

文章编号:1006-9941(2021)06-0501-08

含能配合物 $[\text{Cu}(\text{MIM})_2(\text{AIM})_2](\text{DCA})_2$ 的合成、结构及对AP热分解的催化

钟野¹,李英²,吴瑞强²,李志敏¹,张建国¹,张同来¹

(1.北京理工大学爆炸科学与技术国家重点实验室,北京100081;2.山西北方兴安化学工业有限公司,山西太原030008)

摘要:为探索固体推进剂燃烧催化剂,以1-甲基咪唑(MIM)、1-烯丙基咪唑(AIM)、硝酸铜和二氰胺钠(NaDCA)为原料,合成了一种新型双配体含能配合物 $[\text{Cu}(\text{MIM})_2(\text{AIM})_2](\text{DCA})_2$,并通过红外光谱、X射线单晶衍射和粉末衍射对其结构进行了表征。采用差示扫描量热法(DSC)、热重分析法(TGA)对该含能配合物的热分解过程进行了分析,在40~500℃的温度范围内,DSC曲线中有一个吸热熔化峰(峰值温度:93.5℃)和一个放热分解峰(峰值温度:199.4℃)。对配合物进行了感度测试,其摩擦感度为240N,撞击感度>40J。对比研究了双配体的 $[\text{Cu}(\text{MIM})_2(\text{AIM})_2](\text{DCA})_2$ 与单配体的 $[\text{Cu}(\text{MIM})_4](\text{DCA})_2$ 、 $[\text{Cu}(\text{AIM})_4](\text{DCA})_2$ 对高氯酸铵(Ammonium Perchlorate, AP)热分解的催化作用,结果表明双配体的含能配合物具有更好的催化效果,使AP的分解峰值温度提前到285.6℃,放热量升高到2458 J·g⁻¹,热分解活化能降低到81.5 kJ·mol⁻¹,表现出作为复合推进剂催化剂的潜力。

关键词:含能配合物;固体推进剂;燃烧催化剂;高氯酸铵;热分解

中图分类号:TJ55;O63

文献标志码:A

DOI:10.11943/CJEM2021016

1 引言

复合固体推进剂的主要成分包括氧化剂、燃料、粘结剂和一些添加剂,由于其优异的性能,在军事和民用领域有很好的应用^[1]。高氯酸铵(Ammonium Perchlorate,缩写AP)由于其优异的氧化性能,在固体火箭推进剂中被广泛应用,且在推进剂组分中所占比例较大^[2-3],它的热分解性能对复合固体火箭推进剂的燃烧性能有显著影响。如何提高AP的热分解效率,改善固体火箭推进剂的性能,已成为研究人员研究的重点^[4-9]。

改善AP分解性能的重要的方法之一是添加催化剂^[10],其主要是通过化学方法,改变推进剂的化学反

应速率和特性来调节燃烧性能^[11-13]。通常情况,燃烧催化剂中主要起催化作用的是它所含的金属元素^[14-16],金属元素的电子相对活跃,容易发生价态变化,具有丰富的空轨道,这些特点可以在AP受热时提高其热分解能力。传统的金属氧化物催化剂缺乏含能基团,对推进剂的能量会产生一定损失。为了在保持良好催化作用的同时提供一定能量,含能燃烧催化剂受到了广泛的关注^[17]。将含能基团(硝基、二氰胺根、高氮杂环等)引入阴离子或配体中,再与金属离子构建的含能配位化合物展现出良好前景^[18-20]。

二氰胺根离子含氮量高(64%),还原活性强,容易与金属离子配位,据此构筑的含能配合物对AP表现出良好的催化分解作用,同时具有较低感度,安全性好^[21-22]。为了考察含有不同种类配体的二氰胺类含能配合物对AP热分解的催化作用,本研究设计并合成出一种新型的双配体含能配合物 $[\text{Cu}(\text{MIM})_2(\text{AIM})_2](\text{DCA})_2$,测定其分子结构,并对比研究了它与单配体含能配合物 $[\text{Cu}(\text{AIM})_4](\text{DCA})_2$ 、 $[\text{Cu}(\text{MIM})_4](\text{DCA})_2$ 对AP热分解过程的分解温度、放热量、动力学参数的影响规律。

收稿日期:2021-01-15;修回日期:2021-01-30

网络出版日期:2021-04-19

基金项目:国家自然科学基金资助(21805008)

作者简介:钟野(1997-),硕士生,主要从事含能材料研究。

e-mail:3220180149@bit.edu.cn

通信联系人:李志敏(1986-),副研究员,从事含能材料研究。

e-mail:lizm@bit.edu.cn

引用本文:钟野,李英,吴瑞强,等.含能配合物 $[\text{Cu}(\text{MIM})_2(\text{AIM})_2](\text{DCA})_2$ 的合成、结构及对AP热分解的催化[J].含能材料,2021,29(6):501-508.ZHONG Ye, LI Ying, WU Rui-qiang, et al. Synthesis, Structure of a New Energetic Complex $[\text{Cu}(\text{MIM})_2(\text{AIM})_2](\text{DCA})_2$ and its Catalysis on AP Decomposition [J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2021, 29(6):501-508.

