

文章编号: 1006-9941(XXXX)XX-0001-15

## PC 载体铁基单原子催化剂的制备与催化性能

要雅靖, 杜熙凤, 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:** 燃烧催化剂是调节固体推进剂燃烧性能的重要组分, 为开发高效催化剂, 探究单原子催化材料对固体推进剂中高能组分热分解的催化作用, 设计制备了一种多孔碳(PC)负载单原子铁基催化剂(Fe-NC@PC), 采用X-射线粉末衍射(XRD)、X-射线光电子能谱仪(XPS)、扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)、高角度环形暗场扫描球差校正透射电镜(HAADF-STEM)和X-射线吸收精细结构谱(XAFS)对其成分和形貌进行了详细表征, 并通过热重-差示扫描量热法(TG-DSC)研究了其对固体推进剂高能组分热分解过程的影响。结果表明, Fe-NC@PC中Fe原子以Fe-N键负载于载体表面, 负载量为0.98%。添加5%的Fe-NC@PC, 可使1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯(FOX-7)、奥克托今(HMX)、六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)和1,1'-二羟基-5,5'-联四唑二羟铵盐(TKX-50)的热分解峰温分别提前34.6, 9.4, 6.3 °C和27.9 °C, 且改变其表观活化能, 表现出明显的催化效果。

**关键词:** Fe基单原子催化剂(Fe-NC@PC); 固体推进剂; 高能炸药; 催化热分解

中图分类号: TJ55; O64

文献标志码: A

DOI: 10.11943/CJEM2024248

### 0 引言

固体火箭发动机是运载火箭和导弹的动力源, 其超过90%的重量由固体推进剂组成<sup>[1-2]</sup>。固体推进剂的燃烧性能是影响固体火箭发动机弹道性能的决定性因素, 进而影响运载火箭和导弹的性能, 包括推力、速度、射程和运载能力<sup>[3-5]</sup>。通常, 固体推进剂由氧化剂、金属燃料、黏合剂、增塑剂、燃速催化剂和其他功能助剂组成, 其中氧化剂的比重占60%以上<sup>[6]</sup>, 而燃烧催化剂则通过改变氧化剂的热分解特性来改善和调节固体推进剂的燃烧性能或弹道性能, 是固体推进剂中的关键性物质<sup>[7]</sup>。

燃烧催化剂的粒径对其催化性能有重要影响。通常, 催化剂的粒径越小, 催化活性越高。正因如此, 目

前常用的燃烧催化剂多采用纳米级, 包括金属、金属氧化物、金属有机配合物、含能配合物、碳纳米材料等<sup>[8]</sup>。其中, 纳米金属催化剂因其独特的电子构型、良好的导热性能和较高的比表面积得到广泛应用<sup>[9]</sup>。理论上, 若将金属催化剂的尺寸由纳米降低到团簇、量子点, 甚至以单个原子(即单原子)与其他杂原子键合方式联接在载体表面, 催化活性将得到显著提高。“单原子催化”自张涛院士团队<sup>[10]</sup>于2011年首次提出后, 因其优异的催化性能迅速应用于光催化<sup>[11]</sup>、电催化<sup>[12-14]</sup>、加氢<sup>[15]</sup>、脱氢<sup>[16]</sup>、生物传感<sup>[17]</sup>、肿瘤治疗<sup>[18]</sup>、太阳能电池<sup>[19]</sup>等。近年来, 单原子催化剂引起了含能材料科学家的关注。2021年, 西安近代化学研究所的赵凤起等<sup>[20]</sup>报道了Pb基单原子催化剂对于高固含量硝酸胺改性双基推进剂的热分解特性的影响。同年, 中国科学院大连化学物理研究所郭腾龙等<sup>[21]</sup>报道了Cu基单原子催化剂对高氯酸铵(AP)的热分解特性的影响, 发现其催化活性明显高于硝酸铜以及纳米级别的CuO催化剂。2023年, 赵凤起<sup>[22]</sup>详细阐述了单原子催化剂作为固体推进剂燃烧催化剂的应用前景。尽管单原子催化剂在催化固体推进剂组分热分解方面应用报道相对较少, 但很有研究价值。金属铁具有物理化学性质稳定、制备简单、成本低廉等优点, 同时多孔碳PC载体有

收稿日期: 2024-09-14; 修回日期: 2024-12-24

网络出版日期: 2025-04-08

基金项目: 国家自然科学基金(22275169); 黑龙江省自然科学基金(LH2021B006); 山西省研究生科研创新项目(2023KY591)

作者简介: 要雅靖(1994-), 女, 博士研究生, 主要从事含能材料热分解催化研究。e-mail: 18435132320@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: 要雅靖, 杜熙凤, 张鑫慧, 等. PC载体铁基单原子催化剂的制备与催化性能[J]. 含能材料, DOI:10.11943/CJEM2024248.

YAO Ya-jing, DU Xi-feng, ZHANG Xin-hui, et al. Preparation and Catalytic Performance of Fe Single-atom Catalysts Anchored on PC Carriers[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, DOI:10.11943/CJEM2024248.

高的比表面积,能吸附、分解和催化金属离子,减少催化剂团聚,提高催化效率<sup>[23]</sup>。因此,若将铁单原子负载在PC载体上,有望形成一种高效、稳定的催化剂体系,用于固体推进剂的热分解催化。

基于此,本研究以柠檬酸钾为前驱体、葡萄糖为稳定剂、三聚氰胺为氮源,采用高温煅烧法制备了一种Fe基单原子催化剂(Fe-NC@PC)。通过多种表征技术对其形貌和结构进行表征,并研究了其对多种固体推进剂用高能炸药热分解特性的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

试剂:硝酸铁·九水合物(分析纯,99%),三聚氰胺(分析纯,99.5%),上海麦克林生化科技股份有限公司;柠檬酸钾和 $\alpha$ -D葡萄糖(分析纯,96%),阿拉丁生化科技股份有限公司;1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯(FOX-7)、奥克托今(HMX)、六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)和1,1'-二羟基-5,5'-联四唑二羟铵盐(TKX-50),西安近代化学研究所燃烧与爆炸技术重点实验室提供。

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;上海钜晶精密仪器制造有限公司SKGL-1200C管式炉;德国Bruker公司D8 ADVANCE ECO型X射线衍射仪;英国Kratos公司AXIS ULTRA DLD型X射线光电子能谱仪;美国PE公司AVIO200型电感耦合等离子体发射光谱仪;日本JSM-7900F型热场发射型扫描电子显微镜;日本JEOL公司JEM-2100F透射电子显微镜;日本JEOL公司JEM-ARM200型原位球差校正透射电镜;上海应用物理研究所X射线吸收精细结构仪;德国NETZSCH公司STA449F3型热重-差示扫描量热仪。

### 1.2 样品制备

(1)PC载体的制备:将8 mmol(2.6 g)的柠檬酸钾放在管式炉中,在Ar气氛中,以 $3\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率加热至 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 并保持恒温1 h,再以 $2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率加热至 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 并保持恒温2 h。将黑色固体产物用 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液和水洗涤以除去无机杂质。在 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下干燥,制得PC载体( $\text{KNO}_2\text{NCN}$ )。

(2)Fe-NC@PC的制备:将PC载体(60 mg)、硝酸铁·九水合物(0.3 mmol,121.2 mg)和 $\alpha$ -D-葡萄糖(6.7 mmol,1206 mg)分散在20 mL超纯水中,超声处理30 min,得到均匀的黑色悬浊液。过滤后用水洗

涤,在 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下干燥,得到黑色粉末。然后将其与三聚氰胺按照质量比1:5混合并研磨均匀,放入管式炉中,在Ar气氛下以 $3\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率加热至 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 并保持恒温1 h,再以 $2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率加热至 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 并保持恒温2 h。冷却至室温后获得的黑色产物Fe-NC@PC。

(3)Fe-NC@PC与高能炸药混合样的制备:采用简单的物理研磨法将制得的Fe-NC@PC与FOX-7、HMX、CL-20和TKX-50进行物理混合。以TKX-50为例,具体步骤如下:混合前,Fe-NC@PC与TKX-50在 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 真空中分开干燥12 h;按照质量比Fe-NC@PC:TKX-50=5:95,将Fe-NC@PC和TKX-50分别称重后置于玛瑙研钵中,加入无水乙醇,研磨5~6 min;将研磨所得混合物放置在真空干燥箱中5 h,使样品充分干燥,随后放置在干燥器中备用,命名为Fe-NC@PC/TKX-50。按照质量比5:95,通过上述方法制备Fe-NC@PC与其他高能组分(FOX-7、HMX、CL-20)的混合物,分别命名Fe-NC@PC/FOX-7、Fe-NC@PC/HMX、Fe-NC@PC/CL-20。

### 1.3 样品表征

#### (1)X射线衍射分析(XRD)

测试条件:光源辐射为Cu靶,波长 $\lambda=0.1542\text{ nm}$ ,衍射角度范围 $2\theta=10^{\circ}\sim 80^{\circ}$ ,扫描速率为 $10\text{ }^{\circ}\cdot\text{min}^{-1}$ ,并通过软件MDI Jade 6对比PDF标准卡片确定Fe-NC@PC的物相等信息。

#### (2)电感耦合等离子体-原子发射光谱(ICP-AES)

测试条件:采用Ar为工作气体,测试前需将样品溶解于硝酸中,以确保待测元素以离子形态均匀分散于溶液中,从而避免不溶性物质可能导致的仪器堵塞,同时保证溶液的澄清度。通过特征谱线的强度进行定量,采用标准曲线法定量分析元素含量。

#### (3)扫描电镜-能谱联用仪(SEM-EDS)

测试条件:工作电压和电流分别为 $10\text{ kV}$ 和 $10\text{ }\mu\text{A}$ ,样品在测试前对其表面进行喷金处理,然后进行Fe-NC@PC的形貌观察和元素分布。

