

微米级铝粉负载铁单原子燃烧催化剂的可控制备及其性能研究

刘基丞¹, 刘宣¹, 郑春莉¹, 李鑫哲¹, 曲文刚²

(1. 西安交通大学能源与动力工程学院, 710049, 西安; 2. 西安近代化学研究所, 710065, 西安)

摘要: 为提高微米级铝粉的燃烧效率及其对含能分子的催化性能, 基于化学气相转移(CVT)方法, 制备了微米级铝粉负载铁单原子的催化剂 Fe_1/Al 。采用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)、球差校正扫描透射电子显微镜(AC-STEM)、X 射线吸收精细结构谱(XAFS)及 X 射线光电子能谱(XPS)等对单原子催化剂的负载量、结构和理化性质进行了表征。通过同步热分析(TG-DSC)对比了 CVT 方法改性前后材料的热反应性能, 并研究了系列材料对 1,1'-二羟基-5,5'-联四唑羟胺盐(TKX-50)的催化分解性能。结果表明: 基于 CVT 法制备的催化剂表面铁物种呈现出原子级别的高度分散, 使用 CVT 法可在铁单原子含量及催化剂产量等方面实现可控制备; 系列单原子催化剂的热反应性能及其对 TKX-50 的热催化分解性能较未改性铝粉均表现出显著提升, 其中铁负载量(质量分数)为 5.0% 的 Fe_1/Al 对 TKX-50 具有最佳催化效果, 热催化分解两阶段的反应峰值温度较未改性铝粉降低了 19.3 °C 和 39.1 °C。该研究实现了铝粉为载体的单原子燃烧催化剂的可控制备, 为微米级铝粉的改性提供了新的方法和思路。

关键词: 微米级铝粉; 单原子催化剂; 化学气相转移; 可控制备; TKX-50

中图分类号: TJ55; TQ426.81 **文献标志码:** A

DOI: 10.7652/xjtuxb202507019 **文章编号:** 0253-987X(2025)07-0193-09

Controlled Preparation and Performance Study of Iron Single-Atom Catalysts Loaded on Micron-Sized Aluminum Powder

LIU Jicheng¹, LIU Xuan¹, ZHENG Chunli¹, LI Xinzhe¹, QU Wengang²

(1. School of Energy and Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;

2. Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: To improve the combustion efficiency of micron-sized aluminum powder and its catalytic performance for energetic molecules, iron single-atom catalysts (Fe_1/Al) loaded on micron-sized aluminum powder are prepared using the chemical vapor transport (CVT) method in this study. The loading amount, structure, and physicochemical properties of the single-atom catalysts are characterized using inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES), aberration-corrected scanning transmission electron microscopy (AC-STEM), X-ray absorption fine structure spectroscopy (XAFS), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Thermogravimetric differential scanning calorimetry (TG-DSC) is used to compare the thermal reaction performance of the materials before and after modification by CVT method, and the catalytic decomposition performance of a series of materials

收稿日期: 2024-12-27。 作者简介: 刘基丞(1995—), 男, 博士生; 郑春莉(通信作者), 女, 教授, 博士生导师。 基金

项目: 国防科技重点实验室基金资助项目(2022-JCJQ-LB-037)。

网络出版时间: 2025-02-17

网络出版地址: <https://link.cnki.net/urlid/61.1069.T.20250217.1025.003>

on dihydroxylammonium 5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate (TKX-50) is investigated. Results indicate that the iron species on the surface of the catalysts prepared by the CVT method exhibit a high degree of atomic-level dispersion. The CVT method allows for controlled preparation in terms of iron single-atom content and catalyst yield. The thermal reaction performance of the series of single-atom catalysts, as well as their catalytic decomposition performance on TKX-50, show significant improvements compared to unmodified aluminum powder. Among them, the Fe_1/Al catalyst with a loading of 5.0% iron exhibits the best catalytic effect on TKX-50, with a peak temperature of the thermal catalytic decomposition reaction reduced by 19.3 °C and 39.1 °C compared to unmodified aluminum powder. This study achieves the controlled preparation of single-atom combustion catalysts loaded on aluminum powder, providing a new method and approach for the modification of micron-sized aluminum powder.

Keywords: micron-sized aluminum powder; single-atom catalysts; chemical vapor transfer; controllable preparation; TKX-50

铝粉作为含能金属材料,凭借其高化学反应活性、良好的热效应以及低耗氧量等优势,在固体推进剂、火炸药等含能材料领域得到了广泛的研究和应用^[1-5]。目前,常用的微米级铝粉表面具有一层致密的氧化膜,这层氧化膜在影响燃烧效率的同时,还可能造成尾迹热辐射及推进器材料污染等问题^[6-8]。通过掺杂或沉积 Cu、Fe 等活性组分,对铝粉进行化学改性得到的燃烧催化剂,能够提高铝粉的燃烧效率并有效调节固体推进剂的性能,可在一定程度上消除表面氧化膜所带来的不利影响^[9-12]。

以微米级铝粉为载体的燃烧催化剂的常见相关改性方法主要包括化学均匀沉积法以及溶胶-凝胶法等,这些方法制备的燃烧催化剂虽然极大地提升了微米级铝粉的热反应性能,但仍存在组分负载不均匀、负载组分含量过高等问题^[12-13]。单原子催化剂(SACs)是一种特殊的负载型金属催化剂,其载体表面的金属组分以单原子分散的形式存在,从而具有极高的原子利用率和催化活性^[14-19]。研究人员已经开发出多种方法来制备单原子催化剂,包括湿化学法、热解法、球磨法以及化学气相转移法(CVT)等^[20-24]。其中,化学气相转移法凭借其快速高效、易于操作、安全可靠、晶体生长均匀等优势,逐渐成为单原子催化剂开发领域的热点之一,并广泛应用于能源及环境催化等领域^[25-26]。但是,通过化学气相转移法制备微米级铝粉为载体的单原子燃烧催化剂的相关研究目前还未见报道。

