DOI:10.14077/j.issn.1007-7812.202506012

Cr_2O_3 对 CL-20 热分解过程的催化机理

赵宁宁[1],马海霞[2],姚二岗[3],安　亭[3],赵凤起[3]
(1.西安理工大学 生态环境与化工学院,陕西 西安 710054;2.西北大学 化工学院,陕西 西安 710069;
3.西安近代化学研究所 含能材料全国重点实验室,陕西 西安 710065)

摘　要:为阐明 Cr_2O_3 纳米颗粒对 CL-20 热分解的催化机制,通过差示扫描量热法(DSC)结合多模型动力学分析,对比了 CL-20 及 Cr_2O_3/CL-20 复合体系的热行为与反应动力学;运用 FWO 法、KAS 法和 Friedman 法解析了 CL-20 及 Cr_2O_3/CL-20 热分解过程的动力学参数,并基于 Šesták-Berggren 经验方程对相应热分解反应进行模型重建;采用热红联用技术探讨了 CL-20 及 Cr_2O_3/CL-20 的热分解路径和产物演化过程。结果表明,Cr_2O_3 纳米颗粒可使 CL-20 热分解反应的自加速分解温度、临界热点火温度、热分解峰温和热爆炸临界温度分别降低 12.8、13.4、8.4、8.7 ℃,表观活化能降低 9.6 kJ/mol;Cr_2O_3/CL-20 的热分解过程遵循 n 级动力学方程 $f(\alpha)=2.633\alpha^{0.788}(1-\alpha)^{0.586}$,表明 Cr_2O_3 纳米颗粒可加速 CL-20 热分解过程,并改变其反应路径。Cr_2O_3/CL-20 热分解气态产物为 N_2O、CO_2、CO、NO、HNCO、HCN。

关键词:物理化学;Cr_2O_3;CL-20;燃烧催化剂;热分解行为;催化性能;热动力学
中图分类号:TJ55;O64　　**文献标志码**:A　　**文章编号**:1007-7812(2026)01-0045-10

Catalytic Mechanism of Cr_2O_3 in the Thermal Decomposition Process of CL-20

ZHAO Ning-ning[1], MA Hai-xia[2], YAO Er-gang[3], AN Ting[3], ZHAO Feng-qi[3]
(1. School of Eco-environmental & Chemical Engineering, Xi′an University of Technology, Xi′an 710054, China;
2. College of Chemical Engineering, Northwest University, Xi′an 710069, China;
3. National Key Laboratory of Energetic Materials, Xi′an Modern Chemistry Research Institute, Xi′an 710065, China)

Abstract: To elucidate the catalytic mechanism of Cr_2O_3 nanoparticles on the thermal decomposition of CL-20, differential scanning calorimetry (DSC) coupled with multi-model kinetic analysis were employed to compare the thermal behavior and reaction kinetics of pure CL-20 and Cr_2O_3/CL-20 composites. The kinetic parameters of thermal decomposition processes of CL-20 and Cr_2O_3/CL-20 were analyzed by using the FWO, KAS and Friedman methods. Based on the Šesták-Berggren empirical equation, the corresponding thermal decomposition reaction models were reconstructed. The thermal decomposition pathways and products evolution processes of CL-20 and Cr_2O_3/CL-20 were investigated by using coupled thermogravimetry-infrared spectroscopy. The results indicate that Cr_2O_3 nanoparticles can significantly reduce the self-accelerating decomposition temperature, the critical thermal ignition temperature, thermal decomposition peak temperature, and the critical temperature for the thermal explosion of CL-20 thermal decomposition by 12.8 ℃, 13.4 ℃, 8.4 ℃, and 8.7 ℃, respectively, while lowering the apparent activation energy by 9.6 kJ/mol. The thermal decomposition process of Cr_2O_3/CL-20 follows an nth-order kinetic model described by the equation $f(\alpha)=2.633\alpha^{0.788}(1-\alpha)^{0.586}$, demonstrating that Cr_2O_3 nanoparticles can accelerate the thermal decomposition process of CL-20 and alter its reaction pathway. The gaseous products from the thermal decomposition of Cr_2O_3/CL-20 were identified as N_2O, CO_2, CO, NO, HNCO, and HCN.

Keywords: physical chemistry; Cr_2O_3; CL-20; combustion catalyst; thermal decomposition behavior; catalytic performance; thermodynamics

收稿日期:2025-06-15;　　**修回日期**:2025-10-26
基金项目:国家自然科学基金(No.22473089, No.22365030);陕西省自然科学基础研究计划资助项目(No.2025JC-YBMS-164)
作者简介:赵宁宁(1987－),女,博士,硕导,副教授。E-mail:zhaonn@xaut.edu.cn
通信作者:马海霞(1974－),女,博士,博导,教授。E-mail:mahx@nwu.edu.cn
引用本文:赵宁宁,马海霞,姚二岗,等. Cr_2O_3 对 CL-20 热分解过程的催化机理[J]. 火炸药学报,2026,49(1):45-54.
ZHAO Ning-ning, MA Hai-xia, YAO Er-gang, et al. Catalytic Mechanism of Cr_2O_3 in the Thermal Decomposition Process of CL-20[J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants(Huozhayao Xuebao),2026,49(1):45-54.

引 言

固体推进剂作为导弹、火箭等武器装备的核心动力源，其燃烧效率直接决定了武器的射程、威力、精度及可靠性。含能组分（如 AP、RDX、HMX 等）在固体推进剂中占比最大，可与燃料发生氧化还原反应释放能量，产生高温高压气体，通过喷管膨胀产生推力。六硝基六氮杂异伍兹烷（CL-20 或 HNIW）是一种高性能笼状硝胺化合物，因其高密度（2.04 g/cm^3）与卓越的爆轰性能（爆压 42～43 GPa，爆速 9 580 m/s）[1-3]，显著优于传统炸药（如 TNT、RDX 和 HMX）。这一特性使之成为高能炸药与固体推进剂的理想组分。但 CL-20 燃烧过程中的高燃烧速率和高压指数会影响其稳态燃烧，导致其自持燃烧性能不佳[4]。研究表明，通过添加金属氧化物[5]、铝热剂[6]、碳基材料[7]等燃烧催化剂可降低 CL-20 的热分解峰值温度，从而降低其燃烧过程的高压指数并提高其自持燃烧性能[8]。

燃烧催化剂是调控推进剂燃烧性能的关键组分，能够显著影响含能材料（RDX、HMX、CL-20、硝化棉 NC 等）的热分解特性，进而优化推进剂燃烧速率、降低压强指数并提升能量转换效率。纳米金属氧化物（如 CuO、Fe_2O_3、Cr_2O_3 等）常作为含能材料热分解反应的燃烧催化剂。Cr_2O_3 具备高温稳定性、化学惰性、耐腐蚀性及催化活性，广泛用于钢铁工业、化工工业及航空航天工业。纳米 Cr_2O_3 用于催化含能材料热分解已有部分报道。Cr_2O_3 纳米颗粒可使 AP 热分解峰温由 441.3 ℃降至 362.1 ℃，活化能由 156.7 kJ/mol 降至 124.5 kJ/mol[9]。Cr_2O_3/NC 热分解反应的峰温、热爆炸临界温度和活化能比纯 NC 组分相应值分别低 3.5 ℃、3.2 ℃及 23.08 kJ/mol[10]。加入质量分数为 30% 的 Cr_2O_3 后，Cr_2O_3/HMX 体系热分解峰温降低 41.48 ℃，撞击感度特性落高随 Cr_2O_3 含量增加而显著提高，摩擦感度略有降低[11]。值得注意的是，Cr_2O_3/CL-20 复合物气凝胶的弹性骨架保护作用以及近球形形貌与良好流散性，使其比纯 CL-20 撞击感度的特性落高提升 230.2%，摩擦感度降低 30%[12]，表明 Cr_2O_3 能有效调控 CL-20的能量释放性能。然而，Cr_2O_3 对 CL-20 热分解过程的具体影响机制尚缺乏深入研究。

