

文章编号:1006-9941(2020)08-0810-07

1,1'-二羟基-5,5'-联四唑二羟胺盐(TKX-50)研究进展

熊晓雪^{1,2},薛向贵¹,杨海君²,张朝阳¹

(1. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621999; 2. 西南科技大学材料科学与工程学院, 四川 绵阳 621010)

摘要: 1,1'-二羟基-5,5'-联四唑二羟胺盐(TKX-50)是目前引起广泛关注的新型含能离子盐。综述了TKX-50相关研究进展,包括其分子合成、晶体结构及相变、热力响应特性、爆轰性能、安全性、相容性及毒性。TKX-50因具有易合成、能量高、机械感度低和毒性低的优点而有一定的应用潜质。但是,与传统的CHNO含能材料相比,TKX-50具有不同的晶体组成、晶体中粒子间相互作用、热力性质及其内在本质,其不太理想的热稳定性和相容性将限制其应用。这表明,以TKX-50为代表的含能离子盐的热力响应机制和释能机制可能不同于传统CHNO含能材料,有待于进一步研究。

关键词: 1,1'-二羟基-5,5'-联四唑二羟胺盐(TKX-50);合成;晶体结构;热力响应

中图分类号: TJ55; O64

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2019059

1 引言

含能材料(EM)作为武器系统的核心毁伤单元,其能量水平决定了武器系统的效能。能量高、安全性好的高能低感材料一直是现代EM研发的主要目标。相比于由CHNO中性分子构成的传统EM,富氮含能离子盐(EIS)具有以下优点:第一,含有大量的N—N、C—N键,这使分子具有较高的正生成焓,是其能量高的本源;第二,通过含能阴阳离子本身灵活的组合结构,可以精准地对氧平衡进行调节,有助于实现体系能量的彻底释放;第三,体系内阴阳离子间的强静电作用可以提高晶体的密度和稳定性;第四,合成路线简单高效,其爆炸和分解的产物主要为环境友好的氮气。正是这些优势,EIS受到了人们的广泛关注^[1-3]。近年来,一系列结构新颖且能量与感度较优的富氮类EIS被合成出来^[4-9],其中1,1'-二羟基-5,5'-联四唑二羟胺盐(TKX-50)是这些EIS中的优秀代表,并展现出一定的应用前景^[4]。

本文总结了TKX-50的相关研究进展,包括其合成、晶体结构和热性能、爆轰性能、相容性与毒性,以期对其形成一个较全面的认识。我们认为,尽管TKX-50具有易合成、能量高、机械感度低和毒性低的优点,但其基本组成为极性强的阴阳离子,其热力响应机制不同于由中性分子组成的传统EM,其释能和感度机制也可能存在差异,有待于进一步研究。

2 TKX-50的合成与结晶

2012年,Klapötke课题组由中间体5,5'-双四唑-1,1'-二醇(1,1'-BTO)和羟胺反应制得了TKX-50。由于1,1'-BTO有不同的合成方法,TKX-50的合成途径可以不同:(1)用过硫酸氢钾氧化联四唑制备1,1'-BTO,该方法的主产物为2,2'-同分异构体,1,1'-BTO的得率很低(11%),导致TKX-50的得率低;(2)以乙二醛和叠氮化钠为主原料,经羟化、氯化、叠氮化、环合及成盐五步合成TKX-50,使用二甲基甲酰胺(DMF)和N-甲基吡咯烷酮(NMP)为溶剂时,总收率可分别达到72%和85%;但由于存在高机械感度的中间产物二叠氮基乙二醇,该法存在很大的安全隐患;(3)将二叠氮基乙二醇的形成和环化结合在一起,用“一锅法”合成TKX-50^[4]。此后,国内外学者对TKX-50的合成与放大工艺进行了一系列研究^[10-15]。赵廷兴等^[10]以乙二醛为

收稿日期:2019-03-19;修回日期:2019-06-24

网络出版日期:2020-02-28

基金项目:国家自然科学基金资助(11602241)

作者简介:熊晓雪(1994-),女,硕士研究生,主要从事含能材料计算研究。e-mail:15700351585@163.com

通信联系人:张朝阳(1971-),男,研究员,主要从事计算含能材料学研究。e-mail:chaoyangzhang@caep.cn

引用本文:熊晓雪,薛向贵,杨海君,等. 1,1'-二羟基-5,5'-联四唑二羟胺盐(TKX-50)研究进展[J]. 含能材料,2020,28(8):810-816.

XIONG Xiao-xue, XUE Xiang-gui, YANG Hai-jun, et al. Review on Dihydroxylammonium 5,5'-Bistetrazole-1,1'-diolate (TKX-50)[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2020, 28(8):810-816.