#### (4)透射电子显微镜(TEM)和高角度环形暗场扫描球差透射电子显微镜(HAADF-STEM)

测试条件:加速电压为 $200\text{ kV}$ 。在实验准备阶段,称取一定质量的样品溶解于去离子水中,制备成浓度为 $0.05\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的悬浮液。随后,通过超声处理实现样品的均匀分散,并利用移液枪将分散液滴涂覆于附有超薄碳膜的铜网上,自然晾干后进行Fe-NC@PC形貌观察。HAADF-STEM的工作电压为 $200\text{ kV}$ ,分辨率能够达到埃级和亚埃级别,可对材料进行更精细

更准确的结构表征。

#### (5) X 射线光电子能谱(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。

#### (6) X-射线吸收精细结构谱(XAFS)

测试条件:上海同步辐射光源(SSRF)的 BL14W1 光束, 探测器为充入 Ar/N $_2$  混合气的电离室, 测试采用的模式为荧光模式和透射模式, 实验数据使用 Athena 和 Artemis 软件进行分析。

#### (7) 热重-差示扫描量热法(TG-DSC)

测试条件:升温速率分别为 5, 10, 15, 20  $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ; 测试温度范围 40~500  $^{\circ}\text{C}$ ; 样品质量 0.3 mg; 载气为氩气。

## 2 结果与讨论

### 2.1 形貌分析

采用 SEM、TEM 和 HADDF-STEM 对 Fe-NC@PC 进行了形貌测试, 结果如图 1 所示。其中, 图 1a 可知 Fe-NC@PC 为独特的花瓣结构, 为热分解过程提供了大量的催化活性位点; 图 1b 中 EDS 图谱中可检测到 C、N、Fe、O 元素存在且分布均匀, 未发现显著的聚集现象, 说明 Fe-NC@PC 中可能不存在金属纳米颗粒; 进一步的 TEM 测试(图 1c)证实材料中确实没有纳米级金属颗粒, 且 Fe-NC@PC 为层状结构, 说明 Fe 元素

至少处于亚纳米级, 甚至单原子级; 通过球差校正透射电镜, 从原子级获取 Fe 金属物质在原子尺度上的分散状态(图 1d), 图像中存在清晰可见的尺寸约 0.2 nm 的 Fe 原子亮点(见红色圆圈标注), 表明大多数的 Fe 是以单个原子的状态均匀地分散在 PC 载体上。

### 2.2 物相分析

采用 XRD 对 PC 载体和 Fe-NC@PC 进行了组成和物相测试, 结果如图 2 所示。其中, 3 个标准卡片分别对应 KNO $_2$ NCN, K $_3$ NO $_3$  和 KO $_2$ 。由此可知: PC 载体和 Fe-NC@PC 均为非晶相物质, 23.31 $^{\circ}$ , 24.88 $^{\circ}$ , 25.10 $^{\circ}$ , 27.69 $^{\circ}$ , 32.50 $^{\circ}$  和 33.92 $^{\circ}$  处的衍射峰分别对应于标准卡片 JCPDS 88-1536 的 (1 1 1)、(-1 1 2)、(0 1 2)、(-1 2 1)、(0 2 2)、(-1 3 3) 晶面, 表明 PC 载体 KNO $_2$ NCN 已成功制备; 此外, 28.71 $^{\circ}$ 、29.88 $^{\circ}$ 、34.26 $^{\circ}$ 、34.85 $^{\circ}$ 、58.64 $^{\circ}$  处的衍射峰对应于标准卡片 JCPDS 70-1523 的 (2 1 1)、(2 0 2)、(0 0 4)、(2 2 0) 和 (4 1 3) 晶面; 在 26.59 $^{\circ}$ 、31.33 $^{\circ}$ 、41.55 $^{\circ}$ 、44.91 $^{\circ}$  和 46.44 $^{\circ}$  处的衍射峰对应于标准卡片 JCPDS 77-0137 的 (0 0 2)、(2 0 0)、(2 0 2)、(2 2 0) 和 (1 1 3) 晶面, 表明除 PC 载体成功制备外, 还生成了 K $_3$ NO $_3$  和 KO $_2$ ; 同时未发现 Fe 纳米金属颗粒的衍射峰, 表明可能已经生成 Fe 单原子, 这与 HADDF-STEM 结果分析一致。同时 ICP-AES 测得的 Fe 元素质量百分比为 0.98%, 含量低于常见 Fe 单原子催化剂的金属负载量(约 2.16%)<sup>[23-25]</sup>。

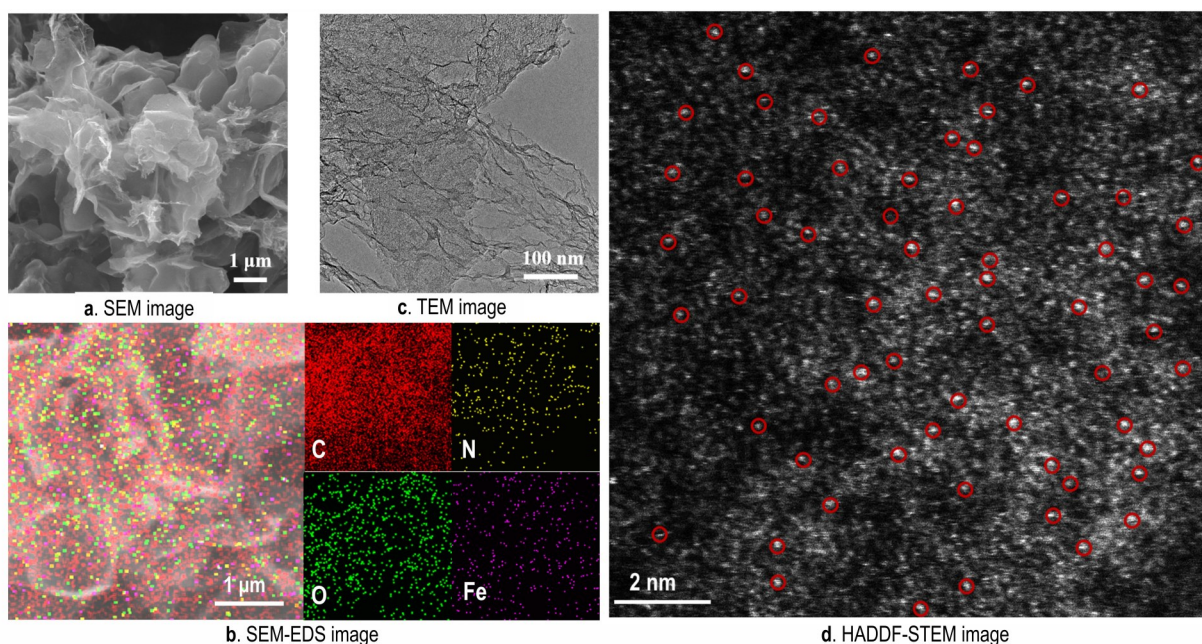


图 1 Fe-NC@PC 的 SEM, SEM-EDS, TEM 和 HADDF-STEM 图

Fig.1 SEM, SEM-EDS, TEM and HADDF-STEM plots of Fe-NC@PC

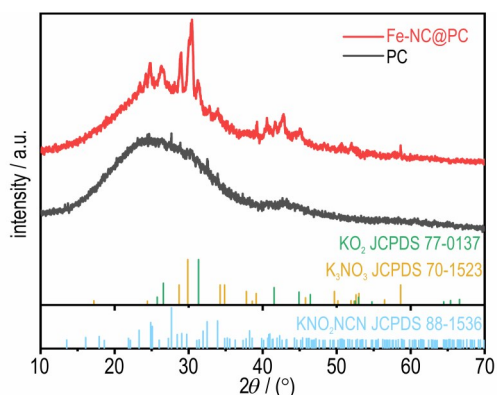


图2 载体PC和催化剂Fe-NC@PC的XRD谱图

Fig. 2 XRD spectra of carrier PC and catalyst Fe-NC@PC

### 2.3 价态分析

为了确定Fe-NC@PC中各元素的化学价态,对样品进行了XPS测试,结果如图3所示。图3a显示了Fe 2p的高分辨率XPS光谱,位于710.3 eV和723.6 eV的峰归属于 $\text{Fe}^{2+}$ 自旋轨道峰,位于715.6 eV和729.7 eV的两个峰归属于 $\text{Fe}^{3+}$ [26-27]。图3b显示了N 1s的高分辨率XPS光谱,可以检测到398.9, 399.5, 400.8 eV和403.0 eV四个峰,分别对应于吡啶-N、 $\text{Fe-N}_x$ 、石墨-N和氧化-N[28-30]。图3c显示了O 1s高分辨率XPS光谱,可以检测到529.7, 531.2, 532.1 eV和533.2 eV四个峰,

对应于晶格氧,氧空位,吸附表面的 $\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{C}=\text{O}$ [31-32]。图3d显示了C 1s高分辨率XPS光谱,可以检测到284.8, 285.2 eV和288.9 eV三个峰,对应于 $\text{C}-\text{C}/\text{C}=\text{C}$ 、 $\text{C}-\text{N}$ 和 $\text{C}=\text{O}$ [33-34],表明Fe-NC@PC由Fe、C、N和O四种元素构成,没有其他任何形式的杂质元素,且Fe元素的平均价态处于 $\text{Fe}^{2+}$ 和 $\text{Fe}^{3+}$ 之间。

### 2.4 局域结构分析

对于不同的元素,当同步辐射光源照射时,电子会被激发到自由轨道上,从而产生X-射线吸收近边结构(XANES)吸收振动,这种振动是特定元素的,可以用来描述原子结构。通过XANES和扩展X-射线吸收精细结构(EXAFS)进一步研究Fe-NC@PC中Fe元素的电子结构和配位环境,结果如图4所示。由图4a可知,Fe-NC@PC的近边阈值位于FeO和 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 之间,表明Fe中心的平均价态处于 $\text{Fe}^{2+}$ 和 $\text{Fe}^{3+}$ 之间[35];图4b显示并比较了不同样品的傅里叶变换分析曲线,Fe-NC@PC在1.4 Å处出现主峰,表明Fe-NC@PC中有单原子Fe的存在且是和N的配位的[13]。另外,在1.9 Å出现较明显峰,与Fe箔的Fe-Fe特征峰(2.1 Å)相近,证实Fe除了以原子状态分散存在外,还有以Fe-Fe键形式存在的金属簇[36]。为了精确得知单原子Fe的配位环境,通过对Fe-NC@PC的EXAFS进行拟合(图4c),并提取结构参数(表1),得到

