

含能配合物的研究进展

蒋琪英¹, 沈娟¹, 钟国清¹, 李金山²

(1. 西南科技大学材料科学与工程学院, 四川 绵阳 621010;

2. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

摘要: 含能配合物是开发具有钝感、含能、环保材料的一个重要发展方向。概述了以高能多氮直链化合物如碳酰肼, 富氮杂环化合物如三唑、四唑类为配体的配合物的合成、热行为以及性能的研究情况, 同时简要地从分子或原子结构描述了一些其他多氮含能配体如肼、胂基甲酸甲酯等所形成的配合物的晶体结构以及热分解行为, 并对含能配合物的发展方向进行了展望。

关键词: 含能配合物; 合成; 热分解; 碳酰肼; 富氮杂环化合物

中图分类号: O614

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2006)04-0024-04

Progress of study in energetic coordination complexes

JIANG Qi-ying¹, SHEN Juan¹, ZHONG Guo-qing¹, LI Jin-shan²

(1. College of Materials Science and Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010,

China; 2. Institute of Chemical Materials, Chinese Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

Abstract: Energetic coordination complexes are potential materials with high-energy and less sensitivity to impact, spark and friction as well as good thermal stability. In this paper, many achievements of studying on the synthesis, thermal decomposition properties and characteristics of the energetic complexes based on high-energetic compounds containing many nitrogen atoms such as carbonylhydrazide and 5-nitro-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-one (NTO) as well as tetrazole, etc., are briefly summarized. In addition, the properties including crystal structures and thermal decomposition properties of some other coordination complexes based on energetic complexes containing many nitrogen atoms such as hydrazine and hydrazinomethyl formate are depicted briefly. And some prospects for the energetic complexes are shown off based on the results involved.

Key words: energetic complex; synthesis; thermal decomposition; carbonylhydrazide; azotic heterocyclic compound

目前,常用的含能材料分子中含有生成焓为正或接近于正的 C—NO₂ 和 N—NO₂ 等含能基团。然而,这些含能基团的存在使其能量特性与安定性成为相互矛盾的 2 个因素,从而限制了含能材料的应用。人们通过长期大量的研究,发现将具有还原性的含能物质与金属离子配位,并与具有氧化性的阴离子以库仑引力结合形成配合物,是解决常规起爆药中不安全因素的一个很有前途的发展方向。已合成的含能配合物中有的可作为起爆药用于各种武器弹药,有的则可作为含能催化剂用于推进剂。从分子设计观点出发,作为含能配合物的配体必须满足 2 个条件:一是含碳氢量少而含氮量高,这样才具有高的正生成焓,使得生成物能量高,同时高氮、低碳氢含量不仅使其具有较高的密度,而且更容易达到

氧平衡;二是至少含一个能提供孤对电子的配位原子,如 N、O、S 等。根据上述条件,可用作含能配体的物质有:富氮杂环化合物如三唑酮类、四唑类,以及富氮直链化合物如碳酰肼(CHZ)及其衍生物等。下面根据配体的不同对含能配合物的研究进行较全面的综述。

1 以碳酰肼为配体的配合物

碳酰肼是一种性能优良的含能钝感材料,可用作含能材料的可燃剂组分以及液体火药、混合炸药的组分。其分子中胂基 N 和羰基 O 与许多金属离子具有强配位力,因此可形成金属配合物。20 世纪 80 年代, Dutta 等^[1]通过比较 CHZ 与其配合物的红外光谱,发现处于 CHZ 的端位或中间的 2 个氮原子

收稿日期:2005-12-30;修回日期:2006-02-19

基金项目:西南科技大学人才引进专项基金资助(ZK043129)

作者简介:蒋琪英(1970-),女,硕士,讲师,主要从事配位化学研究;钟国清(1965-),男,大学,教授,主要从事配位化学、纳米颗粒的制备与应用研究,通讯联系人,0816-6088252, zgg316@163.com。