为阐明纳米 Cr_2O_3 对 CL-20 热分解过程的影响，本研究采用甘氨酸辅助合成法得到 Cr_2O_3 纳米颗粒，对其进行结构、组成等进行表征，并采用差示扫描量热法（DSC）、热红联用技术对比研究了 CL-20 和 Cr_2O_3/CL-20 的热行为、分解动力学及热解气态产物，揭示 Cr_2O_3 对 CL-20 热分解过程的催化机理。

1 实 验

1.1 原料和仪器

硝酸铬（$Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$，AR，≥99.0%），国药集团化学试剂有限公司；甘氨酸（NH_2CH_2COOH，AR，≥99.0%），上海阿拉丁生化科技股份有限公司；无水乙醇（C_2H_5OH，AR，≥99.7%），国药集团化学试剂有限公司；尿素（CH_4N_2O，AR，≥99.0%），上海阿拉丁生化科技股份有限公司；ε-CL-20（$C_6H_6N_{12}O_{12}$，AR，>99.5%），粒径～5 μm，西安近代化学研究所。

D/MAX-3C 型 X 射线粉末衍射仪（XRD），日本理学 Rigaku；TENSOR 27 型傅里叶变换红外光谱仪（FTIR），德国 Bruker 公司；Quanta400 型扫描电镜（SEM），美国 FEI 公司；INCA ENERGY 350 型 X 射线能谱仪（EDS），英国 Oxford Instruments 公司；TA Q2000 型差示扫描量热仪（DSC），美国 TA 公司；TGA-DSC3/IS0 型同步热重/红外光谱联用仪（TG/DTG-FTIR），美国赛默飞世尔科技公司。

1.2 样品制备

将 1.0 g $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$、0.9 g 尿素和 2 g 甘氨酸溶解在 30 mL 纯水中，搅拌 20 min，形成紫黑色溶液。将混合物转移到 50 mL 聚四氟乙烯内衬的不锈钢高压反应釜中，密封，并在 160 ℃下保持 10 h。冷却至室温后，经离心分离出产物，并用纯水和无水乙醇洗涤数次。将其在 70 ℃的烘箱中干燥 8 h，并在 250 ℃下煅烧 2 h，冷却后得到绿色 Cr_2O_3 粉末（收率约 90%）。

Cr_2O_3/CL-20 复合材料由 Cr_2O_3 粉末（作为催化剂）与 CL-20 按质量比 1∶4 通过简单机械研磨法制备。

1.3 性能表征

材料物相组成分析由 X 射线粉末衍射仪（XRD）完成，配置 Cu $K\alpha$ 辐射源（λ = 0.154 06 nm），测角仪精度和重现性分别为 ±0.02°和 ±0.03°（2θ），强度稳定度达 ±0.5%，满足样品物相鉴别及半定量分析需求。官能团及化学键信息由红外光谱测试（FTIR）获得，光谱范围 4 000～400 cm^{-1}，分辨率 0.5 cm^{-1}，信噪比优于 32 000∶1（1 min 测试）。形貌表征通过场发射扫描电镜（SEM）完成，工作电压 30 kV，探测电流 4.0 nA，适用于微纳米结构观测。元素组成采用 X 射线能谱仪（EDS），探测器分辨率 125～130 eV，覆盖 Be^4～U^{92} 元素。

1.4　热分解特性测试

采用差示扫描量热仪（DSC）研究 Cr_2O_3 对 CL-20热分解过程的影响：在动态高纯 N_2 气氛（流速 50 mL/min）下，以多种升温速率（5.0、10.0、15.0、20.0、25.0、30.0 ℃/min）进行程序升温，测试温度范围为 50～350 ℃。温度精确度 ±0.01 ℃，试样量 0.20～0.40 mg，参比池与样品池均为铝质坩埚。

2　结果与讨论

2.1　结构组成及形貌尺寸

图 1 为 Cr_2O_3、CL-20 及 Cr_2O_3/CL-20 的 XRD 谱图。

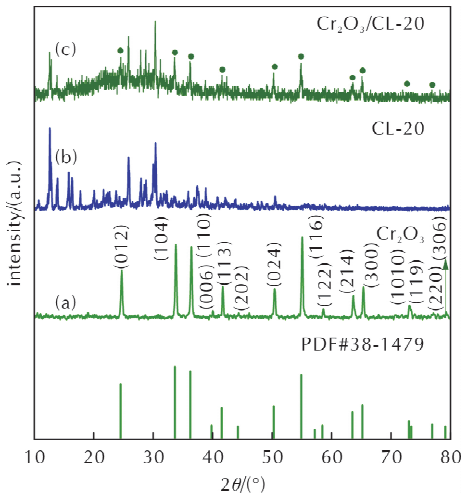


图 1　Cr_2O_3、CL-20 及 Cr_2O_3/CL-20 的 XRD 谱图

Fig. 1　XRD patterns of Cr_2O_3, CL-20 and Cr_2O_3/CL-20

如图 1(a)所示，样品在 2θ 为 24.68°、33.80°、36.45°、39.92°、41.66°、50.40°、55.04°、58.65°、63.62°、65.36°、73.25°和 73.34°处均出现明显特征衍射峰，与六方晶系 Cr_2O_3 标准卡片（JCPDS No. 38-1479）的(0 1 2)、(1 0 4)、(1 1 0)、(0 0 6)、(1 1 3)、(0 2 4)、(1 1 6)、(1 2 2)、(2 1 4)、(3 0 0)、(1 0 1 0)和(1 1 9)晶面一一对应，空间群为 R-3c(167)，晶胞参数为 $a = b = 4.9588$ Å，$c = 13.5942$ Å，$\alpha = \beta = 90°$，$\gamma = 120°$。其中，(1 0 1 0)和(1 1 9)晶面对应特征衍射峰重叠。在 44.32°、77.07°和 79.35°处出现微弱衍射峰，对应于(2 0 2)、(2 2 0)和(3 0 6)晶面。谱图中未检测到杂质峰，表明样品纯度较高。进一步分析发现，Cr_2O_3 的衍射峰存在宽化现象，且峰位轻微右移，推测由晶粒尺寸减小、微观残余应变或局部晶格畸变所致。如图 1(b)所示，样品在 2θ 为 10.74°、12.58°、12.80°、13.88°、15.74°、16.32°、17.67°、20.00°、21.67°、22.70°、23.72°、25.80°、27.92°、28.40°、28.74°、30.01°、30.36°、31.26°和 31.72°等处出现 ε-CL-20 的特征衍射峰[13]。如图 1(c)所示，样品在 2θ 为 12.53°、12.85°、13.61°、15.78°、24.50°、25.85°、27.37°、28.77°、30.23°、30.94°、31.16°和 31.70°处出现 ε-CL-20 的特征衍射峰；24.50°、33.59°、36.12°、41.52°、50.16°、54.80°、63.52°和 65.11°处出现 Cr_2O_3 的特征衍射峰，说明复合得到 Cr_2O_3/CL-20。

