

文章编号:1006-9941(2020)11-1054-07

# 蝶翅状纳米 TiO<sub>2</sub> 的制备及其对 AP 热分解的催化性能

周婷婷,蔡福林,伍波,段晓惠

(西南科技大学 环境友好能源材料国家重点实验室,四川 绵阳 621010)

**摘要:** 为了提高纳米金属氧化物对高氯酸铵(AP)热分解的催化性能,以天然蓝闪蝶翅为模板,采用浸渍-煅烧法制备得到了蝶翅状二氧化钛(BW-TiO<sub>2</sub>)。利用场发射扫描电子显微镜(FESEM)、透射电子显微镜(TEM)、X射线衍射(XRD)、X射线光电子能谱(XPS)对其形貌、结构和组成进行了表征,差示扫描量热法(DSC)研究了BW-TiO<sub>2</sub>对AP热分解的催化性能。结果表明,制备的BW-TiO<sub>2</sub>为锐钛矿型,颗粒粒径为8~12 nm,同时残留有少量的无定形碳和Ti。BW-TiO<sub>2</sub>较为完整地保留了蓝闪蝶翅的平行网格骨架结构,其间含有相互连通的纳米级管状通道和大量的中孔。加入5%的BW-TiO<sub>2</sub>,可使AP的高温分解峰温从429.1 °C降至374.1 °C,放热量从255 J·g<sup>-1</sup>提高到1323 J·g<sup>-1</sup>,反应活化能从190 kJ·mol<sup>-1</sup>降为130.9 kJ·mol<sup>-1</sup>。

**关键词:** 蝶翅结构;高氯酸铵(AP);TiO<sub>2</sub>纳米颗粒;催化性能

**中图分类号:** TJ55; O65

**文献标志码:** A

**DOI:**10.11943/CJEM2020058

## 1 引言

高氯酸铵(AP)是复合固体火箭推进剂中最常用的氧化剂,其热分解性能一直都是研究的热点,因为它直接影响推进剂的燃烧性能<sup>[1-2]</sup>。高温分解(HTD)峰温、放热量和反应活化能是评估AP热分解性能的重要参数<sup>[3-4]</sup>。降低分解温度和提高放热量是AP型复合固体推进剂的永久目标。为了达到这个目标,已开发多种催化剂来提高AP的热分解效率,包括金属<sup>[5-6]</sup>、金属氧化物(TMOs)<sup>[7-9]</sup>、复合金属氧化物<sup>[10-11]</sup>、复合催化剂<sup>[12-13]</sup>等。TiO<sub>2</sub>由于其高氧化效率、安全无毒、高光稳定性、化学惰性以及价格低廉等特性,是目前常用催化剂之一<sup>[14]</sup>。在其三种晶型中,锐钛矿型具有更好的催化效果<sup>[15-16]</sup>。

颗粒的纳米化可使催化剂具有更高的比表面积和表面活性,大大改善催化性能,因此纳米TMOs催化剂的研究引起了广泛关注<sup>[7-8]</sup>,但随之而来的问题是纳米颗粒易于团聚,大大限制了其实际应用。为了解决团

聚问题,石墨烯,碳纳米管等碳材料常被用作纳米颗粒的载体,来制备得到TMOs和碳材料的复合催化剂<sup>[17-18]</sup>,但制备过程较复杂,且易遭受分散不均匀性问题。为此,设计和构筑TMOs的分级结构应是一个不错的选择。该方法不仅能有效避免纳米颗粒的团聚,而且可借助结构效应大大增加活性表面。

目前构筑分级结构的方法主要有水热法、喷雾干燥法、溶胶-凝胶法和模板法<sup>[19-22]</sup>。尽管前三种方法已经成功制备出了各种分级结构,但制备过程较复杂且粒径较难控制<sup>[23]</sup>,而模板法具有简单、高效和结构易于控制的优点,但其成功应用很大程度上取决于模板的合理选取。天然蝶翅(BW)具有精细的分级孔结构,出色的连通性和高的孔隙率,常被用作制造分级多孔结构材料的生物模板<sup>[24-25]</sup>。因此,本研究以蝶翅作为模板来设计和构筑TiO<sub>2</sub>纳米颗粒的分级结构,以期利用蝶翅状分级结构提供高的比表面积和大量暴露的活性位点,来增强反应过程中的传质传热。

## 2 实验部分

### 2.1 试剂与仪器

试剂:蓝闪蝶翅,上海秋语生物科技有限公司;氢氧化钠(NaOH)、三氯化钛(TiCl<sub>3</sub>)、无水乙醇(EtOH),成都市科龙化工试剂厂;高氯酸铵,阿拉丁试剂公司。

收稿日期:2020-03-13;修回日期:2020-05-31

网络出版日期:2020-09-17

基金项目:国家自然科学基金资助(11572270和21905236)

作者简介:周婷婷(1993-),女,硕士研究生,主要从事纳米复合含能材料研究。e-mail:18722095175@163.com

通信联系人:段晓惠(1970-),女,教授,主要从事含能材料结晶与理论模拟研究。e-mail:duanxiaohui@swust.edu.cn

引用本文:周婷婷,蔡福林,伍波,等.蝶翅状纳米TiO<sub>2</sub>的制备及其对AP热分解的催化性能[J].含能材料,2020,28(11):1054-1060.

