

文章编号: 1673-3193(2024)03-0372-11

# FeCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>催化TKX-50的分解特性及其热动力学分析

翟安琪<sup>1,2</sup>, 赵海霞<sup>1,2</sup>, 张军梅<sup>1</sup>, 郭璟昊<sup>1</sup>, 赵碧颖<sup>1</sup>

(1. 中北大学 环境与安全工程学院, 山西 太原 030051; 2. 陕西应用物理化学研究所, 陕西 西安 710061)

**摘要:** 为研究双金属氧化剂作为燃烧催化剂在推进剂方面的应用, 基于水热法制备了双金属氧化剂FeCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 并采用扫描电子显微镜(SEM)、N<sub>2</sub>吸脱附测试(BET)、X射线衍射分析(XRD)和X射线光电子能谱分析(XPS)对催化剂的理化性质进行了表征。通过同步热分析仪(TG-DSC)研究了该氧化剂对5, 5'-联四唑-1, 1'-二氧二羟胺(TKX-50)的催化分解特性及热分解反应动力学参数的影响。结果表明, 双金属氧化剂FeCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>的加入明显促进了TKX-50的热分解行为, 随着双金属氧化剂含量的增加, 升温速率为10.0 °C·min<sup>-1</sup>时, 复合材料的两个放热峰峰值温度都呈现减小的趋势, 最大分别减少了34.0 °C和49.7 °C。添加双金属氧化剂还会降低复合体系的表现活化能与活化焐值, TKX-50热力学特征参数的降低, 证实了双金属氧化剂燃烧催化剂的潜质。

**关键词:** 双金属氧化物; TKX-50; TG-DSC; 热动力学参数; 热分解

**中图分类号:** TJ55; TQ426.82 **文献标识码:** A **doi:** 10.3969/j.issn.1673-3193.2024.03.015

**引用格式:** 翟安琪, 赵海霞, 张军梅, 等. FeCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>催化TKX-50的分解特性及其热动力学分析[J]. 中北大学学报(自然科学版), 2024, 45(3): 372-382.

ZHAI Anqi, ZHAO Haixia, ZHANG Junmei, et al. Catalytic decomposition characteristics and thermodynamic analysis of TKX-50 by FeCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>[J]. Journal of North University of China (Natural Science Edition), 2024, 45(3): 372-382.

## Catalytic Decomposition Characteristics and Thermodynamic Analysis of TKX-50 by FeCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

ZHAI Anqi<sup>1,2</sup>, ZHAO Haixia<sup>1,2</sup>, ZHANG Junmei<sup>1</sup>, GUO Jinghao<sup>1</sup>, ZHAO Biying<sup>1</sup>

(1. School of Environment and Safety Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China;

2. Shaanxi Applied Physics and Chemistry Research Institute, Xi'an 710061, China)

**Abstract:** In order to study the application of bimetallic oxidants as combustion catalysts in propellants, a bimetallic oxidant FeCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> was prepared using hydrothermal method. The physical and chemical properties of the catalyst were characterized using scanning electron microscopy (SEM), N<sub>2</sub> adsorption and desorption testing (BET), X-ray diffraction analysis (XRD) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The catalytic decomposition characteristics and thermal decomposition reaction kinetics parameters of 5, 5'-tetrazol-1, 1'-dioxodihydroxylamine (TKX-50) were studied using a synchronous thermal

收稿日期: 2023-10-09

基金项目: 中北大学重点实验室开放研究基金资助项目(DXMBJJ2021-01)

作者简介: 翟安琪(1999-), 女, 硕士生, 主要从事含能材料安全性与稳定性研究。

通信作者: 赵海霞(1977-), 女, 副教授, 博士, 主要从事含能材料安全性与稳定性研究。E-mail: zhhx@nuc.edu.cn。

analyzer (TG-DSC). The results showed that the addition of bimetallic oxidant FeCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> significantly promotes the thermal decomposition behavior of TKX-50. With the increase of bimetallic oxidant content, at 10.0 °C·min<sup>-1</sup> of the heating rate, the peak temperatures of the two exothermic peaks of the composite material show a decreasing trend, with maximum reductions of 34.0 °C and 49.7 °C, respectively. The addition of bimetallic oxidants also reduces the apparent activation energy and activation enthalpy of the composite system. The decrease in the thermodynamic characteristic parameters of TKX-50 confirms the potential of bimetallic oxidant combustion catalysts.

**Key words:** bimetallic oxide; TKX-50; TG-DSC; thermodynamic parameters; thermal decomposition

## 0 引言

含能材料是储存了大量化学能的材料,可以在几微秒到几毫秒内释放出巨大的热量和大量的气体产物<sup>[1-2]</sup>,广泛应用于军事和民用领域,如火炸药、推进剂、烟火剂等<sup>[3]</sup>。含能材料在当今社会中发挥着重要作用,但开发和选用对环境无害的含能材料仍然是亟待解决的关键问题<sup>[4]</sup>。在世界范围内,发展和引进不敏感含能材料的广泛方案已经形成,在不断寻找优良的高性能含能材料的过程中,具有高氮含量的高能材料因其高生成热、足够的稳定性、高密度、高爆轰性能和有利的氧平衡(OB)<sup>[2,5-7]</sup>而被认为是良好的候选者。Fischer等<sup>[8]</sup>报道了一种创新高能炸药TKX-50(5, 5'-联四唑-1, 1'-二氧二羟胺),由于其具有密度高(1.877 g·cm<sup>-3</sup>)<sup>[9]</sup>、爆速高(9 698 m·s<sup>-1</sup>)<sup>[9]</sup>、撞击感度低(20 J)和摩擦感度低(120 N)等特点,同时满足高能量存储和低风险炸药的要求<sup>[10]</sup>,因此在固体推进剂材料中具有广阔的应用前景<sup>[11-12]</sup>。

固体推进剂的性能直接影响武器的贮存能力及作战效能,燃烧催化剂可有效调节固体推进剂的性能<sup>[13]</sup>。在所有催化剂中,金属氧化物具有成本低,催化活性较好,可以重复使用等优点,从而受到广泛青睐<sup>[14-15]</sup>。同时,金属氧化物因其独特的能带结构被广泛应用于各种催化反应中<sup>[16]</sup>。相对于单金属氧化物催化剂,第二金属的加入使两种金属间产生协同作用,从而提高了催化剂的催化活性和稳定性<sup>[15]</sup>。许多学者研究了双金属氧化物对TKX-50的热分解性能的影响,由于铁氧体原料储备丰富<sup>[17]</sup>,且因其具有尖晶石结构而拥有较好的热稳定性、耐酸碱性,可与不同推进剂产生较好的兼容性<sup>[18]</sup>,所以,Fe常被用作双金属氧化物的一种金属,如ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、rGO-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、Al/MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/CN等<sup>[19-21]</sup>,文献研究表明了含铁的复合金属氧化物催化剂表现

出了更高的催化活性和稳定性,在含能材料领域也展现出了相当的应用前景。

钴基金属氧化物丰度高、稳定性强、性能高效<sup>[22]</sup>,由于其具有良好的导电性而显示出优异的电催化活性<sup>[23]</sup>,但钴基金属氧化物尚未在含能材料的催化中得到有针对性的研究。因此,本研究将采用水热法制备双金属氧化物FeCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>,通过SEM、BET、XRD、XPS表征所制备样品的结构、形貌与特征峰,采用TG-DSC研究FeCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>对TKX-50的燃烧催化效果,并用Kissinger、Ozawa和Starink动力学方法探究催化剂对TKX-50热分解的动力学参数的影响。

