

文章编号: 1006-9941(2024)05-0484-08

# 八核铁簇化合物的制备、表征及其对高氯酸铵的热分解催化

黄琪<sup>1</sup>, 刘丽<sup>1,2</sup>, 金波<sup>1</sup>, 彭汝芳<sup>1</sup>

(1. 西南科技大学 环境友好能源材料国家重点实验室, 四川 绵阳 621010; 2. 西南科技大学 材料与化学学院, 四川 绵阳 621010)

**摘要:** 以 5,5'-[3,3'-双(1,2,4-噁二唑)]-5,5'-基-双(1-羟基四唑)为配体,通过溶剂热法制备了一种新型含能铁簇化合物  $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\mu_2\text{-CH}_3\text{O})(\mu_3\text{-OH})(\mu_2\text{-O})(\text{BODTO}^{2-})(\text{H}_2\text{O})]_4(\mathbf{1})$ , 并对其进行了单晶 X-射线衍射、差示扫描量热和热重分析等表征, 分析了其结构和热稳定性, 同时通过差热分析仪研究了化合物 **1** 对高氯酸铵(AP)热分解的催化性能。测试结果表明, 化合物 **1** 为立方晶系 *I*-43d 空间群, 密度为  $1.506 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ; 晶体结构中  $\text{Fe}^{3+}$  与  $\text{Fe}^{3+}$  通过氧原子桥联, 形成笼状结构; 热分解峰值温度为 513.9, 617.6 K 和 669.4 K; 爆速为  $6.94 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$ , 爆压为 19.09 GPa; 撞击感度为 15 J, 摩擦感度为 360 N。当添加质量分数为 10% 的化合物 **1** 时, AP 的高温分解温度降低 65 K, 活化能降低  $82.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 证实该铁簇化合物对 AP 的热分解具有较好的催化活性, 具有应用于含能燃烧催化剂的潜质。

**关键词:** 含能配合物; 铁簇; 高氯酸铵; 热分解; 热催化

中图分类号: TJ55; O62

文献标志码: A

DOI: 10.11943/CJEM2023169

## 0 引言

复合固体推进剂(CSPs)作为固体火箭发动机的动力源,被广泛应用于导弹、火箭及航天技术领域。复合固体推进剂是以金属燃料、氧化剂、高分子粘结剂为三大主要组分的混合物<sup>[1-2]</sup>,其中作为常用氧化剂的高氯酸铵(AP)可占整个配方的 60%~90%<sup>[3]</sup>。然而, AP 较高的热分解温度和不充分燃烧等问题,严重影响着整个推进剂系统的性能<sup>[4-5]</sup>。添加燃速催化剂能够降低 AP 的高温分解温度,从而降低点火延迟,提高推进剂系统的性能<sup>[6-8]</sup>。

迄今为止,许多研究者对 AP 的燃速催化剂进行了研究,比如金属单质<sup>[9]</sup>、过渡金属氧化物<sup>[10-11]</sup>、金属配合物<sup>[12-13]</sup>、纳米复合物<sup>[14-15]</sup>以及含能金属配合物<sup>[16-17]</sup>等。在众多的燃速催化剂中,由于可以释放一定的能量,弥补引入催化剂可能带来的能量损失,含能金属配合物脱颖而出<sup>[18]</sup>。

四唑环和噁二唑环含有较多的 N 原子和 O 原子可供配位,因此常被作为母体结构用于含能化合物的构筑<sup>[19-21]</sup>。2017 年, Pagoria 课题组<sup>[22]</sup>结合四唑环和噁二唑环的优点,首次合成了化合物 5,5'-[3,3'-双(1,2,4-噁二唑)]-5,5'-基-双(1-羟基四唑)(BODTO)。BODTO 的结构中含有丰富的 N 和 O 原子可供配位,同时具有氮含量高、可以提供更多能量的优势,因此可作为配体与金属离子结合制得高能量、低感度、催化性能好的含能燃速催化剂。

基于此,本研究以 BODTO 为配体,  $\text{Fe}^{3+}$  为金属中心,通过溶剂热法制备得到铁簇化合物  $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\mu_2\text{-CH}_3\text{O})(\mu_3\text{-OH})(\mu_2\text{-O})(\text{BODTO}^{2-})(\text{H}_2\text{O})]_4(\mathbf{1})$ 。通过单晶 X-射线衍射(SC-XRD)和粉末 X-射线衍射(PXRD)证实了该化合物的结构,并通过差示扫描量热法(DSC)和热重分析(TG)研究其热稳定性。另外通过理论计算和 BAM 机械感度仪评估了化合物 **1** 的爆轰性能和安全性能。最后,通过差热分析仪(DTA)研究了化合物 **1** 对 AP 热分解过程的影响规律,以探究其对 AP 热分解的催化性能。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

试剂:  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ , 均为分析纯,

收稿日期: 2023-09-18; 修回日期: 2023-11-05

网络出版日期: 2023-12-27

基金项目: 国家自然科学基金(51972278)

作者简介: 黄琪(1986-),男,讲师,主要从事功能性复合含能材料研究。e-mail: huangqi\_1986@163.com

通信联系人: 彭汝芳(1967-),女,教授,主要从事含能材料热化学研究。e-mail: rfpeng2006@163.com

引用本文: 黄琪, 刘丽, 金波, 等. 八核铁簇化合物的制备、表征及其对高氯酸铵的热分解催化[J]. 含能材料, 2024, 32(5):484-491.

HUANG Qi, LIU Li, JIN Bo, et al. Preparation and Characterization of an Octanuclear Iron(III) Cluster and its Catalytic Performance for the Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2024, 32(5):484-491.

