

文章编号: 1006-9941(2022)07-0703-07

CoFe₂O₄/g-C₃N₄对 HMX 和 TKX-50 的催化分解特性

万冲, 王晨, 陈苏杭, 徐抗震

(西北大学化工学院, 陕西 西安 710069)

摘要: 为了防止铁酸钴(CoFe₂O₄)纳米颗粒团聚,提高其对奥克托今(HMX)和哈托(TKX-50)的催化分解性能,采用类石墨氮化碳(g-C₃N₄)作为CoFe₂O₄纳米颗粒的分散剂载体,通过溶剂热法原位生长制备了CoFe₂O₄/g-C₃N₄二元纳米复合材料,并利用X射线粉末衍射仪、扫描电子显微镜、傅立叶变换红外光谱仪以及差示扫描量热仪等研究了其组成、结构形貌及催化分解性能。结果表明,CoFe₂O₄/g-C₃N₄复合材料形貌均匀密实,使HMX和TKX-50的热分解峰温分别降低了7.0℃和41.3℃,表观活化能分别降低了341.1 kJ·mol⁻¹和21.0 kJ·mol⁻¹,同时增大了其放热量。残渣分析结果发现HMX几乎完全被催化分解,而TKX-50催化分解不彻底,其残渣和CoFe₂O₄/g-C₃N₄形成了微米级块状混合物。

关键词: 金属复合氧化物;氮化碳(g-C₃N₄);纳米复合材料;催化分解;表观活化能

中图分类号: TJ55

文献标志码: A

DOI: 10.11943/CJEM2022062

1 引言

固体推进剂作为固体火箭的动力源,其能量的增加和燃烧性能的改善可以显著提升导弹武器装备和固体助推器的机动能力、载荷和射程。改性双基推进剂、复合推进剂和硝酸酯增塑聚醚(NEPE)推进剂因其综合性能良好而被广泛应用于武器弹药中^[1-4]。固体推进剂主要由氧化剂、燃料和黏合剂等组成,由于氧化剂所占比例大,且其热分解速率和效率直接影响推进剂的燃烧性能和弹道性能,所以降低氧化剂的分解温度、提高其放热量是固体推进剂的重要研究目标^[5-8]。燃烧催化剂作为固体推进剂的另一重要组分^[9-10],能够降低氧化剂的分解温度和活化能、提高其放热量,在调控推进剂燃烧压力指数和高压下平台燃烧效果上起着不可或缺的重要作用,因此开发低成本高效固体推进剂燃烧催化剂具有重要意义。目前,燃烧催化剂主要

包括金属配合物、二茂铁类、新型碳材料以及金属氧化物等^[9],其组成、结构、形貌均直接影响催化活性^[11-12]。纳米金属复合氧化物,如尖晶石类CuFe₂O₄和CoFe₂O₄及钙钛矿类Bi₂WO₆和PbZrO₃等,其多金属相互掺杂,易引起电荷转移,产生空位、发生晶格畸变,活性位点多,催化性能较好,有望代替金属氧化物等作为固体推进剂的燃烧催化剂^[13-16]。

二维石墨相氮化碳(g-C₃N₄)作为一种新型聚合物半导体材料,具有类似于氧化石墨烯(GO)的二维平面片状结构,可由尿素或三聚氰胺经高温直接煅烧而得。因制备过程简单、成本低、稳定性好、比表面积大、吸收光谱范围广、催化活性高、热稳定性好等优点在半导体、发光材料、催化剂载体和储能材料等领域已广泛应用^[17-20],并且在含能材料领域也展现一定的应用前景。Li等^[21]首次将g-C₃N₄作为催化剂应用于高氯酸铵(AP)的催化分解。Tan等^[22]通过共沉淀法将g-C₃N₄与CuO直接复合制备了CuO/g-C₃N₄二元材料,发现其对AP的催化分解能力随CuO含量的增加而增强。Zhang等^[23]将CuO与改性后的g-C₃N₄复合,进一步提高其对AP的催化能力。本课题组也进行了相关研究,分别制备了CuFe₂O₄/g-C₃N₄和Bi₂WO₆/g-C₃N₄二元复合材料,考察了其对AP、黑索今(RDX)及哈托(TKX-50)等的催化分解性能并分析了其热分解机理,

收稿日期: 2022-03-24; 修回日期: 2022-06-03

网络出版日期: 2022-06-07

基金项目: 国家自然科学基金(21673178和22105160)

作者简介: 万冲(1997-),男,硕士研究生,从事主要含能纳米复合材料研究。e-mail: wanchong0416@163.com

通信联系人: 徐抗震(1976-),男,教授,从事新型含能材料的研究。e-mail: xukz@nwu.edu.cn

引用本文: 万冲,王晨,陈苏杭,等. CoFe₂O₄/g-C₃N₄对 HMX 和 TKX-50 的催化分解特性[J]. 含能材料, 2022, 30(7):703-709.

WAN Chong, WANG Chen, CHEN Su-hang, et al. Catalytic Effect of CoFe₂O₄/g-C₃N₄ on Decompositions Properties of HMX and TKX-50[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2022, 30(7):703-709.

