

文章编号: 1006-9941(2022)07-0673-08

## DAP-4/TKX-50 混合物的热分解机理

张坤, 冯博, 王晓峰, 尚宇, 席鹏, 潘文, 冯晓军

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

**摘要:** 为详细探究高氯酸铵基分子钙钛矿型含能材料( $\text{H}_2\text{dabco}$ )( $\text{NH}_4$ )( $\text{ClO}_4$ )<sub>3</sub>(DAP-4), /5, 5'-联四唑-1, 1'-二氧二羟铵(TKX-50)混合物的热分解特性(其中 $\text{H}_2\text{dabco}^{2+}$ 为1, 4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷-1, 4-二鎏离子), 采用差示扫描量热法-热重/质谱/傅里叶红外光谱联用技术对比分析了DAP-4、DAP-4/TKX-50混合物的热分解特性和气体产物, 利用固体原位红外技术对DAP-4、DAP-4/TKX-50混合物凝聚相特征基团随温度的变化进行了研究, 最后推测出了DAP-4/TKX-50混合物热分解机理。结果表明, DAP-4与TKX-50混合后, DAP-4对TKX-50的热分解影响较小, TKX-50热分解产生的热量使DAP-4可逆相吸热峰消失, 但几乎不影响其高温下的热分解; DAP-4/TKX-50混合物热质量损失分为2个阶段, 第一阶段质量损失为43.4%, 第二阶段质量损失为52.4%, 分解残渣剩余4.2%; DAP-4热分解产生的气体产物主要有 $\text{NH}_3$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{HNCO}$ 、 $\text{HCN}$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{HCl}$ 和 $\text{CO}_2$ , DAP-4/TKX-50混合物热分解产生的气体产物主要有 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NO}$ 、 $\text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{HCl}$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{HNCO}$ 、 $\text{HCN}$ 、 $\text{CO}$ 和 $\text{CO}_2$ 。DAP-4/TKX-50混合物的热分解机理为: TKX-50分子内发生氢离子可逆转移, 生成羟胺和1, 1'-二羟基-5, 5'联四唑(BTO); 羟胺在高温下再继续分解为小分子气体, BTO分解产生的碎片部分聚合成偶联产物; 最后, DAP-4离子键断裂, 笼状骨架瞬间坍塌, 强还原性和强氧化性气体组分在高温下发生剧烈氧化还原反应, 并释放大量热。

**关键词:** DAP-4/TKX-50混合物; DSC-TG/MS/FTIR; 气体产物; 热分解机理

中图分类号: TJ55; O65

文献标志码: A

DOI: 10.11943/CJEM2022064

### 1 引言

含能材料的能量密度、安全性与武器装备毁伤性能密切相关, 新型高能钝感化合物的研发是含能材料发展的主要目标之一, 也是火炸药发展的重点方向<sup>[1]</sup>。近年来, 在世界各国科研工作者的共同努力下, 含能材料经历了快速发展期, 并涌现出各种新型含能材料, 例如富氮化合物、含能离子盐、含能金属有机配合物、含能共晶、分子钙钛矿型含能材料等<sup>[2-4]</sup>。其中分子钙钛矿型含能材料因具有合成制备工艺简单、原料易得、绿色环保, 并且集高能量和高稳定性于一体等优势, 引起了科研工作者的广泛关注。2018年, 陈小明团队<sup>[5]</sup>采

用分子自组装法, 将低成本有机燃料组分( $\text{NH}_4^+$ 离子、1, 4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷-1, 4-二鎏离子( $\text{H}_2\text{dabco}^{2+}$ ))和高活性氧化剂组分( $\text{ClO}_4^-$ )在分子水平上自组装, 形成了具有分子钙钛矿拓扑结构的新型含能材料。对比发现, 高氯酸铵基分子钙钛矿型含能材料( $\text{H}_2\text{dabco}$ )[ $\text{NH}_4(\text{ClO}_4)_3$ ](DAP-4)的晶体密度为 $1.87 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , 理论爆速为 $9588 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ , 爆压为 $49.4 \text{ GPa}$ , 热分解温度更是高达 $383 \text{ }^\circ\text{C}$ , 综合性能优异。这种新型含能材料与传统含能材料相比, 结构和成分有很大不同, 不仅具有与环四亚甲基四硝胺(HMX)相媲美的高爆轰性能, 而且具有较高的热稳定性<sup>[6-8]</sup>。DAP-4自报道以来受到了科研人员的广泛关注和研究, Zhou等<sup>[9-12]</sup>研究了DAP-4的热分解行为、非等温分解反应动力学以及燃烧性能, 分析了DAP-4热分解产生的气体产物和能量释放效率, 得到了其高温下的稳定性并推测了其反应机理; 为进一步提升DAP-4的燃烧性能, Deng等<sup>[13]</sup>制备了DAP-4/石墨烯混合物, 燃烧试验结果表明功能化石墨烯有助于改善DAP-4的燃烧特性。另外, 通过添

