

文章编号:1006-9941(2020)06-0544-08

蜂窝状 ZnCo_2O_4 的制备及对 AP 和 CL-20 热分解行为的影响

李瑶瑶¹,张婷¹,李翠翠¹,王伟²,庞爱民²,郭兆琦¹,马海霞¹

(1. 西北大学化工学院, 陕西 西安 710069; 2. 湖北航天化学技术研究所航天化学动力技术重点实验室, 湖北 襄阳 441003)

摘要: 为了研究双金属氧化物在固体推进剂中的催化性能,采用溶剂热法及热退火工艺成功制备出在镍泡沫(NF)上生长的蜂窝状 ZnCo_2O_4 (honeycombs ZnCo_2O_4 , ZnCo_2O_4 (HCs)),并通过X射线粉末衍射(XRD),X射线光电子能谱仪(XPS),傅里叶红外光谱仪(FT-IR),扫描电子显微镜(SEM)及 N_2 吸附-脱附测试对其物相组成和形貌结构进行了表征分析。采用差示扫描量热法(DSC)研究了制备的 ZnCo_2O_4 (HCs)对高氯酸铵(AP)和六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)的催化性能。结果表明,当 ZnCo_2O_4 (HCs)用量为20%时, ZnCo_2O_4 (HCs)/AP 和 ZnCo_2O_4 (HCs)/CL-20 最低热分解峰温,分别为 575.01, 521.55 K。与纯 AP 和 CL-20 相比, ZnCo_2O_4 (HCs)/AP 和 ZnCo_2O_4 (HCs)/CL-20 复合物的放热分解峰温分别提前了 101.87, 3.73 K,热分析动力学计算表明它们的表现活化能分别降低了 17.88, 6.23 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。与文献报道的纳米微晶状(NCs)、纳米线状(NWs)及纳米球状(NSs) ZnCo_2O_4 相比,蜂窝状 ZnCo_2O_4 呈现出良好的催化活性,这可归因于 ZnCo_2O_4 (HCs)的多孔结构和大比表面积,能够为热分解反应提供丰富的活性位点。

关键词: 溶剂热法;镍泡沫;蜂窝状 ZnCo_2O_4 ;DSC;热分析动力学**中图分类号:** TJ55; O62**文献标志码:** A**DOI:**10.11943/CJEM2019165

1 引言

高氯酸铵(AP)和六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)是复合固体推进剂中广泛使用的氧化剂,其热分解特性直接影响着固体推进剂的燃烧性能^[1]。降低固体推进剂中氧化剂的热分解温度和表现活化能可以有效缩短固体推进剂的点火延迟时间,提高燃烧速率^[2-3]。燃烧催化剂是固体推进剂中重要的燃速调节剂,其用量少且效果显著。添加燃烧催化剂可以有效降低固体推进剂的热分解温度及活化能。迄今为止,单一金属氧化物作为燃烧催化剂已有大量的研究报道,如 NiO , CuO , MgO , Co_3O_4 和 MnO_2 等^[4-8]。近年来,复合金属氧化物(含有两种或更多种阳离子)由于其特殊的八面体结构,良好的化学稳定性和多种金属之间的协同效应,在光电材料、磁性材料和光催化等许多领域较单一金属氧化物表现出更加

优异的催化性能^[9-12]。钴酸盐类金属氧化物(MCo_2O_4 , $\text{M}=\text{Mg}, \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Zn}$ 等)已被证明具有良好的电催化活性^[13-14],在过渡金属中, Zn 和 Co 由于含量丰富、廉价易得和环境友好已被广泛应用于各种材料中。其中,在含能材料催化领域, ZnCo_2O_4 作为催化剂的催化行为受到越来越多的关注。相关文献^[15-17]报道表明共沉淀法、绿色合成法及无软/硬模板的热退火工艺制备的 ZnCo_2O_4 纳米微晶(NCs)、纳米球(NSs)及纳米线(NWs)催化 AP 均表现出良好的催化活性。然而蜂窝状 ZnCo_2O_4 (honeycombs ZnCo_2O_4 , ZnCo_2O_4 (HCs)) 对 AP 及 CL-20 的催化热分解行为未见报道。

本研究将镍泡沫(NF)作为金属氧化物生长的载体制备了蜂窝状 ZnCo_2O_4 ,研究了其对 AP 和 CL-20 热分解行为的影响,确定了 ZnCo_2O_4 催化 AP 和 CL-20 的最佳用量。另外还制备了纳米微晶状、纳米线状及纳米球状的 ZnCo_2O_4 , 并比较研究了所制备的这四种不同形貌的 ZnCo_2O_4 对 AP 和 CL-20 的催化活性。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

六水合硝酸锌($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 分析纯, 99.0%),天津市科密欧化学试剂有限公司;六水合硝

收稿日期:2019-06-12;修回日期:2020-01-29

网络出版日期:2020-03-02

基金项目:国家自然科学基金(21673179, 21373161);航天化学动力技术重点实验室基金项目(STACPL320181B03-2)

作者简介:李瑶瑶(1994-),硕士研究生,主要从事纳米含能材料。
e-mail:287086750@qq.com

通信联系人:马海霞(1974-),教授,博士生导师,从事含能材料的合成、热力学性能及其量子化学研究。e-mail:mahx@nwu.edu.cn

引用本文:李瑶瑶,张婷,李翠翠,等.蜂窝状 ZnCo_2O_4 的制备及对 AP 和 CL-20 热分解行为的影响[J].含能材料,2020,28(6):544-551.LI Yao-yao, ZHANG Ting, LI Cui-cui, et al. Preparation of ZnCo_2O_4 with Honeycomb Morphology and the Effect on the Thermal Decomposition of AP and CL-20 [J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2020, 28(6):544-551.