上海阿拉丁有限公司;乙醇、甲醇,均为分析纯,成都科隆化学品有限公司。

仪器:美国赛默飞 Nicolet IS50 型傅里叶红外光谱仪;Bruker Smart Apex CCD 型单晶 X-射线衍射仪;德国 Bruker 公司 AVANCE 600 核磁共振谱仪;安捷伦公司 Q-TOF 6550 四级杆飞行时间质谱仪;德国 Elementar 公司 Vario EL cube 元素分析仪;德国 Netzsch 公司 STA 449 F5 热重测量仪;美国 TA 仪器公司 Q 200 型差示扫描量热仪;北京宏远仪器有限公司 WCR-2 差热分析仪;美国爱迪赛恩公司 BFH 10 撞击感度测试仪;美国爱迪赛恩公司 FKSM 10 摩擦感度测试仪

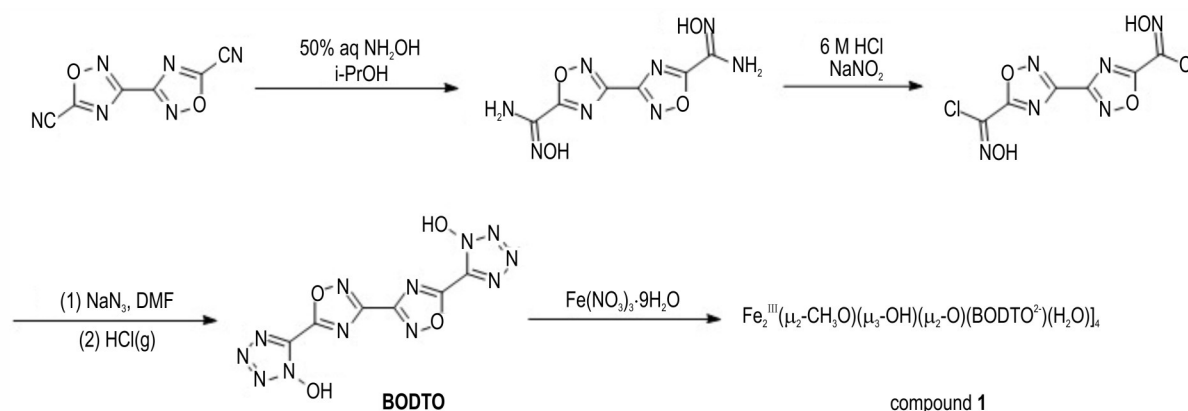
## 1.2 实验过程

### 1.2.1 配体 BODTO 和化合物 1 的合成

按照 Scheme 1 所示,配体 BODTO 采用文献[22]的方法合成:将[3,3'-双(1,2,4-噁二唑)]-5,5'-二甲脒(23 g, 122 mmol)分散于 500 mL 异丙醇中,加入 50% 羟胺水溶液(18.4 mL, 279 mmol),加热回流 15 h,冷至室温,抽滤并用 100 mL 异丙醇洗涤,经干燥后获得黄白色粉末( $N^{15}, N^{15'}$ -二羟基[3,3'-双(1,2,4-噁二唑)]-5,5'-二甲脒)29.4 g,产率为 94.5%。IR (KBr,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3660 (vw), 3541 (m), 3319 (s), 3170 (s), 1718 (w), 1658 (vs), 1583 (vs), 1420 (w), 1376 (w), 1248 (vs), 1203 (m), 1165 (m), 1090 (w), 1018 (m), 969 (s), 927 (m), 802 (w), 758 (m), 690 (w), 537 (w), 492 (w);  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz, DMSO- $d_6$ , 25  $^\circ\text{C}$ ) $\delta$ : 11.02 (s, 2H, N—OH), 6.40 (s, 4H, C—NH<sub>2</sub>);  $^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz, DMSO- $d_6$ , 25  $^\circ\text{C}$ ) $\delta$ : 171.82 (N—O—C=N), 159.88 (O—N=C—N), 140.87 (NH<sub>2</sub>—C=N—OH);  $m/z$  (ESI<sup>+</sup>): 255.0582 [C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>N<sub>8</sub>O<sub>4</sub>+H]<sup>+</sup>。

将  $N^{15}, N^{15'}$ -二羟基[3,3'-双(1,2,4-噁二唑)]-5,5'-二甲脒(19.5 g, 76.8 mmol)分散于 300 mL 6 M HCl 中,在冷浴中滴加亚硝酸钠溶液 A(12.5 g, 118 mmol 亚硝酸钠溶于 50 mL 蒸馏水),3 h 后滴加亚硝酸钠溶液 B(5.2 g, 76.8 mmol 亚硝酸钠溶于 20 mL 蒸馏水),18 h 后缓慢升至室温,抽滤并用冰水洗涤,冷冻干燥后得到白色粉末( $N^{15}, N^{15'}$ -二羟基[3,3'-双(1,2,4-噁二唑)]-5,5'-二甲脒二氯)16.1 g,产率为 71.7%,密封保存。IR (KBr,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3232 (m), 3013 (m), 2831 (w), 1721 (vw), 1693 (w), 1605 (s), 1557 (s), 1447 (m), 1419 (w), 1366 (s), 1296 (w), 1248 (vs), 1082 (s), 1042 (s), 965 (w), 931 (s), 775 (m), 745 (w);  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz, DMSO- $d_6$ , 25  $^\circ\text{C}$ ) $\delta$ : 14.23 (s, 2H, N—OH);  $^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz, DMSO- $d_6$ , 25  $^\circ\text{C}$ ) $\delta$ : 170.70 (N—O—C=N), 160.23 (O—N=C—N), 124.92 (Cl—C=N—OH)。

向  $N^{15}, N^{15'}$ -二羟基[3,3'-双(1,2,4-噁二唑)]-5,5'-二甲脒二氯(1.3 g, 4.3 mmol)与 25 mL 无水 DMF 的混合体系中缓慢加入叠氮化钠(0.60 g, 9.2 mmol),加冷凝器与干燥管,继续搅拌 30 min。升温 35~40  $^\circ\text{C}$  后反应 1 h,倒入冰水中搅拌,过滤并风干得到叠氮脒化合物。将叠氮脒化合物(1.0 g, 3.3 mmol)置于圆底烧瓶中,用适量二氧六环与乙醚混合液分散,向其中通入 HCl 气体,密封并置于 40  $^\circ\text{C}$  下反应 24~48 h 后过滤出白色粉末,用蒸馏水溶解并过滤除去不溶物质,旋出溶剂,用二氯甲烷超声分散后,过滤并风干得到白色粉末(BODTO),产率 79.7%。IR (KBr,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3446 (m), 2830 (s), 1607 (vs), 1366 (vs), 1230 (vw), 1134 (w), 775 (s);  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz, DMSO- $d_6$ , 25  $^\circ\text{C}$ ) $\delta$ : 5.44 (s, 2H, N—OH);  $^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz, DMSO- $d_6$ , 25  $^\circ\text{C}$ ) $\delta$ : 165.89 (N—O—C=N), 160.28 (O—N=C—N),



