

文章编号:1006-9941(2024)01-0031-07

## 二硫化钼掺杂改性 FOX-7 含能复合材料的热分解特性

许紫岚, 蔚明辉, 赵 煦, 聂福德

(中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621999)

**摘要:** 为了提高 1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯(FOX-7)的热分解特性,在较低分解活化能下实现能量的快速释放,采用溶剂-反溶剂的方法制备了掺杂改性的 FOX-7/MoS<sub>2</sub> 含能复合材料。采用扫描电子显微镜(SEM)、能谱仪(EDS)、X射线粉末衍射(XRD)、X射线光电子能谱(XPS)、热重-差示扫描量热仪(TG-DSC)等分析测试手段对复合材料的形貌结构、物相组成、热分解特性、分解活化能进行了表征和测试。结果表明,掺杂改性的 FOX-7/MoS<sub>2</sub> 含能复合材料既可以提高低温阶段的分解温度,又可以催化高温下的分解放热。其中,与原料相比,FOX-7/MoS<sub>2</sub>-5% 的低温阶段的分解温度和分解活化能分别提高了 6.8 °C 和 78.6 kJ·mol<sup>-1</sup>;高温阶段的分解温度和分解活化能分别降低了 23.4 °C 和 340.4 kJ·mol<sup>-1</sup>。热重-质谱结果表明,高温阶段 FOX-7/MoS<sub>2</sub>-5% 产物中 CO<sub>2</sub> 的比例从 7.3% 增加到 16.8%,表明 MoS<sub>2</sub> 的掺杂改性又促进了高温阶段的分解,使分解更加完全和充分。

**关键词:** 1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯(FOX-7);二硫化钼(MoS<sub>2</sub>);热反应特性;分解动力学;催化分解

中图分类号: TJ55;V512

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2023228

### 0 引言

1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯(FOX-7)作为一种新型的不敏感单质炸药,具有较高的密度(1.878 g·cm<sup>-3</sup>)与做功能力(爆速:8870 m·s<sup>-1</sup>,爆压:33.96 GPa),能量与黑索今(RDX)相当,约为奥克托今(HMX)能量的 85%~90%,且热感度、机械感度、冲击波感度均优于 RDX 和 HMX,在不敏感弹药中具有广泛的应用前景<sup>[1-4]</sup>。FOX-7 存在的分子内氢键和分子间氢键以及分子间的范德华力,使其具有良好的热稳定性以及特殊的热性质,受到国内外学者的广泛关注。已开展了包括 FOX-7 晶型转变及其机制,热分解过程及机理,颗粒形貌与溶剂等因素对其热分解性质影响的研究<sup>[5-7]</sup>,但有关 FOX-7 的热分解催化方面和分解活化能的变化规律是以往研究中较少探讨的问题。

收稿日期:2023-10-28;修回日期:2023-11-14

网络出版日期:2023-12-01

基金项目:国家自然科学基金(22105186,22375188)

作者简介:许紫岚(1998-),女,硕士研究生,主要从事 FOX-7 炸药调控与性能优化研究。e-mail: xuzilan20@gscaep.ac.cn

通信联系人:聂福德(1969-),男,教授,博导,主要从含能材料设计与应用研究。e-mail: niefude@caep.cn

引用本文:许紫岚,蔚明辉,赵煦,等.二硫化钼掺杂改性 FOX-7 含能复合材料的热分解特性[J].含能材料,2024,32(1):31-37.

XU Zi-lan, YU Ming-hui, ZHAO Xu, et al. Thermal Decomposition Properties of MoS<sub>2</sub>-doped FOX-7 Energetic Composites[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2024, 32(1):31-37.

目前,活性组分少量掺杂是提高含能物质热分解性能的一种有效方法。常见的催化剂有金属氧化物,含能金属有机框架材料(EMOFs),碳纳米材料等。研究表明多种金属氧化物(铜氧化物、钴氧化物、铁氧化物、钙钛矿型氧化物等)作为高氯酸铵(AP)、HMX 和 RDX 的催化剂,通过降低反应能垒提高热分解性能<sup>[8-10]</sup>。相关研究<sup>[11]</sup>报道了通过溶剂-非溶剂的方法制备了 FOX-7/CoO 纳米复合物,掺杂 3% 的纳米 CoO 会使 FOX-7 的热分解温度降低 7.47 °C,对 FOX-7 的热分解具有促进作用。通过将 FOX-7 嵌入到介孔碳 FDU-15 纳米通道中,得到了 FOX-7/FDU-15 纳米复合物,热分析结果发现与纯 FOX-7 相比,复合材料的第一个热分解峰提升了约 13 °C,表明 FDU-15 可以改善位于其纳米通道中的 FOX-7 的热稳定性;而第二个热分解峰温度下降了约 10 °C,这说明将 FOX-7 进行纳米化可以促进热分解性能<sup>[12]</sup>。然而,催化剂组分的引入也可能带来撞击或摩擦感度的变化,可能导致运输和储存过程中出现安全隐患。因此,在选择和设计高活性催化剂时,需要保持高能量和低感度的平衡。