结果表明 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 作为载体能够增进纳米金属复合氧化物的催化性能,代替 GO 在固体推进剂领域展现出了更好的应用前景^[24-25]。

综上,为了进一步确定 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 对纳米金属氧化物催化性能的增强作用,本研究采用原位生长制备 $\text{CoFe}_2\text{O}_4/g\text{-C}_3\text{N}_4$ 复合材料,研究其结构形貌和对 HMX 及 TKX-50 催化分解的影响,并与 CoFe_2O_4 进行比较,为 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 在固体推进剂领域的应用进一步提供参考。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

试剂:六水合硝酸钴 $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、九水合硝酸铁 $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ 、无水乙酸钠、聚乙二醇 2000、乙二醇、尿素、无水乙醇均为市购分析纯;HMX 和 TKX-50 由西安近代化学研究所提供。

仪器:X 射线粉末衍射仪(XRD,日本理学);傅里叶红外光谱仪(FT-IR,日本岛津);场发射扫描电镜(SEM,德国卡尔蔡司);Autosorb-iQ 自动气体吸附系统(BET,美国麦克);差示扫描量热仪(DSC,德国耐驰)。

2.2 样品的制备

2.2.1 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的制备

$g\text{-C}_3\text{N}_4$ 采用煅烧法制备^[19]:取 20 g 尿素在 550 °C 下煅烧 3 h(连续煅烧 2 次),将得到的块状样品研磨并用去离子水洗涤 3 次后,置入一定量的去离子水中超声处理 10 h,离心过滤并于 60 °C 下真空干燥,从而制得所需 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 样品。

2.2.2 CoFe_2O_4 的制备

CoFe_2O_4 采用溶剂热法制备:将 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (1.33 g)溶于 60 mL 乙二醇中,缓慢加入 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1.46 g),超声处理 30 min 后,加入无水乙酸钠(7.2 g)和聚乙二醇(2 g)并搅拌 12 h,将得到的均相溶液转移至 100 mL 聚四氟乙烯内衬的不锈钢高压反应釜中,200 °C 下反应 18 h。待反应釜自然冷却至室温后,将产物经无水乙醇和去离子水离心清洗,60 °C 下干燥 12 h 得到 CoFe_2O_4 纳米颗粒。

2.2.3 $\text{CoFe}_2\text{O}_4/g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的制备

相比于制备 CoFe_2O_4 ,先将 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (50 mg)分散于乙二醇溶液(60 mL)并超声 3 h,然后再加入 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (1.33 g)和 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1.46 g),后续步骤与制备 CoFe_2O_4 相同,最终得到 $\text{CoFe}_2\text{O}_4/g\text{-C}_3\text{N}_4$ 样品。

3 结果与讨论

3.1 表征分析

采用 XRD 和 FT-IR 对所制备的 CoFe_2O_4 和 $\text{CoFe}_2\text{O}_4/g\text{-C}_3\text{N}_4$ 进行物相分析,结果如图 1 所示。由图 1a 可知,在 18.29°、30.08°、35.44°、43.06°、47.15°、53.45°、56.79° 和 62.59° 处的衍射峰分别对应于 CoFe_2O_4 标准卡片 JCPD#22-1086 的(1 1 1)、(2 2 0)、(3 1 1)、(4 0 0)、(3 3 1)、(5 1 1)和(4 4 0)晶面^[27]。 $\text{CoFe}_2\text{O}_4/g\text{-C}_3\text{N}_4$ 与 CoFe_2O_4 的 XRD 衍射峰位置几乎完全一致,表明引入 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 没有改变 CoFe_2O_4 的晶型。但由于 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的含量较少,其衍射峰相对于 CoFe_2O_4 的衍射峰十分微弱,因此在 $\text{CoFe}_2\text{O}_4/g\text{-C}_3\text{N}_4$ 中未能观察到 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的衍射峰。由图 1b 可知,在 $\text{CoFe}_2\text{O}_4/g\text{-C}_3\text{N}_4$ 中除了有 CoFe_2O_4 的吸收峰之外,在 1250~1650 cm^{-1} 范围内的吸收峰对应于 C—N 和 C=N 杂环固有的伸缩振动吸收,在 802 cm^{-1} 处的强峰对应于三嗪环的振动吸收^[24],与 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的振动吸收一致。

为了进一步确定 CoFe_2O_4 颗粒是否原位生长到 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 载体上,采用 SEM 分别观察了 $g\text{-C}_3\text{N}_4$, CoFe_2O_4 和 $\text{CoFe}_2\text{O}_4/g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的微观形貌,并对 $\text{CoFe}_2\text{O}_4/g\text{-C}_3\text{N}_4$