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

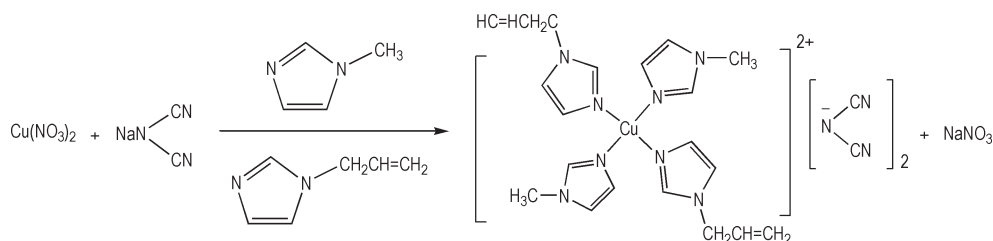
三水合硝酸铜($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)、二氰胺钠($\text{C}_2\text{N}_3\text{Na}$)、1-甲基咪唑($\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2$)和1-烯丙基咪唑($\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2$),分析纯,上海迈瑞尔化学技术有限公司;高氯酸铵(NH_4ClO_4),分析纯试剂,上海阿拉丁生化科技股份有限公司。混合样品由3种含能配合物($[\text{Cu}(\text{MIM})_2(\text{AIM})_2](\text{DCA})_2$ (**1**)、 $[\text{Cu}(\text{AIM})_4](\text{DCA})_2$ (**2**)和 $[\text{Cu}(\text{MIM})_4](\text{DCA})_2$ (**3**)分别与AP按照质量比1:2混合,研磨均匀后使用,分别以AP+1,AP+2,AP+3表示。

红外光谱数据由Bruker Equinox55型傅里叶红外光谱仪、采用KBr压片法,在 $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 波长范围内得到,分辨率为 4 cm^{-1} 。目标化合物的晶体数据由Rigaku AFC-10/Saturn 724⁺ CCD型单晶X-射线衍射仪收集,石墨为单色器,Mo K α radiation($\lambda=0.071073$)靶,在 $153(2)\text{ K}$ 下测量,以 ω 扫描方式在一定 θ 范围内收集衍射数据。所有结构均采用OLEX2法求解,并在 F^2 上用SHELXL-97进行全矩阵最小二乘优化。非氢原子在不同的傅里叶图上找到,氢原子通过理论加氢确定。热重分析(TG)采用瑞士METTLER TOLEO公司超

越系列热重测量仪进行测试,每次测试样品均取 1 mg ,置于封盖带孔铝坩埚内,升温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,在流速为 $80\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 的 N_2 氛围下进行测试。差示扫描量热法(DSC)采用上海乐申仪表电子有限公司CDR-4P型差示扫描量热仪,样品置于密封坩埚内,升温速率为 $5, 10, 15\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 和 $20\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,数据由计算机自动采集。

2.2 实验过程

如Scheme 1所示,将(0.242 g , 1 mmol)三水合硝酸铜溶于 10 mL 水中,将其加热至 $50\text{ }^\circ\text{C}$,分别滴加1-甲基咪唑(5 mL , 0.164 g , 2 mmol)水溶液,和1-烯丙基咪唑(5 mL , 0.216 g , 2 mmol)水溶液,充分搅拌反应 30 min 。再将(10 mL , 0.178 g , 2 mmol)的二氰胺钠水溶液滴加入反应溶液,保持 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 并搅拌反应,有大量蓝色沉淀生成。反应 2 h 后,过滤出沉淀产物,用水和乙醇各洗涤 2 遍,在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱中放置 6 h 烘干,得到目标配合物。滤液置于烧杯中,采用溶剂挥发法培养得到蓝色透明晶体,反应产率: $>95\%$ 。IR(KBr, ν/cm^{-1}): $3528, 3112, 2880, 2162, 2117, 2055, 1497, 1425, 1364, 1345, 1285, 1233, 1139, 1006, 984, 839, 739, 647, 566, 528, 419$ 。



Scheme 1 Synthesis of $[\text{Cu}(\text{MIM})_2(\text{AIM})_2](\text{DCA})_2$

$[\text{Cu}(\text{AIM})_4](\text{DCA})_2$ 的合成步骤为:将(0.242 g , 1 mmol)三水合硝酸铜溶于 10 mL 水中,将其加热至 $50\text{ }^\circ\text{C}$,滴加1-烯丙基咪唑(10 mL , 0.432 g , 4 mmol)水溶液,充分搅拌反应 30 min 。再将(10 mL , 0.178 g , 2 mmol)的二氰胺钠水溶液滴加入反应溶液,保持 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 并搅拌反应,有大量蓝色沉淀生成。反应 2 h 后,过滤出沉淀产物,洗涤,在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱中放置 6 h 烘干,得到目标配合物。滤液置于烧杯中,采用溶剂挥发法培养得到晶体。IR(KBr, ν/cm^{-1}) $3152, 3128, 2372, 2230, 1697, 1647, 1529, 1324, 1242, 1105, 1028, 991, 848, 746, 662, 626, 585, 551, 519\text{ cm}^{-1}$ 。 $[\text{Cu}(\text{MIM})_4](\text{DCA})_2$ 的合成步骤与 $[\text{Cu}(\text{AIM})_4](\text{DCA})_2$ 类似,将1-烯丙基咪唑水溶液更换为 10 mL (0.328 g , 4 mmol)1-甲基咪唑水溶液即可。IR(KBr, ν/cm^{-1}):

$3482, 3132, 2125, 1606, 1535, 1422, 1342, 1283, 1107, 948, 834, 752, 662, 618, 518$ 。