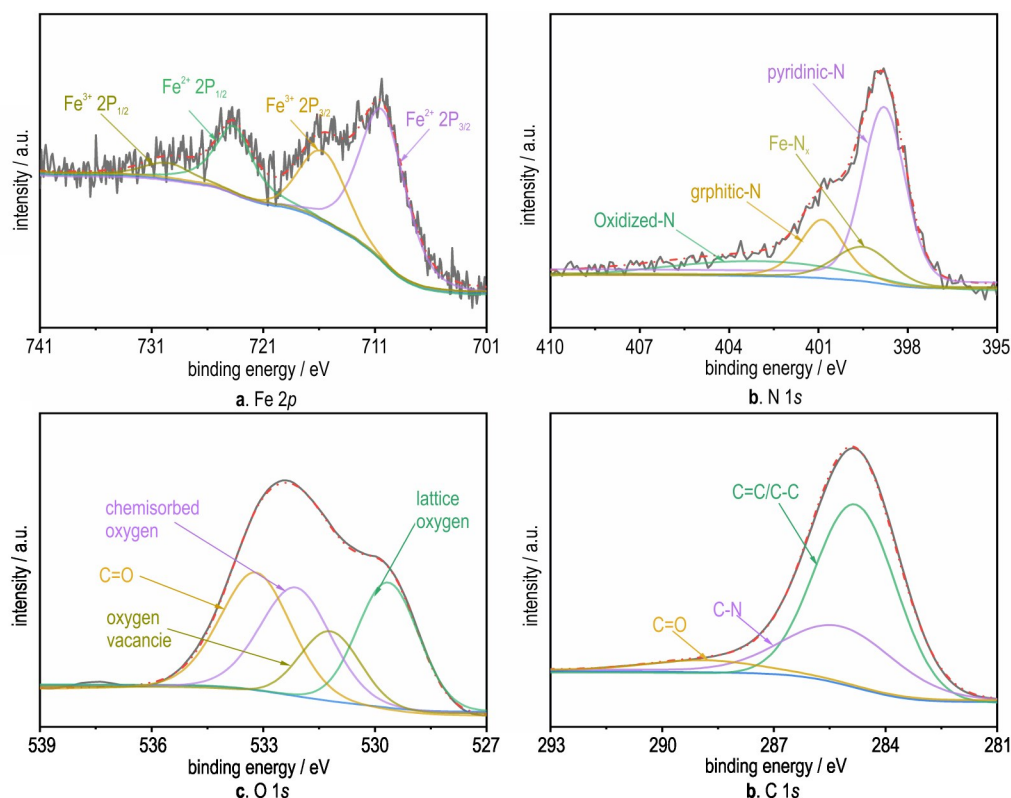


图3 Fe 2p, N 1s, O 1s及C 1s的XPS光谱图

Fig.3 XPS survey spectra of Fe 2p, N 1s, O 1s and C 1s

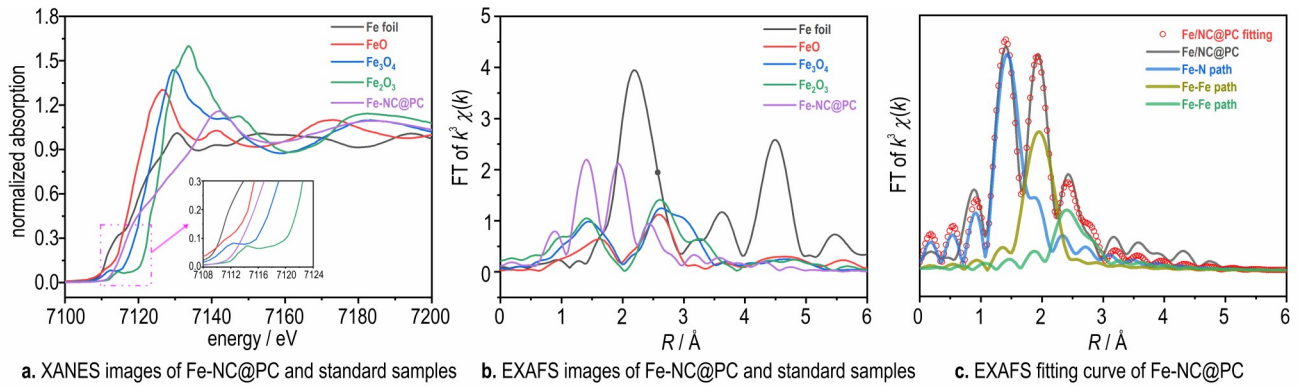


图4 Fe-NC@PC 催化剂的X-射线吸收精细结构谱

Fig.4 X-ray absorption fine structure spectra of Fe-NC@PC

表1 Fe样品 XAFS 拟合参数

Table1 EXAFS fitting parameters at the Fe samples( $S_0^2=0.92$ )

sample	bond	coordination number	$R / \text{\AA}$	$\sigma^2 / 10^{-3} \text{\AA}^2$	$\Delta E / \text{eV}$	R factor
	Fe-N	$3.6 \pm 0.9$	$1.87 \pm 0.02$	$6.7 \pm 3.9$		
Fe-NC@PC	Fe-Fe	$3.4 \pm 0.4$	$2.36 \pm 0.02$	$2.7 \pm 2.4$	$-7.0 \pm 6.5$	0.01
	Fe-Fe	$4.7 \pm 0.8$	$2.96 \pm 0.02$	$6.3 \pm 2.7$		

Note:  $R$  is bond distance.  $\sigma^2$  is Debye-Waller factors.  $\Delta E$  is the inner potential correction.

定量的化学构型, Fe-NC@PC 的 Fe-N 平均配位数为  $3.6 \pm 0.9$ , 证明 Fe-NC@PC 中 Fe 单原子由氮原子配位形成 Fe-N<sub>4</sub> 结构。

## 2.5 催化性能分析

固体推进剂以高能炸药取代 AP 成为趋势<sup>[37]</sup>, 如 FOX-7、HMX、CL-20 和 TKX-50<sup>[38-42]</sup>, 因此, 本研究重点关注 Fe-NC@PC 对 FOX-7、HMX、CL-20 和 TKX-50 的催化热分解特性的影响。

### 2.5.1 Fe-NC@PC 对 FOX-7 热分解特性的影响

为研究 Fe-NC@PC 对 FOX-7 热分解的影响, 将 FOX-7 和 Fe-NC@PC/FOX-7 混合物分别在不同升温速率下 ( $5, 10, 15, 20 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ ) 进行 TG-DSC 测试, DSC、TG 和 DTG 曲线如图 5 所示。由图可知: 原料 FOX-7 的 DSC 曲线在  $150 \sim 350 \text{ }^\circ\text{C}$  有两个放热峰(图 5a), 低温放热分解峰是由分子内共扼体系的破坏、氢键的断裂引起的, 高温放热分解峰是由碳骨架的断裂引起<sup>[43]</sup>; 升温速率分别为  $5, 10, 15, 20 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  时, 与原料 FOX-7 比, Fe-NC@PC/FOX-7 混合体系的低温放热分解峰值温度 ( $T_{p1}$ ) 分别提前了  $5.7, 3.8, 4.9 \text{ }^\circ\text{C}$  和  $5.1 \text{ }^\circ\text{C}$ , 高温放热分解峰值温度 ( $T_{p2}$ ) 分别提前了  $38.8, 34.6, 30.7 \text{ }^\circ\text{C}$  和  $34.4 \text{ }^\circ\text{C}$ (图 5b)。由图 TG 和 DTG 曲线可知: 对于纯 FOX-7, 在升温过程中有两个明显的失重阶段, 且各升温速率下的 TG 曲线变化较小, 总失重率为  $78.8\% \sim 81.9\%$ (图 5c); 在 Fe-NC@PC 的作用下,

FOX-7 的两阶段失重过程随着升温速率的降低而逐步变为一步分解失重过程(图 5c 和 e), 且起始失重温度 ( $T_0$ )、第一阶段最大失重速率对应的温度 ( $T_1$ ) 和第二阶段最大失重速率对应的温度 ( $T_2$ ) 较纯 FOX-7 分别提前  $5.0 \sim 18.7, 3.0 \sim 5.5 \text{ }^\circ\text{C}$  和  $32.5 \sim 39.8 \text{ }^\circ\text{C}$ ; 扣除 Fe-NC@PC 重量干扰的情况下总失重率为  $68.6\% \sim 73.9\%$ , 比纯 FOX-7 的失重率低  $5.4\% \sim 12.0\%$ (图 5d 和 f), 表明 Fe-NC@PC 能够促进 FOX-7 的热分解, 且与 FOX-7 的热分解中间产物发生化学反应。对于 FOX-7 的热分解作用, Fe-NC@PC 使其  $T_{p1}$  降低幅度大于已报道的多种催化剂<sup>[44-47]</sup>。可见, 单原子 Fe-NC@PC 催化剂对 FOX-7 的催化效果优于传统二维材料和金属配合物燃烧催化剂。

为进一步分析温度下降的原因, 结合 Kissinger(方程 1)、Ozawa(方程 2) 和 Starink(方程 3) 方法<sup>[48-50]</sup> 对热分解参数进行了分析, 得到表 2。由表 2 可知: 运用上述三种方法计算的表观活化能分别降低了  $9.21, 8.84, 9.21 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 指前因子也从  $10^{19.06}$  降低至  $10^{18.26}$ , 活化能的降低表明 Fe-NC@PC 以催化剂形式参与了 FOX-7 的热分解过程, 使得混合物体体系的热分解温度降低。线性拟合的相关系数  $R^2$  均大于  $0.99$ , 表明研究结果可靠。

