

文章编号:1006-9941(2026)02-0198-17

## 含能材料热解机理分析与诊断技术进展

宋朝强,柴贵权,覃元,严启龙

(西北工业大学,固体火箭推进国家重点实验室,陕西西安710072)

**摘要:** 为深入理解含能材料热分解行为,本文综述了量子化学计算、分子动力学模拟、热分析联用表征以及光谱与结构表征等主要研究技术的应用进展,总结了其在反应路径识别、能量释放与结构演化表征方面的优势与局限。量子化学计算可解析反应势能面与初始键断裂过程,但受计算规模限制,主要适用于小分子体系;分子动力学模拟能够追踪原子运动与能量转移,适于分析典型分解路径,但时间尺度有限;热分析联用技术可同步获取热效应与气相产物信息,而对瞬态中间体的识别能力仍存在不足;光谱与结构表征技术可分析相变、键重排与价态变化等过程,但受分辨率约束,难以捕捉快速结构演化。通过对不同技术的比较分析,未来研究需加强理论模拟与原位高分辨实验的协同,结合机器学习势能函数、高通量计算与多尺度建模方法,推动含能材料热分解机理研究向多尺度耦合与可预测建模方向发展,以提升对复杂热分解行为的表征与预测能力。

**关键词:** 含能材料;热分解机理;理论模拟;热分析联用;光谱与结构表征

中图分类号: TJ55;V512

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2025251

### 0 引言

含能材料(Energetic Materials, EMs)是指能够在外界刺激下迅速释放大量化能特殊化合物的特殊化合物,广泛应用于推进剂、炸药及烟火剂等高能体系中<sup>[1]</sup>。含能材料的热分解过程不仅决定其热安全特性,同时也是燃烧与爆轰反应的始发阶段,其初始断键方式和反应路径对后续能量释放行为具有基础性影响。研究含能材料的热分解过程是理解其能量释放、燃烧爆轰以及热安全性能评定的关键环节,对揭示起爆机理、预测敏感性优化分子结构与配方设计具有重要的科学与工程意义。由于含能体系普遍具有强放热性、复杂的多相反应特征和非线性动力学行为,深入解析其热解机理一直是该领域的核心科学问题之一<sup>[2]</sup>。

早期研究主要依赖热重分析(TG)与差示扫描量热(DSC)等传统热分析手段,以获得宏观放热特征和

表观动力学参数。这些方法主要反映宏观热效应,但难以揭示分子层面的反应路径与中间体演化规律,无法全面反映凝聚相分解的微观机制<sup>[3]</sup>。随着理论模拟技术的发展,量子化学计算和分子动力学模拟逐渐成为研究含能材料分解反应的重要工具,可在电子与原子尺度上构建势能面、分析断键与成键过程,揭示其初始分解机理与能量转化路径<sup>[4-5]</sup>。同时,实验表征技术如热红联用技术(TG/DSC-FTIR)、热裂解气相色谱-质谱联用技术(Py-GC/MS)、光电离飞行时间质谱(PI-TOF-MS)等多技术联用手段能够实现热行为与气相产物的同步分析<sup>[6-8]</sup>,而原位X射线衍射(XRD)、原位傅里叶变换红外光谱(FTIR)、X射线光电子能谱(XPS)等光谱与结构表征技术则揭示了转晶、相变、化学键重排等微观过程<sup>[9-11]</sup>,使热解机理研究实现了从宏观到微观、从静态到动态的跨越。

尽管在理论与实验研究方面均取得了显著进展,但含能材料热解研究仍面临若干挑战。理论模拟在时间与空间尺度上与实验存在差距,难以同时兼顾体系复杂性与计算精度;实验表征的时空分辨率有限,对瞬态中间体的直接捕捉仍具困难。此外,不同研究方法在研究尺度和可观测信息上的差异,也在一定程度上制约了理论结果与实验数据的直接对比与统一理解。

收稿日期:2025-11-17;修回日期:2025-12-25

网络出版日期:2026-01-29

作者简介:宋朝强(2000-),男,博士研究生,主要从事含能材料改性研究。e-mail:songzq@mail.nwpu.edu.cn

通信联系人:严启龙(1983-),男,教授,博导,主要从事含能材料制备及表征研究。e-mail:qilongyan@nwpu.edu.cn

引用本文:宋朝强,柴贵权,覃元,等.含能材料热解机理分析与诊断技术进展[J].含能材料,2026,34(2):198-214.

SONG Zhao-qiang, CHAI Gui-quan, QIN Yuan, et al. Advances in Analytical and Diagnostic Techniques for Thermal Decomposition Mechanisms of Energetic Materials[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2026, 34(2):198-214.

近年来,多尺度建模、数据驱动与机器学习方法的兴起,以及原位高时空分辨表征技术的发展,正在为该领域注入新的研究动力<sup>[12]</sup>。机器学习势能函数能够在接近从头算精度的同时显著提高分子动力学模拟的时间与空间尺度,使复杂反应网络和多体相互作用的描述成为可能;高通量计算方法及自动化反应路径搜索技术的发展,加速了关键反应通道的筛选与机理特征提取过程,为构建具有普适性的反应模型奠定了基础。同时,高时空分辨原位表征技术的进步,使得对热分解初期瞬态中间体、快速键断裂过程及能量转移行为的实验观测逐步成为可能。上述方法的协同发展,正在推动含能材料热分解机理研究由以往侧重定性机理解析,逐步向理论—实验协同、多尺度耦合与可预测建模方向演进<sup>[13-15]</sup>。

基于上述分析,本文系统综述了含能材料热解机理研究中的主要理论模拟方法与实验表征技术,重点分析各类方法的原理、应用及局限性,讨论理论与实验协同研究的新趋势,并展望未来的发展方向。本文旨在为建立多尺度、可预测的含能材料热解模型提供系统的理论参考与技术支持。

## 1 理论模拟方法

在含能材料热解机理研究中,理论模拟方法为从分子与原子尺度解析反应过程提供了重要支撑。通过量子化学计算可获得反应势能面、关键过渡态及初始断键方式,为确定可能的初始分解路径提供理论依据;分子动力学模拟则能够在有限时间尺度内追踪体系的结构演化与反应过程,揭示反应路径及能量转移特征。上述方法在分解机理研究中具有不可替代的优势,是当前含能材料热解反应微观机理研究的重要理论基础。基于此,本章将重点综述量子化学计算与分子动力学模拟在含能材料热解机理研究中的应用进展。

### 1.1 量子化学计算

量子化学计算(Quantum Chemical Calculations)是一种基于分子电子结构理论的计算方法,通过求解体系的薛定谔方程获得化学键键能、反应势能面及过渡态信息,从而解析分解反应机理。该技术能够定量预测含能材料在分解过程中的活化能、反应热及中间体结构变化,为理解化学键断裂、分子重排及能量释放规律提供理论依据<sup>[4]</sup>。

在硝胺类含能化合物中,量子化学计算为揭示其初始分解机理与能量转化规律提供了理论支撑。研究

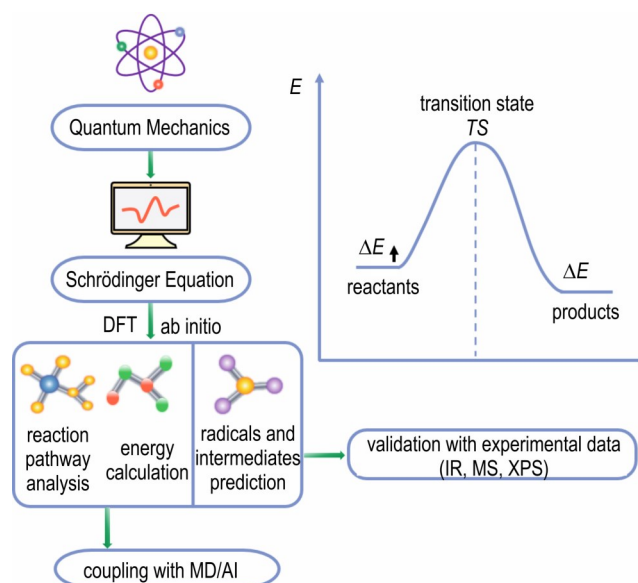


图1 量子化学计算在热分解机理研究中的原理与应用框架示意图

Fig.1 Principles and applications of quantum chemical calculations in thermal decomposition mechanism studies

表明RDX的热分解可沿N—NO<sub>2</sub>键均裂、连续HONO消除及协同环断裂等多条路径进行。其中,N—NO<sub>2</sub>键均裂能垒最低,可生成具有自由基特征的中间体RDR,为后续开环与氢迁移反应提供活化基础;HONO消除过程整体放热约150 kJ·mol<sup>-1</sup>,最终形成1,3,5-三嗪(TAZ)中间体,从而合理解释实验中HCN、NO等小分子产物的生成,而协同环断裂路径由于能垒较高,仅在高温条件下发生<sup>[16]</sup>。类似地,HMX的量子化学计算结果显示,其早期分解同样以N—NO<sub>2</sub>键均裂和HONO消除为主,并伴随一定比例的氧迁移反应。N—NO<sub>2</sub>键均裂生成的开链中间体在构型上与RDX分解生成的自由基类似,表明二者在分解起始机理上存在连续性;HONO消除是HMX体系中主要的能量释放来源,而氧迁移虽能垒较高,但为CH<sub>2</sub>O、N<sub>2</sub>O等含氧小分子的生成提供了合理路径<sup>[17]</sup>。总体来看,硝胺类含能化合物的热分解由多条反应路径协同控制,其中N—NO<sub>2</sub>键断裂与HONO消除占据主导地位,体现量子化学计算在研究硝胺类化合物初始分解路径与能量释放机制方面的可靠性。

对于高能量密度笼状化合物CL-20,量子化学计算揭示了其区别于单环硝胺的独特反应机理<sup>[18]</sup>。基于DFT势能面分析可知,其初始分解并非由N—NO<sub>2</sub>断裂或HONO消除主导,而是由笼状骨架的应变释放引发的片段裂解(strained-fragment elimination)启动,生成二硝基二氢吡嗪和二硝基甲脒胺等高能中间

体。随后,这些中间体进一步脱硝并缩合生成 $\text{NO}_2$ 、 $\text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}_2$ 与 $\text{HCN}$ 等气体产物。计算预测的特征离子峰( $m/z=132$ )与高分辨质谱结果一致,验证了应变驱动的裂解路径。该研究表明,量子化学计算能够准确刻画反应能垒与中间体结构,揭示实验难以直接观测的短寿命物种,为理解笼状硝胺的高能释放与结构稳定性提供了理论依据。

在研究芳香族多硝基化合物TNT的离子化分解机制时,量子化学计算揭示了TNT自由基离子在质谱条件下的主要分解路径<sup>[19]</sup>。基于DFT势能面分析,TNT正、负离子的分解均经过复杂的多步反应过程。对于负离子,失去羟基是主要的分解路径,生成的 $m/z=210$ 离子在热力学上最为稳定,而通过失去 $\text{NO}$ 形成 $m/z=197$ 离子的反应则需要更高的能量,解释了实验中峰强的差异;对于正离子,失去羟基也是主要分解路径,并与实验中 $m/z=210$ 峰的强度一致。此外,计算显示TNT自由基离子的分解过程在较低温度下快速进行,特别是羟基脱除反应,这对于该物质的快速检测和理解其起爆机制具有重要意义。此研究提供了芳香族含能化合物在质谱分析中的分解路径的量子化学视角,为相关含能材料的检测与分析提供了理论支持。