本文采用化学气相转移法在微米级铝粉上负载了不同质量分数的铁单原子,完成了微米级铝粉为载体的、铁的质量分数 $w(\text{Fe})$ 可在 0.2%~5.0% 之间灵活调整的单原子催化剂 Fe_1/Al 的可控制备。

本文使用 ICP-OES 对所制得催化剂的 Fe 实际负载量进行了测试,使用 AC-STEM 及 XAFS 对催化剂的结构和化学成分进行了分析与表征,并使用同步热分析对比了负载铁单原子前、后材料的热反应性能,以及系列材料对典型含能分子 1,1'-二羟基-5,5'-联四唑羟胺盐(TKX-50)的催化性能。

1 材料与方法

1.1 实验材料

材料:微米级铝粉,西安近代化学研究所;十二羰基三铁,质量分数为 96%,阿达玛斯试剂有限公司;乙醇,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;TKX-50,西安近代化学研究所。

1.2 单原子催化剂的可控制备方法

采用改进的化学气相转移法,在管式炉(GSL-1400X,合肥科晶)中合成微米级铝粉负载的铁单原子催化剂。在单原子催化剂制备时,可根据单次产量及铁单原子负载量(均为质量分数)的需要,将铝粉质量在 0.5~100 g 调整,将 $w(\text{Fe})$ 在 0.2%~5.0% 调整,最终实现具有不同产量(0.1~100 g)及不同铁单原子负载量(0.2%~5.0%)催化剂的可控制备。

以 10 g $w(\text{Fe})$ 为 0.2% 的单原子催化剂的制备方法为例:称取 0.059 6 g 十二羰基三铁置于 150 mL 茄形烧瓶中,向烧瓶中加入 50 mL 无水乙醇,超声分散 30 min 后获得均匀溶液。称取 10 g 铝粉置于上述溶液中,超声分散 30 min 后,于 25 °C 下搅拌 24 h。采用旋转蒸发方法,于 60 °C 和 120 r/min 条件下,去除溶剂,得到的灰色固体于 60 °C 干燥 10 h 后,进行充分研磨成粉末。使用真空石英管风管机和石英管对粉末进行封管,然后将密封的石英管置于管式炉中,

在 Ar 氛围中以 $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 并保持 1 h , 冷却降温后, 离心洗涤 3 次并烘干, 最终得到 10 g 铁理论质量分数为 0.2% 的单原子催化剂($0.2\text{Fe}_1/\text{Al}$)。

以 $50\text{ g } w(\text{Fe})$ 为 5.0% 的单原子催化剂的制备方法为例: 称取 7.45 g 十二羰基三铁置于 1 L 茄形烧瓶中, 向烧瓶中加入 250 mL 无水乙醇, 超声分散 30 min 后获得均匀溶液。称取 50 g 铝粉置于上述溶液中, 超声分散 30 min 后, 于 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下搅拌 24 h 。其余步骤同上, 得到 50 g 铁理论质量分数为 5% 的单原子催化剂($5.0\text{Fe}_1/\text{Al}$)。

1.3 样品表征

采用德国 Bruker-D8 Advance X 射线衍射仪 (XRD) 分析各样品的晶体结构。采用捷克 TESCAN CLARA 场发射扫描电子显微镜 (SEM) 和英国 Oxford Xplore 能谱 (EDS), 研究样品的形貌和微观结构。采用美国 Thermo Fisher Scientific-Titan ETEM G2 80-300 球差校正扫描透射电子显微镜 (AC-STEM), 观察催化剂表面负载金属单原子分布情况。采用美国 Thermo Scientific ESCALAB Xi+ X 射线光电子能谱 (XPS) 分析仪, 分析样品的表面元素状态。采用 PTX-FA300 电子分析天平 (精度为 10^{-4}), 称量实际制得催化剂的产量。采用新加坡同步辐射吸收谱, 测试催化剂的 X 射线吸收精细结构谱 (XAFS), 确定催化剂表面负载金属之间结合情况。采用美国 TA-SDT650 同步热分析测试仪 (TG-DSC), 测定各样品的热反应性能。采用美国 Aglient-5110 电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-OES), 测定催化剂中 Fe 元素和 Al 元素的实际含量。

1.4 理论计算方法

采用 VASP (Vienna Ab initio Simulation Package) 软件, 利用 PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) 函数, 通过广义梯度近似 (GGA) 进行了密度泛函理论 (DFT) 计算。选择投影增强波 (PAW) 方法来描述离子核, 并使用动能截止值为 450 eV 的平面波基组来考虑价电子。在力收敛小于 $0.05\text{ eV}/\text{\AA}$ 的情况下进行几何优化。在计算 $\text{Al}(111)$ 表面时, 底部的原子是固定状态, 在计算无定形 Al_2O_3 表面时, 所有原子都是松弛状态。吸附能 (ΔE) 为模型的总能量减去表面的能量以及金属体中每个原子的能量。

1.5 热催化分解性能实验

采用德国 NETZSCH 200 F3 差示扫描量热仪 (DSC), 测试未改性微米级铝粉及催化剂对 TKX-50

的热分解催化性能, 测试温度范围为室温至 $350\text{ }^{\circ}\text{C}$, 升温速率为 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