图 2 为 Cr_2O_3、CL-20 及 Cr_2O_3/CL-20 的 FTIR 图。如图 2(a)所示，红外吸收峰出现在 3439、1634、648、567、440 和 411 cm^{-1} 处。3439 cm^{-1} 和 1634 cm^{-1} 处为 O—H 键的伸缩振动峰和弯曲振动峰[14]，以上特征峰可能由于 Cr_2O_3 颗粒尺寸小，易吸附水分所致。648、567、440 和 411 cm^{-1} 处出现 Cr_2O_3 结构的特征红外吸收峰。648 cm^{-1} 处的强吸收峰是晶体 α-Cr_2O_3 存在的明确证据[15]。567 和 440 cm^{-1} 处为 Cr—O 弯曲振动峰，对应于 E_u 振动模式。411 cm^{-1} 处吸收峰归因于 A_{2u} 振动模式[16,17]。图 2(b)所示红外光谱归属于 ε-CL-20[18]，其中，在 3041 cm^{-1} 处红外吸收峰为 CH 伸缩振动峰，1633、1608 和 1565 cm^{-1} 处的红外吸收峰归属于—NO_2 伸缩振动峰，1329、1282 和 1251 cm^{-1} 处特征吸收峰为 CH 弯曲振动峰和 NO 对称伸缩振动峰，828 cm^{-1} 和 818 cm^{-1} 处特征吸收峰为 ONO 和 NO 弯曲振动峰，757、750、743 和 738 cm^{-1} 处的特征吸收峰归属于 ONO、NNO_2 和 NO 弯曲振动。658 cm^{-1} 处的特征吸收峰归属于 NO 弯曲振动，564、461 和 440 cm^{-1} 处的特征吸收峰归属于 NNO 弯曲振动。如图 2(c)所示，648、566、443 和 415 cm^{-1} 处的红外吸收峰归属于 α-Cr_2O_3；3039、1637、1609、1584、1568、831、818、758、750、743、737、658、566 和 411 cm^{-1} 处的红外吸收峰归属于 ε-CL-20。

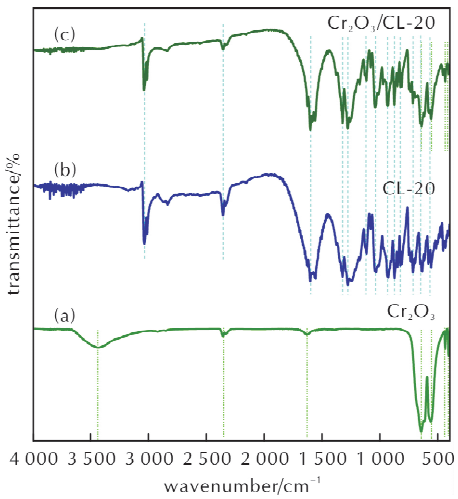
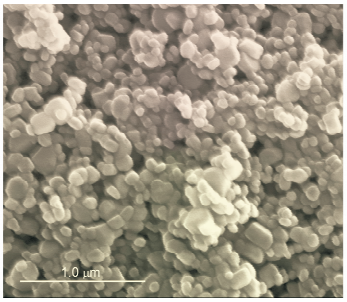


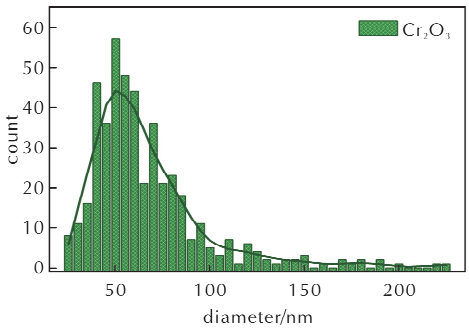
图 2　Cr_2O_3、CL-20 及 Cr_2O_3/CL-20 的 FTIR 谱图

Fig. 2　FTIR spectra of Cr_2O_3, CL-20 and Cr_2O_3/CL-20

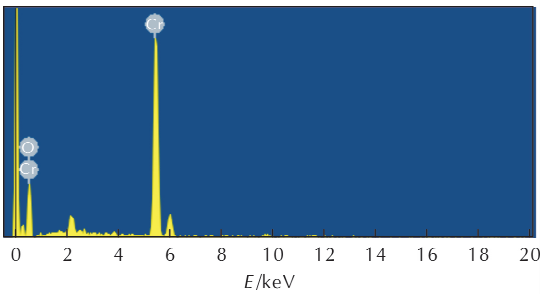
图 3 为 Cr_2O_3 的 SEM 图、粒径分布图和 EDS 谱图。由图 3(a)可知，Cr_2O_3 样品整体为颗粒状，表面不光滑，可能是由晶格缺陷或制备过程中的热应力所致，这种粗糙表面特征有利于增强材料的比表面积和表面活性。由图 3(b)可知，颗粒尺寸分布范围 20～230 nm，平均粒径约 65 nm。图 3(c)EDS 元素分析表明，样品中仅含 Cr 和 O 元素，且 Cr 和 O 的原子百分比分别为 40.54% 和 59.46%，符合 Cr_2O_3 的理论化学计量比(Cr∶O=2∶3)。尽管分析区域仅为局部微区，但检测数据与理论值的高度吻合，且 EDS 能谱中未检测到其他元素的特征峰，结合 XRD 及 FTIR 分析结果，进一步佐证了产物的高结晶度和相纯度。



(a) SEM image



(b) histogram of particle size distribution

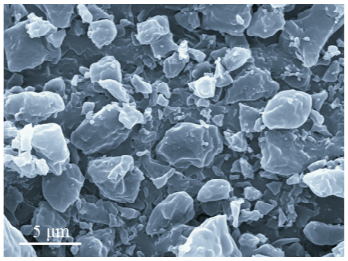


(c) EDS pattern

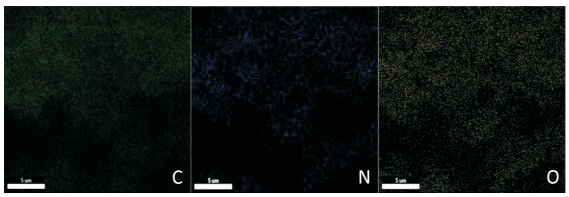
图 3 Cr_2O_3 的 SEM 图、粒径分布图和 EDS 谱图

Fig. 3 SEM image, histogram of particle size distribution and EDS pattern of Cr_2O_3

图 4 为 CL-20 的 SEM 图和 EDS 元素分布图。由图 4(a)可知，CL-20 样品为颗粒状，表面凹凸不平，偶见孔结构。图 4(b)的 EDS 元素面分布图证实，碳(C)、氮(N)、氧(O)元素均匀地分布于整个 CL-20 晶体内部，未检测到其他杂质元素。