酸钴 (Co(NO₃)₂·6H₂O, 分析纯, 98.5%), 天津市科密欧化学试剂有限公司; 氟化铵 (NH₄F, 分析纯, 96.0%), 天津市盛奥化学试剂有限公司; 尿素 (CO(NH₂)₂, 分析纯, 99.0%), 天津市北联精细化学品开发有限公司; 镍泡沫 (1.5 mm×300 mm×200 mm), 昆山嘉亿盛电子有限公司; AP, 西安近代化学研究所燃烧与爆炸技术重点实验室; 实验用水均为去离子水。

9023A 型电热鼓风干燥箱, 上海齐欣科学仪器公司; KH-100DE 超声波清洗机, 东莞市洁康超声波设备有限公司; D/MAX-3C 型 X-射线粉末衍射仪 (XRD), 日本理学 Rigaku 公司; TENSOR 27 型傅里叶变换红外光谱仪 (FT-IR), 德国 Bruker 公司; ESCALAB 250Xi X 射线光电子能谱仪 (XPS), 美国赛默飞世尔科技公司; Zeiss SIGMA 场发射扫描电子显微镜 (SEM), 德国蔡司公司; 比表面积分析仪, 美国康塔仪器公司; 差式扫描量热仪 (Q2000, TA), 美国 TA 仪器公司; 热重分析仪 (Q600, TA), 美国 TA 仪器公司。

2.2 蜂窝状 ZnCo₂O₄ 的制备

将 1 cm×2 cm 的 NF 在 6 mol·L⁻¹ 盐酸溶液中超声 10 min, 除去 NF 表面氧化层 NiO, 再用去离子水和无水乙醇冲洗数次, 最后在真空干燥箱中 60 °C 条件下干燥 12 h。

将 0.5 mmol 六水合硝酸锌 (Zn(NO₃)₂·6H₂O), 1.0 mmol 六水合硝酸钴 (Co(NO₃)₂·6H₂O), 1 mmol 氟化铵 (NH₄F) 和 2.5 mmol 尿素 (CO(NH₂)₂) 溶解在 20 mL 去离子水中并超声 10 min 得到澄清的粉色溶液。然后将溶液和 NF 一起转移到 30 mL 聚四氟乙烯衬里的不锈钢水热釜中 120 °C 下水热 6 h。温度降至室温后, 将 NF 取出, 用乙醇和去离子水分别冲洗几次后在 60 °C 下干燥, 得到颜色为粉色的前驱体。最后, 将产物在马弗炉中以 2 °C·min⁻¹ 升温速率升到 400 °C 煅烧 2 h, 以形成沉积在 NF 上的蜂窝状 ZnCo₂O₄, 记为 ZnCo₂O₄ (HCs/NF)。将从 NF 上刮下来的活性物质记为 ZnCo₂O₄ (HCs), 尖晶石结构。

此外, 按照文献 [15, 17-18] 制备了纳米微晶状 (NCs)^[15]、纳米线状 (NWs)^[17] 及纳米球状 (NSs)^[18] 的 ZnCo₂O₄ 以和本研究制备的 ZnCo₂O₄ (HCs) 作对比研究。

2.3 热分解性能测试

向 AP 或 CL-20 中加入不同质量百分数的 ZnCo₂O₄ (HCs) (1%、5%、10%、20% 及 30%) 之后研磨, 得到 ZnCo₂O₄ (HCs)/AP 及 ZnCo₂O₄ (HCs)/CL-20 复合物。采用差示扫描量热法 (DSC) 和热重/微分热重法 (TG/DTG) 对复合物进行热分析测试, 测试条件为: 氮气气氛, 流速分别为 50, 100 mL·min⁻¹。样品质量为

0.1~0.3 mg。升温速率为 5.0, 10.0, 15.0, 20.0 K·min⁻¹。

3 实验结果与讨论

3.1 XRD 分析

图 1 为不同形貌 ZnCo₂O₄ 的 XRD 结果。由图 1 可见, 在 ZnCo₂O₄ (HCs/NF) 的 XRD 曲线中, 位于 2θ=44.5°, 51.8°, 76.3° 的三个主峰分别对应于 NF 的 (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0) 晶面, 结果同文献 [19]。其中 ZnCo₂O₄ 的特征衍射峰并不明显, 是源于 Ni 骨架的衍射峰强度高, 掩盖了 ZnCo₂O₄ 的衍射峰。去除 Ni 骨架后, 将刮下来的 ZnCo₂O₄ (HCs) 进行物相表征发现, 在 2θ 角为 19.3°, 31.2°, 36.8°, 44.8°, 59.3° 及 65.2° 处的六个衍射峰, 分别与尖晶石结构 ZnCo₂O₄ (JCPDS No. 23-1390) 的 (1 1 1), (2 2 0), (3 1 1), (4 0 0), (5 1 1) 和 (4 4 0) 晶面对应, 结果同文献 [20]。另外 NCs、NWs 及 NSs 的 ZnCo₂O₄ XRD 特征峰也与 ZnCo₂O₄ 的特征峰一一对应^[15, 17-18]。在图 1 中并未检测到其他杂质峰, 表明所制备的产物具有高纯度。

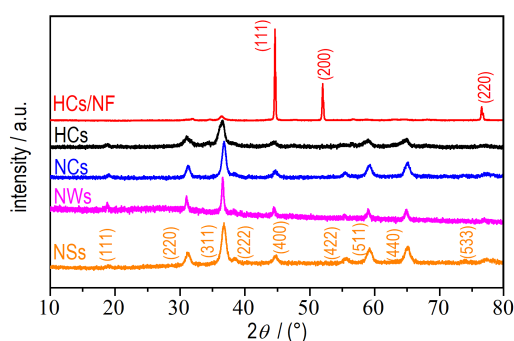


图 1 不同形貌 ZnCo₂O₄ 的 XRD 曲线

Fig.1 XRD curves of ZnCo₂O₄ with different morphologies

3.2 蜂窝状 ZnCo₂O₄ 的 FT-IR 分析

图 2 为蜂窝状 ZnCo₂O₄ 的 FT-IR 光谱, 波长范围为 1500~400 cm⁻¹。ZnCo₂O₄ 尖晶石结构属于立方晶系, 其单位晶胞由 32 个氧阴离子 O²⁻ 和 16 个钴离子 Co³⁺ 以及 8 个锌离子 Zn²⁺ 组成。ZnCo₂O₄ 尖晶石的红外光谱在

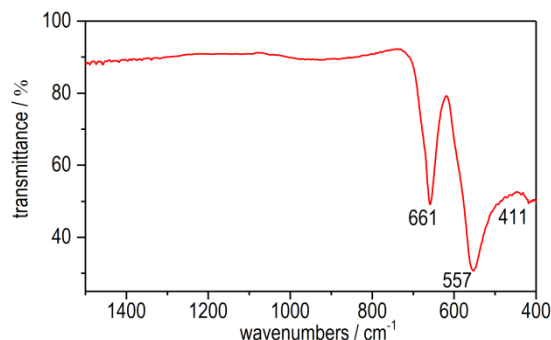


图 2 蜂窝状 ZnCo₂O₄ 的 FT-IR 光谱

Fig.2 FT-IR spectra of honeycombs ZnCo₂O₄ (ZnCo₂O₄ (HCs))

500~800 cm^{-1} 之间有2个特征吸收峰,分别位于661 cm^{-1} 和557 cm^{-1} 左右的两个强吸收峰为锌钴尖晶石的特征吸收峰,由八面体M—O键的振动引起。411 cm^{-1} 左右的弱吸收峰归属于Zn—O的振动峰。所得结果分别与文献[11,21-24]相同。