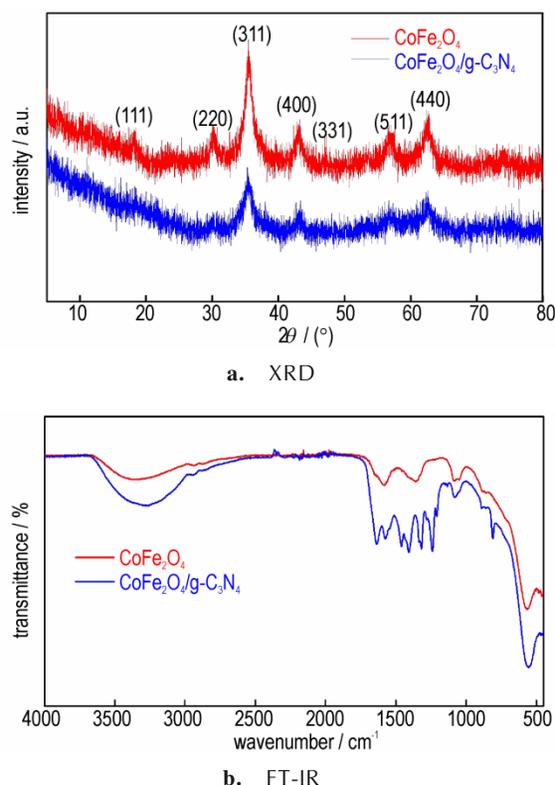


图 1 CoFe_2O_4 和 $\text{CoFe}_2\text{O}_4/g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的 XRD 和 FT-IR 结果
Fig.1 XRD and FT-IR patterns of CoFe_2O_4 and $\text{CoFe}_2\text{O}_4/g\text{-C}_3\text{N}_4$

进行了表面元素分布分析,结果如图 2 所示。由图 2a~2b 可见,原始的 g-C₃N₄ 为片层状结构,而 CoFe₂O₄ 颗粒结构致密,但存在明显的团聚现象。图 2c 显示了 CoFe₂O₄ 均匀地负载在 g-C₃N₄ 的表面,界面之间连接十分紧密。作为载体,g-C₃N₄ 有效解决了

CoFe₂O₄ 的团聚问题,使得纳米颗粒分布更加均匀。CoFe₂O₄/g-C₃N₄ 的 EDS 结果和元素分布图(图 2d~2i)表明:C、N、O、Fe、Co 等元素均匀分布在复合材料的表面,进一步说明了 CoFe₂O₄/g-C₃N₄ 复合材料的成功制备。

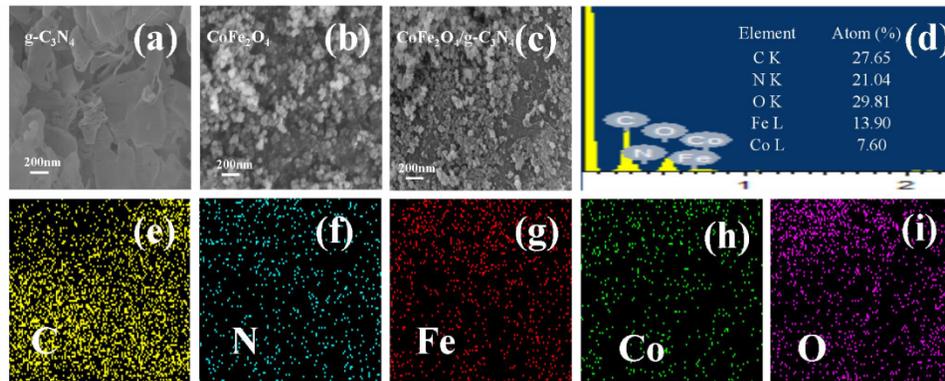


图 2 g-C₃N₄, CoFe₂O₄ 和 CoFe₂O₄/g-C₃N₄ 的 SEM 图(a~c); CoFe₂O₄/g-C₃N₄ 的元素分析结果和元素分布图(d~i)

Fig.2 SEM images of g-C₃N₄, CoFe₂O₄ and CoFe₂O₄/g-C₃N₄ (a-c); element analysis results and element distribution diagram of CoFe₂O₄/g-C₃N₄ (d-i)

比表面积是评估催化剂活性的一个重要指标^[20],对 CoFe₂O₄ 和 CoFe₂O₄/g-C₃N₄ 进行氮吸附比表面积测定,结果如图 3 所示。由图 3 可知,CoFe₂O₄ 的吸附-脱附曲线在 p/p_0 为 0.8~1.0 范围内有 1 个很小的 H₃ 型滞回环,而 CoFe₂O₄/g-C₃N₄ 在 p/p_0 为 0.4~1.0 范围内有 1 个非常明显的 H₃ 型滞回环,表明 CoFe₂O₄/g-C₃N₄ 存在更多的介孔。同时,CoFe₂O₄/g-C₃N₄ 的比表面积(229.83 m²·g⁻¹)显著大于 CoFe₂O₄ 的比表面积(196.38 m²·g⁻¹),CoFe₂O₄/g-C₃N₄ 的孔径最大可达~180 nm,显著大于 CoFe₂O₄ 的孔径(~100 nm),充分表明 g-C₃N₄ 载体的引入,使材料的孔含量增多,比表面积和孔径增大,从而有利于提高催化活性。