(a) SEM image

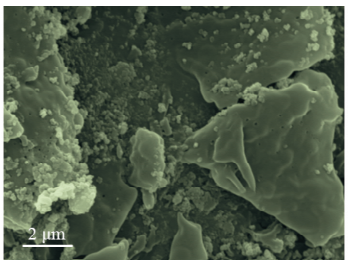


(b) EDS elemental mappings

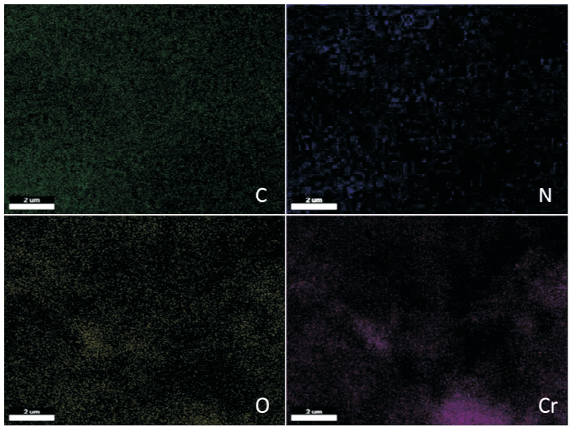
图 4 CL-20 的 SEM 图和 EDS 元素分布图

Fig. 4 SEM image and EDS elemental mappings of CL-20

图 5 为 Cr_2O_3/CL-20 的 SEM 图和 EDS 元素分布图。由图 5(a)可知，CL-20 颗粒表面及周围均可见 Cr_2O_3 纳米级颗粒物。图 5(b)的 EDS 元素面扫描分析结果显示，除了 CL-20 本身固有的 C、N、O 信号外，出现了铬(Cr)元素信号，Cr_2O_3 颗粒已成功与 CL-20 形成了预期的复合结构。这种紧密的接触为 Cr_2O_3 颗粒作为催化剂有效促进 CL-20 的热分解过程奠定了物质基础。



(a) SEM image



(b) EDS elemental mappings

图 5 Cr_2O_3/CL-20 的 SEM 图和 EDS 元素分布图

Fig. 5 SEM image and EDS elemental mappings of Cr_2O_3/CL-20

2.2　Cr_2O_3/CL-20 热分解行为

在 10.0 ℃/min 升温速率下，CL-20 与 Cr_2O_3/CL-20 的 DSC 曲线均呈现单一放热峰（图 6），对应于 CL-20 分子的自催化反应过程[19]。如图 6 所示，实验测得 CL-20 的放热峰温度为 250.9 ℃，与文献值（249.5 ℃）较吻合[4]。值得注意的是，Cr_2O_3 的引入显著降低了 CL-20 的热分解温度：Cr_2O_3/CL-20 的起始分解温度（T_o）、外推起始分解温度（T_e）和峰值温度（T_p）分别较纯 CL-20 降低 5.7、4.5 和 7.6 ℃（ΔT_p）。对比文献报道金属氧化物对 CL-20 热分解温度的影响，Cr_2O_3 对 CL-20 热分解峰温度的降低值 ΔT_p（7.6 ℃）均高于 γ-Fe_2O_3（4.81 ℃）[20]、rFe_2O_3（6.28 ℃）、pFe_2O_3（5.84 ℃）[21]、nmT-Fe_2O_3（5.53 ℃）、nmG-Fe_2O_3（4.95 ℃）[22]、WO_3（2.8 ℃）[23]、nano-$CoCr_2O_4$（5.0 ℃）、nano-$NiCr_2O_4$（5.7 ℃）、nano-$CuCr_2O_4$（6.8 ℃）、nano-$ZnCr_2O_4$（6.7 ℃）[24]、$ZnCo_2O_4$（质量百分数 30%，6.27 ℃）[25]、$LaFeO_3$（4.75 ℃）及 $LaFeO_3$@MnO_2（6.18 ℃）[26] 对 CL-20 热分解峰温度的降低值，展现出更显著的催化效果。

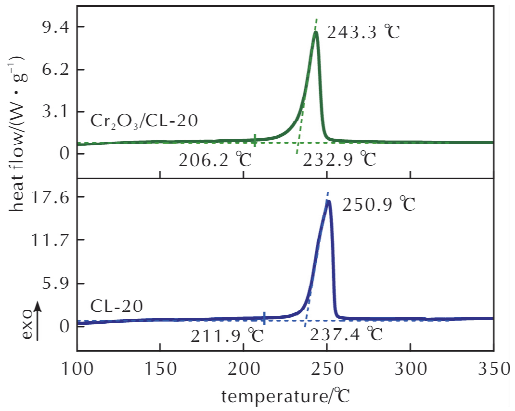


图 6　CL-20 和 Cr_2O_3/CL-20 在升温速率 10.0 ℃/min 下的 DSC 曲线

Fig.6　DSC curves of CL-20 and Cr_2O_3/CL-20 at the heating rate of 10.0 ℃/min

2.3　Cr_2O_3/CL-20 热分解动力学

运用 DSC 在 5.0～30.0 ℃/min 的不同升温速率下，研究 CL-20 与 Cr_2O_3/CL-20 的热分解过程。基于 Flynn-Wall-Ozawa（FWO）[式（1）][27]、Kissinger-Akahira-Sunose（KAS）[式（2）][28] 和 Friedman [式（3）][29] 三种等转化率方法，结合反应转化率 α 与温度 T 的关系曲线（图 7），计算得到不同转化率下的表观活化能（E_α）及指前因子（A）。

$$\ln\beta=\ln\left(\frac{AE}{g(\alpha)R}\right)-5.3305-1.052\left(\frac{E}{RT}\right) \quad (1)$$

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right)=\ln\left(\frac{AR}{Eg(\alpha)}\right)-\frac{E}{RT} \quad (2)$$

$$\ln\left[\beta\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)\right]=\ln[Af(\alpha)]-\frac{E}{RT} \quad (3)$$

式中：β 为升温速率，℃/min 或 K/min；A 和 E 为 Arrhenius参数，分别表示指前因子和表观活化能（kJ/mol）；R 为摩尔气体常数，kJ/(mol·K)；α 为反应转化率；T 为热分解温度，K；$f(\alpha)$ 为反应机理函数的微分形式；$g(\alpha)$ 为反应机理函数的积分形式。

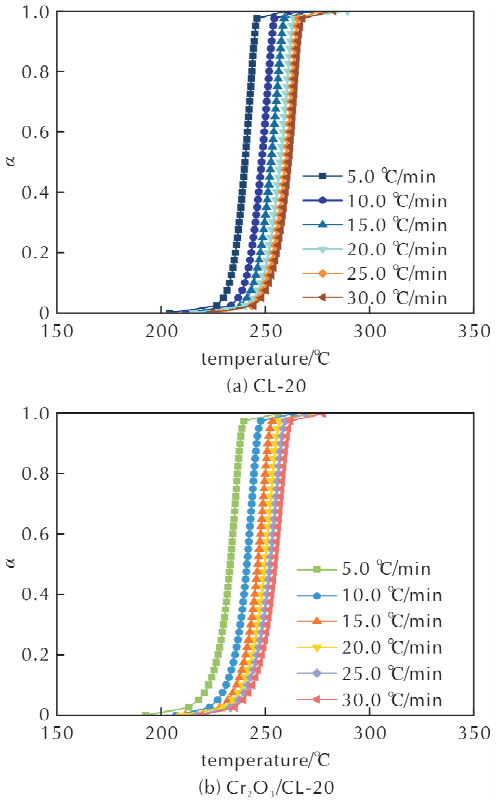
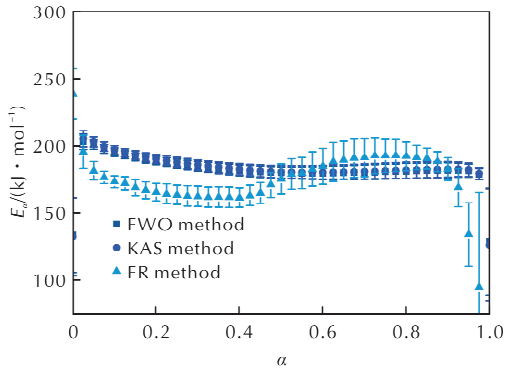