近几十年来,二维材料如过渡金属二硫族化合物(TMDs)在各个领域得到了广泛的研究,如:储能、催

剂、润滑剂等领域<sup>[13-14]</sup>。其中,二硫化钼( $\text{MoS}_2$ )是典型的通过范德华力相互作用叠加的S-Mo-S层TMDs,具有显著高导电性,且低成本的1T- $\text{MoS}_2$ 已被证实可作为金属催化剂和石墨烯的替代品用作含能物质的催化剂,有助于增强反应活性和提高安全性<sup>[15]</sup>。课题组前期的研究表明<sup>[16]</sup>,与原材料相比,复合物AP@1T- $\text{MoS}_2$ 和HMx@1T- $\text{MoS}_2$ 的分解温度和分解活化能显著降低,放热量大幅增加,冲击波感和摩擦感大幅降低。

为了提高1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯(FOX-7)的热分解特性,实现能量的快速释放,采用溶剂-非溶剂的方法制备了不同比例下掺杂催化型FOX-7/ $\text{MoS}_2$ 含能复合材料,采用扫描电子显微镜(SEM)、能谱仪(EDS)、热重-差示扫描量热仪(TG-DSC)、X射线粉末衍射(XRD)、X射线光电子能谱(XPS)等表征方法对其形貌结构、热反应特性、分解动力学进行了对比分析,研究结论可为FOX-7含能材料的催化改性提供思路和借鉴,为加快其在不敏感弹药和钝感推进剂领域的应用奠定实验基础。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料与设备

材料:FOX-7(纯度>99%,自制);单层 $\text{MoS}_2$ 粉末(片径0.2~5  $\mu\text{m}$ ,厚度1 nm,单层率:质量分数 $\geq 90\%$ ,1T-2H杂化相,1T比例约为60%,先锋纳米);二甲基亚砜(99.9%,国药集团化学试剂有限公司)。

仪器:扫描电子显微镜(SEM):热重-差示扫描量热仪(TG-DSC):NETZSCH、STA-692F5,德国耐驰有限公司;X射线粉末衍射仪(XRD),Panalysis, Xpert Pro MPD;X射线光电子能谱仪(XPS)。

### 1.2 样品制备

掺杂催化型FOX-7/ $\text{MoS}_2$ 含能复合材料的制备如图1所示,(I)将1.5 g FOX-7溶解于15 mL DMSO中;(II)加入不同质量占比(15 mg-1%,75 mg-5%,150 mg-10%)的单层 $\text{MoS}_2$ 粉末;(III)超声分散,在恒温下磁力搅拌1 h使其均匀分散,形成悬浊液;(IV)向上述悬浊液中以6 s/滴的速率滴加去离子水作为反溶剂,来使FOX-7重结晶以生成沉淀。将沉淀经去离子水多次洗涤并真空干燥后得到不同掺杂比例的FOX-7/ $\text{MoS}_2$ 含能复合材料标记为FOX-7/ $\text{MoS}_2$ -1%,5%,10%。同时,通过机械搅拌混合法制备了1%,5%和10%同样负载量下的FOX-7/ $\text{MoS}_2$ (mix)材料,分别

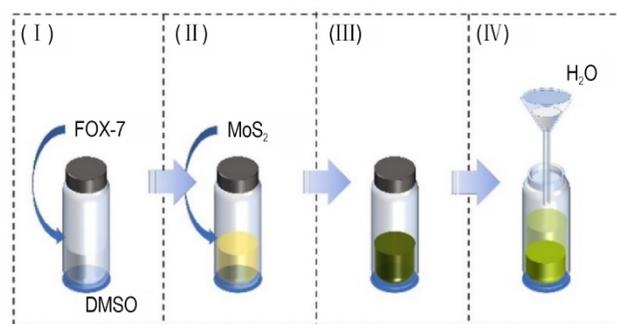


图1 溶剂-非溶剂法制备FOX-7/ $\text{MoS}_2$ 含能复合材料流程示意图  
Fig. 1 Schematic diagram of the preparation process of FOX-7/ $\text{MoS}_2$  energetic composites by the solvent-nonsolvent method

标记为FOX-7/ $\text{MoS}_2$ -1%,5%,10%(mix)。

### 1.3 测试方法和仪器

采用SEM对原料和复合材料进行形貌和微观结构表征,工作距离11 mm,加速电压为3 kV,同时采用EDS分析复合材料中元素种类及分布。通过XRD和XPS分析原料和复合材料的物相组成和表面化学组成成分。采用TG-DSC测试复合材料的热反应性能,测试条件为 $\text{N}_2$ 流量 $40 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ,温度范围为 $50\sim 400 \text{ }^\circ\text{C}$ ,升温速率分别为5,10,15,20  $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ 。采用Kissinger法进行热分解动力学计算,得到热分解活化能。计算方程式如式(1)<sup>[11]</sup>:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E_a}\right) - \frac{E_a}{RT_p} \quad (1)$$

式中, $\beta$ 为升温速率, $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ ;  $T_p$ 为热分解峰温, $\text{K}$ ;  $E_a$ 为表观活化能, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $A$ 为指前因子, $\text{s}^{-1}$ ;  $R$ 为理想气体常数,通常取 $8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 形貌分析