可同时参与配位形成五元环,而羰基 O 不参与配位。Ivanov 等^[2-4]用多种手段研究了不同中心离子与 CHZ 形成配合物时的配位情况,以及相应的燃烧与爆炸性能,所取得的研究成果对含能配合物用于起爆药的发展起到了推动作用。Kon'kova 等^[5]研究了由不同阴离子为外界所合成的配合物对燃速的影响,涉及的外界离子包括具有爆炸性的有机酸根、强氧化性无机酸根等。结果表明,以该配体形成的配合物可用作安全炸药和点火药,且酸根类型及中心离子的性质决定其燃速。Talawar 等^[6]合成了由过渡金属的高氯酸盐与 CHZ 形成的配合物(CoCP、NiCP、ZnCP、CuCP),并研究了它们的晶体结构以及热分解行为,其中 CoCP、NiCP 及 ZnCP 热分解温度在 220 ~ 285 °C,三者的活化能为 140 ~ 180 kJ/mol,而 CuCP 热分解温度为 120 °C,因此前 3 种物质的含能高,且对热稳定,可作为无铅引爆剂。Akiyoshi 等^[7]合成了含 CHZ 产气剂的配合物,经性能比较研究发现,由 Mn、Co、Ni 和 Zn 等离子形成的配合物活性以及热稳定性依次降低,并且以 ClO_4^- 为外界的配合物比以 NO_3^- 为外界的配合物稳定性更好。

我国学者吕春华等^[8-12]对该类配体的含能配合物合成及性能也进行了大量研究,合成了含 Cd、Co、Mn、Pb、Ni、Ca 等金属的配合物,用 X 射线衍射、红外光谱等多种手段对所合成的配合物结构及配体的配位方式进行研究,发现羰基 O 和端基 N 均可参与配位,不仅可以双齿形式与中心离子配位形成五元环螯合物,还可以三齿形式配位,这与国外对 CHZ 配合物的研究结果不同^[1]。经结构研究发现,在所形成的配合物中,成环的 5 个原子处于同一平面,从而使整个分子结构稳定性增加;同时,因分子中存在 N、H 体系,使得分子间存在大量氢键,这样一方面提高了配合物的熔点,另一方面也可提高了分子对机械外力的抗振性,从而提高了其安全性、耐热性和相容性。

2 以富氮杂环含能化合物为配体的配合物

以三唑、四唑等为母体的高氮杂环物质,因其具有含氮量高、热焓高、结构致密等特性,且含有能配位的羰基 O、氨基 N 以及杂环 N,故也可形成含能配合物,且形成的配合物可用作军用、民用火工品、爆破器材的起爆药及含能催化剂,因而引起了含能材料行业的极大关注。

2.1 以三唑类酮为配体的含能配合物

3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮和 5-硝基-1,2,4-三

唑-3-酮均是以三唑为母体的最典型的富氮杂环化合物,它们互为异构体,均简称 NTO。将 NTO 作为含能物质始于美国的 Lee 等^[13],他们通过对其结构及热性能的研究,认为它是低感高含能物质。随后美国、德国、澳大利亚、日本、印度等国学者相继对该化合物的结构及性能进行了较全面的研究,各种性能测试显示该物质含能接近三亚甲基三硝基氮(RDX)炸药,各种感度接近 1,3,5-三氨基-2,4,6-三硝基苯(TATB)炸药,被认为是一种结构致密、耐热(200 ~ 260 °C)、高含能和钝感性炸药^[14]。但其高酸性($\text{p}K_a = 3.67$)和吸湿性(含结晶水)限制了它的应用。随着人们对 NTO 认识的深入,用金属与 NTO 形成配合物部分代替高能物质 RDX,可研制出安全环保的混合型炸药,成为含能材料研究领域的一个重要分支。Kulkarni 等^[15]用锂、钾的氢氧化物与 NTO 配体制得相应的盐,性能测试发现,该类配合物的热分解温度在 257 ~ 360 °C,且放出大量的热,显示其含能特性及耐热性,且对挤压和摩擦不敏感。其中,由钾形成的该类化合物能显著提高推进剂的燃速。而过渡金属与 NTO 所形成的配合物中,铁与 NTO 的配合物对推进剂催化性能最好^[16]。Singh 等^[17-18]研究了过渡金属与 NTO 的配位情况,其中,由 Ag^+ 、 Hg^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Fe^{3+} 形成的配合物对挤压和摩擦感度都低;而将 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 所形成的 NTO 配合物分别加入到 HTPB-AN、HTPB-AP 混合固体推进剂中时,推进剂的稳定燃速都有一定程度的提高,其中 $\text{Zn}(\text{NTO})_2$ 效果最好。