图 7　CL-20 和 Cr_2O_3/CL-20 在不同升温速率下的 α—T 曲线

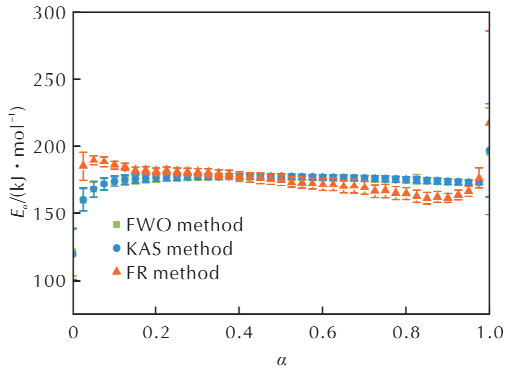
Fig.7　α—T curves of CL-20 and Cr_2O_3/CL-20 at different heating rates

采用上述 FWO、KAS 和 Friedman 三种等转化率方法，分析了 CL-20 和 Cr_2O_3/CL-20 的热分解动力学参数，获得的表观活化能（E_α）与反应转化率（α）的关系如图 8 所示。结果表明：FWO 和 KAS 法计算的 E_α 值较为接近，且随反应进行呈降低趋势，热分解后期能垒减小。而 Friedman 法所得结果有所不同，对于纯 CL-20，在转化率 0～1.0 范围内，E_α 值先减小后增大再减小；对于 Cr_2O_3/CL-20，Friedman 法计算所得 E_α 值随 α 增加呈现下降趋势，说明 Cr_2O_3 的引入改变了 CL-20 热分解反应机制，使热分解过程更易进行。3 种方法计算所得纯 CL-20 和 Cr_2O_3/CL-20 的 E_α 和 lg(A/s^{-1}) 值如表 1 所示。与纯 CL-20 相比，Cr_2O_3/CL-20 的 E_α 值最多降低 9.6 kJ/mol，表明 Cr_2O_3 降低了反应能垒，提升了热分解活性。综上，Cr_2O_3 的加入降低了 CL-20 的热分解活化能和

指前因子，优化了其反应动力学特性，为 CL-20 基含能材料的催化改性提供了重要参考。



(a) CL-20



(b) Cr_2O_3/CL-20

图 8 由 FWO、KAS 和 Friedman 方程计算的 CL-20 及 Cr_2O_3/CL-20 的 E_α—α 曲线

Fig. 8 E_α—α curves of CL-20 and Cr_2O_3/CL-20 calculated by FWO, KAS and Friedman equations

表 1 CL-20 和 Cr_2O_3/CL-20 的 E_α 和 lg(A/s^{-1})值

Table 1 E_α and lg(A/s^{-1}) values of CL-20 and Cr_2O_3/CL-20

sample	method	E_α/(kJ·mol^{-1})	lg(A/s^{-1})
CL-20	FWO	184.3±4.4	17.6±0.5
	KAS	185.2±4.6	18.0±0.5
	Friedman	178.9±4.6	17.6±1.0
Cr_2O_3/CL-20	FWO	175.2±2.4	17.3±0.3
	KAS	175.6±2.5	17.5±0.3
	Friedman	174.6±3.7	17.6±0.5

为确定 CL-20 和 Cr_2O_3/CL-20 热分解反应的动力学机理函数，本研究通过对比常见固相反应理论模型（表 2）[30-32]与实验数据建立的模型曲线（如图 9 所示），发现二者在不同转化率下表现出明显差异。对于 CL-20 热分解过程，当 $\alpha<0.5$，实验数据曲线与随机成核后生长 A3 模型（Avrami-Erofeev 方程：$f(\alpha)=3(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{2/3}$）理论曲线相吻合。随着反应进行，CL-20 笼状骨架开环形成杂环中间体，释放小分子气相产物，发生诸多次级反应，如图 9(a)所示，在 $\alpha>0.5$ 时，实验曲线虽呈现类似随机成核后生长 A4 模型（Avrami-Erofeev 方程：$f(\alpha)=4(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{3/4}$）的趋势，但与 A4 模型不完全匹配。对于 Cr_2O_3/CL-20 热分解过程，实验数据曲线与随机成核后生长 A4 模型理论曲线较吻合（图 9(b)），且在 $\alpha<0.5$ 区间相关性较好，而在 $\alpha>0.5$ 区间相关性较差。传统固相反应模型适用于简单、均一、单步骤控制的体系，而 CL-20 及 Cr_2O_3/CL-20 的热分解涉及多步骤耦合、纳米界面催化、非均相传热/传质等过程，上述结果说明传统单一模型仅在特定转化率区间（$\alpha<0.5$）可近似描述 CL-20 及 Cr_2O_3/CL-20 的初期分解行为，但无法完整刻画 CL-20 及复合体系在全程（尤其 $\alpha>0.5$）的复杂动力学机制。为建立更精确的物理模型，引入 Šesták-Berggren 经验方程[式(4)][33-35]进行动力学重建，该方程通过引入可调参数可灵活描述复杂反应过程。

$$f(\alpha)=c\alpha^m(1-\alpha)^n \tag{4}$$

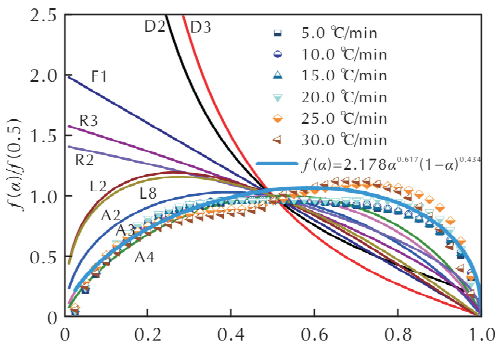
式中：α 为反应转化率；c、m 和 n 均为常数。

经模型优化后，CL-20 和 Cr_2O_3/CL-20 的热分解动力学均可表示为 n 级反应动力学模型，其微分形式表达式分别为 $f(\alpha)=2.178\alpha^{0.617}(1-\alpha)^{0.434}$（CL-20）和 $f(\alpha)=2.633\alpha^{0.788}(1-\alpha)^{0.586}$（$Cr_2O_3$/CL-20）。

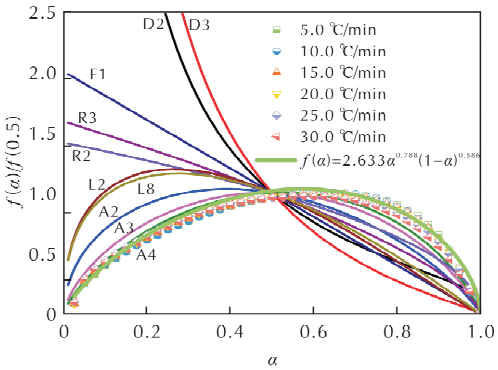
表 2 常见固相反应理论模型

Table 2 Theoretical models of solid-state reactions

No.	reaction model	$f(\alpha)$
R2	Contracting cylinder	$2(1-\alpha)^{1/2}$
R3	Contracting sphere	$3(1-\alpha)^{2/3}$
A2	Avrami-Erofeev($n=2$)	$2(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$
A3	Avrami-Erofeev($n=3$)	$3(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{2/3}$
A4	Avrami-Erofeev($n=4$)	$4(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{3/4}$
D2	2-D diffusion	$[-\ln(1-\alpha)]^{-1}$
D3	3-D diffusion	$3(1-\alpha)^{2/3}[1-(1-\alpha)^{1/3}]^{-1}/2$
F1	First order	$1-\alpha$
L2	Random scission $L=2$	$1.204(1-\alpha)^{1.119}\alpha^{0.4}$
L8	Random scission $L=8$	$6.242(1-\alpha)^{1.017}\alpha^{0.386}$



