fang, Chen Yuan-jun, Wang Xiao-lu, et al. Chemical Synthesis of Single atomic site catalysts [J]. *Chemical Review*, 2020, 120(21): 11900-11955.
- [19] Liu W, Chen Y, Qi H, et al. A durable nickel single-atom catalyst for hydrogenation reactions and cellulose valorization under harsh conditions [J]. *Angewante Chemie International Edition*, 2018, 57(24): 7071-7075.
- [20] Li J, Chen S, Yang N, et al. Ultrahigh-loading zinc single-atom catalyst for highly efficient oxygen reduction in both acidic and alkaline media [J]. *Angewante Chemie International Edition*, 2019, 58(21): 7035-7039.
- [21] GUO Teng-long, TANG Nan-fang, LIN Feng, et al. High loading single-atom catalyst supported on coordinatively unsaturated for selective synthesis of homoallylboronates [J]. *Chem Sus Chem*, 2020, 13(12): 3115-3121.
- [22] Wagner C D, Riggs W M, Davis L E, et al. Hand book of X-ray photoelectron spectroscopy [M]. Eden Prairie: Perkin-Elmer Corporation, 1979: 82-83.

- [23] Abdel-Mageed A, Rungtaweivoranit B, Parlinska-Wojtan M, et al. Highly active and stable single-atom Cu catalysts supported by a metal-organic framework[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(13): 5201–5210.
- [24] Gromov A, Strokova Y, Kabardin A, et al. Experimental study of the effect of metal nanopowders on the decomposition of HMX, AP and AN[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2009, 34(6): 506–512.
- [25] Liu L, Li F, Tan L, et al. Effects of nanometer Ni, Cu, Al and NiCu powders on the thermal decomposition of ammonium perchlorate[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2004, 29(1): 34–38.
- [26] 石晓琴,江晓红,陆路德,等.铜/纳米金刚石复合物的结构及其对高氯酸铵热分解的催化作用[J]. *无机化学学报*, 2006, 22(2): 316–320.
- SHI Xiao-qin, JIANG Xiao-hong, LU Lu-de, et al. Cu/UDD nanocomposite: structure and catalytic performance for thermal decomposition of ammonium perchlorate [J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2006, 22(2): 316–320.
- [27] Singh G, Kapoor IPS, Dubey S, et al. Effect of mixed ternary transition metal ferrites nanocrystallites on the thermal decomposition of ammonium perchlorates[J]. *Thermo Chimica Acta*, 2008, 477(1): 42–47.

Preparation of High Loading Cu₁/Al₂O₃ Single-Atom Catalyst and its Effect on the Thermal Decomposition of AP

GUO Teng-long, TANG Nan-fang, WANG Ting-peng, ZHANG Jian, XU De-zhu

(Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China)

Abstract: To improve the thermal decomposition performance of ammonium perchlorate (AP), Cu₁/Al₂O₃ single-atom catalyst was prepared through the evaporation induced self-assembly (EISA) method. The morphology and structure of prepared Cu₁/Al₂O₃ single-atom catalyst were characterized by X-ray diffractometer (XRD), inductively coupled plasma (ICP-OES), transmission electron microscopy (TEM), X-ray absorption spectroscopy (XAS) and X-ray photoelectron spectrometer (XPS). The effect on the thermal decomposition of ammonium perchlorate (AP) was also investigated by differential scanning calorimetry (DSC) and thermal gravimetry (TG). Results show that Cu atoms were dispersed and stabilized through oxygen bridge bonds on the Al₂O₃ supporter. The Cu loading was determined to be 8.7%. When the content of Cu₁/Al₂O₃ single-atom catalyst is 5%, the high-temperature exothermic decomposition peak temperature of AP decreases to 319 °C, which was 85 °C lower than that of pure AP. This Cu₁/Al₂O₃ single-atom catalyst exhibits superior catalytic performance on the thermal decomposition of AP, which was more effective than Cu(NO₃)₂·3H₂O and nano-CuO catalyst.

Key words: high loading; single-atom catalyst; Cu₁/Al₂O₃; ammonium perchlorate; thermal decomposition

CLC number: TJ55; O63

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2020266

(责编:姜梅)