

文章编号:1006-9941(2023)04-0411-13

## 热分析联用技术在含能材料热分析研究中的应用进展

王晨<sup>1</sup>, 万冲<sup>1</sup>, 陈苏杭<sup>1</sup>, 马海霞<sup>1</sup>, 赵凤起<sup>2</sup>, 徐抗震<sup>1</sup>

(1. 西北大学化工学院/西安市特种能源材料重点实验室, 陕西 西安 710069; 2. 西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

**摘要:** 热分析联用分析技术包括同步联用技术、串联联用技术和间断联用技术,常见的有热重-差示扫描量热联用(TG-DSC)、热重-红外/质谱联用(TG-FTIR/MS)、固相原位热红外检测技术(Thermolysis/RSFTIR)和热重-红外-质谱联用(TG-FTIR-MS)等,是研究含能材料热行为和分解机理的有效方法,对研究其燃烧和爆炸性能有重要意义。相较于单一的热分析技术,联用技术可以更加充分、高效和全面地评价含能材料热行为和热安定特性、揭示热分解机制。通过热分析联用技术全面深入研究含能材料的物化特性,对改善和提高其应用性能具有重要的现实意义和价值。本文全面综述了TG-DSC、TG-MS、TG-FTIR-MS、TG-FTIR-GC-MS和Thermolysis/RSFTIR热分析联用技术在含能材料研究中的应用进展,分析了其研究的相关内容、重要结果、特点及优势,并进行了相关展望,可开发高性能的计算分析软件,解决如质谱分析中重叠质谱峰的解析等问题,在热分析仪中引入新的扩展系统,拓展其应用范围,为新型含能材料的热分析研究提供技术上的支持。

**关键词:** 含能材料;热分析;TG-MS;TG-FTIR-MS;Thermolysis/RSFTIR

中图分类号: TJ55

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2022111

## 0 引言

热分析技术作为近代仪器分析领域的一个重要分支,已有百余年的发展历史,被广泛应用于含能材料等领域<sup>[1-4]</sup>。法国科学家 Chatelier 于 100 多年前首次提出了热分析的概念<sup>[5]</sup>,即在程序控温下,在规定的气氛中测量样品的热学、力学、光学等物理量与时间或温度的关系<sup>[6]</sup>。热分析技术的主要原理为物质在加热过程中发生一系列物理或化学变化,并伴随着物质质量的改变,产生热力学、热物理性质或电学性质的变化等,具体表现为物质与环境(参比物)存在温度差。随着科学技术的发展,单一的测试技术已经不能满足现代科学发展进步的需要,它在材料性质及其变化过程中所获得的信息较为单一,结果也往往存在较大的片

面性,例如无法从热重分析中获得物质热分解所产生的气体产物信息<sup>[7]</sup>。因此,研究者们创新性地提出将单一的热分析技术与红外光谱、质谱、色谱等技术联用,通过产物结构、成分和物相等信息了解物质所发生的各种变化,各技术之间相互补充、相互印证使得检测结果更加可靠全面深入,达到良好的效果,从而更深刻地认识材料的热行为及其本质变化规律<sup>[8-10]</sup>。

含能材料在军用以及民用领域应用广泛<sup>[11-14]</sup>,但其研究过程中的制备、表征分析、分解机理、热分解动力学和应用等方面都有特殊性,所以对其热性能、感度、相容性、热分解产物等<sup>[15]</sup>进行测试、分析评估十分关键。而利用热分析联用技术,可以检测含能材料在受热过程中逸出的挥发性组分,研究其热分解反应进程,推断反应机理及计算反应动力学参数,对含能材料的燃烧性能调控和燃烧模拟计算具有重要作用<sup>[16]</sup>,可以快速、全面、高效地测定含能材料的热性能,进而为含能材料性能研究和应用提供数据支撑。当前研究表明,相比于其他分析技术,热分析联用技术是一种研究含能材料热物性、热力学参数、分解动力学和分解机理的简单有效的方法,也是评价其在生产、运输、储存和使用过程中稳定性和贮存寿命的重要依据<sup>[17-18]</sup>。

收稿日期: 2022-04-28; 修回日期: 2022-05-31

网络出版日期: 2023-02-14

基金项目: 国家自然科学基金(21673178)

作者简介: 王晨(1999-),男,硕士研究生,从事主要含能材料研究。e-mail: 805473623@qq.com

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

引用本文: 王晨,万冲,陈苏杭,等. 热分析联用技术在含能材料热分析研究中的应用进展[J]. 含能材料, 2023, 31(4):411-423.

WANG Chen, WAN Chong, CHEN Su-hang, et al. Advances in the Application of Hyphenated Techniques in the Thermal Analysis of Energetic Materials[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2023, 31(4):411-423.

近些年来,国内外陆续报道了很多关于热重-红外联用(TG-FTIR)、热重-质谱联用(TG-MS)及热重-红外-质谱联用(TG-FTIR-MS)等联用技术在各个研究领域的研究成果,联用技术成为对材料表征分析不可或缺的手段<sup>[19-24]</sup>。为分析该技术在含能材料的情况前景,本文总结了TG-DSC、TG-MS、TG-FTIR-MS、TG-FTIR-GC-MS、Thermolysis/RSFTIR等常见的热分析联用技术近年来在含能材料研究中的应用进展并进行了相应的展望,为揭示含能材料的热行为、分解机理及热安全性评价提供帮助和指导。

## 1 热重-差示扫描量热联用技术(TG-DSC)

热重法(TG)是在程序控温条件下,测量物质质量与温度变化关系的一种热分析技术。热重法针对微量样品进行实验,具有操作简便、可重复性强、精度高、响应灵敏快速等优点,应用广泛<sup>[25-30]</sup>。差示扫描量热技术(DSC)是在程序控温条件下,研究物质的物理量(反应热和反应焓)与温度变化之间的关系,以及物质和参比物的功率差(热流率)与温度的变化关系的技术。TG-DSC联用技术是最为常见的几种联用技术之一,主要应用于物质热行为、物质间相互作用、相容性、催化分解等性能的研究<sup>[31-34]</sup>。与单独的TG或DSC相比,TG-DSC联用技术可以对一个试样同时进行TG和DSC测试,可同时得到试样的质量与热效应等的相关信息,可以测定只有能量变化而无质量变化的过程,将质量变化与能量变化区别开来,更好地解释热分析过程,并且具有对应性佳、更易判断过程变化等显著优点。相较于TG,同步联用技术在分析热分解过程方面有了较大提高。

在含能材料领域,利用TG-DSC联用技术可以分析其热分解过程,根据得到的热分析数据可以计算物质的分解活化能、指前因子和反应机理函数。如何志伟等<sup>[35]</sup>为了研究表面包覆有氟橡胶F2311的2,6-二氨基-3,5-二硝基吡啶-1-氧化物造型粉(ANPyO/F2311)的热安全性,使用TG-DSC法研究了ANPyO/F2311的热分解反应过程,通过Kissinger法、Ozawa法等多种计算方法分析其热分解机理,计算得出热分解活化能、指前因子等相关参数。结果表明,ANPyO/F2311具有良好的耐热性能,球形样品的热安全性相对较高。在ANPyO/F2311的热分解研究中使用TG-DSC联用技术分别测量了2.5, 5, 7.5和10 K·min<sup>-1</sup>不同升温速率下的TG和DSC结果,与单独的TG和DSC技术相

比,使用TG-DSC联用技术同时得到了2条曲线,有效减少了实验测量次数,同时消除称重量、样品均匀性等因素影响造成的误差,使TG与DSC结果更准确,可以更好地分析热分解反应行为。Chen等<sup>[36]</sup>利用TG-DSC研究了纳米铝热剂与烈性炸药的热力学行为及其协同效应,结果表明纳米铝热剂与炸药之间的协同作用表现为失重率高、起爆温度低、六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)分解和纳米铝热剂反应的活化能低,为通过构建不同的界面微观结构来获得具有可控燃烧性能的混合高能材料(HEMs)提供了一条有前景的途径。通过TG-DSC联用技术的分析,可将纳米铝热剂与烈性炸药的整个失重过程分成3个阶段,对应于NC和CL-20的分解、低温和高温下的铝热反应,并验证了纳米铝热剂和高能炸药之间的协同效应,TG与DSC良好的对应性归因于TG-DSC联用技术较小的误差,单独的TG与DSC测试存在的样品均匀性和温度对应性等误差可能会导致测试分析出现差异,这就体现出使用TG-DSC联用技术的必要性。以上文献可以看出,TG-DSC联用技术对于分析含能材料热分解过程相较于单独的TG,DSC技术而言具有明显优势,在较小的误差范围内测定了其质量变化和能量变化,使测试结果具有良好的对应性,但也存在着一些问题,如在Chen等<sup>[36]</sup>的研究中当测试温度达到650℃以上时在DSC曲线中可以看到明显的基线偏移。

TG-DSC同步联用技术的热分析系统适用于室温到1600℃,甚至更高温度<sup>[37]</sup>,与TG(1000℃)相比,其测试温度范围更广。但使用TG-DSC同步联用技术测试时,其TG结果通常较为准确,但是DSC测试高温时基线易发生偏移、测定结果不准<sup>[38]</sup>,对于一个理想的DSC测试,样品在反应过程中吸收或释放的热量应主要以热传导的形式与传感器进行信息交换,这样才能保证对热焓的准确测定,但由于Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZrO<sub>2</sub>等材质的坩埚不能有效屏蔽样品的热辐射和吸收。由斯特藩-玻尔兹曼定律<sup>[39]</sup>: $P=\varepsilon\sigma AT^4$ 可知,随着温度的升高,样品的热传递从最初的热传导逐渐被热辐射效应所取代,且该效应所占比例越来越高,最终导致DSC基线逐渐发生异常漂移,干扰正常的DSC信号分析。针对此类问题可以使用铂坩埚、铝坩埚、石墨坩埚等对热辐射有屏蔽作用的坩埚,但其价格较为昂贵,虽然使用Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>坩埚有高温时基线易漂移的缺点,但也具有温度范围较宽、理化性质较为稳定、价格便宜等优点,在今后的研究中可以探索新材料来替代Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>坩埚,使其既具有Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>坩埚的优点又可以有效地屏蔽热辐射,