(a) CL-20



(b) Cr_2O_3/CL-20

图 9　CL-20 和 Cr_2O_3/CL-20 反应模型曲线与理想反应模型建立的理论主曲线之间的比较

Fig. 9　Comparison between normalized plots of the reaction models for CL-20 and Cr_2O_3/CL-20 and theoretical master plots established from the ideal reaction models

2.4　热安全性

火炸药、推进剂等含能材料的工艺操作和安全储存至关重要，其热安全性可由自加速分解温度（T_{e0}）、临界热点火温度（T_{be0}）、热分解峰温 T_{p0} 及热爆炸临界温度（T_{bp0}）（式(5)和(6)）进行评价[36,37]。

$$T_{ei/pi} = T_{e0/p0} + a\beta_i + b\beta_i^2 + c\beta_i^3 \quad (5)$$

$$T_{be0/bp0} = \frac{E_O - \sqrt{E_O^2 - 4E_O RT_{e0/p0}}}{2R} \quad (6)$$

式中：a、b 和 c 均为常数；i = 1～6；E_O 由 Ozawa 方程计算所得表观活化能；k_B 为玻尔兹曼常数，1.381×10^{-23} J/K；h 为普朗克常数，6.626×10^{-34} J·s。

表 3　CL-20 和 Cr_2O_3/CL-20 的热安全参数

Table 3　Termal safety parameters of CL-20 and Cr_2O_3/CL-20

sample	T_{e0}/℃	T_{be0}/℃	T_{p0}/℃	T_{bp0}/℃
CL-20	225.2	237.0	233.4	245.6
Cr_2O_3/CL-20	212.4	223.6	225.0	236.9

由表 3 可知，计算所得 Cr_2O_3/CL-20 的自加速分解温度 T_{e0}、临界热点火温度 T_{be0}、热分解峰温 T_{p0} 及热爆炸临界温度 T_{bp0} 较 CL-20 相应值低 12.8 ℃、13.4 ℃、8.4 ℃和 8.7 ℃，表明 Cr_2O_3 作为催化剂有效促进了 CL-20 的热分解反应，但同时也降低了其热稳定性。这种变化可带来双重影响：一方面，它可能提高 CL-20 的能量释放速率和效率，适用于需要快速响应的含能系统；另一方面，它显著增加了材料的感度和危险性，对安全处理、储存和运输等提出了更高要求。因此，在应用 Cr_2O_3/CL-20 复合物时，必须权衡能量性能与安全性。

2.5　Cr_2O_3 催化 CL-20 热分解的机理

图 10 为 CL-20 和 Cr_2O_3/CL-20 在分解峰温下气态产物的 FTIR 光谱。当红外信号强度达到最大值（分解峰温）时，CL-20 分解产生的气态产物，包括 H_2O（3735 cm^{-1}）、CH_2O（2875 cm^{-1}）、CO_2（2353 cm^{-1}）、N_2O（2244 cm^{-1}）、CO（2199 cm^{-1}）、NO（1819～1951 cm^{-1}）、NO_2（1591～1632 cm^{-1}）及 HCN（712 cm^{-1}）[38]。Cr_2O_3/CL-20 分解产生的气态产物为 CO_2（2359 cm^{-1}）、HNCO（2282 cm^{-1}）、N_2O（2234 cm^{-1}）、CO（2199 cm^{-1}）、NO（1936 cm^{-1}）及 HCN（734 cm^{-1}）。

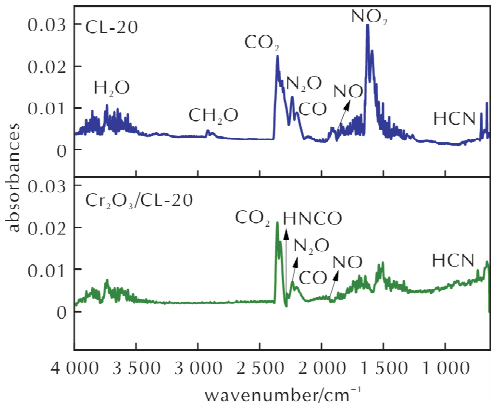
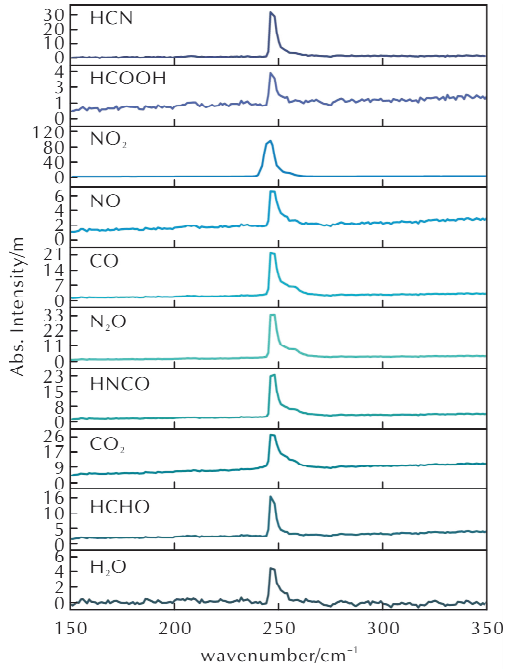


图 10　CL-20 和 Cr_2O_3/CL-20 在分解峰温下气态产物的 FTIR 光谱

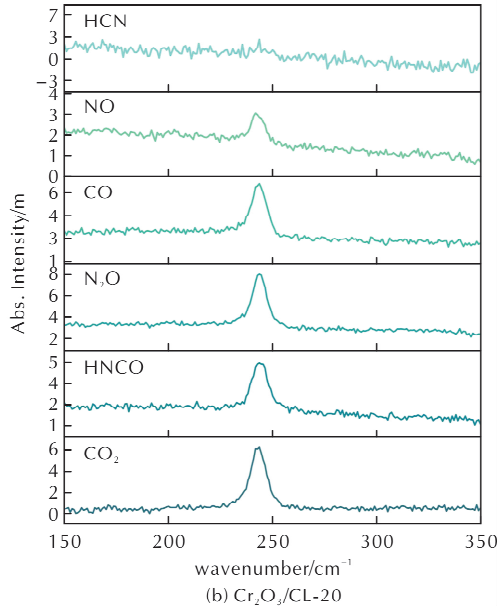
Fig. 10　FTIR spectra of gaseous products from CL-20 and Cr_2O_3/CL-20 at their decomposition peak temperatures

图 11 和表 4 分别为 CL-20 及 Cr_2O_3/CL-20 热分解过程中气体产物的红外密度分布图和特征温度统计表。由图 11(a)及表 4 可知，在 CL-20 单独热分解的初始阶段，其分解遵循典型的 N—NO_2 键均裂机制[39]，导致 NO_2 成为最早检测到的气相产物。随着分解进程的推进，依次出现 NO、CO、HCHO 等气体的释放特征。通过傅里叶变换红外光谱的定量分析显示，主要气体产物按体积浓度递减排序为：NO_2 > CO_2 > N_2O > HCHO > CO > HCN > H_2O > HNCO > NO > HCOOH。与纯 CL-20 相比，Cr_2O_3/CL-20复合材料的热分解过程表现出显著差异。其气相产物的红外吸收峰不仅强度有所减弱，且特征峰出现时间提前。从图 11(b)和表 4 的对比数据可以看出，催化体系下的产物分布呈现全新特征：分解初期首先检测到 N_2O 的释放信号，随后才依次出现 CO_2、CO、NO、HNCO 和 HCN 等产物的特征峰。这种产物释放序列的根本性改变，充分证明 Cr_2O_3 催化剂对 CL-20 的热分解路径产生了深刻影响。特别值得关注的是，在 Cr_2O_3/CL-20 体系的热分解产物中，通过傅里叶变换红外光谱未能检测到 NO_2 的特征吸收峰。这一现象可通过以下机制进行解释：一方面，Cr_2O_3 可加速 NO_2 消耗。纳米 Cr_2O_3 颗粒凭借其高比表面积和丰富的表面酸性位点，能够强烈吸附并催化初始分解生成的 NO_2，使其与体系中的还原性碎片（如 CO、HCN 或未完全分解的碳氢中