3.3 不同形貌 ZnCo_2O_4 的SEM分析

图3是不同形貌 ZnCo_2O_4 的SEM图,其中图3a为 ZnCo_2O_4 (HCs/NF) 的SEM图,由图3a可见,在NF上生长的 ZnCo_2O_4 呈规则的蜂窝状结构,均匀地覆盖在NF表面。图3b为刮下来的 ZnCo_2O_4 (HCs) 粉末的SEM图,其表面仍保持规则有序的微米级大孔蜂窝状结构,这一结构为含能组分热分解提供更多可参与反应的活性位点。图3e、图3f及图3g分别为纳米微晶状、线状和球状 ZnCo_2O_4 , 其形貌与颗粒尺寸均与文献[15,17-18]报道一致。

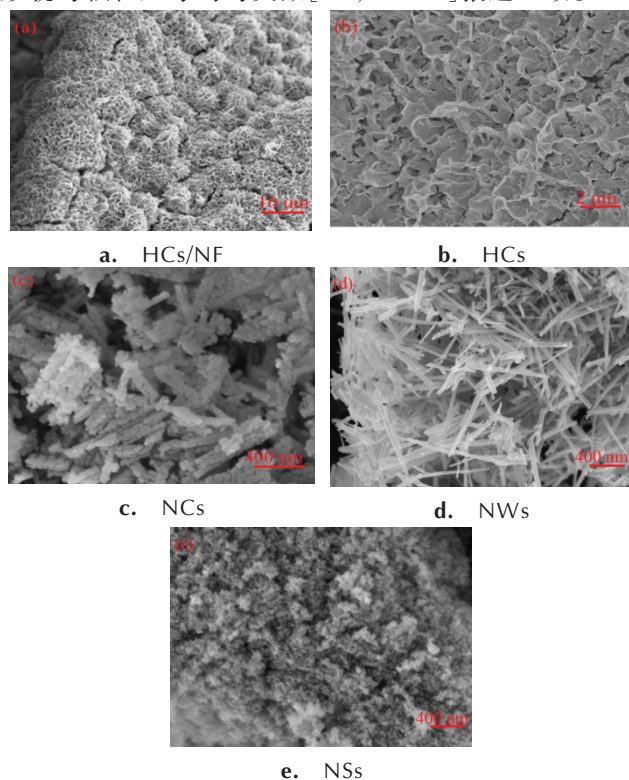


图3 不同形貌 ZnCo_2O_4 的SEM图

Fig. 3 SEM images of ZnCo_2O_4 with different morphologies

3.4 蜂窝状 ZnCo_2O_4 的XPS分析

图4为蜂窝状 ZnCo_2O_4 的XPS图,图4a表明样品中Zn、Co、O及C元素的存在,其中C元素的存在是由于样品暴露在大气中。图4b显示了Zn 2p的高分辨率XPS光谱,位于1043.9 eV和1020.7 eV的两个峰分别归属于Zn $2p_{1/2}$ 和Zn $2p_{3/2}$ 的自旋轨道峰。在图4c中,794.3 eV和779.9 eV分别对应于Co $2p_{1/2}$ 和Co $2p_{3/2}$ 的两个峰。O 1s的XPS光谱(图4d)显示在结合能为

529.4 eV和532.6 eV处有两个峰,分别归属于晶格氧和物理吸附水分子的氧。所得结果与文献[25,17]相同。

3.5 蜂窝状 ZnCo_2O_4 的 N_2 吸附-解吸分析

图5所示为蜂窝状 ZnCo_2O_4 的 N_2 吸附-脱附等温

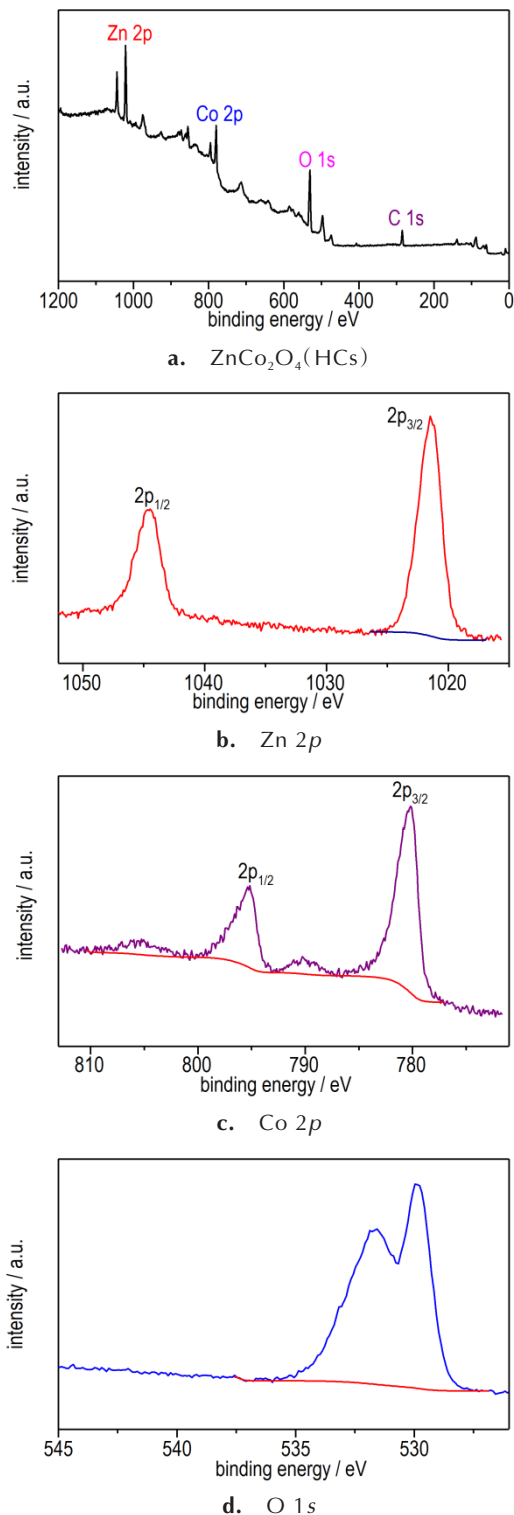


图4 ZnCo_2O_4 (HCs)、Zn 2p、Co 2p及O 1s的光谱图

Fig. 4 XPS spectra of ZnCo_2O_4 (HCs), Zn 2p, Co 2p and O 1s

曲线和相应的孔径分布图。根据 IUPAC 分类, ZnCo₂O₄(HCs) 的吸附-脱附等温线为 IV 型等温线^[19], 其吸脱附曲线在 p/p_0 为 0.8~1 范围内的滞后环表明所合成材料是中孔结构(2~50 nm)^[26]。此外,通过 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 方法(图 5)计算的相应孔径分布显示,样品孔径大小集中分布在 2~50 nm,这也表明材料是中孔结构。样品的比表面积和孔体积分别为 29.35 m²·g⁻¹ 和 0.14 cm³·g⁻¹。与之前报道过的溶剂热法^[27]、溶胶-凝胶法^[28]、PVP 模板法^[29] 及熔盐法^[30] 制备的 ZnCo₂O₄ 的比表面积相比, NF 作为金属氧化物载体制备的 ZnCo₂O₄(HCs) 有更大的比表面积。通常,较大的比表面积表明 ZnCo₂O₄(HCs) 作为催化剂能够提供更多的活性位点, AP 和 CL-20 与之紧密接触可以促进燃烧催化剂与氧化剂之间热分解反应的发生。