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

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

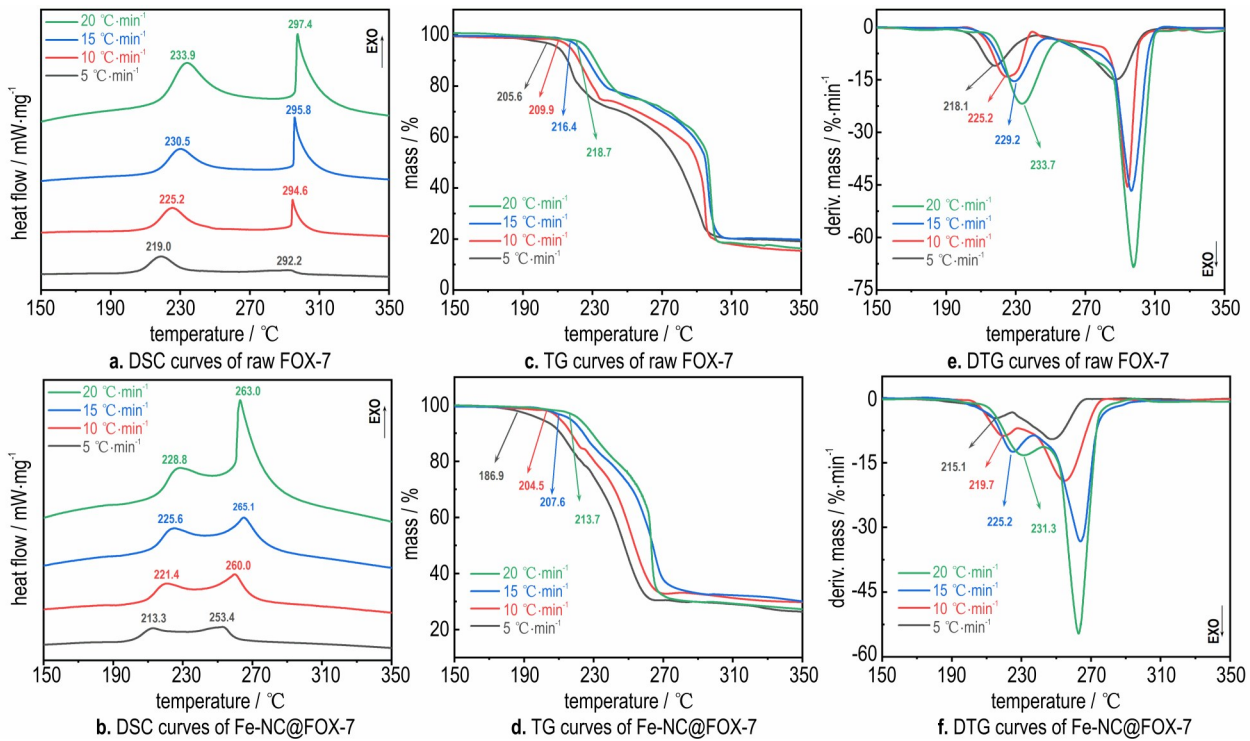


图5 FOX-7和Fe-NC@PC/FOX-7的DSC、TG和DTG曲线图

Fig.5 DSC, TG and DTG curves for FOX-7 and Fe-NC@PC/FOX-7

表2 FOX-7和Fe-NC@PC/FOX-7的热分解动力学参数

Table 2 Kinetic parameters of thermal decomposition for FOX-7 and Fe-NC@PC/FOX-7

sample	Kissinger			Ozawa		Starink	
	$E_k / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\lg A$	$R^2$	$E_o / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$R^2$	$E_s / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$R^2$
FOX-7	182.64	19.06	0.99	181.58	0.99	183.47	0.99
Fe-NC@PC/FOX-7	173.43	18.26	0.99	172.74	0.99	174.26	0.99

Note:  $E_k$ ,  $E_o$  and  $E_s$  are the activation energies calculated by the Kissinger, Ozawa and Starink equations respectively;  $R^2$  is fitting coefficient.

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^{1.8}}\right) = -\frac{BE_a}{RT_p} + \text{constant} \quad (3)$$

式中,  $E_a$ 为活化能,  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $T_p$ 为分解温度峰值,  $K$ ;  $\beta$ 为升温速率,  $\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$ ;  $R$ 为理想气体常数,  $8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $A$ 为指前因子,  $\text{s}^{-1}$ ;  $B$ 为常数 1.0037。

### 2.5.2 Fe-NC@PC对HMX热分解特性的影响

图6为HMX和Fe-NC@PC/HMX混合物分别在不同升温速率下(5, 10, 15, 20  $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ )的DSC、TG和DTG曲线图。由图6可知:HMX是一种典型的“分解熔融”型高能炸药,在标准大气压条件下,其热分解是固-液相同时进行的非均相过程<sup>[51]</sup>,当升温速率为5  $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 时,HMX仅在279.4  $^{\circ}\text{C}$ 附近有一个尖锐的放热分解峰;当升温速率分别为10, 15, 20  $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 时,HMX分别在280.5, 281.3, 283.9  $^{\circ}\text{C}$ 处附近有一个吸热峰,并分别在285.5, 287.4, 290.9  $^{\circ}\text{C}$ 附近有一个尖锐的放热分解峰(图6a),可见,当升温速率较小时,

HMX的熔融吸热峰并不明显。随着升温速率的增大,熔融吸热峰逐渐变得显著;加入质量分数5%的Fe-NC@PC作为燃烧催化剂,可使HMX的放热分解峰值温度分别提前6.6, 9.4, 8.3  $^{\circ}\text{C}$ 和9.8  $^{\circ}\text{C}$ (图6b)。由图TG和DTG曲线可知:HMX的放热过程表现为一个剧烈的失重过程,起始失重温度( $T_o$ )和最大失重速率对应的温度( $T_i$ )随升温速率的增加向高温方向移动,失重率约为93.4%~96.7%(图6c和6e),加入Fe-NC@PC后,HMX的 $T_o$ 和 $T_i$ 分别提前了9.3~14.1  $^{\circ}\text{C}$ 和7.0~11.5  $^{\circ}\text{C}$ ,扣除Fe-NC@PC重量干扰的情况下HMX总失重率降低了3.0%~9.9%(图6d和6f),表明Fe-NC@PC能够有效降低HMX的热分解温度,促进HMX的初始分解反应。

表3列举了基于Kissinger、Ozawa、Starink方程的HMX和Fe-NC@PC/HMX的热分解特性参数。由表3可知:与纯HMX相比,Fe-NC@PC/HMX的表现活化能分别增加了94.60, 89.82  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和94.58  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,在

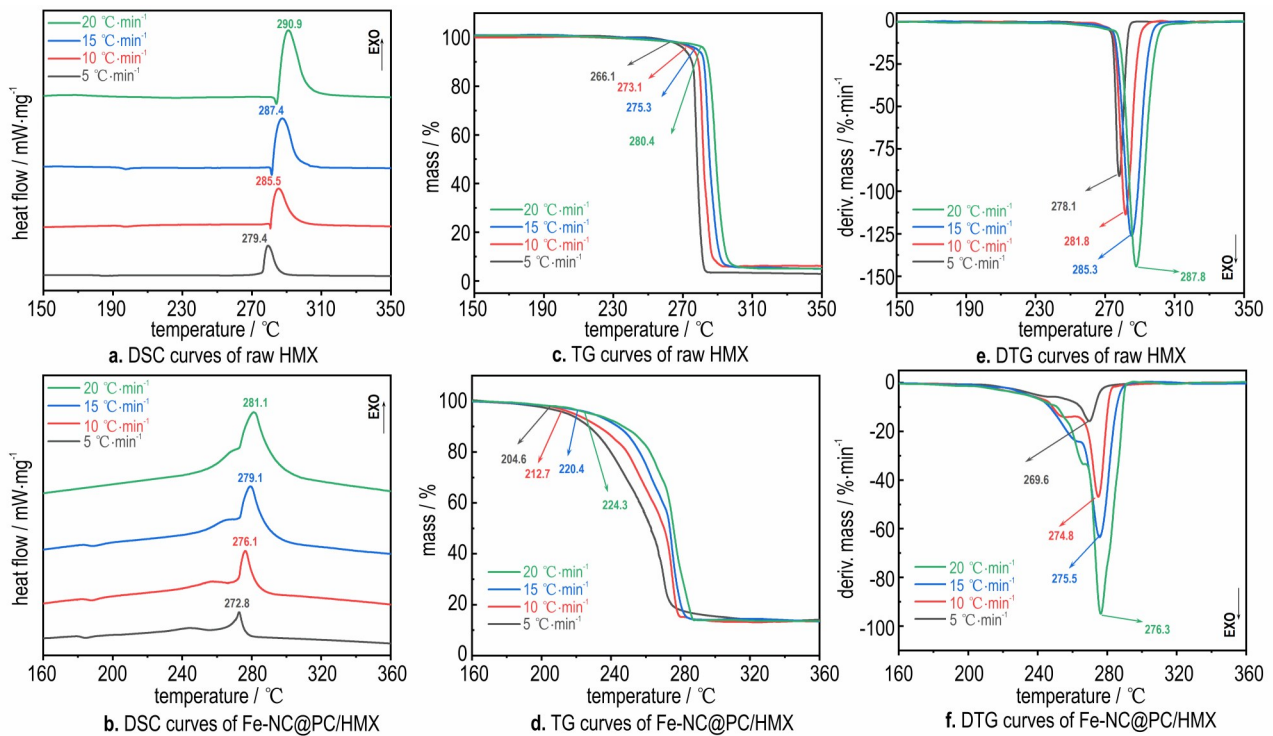


图6 HMX和Fe-NC@PC/HMX的DSC、TG和DTG曲线图

Fig.6 DSC, TG and DTG curves for HMX and Fe-NC@PC/HMX

表3 HMX和Fe-NC@PC/HMX的热分解动力学参数

Table 3 Kinetic parameters of thermal decomposition for HMX and Fe-NC@PC/HMX

sample	Kissinger			Ozawa		Starink	
	$E_k / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\lg A$	$R^2$	$E_o / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$R^2$	$E_s / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$R^2$
HMX	311.31	29.22	0.98	304.86	0.98	312.24	0.98
Fe-NC@PC/HMX	405.91	38.77	0.99	394.68	0.99	406.82	0.99