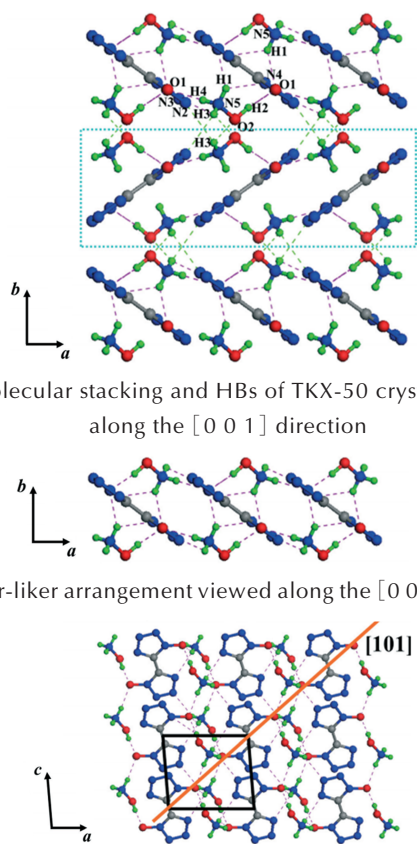
起始原料采用分步法,经脲化、氯代、叠氮化、环合和成盐制备并优化了TKX-50的50 g量级放大工艺,总收率可达41.5%。朱周朔等^[11]以二氯乙二肼、叠氮化钠和DMF为主要原料优化了一锅法合成工艺,收率达到73.2%,但是此法操作复杂,不适用于工业化生产。毕福强等^[12]以固体二氯乙二肼为原料优化了一锅法中叠氮-成环过程工艺,总产率达到81.7%,但此法需要用到氢氧化锂,致使成本偏高。居平文等^[13]以乙二醛为原料,以丙酮为溶剂,经脲化、氯化、叠氮化-环合及酸碱中和等反应合成了TKX-50,并优化了叠氮化-环合反应条件及酸碱中和反应条件,在叠氮化-环合反应中,丙酮-水作为溶剂时,收率最高,可达88%;在酸碱中和反应中,乙酸乙酯作为溶剂时,收率最高,可达94%。此法避免了敏感中间产物二叠氨基乙二肼的分离,使得该方法操作安全;直接在萃取液中通氯气发生环合反应,利用酸碱中和直接合成TKX-50,使得该方法操作简单,这些都使得该方法具有一定的工业化应用前景。郝彩丽等^[14]以自制乙二肼为原料,经氯化制得二氯乙二肼,该步骤简单易操作。再以DMF和丙酮为溶剂,分别经由叠氮化、成环、成盐、复分解四步一锅法及叠氮化、成环、中和三步一锅法合成TKX-50,并对其工艺进行了优化,得出以DMF为溶剂时TKX-50的产率(93%)比以丙酮为溶剂时(87%)的高,但就操作和成本而言,以丙酮为溶剂时可使合成步骤得以简化,且丙酮可以重复使用,降低成本。此外,Pleshakov等^[15]研究了环化步骤条件对TKX-50产量的影响,确定了环化步骤中水分的存在、温度及溶剂都对TKX-50产量的影响规律,为工业化生产提供了一定的基础。

晶体品质是决定EM使用性能的重要因素,因此人们对TKX-50也开展了相关研究,例如,米向超^[16]研究了不同溶剂对TKX-50晶体粒度和形貌的影响,发现水中结晶体呈平行四边形近菱形、二甲基亚砜和N-甲基吡咯烷酮中多呈片状、DMF中多呈针状;任晓婷等^[17]和刘英哲等^[18]采用理论方法预测了TKX-50的晶体形态和结晶习性,为TKX-50的结晶控制提供了理论指导;许城等^[19]研究了不同结晶工艺对所得的产品热性能和机械感度的影响规律。

3 TKX-50的晶体结构与相变

TKX-50由联四唑阴离子($C_2O_2N_8^{2-}$)和羟胺阳离子(NH_3OH^+)组成,N含量为59.3%,氧平衡为-27.10%。TKX-50常态下的晶体具有 $P2_1/c$ 空间群对称性。由于

$C_2O_2N_8^{2-}$ 是很强氢键(HB)受体,而 NH_3OH^+ 既是很强的HB受体,又是很强的HB供体,TKX-50晶体中存在普遍较强HB;同时, $C_2O_2N_8^{2-}$ 沿 $[100]$ 方向呈面-面 π -堆积,沿 $[010]$ 方向呈V型 π -堆积; NH_3OH^+ 似乎嵌在 $C_2O_2N_8^{2-}$ 之间,如图1所示^[20]。进一步研究发现,这种较大阴离子间的面-面和V型 π -堆积有助于低撞击感度;另一方面,较强的HB有助于氢转移和分子分解的发生,导致其热稳定性不高^[20]。



a. molecular stacking and HBs of TKX-50 crystal viewed along the $[0\ 0\ 1]$ direction