## 1 实验

### 1.1 实验试剂

实验过程中所使用的实验药品及试剂如表1所示,实验中用到的水均为实验室自制超纯水。

表1 实验药品与试剂

Tab. 1 Experimental drugs and reagents

实验药品、试剂与规格	生产厂家
TKX-50	中国工程物理研究院化工材料研究所
Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O, AR	成都市科隆化学品有限公司
Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O, AR	上海麦克林生化科技有限公司
尿素, AR	阿拉丁生化科技股份有限公司
乙二醇, AR	山西艳阳升化工有限公司
无水乙醇, AR	天津市光复科技发展有限公司

### 1.2 实验仪器及使用

CPA225D型电子天平(赛多利斯科学仪器有限公司)的精度为0.01 mg,用于精确称量所需药品。

MS7-H550-Pro型磁力搅拌器(北京大龙兴创实验仪器股份有限公司)的转速为100~1 500 r/min,工作盘温度为室温~550 °C,控温精确度±0.2 °C,可使反应物混合均匀、受热均匀。

YHG-9070A型电热恒温鼓风干燥箱(上海姚

氏仪器设备厂)的控温范围为室温~250℃,恒温波动度为±1℃,用于生成物的干燥。

ZYC67-I-10T型超纯水机(四川卓越水处理设备有限公司)用于制备超纯水。

SRJX-4-13型中温箱式马弗炉(上海索域试验设备有限公司)的使用温度范围为300~1300℃,温度波动度为±5℃,主要用于干燥后产品的热加工。

STA449F3型同步热分析仪(TG-DSC)(德国耐驰公司)用于催化剂/含能材料复合物的热分析。测试氛围为氩气,试样质量约为0.4 mg,气流量为70 mL·min<sup>-1</sup>。

### 1.3 催化剂的制备与表征

双金属氧化物FeCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>将采用简单方便的方法

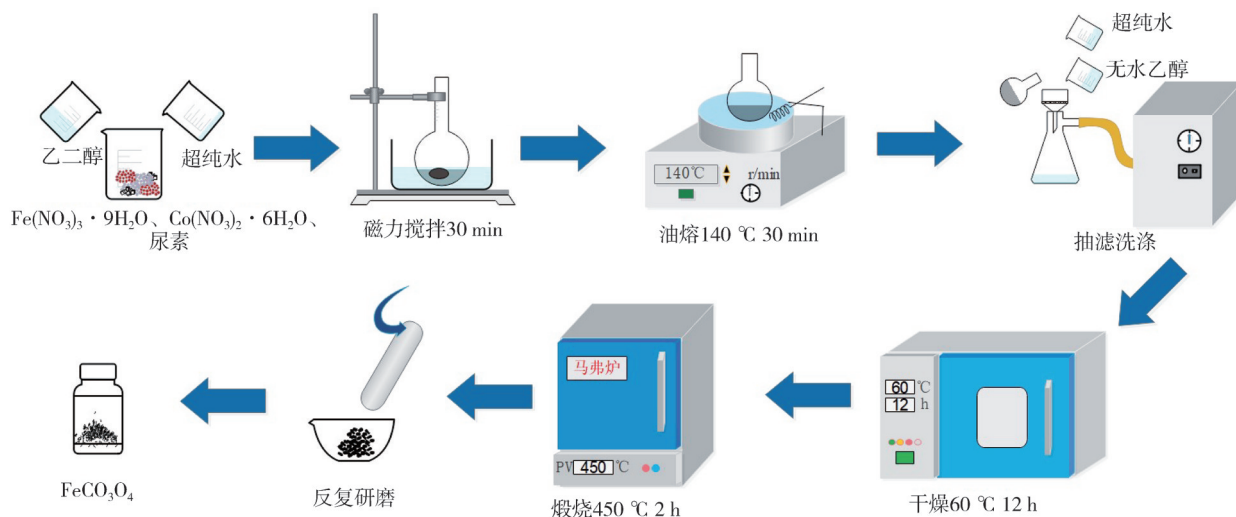


图1 FeCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>的制备过程

Fig. 1 Preparation process of FeCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

#### 1.3.2 表征方法

通过扫描电子显微镜(SEM)来观测样品的形态,形貌拍摄时的加速电压为3 kV。

采用X射线衍射分析(XRD)来观测样品的衍射峰。测试光源辐射为铜靶,波长 $\lambda=0.1542$  nm,衍射角度范围为 $2\theta=20^\circ\sim 80^\circ$ ,扫描速率为 $10^\circ/\text{min}$ 。

采用X射线光电子能谱技术(XPS)对样品进行定性与定量分析来进一步判定样品的元素组成、元素化学价态与结合能的位置。全谱扫描采用Al K $\alpha$ 射线(1486.6 eV)激发源进行(通能为150 eV,步长1 eV)。

采用N<sub>2</sub>吸脱附测试(BET),对样品进行氮气吸脱附来得到材料的总比表面积,在77 K液氮条件下进行。

制备,并对其形貌、组成、结构等性质进行表征。

#### 1.3.1 双金属氧化物FeCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>的制备

利用水热法制备双金属氧化物FeCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>[24]</sup>。分别称取0.404 g Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O、0.404 g Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O以及0.728 g尿素;加入21 mL乙二醇溶液和3 mL的超纯水,磁力搅拌30 min;将搅拌后的溶液在140℃油浴锅内恒温30 min,在自然条件下冷却至室温;将冷却后出现的沉淀用超纯水和无水乙醇反复交替冲洗、抽滤洗涤;将洗涤之后的沉淀放置在60℃下真空干燥箱中干燥12 h至其被完全烘干;最后,将其放入马弗炉中煅烧,在450℃下煅烧2 h,煅烧完成后,将所得物质研磨得到FeCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>材料。详细的制备过程如图1所示。

## 2 结果与讨论

### 2.1 FeCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>的表征分析

#### 2.1.1 X射线衍射分析(XRD)

采用X射线粉末衍射(XRD)对FeCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>晶体结构进行了分析,由图2可知,在 $2\theta$ 为 $30.7^\circ$ ,  $36.0^\circ$ ,  $43.8^\circ$ ,  $58.6^\circ$ ,  $63.8^\circ$ 处检测到样品FeCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>有明显的晶体衍射峰,表明其有良好的结晶性,且所制备样品的衍射峰与尖晶石型FeCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>的标准图谱<sup>[24]</sup>对应,证明实验得到了纯度较高的FeCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>。

#### 2.1.2 X射线光电子能谱分析(XPS)

采用X射线光电子能谱分析(XPS)对FeCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>的元素能量和价态进行了分析。Fe Co的全谱图(见图3(a))包含Fe、Co、O和C四种元素,不含其他杂