动力学补偿效应的影响下,指前因子也从 $10^{29.22}$ 增加至 $10^{38.77}$ 线性拟合的相关系数 $R^2$ 均大于0.98,表明实验数据可靠。对于HMX的催化热分解作用,Fe-NC@PC的催化性能超过已报道的燃烧催化剂,包括 $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ (添加量20%,峰温降低7.0 $^\circ\text{C}$ ), $\text{Cu/Fe-MOF}$ (5%,1.5 $^\circ\text{C}$ ), $[\text{La}(\text{tza})(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]_n$ (5%,2.2 $^\circ\text{C}$ )和 $\text{Ph-Fe}$ (3%,3 $^\circ\text{C}$ )<sup>[52-55]</sup>。

### 2.5.3 Fe-NC@PC对CL-20热分解特性的影响

图7为CL-20和Fe-NC@PC/CL-20混合物分别在不同升温速率下(5,10,15,20 $^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ )的DSC、TG和DTG曲线。由DSC曲线可知:CL-20和Fe-NC@PC/CL-20均为一步分解过程,且随着升温速率的增大,CL-20和Fe-NC@PC/CL-20的DSC曲线峰值温度向高温方向移动;当升温速率为10 $^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 时,CL-20的起始分解温度( $T_{\text{on}}$ )和分解峰值温度( $T_p$ )分别为239.6 $^\circ\text{C}$ 和250.9 $^\circ\text{C}$ (图7a),与文献报道值接近<sup>[56]</sup>,加入质量分数为5%的Fe-NC@PC后,CL-20的 $T_{\text{on}}$ 和 $T_p$ 分别提前3.7 $^\circ\text{C}$

和6.3 $^\circ\text{C}$ ;当升温速率分别为5,15,20 $^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 时,Fe-NC@PC的加入使CL-20的 $T_{\text{on}}$ 在相应的升温速率下分别提前了3.6,3.4,1.5 $^\circ\text{C}$ ,使 $T_p$ 分别提前了5.6,6.1,5.8 $^\circ\text{C}$ (图7b)。由图TG和DTG曲线可知:CL-20的放热过程为一个剧烈的失重过程,纯CL-20的起始失重温度( $T_o$ )和最大失重速率对应的温度( $T_1$ )分别为223.4~241.3 $^\circ\text{C}$ 和241.0~258.3 $^\circ\text{C}$ ,失重率约为69.2%~70.7%,在分解过程中有约29.3%~30.8%的固体残渣率(图7c和e)。在Fe-NC@PC的作用下, $T_o$ 和 $T_1$ 分别提前31.9~43.3 $^\circ\text{C}$ 和4.3~8.1 $^\circ\text{C}$ ,但CL-20的失重过程变缓,说明Fe-NC@PC同样能够促进CL-20的初始热分解过程,扣除Fe-NC@PC重量干扰的情况下,CL-20总失重率为71.7%~73.6%(图7d和f),高于纯CL-20的失重量,说明Fe-NC@PC还有助于促进CL-20的后续热分解过程。与已报道的多种催化剂相比<sup>[39,53,56-57]</sup>,Fe-NC@PC催化剂在促进CL-20热分解方面的性能基本相当。

表4列举了基于Kissinger、Ozawa、Starink方程的

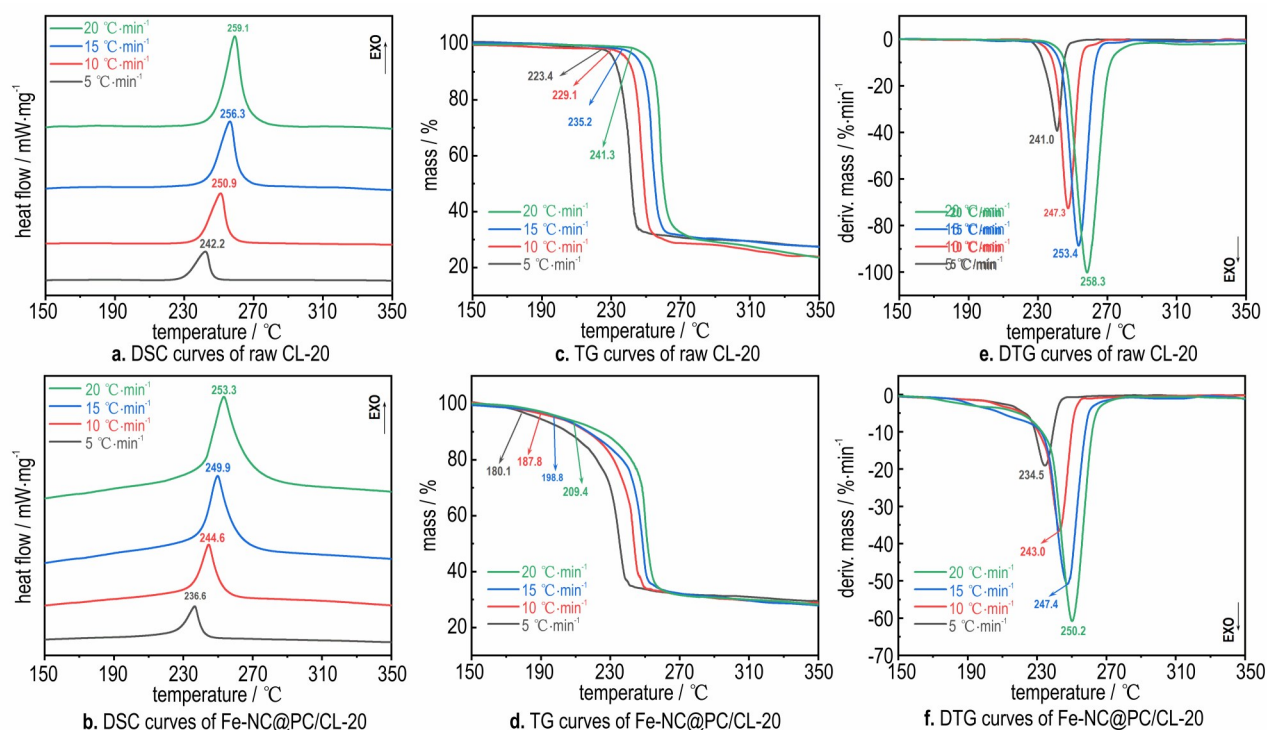


图7 CL-20和Fe-NC@PC/CL-20的DSC、TG和DTG曲线图

Fig. 7 DSC, TG and DTG curves for CL-20 and Fe-NC@PC/CL-20

表4 CL-20和Fe-NC@PC/CL-20的热分解动力学参数

Table 4 Kinetic parameters of thermal decomposition for CL-20 and Fe-NC@PC/CL-20

sample	Kissinger			Ozawa		Starink	
	$E_a / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\lg A$	$R^2$	$E_a / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$R^2$	$E_a / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$R^2$
CL-20	175.17	17.35	0.99	174.86	0.99	176.04	0.99
Fe-NC@PC/CL-20	175.57	17.60	0.99	175.14	0.99	176.42	0.99

CL-20和Fe-NC@PC/CL-20的热分解特性参数。由表可知:表观活化能分别略微增加了0.40、0.28  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和0.38  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,指前因子从 $10^{17.35}$ 增加至 $10^{17.60}$ ,其影响规律与HMX基本相同。

#### 2.5.4 Fe-NC@PC对TKX-50热分解特性的影响

图8~9为TKX-50和Fe-NC@PC/TKX-50混合物

分别在不同升温速率下(5, 10, 15和 $20 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ )的DSC、TG和DTG曲线图。由图8可知:当升温速率为 $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 时,TKX-50的初始分解温度( $T_{on}$ )、低温分解放热阶段的峰值温度( $T_{p1}$ )和高温分解放热阶段的峰值温度( $T_{p2}$ )分别为237.9、245.4和 $271.1 \text{ }^\circ\text{C}$ (图8a); Fe-NC@PC/TKX-50混合体系同样含有两个放热阶段,