收稿日期: 2022-03-07; 修回日期: 2022-04-23

网络出版日期: 2022-05-27

基金项目: 国家自然科学基金(U2141202)

作者简介: 张坤(1992-), 男, 博士研究生, 从事混合炸药技术研究。e-mail: zhangkun204@163.com

通信联系人: 王晓峰(1967-), 男, 博导, 研究员, 从事混合炸药技术研究。e-mail: wangxf\_204@163.com

引用本文: 张坤, 冯博, 王晓峰, 等. DAP-4/TKX-50混合物的热分解机理[J]. 含能材料, 2022, 30(7):673-680.

ZHANG Kun, FENG Bo, WANG Xiao-Feng, et al. Thermal Decomposition Mechanism of DAP-4/TKX-50 Mixtures[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2022, 30(7):673-680.

加金属复合物<sup>[14-15]</sup>、石墨烯<sup>[13]</sup>、金属掺杂石墨氮化碳<sup>[16]</sup>等催化剂组分能够提高 DAP-4 的热分解性能,显著降低了 DAP-4 的热分解温度和活化能,缩短了 DAP-4 的点火延迟时间。以上结果表明了 DAP-4 具有良好的性能,具有巨大的应用潜力。除此之外, DAP-4 的热分解研究对其生产、运输以及在火炸药、发射药、推进剂等方面的应用也具有重要参考意义。

然而,在实际应用研究过程中发现 DAP-4 的撞击感度为 23 J,摩擦感度为 36 N,高感度、低安全性限制了其应用<sup>[5]</sup>。因此,有必要研究降感材料对其热分解性能的影响,为其在应用研究过程中的相容性、热安全性、热爆炸等方面提供理论参考。5,5'-联四唑-1,1'-二氧二羟铵(TKX-50,又称 HATO)是一种新型富氮含能离子盐,其密度为  $1.88 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,实测爆速可达到  $9057 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ,并且机械感度和冲击波感度较低,安全性良好<sup>[17-20]</sup>。TKX-50 作为一种高能钝感材料常用来降低其他高感度含能材料(如环三亚甲基三硝胺(RDX)<sup>[21]</sup>、季戊四醇四硝酸酯(PETN)<sup>[22]</sup>、六硝基六氮杂异戊兹烷(CL-20)<sup>[23]</sup>等)的感度,并使其能量不减少。除此之外,TKX-50、DAP-4 都是近年来合成的新型含能离子盐的典型代表,因此,研究 TKX-50/DAP-4 混合物热分解性能对于未来离子盐型含能材料的研发应用具有重要参考意义。

本研究首先采用差示扫描量热法-热重/质谱/傅里叶红外光谱(DSC-TG/MS/FTIR)联用技术对比分析了 DAP-4、DAP-4/TKX-50 混合物的热分解特性和气体产物,然后利用固体原位红外技术(*in-situ* FTIR)对 DAP-4、DAP-4/TKX-50 混合物凝聚相特征基团随温度的变化进行了研究,最后基于 DAP-4 及 DAP-4/TKX-50 混合物热分解特性、热分解气体产物以及凝聚相基团随温度变化趋势,进一步推测了 DAP-4/TKX-50 混合物热分解机理。

## 2 实验部分

### 2.1 实验样品

DAP-4,白色粉末,纯度大于 99%,粒度为  $20 \mu\text{m}$  左右,由西安近代化学研究所制备,分子式为  $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_3\text{O}_{12}\text{Cl}_3$ ,分子结构如图 1;TKX-50,白色粉末,粒度为  $230 \mu\text{m}$  左右,由西安近代化学研究所制备。

### 2.2 实验

DAP-4/TKX-50 的混合:为防止取样过程造成不可抗力误差,保证待测试样 TKX-50/DAP-4 混合物中

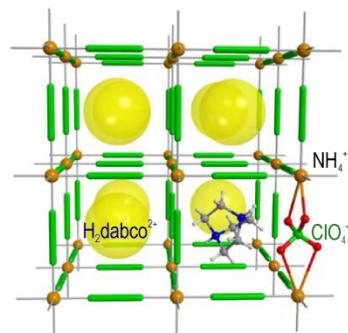


图 1 DAP-4 晶体结构

Fig.1 The crystal structure of DAP-4

组分比例的准确性,避免对实验结果造成影响,因此, DAP-4/TKX-50 混合物样品的制备是分别准确称量  $0.7 \text{ mg}$  DAP-4 和  $0.7 \text{ mg}$  TKX-50,放入待测器皿中,使用超细金属丝进行充分搅拌,使其混合均匀。