或对现有的仪器进行升级,加强屏蔽热辐射的能力来解决 DSC 测试高温时基线易发生漂移的问题。

## 2 热重-质谱(TG-MS)联用技术

热重分析法常被用来测定热分解过程中的质量损失,但无法对含能材料在热分解过程中逸散出的挥发性气体组分加以检测,并且 TG 曲线只能反应出总体失重结果而无法检测出某一特定挥发性气体在不同温度下的逸出规律。对于复杂含能材料的热分解过程来说,气相产物的具体信息对于阐明和理解其分解机理至关重要。因此,有必要将 TG 与其他先进的气体检测系统结合起来,从而对气相产物的种类进行分析测定。质谱分析(MS)具有灵敏度高、样品用量少、分析速度快、分离和鉴定同时进行等优点,可以对气体成分进行检测。为检测含能材料热分解过程逸散的复杂的气体组分,将 TG 与 MS 联用是一种普遍且有效的连接方式,它属于串级联用技术的一种,已广泛应用于热分析行业。

关于 TG-MS 联用技术在单质炸药中的应用已经有了许多报道。李亚男等<sup>[40]</sup>采用 TG-MS 联用技术,研究了 1,4-二氨基-3,6-二硝基吡唑[4,3-c]并吡唑(DADNP)的热分解过程,TG 结果显示 DADNP 热分解分为 2 个阶段,第一阶段质量损失 40.65%,第二阶段质量损失 26.91%,将 TG 结果与 MS 谱图(图 1a)相

结合,在热分解第一阶段,于 246 °C 出现 NO<sub>2</sub> 的最大峰 MS 信号,推测可能与 C—NO<sub>2</sub> 的断裂有关,热分解第二阶段于 248 °C 分别出现 N<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 和 HCN 的离子流最高峰,表明 DADNP 在热分解的第一和第二阶段气相产物分别为 NO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 和 HCN,将 TG 与 MS 结果相结合不仅可以得到具体的气相产物分析,而且可以将某一气相产物的生成与热重结果相对应,从而分析部分热分解过程,为解释其分解机理提供数据支撑,并基于此全面分析评估了 DADNP 的热稳定性和热安全性。与单独的 TG 和 MS 相比,由于 TG-MS 独特的串联连接方式减小了因外界环境变化而引起的误差,测试结果对应性更好。Liu 等<sup>[41]</sup>利用 TG-MS 联用技术检测了双吡唑并吡嗪(TNBP: difurazanopyrazine)的热解气态产物,并提出了 TNBP 的两阶段分解机制,图 1b 中 N<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub>、NO、氰基自由基/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>、氧原子自由基和碳原子自由基分别为  $m/z=44, 30, 26, 16$  和  $12$ , 基于此作者提出了 TNBP 的两阶段分解机制(图 1c)。在第一阶段, TNBP 和苯环 C—N 键断裂形成中间体 I 和碳原子自由基,而氧原子自由基从一个硝基剥离形成中间体 II。第二阶段中间体 I 断裂形成 N<sub>2</sub>O 和氰基,中间体 II 断裂形成 NO 和 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>。碳和氧自由基结合可以形成 CO<sub>2</sub>, 2 个阶段相互依赖。将 MS 与 TG 相结合,不仅分析出了气相产物的构成,并且将质谱结果与 TG 相对应,由此推出分解机理,进一步解析热重曲线,反

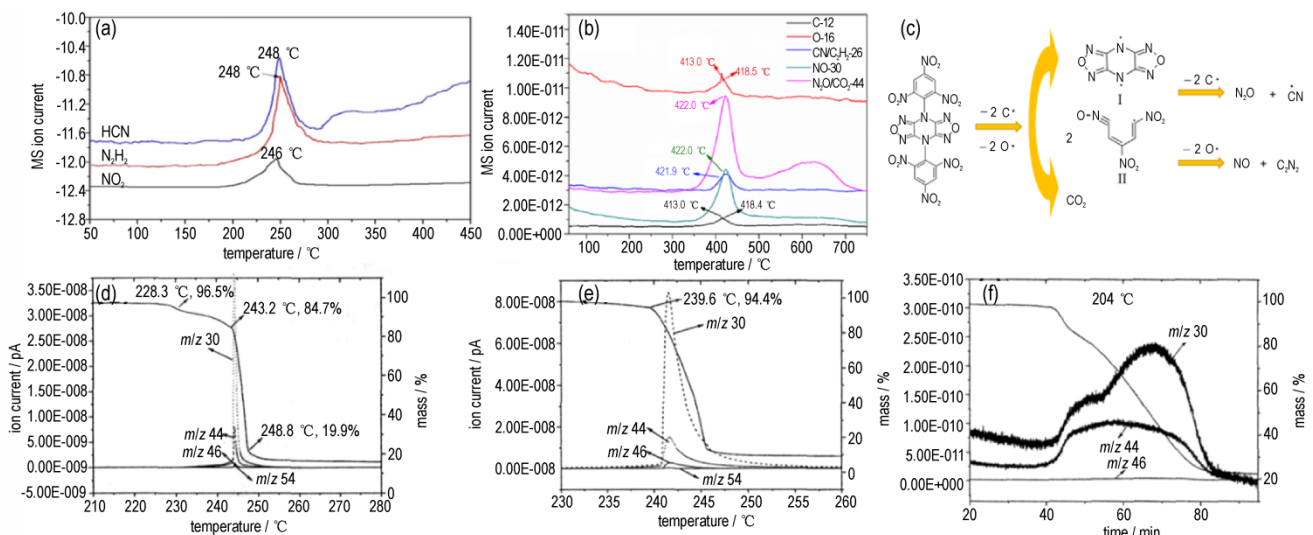


图 1 (a) DADNP 热分解气相产物质谱数据<sup>[40]</sup>, (b) 在 10.0 °C·min<sup>-1</sup> 的升温速率下,检测到 TNBP 的气态物质的质谱图<sup>[41]</sup>, (c) TNBP 的加热分解过程<sup>[41]</sup>, (d-e) 230 和 40 μm 的 CL-20 的 TG-MS 图(升温速率: 10 °C·min<sup>-1</sup>)<sup>[43]</sup>, (f) 230 μm 的 CL-20 在 204 °C 等温热分解 TG-MS 图<sup>[43]</sup>

Fig. 1 (a) MS data of thermal decomposition gas products of DADNP<sup>[40]</sup>, (b) MS spectra of detected gaseous species for the thermal decomposition of TNBP at a heating rate of 10.0 °C·min<sup>-1</sup><sup>[41]</sup>, (c) decomposition process of TNBP by heating<sup>[41]</sup>, (d-e) TG-MS curves of CL-20 with 230 and 40 μm size(Heating rate: 10 °C·min<sup>-1</sup>)<sup>[43]</sup>, (f) TG-MS curves of CL-20 with 230 μm size at 204 °C<sup>[43]</sup>

映出热重分析中的一个复杂分解步骤是重叠的,这是通过单独的TG与MS所无法得到的信息。但根据TG-MS结果无法推测出质荷比为 $m/z=44$ 时对应的气体究竟是 $N_2O$ 还是 $CO_2$ 。无法区分具有相同质荷比的离子碎片,这也是TG-MS联用技术的局限所在。Wan等<sup>[42]</sup>通过TG-MS联用技术通过研究有无催化剂作用时高氯酸铵(AP)和环三亚甲基三硝胺(RDX)的热分解产物,由此总结了AP及RDX热分解机理,显示出TG-MS联用技术在单质炸药热分解机理推导方面的重要作用。董林茂等<sup>[43]</sup>通过非等温热重-质谱和等温热重-质谱对不同粒径的CL-20的热分解产物进行分析(图1d~1f),结果表明230  $\mu\text{m}$  CL-20的非等温热分解分为2个阶段,分解产物主要为 $NO$ 、 $N_2O$ 和 $CO_2$ ,同时还有少量的 $NO_2$ 和 $C_2N_2H_2$ ,2个阶段分解机理不同。而40  $\mu\text{m}$  CL-20的非等温热分解只有一个快速分解阶段,主要产物与230  $\mu\text{m}$  CL-20相同。230  $\mu\text{m}$  CL-20在204  $^{\circ}\text{C}$ 等温热分解和非等温热分解第一阶段的机理相同。通过TG-MS联用技术对不同粒径的CL-20进行研究,对其热分解气相产物进行分析,从而了解热分解反应过程,为推断反应机理提供重要数据支撑。Chen等<sup>[44]</sup>采用TG-MS联用技术研究了 $K_2Ba[Ni(NO_2)_6]$ 与CL-20、1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯(FOX-7)混合前后的热分解产物,计算并汇总了各样品主要气态产物的百分比,研究结果表明添加 $K_2Ba[Ni(NO_2)_6]$ 后, $NO$ 含量增加, $NH_3$ 含量降低,说明 $K_2Ba[Ni(NO_2)_6]$ 的分解产物促进 $NH_3$ 向 $NO$ 的转变,提高了CL-20的氧化物的含量。FOX-7热分解的2个阶段转变为1个阶段,且 $N_2O$ 是最终的分解产物,表明 $K_2Ba[Ni(NO_2)_6]$ 对FOX-7具有良好的催化效果。通过TG-MS对气态产物进行研究,从而说明和验证了催化效果。Fan等<sup>[45]</sup>采用TG-MS联用技术研究了FOX-7不同温度下的热解气相产物,结果表明 $m/z=148$ 为FOX-7分子的离子峰, $m/z=18, 28, 32$ 和 $44$ 是热分解的主要气相产物 $H_2O$ 、 $N_2$ 、 $O_2$ 和 $CO_2$ (或 $N_2O$ )所对应离子峰。同时, $m/z=86, 69$ 在186.0  $^{\circ}\text{C}$ 时开始

出现, $m/z=53, 30$ 在199~230  $^{\circ}\text{C}$ 出现, $m/z=46$ 在204~230  $^{\circ}\text{C}$ 出现,由于TG-MS联用技术中TG与MS曲线对应性较好,所以可以将MS结果与温度相对应,但在FOX-7热分解过程中同样出现了质荷比为 $m/z=44$ 的离子碎片,使用TG-MS联用技术难以区分,基于TG-MS联用技术获得的信息可以推断出FOX-7的热分解历程,如图2所示。