ZHOU Ting-ting, CAI Fu-lin, WU Bo, et al. Preparation of Butterfly Wing-shaped TiO<sub>2</sub> and Its Catalytic Effects on the Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2020, 28(11):1054-1060.

以上试剂均为分析纯,纯度均为 96%。纳米 TiO<sub>2</sub>, 粒径为 15 nm, 安徽酷尔生物工程有限公司。

仪器: Ultra 55 场发射扫描电子显微镜 (FESEM), 德国 CarlZeiss 光学仪器有限公司; Libra 2000 FE 透射电子显微镜 (TEM), 德国 CarlZeiss 光学仪器有限公司; X'pert PRO 型多晶 X 射线衍射仪 (XRD), 荷兰 PANalytical 公司; Escalab 250Xi X 射线光电子能谱仪 (XPS), 赛默飞世尔科技公司; Autosorb-iQ 全自动比表面积和孔径分布分析仪, 康塔克默仪器贸易(上海)有限公司; NETZSCH STA 449F5 同步热分析仪, 德国耐驰仪器制造有限公司。

## 2.2 实验过程

### 2.2.1 BW-TiO<sub>2</sub> 的制备

前处理: 室温下, 首先将蓝闪蝶翅在无水乙醇中浸泡 0.5 h, 随后在 7% 的 NaOH 溶液中浸泡 4 h, 用去离子水和乙醇交替洗涤至中性, 晾干。

浸渍: 将处理后的蝶翅浸渍于 0.6 g·mL<sup>-1</sup> 的 TiCl<sub>3</sub> 溶液中 38 h, 然后将充分浸渍的蝶翅用乙醇和去离子水交替清洗三次, 60 °C 下真空干燥。

煅烧: 将浸渍后的蝶翅放入管式炉中, 在氩气保护下程序升温至 500 °C, 保温 2 h, 自然冷却至室温, 取出即得 BW-TiO<sub>2</sub> 样品。

### 2.2.2 BW-TiO<sub>2</sub> 和 AP 混合样品的制备及性能测试

为了让 BW-TiO<sub>2</sub> 和 AP 混合均匀, 采用溶液处理的方法来得到二者的混合物。将质量分数为 5%<sup>[26]</sup> 的 BW-TiO<sub>2</sub> 添加到 AP 的饱和乙醇溶液中, 然后在 50 °C 下均匀搅拌至溶剂完全蒸发, 干燥, 得到 BW-TiO<sub>2</sub> 和 AP 的混合物。采用差示扫描量热法对样品进行热分析, 分别以 5, 10, 15, 20 °C·min<sup>-1</sup> 的升温速率升温至 500 °C, 氮气气氛, 流速为 60 mL·min<sup>-1</sup>, 氧化铝坩埚, 每次测试样品为 2 mg 左右。

## 3 结果与讨论

### 3.1 BW-TiO<sub>2</sub> 的晶体结构及组成分析

图 1 为 BW-TiO<sub>2</sub> 的 XRD 衍射图谱, 图中红色线条为锐钛矿型 TiO<sub>2</sub> 的标准卡片。从图 1 可以看出 BW-TiO<sub>2</sub> 的出峰位置与锐钛矿型 TiO<sub>2</sub> 的标准卡片 JPCDS NO.21-1272 非常吻合, 说明其属于锐钛矿型。文献[16]研究表明, 相比于无定形与金红石型, 锐钛矿型 TiO<sub>2</sub> 具有更好的催化效果。在 2θ 为 25.3°、38.6°、48.0°、53.9°、62.7° 和 70.3° 处出现的特征衍射峰, 分别对应 (101)、(112)、(200)、(105)、(204) 和

(220) 晶面。其中, (101) 晶面衍射峰的强度远大于其它几个晶面, 说明该晶面在结晶过程中发生了择优生长。此外, XRD 谱上非常弱的弥散峰应为无定形碳所引起, 说明 BW-TiO<sub>2</sub> 中残留有少量的碳化蝶翅。

通过 XPS 确定 BW-TiO<sub>2</sub> 样品中各元素存在状态, 结果如图 2 所示。图 2a 所示的元素总谱图显示, 元素 C、O 及 TiO<sub>2</sub> 共存于样品中, 其中 979.7、531.8 eV 和 285.0 eV 处的尖锐峰分别对应 O 1s, O 2s 和 C 1s, 结合能为 458.7 eV 的峰归属于 Ti 2p。图 2b 的高分辨 Ti 2p 光谱中, 结合能为 456.0 eV 和 458.7 eV 的峰分别归属于 Ti 2p 和 TiO<sub>2</sub>。推测 Ti 的出现可能与样品中的无定形碳有关<sup>[27]</sup>。无定形碳的产生源于蝶翅在高