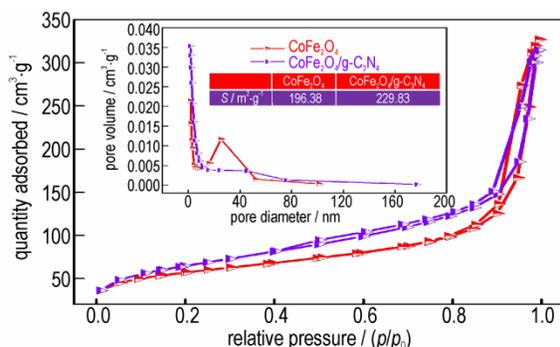


图 3 CoFe₂O₄ 和 CoFe₂O₄/g-C₃N₄ 的氮气吸附-脱附曲线、孔径分布曲线和比表面积

Fig.3 Nitrogen adsorption-desorption curves, aperture distribution curves and specific surface area of CoFe₂O₄ and CoFe₂O₄/g-C₃N₄

3.2 对 HMX 的催化分解活性研究

起始分解温度、峰温是评估催化分解性能的重要指标参数^[15]。为了研究 CoFe₂O₄ 和 CoFe₂O₄/g-C₃N₄ 对 HMX 的催化活性,在相同条件下采用 DSC 分别测试了二者对 HMX 的热分解行为影响。将催化剂样品分别与 HMX 以 1:4 的质量比进行混合,氮气气氛下,流速 40 mL·min⁻¹,测试样品用量大约为 0.5 mg,升温速率为 10 °C·min⁻¹,结果如图 4 所示。HMX 的放热分解是一个熔融分解过程,峰温为 283.2 °C。加入 CoFe₂O₄ 和 CoFe₂O₄/g-C₃N₄ 后,HMX 的分解峰形发生显著改变,吸热熔融过程消失,分解温度显著提前,变成一个大而宽的缓慢放热分解峰。CoFe₂O₄+HMX 和 CoFe₂O₄/g-C₃N₄+HMX 起始分解温度由纯 HMX 的

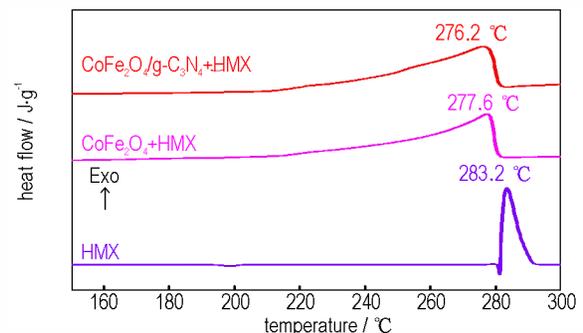
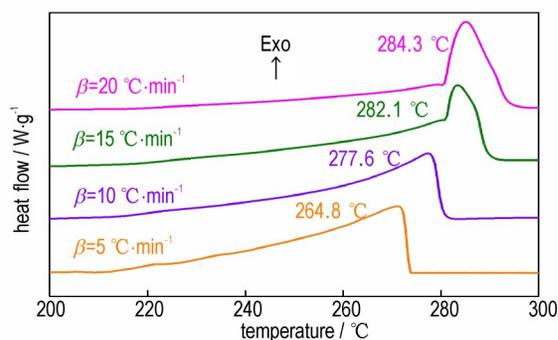


图 4 HMX, CoFe₂O₄+HMX 和 CoFe₂O₄/g-C₃N₄+HMX 的 DSC 曲线

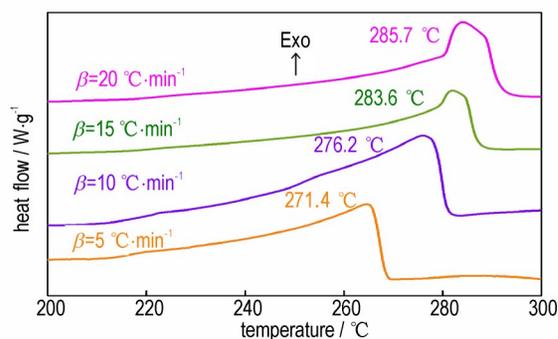
Fig.4 DSC curves of HMX, CoFe₂O₄+HMX and CoFe₂O₄/g-C₃N₄+HMX

281.3 °C提前至257.2 °C和254.9 °C,峰温由283.2 °C提前至277.6 °C和276.2 °C。与CoFe₂O₄相比,CoFe₂O₄/g-C₃N₄使HMX分解的峰温提前了1.4 °C,表现出更好的性能。其原因是引入g-C₃N₄后有效地改善了CoFe₂O₄的团聚,并增大了CoFe₂O₄的比表面积。