采用SEM对FOX-7/ $\text{MoS}_2$ 复合材料微观形貌进行表征,结果如图2所示。由图2a~2c表明,复合材料多为不规则的团聚体,其中当 $\text{MoS}_2$ 掺杂量为1%时,由于 $\text{MoS}_2$ 含量较少,难以为FOX-7结晶提供活性位点,因此样品形貌与原料基本一致。如图2b所示,掺杂量为5%时,出现片层状结构,这表明在重结晶过程中FOX-7以片状的 $\text{MoS}_2$ 为核,在其表面结晶析出。如图2c所示,而当掺杂量为10%时,复合材料堆积更加密集,片层状结构和棱角分明的块体分布较为均匀。EDS能谱图显示随着 $\text{MoS}_2$ 含量的增加,对应的S、Mo元素含量也逐渐增加,且C、N、S、Mo等元素均匀分布

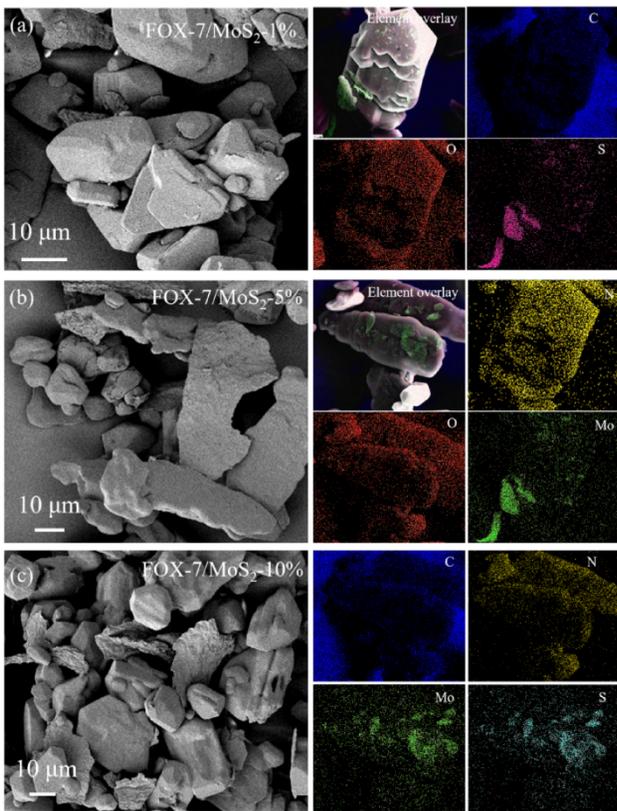


图2 FOX-7/MoS<sub>2</sub>-1%、FOX-7/MoS<sub>2</sub>-5%、FOX-7/MoS<sub>2</sub>-10% 复合材料的SEM和EDS图

Fig.2 SEM and EDS images of FOX-7/MoS<sub>2</sub>-1%, FOX-7/MoS<sub>2</sub>-5% and FOX-7/MoS<sub>2</sub>-10% composites

在颗粒表面,表明可通过一步重结晶获得掺杂型 FOX-7/MoS<sub>2</sub>复合材料。

## 2.2 结构表征分析

通过XRD、XPS和FT-IR对原料FOX-7、以及不同质量分数MoS<sub>2</sub>掺杂复合材料所获得的样品进行物相及结构分析,其结果如图3和图4所示。由图3a可知,在原料的FT-IR图谱上,其中3406~3220 cm<sup>-1</sup>间的红外振动峰为FOX-7氨基基团的伸缩振动峰,1523 cm<sup>-1</sup>处为FOX-7氨基基团的弯曲振动峰。1638 cm<sup>-1</sup>处为FOX-7碳碳双键的伸缩振动峰,1396 cm<sup>-1</sup>和1352 cm<sup>-1</sup>处为FOX-7硝基基团的对称伸缩振动峰,1570 cm<sup>-1</sup>处为FOX-7硝基基团的反对称伸缩振动峰,1242 cm<sup>-1</sup>和1028 cm<sup>-1</sup>处为FOX-7的碳氮键的伸缩振动峰<sup>[11]</sup>。所制备的复合材料红外吸收峰与原料完全吻合,说明样品的结构没有发生变化,与原料一致,重结晶复合会使MoS<sub>2</sub>与FOX-7复合更均匀,有利于活性材料的活性位点更好地与炸药接触。

如图3b所示,在原料的XRD图谱14.8°,19.9°,20.5°,26.8°和27.9°位置处存在明显的特征衍射峰,此5个特征衍射峰分别对应α-FOX-7的(101)、(111)、(012)、(020)和(021)晶面。而所制备复合材料