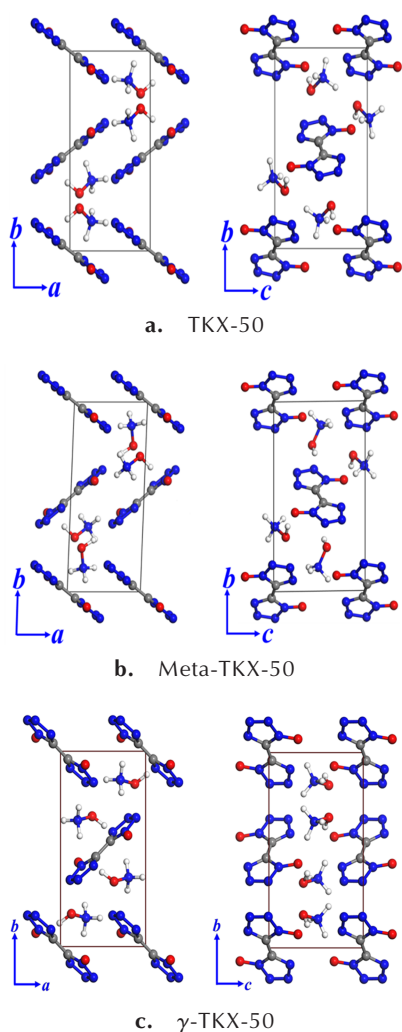
b. layer-likier arrangement viewed along the $[0\ 0\ 1]$ direction

c. layer-likier arrangement viewed along the $[0\ 1\ 0]$ direction

图1 TKX-50的分子堆积和氢键以及层间排列^[20]

Fig.1 Molecular stacking, HBs and layer-like arrangement of TKX-50^[20]

近期,Zhang课题组对TKX-50的相变进行了深入研究,通过拉曼光谱(Raman)、热重-差示扫描量热法(TG-DSC)结合从头算分子动力学(AIMD)模拟和从头算晶格动力学计算从实验和理论上确定了TKX-50在180 °C时发生了由 NH_3OH^+ 阳离子旋转而引起相变,即热致亚稳相(Meta-TKX-50)^[21];通过第一性原理剪切计算,确定了亚稳定的热诱导相(γ -TKX-50),如图2所示^[22]。这样,目前共发现TKX-50有如图2所示的三个相,这表明EIS同传统EM一样,常常具有多晶现象。

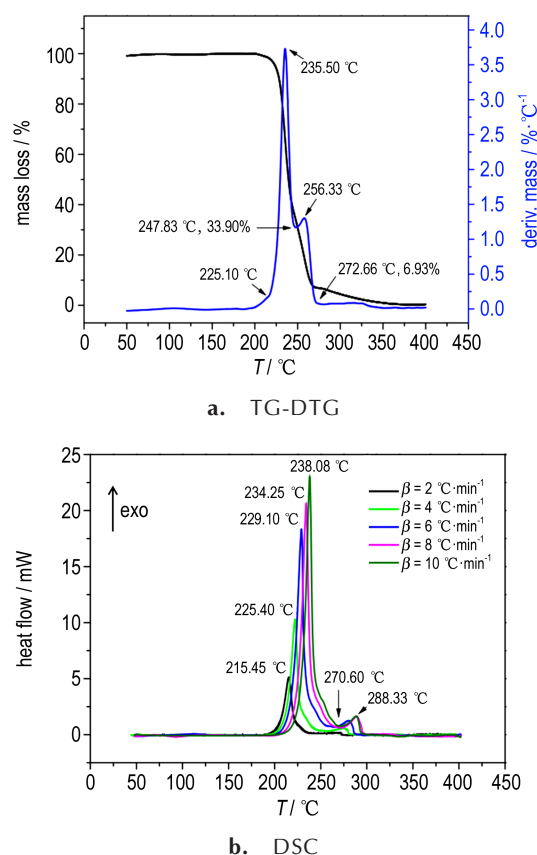
图2 TKX-50不同相的晶体结构^[21-22]Fig.2 The crystal structures of different phases of TKX-50^[21-22]

4 TKX-50的性能

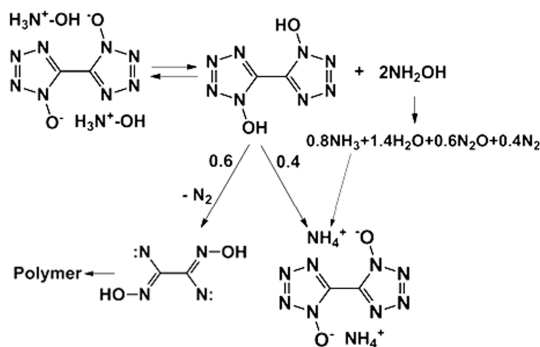
4.1 热力响应特性

EM的安全性与其热稳定性有着密切的联系。同其它重要的EM一样,TKX-50的热性能也受到了普遍的关注,人们采用DSC与热重分析(TGA)等实验热分析方法和基于密度泛函理论(DFT)、紧束缚近似方法(DFTB)和ReaxFF反应力场的分子动力学方法(MD)研究了TKX-50在常压、高压以及高温高压下的热性能,如图3所示^[23]。

常压下,TKX-50的热分解可以分为两个阶段(图3a);同时,同其它EM一样,升温速率越快,TKX-50的分解温度越高(图3b),文献报道的TKX-50的第一分解峰温位于210~250 °C^[23-27],而Lu等^[22]通过Raman光谱和TGA-DSC测量表明TKX-50在190 °C即发生分解。此