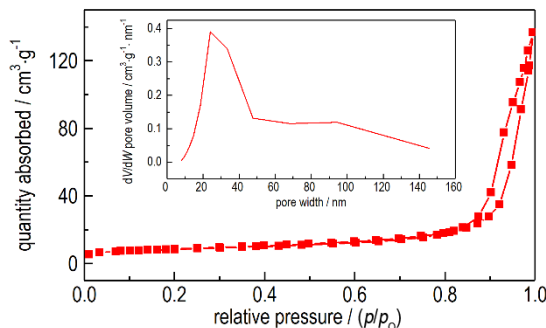


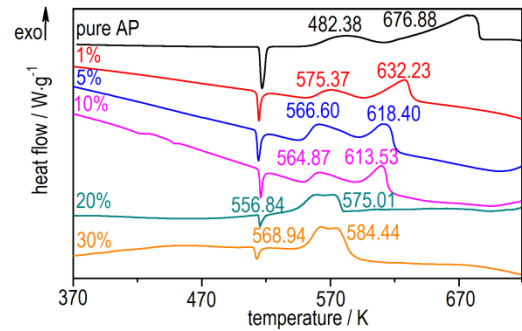
图 5 ZnCo₂O₄(HCs) 的 N₂ 吸附-脱附等温曲线和相应的孔径分布图

Fig.5 Nitrogen adsorption-desorption isotherm and the corresponding pore size distribution of ZnCo₂O₄(HCs)

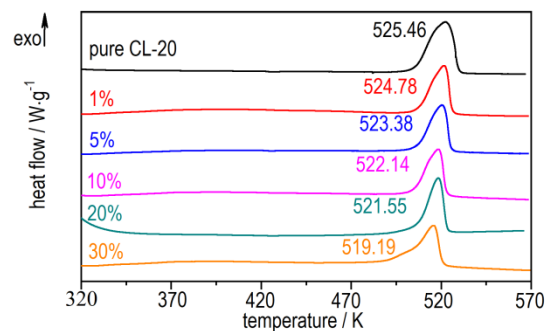
3.6 蜂窝状 ZnCo₂O₄ 对 AP 和 CL-20 的催化性能

为了获得催化剂 ZnCo₂O₄(HCs) 最佳用量, 向 AP 或 CL-20 中加入不同质量百分数的 ZnCo₂O₄(HCs) (1%、5%、10%、20% 及 30%) 研磨混合得到 AP 或 CL-20 与 ZnCo₂O₄(HCs) 的复合物进行 DSC 测试, 结果如图 6 所示(升温速率为 10.0 K·min⁻¹)。在图 6a 中, 当 ZnCo₂O₄(HCs) 的添加量为 1% 时, AP 的高温分解 (HTD) 峰温和低温分解 (LTD) 峰温分别降低至 632.23 K 和 575.37 K。随着 ZnCo₂O₄(HCs) 添加量的增加, AP 的放热分解峰温均向低温方向移动。当加入 20% ZnCo₂O₄(HCs) 时, HTD 及 LTD 分解峰温进一步降低至 575.01 K 和 556.84 K。与加入 20% ZnCo₂O₄(HCs) 相比, 加入 30% ZnCo₂O₄(HCs) 后 HTD 及 LTD 峰值温度分别推后了 9.44 K 及 12.10 K。ZnCo₂O₄(HCs) 的用量对 CL-20 热分解性能的影响与催化 AP 具有相同趋势(图 6b)。随着 ZnCo₂O₄(HCs) 的增加,

催化作用进一步增强, 但当 ZnCo₂O₄(HCs) 用量超过 20%, 对 CL-20 的催化效果反而降低。因此 ZnCo₂O₄(HCs) 作为催化剂的最佳用量为 20%, 后续研究皆以 20% ZnCo₂O₄(HCs) 催化剂用量为准。



a. pure AP and AP mixed with different proportions of ZnCo₂O₄(HCs)



b. pure CL-20 and CL-20 mixed with different proportions of ZnCo₂O₄(HCs)

图 6 纯 AP 或纯 CL-20 及其与不同比例 ZnCo₂O₄(HCs) 混合的 DSC 曲线

Fig.6 DSC curves of pure AP or CL-20 and its mixed with different proportions of ZnCo₂O₄(HCs)

3.6.1 20% 蜂窝状 ZnCo₂O₄ 对 AP 的催化性能

此外, 比较研究了所制备的四种不同形貌的 ZnCo₂O₄(HCs, NCs, NWs 及 NSs) 对 AP 热分解性能的影响(升温速率为 10.0 K·min⁻¹), 结果如图 7 所示。与纯物质相比, 加入 ZnCo₂O₄ 后, 得到的四种复合物的热分解峰温都有所提前。选取 ZnCo₂O₄/AP 的 HTD 峰温进行比较, 四种不同形貌的 ZnCo₂O₄ 对 AP 的降温顺序为: NCs > HCs > NSs > NWs。所制备的蜂窝状 ZnCo₂O₄ 对 AP 具有良好的催化活性。

图 8 为纯 AP 及 ZnCo₂O₄(HCs)/AP 在升温速率为 10.0 K·min⁻¹ 时的 TG/DTG 曲线图。纯 AP 的 TG/DTG 曲线表明其有两个失重阶段, 分别对应 HTD 和 LTD 两个过程^[31]。由 ZnCo₂O₄(HCs)/AP 的 DTG 曲线可知, ZnCo₂O₄(HCs) 的添加使复合物的两个失重阶段紧密相连。图 8 中 DTG 曲线峰值温度的变化趋势与图 9 中