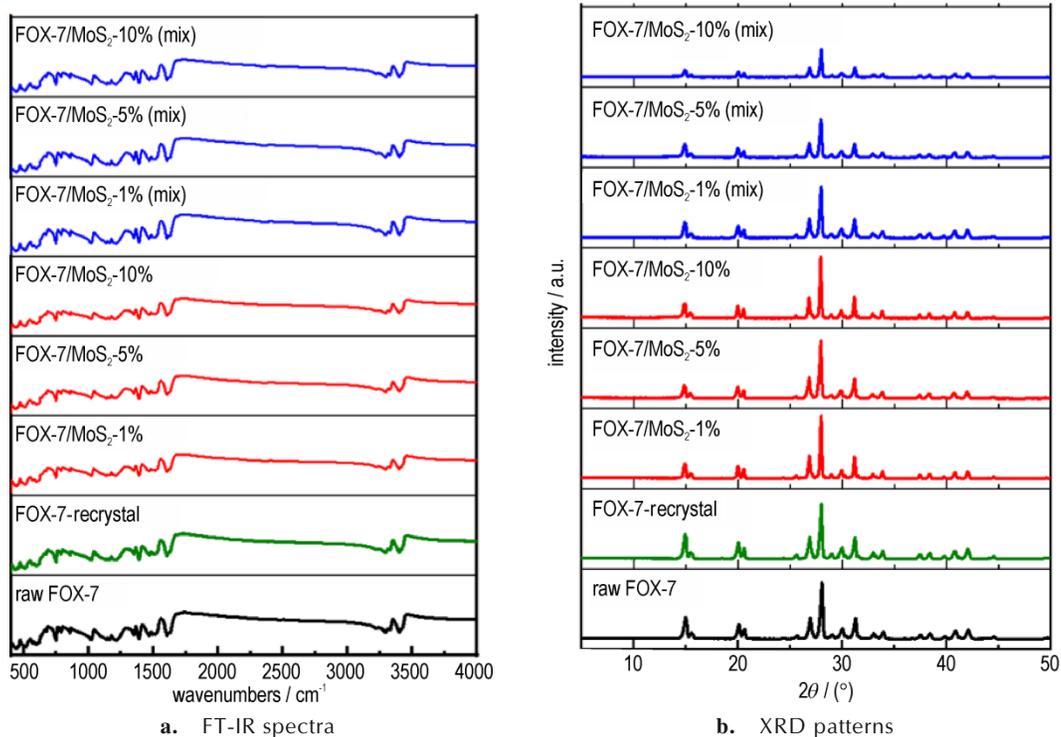


图3 原料与复合材料及混合物的FT-IR和XRD图谱

Fig.3 FT-IR spectra and XRD patterns of raw, composites materials and mixtures

的XRD图谱与原料几乎完全相同,这说明制备的产物仍然是 $\alpha$ -FOX-7,也进一步说明复合材料的晶型没有发生变化,说明该方法的可行性。需要说明的是,1T-MoS<sub>2</sub>特征衍射峰在约15°位置处对应于其(0 0 2)晶面,其位置与FOX-7的(1 0 1)基本重合<sup>[16]</sup>,因此,无法准备分辨MoS<sub>2</sub>的特征峰。通过XPS测定原料和复合材料的化学成分,结果如图4所示。FOX-7原料包含的元素主要有C、N、O,而FOX-7/MoS<sub>2</sub>-5%的元素种类中出现了S和Mo,可以说明,MoS<sub>2</sub>成功掺杂到了FOX-7原料之中。

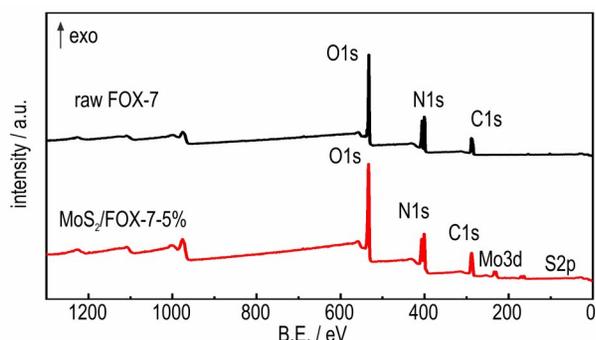


图4 FOX-7原料和FOX-7/MoS<sub>2</sub>-5%复合材料的XPS谱图  
Fig.4 XPS patterns of raw FOX-7 and FOX-7/MoS<sub>2</sub>-5% composite materials

### 2.3 热分解特性分析

采用同步热分析仪对原料、FOX-7/MoS<sub>2</sub>复合材料及其机械混合物在不同升温速率下的热分解过程进行研究。其中,DSC曲线如图5和图6所示。由图5的DSC曲线可知,在不同升温速度下,FOX-7原料的热分解过程均出现2个热分解峰,随着升温速率的提高,其2个热分解峰温度均向高温方向偏移。这表明原料的热分解过程分为2个阶段进行,低温阶段主要是FOX-7分子中硝基转变为亚硝基过程,这导致共轭体系和氢键的破坏,因此硝基断裂生成一氧化氮(NO),