2 结果与讨论

2.1 材料表征

在单原子催化剂合成过程中, 催化剂表面的金属组分在高负载量下容易形成团簇, 因此本文选择具有最高负载量的单原子催化剂 $5.0\text{Fe}_1/\text{Al}$ 进行相关表征。使用 XRD 分析了未改性铝粉以及 CVT 法所制备催化剂的晶体结构, 未改性微米级铝粉和 Fe_1/Al 催化剂的 XRD 测试图谱如图 1 所示, 其中 ICDD No. 85-1327 为铝面心立方结构的标准衍射图谱。

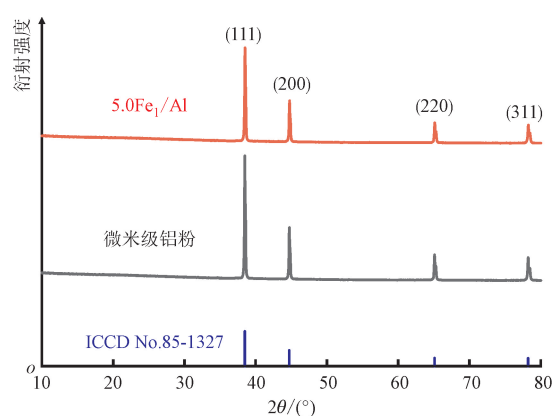
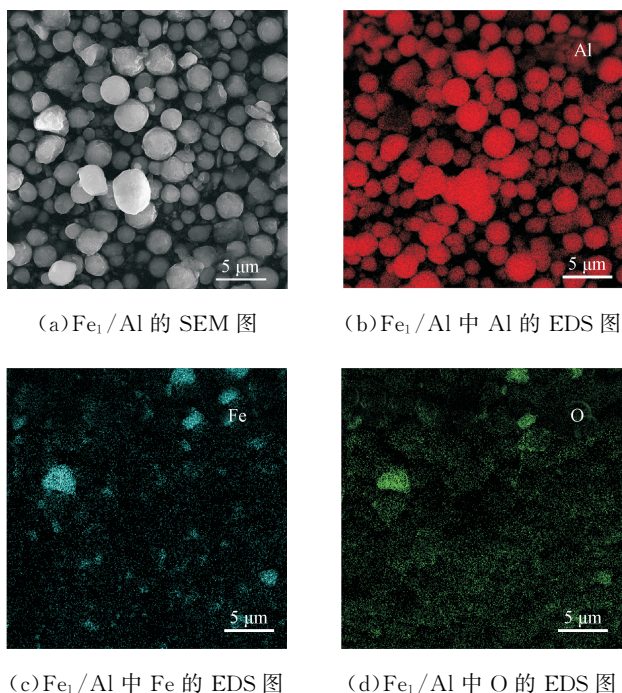


图 1 Fe_1/Al 单原子催化剂与未改性微米级铝粉的 XRD 图

Fig. 1 XRD diagram of Fe_1/Al single-atom catalysts and unmodified micron-sized aluminum powder

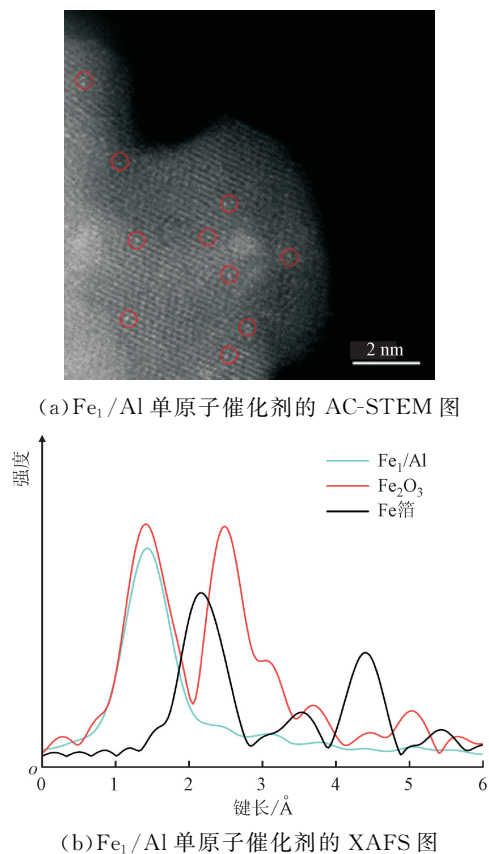
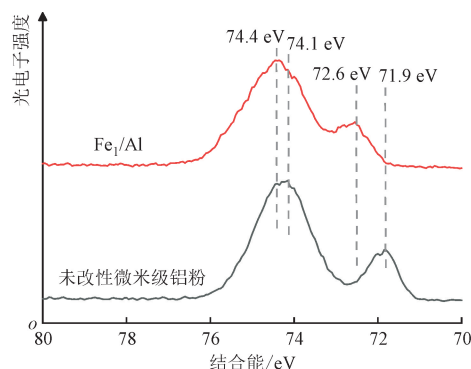
未改性微米级铝粉的主要衍射峰位于 38.5° 、 44.7° 、 65.1° 和 78.2° , 这与铝面心立方结构的标准衍射图谱非常符合^[27]。在 Fe_1/Al 催化剂的 XRD 图谱中, 同样存在属于微米级铝粉载体的衍射峰, 证明其主要暴露晶面同样为 Al 的 (111)、(200)、(220) 和 (311), 且没有发现 Fe 纳米颗粒及 Fe 氧化物的相关衍射峰。这说明了在使用 CVT 法制备的催化剂表面 Fe 物种具有很高的分散度。