熔铸炸药是目前应用最广泛的军用混合炸药,综合性能良好,在军用混合炸药中占有非常重要的地位。Kou等<sup>[46]</sup>以1-甲基-3,4,5-三硝基吡唑(MTNP)和季戊四醇四硝酸酯(PETN)为原料制备了一种熔铸炸药,并利用TG-MS联用技术研究了其热分解行为,根据TG结果发现样品在154.69  $^{\circ}\text{C}$ 时开始分解,225.69  $^{\circ}\text{C}$ 时热分解基本结束,此时TG曲线最小,MS分析结果表明热分解产物主要是 $H_2$ 、 $H_2O$ 、 $N_2$ 、 $CO$ 、 $NO$ 、 $N_2O$ (或 $CO_2$ )以及少量 $CH_4$ ,由此可以对新型熔铸炸药的分解行为以及机理进行分析,并结合能量与性能测试证明其具有高能、顿感的优异性能,可以广泛应用于军用领域。从上述文献可以看出TG-MS联用技术在含能材料热分解气相产物的研究中应用广泛,为含能材料热分解的研究提供了巨大帮助,但气相产物中存在大量使用TG-MS联用技术无法区分的具有相同质荷比的离子碎片,如 $N_2^+$ 与 $CO^+$ 、 $CO_2^+$ 与 $N_2O^+$ 等,这对含能材料热分解行为及机理的研究造成了困扰。

TG-MS联用技术已广泛应用于单质炸药和熔铸炸药等含能材料气相产物的分析以及理论分解机理的验证。样品在加热条件下生成气相产物,通过TG分析样品热稳定性、热分解情况后气相产物进入质谱仪,质谱仪依靠电场和磁场将运动的离子按质荷比分离后与标准模型进行比较,最后通过分析可以得到气相产物信息。使用TG-MS联用技术能够准确地测定物质受热分解释放的挥发性物质随温度的变化情况,并可根据检测出的数据对热分解途径做出全面表征,进而探讨物质热分解机理。针对上述TG-MS联用技术中

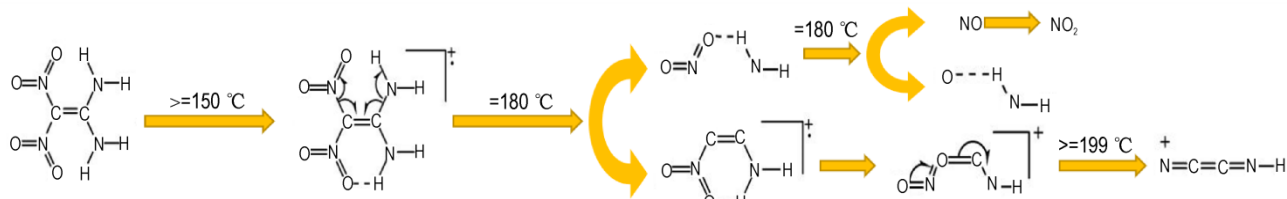


图2 FOX-7的热分解历程<sup>[45]</sup>

Fig.2 Decomposition process of FOX-7<sup>[45]</sup>

存在的问题,为测定这些具有相同质荷比的离子碎片及同分异构体的具体性质,以及减少因外界条件不同而引起的误差,应对现有的TG-MS联用技术进行改造,在TG-MS中引入新的检测手段,构成三联用以直接对热分解过程中的逸出组分进行连续扫描,对热分解的气相产物进行更加准确详细的分析测定。

### 3 热重-红外-质谱(TG-FTIR-MS)联用技术

针对气相产物中存在具有相同质荷比的离子碎片及同分异构体的问题,出现在了TG-MS的基础上串联FTIR的TG-FTIR-MS联用技术,将热重分解过程中逸出的气体依次进行FTIR和MS检测,从而可以有效地分析热解过程中逸出的气体,对具有相同质荷比的离子碎片及同分异构体进行准确分析测定,扩大了TG-MS的检测范围。傅里叶变换红外光谱(FTIR)是基于分子与近红外、中红外和远红外光谱区电磁辐射的相互作用,获得分子化学结构信息的一种测试手段<sup>[47]</sup>。当红外辐射通过样品时,根据不同分子的结构特性样品会吸收一定频率的能量,引起分子或官能团的振动,通过红外光谱法可以得到有机分子官能团的相关结构信息。TG-FTIR-MS同样属于串级联用技术,其中FTIR在鉴别有机官能团、同分异构体等方面有优势,但是无法检测如 $N_2$ 、 $H_2$ 等不吸收红外光的气体,对具有相似官能团的物质比较难以区分,不容易区分C、H数在 $C_3H_8$ 以上的碳氢化合物,MS可以很好的弥补这方面的劣势<sup>[48]</sup>。与TG-FTIR和TG-MS相比,TG-FTIR-MS综合了FTIR和MS的检测优势,并在相同的检测环境下获得FTIR和MS的检测结果,避免不同测试条件给测试结果带来的影响<sup>[49]</sup>,相较于单独的TG-MS与FTIR,TG-FTIR-MS联用技术所获得的信息是2种技术单独使用都无法提供的。因此,利用TG-FTIR-MS联用技术可以更好地对含能材料的热分解进行表征,对分解机理进行研究,并对其热稳定性进行检测与评估。

咪唑、三唑和四唑衍生物是当前研究比较热门的含能材料和中间体,报道表明利用TG-FTIR-MS联用技术可以对其热分解行为及机理进行详细表征,如张坤等<sup>[50]</sup>用TG-FTIR-MS分析了5,5'-联四唑-1,1'-二氧二羟铵(HATO)、HATO/AP共混物的热分解过程。研究表明HATO 2个热分解阶段是连续的,其受热分解产生的气体主要有: $CO_2$ 、 $N_2O$ 、HCN、 $NH_3$ 、NO、 $N_2$ 、 $H_2O$ 。HATO/AP共混物热分解产生气体主要有: $N_2$ 、

$CO_2$ 、 $N_2O$ 、 $NH_3$ 、 $H_2O$ 、HCN、NO、HCl、NOCl。在AP的作用下HATO中N主要转化为了 $N_2O$ 、NO和HCN,进一步表明HATO与AP发生了强烈的相互作用,其中 $N_2^+/CO^+$ 、 $CO_2^+/N_2O^+$ 都具有相同质荷比的离子碎片,使用TG-MS联用技术并不能对其进行区分,但使用TG-FTIR-MS联用技术可以根据不同的红外特征峰对具有相同质荷比的 $N_2^+/CO^+$ 和 $CO_2^+/N_2O^+$ 进行区分,从而对HATO和HATO/AP共混物的热分解历程和产物进行了详细地表征与分析,这就体现了TG-FTIR-MS联用技术中FTIR与MS互补的特性,同时也提供了单独的TG-MS与TG-FTIR所无法提供的信息。Zhang等<sup>[51]</sup>通过TG-FTIR-MS联用技术,分别推导了存在和不存在过渡金属氧化物(TMOs)时5-氨基四氮唑(5AT)的热分解机理。通过TG-FTIR-MS联用技术测定几种添加不同TMOs的5AT热分解气相产物主要为 $m/z=27$ (HCN),42( $NH_2CN$ ),43( $HN_3$ )并将其分别与FTIR结果相对应,其结果高度对应,在高温下(300℃以上)TMOs和5A-AT解离产物之间的相互作用揭示了催化效应以及反应阶段的变化。MS与FTIR的高度对应性更是体现出使用TG-FTIR-MS联用技术的优异性。Li等<sup>[52]</sup>研究了氧桥联双(1*H*-四唑-5-基)咪唑的合成和晶体结构,采用TG-FTIR-MS联用技术和DSC研究了氧桥联双(1*H*-四唑-5-基)咪唑的热行为,结果表明其热解过程分为2个阶段。第一阶段四唑环破裂, $N_2$ 释放。在第二阶段,HCN从希夫碱自由基中剥离,导致咪唑啉唑环断裂,并导致 $N_2O$ 、NO和聚合物的生成,第一阶段释放的 $N_2$ 是一种不吸收红外光的气体,第二阶段释放的 $N_2O$ 气体与 $CO_2$ 具有相同质荷比,若只使用TG-FTIR联用技术则无法检测 $N_2$ 的生成,只使用TG-MS联用技术无法对第二阶段产生的质荷比为 $m/z=44$ 的气体进行定性判断,这就体现出了TG-FTIR-MS联用技术的必要性。Lan等<sup>[53]</sup>采用TG-FTIR-MS技术和ReaxFF-MD模拟研究了3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮(NTO)的热分解机理,其主要中间产物为 $C_2HO_3N_4$ 、 $C_2H_3O_3N_4$ 、 $C_2N$ 、 $NO_2$ ,主要最终产物为 $H_2$ 、 $CH_4$ 、 $NH_3$ 、 $H_2O$ 、 $N_2$ 、 $CO_2$ ,中间产物和最终产物的出现时间顺序为 $C_2HO_3N_4$ 、 $C_2H_3O_3N_4$ 、 $N_2$ 、 $H_2O$ 、 $CO_2$ 、 $C_2N$ 、 $NO_2$ 、 $NH_3$ 、 $H_2$ 、 $CH_4$ ,从而得到了NTO的3条主要热分解路径,使用TG-FTIR-MS联用技术解决了 $N_2$ 、 $H_2$ 不吸收红外光从而无法使用FTIR进行检测的问题,TG-FTIR-MS联用技术的出现使得对含能材料热分解行为和机理的研究更加准确与深入。