Scheme 1 Synthetic pathway of compound 1

135.96 (N=C—N—OH);  $m/z$  (ESI<sup>+</sup>): 307.0374 [C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N<sub>12</sub>O<sub>4</sub>+H]<sup>+</sup>, 324.0658 [C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N<sub>12</sub>O<sub>4</sub>+NH<sub>4</sub>]<sup>+</sup>.

化合物1的合成:在10 mL聚四氟乙烯内胆中分别称取配体BODTO(16.1 mg, 0.05 mmol)与Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O (20.2 mg, 0.05 mmol),加入2 mL甲醇和2 mL乙腈,加盖超声溶解,得到橙色透明溶液。将其转移到10 mL反应釜中,置于90 °C烘箱中反应24 h,冷却后过滤得到棕色固体,并用少量甲醇洗涤得到化合物1,产率33%(基于BODTO配体)。IR(KBr,  $\nu/cm^{-1}$ ): 3405(s), 1634(s), 1479(s), 1239(s), 1058(s), 682(s), 545(s); Anal. calcd for C<sub>28</sub>H<sub>24</sub>N<sub>48</sub>O<sub>32</sub>Fe<sub>8</sub>: C 16.89, H 1.21, N 33.76; found C 16.75, H 1.37, N 33.84。

### 1.2.2 AP混合样的制备

在50 mL圆底烧瓶中分别称取45 mg的AP和5 mg的化合物1,再加入10 mL石油醚,室温下磁力搅拌2 h后,过滤得到固体样品,真空烘箱50 °C干燥过夜后得到掺有10%化合物1的AP混合样,命名为AP/1混合样。

### 1.3 性能表征

晶体结构表征:使用Bruker Smart Apex CCD型单晶X-射线衍射仪收集化合物1的晶体数据,石墨为单色器,Mo K $\alpha$  radiation( $\lambda=0.071073$ )靶,在296 K下测量得到。

热分解性能表征:使用TG与DSC表征化合物1的热分解性能。TG和DTG测试每次测试样品均取1 mg,置于封盖带孔铝坩埚内,升温速率为10 K·min<sup>-1</sup>,在N<sub>2</sub>氛围下进行测试。DSC每次测试样品均取1 mg,样品置于密封坩埚内,升温速率为5, 10, 15 K·min<sup>-1</sup>和20 K·min<sup>-1</sup>,在N<sub>2</sub>氛围下进行测试。

感度测试:采用BAM法<sup>[23]</sup>对化合物1的撞击感度和摩擦感度进行测试;药量(30±1) mg,撞击感度采用

5 kg落锤,摩擦感度采用6#砝码,环境温度10~35 °C,相对湿度不大于80%。

催化性能表征:使用DTA表征化合物1对AP热分解的催化性能。DTA每次测试样品均取1 mg,置于封盖带孔铝坩埚内,升温速率为5, 10, 15 K·min<sup>-1</sup>和20 K·min<sup>-1</sup>,在空气氛围下进行测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 晶体结构分析

对获得的化合物1的晶体进行X射线单晶衍射解析,得到的晶体学数据如表1所示。晶体结构分析表明,该化合物属于立方晶系,*I*-43*d*空间群(*Z*=12),晶胞参数分别为: $a=b=c=29.7609(2)$  Å、 $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ 、晶胞密度为1.506 g·cm<sup>-3</sup>。配合物中铁离子的配位环境如图1b所示,通过键价理论(BVS)计算(式(1)~式(2))可知Fe(1)和Fe(2)的键价分别为3.09和3.06,价态类型均为Fe<sup>III</sup>。

$$|Z_i| = \sum_j s_{ij} \quad (1)$$

$$s_{ij} = (R_0 - R_{ij})/0.37 \quad (2)$$

式中, $i$ 和 $j$ 分别代表中心原子与其相邻的原子; $Z_i$ 为金属中心的氧化态; $\sum_j s_{ij}$ 表示对相邻 $j$ 个原子的键价求和; $R_0$ 代表 $ij$ 对的特征值, $R_0(\text{FeO})=1.765$  Å, $R_0(\text{FeN})=1.815$  Å; $R_{ij}$ 是 $i$ 和 $j$ 原子之间的距离,Å。

晶体结构如图1所示。由图1a可知,晶体结构中只存在一种八核铁簇结构,其以零维的形式堆积形成立方晶系*I*-43*d*空间群,即组成晶胞的最小重复单元为此八核铁簇。由图1b可知,八核铁簇结构中存在两种Fe<sup>III</sup>,Fe<sup>III</sup>均采用六配位模式,即Fe<sup>III</sup>与水分子、甲氧基中的五个氧原子以及BODTO配体中的一个氮原子配位。Fe<sup>III</sup>通过氧原子桥联形成笼状结构,周围的

表1 铁簇化合物的晶体学参数及结构优化数据

Table 1 Crystal parameters and structure optimization data of iron cluster

parameters	value	parameters	value
CCDC	2172502	$V/\text{Å}^3$	26360(2)
empirical formula	C <sub>28</sub> H <sub>24</sub> Fe <sub>8</sub> N <sub>48</sub> O <sub>32</sub>	<i>Z</i>	12
formula weight	1991.75	$D_c/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.506
<i>T</i> /K	296(2)	<i>R</i> (int)	0.1054
crystal system	cubic	<i>F</i> (000)	11904
space group	<i>I</i> -43 <i>d</i>	crystal size/mm <sup>3</sup>	0.200×0.200×0.200
<i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	-35-9, -35-29, -30-35	goodness-of-fit on $F^2$	0.943
reflections collected	89742	$R_1$ , $R_2$ [ $I>2\sigma(I)$ ]	0.0493, 0.1389
independent reflections	3800	$R_1$ , $wR_2$ (all data)	0.0693, 0.1589