采用 SEM 对微米级铝粉及单原子催化剂的形貌和微观结构进行了研究。图 2 为 Fe_1/Al 单原子催化剂的 SEM 图, 观察到负载的 Fe 在铝粉表面呈现出均匀分散状态。为了进一步确定 Fe 在铝粉表面的状态, 采用 AC-STEM 对 Fe_1/Al 的形貌和微观结构进行了研究。如图 3(a) 所示, Fe 在微米级铝粉载体表面分布的十分均匀, 并且主要以单原子形态存在。

图2 Fe_1/Al 单原子催化剂的 SEM 图和 EDS 图Fig. 2 SEM image and EDS image of Fe_1/Al single-atom catalysts

采用 XAFS, 分析了 Fe_1/Al 催化剂中铁元素在铝粉表面的状态。如图 3(b) 所示, Fe_1/Al 催化剂的同步辐射数据显示, 在 $2.57 \text{ \AA}$ 附近没有发现 $\text{Fe}-\text{Fe}$ 键, 这证明 Fe 在铝粉表面主要以单原子形式存在, 没有形成 Fe 团簇或 Fe 颗粒^[28]。此外, 除大部分 Fe 单原子外, 还发现少量 Fe 氧化物团簇的存在。结合 AC-STEM 和 XAFS 结果, 可以确定 CVT 法制备的 Fe_1/Al 表面 Fe 物种呈现出原子级别的高度分散。

采用 XPS 研究了微米级铝粉及 Fe_1/Al 单原子催化剂表面物种的元素状态。微米级铝粉和 Fe_1/Al 上的 $\text{Al } 2p$ XPS 的谱如图 4 所示, 其中结合能位于 72.6 和 71.9 eV 处的峰可分配给 Al 单质, 而结合能位于 74.4 和 74.1 eV 处的峰可分配给 Al_2O_3 中的 $\text{Al}-\text{O}$ 键。这说明微米级铝粉及 Fe_1/Al 表面均含有铝的氧化物^[12,29]。相对于微米级铝粉, Fe_1/Al 单原子催化剂中 Al 单质和 Al_2O_3 的 $\text{Al } 2p$ 结合能分别向高处增加了 0.7 和 0.3 eV 。这表明负载的 Fe 和载体产生了相互作用, 载体中 Al 的电子向负载的 Fe 发生了一定程度的转移^[30-31]。载体和金属单原子之间的电子转移可能有利于提高催化剂对含能分子及其反应中间体的吸附和活化能力, 从而提高了催化剂对含能分子的反应活性。

图3 Fe_1/Al 单原子催化剂的 AC-STEM 图和 XAFS 图
Fig. 3 AC-STEM image and XAFS diagram of Fe_1/Al single-atom catalysts图4 Fe_1/Al 单原子催化剂与未改性微米级铝粉的 XPS 图
Fig. 4 XPS spectrogram of Fe_1/Al single-atom catalysts and unmodified micron-sized aluminum powder

通过 ICP-OES 测定了具有不同 Fe 理论负载量的单原子催化剂中 Fe 元素和 Al 元素的实际含量。测定结果如表 1 所示, 在理论负载量为 0.2% 和 5.0% 的单原子催化剂中, Fe 的实际质量分数分别为 0.19% 和 5.41% , 与理论负载量基本保持一致。目前关于单原子催化剂的报道中, 大部分单原子负载量都比较低(质量分数小于等于 0.5%), 并且常

规方法较难完成高于 2.0% 负载量的单原子催化剂合成^[32-33]。在规模化可控制备方面,大多数报道也集中于克级,较少能实现十克级以上的生产^[21, 34]。在本研究中,通过 ICP-OES 和分析天平证明,CVT 法可实现具有不同 Fe 负载量(0.2%~5.0%)单原子催化剂的可控制备,并且可实现单原子催化剂的百克级生产。

表 1 两种单原子催化剂的 ICP 测试结果

Table 1 ICP test results of two single-atom catalysts

催化剂	$w(\text{Fe})/\%$	$w(\text{Al})/\%$
0.2Fe ₁ /Al	0.19	98.60
5.0Fe ₁ /Al	5.41	90.80

采用实验表征与理论计算相结合的方法,通过理论计算,确定微米级铝粉负载 Fe 单原子后的理论结构模型。由于微米级铝粉表面存在一层氧化铝薄膜,故在计算时同时选择了 Al(111)载体和无定形 Al₂O₃ 载体。采用第一性原理,基于 DFT 计算了 Al(111)载体和无定形 Al₂O₃ 载体分别与铁原子的吸附能。从图 5 中可以看出,不同的载体结构与 Fe 原子的结合方式有所不同,Fe 原子在 Al(111)载体和无定形 Al₂O₃ 载体上的吸附能 ΔE 分别为 1.945 和 2.818 eV。