含能材料的表观活化能是体现分解过程难易的一个重要指标,对研究催化分解性能具有重要意义^[24]。为了对比CoFe₂O₄和CoFe₂O₄/g-C₃N₄对HMX的催化分解的影响,分别对CoFe₂O₄+HMX和CoFe₂O₄/g-C₃N₄+HMX在不同升温速率下(5、10、15 °C·min⁻¹和20 °C·min⁻¹)进行DSC测试,结果如图5所示。由图5可知,随着升温速率增加,分解峰的峰形基本不变,但依次向高温推移。利用Kissinger法计算了热分解过程的动力学参数,结果见表1。由表1可知,与HMX的表观活化能相比(502.2 kJ·mol⁻¹)^[27],CoFe₂O₄+HMX和CoFe₂O₄/g-C₃N₄+HMX的表观活化能分别降低了276.6 kJ·mol⁻¹和341.1 kJ·mol⁻¹,活化能显著降低,表明2种催化剂均表现出良好的催化分解作用。同时,CoFe₂O₄/g-C₃N₄+HMX的表观活化能显著低于CoFe₂O₄+HMX的表观活化能(相差64.5 kJ·mol⁻¹),表明CoFe₂O₄/g-C₃N₄比



a. CoFe₂O₄+HMX



b. CoFe₂O₄/g-C₃N₄+HMX

图5 CoFe₂O₄+HMX和CoFe₂O₄/g-C₃N₄+HMX在不同升温速率下的DSC曲线图

Fig.5 DSC curves of CoFe₂O₄+HMX and CoFe₂O₄/g-C₃N₄+HMX at different heating rates

表1 样品的分解动力学参数

Table.1 Kinetic parameters of decomposition for samples.

samples	$E_k / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\lg A / \text{s}^{-1}$	r_k
HMX	502.2 ^[27]		
CoFe ₂ O ₄ +HMX	225.6	19.54	0.9937
CoFe ₂ O ₄ /g-C ₃ N ₄ +HMX	161.1	13.38	0.9919
TKX-50	172.1 ^[25]		
CoFe ₂ O ₄ +TKX-50	159.8	15.82	0.9993
CoFe ₂ O ₄ /g-C ₃ N ₄ +TKX-50	151.1	14.93	0.9997

Note: E_k is the apparent activation energy obtained by Kissinger method; A is the pre-index factor; r_k is the linear correlation coefficient.

CoFe₂O₄呈现更好的催化分解作用。因此,g-C₃N₄的引入进一步提高了CoFe₂O₄的催化性能。

3.3 对TKX-50的催化分解活性研究

基于CoFe₂O₄/g-C₃N₄对HMX良好的催化分解作用,采用相同的方法研究了其对TKX-50的热分解影响,结果如图6所示。由图6可知,CoFe₂O₄和CoFe₂O₄/g-C₃N₄均能使TKX-50的热分解温度显著降低,使TKX-50的峰温从238.2 °C降低至199.3 °C和196.9 °C,分别降低了38.9 °C和41.3 °C。同时,TKX-50加入催化剂前后的峰型基本没有发生变化,均为1个剧烈的放热分解过程和随后紧接的1个缓慢放热分解过程,只是加入催化剂后放热峰的位置大幅前移,表明催化剂的加入并没有改变TKX-50的分解过程,只是使其分解更加容易。CoFe₂O₄/g-C₃N₄+TKX-50的峰温比CoFe₂O₄+TKX-50的峰温低了2.4 °C,也进一步证实CoFe₂O₄/g-C₃N₄比CoFe₂O₄对TKX-50有更好的催化分解作用。

CoFe₂O₄+TKX-50和CoFe₂O₄/g-C₃N₄+TKX-50在不同升温速率(5、10、15 °C·min⁻¹和20 °C·min⁻¹)下的DSC结果如图7所示。由图7可见,分解峰随升温