在量子化学计算中,模型选取与理论层次对结果的可靠性至关重要。含能材料通常具有多硝基结构和复杂的分子间作用,因此在几何优化与能量计算中需选用合适的基组与泛函,并结合零点能与热校正进行修正。对于反应路径分析,应通过内禀反应坐标验证过渡态的合理性,以确保势能面连续性。在计算过程中还需注意溶剂效应、分子聚集及晶体环境对能垒的影响,可采用隐式溶剂模型或周期性边界条件进行补偿。能量分解分析与自然键轨道分析有助于解释电子转移与键断裂行为。对于热分解机理研究,结合振动频率分析与反应速率常数计算可实现从静态能量面到动力学行为的量化关联<sup>[17]</sup>。

量子化学计算的优势在于可从电子结构层面揭示含能材料热分解的本质过程。该方法能定量比较不同反应路径的能垒与反应热,确定初始断键位置、过渡态结构及能量释放规律<sup>[16]</sup>。相比实验手段,量化计算可在原子尺度上追踪分解通道演化,结合自然键轨道与能量分解分析,可深入解析电子转移与能量耦合机制,为含能体系的结构设计与敏感性调控提供理论支撑。然而,该方法也存在一定局限。高层次从头计算量大,而密度泛函理论虽效率高但能量预测受泛函选择影响。实际热解过程中的多分子碰撞、非绝热效应及凝

聚相作用在静态计算中难以全面体现,因此结果需结合分子动力学模拟或原位实验进行验证。

近年来,随着机器学习方法在计算化学领域的快速发展,基于量子化学计算数据构建的机器学习势能模型逐渐成为势能面研究的重要发展方向。该类方法以密度泛函理论等第一性原理计算获得的能量、原子受力和结构信息作为训练数据,通过数据驱动方式对高维势能面进行近似重建,从而在保持接近量子化学计算精度的同时显著降低计算成本<sup>[13]</sup>。

总体而言,量子化学计算已成为解析含能材料热分解机理的重要理论工具。未来,结合高精度泛函、从头算分子动力学及机器学习势能面等多尺度方法,可进一步提升对复杂反应体系的描述能力。量化计算与实验数据的协同融合,将为构建含能材料的“结构-能量-反应”关联模型提供坚实的理论支撑。

## 1.2 分子动力学模拟

尽管量子化学计算在揭示含能材料热分解反应机理方面具有不可替代的优势,然而,其在体系规模和时间尺度上的限制,使得对复杂含能体系及多体协同反应过程的直接模拟仍存在困难。相较于量子化学计算,分子动力学模拟能够处理更大尺度的体系并覆盖更长的时间范围,从而在原子尺度上动态描述含能材料热分解过程中结构演化、能量转移及反应路径的整体特征。

分子动力学(Molecular Dynamics, MD)模拟是一种基于经典力学原理,通过数值积分牛顿运动方程以追踪原子和分子随时间演化的计算方法。该技术能够在原子尺度上刻画反应体系的结构演变、能量转化与化学键断裂过程,是连接量子化学与宏观热分解行为的重要桥梁。对于含能材料而言,分子动力学模拟可在受控温度与压力条件下再现实验难以捕捉的早期分解与相变过程,揭示反应路径、产物分布及分子间相互作用的动态特征<sup>[5]</sup>。

在高能密度化合物CL-20的热分解研究中,MD模拟揭示了其反应机理与能量释放特征<sup>[20]</sup>。结果表明,CL-20的初始分解以 $\text{N}-\text{NO}_2$ 键均裂和 $\text{C}-\text{N}$ 键断裂为主导,其中 $\text{N}-\text{NO}_2$ 键断裂能垒最低,是体系中最易发生的起始反应。随着温度升高,分子经历环开裂与氮氧基团脱除,并在低温阶段出现 $\text{NO}_2$ 夺氧的双分子路径,体现出氧迁移反应在热解过程中的重要作用。反应中间体主要包括碳碎片及多种含氮杂环,其中吡嗪及其衍生物热稳定性最高,是CL-20分解后期的重要特征。产物分布显示, $\text{N}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}_2$ 和 $\text{H}_2$ 为主要气

相产物,且与实验结果高度一致,验证了模拟的可靠性。该研究构建了从键断裂到终产物形成的反应网络,揭示了CL-20分解过程中的脱硝与环开裂规律,体现出MD模拟在刻画含能体系多阶段反应与能量转化机制方面的优势。

在硝胺类含能化合物HMX的热分解研究中,MD模拟为阐明界面作用与热稳定性调控机理提供了重要理论依据<sup>[21]</sup>。模拟结果表明,HMX的初始分解以N—NO<sub>2</sub>键均裂为主,而与石墨烯(Gr)复合后,界面吸附与空间位阻效应显著改变了反应动力学过程。不同晶面上分解速率表现出明显的各向异性,其中(0 1 0)晶面最活跃,而石墨烯的引入有效抑制了该晶面的反应活性,体现出显著的钝感化效应。在高温条件(3000 K)下,Gr表面的C原子可与HMX分解生成的中间体发生反应,形成C=O、C—OH与C—CO等化学键,进而延缓自由基链反应的传播并降低局部能量释放速率。该研究揭示了HMX/Gr复合体系中的界面调控机制,体现出MD模拟在解析复合含能体系热解行为与钝感化机理中的独特优势。

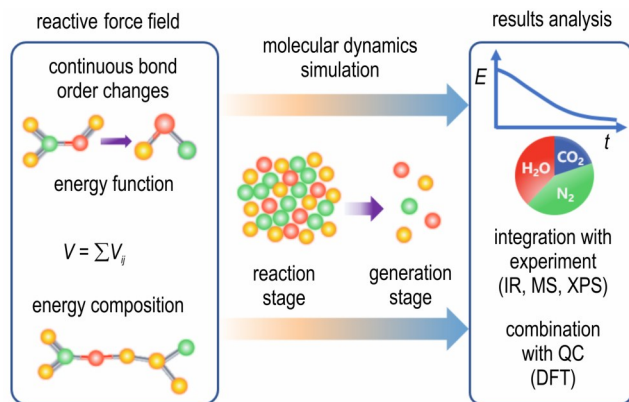


图2 反应力场分子动力学在热分解机理研究中的原理与应用示意图

Fig.2 Principles and applications of reactive force field molecular dynamics in thermal decomposition mechanism studies

在复合推进剂体系的热分解研究中,MD模拟为理解多组分间的相互作用与能量释放特征提供了重要理论支撑。在RDX/HTPB/Al体系中,ReaxFF反应力场模拟结果表明,RDX的初始分解由N—NO<sub>2</sub>键断裂主导,生成C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>N<sub>5</sub>O<sub>4</sub>与NO<sub>2</sub>等中间体;随着反应进行,体系逐步生成N<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、CO<sub>2</sub>等小分子气体。与纯RDX相比,复合体系中Al与H<sub>2</sub>O发生反应生成H<sub>2</sub>,使最终产物以N<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>为主,表明金属组分在促进气体生成与能量释放方面具有显著作用<sup>[22]</sup>。该研究揭示了RDX/HTPB/Al体系在热分解过程中经历的多阶段

反应序列,展现了MD模拟在揭示复合含能体系化学耦合与能量释放机制方面的潜力。

在低敏含能化合物FOX-7的高压冲击响应研究中,MD模拟进一步揭示了其晶面各向异性与分解机理之间的内在联系<sup>[23]</sup>。研究表明,FOX-7的(0 1 0)晶面压缩性高于(1 0 0)晶面,并在约10 GPa时发生 $\alpha \rightarrow \epsilon$ 相变。当冲击压力超过40 GPa时,FOX-7开始分解,经历氢迁移、二聚反应与C—NO<sub>2</sub>键断裂三个阶段,最终生成H<sub>2</sub>O与N<sub>2</sub>等稳定小分子产物。其中,(0 1 0)面的冲击分解主要以分子内氢转移为主,而(1 0 0)面则以分子间二聚化反应为主,体现出明显的晶面依赖性。与热分解不同,冲击诱导分解更易形成碳簇结构,体现出聚合与脱氮并行的特征。值得注意的是,(1 0 0)晶面反应速率明显快于(0 1 0)晶面,显示出结构取向对敏感性的显著影响。该研究从原子尺度揭示了FOX-7在高压冲击下的反应演化规律,体现出MD模拟在解析冲击诱导反应机制中的应用价值。

在笼状高能含能材料CL-20及其共晶体系的热分解研究中,基于机器学习势能函数的分子动力学模拟为揭示复杂反应网络与稳定性调控机理提供了新的研究手段。通过以密度泛函理论计算结果为训练数据,构建了针对 $\beta$ -CL-20及CL-20/TNT共晶体系的神经网络势能面,并在此基础上开展了反应分子动力学模拟<sup>[24]</sup>。结果表明,纯CL-20的初始分解以N—NO<sub>2</sub>键断裂为主,而在CL-20/TNT共晶体系中,该初始反应路径虽保持一致,但其发生速率明显降低。TNT分子在共晶体系中通过形成多重分子间氢键及非共价相互作用,有效缓冲了由NO<sub>2</sub>等活性中间体触发的自由基链式反应,从而显著提高体系的热稳定性。进一步的动力学分析显示,在相同升温条件下,共晶体系的分解起始温度高于纯CL-20,且NO<sub>2</sub>生成速率与N<sub>2</sub>产率均明显降低,体现出能量释放过程的延缓特征。该研究从分子尺度揭示了CL-20及其共晶体系热分解过程中反应路径与动力学行为的变化特征,充分展示了基于机器学习势函数的分子动力学方法在解析含能材料热解行为及稳定化设计中的独特优势。

在模拟实践中,需根据体系特征与研究目标合理选择反应力场(如ReaxFF、COMPASS、AIREBO等)与积分步长,以确保能量守恒与化学反应精度。通常,ReaxFF力场能够实现化学键的自发断裂与重组,适用于含能材料等强反应体系;而COMPASS或AIREBO等力场则多用于分子间相互作用及界面效应研究。温度控制常采用Nosé-Hoover或Berendsen热浴算法,

以维持系统在目标热力学条件下的稳定演化。数据分析时,应结合键连接矩阵与原子轨迹文件计算键断裂速率、产物生成速率及反应网络拓扑;通过对不同温度下生成物分布的拟合,可提取反应级数与表观活化能等动力学参数<sup>[22]</sup>。此外,为确保结果可比性,通常需多次独立模拟取平均,以降低初始速度随机性的影响。

分子动力学模拟的优势在于可实时追踪化学键的形成与断裂,直观反映体系的分解动力学过程。相较于量子化学计算,MD能处理更大体系与更长时间尺度,适合研究复杂含能晶体、复合推进剂及多组分界面反应<sup>[21]</sup>。然而,该方法仍存在力场精度与时间尺度受限的问题:经验势函数可能无法完全描述极端条件下的电荷转移或量子效应,而纳秒级模拟时间不足以覆盖实验中微秒级的分解演化。此外,模拟结果对初始构型与边界条件敏感,需与实验结果(如TG-FTIR、MS或XPS)结合验证。

总体而言,分子动力学模拟作为连接微观反应过程与宏观性能的重要计算手段,已成为含能材料热分解研究中的关键工具。相较于量子化学计算(主要用于研究初始分解机理的),基于反应力场的分子动力学方法更适用于复杂配方体系中多反应路径条件下的动力学行为研究,且通常需与实验表征相结合开展多尺度分析。未来,在量子化学计算提供高精度数据支撑的基础上,引入机器学习势能模型并结合多尺度耦合模拟方法,有望在保证精度的同时提高模拟尺度,为新型高性能、低敏感性含能材料的设计提供理论支撑。