国内研究人员也对 NTO 形成的配合物进行了大量研究,并取得了重大突破。从 NTO 的分子结构可以看出,NTO 与金属离子反应的实质在于其分子中含有 2 个活性氢(酸性质子),分别定域在 N1 位和 N4 位,其中易于失去质子形成 NTO^- 的是 N4 位上的质子,只有在强碱性条件才能同时失去 2 个质子。NTO 形成的配合物感度低、耐热性能好,是由于存在 N、H 体系,分子间和分子内常有氢键,以及 NTO^- 负离子均形成大 $\text{p}-\pi$ 共轭体系。宋纪蓉等^[19-22]合成并系统地研究了该配体与碱金属、碱土金属、过渡金属、稀土金属(锂、钠、钾、铷、铯、镁、镉、钴、镍、镉、铅、铈、镨、铈、镱和钇的配合物)的配位情况,指出与稀土形成配合物时,表现出 NTO 环上的羰基 O 与稀土金属形成配位键,而硝基 O 和 NTO 环上 O 都不参与成键,同时存在配位 H_2O 分子和结晶 H_2O 分子,并通过量化计算阐明了配合物的电子结构、配位成键性质以及具有不同结构的原因(即与内层电子

和金属离子半径有关),从电子微观层次预示了配位体系的稳定性和热解机理,研究了配合物中原子的空间排列、化学结合方式、热行为等与材料性能的关系,从而为该类配合物的应用提供了依据。通过对热分解行为研究发现,最终分解产物具有一致性,即大多数产物为具有活性的相应金属的碳酸盐和(或)氧化物,这些新生成的活性物质有利于火药和推进剂的燃烧,从而揭示了这些配合物作为含能燃烧催化剂的应用前景。

当三唑环上取代基位置及种类不同时形成的化合物如 4-氨基-1,2,4-三唑-5-酮(ATO)以及 1,2,4-三唑-5-酮(TO)等与 NTO 具有相似的性质,同样是高含能材料,也可形成性能稳定的配合物。张建国等^[23]以 ATO 及 TO 为配体在溶液中合成了一些配合物,并进行了结构研究与性能测试,其中银配合物 $\{[Ag(ATO)_2]ClO_4\}_n$ 的热分解温度超过 200℃,参与配位的为环上 N 以及氨基 N。

2.2 以四唑类为配体的含能配合物

5-氨基四唑(ATZ)是一个被研究较早的四唑类含能配体,20 世纪 50 年代曾进行过 ATZ 银盐的制备与结构研究,结果显示分子内外均存在氢键,使分子呈网状,这种结构可明显提高化合物的熔点,宏观上表现为此配合物的机械敏感度低,具有良好的安定性。20 世纪 60 年代,美国桑迪亚国家实验室(Sandia National Labs)对四唑类含能配合物进行了大量研究,主要是以 5-氰基四唑及其衍生物为配体、 ClO_4^- 为外界的含能配合物,获得了爆炸性能较好的 5-氰基四唑镍(即 CP 药),其机械敏感度低、燃烧转爆轰快,但由于其制备工艺复杂,产率低,生产过程不易控制,原料如叠氮化物、氰化物等毒性大、安全性差,故一直未得到推广应用。目前,英、美等国大量用在石油深井射孔中的雷管起爆药二银氨基四唑高氯酸盐(DATP)就是这类高能含能配合物,它可耐 260℃ 高温达 50 h,还可作激发药中的敏感成分。Kowhakul 等^[24]研究了本身具有催化性能的中心离子铜、钴、镍等过渡元素与系列唑类配体配合物的热行为以及敏感度,性能测试显示这些配合物尽管对摩擦和挤压不敏感,但对静电敏感。Talawar 等^[25]在水溶液中合成了高氯酸双-(5-硝基-2H-四唑-N²)四胺合钴或镍(BNCP、BNNP)以及高氯酸(5-硝基-H-四唑-N)三胺合铜或锌(MNCuP、MNZnP)的含能配合物,用红外光谱(IR)、电钻能谱(ESCA)及 X 射线衍射(XRD)对结构进行了表征,BNCP、BNNP 及 MNCuP 的热分解温度在 260~278℃,而 MNZnP 则为

