文章编号:1006-9941(XXXX)XX-0001-10

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[1],刘 丽[1,2],金 波[1],彭汝芳[1]

(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$[Fe_2^{III}(\mu_2\text{-}CH_3O)(\mu_3\text{-}OH)(\mu_2\text{-}O)(BODTO^{2-})(H_2O)]_4$(**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*-43*d*空间群,密度为1.506 g·cm^{-3};晶体结构中Fe^{3+}与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 K、617.6 K和669.4 K;爆速为6.94 km·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 kJ·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[1-2],其中作为常用氧化剂的高氯酸铵(AP)可占整个配方的60%~90%[3]。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[4-5]。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[6-8]。

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[9]、过渡金属氧化物[10-11]、金属配合物[12-13]、纳米复合物[14-15]以及含能金属配合物[16-17]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[18]。

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

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[19-21]。2017年,Pagoria课题组[22]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,Fe^{3+}为金属中心,通过溶剂热法制备得到铁簇化合物$[Fe_2^{III}(\mu_2\text{-}CH_3O)(\mu_3\text{-}OH)(\mu_2\text{-}O)(BODTO^{2-})(H_2O)]_4$(**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:$Fe(NO_3)_3\cdot 9H_2O$、NH_4ClO_4,均为分析纯,

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, DOI:10.11943/CJEM2023169.
HUANG Qi,LIU Li,JIN Bo,et al. Preparation and Characteriztion of an Octanuclear Iron(III) Cluster and its Catalytic Performance for the Thermal Decomposition ofAmmonium Perchlorate[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, DOI:10.11943/CJEM2023169.

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

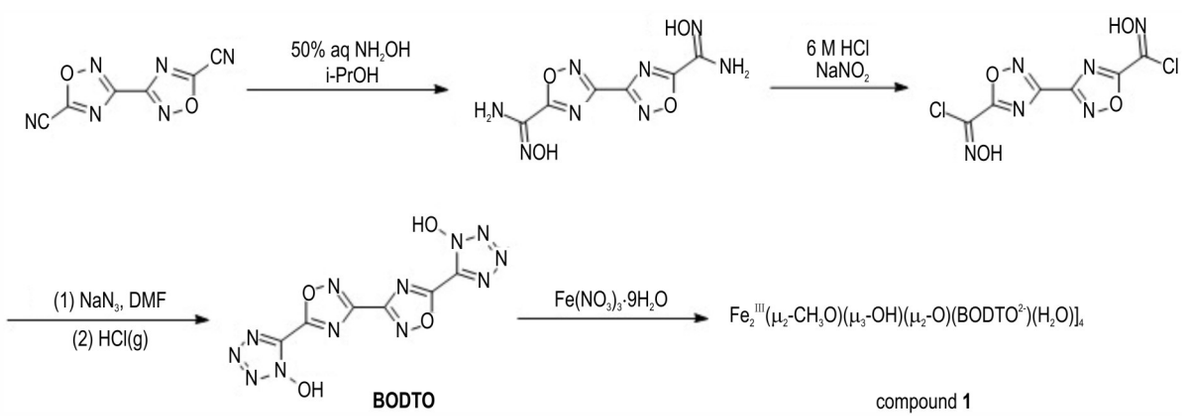
1.2 实验过程

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′-二甲腈(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'^5,$N'^{5'}$-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, ν/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}H NMR(600 MHz, DMSO-d_6,25 ℃)δ：11.02(s,2H, N—OH)，6.40(s,4H, C—NH$_2$)；^{13}C NMR(150 MHz,DMSO-d_6,25 ℃)δ：171.82(N—O—C═N)，159.88(O—N═C—N)，140.87(NH$_2$—C═N—OH)；m/z(ESI+)：255.0582 [$C_6H_7N_8O_4$+H]$^+$。

将 N'^5,$N'^{5'}$-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 6M 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'^5,$N'^{5'}$-二羟基[3,3′-双(1,2,4-噁二唑)]-5,5′-二甲酰二氯)16.1 g，产率为 71.7%，密封保存。IR(KBr,ν/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}H NMR(600 MHz, DMSO-d_6, 25 ℃)δ：14.23(s, 2H, N—OH)；^{13}C NMR(150 MHz, DMSO-d_6, 25 ℃)δ：170.70(N—O—C═N)，160.23(O—N═C—N)，124.92(Cl—C═N—OH)。

