

# SnO<sub>2</sub>-Cu<sub>2</sub>O/CNTs 复合催化剂的制备及 对 FOX-12 热分解的催化性能

张金霞<sup>1</sup>, 洪伟良<sup>1</sup>, 赵凤起<sup>2</sup>, 刘剑洪<sup>1</sup>, 田德余<sup>1</sup>, 朱秀英<sup>1</sup>, 马永强<sup>1</sup>

(1. 深圳大学化学与化工学院, 广东 深圳 518060; 2. 西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

**摘 要:**以氯化铜、四氯化锡和碳纳米管为原料,采用浸渍法和液相化学沉积法相结合制得 SnO<sub>2</sub>-Cu<sub>2</sub>O/CNTs 复合催化剂,采用 XRD、SEM、TEM、EDS 等对催化剂进行表征,并用 DSC 研究催化剂对 FOX-12 热分解特性的影响。结果表明,纳米金属氧化物以 5~10 nm 的球形颗粒形态附着在碳纳米管表面,分散较均匀。催化剂使 N-脒基脒二硝酰胺盐(FOX-12)的分解峰温降低,放热量增加,表面活化能降低,表现出良好的催化效果。当 FOX-12 与催化剂质量比 5:1 混合时,FOX-12 的分解峰温降低 18.08℃,放热量增加 148J/g。

**关键词:**分析化学;复合催化剂;碳纳米管;二氧化锡;FOX-12;热分解

中图分类号:TJ55; TQ564

文献标志码:A

文章编号:1007-7812(2011)02-0047-05

## Synthesis of SnO<sub>2</sub>-Cu<sub>2</sub>O/CNTs Catalyst and Its Catalytic Effect on Thermal Decomposition of FOX-12

ZHANG Jin-xia<sup>1</sup>, HONG Wei-liang<sup>1</sup>, ZHAO Feng-qi<sup>2</sup>, LIU Jian-hong<sup>1</sup>,  
TIAN De-yu<sup>1</sup>, ZHU Xiu-ying<sup>1</sup>, MA Yong-qiang<sup>1</sup>

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Shenzhen University, Shenzhen 518060, China;  
2. Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

**Abstract:** SnO<sub>2</sub>-Cu<sub>2</sub>O/CNTs composite catalyst was prepared by integrate infusing method with liquid phase deposition method under normal temperature and normal pressure using copper chloride dihydrate, stannic tetrachloride pentahydrate, and carbon nanotubes as the reactant. The catalyst was characterized with XRD, SEM, TEM and EDS. The catalytic effects of catalyst on the thermal decomposition of FOX-12 were investigated by DSC. The test result showed that SnO<sub>2</sub> and Cu<sub>2</sub>O nanoparticles were attached on carbon nanotubes throughout evenly in oval morphologies with 5—10 nm in diameter. The catalyst can make the decomposition peak temperature of FOX-12 decrease, the decomposition enthalpy increase and the apparent activation energies decrease. When the mass ratio of FOX-12 with catalyst was 5:1, catalyst made the thermal decomposition temperature of FOX-12 shift downward by 18.08℃ and the decomposition enthalpy increase by 148J/g.

**Key words:** analytical chemistry; composite catalyst; carbon nanotubes; cuprous oxide; FOX-12; thermal decomposition

## 引 言

碳纳米管(CNTs)是一种新型碳纳米材料<sup>[1]</sup>,也是一种优良的催化剂载体<sup>[2-3]</sup>。以CNTs作为催化剂载体,将金属及其化合物负载在其表面形成纳

米复合催化剂,可制成不同用途的高效催化剂,已成为近期的研究热点<sup>[4-9]</sup>。SnO<sub>2</sub>和Cu<sub>2</sub>O均可作为固体火箭推进剂的燃速催化剂,如果通过人工组装技术,将SnO<sub>2</sub>和Cu<sub>2</sub>O同时负载在CNTs表面,SnO<sub>2</sub>和Cu<sub>2</sub>O以纳米粒子的形式高度分散在CNTs的管壁上,CNTs作为载体限制了纳米粒子