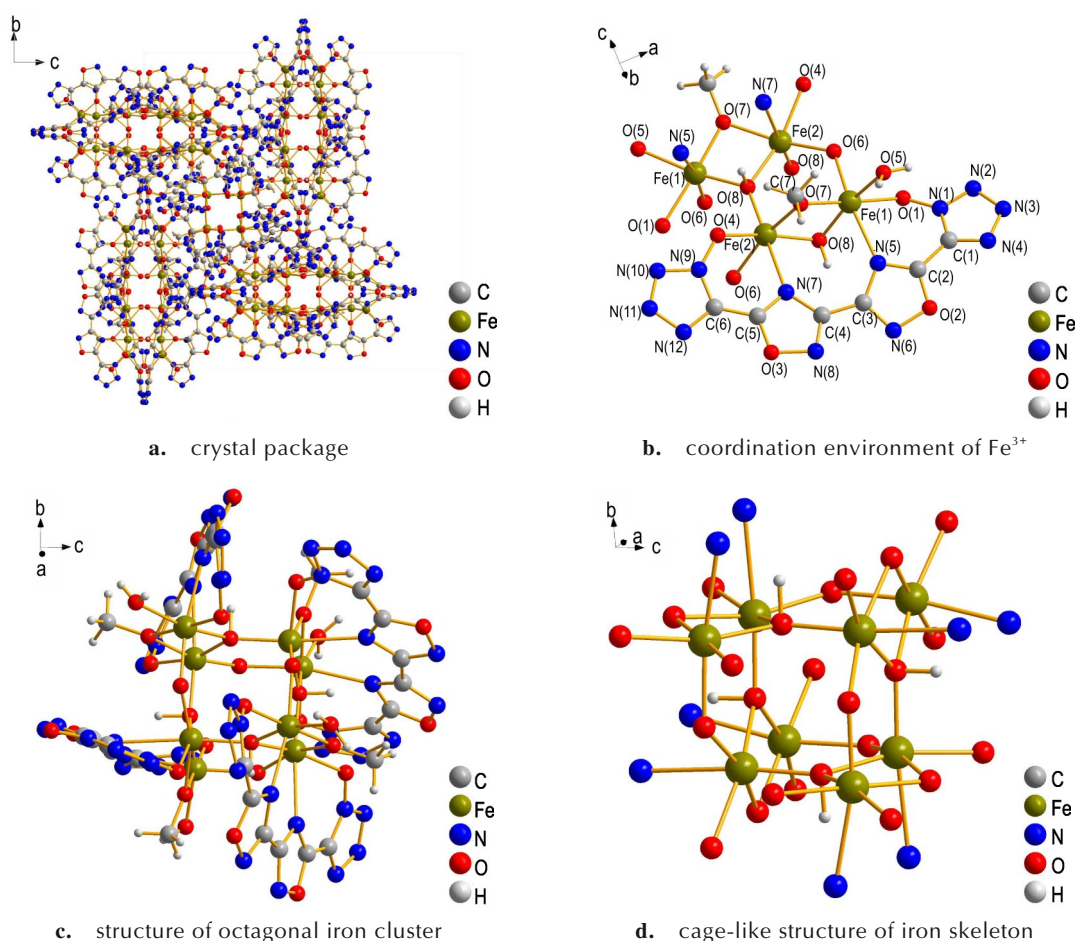


图1 化合物1的晶胞堆积图和骨架结构

Fig.1 Crystal package and cage-like structure of compound 1

BODTO等配体分子形成类似叶片的结构,使得八核铁簇结构最终表现出类似风扇的外形结构(图1c)。当略去BODTO配体和水分子时,可以清楚地观察到铁簇的笼状骨架结构(图1d)。

化合物1的部分键长和键角数据见表2,可知其结构中的Fe—O键长范围为1.880(6)~2.059(6) Å, Fe—N键长分别为:Fe(1)—N(5)为2.304(8) Å和N(7)—Fe(2)为2.403(8) Å。其中, $\angle\text{Fe—O—Fe}$ 键角介于 $95.5(3)^\circ$ 和 $131.293^\circ$ 之间, $\angle\text{O—Fe—O}$ 键角范围为 $81.2(2)^\circ$ ~ $177.0(3)^\circ$ , $\angle\text{O—Fe—N}$ 键角范围为 $79.5(3)^\circ$ ~ $174.5(3)^\circ$ 。

## 2.2 热稳定性分析

为评价化合物1的热稳定性,分别采用DSC和TG对化合物1进行热分解性能测试,结果如图2所示。由图2a的DSC曲线可知,化合物1首先经历吸热过程,结合此阶段图2b的TG曲线失重率(9.1%),推断这是因为铁簇结构中水分子和甲氧基团的吸热脱去

(理论值为9.8%)所致。随后为放热过程,分别出现3个峰值温度(513.9,617.6 K和669.4 K),结合此阶段的TG和DTG曲线,可能是因为配合物剩余结构的进一步分解所致。放热阶段的失重率为52.2%,化合物最终残余率为38.7%。

## 2.3 感度测试与爆轰性能计算

采用BAM法对化合物1的撞击感度和摩擦感度进行了测试,其撞击感度为15 J,摩擦感度为360 N。采用Kamlet-Jacobs方程计算了化合物1的爆轰性能<sup>[24-26]</sup>,首先根据最大放热原则预测化合物1的爆轰产物(式I),并得到化合物1的爆轰方程式。通过Materials Studio软件中DMol3模块优化含能配合物的结构,电子交换关联势选取GGA-PBE泛函,并使用包含相对论校正的密度泛函经验核赝势(DSPP)方法处理核轨道,结合爆轰方程式,计算可得其爆速为 $D=6.94 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$ ,爆压为 $p=19.09 \text{ GPa}$ 。化合物1的爆轰性能与TNT相当( $D=6.821 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$ , $p=19.4 \text{ GPa}$ )<sup>[27]</sup>,