扫描电镜(SEM):日本日立公司 JSM-5800 扫描电镜,加速电压为  $20 \text{ kV}$ 。

热分析仪(TG-DSC):由德国耐驰公司制造,型号为 NETZSCH STA449F3。试样用量  $1.4 \text{ mg}$ ,坩埚为  $\text{Al}_2\text{O}_3$  坩埚,载气为氮气(流量  $25 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ );升温速率  $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ,测试温度范围为  $30\sim 600 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

红外光谱仪(FTIR):由美国 Nicolet 公司制造,型号为 Nicolet iS20,检测器为 DTGS,光谱范围:  $4000\sim 650 \text{ cm}^{-1}$ ;分辨率  $>0.09 \text{ cm}^{-1}$ ;吹扫气流量:  $25 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

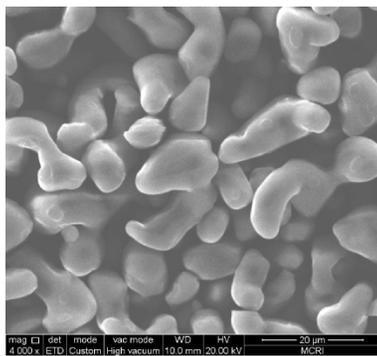
质谱仪(MS):由德国耐驰公司制造,型号为 QMS403,采用四级杆质谱仪,分辨率  $<0.5 \text{ amu}$ ,检测极限  $>1 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

凝聚相原位红外分析仪(*in-situ* IR):由美国 Thermo-Fisher 公司制造,型号为 NEXUS870,试样质量为  $1.4 \text{ mg}$ ,采用溴化钾(KBr)压片进行预处理。检测温度范围:  $25\sim 465 \text{ }^\circ\text{C}$ ,变温反应池升温速率为  $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ,数据采集速率为  $60 \text{ scans}\cdot\text{min}^{-1}$ ,红外光谱分辨率为  $4 \text{ cm}^{-1}$ ,图谱扫描次数为每张 8 次。

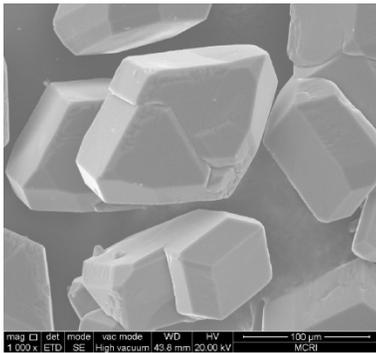
## 3 结果与讨论

### 3.1 扫描电镜分析

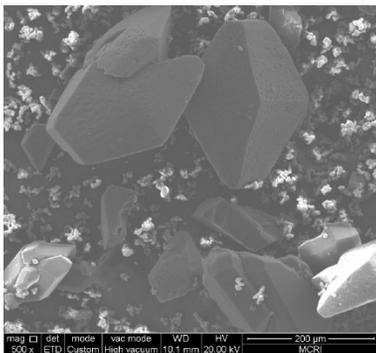
图 2 为 DAP-4、TKX-50 和 DAP-4/TKX-50 混合物的扫描电镜(SEM)图。由图 2a 可知, DAP-4 晶体呈现出弯曲的棒状结构,颗粒大小比较均一,堆积密实。图 2b 为 TKX-50 的晶体形貌,可以看出其晶体为类六面体结构,与 DAP-4 存在明显差异。图 2c 为 DAP-4 与 TKX-50 直接混合后的样品扫描电镜图,由于 DAP-4 与 TKX-50 在形貌和粒度上差异都比较大,可以直接看