3 结果与讨论

3.1 结构分析

对获得的 $[\text{Cu}(\text{MIM})_2(\text{AIM})_2](\text{DCA})_2$ 、 $[\text{Cu}(\text{AIM})_4](\text{DCA})_2$ 和 $[\text{Cu}(\text{MIM})_4](\text{DCA})_2$ 样品进行了表征。3种样品的晶体外观比较相似,均为蓝色透明晶体,其形貌如图1所示。

图2显示了 $[\text{Cu}(\text{MIM})_2(\text{AIM})_2](\text{DCA})_2$ (**1**)以及 $[\text{Cu}(\text{AIM})_4](\text{DCA})_2$ (**2**)和 $[\text{Cu}(\text{MIM})_4](\text{DCA})_2$ (**3**)粉末样品的PXRD实验值和单晶模拟值。从X-射线衍射实验表明,配合物**1**、**2**和**3**的粉末样品测试值与单晶

的拟合值基本一致,说明所合成的样品纯度较高,结晶性良好。

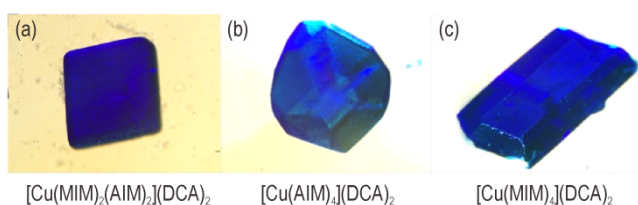


图1 含能配合物的晶体样品形貌

Fig.1 Crystal morphology of energetic complexes

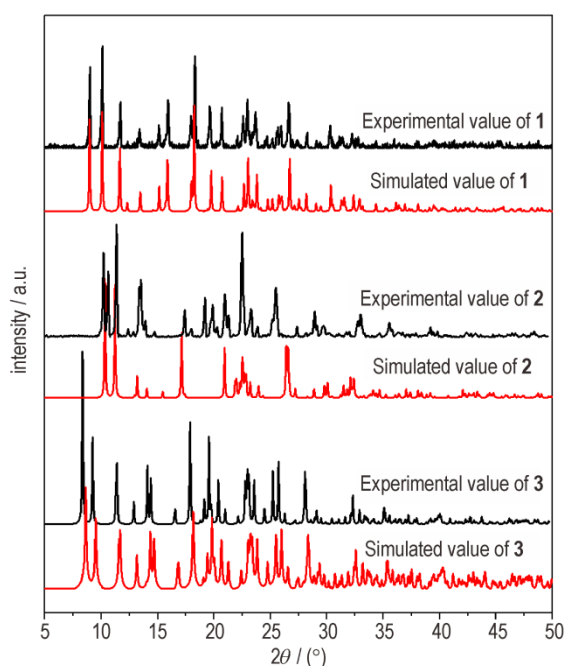


图2 单晶模拟和粉末样品的PXRD图

Fig.2 Experimental and simulated PXRD patterns of samples

3.2 $[\text{Cu}(\text{MIM})_2(\text{AIM})_2](\text{DCA})_2$ 的晶体结构

对获得的 $[\text{Cu}(\text{MIM})_2(\text{AIM})_2](\text{DCA})_2$ (1) 晶体进行了X射线单晶衍射,准确测定出它的分子结构,如图3所示,同时列出了单配体配合物 $[\text{Cu}(\text{AIM})_4](\text{DCA})_2$ (2) 和 $[\text{Cu}(\text{MIM})_4](\text{DCA})_2$ (3) 的分子结构作为比较。1 的晶体属于3斜晶系,空间群为 $P\bar{1}$, 晶体密度为 $1.411 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 具体晶胞参数见表1,部分键长键角数据见表2。配合物的分子结构中,中心金属离子分别与2个MIM配体和2个AIM配体中的N原子相连,2个DCA阴离子作为配合物的外界。2个MIM配体和2个AIM配体中的N原子、2个DCA外界的N原子在中心Cu原子的周围形成一个畸变的正八面体结构。