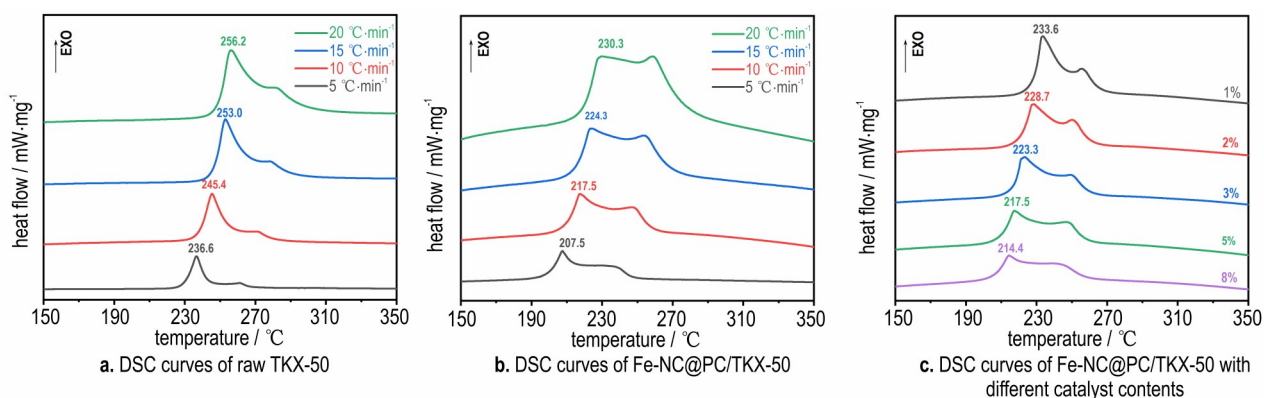


图8 TKX-50和Fe-NC@PC/TKX-50的DSC曲线图

Fig. 8 DSC curves for TKX-50 and Fe-NC@PC/TKX-50



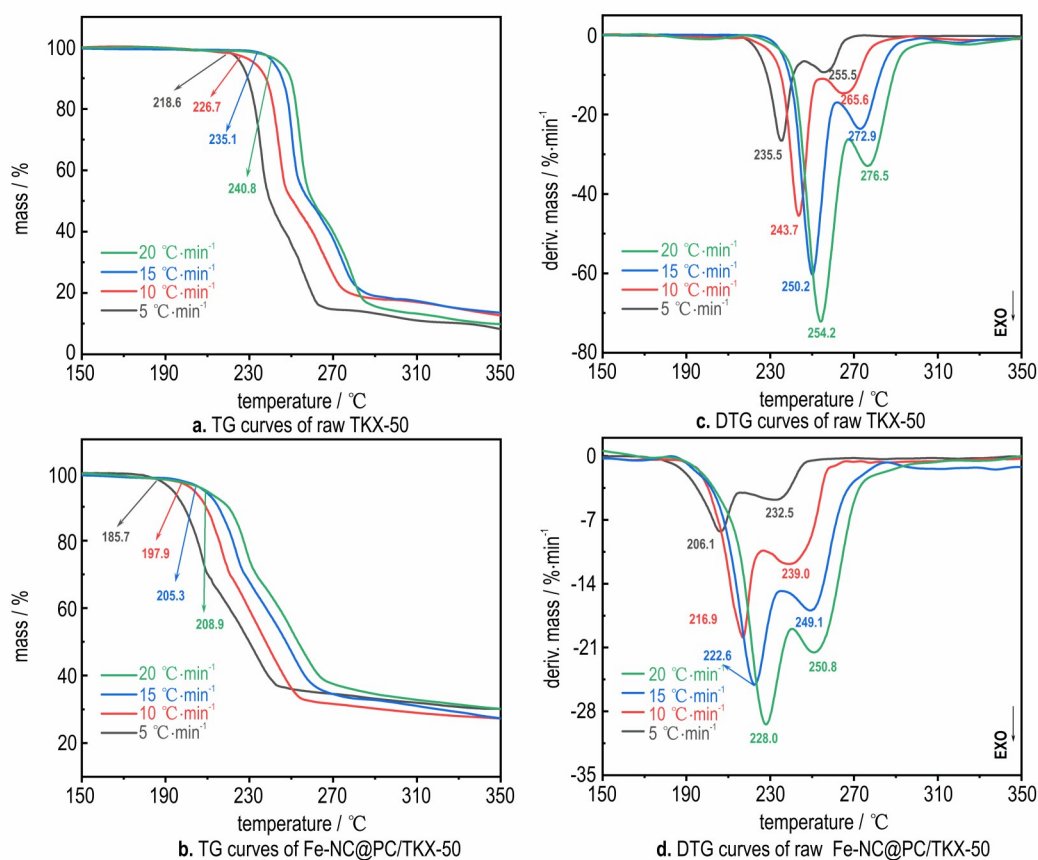


图9 TKX-50和Fe-NC@PC/TKX-50的TG和DTG曲线图

Fig.9 TG and DTG curves of TKX-50 and Fe-NC@PC/TKX-50

但高温放热阶段的峰形和强度与纯TKX-50完全不同,表明TKX-50的热分解行为已发生改变,加入质量分数为5%的Fe-NC@PC后,TKX-50的 $T_{on}$ 分别降低了29.9、28.6、31.3 °C和28.7 °C, $T_{p1}$ 分别降了29.1、27.9、28.7 °C和25.9 °C(图8b),表明Fe-NC@PC对TKX-50的热分解过程具有明显的催化作用;当质量分数分别为1%、2%、3%、5%和8%的Fe-NC@PC与TKX-50制成混合物时,其 $T_{on}$ 比纯TKX-50分别提前了10.0、17.9、20.2、28.6 °C和31.8 °C, $T_{p1}$ 也分别提前了11.8、16.7、22.1、27.9 °C和31.0 °C(图8c)。表明随Fe-NC@PC催化剂含量的增加,其对TKX-50的热分解催化性能也逐步增强。由图9可知:TKX-50的放热过程表现为两个失重过程(图9a),与DSC曲线高度吻合;在5、10、15、20 °C·min<sup>-1</sup>的升温速率下,TKX-50的起始失重温度、低温阶段和高温阶段最大失重速率对应的温度( $T_0$ 、 $T_1$ 和 $T_2$ )随升温速率的增加向高温方向移动,总失重率为81.2%~84.9%,有约15.1%~18.8%的固体残渣(图9b);在Fe-NC@PC的作用下,TG曲线整体向低温方向移动, $T_0$ 、 $T_1$ 和 $T_2$ 分别提前28.8~32.9、

26.2~29.4 °C和23.0~26.6 °C(图9c~d),说明Fe-NC@PC也能够促进TKX-50的初始热分解过程;扣除Fe-NC@PC重量干扰的情况下,TKX-50总失重率为62.8%~67.5%。

在相似的DSC测试条件下,将其与最近报道的催化剂进行了对比<sup>[58-62]</sup>(见表5)。如表所示,在催化

表5 不同催化剂对TKX-50热分解的催化作用

Table 5 Catalytic effects of different catalysts on thermal decomposition of TKX-50

catalyst	content	$T_{onset}$ / °C	$T_{p1}$ / °C	$\Delta T_0$ / °C	$\Delta T_1$ / °C	Ref.
Fe-NC@PC	5%	209.3	217.5	28.6	27.9	
Fe-NC@PC	8%	206.1	214.4	31.8	31.0	
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	5%	217	237	25	23	[58]
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	10%	213	232	29	28	[58]
NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	5%	238	252	4	8	[58]
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1/11	-	210.5	-	29.4	[59]
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1/11	-	200.7	-	39.2	[59]
PbBa-MOFs	1/6	-	242.9	-	3.2	[60]
Ti <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	5%	-	233.3	-	17.2	[61]
MoS <sub>2</sub>	5%	-	231.0	-	19.5	[62]

TKX-50热分解方面,Fe-NC@PC相较于已报道的其他催化剂表现更为优异,尤其是考虑到金属铁负载量仅为0.98%,说明单原子Fe-NC@PC催化剂提高了Fe原子的利用率,增强了催化反应活性。表6列举了基于

三种方程TKX-50和Fe-NC@PC/TKX-50的热分解特性参数。由表可知,与纯TKX-50相比,添加Fe-NC@PC后,Fe-NC@PC/TKX-50低温分解阶段的 $E_a$ 分别降低了28.02、29.11  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和30.18  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

表6 TKX-50和Fe-NC@PC/TKX-50的热分解动力学参数

Table 6 Kinetic parameters of thermal decomposition for TKX-50 and Fe-NC@PC/TKX-50

sample	Kissinger			Ozawa		Starink	
	$E_k / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\lg A$	$R^2$	$E_o / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$R^2$	$E_s / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$R^2$
TKX-50	145.24	14.42	0.99	146.33	0.99	146.10	0.99
Fe-NC@PC/TKX-50	115.09	12.00	0.99	117.22	0.99	115.92	0.99

### 2.5.5 机理分析

为了深入了解Fe-NC@PC对以上含能组分热分解的催化机理,结合文献可知,上述含能材料的机理分别为:

对于FOX-7,热解步骤有低温和高温热解两个阶段。在低温阶段,FOX-7分子内共扼体系破坏,同时硝基与亚硝基发生重排反应并释放出一氧化氮;在高温阶段,碳骨架断裂<sup>[43]</sup>。

对于硝铵类炸药HMX和CL-20,在热分解机理方面,N-NO<sub>2</sub>的断裂是引发HMX和CL-20分解的关键步骤,分解过程会伴随产生NO<sub>2</sub>等气体产物,同时NO<sub>2</sub>所具有的强氧化性又会加剧含能材料的分解<sup>[7]</sup>。

对于TKX-50,热分解机制包括以下三个阶段:初始分解阶段,质子从阳离子转移到阴离子形成羟胺和1,1'-双四唑二醇(BTO),羟胺分解成NH<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>O和N<sub>2</sub>等;低温放热阶段,一部分1,1'-双四唑二醇与羟胺分解产生的NH<sub>3</sub>反应生成中间产物5,5'-联四唑-1,1'-二氧化二胺(ABTOX),另一部分直接分解形成N<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、N<sub>2</sub>O等气态产物;高温放热阶段,ABTOX水解成NH<sub>3</sub>和BTO,BTO生成气体产物和聚合物残渣<sup>[58]</sup>。

单原子催化剂对高能炸药热分解具有较好的催化效果,主要有两方面原因:(1)催化剂活性位点数量很大程度上影响着其催化性能,Fe-NC@PC单原子催化剂活性金属呈现均匀的原子分散状态,比表面积大,金属利用率高,这使得催化剂可提供更多的活性位点,不仅能够吸附FOX-7骨架破坏后形成的小分子<sup>[46]</sup>,同时有利于HMX、CL-20和TKX-50气体产物的扩散<sup>[7,63-64]</sup>,从而加快高能炸药的热分解;(2)铁是一种过渡金属,具有特殊的杂化轨道、微导电性和弱化学活性。不仅有助于C-N和N-N键的断裂,引发体系的快速分解,从而促进HMX和CL-20的热分解,而且Fe掺杂可以减小载体的带隙,增强其电子转移能力,有利于

TKX-50质子从阳离子转移到阴离子转移<sup>[58,65-66]</sup>。综上所述,Fe-NC@PC具有较大的比表面积和较强的电子转移性,因而具有优异的催化性能。

### 3 结论

本研究制备了一种锚定在多孔碳PC载体的铁基单原子燃烧催化剂(Fe-NC@PC),运用多种技术手段进行了详细的结构表征,研究了Fe-NC@PC对不同结构类型的固体推进剂用高能炸药的热分解特性的影响,主要结论如下:

(1)采用高温煅烧法成功制备Fe-NC@PC单原子催化剂,通过SEM、TEM、HADDF-STEM、XRD和XPS系统表征了形貌、物相和组分,利用ICP-AES、XANES和EXAFS确证了有效负载量为0.98%的Fe-NC@PC单原子催化剂,除极少数活性金属铁可能以团簇形式存在外,绝大部分为单原子结构且以Fe-N键链接在PC载体表面,呈现均匀的单原子分散形态。