质元素。Fe 2*p*的高分辨率XPS光谱如图 3(b)所示,由于2*p*轨道电子的自旋耦合,Fe 2*p*<sub>3/2</sub>和Fe 2*p*<sub>1/2</sub>轨道两个主峰拟合峰分别位于710.4 eV和724.1 eV处,732.1 eV和717.5 eV两处的卫星峰证明了合成的催化剂材料中存在Fe<sup>2+</sup>阳离子。Co 2*p*的高分辨率XPS谱图如图 3(c)所示,可以观察到,Co 2*p*<sub>3/2</sub>和Co 2*p*<sub>1/2</sub>轨道的两个拟合峰分别位于795.2 eV和779.8 eV处,对应典型Co<sup>3+</sup>阳离子结合能的位置,无其他自旋轨道耦合分裂峰,不存在其他Co离子。除此之外,802.8 eV和796.5 eV两处还存在被标记为“sat”的两个Co<sup>3+</sup>卫星峰。O 1*s*的分辨率XPS光谱图如图 3(d)所示,在529.2 eV,531.2 eV和532.8 eV结合能的拟合峰中分别对应于晶格氧(O latt)、缺陷氧(O def)和吸附氧(O ads)。X射线光电子能谱分析与XRD分析结果一致,表明成功制备了FeCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>样品。

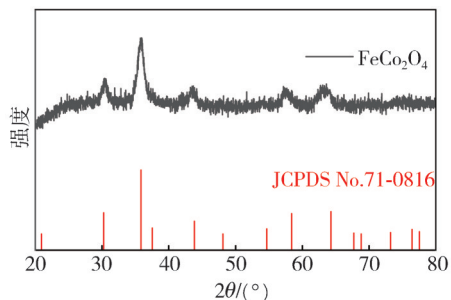


图2 FeCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>的XRD谱图  
Fig. 2 XRD spectrum of FeCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

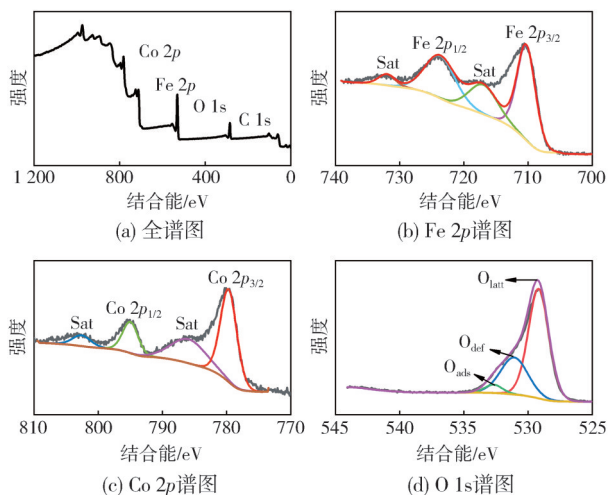
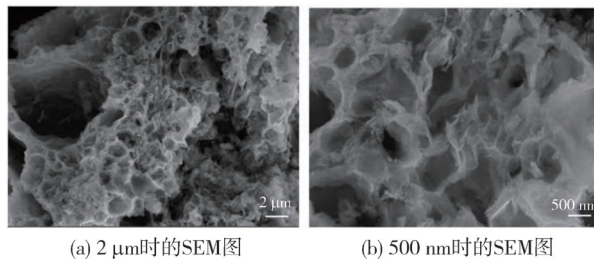


图3 FeCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>的XPS图像  
Fig. 3 XPS image of FeCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

2.1.3 扫描电子显微镜 (SEM)

采用扫描电子显微镜对制备的样品进行了形貌表征。图 4(a)展示了低倍率电子显微镜测得的FeCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>的形貌图像,可以看出,FeCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>表面结构呈蜂窝状,有许多形状大小不一的孔隙结构。

调节放大倍数后如图 4(b)所示,可以看出,FeCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>表面蜂窝结构又由许多薄片组成,FeCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>繁杂的结构表明该材料的接触面积大,可以更好地发挥催化作用。

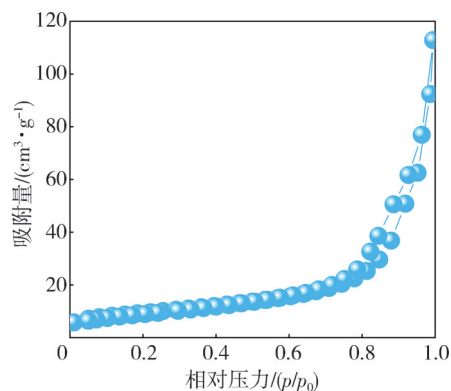


(a) 2 μm时的SEM图 (b) 500 nm时的SEM图

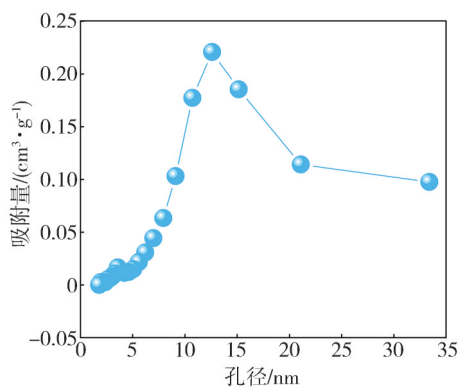
图4 FeCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>的SEM图像  
Fig. 4 SEM image of FeCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

2.1.4 N<sub>2</sub>吸脱附测试 (BET)

催化剂的介孔结构和几何参数通过氮气吸附-脱附法(BET)分析<sup>[25]</sup>。双金属氧化物FeCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>的氮气吸附-脱附等温线和孔径分布图见图 5。



(a) FeCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>的N<sub>2</sub>吸附等温线



(b) FeCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>的孔径分布图

图5 FeCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>的BET测试图像  
Fig. 5 BET image of FeCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

由图 5可以看出,FeCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>的氮气吸附-脱附等温线处于闭合状态,滞回环出现在0.8~1.0相对压力范围内,根据IUPAC的磁滞回线分类,吸脱附曲线呈IUPAC IV型等温线和H<sub>3</sub>型磁滞回

线,可以证明所制备样品存在孔隙,且被认为是片状粒子堆积形成了狭缝孔,与SEM观察到的结果一致。由图5还可知,FeCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>样品的孔径集中在12.5 nm左右,同样证明了其孔隙结构的存在。根据BET相关公式<sup>[26]</sup>计算得到FeCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>的比表面积为33.15 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>。催化剂大的比表面积和孔隙结构能为传质提供更多的通道,同时可以增加含能材料与催化剂之间的接触面积,有利于提高催化剂的催化效果<sup>[27]</sup>。

## 2.2 FeCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>对TKX-50的热分解催化性能

TKX-50的测试曲线如图6所示。由图6(a)可知,不同升温速率下TKX-50存在两个连续的放热阶段,TKX-50的 $t_{\text{peak1}}$ (放热峰1的峰值温度)分别为236.5, 244.4, 248.8和252.5 °C,  $t_{\text{peak2}}$ (放热峰2的峰值温度)分别为271.0, 273.1, 275.7和

278.6 °C,随着升温速率的增加,两个放热峰均向高温方向移动。由图6(b)可知,通过对不同升温速率下TKX-50的TG曲线做切线可知,当升温速率为5.0, 10.0, 15.0, 20.0 °C·min<sup>-1</sup>时,TKX-50的 $t_{\text{onset}}$ (初始分解温度)分别为228.9, 236.6, 242.3和247.0 °C。对应于DSC曲线的放热阶段,TG曲线具有显著的质量损失(70%~82%),表明TKX-50发生了热分解反应。根据文献可知,TKX-50的热分解涉及质子化、羟胺分解、四唑环的断裂和稳定产物的形成<sup>[28]</sup>。首先,质子从羟胺转移到四唑环,加速了四唑环的分解<sup>[11]</sup>,羟胺的分解对应于DSC曲线的第一个放热阶段。之后,BTO与初始分解产生的氨气结合生成更稳定的羟基联四唑铵盐(ABTOX),四唑环中的N-N键断裂,形成氮和中间产物,中间体的分解对应于TKX-50的第二个放热阶段。