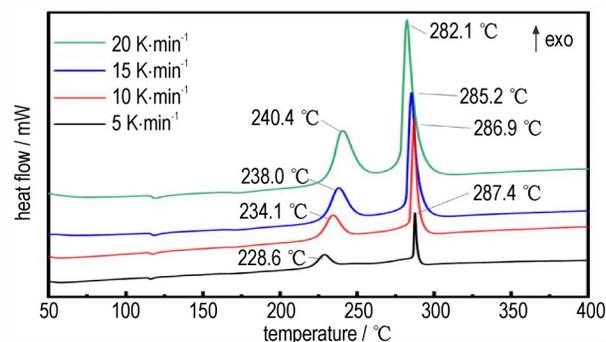


图5 FOX-7原料在不同升温速率下的DSC曲线  
Fig.5 DSC curves of raw FOX-7 materials at different heating rates

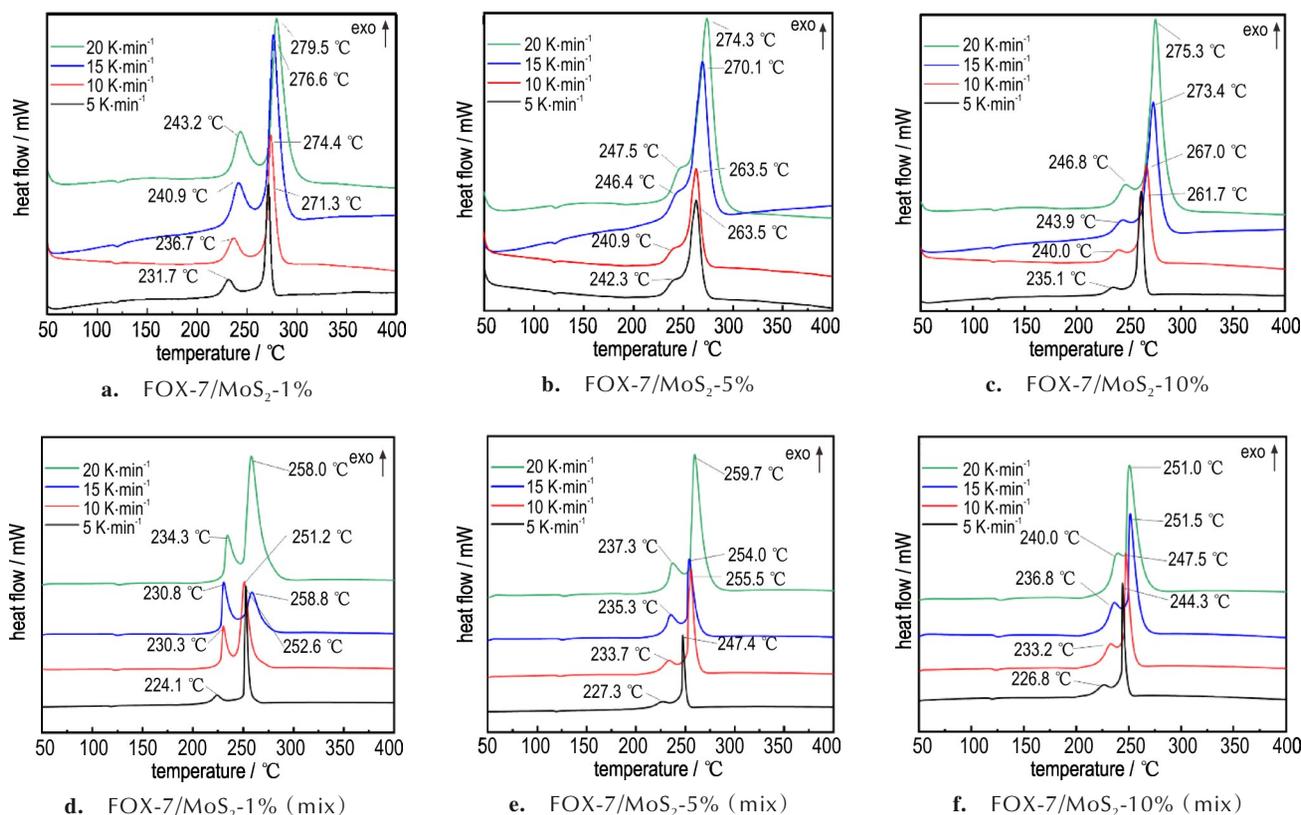


图6 不同比例FOX-7/MoS<sub>2</sub>复合材料和机械混合物的DSC曲线  
Fig.6 DSC curves of FOX-7/MoS<sub>2</sub> composites and mechanical mixtures at different heating rates

同时形成水分子;高温阶段则是由于 FOX-7 炸药分子碳骨架的断裂产生的<sup>[17]</sup>。由图 6 所示,所制备复合材料的热分解过程也存在 2 个放热峰,不同之处在于低温阶段分解峰温度增加,高温阶段分解峰温度降低,且当掺杂量为 5% 时效果最明显(图 6b),2 个放热峰不再易于区分,而是形成 1 个连续宽泛的放热峰。在  $10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  的升温速率下,FOX-7 原料的低温和高温阶段分解峰温度分别为  $234.1, 286.9\text{ }^{\circ}\text{C}$ (图 5)。而 FOX-7/MoS<sub>2</sub>-5% 相对应的分解峰温度为  $240.9, 263.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,低温阶段升高了  $6.8\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,高温阶段降低了  $23.4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。这些结果表明当掺杂 MoS<sub>2</sub> 后,一方面,由于 1T-MoS<sub>2</sub> 具有良好的导电和导热特性,可以增强低温下的稳定性;另一方面,作为优异的过渡金属催化剂,一旦反应发生,可以促进 FOX-7 的快速分解和能量释放。而对于机械混合物来说(图 6d,6c),由于 MoS<sub>2</sub> 与 FOX-7 结合得不够紧密,其在整个分解过程中只起到催化作用,无法增强低温阶段的稳定性。