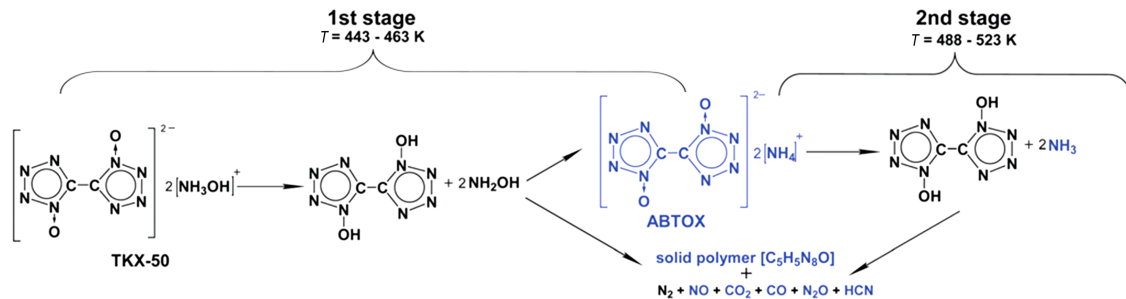
图3 TKX-50的热分析曲线^[23]Fig.3 Thermal analysis curves of TKX-50^[23]

外,人们对热解产物与反应机制进行了分析。Huang等^[28]通过热重-傅里叶红外光谱(TG-FTIR)和热重-差示扫描量热-质谱(TG-DSC-MS)分析,确定了产物为 N_2 、 H_2O 、 NH_3 、 NH_2 、 N_2O 和 NO 。Sinditskii等^[29]通过类似方法的测验与推测,认为TKX-50的初始反应路径为质子转移产生中性的 NH_2OH 和羟基联四唑(BOT),游离羟胺的分解是TKX-50热分解的关键过程,热分解机理如Scheme 1所示。 NH_2OH 分解产生 NH_3 、 H_2O 、 N_2O 和 N_2 ,而BOT的分解有两条路径:(1)直接分解产生 N_2 (2)与氨气结合生成更稳定的羟基联四唑铵盐(ABTOX),之

Scheme 1 Thermal decomposition mechanism of TKX-50^[29]

后ABTOX进一步分解,分解温度(290 °C)比TKX-50的分解温度高得多^[29]。但Sinditskii等的结论并非是基于直接的实验证据,而是通过采用经验的反应动力学模型拟合实验测量结果,并与固相 $2\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$ 和液相 $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 的反应动力学方程对比而推测得出的。Jia等^[30]采用X射线衍射(XRD)、TG-DSC和TG-FTIR方法也

确定了TKX-50的初始分解步骤为氢转移,第二阶段的热分解属于ABTOX。Niu等^[27]采用TG-IR-MS对热分解气态产物进行分析,除前述产物外,还发现了微量级产物HCNO和HCN。Muravyev等^[31]采用原位FTIR检测了热分解产物,认为游离BTO的分解是TKX-50热分解的关键过程(Scheme 2所示),这与Sinditskii等观点不同。



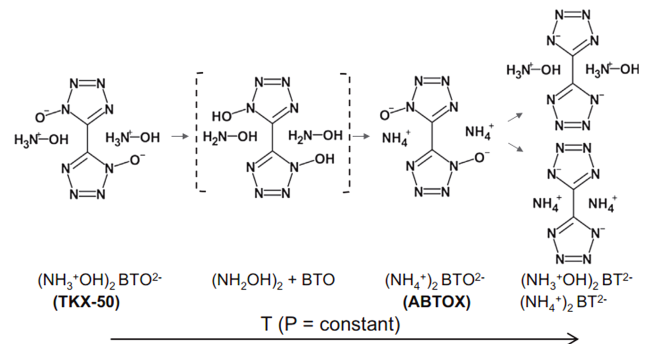
Scheme 2 Thermal decomposition mechanism of TKX-50 (The experimentally detected intermediates and products are marked in blue)^[31]

理论上,An等^[32]采用DFTB-MD对TKX-50在常压下的微观热分解过程进行了模拟,发现TKX-50初始分解路径为阴阳离子间的质子转移;质子转移会降低四唑环的裂解能垒,促进四唑环的破裂而产生 N_2 和 N_2O ,这与Sinditskii等的研究结果一致。然而由于DFTB-MD模拟采用了半经验的势函数,其可靠性还有待进一步确认。而Lu等^[33]通过Raman光谱,TGA-DSC和AIMD模拟确定了上述氢转移外,还发现了 NH_3OH^+ 间的氢转移,很好地揭示了羟胺盐热稳定性差的本质。此外,Lu等^[34]还发现TKX-50中还可以发生可逆氢转移,通过储存和释放化学能量来耗散外部机械刺激,可能是其低撞击感度的一个重要原因。

除常压下,人们也关注了TKX-50高压下的结构变化与热稳定性。Dreger等^[35]利用高压原位Raman光谱、金刚石压砧(DAC)和DFT计算证实了TKX-50高压下的结构变化的各向异性和良好的热稳定性,并认为在32~36 GPa的范围内发生了结构相变,但并未确定其新相的晶体结构。此外,Dreger等^[36]用高压同步加速器单晶XRD研究TKX-50的高压结构响应,证明了其高度各向异性的压缩性,并且比目前已知的高能晶体有更低的体积压缩率。另外,Dreger等^[37]通过拉曼光谱和光学图像研究了TKX-50在高温-高压下的相图,发现TKX-50在完全熔融/分解之前经历了热驱动化学转变为两个中间体的过程,压力显著增加转变温度,会抑制氢转移,因此TKX-50热稳定性在高压下显著增加。高压下等压加热,TKX-50转化的主要途径如Scheme 3所示。