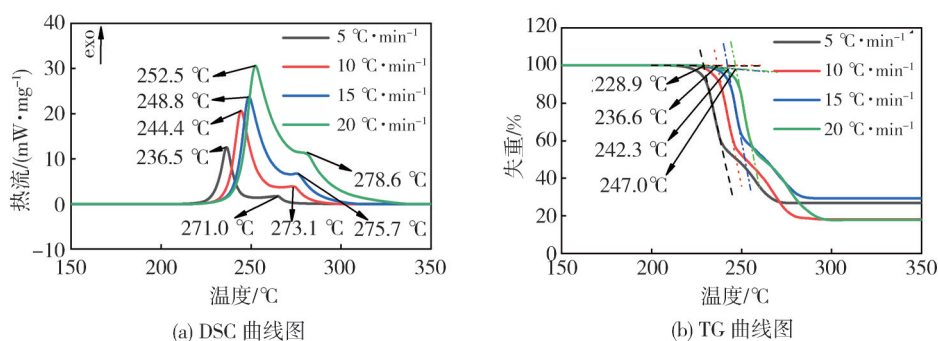


图6 TKX-50在不同升温速率下的测试曲线

Fig. 6 Test curves of TKX-50 at different heating rates

图7为不同升温速率下TKX-50的TG曲线图和对应的dTG曲线图。TKX-50的dTG曲线峰数目为2,且其峰值位置与TG曲线的失重台阶处温度和对应的DSC曲线的峰值相似,表明了TKX-50在不同升温速率下均存在两个热分解阶段,低温放热分解阶段和高温放热分解阶段。

为了研究双金属氧化物FeCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>对TKX-50的催化作用,向TKX-50中分别加入了占总体质量分数分别为1%, 3%, 5%, 8%和10%的双金属氧化物FeCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>,将二者混合研磨得到了复合材料M<sub>1</sub>, M<sub>2</sub>, M<sub>3</sub>, M<sub>4</sub>, M<sub>5</sub>,在升温速率为10.0 °C·min<sup>-1</sup>时进行TG-DSC测试,测试曲线如图8所示。

由图8(a)可知,升温速率为10.0 °C·min<sup>-1</sup>时,M<sub>1</sub>~M<sub>5</sub>的DSC曲线出现了两个放热峰,这说明复合材料同样存在两个放热阶段。由图8(a)还可以看出,随着FeCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>含量的增加,TKX-50的两个放热峰均向低温方向移动,表明FeCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>对TKX-50有催化作

用。这主要归因于FeCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>的孔隙结构导致其与TKX-50的接触面积增大,使催化效果更好。M<sub>1</sub>~M<sub>5</sub>的 $t_{\text{peak1}}$ 和 $t_{\text{peak2}}$ 分别比TKX-50提前了27.4, 30.0, 32.7, 32.7, 34.0和34.7, 37.3, 39.6, 41.7, 49.7 °C。由此可知,当升温速率为10 °C·min<sup>-1</sup>时,FeCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>的加入可以明显催化TKX-50,当添加量为10%时,表现出最好的催化作用,最高使TKX-50的 $t_{\text{peak1}}$ 和 $t_{\text{peak2}}$ 分别提前34.0和49.7 °C。与升温速率为10 °C·min<sup>-1</sup>时的TKX-50相比,FeCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>的加入使TKX-50的第二阶段的放热过程的催化作用更明显,其可能的原因是FeCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>的孔隙结构使BTO与氨气充分结合,使产生的ABTOX更均匀的分散在FeCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>的孔隙中,使其和FeCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>充分接触,加速分解。

由图8(b)可知,M<sub>1</sub>~M<sub>5</sub>的质量损失约为56%~68%,表明在FeCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>的作用下TKX-50发生了分解反应。相较于纯TKX-50,其质量损失

有所降低,其可能的原因是复合材料发生热分解后,FeCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>本身并未发生分解反应,其质量仍与

