

文章编号:1006-9941(2024)12-1321-13

## 铁负载碳纳米管的制备及对固体推进剂中高能组分的催化

杜熙凤, 要雅靖, 张鑫慧, 张誉心, 胡双启, 冯永安

(中北大学环境与安全工程学院, 山西 太原 030051)

**摘要:** 为发展固体推进剂用高性能燃速催化剂,采用前体笼装高温热解方法合成了一种铁负载碳纳米管材料(Fe@CNTs),并通过扫描电镜-能谱仪联用(SEM-EDS)、透射电镜(TEM)、X-射线衍射(XRD)、X-射线光电子能谱(XPS)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)、氮气等温吸附(BET)、差示扫描量热法(DSC)和热重-质谱联用技术(TG-MS)等测试方法详细探究了Fe@CNTs的元素组成、微观形貌、物相结构、比表面积和催化分解性能。结果表明,Fe@CNTs是一种具有高比表面积的铁负载碳纳米管材料,当添加量为6%时,奥克托今(HMX)、1,1'-二羟基-5,5'-联四唑二羟铵盐(TKX-50)、1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯(FOX-7)、黑索今(RDX)和六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)这5种高能组分的热分解放热峰温分别提前了1.8,40.4,4.9,6℃和8.8℃。基于Kissinger-Ozawa模型的热分解动力学计算显示,6%Fe@CNTs/HMX和6%Fe@CNTs/TKX-50的表现活化能各自降低了96.9~97.1 kJ·mol<sup>-1</sup>和11.2~11.9 kJ·mol<sup>-1</sup>;热力学和热安全性参数的理论计算表明,添加Fe@CNTs后,HMX和TKX-50仍处于热力学稳定状态;基于TG-MS结果进一步提出了Fe@CNTs对HMX和TKX-50两类高能物质可能的催化机理。

**关键词:** 铁负载碳纳米管(Fe@CNTs);固体推进剂;奥克托今(HMX);1,1'-二羟基-5,5'-联四唑二羟铵盐(TKX-50);催化性能

中图分类号: TJ55;O64

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2024156

### 0 引言

固体推进剂是运载火箭等尖端装备的发射动力源<sup>[1]</sup>,在航空航天领域占据重要地位。固体推进剂的能量释放规律主要取决于其燃烧性能,进而决定其系统工作稳定性<sup>[2]</sup>。氧化剂或高能组分作为固体推进剂的主要组成部分,其热分解特性在很大程度上决定了推进剂的燃烧效率<sup>[3]</sup>,而催化剂是调控高能组分热分解行为的关键物质,其催化性能直接决定推进剂效能的发挥<sup>[4]</sup>。

目前,常见的固体推进剂用燃速催化剂主要有纳米金属粉<sup>[5]</sup>、金属氧化物<sup>[6]</sup>、惰性有机配合物<sup>[7]</sup>、含能配合物<sup>[8]</sup>以及碳纳米材料<sup>[9]</sup>等。现代航空航天技术和军

事装备的持续革新要求氧化剂或高能组分向高能、清洁、可控方向发展,同时对燃速催化剂提出了新需求。近年来,碳纳米管材料(CNTs)<sup>[10]</sup>由于其纳米级管道、高比表面积和优异的热电学性能在催化剂领域表现出巨大的应用潜力。碳纳米管和聚多巴胺-镍络合物包覆的多壁碳纳米管均可有效降低六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)的热分解起始温度和峰温<sup>[11-12]</sup>。Cu、NiO和Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>负载的碳纳米管均对高氯酸铵(AP)的热分解过程展现出优异的催化性能<sup>[13-16]</sup>。此外,纳米Ag颗粒和纳米Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>负载的碳纳米管在催化黑索今(RDX)的热分解过程中同样效果显著<sup>[17-18]</sup>。显然,CNTs不仅可以单独作为燃速催化剂,而且可以与纳米粒子复合,形成催化活性更高的新型材料。但是,目前关于采用高温热解策略制备Fe负载碳纳米管材料并将其应用于催化奥克托今(HMX)、1,1'-二羟基-5,5'-联四唑二羟铵盐(TKX-50)、1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯(FOX-7)、RDX和CL-20等高能且清洁的单质炸药热分解的研究少有报道。

基于以上考虑,采用前体笼装高温热解策略,以典型的沸石咪唑酯骨架(ZIFs)作为分子尺度笼,制备了

收稿日期:2024-06-15;修回日期:2024-07-09

网络出版日期:2024-08-21

基金项目:国家自然科学基金(22275169)

作者简介:杜熙凤(1996-),女,博士研究生,主要从事固体推进剂高性能催化剂研究。e-mail:dxzrby@163.com

通信联系人:冯永安(1986-),男,教授,主要从事含能材料基础、应用与工程技术研究。e-mail:fengyongan0918@126.com

引用本文:杜熙凤,要雅靖,张鑫慧,等.铁负载碳纳米管的制备及对固体推进剂中高能组分的催化[J].含能材料,2024,32(12):1321-1333.

DU Xi-feng, YAO Ya-jing, ZHANG Xin-hui, et al. Preparation of Iron-loaded Carbon Nanotubes and Catalysis of Energetic Components in Solid Propellants[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2024, 32(12):1321-1333.

一种铁负载的碳纳米管材料(Fe@CNTs),在完成结构表征的基础上,通过差示扫描量热法探究了其作为燃速催化剂对 HMX、TKX-50、FOX-7、RDX 和 CL-20 共 5 种高能炸药的催化热分解行为的影响,并采用热重质谱分析联用技术进一步提出了 Fe@CNTs 对 HMX 和 TKX-50 可能的催化机理。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

试剂:六水合硝酸锌( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), 99.9%, 分析纯; 2-甲基咪唑( $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2$ ), 99.9%, 分析纯; 乙酰丙酮铁( $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{FeO}_6$ ), 98%, 分析纯; *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF), 99.8%; 甲醇, 99.9%。以上试剂均购自阿拉丁生化科技股份有限公司。

仪器:深圳福洋科技集团有限公司 F-040S 超声波清洗机;德国 IKA 磁力搅拌器;上海拓赫聚四氟乙烯内衬不锈钢反应釜;北京 MicroSmart 离心机;上海钜晶精密仪器制造有限公司 SKGL-1200C 管式炉;日本 JSM-7001F 型热场发射扫描电子显微镜;美国 Tecnai G2 F20 S-Twin FEI 场发射透射电子显微镜;日本理学 MiniFlex 600 型 X-射线衍射仪;美国赛默飞 Escalab 250Xi 型 X-射线光电子能谱分析仪;德国 NETZSCH 公司 STA449F3 同步热分析仪;美国赛默飞 Nicolet iS-50 型傅里叶变换红外光谱仪;美国麦克公司 Micromeritics 3flex 型孔径比表面分析仪;北京亿诚恒达科技有限公司 Thermo Mass photo 型 TG-DTA-光离子质谱同步测量系统。

### 1.2 实验过程

#### 1.2.1 Fe@CNTs 的合成

首先将 3.57 g (12 mmol)  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和 0.424 g (1.2 mmol) 乙酰丙酮铁溶解于 80 mL 甲醇中,然后在超声波辅助下溶解 15 min,制得棕黑色溶液 A;在磁力搅拌作用下将 3.942 g (48 mmol) 2-甲基咪唑溶解于 40 mL 甲醇中,制得透明溶液 B。在室温下,将上述棕黑色溶液 A 逐滴加入至透明溶液 B 中,剧烈搅拌 1 小时,形成红棕色乳状物。将该溶液在反应釜中 120 °C 加热 5 小时后离心,随后用 DMF 和甲醇溶剂洗涤,在 60 °C 下真空干燥 12 小时,即可得到粉末状前驱体(Fe@ZIF-8)。将所得粉末研磨均匀后放置到管式炉内的坩埚中,通入高纯氩气,在 5 °C·min<sup>-1</sup> 的升温速率下,将样品加热至 600 °C,恒温热解 30 min,再以 3 °C·min<sup>-1</sup> 的速率加热至 900 °C,恒温热解 2 小时后停

止加热,待温度自然冷却至室温后,得到 Fe@ZIF-8 和 Fe@CNTs 的混合物;保持上述条件不变,将煅烧时长延长至 3 小时后,即可得到 Fe@CNTs。

#### 1.2.2 Fe@CNTs 与高能炸药混合样的制备

采用物理研磨法制备 Fe@CNTs 与高能炸药的混合物。

将制得的 Fe@CNTs 与 TKX-50 按一定的质量分数比(1:99、2:98、4:96、6:94、8:92)分别称重后倒入玛瑙研钵中,注入适量乙醇,研磨 10 min,得到的粉末状混合物分别命名为 1%Fe@CNTs/TKX-50、2%Fe@CNTs/TKX-50、4%Fe@CNTs/TKX-50、6%Fe@CNTs/TKX-50、8%Fe@CNTs/TKX-50。按照质量比 6:94,通过上述方法制备 Fe@CNTs 与高能组分(HMX、FOX-7、RDX、CL-20)的混合物,分别命名为 6%Fe@CNTs/HMX、6%Fe@CNTs/FOX-7、6%Fe@CNTs/RDX、6%Fe@CNTs/CL-20。

### 1.3 表征方法与测试条件

#### (1) 扫描电镜-能谱联用仪(SEM-EDS)

在 15 kV 的加速电压下,采用配备有电子能谱的 SEM 表征 Fe@CNTs 表面的微观形貌和元素分布。

#### (2) 透射电子显微镜(TEM)

TEM 测试条件:加速电压 180 kV,测量方式为明场。

#### (3) X 射线衍射分析(XRD)

XRD 扫描范围为 10°~90°,扫描速度 10 °·min<sup>-1</sup>,步长为 0.01°,并通过软件 MDI Jade 6 对比 PDF 标准卡片确定 Fe@CNTs 的物相等信息。