## 2 热分析联用表征

尽管理论计算可从微观尺度揭示含能材料的初始分解路径,但其实际热分解过程通常涉及多步反应、能量释放及复杂中间体的演化,仅依赖理论模拟难以全面反映真实的分解行为。因此,有必要引入实验手段对热分解过程进行动态表征与机理验证。本章重点综述热分析及其联用技术在含能材料热解机理研究中的应用进展,强调其在反应阶段划分和气相产物识别中的作用。

### 2.1 TG/DSC-FTIR 联用技术

热红联用技术(TG/DSC-FTIR)是一种结合热重/差示扫描量热与红外光谱同步采集的综合表征方法,可在升温过程中同时获取样品的质量、热效应及气相

产物信息,实现热行为与化学反应的协同解析。对于含能材料而言,TG/DSC-FTIR可在受控升温条件下追踪分解反应的能量释放与产物演化,揭示气相生成与化学键断裂之间的耦合关系,为热分解机理的动态表征提供实验支撑<sup>[6]</sup>。

在热分析与红外联用研究中,TG/DSC-FTIR技术能够同步捕捉热效应与气相产物生成过程,揭示不同反应阶段的键断裂与官能团转化特征。在硝化棉气凝胶(NC aerogel)的热分解研究中,该技术揭示了材料的多阶段分解行为<sup>[25]</sup>。热分析结果显示,NC气凝胶的最大失重速率温度和放热峰温分别为201.5℃和197.8℃,较未处理的NC分别降低约8℃和11℃,该变化归因于NC气凝胶的多孔结构及氨基甲酸酯键(—NHCOO—)的预分解(生成—NCO结构)。FTIR光谱在180~240℃范围内出现CO<sub>2</sub>、CO、CH<sub>2</sub>O、NO<sub>2</sub>、NO、N<sub>2</sub>O等特征吸收峰,与TG失重和DSC放热区间严格对应,表明—O—NO<sub>2</sub>键和C—O—C键的逐步断裂是气相产物生成的主控步骤。

在硝胺类含能化合物中,TG-DSC-FTIR同样能够揭示分解前相态变化与化学反应的关联。RDX在约205℃出现明显吸热峰,对应晶体熔融,随后迅速进入放热分解阶段(主峰约248℃);而HMX则在193~199℃发生β→δ固-固相变,并于约280℃发生熔融吸热过程,随后在约285℃达到放热峰值。与RDX熔融后均相分解不同,HMX的热分解在固-液并行阶段进行,呈现典型的“分解-熔融”特征<sup>[26-27]</sup>。FTIR光谱显示,二者分解的主要气相产物包括N<sub>2</sub>O、NO、CH<sub>2</sub>O、CO、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O和HCN,说明反应过程中伴随含氮与含氧中间体的生成<sup>[28-29]</sup>。由此可见,TG-DSC-FTIR技术能够同时追踪熔融、转晶等物理变化及键断裂反应,为揭示硝胺类材料的相变诱导分解机理提供了重要依据。

在推进剂型复合体系中,TG-FTIR联合表征揭示了HTPB/AP与HTPB/HMX的典型双阶段分解特征<sup>[30]</sup>。HTPB/AP体系在低温阶段经历缓慢分解与相互反应,高温阶段则伴随强烈的放热与氧化性气体(O<sub>2</sub>、HClO<sub>4</sub>、HClO<sub>3</sub>)的生成;HTPB/HMX体系则由HMX分解引发HTPB裂解,分解温区更低,总失重约85%。FTIR光谱显示,HTPB/AP体系主要生成CO<sub>2</sub>、CO、CH<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、NH<sub>3</sub>、HCN、H<sub>2</sub>O等气体,而HTPB/HMX体系则生成N<sub>2</sub>O、CO<sub>2</sub>、NO等气体,反映出氧化还原反应活性与气相生成途径的差异。该结果说明TG-FTIR能够揭示氧化剂-燃料体系中反应物间的热

分解耦合关系,为多组分含能材料反应动力学的解析提供实验支撑。

对于高热稳定的芳香族含能化合物, TG-FTIR 技术同样展现出独特优势。TATB 与 DATB 的热分析结果表明, DATB 于约 286.3 °C 出现明显的熔融吸热峰, 而 TATB 未见熔融现象, 源于其分子间氢键的增强效应。两者的 DSC 峰温分别为 345.3 °C 与 375.2 °C, 表

明 TATB 具有更高的热稳定性。FTIR 光谱显示, 二者主要气相产物为 NO、HCN、CO<sub>2</sub> 和 CO, 其中 NO 最先出现, 表明初始阶段发生脱硝反应。结合 TG-FTIR 数据可知, TATB 和 DATB 的分解初始阶段均经历相邻—NO<sub>2</sub> 与—NH<sub>2</sub> 的环化反应, 生成苯并呋咱类中间体, 随后该中间体解离生成 NO、HCN、CO 等气体, 同时形成富碳凝聚相残留<sup>[31]</sup>。

表 1 含能材料在 TG/DSC-FTIR 条件下的热分解特征温度与主要气相产物

Table 1 Thermal decomposition characteristic temperature and main gas-phase products of EMs (TG/DSC-FTIR)

energetic compounds	thermal decomposition characteristic temperature / °C	main gas-phase products	references
NC (raw material)	$T_p$ : 209.9 *; 209.2 **	CO <sub>2</sub> , CO, CH <sub>2</sub> O, NO <sub>2</sub> , NO, N <sub>2</sub> O	[25]
NC (aerogel)	$T_p$ : 201.5 *; 197.8 **		
RDX	205 (melting); $T_p$ : 248 **	N <sub>2</sub> O, NO, CH <sub>2</sub> O, CO, CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O, HCN	[26][28]
HMX	193-199 ( $\beta \rightarrow \delta$ polymorphic transition); 280 (melting); $T_p$ : 285 **	N <sub>2</sub> O, NO, NO <sub>2</sub> , CH <sub>2</sub> O, HCN, CO, N <sub>2</sub> , HCNO, CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O	[27][29]
TATB	$T_p$ : 375.2 **	NO, HCN, CO <sub>2</sub> , CO	[31]
DATB	$T_p$ : 286.3 (melting); 345.3 **	NO, HCN, CO <sub>2</sub> , CO	
AP (raw material)	$T_p$ : 245 (melting and polymorphic transition)		
AP (raw material)	331 ** (LTD); 430 ** (HTD)	N <sub>2</sub> O, NO <sub>2</sub> , NO, H <sub>2</sub> O, HCl	[32]
HM-AP	$T_p$ : 307 **		

Note:  $T_p$ , peak temperature; \*, DTG data; \*\*, DSC data; LTD, low temperature decomposition; HTD, high temperature decomposition.

在氧化剂类体系中, TG-DSC-FTIR 技术揭示了结构调控对热分解行为的显著影响。原料 AP 的 DSC 曲线具有三个特征峰, 分别对应于约 245 °C 的熔融转晶峰(低温斜方晶  $\rightarrow$  高温立方晶)以及 331 °C 和 430 °C 的低温与高温分解放热峰。而分级结构空心微球 AP (HM-AP) 仅呈现单一尖锐放热峰(约 307 °C), 较原料 AP 的高温分解峰提前约 120 °C, 且放热量提升约 7 倍, 表明空心微球结构显著改善了热传导与气体扩散条件, 加速了分解反应进程。TG-FTIR 同步检测显示, HM-AP 的主要气相产物包括 N<sub>2</sub>O、NO<sub>2</sub>、NO、H<sub>2</sub>O 和 HCl 等, 其中 N<sub>2</sub>O 与 NO<sub>2</sub> 吸收峰在更低温度出现且峰强增强, 表明分解过程更加集中迅速<sup>[32]</sup>。热分解产物的释放顺序与 DSC 放热峰在时间上高度对应, 表明 TG-DSC-FTIR 技术能够同步解析热效应与气相生成过程, 为理解氧化剂材料的结构-反应协同机制提供了关键依据。

在实验操作中, 热红联用测试需严格控制升温速率与气体流量, 以确保热解产物的及时转移与谱信号的同步采集。常用升温速率为 5~10 °C·min<sup>-1</sup>, 载气 (N<sub>2</sub> 或 Ar) 流量维持在 20~50 mL·min<sup>-1</sup>, 以避免产物积聚或二次反应。为防止冷凝, FTIR 传输管线需保持

约 200 °C 的恒温。样品应干燥、研磨均匀并均匀铺放, 以减少热传导不均。数据解析时应校准 TG-DSC 与 FTIR 信号的时间基线, 结合 DSC 放热峰面积与特征气体(如 CO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>O)峰强, 可建立“热效应-气体生成速率”的对应关系<sup>[28]</sup>。对于多峰重叠的复杂体系, 可采用高斯或洛伦兹拟合分解谱带, 以实现气相产物的定量跟踪。

热红联用技术的主要优势在于热效应与化学变化的同步性。该方法能够同时获得热分解过程中的质量损失、放热行为与气相产物信息, 实现多阶段反应的定量划分。对于含能材料等复杂体系, TG/DSC-FTIR 能够清晰识别不同官能团(—NO<sub>2</sub>、—C—O—C—、—NH<sub>2</sub> 等)的断裂顺序, 揭示反应阶段间的耦合关系<sup>[31]</sup>。但其局限性在于红外检测对气体浓度和吸收强度依赖性, 低浓度或弱吸收基团(如 N<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>)难以被准确识别; 同时, 气体传输滞后、冷凝及谱峰重叠可能导致信号失真。此外, TG-FTIR 主要反映气相演化, 对于固相残留结构变化的敏感性不足, 通常需结合 XRD 或 XPS 等技术进行补充分析。因此, 在含能材料热解机理研究中, TG/DSC-FTIR 常作为热行为与气相反应的基础表征手段, 并与原位 XRD 获取的晶体结构演化信息及

XPS提供的表面价态变化相结合,从而实现从分解过程由气相到凝聚相、由化学键到晶体结构的多层次解析。

在多联用体系中,TG/DSC-FTIR与TG-MS技术在功能上具有显著互补性。前者能够直接识别官能团振动特征,适用于分析含氧、含氮化学键的断裂与产物生成行为;而后者依托质荷比分辨原理,对红外吸收弱或无吸收特征的气体(如 $N_2$ 、 $CO$ 、 $H_2$ 、 $CH_4$ 等)具有更高灵敏度与分辨率<sup>[6]</sup>。两者结合可实现热效应、官能团演化与气体分子组成的同步解析,从而在热分解的定量分析与机理判定方面获得更全面的谱学信息。这种“热-红-质”协同分析模式,已成为构建含能材料热分解多维诊断体系的重要方向。

总体而言,TG/DSC-FTIR技术在含能材料热分解研究中具有重要作用。随着高灵敏探测器与快速气体传输系统的发展,TG-DSC-FTIR的时间分辨率与检测精度将进一步提升,并可结合同步辐射红外等技术,实现分解过程的多尺度协同表征。

## 2.2 Py-GC/MS技术

热裂解气相色谱-质谱联用技术(Py-GC/MS)是一种将快速热裂解与气相分离、质谱检测相结合的综合分析方法。该技术通过在惰性气氛下瞬时加热样品(通常 $400\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$ ),促使其发生裂解,并对生成的气相或半挥发性产物进行分离与定性分析<sup>[7]</sup>。对于含能材料,Py-GC/MS能在模拟热分解早期环境下捕捉短寿命中间体,揭示化学键断裂顺序及主要反应通道。与TG-FTIR等气相表征手段相比,其在复杂体系中具有更高的组分分辨率,为阐明热分解机理和结构-反应关系提供重要依据。