表2 化合物1的部分键长和键角参数

Table 2 Partial bond lengths and angles for compound 1

bond	length / Å	bond	angle / (°)	bond	angle / (°)
Fe(1)—O(8)	1.923(5)	O(8)—Fe(1)—O(7)	83.9(2)	O(8)—Fe(2)—O(7b)	95.2(3)
Fe(1)—O(7)	1.938(6)	O(8)—Fe(1)—O(6)	96.6(3)	O(8b)—Fe(2)—O(7b)	81.2(2)
Fe(1)—O(6)	1.961(6)	O(7)—Fe(1)—O(6)	95.9(3)	O(6c)—Fe(2)—O(7b)	165.1(3)
Fe(1)—O(5)	2.053(7)	O(8)—Fe(1)—O(5)	166.7(3)	O(8)—Fe(2)—O(4b)	96.3(2)
Fe(1)—O(1)	2.050(7)	O(7)—Fe(1)—O(5)	91.9(3)	O(8b)—Fe(2)—O(4b)	164.5(2)
Fe(1)—N(5)	2.304(8)	O(6)—Fe(1)—O(5)	96.3(3)	O(6c)—Fe(2)—O(4b)	86.9(3)
Fe(2)—O(8)	1.880(6)	O(8)—Fe(1)—O(1)	99.0(2)	O(7b)—Fe(2)—O(4b)	89.3(3)
Fe(2)—O(6c)	1.988(6)	O(7)—Fe(1)—O(1)	177.0(3)	O(8)—Fe(2)—N(7b)	174.5(3)
N(7)—Fe(2a)	2.403(8)	O(6)—Fe(1)—O(1)	84.2(3)	O(8b)—Fe(2)—N(7b)	86.9(3)
O(4)—Fe(2a)	2.059(6)	O(5)—Fe(1)—O(1)	85.2(3)	O(6c)—Fe(2)—N(7b)	84.0(3)
O(7)—Fe(2a)	2.006(6)	O(8)—Fe(1)—N(5)	81.3(3)	O(7b)—Fe(2)—N(7b)	81.1(3)
O(8)—Fe(2a)	1.960(6)	O(7)—Fe(1)—N(5)	95.6(3)	O(4b)—Fe(2)—N(7b)	79.5(3)
Fe(2)—O(7b)	2.006(6)	O(6)—Fe(1)—N(5)	168.0(3)	Fe(1)—O(6)—Fe(2c)	126.1(3)
Fe(2)—O(4b)	2.059(6)	O(5)—Fe(1)—N(5)	86.6(3)	Fe(1)—O(7)—Fe(2a)	95.5(3)
Fe(2)—N(7b)	2.403(8)	O(1)—Fe(1)—N(5)	84.5(3)	Fe(2)—O(8)—Fe(1)	131.3(3)
C(1)—N(4)	1.276(13)	O(8)—Fe(2)—O(8b)	96.7(3)	Fe(2)—O(8)—Fe(2a)	130.0(3)
C(1)—N(1)	1.351(13)	O(8)—Fe(2)—O(6c)	99.5(3)	Fe(1)—O(8)—Fe(2a)	97.5(2)
C(2)—O(2)	1.312(12)	O(8b)—Fe(2)—O(6c)	99.2(2)	C(2)—N(5)—Fe(1)	119.1(7)

symmetry code: a = -x+3/4, z-1/4, -y+1/4; b = -x+3/4, -z+1/4, y+1/4; c = x, -y, -z+1/2.

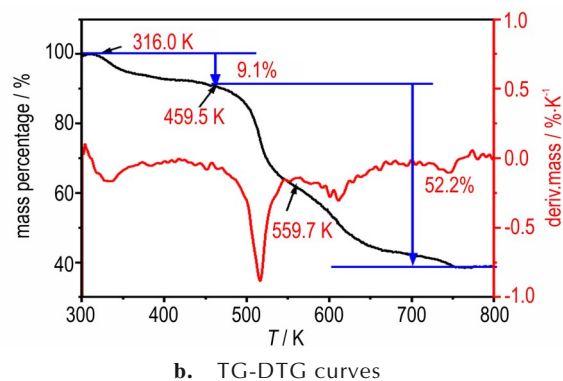
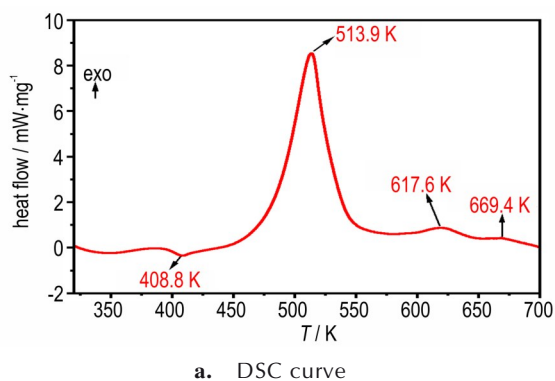
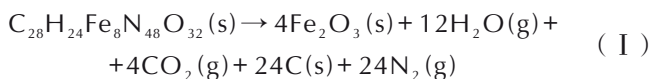


图2 化合物1的DSC及TG-DTG曲线

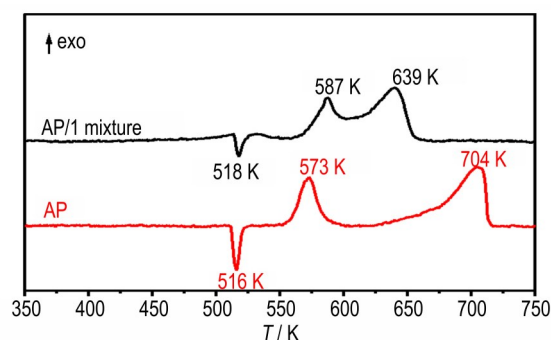
Fig.2 DSC and TG-DTG curves of compound 1