间体)发生快速表面反应,转化为 NO、N_2O、CO_2 等次级产物[19,40]。另一方面,Cr_2O_3 可改变 CL-20 的引发分解机制。催化剂 Cr_2O_3 可能通过降低 C—N 键断裂的能垒,促使分解路径从传统的 N—NO_2 均裂转向竞争性的分子内开环机制,生成 N_2O、HCN、HNCO 等产物[19],从而在源头上减少了 NO_2 的初始生成量。另外,在 Cr_2O_3 存在下,若 NO_2 的消耗速率远大于其生成速率,也可导致其在气相中的浓度始终无法累积到红外光谱的可检测阈值。



(a) CL-20



(b) Cr_2O_3/CL-20

图 11 CL-20 和 Cr_2O_3/CL-20 热分解过程中气体产物的密度分布

Fig. 11 Density distribution of the gas products evolved from the thermal decomposition processes of CL-20 and Cr_2O_3/CL-20

表 4 CL-20 和 Cr_2O_3/CL-20 热解气态产物的温度分布

Table 4 Temperature distribution of gaseous products from the pyrolysis of CL-20 and Cr_2O_3/CL-20

sample	gaseous products	$(T_o - T_f)$/℃	T_p/℃
CL-20	HCN	241.8—274.8	245.8
	HCOOH	241.8—261.9	246.5
	NO_2	239.8—263.8	245.3
	NO	241.8—271.8	245.8
	CO	241.2—274.4	245.8
	N_2O	243.8—271.8	245.8
	HNCO	243.8—274.7	247.8
	CO_2	243.8—274.9	245.8
	HCHO	241.8—276.8	246.6
	H_2O	243.8—274.8	245.8
Cr_2O_3/CL-20	HCN	237.1—252.5	243.4
	NO	229.6—251.6	241.6
	CO	229.0—253.4	243.4
	N_2O	226.2—257.9	243.4
	HNCO	230.8—256.1	243.4
	CO_2	228.1—258.1	243.4

该研究揭示了 Cr_2O_3 对 CL-20 热分解路径的调控作用。这种通过改变分解路径来调控产物组成和释放动力学的方法,为可控释能材料的开发提供了重要的理论依据和技术途径。

3 结 论

(1)采用甘氨酸辅助合成法制备的 65 nm Cr_2O_3 颗粒展现出显著的热催化活性,使 CL-20 的起始分解温度(T_o)、外推起始分解温度(T_e)和峰值温度(T_p)分别降低了 5.7 ℃、4.5 ℃和 7.6 ℃。热安全性评估显示,Cr_2O_3/CL-20 的自加速分解温度(T_{e0})、临界热点火温度(T_{be0})和热爆炸临界温度(T_{bp0})分别为 212.4 ℃、223.6 ℃和 236.9 ℃,相较于纯 CL-20 分别降低了 12.8 ℃、13.4 ℃和 8.7 ℃,证实了 Cr_2O_3 纳米颗粒对 CL-20 热分解的显著加速作用。

(2)采用 FWO、KAS 和 Friedman 三种等转化率法研究了 Cr_2O_3 对 CL-20 热分解过程的影响。与纯组分 CL-20 相比,Cr_2O_3/CL-20 热分解过程的表观活化能值降低 9.6 kJ/mol,热分解反应遵循的动力学机理函数为 $f(\alpha)=2.633\alpha^{0.788}(1-\alpha)^{0.586}$,表明 Cr_2O_3 纳米颗粒可加速 CL-20 热分解过程,并改变其热分解反应途径。

(3)机理研究表明,Cr_2O_3 通过双重作用机制改变了 CL-20 的热分解路径:一方面促进初始分解产物 NO_2 的快速转化,使其在催化剂表面与还原性中间体反应;另一方面推动 C—N 键的断裂,使分解路

径从传统的 N—NO_2 键均裂转向开环主导机制。这种路径转变使得 Cr_2O_3/CL-20 热分解的气态产物组成发生显著变化，主要生成 N_2O、CO_2、CO、NO、HNCO和 HCN。

利益冲突声明/Conflict of Interests

所有作者声明不存在利益冲突。

All authors disclose no relevant conflict of interests.

参考文献：

[1] SONG Z Q, QIN Y, LIU Y, et al. Preparation and decomposition of spherical CL-20 composites with enhanced laser absorbance and decreased mechanical sensitivity[J]. *Langmuir*, 2024, 40(30):15803-15814.

[2] LI M M, HU R, XU M H, et al. Burning characteristics of high density foamed GAP/CL-20 propellants[J]. *Defence Technology*, 2022, 18(10): 1914-1921.

[3] 周静静，祝艳龙，黄蒙，等. DNTF/CL-20 双组元体系热分解特性及机理研究[J]. 固体火箭技术，2023，46(6)：893-899.
ZHOU Jing-jing, ZHU Yan-zhi, HUANG Meng, et al. Thermal decomposition properties and mechanism of DNTF/CL-20 binary system[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2023, 46(6): 893-899.

[4] ZHU S D, HU Z C, CAO Y Q, et al. Sandwich structure-for enhancing the interface reaction of hexanitrohexaazaisowurtzitane and nanoporous carbon scaffolds film to improve the thermal decomposition performance[J]. *Defence Technology*, 2022, 18(10): 1886-1894.

[5] ROSSI C. Two decades of research on nano-energetic materials[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2014, 39(3): 323-327.

[6] ZHU Y, ZHOU X, XU J, et al. In situ preparation of explosive embedded CuO/Al/CL20 nanoenergetic composite with enhanced reactivity[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 354: 885-895.

[7] ATAMANOV M, LYU J Y, CHEN S, et al. Preparation of CNTs coated with polydopamine-Ni complexes and their catalytic effects on the decomposition of CL-20[J]. *ACS Omega*, 2021, 6(35): 22866-22875.

[8] CHEN J, HE S M, HUANG B, et al. Enhanced thermal decomposition properties of CL-20 through spaceconfining in three-dimensional hierarchically ordered porous carbon[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(12): 10684-10691.

[9] HAO G, XIAO L, HU Y, et al. Facile preparation of Cr_2O_3 nanoparticles and their use as an active catalyst on the thermal decomposition of ammonium perchlorate[J]. *Journal of Energetic Materials*, 2019, 37(3): 251-269.

[10] GUO Y, ZHAO N, ZHANG T, et al. Compatibility and thermal decomposition mechanism of nitrocellulose/Cr_2O_3 nanoparticles studied using DSC and TG-FTIR[J]. *RSC Advances*, 2019, 9: 3927-3937.

[11] 宋雪雪，张景林，王金英，等. HMX/Cr_2O_3 纳米复合含能材料的溶胶-凝胶法制备及表征[J]. 火工品，2012(5)：36-39.
SONG Xue-xue, ZHANG Jing-lin, WANG Jin-ying, et al. Preparation and characterizationof HMX/Cr_2O_3 nano-composite energetic material by sol-gel method[J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 2012(5): 36-39.