近20年来,含能离子盐成为国内外含能材料领域

的研究热点之一,相对于分子型含能化合物,含能离子盐普遍具有感度较低及热稳定性好等优势<sup>[54-59]</sup>。Zhang等<sup>[60]</sup>采用TG-FTIR-MS分析了新型高能钾盐2,3-二氢-4-硝基-3-(二硝基亚甲基)-1H-吡唑-5-胺钾盐K(NNMPA)热分解的气体产物。K(NNMPA)的热分解可以分为2个阶段,在第一阶段, $m/z=44(\text{N}_2\text{O}^+/\text{CO}_2^+)$ 、 $30(\text{NO}^+)$ 处证明了气体产物中含有 $\text{N}_2\text{O}/\text{CO}_2$ 和NO,结合红外光谱在2240( $\text{N}_2\text{O}$ ),1910(NO)和1844(NO)  $\text{cm}^{-1}$ 处的特征吸收峰证明第一阶段释放气体为 $\text{N}_2\text{O}$ 和NO。在第二阶段产物较为复杂,离子碎片主要分布在 $m/z=44(\text{N}_2\text{O}^+/\text{CO}_2^+)$ 、 $30(\text{NO}^+)$ 、 $43(\text{HCNO}^+)$ 、 $46(\text{NO}_2^+)$ 、 $18(\text{H}_2\text{O}^+)$ 的位置,结合红外光谱在2357~2310  $\text{cm}^{-1}$ 处有一系列强吸收峰,在2240  $\text{cm}^{-1}$ 处有1个中等强度峰, $m/z=44$ 所表示的应该是 $\text{N}_2\text{O}^+$ 和 $\text{CO}_2^+$ ,其中 $\text{CO}_2$ 是主要产物,2个热分解阶段中都有 $m/z=44$ 这一离子碎片但结果却截然不同,凸显出使用TG-FTIR-MS联用技术可以对具有相同质荷比的离子碎片进行准确分析,在热分解行为和机理的分析上具有重要作用。Zhu等<sup>[61]</sup>采用热重法/差示扫描量热法-傅立叶变换红外-质谱(TG/DSC-FTIR-MS)联用技术和多元非线性回归分析了AP的热分解动力学,根据TG数据,得到了Friedman方法计算的活化能与转化程度的关系,表明AP的热分解可分为3个阶段。3个分解阶段分别归因于自催化、低温扩散和高温稳定相反应。主要气体产物为 $\text{N}_2\text{O}$ 和 $\text{NO}_2$ 。Mallicketal<sup>[62]</sup>利用TG-FTIR-MS联用技术分析了AP在30℃到500℃之间(5,10℃· $\text{min}^{-1}$ 和15℃· $\text{min}^{-1}$ 的升温速率下)非等温热分解产生的气体。证实了在362℃左右存在中间区域,命名为中间分解阶段(ITD),证实了Zhu等<sup>[61]</sup>等提出的结论,正是因为联用技术的不断更新与发展,所以对于AP的热分解研究才能不断深入,为控制固体火箭推进剂性能、研发新型推进剂打下坚实基础。Sankaranarayanan等<sup>[63]</sup>使用TG-FTIR-MS联用技术研究了硝酸胍(GN)的分解,红外光谱结果表明热分解释放 $\text{NH}_3$ 、 $\text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 和HNCO等气体,与FTIR光谱相比,质谱检测出了更多的气体种类。主要为 $m/z=16(\text{O}/\text{NH}_2)$ 、 $17(\text{NH}_3/\text{OH})$ 、 $18(\text{H}_2\text{O})$ 和 $44(\text{CO}_2/\text{N}_2\text{O})$ 。除此之外,还在 $m/z=12$ 、 $14$ 、 $20$ 、 $28$ 、 $32$ 、 $41$ 、 $42$ 、 $43$ 和 $46$ 等处检测到较小的信号,其中较为重要的是 $\text{CO}/\text{N}_2$ ( $m/z=28$ )、 $\text{H}_2\text{NCN}/\text{NHCNH}$ ( $m/z=42$ )、 $\text{HNCO}$ ( $m/z=43$ )和 $\text{NO}_2$ ( $m/z=46$ ),FTIR与MS得到的结果相互验证,可以更加准确的测定热分解气相产物的组成。通过数值模拟解释了

检测到的气相产物,研究表明GN的分解分2步进行,主要逸出气体是 $\text{NH}_3$ 、 $\text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{NO}_2$ 和 $\text{CO}_2$ ,通过对逸出气体的检测阐明了分解机理,由于阴阳离子较为稳定,GN的分解不会在凝聚相中引发。据推测分解机理为GN异构化,然后在气相中进行质子转移生成 $\text{HNO}_3$ 和胍。产物进一步反应,生成硝基胍(NQ)和 $\text{H}_2\text{O}$ ,NQ通过几种竞争反应生成 $\text{NH}_3$ 、 $\text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CO}_2$ ,而 $\text{HNO}_3$ 的分解有助于解释 $\text{NO}_2$ 的形成。TG-FTIR-MS联用技术的应用更加准确的测定了气相产物的组成,并将其与数值模拟相结合,从而推测出含能材料可能的热分解机理,这也是含能材料热分解研究中的一种重要手段。

固体推进剂是火箭、导弹发动机的主要动力源,其中硝酸酯增塑聚醚(NEPE)推进剂在战术导弹中应用广泛<sup>[64]</sup>。Sun等<sup>[65]</sup>利用TG-DSC-MS-FTIR联用技术对NEPE推进剂样品在自然贮存5年前后的热行为进行了深入研究,结果发现所有样品均表现出5种反应,分别归因于硝酸盐的蒸发、O— $\text{NO}_2$ 键断裂、HMX的结晶转变以及增塑剂、HMX和AP的热分解。对于未老化和老化的2种样品,硝酸酯分解产生 $\text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{HCN}$ 、 $\text{NO}$ 和 $\text{H}_2\text{O}$ ,而HMX分解产生 $\text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{HCN}$ 、 $\text{NO}$ 和 $\text{H}_2\text{O}$ 。NEPE推进剂在储存时,缓慢释放的热量导致硝酸酯析出并不断累积,使得NEPE热安全性降低。因此,此类推进剂的稳定性评估对于准确检查其老化行为至关重要,使用TG-FTIR-MS联用技术可以对其热分解过程进行测定,从而对推进剂老化行为进行分析,显示出联用技术应用的广泛性及重要性。固体推进剂和炸药配方通常嵌入聚合物黏合剂基质中,除了改善各种性能外,聚合物黏合剂基质还起到保持不同配方成分的作用<sup>[66]</sup>。聚合物黏合剂的分解行为总是影响含能配方及其组分的性能和稳定性,例如,聚3-二氟氨基甲基-3-甲基氧杂环丁烷(聚DFAMO)和聚3,3-二叠氮甲基氧杂环丁烷(聚BAMO)在改善固体推进剂或PBX配方的性能方面具有很大的潜力<sup>[65]</sup>,最近Zhang等<sup>[67]</sup>制备了一种新的含能黏合剂,命名为DFAMO和BAMO共聚物,采用TG-FTIR-MS技术研究了DFAMO/BAMO的热行为和可能的分解机理,结果发现由于聚合物中二氟氨基和叠氮基的分解,在500℃之前聚合物的质量不断减小。这主要是由于205℃时二氟氨基的分解导致 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{HF}$ 和 $\text{NH}_3$ 等气体的析出,随后由于叠氮基团的分解,出现了 $\text{CO}$ 、 $\text{N}_3/\text{HN}_3^+$ 、 $\text{NO}$ 、 $\text{NO}_2$ 和 $\text{N}_2\text{O}$ 等其他气态产物。对分解产物质谱的深入分析表明除此之外还有其他产物的出

现,如  $\text{CH}_3^+$ 、 $\text{HCN}$ 、 $\text{CHF}_3$ 、 $\text{CF}_4$ 、 $\text{H}_2\text{CO}$  和  $\text{CHF}_3$ 。结果表明二氟氨基首先进行分解生成  $\text{HF}$ ,其次叠氮基分解、释放  $\text{N}_2$  并生成亚胺中间体。正是通过对 TG-FTIR-MS 检测结果的深入分析,才能将 TG 结果中质量不断减小这一现象与 FTIR 中二氟氨基和叠氮基的分解相联系,由 MS 检测出气相产物从而推断分解机理。

通过 TG-FTIR-MS 联用技术可以得到 Gram-Schmidt 曲线、不同温度或时间下的三维红外光谱图等图谱以及气体产物种类及含量等信息<sup>[53,68]</sup>,可对含能材料热分解过程中产生的化合物进行更全面地分析,并将获得的数据与质量损失关联起来,为深入研究分解机理提供数据支撑。但是 TG-FTIR-MS 存在分离效率较低、定量分析较为困难等问题,对此可以进一步引入气相色谱技术。

#### 4 TG-FTIR-GC-MS 联用技术

气相色谱法(GC)是物质分离和定量分析的有效手段。将 GC 与热分析仪联用,可以组成 TG-FTIR-GC-MS 联用仪。在 TG-FTIR-GC-MS 联用技术中,由于气相色谱从进样到出峰需要一定的时间,所以将热分析仪与气相色谱进行联用时要通过一个接口把它们串联起来。这种接口可以每隔一段时间把分解的气体产物送入色谱柱进行分析,TG-FTIR-GC-MS 联用技术属于间歇式联用技术。

将色谱技术的高效分离及定量检测能力与 TG-FTIR-MS 相结合,可使热效应与分子特性、结构和材料组成信息相关联,从而为剖析样品组分、探讨裂解机理、定性未知产物、监控已知产物等提供强有力的表征手段,是对气态分解产物进行全方位定性和定量分析的理想解决方案,是一种更适合复杂试样的分析方法,在分子、生物、医药、能源等领域有所应用<sup>[69-71]</sup>。在含能材料的研究中对 GC-MS 使用较多,如李等<sup>[72]</sup>用气相色谱/质谱法(GC/MS)分析了 4 种航空燃料 JP-10 的成分,研究了色谱的线性范围。用外标法测定了 JP-10 燃料的纯度,同时发现 JP-10 中除了主体成分外式-四氢双环戊二烯,还有十氢萘、内式-四氢双环戊二烯、金刚烷及它们的甲基化产物等杂质。目前大部分的分析物用现有的二连用或三联用仪器就可以进行较为详细的分析测定,而且四联用仪器的价格昂贵,所以其在含能材料研究中鲜有报道。