a. DAP-4



b. TKX-50



c. DAP-4/TKX-50 mixtures

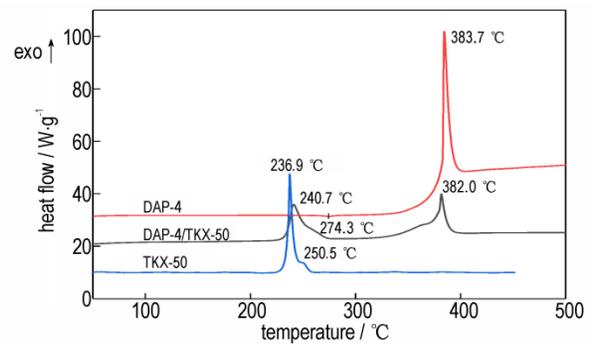
图2 DAP-4、TKX-50和DAP-4/TKX-50混合物的扫描电镜图

Fig.2 SEM of DAP-4, TKX-50 and DAP-4/TKX-50 mixtures

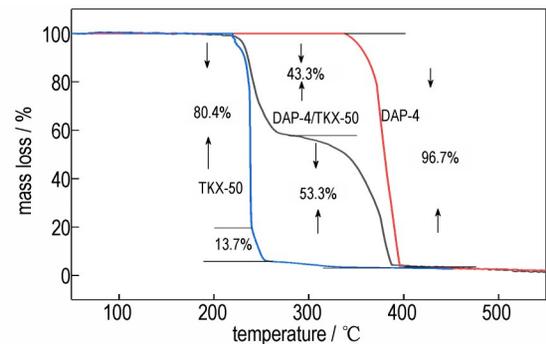
出二者的混合状态,仅有少量的DAP-4附着在TKX-50晶体上,DAP-4与TKX-50基本上是交替排列,没有出现明显的团聚现象,表明二者混合比较均匀。

### 3.2 DSC-TG 结果分析

为研究材料的表观分解特性及热质量损失过程,对DAP-4、TKX-50、DAP-4/TKX-50混合物进行了DSC-TG测试,结果如图3所示。由图3a可知,DAP-4在240.7℃有1个小的相变吸热峰,因为DAP-4由三乙烯二胺(dabco)与高氯酸铵(AP)等自组装而成,AP在244.5℃时由斜方晶系转变为立方晶系,因此这表明DAP-4在此吸热过程可能发生了轻微的转晶或相变;DAP-4在383.7℃有1个较高的尖锐分解峰,表明



a. DSC



b. TG

图3 DAP-4、TKX-50、DAP-4/TKX-50混合物的DSC和TG曲线

Fig.3 DSC and TG curves of DAP-4, TKX-50 and DAP-4/TKX-50 mixtures

了其热分解温度较高,并且一旦开始分解,迅速反应,放出大量热量。TKX-50具有2个连续的热分解峰,热分解峰温度分别为236.9℃和250.5℃。相比之下,DAP-4/TKX-50混合物主要有2个明显的热分解峰,低温分解峰温度为240.7℃,高温分解峰温度为382.0℃,这与TKX-50和DAP-4单质的热分解峰温度相对应;除此之外,可以发现二者混合之后DAP-4单质的相变吸热峰消失,这可能是TKX-50分解时产生的热量将此覆盖,没能在曲线上表现出来。由图3b可以发现,TKX-50具有连续的2个热质量损失阶段,质量损失率分别为80.4%和13.7%;DAP-4只有1个热质量损失过程,质量损失率高达96.7%;DAP-4/TKX-50混合物质量损失分为2个阶段,第一阶段质量损失为43.4%,第二阶段质量损失为52.4%,分解后的残渣剩余4.2%,根据单质的质量损失率推算出TKX-50和DAP-4混合物完全分解时的质量损失率应分别为47.0%和48.4%,分解残余4.6%,这表明了DAP-4和TKX-50混合后,DAP-4使TKX-50分解完全性略微降低,但总的分解完全性得到部分提高,总体来说,可以认为二者的热分解比较独立,相互之间存在影响,但影

响较小。以上 DSC 和 TG 结果表明了 DAP-4 与 TKX-50 混合后, TKX-50 热分解产生的热量能使 DAP-4 的相变吸热峰消失, 但几乎不改变其高温热分解, 稳定性不受影响, 并且 DAP-4 能使混合物分解完全率得到提高, 间接表明了 DAP-4 这种离子盐型分子钙钛矿型含能材料结构具有很强的稳定性且分解能产生较高热量。

### 3.3 气体产物分析

为研究材料的热分解气体产物, 对 DAP-4、DAP-4/TKX-50 混合物热分解过程中产生的气体进行了红外 (FTIR) 和质谱 (MS) 测试, 结果如图 4 所示。图 4a 为 DAP-4 随温度变化的三维原位红外谱图, 反映了具

