

自牺牲模板法制备多孔 $\text{MnCo}_2\text{O}_{4.5}$ 及其对高氯酸铵热分解的催化性能

李 纲^{1,2}, 张文彦¹, 迟煜頔¹, 李广忠¹

(1. 西北有色金属研究院 金属多孔材料国家重点实验室, 陕西 西安 710016)

(2. 重庆理工大学, 重庆 400054)

摘 要: 采用自牺牲模板法制得了多孔 $\text{MnCo}_2\text{O}_{4.5}$ 。即以硫酸钴和硫酸锰为原料, 草酸为沉淀剂, 通过水热技术预先合成出板状草酸盐前驱体, 继而将前驱体进行焙烧以脱除 CO_2 和 H_2O , 从而原位得到良好保持板状形貌的多孔 $\text{MnCo}_2\text{O}_{4.5}$ 。利用 X 射线衍射(XRD)、热重(TG)、扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)和 N_2 吸附-脱附等手段对样品的物相、热分解行为、形貌及孔结构进行了表征。借助差示扫描量热(DSC)技术评价了多孔 $\text{MnCo}_2\text{O}_{4.5}$ 对 AP 的热分解催化性能。结果表明, 多孔 $\text{MnCo}_2\text{O}_{4.5}$ 对 AP 热分解过程具有良好的催化活性, 添加 2% (质量分数) 的 $\text{MnCo}_2\text{O}_{4.5}$ 可使 AP 的高温分解峰值温度降低 128 $^\circ\text{C}$, 表观分解热提高 557 J/g。

关键词: 多孔钴酸锰; 自牺牲模板; 水热合成; 高氯酸铵; 热分解

中图分类号: TG139

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)03-0824-05

固体推进剂的燃烧是一个涉及传质和传热的复杂过程, 其燃烧速度与氧化剂和燃料的接触面积以及所使用燃烧催化剂的催化性能密切相关^[1]。高氯酸铵(AP)是固体推进剂系统中常用的氧化剂和高能成分, 单纯通过减小 AP 的粒度来增加与燃烧剂的接触面积对固体推进剂整体燃烧性能的提高有限, 加之高氯酸铵的超细化过程十分危险^[2,3], 因此越来越多的科研人员将研究的视角转到燃烧催化剂上, 将其作为固体推进剂领域的重点研究方向来开展工作。

过渡金属氧化物如 CuO ^[4]、 Co_3O_4 ^[5]、 NiO ^[6]、 ZnO ^[7] 等已被证实对 AP 的热分解均有良好的催化效果, 宏观表现为可不同程度降低 AP 的热分解温度和增加反应的放热量。为进一步提高催化剂对 AP 的催化热分解效果, 在催化剂的成分设计上出现了用复合金属氧化物替代单一金属氧化物的趋势。这主要源于复合金属氧化物因结合了各种母相氧化物组元的性质, 在促进 AP 热分解上往往比单一氧化物有更优异的表现。如 Alizadeh-Gheshlaghi 等^[8]研究了纳米 CuCo_2O_4 及其母相氧化物纳米 CuO 和 Co_3O_4 对 AP 的催化作用, 实验结果表明这三者可将 AP 的高温分解峰值温度分别降低 103、91 和 92 $^\circ\text{C}$ 。在催化剂的结构设计上, 如何获得高比表面积和丰富孔结构的催化剂是当前该领

域的另一个研究热点。这主要是因为 AP 的高温热分解为气相反应, 具有高比表面积和丰富孔结构的催化剂由于有着更强的吸附能力和更加便于气态物质快速扩散和反应热迅速传导的通道而通常显现出更为优异的催化热分解 AP 的能力^[9]。

模板法是制备多孔材料的通用方法, 通常借助表面活性剂 (如 CTAB^[10]、SDS^[11]等)作为软模板来诱导孔结构的形成, 或者通过向反应体系中添加硬模板(如 PS 乳胶粒子^[12]、 SiO_2 球^[13]等)占据空间再通过后续模板的脱除来产生孔洞。显而易见, 采用模板法制备多孔材料或存在步骤繁琐、需要大量使用有机物等诸多缺点。自 C. Yu 等^[14]采用自牺牲模板法制备出多孔无机氧化物以来, 该方法以其工艺简单、对反应设备要求低和环境友好等众多优点引起了科研工作者的广泛关注。迄今为止, 已有多种单一组分氧化物多孔材料被采用该法制备出来^[15-17], 但是用此法来制备复合氧化物多孔材料的报道甚少^[18,19]。