收稿日期:2010-10-30; 修回日期:2011-03-07

基金项目:国防重点实验室基金项目(9140C3503020605)

作者简介:张金霞(1981—),女,硕士研究生,从事无机纳米材料研究。

通讯作者:洪伟良(1955—),男,教授,从事纳米材料和燃烧催化剂的研究。

的迁移,可防止纳米粒子团聚,这样可充分发挥纳米催化剂的巨大比表面积的优点,产生更高的催化效果。

N-脒基脲二硝酰胺盐(GUDN, 又称 FOX-12)<sup>[10]</sup>是一种新型钝感高能材料,可单独或者配合其他组分用于固体推进剂,由于其热分解特性与推进剂的燃烧性能密切相关,因此通过研究催化剂对 FOX-12 热分解的催化作用可用来预估催化剂的催化效果。

本研究采用浸渍法与液相化学沉积法相结合的方法在常温常压下成功制备出 SnO<sub>2</sub>-Cu<sub>2</sub>O/CNTs 复合催化剂,用 DSC 研究了 SnO<sub>2</sub>-Cu<sub>2</sub>O/CNTs 对 FOX-12 热分解的催化作用。

## 1 实 验

### 1.1 试剂与仪器

多壁碳纳米管(MWCNT),深圳纳米港提供,直径 60~90 nm,长度 5~15 μm,纯度不小于 95%; SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O,分析纯,江苏如阜市富康试剂厂; CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O,分析纯,广州市东红化工厂;氨水,分析纯,东莞市东江化学试剂有限公司;聚乙二醇,分析纯,天津市福晨化学试剂厂;NaOH,分析纯,上海化学试剂有限公司。

德国 Bruker D8 advance 型 X 射线衍射仪; JEM-2010 型透射电子显微镜,日本 JEOL 公司; OPTIMA2100 型电感耦合等离子体发射光谱仪,美国 PERKIN ELMER 公司;DSC-60 型差示扫描量热仪,日本岛津公司。

### 1.2 碳纳米管的预处理

取一定量的多壁碳纳米管,将其置于质量分数为 30% 的盐酸中,浸渍 24 h,洗涤过滤后置于混酸(浓硝酸和浓硫酸的体积比为 1:3)中,70℃ 回流 1 h,用蒸馏水洗涤至中性,烘干备用。

### 1.3 SnO<sub>2</sub>-Cu<sub>2</sub>O/CNTs 纳米复合粒子的制备

分别称取一定量的 SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O 和 CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O 于烧杯中,加蒸馏水搅拌溶解后,加入经氧化处理的多壁碳纳米管,最后加入聚乙二醇 400 作为分散剂。超声波分散均匀,室温下恒温搅拌数小时后,搅拌下滴入氨水至 pH 值为 8.0~8.5,然后静置,抽滤,洗涤,干燥,煅烧得到黑色粉末。

改变原料中 SnCl<sub>4</sub> 及 CuCl<sub>2</sub> 的质量得到 4 种负载金属氧化物量不同的 SnO<sub>2</sub>-Cu<sub>2</sub>O/CNTs 复合粒子。SnCl<sub>4</sub>、CuCl<sub>2</sub> 和碳纳米管的质量比分别为:(1)

0.8:0.9:1.0;(2)1.3:1.2:1.0;(3)2.5:2.3:1.0;(4)3.6:3.3:1.0,得到的 4 种 SnO<sub>2</sub>-Cu<sub>2</sub>O/CNTs 分别记为:1 号催化剂,2 号催化剂,3 号催化剂,4 号催化剂。

### 1.4 SnO<sub>2</sub>-Cu<sub>2</sub>O/CNTs 催化性能测试

将 FOX-12 与 SnO<sub>2</sub>-Cu<sub>2</sub>O/CNTs 复合催化剂以质量比 20:1、10:1、5:1 的比例混合,采用差示扫描量热仪在常压下和氮气气氛中,测试 FOX-12 和 FOX-12/催化剂混合物的热分解特性,铝制样品池,试样用量约 1 mg,升温速率 10℃/min,氮气流速 30 mL/min。