有红外活性气体产物随温度变化趋势, 质谱代表的是气体产物离子碎片随温度变化趋势, 其峰高间接表示气体产物含量。图 4b 为 DAP-4 在 391 °C 时的实验结果, 基于文献 [24-25] 报道的特征气体红外峰可知, DAP-4 热分解产生具有红外活性的气体产物主要有  $\text{H}_2\text{O}$  ( $3721, 3536 \text{ cm}^{-1}$ )、 $\text{HCN}$  ( $3332, 3268, 712 \text{ cm}^{-1}$ )、 $\text{HCl}$  ( $2990 \text{ cm}^{-1}$ )、 $\text{CO}_2$  ( $2367, 2324, 672 \text{ cm}^{-1}$ )、 $\text{HNCO}$  ( $2253$ )、 $\text{CO}$  ( $2185, 2111 \text{ cm}^{-1}$ )。质谱图反映了逸出气随温度 (时间) 的变化情况, 由图 4c 可知, DAP-4 气体产物的质谱曲线在低温时没有峰出现, 350 °C 左右时,  $m/z=18$  的吸收峰首先出现, 接着是  $m/z=28, 44$  等其他产物吸收峰几乎同时出现, 热分解

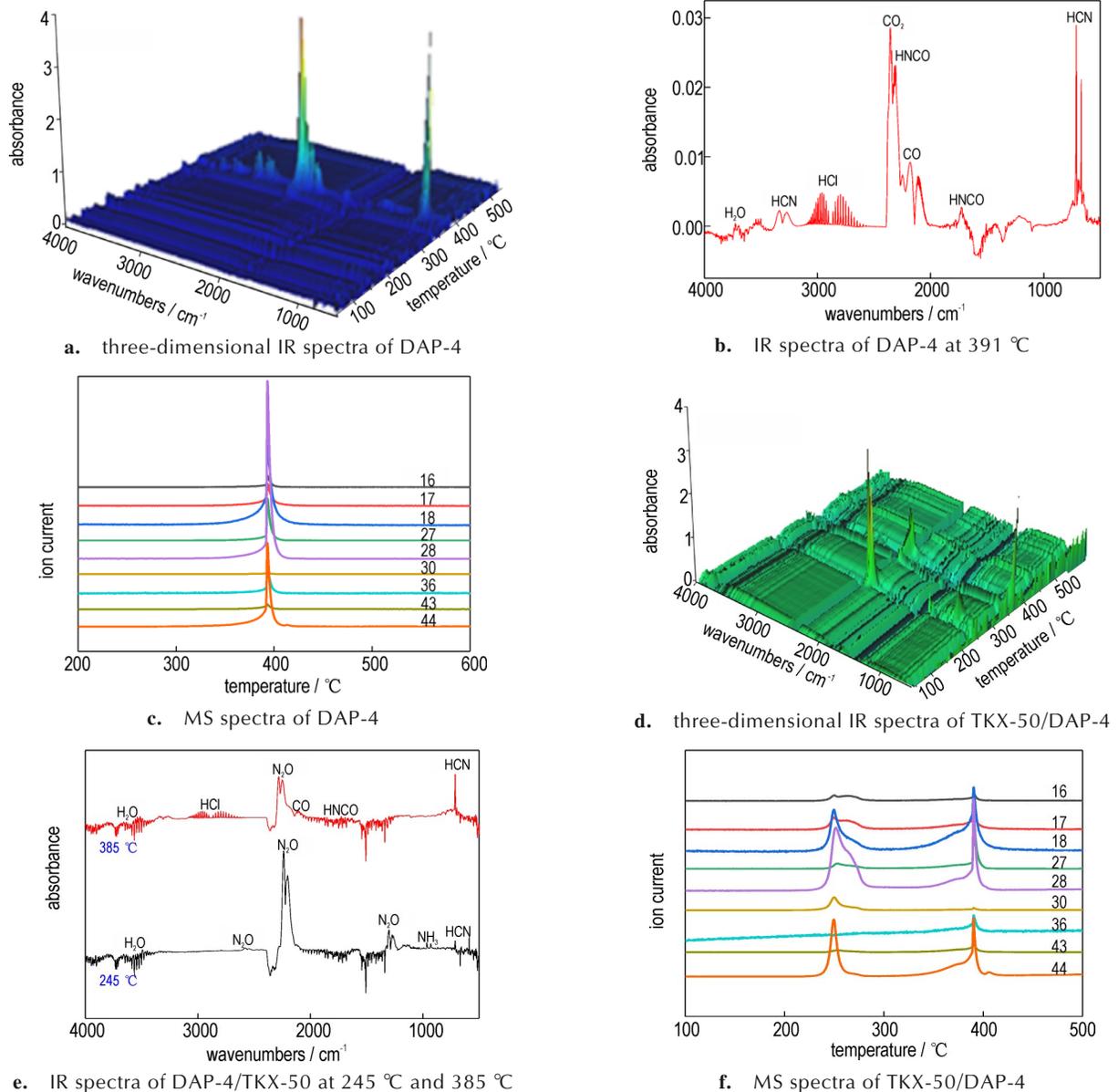


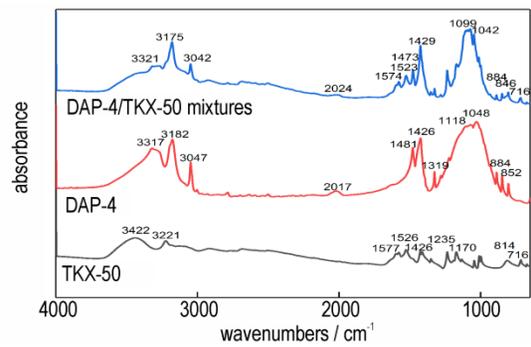
图 4 DAP-4、DAP-4/TKX-50 混合物热分解气体产物的红外光谱和质谱图

Fig.4 IR and MS spectra of the thermal decomposition gas products of DAP-4, DAP-4/TKX-50 mixtures

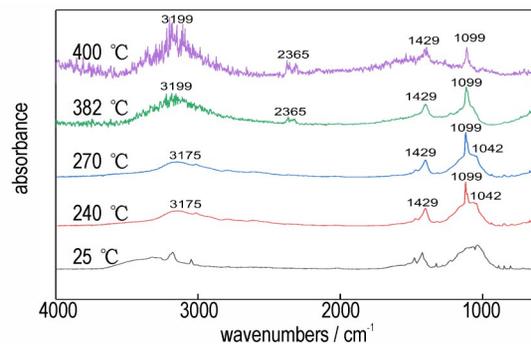
温度大约为 390 °C 时, 气体产物质谱吸收峰值达到最大, 分析产物碎片可知, DAP-4 热分解产生的气体主要有  $\text{NH}_3$  ( $m/z=16, 17$ )、 $\text{H}_2\text{O}$  ( $m/z=18$ )、 $\text{HCN}$  ( $m/z=27$ )、 $\text{N}_2/\text{CO}$  ( $m/z=28$ )、 $\text{NO}$  ( $m/z=30$ )、 $\text{HCl}$  ( $m/z=36$ )、 $\text{N}_2\text{O}/\text{CO}_2$  ( $m/z=44$ ), 又因为  $\text{N}_2\text{O}$  没有通过红外被检测出来, 所以  $m/z=44$  代表的主要是  $\text{CO}_2$ 。因此, DAP-4 热分解产生的气体产物主要有  $\text{NH}_3$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{HNCO}$ 、 $\text{HCN}$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{HCl}$ 、 $\text{CO}_2$ 。由图 4d~4e 可知, DAP-4/TKX-50 混合物的热分解具有 2 个阶段, 第一阶段产生的具有红外活性的气体产物主要有:  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{N}_2\text{O}$  ( $2581, 2237, 2201, 1303, 1272 \text{ cm}^{-1}$ )、 $\text{NH}_3$  ( $969 \text{ cm}^{-1}$ )、 $\text{HCN}$ ; 第二阶段主要有:  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{HCl}$ 、 $\text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{HNCO}$ 、 $\text{HCN}$ 。