测试之前一致,而TKX-50发生了分解,最终导致了质量损失的降低。

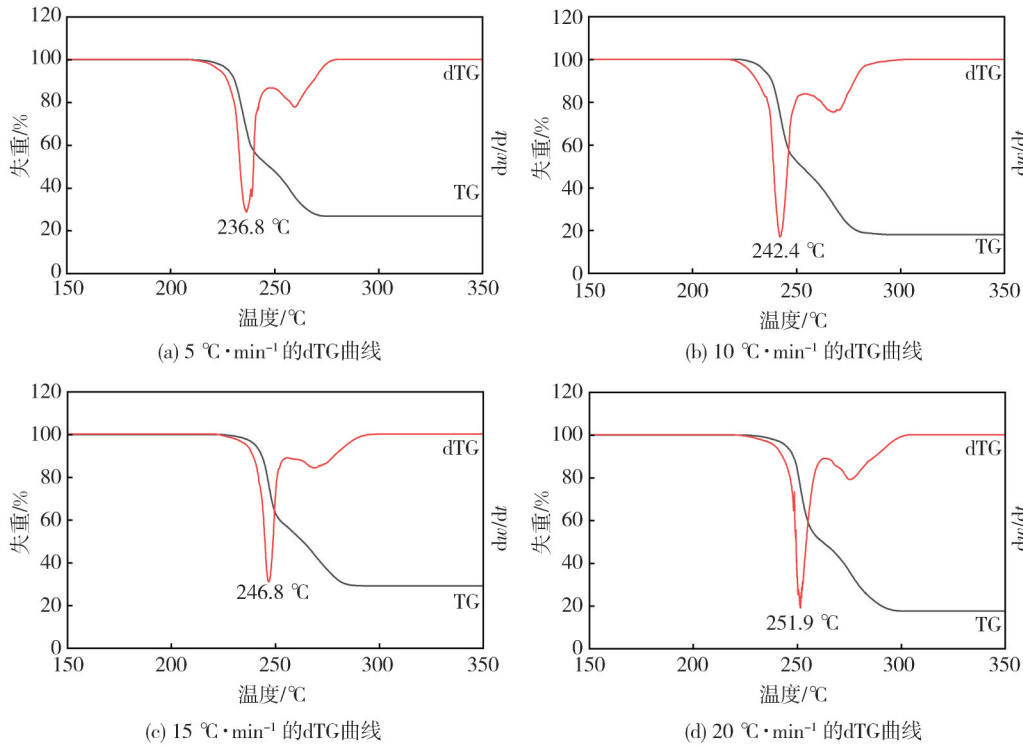


图 7 TKX-50 在不同升温速率下的 TG-dTG 曲线

Fig. 7 TG-dTG curves of TKX-50 at different heating rates

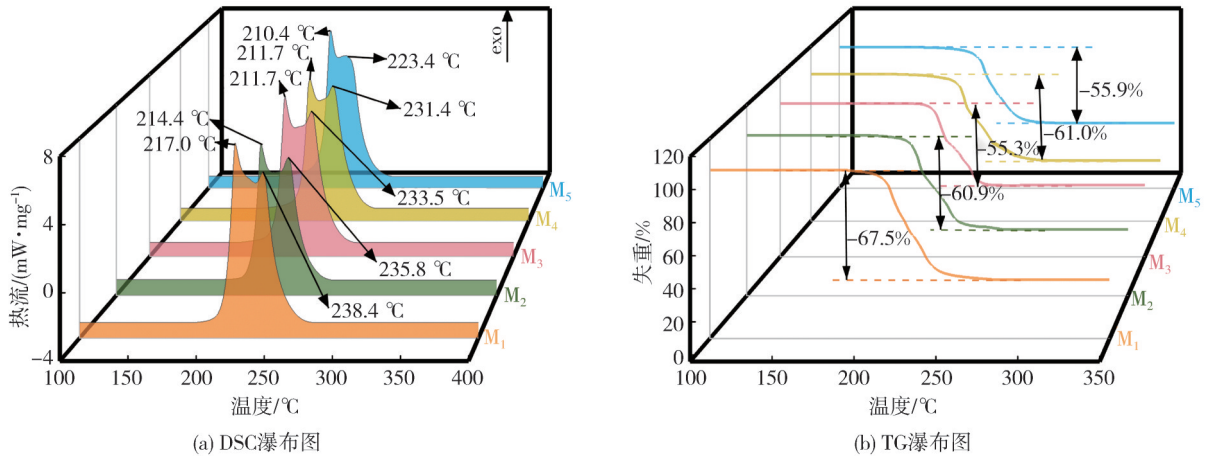


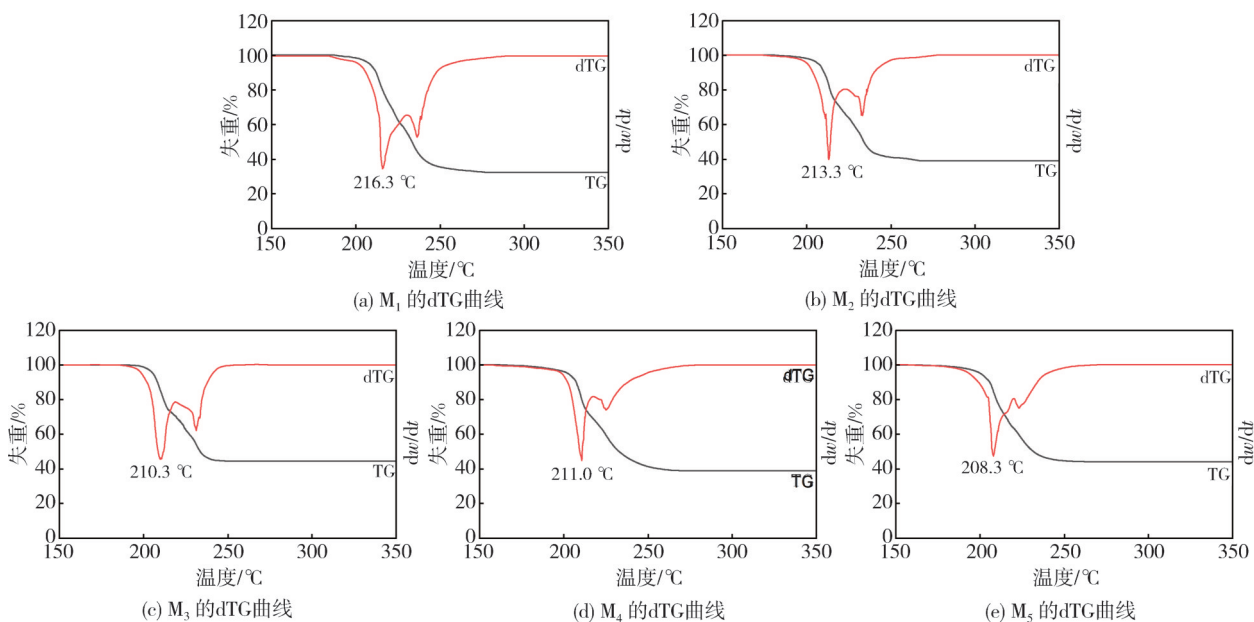
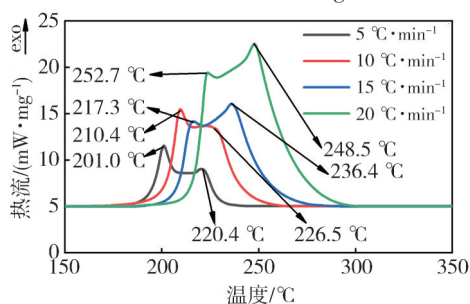
图 8 M<sub>1</sub>~M<sub>5</sub> 在 10.0 °C·min<sup>-1</sup> 时的测试曲线

Fig. 8 Test curves of M<sub>1</sub>~M<sub>5</sub> at 10.0 °C·min<sup>-1</sup>

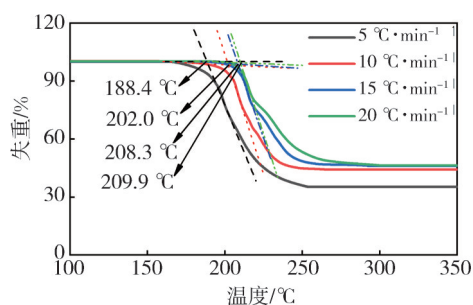
图 9 为 10.0 °C·min<sup>-1</sup> 时 M<sub>1</sub>~M<sub>5</sub> 的 TG 曲线图和对应的 dTG 曲线图。由图 9 可知, M<sub>1</sub>~M<sub>5</sub> 的热分解过程呈现两个阶段的质量损失,且 dTG 曲线峰值位置与 TG 曲线的失重台阶处的温度和对应的 DSC 曲线的峰值相近,表明了添加 FeCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 后 TKX-50 仍存在两个热分解阶段。结合图 8 和图 9 可知,复合材料最大失重速率对应的峰温均略提前于其热分解峰温,这是因为对样品热分解过程的质量和热量变化

监测采用的是两种技术手段,即质量变化可以直接测量,热量变化则存在时间误差,导致放热峰温略高于最大失重速率对应的峰温,但差值均在合理范围内(< 2 °C)<sup>[29]</sup>。

在上述分析的基础上,在 5.0, 10.0, 15.0, 20.0 °C·min<sup>-1</sup> 的升温速率下对双金属氧化物 FeCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 添加量为 10% 的 M<sub>5</sub> 进行了 TG-DSC 测试,测试结果如图 10 和图 11 所示。

图9  $10.0\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 时 $M_1\sim M_5$ 的TG-dTG曲线Fig. 9 TG-dTG curves of  $M_1\sim M_5$  at  $10.0\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 

(a) DSC 曲线图



(b) TG 曲线图

图10  $M_5$ 在不同升温速率下的测试曲线Fig. 10 Test curves of  $M_5$  at different heating rates

由图10(a)可知,  $M_5$ 在不同升温速率下的DSC曲线均表现为两段放热, 随着升温速率的增加,  $M_5$ 的 $t_{\text{peak1}}$ 和 $t_{\text{peak2}}$ 都向高温方向偏移, 且放热峰的尖锐程度变大, 表明升温速率快时, 试样受热作用滞后, 分解反应向高温移动, 同时反应过程更加剧烈<sup>[30]</sup>。与TKX-50相比,  $M_5$ 在不同升温速率下的 $t_{\text{peak1}}$ 和 $t_{\text{peak2}}$ 分别提前了35.5, 34.0, 31.5, 29.8和50.6, 46.6,