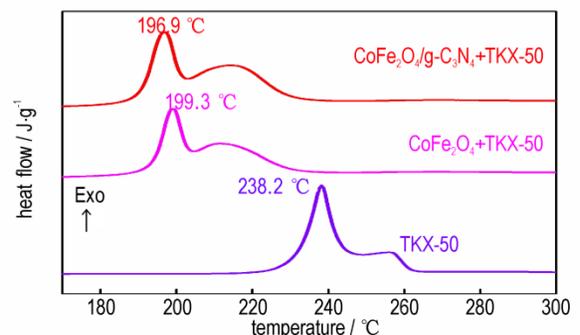


图6 TKX-50,CoFe₂O₄+TKX-50和CoFe₂O₄/g-C₃N₄+TKX-50的DSC曲线

Fig.6 DSC curves of TKX-50, CoFe₂O₄+TKX-50 and CoFe₂O₄/g-C₃N₄+TKX-50

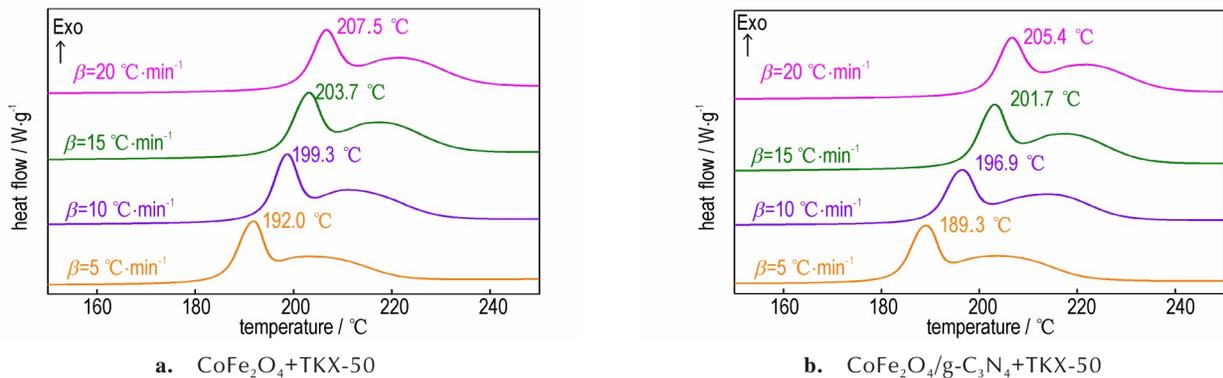


图7 CoFe₂O₄+TKX-50和CoFe₂O₄/g-C₃N₄+TKX-50在不同升温速率下的DSC曲线

Fig.7 DSC curves of CoFe₂O₄+TKX-50 and CoFe₂O₄/g-C₃N₄+TKX-50 at different heating rates

速率增加的依次向高温推移,峰形保持不变。同样通过 Kissinger 法计算得到了 CoFe₂O₄+TKX-50 和 CoFe₂O₄/g-C₃N₄+TKX-50 的热分解动力学参数,结果见表1。由表1可知,加入催化剂 CoFe₂O₄和 CoFe₂O₄/g-C₃N₄后,TKX-50的分解表观活化能分别降低至 159.8 kJ·mol⁻¹和 151.1 kJ·mol⁻¹,相比于 TKX-50 的表观活化能 (172.1 kJ·mol⁻¹)^[25],分别降低了 12.3 kJ·mol⁻¹和 21.0 kJ·mol⁻¹,均表现出良好的催化活性。同时,与 CoFe₂O₄相比,引入 g-C₃N₄后表观分解活化能进一步降低了 8.7 kJ·mol⁻¹,证明 CoFe₂O₄/g-C₃N₄呈现出比 CoFe₂O₄更好的对 TKX-50 催化性能。

3.4 残渣分析

利用 SEM 对比分析了 CoFe₂O₄/g-C₃N₄+HMX 和 CoFe₂O₄/g-C₃N₄+TKX-50 分解前后的形貌变化,并对 CoFe₂O₄/g-C₃N₄+TKX-50 热分解后的残渣进行了表面元素分布分析结果如图8所示。从图8a和图8d中可以看出,HMX和TKX-50与CoFe₂O₄/g-C₃N₄均匀复合

在一起。受热分解后,CoFe₂O₄/g-C₃N₄+HMX形成了纳米级大小不均匀的块状物(图8b),进一步放大发现(图8c),由于HMX在催化剂CoFe₂O₄/g-C₃N₄的作用下分解比较彻底,残渣只观察到CoFe₂O₄/g-C₃N₄的存在。而对于TKX-50,在测试温度范围内,其分解不够彻底,形成了分解残渣和CoFe₂O₄/g-C₃N₄的微米级块状混合物(图8e)。由图8f可知,EDS元素分析结果发现有很高的C、N元素存在,因此TKX-50在低温下的催化分解不是很完全。

4 结论

(1)采用溶剂热法成功制备了CoFe₂O₄/g-C₃N₄二元复合材料,CoFe₂O₄纳米颗粒均匀地负载在g-C₃N₄表面,二者结合紧密。引入g-C₃N₄没有改变CoFe₂O₄的晶型,改善了CoFe₂O₄纳米颗粒的团聚问题,显著增加了比表面积;

(2)CoFe₂O₄/g-C₃N₄呈现出了优异的催化分解性

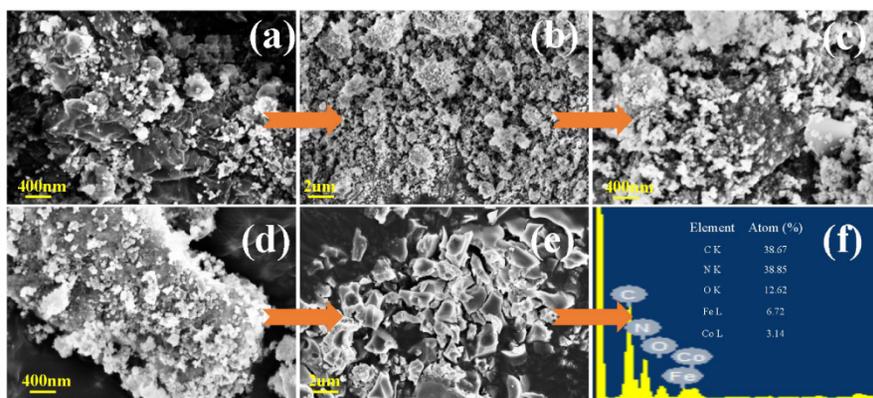


图8 CoFe₂O₄/g-C₃N₄+HMX、CoFe₂O₄/g-C₃N₄+TKX-50混合后的SEM(a, d);热分解后残渣的SEM图(b, c, e);CoFe₂O₄/g-C₃N₄+TKX-50热分解后残渣的EDS结果(f)