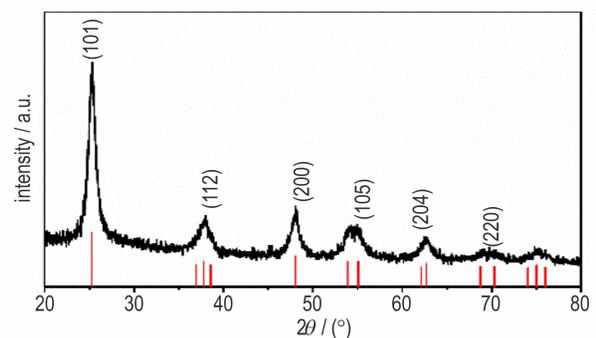
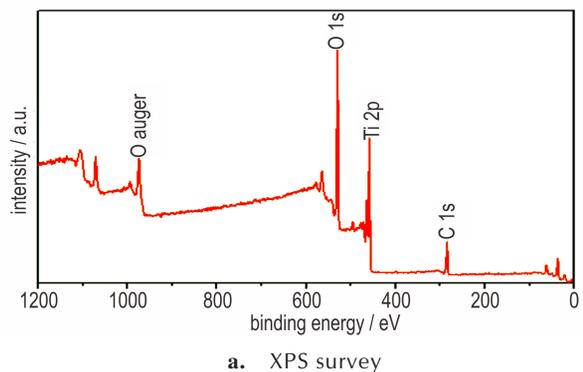
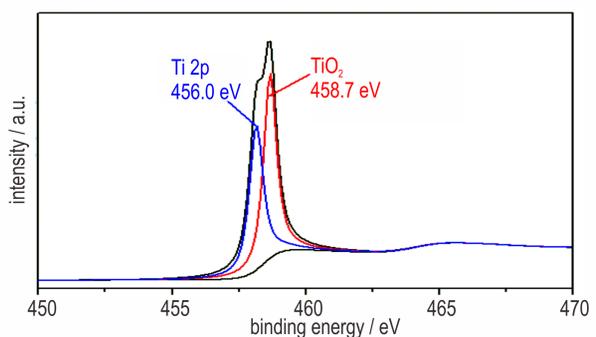


图 1 BW-TiO<sub>2</sub> 的 XRD 衍射图谱

Fig.1 XRD pattern of BW-TiO<sub>2</sub>



a. XPS survey



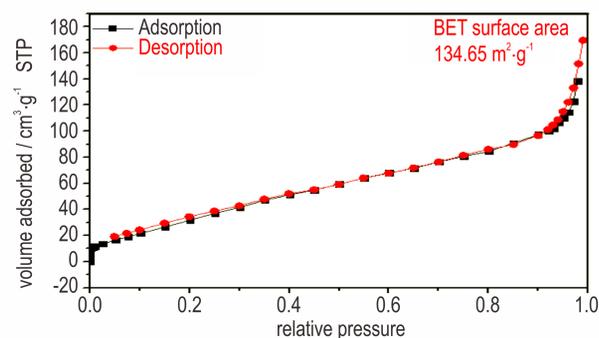
b. High-resolution Ti 2p spectra

图 2 BW-TiO<sub>2</sub> 的 XPS 光谱

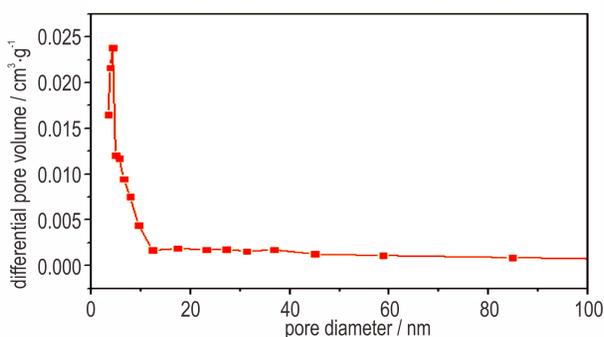
Fig.2 XPS patterns of BW-TiO<sub>2</sub>

温下的碳化,其所具有的还原性可将TiO<sub>2</sub>还原成Ti。

表面积和孔隙率对材料的催化活性有重要的影响。图3a为BW-TiO<sub>2</sub>的氮气吸附-脱附等温曲线,可以发现它们属于H1型吸附滞后回线的IV型曲线,表明样品中存在大量的中孔,其比表面积为134.65 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>,大于碳化蝶翅(112.3 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>)<sup>[25]</sup>,超过了大多数的催化剂<sup>[4,15,28]</sup>。由图3b的孔径分布可知存在中孔(2~50 nm)和大孔(>50 nm),其中BW-TiO<sub>2</sub>的孔径主要集中在3.4, 3.8, 4.8 nm,孔体积为0.967 cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup>,平均孔径为4.308 nm。



a. nitrogen adsorption-desorption isotherms



b. pore size distribution of BW-TiO<sub>2</sub>

图3 BW-TiO<sub>2</sub>的氮气等温吸附-脱附曲线和BJH孔径分布曲线  
Fig.3 Nitrogen adsorption-desorption isotherms and the Barrett-Joyner-Halenda (BJH) pore size distribution of BW-TiO<sub>2</sub>

### 3.2 BW-TiO<sub>2</sub>的形貌分析

图4a和图4b为所购买的蓝闪蝶翅(BW)的FESEM图。图4a可以看出,BW表面由一系列紧密排列且高度有序的鳞片组成。鳞片的典型尺寸为长约100~200 μm,宽约50~100 μm,其高分辨率FESEM如图4b所示,可见鳞片由彼此间隔约1 μm左右的脊状结构和与之垂直的肋状结构组成,二者形成平行网格骨架结构。这些平行网格骨架结构沿着脊的方向形成均匀有序的周期排列,最常见的尺寸约1 μm长和约500 nm宽。图4c为BW-TiO<sub>2</sub>的FESEM图。从图4c可以发现,除了平行网格骨架结构稍有收缩和变形,所制备的TiO<sub>2</sub>几乎完美地保留了BW的平行网格