样品在升温速率为 $10.0 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ 的 DSC 曲线峰温变化趋势一致^[31]。此外, 纯 AP 的失重率大于 ZnCo_2O_4 (HCs)/AP 的失重率, 这主要由于燃烧催化剂 ZnCo_2O_4 (HCs) 在高温煅烧后稳定存在, 在 DSC 测试过程中质量几乎不发生变化。

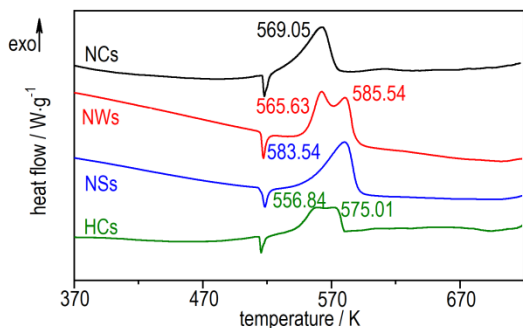


图 7 不同形貌 ZnCo_2O_4 催化 AP 的 DSC 曲线

Fig.7 DSC curves of AP catalyzed by ZnCo_2O_4 with different morphologies

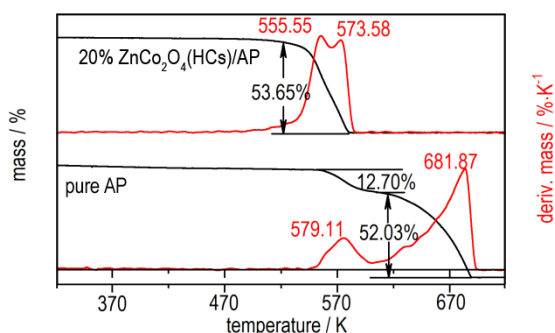


图 8 纯 AP 及 ZnCo_2O_4 (HCs)/AP 在 $10.0 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ 的 TG/DTG 曲线

Fig.8 TG/DTG curves of pure AP and ZnCo_2O_4 (HCs)/AP at $10.0 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$

通过 DSC 测试获得了纯 AP 及 ZnCo_2O_4 (HCs)/AP 在不同升温速率下 ($5.0, 10.0, 15.0, 20.0 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$) 的热流曲线如图 9 所示。在图 9a 中纯 AP 的热分解过程可分为三个步骤。第一个吸热峰是由于 AP 从正交相到立方相的晶相转变。第二个弱放热峰归属于 AP 的 LTD, 是 AP 的固态分解和升华所致。第三个强烈的放热峰对应于 AP 的 HTD, 与气相产物的反应有关。所有 DSC 曲线显示出相似的结晶相转变温度约为 515.15 K , 表明添加 ZnCo_2O_4 (HCs) 对 AP 的晶相转变温度没有影响, 但对 AP 的 LTD 和 HTD 过程有显著影响, 使 AP 的 HTD 峰温及 LTD 峰温显著前移^[9]。与纯 AP 相比, ZnCo_2O_4 (HCs) 的添加使 AP 的 HTD 峰温在不同升温速率下分别提前了 $96.72, 101.87, 100.87, 102.90 \text{ K}$ (图 9b)。

选取不同升温速率下样品热分解 HTD 峰温, 通过 Flynn-Wall-Ozawa (FWO) 法^[32]、Kissinger-Akahira-

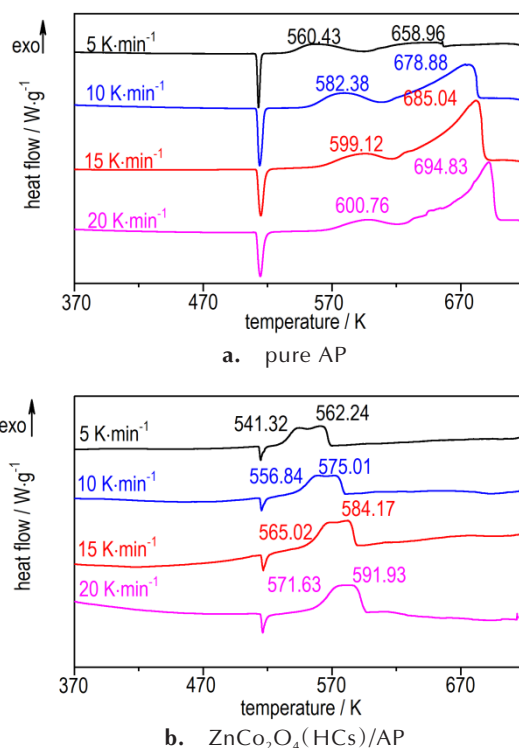


图 9 纯 AP 及 ZnCo_2O_4 (HCs)/AP 在不同升温速率的 DSC 曲线图
Fig.9 DSC curves of pure AP and ZnCo_2O_4 (HCs)/AP at different heating rates

Sunose (KAS) 法、Starink 法^[33]、Kissinger-迭代法及 Ozawa-迭代法^[34]进一步对纯 AP 和 ZnCo_2O_4 (HCs)/AP 的动力学进行分析。其中, 五种方法的通用式分别为式 (1)、式 (2)、式 (3)、式 (4-6) 及式 (5-8)。

$$\ln(\beta) = \text{Const} - 1.052 \left(\frac{E_a}{RT} \right) \quad (1)$$

$$\ln \left(\frac{\beta}{T^2} \right) = \text{Const} - \frac{E_a}{RT} \quad (2)$$

$$\ln \left(\frac{\beta}{T^{1.92}} \right) = \text{Const} - 1.0008 \left(\frac{E_a}{RT} \right) \quad (3)$$

$$\ln \left(\frac{\beta}{Q_4(u)T^2} \right) = \ln \left(\frac{AR}{E_a G(\alpha)} \right) - \frac{E_a}{RT} \quad (4)$$

$$u = \frac{E_a}{RT} \quad (5)$$

$$Q_4(u) = \frac{u^4 + 18u^3 + 88u^2 + 96u}{u_4 + 20u^3 + 120u^2 + 240u + 120} \quad (6)$$

$$\ln \left(\frac{\beta}{H(u)} \right) = \ln \left(\frac{0.00484AE_a}{RG(\alpha)} \right) - \frac{1.0516E_a}{RT} \quad (7)$$

$$H(u) = \frac{e^{-u} Q_4(u) / u^2}{0.0048e^{-1.0516u}} \quad (8)$$

式中, T 为峰值温度, K ; β 为升温速率, $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$; E_a 为

表观活化能, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

表 1 为纯 AP 和 ZnCo₂O₄(HCs)/AP 的活化能 E_a 。对比表 1 中数据可知, 五种方法计算出来的活化能数据非常接近, 说明计算的数值可信。以 Kissinger-迭代法及 Ozawa-迭代法计算得到的活化能作为真值, FWO 法、KAS 法和 Starink 法计算得到的活化能相对误差均小于 5%。与纯 AP 相比, ZnCo₂O₄(HCs)/AP 的活化能降低了 17.88 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

表 1 不同方法计算得到的纯 AP 和 ZnCo₂O₄(HCs)/AP 的表观活化能

Table 1 Apparent activation energies of pure AP and ZnCo₂O₄(HCs)/AP calculated by different methods

samples	$E_a / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$				
	FWO	KAS	Starink	Kissinger-method	Ozawa-method
pure AP	142.36	138.47	138.62	135.94	135.94
ZnCo ₂ O ₄ (HCs)/AP	123.50	120.29	120.40	118.06	118.06

Note: E_a is the apparent activation energy. The content of ZnCo₂O₄ is 20%.