$\text{MnCo}_2\text{O}_{4(4.5)}$ 具有典型的尖晶石结构, 其作为电极材料用于储能方面已有较多的报道^[20-23], 但将其用作 AP 热分解反应的催化剂尚未见文献记述。鉴于此, 为了探索 $\text{MnCo}_2\text{O}_{4(4.5)}$ 材料用于催化分解 AP 的可能性, 本研究尝试采用简单的自牺牲模板法来制备多孔

收稿日期: 2016-03-25

基金项目: 国家自然科学基金(51104121, 51374174); 陕西省青年科技新星项目(2015KJXX78); 陕西省自然科学基金重点项目(2013JZ015)

作者简介: 李 纲, 男, 1981 年生, 博士, 高级工程师, 西北有色金属研究院金属多孔材料国家重点实验室, 陕西 西安 710016, 电话: 029-86231095, E-mail: 47922138@163.com

$\text{MnCo}_2\text{O}_{4(4.5)}$, 以期获得高活性的 AP 热分解催化新材料。即先通过水热法制备出含有 Co、Mn 元素的草酸盐前驱体, 再通过焙烧脱除 CO_2 和 H_2O 来获取具有丰富蠕虫孔道的多孔板状 $\text{MnCo}_2\text{O}_{4.5}$ 。借助 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)和 N_2 吸附-脱附等手段对样品的物相、形貌及孔结构进行了表征。采用差示扫描量热(DSC)技术评价了多孔 $\text{MnCo}_2\text{O}_{4.5}$ 对 AP 的热分解催化性能。

1 实 验

采用自牺牲模板法来制备板状多孔 $\text{MnCo}_2\text{O}_{4.5}$ 。量取 160 mL 去离子水 2 份, 1 份用于溶解 4 mmol 硫酸锰和 8 mmol 硫酸钴, 另 1 份用于溶解 12 mmol 草酸。在强烈搅拌下, 将沉淀剂草酸溶液逐滴滴加到金属盐溶液中, 获得均一的混合液。随后将该混合液移至 500 mL 带有聚四氟乙烯内衬的水热釜中, 于 130 °C 保温 24 h。待反应釜自然冷却到室温后, 离心收集桃红色沉淀并用蒸馏水及无水乙醇淋洗多次, 60 °C 烘干。为了得到目标产物板状多孔 $\text{MnCo}_2\text{O}_{4.5}$, 将前驱体置于马弗炉中进行煅烧, 热处理温度为 600 °C, 热处理时间为 2 h, 升降温速率为 2 °C/min。

样品的晶相结构和纯度用 X 射线衍射表征, 在 Philip X' Pert PRO 型衍射仪上完成, Cu 靶, $\text{K}\alpha$ 辐射, 扫描步长 0.02°, 加速电压和电流分别为 40 kV 和 40 mA。样品的形貌在 Quanta 600F 型扫描电镜和 JEM 2100 型透射电镜上观察。前驱体样品的 TG-DSC 测试在耐驰公司的 STA 449C 型热分析仪上完成。测试在静态气氛中进行, 温度范围为室温~700 °C, 升温速率为 5 °C/min。 N_2 吸附-脱附曲线在 Quantachrome NOVA2000e 型氮气吸附仪上测定, 工作温度为 -198.5 °C。在测试前, 将待测样品于 180 °C 脱气 3 h。样品的比表面积由 BET 法算得, 孔径分布曲线则由脱附支数据用 BJH 法算得。

按 98: 2 的质量比称取 AP 和多孔 $\text{MnCo}_2\text{O}_{4.5}$, 加入少许乙醇, 混合、研磨。待乙醇挥发后, 取适量样品置于铝质坩埚内, 进行 DSC 热分解测试。测试时确定的升温速度为 10 °C/min, N_2 流速为 20 mL/min, 温度范围为 50~500 °C。根据 AP 的热分解温度和表观分解热值来评价催化剂的活性。