(2)单原子催化剂Fe-NC@PC能够促进FOX-7、HMX和CL-20的热分解。加入质量分数5%的Fe-NC@PC作为燃烧催化剂,FOX-7、HMX和CL-20的起始分解温度、分解峰温和最大失重速率对应温度均不同程度的提前。然而,Fe-NC@PC催化剂对不同高能炸药的活化能影响存在差异:添加Fe-NC@PC,略微降低FOX-7的表观活化能,显著提高HMX的表观活化能,略微增加CL-20的表观活化能。

(3)单原子催化剂Fe-NC@PC对TKX-50热分解过程具有显著的催化作用,在添加质量分数5%的情况下,TKX-50起始分解温度和低温阶段放热峰温分别降低28.6 °C和27.9 °C,与纯TKX-50相比,表观活化能 $E_a$ 降低约28.02~30.18  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

(4)与传统催化剂( $\geq 5\%$ )相比,单原子催化剂使

用的有效组分仅为0.05%即能展现出与普通催化剂相当甚至显著优越的催化性能,表明Fe-NC@PC催化剂可提高Fe原子的利用率,增强催化反应活性。

#### 参考文献:

- [1] 耿挺京, 强洪夫, 王哲君, 等. 动态加载下HTPB复合固体推进剂双轴压缩试验件设计[J]. 含能材料, 2021, 29(7): 592-598. GENG Ting-jing, QIANG Hong-fu, WANG Zhe-jun, et al. Design of biaxial compression specimen for HTPB composite solid propellant under dynamic loading[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2021, 29(7): 592-598
- [2] 乌布力艾散·麦提图尔荪, 周涛, 吴艳青, 等. 考虑细观损伤的推进剂粘弹性多尺度本构模型研究[J]. 含能材料, 2024, 32(2): 133-141. MAIMAITIUSUN Wubuliansan, ZHOU Tao, WU Yan-qing, et al. A multiscale viscoelastic constitutive model for solid propellants considering microscale damage[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2024, 32(2): 133-141.
- [3] 李瑞勤, 姜一帆, 张明, 等. 固体推进剂含能燃烧催化剂研究现状与发展趋势[J]. 火炸药学报, 2023, 46(1): 1-15. LI Rui-qin, JIANG Yi-fan, ZHANG Ming, et al. Research status and development trend of energetic combustion catalysts for solid propellant[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2023, 46(1): 1-15.
- [4] 罗运军, 刘晶如. 高能固体推进剂研究进展[J]. 含能材料, 2007, 15(4): 407-410. LUO Yun-jun, LIU Jing-ru. Research progress of high energy solid propellant[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2007, 15(4): 407-410.
- [5] 任佳奇, 李建民, 杨荣杰. 低聚硅倍半氧烷在HTPB复合推进剂中的多功能作用[J]. 火炸药学报, 2023, 46(1): 76-84. REN Jia-qi, LI Jian-min, YANG Rong-jie. Multi-functional effects of polyhedral oligomeric silsesquioxane in HTPB composite propellants[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2023, 46(1): 76-84.
- [6] 黄琪, 刘丽, 金波, 等. 八核铁簇化合物的制备、表征及其对高氯酸铵的热分解催化[J]. 含能材料, 2024, 32(5): 484-491. HUANG Qi, LIU Li, JIN Bo, et al. Preparation and characterization of an octanuclear iron(III) cluster and its catalytic performance for the thermal decomposition of ammonium perchlorate[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2024, 32(5): 484-491.
- [7] 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.
- [8] GAO J M, WANG L, YU H J, et al. Recent research progress in burning rate catalysts[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2011, 36(5): 404-409.
- [9] 杨毅, 曹新富, 刘磊力, 等. 纳米过渡金属粉对AP热分解的催化作用[J]. 含能材料, 2005, 13(5): 273-277. YANG Yi, CAO Xin-fu, LIU Lei-li, et al. Catalysis of nanometer transition metals on the thermal decomposition of ammonium perchlorate[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2005, 13(5): 273-277.
- [10] QIAO B T, WANG A Q, YANG X F, et al. Single-atom catalysis of CO oxidation using Pt<sub>1</sub>/FeO<sub>x</sub>[J]. *Nature Chemistry*, 2011, 3(8): 634-641.
- [11] ZHANG Y M, ZHAO J H, WANG H, et al. Single-atom Cu anchored catalysts for photocatalytic renewable H<sub>2</sub> production with a quantum efficiency of 56% [J]. *Nature Communications*, 2022, 13(1): 58.
- [12] CAI Y M, FU J J, ZHOU Y, et al. Insights on forming N,O-coordinated Cu single-atom catalysts for electrochemical reduction CO<sub>2</sub> to methane[J]. *Nature Communications*, 2021, 12(1).
- [13] SUN T T, ZHANG P P, CHEN W X, et al. Single iron atoms coordinated to g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> on hierarchical porous N-doped carbon polyhedra as a high-performance electrocatalyst for the oxygen reduction reaction [J]. *Chemical Communications*, 2020, 56(5): 798-801.
- [14] PENG Y, LU B, CHEN S. Carbon-supported single atom catalysts for electrochemical energy conversion and storage[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(48).
- [15] JIN H Q, LI P P, CUI P X, et al. Unprecedentedly high activity and selectivity for hydrogenation of nitroarenes with single atomic Co<sub>1</sub>-N<sub>3</sub>P<sub>1</sub> sites[J]. *Nature Communications*, 2022, 13(1): 723.
- [16] REN J, XU Y S, YE C L, et al. Single atom copper anchored on the sulfated zirconia for catalytic synthesis of dimethoxymethane via methanol no-oxygen dehydrogenation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 479.
- [17] HONG Q, YANG H, FANG Y F, et al. Adaptable graphitic C<sub>6</sub>N<sub>6</sub>-based copper single-atom catalyst for intelligent biosensing[J]. *Nature Communications*, 2023, 14(1): 2780.
- [18] HUO M F, WANG L Y, WANG Y W, et al. Nanocatalytic tumor therapy by single-atom catalysts[J]. *ACS Nano*, 2019, 13(2): 2643-2653.
- [19] CUI X, XIAO J, WU Y, et al. A graphene composite material with single cobalt active sites: A highly efficient counter electrode for dye-sensitized solar cells[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55(23): 6708-6712.
- [20] QU W G, NIU S Y, SUN D, et al. Pb single atoms enable unprecedented catalytic behavior for the combustion of energetic materials[J]. *Advanced Science*, 2021, 8(5): 2002889.
- [21] 郭腾龙, 唐南方, 王庭鹏, 等. 高负载量Cu<sub>1</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>单原子催化剂的制备及其对AP热分解的影响[J]. 含能材料, 2021, 29(9): 811-818. GUO Teng long, TANG Nan fang, WANG Ting peng, et al. Preparation of high loading Cu<sub>1</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> single atom catalyst and its effect on the thermal decomposition of AP[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2021, 29(9): 811-818.
- [22] 薛妍, 曲文刚, 刘所恩, 等. 单原子催化剂的催化效果及其作为固体推进剂燃烧催化剂的应用前景分析[J]. 火炸药学报, 2023, 46(4): 275-284. XUE Yan, QU Wen-gang, LIU Suo-gen, et al. The catalytic effect of single atom catalysts and its application prospect in solid propellant [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2023, 46(4): 275-284.
- [23] ZHAO L, ZHANG Y, HUANG L B, et al. Cascade anchoring strategy for general mass production of high-loading single-atomic metal-nitrogen catalysts[J]. *Nature Communications*, 2019, 10(1): 1278.
- [24] 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 International Edition*, 2017, 56(24): 6937–6941.
- [25] YANG L X, YANG H Q, YIN S Y, et al. Fe single-atom catalyst for efficient and rapid fenton-like degradation of organics and disinfection against bacteria [J]. *Small*, 2022, 18(9): e2104941.
- [26] AL-SHAWESH G H, ZHU J W, ZHANG W, et al. Iron atom-nanoparticles for interactional enhancing the electrocatalytic reaction activity in Li-S batteries [J]. *Chinese Chemical Letters*, 2023, 34(11): 311–316.
- [27] LYU F C, ZENG S S, JIA Z, et al. Two-dimensional mineral hydrogel-derived single atoms-anchored heterostructures for ultrastable hydrogen evolution [J]. *Nature Communications*, 2022, 13(1): 6249.
- [28] DENG J, HU X M, GAO E L, et al. Electrochemical reductive remediation of trichloroethylene contaminated groundwater using biomimetic iron-nitrogen-doped carbon [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 419.
- [29] YANG H B, HUNG S F, LIU S, et al. Atomically dispersed Ni (i) as the active site for electrochemical CO<sub>2</sub> reduction [J]. *Nature Energy*, 2018, 3(2): 140–147.
- [30] 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).
- [31] HU W, LIU Y, WITHERS R L, et al. Electron-pinned defect-dipoles for high-performance colossal permittivity materials [J]. *Nature Materials*, 2013, 12(9): 821–826.
- [32] TAO W J, CHEN J Q, XU C J, et al. Nanostructured MoS<sub>2</sub> with interlayer controllably regulated by ionic liquids/cellulose for high-capacity and durable sodium storage properties [J]. *Small*, 2023, 19(17): e2207397.
- [33] NIU S Z, ZHANG S W, SHI R, et al. Freestanding agaric-like molybdenum carbide/graphene/N-doped carbon foam as effective polysulfide anchor and catalyst for high performance lithium sulfur batteries [J]. *Energy Storage Materials*, 2020, 33: 73–81.
- [34] LI L J, HAI W F, CHEN Z I, et al. Phenylboronic acid conjugated poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) coated Ag dendrite for electrochemical non-enzymatic glucose sensing [J]. *New Journal of Chemistry*, 2023, 47(3): 1563–1572.
- [35] ZHANG L S, JIANG X H, ZHONG Z A, et al. Carbon nitride supported high-loading Fe single-atom catalyst for activation of peroxydisulfate to generate <sup>1</sup>O<sub>2</sub> with 100% selectivity [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60(40): 21751–21755.
- [36] XIAO M L, ZHU J B, MA L, et al. Microporous framework induced synthesis of single-atom dispersed Fe-N-C acidic ORR catalyst and its in situ reduced Fe-N<sub>4</sub> active site identification revealed by X-ray absorption spectroscopy [J]. *ACS Catalysis*, 2018, 8(4): 2824–2832.
- [37] ZHU S D, HU Z C, CAO Y Q, et al. Sandwich structure for enhancing the interface reaction of hexanitrohexaazaisowurtzitan and nanoporous carbon scaffolds film to improve the thermal decomposition performance [J]. *Defence Technology*, 2022, 18(10): 1886–1894.
- [38] SHANG F J, WANG T, MA Y H, et al. Theoretical study on several important decomposition paths of FOX-7 and its derivatives [J]. *Computational and Theoretical Chemistry*, 2022, 1217: 113895.
- [39] CHEN C, LI H J, QIN Z, et al. Catalytic activity of K<sub>2</sub>Ba[Ni(NO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>] on the thermolysis and laser ignition of CL-20, FOX-7 and TKX-50 [J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2022, 161: 110411.
- [40] 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.
- [41] ZHANG M, ZHAO F Q, LI H, et al. Ferrocene functionalized graphene: preparation, characterization and application as an efficient catalyst for the thermal decomposition of TKX-50 [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2021, 23(32): 17567–17575.
- [42] KLAPÖTKE T M, SUCESKA M. Theoretical evaluation of TKX-50 as an ingredient in rocket propellants [J]. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 2021, 647(5): 572–574.
- [43] LI X D, YANG Y, SONG C G, et al. Fabrication and characterization of Viton@FOX-7@Al spherical composite with improved thermal decomposition property and safety performance [J]. *Materials*, 2021, 14(5): 1093.
- [44] 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.
- [45] CHEN C, YI J H, LI H J, et al. The enhancement of heterobimetallic MOFs on the pyrolysis and laser ignition of FOX-7 [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2023, 173: 106088.
- [46] ZHANG M, ZHAO F Q, AN T, et al. Catalytic Effects of rGO-MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M=Ni, Co, and Zn) Nanocomposites on the Thermal Decomposition Performance and Mechanism of Energetic FOX-7 [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2020, 124(9): S1673–1681.
- [47] MA W Z, YANG Y J, ZHAO F Q. Effects of metal-organic complex Ni (Salen) on thermal decomposition of 1, 1-diamino-2, 2-dinitroethylene (FOX-7) [J]. *RSC Advances*, 2020, 10(3): 1769–1775.
- [48] KISSINGER H E. Reaction kinetics in differential thermal analysis [J]. *Analytical Chemistry*, 1957, 29(11): 1702–1706.
- [49] OZAWA T. A new method of analyzing thermogravimetric data [J]. *Bulletin of The Chemical Society of Japan*, 1965, 38(11): 1881–1886.
- [50] STARINK M J. A new method for the derivation of activation energies from experiments performed at constant heating rate [J]. *Thermochimica Acta*, 1996, 288(1): 97–104.
- [51] 刘子如. 含能材料热分析 [M]. 北京: 国防工业出版社, 2008: 73–89.
- LIU Zi-ru. Thermal Analyses for Energetic Materials [M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2008: 73–89.
- [52] 万冲, 王晨, 陈苏杭, 等. CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 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 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> on decompositions properties of HMX and TKX-50 [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2022, 30(7): 703–709.