此外,Lu等^[38]用DAC、高温原位Raman、TG-DSC

和AIMD研究了TKX-50的高压热稳定性,也发现了其热稳定性随着压强增加而提高的事实(如图4所示),这主要归结于随着压力的增加, $\text{H}^+\cdots\text{H}^+$ 长程静电排斥比HBs增强增加的更显著,抑制了H转移,从而提高了



Scheme 3 Reaction path of TKX-50 during isobaric heating^[37]

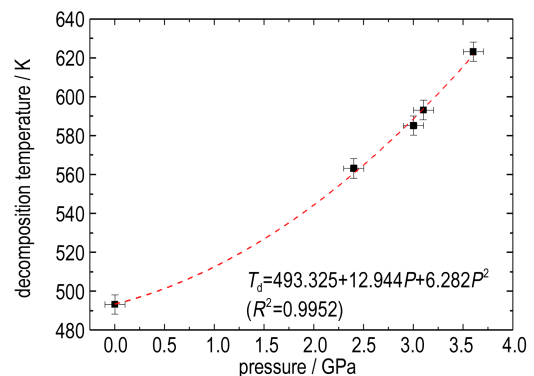


图4 TKX-50分解温度-压力关系图(虚线是从二阶多项式拟合获得的)^[38]

Fig. 4 Pressure-temperature dependence of the decomposition of TKX-50 (Dash line is obtained from the second order polynomial fitting)^[38]

TKX-50的热稳定性。这是一种完全不同于由中性分子组成的传统EM的热分解压力影响机制。由于TKX-50在机械撞击和冲击加载过程中都会受到压力的作用,因此这一压力影响机制可能是导致TKX-50低撞击感度和低冲击波感度的原因之一,这一压力对热分解的影响机制在EIS可能具有普适性。另外,An等^[39]采用经典力场MD方法模拟了TKX-50在冲击加载下的力学响应行为,认为TKX-50存在一定的冲击响应各向异性。

4.2 能量与安全性

能量与安全性是EM最为重要的两个性能指标。EM的能量由爆速、爆热或爆热来体现。如表1所示,与传统EM相比,TKX-50有更高的计算能量值(这有待于实验进一步确认)。而EM的安全性通常通过其感度

测试评估,EM的感度越低,其安全性越高^[4,40-43]。如表1所示,TKX-50的撞击感度为20 J,远低于RDX(7.5 J)、TNT(15 J)、HMX(7 J)和CL-20(4 J)。摩擦感度为120 N,也低于RDX(120 N)、HMX(112 N)与CL-20(48 N)。热稳定性对于实际使用中的任何爆炸物都很重要,TKX-50的热分解温度为221 °C,与RDX(210 °C)和CL-20(215 °C)相当。但是,如前所述,TKX-50可以在更低的温度下发生分解,其热稳定性比RDX和CL-20差,这对其应用是一个挑战。TKX-50具有0.1 J的静电火花感度,远高于人体可以产生的静电(25 mJ),可与RDX或HMX相媲美。总之,从已有的测试结果来看,TKX-50具有较高的安全性。此外,TKX-50基混合炸药也有较好的爆轰性和安全性^[44]。

表1 TKX-50与几种常见EM的性能比较^[4,40-43]

Table 1 Comparison in performances of TKX-50 and some common energetic materials^[4,40-43]

EMs	MF	ρ / g·cm ⁻³	D ^[4] / m·s ⁻¹	p ^[4] / GPa	T_E / K	ΔH_f / kJ·mol ⁻¹	Q / kJ·kg ⁻¹	T_d / °C	IS / J	FS / N	N / %	OB / %
TNT	C ₆ H ₅ N ₃ O ₆	1.648	7459	23.5	3663	-55.5	5258	290	15	353	18.5	-73.96
RDX	C ₃ H ₆ N ₆ O ₆	1.806	8983	38.0	4232	86.3	6190	210	7.5	120	37.8	-21.61
β -HMX	C ₄ H ₈ N ₈ O ₈	1.904	9221	41.5	4185	116.1	6185	279	7	112	37.8	-21.61
ϵ -CL-20	C ₆ H ₆ N ₁₂ O ₁₂	2.035	9455	46.7	4616	365.4	6406	215	4	48	38.3	-10.95
TKX-50	C ₂ H ₈ N ₁₀ O ₄	1.877	9698	42.4	3954	446.6	6025	221	20	120	59.3	-27.10

Note: MF is molecular formula; ρ is density at 298K; D is detonation velocity; p is detonation pressure; T_E is explosion temperature; ΔH_f is enthalpy of formation; Q is energy of explosion; T_d is decomposition temperature; IS is impact sensitivity; FS is friction sensitivity; N is nitrogen content; OB is oxygen balance.