2 结果与讨论

2.1 前驱体和产物的组成分析

图 1a 是前驱体的 XRD 图谱。通过计算机检索发现, 该谱图中衍射峰的峰位及峰强度与标准数据库中钴的草酸盐如 $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (PDF 25-0251)或 $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

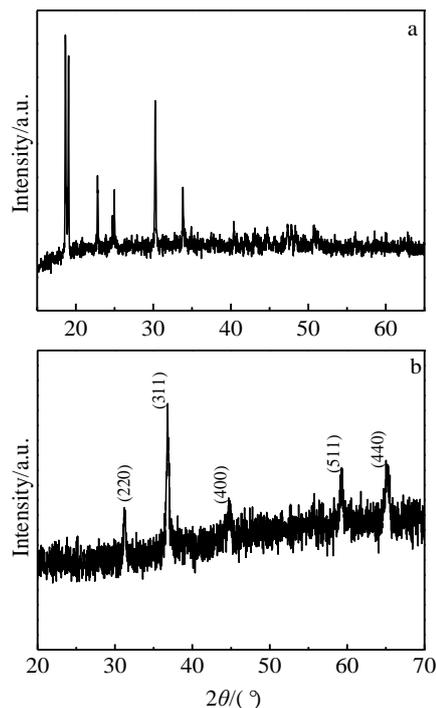


图 1 前驱体和产物的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of the precursor (a) and product (b)

(PDF 37-0534)以及锰的草酸盐如 $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (PDF 25-0544)或 $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (PDF 32-0648)的衍射峰均不能很好对应。此外, 在数据库中也未能找到同时包含有钴、锰元素的草酸盐物质。因此, 此处将该前驱体的组成标记为 $\text{MnCo}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 。前驱体经 600 °C 热处理 2 h 后所获产物的 XRD 图谱示于图 1b。由图可见, 样品所有的衍射峰均与 $\text{MnCo}_2\text{O}_{4.5}$ 标准数据(PDF 32-0297)一致, 在 $2\theta=31.3^\circ$ 、 36.8° 、 44.8° 、 59.5° 和 65.3° 处出现的衍射峰分别对应于 $\text{MnCo}_2\text{O}_{4.5}$ 的(220)、(311)、(400)、(511)和(440)晶面。在整个谱图中, 除了归属于 $\text{MnCo}_2\text{O}_{4.5}$ 的衍射峰外, 没有其它衍射峰出现, 证实所得产物为较纯的 $\text{MnCo}_2\text{O}_{4.5}$ 。此外, 还可以观察到谱图的背底较高, 表明样品的结晶较差, 通过谢乐公式计算得到产物的平均晶粒度为 31 nm。

2.2 前驱体的热分解过程分析

为了弄清前驱体的热分解行为, 对其进行了 TG-DSC 测试, 结果示于图 2。由 TG 曲线可知, 在静态气氛中前驱体的热分解过程分为两步, 与 DSC 曲线上先后出现的吸热峰和放热峰分别相对应。峰值温度为 191 °C 处出现的吸热峰源于前驱体中结晶水的脱除, 即发生了如下反应: $\text{MnCo}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnCo}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + n\text{H}_2\text{O}$, 在该分解过程中前驱体的失重率为 20%。根据失重率计算得到前驱体的化学组成 $\text{MnCo}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。峰值温度为 291 °C 处出现的放

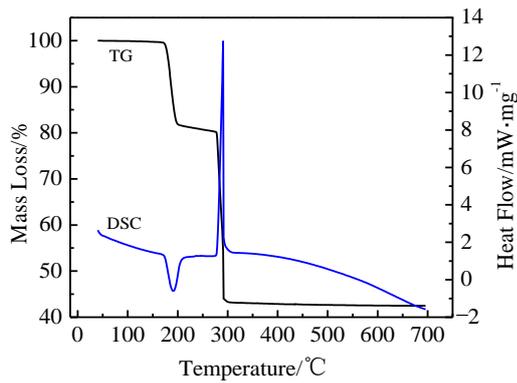


图 2 前驱体的热重和差示扫描量热曲线
Fig.2 TG and DSC curves of the precursor

热峰归因于 $\text{MnCo}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 中草酸根基团的脱除和复金属氧化物的生成。当温度继续升高, TG 曲线上出现了平台, 表明前驱体的热分解过程已经结束, $\text{MnCo}_2\text{O}_{4.5}$ 已经形成。