TG-FTIR-GC-MS 联用技术只应用于气体产物的分析,获得的数据并不能直接阐明材料受热分解过程

发生的变化和相应机理,凝聚相反应物和产物特征官能团随温度的变化同样是研究含能材料热分解机理必不可少的一环。在推进剂中,燃烧形成的凝聚相产物是揭示推进剂性能与机理的关键,对固体发动机的性能同样具有重要影响。因此,利用热分析技术对含能材料热分解过程中凝聚相的分析测定是十分必要的。

#### 5 固相原位热红外检测技术 (Thermolysis/RSFT-IR)

固相原位热红外检测技术(Thermolysis/RSFT-IR)将傅里叶变换红外光谱技术和固体原位反应技术进行联用,可实时跟踪测试有机化合物线性升温分解过程中凝聚相反应物的红外特征吸收峰,将所测试化合物凝聚相的热分解特征以不同时间点(不同温度点)红外光谱的形式体现出来<sup>[73]</sup>。通过不同时间点(不同温度点)的重要特定吸收峰(官能团)的变化,进而详细了解测试化合物的受热分解机理。TG-MS、TG-FTIR-MS、TG-FTIR-GC-MS 都是测定热分解过程中气相产物的技术,而 Thermolysis/RSFT-IR 只关注固相物质发生的变化,彼此结合优势互补,从而可以更加全面地演绎材料的热分解历程和阐述热分解机理。

Brill 等<sup>[74]</sup>用 Thermolysis/RSFT-IR 研究了 RDX 和 HMX 的“熔融”转化和热分解,获得 RDX 和 HMX 熔融态化学成分的信息,结果表明 RDX 是在发生完全熔化之后才进行热分解,而 HMX 的热分解则在其熔化之前。金朋刚、严启龙等分别将该方法应用到 3,5-二硝基- $N,N'$ -双(2,4,6-三硝基苯基)-2,6-吡啶二胺(PYX)<sup>[75]</sup>、 $N,N'$ -二硝基哌嗪(DNP)<sup>[76]</sup>等硝铵类化合物的热行为和热分解动力学研究,并提出了 PYX 和 DNP 可能的热分解机理及热分解历程,如图 3 所示, PYX 的  $-\text{NH}$ 、 $-\text{NO}_2$  基团优先发生变化,可能是原有的氢键破坏、与邻位  $-\text{NO}_2$  发生环化, DNP 的分解是从  $-\text{NO}_2$  的断裂开始的,随后又会出现 2 种可能,一是  $\text{C}-\text{N}$  键断裂,二是另 1 个  $-\text{NO}_2$  断裂,通过 Thermolysis/RSFT-IR 联用技术测定凝聚相中红外特征吸收峰的变化推断凝聚相的反应过程并将其与气相产物分析相结合从而推断热分解反应机理。Li 等<sup>[77]</sup>采用 Thermolysis/RSFT-IR 实时分析了线性升温条件下 1,3,3-三硝基胍(TNAZ)热分解的凝聚相产物,在室温(20 °C)以及不同温度下分别测量其 RSFT-IR 光谱,测试结果清晰地显示了 TNAZ 热分解过程中凝聚相的变化规律,结果表明,随着温度的升高,TNAZ 四元环的

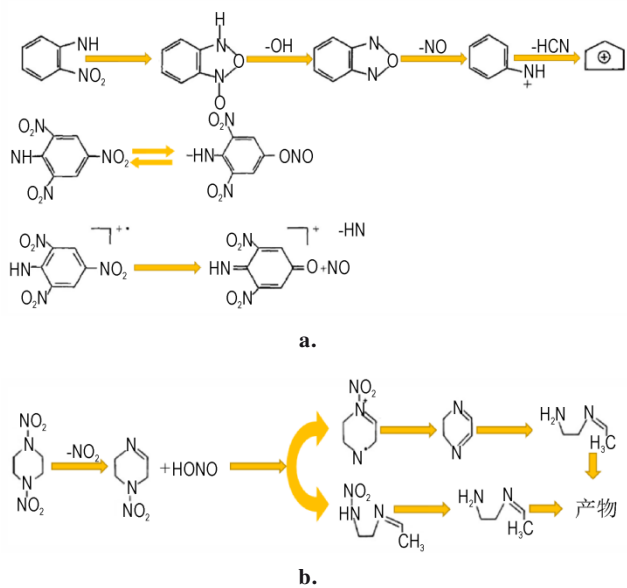


图3 (a) PYX<sup>[75]</sup> (b) DNP<sup>[76]</sup>热分解过程

Fig.3 Thermal decomposition steps of (a) PYX<sup>[75]</sup> and (b) DNP<sup>[76]</sup>

C—NO<sub>2</sub>和N—NO<sub>2</sub>键以及所有C—N、C—C和C—H键都同时断裂,通过Fast thermolysis/RSFT-IR法实时测定TNAZ热分解气体产物包括CO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>O和NO。将Thermolysis/RSFT-IR分析测试结果与气相产物分析结果相结合可以推测出TNAZ分解机理,由此可见在含能材料热分解行为和机理的研究中将凝聚相产物与气相产物的测定分析相结合是十分常见且有效的一种方式,突出了Thermolysis/RSFT-IR联用技术应用的必要性。不仅如此,Li等还利用此方法对1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯(FOX-7)<sup>[45]</sup>、AP<sup>[78]</sup>、3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮(NTO)铵盐<sup>[79]</sup>等含能材料热分解过程中凝聚相的变化规律进行表征,为热分解机理研究提供了数据支持。

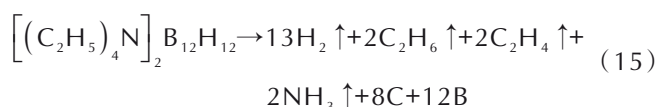
对于咪唑、三唑和四唑衍生物,可通过TG-FTIR-MS对其气相产物进行了测定与分析。为全面解析其分解机理,进一步采用Thermolysis/RSFT-IR联用技术对其凝聚相产物进行测定,可实现对热分解行为和机理的全面测定。An等<sup>[80]</sup>采用Thermolysis/RSFT-IR和热解质谱技术,研究了GUZT固相热分解过程和气相热分解产物,得出了GUZT的热分解机理,结果发现N—H键H原子与N原子孤对电子之间所形成的分子内氢键在2824 cm<sup>-1</sup>处的特征系数带在94℃左右消失,表明GUZT的热分解始于氢键的解离。随着温度从110℃升高至210℃,特征吸收峰2090, 3198, 2427 cm<sup>-1</sup>和3396 cm<sup>-1</sup>依次消失,这是GUZT

阴、阳离子之间发生质子转化所致。随着温度进一步上升到230℃,即硝酸胍的起始分解温度,C=N<sup>+</sup>在2235, 2080 cm<sup>-1</sup>和1696 cm<sup>-1</sup>处的特征吸收峰消失,这表明胍分子上的C=N键在此温度下开始发生断裂。异三嗪环的特征吸收峰在781 cm<sup>-1</sup>消失,则是由于在较高温度下异三嗪转变为更稳定的s-三嗪所致。四唑环吸收峰逐渐消失,而NH<sub>4</sub><sup>+</sup>在3204 cm<sup>-1</sup>处的特征吸收峰和N<sub>3</sub><sup>-</sup>在2140 cm<sup>-1</sup>处的特征吸收峰在温度达到255℃时则同时出现,同时2140 cm<sup>-1</sup>处的特征吸收峰随着温度的升高向更大的波数移动。当温度达到450℃时出现了2条宽的扫帚状的吸收带,在2160, 809, 799 cm<sup>-1</sup>出现了3条独立吸收峰,由此提出GUZT的分解机理,这表明使用Thermolysis/RSFT-IR检测技术可以清晰地测定化合物凝聚相中的官能团变化情况,并将其以不同温度点的红外光谱的形式体现出来,由此可以推测热分解机理。李亚男等<sup>[40]</sup>在DADNP热分解机理的研究中,同样使用固相原位热红外检测技术,检测了DADNP热分解过程中的凝聚相变化,当温度逐渐升高至250℃时,NO<sub>2</sub>和NH<sub>2</sub>的吸收峰显著减弱;温度的进一步升高至300℃时,NO<sub>2</sub>和NH<sub>2</sub>的吸收峰几乎完全消失,同时在2233 cm<sup>-1</sup>处明显出现了氰基或炔基的红外特征吸收峰,表明此时有含氰基/氰根离子以及炔基化合物的生成。将凝聚相分析结果与TG-MS结果相结合,可以发现DADNP的热分解分为两阶段,第一阶段在电离源和加热条件下,分子中C—NO<sub>2</sub>首先发生断裂,生成NO<sub>2</sub>小分子;第二阶段是N—NH<sub>2</sub>的开裂、吡唑并吡唑环的破裂及二次氧化反应,生成HCN、N<sub>2</sub>H<sub>2</sub>等小分子,若只使用Thermolysis/RSFT-IR联用技术对凝聚相进行分析或使用TG-MS、TG-FTIR-MS等联用技术对气相产物进行分析并不能对含能材料的热分解行为和机理进行判断,只有将两者结合,才能进行准确的分析。

除了上述含能材料,采用Thermolysis/RSFT-IR联用技术对硝酸酯基推进剂凝聚相的研究也有报道。赵凤起等<sup>[81]</sup>利用Thermolysis/RSFT-IR联用技术实时测定了HMX/RDX NEPE推进剂凝聚相热裂解产物,获得了线性升温条件下该推进剂的热分解特征。多面体硼氢化合物是一类具有笼状结构的高能燃料,在固体推进剂中采用此类化合物是获得高燃速性能的一种有效途径,它能够加速硝酸铵分解,提高NEPE推进剂燃速<sup>[82]</sup>。姜帆等<sup>[83]</sup>采用TG-FTIR-MS和Thermolysis/RSFT-IR联用技术对十二氢十二硼酸双四乙基铵(BHN-12)的热分解反应机理及反应动力学进行研