向 N'^5,$N'^{5'}$-二羟基[3,3′-双(1,2,4-噁二唑)]-5,5′-二甲酰二氯(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 ℃后反应 1 h，倒入冰水中搅拌，过滤并风干得到叠氮肟化合物。将叠氮肟化合物(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 ℃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,ν/cm^{-1})：3446(m)，2830(s)，1607(vs)，1366(vs)，1230(vw)，1134(w)，775(s)；^{1}H NMR(600 MHz, DMSO-d_6, 25 ℃)δ：5.44(s, 2H, N—OH)；^{13}C NMR(150 MHz, DMSO-d_6, 25 ℃)δ：165.89(N—O—C═N)，160.28



Scheme 1 Synthetic pathway of compound **1**

(O—N═C—N),135.96(N═C—N—OH);*m*/*z*(ESI+):307.0374[$C_6H_3N_{12}O_4$+H]$^+$,324.0658[$C_6H_3N_{12}O_4$+NH_4]$^+$。

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$Fe(NO_3)_3\cdot 9H_2O$(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 ℃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, ν/cm^{-1}):3405(s),1634(s),1479(s),1239(s),1058(s),682(s),545(s);Anal. calcd for $C_{28}H_{24}N_{48}O_{32}Fe_8$: 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 ℃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 Kα radiation(λ=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^{-1},在N_2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^{-1}和20 K·min^{-1},在N_2氛围下进行测试。

感度测试:采用BAM法[23]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 ℃,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,升温速率为为5,10,15 K·min^{-1}和20 K·min^{-1},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、$\alpha=\beta=\gamma=90°$、晶胞密度为1.506 g·cm^{-3}。配合物中铁离子的配位环境如图2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^{Ⅲ}。

$$|Z_i| = \sum_j s_{ij} \tag{1}$$

$$s_{ij} = [(R0 - Rij)/0.37] \tag{2}$$

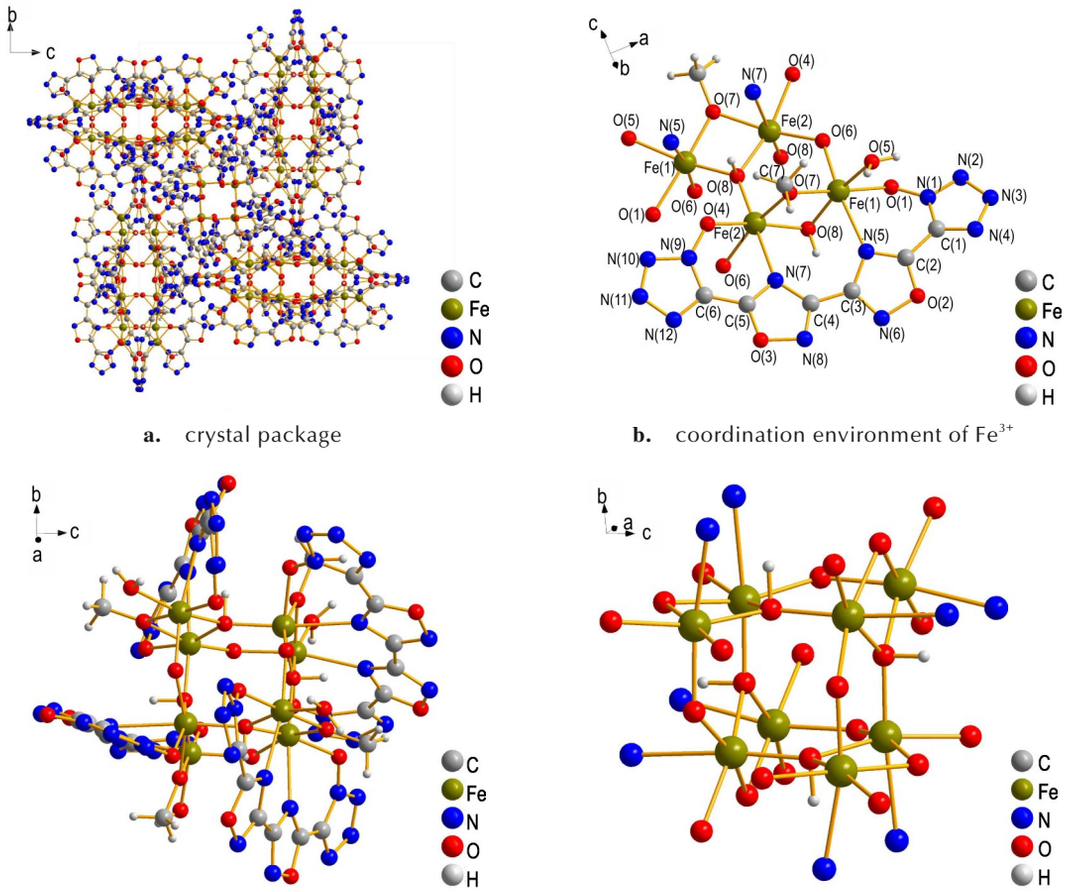
式中,*i*和*j*分别代表中心原子与其相邻的原子;Z_i为金属中心的氧化态;s_{ij}表示对相邻*j*个原子的键价求和;R_0代表*ij*对的特征值,R_0(FeO)=1.765 Å,R_0(FeN)=1.815 Å;R_{ij}是*i*和*j*原子之间的距离,Å。