150℃,前 3 种配合物对摩擦更敏感(施加压力 3.0~4.8 kg),而 MNZnP 为 14 kg。

在借鉴国外研究的基础上,国内也对四唑类配合物的合成及理化性质、爆炸性能和结构进行了研究,并取得了一些成绩。邓敏智等^[26]研究了四唑盐的制备并探索其在固体推进剂中的应用,在无水乙醇中分别通过加热 5-亚二甲基四唑及 5-苯基四唑与铜、铅、镉的醋酸盐,将配体通过脱质子反应而合成相应的配合物。同时他们还研究了四唑类配合物作为催化剂对微烟含黑索今的复合改性双基推进剂(RDX2CMDB)燃烧性能的影响,发现 5-亚二甲基四唑铅(PbTMT)和苯基四唑铅(PbPHT)均有较好的催化作用,分子结构测试结果表明,配合物的形成是通过脱去氨基 N 与金属结合^[27]。张建国等^[28]制备了以苦味酸为外界、ATZ 为配体的镉配合物 $[Cd(ATZ)_4(H_2O)_2](PA)_2 \cdot 2H_2O$,其分子具有中心对称结构,每个中心离子分别与 2 个水分子中的 O 和 4 个 ATZ 分子中的 N 形成六配位畸变八面体,分子间存在的大量氢键增加了整个配合物的稳定性。

3 以其他含能物质为配体的配合物

人们还研究了其他含能配体如苯并氧化呋咱以及其他高氮直链化合物形成配合物的情况。Shinde 等^[29]在研究火箭双推进剂的燃速催化剂时,合成了 4,6-二硝基苯并氧化呋咱(DNBF)金属配合物,并将它们应用到复合推进剂配方中。对推进剂燃烧性能的实验结果显示:合成的含铁配合物与三氧化二铁相比,能使推进剂燃速提高 10% 左右。胍与镉、锰、锌、镍、钴等的硝酸盐反应,也可合成相应的含能配合物,其中具有使用价值和研究较多的是硝酸三胍合镍配合物起爆药^[30]。在这个配合物中,中心离子镍的配位数为 6,参与配位的原子为每个胍分子中的 2 个氮原子分别提供 1 个孤对电子参与配位,而 NH_2-NH_2 组成了具有介稳态的三原子环状结构,与具有氧化性的硝酸根结合后,形成具有起爆性的配合物起爆药。宋江闯等^[31]研究了胍基甲酸甲酯配体与过渡金属的配位情况,晶体结构测试结果表明,由羰基氧和端基氮与中心离子配位形成螯合五元环,外界阴离子通过库仑力和氢键与内界结合在一起。马桂霞等^[32]合成了以氨基脲(SCZ)为配体、苦味酸根为外界的锰配合物,3 个 SCZ 分子中的羰基氧原子及端位氮原子与中心离子配位,2 个苦味酸根阴离子与配位阳离子以静电引力和分子间氢键结合形成含有一分子结晶水的配合物。邵兵等^[33]制

备并研究了苦味酸与钾离子的配合物,该配合物中钾离子同时与8个原子配位,其中苦味酸根负离子可以提供3个氧原子与不同的钾原子配位,表现为三齿配体,由于氧桥以及苦味酸根多齿配体的作用,整个晶体空间内形成了无限延伸三维网状结构。

4 结语与展望

许多含能配合物具有作为含能材料的可能,但实际运用的很少,并且选择的配体几乎是单配体。为了提高密度,增加含能量,满足中心离子的配位饱和需求,在考虑空间位阻的情况下,可采取含能大配体(如富氮杂环化合物)与小配体(如直链小分子化合物,像氨基脲等)结合的混配原则,这样不仅可降低配位水,提高配合物的机械性能,同时可提高含能量。因此,在对含能配合物合成的研究时,在考虑中心离子配位能力的同时,尽可能选择具有更多配位原子且含能的配体,如四嗪类以及硝仿类、偶氮类等。为了更好地对所获得的含能配合物加以利用,不仅要从结构上研究含能以及配位性,而且要对各种性能加以研究,从理论上研究其热分解机理,为应用和开发提供依据。