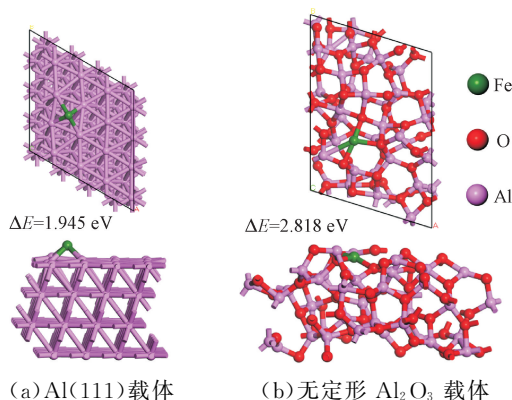


图 5 Fe₁/Al 单原子催化剂的 DFT 模拟图

Fig. 5 DFT simulation diagram of Fe₁/Al single-atom catalysts

2.2 热反应活性分析

采用 TG-DSC 同步热分析方法,研究了未改性铝粉与系列 Fe₁/Al 单原子催化剂的热反应性能。测试气体为空气,测试温度范围为室温至 1 200 ℃,升温速率为 20 ℃/min。未改性微米级铝粉和具有不同 Fe 负载量的 Fe₁/Al 在空气下的 DSC 曲线如图 6 所示。未改性微米级铝粉及系列单原子催化剂在位于 660 ℃附近均出现一个吸热峰,此处对应铝粉的吸热熔化,965.5~1 072.6 ℃处的放热峰则对应了未改性铝粉及系列单原子催化剂的铝热反应放

热^[13]。未经改性的微米级铝粉的反应放热峰温为 1 072.6 ℃,而 $w(\text{Fe})$ 为 1.0%、2.0%、3.0% 和 5.0% 的单原子催化剂热反应的放热峰温则分别提前至 1 011.9、998.3、982.5 和 965.5 ℃。这表明催化剂中 Fe 含量与材料热反应性能之间存在正相关关系,随着单原子催化剂中 Fe 负载量的增加,铝热反应的放热峰温也逐渐提前,这说明 CVT 法负载 Fe 单原子的改性方法能够有效提升铝粉的热反应性能。

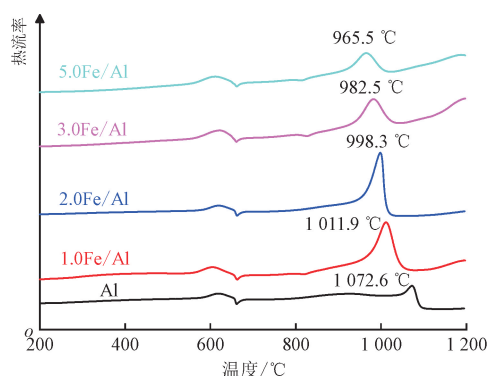


图 6 未改性微米级铝粉与系列 Fe₁/Al 单原子催化剂的 TG-DSC 图

Fig. 6 TG-DSC diagram of unmodified micron-sized aluminum powder and series Fe₁/Al single-atom catalysts

2.3 单原子催化剂对 TKX-50 的热分解催化性能分析

1,1'-二羟基-5,5'-联四唑羟胺盐(TKX-50)作为一种典型含能分子,具有密度高、能量高、爆速高、热稳定性高、撞击感度低、摩擦感度低、成本相对低廉等优点,在火炸药、固体推进剂等材料中具有广阔的应用前景^[35-36]。采用差示扫描量热法(DSC),探究了未改性微米级铝粉、 $w(\text{Fe})$ 为 2.0% 及 5.0% 的 Fe₁/Al 催化剂对 TKX-50 的热分解催化性能。TKX-50 的 DSC 测试曲线如图 7 所示,TKX-50 表现出两个连续的放热阶段,TKX-50 的热分解的峰值温度分别为 239.2 和 296.2 ℃。TKX-50 的热分解主要包括质子转移、羟胺分解、四唑环的断裂以及 N₂ 和水等稳定产物的形成,其中羟胺的分解对应于 DSC 曲线的第 1 个放热阶段,含氮中间体的分解对应于 TKX-50 的第 2 个放热阶段^[36-37]。

为了研究单原子催化剂 Fe₁/Al 对 TKX-50 的催化作用,向 TKX-50 中分别加入了未改性微米级铝粉、 $w(\text{Fe})$ 为 2.0% 及 5.0% 的 Fe₁/Al 催化剂,随着未改性微米级铝粉及单原子催化剂的加入,TKX-50 热分解的两个主要放热峰均向低温方向移动,这表明 3 种材料对 TKX-50 均有一定的催化作用。

未改性微米级铝粉的测试曲线如图 7 所示, TKX-50 在第 1 阶段的主要放热峰提前至了 231.1 °C, 第 2 阶段的主要放热峰则分为了 248.2 °C 处的第 1 放热峰和 275.5 °C 处的第 2 放热峰。对于 $w(\text{Fe})$ 为 2.0% 的单原子催化剂, TKX-50 在第 1 阶段的主要放热峰进一步提前至了 211.3 °C, 第 2 阶段的放热峰则提前至了 238.7 °C 和 269.4 °C, 其中位于 269.4 °C 处的第 2 放热峰进一步减小。而对于 $w(\text{Fe})$ 为 5.0% 的单原子催化剂, TKX-50 在第一阶段的主要放热峰提前至了 211.8 °C, 第 2 阶段的主要放热峰则提前至了 236.4 °C, 且不再出现第 2 放热峰, 这表明 $w(\text{Fe})$ 为 5.0% 的 Fe_1/Al 催化剂对 TKX-50 的热分解表现出最佳的催化作用。