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^{Ⅲ},Fe^{Ⅲ}均采用六配位模式,即Fe^{Ⅲ}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^{Ⅲ}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

parameter	value	parameter	value
CCDC	2172502	V / Å^3	26360(2)
empirical formula	$C_{28}H_{24}Fe_8N_{48}O_{32}$	Z	12
formula weight	1991.75	D_c / g·cm^{-3}	1.506
T / K	296(2)	R(int)	0.1054
crystal system	cubic	F(000)	11904
space group	*I*-43*d*	crystal size / mm^3	0.200×0.200×0.200
h, k, l	-35-9, -35-29, -30-35	goodness-of-fit on F^2	0.943
reflections collected	89742	R_1, R_2[I>2sigma(I)]	0.0493, 0.1389
independent reflections	3800	R_1, wR_2(all data)	0.0693, 0.1589



a. crystal package

b. coordination environment of Fe^{3+}

c. the structure of octagonal iron cluster

d. the cage-like structure of iron skeleton

图1 化合物**1**的晶胞堆积图和骨架结构

Fig.1 The 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，∠Fe—O—Fe键角介于95.5(3)°和131.293°之间，∠O—Fe—O键角范围为81.2(2)~177.0(3)°，∠O—Fe—N键角范围为79.5(3)~174.5(3)°。

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

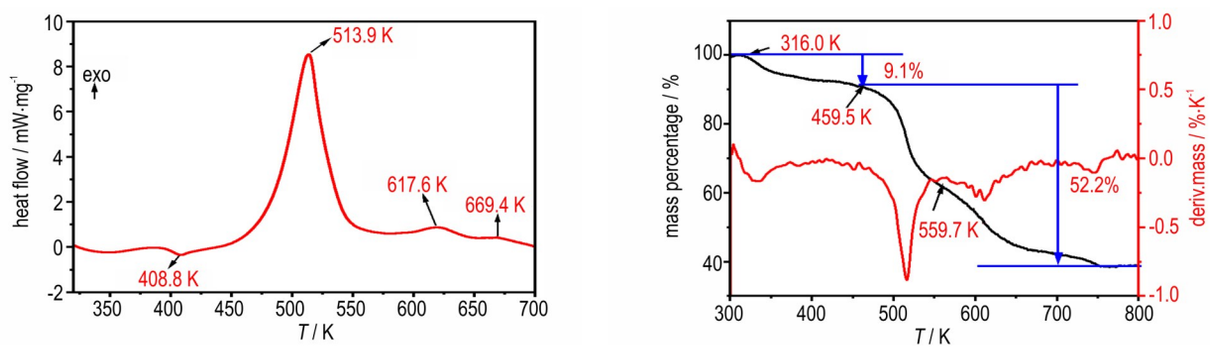
采用BAM法对化合物**1**的撞击感度和摩擦感度进行了测试，其撞击感度为15 J，摩擦感度为360 N。采用Kamlet-Jacobs方程计算了化合物**1**的爆轰性能[24-26]，首先根据最大放热原则预测化合物**1**的爆轰产物，并得到化合物**1**的爆轰方程式，如式(3)所示。通过Materials Studio软件中DMol3模块优化含能配合物的结构，电子交换关联势选取GGA-PBE泛函，并使用包含相对论校正的密度泛函经验核赝势（DSPP）方法处理核轨道，结合爆轰方程式，计算反应爆轰能量（ΔE_{det}）和爆热（ΔH_{det}）。最后通过式(5)~式(7)计算可得其爆速为D=6.94 km·s^{-1}，爆压为p=19.09 GPa。化合物**1**的爆

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.