这可能是因为化合物1的晶体结构中含有较多的溶剂分子,致使其密度较低( $\rho=1.506 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )。



#### 2.4 对AP热分解的催化作用

为了探究化合物1对AP热分解的影响,在静态空气、 $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ 下利用DTA仪测定了AP与掺有10%化合物1的AP/1混合物的热分解性能,得到图3的DTA曲线。由图3可以看出,AP在516 K处有一个吸热峰,对应于AP的晶型转变行为;在573 K和704 K处表现出2个放热峰温,分别对应于AP的低温分解阶

图3 AP与AP/1混合物在静态空气、 $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ 下的DTA曲线Fig.3 DTA curves of AP and AP/1 mixture in static air at  $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$

段(LTD)和高温分解阶段(HTD)。加入化合物1后, AP/1混合样的低温分解阶段峰值温度略有提高,但是高温分解阶段峰值温度降至639 K,证实化合物1对AP的热分解具有催化作用。

为进一步评估化合物1对AP热分解的催化性能,分别测试了AP和AP/1混合样在不同升温速率(5, 10, 15, 20 K·min<sup>-1</sup>)下的DTA曲线,如图4a和图5a所示。对不同升温速率下的HTD峰值温度分别采用Kissinger法<sup>[28]</sup>和Owaza-Doy法<sup>[29]</sup>进行线性拟合,方程式如式(3)及式(4)所示,所得线性关系如图4b和图5b所示。

$$\ln(\beta/T_p^2) = \ln(AR/E) - (E/RT_p) \quad (3)$$

$$\log\beta = 0.4567E/RT_p + C \quad (4)$$

式中, $\beta$ 是线性加热速率,K·min<sup>-1</sup>;  $T_p$ 是HTD峰值温度,K; A是指前因子; E是表观活化能,kJ·mol<sup>-1</sup>; R是气体常数,8.314 J·K<sup>-1</sup>·mol<sup>-1</sup>; C是常数。

通过计算得到AP和AP/1混合样的热分解非等动力学参数,结果如表3所示。由表3可知,2种方法所得AP/1混合样的表观活化能相近,其相关性系数R

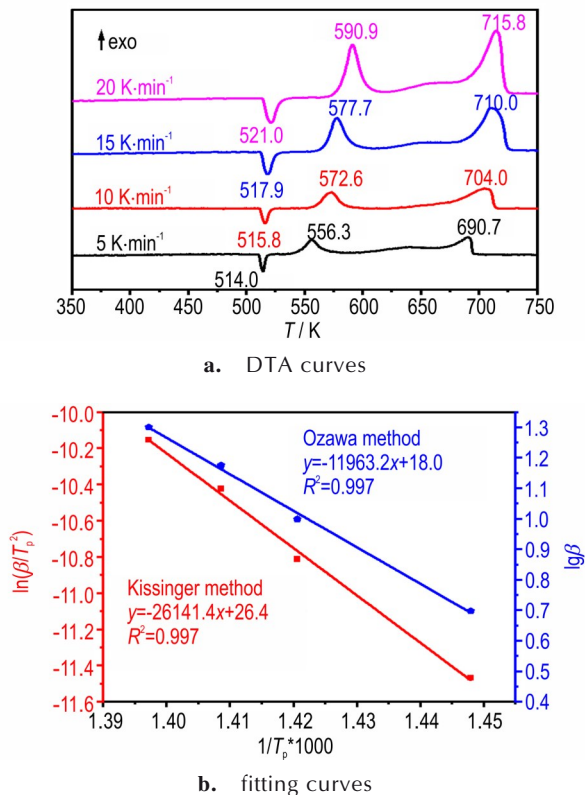
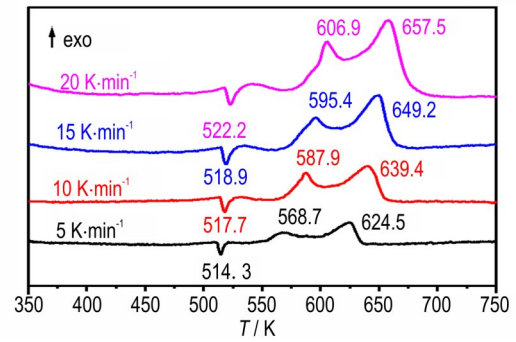
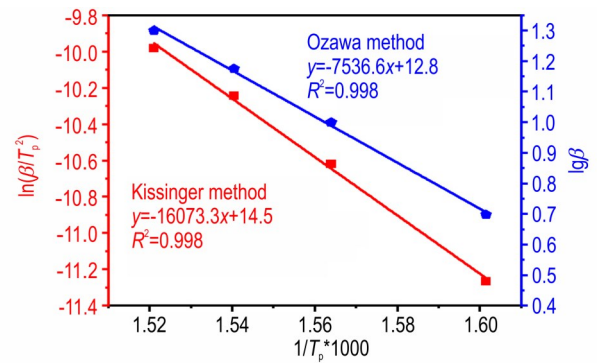


图4 AP在不同升温速率下的DTA曲线和Kissinger法、Owaza-Doy法拟合曲线

Fig.4 DTA curves of AP at different heating rate and its fitting curves obtained by Kissinger and Ozawa-Doy method



a. DTA curves



b. fitting curves

图5 AP/1混合样在不同升温速率下的DTA曲线和Kissinger法、Owaza-Doy法拟合曲线

Fig.5 DTA curves of AP/1 mixture at different heating rate and its fitting curves obtained by Kissinger and Ozawa-Doy method

表3 AP和AP/1混合样的非等温热分解动力学参数

Table 3 Non-isothermal thermal decomposition kinetic parameters of AP and AP/1 mixture

samples	Kissinger method			Ozawa-Doy method	
	$E_{a,k}$ /kJ·mol <sup>-1</sup>	$\ln A$	$R_k$	$E_{a,o}$ /kJ·mol <sup>-1</sup>	$R_o$
AP	217.3	36.5	0.999	217.8	0.999
AP/1 mixture	133.6	24.2	0.999	137.2	0.999