3.6.2 20% 蜂窝状 ZnCo₂O₄ 对 CL-20 的催化性能

不同形貌的 ZnCo₂O₄ 对 CL-20 热分解性能的影响, 结果如图 10 所示。四种形貌的 ZnCo₂O₄ 对 CL-20 的温度降低程度相差不大。与纯 CL-20 相比, HCs 对 CL-20 显示出良好的催化活性。

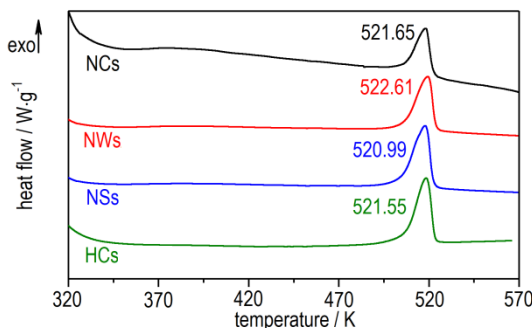


图 10 不同形貌 ZnCo₂O₄ 催化 CL-20 的 DSC 曲线
Fig. 10 DSC curves of CL-20 catalyzed by ZnCo₂O₄ with different morphologies

图 11 是纯 CL-20 及 ZnCo₂O₄(HCs)/CL-20 在升温速率为 10.0 $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ 时的 TG/DTG 曲线图, 纯 CL-20 和 ZnCo₂O₄(HCs)/CL-20 均显示有一个失重过程。由于燃烧催化剂稳定存在, 纯 CL-20 的失重率大于 ZnCo₂O₄(HCs)/CL-20 的失重率。

如图 12 为纯 CL-20 及 ZnCo₂O₄(HCs)/CL-20 在不同升温速率下的热流曲线。在图 12a 中, CL-20 的热分解过程存在一个剧烈的放热峰, 局部放大后 (图 12a) 可以观察到在 429 K 左右存在一个 ϵ 相到 γ 相

的晶相转变吸热峰。添加 ZnCo₂O₄(HCs) 对 CL-20 的晶相转变温度影响不大, 但使 CL-20 的放热分解峰温分别提前了 5.17, 3.73, 3.80, 4.59 K (图 12b), 表明 ZnCo₂O₄(HCs) 对 CL-20 有一定的催化作用。

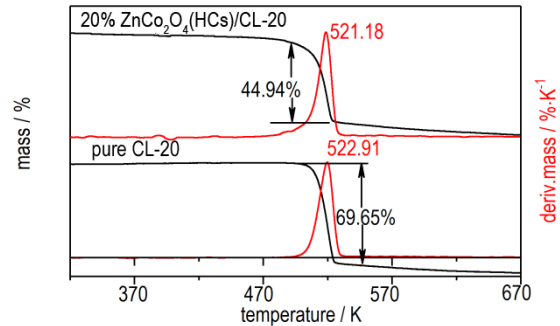


图 11 纯 CL-20 及 ZnCo₂O₄(HCs)/CL-20 在 10.0 $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ 的 TG/DTG 曲线
Fig. 11 TG/DTG curves of pure CL-20 and ZnCo₂O₄(HCs)/CL-20 at 10.0 $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$

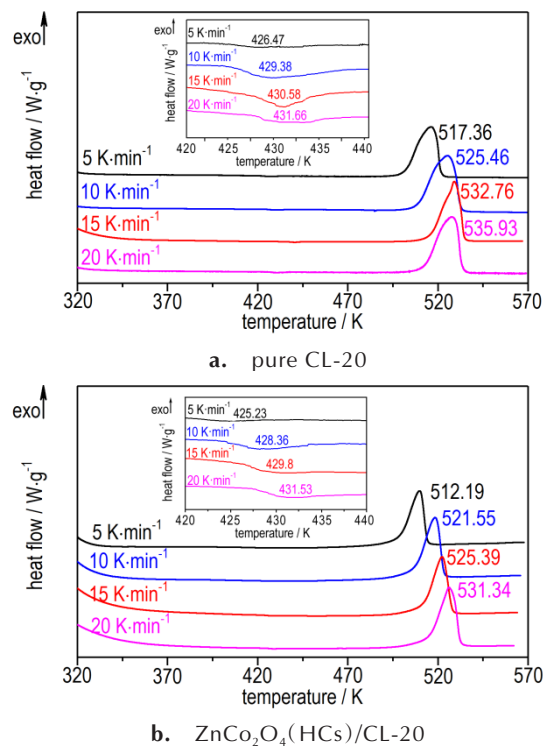


图 12 纯 CL-20 及 ZnCo₂O₄(HCs)/CL-20 在不同升温速率的 DSC 曲线图
Fig. 12 DSC curves of pure CL-20 and ZnCo₂O₄(HCs)/CL-20 at different heating rates

表 2 为通过 FWO 法、KAS 法、Starink 法、Kissinger-迭代法及 Ozawa-迭代法计算得到的纯 CL-20 及 ZnCo₂O₄(HCs)/CL-20 的活化能 E_a , 不同方法计算出来的活化能数据非常接近。以 Kissinger-迭代法及 Ozawa-迭代法计算的活化能作为真值, 与纯 CL-20 相比, ZnCo₂O₄(HCs)/CL-20 的活化能降低了 6.23 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

表2 不同方法计算得到的纯CL-20和ZnCo₂O₄(HCs)/CL-20的表观活化能

Table 2 Apparent activation energies of pure CL-20 and ZnCo₂O₄(HCs)/CL-20 calculated by different methods

samples	$E_a/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$				
	FWO	KAS	Starink	Kissinger-method	Ozawa-method
pure CL-20	158.16	157.93	158.73	155.05	155.05
ZnCo ₂ O ₄ (HCs)/CL-20	152.59	151.60	151.79	148.82	148.82