4.3 相容性

相容性也是EM的重要性能,它反映某种EM在与其它材料相处时保持自身性质的能力。Huang等^[45]通过DSC研究了TKX-50与一些高能惰性材料的相容性,发现TKX-50与六硝基乙烷(HNE)、2,4-二硝基茴香醚(DNAN)具有很好的相容性,与HMX具有中等相容性,而与TNT、CL-20、RDX、铝粉(Al)等的相容性较差。

4.4 毒性

绿色环保、低毒性也是EM发展要求,常见的EM如TNT、RDX、HMX和CL-20等已被证实存在毒性,例如,长时间接触TNT会导致白内障,而RDX是一种可能的致癌物。Fischer等^[4]采用生物测定系统LUMIStox测定了TKX-50对水生生物的毒性,发现TKX-50的费氏弧菌发光的半最大效应浓度(EC₅₀值)为130 mg·L⁻¹,明显高于RDX的EC₅₀值(91 mg·L⁻¹),表明TKX-50对费氏弧菌的毒性明显低于RDX。

5 结论与展望

TKX-50易合成、能量高、机械感度低和毒性低,其TKX-50的组成及分子间相互作用不同于传统的CHNO EM,表现出性质也有所不同。虽然目前对TKX-50的研究已取得一些进展,但是仍存在许多问题有待解决。例如,TKX-50热安定性低于RDX,在受热至完全分解前会发生物理相变和化学变化;TKX-50与不少组分间相容性较差。这些可能是限制其应用的重要因素,其应用还需开展大量的工作。此外,对于包括TKX-50在内的EIS,由于其基本组成为极性强的阴阳离子,其热力响应机制与由中性分子组成的传统EM存在差别,因此,其释能和感度机制也将存在差异,这也有待于进一步研究。

EIS是当前EM研究的一个热点,其合成亦体现出组合化学的优势,尽管它们还未得到实际的大量应用,但其完全不同于传统EM的组成,必将引起许多新的科学问题,研究这些问题不仅为实现EIS从大量的科学研究向实际应用奠定基础,还将大大丰富EM的内涵。

参考文献:

- [1] GAO H, Shreeve J M. Azole-based energetic salts[J]. *Chemical Reviews*, 2011, 111(11): 7377-7436.
- [2] Chavez D E, Hiskey M A, Gilardi R D. 3,3'-Azobis(6-amino-1,2,4,5-tetrazine): A novel high-nitrogen energetic material[J]. *Angewandte Chemie*, 2000, 39(10): 1791-1793.
- [3] Hammerl A, Klapötke T M, Nöth H, et al. $[\text{N}_2\text{H}_5]^+[\text{N}_4\text{C}=\text{N}=\text{CN}_4]^-$: A new high-nitrogen high-energetic material[J]. *Inorganic Chemistry*, 2001, 40(14): 3570-3575.
- [4] Fischer N, Fischer D, Klapötke T M, et al. Pushing the limits of energetic materials-the synthesis and characterization of dihydroxylammonium 5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(38): 20418-20422.
- [5] Klapötke T M, Kurz M Q, Scharf R, et al. 5-(1H-tetrazolyl)-2-hydroxy-tetrazole: a selective 2N-monoxidation of bis(1H-tetrazole)[J]. *ChemPlusChem*, 2015, 80(1): 97-106.
- [6] Dippold A A, Klapötke T M. A study of dinitro-bis-1,2,4-triazole-1,1'-diol and derivatives: design of high-performance insensitive energetic materials by the introduction of N-oxides[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(26): 9931-9938.
- [7] Fischer D, Klapötke T M, Piercey D G, et al. Synthesis of 5-aminotetrazole-1N-oxide and its azo derivative: A key step in the development of new energetic materials[J]. *Chemistry: A European Journal*, 2013, 19(14): 4602-4613.
- [8] Wang R, Xu H, Guo Y, et al. Bis[3-(5-nitroimino-1,2,4-triazolate)]-based energetic salts: synthesis and promising properties of a new family of high-density insensitive materials[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(34): 11904-11905.
- [9] Zhang J, Mitchell L A, Parrish D A, et al. Enforced layer-by-layer stacking of energetic salts towards high-performance insensitive energetic materials[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(33): 10532-10533.
- [10] 赵廷兴, 田均均, 李磊, 等. 5,5'-联四唑-1,1'-二氧二羟胺(TKX-50) 50克量级制备放大工艺[J]. 含能材料, 2014, 22(6): 744-747. ZHAO Ting-xing, TIAN Jun-jun, LI Lei, et al. Up-sizing 50 grams-scale synthesis technology of dihydroxylammonium 5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate(TKX-50)[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2014, 22(6): 744-747.
- [11] 朱周朔, 姜振明, 王鹏程, 等. 5,5'-联四唑-1,1'-二氧二羟胺的合成及其性能[J]. 含能材料, 2014, 22(3): 332-336. ZHU Zhou-shuo, JIANG Zhen-ming, WANG Peng-cheng, et al. Synthesis and properties of dihydroxylammonium 5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2014, 22(3): 332-336.
- [12] 毕福强, 肖川, 许城, 等. 1,1'-二羟基-5,5'-联四唑二羟胺盐的合成与性能[J]. 含能材料, 2014, 22(2): 272-273. BI Fu-qiang, XIAO Chuan, XU Cheng, et al. Synthesis and properties of dihydroxylammonium 5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2014, 22(2): 272-273.
- [13] 居平文, 凌亦飞, 谷玉凡, 等. TKX-50合成方法改进[J]. 含能材料, 2015, 23(9): 887-891. JU Ping-wen, LING Yi-fei, GU Yu-fan, et al. Improved synthesis of TKX-50[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2015, 23(9): 887-891.
- [14] 郝彩丽, 赵子祯, 曹端林, 等. TKX-50的合成工艺研究[J]. 山西化工, 2016, 36(2): 25-28. HAO Cai-li, ZHAO Zi-zhen, CAO Duan-lin, et al. Synthesis techniques research of TKX-50[J]. *Shanxi Chemical Industry*, 2016, 36(2): 25-28.
- [15] Golenko Y D, Topchiy M A, Asachenko A F, et al. Optimization studies on synthesis of TKX-50[J]. *Chinese Journal of Chemistry*, 2017, 35(1): 98-102.
- [16] 米向超. 新型高能炸药TKX-50的结晶研究[D]. 太原: 中北大学, 2015. MI Xiang-chao. Research on the crystallization of the new high explosive TKX-50[D]. Taiyuan: North University of China, 2015.
- [17] 任晓婷, 张国涛, 何金选, 等. 1,1'-二羟基-5,5'-联四唑二羟胺盐的晶形计算及控制[J]. 火炸药学报, 2016, 39(2): 68-71. REN Xiao-ting, ZHANG Guo-tao, HE Jin-xuan, et al. Calculation and control of crystal morphology of dihydroxylammonium-5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate[J]. *Chinese Journal of Explosive & Propellants*, 2016, 39(2): 68-71.
- [18] 刘英哲, 毕福强, 来蔚鹏, 等. 5,5'-联四唑-1,1'-二氧二羟胺在不同生长条件下的晶体形貌预测[J]. 含能材料, 2018, 26(3): 210-217. LIU Ying-zhe, BI Fu-qiang, LAI Wei-peng, et al. Crystal morphology prediction of dihydroxylammonium 5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate under different growth conditions[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2018, 26(3): 210-217.
- [19] 许诚, 张敏, 赵娟, 等. 重结晶工艺对1,1'-二羟基-5,5'-联四唑二羟胺盐热性能和机械感度的影响[J]. 含能材料, 2017, 25(5): 409-412. XU Cheng, ZHANG Min, ZHAO Juan, et al. Influence of recrystallization process on the thermal properties and mechanical sensitivity of dihydroxylammonium 5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate (HATO) [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2017, 25(5): 409-412.
- [20] Meng L, Lu Z, Wei X, et al. Two-sided effects of strong hydrogen bonding on the stability of dihydroxylammonium 5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate (TKX-50) [J]. *Cryst Eng Comm*, 2016, 18(13): 2258-2267.
- [21] Lu Z, Xue X, Meng L, et al. Heat-induced solid-solid phase transformation of TKX-50[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121(15): 8262-8271.
- [22] Lu Z, Xue X, Zhang C. A theoretical prediction on the shear-induced phase transformation of TKX-50[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2017, 19(46): 31054-31062.
- [23] Fischer N, Klapötke T M, Mušanic S M, et al. TKX-50 (bisdihydroxylammonium 5,5'-bis(tetrazolate-1N-oxide)) [C]//New trends in research of energetic materials, Part II, Czech Republic, 2013, 566-577.
- [24] Huang H, Shi Y, Yang J. Thermal characterization of the promising energetic material TKX-50 [J]. *Journal of Thermal Analysis & Calorimetry*, 2015, 121(2): 705-709.
- [25] Xiao L, Zhao F, Luo Y, et al. Thermal behavior and safety of dihydroxylammonium 5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate[J]. *Journal of Thermal Analysis & Calorimetry*, 2016, 123(1): 653-657.
- [26] 王俊峰, 杨云峰, 张春园, 等. 5,5'-联四唑-1,1'-二氧二羟胺的热分解动力学[J]. 火炸药学报, 2015, 38(2): 42-45. WANG Jun-feng, YANG Yun-feng, ZHANG Chun-yuan, et al. Thermal decomposition reaction kinetics of dihydroxylammonium-5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2015, 38(2): 42-45.
- [27] Niu H, Chen S, Jin S, et al. Thermolysis, nonisothermal decomposition kinetics, calculated detonation velocity and safety assessment of dihydroxylammonium 5,5'-bistetrazole-1,1'-