通过对比可以发现, Fe 单原子的改性可以有效提高催化剂对 TKX-50 的热分解效果, 并且 Fe 含量的提升对第 2 阶段的放热过程有着更为明显的催化效果。这可能是在 $w(\text{Fe})$ 为 5.0% 的情况下, 微米级铝粉表面具有的更多的 Fe 单原子活性中心, 能够与含氮中间体进行更充分、更完全的反应, 从而加速 TKX-50 的分解^[38-39]。在相同测试条件下, Fe_1/Al 催化剂对 TKX-50 的热催化分解效果优于文献中报道的 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{rGO}$ (第一阶段的热分解峰温为 215.2 °C), 与球形纳米 Fe_2O_3 和 FeCo_2O_4 的催化效果相近 (第 1 阶段的热分解峰温分别为 210.5 °C 和 210.4 °C)^[37-39]。本文所用的催化剂中 $w(\text{Fe})$ 仅为 2.0% 与 5.0%, 远低于上述文献中报道的催化剂的 Fe 含量, 这印证了单原子催化剂在反应中有着极高的原子利用效率, 负载的金属活性组分可以实现最大化的利用^[40]。

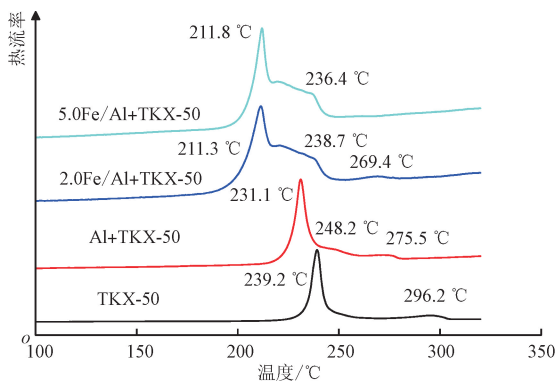


图 7 TKX-50 在不同测试条件下的 DSC 图

Fig. 7 DSC diagram of TKX-50 under different test conditions

2.4 铁单原子催化剂的制备成本评估

为评估微米级铝粉负载铁单原子燃烧催化剂实施规模化生产的所面临的成本问题, 如表 2 所示, 本

文对单原子催化剂制备过程中所需的应用成本进行了初步分析。以本文所开发的 $w(\text{Fe})$ 为 5.0% 的催化剂为例, 总成本约为 3 097 元/kg。目前, 微米级铝粉及相关材料主要应用于固体推进剂、火炸药等含能材料领域, 鉴于其所可能涉及到的国防军工及航空航天等行业的特殊性, 本文所制备的单原子催化剂的规模化生产虽具有一定的可行性, 后续还需更多方面的论证、测试与评估。因此, 本文中对 CVT 法制备铁单原子催化剂的成本评估可提供一定的参考意义。

表 2 5.0 Fe_1/Al 催化剂应用成本分析

Table 2 Cost analysis of 5.0 Fe_1/Al catalyst application

原料	单价	每千克生产 使用量	成本/ (元 · kg ⁻¹)
十二羰基三铁	18 000 元/kg	0.158 kg	2 844
微米级铝粉	40 元/kg	1 kg	40
无水乙醇	6.5 元/kg	2 kg	13
石英管	10 元/根	20 根	200

3 结 论

本文合成并分析表征了微米级铝粉为载体的铁单原子催化剂 Fe_1/Al , 同时测定了系列 Fe_1/Al 的热反应性能及其对典型含能分子 TKX-50 的热分解催化效果。AC-STEM 及 XAFS 等分析测试结果表明, 基于 CVT 法制备的 Fe_1/Al 催化剂表面 Fe 物种呈现出原子级别的高度分散, 且没有发现 Fe—Fe 键。本方法可在单原子催化剂中 Fe 单原子的含量及催化剂的产量等方面实现可控制备。TG-DSC 等测试表明, Fe 单原子的负载有效地提升了材料的热反应性能, 且热反应性能的提升与 Fe 负载量呈现正相关关系。催化剂对典型含能分子 TKX-50 的热催化分解测试结果也表明, 本文所制备单原子催化剂的催化性能较未改性铝粉表现出显著提升, 5.0 Fe_1/Al 对 TKX-50 拥有最佳的催化效果。本文成功实现了微米级铝粉为载体的单原子燃烧催化剂的可控制备, 同时为微米级铝粉燃烧催化剂的改性及单原子催化剂的制备提供了新的方法与见解。

参考文献:

- [1] 查明霞, 马振叶, 徐娟, 等. 液相化学法制备纳米铝粉及其表征 [J]. 兵工学报, 2014, 35(10): 1575-1580.
ZHA Mingxia, MA Zhenye, XU Juan, et al. Preparation