在晶体结构的最小重复单元上,配合物1与2和3^[23]两种配合物比较相似。它们均是由一个中心金属Cu原子,四个配体,两个二氰胺阴离子共同组成。不

同的是在1中,出现了两种配体混配的情况。AIM与MIM配体的比例为1:1,而DCA阴离子的数量与其它两种单配体配合物相同。

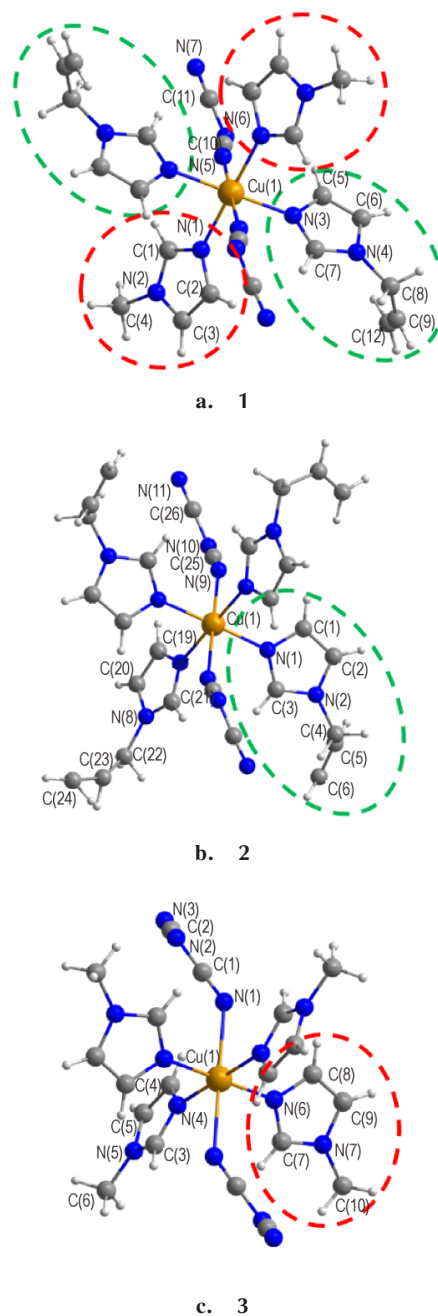


图3 (a)1, (b)2和(c)3的分子结构

Fig.3 Molecular structures of (a)1, (b)2, and (c)3

1 的堆积结构如图4所示。在这里DCA只有一个N原子参与了配位,不同分子间通过氢键或范德华力作用相联系。不同于 $[\text{Cu}(\text{MTZ})_2](\text{DCA})_2$ (MTZ=1-甲基-1,2,4-三唑)等配合物中,每个二氰胺根中有多于一个N原子参与配位,从而在不同Cu原子之间起到桥连的

作用,使配合物呈现网状或链式的堆积结构^[21]。

表 1 配合物 1 的晶体学数据

Table 1 Crystallographic data for energetic complex 1

parameter	value
empirical formula	C ₂₄ H ₂₈ CuN ₁₄
formula mass	576.14
T / K	153.15
V / Å ³	678.0(2)
crystal system	triclinic
space group	P $\bar{1}$
a / Å	7.7253(15)
b / Å	8.9251(18)
c / Å	10.162(2)
α / (°)	79.68(3)
β / (°)	79.85(3)
γ / (°)	86.08(3)
Z	1
D_c / g·cm ⁻³	1.411
μ / mm ⁻¹	0.848
F(000)	299
index ranges	-10 ≤ h ≤ 10, -11 ≤ k ≤ 11, -13 ≤ l ≤ 13
$R_1, wR_2 [I \geq 2\sigma(I)]$	$R_1=0.0598, wR_2=0.1632$
R_1, wR_2 (all data)	$R_1=0.0628, wR_2=0.1677$

表 2 部分化学键长与键角

Table 2 Selected bond lengths and bond angles.

bond	Length / Å	bond	Angle / (°)
Cu(1)—N(1)	2.040(2)	N(1)—Cu(1)—N(1) ¹	180.00(12)
Cu(1)—N(1) ¹	2.040(2)	N(3) ¹ —Cu(1)—N(1)	91.76(10)
Cu(1)—N(3)	2.017(2)	N(3)—Cu(1)—N(1) ¹	91.76(10)
Cu(1)—N(3) ¹	2.017(2)	N(3) ¹ —Cu(1)—N(1) ¹	88.24(10)
Cu(1)—N(5)	2.514(2)	N(3)—Cu(1)—N(1)	88.24(10)
Cu(1)—N(5) ¹	2.514(2)	N(3)—Cu(1)—N(3) ¹	180

Note: ¹1-X, 1-Y, 1-Z

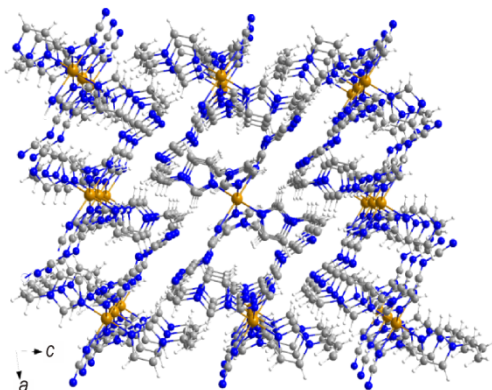
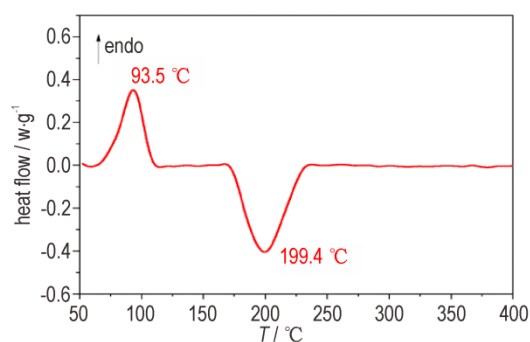


图 4 配合物 1 的晶胞堆积图

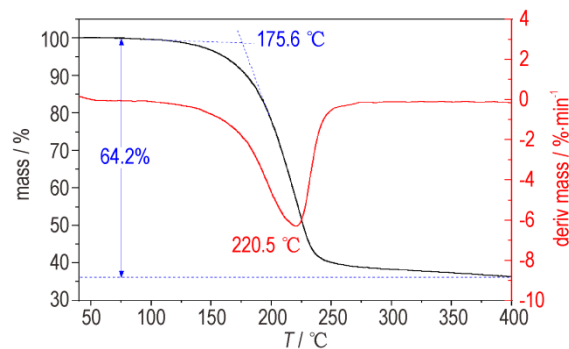
Fig.4 Packing diagram of energetic complex 1