- diolate[J]. *Journal of Thermal Analysis & Calorimetry*, 2016, 126(2): 473-480.
- [28] Huang H, Shi Y, Yang J. Thermal characterization of the promising energetic material TKX-50 [J]. *Journal of Thermal Analysis & Calorimetry*, 2015, 121(2): 705-709.
- [29] Sinditskii V P, Filatov S A, Kolesov V I, et al. Combustion behavior and physico-chemical properties of dihydroxylammonium 5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate (TKX-50)[J]. *Thermochimica Acta*, 2015, 614(1): 85-92.
- [30] Jia J, Liu Y, Huang S, et al. Crystal structure transformation and step-by-step thermal decomposition behavior of dihydroxylammonium 5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate[J]. *RSC Advances*, 2017, 7(77): 49105-49113.
- [31] Muravyev N V, Monogarov K A, Asachenko A F, et al. Pursuing reliable thermal analysis techniques for energetic materials: decomposition kinetics and thermal stability of dihydroxylammonium 5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate (TKX-50)[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2016, 19(1): 436-449.
- [32] An Q, Liu W, Goddard W A, et al. Initial steps of thermal decomposition of dihydroxylammonium 5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate crystals from quantum mechanics [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014, 118(46): 27175-27181.
- [33] Lu Z, Xiong Y, Xue X, et al. Unusual protonation of the hydroxylammonium cation leading to the low thermal stability of hydroxylammonium-based salts [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121(50): 27847-27885.
- [34] Lu Z, Zhang C. Reversibility of the hydrogen transfer in TKX-50 and its influence on impact sensitivity: an exceptional case from common energetic materials[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121(39): 21252-21261.
- [35] Dreger Z A, Tao Y, Averkiev B B, et al. High-pressure stability of energetic crystal of dihydroxylammonium 5,5'-Bistetrazole-1,1'-diolate; raman spectroscopy and DFT calculations [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2015, 119(22): 6836-6847.
- [36] Dreger Z A, Stash A I, Yu Z, et al. High-pressure structural response of an insensitive energetic crystal: dihydroxylammonium 5,5'-Bistetrazole-1,1'-diolate (TKX-50)[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121(10): 5761-5767.
- [37] Dreger Z A, Breshike C J, Gupta Y M. High pressure-high temperature phase diagram of an energetic crystal: dihydroxylammonium 5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate (TKX-50)[J]. *Chemical Physics Letters*, 2017, 679: 212-218.
- [38] Lu Z, Zeng Q, Xue X, et al. Does increasing pressure always accelerate the condensed material decay initiated through bimolecular reactions? A case of the thermal decomposition of TKX-50 at high pressures [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2017, 19(34): 23309-23317.
- [39] An Q, Cheng T, Goddard W A, et al. Anisotropic impact sensitivity and shock induced plasticity of TKX-50 (dihydroxylammonium 5,5'-bis(tetrazole)-1,1'-diolate) single crystals: from large-scale molecular dynamics simulations[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119(4): 2196-2207.
- [40] Meyer R, Köhler J, Homburg A. Explosives [M]. 5th Edn, Weinheim: Wiley-VCH, 2002.
- [41] Agrawal J P. High energy materials: propellants, explosives and pyrotechnics[M]. 1st edn, Weinheim: Wiley-VCH, 2010: 189.
- [42] Turcotte R, Vachon M, Kwok Q S M, et al. Thermal study of HNIW(CL-20)[J]. *Thermochimica Acta*, 2005, 433(1): 105-115.
- [43] Vrcelj R M, Sherwood J N, Kennedy A R, et al. Polymorphism in 2-4-6 trinitrotoluene [J]. *Crystal Growth & Design*, 2003, 3(6): 1027-1032.
- [44] 刘佳辉, 范桂娟, 卢校军, 等. TKX-50基混合炸药的爆轰及安全性能[J]. *含能材料*, 2019, 27(11): 902-907.
LIU Jia-hui, FAN Gui-juan, LU Xiao-jun, et al. Detonation and safety performance of TKX-50 base PBX[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2019, 27(11): 902-907.
- [45] Huang H, Shi Y, Yang J, et al. Compatibility study of dihydroxylammonium 5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate (TKX-50) with some energetic materials and inert materials[J]. *Journal of Energetic Materials*, 2015, 33(1): 66-72.

Review on Dihydroxylammonium 5,5'-Bistetrazole-1,1'-diolate (TKX-50)

XIONG Xiao-xue^{1,2}, XUE Xiang-gui¹, YANG Hai-jun², ZHANG Chao-yang¹

(1. Institute of Chemical Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621999, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China)

Abstract: Dihydroxylammonium 5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate (TKX-50), as a new energetic ionic salt, is currently attracting considerable attention. The latest progress of the researches on TKX-50 is reviewed in this article, covering molecular synthesis route, crystal structure and phase transition, thermomechanical response characteristic, detonation performance, safety, compatibility and toxicity. TKX-50 possesses an applicable potential due to its advantages of ready synthesis, high energy, low mechanical sensitivity and low toxicity. However, in contrast to the conventional CHNO energetic materials, because of the different composition and inter-particle interaction of TKX-50, it possesses different thermo-mechanical properties and related origins. It is noted that the unsatisfactory thermal stability and compatibility may be an important fact constraining its application; and the thermo-mechanical response mechanism and energy release mechanism of energetic ionic salts like TKX-50 are different from those of traditional energetic materials composed of neutral CHNO molecules. All these require further insights.

Key words: dihydroxylammonium 5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate (TKX-50); synthesis; crystal structure; thermo-mechanical response

CLC number: TJ55;O64

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2019059

(责编:高毅)