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 分析

图 1(a)为经过混酸处理的 CNTs 的 XRD 谱图,图 1(b)为 SnO<sub>2</sub>-Cu<sub>2</sub>O/CNTs 催化剂的 XRD 谱图。

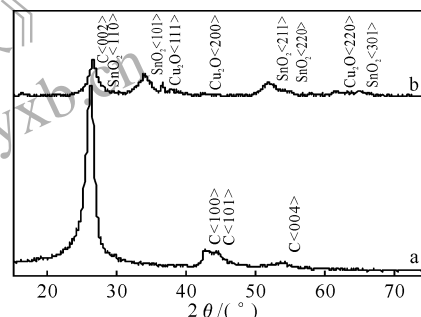


图 1 样品的 XRD 谱图

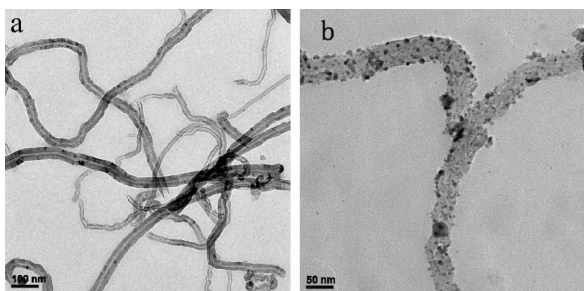
Fig. 1 XRD patterns of sample

从图 1(a)可见,样品在  $2\theta = 26.2^\circ$  处出现石墨的  $d_{002}$  峰,这说明产品中 CNTs 的石墨层状结构仍然存在。当  $2\theta$  值分别为  $26.611^\circ$ 、 $33.893^\circ$ 、 $51.780^\circ$ 、 $54.757^\circ$  及  $65.937^\circ$  时出现衍射峰,其对应的晶面指数分别为 (110)、(101)、(211)、(220) 及 (310),与四方晶系 SnO<sub>2</sub> 的标准谱图一致(JCPDS 41-1445)。当  $2\theta$  值分别为  $36.502^\circ$ 、 $42.401^\circ$  及  $61.518^\circ$  时,出现衍射峰,其对应的晶面指数分别为 (111)、(200) 及 (220),与标准立方晶系的 Cu<sub>2</sub>O 衍射谱图一致(JCPDS 65-3288)。结果表明,所得到的产品是 SnO<sub>2</sub>、Cu<sub>2</sub>O 和 CNTs 的复合体。由 Scherrer 公式根据 SnO<sub>2</sub> (110) 晶面所对应的半峰宽,计算得到 SnO<sub>2</sub> 晶粒大小为 5.1 nm;根据 Cu<sub>2</sub>O (111) 晶面所对应的半峰宽,计算得到 Cu<sub>2</sub>O 晶粒大小为 10.2 nm。

### 2.2 TEM 分析

图 2(a)为经混酸处理的 CNTs 的 TEM 照片,

CNTs 经硝酸处理后几乎不含杂质, 表面光滑。图 2 (b) 为 SnO<sub>2</sub>-Cu<sub>2</sub>O/CNTs 复合催化剂的 TEM 照片, SnO<sub>2</sub>-Cu<sub>2</sub>O 纳米粒子以 5~10 nm 的球形粒子负载在 CNTs 表面, 分散均匀。TEM 结果与 XRD 计算值较接近。