均接近1,表明所得结果较为可靠。在10 K·min<sup>-1</sup>的加热速率下,AP/1混合样的高温分解阶段峰值温度相较于AP降低65 K。同时,AP/1混合样的活化能 $E_a$ 由原来AP的217.6 kJ·mol<sup>-1</sup>降低到135.4 kJ·mol<sup>-1</sup>( $E_a$ 为 $E_{a,o}$ 和 $E_{a,k}$ 的算数平均值),这可能是化合物1分解产生的铁氧化物催化所致。

### 3 结论

(1)以BODTO为含能配体,三价铁为中心离子制备得到一种八核铁簇化合物[Fe<sub>2</sub><sup>III</sup>( $\mu_2$ -CH<sub>3</sub>O)( $\mu_3$ -OH)

( $\mu_2$ -O)(BODTO<sup>2-</sup>)(H<sub>2</sub>O)]<sub>4</sub>, 晶体属于立方晶系 *I*-43*d* 空间群, Fe<sup>III</sup> 通过氧原子桥联形成笼状结构, 顶角的四个配体分子形成类似于叶片的结构。

(2) 测定了化合物 **1** 的物理化学性质, 热分析测试表明化合物 **1** 受热时首先发生溶剂分子的离去, 再发生主体结构分解。但化合物 **1** 密度较低 ( $\rho=1.506 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ), 具有一定的爆轰性能 ( $D=6.94 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$ ;  $p=19.09 \text{ GPa}$ ) 和较低的机械感度 ( $IS: 15 \text{ J}$ ;  $FS: 360 \text{ N}$ )。

(3) 在 AP 中加入 10% 质量分数的化合物 **1**, 不仅能够使 AP 的高温分解峰温度提前 65 K, 还使其表观活化能降低  $82.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 证实该化合物 **1** 对 AP 热分解具有一定的催化性能, 具有潜在的应用前景。

#### 参考文献:

- [1] 聂鑫垚, 孔军利, 陶俊, 等. 固体推进剂推进及毁伤技术研究进展 [J]. 固体火箭技术, 2022, 45(2): 244-254.  
NIE Xin-yao, KONG Jun-li, TAO Jun, et al. Progress on the propulsion and explosion technologies of solid propellants [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2022, 45(2): 244-254.
- [2] NASEEM H, YERRA J, MURTHY H, et al. Ageing studies on AP/HTPB based composites solid propellants [J]. *Energetic Materials Frontiers*, 2021, 2: 111-124.
- [3] ZHANG M, ZHAO F, WANG Y, et al. Evaluation of graphene-ferrocene nanocomposite as multifunctional combustion catalyst in AP-HTPB propellant [J]. *Fuel*, 2021, 302: 121229.
- [4] WANG S, YE B, AN C, et al. Synergistic effects between Cu metal - organic framework (Cu-MOF) and carbon nanomaterials for the catalyzation of the thermal decomposition of ammonium perchlorate (AP) [J]. *Journal of Materials Science*, 2019, 54: 4928-4941.
- [5] YADAV N, SRIVASTAVA P K, VARMA M. Recent advances in catalytic combustion of AP-based composite solid propellants [J]. *Defence Technology*, 2021, 17: 1013-1031.
- [6] GAO J, WANG L, YU H, et al. Recent research progress in burning rate catalysts [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2011, 36: 404-409.
- [7] 严启龙. 浅谈固体推进剂燃烧催化剂的评判标准 [J]. 含能材料, 2019, 27: 266-269.  
YAN Qi-long. Comments on criteria for evaluation of combustion catalysts in solid propellants [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2019, 27: 266-269.
- [8] HAO G, LIU J, LIU Q, et al. Facile preparation of AP/Cu(OH)<sub>2</sub> core-shell nanocomposites and its thermal decomposition behavior [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2017, 42: 947-952.
- [9] LIU L, LI F, TAN L, et al. Effects of nanometer Ni, Cu, Al and NiCu powders on the thermal decomposition of ammonium perchlorate [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2004, 29: 34-38.
- [10] 霸书红, 才思雨, 冯璐. 金属氧化物半导体材料催化高氯酸铵热分解的研究进展 [J]. 含能材料, 2021, 29: 460-470.  
BA Shu-hong, CAI Si-yun, FENG Lu, et al. Review on thermal decomposition of ammonium perchlorate catalyzed by metal oxide semiconductor materials [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2021, 29: 460-470.
- [11] CAO S, ZHOU L, ZHANG C, et al. Core-shell structured AP/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composite with enhanced catalytic thermal decomposition property: fabrication and mechanism study [J]. *Chemical Engineering Science*, 2022, 247: 116899.
- [12] XU H, ZHAO C, HU T, et al. Electrostatic self-assembly of PEI-imidazole derivative and its application in catalytic thermal decomposition of AP [J]. *Catalysis Letters*, 2023: 121229.
- [13] 罗小凡, 郭佳彦, 冯海萌, 等. 一种新型镍基配合物对高氯酸铵的催化热分解研究 [J]. 石油化工应用, 2022, 41: 105-107.  
LUO Xiao-fan, GUO Jia-yan, FENG Hai-meng, et al. Catalytic thermal decomposition of ammonium perchlorate with a new nickel based complex [J]. *Petrochemical Industry Application*, 2022, 41: 105-107.
- [14] 李丽, 柯香, 安亭, 等. 多孔核壳结构 Ni@C 纳米棒的制备及其对高氯酸铵热分解催化性能的影响 [J]. 含能材料, 2019, 27: 867-874.  
LI Li, KE Xiang, AN Ting, et al. Preparation of porous core-shell structural Ni@C nanorods and their catalytic properties for thermal decomposition of ammonium perchlorate [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2019, 27: 867-874.
- [15] 张元春, 高圣涛. Cu<sub>2</sub>O@MWCNTs 制备及对高氯酸铵热分解催化 [J]. 安徽理工大学学报(自然科学版), 2022, 42: 44-49.  
ZHANG Yuan-chun, GAO Sheng-tao. Synthesis of Cu<sub>2</sub>O@MWCNTs composites and its catalytic performance on the thermal decomposition of ammonium perchlorate [J]. *Journal of Anhui University of Science and Technology: Natural Science*, 2022, 42: 44-49.
- [16] LIU L, HAO W, HUANG Q, et al. Three new energetic coordination polymers based on nitrogen-rich heterocyclic ligand for thermal catalysis of ammonium perchlorate [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2022, 314: 123375.
- [17] 钟野, 李英, 吴瑞强, 等. 含能配合物 [Cu(MIM)<sub>2</sub>(AIM)<sub>2</sub>](DCA)<sub>2</sub> 的合成、结构及对 AP 热分解的催化 [J]. 含能材料, 2021, 29: 501-508.  
ZHONG Ye, LI Ying, WU Rui-qiang, et al. Synthesis, structure of a new energetic complex [Cu(MIM)<sub>2</sub>(AIM)<sub>2</sub>](DCA)<sub>2</sub> and its catalysis on AP decomposition [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2021, 29: 501-508.
- [18] LI Y, LI J, TANG Q, et al. Catalytic decomposition effect and mechanism of energetic complex Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(AFT)<sub>2</sub> towards fine AP [J]. *Catalysis Letters*, 2022, 152: 2678-2687.
- [19] ZHOU S Y, YIN S W, LAI W P, et al. In-silico design of a new energetic material 1-amino-5-nitrotetrazole with high energy and density [J]. *Computational Materials Science*, 2016, 112: 67-74.
- [20] HAO W J, JIN B, ZHANG J H, et al. Novel energetic metal - organic frameworks assembled from the energetic combination of furazan and tetrazole [J]. *Dalton Transactions*, 2020, 49: 6295-6301.
- [21] CHANG S, WEI S, ZHAO J, et al. Thermostable and insensitivity furazan energetic complexes: Syntheses, structures and modified combustion performance for ammonium perchlorate [J]. *Polyhedron*, 2019, 164: 169-175.
- [22] PAGORIA P F, ZHANG M, ZUCKERMAN N B, et al. Synthesis and characterization of multicyclic oxadiazoles and 1-hy-