参考文献

- [1] Dutta R L, Sarkar A K. A study of metal complexes of carbonylhydrazide [J]. *J Inorg Nucl Chem*, 1981, 43(10): 2557 - 2559.
- [2] Ivanov M Gi, Kalinichenko I Ii. Complexes compounds of nitrates sulfates and chloride of metal with carbonylhydrazide [J]. *Zh Neorg Khim*, 1981, 26(8): 2134 - 2137.
- [3] Ivanov M Gi, Kalinichenko I Ii, Savitskiia M. Complex compounds of Mg, Co, Ni, Ca, Zn with carbonylhydrazide [J]. *Koord Khim*, 1985, 11(1): 45 - 48.
- [4] Ivanov M Gi, Kalinichenko I Ii. Complexes of rare earth element chlorides with carbonylhydrazide [J]. *Zh Neorg Khim*, 1984, 29(4): 926 - 928.
- [5] Kon'kova T S, Matyushin Y N, Sidnitskii V P, *et al.* Thermodynamics of coordination Co(II), Ni(II), Zn, and Cd compounds with carbonylhydrazide [J]. *Chem Phys Rep*, 1995, 14(6): 865.
- [6] Talawar M B, Agrawal A P, Chhabra I S, *et al.* Studies on lead-free initiators: Synthesis, characterization and performance evaluation of transition metal complexes of carbonylhydrazide [J]. *J Hazard Mater*, 2004, 113(1/2/3): 57 - 65.
- [7] Akiyoshi M, Nakamura H, Hara Y, *et al.* Thermal behavior of the carbonylhydrazide complexes of certain metals(1): The synthesis and the thermal analysis [J]. *J Jpn Explos Soc*, 1996, 57(6): 238 - 243.
- [8] 吕春华, 张同来, 张建国, 等. $[\text{Ni}(\text{CHZ})_3](\text{TNR}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的制备、晶体结构和热分解机理 [J]. *高等学校化学学报*, 2000, 21(7): 1005 - 1009.
- [9] Zhang Tonglai, Lu Chunhua, Zhang Jianguo, *et al.* Preparation and molecular structure of $\{[\text{Ca}(\text{CHZ})_2(\text{H}_2\text{O})](\text{NTO})_2 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}\}_n$ [J]. *Propellants Explos Pyrotech*, 2003, 28(5): 271 - 276.
- [10] 张同来, 吕春华, 张建国, 等. $\{[\text{Cd}(\text{NTO})_2(\text{CHZ})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}$ 的合成、分子结构和热分解机理 [J]. *无机化学学报*, 2002, 18(2): 138 - 144.
- [11] 吕春华, 张同来, 张建国. $[\text{Co}(\text{CHZ})_3](\text{ClO}_4)_2$ 的制备、分子结构及爆炸性能研究 [J]. *火炸药学报*, 2000, 23(1): 31 - 33.
- [12] 杨永明, 张同来, 张建国, 等. $[\text{Sr}(\text{CHZ})_2(\text{H}_2\text{O})](\text{NTO})_2 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ 的制备和晶体结构 [J]. *结构化学*, 2002, 21(3): 321 - 324.
- [13] Lee K Y, Chapman L B, Coburn M D. A less sensitive explosive: 3-nitro-1,2,4-triazol-5-one [J]. *J Energ Mater*, 1987, 5(1): 27 - 33.
- [14] Kondrikov, Minakin A V, Doherty R M, *et al.* Chemical kinetics of the thermal decomposition of NTO [J]. *Propellants Explos Pyrotech*, 2004, 29(1): 27 - 33.
- [15] Kulkarni P B, Purandare G N, Nair J K, *et al.* Synthesis, characterization, thermolysis and performance evaluation studies on alkali metal salts of TABA and NTO [J]. *J Hazard Mater*, 2005, 119(1/2/3): 53 - 60.
- [16] Kulkarni P B, Reddy T S, Nair J K, *et al.* Studies on salts of 3-nitro-1,2,4-triazol-5-one (NTO) and 2,4,6-trinitroanilino benzoic acid (TABA): Potential energetic ballistic modifiers [J]. *J Hazard Mater*, 2005, 123(1/2/3): 54 - 61.
- [17] Singh G, Kapoor I P S, Prem F S, *et al.* Studies on energetic compounds part 23: Preparation, thermal and explosive characteristics of transition metal salts of 5-nitro-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazole-3-one (NTO) [J]. *Propellants Explos Pyrotech*, 2002, 27(1): 16 - 22.
- [18] Singh G, Felix S P. Studies of energetic compounds, part 29: Effect of NTO and its salts on the combustion and condensed phase thermolysis of composite solid propellants [J]. *Combust Flame*, 2003, 132(3): 422 - 432.
- [19] Hu R Z, Meng Z H, Kang B. Thermochemical and thermodynamic properties of $\text{M}(\text{NTO})_n$ and $\text{M}(\text{NTO})_n \cdot m\text{H}_2\text{O}$ [J]. *Thermochim Acta*, 1996, 275(2): 159 - 172.
- [20] Brill T B, Zhang T L, Tappan B C. Thermal decomposition of energetic materials 74: Volatile metal isocyanates from flash pyrolysis metal-NTO and metal-picrate salts and an application hypothesis [J]. *Combust Flame*, 2000, 121(4): 662 - 670.
- [21] Song J R, Huang J, Ma H X, *et al.* Thermal decomposition mechanism and thermodynamic properties of $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O}_6)(\text{NTO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ [J]. *Thermochim Acta*, 2004, 416(1/2): 39 - 42.
- [22] Gao S Y, Hua M C, Xia S P, *et al.* Study on crystal structure and thermal behavior of $\text{Cs}(\text{NTO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ [J]. *J Mol Struct*, 2003, 644(1/2/3): 181 - 186.
- [23] 张建国, 张同来. $\{[\text{Ag}(\text{ATO})_2]\text{ClO}_4\}_n$ 的合成、结构表征和热分解机理 [J]. *物理化学学报*, 2000, 16(12): 1110 - 1114.
- [24] Kowhakul W, Kumasaki K, Wada Y J, *et al.* A study on the characteristics of azole-metal complexes (II)-thermal behaviors of 1H-tetrazole metal complexes [J]. *Sci Technol Energ Mater*, 2005, 66(1): 229 - 232.