#### (4) X 射线光电子能谱(XPS)

XPS 测试条件:激发源采用单色 Al K $\alpha$ ,功率 150 W, X 射线束斑 500  $\mu\text{m}$ ,能量分析器固定透过能为 80 eV,全谱通能 100 eV,分谱 30 eV。

#### (5) 傅里叶变换红外光谱(FTIR)

FTIR 测试条件:KBr 分束器,4 cm<sup>-1</sup> 分辨率,扫描 32 次,扫描范围 400~4000 cm<sup>-1</sup>。

#### (6) BET 比表面积测试分析

测试前将 Fe@CNTs 在 200 °C 下脱气预处理 6 h,于 77 K 下获取 N<sub>2</sub> 吸附-脱附等温线,然后通过 BET 方法分析其比表面积和孔径。

#### (7) 差示扫描量热分析(DSC)

DSC 测试条件:使用高纯氩气作为惰性保护气氛,气体流速为 50 mL·min<sup>-1</sup>,样品的质量区间为 0.3~0.4 mg,测试温度范围为 40~500 °C。

#### (8) 热重质谱联用仪(TG-MS)

TG-MS 测试条件:温度范围 30~400 °C,升温速率

$10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , 气体流速  $30\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , 惰性保护气为高纯氩气。

## 2 结果与讨论

### 2.1 元素分析

Fe@CNTs样品的SEM-EDS测试结果如图1所示。从图1来看,材料中均匀分布着Fe、C、N、O四种元素。Fe和C元素的存在对应于目标要求的铁负载碳纳米管结构,说明铁元素成功负载在碳基质上。值得注意的是,材料中存在少量的N和O元素,理论上,N元素将以氮气的形式从高温体系中逸出,而O元素主要与C、N元素形成碳氧化物和氮氧化物气体<sup>[19-20]</sup>。然而,由于化学反应的复杂性,小部分N元素和O元素会与Fe和C形成强化学键留在目标样品中,构成复杂的氮氧掺杂型Fe@CNTs。

### 2.2 形貌分析

采用SEM和TEM对所制备的不同阶段的Fe@CNTs材料进行了形貌表征,可知:(1)前驱体Fe@ZIF-8的形貌结构如图2a所示,颗粒尺寸皆为100 nm左右,形状规则,分布均匀;(2)将前驱体于 $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 热解2 h获得的物质如图2b所示,其中,大部分Fe@ZIF-8颗粒随着高温热解结构坍塌,开始向碳纳米

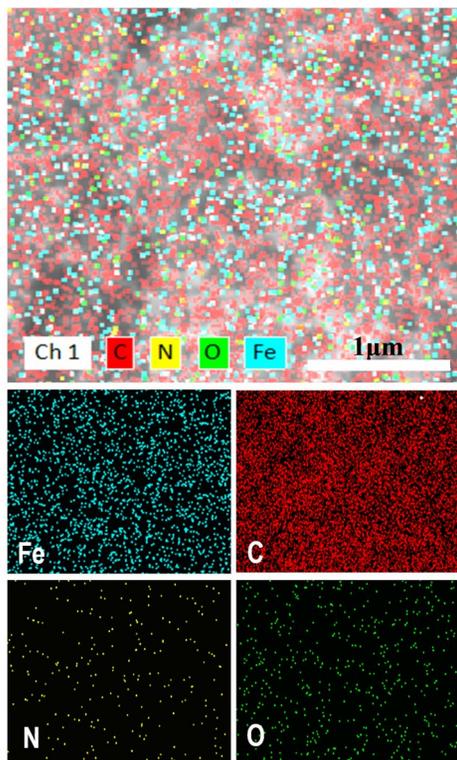
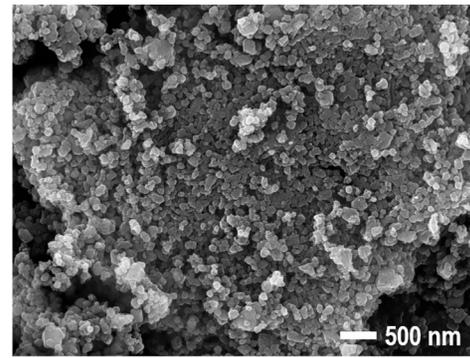
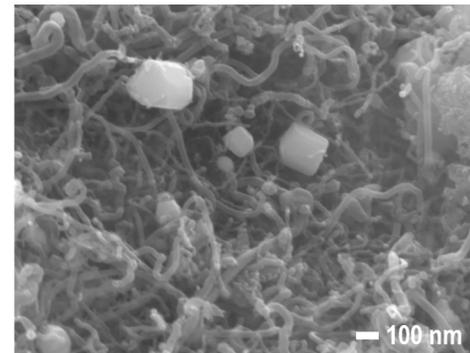


图1 Fe@CNTs的SEM-EDS图

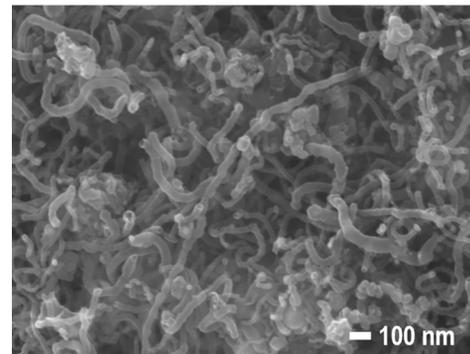
Fig.1 SEM-EDS images of Fe@CNTs



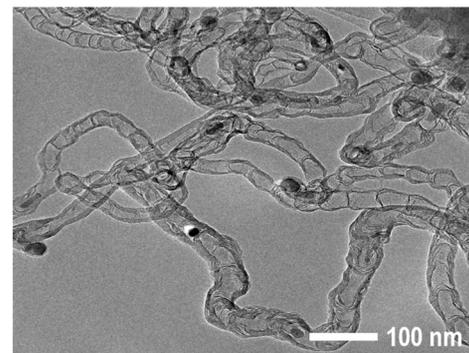
a. SEM image of Fe@ZIF-8



b. SEM image of the mixture of Fe@ZIF-8 and Fe@CNTs



c. SEM image of Fe@CNTs



d. TEM image of Fe@CNTs

图2 不同阶段的Fe@CNTs的形貌图

Fig.2 Morphologies images of Fe@CNTs at different stages

管转化,但仍存在部分未煅烧完全;(3)针对以上现象,将前驱体的煅烧时长延长至3 h,得到图2c所示的交叉错落的碳纳米管材料,未煅烧完全的部分得到充分热解,形成碳纳米管;(4)为进一步获取铁在碳纳米管上的负载信息,通过TEM对材料的微观形貌进行了表征,如图2d所示,约10 nm左右的铁团簇可能直接封端在直径20~40 nm的竹节状碳纳米管内腔中,表明已成功制得ZIF衍生的铁负载碳纳米管材料。

### 2.3 物相分析

为了确定碳纳米管中Fe元素的存在形式,通过XRD测试对Fe@CNTs的物相组成进行了表征(如图3所示)。结果显示,在20~50°的范围内,Fe@CNTs的XRD图谱展示出典型的碳材料特征宽峰,其主要衍射峰与PDF#75-0910标准卡片的(101)、(110)、(111)、(020)、(021)、(200)、(120)、(121)、(210)、(022)、(103)、(211)、(113)、(122)、(212)、(023)、(221)、(130)、(131)、(222)、(301)、(132)、(311)和(223)

晶面高度一致,表明铁元素主要以碳化铁( $\text{Fe}_3\text{C}$ )的形式存在。

为进一步厘清样品的化学元素及其价态信息,运用XPS技术对Fe@CNTs催化剂开展了详细表征和分析。Fe、C、N、O元素所占的原子比分别为8.6%、79.88%、5.68%和5.84%;图4a中,Fe 2p<sup>1/2</sup>和Fe 2p<sup>3/2</sup>的自旋轨道峰分别位于724.3 eV<sup>[21]</sup>和710.6 eV<sup>[22]</sup>处,

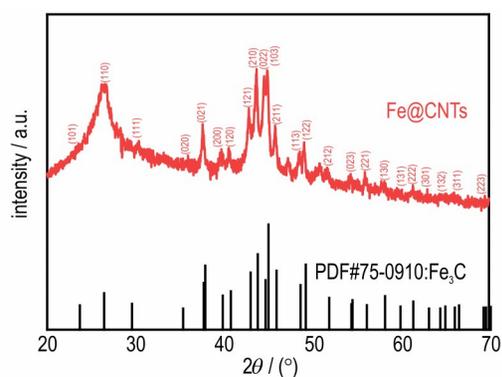
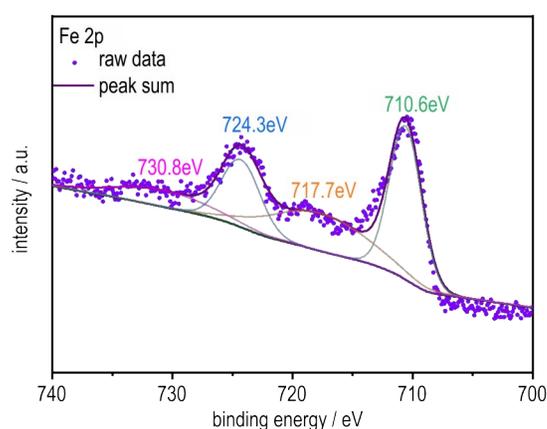
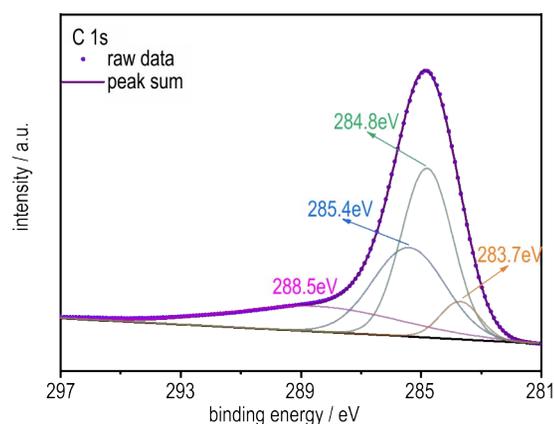