a. DSC curve **b.** TG-DTG curves

图 2 化合物 **1** 的 DSC 及 TG-DTG 曲线

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

轰性能与TNT相当(D=6.821 km·s^{-1},p=19.4 GPa)[27],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(ρ=1.506 g·cm^{-3})。

$$C_{28}H_{24}Fe_8N_{48}O_{32}(s) \rightarrow 4Fe_2O_3(s) + 12H_2O(g) + 4CO_2(g) + 24C(s) + 24N_2(g) \quad (3)$$

$$\Delta H_{det} = 1.127\Delta E_{det} + 0.046 \quad (4)$$

$$D = 1.01\Phi^{1/2}(1 + 1.30\rho) \quad (5)$$

$$p = 1.558\Phi\rho^2 \quad (6)$$

$$\Phi = 31.68N(\bar{M}Q)^{1/2} \quad (7)$$

式中,ΔE_{det}为爆轰能量,kJ·mol^{-1};ΔH_{det}为爆热,kJ·mol^{-1};D为爆速,km·s^{-1};Φ为N、$\bar{M}$、Q的参数;ρ为含能材料的密度,g·cm^{-3};p为爆压,GPa;N为每克含能材料释放的气体摩尔数,mol·g^{-1};$\bar{M}$为气体产物的平均摩尔质量,g·mol^{-1};Q为爆热,kcal·g^{-1}。

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 K·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^{-1}）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[28]和 Owaza-Doy 法[29]进行线性拟合，方程式如式（8）及式（9）所示，所得线性关系如图 4b 和图 5b 所示。

$$\ln(\beta/T_p^2)=\ln(AR/E)-(E/RT_p) \quad (8)$$

$$\log\beta = 0.4567E/RT_p + C \quad (9)$$

式中，β 是线性加热速率，K·min^{-1}；T_p 是 HTD 峰值温度，K；A 是指前因子；E 是表观活化能，kJ·mol^{-1}；R 是气体常数，8.314 J·K^{-1}·mol^{-1}；C 是常数。

通过计算得到 AP 和 AP/**1** 混合样的热分解非等温动力学参数，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 均接近 1，表明所得结果较为可靠。在 10 K·min^{-1} 的

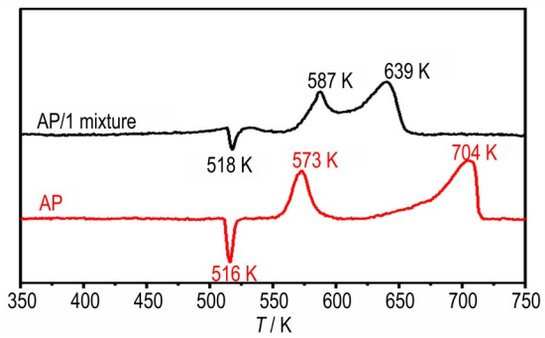
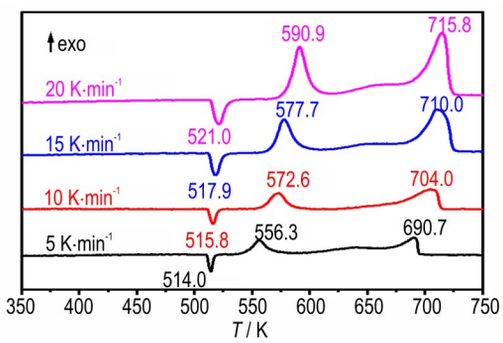
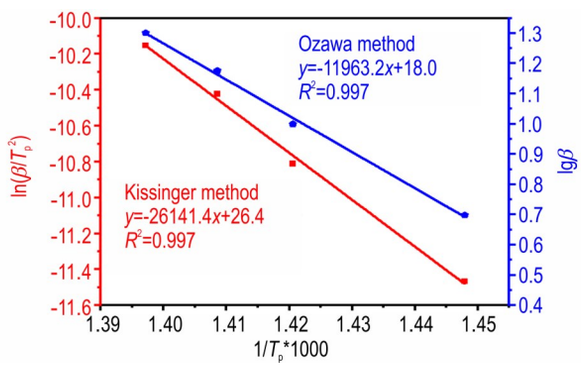