骨架周期结构。

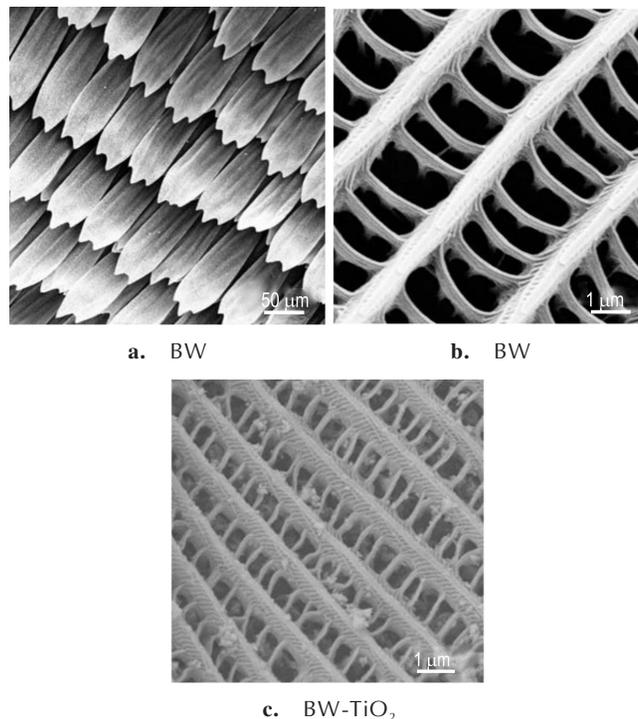
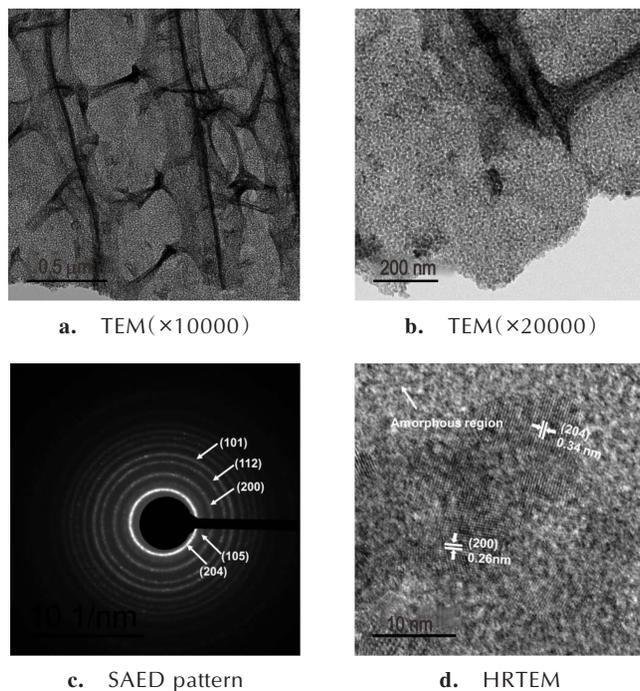


图4 BW和BW-TiO<sub>2</sub>的FESEM图

Fig.4 FESEM images of BW and BW-TiO<sub>2</sub>

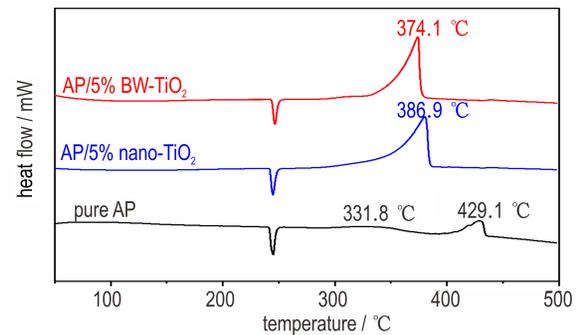
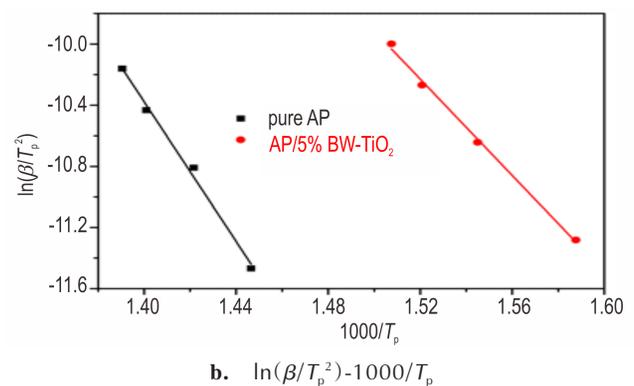
为了进一步表征BW-TiO<sub>2</sub>的形态和微观结构,对样品进行了TEM测试,结果如图5所示。图5a为放大10000倍的TEM图,从该图可以看出,BW-TiO<sub>2</sub>中相互平行的脊为中空纳米级管状结构,通过与之垂直的横肋与相邻脊贯通,从而形成互相连接的多通道结构。图5b为放大20000倍的TEM图,表明TiO<sub>2</sub>颗粒的粒径在8~12 nm范围内,且通道壁和横肋存在大量的中孔。图5c为选区电子衍射(SAED),其多晶衍射环分别指向(204)、(105)、(200)、(112)和(101)晶面。晶面间距 $d(204)=0.34$  nm和 $d(200)=0.26$  nm的晶格条纹在图5d的高分辨透射电镜(HRTEM)图中清晰可见,而且结晶区(TiO<sub>2</sub>)和非晶区(无定形碳)之间有明显的边界。BW-TiO<sub>2</sub>的这种结构特征,即大量中孔和相互贯通的纳米级管状通道,不但很好地避免了纳米TiO<sub>2</sub>颗粒的聚集,而且使材料的比表面积大大增加,可以暴露更多的活性位点,同时也为AP热分解反应提供了传质传热通道。此外,XRD、XPS和TEM表征结果均证实BW-TiO<sub>2</sub>样品中含有少量的无定形碳。已有研究表明,碳材料对AP热分解也具有催化作用<sup>[29]</sup>。因此,可预测所制备的BW-TiO<sub>2</sub>将对AP热分解展示出优异的催化性能。