图3 Fe@CNTs的XRD图谱

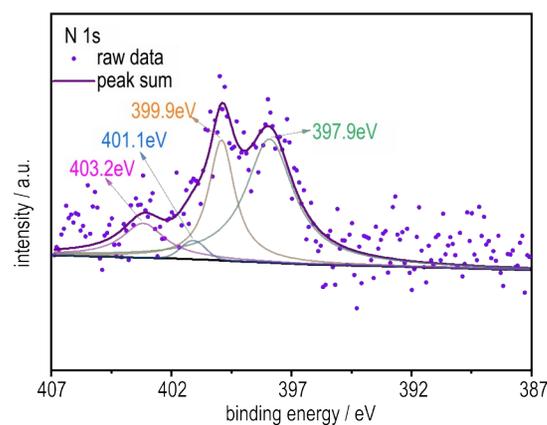
Fig.3 XRD spectrum of Fe@CNTs



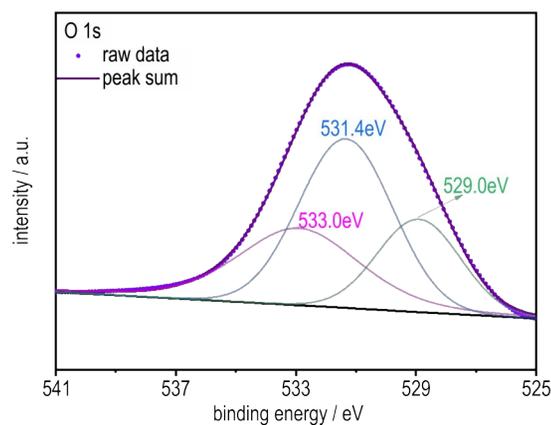
a. Fe 2p core level spectrum of the Fe@CNTs



b. C 1s core level spectrum of the Fe@CNTs



c. N 1s core level spectrum of the Fe@CNTs



d. O 1s core level spectrum of the Fe@CNTs

图4 Fe@CNTs中Fe、C、N、O元素的XPS精细图谱

Fig.4 XPS fine map of Fe, C, N and O elements in Fe@CNTs

且二者存在 730.8 eV 和 717.7 eV 两处明显的卫星峰,证明了  $\text{Fe}^{3+}$  的存在<sup>[23]</sup>;图 4b 中, C 1s 的精细谱图中显示在 284.8 eV 处存在主峰,对应于碳结构中的 C—C 和 C=C 键<sup>[24]</sup>, 283.7, 285.4 eV 和 288.5 eV 处的三个峰分别归属于 C—Fe 键<sup>[25]</sup>、C—N 键和 C=N 键<sup>[26]</sup>;从图 4c 中可以看出, N 1s 的图谱中存在四个峰,位于 403.2, 401.1, 399.9 eV 和 397.9 eV 四处,各自属于氧化氮、石墨氮、吡咯氮和吡啶氮的特征峰<sup>[27]</sup>;图 4d 为 O 1s 的精细图谱,图 4d 中, 533.0 eV 的峰对应的是吸附氧, 531.4 eV 的峰对应的是缺陷氧以及 529.0 eV 的峰对应的是晶格氧<sup>[28]</sup>。从 Fe@CNTs 的 XPS 图谱中能够观察到 C—Fe 键以及典型碳纳米管材料中的 C—C 和 C=C 键的特征峰,进一步证明了  $\text{Fe}_3\text{C}$  的存在以及碳纳米管材料的成功制备。

为了确认  $\text{Fe}_3\text{C}$  在碳纳米管上的负载情况,进一步运用 FTIR 对催化剂进行了表征分析,结果如图 5 所示。由图 5 可以看出,波长  $3426.5\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰对应样品中吸附的水分子中—OH 官能团的伸缩振动<sup>[29]</sup>;  $1589.2\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰可归为 C—C、C=C 和 C=N 的复合振动峰<sup>[30]</sup>;  $1217.8\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰可归为环氧基团中 C—O—C 键的伸缩振动<sup>[31]</sup>;  $577.1\text{ cm}^{-1}$  附近较弱的吸收带对应的是 Fe—O 键的晶格振动<sup>[32]</sup>,考虑到红外光无法穿透黑色的碳纳米管,因此其可能是含 Fe—O 键的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  附着在管外表面上,结合图 1 中显示的 O、N、Fe 元素分布的情况来看,相应的铁氧化物的含量相对较少;根据文献<sup>[33]</sup>报道, Fe—C 键的伸缩振动峰和弯曲振动峰分别处于  $593\text{ cm}^{-1}$  和  $485\text{ cm}^{-1}$  处,因在红外光谱中未观察到相关特征尖峰,结合图 2 中 TEM 测试结果,可以认为碳纳米管外不存在  $\text{Fe}_3\text{C}$ ,即  $\text{Fe}_3\text{C}$  的负载情况为直接封端在竹节状的碳纳米管内腔中。

由于比表面积是评价催化剂的重要指标之一,本

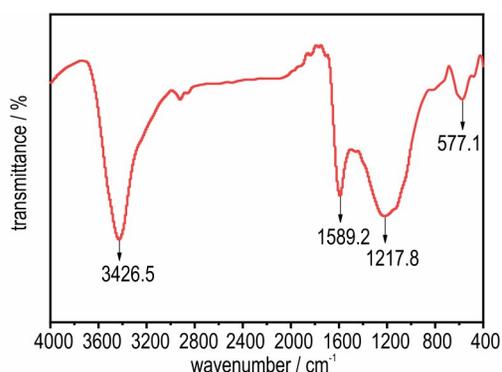


图 5 Fe@CNTs 的红外光谱图

Fig.5 FTIR spectra of Fe@CNTs

研究进一步测试了 Fe@CNTs 的  $\text{N}_2$  吸附脱附等温曲线和孔径分布情况,结果如图 6 所示。从图 6 可见: Fe@CNTs 的 BET 比表面积为  $395.48\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ;从内嵌的孔径分布图中可以看出,孔尺寸集中分布在 4 nm 左右,属于介孔(2~50 nm); Fe@CNTs 在相对压力  $p/p_0$  为 0.4~1.0 的范围内出现了明显的  $\text{H}_3$  型滞回环,表明样品中存在较多介孔;由此可知, Fe@CNTs 是一类具有高比表面积的介孔材料。

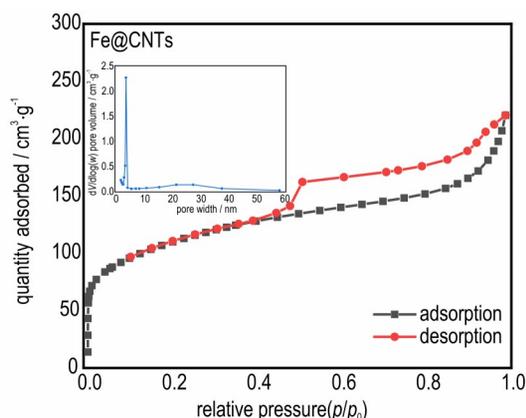


图 6 Fe@CNTs 的  $\text{N}_2$  吸附-脱附等温曲线和孔径分布图

Fig.6  $\text{N}_2$  adsorption-desorption isotherms and pore-size distribution of Fe@CNTs

综上,通过 SEM-EDS、TEM、XRD、XPS、FTIR 以及比表面积综合分析,可见 Fe@CNTs 是一种具有高比表面积的催化材料,其中纳米级别的铁团簇主要以  $\text{Fe}_3\text{C}$  的形式封端在竹节状的碳纳米管内腔中,这种独特的结构为其在固体推进剂用高能组分的催化热分解领域中的应用提供了可能。

## 2.4 催化性能分析

目前,高能组分中应用在固体推进剂领域的大多是 AP、HMX、RDX 和 CL-20<sup>[34-37]</sup>。近年来,FOX-7 和 TKX-50 因兼具高能、钝感、绿色清洁的特点也被列为潜在的固体推进剂用氧化剂<sup>[38-40]</sup>。其中,AP 因成本低廉且性能优越而被广泛使用,但其燃烧产物对环境生态的损害严重,且易与空气中的水结合生成大量烟雾,影响装备的生存能力<sup>[41]</sup>,不符合未来趋势。目前,HMX 和 TKX-50 是综合性能优异且成本相对较低的代表性的多硝基类和多氮类高能炸药<sup>[42-43]</sup>,在固体推进剂中应用前景广阔。因此,以下重点研究 Fe@CNTs 对 TKX-50 和 HMX 的催化热分解特性的影响,同时验证 Fe@CNTs 对 FOX-7、RDX 和 CL-20 热分解温度的催化作用。

### 2.4.1 对 TKX-50 催化热分解特性的影响

纯 TKX-50 在升温速率为  $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  下的热分析

曲线如图7所示。可以看出,TKX-50的热分解过程分为2个放热阶段,其中低温阶段对应的是质子转移以及1,1'-二四唑二醇(BTO)和5,5'-双(2-羟基四唑)(ABTOX)的相互转换等过程<sup>[44-45]</sup>,释放出主要热量,因此,根据TKX-50的低温放热峰提前量来衡量Fe@CNTs的催化效果。