图 3 AP 与 AP/**1** 混合物在静态空气、10 K·min^{-1} 下的 DTA 曲线

Fig.3 The DTA curves of AP and AP/**1** mixture in static air at 10 K·min^{-1}



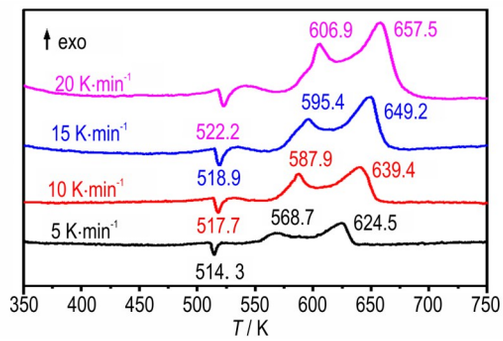
a. DTA curves



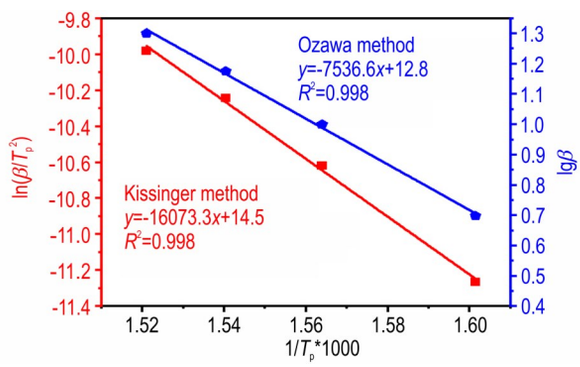
b. the fitting curves

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 diffierent heating rate and its fitting curves obtained by Kissinger and Ozawa-Doy method



a. DTA curves



b. the 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 diffierent 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 mehtod			Ozawa-Doy mehtod	
	$E_{a,K}$ /kJ·mol^{-1}	ln$A$	R_K	$E_{a,O}$ /kJ·mol^{-1}	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

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^{-1}降低到135.4 kJ·mol^{-1}（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[$Fe_2^{III}(\mu_2\text{-}CH_3O)(\mu_3\text{-}OH)(\mu_2\text{-}O)(BODTO^{2-})(H_2O)]_4$，晶体属于立方晶系*I*-43*d*空间群，$Fe^{III}$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，再发生主体结构的分解。但化合物**1**密度较低（ρ=1.506 g·cm^{-3}），具有一定的爆轰性能（D=6.94 km·s^{-1}；p=19.09 GPa）和较低的机械感度（*IS*：15 J；*FS*：360 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 kJ·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)$_2$ 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_3O_4 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_2O@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_2O@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)$_2$(AIM)$_2$](DCA)$_2$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)$_2$(AIM)$_2$](DCA)$_2$ 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$_3$)$_4$(AFT)$_2$ 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-hydroxytetrazoles 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] 王帜，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 Kangcai, 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(1*H*-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 [$Fe(PFO)_3$] and its catalysis on thermal decomposition of ammonium perchlorate [J]. *Thermochimica Acta*, 2016, 646: 32-38.

Preparation and Characteriztion of an Octanuclear Iron(Ⅲ) Cluster and its Catalytic Performance for the Thermal Decomposition ofAmmonium Perchlorate

HUANG Qi[1], LIU Li[1,2], JIN Bo[1], PENG Ru-fang[1]

(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, $[Fe_2^{III}(\mu_2\text{-}CH_3O)(\mu_3\text{-}OH)(\mu_2\text{-}O)(BODTO^{2-})(H_2O)]_4$ (**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 $g\cdot cm^{-3}$. In the crystal structure, the nearby Fe^{3+} 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 K, 617.6 K and 669.4 K, respectively. The detonation velocity and detonation pressure of compound **1** are 6.94 $km\cdot s^{-1}$ 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 $kJ\cdot mol^{-1}$, 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.

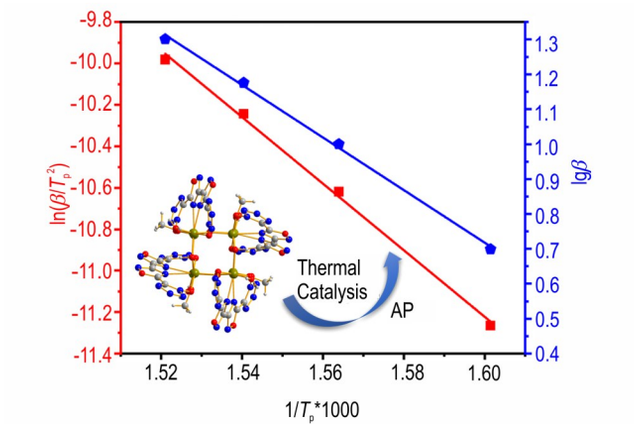
Key words: energetic complexes; iron clusters; ammonium perchlorate; thermal decomposition; thermal catalysis

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)

图文摘要：



An iron(Ⅲ) cluster, $[Fe_2^{Ⅲ}(\mu_2\text{-}CH_3O)(\mu_3\text{-}OH)(\mu_2\text{-}O)(BODTO^{2-})(H_2O)]_4$ (**1**), was synthesized and characterized. A unique cage-like structure was observed in the crystal structure. In addition, the catalytic performance of this compound for AP decomposition was comprehensively studied. Compound **1** has excellent catalytic activity and can decrease the decomposition temperature of AP by 65 K, demonstrating its potential application in energetic combustion catalysts.