4 结论

(1) 以NF作为金属氧化物生长的载体,采用溶剂热法及随后的热退火工艺成功制备了蜂窝状ZnCo₂O₄。

(2) 对所制备材料的物相组成和形貌结构进行了XRD, XPS, FT-IR, SEM, TEM及N₂吸附-脱附表征。结果表明所制备的四种不同形貌的(HCs, NCs, NWs及NSs)分别呈现出均一的蜂窝状、微晶状、线状和球状结构。其中,蜂窝状ZnCo₂O₄具备规则有序的大孔结构和高表面积。

(3) 通过DSC测试确定了ZnCo₂O₄(HCs)的最佳用量为20%。与其它三种形貌的ZnCo₂O₄相比, ZnCo₂O₄(HCs)呈现出良好的催化活性;与纯AP和CL-20相比, ZnCo₂O₄(HCs)的添加使AP和CL-20的热分解峰温分别提前了101.87, 3.73 K。通过Kissinger-迭代法及Ozawa-迭代法计算获得20% ZnCo₂O₄(HCs)/AP和20% ZnCo₂O₄(HCs)/CL-20的表观活化能,与AP和CL-20相比分别降低了17.88 kJ·mol⁻¹和6.23 kJ·mol⁻¹。

参考文献:

- [1] WANG Wei-ran, GUO Shuai-shuai, ZHANG Dong-xiang, et al. One-pot hydrothermal synthesis of reduced graphene oxide/zinc ferrite nanohybrids and its catalytic activity on the thermal decomposition of ammonium perchlorate [J]. *Journal of Saudi Chemical Society*, 2019, 23(2): 133-140.
- [2] 刘建勋, 李凤生, 陈爱四, 等. 纳米Fe₂O₃的制备及其对AP热分解的催化作用[J]. *推进技术*, 2006, 27(4): 381-384.
LIU Jian-xun, LI Feng-sheng, CHEN Ai-si, et al. Preparation of nano-Fe₂O₃ and its catalytic activity for the thermal decomposition of AP [J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2006, 27(4): 381-384.
- [3] 庞爱民, 黎小平. 固体推进剂技术的创新与发展规律[J]. *含能材料*, 2015, 23(1): 3-6.
PANG Ai-min, LI Xiao-ping. The innovation and development law of solid propellant technology [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2015, 23(1): 3-6.
- [4] TAN Ling-hua, LV Jing, XU Xu-ran, et al. Construction of MXene/NiO composites through in-situ precipitation strategy for dispersibility improvement of NiO nanoparticles [J]. *Ceramics International*, 2019, 45(5): 6597-6600.
- [5] HU Ying-hui, YANG Shi-ming, TAO Bo-wen, et al. Catalytic

- de composition of ammonium perchlorate on hollow mesoporous CuO microspheres [J]. *Vacuum*, 2019, 159: 105-111.
- [6] DUAN Guo-rong, YANG Xu-jie, CHEN Jian, et al. The catalytic effect of nanosized MgO on the decomposition of ammonium perchlorate [J]. *Powder Technology*, 2007, 172(1): 27-9.
- [7] YU Chun-pei, ZHANG Wen-chao, GAO Yu, et al. Shape-controlled syntheses of Co₃O₄ nanowires arrays with excellent catalytic performances upon ammonium perchlorate decomposition [J]. *Materials Research Bulletin*, 2018, 97: 483-489.
- [8] LING Qiang, CHEN Ling-yu, WANG An-juan, et al. Preparation and characterization of rice-shaped MnO₂/CNTs composite and superior catalytic activity on thermal decomposition of ammonium perchlorate [J]. *Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 2017, 25(1): 23-28.
- [9] CHEN Teng, DU Peng, JIANG Wei, et al. A facile one-pot solvothermal synthesis of CoFe₂O₄/RGO and its excellent catalytic activity on thermal decomposition of ammonium perchlorate [J]. *RSC Advances*, 2016, 6: 83838-83847.
- [10] ZHOU Hu, YUE Xiao-yang, LV Hong-wei, et al. Graphene oxide-FePO₄ nanocomposite: synthesis, characterization and photocatalytic properties as a Fenton-like catalyst [J]. *Ceramics International*, 2018, (44): 7240-7244.
- [11] Alizadeh-Gheshlaghi E, Shaabani B, Khodayari A, et al. Investigation of the catalytic activity of nano-sized CuO, Co₃O₄ and CuCo₂O₄ powders on thermal decomposition of ammonium perchlorate [J]. *Powder Technology*, 2012, 217: 330-339.
- [12] DU Yun-chen, MA Wen-jie, LIU Ping-xin, et al. Magnetic CoFe₂O₄ nanoparticles supported on titanate nanotubes (CoFe₂O₄/TNTs) as a novel heterogeneous catalyst for peroxy-monosulfate activation and degradation of organic pollutants [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 308: 58-66.
- [13] Hosseini S G, Gholami S, Mahyari M. Superb catalytic properties of nickel cobalt bimetallic nanoparticles immobilized on 3D nitrogen-doped graphene for thermal decomposition of ammonium perchlorate [J]. *Research on Chemical Intermediates*, 2019, 45(3): 1527-1543.
- [14] WANG Wei-min, LIU Bo, XU Kang-zhen, et al. In-situ preparation of MgFe₂O₄-GO nanocomposite and its enhanced catalytic reactivity on decomposition of AP and RDX [J]. *Ceramics International*, 2018, 44: 19016-19020.
- [15] XIAO Xue-chun, PENG Bing-guo, CAI Lin-fen, et al. The high efficient catalytic properties for thermal decomposition of ammonium perchlorate using mesoporous ZnCo₂O₄ rods synthesized by oxalate co-precipitation method [J]. *Scientific Reports*, 2018, 8(1): 7571.
- [16] Juibari N M, Eslami A. Green synthesis of ZnCo₂O₄ nanoparticles by Aloe albiflora extract and its application as catalyst on the thermal decomposition of ammonium perchlorate [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2017, 130(3): 1327-1333.
- [17] JIA Zhi-gang, REN Da-ping, WANG Qiu-ze, et al. A new precursor strategy to prepare ZnCo₂O₄ nanorods and their excellent catalytic activity for thermal decomposition of ammonium perchlorate [J]. *Applied Surface Science*, 2013, 270: 312-318.
- [18] 周谢, 黄鹿, 魏智强, 等. ZnCo₂O₄颗粒的溶剂热合成及其电容性能 [J]. *材料科学与工程学报*, 2018, 36(05): 131-134.
ZHOU Xie, HUANG Lu, WEI Zhi-qiang, et al. Solvothermal synthesis and capacitive properties of ZnCo₂O₄ particles [J]. *Journal of Materials Science and Engineering*, 2018, 36(5): 131-134.
- [19] Raj S, Srivastava S K, Kar P. In situ growth of Co₃O₄ nano-flakes on reduced graphene oxide-wrapped Ni-foam as high