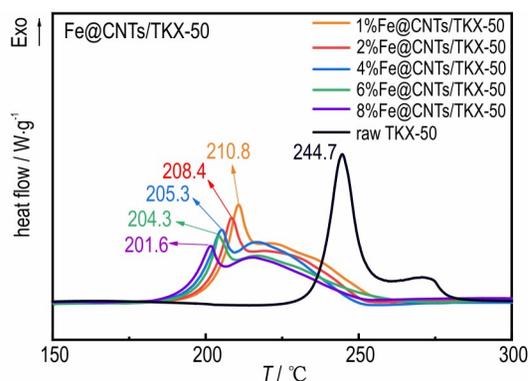
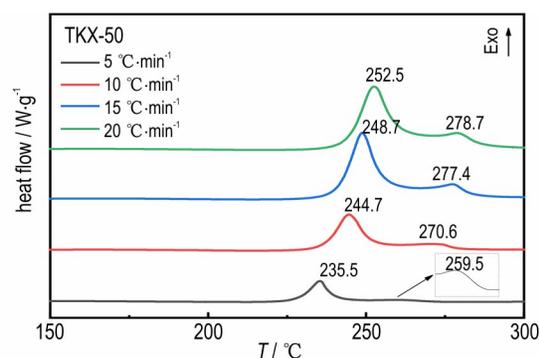


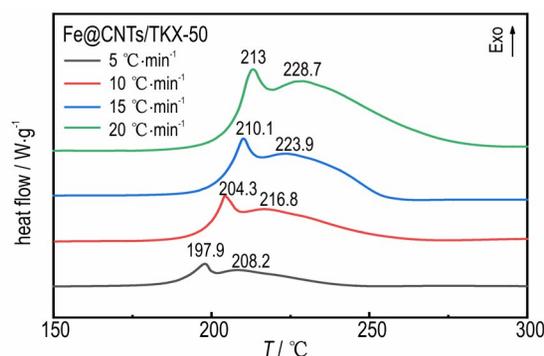
图7 不同含量Fe@CNTs催化TKX-50的DSC曲线( $\beta=10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ )  
Fig.7 DSC curves of TKX-50 catalyzed by different contents of Fe@CNTs( $\beta=10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ )

以TKX-50为例,考察了催化剂含量对高能组分热分解特性的影响规律,对1%Fe@CNTs/TKX-50、2%Fe@CNTs/TKX-50、4%Fe@CNTs/TKX-50、6%Fe@CNTs/TKX-50、8%Fe@CNTs/TKX-50五种混合物在升温速率为 $10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ 下的热分析曲线进行了测试,结果如图7所示。当催化剂的添加量为1%、2%、4%、6%和8%时,TKX-50的低温分解峰分别提前了33.9,36.3,39.4,40.4 °C和43.1 °C。随着催化剂含量的不断增加,其对TKX-50的催化活性也越来越高,符合催化理论的一般规律。考虑到燃速催化剂在固体推进剂中的应用,在以下工作中设定催化剂的含量为6%以进行基础性的探究。

采用DSC测试了不同升温速率 $\beta$ (5,10,15  $\text{°C}\cdot\text{min}^{-1}$ 和20  $\text{°C}\cdot\text{min}^{-1}$ )下TKX-50和6%Fe@CNTs/TKX-50的热分析曲线,结果如图8所示。与纯TKX-50的热分解过程不同,6%Fe@CNTs/TKX-50混合物的两个放热阶段非常接近,热量释放比较集中。当升温速率为5,10,15  $\text{°C}\cdot\text{min}^{-1}$ 和20  $\text{°C}\cdot\text{min}^{-1}$ 时,加入质量分数为6%的Fe@CNTs后,TKX-50的低温放热峰分别提前了37.6、40.4、38.6 °C和39.5 °C。此外,在相同的升温速率下,TKX-50的高温放热峰分别提前了50.0、53.5、53.8 °C和51.3 °C。显然,Fe@CNTs对TKX-50的高温分解阶段的影响要大于低温分解阶段。无论如何,上述研究证实Fe@CNTs对TKX-50的热分解过程有显著



a. DSC curves of TKX-50



b. DSC curves of Fe@CNTs/TKX-50

图8 TKX-50和6%Fe@CNTs/TKX-50的DSC曲线

Fig.8 DSC curves of TKX-50 and 6%Fe@CNTs/TKX-50

的催化作用。

为了深入理解Fe@CNTs对TKX-50的热分解催化作用,采用理论方法计算了相关的热分解动力学参数、热力学和热安全性参数。

Kissinger<sup>[46]</sup>法计算活化能的方程如式(1)所示:

$$\ln \frac{\beta}{T_p^2} = \ln \frac{AR}{E_a} - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T_p} \quad (1)$$

式中, $\beta$ 为升温速率, $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ ;  $T_p$ 为热流曲线中放热峰温, $\text{K}$ ;  $A$ 为指前因子, $\text{s}^{-1}$ ;  $R$ 为理想气体常数, $8.314\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ;  $E_a$ 为材料的表观活化能, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

通常采用Ozawa<sup>[47]</sup>法进行辅助运算,该方法计算方程如式(2)所示:

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

式中, $\alpha$ 为转化率,%;  $G(\alpha)$ 为反应机理函数积分的形式。

含能组分的热安全性参数(热分解外推起始温度 $T_{e0}$ 、热分解外推峰值温度 $T_{p0}$ 、热点火临界温度 $T_{eb}$ 、热爆炸临界温度 $T_{pb}$ )的计算方程<sup>[48]</sup>如式(3)和式(4)所示:

$$T_{e0 \text{ or } p0} = T_{ei \text{ or } pi} - b\beta_i - c\beta_i^2 - d\beta_i^3 \quad (3)$$

$$T_{eb \text{ or } pb} = \frac{E_k - \sqrt{E_k^2 - 4E_kRT_{e0 \text{ or } p0}}}{2R} \quad (4)$$

式中,  $T_{e0}$  和  $T_{p0}$  分别为升温速率趋于零时 DSC 曲线上的外推起始温度与峰温, K;  $E_k$  为 Kissinger 模型计算出的活化能,  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $T_{ei}$  和  $T_{pi}$  分别为升温速率为  $\beta_i$  时 DSC 曲线上的外推起始温度与峰温, K。

热力学参数用活化熵  $\Delta S^\ddagger$ 、活化焓  $\Delta H^\ddagger$  和吉布斯自由能  $\Delta G^\ddagger$  来表示, 其计算公式如式(5)、式(6)和式(7)所示:

$$Ae^{\left(\frac{-E_k}{RT}\right)} = \nu e^{\left(\frac{-\Delta G^\ddagger}{RT}\right)} = \frac{k_B T}{h} e^{\left(\frac{-\Delta G^\ddagger}{RT}\right)} \quad (5)$$

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger \quad (6)$$

$$\Delta H^\ddagger = E_k - RT \quad (7)$$

式中,  $T$  为热分解外推峰值温度, K;  $\nu$  为活化分子的振动频率;  $h$  为普朗克常数,  $6.625 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$ ;  $k_B$  为 Boltzmann 常数,  $1.38 \times 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$ 。

利用不同升温速率下放热峰温数据, 通过 Kissinger-Ozawa 模型计算 TKX-50 和 6%Fe@CNTs/TKX-50 的热分解过程动力学参数, 结果如表 1 所示。与纯 TKX-50 相比, 6%Fe@CNTs/TKX-50 的表观活化能  $E_a$  分别降低了  $11.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  (Kissinger) 和  $11.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  (Ozawa), 即 Fe@CNTs 的加入能够降低 TKX-50 热分解反应所需的能量势垒。显然, Fe@CNTs 是通过降低热分解反应所需的活化能来促进 TKX-50 的热分解过程, 表明 Fe@CNTs 能够用于调控 TKX-50 基推进剂的

燃速。

表 2 列出了 TKX-50 和 6%Fe@CNTs/TKX-50 混合物的热力学和热安全性参数计算值, 从中可知: (1) 在 TKX-50 体系中添加 6%Fe@CNTs 后,  $T_{e0}$  和  $T_{eb}$  均降低了  $39.6 \text{ }^\circ\text{C}$ , 相比纯 TKX-50 分别降低了  $18.6\%$  和  $17.7\%$ ,  $T_{p0}$  和  $T_{pb}$  分别降低了  $22.9 \text{ }^\circ\text{C}$  和  $23.2 \text{ }^\circ\text{C}$  (降低  $10.6\%$  和  $10.2\%$ ), 表明 Fe@CNTs 的加入对 TKX-50 的热分解确实具有一定的催化作用; (2) 活化焓为正值, 标志着反应过渡态的混乱度增加; (3) 与纯 TKX-50 相比, 6%Fe@CNTs/TKX-50 混合物的活化焓降低, 说明 6%Fe@CNTs/TKX-50 从基态到激发态的跃迁过程中仅需要吸收较少的能量, 即可让 TKX-50 的热分解温度显著提前; (4) 从活化熵、活化焓以及吉布斯自由能的计算值均大于 0 的情况来看, Fe@CNTs 不仅能够有效加速 TKX-50 的热分解, 而且体系在催化剂加入前后皆处于热力学稳定状态, 表明 Fe@CNTs 是 TKX-50 的良好催化剂。

表 1 TKX-50 和 6%Fe@CNTs/TKX-50 的热分解动力学参数

Table 1 Thermal decomposition kinetic parameters of TKX-50 and 6%Fe@CNTs/TKX-50

materials	Kissinger			Ozawa	
	$E_k$ / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\lg(A/\text{s}^{-1})$	$R^2$	$E_o$ / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$R^2$
TKX-50	173.9	14.5	0.99	182.5	0.99
6%Fe@CNTs/TKX-50	162.7	14.7	0.99	170.6	0.99

Note:  $E_k$  and  $E_o$  are the activation energies calculated by the Kissinger and Ozawa models, respectively.  $R^2$  is fitting coefficient.  $A$  is the pre-exponential factor.