在硝胺类高能化合物的热裂解研究中,Py-GC/MS技术在气相中间体识别与分解路径解析方面具有显著优势。Naik等利用Py-GC/MS在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 下对CL-20进行快速裂解,发现主要特征离子为 $m/z=81(C_4H_5N_2^+)$ 与 $m/z=96(C_4H_4N_2O^+)$ ,对应于吡嗪及N-氧吡嗪碎片,表明分解早期由N— $NO_2$ 与C—N键断裂主导。低分子量气体 $N_2$ 、 $N_2O$ 、 $HCN$ 、 $CO_2$ 等的生成表明氮氧基团脱离与氧化物生成同步进行。结合DFT模拟结果推测,CL-20的分解经历“脱硝基-开环-重排”多步反应,最终形成稳定的吡嗪类结构<sup>[33]</sup>。该结果表明,Py-GC/MS能够有效解析笼状硝胺化合物在高温条件下的多阶段分解机理,尤其在识别短寿命中间体与验证骨架稳定性方面具有独特优势。

在研究含能晶体的热分解机理时,Py-GC/MS技

术能够揭示复杂体系中间体演化与产物相互作用。对于经二维高氮聚合物(TAGP)插层改性的HMX(qy-HMX),Py-GC/MS分析显示其主要热裂解路径与 $\beta$ -HMX基本一致,均以N— $NO_2$ 和C—N键裂解为主,但气相产物的相对比例发生显著变化。实验表明,在 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 时, $HCN$ 、 $NH_3$ 与 $H_2O$ 的生成量明显增加,而 $CO_2$ 与 $NO_2$ 含量降低,表明TAGP分解产物与HMX次级产物间存在协同反应,如 $NH_3$ 与 $NO_2$ 反应生成 $N_2$ 与 $H_2O$ <sup>[34]</sup>。该结果说明,Py-GC/MS不仅能够识别复合含能体系中的短寿命中间体,还能揭示组分间的化学耦合效应,为理解结构约束与化学稳定化机理提供重要依据。

对于含能高分子体系,Py-GC/MS同样展现出在解析化学组成与裂解路径方面的优势。在硝化棉(NC)的热分解研究中,Py-GC/MS技术揭示了氮含量对气相产物组成与反应路径的影响<sup>[35]</sup>。结果表明,主要裂解产物包括 $NO$ 、 $NO_2$ 、 $CO$ 、 $CO_2$ 、 $HCHO$ 、 $HCOOH$ 和 $HCN$ ,其中 $NO$ 是主要的氮氧化物。随着氮含量升高,轻质气体与含氮有机碎片比例显著增加,表明高氮样品经历了更深度的裂解过程,分解反应更加彻底。与此同时,检测到多种含苯环芳香族与杂环化合物,其形成源于主链中六元含氧杂环结构的热裂解、开环及氧桥断裂后发生的脱氢环化与芳构化重排,表明氮含量升高促进了多类型芳香化重组的发生。总体而言,Py-GC/MS技术能够从分子层面解析氮含量对硝化棉热裂解路径及中间体演化的影响,为揭示含能高分子材料中碳链重排与芳香化机制提供了重要实验依据。

此外,在多组分复合体系中,Py-GC/MS技术进一步体现了对组分间化学协同效应的识别能力。当HMX与低敏组分LLM-105形成共颗粒后,体系主要生成 $NO$ 、 $N_2O$ 、 $HCN$ 、 $CO_2$ 与 $H_2O$ 等小分子气体,说明其分解过程仍以N— $NO_2$ 与C—N键断裂为主,但气相产物分布发生变化。 $HCN$ 峰强度增加推测LLM-105分子中的氨基( $-NH_2$ )可与 $NO_2$ 自由基反应生成 $NH_2NO_2$ 中间体,并进一步分解为 $N_2$ 和 $H_2O$ <sup>[36]</sup>。该研究表明,Py-GC/MS技术在解析复合含能材料中的化学协同效应与分解路径调控方面具有独特优势。

在Py-GC/MS实验中,需严格控制裂解温度及气体流速等,以确保产物代表性与分析准确性。通常裂解温度设置在 $400\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$ ,以模拟含能材料热分解的快速反应环境。载气(常为高纯 $He$ 或 $N_2$ )流量维持在 $0.5\sim 1.0\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ,以保证产物及时传输并避免二次反应。样品质量一般控制在 $0.1\sim 1.0\text{ mg}$ ,以防止裂解

不完全或信号饱和。数据解析时,应根据气相色谱保留时间与质谱特征离子峰对产物进行识别与定量分析。常见裂解产物包括 $\text{NO}_2$ 、 $\text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{CH}_2\text{O}$ 、 $\text{HCN}$ 等,其特征离子( $m/z=44$ 、 $30$ 、 $27$ 等)可作为主要判据。通过不同裂解温度下产物分布的变化,可反推出特定化学键(如 $\text{N}-\text{NO}_2$ 、 $\text{C}-\text{N}$ 、 $\text{C}-\text{O}$ )的断裂顺序与反应路径。结合裂解曲线与离子强度随温度变化,可进一步构建热分解的阶段模型,实现对含能体系初始分解机理的定量分析<sup>[33]</sup>。

Py-GC/MS的主要优势在于其高灵敏度与组分分辨能力。相较于TG-FTIR等技术,它能够解析分解过程中生成的多种中间体与痕量气体,特别适用于识别短寿命或复杂结构碎片。此外,该方法可在准原位条件下追踪裂解产物的演化,直接揭示官能团裂解顺序与多通道反应特征,为机理研究提供精细的分子结构证据。然而,Py-GC/MS的局限性在于裂解条件与真实热分解环境存在差异。快速升温可能诱发非平衡反应,导致高温次级裂解或产物重排;同时,该技术主要检测气相与半挥发性产物,对固相残留结构信息反映有限。产物定量亦易受色谱分离效率、离子化效率及峰重叠影响。因此,Py-GC/MS结果通常需与TG-FTIR、XPS等技术联用,以实现气-固相信息的互补验证<sup>[37]</sup>。

总体而言,Py-GC/MS技术在含能材料热解机理研究中具有独特优势。高温裂解装置、快速进样系统与高分辨质谱的发展,将进一步提升该技术的时间分辨率与定量精度,有望实现对含能材料热分解全过程的精确追踪与反应路径重构,为构建多尺度反应动力学模型提供关键实验依据。

### 2.3 光电离飞行时间质谱

光电离飞行时间质谱(Photoionization Time-of-Flight Mass Spectrometry, PI-TOF-MS)是一种结合真空紫外光电离与飞行时间质谱的高时间分辨气相分析技术。样品经受控热解或激光诱导解吸后,生成的中性分子被真空紫外光子温和电离,不发生明显碎裂;随后离子在同一加速电压下根据质荷比( $m/z$ )差异实现分离,通过飞行时间测定获得质量信息<sup>[8]</sup>。

在硝胺类含能化合物的热分解研究中,PI-TOF-MS技术能够在毫秒尺度内实现中间体的实时捕捉,为解析反应早期的分解通道提供直接证据。研究表明,RDX的初始分解过程存在HONO消除、OH消除、 $\text{NO}_2$ 消除、NO消除与O消除等多条竞争反应路径。低压条件下反应以单分子脱除为主,其中HONO消除占主导,并伴随少量的脱OH与脱NO路径;而在

常压条件下,脱 $\text{NO}_2$ 与O消除路径显著增强,同时检测到聚合性中间体(如 $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2$ 、 $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_4$ 等),表明自由基耦合与双分子重组在常压环境中具有重要作用。该结果揭示了RDX初始分解路径对环境压力的依赖性,并首次实验证实了脱OH与O消除路径的存在<sup>[38]</sup>。

与RDX相比,HMX分子结构更为对称,其分解亦呈现多路径并行特征。PI-TOF-MS结果显示<sup>[39]</sup>,其初始分解主要由HONO消除与 $\text{N}-\text{NO}_2$ 键断裂主导,并可沿分子对称轴裂解生成中间体INT148。同时检测到多个C-N杂环碎片(如 $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3$ 、 $\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_3$ ),说明分解过程中伴随环收缩与链裂解等结构重排过程。随着反应的推进,产物逐渐富碳并生成含氮多环芳烃,体现出碳骨架增长与芳香化重排行为。气相产物分析显示, $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{HCN}$ 、 $\text{NO}$ 、 $\text{N}_2\text{O}$ 与 $\text{NO}_2$ 等小分子与FTIR检测结果高度一致,同时还检测到 $\text{NH}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{NH}$ 与 $\text{CH}_2\text{N}_2$ 等直接环开裂产物。值得注意的是,NO的信号强度最高,表明其为HMX热解的主要初级气体产物,而非 $\text{NO}_2$ 。该结果表明,PI-TOF-MS技术能够在时间与结构两个层面同步解析含能分子的早期脱硝与骨架演化,为构建硝胺类化合物的多通道分解模型提供了重要实验依据。

在低敏杂环含能化合物NTO的热分解研究中,PI-TOF-MS结合分子动力学模拟在揭示初始反应路径与气相产物演化方面展现出显著优势<sup>[40]</sup>。实验结果表明,主要分解产物包括 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{HN}_2$ 、 $\text{NO}$ 与 $\text{CO}_2$ 等,其中 $\text{N}_2$ 与 $\text{H}_2\text{N}_2$ 信号最强,表明脱氮过程在整体反应中占据主导地位。未检测到 $\text{NO}_2$ 或HONO等初级产物,说明NTO的初始分解并非由 $\text{C}-\text{NO}_2$ 键断裂触发,而是经由直接开环与氢迁移过程启动。分子动力学模拟进一步验证了该机理,揭示NTO在热刺激下经历开环、氢迁移及多通道脱氮反应的协同演化。总体而言,PI-TOF-MS技术能够在毫秒尺度上实现短寿命中间体的实时捕捉,并结合理论计算精确解析反应通道,为阐明低敏含能化合物的初始脱硝与氢迁移机理提供了关键实验依据。

与NTO类似,低敏炸药FOX-7在热分解过程中亦表现出以脱硝为主导的多阶段反应特征。PI-TOF-MS结果显示<sup>[41]</sup>,其特征离子包括 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{NO}$ 和 $\text{NO}_2$ ,其中 $\text{NO}_2$ 早于NO出现,表明分解过程由 $\text{C}-\text{NO}_2$ 键断裂启动。检测到的中间体 $(\text{NH}_2)\text{C}=\text{C}=\text{O}$ 与 $(\text{NH}_2)_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$ 进一步说明脱硝后伴随羰基形成与胺基迁移反应。分子动力学模拟结果表明,FOX-7的分解经历 $\text{C}-\text{NO}_2$ 键断裂、过渡态重排生成 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}-\text{NO}$ 裂解以及脱

NH<sub>2</sub>、H等多步过程,最终生成N<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub>、CO<sub>2</sub>等稳定产物。整体结果表明,FOX-7的热分解以脱硝与胺基迁移协同驱动,体现出PI-TOF-MS技术在识别短寿命中间体与验证初始反应通道方面的独特优势。

在实验操作中,PI-TOF-MS对热源特性与电离条件要求较高。通常采用惰性气氛下的快速升温(10<sup>3</sup>~10<sup>6</sup> °C·s<sup>-1</sup>)以抑制二次反应或氧化干扰;电离光源多为真空紫外(VUV,典型波长70~180 nm)或氙灯连续光,电离能量控制在7~18 eV范围,以保证中间体分子完整检测<sup>[8]</sup>。飞行时间-质量对应关系需经精确校准,离子峰的相对强度与时间分布可用于分析化学键能差异与中间体稳定性。若与TG、DSC或红外信号同步采集,可建立“温度-离子-结构”对应关系,实现热分解路径的动态可视化。