- droxytetrazoles as energetic materials[J]. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 2017, 53: 760–778.
- [23] Recommendations on the transport of dangerous goods [M]. Manual of tests and criteria, 6th, United Nations Publication, New York, 2015: 79–127.
- [24] WANG Y, ZHANG J, SU H, et al. A simple method for the prediction of the detonation performances of metal-containing explosives [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2014, 118: 4575–4581.
- [25] 王帆,王毅,王康才,等. 含能金属有机骨架研究进展[J]. 含能材料, 2017, 25(6):442–450.  
WANG Zhi, WANG Yi, WANG Kang-cai, et al. Research progress in energetic metal-organic frameworks [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2017, 25(6):442–450.
- [26] BUSHUYEV O S, BROWN P, MAITI A, et al. Ionic polymers as a new structural motif for high-energy-density materials [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134: 1422–1425.
- [27] SINGH J, STAPLES R J, SHREEVE J M. Engineering bistetra-zoles: (E)-5,5'-(ethene-1,2-diyl)bis(1H-tetrazol-1-ol) as a new planar high-energy-density material [J]. *Materials Advances*, 2022, 3(14): 6062–6068.
- [28] XU Y, WANG Y, ZHONG Y, et al. Transition metal complexes based on hypergolic anions for catalysis of ammonium perchlorate thermal decomposition [J]. *Energy & Fuels*, 2020, 34: 14667–14675.
- [29] TU P, ZOU M, YANG R, et al. Synthesis of ferric perfluorooctanoate [Fe(PFO)<sub>3</sub>] and its catalysis on thermal decomposition of ammonium perchlorate [J]. *Thermochemica Acta*, 2016, 646: 32–38.

## Preparation and Characterization of an Octanuclear Iron( III ) Cluster and its Catalytic Performance for the Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate

HUANG Qi<sup>1</sup>, LIU Li<sup>1,2</sup>, JIN Bo<sup>1</sup>, PENG Ru-fang<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of Environmental-Friendly Energy Materials, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China; 2. School of Materials and Chemistry, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China)

**Abstract:** A new energetic iron-oxygen cluster, [Fe<sub>2</sub><sup>III</sup>(μ<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>O)(μ<sub>3</sub>-OH)(μ<sub>2</sub>-O)(BODTO<sup>2-</sup>)(H<sub>2</sub>O)]<sub>4</sub> (**1**), was synthesized by solvothermal method using 5,5'-[3,3'-bis(1,2,4-oxadiazole)]-5,5'-yl-bis(1-hydroxytetrazole) as ligand. The structure and thermal stability of compound **1** were studied by single-crystal X-ray diffraction, differential scanning calorimetry and thermogravimetric analysis. The catalytic performance of compound **1** on the thermal decomposition of ammonium perchlorate (AP) was also investigated by differential thermal analyzer. Compound **1** crystallizes in cubic *I*-43*d* space group with a density of 1.506 g·cm<sup>-3</sup>. In the crystal structure, the nearby Fe<sup>3+</sup> cations are interconnected to each other by bridging oxygen atoms. Through those connections, the iron( III ) cluster cages are formed. The peak thermal decomposition temperatures of compound **1** are 513.9, 617.6 K and 669.4 K, respectively. The detonation velocity and detonation pressure of compound **1** are 6.94 km·s<sup>-1</sup> and 19.09 GPa, respectively. In addition, the impact sensitivity and friction sensitivity of compound **1** are 15 J and 360 N, respectively. After adding 10% compound **1** to AP, the high temperature decomposition temperature of AP decreases by 65 K, and the decomposition activation energy decreases by 82.2 kJ·mol<sup>-1</sup>, demonstrating the high catalytic activity of compound **1** for the thermal decomposition of AP and the great potential of compound **1** for application in energetic combustion catalysts.

**Key words:** energetic complexes; iron clusters; ammonium perchlorate; thermal decomposition; thermal catalysis

**CLC number:** TJ55;O62

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/CJEM2023169

**Grant support:** Natural Science Foundation of China (No. 51972278)

(责编: 卢学敏)