表 2 TKX-50 和 6%Fe@CNTs/TKX-50 的热力学和热安全性参数

Table 2 Calculated values of thermodynamic and thermal safety parameters for TKX-50 and 6%Fe@CNTs/TKX-50

materials	$T_{e0} / ^\circ\text{C}$	$T_{eb} / ^\circ\text{C}$	$T_{p0} / ^\circ\text{C}$	$T_{pb} / ^\circ\text{C}$	$\Delta S^\ddagger / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\Delta H^\ddagger / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta G^\ddagger / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
TKX-50	212.5	223.3	216.1	227.9	19.4	169.8	160.3
6%Fe@CNTs/TKX-50	172.9	183.7	193.2	204.7	24.5	158.8	147.4

Note:  $T_{e0}$  is thermal decomposition extrapolation onset temperature.  $T_{eb}$  is hot ignition critical temperature.  $T_{p0}$  is thermal decomposition extrapolation peak temperature.  $T_{pb}$  is thermal explosion critical temperature.  $\Delta S^\ddagger$  is activation entropy.  $\Delta H^\ddagger$  is activation enthalpy.  $\Delta G^\ddagger$  is activation Gibbs free energy.

#### 2.4.2 对 HMX 催化热分解特性的影响

HMX 不同升温速率 ( $5, 10, 15 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  和  $20 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ) 下的热分析曲线如图 9a 所示。随着温度升高, HMX 的热流曲线在  $199 \text{ }^\circ\text{C}$  附近出现一个微弱的吸热峰; 当温度高于  $280 \text{ }^\circ\text{C}$  后, HMX 开始熔融, 形成小而尖锐的吸热峰, 进入固液相同时存在的非均相过程。已有研究证明, 在此过程中由于相态变化与分解反应同步发生, 剧烈的自催化反应导致凝聚相温度急剧上升,

HMX 迅速分解放热<sup>[49]</sup>。体现在 DSC 曲线上, 即 HMX 在升温过程中呈现出陡峭尖锐的放热峰, 且其不完全熔融吸热峰随升温速率的增大而逐渐显现。例如, 当  $\beta$  为  $5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  时, 在热流曲线上观测不到吸热峰; 当  $\beta$  为  $20 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  时, 吸热峰非常明显。加入 Fe@CNTs 催化剂可改变 HMX 的催化热分解特性 (如图 9b 所示), 当升温速率为  $5, 10, 15 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  和  $20 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  时, 6%Fe@CNTs 添加量可使 HMX 的热分解放热峰温

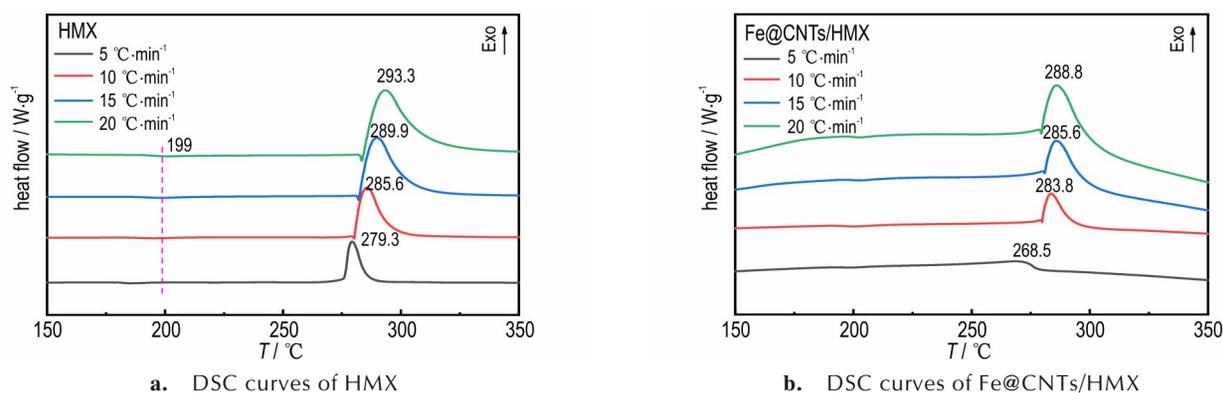


图9 HMX和6%Fe@CNTs/HMX的DSC曲线

Fig.9 DSC curves of HMX and 6%Fe@CNTs/HMX

分别提前10.8, 1.8, 4.3 °C和4.5 °C, 表明Fe@CNTs对HMX的热分解过程具有一定的催化作用。

本研究进一步计算了相关热分解动力学参数, 结果如表3所示。与纯HMX相比, 6%Fe@CNTs/HMX混合物的表观活化能 $E_a$ 的计算值分别降低了96.9  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  (Kissinger)和97.1  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  (Ozawa)。由此可见, Fe@CNTs是通过降低热分解反应所需的活化能来促进HMX的热分解过程, 这与经典的催化理论以及催化剂的功能完全一致。由此可见, Fe@CNTs是一种有效的催化剂, 能够用于调控HMX基推进剂的燃速。

HMX和6%Fe@CNTs/HMX混合物的热力学和热安全性参数计算结果如表4所示, 从中可知: (1) 添加6%的Fe@CNTs后, HMX体系的热分解外推峰值温度和热爆炸临界温度均有所降低(降低16.7%和14.7%), 表明Fe@CNTs的加入对HMX的热分解具有一定的催化作用; (2) 加入催化剂后, 反应的活化熵为

表3 HMX和6%Fe@CNTs/HMX的热分解动力学参数

Table 3 Thermal decomposition kinetic parameters of HMX and 6%Fe@CNTs/HMX

materials	Kissinger			Ozawa	
	$E_k$ / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\lg(A/s^{-1})$	$R^2$	$E_o$ / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$R^2$
HMX	249.3	20.3	0.99	258.6	0.99
6%Fe@CNTs/HMX	152.4	11.2	0.91	161.5	0.92

表4 HMX和6%Fe@CNTs/HMX的热力学和热安全性参数计算值

Table 4 Calculated values of thermodynamic and thermal safety parameters for HMX and 6%Fe@CNTs/HMX

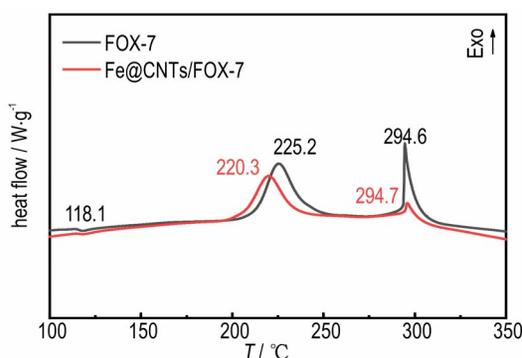
materials	$T_{p0}$ / °C	$T_{pb}$ / °C	$\Delta S^\ddagger$ / $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\Delta H^\ddagger$ / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta G^\ddagger$ / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
HMX	269.9	280	129.9	244.8	174.2
6%Fe@CNTs/HMX	224.8	238.8	-43.7	148.2	170

负值, 表明体系中各过渡态的混乱程度降低; (3) 活化焓值减少了96.6  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 表明体系吸收较小的能量即可实现能级的跃迁; (4) 活化焓和吉布斯自由能均为正值, 说明活化过程不会自发开始, 可以看出HMX在加入Fe@CNTs前后均处于热力学稳定状态。

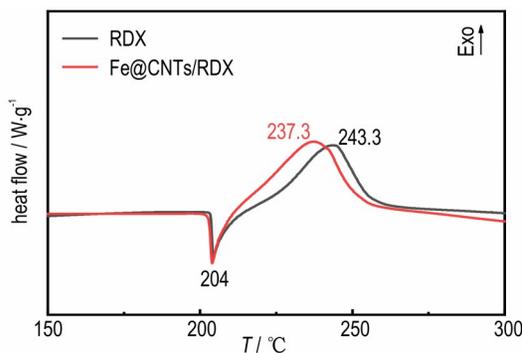
#### 2.4.3 对其它高能炸药催化热分解特性的影响

在对两种典型的多硝基类和多氮类高能炸药进行详细研究后, 进一步考察了Fe@CNTs作为燃速催化剂对其它广受关注的固体推进剂用高能组分(FOX-7、RDX和CL-20)的热分解特性的影响, 主要内容包括: (1) 对FOX-7催化热分解特性的影响。通常, FOX-7的热分解首先是低温阶段, 放热峰较宽, 热释放速率相对缓慢, 对应于FOX-7共轭体系的破坏, 硝基发生断裂; 其次是高温阶段, 随着温度升高, 碳碳骨架坍塌, 释放出较多的热量<sup>[50]</sup>。从图10a所示结果来看, 当加入质量分数为6%的Fe@CNTs后, FOX-7的低温放热峰温提前了4.9 °C, 高温阶段对应的放热峰温 and 起始分解温度均未发生变化, 表明Fe@CNTs对FOX-7的催化热分解可能主要作用于硝基断裂过程。(2) 对RDX催化热分解特性的影响。RDX的热分解过程属于熔融-分解模式, 在对RDX的加热过程中, 随着温度持续上升, RDX在204 °C左右发生熔融相变, 对应于热流曲线中一个小而尖锐的吸热峰, 随后液相RDX发生均相分解, 形成一个较宽的放热峰, 在此过程中硝基断裂, 紧接着六元杂环受热发生协调断裂, 释放出大量的