2.3 前驱体和产物的形貌分析

图 3a 为前驱体的 SEM 照片。由图可知, 前驱体整体呈现出板块状形貌特征, 尺寸从几个微米到十几微米不等。这些板块之间相互粘连在一起形成尺寸更大的形貌不规则的聚集体。图 3b 为单个微米板块的 SEM 放大照片。图片显示其表面非常光滑。图 3c 为产物的 SEM 照片。由图可见, 煅烧所获产物的几何尺寸与前驱体相比没有发生显著的改变, 在外形上也仍保持着板块状特征。图 3d 是单个产物颗粒的 SEM 放大照片。由图可见, 前驱体颗粒经过煅烧后出现了较

多裂缝, 表面变得粗糙, 这是在热处理过程中 H_2O 及 CO_2 分子的逸出引起的。此外, 还能够观察到单个大颗粒是由众多细小纳米晶聚集而成的。

为了进一步观察产物的细微结构, 对其进行了 TEM 表征。图 4a 是单个颗粒的 TEM 照片。照片显示, 单个颗粒的尺度超过 $3\ \mu\text{m}$, 这与前文 SEM 观测到的颗粒尺度范围相吻合。此外, 可以观察到照片上的明暗对比十分清晰, 证实所得产物具有多孔结构。样品的局部放大照片示于图 4b 中。从图中可以清楚观察到孔径大多在几个纳米尺度的蠕虫状介孔孔道的存在, 它们由纳米晶堆积而成。这些纳米晶的尺寸介于 $10\sim 40\ \text{nm}$, 与前文由谢乐公式计算出的平均晶粒度尺寸吻合的较好。

2.4 产物的孔结构分析

为了测定样品的比表面积和孔结构, 对其进行了氮气吸附-脱附测试。 N_2 吸-脱附等温线及孔径分布曲线结果示于图 5。由图 5a 可见, 样品的等温线形状呈 IV 类, 在相对压力 $P/P_0=0.8\sim 1.0$ 的范围内, 脱附支和吸附支之间出现了迟滞环, 这是由毛细管的凝聚作用引起的, 证明样品具有明显的介孔结构 ($2\sim 50\ \text{nm}$)。样品的孔径分布曲线 (图 5b) 证实其孔径分布较宽 ($2\sim 120\ \text{nm}$), 但大孔较少, 主要集中在介孔区域, 最可几孔径为 $30\ \text{nm}$ 。根据 BET 法计算得到样品的比表面积为 $19.0\ \text{m}^2/\text{g}$, 根据相对压力 $P/P_0=0.994$ 处的氮气吸附体积确定出的样品孔体积为 $0.09\ \text{cm}^3/\text{g}$ 。

2.5 多孔 $\text{MnCo}_2\text{O}_{4.5}$ 的催化性能

为了评价多孔 $\text{MnCo}_2\text{O}_{4.5}$ 对 AP 热分解的催化性

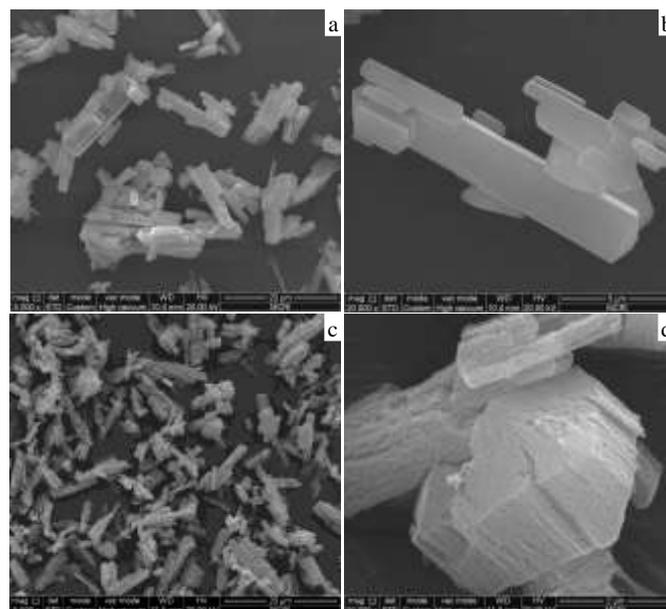


图 3 前驱体和产物的 SEM 照片

Fig.3 SEM images of the precursor (a, b) and product (c, d)