由上可知,掺杂量 5% 的复合物效果最佳。为了进一步研究 MoS<sub>2</sub> 对 FOX-7 低温阶段的稳定化作用和高温阶段的催化作用,通过 TG-MS 研究原料 FOX-7 和掺杂量为 5% 时复合材料的热重-质谱特性,分析主要的气相产物,结果如图 7 和表 1 所示。

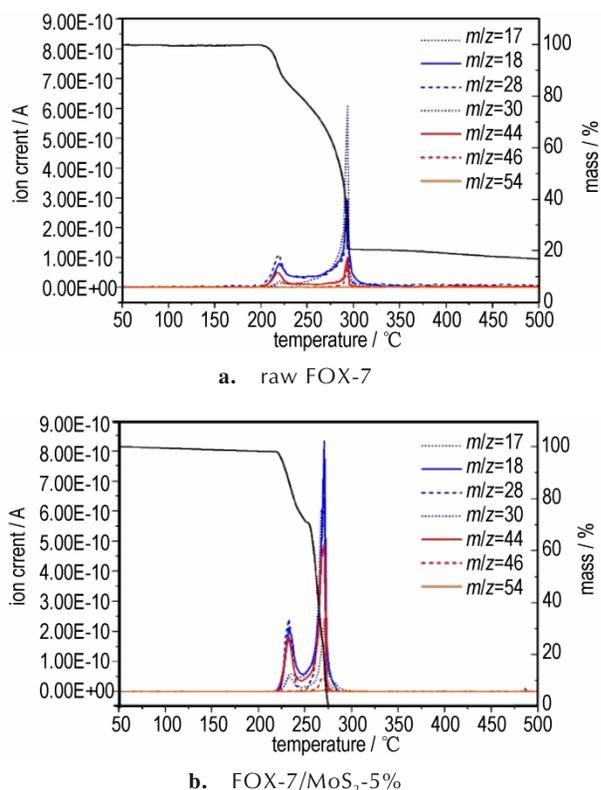


图 7 FOX-7、FOX-7/MoS<sub>2</sub>-5% 复合材料 TG-MS 曲线

Fig.7 TG-MS curves of FOX-7 and FOX-7/MoS<sub>2</sub>-5% composites

表 1 FOX-7、FOX-7/MoS<sub>2</sub>-5% 复合材料热重质谱分析结果

Table 1 TG-MS results of FOX-7, FOX-7/MoS<sub>2</sub>-5% composites

m/z	assignment	content of the products / %	
		raw FOX-7	FOX-7/MoS <sub>2</sub> -5%
18	H <sub>2</sub> O	21.3	23.7
28	CO	22.8	17.3
30	NO	19.7	18.9
44	CO <sub>2</sub>	7.3	16.8

由图 7 和表 1 可以看出,FOX-7 原料和 FOX-7/MoS<sub>2</sub>-5% 复合材料失重过程中均伴随 NO、H<sub>2</sub>O、CO 和 CO<sub>2</sub> 等主要气相产物逸出,分别对应于低温和高温阶段的硝基断裂和碳骨架断裂。更重要的是,如图 7a 所示,FOX-7 的起始分解失重大约在  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,高温阶段气相产物逸出温度范围大约在  $280\sim 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,而 FOX-7/MoS<sub>2</sub>-5% 的起始分解失重约在  $225\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,高温阶段产物逸出集中在  $250\sim 275\text{ }^{\circ}\text{C}$ (图 7b)。除此之外,高温阶段 FOX-7/MoS<sub>2</sub>-5% 产物中 CO 的比例含量从 22.8% 降低到 17.3%,CO<sub>2</sub> 从 7.3% 增加到 16.8%。这些结果表明 MoS<sub>2</sub> 的掺杂不仅可以增强 FOX-7 原料在低温下的稳定性,还能促进高温阶段下的分解,使分解更加完全和充分。

## 2.4 非等温动力学分析

采用 Kissinger 法<sup>[16]</sup>对原料和所制备的复合材料进行热分解动力学研究。根据方程式(1)中,  $\ln(\beta/T_p^2)$  与  $1000/T_p$  成线性关系,将不同升温速率下的原料和所制备复合材料对应热分解温度代入方程式中。采用最小二乘法线性拟合得到方程的斜率和截距,进而得到分解的活化能和指前因子,计算结果如表 2 所示。