究,其气相产物有  $H_2$  ( $m/z=2$ ); 乙烯 ( $m/z=14, 25, 26, 27, 28$ );  $NH_3$  ( $m/z=14, 15, 16, 17$ ); 乙烷 ( $m/z=14, 15, 16, 25, 26, 27, 28, 29, 30$ )。对凝聚相分析可以得到主要官能团包括  $\nu_{as}(CH_3)$ 、 $\nu_s(CH_3)$ 、 $\nu_{as}(CH_2)$ 、 $\nu_s(CH_2)$ 、 $\nu(C-C)$ 、 $\nu(B-H)$ 、 $\nu(C-N)$ , BHN-12 的热分解反应的化学方程式可表达为:



由此可见,将使用 Thermolysis/RSFT-IR 联用技术得到的含能材料凝聚相分析结果与气相产物分析相结合,可以清晰地推断热分解反应机理并得到热分解反应的化学方程式。

综上, Thermolysis/RSFT-IR 联用技术已广泛应用于含能材料热分析研究领域,通过实时跟踪凝聚相反应物在不同温度下特征官能团的变化,测定其微观结构与温度的关系,将表征分析结果与气相产物结果相结合,可以推断出含能材料的热分解机理,更好地解释其热分解特性,是含能材料热分解行为研究中不可或缺的一环。

## 6 总结与展望

随着先进测试手段的不断开发,热分析联用技术在含能材料研发及应用方面发挥着越来越重要的作用。为深入研究含能材料的热行为特性,揭示其热分解机制,推动热分析联用技术的应用,本文系统总结了 TG-DSC、TG-MS、TG-FTIR-MS、TG-FTIR-GC-MS 和 Thermolysis/RSFTIR 联用技术在含能材料研究中的应用,结合一些典型含能化合物研究实例进行了热分解气相产物和凝聚相产物的分析及热分解机理展示,例如通过 FTIR 和 MS 几乎可以完全确定含能材料热分解产生的气相产物,特别是小分子气相产物。一般硝胺类化合物气相产物分子包括:  $N_2$ 、 $CO_2$ 、 $N_2O$ 、 $NH_3$ 、 $H_2O$ 、 $HCN$ 、 $NO$  等。对于含有 Cl 和 F 的含能化合物其气相产物中会生成  $HCl$ 、 $HF$ 、 $NOCl$ 、 $CHF_3$ 、 $CF_4$  和  $CHF_3$  等。对于最为常用的氧化剂 AP 而言,其气相分解产物为:  $N_2O$ 、 $O_2$ 、 $NO$ 、 $H_2O$ 、 $Cl_2$ 、 $HCl$  和  $NH_3$ 。根据每种化合物的结构组成特点及氧平衡情况,往往只是其中的几种,并非每种小分子都会出现。对于含有杂环的含能化合物,在其热分解的离子碎片中往往含有微量的杂环分子,由于共轭效应使杂环更加稳定,其上面的官能团连接键一般均先于杂环键断裂。事实证明热分析

联用技术应用广泛且在揭示含能材料的热行为、分解机理方面及热安全性评价上可以提供帮助和指导,基于此做出以下结论与展望:

(1) 随着对含能材料研究的不断深入,对其热分解行为及产物的认知与要求也越来越高。尽管含能材料的热分解过程在宏观上比较简单,但在微观上是多种复杂反应交织的结果,利用先进的热分析联用技术可以更加精细化地剖析含能材料热分解过程和具体气相产物,从而演绎其详细的热分解机理和相关化学反应,为爆炸燃烧等应用提供理论指导。

(2) 进一步在热分析仪中引入新的扩展系统,如 DSC-光学系统、DSC 热台显微系统等,观察含能材料在加热过程中发生的形貌、状态等变化,扩大联用技术的应用范围,从而促进对含能材料热行为的深刻认知。同时,为联用仪器开发高性能的计算分析软件,解决如质谱分析中重叠质谱峰的解析、红外官能团的识别等问题,从而达到自动定性定量分析气体分子目的,向高精度、高灵敏度、全自动化方向发展。

### 参考文献:

- [1] SEIFI H, GHOLAMI T, SEIFI S, et al. A review on current trends in thermal analysis and hyphenated techniques in the investigation of physical, mechanical and chemical properties of nanomaterials[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2020, 149:104840.
- [2] ROSA P, NATALIA A, IGNACIO L, et al. An overview of microplastics characterization by thermal analysis [J]. *Chemosphere*, 2020, 242:125170.
- [3] 陈咏萱, 周东山, 胡文兵. 示差扫描量热法进展及其在高分子表征中的应用[J]. *高分子学报*, 2021, 52(4): 423-444. CHEN Yong-xuan, ZHOU Dong-shan, HU Wen-bing. Progress of differential scanning calorimetry and its application in polymer characterization [J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2021, 52(4): 423-444.
- [4] 徐维森, 袁姣楠, 张秀清, 等. 含能材料的相变研究进展[J]. *含能材料*, 2018, 26(1): 21-33. XU Wei-sen, YUAN Jiao-nan, ZHANG Xiu-qing, et al. Review on the phase transition of energetic materials[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2018, 26(1): 21-33.
- [5] HENRI LOUIS L C, The action of heat on cloys[J]. *Bul. Soc. France. Min.*, 1887, 10: 204-211
- [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(12): 16-21 YANG Rui, CHEN Lei, TANG Guo-ping, et al. Application of thermo-analysis combination techniques in the thermal analysis of polymer[J]. *Polymer Bulletin*, 2012(12): 16-21
- [7] 张亚丽, 王丽云, 林勤. 热分析联用技术的新发展[J]. *现代科学仪器*, 1998(5): 14-16. ZHANG Ya-li, WANG Li-yun, LIN Qin. Advances in simultaneous techniques of thermal analysis[J]. *Modern Scientific Instruments*, 1998(5): 14-16.

- [8] KONG W, SHEN B, MA J, et al. Pyrolysis of spirulina platensis, tetrademus obliquus and chlorella vulgaris by TG-FTIR and Py-GC/MS: Kinetic analysis and pyrolysis behaviour [J]. *Energy*, 2022, 244(Part B): 123165.
- [9] ZHANG X, ZHU S, ZHU J, et al. TG-MS study on co-combustion characteristics and coupling mechanism of coal gasification fly ash and coal gangue by ECSA [J]. *Fuel*, 2022, 314: 123086.
- [10] YOUSEF S, EIMONTAS J, STRIU N, et al. Pyrolysis kinetic behavior and TG-FTIR-GC-MS analysis of end-life ultrafiltration polymer nanocomposite membranes [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 428: 131181.
- [11] TRACHE D, TARCHOUN A F. Stabilizers for nitrate ester-based energetic materials and their mechanism of action: A state-of-the-art review [J]. *Journal of Materials Science*, 2018, 53(1): 100–123.
- [12] YAO H, NI L, WU P, et al. Thermal hazard and pyrolysis mechanism of tetrazolo[1,5-a]pyridine by TG, DSC, ARC, TG-MS and DFT methods [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2021, 159: 105299.
- [13] 刘旭文, 胡艳, 叶迎华, 等. 叠氮化铜含能材料研究进展 [J]. 含能材料, 2021, 29(5): 444–459.  
LIU Xu-wen, HU Yan, YE Ying-hua, et al. Review on copper azide energetic materials [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2021, 29(5): 444–459.
- [14] 姜一帆, 赵凤起, 李辉, 等. 墨水直写增材制造技术及其在含能材料领域的研究进展 [J]. 火炸药学报, 2022, 45(1): 1–19.  
JIANG Yi-fan, ZHAO Feng-qi, LI Hui, et al. Direct ink writing technology for additive manufacturing and its research progress in energetic materials [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2022, 45(1): 1–19.
- [15] 张涛, 陈明华, 贾昊楠, 等. 热分解动力学在含能材料中的应用 [J]. 爆破器材, 2013, 42(6): 52–56.  
ZHANG Tao, CHEN Ming-hua, JIA Hao-nan, et al. Application of thermal decomposition kinetics in energetic materials [J]. *Explosive Materials*, 2013, 42(6): 52–56.
- [16] 朱文辉, 杨柳, 杨红燕, 等. 热重-质谱联用技术应用进展 [J]. 云南化工, 2009, 36(5): 56–59.  
ZHU Wen-hui, YANG Liu, YANG Hong-yan, et al. Application advance of thermogravimetry coupled with mass spectrometry [J]. *Yunnan Chemical Technology*, 2009, 36(5): 56–59.
- [17] EL-SAYED S A. Review of thermal decomposition, kinetics parameters and evolved gases during pyrolysis of energetic materials using different techniques [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2022, 161: 105364.
- [18] LIU Z. Review and prospect of thermal analysis technology applied to study thermal properties of energetic materials [J]. *Fire-PhysChem*, 2021, 1(3): 129–138.
- [19] HANAFI S, TRACHE D, ABDOS S, et al. 5-Nitro-1,2,4-triazole-3-one: A review of recent advances [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2019, 27(4): 326–347.
- [20] RISOLUTI R, FABIANO M A, GULLIFA G, et al. FTIR-evolved gas analysis in recent thermoanalytical investigations [J]. *Applied Spectroscopy Reviews*, 2017, 52(1): 39–72.
- [21] RISOLUTI R, MATERAZZI S. Mass spectrometry for evolved gas analysis: An update [J]. *Applied Spectroscopy Reviews*, 2019, 54(2): 87–116.
- [22] FENG D, GUO D, ZHAO Y, et al. In-situ decoupling effect of H<sub>2</sub>O on the whole process of coal gasification in MFBR and TG-FTIR-MS [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2020, 145: 104744.
- [23] SUN C, LI C, TAN H, et al. Synergistic effects of wood fiber and polylactic acid during co-pyrolysis using TG-FTIR-MS and Py-GC/MS [J]. *Energy Conversion and Management*, 2019, 202: 112212.
- [24] 侯兴隆, 建晓朋, 许伟, 等. 基于TG-FTIR-MS技术的酶解木质素热解行为分析 [J]. 林产化学与工业, 2021, 41(6): 36–42.  
HOU Xing-long, JIAN Xiao-ming, XU Wei, et al. Pyrolysis behavior analysis of enzymolysis lignin based on TG-FTIR-MS technology [J]. *Chemistry and Industry of Forest Products*, 2021, 41(6): 36–42.
- [25] 谢启源, 陈丹丹, 丁延伟. 热重分析技术及其在含能材料中的应用 [J]. 高分子学报, 2022, 53(2): 193–210.  
XIE Qi-yuan, CHEN Dan-dan, DING Yan-wei. Thermogravimetric analysis techniques and its applications in polymer characterization [J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2022, 53(2): 193–210.
- [26] 闫金定, 崔洪, 杨建丽, 等. 热重-质谱联用(TG-MS)技术应用进展 [J]. 分析测试学报, 2003, 4: 104–107.  
YAN Ding-jin, CUI Hong, YANG Jian-li, et al. Applications of thermogravimetry-mass spectrometry [J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2003, 4: 104–107.
- [27] 张丁然, 卢林刚. 基于TG分析的杯[8]芳烃热解机理与动力学分析 [J]. 中国塑料, 2022, 36(1): 92–99.  
ZHANG Ding-ran, LU Lin-gang. Pyrolysis mechanism and kinetics of calixarene based on TG analysis [J]. *China Plastics*, 2022, 36(1): 92–99.
- [28] 刘圣金, 杨欢, 徐春祥, 等. TG-DSC分析法在矿物药禹余粮质量控制中的应用 [J]. 中药材, 2016, 39(1): 121–123.  
LIU Sheng-jin, YANG Huan, XU Chun-xiang, et al. Application of thermogravimetric-differential scanning calorimetry (TG-DSC) in quality control of limonitum [J]. *Journal of Chinese Medicinal Materials*, 2016, 39(1): 121–123.
- [29] 陈强, 王艳, 翟华敏. 基于TG-FTIR和Py-GC-MS分析的椰壳热解特性研究 [J]. 林产化学与工业, 2020, 40(1): 45–52.  
CHEN Qiang, WANG Yan, ZHAI Hua-min. Pyrolysis characteristics of cocount shell based on TG-FTIR and Py-GC-MS analysis [J]. *Chemistry and Industry of Forest Products*, 2020, 40(1): 45–52.
- [30] 李宗佑, 曹雄, 李晓霞, 等. 分子钙钛矿含能材料的合成、表征及吸湿性 [J]. 含能材料, 2020, 28(6): 539–543.  
LI Zong-you, CAO Xiong, LI Xiao-xia, et al. Synthesis, characterization and hygroscopicity testing of molecular perovskite energetic materials [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2020, 28(6): 539–543.
- [31] 李杰, 张国杰, 马卿, 等. 新型低感含能材料N-(氟偕二硝基乙基)-1,5-二氨基四唑-1H的晶体结构及其热稳定性 [J]. 含能材料, 2018, 26(11): 945–950.  
LI Jie, ZHANG Guo-jie, MA Qing, et al. Crystal structure and thermal stability of the novel low-sensitive energetic material N-(2-fluoro-2,2-dinitroethyl)-1,5-diaminotetrazole-1H [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2018, 26(11): 945–950.
- [32] 左玉芬, 熊鹰, 陈捷, 等. HMX基PBX试件与聚氨酯粘接胶之