- tion of aluminum nanoparticles by liquid chemical method and their characterization [J]. *Acta Armamentarii*, 2014, 35(10): 1575-1580.
- [2] 姜一帆, 于宪峰, 李辉, 等. 双层核壳结构 Al/PVDF/MO 亚稳态分子间复合物的制备、表征及其热反应特性研究 [J]. *火炸药学报*, 2022, 45(4): 494-503.
JIANG Yifan, YU Xianfeng, LI Hui, et al. Preparation, characterization and thermal reactivity of Al/PVDF/MO metastable intermolecular composites with double core-shell structure [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2022, 45(4): 494-503.
- [3] 庞维强, DE LUCA L, 樊学忠, 等. 高活性铝粉的改性及在化学推进剂中燃烧团聚研究进展 [J]. *固体火箭技术*, 2019, 42(1): 42-53.
PANG Weiqiang, DE LUCA L, FAN Xuezhong, et al. Progress on modification of high active aluminum powder and combustion agglomeration in chemical propellants [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2019, 42(1): 42-53.
- [4] 程志鹏, 何晓兴. 纳米铝燃料研究进展 [J]. *固体火箭技术*, 2017, 40(4): 437-442.
CHENG Zhipeng, HE Xiaoxing. Research progress of nano aluminum fuel [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2017, 40(4): 437-442.
- [5] 郭学永, 周近强, 李洪亮, 等. 含氟高分子材料包覆铝核壳材料研究进展 [J]. *兵工学报*, 2024, 45(5): 1534-1546.
GUO Xueyong, ZHOU Jinqiang, LI Hongliang, et al. Research progress of aluminum core-shell materials coated with fluorine-containing polymer materials [J]. *Acta Armamentarii*, 2024, 45(5): 1534-1546.
- [6] 姜艾锋. 微纳结构铝基高能燃料的制备与燃烧性能 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2020.
- [7] 敖文, 刘佩进, 吕翔, 等. 固体推进剂燃烧过程铝团聚研究进展 [J]. *宇航学报*, 2016, 37(4): 371-380.
AO Wen, LIU Peijin, LYU Xiang, et al. Review of aluminum agglomeration during the combustion of solid propellants [J]. *Journal of Astronautics*, 2016, 37(4): 371-380.
- [8] 闫涛, 任慧, 马爱娥, 等. 氟橡胶包覆层对纳米铝粉性能的影响研究 [J]. *兵工学报*, 2019, 40(8): 1611-1617.
YAN Tao, REN Hui, MA Ai'e, et al. Effect of fluororubber coating on the properties of nano-aluminum powders [J]. *Acta Armamentarii*, 2019, 40(8): 1611-1617.
- [9] 王鹏, 闫涛, 刘平安. 纳米铝粉的可控制备及表面包覆研究进展 [J]. *火炸药学报*, 2024, 47(10): 870-880.
- WANG Peng, YAN Tao, LIU Pingan. Research progress on preparation and surface modification of nano-aluminum powder in energetic materials [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2024, 47(10): 870-880.
- [10] SUN Xu, SONG Xiuduo, YUAN Zhifeng, et al. High performance nAl@CuO core-shell particles with improved combustion efficiency and the effect of interfacial layers on combustion [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 942: 168879.
- [11] ZHAO Ningning, HE Cuicui, LIU Jianbing, et al. Dependence of catalytic properties of Al/Fe₂O₃ thermite on morphology of Fe₂O₃ particles in combustion reactions [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2014, 219: 67-73.
- [12] 朱一举, 姜一帆, 周文静, 等. CuO/Al 复合粒子的结构与性能研究 [J]. *火工品*, 2022(3): 58-61.
ZHU Yiju, JIANG Yifan, ZHOU Wenjing, et al. Research on structure and properties of CuO/Al composite particles [J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 2022(3): 58-61.
- [13] 王毅, 姜炜, 程志鹏, 等. 核壳结构 Ni(Cu, Co)/Al 微纳米复合粒子的制备及其与 Fe₂O₃ 的热反应性能表征 [J]. *稀有金属材料与工程*, 2008, 37(7): 1197-1200.
WANG Yi, JIANG Wei, CHENG Zhipeng, et al. Preparation of core-shell Ni(Cu, Co)/Al micron-nano composites and characteristics of thermite reactions with Fe₂O₃ [J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2008, 37(7): 1197-1200.
- [14] QIAO Botao, WANG Aiqin, YANG Xiaofeng, et al. Single-atom catalysis of CO oxidation using Pt₁/FeO_x [J]. *Nature Chemistry*, 2011, 3(8): 634-641.
- [15] MITCHELL S, PÉREZ-RAMÍREZ J. Single atom catalysis: a decade of stunning progress and the promise for a bright future [J]. *Nature Communications*, 2020, 11(1): 4302.
- [16] LI Xuning, YANG Xiaofeng, ZHANG Junming, et al. In situ/operando techniques for characterization of single-atom catalysts [J]. *ACS Catalysis*, 2019, 9(3): 2521-2531.
- [17] 李庆贺, 乔波涛, 张涛. 单原子催化中的凝聚态化学 [J]. *化学进展*, 2023, 35(6): 821-838.
LI Qinghe, QIAO Botao, ZHANG Tao. Condensed matter chemistry in single-atom catalysis [J]. *Progress in Chemistry*, 2023, 35(6): 821-838.
- [18] CHEN Fang, JIANG Xunzhu, ZHANG Leilei, et al.