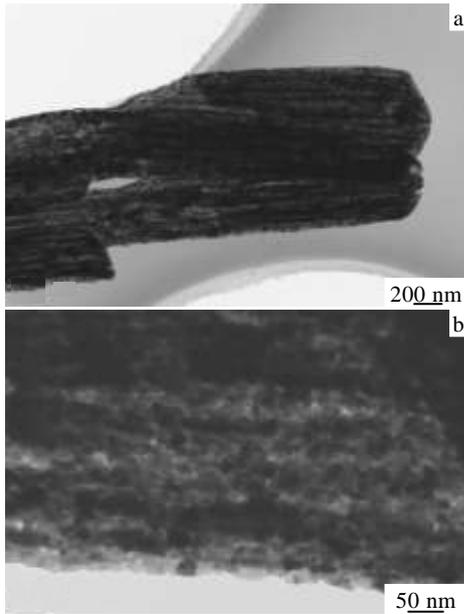


图 4 产物的 TEM 照片

Fig.4 TEM images of the products: (a) an individual microrod and (b) an enlarged TEM image from Fig.4a

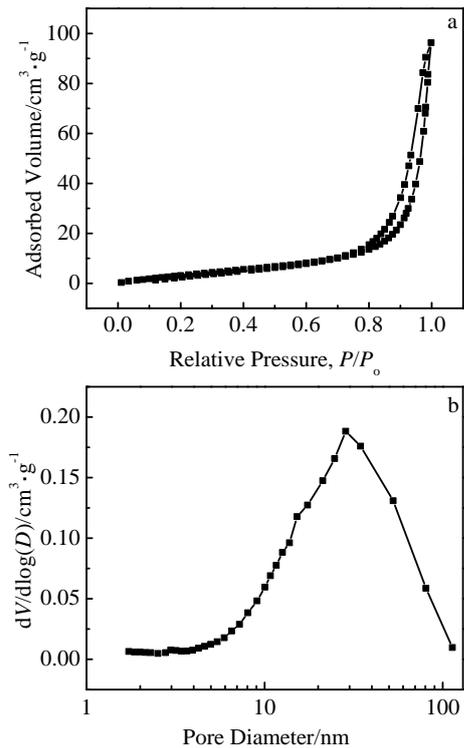


图 5 产物的 N_2 吸附-脱附等温线及孔径分布曲线

Fig.5 Nitrogen adsorption-desorption isotherms (a) and the corresponding pore size distribution curve (b)

能, 分别对纯 AP 及混有 2% (质量分数) 多孔 $\text{MnCo}_2\text{O}_{4.5}$ 的 AP 热分解过程进行了测试, 相应 DSC 曲线示于图 6。图 6a 显示, 纯 AP 的热分解 DSC 曲线上出现了

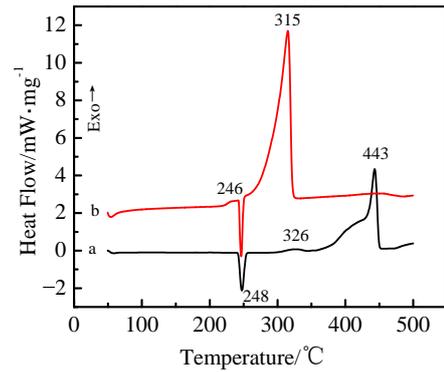


图 6 纯 AP 及多孔 $\text{MnCo}_2\text{O}_{4.5}$ 催化 AP 热分解的 DSC 曲线

Fig.6 DSC curves of AP thermal decomposition: (a) pure AP and (b) catalyzed by porous $\text{MnCo}_2\text{O}_{4.5}$