- 间的相容性[J]. 含能材料, 2012, 20(5): 587-591.
- ZUO Yu-fen, XIONG Ying, CHEN Jie, et al. Compatibility of HMX based PBX specimens and polyurethane gum [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2012, 20(5): 587-591.
- [33] ZHAO T, YANG S, HU X, et al. Restraining effect of nitrogen on coal oxidation in different stages: Non-isothermal TG-DSC and EPR research [J]. *International Journal of Mining Science and Technology*, 2020, 30(3): 387-395.
- [34] 张雪雪, 吕杰尧, 何伟, 等. 石墨烯基联四唑含能配位聚合物的制备, 表征及催化活性[J]. 含能材料, 2019, 27(9): 749-758.
- ZHANG Xue-xue, LV Jie-yao, HE Wei, et al. Graphene-templated energetic 5, 5'-bistetrazole coordination polymers and their catalytic effects on thermal decomposition of RDX and AP [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2019, 27(9): 749-758.
- [35] 何志伟, 汪扬文, 王洋, 等. 氟橡胶包覆 ANPyO 造型粉的热安全性研究[J]. 爆破器材, 2021, 50(2): 24-28.
- HE Zhe-wei, WANG Yang-wen, WANG Yang, et al. Thermal Safety of ANPyO Coated with Fluorine Rubber [J]. *Explosive Materials*, 2021, 50(2): 24-28.
- [36] Chen L, Ru C, Zhang H, et al. Assembling hybrid energetic materials with controllable interfacial microstructures by electrospray [J]. *ACS omega*, 2021, 6(26): 16816-16825.
- [37] 朱朝阳, 张思, 夏德斌, 等. Al-FeF<sub>3</sub> 复合燃料的制备及应用性能 [J]. 含能材料, 2019, 27(9): 720-728.
- ZHU Chao-yang, ZHANG Si, XIA De-bin, et al. Preparation and application performance of Al-FeF<sub>3</sub> composite fuel [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2019, 27(9): 720-728.
- [38] 龙庆华, 蔡香华, 魏衡华. 示差扫描量热计的系统分析及基线漂移、能量噪声的抑制 [J]. 中国科学技术大学学报, 1986, 16(2): 223-230.
- LONG Qing-hua, CAI Xiang-hua, WEI Heng-hua. System analysis of DSC and restraint of base line drift and power-noise [J]. *Journal of university of science and technology of china*, 1986, 16(2): 223-230.
- [39] 曹鼎汉. 斯特藩-玻尔兹曼辐射定律及其应用 [J]. 红外技术, 1994(03): 46-48.
- CAO Ding-han. Steffen-Boltzmann radiation law and its application [J]. *Infrared technology*, 1994(03): 46-48
- [40] 李亚南, 胡建建, 陈涛, 等. 1,4-二氨基-3,6-二硝基吡唑[4,3-c] 并吡唑的制备及热分解机理 [J]. 含能材料, 2019, 27(12): 1025-1030.
- LI Ya-nan, HU Jian-jian, CHEN Tao, et al. Preparation and thermal decomposition mechanism of 1,4-diamino-3,6-dinitropyrazolo[4,3-c] pyrazole [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2019, 27(12): 1025-1030.
- [41] LIU N, ZHANG Q, DUAN B, et al. Comparative study on thermal behavior of three highly thermostable energetic materials: Z-TACOT, PYX, and TNBP [J]. *FirePhysChem*, 2021, 1(1): 61-69.
- [42] WAN C, LI J, CHEN S, et al. In situ synthesis and catalytic decomposition mechanism of CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanocomposite on AP and RDX [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2021, 160: 105372.
- [43] 董林茂, 李晓东, 杨荣杰. HNIW 的热重-质谱 (TG-MS) 研究 [J]. 含能材料, 2007, 15(6): 660-663.
- DONG Lin-mao, LI Xiao-dong, YANG Rong-jie. Thermal decomposition of HNIW by TG-MS [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2007, 15(6): 660-663.
- [44] CHEN C, LI H, 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.
- [45] FAN X, LI J, LIU Z. Thermal behavior of 1,1-diamino-2,2-dinitroethylene [J]. *The Journal of Physical Chemistry. A*, 2007, 111(51): 13291-13295.
- [46] KOU Y, SONG X, GUO K, et al. Characterization, thermolysis, and energetic properties of an MTNP/PETN eutectic prepared via the solvent/anti-solvent method [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2020, 46(2): 299-308.
- [47] 邱江, 叶勤, 张嗣良. 红外光谱技术在生物过程监测中的应用 [J]. 生物工程学报, 1998(1): 3-7.
- QIU Jiang, YE Qin, ZHANG Si-liang. Application of infrared spectroscopy to monitoring the bioprocesses [J]. *Chinese Journal of biotechnology*, 1998(1): 3-7.
- [48] 陈玲红, 陈祥, 吴建, 等. 基于热重-红外-质谱联用技术定量分析燃气气体产物 [J]. 浙江大学学报(工学版), 2016, 50(5): 961-969.
- CHEN Ling-hong, CHEN Xiang, WU Jian, et al. Quantitative analysis of gaseous products evolved by coal combustion using TG-FTIR-MS technique [J]. *Journal of Zhejiang University (Engineering Science)*, 2016, 50(5): 961-969.
- [49] 章斐. 用 TG/FTIR/MS 联用技术研究草酸钙分解过程中 CO 和 CO<sub>2</sub> 的共逸出 [J]. 分析仪器, 2017, (6): 108-116.
- ZHANG Fei. Study on co-evolution of CO and CO<sub>2</sub> during decomposition of calcium oxalate by TG/FTIR/MS [J]. *Analytical Instrumentation*, 2017, (6): 108-116.
- [50] 张坤, 陶俊, 王晓峰, 等. AP 对 HATO 热分解影响的机制 [J]. 含能材料, 2019, 27(11): 908-914.
- ZHANG Kun, TAO Jun, WANG Xiao-feng, et al. Effect of AP on the thermal decomposition mechanism of HATO [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2019, 27(11): 908-914.
- [51] ZHANG D, CAO C, LU S, et al. Experimental insight into catalytic mechanism of transition metal oxide nanoparticles on combustion of 5-Amino-1H-Tetrazole energetic propellant by multi kinetics methods and TG-FTIR-MS analysis [J]. *Fuel*, 2019, 245: 78-88.
- [52] LI H, YU Q, ZHAO F, et al. Crystal structure and thermal behavior of oxy-bridged bis(1H-tetrazol-5-yl) furazan [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2014, 110: 333-337.
- [53] LAN G, LI J, ZHANG G, et al. Thermal decomposition mechanism study of 3-nitro-1,2,4-triazol-5-one (NTO): Combined TG-FTIR-MS techniques and ReaxFF reactive molecular dynamics simulations [J]. *Fuel*, 2021, 295, 120655.
- [54] DRAKE G, HAWKINS T, BRAND A, et al. Energetic, low-melting salts of simple heterocycles [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2003, 28(4): 174-180.
- [55] SINGH R P, VERMA R D, MESHRI D T, et al. Energetic nitrogen-rich salts and ionic liquids [J]. *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, 2006, 45(22): 3584-3601.
- [56] LUO Y, ZHAI L, BI F, et al. A novel energetic ionic salt: Hydroxylammonium potassium 3,3'-dinitro-5,5'-bis-1,2,4-triazole-1,1'-diolate dihydrate [J]. *Chinese Journal of Structural*