39.3, 30.1 $^{\circ}\text{C}$ , 证明了 $\text{FeCo}_2\text{O}_4$ 对TKX-50的催化效果极佳。综上可知,  $M_5$ 的DSC曲线第二个放热峰更明显, 峰型更尖锐, 且 $t_{\text{peak2}}$ 的提前量比 $t_{\text{peak1}}$ 多, 分析原因可能是 $\text{FeCo}_2\text{O}_4$ 的蜂窝结构和片状结构使BTO与氨气充分接触, 加速了ABTOX的分解。图10(b)为 $M_5$ 在5.0, 10.0, 15.0, 20.0 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率下的热重曲线, 其失重起始温度分别为188.4, 202.0, 208.3和209.9 $^{\circ}\text{C}$ , 相较于TKX-50提前了40.5, 34.6, 34.0和37.1 $^{\circ}\text{C}$ , 表明了双金属氧化物 $\text{FeCo}_2\text{O}_4$ 对TKX-50有很好的催化效果。由TG曲线可知,  $M_5$ 的质量损失在54%~65%之间, 表明复合材料 $M_5$ 发生了热分解。相较于纯TKX-50的质量损失,  $M_5$ 的质量损失有所降低, 其可能的原因是双金属氧化物 $\text{FeCo}_2\text{O}_4$ 本身未发生分解反应, 其质量仍与测试之前一致, 导致了质量损失的降低。

图11为 $M_5$ 在不同升温速率下的TG曲线图和对应的dTG曲线图。dTG曲线显示出 $M_5$ 复合材料在150~350 $^{\circ}\text{C}$ 范围内有两次失重过程, 该过程对应 $M_5$ 的热分解过程, 表明了 $M_5$ 在不同升温速率下均存在两个热分解阶段, 即加入催化剂后TKX-50的热分解特性未改变。dTG曲线与DSC曲线的低温分解阶段和高温分解阶段相对应, 这显示了实验数据的统一性。

采用热动力学软件对复合材料 $M_5$ 在4种不同升温速率下的热分解曲线(见图10(a))进行了模拟, 得到了热分解反应进程和反应速率的模拟曲线, 如图12所示。

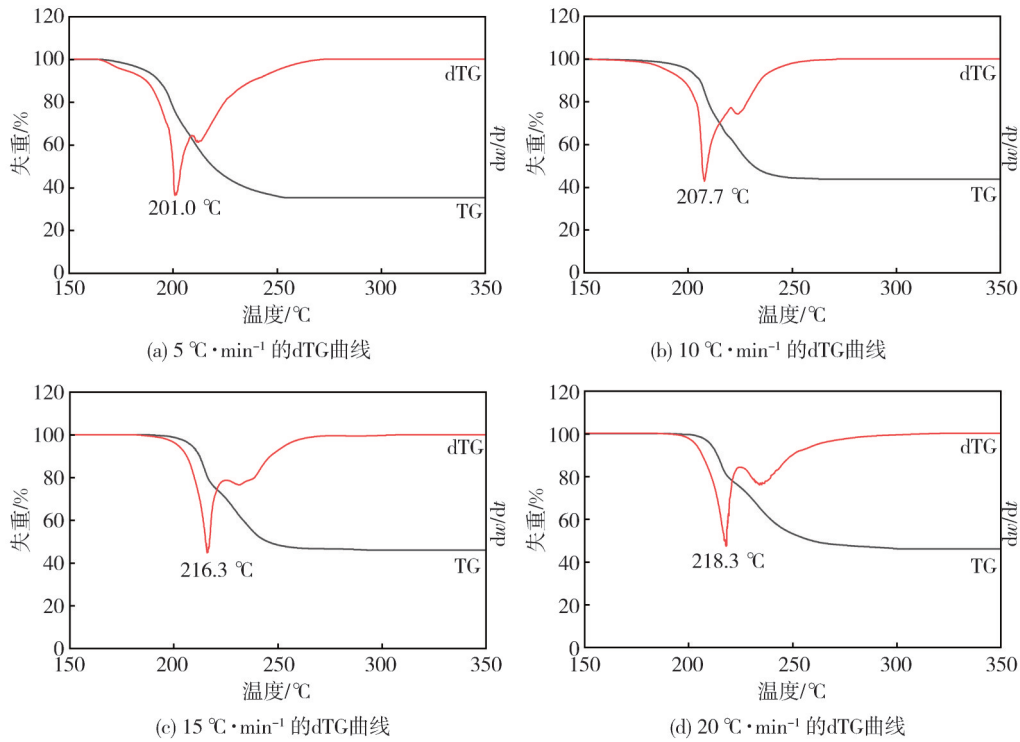


图 11 M<sub>5</sub>在不同升温速率下的TG-dTG曲线

Fig. 11 TG-dTG curves of M<sub>5</sub> at different heating rates

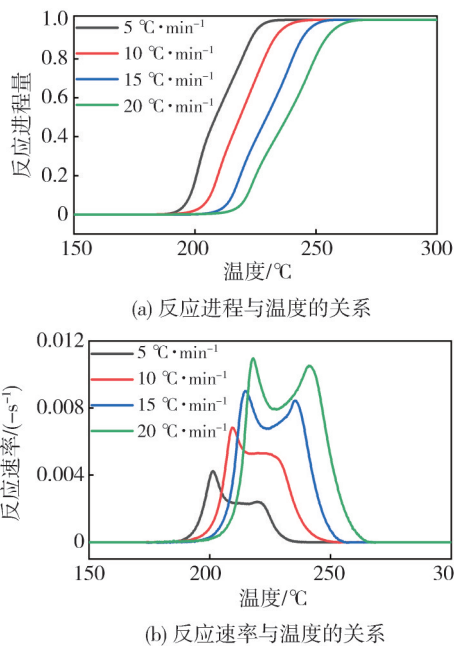


图 12 M<sub>5</sub>的模拟曲线

Fig. 12 The simulation curve of M<sub>5</sub>

图 12 (a) 为复合材料分解反应进程的模拟曲线,各曲线的变化趋势一致,说明 TKX-50 复合材料的热分解机理不受升温速率的影响。图 12 (b) 为复合材料分解反应速率的模拟曲线,TKX-50 复合材料的分解峰值温度随升温速率的增加而增加。模拟得到的反应速率曲线与热分解反应过程

的实验曲线吻合较好,说明实验的正确性较高。

### 2.3 动力学参数计算

采用 Kissinger<sup>[31]</sup>、Ozawa<sup>[32]</sup>和 Starink<sup>[33]</sup>方法分析非等温分解反应的动力学参数,可得到 TKX-50 及复合材料的表观活化能变化。

Kissinger方法:

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

Ozawa方法:

$$\log \beta = \log\left(\frac{AE}{Rg(\alpha)}\right) - 2.315 - 0.4567 \frac{E}{RT} \quad (2)$$

Starink方法:

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

式中:  $E$ 为表观活化能,  $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $T$ 为温度,  $\text{K}$ ;  $T_p$ 为峰值温度,  $\text{K}$ ;  $\beta$ 是升温速率,  $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $R$ 为通用气体常数( $8.314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ );  $A$ 为指前因子( $\text{s}^{-1}$ );  $\alpha$ 为转化率;  $g(\alpha)$ 为积分函数;  $B$ 为常数 1.003 7。