- performance asymmetric supercapacitor[J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 302: 327-337.
- [20] ZHOU Yue-shen, CHEN Liang, JIAO Yue-ting. Controllable fabrication of ZnCo₂O₄ ultra-thin curved sheets on Ni foam for high-performance asymmetric supercapacitors[J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 299: 388-394.
- [21] Baskey M, Maiti R, Kumar Saha S, et al. Superior magnetic, dielectric, and magnetodielectric effects in graphene/ZnCo₂O₄ nanocomposites[J]. *Journal of Applied Physics*, 2014, 115(9): 094306.
- [22] Mariappan C R, Kumar R, Prakash G V. Functional properties of ZnCo₂O₄ nano-particles obtained by thermal decomposition of a solution of binary metal nitrates[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(34): 26843-26849.
- [23] 韦秀华, 魏敏, 陈栋华. ZnCo₂O₄ 尖晶石纳米粉体的新型共沉淀法合成及表征[J]. 信阳师范学院学报(自然科学版), 2007, 20(3): 341-345.
WEI Xiu-hua, WEI Min, CHEN Dong-hua. Preparation and characterization of the spinel oxide ZnCo₂O₄ obtained by novel coprecipitation method[J]. *Journal of Xinyang Normal University(Natural Science Edition)*, 2007, 20(3): 341-345.
- [24] Lobo L S, Ruban Kumar A. Structural and electrical properties of ZnCo₂O₄ spinel synthesized by sol-gel combustion method[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2019, 505: 301-309.
- [25] Venkatachalam V, Alsalmeh A, Alswieleh A, et al. Double hydroxide mediated synthesis of nanostructured ZnCo₂O₄ as high performance electrode material for supercapacitor applications[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 321: 474-483.
- [26] WANG Yong-zhao, WEI Xu-hui, HU Xiao-bo, et al. Effect of formic acid treatment on the structure and catalytic activity of Co₃O₄ for N₂O decomposition[J]. *Catalysis Letters*, 2019, 149(4): 1026-1036.
- [27] HAN Xing-rong, LIAO Fan, ZHANG Yan-fei, et al. Solvothermal preparation of zinc cobaltite mesoporous microspheres for high-performance electrochemical supercapacitors[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 781: 425-432.
- [28] Merabet L, Rida K, Boukmouche N. Sol-gel synthesis, characterization, and supercapacitor applications of MCo₂O₄, (M = Ni, Mn, Cu, Zn) cobaltite spinels[J]. *Ceramics International*, 2018, 44(10): 11265-11273.
- [29] Tomboc G M, Jadhav H S, Kim H. PVP assisted morphology-controlled synthesis of hierarchical mesoporous ZnCo₂O₄ nanoparticles for high-performance pseudocapacitor[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 308: 202-213.
- [30] Reddy M V, Kenrick K Y H, WEI Tang-ying, et al. Nano-ZnCo₂O₄ material preparation by molten salt method and its electrochemical properties for lithium batteries[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2011, 158(12): A1423-A1430.
- [31] 沙恒, 李凤生, 宋洪昌, 等. 超细高氯酸铵表面改性及对高燃速推进剂性能的影响[J]. 含能材料, 1995, 3(2): 26-30.
SHA Heng, LI Feng-sheng, SONG Hong-chang, et al. Surface modification of ultrafine perchloric ammonium chloride and its effect on performance of high burning rate propellant[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 1995, 3(2): 26-30.
- [32] ZHANG Ting, GUO Yu, LI Jia-chen, et al. High catalytic activity of Nitrogen-doped graphene on the thermal decomposition of CL-20[J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 2018, 43: 1263-1269.
- [33] Starink M J. The determination of activation energy from linear heating rate experiments: a comparison of the accuracy of iso-conversion methods[J]. *Thermochimica Acta*, 2003, 404(1-2): 163-176.
- [34] 胡荣祖, 史启祯. 热分析动力学[M]. 北京: 科学出版社, 2008.
HU Rong-zu, SHI Qi-zhen. Thermal analysis kinetics[M]. Beijing: Science Press, 2008.

Preparation of ZnCo₂O₄ with Honeycomb Morphology and the Effect on the Thermal Decomposition of AP and CL-20

LI Yao-yao¹, ZHANG Ting¹, LI Cui-cui¹, WANG Wei², PANG Ai-min², GUO Zhao-qi¹, MA Hai-xia¹

(1. School of Chemical Engineering, Northwest University, Xi'an 710069, China; 2. Hubei Institute of Aerospace Chemical Technology, Key Laboratory of Aerospace Chemical Power Technology, Xiangyang 441003, China)

Abstract: In order to study the catalytic performance of bimetallic oxides in solid propellants, the honeycombs ZnCo₂O₄ (ZnCo₂O₄ (HCs)) particles grown on nickel foam (NF) were successfully prepared by solvothermal method and the subsequent thermal annealing process. Its phase composition and morphology structure were systematically characterized by X-ray powder diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), fourier transform infrared spectroscopic (FT-IR), scanning electron microscopy (SEM) and N₂ adsorption-desorption test. The thermal behavior of ammonium perchlorate (AP) and hexanitrohexaazaisowurtzane (CL-20) catalyzed by ZnCo₂O₄(HCs) were investigated by differential scanning calorimetry (DSC). Results showed that when 20% ZnCo₂O₄(HCs) is added, the thermal decomposition peak temperatures of ZnCo₂O₄(HCs)/AP and ZnCo₂O₄(HCs)/CL-20 decreased most which were 575.01 K and 521.55 K, respectively. Compared with pure AP and CL-20, the exothermic decomposition peak temperatures of ZnCo₂O₄(HCs)/AP and ZnCo₂O₄(HCs)/CL-20 were decreased by 101.87 and 3.73 K and the apparent activation energies calculated by thermal analysis kinetics were reduced by 17.88 and 6.23 kJ·mol⁻¹. Furthermore, the as-prepared ZnCo₂O₄(HCs) exhibited good catalytic activity comparing with ZnCo₂O₄ nanocrystallites (NCs), nanowires (NWs) and nanospheres (NSs). This can be attributed to the porous structure and large specific surface area of ZnCo₂O₄(HCs), which can provide rich active sites as a catalyst for the thermal decomposition reaction.

Key words: solvothermal method; nickel foam; honeycombs ZnCo₂O₄; DSC; thermal analysis kinetics

CLC number: TJ55; O62

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2019165

(责编: 高毅)