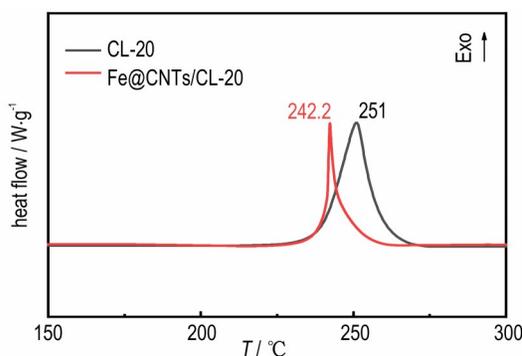
热量<sup>[51]</sup>。从图 10b 所示结果来看,当加入质量分数为 6% 的 Fe@CNTs 后,RDX 的放热峰温提前了 6.0 °C,而吸热峰未发生变化,表明 Fe@CNTs 对 RDX 的催化热分解同样可能是主要作用于硝基断裂过程。(3) 对 CL-20 催化热分解特性的影响。Mao 等<sup>[52]</sup>指出 CL-20 的热分解为一步放热过程,在对 CL-20 的加热过程中,随着温度持续上升,6 个硝基同时断裂伴随着氮掺杂碳骨架的笼型结构的坍塌,短时间内释放出大量的热量。从图 10c 所示结果来看,当加入质量分数为 6%



a. FOX-7 and Fe@CNTs/FOX-7



b. RDX and Fe@CNTs/RDX



c. CL-20 and Fe@CNTs/CL-20

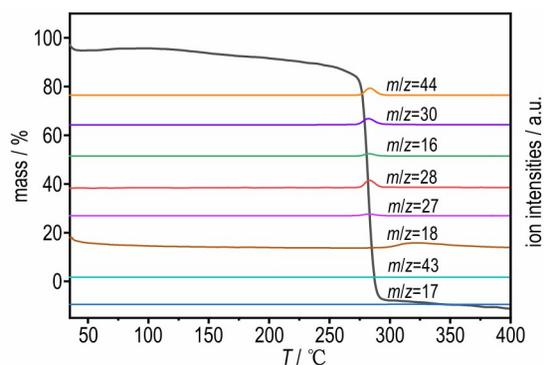
图 10 6%Fe@CNTs 催化 FOX-7、RDX 和 CL-20 的 DSC 曲线 ( $\beta=10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ )

Fig. 10 DSC curves of 6%Fe@CNTs catalysis of FOX-7、RDX and CL-20( $\beta=10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ )

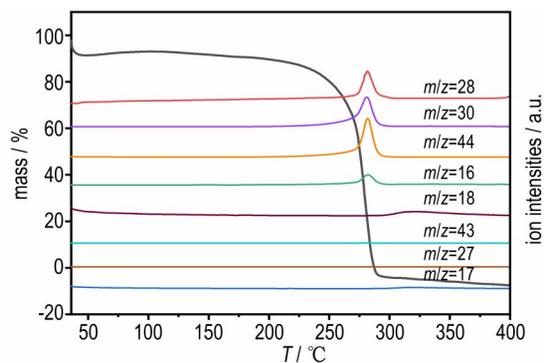
的 Fe@CNTs 后,CL-20 的放热峰温提前了 8.8 °C,热分解曲线峰形更加尖锐,反应过程加剧,表明 Fe@CNTs 对 CL-20 的催化热分解仍可能是主要作用于硝基断裂过程。

## 2.5 催化机理

为进一步探究 Fe@CNTs 对 HMX(多硝基类炸药)和 TKX-50(多氮含能离子盐)的催化机理,采用 TG-MS 联用技术在升温速率为  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  的条件下对相关样品进行了测试。HMX 和 6%Fe@CNTs/HMX 混合物的 TG-MS 测试结果如图 11 所示。可以看出,(1)HMX 的热失重过程与 DSC 热流曲线中展现的一致,为一步反应过程,随着温度升高至 199 °C 左右,HMX 开始失重,直至 330 °C 左右反应结束;(2)加入 Fe@CNTs 后,HMX 的热失重起始温度明显降低,但是反应的温度区间延长,热失重峰温略有提前;(3)加入催化剂后,质荷比 ( $m/z$ ) 为 16 ( $\text{NH}_2$ )、18 ( $\text{H}_2\text{O}$ )、28 ( $\text{CO}$ 、 $\text{N}_2$ )、30 ( $\text{CH}_2\text{O}$ 、 $\text{NO}$ ) 和 44 ( $\text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}_2$ ) 的离子峰值均提前了 1~2 °C,说明 Fe@CNTs 的添加可以促进热分解气体产物 ( $\text{NH}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{CH}_2\text{O}$ 、 $\text{NO}$ 、 $\text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ ) 的提前生成;(4)此外,在 HMX 的 TG-MS



a. HMX



b. Fe@CNTs/HMX

图 11 HMX 和 6%Fe@CNTs/HMX 的 TG-MS 曲线 ( $\beta=10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ )

Fig. 11 TG-MS curves of HMX and 6%Fe@CNTs/HMX ( $\beta=10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ )

曲线中,于283.5 °C附近出现了 $m/z$ 为27(HCN)的离子峰,然而在6%Fe@CNTs/HMX的热失重过程中未曾捕捉到这处峰的存在,说明催化剂的加入可能对HCN气相分子的逸出产生了影响。

TKX-50和6%Fe@CNTs/TKX-50的TG-MS测试结果如图12所示。从图中可以看出,(1)TKX-50的热失重阶段分为两个部分,第一阶段从172 °C开始到209 °C,样品质量损失了47.6%;第二阶段的失重是从209 °C开始,到275 °C为止,样品损失至1.9%,结合DSC热流曲线对比分析,与低温放热峰(244.7 °C)和高温放热峰(270.6 °C)所处的温度区间相一致;(2)加入Fe@CNTs后,TKX-50体系的热失重起始温度提前,并且两个失重区间几乎重合,从150 °C至206 °C,样品质量直接从97.2%损失至5.9%,这一现象也与热流曲线中两个放热峰相对靠近的趋势一致,从206 °C开始到248 °C,样品质量进一步损失至0.5%;(3)在加入催化剂后, $m/z$ 为28(CO、N<sub>2</sub>)的离子峰从241.8 °C提前至204.8 °C, $m/z$ 为16(NH<sub>2</sub>)、30(CH<sub>2</sub>O、NO)、44(N<sub>2</sub>O、CO<sub>2</sub>)的离子峰值也均提前了32 °C左右,说

明6%Fe@CNTs的添加可以促进热分解气体产物(CO、N<sub>2</sub>、NH<sub>2</sub>、CH<sub>2</sub>O、NO、N<sub>2</sub>O、CO<sub>2</sub>)的提前生成;(4)在TKX-50的TG-MS曲线中,于270.2 °C左右出现 $m/z$ 为17(NH<sub>3</sub>)的离子峰,266.5 °C处出现质荷比为18(H<sub>2</sub>O)的宽峰,然而在6%Fe@CNTs/TKX-50的TG-MS图中未观察到这两处峰的存在,可能是由于催化剂的高比表面积导致其对小分子气体产物具有较强的吸附作用。

结合TG-MS结果以及文献调研情况,分析认为铁负载碳纳米管对HMX和TKX-50这两类高能组分的催化活性可能与以下五方面作用相关:(1)过渡金属铁离子具有强的质子和电子转移能力<sup>[53]</sup>,在TKX-50的热分解过程中能够显著加速其中的质子转移过程,从而在降低微小的活化能的情况下就展现出优异的催化性能;(2)HMX的热分解反应始于硝基的均裂反应<sup>[49]</sup>,而具有高活性的金属铁离子<sup>[54]</sup>以及含有较多活性端基的碳纳米管管壁和管端<sup>[55]</sup>易与含能分子中的硝基相互作用,为分解反应提供活性位点,加快热分解反应进程;(3)纳米级的金属团簇能够进一步增强金属基催化剂的催化活性<sup>[5]</sup>;(4)碳纳米管材料的管壁是由片状石墨烯构成的圆筒结构,这种独特的性质使其能够通过增强热传导来加速反应进程<sup>[56]</sup>;(5)Fe@CNTs具有较高的比表面积,能够有效吸附HMX和TKX-50热分解过程中产生的气相分子<sup>[57]</sup>,加速反应进程,有助于改善固体推进剂的燃烧性能。

### 3 结论

通过对铁负载碳纳米管催化剂的合成、表征和催化性能研究,得出以下结论:

(1)以沸石咪唑酯骨架为前驱体,采用前体笼装高温热解方法能够成功制备铁负载碳纳米管Fe@CNTs。基于SEM、TEM、XRD、XPS、FTIR和比表面积分析等表征方法进一步表明,Fe@CNTs是一种具有高比表面积的氮氧掺杂型铁负载碳纳米管材料,其中,铁元素主要以FeC<sub>3</sub>的形式封端于直径20~40 nm的竹节状碳纳米管内腔中。

(2)基于实测的DSC热流曲线与理论计算的热分解动力学参数、热力学和热安全性参数的研究结果表明,Fe@CNTs是一种有效的燃速催化剂,能够对多种高能炸药表现出不同的催化活性。当升温速率为10 °C·min<sup>-1</sup>时,随着质量分数的增加,Fe@CNTs催化TKX-50热分解的效果越好。当Fe@CNTs的添加量为

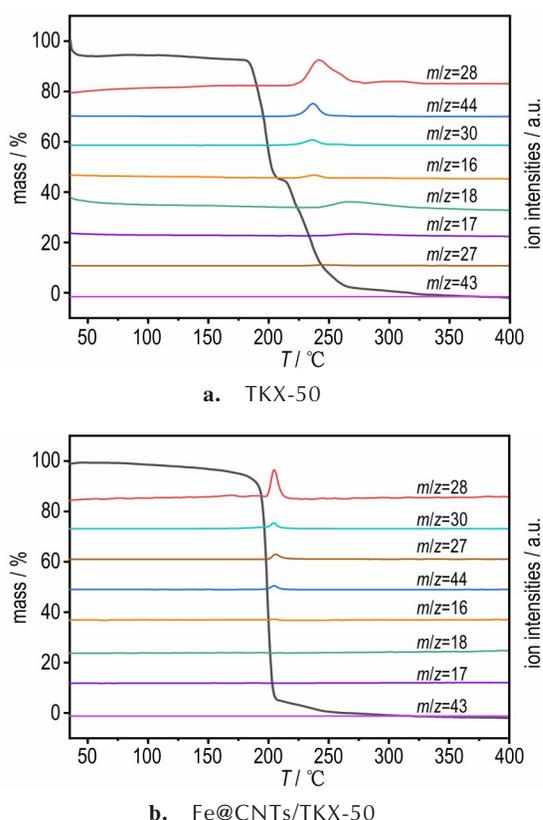


图12 TKX-50和6%Fe@CNTs/TKX-50的TG-MS曲线( $\beta=10$  °C·min<sup>-1</sup>)