图5 BW-TiO<sub>2</sub>的TEM图Fig. 5 TEM images of BW-TiO<sub>2</sub>

### 3.3 BW-TiO<sub>2</sub>/AP的催化性能

为了研究BW-TiO<sub>2</sub>对AP热分解的催化作用,对纯AP及分别添加5%的BW-TiO<sub>2</sub>和nano-TiO<sub>2</sub>作催化剂的AP样品进行了DSC分析,结果见图6和表1。图6a为三个样品的DSC曲线,可以看出,纯AP的热分解分为三个阶段:第一阶段是由斜方晶系转为立方晶系,对应图6中246.1℃处的吸收峰;第二阶段是低温分解过程(LTD),对应图中322.4℃的放热峰;第三阶段是高温分解过程(HTD),对应图中429.1℃的放热峰,至此AP完全分解。这些温度值与文献报道值吻合较好<sup>[2]</sup>。当加入5%BW-TiO<sub>2</sub>作为催化剂时,转晶峰几乎没有变化,但对热分解过程产生了显著影响。首先,低温分解峰消失,高温分解峰温降低了55.0℃。其次,热分解过程中的放热量( $\Delta H$ )从纯AP的255 J·g<sup>-1</sup>增加到1323 J·g<sup>-1</sup>,增加了5.2倍。对比分析nano-TiO<sub>2</sub>对AP热分解的催化效果可以看出,当加入5% nano-TiO<sub>2</sub>作为催化剂时,DSC曲线的总体变化趋势与5% BW-TiO<sub>2</sub>相同,但其高温分解峰温仅降低了42.2℃,放热量仅增加了约3.4倍。在AP的热分解过程中,分解峰温与放热量是评估催化剂性能优劣的两个重要参数。表1列出了纯AP、AP/5% BW-TiO<sub>2</sub>及AP/nano-TiO<sub>2</sub>的DSC测试结果。从表1所列数据可见,纳米结构化的BW-TiO<sub>2</sub>较nano-TiO<sub>2</sub>对AP热分解的催化作用更为

明显,充分体现了其结构效应。

a. DSC curves of AP and AP/5% BW-TiO<sub>2</sub>b.  $\ln(\beta/T_p^2) - 1000/T_p$ 图6 纯AP、AP/5% BW-TiO<sub>2</sub>及AP/nano-TiO<sub>2</sub>的DSC曲线和 $\ln(\beta/T_p^2)$ 对 $1000/T_p$ 拟合曲线Fig.6 DSC curves and Linear fit of  $\ln(\beta/T_p^2) - 1000/T_p$  of pure AP, AP/5% BW-TiO<sub>2</sub> and AP/5% nano-TiO<sub>2</sub>表1 纯AP、AP/5% BW-TiO<sub>2</sub>及AP/nano-TiO<sub>2</sub>的DSC测试结果Table 1 DSC test results of AP and AP/5%BW-TiO<sub>2</sub>

sample	LTD	HTD	$\Delta T^1$ / /°C	$\Delta H$ / /J·g <sup>-1</sup>	$r^2$	$E_a$ / /kJ·mol <sup>-1</sup>
pure AP	331.8	429.1	-	255	0.99107	190.0±5.8
AP/5% BW-TiO <sub>2</sub>	-	374.1	55.0	1323	0.99604	130.0±4.6
AP/5% nano-TiO <sub>2</sub>	-	386.9	42.2	866	-	-

Note: 1) HTD difference of AP and AP 5% BW-TiO<sub>2</sub> as well as AP/5% nano-TiO<sub>2</sub>.

