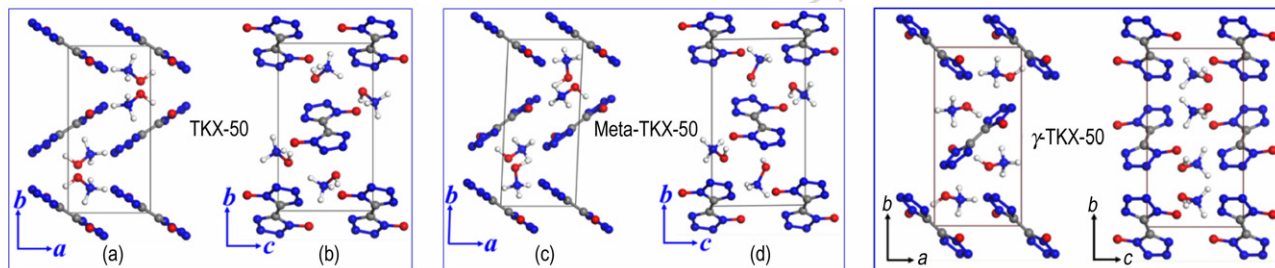


## 中国工程物理研究院化工材料研究所计算含能材料学团队在 TKX-50 等羟铵离子盐物化性质研究方面取得进展

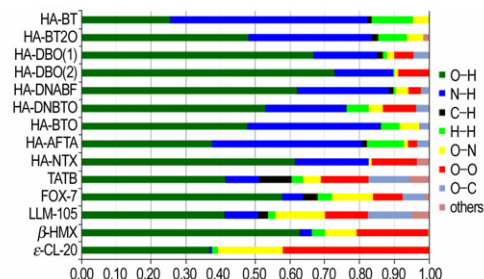
1. 发现了 TKX-50 的一个热致新相 (meta-TKX-50) 和一个剪切产生的新相 ( $\gamma$ -TKX-50)。meta-TKX-50 形成的温度在 180 °C 附近, 与 TKX-50 相比,  $\text{NH}_3\text{OH}^+$  的 N—O 更趋向于平行于晶胞  $b$  轴。 $\gamma$ -TKX-50 源于 TKX-50 沿  $(0\ 1\ 0)/[1\ 0\ 1]$  或  $(0\ 1\ 0)/[1\ 0\ \bar{1}]$  方向的剪切。这样, TKX-50 在常压下可存在三个相。



源自: Lu Zhipeng, Xue Xianggui, Zhang Chaoyang, et al. Heat-induced Solid-solid Phase Transformation of TKX-50. *J. Phys. Chem. C*, 2017, 121, 8262–8271; Lu Zhipeng, Xue Xianggui, Zhang Chaoyang. A Theoretical Prediction on the Shear-induced Phase Transformation of TKX-50. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2017, 19, 31054–31062.

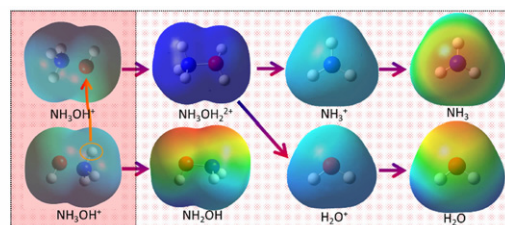
2. 分析发现了羟铵盐晶体中的强分子间氢键对其性能影响的两面性。一方面, 强分子间氢键是导致其高堆积系数和高晶体密度的根本原因, 尽管羟铵的分子密度并不占优势; 另一方面, 强分子间氢键可导致分子间反应使材料的热稳定性降低。

源自: Meng Liya, Lu Zhipeng, Zhang Chaoyang, et al. Enhanced Intermolecular Hydrogen Bonds Rooting for the Highly Dense Packing of Energetic Hydroxylammonium Salts. *Cryst. Growth Des.*, 2016, 14, 7231–7239; Meng Liya, Lu Zhipeng, Zhang Chaoyang, et al. Two-sided Effects of Strong Hydrogen Bonding on the Stability of Dihydroxylammonium 5,5'-Bistetrazole-1,1'-diolate (TKX-50). *CrystEngComm*, 2016, 18, 2258–2267.



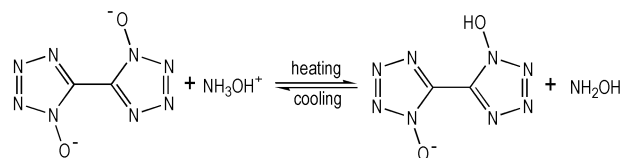
3. 发现了较为罕见的阳离子质子化反应 (阳离子间的反应), 即  $\text{NH}_3\text{OH}^+ + \text{H}^+$  (源于  $\text{HA}^+$  或  $\text{C}_2\text{HO}_2\text{N}_8^-$ )  $\rightarrow \text{NH}_3\text{OH}_2^{2+} \rightarrow \text{NH}_3^+ + \text{H}_2\text{O}^+ \rightarrow \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$  (电子发生了转移), 这可能是 TKX-50 分解的重要起始途径。这个机制很好地解释了羟铵离子盐的热稳定性常低于其它含能离子盐热稳定性的实验事实。这些结果对含能离子盐的设计具有指导作用。

源自: Lu Zhipeng, Ying Xiong, Zhang Chaoyang, et al. Unusual Protonation of the Hydroxylammonium Cation Leading to the Low Thermal Stability of Hydroxylammonium-based Salts. *J. Phys. Chem. C*, 2017, 121, 27874–27885.



4. 提出了一种全新的通过可逆反应缓冲外界机械刺激的低撞击敏感度机制。可逆反应的发生伴随着能量的转换, 这种能量转换的特性有利于在加载条件下将一部分机械能转换为化学能, 避免晶格和分子振动加剧而形成热点并长大。反之, 卸载后, 由于逆反应的能垒很低, 体系可通过逆反应回到初始状态。右侧反应是 TKX-50 低敏感度的机制。

源自: Lu Zhipeng, Zhang Chaoyang. Reversibility of the Hydrogen Transfer in TKX-50 and Its Influence on Impact Sensitivity: An Exceptional Case from Common Energetic Materials. *J. Phys. Chem. C*, 2017, 121, 21252–21261.



5. 提出了通过离子化和隔离稳定不稳定体系的策略。同纯的羟胺相比, 羟铵盐的热稳定性大大提高。究其原因, 一方面, 离子化后分子的稳定性大大提高; 另一方面, 羟胺的热解主要通过自身分子间反应实现, 隔离将阻止这些反应的发生。

源自: Ma Yu, He Xudong, Zhang Chaoyang, et al. Ionization and Separation as A Strategy for Significantly Enhancing the Thermal Stability of An Instable System: A Case for Hydroxylamine-based Salts Relative to that Pure Hydroxylamine. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2017, 19, 30933–30944.

(中国工程物理研究院化工材料研究所 计算含能材料学团队 王敏敏 编译)