Fig. 12 TG-MS curves of TKX-50 and 6%Fe@CNTs/TKX-50 ( $\beta=10$  °C·min<sup>-1</sup>)

6%时,TKX-50、HMX、FOX-7、RDX、CL-20五种高能组分的放热峰温分别提前了40.4、1.8、4.9、6.0℃和8.8℃,可见在相同的升温速率下,Fe@CNTs使离子盐型的多氮类高能炸药TKX-50的放热峰温提前量远远高于共价型的多硝基类高能炸药,并且相比环烷烃类的RDX和HMX,Fe@CNTs对烯烃类的FOX-7和笼型结构的CL-20的催化效果更好。此外,理论计算表明,加入Fe@CNTs前后,HMX和TKX-50体系的热爆炸反应不会自发进行。由此可见,Fe@CNTs是一种宽适用性的燃速催化剂。

(3)提出了Fe@CNTs可能的催化机理。其中,对于TKX-50的高催化作用,可能主要与过渡金属铁离子强的质子电子转移能力有关,其能够加速TKX-50热分解反应中的质子转移过程。对于HMX、FOX-7、RDX、CL-20的催化作用,可能与金属铁离子的高活性、催化剂尺寸的纳米效应、碳纳米管的强导热性以及高比表面积有关。

#### 参考文献:

- [1] 庞爱民,马新刚,唐承志.固体火箭推进剂理论与工程[M].北京:北京宇航出版社,2014.  
PANG Ai-min, MA Xin-gang, TANG Cheng-zhi. Solid rocket propellant theory and engineering[M]. Beijing: Beijing Aerospace Press, 2014.
- [2] CHATURVEDI S, DAVE P N. Solid propellants: AP/HTPB composite propellants [J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2019, 12(8): 2061-2068.
- [3] 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,2020,9(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.
- [4] 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.  
ZHAO Feng-qi, YI Jian-hua, AN Ting, et al. Solid propellant combustion catalyst[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2016.
- [5] PANG W Q, LI Y, DELUCA L T, et al. Effect of metal nanopowders on the performance of solid rocket propellants: a review[J]. *Nanomaterials*, 2021, 11(10): 2749.
- [6] CHEN T, HU Y W, ZHANG C, et al. Recent progress on transition metal oxides and carbon-supported transition metal oxides as catalysts for thermal decomposition of ammonium perchlorate[J]. *Defence Technology*, 2021, 17(4): 1471-1485.
- [7] AMIN B U, YU H J, WANG L, et al. Recent advances on ferrocene-based compounds and polymers as a burning rate catalysts for propellants[J]. *Journal of Organometallic Chemistry*, 2020, 921: 121368.
- [8] 谭博军,段秉蕙,任家桐,等.固体推进剂有机含能燃速催化剂的研究进展[J].含能材料,2022,30(8): 833-852.  
TAN Bo-jun, DUAN Bing-hui, REN Jia-tong, et al. Research progress on organic energetic burning rate catalysts for solid propellants [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2022, 30(8): 833-852.
- [9] 张震,赵凤起,秦钊,等.纳米碳材料基复合燃烧催化剂的应用研究进展[J].火炸药学报,2023,46(7): 589-608.  
ZHANG Zhen, ZHAO Feng-qi, QIN Zhao, et al. Research progress in the application of nano carbon based composite combustion catalysts [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants(Huozhayao Xuebao)*, 2023, 46(7): 589-608.
- [10] GUPTA N, GUPTA S M, SHARMA S K, et al. Carbon nanotubes: Synthesis, properties and engineering applications [J]. *Carbon Letters*, 2019, 29: 419-447.
- [11] 于佳莹,王建华,刘玉存,等.CL-20/开口多壁碳纳米管复合含能材料的制备与性能[J].火炸药学报,2017,40(3): 72-76.  
YU Jia-ying, WANG Jian-hua, LIU Yu-cun, et al. Preparation and properties of CL-20/open multiwall carbon nanotube composite energy-containing materials [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2017, 40(3): 72-76.
- [12] ATAMANOV M, LYU J Y, CHEN S W, et al. Preparation of CNTs coated with polydopamine-Ni complexes and their catalytic effects on the decomposition of CL-20 [J]. *Acs Omega*, 2021, 6(35): 22866-22875.
- [13] PING C, LI F S, JIAN Z, et al. Preparation of Cu/CNT composite particles and catalytic performance on thermal decomposition of ammonium perchlorate [J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 2006, 31(6): 452-455.
- [14] 刘永,姜炜,刘建勋,等.纳米Cu/CNTs对AP/HTPB推进剂热分解与燃烧的催化研究[J].兵工学报,2008(9): 1029-1033.  
LIU Yong, JIANG Wei, LIU Jian-xun, et al. Catalytic study of thermal decomposition and combustion of AP/HTPB propellant by nanometer Cu/CNTs [J]. *Acta Armamentarii*, 2008(9): 1029-1033.
- [15] 刘建勋,刘永,张小娟,等.纳米NiO/CNTs复合粒子的制备及其对AP和AP/HTPB热分解的影响[J].推进技术,2008(1): 119-123.  
LIU Jian-xun, LIU Yong, ZHANG Xiao-juan, et al. Preparation of composite NiO/CNTs nanoparticles and their effect on thermal decomposition of AP and AP/HTPB [J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2008(1): 119-123.
- [16] LIU P, KONG J K, XU X D, et al. Preparation and catalytic activity of  $Fe_2O_3/CNT$  to thermal decomposition of ammonium perchlorate [J]. *Advanced Materials Research*, 2012, 396: 837-840.
- [17] AN T, CAO H Q, ZHAO F Q, et al. Preparation and characterization of Ag/CNTs nanocomposite and its effect on thermal decomposition of cyclotrimethylene trinitramine [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2012, 28(9): 2202-2208.
- [18] 崔庆忠,焦清介,赵伟栋. $Fe_2O_3/CNTs$ 的制备及其对RDX热分解的催化机理[J].火炸药学报,2009,32(4): 68-71.  
CUI Qing-zhong, JIAO Qing-jie, ZHAO Wei-dong. Preparation of  $Fe_2O_3/CNTs$  and its catalytic mechanism for thermal decomposition of RDX [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants(Huozhayao Xuebao)*, 2009, 32(4): 68-71.
- [19] 高爱君.PAN基碳纤维成分、结构及性能的高温演变机理[D].北京:北京化工大学,2012.  
GAO Ai-jun. Evolution mechanism of composition, structure and mechanical properties of carbon fiber during high temper-