由表 2 可以看出,3种方法计算的 TKX-50 表观活化能一致性较高,且其线性拟合相关系数均大于 0.99,相关性较好。纯 TKX-50 和复合材料 M<sub>5</sub> 的平均表观活化能分别为 185.7 和 117.7  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。与纯

TKX-50相比,  $M_5$ 的平均表观活化能降低了  $68.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。双金属氧化物  $\text{FeCo}_2\text{O}_4$ 的加入明显

降低了TKX-50的表观活化能,进一步说明了双金属氧化物  $\text{FeCo}_2\text{O}_4$ 能有效促进TKX-50的热分解。

表2 TKX-50和 $M_5$ 的热分解动力学参数

Tab.2 Thermal decomposition kinetic parameters of TKX-50 and  $M_5$

材料	$E/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$			$R^2$			lg A
	kissinger	ozawa	starink	kissinger	ozawa	starink	
TKX-50	185.7	184.8	186.6	0.999 8	0.999 8	0.999 7	16.89
$M_5$	117.0	118.9	117.3	0.997 7	0.998 0	0.997 7	10.62

热分解活化特性参数用活化熵( $\Delta S^\ddagger$ )(式5)、吉布斯自由能( $\Delta G^\ddagger$ )(式6)、活化焓( $\Delta H^\ddagger$ )(式7)来表示<sup>[34]</sup>,计算结果如表3所示。

$$T_{p0} = T_{pi} - b\beta_i - c\beta_i^2 - d\beta_i^3, \quad (4)$$

$$A = \left( \frac{K_B T_{p0}}{h} \right) \exp \left( \frac{1 + \Delta S^\ddagger}{R} \right), \quad (5)$$

表3 TKX-50和 $M_5$ 的热分解活化特性参数

Tab.3 Thermal decomposition activation characteristic parameters of TKX-50 and  $M_5$

材料	$T_{p0} / \text{K}$	$\Delta S^\ddagger / (\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	$\Delta G^\ddagger / (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta H^\ddagger / (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
TKX-50	493.45	71.81	146.2	181.6
$M_5$	461.25	-46.23	135.2	113.9

从热分解热力学特征参数计算结果来看,添加催化剂  $\text{FeCo}_2\text{O}_4$ 使得材料的活化焓  $\Delta H^\ddagger$  值由  $181.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  降低到  $113.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 催化剂  $\text{FeCo}_2\text{O}_4$ 降低了体系从基态到激发态所需要吸收的能量。 $\Delta H^\ddagger$ 、 $\Delta G^\ddagger$ 为正值,表明活化过程不是自发发生,在一定情况下呈现热力学稳定状态, $\Delta S^\ddagger$ 为  $-46.23 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ,但活化焓对于反应速率的影响大于活化熵的作用,因此当添加催化剂后,TKX-50的热力学特征参数都有不同程度的降低,表明  $\text{FeCo}_2\text{O}_4$ 的催化效果好。

### 3 结论

本文制备了双金属氧化物  $\text{FeCo}_2\text{O}_4$  催化剂,采用一系列手段表征了催化剂的理化性质,基于同步热分析仪结合动力学方法理论分析了添加催化剂条件下TKX-50的分解特性及其热动力学特征,得到了如下结论:

1) 通过水热法制备出具有孔隙结构的  $\text{FeCo}_2\text{O}_4$ , 其孔径集中在  $12.5 \text{ nm}$ 。氮气吸附-脱附实验结果表明,  $\text{FeCo}_2\text{O}_4$  的比表面积为  $33.15 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。

2) 双金属氧化物  $\text{FeCo}_2\text{O}_4$ 对TKX-50的热分解有明显的催化性,且随着添加量的增加,其催化效果亦逐渐增强,最高可以使TKX-50的  $t_{\text{peak1}}$

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T_{p0} \Delta S^\ddagger, \quad (6)$$

$$\Delta H^\ddagger = E_a - RT_{p0}, \quad (7)$$

式中:  $T_{p0}$ 是加热速率趋于零的外推峰温(K);  $b$ 、 $c$ 和  $d$ 是常数;  $\beta_i$ 是加热速率( $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ );  $T_{pi}$ 是  $\beta_i$ 处的热分解峰值温度(K);  $k_B$ 是玻尔兹曼常数,  $1.381 \times 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$ ;  $h$ 是普朗克常数,  $6.626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}^{-1}$ 。

和  $t_{\text{peak2}}$ 分别提前  $34.0 \text{ }^\circ\text{C}$  和  $49.7 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

3) 双金属氧化物  $\text{FeCo}_2\text{O}_4$ 的加入明显降低了TKX-50的活化能,与纯TKX-50相比,表观活化能降低了  $68.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,进一步说明了双金属氧化物  $\text{FeCo}_2\text{O}_4$ 能有效促进TKX-50的热分解。

4) 添加催化剂  $\text{FeCo}_2\text{O}_4$ 后TKX-50的热力学特征参数都有不同程度的降低,活化焓的降低表明催化剂降低了TKX-50从基态到激发态所需要吸收的能量,说明了  $\text{FeCo}_2\text{O}_4$ 的催化效果好。

综上,双金属氧化物  $\text{FeCo}_2\text{O}_4$ 可以很好地催化TKX-50,可用作固体推进剂的燃烧催化剂,研究结果也为钴基金属氧化物催化含能材料的热分解提供了参考。

#### 参考文献:

- [1] CHEN L H, RU C B, ZHANG H G, et al. Progress in electrohydrodynamic atomization preparation of energetic materials with controlled microstructures[J]. Molecules, 2022, 27(7): 2374.
- [2] DU Y, QU Z, WANG H, et al. Review on the synthesis and performance for 1, 3, 4-oxadiazole-based energetic materials[J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2021, 46(6): 860-874.
- [3] YUAN W L, HE L H, TAO G, et al. Materials-genome approach to energetic materials[J]. Accounts