- [53] SHI Y H, CHANG Q, SONG T Y, et al. Energetic metal-organic framework based on multinuclear clusters of Cu (II) and Fe(III) and its catalytic action on thermal decomposition of solid propellant components (RDX, HMX, CL-20 and AP)[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 479: 147394.
- [54] CAO X F, WEI Z X, SONG J F, et al. Synthesis and effects of two novel rare-earth energetic complexes on thermal decomposition of cyclotetramethylene tetranitramine (HMX)[J]. *Materials (Basel, Switzerland)*, 2020, 13(12): e2811.
- [55] SONG N M, YANG L, LIU P G. Preparation of microspherical Ph-Fe/RDX (HMX) composite particles and their thermal decomposition behaviors [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2021, 46(5): 690–696.
- [56] 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, 28(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.
- [57] 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
- [58] MA Y Y, ZHAO H X, MA D Z, et al. Synthesis, characterization, and catalytic behaviour of nano-bimetallic nickel oxide on the thermal decomposition of dihydroxylammonium-5, 5'-bistetrazole-1, 1'-diolate [J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2022, 97(7): 1781–1791.
- [59] ZHANG M, ZHAO F Q, YANG Y J, et al. Synthesis, characterization and catalytic behavior of  $MFe_2O_4$  (M=Ni, Zn and Co) nanoparticles on the thermal decomposition of TKX-50 [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2019, 141(4): 1413–1423.
- [60] CHEN C, LI H J, YI J H, et al. Synthesis of novel heterobimetallic MOFs and its effect on thermolysis and laser ignition of TKX-50 [J]. *FirePhysChem*, 2022, 2(4): 295–302.
- [61] ZHU S D, FENG Y Q, LI X X, et al. Two-dimensional titanium carbide ( $Ti_3C_2$ ) MXene towards enhancing thermal catalysis decomposition of dihydroxylammonium 5, 5'-bistetrazole-1, 1'-diolate (TKX-50) [J]. *Canadian Journal of Chemistry*, 2020, 98(11): 697–700.
- [62] LI X X, CAO X, BAI X Y, et al. Two-dimensional nanoscale  $MoS_2$  for thermal catalysis of dihydroxylammonium-5, 5'-bistetrazole-1, 1'-diolate (TKX-50) [J]. *J Therm Anal Calorim*, 2021, 143(4): 3003–3008.
- [63] ZHANG M, ZHAO F Q, YANG Y J, et al. The effect of rGO- $Fe_2O_3$  nanocomposites with spherical, hollow and fusiform microstructures on the thermal decomposition of TKX-50 [J]. *Journal of Physics & Chemistry of Solids*, 2021, 153: 109982.
- [64] 熊焱录, 郭效德, 李凤生. 化学镀法制备 HMX/Cu 复合粒子及其热分解特性的研究 [J]. *兵工学报*, 2014, 35(1): 35–41.
- XIONG Lang-lu, GUO Xiao-de, LI Feng-Sheng. Preparation method of HMX/Cu composite particles by electroless plating and their thermal decomposition characteristics [J]. *Acta Armamentarii*, 2014, 35(1): 35–41.
- [65] YAN Q L, ZHAO F Q, 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 & Combustion Science*, 2016, 57: 75–136.
- [66] JIN R R, YOU J G, ZHANG Q, et al. Preparation of Fe-doped graphitic carbon nitride with enhanced visible-light photocatalytic activity [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2014.30(9): 1706–1712.

## Preparation and Catalytic Performance of Fe Single-atom Catalysts Anchored on PC Carriers

YAO Ya-jing, DU Xi-feng, 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 efficient Burning rate catalyst (BRC), a key component for regulating solid propellant combustion performance, and to explore the role of single-atom catalysts, a Fe single-atom catalyst supported on porous carbon carrier (Fe-NC@PC) was designed and synthesized. The composition and morphology were thoroughly characterized by X-ray powder diffractometer (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), scanning electron microscope (SEM), transmission electron microscope (TEM), high-angle annular dark-field scanning transmission electron microscope (HADD-STEM) and X-ray absorption fine structure (XAFS). Moreover, the effect of Fe-NC@PC on thermal decomposition for energetic materials within solid propellant was investigated via thermogravimetric-differential scanning calorimetry (TG-DSC). Results show that Fe atoms in Fe-NC@PC were anchored on the carrier surface via Fe-N bonds with the loading amount of 0.98%. Upon the addition of 5% Fe-NC@PC, the thermal decomposition peak temperature of 1, 1-diamino-2, 2-dinitroethylene (FOX-7), cyclo-1, 3, 5, 7-tetramethylene-2, 4, 6, 8-tetranitramine (HMX), hexanitrohexaazaisowurtzitane (CL-20) and Dihydroxylammonium 5, 5'-bistetrazole-1, 1'-diolate (TKX-50) decreased by 34.6 °C, 9.4 °C, 6.3 °C and 27.9 °C, respectively, demonstrating clear catalytic effects. Additionally, the apparent activation energies were also altered.

**Key words:** Fe-based single-atom catalysts (Fe-NC@PC); Solid propellants; High explosives; Catalytic thermal decomposition

**CLC number:** TJ55; O64

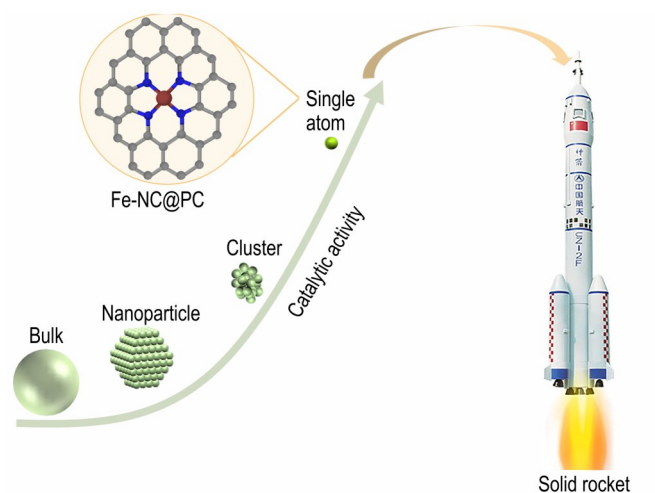
**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/CJEM2024248

Grant support: National Natural Science Foundation of China (22275169); Heilongjiang Provincial Natural Science Foundation of China (LH2021B006); Graduate Student Research Innovation Project in Shanxi Province (2023KY591)

(责编: 高毅)

图文摘要:



Fe-based single-atom catalysts (Fe-NC@PC) on PC carrier were successfully prepared by high-temperature calcination, and their effects on the thermal decomposition of FOX-7, HMX, CL-20, and TKX-50 were investigated. The Fe-NC@PC single-atom catalysts showed remarkable performance in promoting the thermal decomposition of energetic components with different chemical structures in solid propellants, especially TKX-50, which could reduce the initial decomposition temperature and peak temperature of exothermic peaks in the low-temperature stage.