- ature heat treatment[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2012.
- [20] 张毅, 朱建国, 吕清刚, 等. 预热燃烧还原性气氛下煤中C/O/N元素的迁移特性[J]. 洁净煤技术, 2022(4):028.  
ZHANG Yi, ZHU Jian-guo, LV Qing-gang, et al. Analysis of migration characteristics of C/O/N elements in coal under preheated combustion reducing atmosphere[J]. *Clean Coal Technology*, 2022(4):028.
- [21] PALANISELVAM T, KASHYAP V, BHANGE S N, et al. Nanoporous graphene enriched with Fe/Co-N active sites as a promising oxygen reduction electrocatalyst for anion exchange membrane fuel cells [J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, 26(13): 2150–2162.
- [22] PENG H L, MO Z Y, LIAO S J, et al. High performance Fe-and N-doped carbon catalyst with graphene structure for oxygen reduction[J]. *Scientific Reports*, 2013, 3(1): 1765.
- [23] GUO L L, KOU X Y, DING M D, et al. Reduced graphene oxide/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite nanofibers for application in gas sensors [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2017, 244: 233–242.
- [24] 王海芳, 邓小勇, 王竞, 等. XPS研究单壁碳纳米管(SWCNTs)上碳与碘形成的共价键[J]. 物理化学学报, 2004(7): 673–675.  
WANG Hai-fang, DENG Xiao-yong, WANG Jing, et al. XPS study of covalent bonds formed between carbon and iodine on single-walled carbon nanotubes (SWCNTs) [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2004(7): 673–675.
- [25] ZHANG Y J, LIU L D, WANG K J, et al. CTAB-assisted synthesis of N-doped Fe<sub>3</sub>C nanowires and their magnetic properties [J]. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 2019, 32(11): 3503–3508.
- [26] CHEN Y J, JI S F, WANG Y G, et al. Isolated single iron atoms anchored on N-doped porous carbon as an efficient electrocatalyst for the oxygen reduction reaction [J]. *Angewandte Chemie*, 2017, 56(24): 6937–6941.
- [27] ZENG L M, CUI X Z, CHEN L S, et al. Non-noble bimetallic alloy encased in nitrogen-doped nanotubes as a highly active and durable electrocatalyst for oxygen reduction reaction [J]. *Carbon*, 2017(114): 347–355.
- [28] CHEN N, ZHOU Y, CAO S T, et al. A novel strategy for loading metal cocatalysts onto hollow nano-TiO<sub>2</sub> inner surface with highly enhanced H<sub>2</sub> production activity[J]. *Green Energy & Environment*, 2023, 8(2): 509–518.
- [29] MOVASAGHI Z, REHMAN S, REHMAN I U. Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy of biological tissues[J]. *Applied Spectroscopy Reviews*, 2008, 43(2): 134–179.
- [30] 石秀敏. 几种过渡金属有机配位化合物的光谱研究[D]. 吉林: 吉林大学, 2010.  
SHI Xiu-min. Spectroscopic study of several kinds of transition metal-organic coordination complexes[D]. Jilin: Jilin University, 2010.
- [31] 韩焱杰. 新型草酸酯的合成及性能研究[D]. 沈阳: 沈阳工业大学, 2023.  
HAN Yao-jie. Study on synthesis and properties of new oxalate esters [D]. Shenyang: Shenyang University of Technology, 2023.
- [32] NAMDURI H, NASRAZADANI S. Quantitative analysis of iron oxides using Fourier transform infrared spectrophotometry [J]. *Corrosion Science*, 2008, 50(9): 2493–2497.
- [33] 罗威, 朱忠华, 姚初清, 等. HKUST-1/KCoFC复合材料的制备及其对Cs<sup>+</sup>的吸附研究[J]. 材料导报, 2018, 32(S2): 233–236.  
LUO Wei, ZHU Zhong-hua, YAO Chu-qing, et al. Preparation of HKUST-1/KCoFC composite and its adsorption on Cs<sup>+</sup> [J]. *Materials Reports*, 2018, 32(S2): 233–236.
- [34] YADAV N, SRIVASTAVA P K, VARMA M. Recent advances in catalytic combustion of AP-based composite solid propellants [J]. *Defence Technology*, 2021, 17(3): 1013–1031.
- [35] GOU D L, FAN Z M, WU S X, et al. The role of HMX particle size in the combustion and agglomeration of HTPB-based propellant [J]. *Aerospace Science and Technology*, 2023, 136: 108170.
- [36] LIU H, AO W, HU Q W, et al. Effect of RDX content on the agglomeration, combustion and condensed combustion products of an aluminized HTPB propellant [J]. *Acta Astronautica*, 2020, 170: 198–205.
- [37] ZHOU S P, ZHOU X Y, TANG G, et al. Differences of thermal decomposition behaviors and combustion properties between CL-20-based propellants and HMX-based solid propellants [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2020, 140(5): 2529–2540.
- [38] JENSEN T L, UNNEBERG E, KRISTENSEN T E. Smokeless GAP-RDX composite rocket propellants containing diaminodinitroethylene (FOX-7) [J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 2017, 42(4): 381–385.
- [39] LEMPERT D B, DOROFEEENKO E M, SHU Y. Energy potential of solid composite propellants based on 1,1-diamino-2,2-dinitroethylene [J]. *Russian Journal of Physical Chemistry B*, 2016, 10(3): 483–489.
- [40] PANG W Q, LI J Q, WANG K, et al. Effects of dihydroxylammonium 5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate on the properties of HTPB based composite solid propellant [J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 2018, 43(10): 1013–1022.
- [41] 李猛, 张富平, 耿超辉, 等. 无机氧化剂二硝酰胺铵在固体推进剂中的能量性能分析[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2019, 17(4):8.  
LI Meng, ZHANG Fu-ping, GENG Chao-hui, et al. Analysis of energy performance of inorganic oxidizer ammonium di(nitramido)amine in solid propellants [J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2019, 17(4):8.
- [42] LIU J, HAO G, RONG Y, et al. Application and properties of nanometric HMX in PBX [J]. *Combustion Explosion and Shock Waves*, 2017, 53(6): 744–749.
- [43] KLAPOTKE T M, SUCESKA M. Theoretical evaluation of TKX-50 as an ingredient in rocket propellants [J]. *Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie*, 2021, 647(5): 572–574.
- [44] AN Q, LIU W G, GODDARD W A, et al. Initial steps of thermal decomposition of dihydroxylammonium 5, 5'-bistetrazole-1,1'-diolate crystals from quantum mechanics [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2014, 118(46): 27175–27181.
- [45] JIA J H, LIU Y, HUANG S L, et al. Crystal structure transformation and step-by-step thermal decomposition behavior of dihydroxylammonium 5, 5'-bistetrazole-1, 1'-diolate [J]. *Royal Society of Chemistry*, 2017, 7(77): 49105–49113.
- [46] KISSINGER H E. Reaction kinetics in differential thermal analysis [J]. *Analytical Chemistry*, 1957, 29(11): 1702–1706.
- [47] OZAWA T. A new method of analyzing thermogravimetric data [J].

- Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1965, 38(11): 1881-1886.
- [48] 胡荣祖, 高胜利, 赵凤起. 热分析动力学[M]. 北京: 科学出版社, 2008.  
HU Rong-zu, GAO Sheng-li, ZHAO Feng-qi, et al. Thermal analysis kinetics[M]. Beijing: Science Press, 2008.
- [49] 刘子如. 含能材料热分析[M]. 北京: 国防工业出版社, 2008.  
LIU Zi-ru. Thermal analysis of energetic materials[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2008.
- [50] BOOTH R S, BUTLER L J. Thermal decomposition pathways for 1,1-diamino-2,2-dinitroethene (FOX-7)[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2014, 141(13): 134315.
- [51] FATHOLLAHI M, MOHAMMADI B, MOHAMMADI J. Kinetic investigation on thermal decomposition of hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine (RDX) nanoparticles[J]. *Fuel*, 2013, 104: 95-100.
- [52] MAO X X, LI Y C, LI Y F, et al. Thermal properties of decomposition and explosion for CL-20 and CL-20/n-Al[J]. *Journal of Energetic Materials*, 2020, 38(1): 98-110.
- [53] 安二海. 高氯酸铵基分子钙钛矿含能材料的热行为及燃烧性能研究[D]. 太原: 中北大学, 2023.  
AN Er-hai. Thermal behavior and combustion properties of ammonium perchlorate-based molecular perovskite energetic materials[D]. Taiyuan: North University of China, 2023.
- [54] 王小龙, 巨荣辉, 张耀远, 等. 三种典型含能材料热分解特性调控研究进展[J]. 含能材料, 2023, 31(11): 1173-1196.  
WANG Xiao-long, JU Rong-hui, ZHANG Yao-yuan, et al. Review in the regulation of thermal decomposition characteristics of three typical energetic materials[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2023, 31(11): 1173-1196.
- [55] 于宪峰. 纳米碳管对CL-20热分解性能的影响[J]. 火炸药学报, 2004, 27(3): 78-80.  
YU Xian-feng. Effect of carbon nanotubes on the thermal decomposition properties of CL-20[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2004, 27(3): 78-80.
- [56] 李晓东, 杨荣杰. 碳纳米管催化二硝酰胺铵燃烧和热分解[J]. 新型炭材料, 2010, 25(6): 444-448.  
LI Xiao-dong, YANG Rong-jie. Carbon nanotube-catalyzed combustion and thermal decomposition of ammonium dinitramide[J]. *New Carbon Materials*, 2010, 25(6): 444-448.
- [57] 刘蓬远, 任莹辉, 马海霞, 等. 沥青烯基碳纳米材料制备及其对于HMX、RDX的热分解催化性能[J]. 火炸药学报, 2023, 46(8): 724-732.  
LIU Peng-yuan, REN Ying-hui, MA Hai-xia, et al. Preparation and catalytic effect of pitch based carbon nanomaterials on the pyrolysis of HMX and RDX[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2023, 46(8): 724-732.

## Preparation of Iron-loaded Carbon Nanotubes and Catalysis of Energetic Components in Solid Propellants

DU Xi-feng, YAO Ya-jing, ZHANG Xin-hui, ZHANG Yu-xin, HU Shuang-qi, FENG Yong-an

(School of Environmental and Safety Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China)

**Abstract:** To develop a high-performance burning rate catalyst for solid propellant, an iron-loaded carbon nanotube material (Fe@CNTs) was synthesized by high-temperature pyrolysis of the caged precursor. The elemental composition, microscopic morphology, phase structure, specific surface area, and catalytic decomposition performance of Fe@CNTs were investigated by scanning electron microscope-energy dispersive spectrometer (SEM-EDS), transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), nitrogen sorption isotherm measurement (BET), differential scanning calorimeter (DSC), and thermogravimetry-mass spectrometry (TG-MS). The results show that, Fe@CNTs is an iron-loaded carbon nanotube material with a high specific surface area, which can reduce the exothermic peak temperatures of octogen (HMX), dihydroxylammonium 5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate (TKX-50), 1,1-diamino-2,2-dinitroethylene (FOX-7), hexogon (RDX), and hexanitrohexaazaisowurtzitane (CL-20) by 1.8 °C, 40.4 °C, 4.9 °C, 6 °C, and 8.8 °C, respectively, when the addition amount of this material is 6%. The calculations of thermal decomposition kinetics based on the Kissinger-Ozawa model show that the apparent activation energies of 6%Fe@CNTs/HMX and 6%Fe@CNTs/TKX-50 decrease by 96.9-97.1 kJ·mol<sup>-1</sup> and 11.2-11.9 kJ·mol<sup>-1</sup>, respectively. Theoretical calculations of thermodynamic and thermal safety parameters indicate that HMX and TKX-50 are still in a thermodynamically stable state after adding Fe@CNTs. Based on the results of TG-MS, the possible catalytic mechanism of Fe@CNTs on HMX and TKX-50 is further proposed.

**Key words:** iron-loaded carbon nanotubes (Fe@CNTs); solid propellant; octogen (HMX); dihydroxylammonium 5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate (TKX-50); catalytic performance

**CLC number:** TJ55;O64

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/CJEM2024156

**Grant support:** National Natural Science Foundation of China (No. 22275169)

(责编: 高毅)