1 个吸热峰和 2 个放热峰。在 248 $^{\circ}\text{C}$ 出现的较强吸热峰对应于 AP 的晶型转化, 此过程中 AP 由斜方晶系转化为立方晶系^[24]; 峰值温度 326 $^{\circ}\text{C}$ 处出现的放热峰较为微弱, 该峰对应于 AP 的低温热分解, 即 AP 在该过程中发生部分分解并生成中间产物^[25]; 峰值温度 443 $^{\circ}\text{C}$ 处出现了强烈的放热峰, 此峰对应于 AP 的高温热分解, 即 AP 在该过程中完全分解为挥发性产物^[26]。与纯 AP 的热分解曲线相比, 添加多孔 $\text{MnCo}_2\text{O}_{4.5}$ 后, 峰值温度位于 246 $^{\circ}\text{C}$ 处的较强吸热峰依然出现, 这说明 $\text{MnCo}_2\text{O}_{4.5}$ 的加入不影响 AP 的晶型转化。但值得注意的是, $\text{MnCo}_2\text{O}_{4.5}$ 的加入显著影响了 AP 的热分解过程, 在 DSC 曲线上表现为 2 个直观的现象。其一, 高温放热峰向低温方向发生大幅移动并合并为一个放热峰; 其二, 放热峰面积显著增大, 与之对应的是放热量的显著增多。添加 2% 的 $\text{MnCo}_2\text{O}_{4.5}$ 使得纯 AP 的高温分解峰值温度下降了 128 $^{\circ}\text{C}$, 高温表观分解热的增幅达 0.87 倍, 由纯 AP 的 642 J/g 提高到 1199 J/g。该结果表明多孔 $\text{MnCo}_2\text{O}_{4.5}$ 对 AP 的热分解有着理想的催化效果, 其作为燃烧催化剂有可能应用在固体推进剂系统中。

3 结 论

1) 采用自牺牲模板策略制得了多孔 $\text{MnCo}_2\text{O}_{4.5}$ 。多孔 $\text{MnCo}_2\text{O}_{4.5}$ 的形成经由连续的两步, 即先采用水热技术合成 $\text{MnCo}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 前驱体沉淀, 再将前驱体热分解脱除 CO_2 和 H_2O , 从而原位获得与前驱体形貌类似的多孔 $\text{MnCo}_2\text{O}_{4.5}$ 。

2) $\text{MnCo}_2\text{O}_{4.5}$ 具有层次结构。即整体上为微米级的板块, 而微米级板块上均匀分布着丰富的蠕虫状介孔孔道。其比表面积为 $19.0 \text{ m}^2/\text{g}$, 孔体积为 $0.09 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。

3) 多孔 $\text{MnCo}_2\text{O}_{4.5}$ 微米板块对 AP 的热分解显示

出良好的催化活性, 添加 2% 的 $\text{MnCo}_2\text{O}_{4.5}$ 可使 AP 的高温分解峰值温度降低 128 °C, 表观分解热提高 557 J/g, 作为燃烧催化剂在固体推进剂系统中有潜在的应用前景。