分析图 4f 可知, 第一阶段气体产物有:  $\text{NH}_3$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{HCN}$ 、 $\text{N}_2/\text{CO}$ 、 $\text{NO}$ 、 $\text{N}_2\text{O}$  或者  $\text{CO}_2$ ; 第二阶段气体产物有  $\text{NH}_3$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{HCN}$ 、 $\text{N}_2/\text{CO}$ 、 $\text{HCl}$ 、 $\text{N}_2\text{O}$  或者  $\text{CO}_2$ 。因为 TKX-50 单质热分解产生的气体产物主要有:  $\text{CO}_2$ 、 $\text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{HCN}$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{NO}$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ <sup>[26]</sup>, 因此, DAP-4/TKX-50 混合物热分解产生的气体产物主要有:  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NO}$ 、 $\text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{HCl}$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{HNCO}$ 、 $\text{HCN}$ 、 $\text{CO}$  和  $\text{CO}_2$ 。另外, 由气体产物随温度的变化情况可以发现, DAP-4/TKX-50 混合物第一阶段在 230 °C 左右时气体产物几乎同时出现, 245 °C 左右时达到峰值, 并且  $m/z=16, 17, 18, 28$  这 4 个峰持续时间较长, 280 °C 时才消失, 说明了  $\text{NH}_3$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{N}_2/\text{CO}$  在第一阶段持续生成; 随着温度升高, 第二阶段是  $m/z=18, 44$  ( $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{N}_2\text{O}/\text{CO}_2$ ) 先生成, 接着  $\text{CO}$  出现, 最后其他产物同时出现, 表明此时发生了氧化还原反应, 率先生成氧化性气体产物。以上结果表明, 在 TKX-50 加入后,  $\text{N}_2$ 、 $\text{NO}$ 、 $\text{N}_2\text{O}$  气体产物增加, 这是因为 DAP-4 含有强氧化性基团 ( $\text{ClO}_4^-$ ), 在高温分解时能够产生强氧化性气体, 而 TKX-50 是富氮类化合物 (氮含量高达 59.3%), 其分解产物在 DAP-4 分解产生的强氧化性气体产物作用下生成了部分氮氧化物。