3.3 物理化学性质

升温速率为 10 °C·min⁻¹ 下 [Cu(MIM)₂(AIM)₂](DCA)₂(1) 的 DSC 和 TG-DTG 结果如图 5 所示。从图 5a 可以看出,在低温段 65 °C 到 114 °C 区间段有一个尖锐的吸热峰(峰值温度 93.5 °C),而后在 170 °C 到 236 °C 区间出现一个大的放热峰(峰值温度 199.4 °C)。结合 TG 图可以看出对应的低温段及 100 °C 以下都没有质量损失,这说明配合物先发生一个吸热熔化过程。而后的放热峰对应着明显的质量损失,代表配合物在分解过程中产生大量的热和气体。分解结束后,配合物的质量减少约 65%,试验结束的残留物主要为残留的积碳。



a. DSC



b. TG-DTG

图 5 1 的 DSC 和 TG-DTG 曲线

Fig.5 DSC and TG-DTG curves of energetic complex 1

表 3 列出了三种配合物的理化性质和感度数据。可以看出,三种配合物的撞击感度和摩擦感度都比较低,使用过程中比较安全。另外三种配合物具有较低的熔点,可以作为一类低熔点含能材料进一步开发应用。

3.4 对 AP 热分解的催化作用

混合物 AP+1、AP+2、AP+3,它们和 AP 热分解的 DSC 曲线图如图 6 所示。从图 6 中可看出,伴随着含能配合物的加入,AP 的热分解过程发生了变化。

表3 3种配合物的物理化学性质

Table 3 Physical and chemical properties of three energetic complexes

complexes	$\rho / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$T_m / ^\circ\text{C}$	$T_d / ^\circ\text{C}$	IS / J	FS / N
1	1.411	93.5	199.4	>40	240
2	1.368	83.6	194.1	>40	240
3	1.455	124.0	201.6	>40	288

Note: ρ is density, T_m is melting point, T_d is decomposition temperature, IS is impact sensitivity and FS is friction sensitivity.

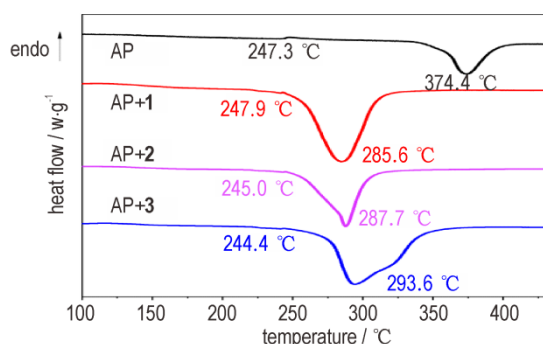


图6 3种含能配合物对AP催化热分解的DSC曲线

Fig.6 DSC curves of AP pyrolysis catalyzed by three energetic complexes

由图6可知,在密封坩埚的测试环境中,AP的DSC曲线在247.3 °C有一个小的吸热峰,在340 °C到380 °C有一个大的放热,峰值温度为374.4 °C。加入含能配合物催化剂后,AP的分解放热峰均有提前。并且放热阶段的峰面积大大增加,说明加入配合物后,总的放热量增大了。AP的放热峰峰值温度为374.4 °C,混合样品AP+1、AP+2、AP+3的放热峰峰值温度分别为285.6 °C,287.7 °C和293.6 °C。相比AP,加入配合物的混合样品分解峰峰值温度分别提前了88.8 °C、86.7 °C、80.8 °C。不同AP样品的热分解性能基本参数见表4。

表4 不同AP样品的热分解性能基本参数

Table 4 Parameters of thermal decomposition of different AP samples

sample	$T_e / ^\circ\text{C}$	$T_c / ^\circ\text{C}$	$T_m / ^\circ\text{C}$	$Q / \text{J} \cdot \text{g}^{-1}$	$R / \%$
AP	307	440	436	782	0
AP+1	247	380	304	2458	214
AP+2	261	388	293	2147	175
AP+3	263	385	317	1943	148

Note: T_e is initial decomposition temperature; T_c is temperature at which decomposition stops; T_m is temperature at the moment of maximum weight loss rate; Q is apparent decomposition heat and R is growth rate of Q of the sample relative to pure.

由表4数据可以看出,含能配合物对AP的热分解有良好的催化作用。AP的分解放热量为782 J·g⁻¹, AP+1、AP+2、AP+3的分解放热量分别为2458 J·g⁻¹、2147 J·g⁻¹、1943 J·g⁻¹,配合物的加入大大增加了AP热分解的放热量。在对不同含AP样品进行TG测试中,加入三种配合物后,AP的分解起始温度和终止温度大大地降低了。并且三种添加配合物的混合样品在380 °C前,失重的比率都在90%以上。

动力学参数指前因子A和表观活化能 E_a 在含能化合物的热分解动力学研究中,能够在微观上量化表征化合物的分解动力学特性,因此对化合物的非等温动力学参数和热力学参数进行研究具有重要意义。选用5、10、15、20 °C·min⁻¹ 4个不同升温速率用DSC法测试化合物的热分解曲线,得到放热峰的峰温,采用Kissinger法^[24]和Ozawa法^[25]两种方法分别计算了第一放热峰的指前因子A,表观活化能 E_a ,线性相关系数 r 等热力学参数。计算公式如式(1)、式(2)所示:

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

$$\lg\beta = \lg\left(\frac{AE_a}{RG(\alpha)}\right) - 2.315 - \frac{0.4567E_a}{RT_p} \quad (2)$$

式中, T_p 为最高分解放热峰温,单位K; R 为气体常数,8.314 J·mol⁻¹·K⁻¹; β 为线性升温速率,K·min⁻¹; $G(\alpha)$ 为反应机理函数; E_a 为反应活化能,kJ·mol⁻¹; A 为指前因子,s⁻¹。应用两种方法计算得到的非等温动力学参数列于下表5。