PI-TOF-MS的显著优势在于其软电离与超高时间分辨的结合:一方面避免高能电离造成的过度碎裂,保留分子离子信息;另一方面可在瞬态过程中实时识别反应中间体。该技术尤其适用于研究含能化合物在快速加热、激光诱导或冲击条件下的早期分解行为<sup>[8]</sup>。与GC/MS或TG-FTIR相比,PI-TOF-MS在解析非稳态反应、竞争通道与多路径动力学方面具有独特优势。然而,该技术也存在一定局限性:信号强度易受样品量及离子化截面影响,低浓度组分检测灵敏度有限;此外,PI-TOF-MS通常仅反映气相过程,对凝聚相结构变化不敏感,因此在复杂体系研究中常与FTIR、XRD或同步辐射表征结合使用。

总体来看,PI-TOF-MS依托软电离与毫秒级时间分辨能力,在揭示含能材料热分解初期的键断裂序列、瞬态中间体及竞争反应通道方面具有显著优势;而Py-GC/MS更适用于在高温条件下解析热分解的整体路径及相对稳定的中间体和终产物组成。二者在电离方式、时间分辨率及信息侧重点上的差异,使其在含能材料热解研究中形成良好的互补关系。未来,结合分子动力学模拟与多技术联用手段,有望实现从初始键断裂到最终产物生成的全过程追踪,为构建含能材料热分解的多尺度反应模型提供更加坚实的实验支撑。

### 3 光谱与结构表征技术

热分析联用技术通过同步获取热效应与气相产物信息,可在升温过程中间接获取反应阶段及分解路径,是连接理论预测与实际反应行为的重要桥梁。然而,此类方法主要关注气相演化过程,对于凝聚相结构变

化与价态转变的表征能力有限。因此,为进一步揭示热解过程中晶体结构演化、相变行为及表面化学状态变化,还需通过光谱与结构表征技术,从凝聚相层面完善分解机理。

#### 3.1 XRD原位表征热分解机理

X射线衍射(X-ray Diffraction, XRD)是一种基于晶体内部原子对入射X射线散射干涉而产生衍射图样的结构表征方法。依据布拉格方程 $n\lambda=2d\sin\theta$ ,可解析晶格常数、结构类型及结晶度变化<sup>[9]</sup>。对于含能材料而言,XRD尤其适用于揭示热分解过程中晶型转变、结构重排及凝聚相产物的结构特征。其中,原位高温XRD(in-situ XRD)能够在受控升温条件下实时追踪晶体结构演化,已成为研究热解相变动力学的重要手段。

在含能材料的热解研究中,XRD技术广泛应用于分解前晶型转变与结构失稳分析,及分解过程中凝聚相结构的表征。在CL-20的热诱导晶型转变研究中,原位高温XRD揭示了其在升温过程中的晶型演化规律<sup>[42]</sup>。结果显示, $\epsilon$ -CL-20在115~120 °C开始发生 $\epsilon\rightarrow\gamma$ 相变,约在130 °C时完全转变为 $\gamma$ 相,该过程为不可逆的固-固相变。随温度升高, $\epsilon$ 相的主要衍射峰强度逐渐减弱,同时出现 $\gamma$ 相的新衍射峰(约 $2\theta=14.9^\circ$ 、 $15.3^\circ$ 、 $16.2^\circ$ ),清晰地反映了晶格重排过程。结合Rietveld精修结果可知,在相变前温度范围内晶格参数随温度升高而略有增大,表明晶体在升温阶段存在各向同性的热膨胀趋势。该研究表明,原位XRD能够有效揭示CL-20的热诱导相变过程及晶格膨胀行为,为理解含能晶体的结构稳定性与热响应机理提供了直接的实验证据。

此外,在HMX的热诱导相变研究中,原位高温XRD被用于揭示其从 $\beta$ 相向 $\delta$ 相转变的结构演化规律<sup>[43]</sup>。结果表明, $\beta$ -HMX在升温至约205~210 °C时开始发生相变,并最终完全转变为 $\delta$ -HMX。衍射图谱中 $\beta$ 相特征峰(约 $14.69^\circ$ )随温度升高逐渐减弱并消失,同时 $\delta$ 相的新峰(如 $13.26^\circ$ 、 $17.16^\circ$ )逐渐增强,说明晶体经历了应力释放与分子堆积滑移过程,实现了结构重排与新相的形成。因此,原位高温XRD能够直观揭示HMX在热刺激下的相变起始温度与结构演化规律,进一步凸显了该技术在硝胺类含能材料相变研究中的关键作用。

在含能材料热分解过程的凝聚相表征中,XRD技术可用于揭示晶体结构的无序化与再结晶行为。在CL-20/MTNP共晶的等温分解研究中,原位变温XRD

揭示了其在加热过程中的结构演化规律<sup>[44]</sup>。结果显示,随着温度升高,共晶衍射峰(约 $2\theta=10.7^\circ$ 、 $12.1^\circ$ )逐渐减弱并消失,同时出现 $\gamma$ -CL-20特征峰(约 $2\theta=13.0^\circ$ 对应(1 1 0)晶面、 $14.2^\circ$ 对应(2 0 0)晶面),表明体系在热刺激下经历了由有序共晶向 $\gamma$ 相的结构重排。该研究揭示了CL-20/MTNP体系的表面诱导热分解机理,即MTNP分子在升温过程中优先挥发,使晶体表面局部失稳并诱发CL-20重结晶。由此可见,原位XRD能够有效表征含能材料分解过程中凝聚相的相结构演化与重排行为,为理解表面诱导型热分解路径及固相结构演化机理提供了重要的实验证据。

在含能材料热分解的凝聚相研究中,原位变温XRD技术能够实时揭示晶体结构的稳定性与分解初期的相转化特征。对TKX-50的温度分辨衍射分析表明,材料在 $-80$ 至 $180^\circ\text{C}$ 范围内结构稳定,未发生明显相变。随着温度升高至 $180\sim 200^\circ\text{C}$ ,衍射图谱中出现新的衍射峰,对应于分解产物ABTOX。该衍射信号在冷却后进一步增强,表明分解产物已在该温度范围内形成并发生结晶。由此可见,原位XRD能够有效捕捉TKX-50热分解初期的凝聚相产物生成及晶体结构演化,为阐明含能材料分解过程中晶格失稳与相重排机制提供了直接的结构证据<sup>[45]</sup>。

在实验操作方面,XRD测试需注意样品状态与升温条件的控制。原位实验常采用 $5\sim 10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率,以保证衍射峰变化的可分辨性;对于易分解或易氧化样品,宜在惰性气氛(如Ar或 $\text{N}_2$ )条件下进行测量。数据处理时,峰位移与强度变化可通过Rietveld精修提取晶格参数及相比,半峰宽可用于估算晶粒尺寸与内应变。结合DSC数据可实现“相变温区-热效应”的对应分析,从而定量描述相变动力学行为。需要注意的是,部分研究仅依据衍射峰强度变化判断“晶相转变”,但未考虑样品密度或取向对衍射信号的影响,因此建议结合红外或拉曼光谱结果进行交叉验证,以提高结论的可靠性<sup>[9, 42]</sup>。

尽管XRD在揭示晶体结构演化方面具有高空间分辨率和定量优势,但其探测对象主要为长程有序结构,对分解过程中形成的无定形或低结晶度产物灵敏度有限。同时,原位高温实验对样品气氛、升温速率及稳定性要求较高,热敏性含能材料在高温条件下可能发生失稳或爆裂,限制了测试温度范围和时间分辨率。因此,在热解机理研究中,XRD常与DSC、红外或拉曼光谱等方法联合使用,以获得化学键变化与结构演化的互补信息。同步辐射光源因其高亮度、高时间分辨

率和高空间分辨率,已用于含能材料在爆轰冲击条件下的晶体结构响应研究<sup>[46]</sup>,其在含能材料受控升温热分解过程中的应用仍有待进一步探索。未来,基于同步辐射的三维微区衍射成像与高时空分辨测试,将为解析含能材料热分解的瞬态结构变化提供新的研究途径<sup>[9, 47]</sup>。

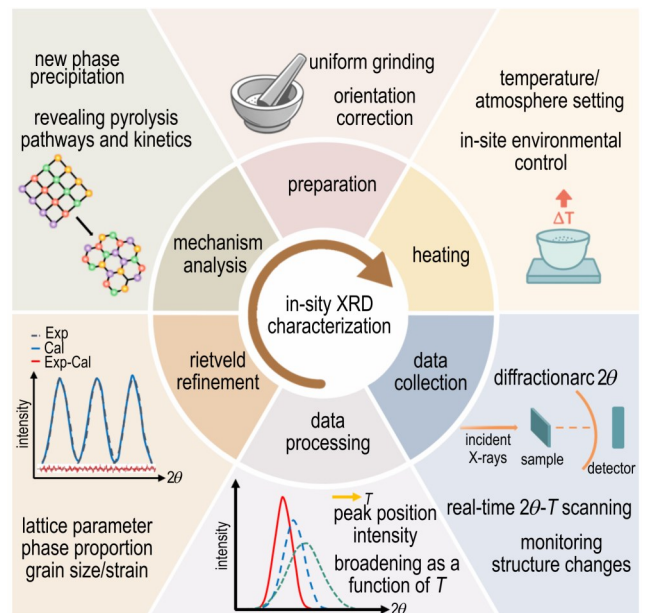


图3 原位XRD在含能材料热分解研究中的应用流程

Fig.3 Application process of in situ XRD in the study of thermal decomposition of EMs

总体来看,XRD技术在含能材料热解研究中具有显著的应用价值。随着同步辐射与时间分辨测试技术的发展,XRD已从早期的结构鉴定手段发展为热解机理研究中的关键结构诊断工具,其与热分析、红外及其他光谱技术的联合应用,正推动含能材料从静态表征走向动态相变与凝聚相演化的实时监测。

### 3.2 原位红外光谱技术

傅里叶变换红外光谱(Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR)是一种基于分子振动能级跃迁的光谱分析技术,通过检测物质对红外光的吸收,实现官能团类型与化学键状态的识别<sup>[10]</sup>。对于含能材料而言,原位红外光谱技术可在受控升温或光热条件下实时监测凝聚相样品的分子结构演化,揭示化学键断裂、官能团转化及中间体生成等微观过程。

原位FTIR作为研究含能材料热解机理的重要手段,已广泛用于解析含能化合物在热刺激下的分解起始机理、分子骨架重排及氢键作用变化。在 $\varepsilon$ -CL-20的热诱导分解研究中,原位FTIR结合DSC揭

示了其在升温过程中的多阶段结构演化规律<sup>[48]</sup>。结果表明,其外部官能团( $-\text{NO}_2$ 、 $\text{C}-\text{H}$ )的吸收峰随温度升高经历线性下降、加速下降与再次加速下降三个阶段,分别对应晶体热膨胀、 $\varepsilon \rightarrow \gamma$ 相变及热分解过程。相较之下,内部骨架振动( $\text{C}-\text{N}$ 、 $\text{C}-\text{C}$ )在更高温度下才发生显著变化,其中 $\text{C}-\text{C}$ 伸缩振动在 $176\text{ }^\circ\text{C}$ 出现新特征峰( $834\text{ cm}^{-1}$ ),表征 $\gamma$ 相的生成。这表明原位红外能够精确分辨晶型转变与化学分解阶段的官能团响应差异,揭示相变-分解连续过程中的分子层次特征。