### 3.4 凝聚相分析

为研究材料的凝聚相热分解特性, 对 DAP-4、DAP-4/TKX-50 混合物进行了原位红外 (*in-situ* FTIR) 测试, 结果如图 5 所示。不同基团红外吸收谱带频率不同, 图 5a 为三者的红外吸收光谱曲线, 分析并对比 3 条曲线可知, 3321、3175、3042  $\text{cm}^{-1}$  代表的是 TKX-50 的  $\text{NH}_3\text{OH}^+$  或者 DAP-4 中的  $\text{NH}_4^+$  振动产生的吸收峰, 2024  $\text{cm}^{-1}$  为 DAP-4 分子中  $\text{H}_2\text{dabco}^{2+}$  特征基团上的  $\text{CN}$  的吸收峰, 1574、1523  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰是 TKX-50 四唑环基团振动产生, 1429、1099  $\text{cm}^{-1}$  处的



a. *In-situ* FTIR spectra of DAP-4, TKX-50 and DAP-4/TKX-50 mixtures



b. *In-situ* FTIR spectra of DAP-4/TKX-50 mixtures at different temperature

图 5 DAP-4、TKX-50、DAP-4/TKX-50 混合物的红外光谱图

Fig. 5 *In-situ* FTIR spectra of DAP-4, TKX-50, DAP-4/TKX-50 mixtures

吸收峰为 DAP-4 中的高氯酸根 ( $\text{ClO}_4^-$ ) 基团, 1042、884、846  $\text{cm}^{-1}$  处是 DAP-4 中的  $\text{H}_2\text{dabco}^{2+}$  骨架振动产生的吸收峰, 1042  $\text{cm}^{-1}$  和 1099  $\text{cm}^{-1}$  吸收峰重合后表现为 1 个大宽峰, 716  $\text{cm}^{-1}$  出现的特征吸收为 TKX-50 中 C—C 键之间的伸缩振动。

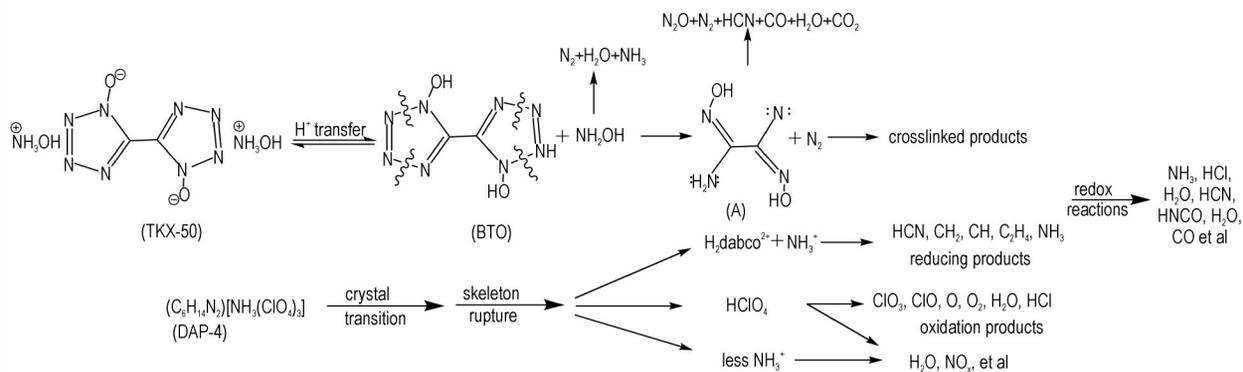
图 5b 为 DAP-4/TKX-50 混合物在不同温度下的凝聚相红外谱图。由图 5b 可知, 当温度为 240 °C 时, 3175  $\text{cm}^{-1}$  附近的吸收峰强度变弱, 1574、1523  $\text{cm}^{-1}$  等吸收峰消失, 结合图 3a 的 DSC 曲线可知, 此时 TKX-50 分子中的四唑环基团发生了断键分解, 另外 1042  $\text{cm}^{-1}$  处的峰形变窄, 表明了此时 DAP-4 分子中  $\text{H}_2\text{dabco}^{2+}$  的骨架振动发生了变化, 当温度升为 270 °C 时, 混合物的红外光谱并未发生明显改变, 说明此时 DAP-4 分子结构并未发生明显变化, 随着温度升高至 382 °C, 红外光谱曲线上 2365、1429、1099  $\text{cm}^{-1}$  处吸收峰比较明显且 1099  $\text{cm}^{-1}$  处峰形进一步变窄, 3199  $\text{cm}^{-1}$  处的峰强度表现出锯齿状, 其余吸收峰消失, 表明了此时 DAP-4 分子骨架断裂,  $\text{NH}_4^+$  分解成  $\text{NH}_3$  逸出,  $\text{H}_2\text{dabco}^{2+}$  也从“ $\text{NH}_4^+$  和  $\text{ClO}_4^-$  组成的笼状骨架结构”内释放出来, 与氧化性基团  $\text{ClO}_4^-$  发生氧化还