10 mL/min 的滴加速度加入到 CoCl₂ 溶液中,并不断搅拌,控制搅拌速率不低于 500 r/min,使气泡散去,得到黑色无定形 Co-B 化合物沉淀。将上述沉淀过滤,并用去离子水反复清洗,直至洗液用硝酸银检验不产生白色沉淀。将过滤后的沉淀于 90℃ 下真空干燥 12 h,即得到 Co-B 前驱物。再将前驱物分别在 200、300、400、500、550、600、700℃ 的温度下进行 4 h 程序升温的热处理,再经自然降温过程后,即得到一系列具有不同结构的 Co-B 合金催化剂。

1.2 结构表征

采用 Rigaku X-3000 型 X 射线衍射仪(XRD)对所合成样品的结构进行表征,所用靶为 CuK_α,扫描范围为 20°~90°,步长为 0.02°,扫描速率为 5°/min。样品在测试前均经过仔细研磨,并压制成片。

样品的吸附等温线采用物理吸附法,于 -196℃ 下在 ASAP 2010 表面分析仪(Micromeritics Instrument 公司)上测定,所用吸附气体为氮气。被测样品的比表面均通过 BET 方法进行计算。

1.3 催化活性测试

对 Co-B 合金催化剂的评价采用如下方法:称取 100 mg 的 Co-B 合金,预先置入自制的制氢反应器中;再以 10 mL/min 的进料速度,将 NaBH₄-NaOH 溶液加入到反应器中;反应产生的氢气经过洗气罐后,进入流量计。为了准确计量 Co-B 合金的用量,所制备的 Co-B 合金在使用前经过了 48 h 的真空干燥,称量误差控制在 1% 以内。

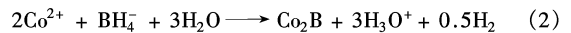
2 结果与讨论

2.1 Co-B 合金的 X 射线衍射谱图

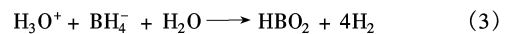
尽管碱金属硼氢化物能够把一些金属盐还原为金属^[7],但当与钴盐反应的时候,却只能得到相应的硼化物,而与之对应的副反应则是硼氢化物的分解反应:



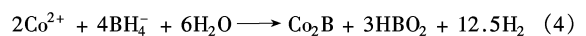
在 NaBH₄ 现场制氢的研究中,上述的副反应实际上是我们所需要的主反应。对于钴盐来说,这一反应可以分为 2 个阶段,首先是 2 个 Co²⁺ 离子与 1 个 BH₄⁻ 离子发生反应,产生 Co-B 沉淀,并释放出部分氢气:



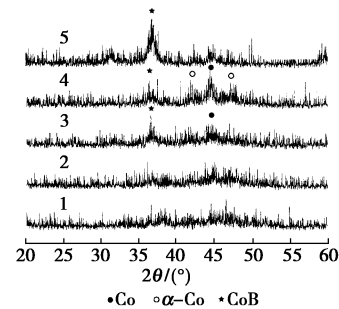
上式所产生的水合质子将立即与更多的 BH₄⁻ 发生反应,生成偏硼酸,并释放出更多的氢气:



将(2)和(3)两式相加得到总的反应式^[8]:



由图 1 可以看出,90℃ 时预处理的 Co-B 合金没有明显的衍射信号。随着热处理温度的升高,Co-B 合金的衍射峰逐渐尖锐,表明前驱物的结构逐渐结晶化,产生由无定形相到晶相的转变。到 400℃ 时,出现了 2 种金属 Co 的衍射峰,即分属于立方晶系的 Co 和六方晶系的 α-Co。



1—90℃; 2—200℃; 3—300℃; 4—400℃; 5—500℃

图 1 不同热处理温度的 Co-B 合金 X 射线衍射谱图

此外在 90~500℃ 逐渐出现了 CoB 的衍射峰;当热处理温度由 90℃ 升高到 300℃ 时出现较弱的 CoB 衍射峰;当温度由 400℃ 升高到 500℃ 时,出现了较强的 CoB 主峰,而 Co 和 α-Co 的衍射峰强度则明

(上接第 27 页)

- [25] Talawar M B, Agrawal A P, Asthana S N. Energetic co-ordination compounds: Synthesis, characterization and thermolysis studies on bis-(5-nitro-2H-tetrazolato-N²)tetraammine cobalt(III) perchlorate(BNCP) and its new transition metal(Ni/Cu/Zn) perchlorate analogues[J]. J Hazard Mater, 2005, 120(1/2/3): 25-35.
- [26] 邓敏智, 杜衡, 赵凤起, 等. 四唑盐的制备及其在固体推进剂中的应用初探[J]. 固体火箭技术, 2003, 26(3): 53-55.
- [27] 赵凤起, 陈沛, 李上文, 等. 四唑类化合物的金属盐作为微烟推进剂燃烧催化剂的研究[J]. 兵工学报, 2004, 25(1): 30-33.
- [28] 张建国, 张同来, 郁开北. [Cd(ATZ)₄(H₂O)₂](PA)₂·2H₂O 的合成、晶体结构和热分解机理研究[J]. 化学学报, 2001, 84(12):

84-90.

- [29] Shinde P D M, Salnke R B. Some transition metal of 4,6-dinitrobenzofuroxan: synthesis, characterization and evaluation of their properties [J]. Propellants Explos Pyrotech, 2003, 28(2): 77-82.
- [30] 陈太林. 硝酸胛镍制备工艺研究[J]. 火工品, 1998(4): 35-36.
- [31] 宋江闯, 张同来, 张建国, 等. [Ni(NH₂NHCO₂CH₃)₃](NO₃)₂·H₂O 的制备、晶体结构和热分解机理[J]. 化学学报, 2003, 61(9): 1444-1448.
- [32] 马桂霞, 张同来, 韶兵, 等. [Mn₂(SCZ)₃](PA)₂·H₂O 的晶体结构及热分解机理[J]. 结构化学, 2004, 23(4): 445-451.
- [33] 邵兵, 杨永明, 杨利, 等. [C₆H₂(NO₂)₃OK]_n 的晶体和分子结构[J]. 含能材料, 2001, 9(3): 122-124. ■