- of Materials Research, 2021, 2(9): 692-696.
- [4] HERWEYER D, BRUSSO J L, MURUGESU M. Modern trends in “Green” primary energetic materials [J]. New Journal of Chemistry, 2021, 45 (23): 10150-10159.
- [5] KESHAVARZ M H, EBADPOUR R, JAFARI M. Reliable prediction of crystal density of high nitrogen-containing organic compounds as powerful, less sensitive, eco-friendly energetic materials for dependable assessment of their performance [J]. Fluid Phase Equilibria, 2023, 565: 113653.
- [6] ZHANG J, CHEN G, GONG X. Theoretical design of nitrogen-rich cages for energetic materials [J]. Computational and Theoretical Chemistry, 2022, 1210: 113659.
- [7] LIU Y, HE C, TANG Y, et al. Asymmetric nitrogen-rich energetic materials resulting from the combination of tetrazolyl, dinitromethyl and (1,2,4-oxadiazol-5-yl) nitroamino groups with furoxan [J]. Dalton Transactions, 2018, 47(46): 16558-16566.
- [8] FISCHER N, FISCHER D, KLAPÖTKE T M, et al. Pushing the limits of energetic materials – the synthesis and characterization of dihydroxylammonium 5, 5'-bistetrazole-1, 1'-diolate [J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22(38): 20418-20422.
- [9] SINDITSKII V P, SERUSHKIN V V, KOLESOV V I. On the question of the energetic performance of TKX-50 [J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2021, 46(10): 1504-1508.
- [10] WANG J F, CHEN S S, JIN S H, et al. Thermal hazard assessment of TKX-50-based melt-cast explosive [J]. Defence Technology, 2022, 18(9): 1546-1551.
- [11] WANG X, HAO G, XIAO L, et al. Review on the thermal decomposition of dihydroxylammonium 5, 5'-bistetrazole-1, 1'-diolate (TKX-50) [J]. Thermochimica Acta, 2023, 719: 179393.
- [12] FU Y, WANG X, ZHU Y, et al. Thermal characteristics of dihydroxylammonium 5, 5'-bistetrazole-1, 1'-diolate in contact with nitrocellulose/nitroglycerine under continuous heat flow [J]. Arabian Journal of Chemistry, 2022, 15(1): 103466.
- [13] 李瑞勤, 姜一帆, 张明, 等. 固体推进剂含能燃烧催化剂研究现状与发展趋势 [J]. 火炸药学报, 2023, 46(1): 1-15.
- LI Ruiqin, JIANG Yifan, ZHANG Ming, et al. Research status and development trend of energetic combustion catalysts for solid propellant [J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2023, 46(1): 1-15. (in Chinese)
- [14] TANG Z, DENG Z, GAO X, et al. A series of crumpled ball-like metal oxide-based catalysts enabled by aerosol synthesis [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2023, 947: 169392.
- [15] 刘振中, 万思文, 吴阳, 等. CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/CuO 活化过氧乙酸高效降解磺胺甲恶唑 [J]. 物理化学学报, 2023, 39(5): 136-144.
- LIU Zhenzhong, WAN Siwen, WU Yang, et al. Highly efficient degradation of sulfamethoxazole using activating peracetic acid with CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/CuO [J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2023, 39(5): 136-144. (in Chinese)
- [16] WAN Y T, FANG F, SUN R X, et al. Metal oxide semiconductors for photothermal catalytic CO<sub>2</sub> hydrogenation reactions: Recent progress and perspectives [J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2023, 39(11): 11-37.
- [17] 刘为燕, 李亚东, 刘甜, 等. 单分散铁氧体纳米颗粒的生长机制与成分偏聚的透射电子显微研究 [J]. 物理化学学报, 2017, 33(10): 2106-2112.
- LIU Weiyan, LI Yadong, LIU Tian, et al. Investigation of the growth mechanism and compositional segregations of monodispersed ferrite nanoparticles by transmission electron microscopy [J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2017, 33(10): 2106-2112. (in Chinese)
- [18] RATHORE D, KURCHANIA R, PANDEY RK. Influence of particle size and temperature on the dielectric properties of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles [J]. International Journal of Minerals Metallurgy and Materials, 2014, 21(4): 408-414.
- [19] ZHANG M, ZHAO F, YANG Y, et al. Synthesis, characterization and catalytic behavior of MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M = Ni, Zn and Co) nanoparticles on the thermal decomposition of TKX-50 [J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2020, 141(4): 1413-1423.
- [20] ZHANG M, ZHAO F, AN T, et al. Catalytic effects of rGO-MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M = Ni, Co, and Zn) nanocomposites on the thermal decomposition performance and mechanism of energetic FOX-7 [J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2020, 124(9): 1673-1681.
- [21] WANG J, GUO Z, CHEN S, et al. High dispersity and ultralight PVP-mediated Al/MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (M = Cu, Mg, Ni) nanothermites synthesized by a novel sol-freeze-drying technology [J]. Advanced Powder Technology, 2023, 34(3): 103976.

- [22] CHOI J, INGSEL T, NEUPANE D, et al. Metal-organic framework-derived cobalt oxide and sulfide having nanoflowers architecture for efficient energy conversion and storage [J]. *Journal of Energy Storage*, 2022, 50: 104145.
- [23] LI S S, WANG Y, SUN J L, et al. Simple preparation of porous  $\text{FeCo}_2\text{O}_4$  microspheres and nanosheets for advanced asymmetric supercapacitors [J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2020, 3(11): 11307-11317.
- [24] 王飞, 冉红斌, 王南伟, 等. 微波液相法制备钴酸铁及其储锂性能研究 [J]. *功能材料*, 2019, 50(8): 8097-8101.
- WANG Fei, RAN Hongbin, WANG Nanwei, et al. Preparation of iron cobalt oxide by microwave assisted liquid method and properties of lithium storage [J]. *Journal of Functional Materials*, 2019, 50(8): 8097-8101. (in Chinese)
- [25] TOUGAARD S. Practical guide to the use of backgrounds in quantitative XPS [J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 2021, 39(1): 11201.
- [26] SABERI M, ROUHI P. Extension of the brunauer- Emmett-teller (BET) model for sorption of gas mixtures on the solid substances [J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2021, 534: 112968.
- [27] 刘俊涛. 尖晶石纳米催化剂的制备及其在析氧反应中的应用研究 [D]. 兰州: 兰州大学, 2018.
- [28] 张明, 赵凤起, 杨燕京, 等. 两种形貌纳米  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  对 TKX-50 热分解的催化性能研究 (英文) [J]. *物理化学学报*, 2020, 36(6): 41-46.
- ZHANG Ming, ZHAO Fengqi, YANG Yanjing, et al. Shape-dependent catalytic activity of nano- $\text{Fe}_2\text{O}_3$  on the thermal decomposition of TKX-50 [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2020, 36(6): 41-46. (in Chinese)
- [29] 许睿轩, 徐家兴, 薛智华, 等. 多尺度界面可调型 Al-RDX 含能复合物的制备及其热分解特性 [J]. *兵工学报*, 2023, 44(3): 691-701.
- XU Ruixuan, XU Jiaying, XUE Zhihua, et al. Preparation and thermal decomposition properties of multi-scale interface-tunable Al/RDX energetic composites [J]. *Acta Armamentarii*, 2023, 44(3): 691-701. (in Chinese)
- [30] 黄可奇, 韦争何, 夏良洪, 等. HMX 与低熔点含能材料混合物的热安定性研究 [J]. *装备环境工程*, 2022, 19(3): 17-25.
- HUANG Keqi, WEI Zhenghe, XIA Lianghong, et al. Thermal stability of mixtures of HMX and low melting point energetic materials [J]. *Equipment Environmental Engineering*, 2022, 19(3): 17-25. (in Chinese)
- [31] KUMAR A, REDDY S N. Study the catalytic effect on pyrolytic behavior, thermal kinetic and thermodynamic parameters of Ni/Ru/Fe-impregnated sugarcane bagasse via thermogravimetric analysis [J]. *Industrial Crops and Products*, 2022, 178: 114564.
- [32] ALVES J L F, DA SILVA J C G, MUMBACH G D, et al. Physicochemical properties, pyrolysis kinetics, thermodynamic parameters of activation, and evolved volatiles of mango seed waste as a bioenergy feedstock: A potential exploration [J]. *Thermochemica Acta*, 2023, 725: 179519.
- [33] SAHOO A, KUMAR S, MOHANTY K. Kinetic and thermodynamic analysis of Putranjiva roxburghii (putranjiva) and Cassia fistula (amaltas) non-edible oilseeds using thermogravimetric analyzer [J]. *Renewable Energy*, 2021, 165: 261-277.
- [34] WANG Y R, LIU J P, CHEN L P, et al. Thermal decomposition characteristics and runaway boundary conditions of HATO at adiabatic and high pressure situations [J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2022, 167: 601-608.