[12] 王保国，陈亚芳，张景林，等. 超细 CL-20/Cr_2O_3 复合物的制备、表征与性能[J]. 火工品，2013(3)：26-29.
WANG Bao-guo, CHEN Ya-fang, ZHANG Jing-lin, et al. Preparation, characterization and performances of ultrafine CL-20/Cr_2O_3 composite energetic materials [J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 2013(3): 26-29.

[13] GHOSH M, VENKATESAN V, SIKDER A K, et al. Preparation and characterisation of ε-CL-20 by solvent evaporation and precipitation methods[J]. *Defence Science Journal*, 2012, 62(6): 390-398.

[14] TSEGAY M G, GEBRETINSAE H G, NURU Z Y. Structural and optical properties of green synthesized Cr_2O_3 nanoparticles[J]. *Materials Today: Proceedings*, 2021, 36(2): 587-590.

[15] SACKEY J, MORAD R, BASHIR A K H, et al. Bio-synthesised black α-Cr_2O_3 nanoparticles; experimental analysis and density function theory calculations[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 850: 156671.

[16] ABDULLAH M M, RAJAB F M, AL-ABBAS S M. Structural and optical characterization of Cr_2O_3 nanostructures: evaluation of its dielectric properties[J]. *AIP Advances*, 2014, 4(2): 027121.

[17] BHARDWAJ P, SINGH J, KUMAR R, et al. Structural, optical and magnetic characterization of Ni^{2+} ions doped chromium oxide (Cr_2O_3) nanoparticles[J]. *Solid State Sciences*, 2021, 115: 106581.

[18] CHAUHAN B S, THAKUR A, SONI P K, et al. Recrystallization of CL-20 to ε-polymorphic form[J]. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2021, 1033(1): 012056.

[19] SONG Z Q, ZHANG H R, NIE H Q, et al. Research progress on thermal reactivity and thermolysis mechanisms of CL-20[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2024, 179: 106508.

[20] ZHANG T, LI Y, WANG W, et al. Directional assembly of flowerlike maghemite on graphene and its catalytic activity for the thermal decomposition of CL-20[J]. *Ceramics In-*

ternational, 2019, 45(16): 20606-20612.

[21] ZHANG T, LI C C, WANG W, et al. Construction of three-dimensional hematite/graphene with effective catalytic activity for the thermal decomposition of CL-20[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2020, 36(6): 1905048.

[22] GAO R, ZHAO N N, LIU J B, et al. Catalytic effect of two shapes of nano-Fe_2O_3 on hexanitrohexaazaisowurtzitane using a non-isothermal decomposition kinetic method[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2016, 41(5): 936-941.

[23] 赵宁宁, 贺翠翠, 王通, 等. 纳米三氧化钨的制备、表征及对六硝基六氮杂异伍兹烷热分解的影响[J]. 无机化学学报, 2015, 31(10): 1959-1965.
ZHAO Ning-ning, HE Cui-cui, WANG Tong, et al. Nano-WO_3: preparation, characterization and effect on thermal decomposition of hexanitrohexaazaisowurtzitane[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2015, 31(10): 1959-1965.

[24] WANG Y L, AN T, YAN N, et al. Nanochromates MCr_2O_4 (M = Co, Ni, Cu, Zn): preparation, characterization, and catalytic activity on the thermal decomposition of fine AP and CL-20[J]. *ACS Omega*, 2020, 5(1): 327-333.

[25] 李瑶瑶, 张婷, 李翠翠, 等. 蜂窝状 $ZnCo_2O_4$ 的制备及对 AP 和 CL-20 热分解行为的影响[J]. 含能材料, 2020, 28(6): 544-551.
LI Yao-yao, ZHANG Ting, LI Cui-cui, et al. Preparation of $ZnCo_2O_4$ with honeycomb morphology and the effect on the thermal decomposition of AP and CL-20[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials* (*Hanneng Cailiao*), 2020, 28(6): 544-551.

[26] ZHANG T, GUO Y, LI C C, et al. The effect of $LaFeO_3$@MnO_2 on the thermal behavior of energetic compounds: an efficient catalyst with core-shell structure[J]. *Advanced Powder Technology*, 2020, 31(11): 4510-4516.

[27] ZHAO N, YAO E, MA H, et al. Studies on thermokinetic and reactive mechanism of graphdiyne-based NC composite via multi isoconversional methods and model reconstruction [J]. *Cellulose*, 2022, 29(8): 4365-4379.

[28] TANG Y, LI Z P, ZHOU H L, et al. Thermal stability assessment of nitrocellulose by using multiple calorimetric techniques and advanced thermokinetics[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2023, 148(11): 5029-5038.

[29] ZHAO N, MA H, YAO E, et al. Influence of tailored CuO and Al/CuO nanothermites on the thermocatalytic degradation of nitrocellulose and combustion performance of AP/HTPB composite propellant[J]. *Cellulose*, 2021, 28(13): 8671-8691.

[30] VYAZOVKIN S, CHRISSAFIS K, DI LORENZO M L, et al. ICTAC Kinetics Committee recommendations for collecting experimental thermal analysis data for kinetic computations [J]. *Thermochimica Acta*, 2014, 590: 1-23.

[31] SUBRAMANIAN S, RAGULA U B R. Kinetics of catalytic and non-catalytic pyrolysis of nerium oleander[J]. *Fuel*, 2020, 280: 118591.

[32] 赵宁宁, 曾见有, 姚二岗, 等. GDY/HMX 复合含能材料的热分解动力学和机理[J]. 火炸药学报, 2022, 45(5): 679-687.
ZHAO Ning-ning, ZENG Jian-you, YAO Er-gang, et al. Thermal decomposition kinetics and mechanism of GDY/HMX composite energetic materials[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants* (*Huozhayao Xuebao*), 2022, 45(5): 679-687.

[33] ŠESTÁK J, BERGGREN G. Study of the kinetics of the mechanism of solid-state reactions at increasing temperatures[J]. *Thermochimica Acta*, 1971, 3(1): 1-12.

[34] PAN Z, LIU T. Storage lifetime prediction of composite solid propellant based on Šesták - Berggren model[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2021, 46(3): 468-476.

[35] PÉREZ-MAQUEDA L A, CRIADO J M, SANCHEZ-JIMENEZ P E. Combined kinetic analysis of solid-state reactions: a powerful tool for the simultaneous determination of kinetic parameters and the kinetic model without previous assumptions on the reaction mechanism[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2006, 110(45): 12456-12462.

[36] 马海霞, 赵宁宁, 赵凤起. 纳米金属氧化物及其铝热剂[M]. 北京: 科学出版社, 2022.
MA Hai-xia, ZHAO Ning-ning, ZHAO Feng-qi. Nano Metal Oxides and the Corresponding Thermites[M]. Beijing: Science Press, 2022.

[37] TOUIDJINE S, BOULKADID M K, TRACHE D, et al. Investigating the impact of nano-metal oxides (copper and iron) on the thermal decomposition behavior of advanced propellants with nitrocellulose/polyurethane binders[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2025, 50(2): e202400117.

[38] ZHAO N, YAO E, MA H, et al. Graphdiyne as a thermocatalyst for enhancing thermal decomposition process of CL-20 [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2025, 345: 131301.

[39] WANG F, CHEN L, GENG D, et al. Thermal decomposition mechanism of CL-20 at different temperatures by ReaxFF reactive molecular dynamics simulations[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2018, 122(16): 3971-3979.

[40] WANG H, XU Y, WEN M, et al. Kinetic modeling of CL-20 decomposition by a chemical reaction neural network [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2023, 169: 105860.