(a) 经预处理的CNTs (b) 2号催化剂

图 2 样品的 TEM 照片

Fig. 2 The TEM images of sample

### 2.3 金属盐加入量对产物负载的影响

采用灰化/酸分解法溶解 1~4 号催化剂样品, 然后进行 ICP 测试, 结果如表 1 所示。经氧化预处理的 CNTs 中含有质量分数 0.30% 的 Cu, 这是因为在 CNTs 制备过程中采用 Cu 做催化剂, 去除掉大部分 Cu, 但还有微量的 Cu 未除去。样品中 Cu 的留存率为 60.92%~83.37%, 表明该制备方法有较高的负载效率。Cu 的留存率随着金属盐用量的增加呈上升趋势, 其原因可能是因为金属盐用量增加, Cu<sup>2+</sup> 的沉淀受氨水滴加量的影响减小, 沉积负载过程中铜的损失减小, 因此出现铜留存率随着金属盐用量的增加而明显增大的现象。样品中 Sn 的留存率为 69.11%~87.62%, 表明 Sn 不仅具有较高的负载效率, 在 CNTs 上的负载较 Cu 容易。根据样品中 Cu 和 Sn 的含量, 可以计算出样品中 Cu<sub>2</sub>O 和 SnO<sub>2</sub> 的质量分数分别为: 1 号催化剂中含 Cu<sub>2</sub>O 10.69%, SnO<sub>2</sub> 16.85%; 2 号催化剂中含 Cu<sub>2</sub>O 20.92%, SnO<sub>2</sub> 26.79%; 3 号催化剂中含 Cu<sub>2</sub>O 28.53%, SnO<sub>2</sub> 33.53%; 4 号催化剂中含 Cu<sub>2</sub>O 32.68%, SnO<sub>2</sub> 30.40%。

表 1 催化剂的 ICP 测试结果

Table 1 Results of the catalyst determined by ICP

样品	w(Cu)/%	Δw(Cu)/%	w(Sn)/%	Δw(Sn)/%
处理后的 CNTs	0.30			
1 号催化剂	9.51	60.92	13.27	83.35
2 号催化剂	18.61	77.71	21.11	87.62
3 号催化剂	25.38	80.58	26.42	84.95
4 号催化剂	29.08	83.37	23.95	69.11

## 3 催化剂对 FOX-12 热分解的催化作用

### 3.1 不同催化剂对 FOX-12 热分解的催化作用

FOX-12 和 FOX-12/SnO<sub>2</sub>-Cu<sub>2</sub>O/CNTs 的 DSC 曲线(0.1 MPa)如图 3 所示, FOX-12 分解放热峰的特征数据见表 2。

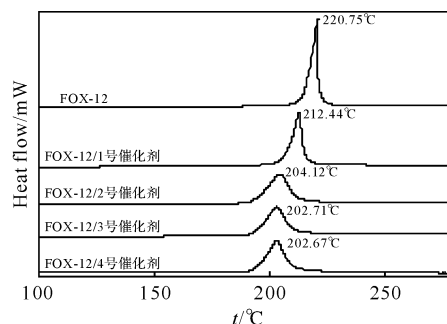


图 3 FOX-12/SnO<sub>2</sub>-Cu<sub>2</sub>O/CNTs 的 DSC 曲线(0.1 MPa)

Fig. 3 DSC curves of FOX-12/SnO<sub>2</sub>-Cu<sub>2</sub>O/CNTs(0.1 MPa)

表 2 FOX-12/SnO<sub>2</sub>-Cu<sub>2</sub>O/CNTs 的热分解数据(0.1 MPa)

Table 2 Thermal decomposition data of FOX-12/SnO<sub>2</sub>-Cu<sub>2</sub>O/CNTs(0.1 MPa)

样品	T <sub>m</sub> /°C	Δt/°C	ΔH/(J·g <sup>-1</sup> )
FOX-12	220.75	26	1140
FOX-12/1 号催化剂	212.44	36	1150
FOX-12/2 号催化剂	204.12	52	1260
FOX-12/3 号催化剂	202.71	47	1235
FOX-12/4 号催化剂	202.67	62	1288

注: T<sub>m</sub> 为分解峰温; Δt 为峰宽, Δt = t<sub>终止</sub> - t<sub>起始</sub>; ΔH 表示折合为 100% FOX-12 的放热量。