- Chemistry*, 2020, 39(1): 96–103.
- [57] REN J, CHEN D, FAN G, et al. Synthesis, characterization and properties of a novel energetic ionic salt: Dicarbohydrazide bis[3-(5-nitroimino-1,2,4-triazole)] [J]. *New Journal of Chemistry*, 2019, 43(16): 6422–6428.
- [58] PANG F, WANG G, LU T, et al. Preparation and characteristics of 1,2,4-oxadiazole-derived energetic ionic salts with nitrogen linkages [J]. *New Journal of Chemistry*, 2018, 42(6): 4036–4044.
- [59] TIDEY J P, ZHUROV V V, GIANOPOULOS C G, et al. QTAIM assessment of the intra-and intermolecular bonding in a bis (nitramido-oxadiazolate) energetic ionic salt at 20 K [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2018, 122(50): 9676–9687.
- [60] ZHANG W, HUANG J, XU K, et al. Thermolysis, specific heat capacity and adiabatic time-to-explosion of 2,3-dihydro-4-nitro-3-(dinitromethylene)-1H-pyrazol-5-amine potassium salt [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2013, 104(11): 703–706.
- [61] ZHU Y, HUANG H, REN H, et al. Kinetics of thermal decomposition of ammonium perchlorate by TG/DSC-MS-FTIR [J]. *Journal of Energetic Materials*, 2014, 32(1): 16–26.
- [62] MALLICK L, KUMAR S, CHOWDHURY A. Thermal decomposition of ammonium perchlorate-A TGA-FTIR-MS study: Part I [J]. *Thermochimica acta*, 2015, 610: 57–68.
- [63] SANKARANARAYANAN A, MALLICK L, KUMBHAKARNA N R. A numerical and experimental study of the decomposition pathways of guanidinium nitrate [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2018, 131(1): 427–441.
- [64] 张鑫, 唐根, 庞爱民, 等. 硝酸酯增塑聚醚醚固体推进剂力学性能研究进展 [J]. *化学推进剂与高分子材料*, 2019, 17(3): 16–21.
- ZHANG Xin, TANG Gen, PANG Ai-min, et al. Research progress in mechanical performance of nitrate ester plasticized [J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2019, 17(3): 16–21.
- [65] SUN Y, REN H, JIAO Q. Comparison of thermal behaviors and decomposition kinetics of NEPE propellant before and after storage [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2018, 131(1): 101–111.
- [66] BENHAMMADA A, TRACHE D. Thermal decomposition of energetic materials using TG-FTIR and TG-MS: A state-of-the-art review [J]. *Applied Spectroscopy Reviews*, 2020, 55(8): 724–777.
- [67] ZHANG L, CHEN Y, HAO H, et al. DFAMO/BAMO copolymer as a potential energetic binder: Thermal decomposition study [J]. *Thermochimica Acta*, 2018, 661: 1–6.
- [68] XIA W, XU T, WANG S, et al. Mass loss evolution of bituminous fractions at different heating rates and constituent conformation of emitted volatiles [J]. *Energy Science & Engineering*, 2019, 7(6): 2782–2796.
- [69] YOUSEF S, EIMONTAS J, STRIUGAS N, et al. Pyrolysis kinetic behavior and TG-FTIR-GC-MS analysis of end-life ultrafiltration polymer nanocomposite membranes [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 428: 131181.
- [70] MIAO Z, WAN Y, HE Q, et al. Pyrolysis behaviors and product distribution of Shengli Lignite at different heating rate and final temperature by TG-FTIR and Py-GC-MS [J]. *Energy Sources Part A: Recovery, Utilization & Environmental Effects*, 2021, 43(23): 3203–3215.
- [71] YOUSEF S, EIMONTAS J, STRIUGAS N, et al. Pyrolysis and gasification kinetic behavior of mango seed shells using TG-FTIR-GC-MS system under N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> atmospheres [J]. *Renewable Energy*, 2021, 173: 733–749.
- [72] 李艳玲, 冀克俭, 刘元俊, 等. 气相色谱/质谱法测定 JP-10 的成分及纯度 [J]. *含能材料*, 2015, 23(8): 776–780.
- LI Yan-ling, JI Ke-jian, LIU Yuan-jun, et al. Determination of the composition and purity of JP-10 by gas chromatography/mass spectrometry [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2015, 23(8): 776–780.
- [73] 李吉祯, 刘小刚, 付小龙, 等. 红外光谱联用技术在材料热分解研究中的应用 [J]. *化学推进剂与高分子材料*, 2011, 9(3): 29–32.
- LI Ji-zhen, LIU Xiao-gang, FU Xiao-long, et al. Application of IR combination techniques in material thermal decomposition studies [J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2011, 9(3): 29–32.
- [74] KARPOWICZ R J, BRILL T B. In situ characterization of the “melt” phase of RDX and HMX by rapid-scan FTIR spectroscopy [J]. *Combustion and Flame*, 1984, 56(3): 317–325.
- [75] 金朋刚, 常海, 陈智群, 等. PYX 红外热行为研究 [J]. *火炸药学报*, 2006, (2): 69–71.
- JIN Peng-gang, CHANG Hai, CHEN Zhi-qun, et al. Investigation on thermal behavior of PYX by infrared spectral analysis [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2006, (2): 69–71.
- [76] 严启龙, 李笑江, 张晓宏, 等. N,N'-二硝基哌嗪的热分解机理及动力学研究 [J]. *固体火箭技术*, 2008, 31(1): 55–59.
- YAN Qi-long, LI Xiao-jiang, ZHANG Xiao-hong, et al. Investigation on kinetics and mechanism of thermal decomposition of N,N'-dinitropiperazine [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2008, 31(1): 55–59.
- [77] LI J, ZHANG G, FAN X, et al. Thermal behavior of 1,3,3-trinitroazetidine [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2005, 76(1): 1–5.
- [78] 樊学忠, 李吉祯, 付小龙, 等. 不同粒度高氯酸铵的热分解研究 [J]. *化学学报*, 2009, 67(1): 39–44.
- FAN Xue-zhong, LI Ji-zhen, FU Xiao-long, et al. Thermal decompositions of ammonium perchlorate of various granularities [J]. *Acta Chimica Sinica*, 2009, 67(1): 39–44.
- [79] LI J, FAN X, ZHANG J, et al. Thermal decomposition of ammonium 3-nitro-1,2,4-triazol-5-onate monohydrate [J]. *Chemical Research in Chinese Universities*, 2008, 24(6): 786–789.
- [80] AN T, ZHAO F, WANG Q, et al. Preparation, characterization and thermal decomposition mechanism of guanidinium azotetrazolate (GUZT) [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2013, 104: 405–411.
- [81] 赵凤起, 李上文, 潘清, 等. NEPE 推进剂的热分解研究 (II) ——HMX/RDX-NEPE 推进剂的热分解 [J]. *含能材料*, 2002, 10(4): 153–156.
- ZHAO Feng-qi, LI Shang-wen, PAN Qing, et al. Study on the thermal decomposition of NEPE propellant (II) ——thermal decomposition of HMX/RDX-NEPE propellant [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2002, 10(4): 153–156.
- [82] HANSEN B R S, LI H, JENSEN T R, et al. Metal boranes: Progress and applications [J]. *Coordination Chemistry Reviews*,

2016, 323: 60-70.

[83] 姜帆, 牛余雷, 卜宇凡, 等. 十二氢十二硼酸双四乙基铵对铝粉燃烧反应机理的影响[J]. 含能材料, 2021, 29(10): 937-947.

JIANG Fan, NIU Yu-lei, BU Yu-fan, et al. Effect of dodecahy-

drododecaborate bistetraethylammonium on combustion reaction mechanism of aluminum powder [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2021, 29 (10): 937-947.

## Advances in the Application of Hyphenated Techniques in the Thermal Analysis of Energetic Materials

WANG Chen<sup>1</sup>, WAN Chong<sup>1</sup>, CHEN Su-hang<sup>1</sup>, MA Hai-xia<sup>1</sup>, ZHAO Feng-qi<sup>2</sup>, XU Kang-zhen<sup>1</sup>

(1. School of Chemical Engineering/Xi'an Key Laboratory of Special Energy Materials, Northwest University, Xi'an 710069, China; 2. Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

**Abstract:** Hyphenated techniques of thermal analysis, including common thermogravimetric-differential scanning calorimetry (TG-DSC), thermogravimetric-infrared/mass spectrometry (TG-FTIR/MS), Fourier transform infrared spectroscopy/solid-state in situ reaction techniques (Thermolysis/RSFTIR) and thermogravimetric-infrared-mass spectrometry (TG-FTIR-MS), are effective ways to study the thermal decomposition properties and mechanisms of energetic materials. Compared to the single thermal analysis techniques, the hyphenated techniques of thermal analysis are more adequate, efficient and comprehensive ways to evaluate the thermal behaviors and thermal stability and to reveal the thermal decomposition mechanism of energetic materials. A comprehensive and in-depth study of the physicochemical properties of energetic materials by hyphenated techniques of thermal analysis is of great practical significance and value in improving and enhancing the performance of energetic materials in applications. Herein, this paper presents a comprehensive review of the advance in the application of TG-DSC, TG-MS, TG-FTIR-MS, TG-FTIR-GC-MS and Thermolysis/RSFTIR hyphenated techniques in the study of energetic materials. The research contents, important results, features and advantages of these techniques are analyzed, and related perspectives are presented, such as developing high-performance computational analysis software, solving the problems such as the deconvolution of overlapping mass spectral peaks in mass spectral analysis, and introducing a new extension system in the thermal analyzer to expand the scope of their application, thus providing technical support for the thermal analysis of new energetic materials.

**Key words:** energetic materials; thermal analysis; TG-MS; TG-FTIR-MS; thermolysis/RSFTIR

**CLC number:** TJ55

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/CJEM2022111

**Grant support:** The National Natural Science Foundation of China (No. 21673178)

(责编: 王馨逸)