Fig.8 SEM images of CoFe₂O₄/g-C₃N₄+HMX (a) and CoFe₂O₄/g-C₃N₄+TKX-50 (d); the SEM images of residue after thermal decomposition of mixed materials (b, c, e); the EDS results of CoFe₂O₄/g-C₃N₄+TKX-50 residue after thermal decomposition (f)

能, $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 使 HMX 和 TKX-50 的热分解峰温分别降低了 $7.0\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $41.3\text{ }^\circ\text{C}$, 表观活化能分别降低了 $341.1\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $21.0\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$;

(3) 相比于 $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 载体的引入使得 HMX 和 TKX-50 的热分解峰值温度分别降低了 $1.4\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $2.4\text{ }^\circ\text{C}$, 表观活化能分别降低了 $64.5\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $8.7\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 因此 $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 比 CoFe_2O_4 呈现更优的催化分解性能;

(4) HMX 在催化剂作用下受热分解比较彻底, 而 TKX-50 受热分解后不够完全, 并与 $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 形成了微米级的块状混合物。

参考文献:

- [1] 张晓宏, 张佩, 刘小刚, 等. 新型燃烧稳定剂对浇铸 RDX-CMDB 推进剂燃烧性能的影响[J]. 火炸药学报, 2010, 33(6): 87-90.
ZHANG Xiao-hong, ZHANG Pei, LIU Xiao-gang, et al. Effect of new combustion stabilizers on the combustion performance of RDX-CMDB propellant[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2010, 33(6): 87-90.
- [2] 袁志锋, 王江宁, 张超, 等. 纳米材料对双基和改性双基推进剂燃烧性能的影响[J]. 火炸药学报. 2013, 36(3): 69-72.
YUAN Zhi-feng, WANG Jiang-ning, ZHANG Chao, et al. Effects of nano-materials on combustion properties of DB and CMDB propellants[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2013, 36(3): 69-72.
- [3] WANG J, LIAN X, YAN Q, et al. Unusual Cu-Co/GO Composite with special high organic content synthesized by an in situ self-assembly approach: Pyrolysis and catalytic decomposition on energetic materials[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12: 28496-28509.
- [4] MAROTHIYA G, VIJAY C, ISHITHA K, et al. An effective method to embed catalyst on AP and its effect on the burn rates of aluminized composite solid propellants[J]. *Combustion and Flame*, 2017, 182: 114-121.
- [5] HUANG H, SHI Y, YANG J. Compatibility Study of Dihydroxylammonium 5, 5'-bistetrazole-1, 1'-diolate (TKX-50) with some energetic materials and inert materials[J]. *Journal of Energetic Materials*, 2015, 33: 66-72.
- [6] SONG L, HUANG Q, JIN B, et al. Preparation and characterization of HMX/ NH_2 -GO composite with enhanced thermal safety and desensitization [J]. *Defence Technology*, 2021, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.dt.2021.06.006>.
- [7] WU X, LIU Z, ZHU W. Coupling effect of high temperature and pressure on the decomposition mechanism of crystalline HMX[J]. *Energetic Materials Frontiers*, 2020, 1(2): 90-94.
- [8] 王伟, 王健, 付晓梦, 等. TKX-50/CL-20 复配在固体推进剂中应用效能的预估[J]. 含能材料, 2021, 29(9): 827-832.
WANG Wei, WANG Jian, FU Xiao-meng, et al. Estimation of the application efficiency of TKX-50 and CL-20 mixture in solid propellant[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2021, 29(9): 827-832.
- [9] YAN Q, ZHAO F, KUO 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.
- [10] LU Y, LI S, LI H, GUO C, et al. Facile fabrication of well-dispersed Cu_xO nanoneedle on porous carbonized nano sponge and its promising application in the thermal decomposition of ammonium perchlorate [J]. *Powder Technology*, 2021, 391: 206-213.
- [11] WANG J, CHEN S, TANG Q, et al. Glycerol-controlled synthesis of series cobalt acid composites and their catalytic decomposition on several energetic materials [J]. *Cryst Eng Comm*, 2021, 23: 4522-4533.
- [12] ZHAO Y, ZHANG Y, XU K, et al. Effect of precursor on the morphology and supercapacitor performance of CuCo_2O_4 [J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2019, 14: 3885-3896.
- [13] CHEN L, LI L, LI G. Synthesis of CuO nanorods and their catalytic activity in the thermal decomposition of ammonium perchlorate[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, 464(1-2): 532-536.
- [14] ZU Y, ZHANG Y, XU K, et al. A graphene oxide- MgWO_4 nanocomposite as an efficient catalyst for the thermal decomposition of RDX, HMX [J]. *RSC Advance*, 2016, 6(37): 31046-31052.
- [15] WANG W, LIU B, XU K, et al. In situ preparation of $\text{Mg-Fe}_2\text{O}_4$ -GO nanocomposite and its enhanced catalytic reactivity on decomposition of AP and RDX [J]. *Ceramics International*, 2018, 44(15): 19016.
- [16] ZHANG M, ZHAO F, YANG Y. Catalytic activity of ferrates (NiFe_2O_4 , ZnFe_2O_4 and CoFe_2O_4) on the thermal decomposition of ammonium perchlorate [J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 2019, 45: 463-471.
- [17] CHANG W, XUE W, LIU E, et al. Highly efficient H_2 production over NiCo_2O_4 decorated $\text{g-C}_3\text{N}_4$ by photocatalytic water reduction [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 362: 392-401.
- [18] CHEN F, LI D, LUO B, et al. Two-dimensional heterojunction photocatalysts constructed by graphite-like C_3N_4 and Bi_2WO_6 nanosheets: Enhanced photocatalytic activities for water purification [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 694: 193-200.
- [19] LIAN X, XUE W, DONG S, et al. Construction of S-scheme $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{g-C}_3\text{N}_4$ heterostructure nanosheets with enhanced visible-light photocatalytic degradation for ammonium dinitramide [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 412: 125217-125230.
- [20] ZHANG X, CHEN S, LIAN X, et al. Efficient activation of peroxydisulfate by $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ nanocomposite for enhanced organic pollutants degradation through non-radical dominated oxidation processes [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 607: 684-697.
- [21] LI Q, HE Y, PENG R. Graphitic carbon nitride ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) as a metal-free catalyst for thermal decomposition of ammonium perchlorate [J]. *RSC Advance*, 2015, 5: 24507-24512.
- [22] TAN L, XU J, LI S, et al. Direct growth of CuO nanorods on graphitic carbon nitride with synergistic effect on thermal decomposition of ammonium perchlorate [J]. *Materials*, 2017, 10(484): 1-13.
- [23] ZHANG Y, LI K, LIAO J, et al. Microwave-assisted synthesis