从表 2 可知,FOX-7 原料两步分解的表观活化能分别为  $241.1\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  和  $573.7\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,而当掺杂 MoS<sub>2</sub> 时,低温阶段的分解活化能均得到提升,说明样品的低温稳定性得到提升;高温阶段的分解活化能大幅降低,样品分解性能得到促进。特别是,与原料相比,当掺杂量为 5% 时,FOX-7/MoS<sub>2</sub>-5% 的低温、高温分解活化能分别为  $319.7\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  和  $233.3\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,分别增加和降低了  $78.6\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  和  $340.4\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。这些结果均表明 MoS<sub>2</sub> 对 FOX-7 的掺杂改性具有双重作用,既可以提高低温分解阶段的稳定性,又可以催化高温阶段的分解放热,其中可能的机理主要是,MoS<sub>2</sub> 对 FOX-7 分解前期的小分子吸附力不同,导致反应路径的改变,宏观上就体现在分解峰温度的移动和动力学的快慢<sup>[16]</sup>。

表2 FOX-7、FOX-7/MoS<sub>2</sub>复合物和机械混合物的动力学参数Table 2 Kinetic parameters of FOX-7, FOX-7/MoS<sub>2</sub> composites and mechanical mixtures obtained from DSC curves

samples	$E_{a1}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\ln A$	$R^2$	$E_{a2}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\ln A$	$R^2$
raw FOX-7	241.1	44.0	0.9993	573.7	130.8	0.8725
FOX-7/MoS <sub>2</sub> -1%	248.2	45.3	0.9972	417.7	78.4	0.9839
FOX-7/MoS <sub>2</sub> -5%	319.7	61.2	0.9664	233.3	38.7	0.8699
FOX-7/MoS <sub>2</sub> -10%	250.9	45.6	0.9963	224.1	36.5	0.9873
FOX-7/MoS <sub>2</sub> -1%(mix)	280.5	50.6	0.9718	104.9	10.7	0.7851
FOX-7/MoS <sub>2</sub> -5%(mix)	282.3	54.0	0.9860	240.7	41.7	0.9148
FOX-7/MoS <sub>2</sub> -10%(mix)	217.7	38.6	0.9994	379.9	74.5	0.9610

Note:  $E_{a1}$  is the apparent activation energy of low-temperature decomposition.  $E_{a2}$  is the apparent activation energy of high-temperature decomposition.  $A$  is pre-exponential factor.  $R^2$  is the linear correlation coefficients.

### 3 结论

通过溶剂-非溶剂的方法制备了掺杂改性的FOX-7/MoS<sub>2</sub>含能复合材料。并对样品的微观形貌,晶体结构、物相组成、热分解特性,分解动力学进行了综合研究。得到主要结论如下:

(1) 溶剂-非溶剂的方法使FOX-7在重结晶过程中与MoS<sub>2</sub>进行掺杂,获得具有不同掺杂比例的含能复合材料。

(2) 掺杂改性的FOX-7/MoS<sub>2</sub>含能复合材料既可以提低温阶段分解温度,又可以催化高温下的分解放热。FOX-7/MoS<sub>2</sub>-5%复合物的低温阶段的分解温度和分解活化能分别提高了6.8 °C和78.6 kJ·mol<sup>-1</sup>;高温阶段的分解温度和分解活化能分别降低了23.4 °C和340.4 kJ·mol<sup>-1</sup>。

(3) FOX-7原料的起始分解失重大约在200 °C,高温阶段气相产物逸出温度范围大约在280~300 °C,而FOX-7/MoS<sub>2</sub>-5%复合物的起始分解失重约在225 °C,高温阶段产物逸出集中在250~275 °C,且高温阶段FOX-7/MoS<sub>2</sub>-5%产物中CO<sub>2</sub>的比例从7.3%增加到16.8%。表明MoS<sub>2</sub>的掺杂改性不仅可以增强FOX-7原料在低温下的稳定性,还能促进高温阶段的分解,使分解更加完全和充分。

#### 参考文献:

- [1] 陈晓锦, 陈锦芳, 毛旭辉, 等. FOX-7的研究进展[J]. 新技术新工艺, 2023, (7): 7-12.  
CHEN Xiao-jin, CHEN Jin-fang, MAO Xu-hui, et al. Research progress of FOX-7 [J]. *New Technology & New Process*, 2023, (7): 7-12.
- [2] 何文祥, 郭子超, 陈利平, 等. FOX-7合成工艺优化及中间体热分解特性[J]. 火炸药学报, 2023, 46(9): 788-796.  
HE Wen-xiang, GUO Zi-chao, CHEN Li-ping, et al. Synthesis process optimization of FOX-7 and study on thermal decompo-

sition characteristics of intermediate[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2023, 46(9): 788-796.