进一步的研究表明,CL-20的热分解可通过原位FTIR清晰解析凝聚相产物的形成路径<sup>[49]</sup>。 $110\sim 150\text{ }^\circ\text{C}$ 区间内,六元环 $\text{N}-\text{NO}_2$ 键首先发生均裂,对应 $1685\text{ cm}^{-1}$ ( $\alpha$ -、 $\beta$ -不饱和醛 $\text{C}=\text{O}$ 振动)与 $1492\text{ cm}^{-1}$ ( $\alpha$ -、 $\beta$ -不饱和和亚硝基 $\text{N}=\text{CH}-\text{N}=\text{O}$ 振动)吸收峰的出现,表明初始键断裂与含氧中间体生成; $155\sim 196\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内,五元环硝基断裂并伴随 $1747\sim 1751\text{ cm}^{-1}$ 酰胺羰基峰增强,表明内酰胺结构形成与骨架自氧化反应开始。随着温度进一步升高( $>190\text{ }^\circ\text{C}$ ),羰基吸收带显著拓宽,出现 $1780\sim 1700\text{ cm}^{-1}$ 多重峰叠加,反映多通道裂解与分子间氧化反应并行进行; $300\text{ }^\circ\text{C}$ 以上, $2146\text{ cm}^{-1}$ 碳二亚胺( $-\text{N}=\text{C}=\text{N}-$ )吸收峰增强,表明胺类脱氨与氮杂环缩合反应占主导。红外特征峰的位移、增强与消失系统地揭示了从 $\text{N}-\text{NO}_2$ 键断裂、羰基生成到氮杂环聚合的连续反应序列,体现了原位FTIR在解析化学键断裂与产物演化机制方面的独特优势。

与CL-20的高反应活性相对应,HMX的热分解过程展现出较缓的分步断键特征<sup>[50]</sup>。原位FTIR揭示其在升温过程中的分子结构演化规律:HMX于约 $205\text{ }^\circ\text{C}$ 开始分解, $\text{C}-\text{N}$ 键与 $\text{N}-\text{NO}_2$ 键逐步断裂,其中 $1346$ 、 $1202$ 、 $1145\text{ cm}^{-1}$ 处 $\text{C}-\text{N}$ 伸缩振动峰强度减弱并消失,而 $830\text{ cm}^{-1}$ ( $\text{N}-\text{NO}_2$ 变形振动)显著下降。随着温度升高, $\text{C}-\text{N}$ 键断裂速率明显高于 $\text{N}-\text{NO}_2$ 键,表明前者是主要断键途径。同时,亚甲基反对称伸缩振动由 $3036\rightarrow 3054\text{ cm}^{-1}$ 迁移,反映出分子环张力增大与部分重组行为。该研究表明,原位FTIR可通过特征峰强度、峰位迁移与新峰出现等信息判定硝胺类化合物的键断裂顺序与中间体生成,为阐明其分解机理提供关键分子尺度证据。

相比之下,高稳定性材料TATB在加热过程中并未出现明显的化学断裂信号,其结构演化主要体现在氢键网络的调节与分子间作用的松弛<sup>[51]</sup>。原位FTIR揭示其在 $40\sim 250\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内 $\text{NH}_2$ 与 $\text{NO}_2$ 基团的振动变

化: $\text{NH}_2$ 的对称与反对称伸缩振动峰( $3220$ 、 $3320\text{ cm}^{-1}$ )随温度升高呈蓝移且强度减弱,表明氢键作用逐渐削弱; $\text{NO}_2$ 的反对称( $1450\text{ cm}^{-1}$ )与对称( $1230\text{ cm}^{-1}$ )伸缩振动同样蓝移,印证氢键松弛对应的频率提升效应。低波数区 $783\text{ cm}^{-1}$ 与 $730\text{ cm}^{-1}$ 的 $\text{NO}_2$ 剪式与摆动振动红移,反映分子取向变化与耦合解除; $1610\text{ cm}^{-1}$ 和 $1545\text{ cm}^{-1}$ 吸收带的费米共振增强则说明 $\text{NH}_2-\text{NO}_2$ 振动间能量重新分配。结果表明,原位FTIR不仅能追踪分解过程中的化学键断裂,还能定量描述氢键减弱与分子骨架稳定性维持的动态平衡,为理解高稳定含能材料的热响应机理提供了光谱依据。

在实验操作与数据解析方面,原位FTIR测试需严格控制气氛与升温速率,以确保吸收峰变化反映真实的化学过程。常用的升温速率为 $2\sim 10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ,在 $\text{N}_2$ 或 $\text{Ar}$ 等保护气氛中进行以避免氧化干扰。通过红外差谱可区分连续反应阶段中的官能团生成与消失过程,峰位漂移与带宽变化可反映分子间氢键或应力状态的演化<sup>[49-50]</sup>。结合DSC或TG数据,可实现结构变化与热效应的对应分析,从而获得更完整的分解动力学信息。对于多重吸收带,可通过高斯或洛伦兹拟合分解峰形,以实现特征振动的定量跟踪与时间分辨解析<sup>[48]</sup>。

原位FTIR的主要优势在于能够实时捕捉化学键断裂与新官能团形成的分子级信号,尤其在分解初期具有较高灵敏度和时间分辨率<sup>[50]</sup>。与热分析或质谱技术相比,其对凝聚相分子结构变化的直观可视化具有不可替代性。然而,由于红外吸收深度有限,信号主要来自样品表层区域;当分解产物形成碳化层或气泡时,谱线易受散射影响而失真。此外,复杂体系中多峰重叠和基线漂移也可能导致定量误差。因此,原位FTIR更适合用于热分解初期的键断裂与中间体生成研究,而对高温阶段的复杂分解过程,则需辅以质谱或拉曼等表征手段以实现机理层面的互补验证。

总体而言,原位傅里叶变换红外光谱技术为揭示含能材料热分解的分子层次机理提供了关键实验途径。未来,结合同步辐射红外光源、二维相关谱分析及多种联用技术,将进一步提升时间分辨率与反应物-产物关联分析能力,为构建含能体系热解的动态谱学模型奠定基础。

### 3.3 XPS表面价态与凝聚相产物分析

X射线光电子能谱(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)是一种基于光电效应的表面分析技术,通过测量样品在X射线照射下发射出的光电子动

表 2 含能材料在升温条件下特征红外吸收峰变化及对应机理解析

Table 2 Changes in infrared absorption peaks and corresponding mechanism analysis of EMs under heating conditions

energetic compounds	absorption peaks / $\text{cm}^{-1}$	vibration assignment	peak response with temperature increase	structure or mechanism analysis	references
CL-20	1608	asymmetric stretching of $-\text{NO}_2$	peak intensity undergoing three stages: linear decrease, accelerated decrease, and further accelerated decrease	corresponding to CL-20 crystal thermal expansion, $\varepsilon \rightarrow \gamma$ phase transition, and thermal decomposition	[48]
	1329	symmetric stretching of $-\text{NO}_2$			
	3047	C—H stretching	same as above, but with a slight increase in starting temperature at each stage	C—H bond is more stable than N— $\text{NO}_2$ bond	
	884	C—N stretching	same as above, but with a significantly increase in starting temperature at stage 2 and 3	C—N bond is more stable	
	831, 820	C—C stretching	peak intensity undergoing one accelerated decrease phase, with a new peak ( $834 \text{ cm}^{-1}$ )	$\gamma$ -phase formation	
CL-20	1685	$\alpha$ - and $\beta$ -unsaturated aldehyde C=O vibration	new peak appearing	initial bond breakage and oxygen-containing intermediate formation	[49]
	1492	$\alpha$ - and $\beta$ -unsaturated nitro vibration	new peak appearing	initial bond breakage and oxygen-containing intermediate formation	
	1747–1751	amide carbonyl peak	new peak appearing	internal amide structure formation	
	2146	$-\text{N}=\text{C}=\text{N}-$	new peak appearing	ammonia removal and nitrogen heterocycle condensation	
HMX	1346, 1202, 1145	C—N Stretching	peak intensity weakens and disappears	C—N bond breakage	[50]
	830	$-\text{NO}_2$ deformation	peak intensity weakens, later than C—N stretching peak disappearance	N— $\text{NO}_2$ bond breaks, but the breakage rate is slower than that of C—N bond	
	3036	methylene asymmetric stretching	peak intensity remains, but absorption peak shifts to $3054 \text{ cm}^{-1}$	increased ring tension and ring self-reorganization after bond breakage	
TATB	3220, 3320	symmetric and asymmetric stretching of $\text{NH}_2$	blue shift, and peak intensity weakens	hydrogen bond interaction weakens gradually	[51]
	1450, 1230	asymmetric and symmetric stretching of $\text{NO}_2$	blue shift	hydrogen bond relaxation	
	783, 730	scissoring and wagging of $\text{NO}_2$	red shift	change in molecular orientation and uncoupling	

能, 得到其结合能信息, 从而判断元素的化学状态与价态分布<sup>[11]</sup>。对于含能材料而言, XPS 可在加热或反应前后对样品表面进行定量分析, 从电子结构层面揭示热分解过程中化学键断裂、价态转变及产物生成等关键过程。

在含能材料的热分解研究中, XPS 技术能够定量追踪热分解早期的官能团损失与电子结构变化, 尤其适合揭示脱氮/脱氧等初期化学过程。在硝化棉 (NC) 的热分解研究中, XPS 揭示了其在  $120\sim 160 \text{ }^\circ\text{C}$  范围内

的表面化学演化规律<sup>[52]</sup>。随温度升高, N 1s 与 O 1s 信号逐渐衰减, 而 C 1s 组分相对增强, 表明硝酸酯基 ( $-\text{ONO}_2$ ) 在升温过程中逐步分解, 伴随明显的表面脱氮与脱氧行为。该变化与 DSC 检测到的低温放热区间相对应, 表明此阶段主要发生化学键初步断裂与结构失稳。由此可见, XPS 能够定量追踪硝化棉分解初期的表面化学变化与键断裂行为, 为理解有机含能材料热分解早期的分子结构转化提供了直接的实验证据。

对于芳香族高能晶体体系,XPS同样能够揭示其在高温下的价态演化与骨架重排特征。在TATB的热分解研究中,XPS结果显示,随温度升高,N 1s与O 1s信号逐渐减弱,而C 1s信号相对增强,表明体系发生脱氮、脱氧及碳富化过程。高分辨N 1s光谱中,398.4 eV的氨基信号与400.6 eV的芳环氮峰成为主导,而代表硝基的高束缚能峰(约403.2 eV)几乎消失,表明外侧—NO<sub>2</sub>官能团在升温过程中优先断裂并发生部分还原反应。C 1s光谱拟合结果显示,284.5 eV(sp<sup>2</sup> C—C)、286.3 eV(C—O或C—N)与288.3 eV(C=O或N—C=O)信号均可识别,表明热分解产物中形成了以C—N、C=N键为主的芳香缩合碳骨架<sup>[53]</sup>。由此可见,XPS能够直观解析TATB热分解过程中硝基断裂、骨架缩合及含氮碳相生成等电子结构变化,为理解芳香族含能化合物的热分解与凝聚相演化机理提供关键证据。