热力学参数可以评价化合物的热安定性,它包括活化自由能(ΔG)、活化熵(ΔS)和活化焓(ΔH),它们分别由以下公式(3)、(4)和(5)^[26]计算得出:

$$\Delta G = \Delta H - T_p \Delta S \quad (3)$$

$$\Delta S = R \left[\ln A - \ln(k_B T_p / h) \right] \quad (4)$$

$$\Delta H = E_a - RT_p \quad (5)$$

式中, k_B (1.381×10⁻²³ J·K⁻¹)和 h (6.626×10⁻³⁴ J·K⁻¹)分别为玻尔兹曼常数和普朗克常数。

根据公式(3)、(4)和(5)对四种含AP的样品热分解热力学参数进行计算,相关参数如表6所示。

经过非等温动力学计算,可以发现加入含能配合物后,混合样品的活化能相比纯AP大幅度降低,AP的活化能为130.6 kJ·mol⁻¹,AP+1、AP+2和AP+3的活化能分别降低到了84、110.7 kJ·mol⁻¹和101.2 kJ·mol⁻¹,[Cu(MIM)₂(AIM)₂](DCA)₂(1)对活化能的降低效果

表5 不同AP样品的峰温和非等温动力学参数

Table 5 Peak temperatures and non-isothermal kinetic parameters of different AP samples

samples	$\beta / \text{K} \cdot \text{min}^{-1}$	$T_p / ^\circ\text{C}$	Kissinger's method			Ozawa's method	
			$E_k / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\lg A$	r_k	$E_o / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	r_o
AP	5	354.0	126.6	8.041	-0.991	130.6	-0.9923
	10	374.4					
	15	380.4					
	20	389.2					
AP+1	5	266.6	79.0	5.104	-0.9801	84.0	-0.9841
	10	285.6					
	15	292.4					
	20	308.8					
AP+2	5	272.2	107.1	7.842	-0.9617	110.7	-0.9674
	10	287.7					
	15	290.0					
	20	304.1					
AP+3	5	272.7	97.1	6.843	-0.9744	101.2	-0.9787
	10	293.6					
	15	298.5					
	20	307.5					

Note: β is linear heating rate; T_p is peak temperature of decomposition exothermic; E_k and E_o are activation energy obtained by Kissinger's method and Ozawa's method respectively; A is pre-exponential factor; r_k and r_o are linear correlation coefficient obtained by Kissinger's method and Ozawa's method respectively.

最为明显。 $[\text{Cu}(\text{MIM})_2(\text{AIM})_2](\text{DCA})_2$ (1)在提前AP热分解进程,增加AP热分解放热量和降低AP热分解活化能方面相比2种单配体含能配合物均有一定的优势,表明双配体对催化AP的热分解具有协同作用。

从已报道的关于AP催化机理的研究^[27]可以得知,金属配合物催化剂分解过程产生的金属氧化物,以及配体分解过程的中间产物,会与AP进行作用,从而改变其分解过程,以实现催化的目的。相对于单配体金属配合物,双配体金属配合物作为催化剂时产生金属氧化物的种类相同。但是由于不同配体在分解过程

中会发生相互作用,因此双配体金属催化剂在分解过程中能够产生更多不同的中间体,从而引发双配体的协同作用,提高催化AP的效率。

表6 不同AP样品的热力学参数

Table 6 Thermodynamic parameters of different AP samples

	$\Delta G / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta S / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta H / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
AP	177.28	-96.44	121.82
AP+1	148.59	-151.28	74.95
AP+2	152.21	-99.04	102.97
AP+3	150.73	-118.02	93.04

Note: ΔG is free energy of activation, ΔS is entropy of activation, ΔH is enthalpy of activation.

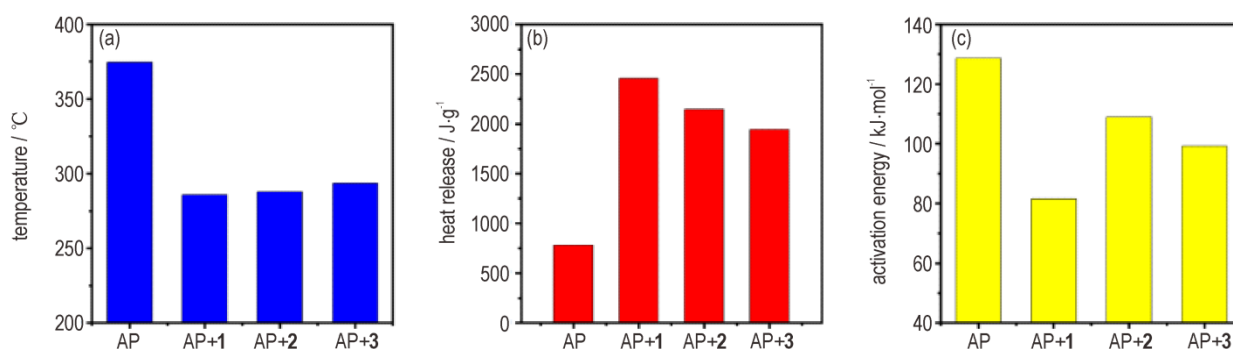


图7 不同AP样品的(a)分解峰温、(b)分解放热量、(c)活化能

Fig.7 (a) Decomposition peak temperature, (b) Heat release and (c) Activation energy of different AP samples