从图 3 可以看出, 纯 FOX-12 的 DSC 曲线仅有一个放热峰, 分解峰温 220.75°C。催化剂对 FOX-12 催化效果明显, 并且 1~4 号催化剂对 FOX-12 热分解峰峰温有不同的影响, 当 FOX-12/SnO<sub>2</sub>-Cu<sub>2</sub>O/CNTs 的质量比为 5:1 时, 1~4 号催化剂分别使 FOX-12 的分解峰温降低 8.31、16.63、18.04、18.08°C。从表 2 可知, 将放热量(ΔH)全部折合为 FOX-12 的 ΔH 后, 1~4 号催化剂使 FOX-12 热分解放热量分别增加 10、120、95、148 J/g<sup>-1</sup>。由此可见, 随着复合催化剂中 SnO<sub>2</sub>-Cu<sub>2</sub>O 质量分数的增加, FOX-12 分解峰温越提前, 即催化剂对 FOX-12 的热分解催化作用越好。

### 3.2 催化剂用量对 FOX-12 热分解特性的影响

图 4 为催化剂用量不同的 FOX-12/2 号催化剂的 DSC 曲线图, 表 3 为 FOX-12 的分解放热峰的特性数据。通过分析图谱及表 3 数据可知, 随着催化

剂用量的增加,FOX-12 分解峰温依次向低温方向移动。当 FOX-12 与 2 号催化剂质量比为 5 : 1 时,分解峰温比纯 FOX-12 降低 16. 63℃,分解放热量增加 120J/g;当质量比为 10 : 1、15 : 1、20 : 1 时,分解峰温比纯 FOX-12 分别降低 10. 05、6. 50、3. 81℃,放热量分别增加 78、56、18J/g。可见,催化剂用量增加,催化效果越好。当催化剂与 FOX-12 的质量比为 1 : 20 时(与实际固体推进剂中催化剂用量接近),峰温提前 3. 81℃,仍然表现出良好的催化效果。

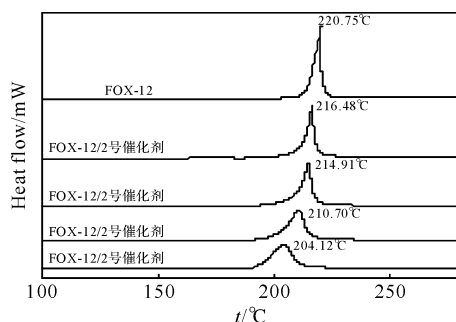


图 4 FOX-12/2 号催化剂的 DSC 曲线(0.1 MPa)

Fig. 4 DSC curves of FOX-12/2<sup>#</sup>-SnO<sub>2</sub>-Cu<sub>2</sub>O/CNTs (0.1 MPa)

表 3 FOX-12/2 号催化剂的热分解数据(0.1 MPa)

Table 3 Thermal decomposition data of FOX-12 /2<sup>#</sup>-SnO<sub>2</sub>-Cu<sub>2</sub>O/CNTs (0.1 MPa)

样品	$T_m/^\circ\text{C}$	$\Delta t/^\circ\text{C}$	$\Delta H/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$
FOX-12	220.75	26	1140
FOX-12/2 号催化剂(20 : 1)	216.94	36	1158
FOX-12/2 号催化剂(15 : 1)	214.25	41	1196
FOX-12/2 号催化剂(10 : 1)	210.70	47	1218
FOX-12/2 号催化剂(5 : 1)	204.12	52	1260

### 3.3 催化剂对 FOX-12 热分解动力学参数的影响

在常压(0.1 MPa)和氮气气氛中,升温速率分别为 5、10、15、20℃/min 的条件下研究了纳米 2 号催化剂对 FOX-12 分解活化能的影响。随着升温速率的增大,分解放热峰的峰高和峰温均相应增加,这与一般热分解反应规律相符。用 Kissinger 法算出活化能  $E_a$  和指前因子  $A^{[11]}$ ,用 Arrhenius 公式求得分解反应速率常数,计算结果如表 4 所示。可以发现,纯 FOX-12 的分解活化能为 258.25 kJ/mol,当按照 FOX-12/催化剂质量比为 5 : 1 分别加入 SnO<sub>2</sub>-Cu<sub>2</sub>O/CNTs 复合催化剂后,FOX-12 的分解活化能降低 77.02 kJ/mol(约 30%),这使 FOX-12 的热分解更容易进行。比较 473.15 K 时的反应速率常数可知,加入催化剂后,其反应速率常数也大