- [3] 姜蕊雨, 王焯军, 于瑾, 等. 微流控法制备超细HMX/FOX-7复合物及其性能测试[J]. 火炸药学报, 2022, 45(6): 821-826.  
JIANG Han-yu, WANG Xuan-jun, YU Jin, et al. Preparation of ultrafine HMX/FOX-7 composites by microfluidic technology and its performance test [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2022, 45(6): 821-826.
- [4] ZHAO X H, CHEN L Z, WANG J L, et al. A spherical FOX-7 crystal: Preparation, characterization, solubility and thermodynamic study [J]. *Journal of Energetic Materials*, 2023, 41(1): 63-85.
- [5] LV J-Y, YU J-H, YAN Q-L, et al. Unexpected burning rate independence of composite propellants on the pressure by fine interfacial control of fuel/oxidizer [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 388: 124320.
- [6] LAL S, STAPLES R J, SHREEVE J M. FOX-7 based nitrogen rich green energetic salts: Synthesis, characterization, propulsive and detonation performance [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 452: 139600.
- [7] MCMONAGLE C J, MICHALCHUK A A L, CHERNYSHOV D. FOX-7 high-energy-density material: thermal expansion and phase transitions revisited [J]. *Acta Crystallographica Section B*, 2022, 78(1): 91-95.
- [8] 李嘉颖, 郭婉肖, 李亚宁, 等. CL-20/FOX-7/蜡复合粒子的制备及性能研究[J]. 火炸药学报, 2021, 44(4): 489-495.  
LI Jia-hao, GUO Wan-xiao, LI Ya-ning, et al. Preparation and performance study of CL-20/FOX-7/Wax composite particle [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2021, 44(4): 489-495.
- [9] CUI P, WANG A J. 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.
- [10] ZHAO F Q, YI J H, HONG W L, et al. Preparation, characterization, and catalytic activity of carbon nanotubes-supported metal or metal oxide [M]. *Energetic Nanomaterials: Synthesis, Characterization, and Application*: China, 2016.
- [11] 祁栋梁. 溶剂-非溶剂法制备纳米FOX-7及纳米CoO对其催化性能研究[D]. 绵阳: 西南科技大学, 2019.  
QI Dong-liang. Preparation of Nano-FOX-7 by solvent-non-solvent method and catalytic effect of Nano-CoO on FOX-7 [D]. Mianyang: Southwest University of Science and Technology, 2019.

- [12] CAI H, TIAN L, HUANG B, et al. 1,1-Diamino-2,2-dinitroethylene (FOX-7) nanocrystals embedded in mesoporous carbon FDU-15[J]. *Microporous & Mesoporous Materials*, 2013, 170 (4): 20–25.
- [13] ZHAO X, CAI W, YANG Y, et al. MoSe<sub>2</sub> nanosheets perpendicularly grown on graphene with Mo-C bonding for sodium-ion capacitors[J]. *Nano Energy*, 2018, 47: 224–234.
- [14] SONG W, YAN J, JI H. Fabrication of GNS/MoS<sub>2</sub> composite with different morphology and its tribological performance as a lubricant additive[J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2019, 469: 226–235.
- [15] CAI L, HE J, LIU Q, et al. Vacancy-induced ferromagnetism of MoS<sub>2</sub> nanosheets[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, 137: 2622–2627.
- [16] ZHAO X, LI Z, ZHANG J, et al. Regulating safety and energy release of energetic materials by manipulation of molybdenum disulfide phase[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 411 (30): 128603.
- [17] 付秋波. 1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯的合成及其性能研究[D]. 成都: 四川大学, 2007.
- FU Qiu-bo. Study on Synthesis and Performances of 1,1-Diamino-2,2-dinitroethene[D]. Chengdu: Sichuan University, 2007.

## Thermal Decomposition Properties of MoS<sub>2</sub>-doped FOX-7 Energetic Composites

XU Zi-lan, YU Ming-hui, ZHAO Xu, NIE Fu-de

(Institute of Chemical Materials, China Academy of Engineering Physics (CAEP), Mianyang 621999, China)

**Abstract:** The achievement of rapid energy release at a low activation energy is vital for the improvement of the thermal decomposition characteristics of 1,1-diamino-2,2-dinitroethylene (FOX-7). Herein, MoS<sub>2</sub> doped FOX-7 (FOX-7/MoS<sub>2</sub>) energetic composites were prepared by the solvent-antisolvent method. Scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectrometer (EDS), X-ray powder diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), thermogravimetric-differential scanning calorimeter (TG-DSC) were employed to investigate the morphology, phase composition, thermal decomposition characteristics, and decomposition activation energy of composites. The doped FOX-7/MoS<sub>2</sub> energetic composites displayed improved decomposition temperature at low temperatures and fastened decomposition heat release at high temperatures. Compared with the raw material FOX-7, the decomposition temperature and activation energy of FOX-7/MoS<sub>2</sub>-5% during the low-temperature stage increased by 6.8 °C and 78.6 kJ·mol<sup>-1</sup>, respectively. The decomposition temperature and activation energy at the high temperature decreased by 23.4 °C and 340.4 kJ·mol<sup>-1</sup>, respectively. The TG-MS results showed that the proportion of CO<sub>2</sub> in the FOX-7/MoS<sub>2</sub>-5% increased from 7.3% to 16.8% at the high-temperature stage, indicating a promoted and completed decomposition of FOX-7 using the MoS<sub>2</sub> dopant.

**Key words:** 1,1-diamino-2,2-dinitroethylene (FOX-7); molybdenum disulfide (MoS<sub>2</sub>); thermal reactivity properties; decomposition kinetics; catalytic decomposition

**CLC number:** TJ55; V512

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/CJEM2023228

**Grant support:** National Natural Science Foundation of China (Nos. 22105186, 22375188)

(责编: 王馨逸)