为了进一步研究BW-TiO<sub>2</sub>的催化作用,在不同升温速率(5.0, 10.0, 15.0℃·min<sup>-1</sup>和20.0℃·min<sup>-1</sup>)下,对纯AP以及AP/BW-TiO<sub>2</sub>进行DSC分析。采用热动力学分析方法中常用的Kissinger方程[见式(1)],计算AP的HTD过程热分解动力学参数:

$$\ln(\beta/T_p^2) = -E_a/RT_p + \ln(AR/E_a) \quad (1)$$

式中, $\beta$ 升温速率,℃·min<sup>-1</sup>;  $T_p$ 高温分解峰温,K;  $R$ 理想气体常数,8.314 J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>;  $A$ 指前因子,min<sup>-1</sup>;  $E_a$ 表观活化能,kJ·mol<sup>-1</sup>。

根据式(1)对 $\ln(\beta/T_p^2)$ 和 $1000/T_p$ 进行线性拟合,

拟合结果见图 6b。由拟合直线的斜率可计算表观活化能  $E_a$ , 计算结果列于表 1。从图 6b 和表 1 中的相关系数  $r^2$  可以看出, 纯 AP 和 AP/BW-TiO<sub>2</sub> 的拟合直线线性相关性好, 表明二者具有相似的反应级数, 且测试结果的可靠性高。对于纯 AP, 表观活化能的计算值为 190.0 kJ·mol<sup>-1</sup>, 接近文献值<sup>[4]</sup>。加入催化剂 BW-TiO<sub>2</sub> 后, 该值降至 130.9 kJ·mol<sup>-1</sup>, 减少了 59.1 kJ·mol<sup>-1</sup>。活化能的大幅降低表明 AP 的热分解反应更易发生, 且反应速度更快, 可见 BW-TiO<sub>2</sub> 改善了 AP 的热分解动力学过程。

为了更为直观地评估 BW-TiO<sub>2</sub> 的催化活性, 表 2 将其与最近报道的金属、金属氧化物等催化剂进行了对比。与表 2 其它催化剂相比, BW-TiO<sub>2</sub> 优异的催化性能主要表现在放热量相较于纯 AP 增加了 5.2 倍, 活

化能降低了 31.1%, 这两个参数远远优于其它催化剂。尽管在降低 HTD 峰温方面没有明显优势, 综合对比仍可得出, BW-TiO<sub>2</sub> 对 AP 热分解表现出了优异的催化性能, 是极具竞争力的催化剂。

BW-TiO<sub>2</sub> 良好的催化活性可归因于以下三点: (1) BW-TiO<sub>2</sub> 的蝶翅状分级结构避免了 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒 (8~12 nm) 的团聚; (2) BW-TiO<sub>2</sub> 大量的中孔、独特的纳米级管状通道以及微米级的类“窗口”式周期结构, 可以大大增加催化剂的比表面积, 增强 AP 热分解过程的传热传质; (3) BW-TiO<sub>2</sub> 中残留的无定形碳对 AP 热分解的催化作用。这些结构和组成特征可显著促进 AP 热分解的两个控制步骤<sup>[3-5]</sup>, 宏观表现为 HTD 温度的提前, 放热量的急剧增加以及反应活化能的大幅降低。

表 2 BW-TiO<sub>2</sub> 与金属或金属氧化物类催化剂对 AP 热分解的催化活性对比

Table 2 Catalytic activity comparison of BW-TiO<sub>2</sub> with catalysts of metals or metal oxides for AP thermal decomposition

sample	$T_p/^\circ\text{C}$	$\Delta T/^\circ\text{C}$	$\Delta H/\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$	increase times of $\Delta H$	$\Delta E_a^{(1)}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	Ref.
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	356.02	65.69	910.2	1.8	-	[28]
Ni@C	345.1	89.3	1136.4	1.4	31.1	[30]
$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	381.1	49.0	1132	2.7	-	[31]
Pb-ANPyO/CNTs	331.1	101.4	2373	3.6	16.3	[32]
CuO nanoparticles	329	118	-	-	18.0	[33]
CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	342.5	80.0	1490	1.7	-	[34]
CW-Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> NPs	293.0	147	3143.2	2.1	-	[25]
BW-TiO <sub>2</sub>	371.4	55.0	1323	5.2	59.1	This work
Nano-TiO <sub>2</sub>	386.9	42.2	866	3.4	-	This work

Note: 1)  $\Delta E_a$  is the difference between AP and AP/5% BW-TiO<sub>2</sub>.

## 4 结论

(1) 以天然的蓝闪蝶翅为模板, 采用浸渍煅烧的方法, 通过原位反应得到蝶翅状 TiO<sub>2</sub> (BW-TiO<sub>2</sub>)。结果表明, BW-TiO<sub>2</sub> 的晶型为催化效果最好的锐钛矿型, 其粒径在 8~12 nm, 并含有少量的无定性碳和 Ti。BW-TiO<sub>2</sub> 完美地保留了蝶翅精细的三维分级结构, 具有微米级的类“窗口”式周期结构、相互连通的纳米级管状通道以及大量的中孔。

(2) 这种结构特征使 BW-TiO<sub>2</sub> 比表面积达到 134.65 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>, 可以暴露更多的活性位点, 并为 AP 热分解反应过程的传质传热提供快速通道, 因此, BW-TiO<sub>2</sub> 对 AP 的热分解表现出了优异的催化性能。和纯 AP 相比, AP/5% BW-TiO<sub>2</sub> 的低温分解峰消失, 高温分解峰温降低 55.0 °C, 放热量提高了 1068 J·g<sup>-1</sup>, 是