此外,XPS与质谱(MS)的联用进一步拓展了其在分解机理研究中的时空分辨能力。在CL-20的电子束诱导分解研究中,XPS-MS原位同步分析揭示了其表面价态与气相产物的协同演化<sup>[54]</sup>。结果显示,随照射时间延长,N 1s与O 1s信号强度快速下降,而C 1s信号增强,表明体系经历脱氮、脱氧及碳化过程。N 1s中位于407 eV的N—O特征峰显著衰减,说明硝基结构优先断裂;O 1s信号减弱反映出氧原子释放与气态产物生成。质谱分析进一步检测到H<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、CO/N<sub>2</sub>、NO及N<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub>等离子碎片,表明分解过程伴随氧化还原反应与含氮气体生成。该研究表明,XPS-MS联用技术能够实现凝聚相与气相的同步探测,为解析CL-20在非热激发条件下的键断裂序列与反应路径提供了实验依据。

与此相似,原位XPS结合FTIR的协同分析也在光热分解体系中展现出独特优势。在HNS的光热分解研究中,XPS揭示了分子中硝基的异构化与表面化学

演化规律。激光照射后,N 1s光谱中除406 eV处的硝基峰外,出现新的低束缚能峰(约401 eV),对应于一ONO结构,表明发生了NO<sub>2</sub>→ONO异构化反应;同时FTIR谱在1020 cm<sup>-1</sup>出现C—O伸缩振动吸收,与XPS结果一致,进一步验证了异构化路径<sup>[55]</sup>。该研究表明,XPS能够有效捕捉HNS分解过程中N—O键转化与中间态形成,为理解光热与热分解机理的内在联系提供了直接证据。

在实验操作与数据解析方面,XPS测试需严格控制样品表面状态与测量气氛,以确保信号变化真实反映化学演化过程。通常要求样品表面平整致密,以减少电荷积累和光电子逃逸深度的影响。变温或原位实验中,升温速率宜保持在1~5 °C·min<sup>-1</sup>,测量环境多采用高真空或惰性气体,以避免氧化反应。通过对C 1s、N 1s及O 1s等谱线的峰分解,可定量追踪不同官能团的价态变化,结合差谱或拟合分析,可获得化学键断裂与新键生成的演化顺序<sup>[52]</sup>。

XPS技术在研究含能材料热分解机理中的最大优势在于其能够提供价态定量信息,从电子结构层面解析化学键断裂与官能团转化过程,并且XPS在表面化学和初期反应阶段具有更高的灵敏度。然而,由于光电子逃逸深度有限,XPS主要反映样品表层(约5~10 nm)的化学状态;当分解生成碳化层或气泡时,信号易受散射或电荷积累影响而失真<sup>[56]</sup>。此外,复杂体系中多峰重叠与背景扣除误差可能导致定量不确定性,因此在解释价态演化时需结合红外、拉曼或质谱结果进行交叉验证。

总体而言,XPS作为价态分析手段,在揭示含能材料热分解过程中化学键断裂、官能团转化及元素迁移方面具有独特优势。随着同步辐射与高时间分辨XPS技术的发展,其对瞬态化学态变化的捕捉能力将进一步提升,为深入理解含能材料热分解的电子层次机制提供关键实验支撑。

表3 不同研究方法的综合比较表

Table 3 Comprehensive comparison of different research methods for EM decomposition

methods	main information	mechanism issues	limitations
quantum chemical calculations	reaction potential energy surfaces, initial bond cleavage	initiation decomposition pathways	small sample size
molecular dynamics simulations	reaction networks, energy transfer	reaction pathway evolution	short time scale
coupled thermal analysis techniques	heat release behavior, product composition	reaction stage identification and products verification	information on transient intermediates only
spectroscopic and structural characterization techniques	phase transitions, structure and valence states	structural evolution and residue characteristics	time resolution limited

## 4 结论与展望

含能材料的热分解过程是其能量释放与安全性能评定的关键环节,对深入理解起爆机理、优化分子结构与配方设计,提升其热安全性具有重要意义。本文系统综述了近年来在含能材料热解机理研究领域的主要理论方法与实验技术,涵盖量子化学计算、分子动力学模拟、热分析联用、气相质谱检测及光谱与结构表征等多个层面。这些方法从电子结构、分子动力学到宏观热力学和热化学行为多尺度地揭示了含能分子及配方体系的反应本质,初步构建了含能材料完整的热解机理研究框架。

理论模拟与实验表征的融合应用已成为含能材料热解研究领域重要手段。量子化学计算能够在电子层面揭示化学键断裂、反应势能面及中间体结构演化,是获取初始反应路径与能量释放规律的理论研究手段;分子动力学模拟在更大时间与空间尺度上追踪原子运动与能量转化,为连接微观反应路径与宏观热效应提供了关键桥梁;TG/DSC-FTIR、Py-GC/MS、PI-TOF-MS等热分析联用技术能同步获取热效应与气相产物演化规律,实现反应阶段与产物生成的同步解析;而XRD、FTIR、XPS等光谱与结构表征手段则揭示了热解过程中的转晶、相变、化学键重排、键断裂及氧化还原价态转化特征,为理解凝聚相结构演化提供了直接证据。多种方法的综合应用使含能材料的热解研究正逐步从宏观参数分析转向微观机制、从静态观测向动态实时追踪转变。然而,目前研究仍面临若干挑战。首先,理论与实验在微小时间和空间尺度上存在显著差异,量子化学计算仅能描述皮秒量级的局域反应,而实验过程常跨越微秒乃至毫秒尺度;其次,非平衡态与多组分相互作用难以精确刻画,如相变、界面作用及自由基聚集等现象仍缺乏统一模型;再次,实验技术的时空分辨率有限,难以实时捕捉热分解初期的瞬态中间体。

未来,含能材料热解机理研究将进一步向多尺度耦合与多技术融合方向发展,亟需加强单分子分解机理研究与复杂配方体系反应行为分析之间的跨尺度衔接。在理论模拟方面,跨尺度建模方法正逐渐成为研究复杂含能体系的重要技术路径。通过将量子化学计算提供的高精度反应势能信息,与反应力场分子动力学及粗粒化模拟相结合,有望

在保持化学反应描述精度的同时显著提升可模拟的时间与空间尺度,从而实现从初始键断裂到宏观热行为的连续刻画。与此同时,机器学习与数据驱动方法在含能材料研究中的应用不断深化,基于第一性原理数据构建的机器学习势能函数能够在接近从头算精度的条件下显著降低计算成本,使复杂反应网络和多体相互作用的长期演化模拟成为可能;高通量计算与自动化反应路径搜索技术的发展,也为关键反应通道的快速筛选与机理特征提取提供了新的手段。在实验表征方面,高时间和空间分辨率的原位技术(如在线光电离质谱、同步辐射红外及原位衍射等)正逐步实现对热分解初期瞬态中间体与快速结构演化过程的直接观测。通过多尺度理论模拟与先进实验技术的协同应用,有望推动含能材料热解机理研究由定性分析向定量描述和可预测建模方向发展,并进一步加强热分解微观机理研究与燃烧、爆轰等宏观能量释放行为预测之间的内在联系。

### 参考文献:

- [1] SONG Z Q, ZHANG H R, YAN Q L, et al. Research progress on thermal reactivity and thermolysis mechanisms of CL-20[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2024, 179: 106508.
- [2] LIU R, LIU J, ZHOU P. Theoretical advances in understanding and enhancing the thermostability of energetic materials [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2024, 26: 26209–26221.
- [3] SONG Z Q, QIN Y, YAN Q L, et al. Preparation and decomposition of spherical CL-20 composites with enhanced laser absorbance and decreased mechanical sensitivity [J]. *Langmuir*, 2024, 40(30): 15803–15814.
- [4] 何飘, 杨俊清, 李彤. 含能材料量子化学计算方法综述[J]. 含能材料, 2018, 26(1): 34–45.  
HE Piao, YANG Jun-qing, LI Tong. Overview on the quantum chemical methods for energetic materials [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2018, 26 (1) : 34–45.
- [5] 宋清官, 张蕾, 莫则尧. 典型笼状含能材料晶体早期冲击反应的从头算分子动力学模拟[J]. 含能材料, 2023, 31(3): 286–294.  
SONG Qing-guan, ZHANG Lei, MO Ze-yao. Reaction initiation mechanism of caged energetic crystals under shock compression from ab initio molecular dynamics [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2023, 31 (3) : 286–294.
- [6] 杨锐, 陈蕾, 唐国平, 等. 热分析联用技术在高分子材料热性能研究中的应用[J]. 高分子通报, 2012, 25(12): 16–21.  
YANG Rui, CHEN Lei, TANG Guo-ping, et al. Application of thermal analysis coupled techniques in the study of thermal properties of polymer materials [J]. *Polymer Bulletin*, 2012, 25