大提高。

表 4 FOX-12 和 FOX-12/SnO<sub>2</sub>-Cu<sub>2</sub>O/CNTs 的热分解动力学参数(0.1 MPa)

Table 4 Kinetic parameters of the thermal decomposition of FOX-12 and FOX-12/SnO<sub>2</sub>-Cu<sub>2</sub>O/CNTs at 0.1 MPa

样品	$E/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$A/\text{s}^{-1}$	$k/\text{s}^{-1}$ (473.15 K)	R
FOX-12	258.25	$5.958\times 10^{25}$	$1.844\times 10^{-3}$	0.9983
FOX-12/ 2 号催化剂	181.23	$6.689\times 10^{19}$	$1.09\times 10^{-2}$	0.9995

### 3.4 催化机理分析

从 FOX-12 热分解 DSC 曲线和热分解的特性数据可知,SnO<sub>2</sub>-Cu<sub>2</sub>O/CNTs 的加入并没有改变分解峰的峰型,仅使分解峰温提前,分解放热量增加。说明 SnO<sub>2</sub>-Cu<sub>2</sub>O/CNTs 没有改变 FOX-12 的热分解过程,只是降低了分解活化能,加快了热分解反应速度,使分解反应更加完全。

FOX-12 的热分解过程是个复杂的氧化还原过程,在 214.8~238.52℃ 迅速分解,产生大量气体<sup>[9-9]</sup>。在 SnO<sub>2</sub>-Cu<sub>2</sub>O/CNTs 复合催化剂中,SnO<sub>2</sub> 和 Cu<sub>2</sub>O 以纳米粒子的形式均匀分散在 CNTs 的管壁上,CNTs 作为载体限制了纳米粒子的迁移,可防止纳米粒子团聚,从而可充分发挥纳米催化剂的巨大比表面积的特点,催化剂表面活性点多,吸附能力强,能吸附更多气相中间产物,使这些气体在纳米催化剂表面的相对浓度增大,增大了催化剂与气体的接触面积和接触几率,从而促进这些气体的分解,导致 FOX-12 分解速度明显加快。同时,由于 CNTs 的 sp<sup>2</sup> 杂化结构,电子可以沿着管壁流动,可以加速反应过程中电子的转移和热的传递,可促进 FOX-12 的热分解以及分解产物的氧化还原反应。

## 4 结 论

(1) 采用液相化学沉积法和浸渍法相结合制备 SnO<sub>2</sub>-Cu<sub>2</sub>O/CNTs 复合催化剂,操作简便,负载效果好,负载率高。所制得的产物中,SnO<sub>2</sub> 和 Cu<sub>2</sub>O 两种金属氧化物以球形纳米粒子负载在 CNTs 表面,粒径小,分散均匀。

(2) SnO<sub>2</sub>-Cu<sub>2</sub>O/CNTs 复合催化剂对 FOX-12 热分解具有显著的催化效果,使 FOX-12 的分解活化能降低 63.43 kJ/mol,分解峰温明显提前,分解速度加快,分解放热量增加,这有利于提高 FOX-12 推进剂的燃速。

(3) 随着催化剂中金属氧化物质量分数的增

加,对 FOX-12 热分解的催化效果越明显; SnO<sub>2</sub>-Cu<sub>2</sub>O/CNTs 复合催化剂用量增加,对 FOX-12 热分解的催化效果也提高。当催化剂与 FOX-12 的质量比为 1:20 时,峰温提前 3.81℃,仍然表现出良好的催化效果。