- of graphitic carbon nitride/CuO nanocomposites and the enhancement of catalytic activities in the thermal decomposition of ammonium perchlorate[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 499: 143875–143884.
- [24] WAN C, LI J, CHEN S, et al. In situ synthesis and catalytic decomposition mechanism of CuFe₂O₄/g-C₃N₄ nanocomposite on AP and RDX[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2021, 160: 105372.
- [25] WANG J, LIAN X, CHEN S, et al. Effect of Bi₂WO₆/g-C₃N₄ composite on the combustion and catalytic decomposition of energetic materials: An efficient catalyst with g-C₃N₄ carrier[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 610: 842–853.
- [26] WANG J, WANG W, WANG J, et al. In situ synthesis of MgWO₄-GO nanocomposites and their catalytic effect on the thermal decomposition of HMX, RDX and AP[J]. *Carbon Letters*, 2020, 30(4): 425–434.
- [27] 张婷, 石墨烯-铁基金属氧化物的制备及对含能组分的催化分解与铝热性能研究[D]. 西安: 西北大学, 2021.
- ZHANG Ting. Preparation of graphene/trom-based metal oxides and catalytic decomposition for energetic components and the thermite performance[D]. Xi'an: Northwest University, 2021.

Catalytic Effect of CoFe₂O₄/g-C₃N₄ on Decompositions Properties of HMX and TKX-50

WAN Chong, WANG Chen, CHEN Su-hang, XU Kang-zhen

(School of Chemical Engineering, Northwest University, Xi'an 710069, China)

Abstract: To prevent the agglomeration of cobalt ferrite (CoFe₂O₄) nanoparticles and improve their catalytic decomposition performance for Octogen (HMX) and HATO (TKX-50), graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) was applied as CoFe₂O₄ nanoparticles dispersant carrier. The in situ preparation of CoFe₂O₄/g-C₃N₄ binary nanocomposites were achieved through solvothermal method. Corresponding composition, structure morphology and catalytic decomposition performance of CoFe₂O₄/g-C₃N₄ were investigated through X-ray powder diffractometer, scanning electron microscopy, fourier transform infrared spectrometer and differential scanning calorimeter. The results showed that the morphology of CoFe₂O₄/g-C₃N₄ composites is uniform and dense, which reduces the thermal decomposition peak temperature of HMX and TKX-50 by 7.0 °C and 41.3 °C, respectively, and the apparent activation energy by 341.1 kJ·mol⁻¹ and 21.0 kJ·mol⁻¹, respectively. Moreover, the introduction of g-C₃N₄ increases the heat release amount. The results of residue analysis showed that the catalytic decomposition of HMX was very complete, while TKX-50 presents incomplete catalytic decomposition, and its residua formed micron bulk mixtures with CoFe₂O₄/g-C₃N₄.

Key words: metal composite oxide; carbon nitride (g-C₃N₄); nanocomposite; catalytic decomposition; apparent activation energy

CLC number: TJ55

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2022062

(责编: 王馨逸)