4 结论

(1) 基于1-甲基咪唑、1-烯丙基咪唑、二氰胺钠与硝酸铜反应制备得到一种新型双配体含能配合物 $[\text{Cu}(\text{MIM})_2(\text{AIM})_2](\text{DCA})_2$,并准确测定出它的分子结构。

(2) 测定了 $[\text{Cu}(\text{MIM})_2(\text{AIM})_2](\text{DCA})_2$ 的物理化学性质,热分析显示配合物在65℃即开始吸热熔化,熔点较低,放热分解峰值温度为199.4℃。同时配合物的摩擦感度和撞击感度较低,这有便于其作为催化剂或者添加剂的操作与应用。

(3) $[\text{Cu}(\text{MIM})_2(\text{AIM})_2](\text{DCA})_2$ 加入AP后,AP放热分解峰值温度提前了88.8℃,放热量升高了 $1676 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$,分解活化能降低了 $47.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。双配体含能配合物的催化性能优于单配体含能配合物 $[\text{Cu}(\text{AIM})_4](\text{DCA})_2$ 和 $[\text{Cu}(\text{MIM})_4](\text{DCA})_2$,不同配体之间展现出一定的协同作用,具有较好的研究价值和潜在应用前景。

参考文献:

- [1] 赵凤起, 仪建华, 安亭, 等. 固体推进剂燃烧催化剂[M]. 北京: 国防工业出版社, 2016: 16-39.
ZHAO Feng-qi, YI Jian-hua, AN Ting, et al. Solid propellant combustion catalyst [M]. Beijing: National Defense Industry Press. 2016: 16-39.
- [2] YAN Qilong., ZHAO Feng-qi, Kuo K K, et al. Catalytic effects of nano additives on decomposition and combustion of RDX-, HMX-, and AP-based energetic compositions [J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2016, 57: 75-136.
- [3] FENG Feng, CHEN Jun, SONG Hong-chang, et al. Research on catalytic combustion model of AP/Al/HTPB propellant [J]. *Acta Armamentarii*, 2010, 31(10): 1327-1332.
- [4] 郝嘎子, 刘杰, 高寒, 等. 纳米CuO的制备及其对AP热分解的催化作用[J]. 火炸药学报, 2015, 38(4): 18-21.
HAO Ga-zi, LIU Jie, GAO Han, et al. Preparation of nano-sized CuO and its catalytic effect on the thermal decomposition of AP [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2015, 38(4): 18-21.
- [5] LIU Peng, Kong Jiang-rong, Xu Xu-dong et al. Preparation and catalytic activity of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CNT}$ to thermal decomposition of ammonium perchlorate [J]. *Advanced Materials Research*, 2011: 396-398.
- [6] Sharma J K., Stivastava P, Singh G, et al. Catalytic thermal decomposition of ammonium perchlorate and combustion of composite solid propellants over green synthesized CuO nanoparticles [J]. *Thermochimica Acta*, 2015, 614: 110-115.
- [7] WEI Tao-tao, ZHANG Yu, XU Kang-zhen, et al. Catalytic action of nano Bi_2WO_6 on thermal decompositions of AP, RDX, HMX and combustion of NG/NC propellant [J]. *Rsc Advances*, 2015, 5(86): 70323-70328.
- [8] ZHU Yan-Li, HUANG Hao, REN Hui, et al. Effects of aluminum nanoparticles on thermal decomposition of ammonium perchlorate [J]. *Journal of the Korean Chemical Society-Daehwan Hwahak Hoe Jee*, 2013, 57(1): 109-114.
- [9] YANG Yi, YU Xin-jie, WANG Jun, et al. Effect of the dispersibility of nano-cuo catalyst on heat releasing of AP/HTPB propellant [J]. *Journal of Nanomaterials*, 2011: 1-5.
- [10] 王雅乐, 卫芝贤, 康丽. 固体推进剂用燃烧催化剂的研究进展[J]. 含能材料, 2015, 23(1): 89-98.
WANG Ya-le, WEI Zhi-xian, KANG Li. Progress on combustion catalysts of solid propellant [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2015, 23(1): 89-98.
- [11] CAO Xin-fu, YANG Yi, LI Feng-sheng, et al. Effect of dendritic nano-crystalline Co on combustion properties of AP/HTPB propellant [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2008, 31(2): 157-60.
- [12] Kim K H, Kim C K, Yoo J C, et al. Test-based thermal decomposition simulation of AP/HTPB and AP/HTPE propellants [J]. *Journal of Propulsion and Power*, 2011, 27(4): 822-827.
- [13] 成健, 沈心怡, 王睿, 等. 含能功能化氧化石墨烯的制备、热分解行为及其对AP热分解的催化作用[J]. 火炸药学报, 2020, 43(2): 180-187.
CHENG Jian, SHEN Xin-yi, WANG Rui, et al. Preparation and thermal decomposition behavior of energetic functionalized graphene oxide and its catalytic effect on the thermal decomposition of AP [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2020, 43(2): 180-187.
- [14] Singh S, Singh G, Kulkarni N, et al. Synthesis, characterization and catalytic activity of Al/Fe₂O₃ nanothermite [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2015, 119(1): 309-317.
- [15] Singh S, Srivastava P, Singh G. Nano oxalates of Fe, Co, Ni: Burning rate modifiers for composite solid propellants [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2015, 27: 88-95.
- [16] YU Zong-xue, LV Liang, ZENG Guang-yong, et al. Study on the catalytic effect of ErCrO₃ nanoparticles on the thermal decomposition of ammonia perchlorate [J]. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2015, 88(4): 687-692.
- [17] CHENG Zhi-ying, ZHANG Guo-fang, FAN Xue-zhong, et al. Synthesis, characterization, migration and catalytic effects of energetic ionic ferrocene compounds on thermal decomposition of main components of solid propellants [J]. *Inorganica Chimica Acta*, 2014, 421: 191-199.
- [18] 冯璐璐, 曹端林, 王建龙, 等. 硝基咪唑类含能化合物的合成研究进展[J]. 含能材料, 2015, 23(4): 376-385.
FENG Lu-lu, CAO Duan-lin, WANG Jian-long, et al. Review on synthesis of nitroimidazoles energetic materials [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2015, 23(4): 376-385.
- [19] 黄晓川, 郭涛, 刘敏, 等. 联咪唑类含能化合物及其含能离子盐研究进展[J]. 含能材料, 2015, 23(3): 291-301.
HUANG Xiao-chuan, GUO Tao, LIU Min, et al. Review on bis azoles and its energetic ion derivatives [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2015, 23(3): 291-301.
- [20] Klapoetke T M, Witkowski T G, Nitrogen-rich energetic 1,2,5-oxadiazole-tetrazole - based energetic materials [J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 2015, 40(3): 366-373.
- [21] XU Yi-qiang, WANG Yan-na, ZHONG Ye, et al. Transition