- (12): 16–21.
- [7] KUSCH P. Application of pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry (Py-GC/MS) [M]. *Comprehensive Analytical Chemistry*. Elsevier, 2017, 75: 169–207.
- [8] 任海荣, 崔存浩, 欧阳鉴锋, 等. 在线光电质谱在含能材料热解研究中的应用进展[J]. *火炸药学报*, 2023, 46(2): 91–100. REN Hai-rong, CUI Cun-hao, OUYANG Jian-feng, et al. Progress in the application of online photoionization mass spectrometry in the thermal decomposition study of energetic materials[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2023, 46(2): 91–100.
- [9] AMEH E S. A review of basic crystallography and x-ray diffraction applications[J]. *Int J Adv Manuf Technol*, 2019, 105(7): 3289–3302.
- [10] NAIR R R, MONDAL M M, Weichgrebe D. Biochar from co-pyrolysis of urban organic wastes—investigation of carbon sink potential using ATR-FTIR and TGA [J]. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 2022, 12(10): 4729–4743.
- [11] VANDER Wal R L, BRYG V M, HAYS M D. XPS analysis of combustion aerosols for chemical composition, surface chemistry, and carbon chemical state [J]. *Analytical chemistry*, 2011, 83(6): 1924–1930.
- [12] DAKSHA C M, YEON J, CHOWDHURY S C, et al. Automated ReaxFF parametrization using machine learning[J]. *Computational Materials Science*, 2021, 187: 110107.
- [13] 常晓雅, 文明杰, 张迪, 等. 机器学习势在含能材料分子模拟中的研究进展[J]. *火炸药学报*, 2023, 46(5): 361–377. CHANG Xiao-ya, WEN Ming-jie, ZHANG Di, et al. Recent progress toward molecular modeling of energetic materials by using machine learning potential[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2023, 46(5): 361–377.
- [14] 黄鑫, 张朝阳. 含能化合物量子化学数据库的设计及应用[J]. *含能材料*, 2023, 31(10): 1059–1067. HUANG Xin, ZHANG Chao-yang. Quantum chemistry database of energetic compounds: design and application[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2023, 31(10): 1059–1067.
- [15] 应梓剑, 陈建波, 徐金江, 等. 面向含能材料化学领域的先进分析表征技术与展望[J]. *含能材料*, 2025, 33(1): 82–101. YING Zi-jian, CHEN Jian-bo, XU Jin-jiang, et al. Review on advanced analytical characterization techniques for the chemistry of energetic materials[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2025, 33(1): 82–101.
- [16] PAHARI P, WARRIER M, RAO A D P. Simulating the unimolecular decomposition pathways of cyclotrimethylnitramine (RDX)[J]. *Journal of Molecular Modeling*, 2018, 24(6): 134.
- [17] YE C C, AN Q, ZHANG W Q, et al. Initial decomposition of HMX energetic material from quantum molecular dynamics and the molecular structure transition of  $\beta$ -HMX to  $\delta$ -HMX[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2019, 123(14): 9231–9236.
- [18] KUMAR M A, ASHUTOSH P, VARGESE A A. Decomposition mechanism of hexanitrohexaazaisowurtzitane (CL-20) by coupled computational and experimental study[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2019, 123(18): 4014–4020.
- [19] VAN B N, NIKOLAEVA E V, SHAMOV A G, et al. Exploration of decomposition pathways of 2, 4, 6-trinitrotoluene (TNT) radical ions by means of density functional theory [J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2015, 392: 7–15.
- [20] REN C X, LI X X, GUO L. Reaction mechanisms in the thermal decomposition of CL-20 revealed by ReaxFF molecular dynamics simulations [J]. *Acta Phys-Chim Sin*, 2018, 34(10): 1151–1162.
- [21] YUN X, ZHANG L. Temperature and pressure effects on HMX/graphene via ReaxFF molecular dynamics simulations [J]. *Frontiers in Mechanical Engineering*, 2022, 8: 851198.
- [22] WEI H, LI T, YAO K, et al. ReaxFF molecular dynamics simulations on thermal decomposition of RDX-based CMDB propellants [J]. *Journal of Molecular Modeling*, 2022, 28(12): 388.
- [23] JIANG J, SONG L, ZHAO F Q, et al. Molecular evolution mechanisms of FOX-7 under high-pressure shock on different crystal faces [J]. *Energetic Materials Frontiers*, 2022, 3(4): 273–282.
- [24] CAO L, ZENG J, WANG B, et al. Ab initio neural network MD simulation of thermal decomposition of a high energy material CL-20/TNT [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2022, 24(19): 11801–11811.
- [25] JIN M, LUO N, LI G, et al. The thermal decomposition mechanism of nitrocellulose aerogel [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2015, 121(2): 901–908.
- [26] 朱正虎, 罗庆平, 石先锐, 等. RDX 掺杂制备 HMX/RDX 复合物 [J]. *火炸药学报*, 2025, 48(4): 338–343. ZHU Zheng-hu, LUO Qing-ping, SHI Xian-rui, et al. Preparation and properties of RDX-doped HMX/RDX composites [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2025, 48(4): 338–343.
- [27] 悦征, 李志华, 魏成龙, 等. HMX/RDX 复合物细化与热分解特性研究 [J]. *火工品*, 2021, (1): 39–42. YUE Zheng, LI Zhi-hua, WEI Cheng-long, et al. Refinement and thermal decomposition of HMX/RDX complex [J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 2021, (1): 39–42.
- [28] 曾见有, 赵宁宁, 张婷, 等. 石墨双炔/RDX 复合物的热分解性能 [J]. *火炸药学报*, 2021, 44(4): 474–483. ZENG Jian-you, ZHAO Ning-ning, ZHANG Ting, et al. Thermal decomposition of graphdiyne/RDX composites [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2021, 44(4): 474–483.
- [29] 赵宁宁, 曾见有, 姚二岗, 等. GDY/HMX 复合含能材料的热分解动力学和机理 [J]. *火炸药学报*, 2022, 45(5): 679–687. ZHAO Ning-ning, ZENG Jian-you, YAO Er-gang, et al. Thermal decomposition kinetics and mechanism of GDY/HMX composite energetic materials [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2022, 45(5): 679–687.
- [30] WANG Y, LIU L, XIAO L, et al. Thermal decomposition of HTPB/AP and HTPB/HMX mixtures with low content of oxidizer [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2015, 119(3): 1673–1678.
- [31] 陈智群, 郑晓华, 刘子如, 等. TATB/DATB 热分解动力学和机理研究 [J]. *固体火箭技术*, 2005, 28(3): 201–204. CHEN Zhi-qun, ZHENG Xiao-hua, LIU Zi-ru, et al. Study on the thermal decomposition kinetics and mechanism of TATB and DATB [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2005, 28

- (3): 201-204.
- [32] 李岚, 陈安, 游婷, 等. AP分级结构空心微球的构筑与热分解性能[J]. 火炸药学报, 2021, 44(6): 769-775.  
LI Lan, CHEN An, YOU Ting, et al. Construction and thermal decomposition properties of ap hierarchical hollow microspheres [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2021, 44(6): 769-775.
- [33] NAIK N H, GORE G M, GANDHE B R, et al. Studies on thermal decomposition mechanism of CL-20 by pyrolysis gas chromatography-mass spectrometry (Py-GC/MS) [J]. *Journal of hazardous materials*, 2008, 159(2-3): 630-635.
- [34] ZHANG H R, XUE Z H, FU X, et al. Detailed high temperature pyrolysis mechanisms of stabilized hybrid HMX crystals by intercalation of 2D energetic polymer[J]. *Fuel*, 2022, 324: 124646.
- [35] CHAI H, DUAN Q, CAO H, et al. Effects of nitrogen content on pyrolysis behavior of nitrocellulose [J]. *Fuel*, 2020, 264: 116853.
- [36] XUE Z H, ZHANG Y, PU R, et al. Desensitization of HMX crystals by formation of co-particles with insensitive LLM-105 or FOX-7 [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025, 515: 163451.
- [37] BREBU M, TAMMINEN T, SPIRIDON I. Thermal degradation of various lignins by TG-MS/FTIR and Py-GC-MS[J]. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 2013, 104: 531-539.
- [38] REN H, XIAO X, SHEN Y, et al. Insight into the initial decomposition mechanism of RDX based on probing key intermediates with online photoionization mass spectrometry [J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2024, 40 (1-4) : 105433.
- [39] REN H, LUO G, XIAO X, et al. Investigation of the thermal decomposition reactions of HMX using online photoionization mass spectrometry [J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2025, 41: 105849.
- [40] JIANG L, FU X, FAN X, et al. Study on 5-nitro-2, 4-dihydro-3H-1, 2, 4-triazol-3-one (NTO) decomposition using online photoionization mass spectrometry and theoretical simulations[J]. *FirePhysChem*, 2021, 1(2): 109-115.
- [41] JIANG L, FU X, ZHOU Z, et al. Study of the thermal decomposition mechanism of FOX-7 by molecular dynamics simulation and online photoionization mass spectrometry[J]. *RSC advances*, 2020, 10(36): 21147-21157.
- [42] LIANG W, WANG J, LIU H, et al. Thermally induced polymorphic transformation of Hexanitrohexaazaisowurtzitan (CL-20)[J]. *Powder Technology*, 2022, 395: 732-742.
- [43] MENG X, WANG Z, SONG J, et al. Size-dependent phase transition dynamics in HMX crystals: Mechanistic insights from defect-mediated transformation[J]. *Thermochimica Acta*, 2025: 749: 180012.
- [44] XIAO Y, HUANG H, ZHAO X, et al. Surface-induced thermal decomposition of energetic cocrystal CL-20/MTNP based on in situ morphology and crystal structure characterizations [J]. *Crystal Growth & Design*, 2023, 23(9): 6393-6402.
- [45] HERRMANN M, Förter-Barth U. Thermal behavior and micro structure of TKX-50[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2021, 46(2): 262-266.
- [46] STAVROU E, Bagge-Hansen M, HAMMONS J A, et al. Structural study of TATB under detonation-induced shock conditions [J]. *arXiv preprint arXiv:2011.11102*, 2020.
- [47] LI R, SUNDQVIST K, CHEN J, et al. Transient lattice deformations of crystals studied by means of ultrafast time-resolved X-ray and electron diffraction[J]. *Structural Dynamics*, 2018, 5(4): 044501.
- [48] 赵浪, 孙杰, 睢贺良, 等. 原位红外光谱研究CL-20分子骨架内外基团的温度响应规律[J]. 含能材料, 2019, 27(10): 845-852.  
ZHAO Lang, SUN Jie, SUI He-liang, et al. In-situ infrared spectroscopic study on the temperature response of internal and external functional groups in CL-20 molecular framework [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2019, 27(10): 845-852.
- [49] 肖和森, 杨荣杰, 潘清. HNIW热分解的原位红外光谱研究[J]. 含能材料, 2005, (02): 84-89+66.  
XIAO He-miao, YANG Rong-jie, PAN Qing, et al. In-situ infrared spectroscopic study on the thermal decomposition of HNIW [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2005, (02): 84-89+66.
- [50] 刘学涌, 王晓川, 黄奕刚, 等. 原位红外光谱法研究HMX炸药的热分解过程[J]. 光谱学与光谱分析, 2006, (02): 251-254.  
LIU Xue-yong, WANG Xiao-chuan, HUANG Yi-gang, et al. In-situ infrared spectroscopic study on the thermal decomposition process of HMX explosive [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2006, (02): 251-254.
- [51] SUI H, ZHONG F, CHENG K, et al. IR vibrational assignments for 1, 3, 5-triamine-2, 4, 6-trinitrobenzene (TATB) based on the temperature-dependent frequency shifts[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2013, 114: 137-143.
- [52] LUO Q, REN T, SHEN H, et al. The thermal properties of nitrocellulose: From thermal decomposition to thermal explosion [J]. *Combustion Science and Technology*, 2018, 190(4): 579-590.
- [53] REYNOLDS J G, MUETTERTIES N K, NELSON A J, et al. LX-17 thermal decomposition - characterization of solid residues from cook-off in a small-scale vessel under confinement[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2021, 46(7): 1136-1149.
- [54] 郝晓飞, 朱春华. CL-20电子束的X射线光电子能谱-气体质谱原位同步分析技术研究[J]. 分析测试技术与仪器, 2021, 27(4): 240-244.  
HAO Xiao-fei, ZHU Chun-hua. In-situ synchronous X-ray photoelectron spectroscopy - gas mass spectrometry analysis technology for CL-20 electron beam[J]. *Analysis and Testing Technology and Instruments*, 2021, 27(4): 240-244.
- [55] SHUI M, SUN Y, ZHAO Z, et al. Photothermal decomposition of HNS at 532 nm [J]. *Optik*, 2013, 124(23): 6115-6118.
- [56] RACZ A S, MENYHARD M. XPS depth profiling of nano-layers by a novel trial-and-error evaluation procedure [J]. *Scientific Reports*, 2024, 14(1): 18497.

## Advances in Analytical and Diagnostic Techniques for Thermal Decomposition Mechanisms of Energetic Materials

SONG Zhao-qiang, CHAI Gui-quan, QIN Yuan, YAN Qi-long

(National Key Laboratory of Solid Rocket Propulsion, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

**Abstract:** To better understand the thermal decomposition behavior of energetic materials, recent advances in key theoretical methods and experimental techniques, including quantum chemical calculations, molecular dynamics simulations, coupled thermal analysis techniques, and spectroscopic and structural characterization methods were summarized. The capabilities and limitations of these approaches in identification of reaction pathways and characterization of energy release and structural evolution were discussed. Quantum chemical calculations provide detailed insights into potential energy surfaces and initial bond cleavage process, but due to the limitations of computational scale, they are primarily applicable to the small molecular systems. Molecular dynamics simulations enable tracking of atomic motion and energy transfer, making them suitable for analyzing typical decomposition pathways, but with limited time scales. Coupled thermal analysis techniques allow simultaneous characterization of thermal effects and gaseous products but have limited ability to identify transient intermediates. Spectroscopic and structural characterization methods can probe the processes of phase transitions, bond rearrangements, and valence state evolution, yet their resolution often hampers the observation of rapid structural changes. Based on the comparative analysis of different techniques, future studies should emphasize integrating theoretical simulations with in situ high-resolution diagnostics, combined with machine-learning potentials, high-throughput computation, and multiscale modeling to promote the research on the thermal decomposition mechanism of energetic materials towards multi-scale coupling and predictable modeling, and enhance the ability of characterization and prediction of complex thermal decomposition behaviors.

**Key words:** energetic materials; thermal decomposition mechanisms; theoretical simulation; thermal analysis coupled with spectroscopy; spectroscopic and structural characterization

**CLC number:** TJ55;V512

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/CJEM2025251

(责编: 高毅)