参考文献 References

- [1] Jiang Wei(姜 炜), Liu Jianxun(刘建勋), Liu Yong(刘 永) *et al. J Solid Rock Technol*(固体火箭技术)[J], 2008, 31(1): 65
- [2] Liu T, Wang L, Yang P *et al. Mater Lett*[J], 2008, 62(24): 4056
- [3] Zhang Y, Wang N, Huang Y *et al. Ceram Int*[J], 2014, 40(7): 11 393
- [4] Chen L, Li L, Li G. *J Alloy Compds*[J], 2008, 464(1-2): 532
- [5] Zhou H, Lv B, Wu D *et al. Mater Res Bull*[J], 2014, 60: 492
- [6] Sharma J K, Srivastava P, Singh G *et al. Ceram Int*[J], 2015, 41(1): 1573
- [7] Tang G, Tian S, Zhou Z *et al. J Phys Chem C*[J], 2014, 118(22): 11 833
- [8] Alizadeh-Gheshlaghi E, Shaabani B, Khodayari A *et al. Powder Technol*[J], 2012, 217: 330
- [9] Yin Ping(尹 萍), Jiang Xiaohong(江晓红), Zou Min(邹 敏) *et al. Chin J Inorg Chem*(无机化学学报)[J], 2014, 30(1): 185
- [10] Cao J L, Li G J, Wang Y *et al. J Environ Chem Eng*[J], 2014, 2(1): 477
- [11] Ding R, Qi L, Jia M *et al. J Power Sources*[J], 2014, 251: 287
- [12] Shao Q, Wang L Y, Wang X J *et al. Solid State Sci*[J], 2013, 20: 29
- [13] Xu J, Li L, He F *et al. Electrochim Acta*[J], 2014, 148: 211
- [14] Yu C, Zhang L, Shi J *et al. Adv Funct Mater*[J], 2008, 18(10): 1544
- [15] Jia Z, Wang Q, Ren D *et al. Appl Sur Sci*[J], 2013, 264: 255
- [16] Ai L, Yue H, Jiang J. *Nanoscale*[J], 2012, 4(17): 5401
- [17] Zhang L, Liu R, Yang H. *Phys E*[J], 2012, 44(7-8): 1592
- [18] Zhang L, Wu B, Li N *et al. Electrochim Acta*[J], 2014, 118: 67
- [19] Jia Z, Yang L, Wang Q *et al. Mater Chem Phys*[J], 2014, 145(1-2): 116
- [20] Kong L B, Lu C, Liu M C *et al. Electrochim Acta*[J], 2014, 115: 22
- [21] Li L, Zhang Y Q, Liu X Y *et al. Electrochim Acta*[J], 2014, 116: 467
- [22] Li J, Xiong S, Li X *et al. Nanoscale* [J], 2013, 5(5): 2045
- [23] Li W, Xu K, Song G *et al. Cryst Eng Comm*[J], 2014, 16(12): 2335
- [24] Zhao J, Liu Z, Qin Y *et al. Cryst Eng Comm*[J], 2014, 16(10): 2001
- [25] Guan X F, Zheng J, Zhao M L *et al. RSC Adv*[J], 2013, 3(33): 13 635
- [26] Guan X, Li L, Zheng J *et al. RSC Adv*[J], 2011, 1(9): 1808

Self-sacrificial Template-directed Synthesis of Porous $\text{MnCo}_2\text{O}_{4.5}$ and Their Catalytic Performance for Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate

Li Gang^{1,2}, Zhang Wenyan¹, Chi Yudi¹, Li Guangzhong¹

(1. State Key Laboratory of Porous Metal Materials, Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, China)

(2. Chongqing University of Technology, Chongqing 400054, China)

Abstract: Porous $\text{MnCo}_2\text{O}_{4.5}$ was prepared by a self-sacrificial template method. The precursor with a plate-like morphology was firstly synthesized via a hydrothermal method, using MnSO_4 and CoSO_4 as raw materials and $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ as precipitator. Then porous $\text{MnCo}_2\text{O}_{4.5}$ was *in situ* obtained by calcining the precursor, when the plate-like morphology was well preserved. X-ray diffraction (XRD), Thermogravimetry (TG), Scanning electron microscopy (SEM), Transmission electron microscopy (TEM) and N_2 adsorption-desorption were used to characterize the phases, thermal decomposition, morphologies and pore structures of the samples. Differential scanning calorimetry (DSC) was employed to evaluate the catalytic performance of these porous $\text{MnCo}_2\text{O}_{4.5}$ microplates for thermal decomposition of ammonium perchlorate (AP). The result shows that the as-obtained porous $\text{MnCo}_2\text{O}_{4.5}$ exhibits excellent catalytic performance. Adding 2 wt% porous $\text{MnCo}_2\text{O}_{4.5}$ into AP decreases the high-temperature exothermic peak by 128 °C and increases the apparent decomposition heat by 557 J/g.

Key words: porous manganese cobaltite; self-sacrificial template; hydrothermal synthesis; ammonium perchlorate; thermal decomposition

Corresponding author: Li Gang, Ph. D., Senior Engineer, State Key Laboratory of Porous Metal Materials, Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, P. R. China, Tel: 0086-29-86231095, E-mail: 47922138@163.com