纯 AP 的 5.2 倍, 反应活化能降低了 59.1 kJ·mol<sup>-1</sup>, 降幅达 31.1%。

### 参考文献:

- [1] Shusser M, Culick F E C, Cohen N S. Combustion response of ammonium perchlorate composite propellants [J]. *Journal of Propulsion and Power*, 2002, 18(5): 1093-1100.
- [2] Zheng S, Liu J, Wang Y, et al. Effect of aluminum morphology on thermal decomposition of ammonium perchlorate [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2018, 134(3): 1823-1828.
- [3] Yang Q, Chen S, Xie G, et al. Synthesis and characterization of an energetic compound Cu (Mttta)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> and effect on thermal decomposition of ammonium perchlorate [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 197: 199-203.
- [4] Mahdavi M, Farrokhpour H, Tahriri M. Investigation of simultaneous formation of nano-sized CuO and ZnO on the thermal decomposition of ammonium perchlorate for composite solid propellants [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2018, 132(2): 879-893.
- [5] Duan H Z, Lin X Y, Liu G P, et al. Synthesis of Co nanoparti-

- cles and their catalytic effect on the decomposition of ammonium perchlorate[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2008, 16(2): 325-328.
- [6] Chaturvedi S, Dave P N. A review on the use of nanometals as catalysts for the thermal decomposition of ammonium perchlorate [J]. *Journal of Saudi Chemical Society*, 2013, 17(2): 135-149.
- [7] 李露明, 李兆乾, 马拥军, 等. Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>微球的制备及其对高氯酸铵热分解的催化作用[J]. *含能材料*, 2014, 22(6): 758-761.  
LI LU-min, LI Zhao-qian, MA Yong-jun, et al. Preparation of Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> microspheres and their catalytic effects upon thermal decomposition of ammonium perchlorate[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2014, 22(6): 758-761.
- [8] Wang Y, Zhu J, Yang X, et al. Preparation of NiO nanoparticles and their catalytic activity in the thermal decomposition of ammonium perchlorate[J]. *Thermochimica Acta*, 2005, 437(1-2): 106-109.
- [9] Xu H, Wang X, Zhang L. Selective preparation of nanorods and micro-octahedrons of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and their catalytic performances for thermal decomposition of ammonium perchlorate [J]. *Powder Technology*, 2008, 185(2): 176-180.
- [10] Hosseini S G, Abazari R, Gavi A. Pure CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles: Synthesis, characterization and their morphological and size effects on the catalytic thermal decomposition of ammonium perchlorate[J]. *Solid State Sciences*, 2014, 37: 72-79.
- [11] Bu X, Liu F, Zhang Z, et al. Facile synthesis of flower-like ZnO@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hierarchical nanostructures with enhanced catalytic activity on the thermal decomposition of ammonium perchlorate[J]. *Materials Letters*, 2018, 219: 33-36.
- [12] Cui P, Wang A. Synthesis of CNTs/CuO and its catalytic performance on the thermal decomposition of ammonium perchlorate [J]. *Journal of Saudi Chemical Society*, 2016, 20(3): 343-348.
- [13] Ling Q, Chen L Y, Wang A J, et al. Preparation and characterization of rice-shaped MnO<sub>2</sub>/CNTs composite and superior catalytic activity on thermal decomposition of ammonium perchlorate [J]. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 2017, 25(1): 23-28.
- [14] Zhang J, Wu Y, Xing M, et al. Development of modified N doped TiO<sub>2</sub> photocatalyst with metals, nonmetals and metal oxides [J]. *Energy & Environmental Science*, 2010, 3(6): 715-726.
- [15] Fujimura K, Miyake A. The effect of specific surface area of TiO<sub>2</sub> on the thermal decomposition of ammonium perchlorate [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2010, 99(1): 27-31.
- [16] Reid D L, Russo A E, Carro R V, et al. Nanoscale additives tailor energetic materials[J]. *Nano Letters*, 2007, 7(7): 2157-2161.
- [17] Cui P, Wang A. Synthesis of CNTs/CuO and its catalytic performance on the thermal decomposition of ammonium perchlorate[J]. *Journal of Saudi Chemical Society*, 2016, 20(3): 343-348.
- [18] Yuan Y, Jiang W, Wang Y, et al. Hydrothermal preparation of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/graphene nanocomposite and its enhanced catalytic activity on the thermal decomposition of ammonium perchlorate [J]. *Applied surface science*, 2014, 303: 354-359.
- [19] Shen L, Bao N, Yanagisawa K, et al. Controlled synthesis and assembly of nanostructured ZnO architectures by a solvothermal soft chemistry process [J]. *Crystal Growth and Design*, 2007, 7(12): 2742-2748.
- [20] Qiu H, Stepanov V, Chou T, et al. Single-step production and formulation of HMX nanocrystals [J]. *Powder technology*, 2012, 226: 235-238.
- [21] Nie F, Zhang J, Guo Q, et al. Sol-gel synthesis of nanocomposite crystalline HMX/AP coated by resorcinol-formaldehyde [J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2010, 71(2): 109-113.
- [22] Siegert B, Comet M, Spitzer D. Safer energetic materials by a nanotechnological approach [J]. *Nanoscale*, 2011, 3(9): 3534-3544.
- [23] Yuan Y, Jiang W, Wang Y, et al. Hydrothermal preparation of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/graphene nanocomposite and its enhanced catalytic activity on the thermal decomposition of ammonium perchlorate [J]. *Applied Surface Science*, 2014: 354-359.
- [24] Zheng Y, Li Z, Xu J, et al. Multi-channelled hierarchical porous carbon incorporated Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanopillar arrays as 3D binder-free electrode for high performance supercapacitors[J]. *Nano Energy*, 2016, 20: 94-107.
- [25] 郑远川, 李兆乾, 徐娟, 等. 氧化钴@碳化蝶翅的制备及催化高氯酸铵分解的性能[J]. *含能材料*, 2016, 24(3): 256-260.  
ZHENG Yuan-chuan, LI Zhao-qian, XU Juan, et al. Cobalt oxide@carbonized wings composite: Preparation and catalytic performance for decomposition of ammonium perchlorate [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2016, 24(3): 256-260.
- [26] Zhou, T T, Qi X F, Ma Y J, et al. Multichannelled hierarchical porous nanocomposite CuO/carbonized butterfly wing and its excellent catalytic performance for thermal decomposition of ammonium perchlorate [J]. *Applied Organometallic Chemistry*, 2020.
- [27] He Z, Zhang W, Wang W, et al. Fabrication of Fe-wings used for micro imprinting with a natural butterfly wing structure by in situ carbothermic reduction[J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2013, 1(12): 1673-1677.
- [28] 熊文慧, 张文超, 俞春培, 等. 多孔纳米 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的制备及其对高氯酸铵的热分解催化性能[J]. *物理化学学报*, 2016, 32(8): 2093-2100.  
XIONG Wen-hui, ZHANG Wen-chao, YU Chun-pei, et al. Preparation of nanoporous CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and its catalytic performance during the thermal decomposition of ammonium perchlorate [J]. *Journal of Physical Chemistry*, 2016, 32(8): 2093-2100.
- [29] Chen J, He S, Huang B, et al. Highly space-confined ammonium perchlorate in three-dimensional hierarchically ordered porous carbon with improved thermal decomposition properties [J]. *Applied Surface Science*, 2018, 457: 508-515.
- [30] 李丽, 柯香, 安亭, 等. 多孔核壳结构 Ni@C 纳米棒的制备及其对高氯酸铵热分解催化性能的影响[J]. *含能材料*, 2019(10): 15.  
LI Li, KE Xiang, AN Ting, et al. Preparation of porous core-shell structural Ni@C nanorods and their catalytic properties for thermal decomposition of ammonium perchlorate [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2019(10): 15.