- metal complexes based on hypergolic anions for catalysis of ammonium perchlorate thermal decomposition [J]. *Energy & Fuels*, 2020, 34(11): 14667–14675.
- [22] ZHONG Ye, LI Zhimin, XU Yiqiang, et al. Transition metal (Mn/Co/Ni/Cu) complexes based on 1-ethylimidazole and dicyandiamide: syntheses, characterizations, and catalytic effects on the thermal decomposition of ammonium perchlorate [J]. *Journal of Energetic Materials*, 2020: 1–13.
- [23] CCDC, No. 2026948 (for $[\text{Cu}(\text{AIM})_4](\text{DCA})_2$) and No. 2026952 (for $[\text{Cu}(\text{MIM})_4](\text{DCA})_2$).
- [24] Kissinger H E. Reaction kinetics in differential thermal analysis [J]. *Analytical Chemistry*, 1957, 29(11): 1702–1706.
- [25] Ozawa T. A new method of analyzing thermogravimetric data [J]. *Bull Chem Soc Jpn*, 1965, 38(11): 1881–1886.
- [26] 尚静,张建国,舒远杰,等.高氯酸·四氨·双(5-硝基四唑)合钴(Ⅲ)分子和晶体结构与性能的理论研究[J].含能材料,2011,19(5):491–496.
- SHANG Jing, ZHANG Jian-Guo, SHU Yuan-jie, et al. Theoretical studies on structure and properties of bis-(5-nitro-tetrazolato) tetraammine cobalt (Ⅲ) Perchlorate Molecule and Crystal [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2011, 19(5): 491–496.
- [27] 董皓雪,李国平,张晨辉,等. CuO/PG 纳米复合材料的制备及其对 AP 催化分解性能的影响[J].含能材料,2018,26(12):1031–1037.
- DONG Hao-xue, LI Guo-ping, ZHANG Chen-hui, et al. Preparation of CuO/PG Nanocomposites and their effect on the catalytic decomposition performance of AP [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2018, 26(12): 1031–1037.

Synthesis, Structure of a New Energetic Complex $[\text{Cu}(\text{MIM})_2(\text{AIM})_2](\text{DCA})_2$ and its Catalysis on AP Decomposition

ZHONG Ye¹, LI Ying², WU Rui-qiang², LI Zhi-min¹, ZHANG Jian-guo¹, ZHANG Tong-lai¹

(1. State Key Laboratory of Explosion Science and Technology, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China; 2. Shanxi North Xing'an Chemical Industry Co., LTD., Taiyuan 030008, China)

Abstract: In order to explore the solid propellant combustion catalyst, a new type of bi-ligand containing energy complex $[\text{Cu}(\text{MIM})_2(\text{AIM})_2](\text{DCA})_2$ was synthesized from 1-methylimidazole (MIM), 1-allyl imidazole (AIM), copper nitrate and NaDCA, and its structure was characterized by infrared spectroscopy, X-ray single crystal diffraction and powder diffraction. The thermal decomposition process of the energetic complex was analyzed by DSC and TGA. Within the temperature range of 40–500 °C, there is a melting peak (peak temperature is 93.5 °C) and an exothermic decomposition peak (peak temperature is 199.4 °C) in DSC curve. The sensitivity test of the complex shows that the friction sensitivity and impact sensitivity are low and the operation process is safe. Comparing the bi-ligand $[\text{Cu}(\text{MIM})_2(\text{AIM})_2](\text{DCA})_2$ with $[\text{Cu}(\text{MIM})_4](\text{DCA})_2$ and $[\text{Cu}(\text{AIM})_4](\text{DCA})_2$ catalyses on the thermal decomposition of AP, the results show that the bi-ligand complex has better catalytic effect, which advanced the exothermic peak temperature of AP by 88.8 °C, increased the heat release from 782 J·g⁻¹ to 2458 J·g⁻¹, and lowered the thermal decomposition activation energy by 47.1 KJ·mol⁻¹, implying the potential application as a composite propellant catalyst.

Key words: energetic complex; solid propellant; combustion catalyst; ammonium perchlorate; thermal decomposition

CLC number: TJ55; O63

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2021016

(责编:姜梅)