#### 参考文献:

- [1] Iijima S. Helical microtubes of graphitic carbon[J]. Nature, 1991, 345: 56-58.
- [2] Dai H J. Carbon nanotubes: synthesis, integration, and properties [J]. Acc Chem Res, 2002, 35: 1035-1044.
- [3] Xia Xiao-hong, Jia Zhi-jie, Yu Ying, et al. Preparation of multi-walled carbon nanotube supported TiO<sub>2</sub> and its photocatalytic activity in the reduction of CO<sub>2</sub> with H<sub>2</sub>O [J]. Carbon, 2007, 45:717-721.
- [4] 刘建勋, 姜炜, 王作山, 等. 直型碳纳米管、分叉碳纳米管负载纳米 NiO 及其对高氯酸铵热分解的影响[J]. 化学学报, 2007, 65(23): 2725-2730.
- LIU Jian-xun, JIANG Wei, WANG Zuo-shan, et al. Nano- NiO/straight-CNTs and nano-NiO/branched-CNTs composites and their effects on the thermal decomposition of ammonium perchlorate[J]. Acta Chimica Sinica, 2007, 65(23):2725-2730.
- [5] Fu Xiao-bo, Yu Hao, Peng Feng, et al. Facile preparation of RuO<sub>2</sub>/CNT catalyst by a homogenous oxidation precipitation method and its catalytic performance [J]. Applied Catalysis, 2007, 321:190-197.
- [6] Yang Rui, Gao Lian. Preparation and capacitances of oriented attachment CuO nanosheets and the MWNT/CuO nanocomposites[J]. Solid State Communications, 2005, 134:729-733.
- [7] 王闯, 邱介山, 梁长海. 碳纳米管负载 Pd/SnO<sub>2</sub> 催化剂的制备及其催化邻氯硝基苯加氢性能[J]. 催化学报, 2009, 30(3):259-264.
- WANG Chuang, QIU Jie-shan, LIANG Chang-hai. Synthesis of carbon nanotubes-supported Pd/SnO<sub>2</sub> for the hydrogenation of ortho-chloronitrobenzene [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2009, 30(3):259-264.
- [8] 刘翔, 洪伟良, 赵凤起, 等. CuO/CNTs 复合催化剂的制备及对 FOX-12 热分解的催化作用[J]. 固体火箭技术, 2008, 31(5):508-511.
- LIU Xiang, HONG Wei-liang, ZHAO Feng-qi, et al. Synthesis of CuO/CNTs composites and its catalysis on thermal decomposition of FOX-12 [J]. Journal of Solid Rocket Technology, 2008, 31(5):508-511.
- [9] 洪伟良, 朱秀英, 赵凤起, 等. CuO/CNTs 的制备及其对双基推进剂燃烧的催化作用[J]. 火炸药学报, 2010, 33(6):83-86
- HONG Wei-Liang, ZHU Xiu-Ying, ZHAO Feng-Qi, et al. Synthesis of CuO/CNTs and its combustion catalytic activity on double-base propellant [J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2010, 33(6): 83-86.
- [10] östmark H, Bemm U, Bergman H, et al. N-guanylurea-dinitramide: a new energetic material with low sensitivity for propellants and explosives applications [J]. Thermochemica Acta, 2002, 384: 253-259.
- [11] 胡荣祖, 史启祯. 热分析动力学[M]. 北京:科学出版社, 2001.
- [12] Zhang X M, Zhao Y F, Wu H S, et al. Syntheses and structures of metal tetrazole coordination polymers[J]. J Chem Soc, Dalton Trans, 2006: 3170-3178.
- [13] 庞思平, 李玉川. 5-硝氨基四唑的合成[C]//2008 年火炸药学术研讨会论文集. 北京:北京理工大学, 2008: 46-49.
- [14] Sheldrick G M. SHELXS-97, Program for the Solution of Crystal Structures [CP]. Germany: University of Göttingen, 1997.
- [15] 中华人民共和国国家军用标准 (GJB 772A-97). 国防科学技术工业委员会[S]. 1997.
- [16] 中华人民共和国国家军用标准 (GJB 5891.1-5891.30-2006) 国防科学技术工业委员会[S]. 2006.
- [17] Kissinger H E. Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis[J]. Anal Chem, 1969: 2060-2069.
- [18] Ozawa T. A New Method of Analyzing Thermo-gravimetric Data [J]. Bull Chem Soc Jpn, 1965 (11): 1881-1883.
- [19] Doyle C D. J. Kinetic Analysis of Thermo-gravimetric Data[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1961: 285-288.

(上接第 11 页)