- Single-atom catalysis: bridging the homo-and heterogeneous catalysis [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2018, 39(5): 893-898.
- [19] WANG Sikai, MIN Xiangting, QIAO Botao, et al. Single-atom catalysts: in search of the holy grails in catalysis [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2023, 52: 1-13.
- [20] SUN Qian, JIA Chen, ZHAO Yong, et al. Single atom-based catalysts for electrochemical CO₂ reduction [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2022, 43 (7): 1547-1597.
- [21] 张浩, 王子悦, 程钰洁, 等. 单原子催化剂规模化制备的研究进展 [J]. 化工学报, 2023, 74(1): 276-289. ZHANG Hao, WANG Ziyue, CHENG Yujie, et al. Progress in the mass production of single-atom catalysts [J]. CIESC Journal, 2023, 74(1): 276-289.
- [22] 马春路, 孙艳芳, 吕宏虹, 等. 单原子催化剂在电催化还原 CO₂ 中的应用进展 [J]. 功能材料, 2021, 52 (11): 11052-11061. MA Chunlu, SUN Yanfang, LYU Honghong, et al. Application of single atom catalysts in electrocatalytic reduction of CO₂ [J]. Journal of Functional Materials, 2021, 52(11): 11052-11061.
- [23] MA Wei, WAN Hao, ZHANG Lili, et al. Single-atom catalysts for electrochemical energy storage and conversion [J]. Journal of Energy Chemistry, 2021, 63: 170-194.
- [24] DENG Ziwei, LIU Yue, LIN Jie, et al. Rational design and energy catalytic application of high-loading single-atom catalysts [J]. Rare Metals, 2024, 43 (10): 4844-4866.
- [25] SHEN Mengxia, QI Jiale, GAO Kun, et al. Chemical vapor deposition strategy for inserting atomic FeN₄ sites into 3D porous honeycomb carbon aerogels as oxygen reduction reaction catalysts in high-performance Zn-air batteries [J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 464: 142719.
- [26] TIAN Jiachen, ZHU Youqi, YAO Xiuyun, et al. Chemical vapor deposition towards atomically dispersed iron catalysts for efficient oxygen reduction [J]. Journal of Materials Chemistry: A, 2023, 11 (10): 5288-5295.
- [27] 赵宁宁, 贺翠翠, 刘健冰, 等. 超级铝热剂 Al/Fe₂O₃ 的制备、表征及对环三亚甲基三硝胺热分解的影响 [J]. 物理化学学报, 2013, 29(12): 2498-2504. ZHAO Ningning, HE Cuicui, LIU Jianbing, et al. Preparation and characterization of superthermite Al/Fe₂O₃ and its effect on thermal decomposition of cyclo-trimethylene trinitramine [J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2013, 29(12): 2498-2504.
- [28] ZHENG Jianwei, LEBEDEV K, WU S, et al. High loading of transition metal single atoms on chalcogenide catalysts [J]. Journal of the American Chemical Society, 2021, 143(21): 7979-7990.
- [29] MA Mudi, YANG Rui, HE Chi, et al. Pd-based catalysts promoted by hierarchical porous Al₂O₃ and ZnO microsphere supports/coatings for ethyl acetate highly active and stable destruction [J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 401: 123281.
- [30] YU Xiaogang, LI Guomin, TAO Shenghui, et al. Single-atom Fe catalyst for catalytic ethane dehydrogenation to ethylene [J]. ChemCatChem, 2023, 15(11): e202201612.
- [31] LIU Xiaoyu, XING Chuanshun, YANG Fan, et al. Strong interaction over Ru/defects-rich aluminium oxide boosts photothermal CO₂ methanation via micro-channel flow-type system [J]. Advanced Energy Materials, 2022, 12(31): 2201009.
- [32] HAI Xiao, XI Shibo, MITCHELL S, et al. Scalable two-step annealing method for preparing ultra-high-density single-atom catalyst libraries [J]. Nature Nanotechnology, 2022, 17(2): 174-181.
- [33] LI Hongliang, WANG Liangbing, DAI Yizhou, et al. Synergetic interaction between neighbouring platinum monomers in CO₂ hydrogenation [J]. Nature Nanotechnology, 2018, 13(5): 411-417.
- [34] HU Yifan, LI Hongxuan, LI Zesheng, et al. Progress in batch preparation of single-atom catalysts and application in sustainable synthesis of fine chemicals [J]. Green Chemistry, 2021, 23(22): 8754-8794.
- [35] 张军梅, 赵海霞, 马宇莹, 等. TKX-50 分解自催化特性鉴别及热安全性研究 [J]. 中北大学学报(自然科学版), 2022, 43(5): 448-453. ZHANG Junmei, ZHAO Haixia, MA Yuying, et al. Study on autocatalytic decomposition characteristics and thermal safety of TKX-50 [J]. Journal of North University of China (Natural Science Edition), 2022, 43(5): 448-453.
- [36] 余一, 张蕾, 姜胜利, 等. TKX-50 热分解氮气形成机理的分子动力学模拟 [J]. 含能材料, 2018, 26(1): 75-79. YU Yi, ZHANG Lei, JIANG Shengli, et al. Molecular simulation on the nitrogen generation in thermal decomposition of TKX-50 [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2018, 26(1): 75-79.
- [37] 翟安琪, 赵海霞, 张军梅, 等. FeCo₂O₄ 催化 TKX-50

的分解特性及其热力学分析 [J]. 中北大学学报(自然科学版), 2024, 45(3): 372-382.

ZHAI Anqi, ZHAO Haixia, ZHANG Junmei, et al. Catalytic decomposition characteristics and thermodynamic analysis of TKX-50 by FeCo_2O_4 [J]. Journal of North University of China(Natural Science Edition), 2024, 45(3): 372-382.

- [38] ZHANG Ming, ZHAO Fengqi, YANG Yanjing, et al. Shape-dependent catalytic activity of nano- Fe_2O_3 on the thermal decomposition of TKX-50 [J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2020, 36(6): 1904027.

- [39] 张建侃, 赵凤起, 徐司雨, 等. 两种 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{rGO}$ 纳米

复合物的制备及其对 TKX-50 热分解的影响 [J]. 含能材料, 2017, 25(7): 564-569.

ZHANG Jiankan, ZHAO Fengqi, XU Siyu, et al. Preparation of $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{rGO}$ nanocomposites and their effect on the thermal decomposition of TKX-50 [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2017, 25(7): 564-569.

- [40] LUO Jiahui, WATERHOUSE G I N, PENG Lishan, et al. Recent progress in high-loading single-atom catalysts and their applications [J]. Industrial Chemistry & Materials, 2023, 1(4): 486-500.

(编辑 杜秀杰)