- [31] Hosseini S G, Ahmadi R, Ghavi A, et al. Synthesis and characterization of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mesoporous using SBA-15 silica as template and investigation of its catalytic activity for thermal decomposition of ammonium perchlorate particles [J]. *Powder technology*, 2015, 278: 316–322.
- [32] Cheng J, Zhang R, Li Z, et al. Preparation and characterization of Pb-ANPyO/CNTs nanocomposites and their catalytic effects on the thermal decomposition of ammonium perchlorate [J]. *Combustion Science and Technology*, 2017, 189 (5): 869–889.
- [33] Qin H, Zha M, Ma Z, et al. Controllable fabrication of CuO/ammonium perchlorate (AP) nanocomposites through ceramic membrane anti-solvent recrystallization [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2014, 39(5): 694–700.
- [34] Hosseini S G, Abazari R, Gavi A. Pure CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles: Synthesis, characterization and their morphological and size effects on the catalytic thermal decomposition of ammonium perchlorate[J]. *Solid state sciences*, 2014, 37: 72–79.

## Preparation of Butterfly Wing-shaped TiO<sub>2</sub> and Its Catalytic Effects on the Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate

ZHOU Ting-ting, CAI Fu-lin, WU Bo, Duan Xiao-hui

(State Key Laboratory of Environment-friendly Energy Materials Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China)

**Abstract:** To improve the catalytic effect of nano metal oxides on the thermal decomposition of AP, butterfly wing-shaped titanium dioxide (BW-TiO<sub>2</sub>) has been prepared by impregnation-calcination method based on the template of a natural Morpho Butterfly wing. Field emission scanning electron microscope (FESEM), transmission electron microscope (TEM), X-ray diffraction (XRD), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) were used to characterize its morphology, structure, and composition. The catalytic performance of BW-TiO<sub>2</sub> for the thermal decomposition of ammonium perchlorate (AP) was studied using the differential scanning calorimetry (DSC). The results show that the as-prepared BW-TiO<sub>2</sub> owns a anatase phase with a size of 8~12 nm, accompanying with small amount of amorphous carbon and Ti. BW-TiO<sub>2</sub> tightly resembles into a parallel grid skeleton structure, containing well-connected nano tubular channels and a large number of micro-pores. BW-TiO<sub>2</sub> illustrates excellent catalytic activity for AP thermal decomposition. Adding 5% BW-TiO<sub>2</sub> can reduce the high-temperature decomposition peak temperature from 429.1 to 374.1 °C, increase the exothermic heat from 255 to 1323 J·g<sup>-1</sup>, and decrease the active energy from 190 to 130.9 kJ·mol<sup>-1</sup>.

**Key words:** butterfly wing structure; ammonium perchlorate (AP); TiO<sub>2</sub> nanoparticles; catalytic performance

**CLC number:** TJ55; O65

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/CJEM2020058

(责编:高毅)