原反应产生气体,400 °C时,3199  $\text{cm}^{-1}$  锯齿状峰形表现更为明显,一方面可能是高温下仪器的波动造成干扰,另一方面可能是  $\text{NH}_3$  和  $\text{HCl}$  在逸出时反应生成少量  $\text{NH}_4\text{Cl}$  固体附着在检测窗口所导致。另外,2365  $\text{cm}^{-1}$  附近存在吸收峰是由  $\text{CN}^-$  伸缩振动导致,1429、1099  $\text{cm}^{-1}$  代表的是  $\text{ClO}_4^-$ ,可以推测是被  $\text{KBr}$  压片成型的 DAP-4/TKX-50 混合物样品在加热过程中部分  $\text{ClO}_4^-$  基团和  $\text{HCN}$  气体在  $\text{KBr}$  的作用下生成更稳定的  $\text{KClO}_4$  和  $\text{KCN}$  导致。以上凝聚相基团的原位红外结果表明了 TKX-50 热分解产生的热量对 DAP-4 分子中由无机盐组成的笼状骨架结构影响较小,也说明了这种笼状骨架结构是该类分子高稳定性的关键所在。

### 3.5 机理分析

基于 DAP-4/TKX-50 混合物 DSC-TG 曲线变化特征、气体产物以及凝聚相变化,推测其热分解机理如 Scheme 1 所示。由 Scheme 1 可知,DAP-4/TKX-50 的热分解机理可分为如下 2 个阶段,第一阶段是 TKX-50 发生热分解,随着温度升高,TKX-50 分子内  $\text{H}^+$  发生可逆转移<sup>[27]</sup>,生成羟胺和 1,1'-二羟基-5,5'-联四唑(BTO),随后羟胺进一步分解成  $\text{N}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_3$ ,接着 BTO 内的四唑环断裂生成共轭碎片(A)和  $\text{N}_2$ ,然后碎片在高温下大部分分解产生气体,小部分聚合成偶联产物<sup>[28]</sup>,这也与热质量损失率降低、凝聚相基团变化和气体产物结果相一致;第二阶段主要是 DAP-4 的热

分解过程,DAP-4 作为含能离子盐,其笼状骨架结构主要由  $\text{NH}_4^+$  和  $\text{ClO}_4^-$  之间的电荷作用形成离子键, $\text{H}_2\text{dabco}^{2+}$  存在其笼内;DAP-4 在 274 °C 时有 1 个相变吸热过程,这可能是其发生了晶体转变<sup>[29]</sup>,相对应的凝聚相基团吸收峰变窄也体现出这一点,但在 TKX-50 分解产生的热作用下使其吸热峰消失,DSC 曲线未表现出来;当温度继续升高,加热能量大于 DAP-4 无机离子键断裂能量时,笼状骨架瞬间坍塌,生成  $\text{NH}_4^+$  和氧化性气体  $\text{HClO}_4$ ,且少量  $\text{NH}_4^+$  与  $\text{HClO}_4$  反应生成了  $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{NO}_x$ ,放出少量热量,在 DSC 曲线上表现为一个略微凸起的“鼓包”,并与气体产物出现时间相一致,同时内部的  $\text{H}_2\text{dabco}^{2+}$  也被释放出来,高温下有机组分  $\text{H}_2\text{dabco}^{2+}$  的环形结构发生破碎,生成  $\text{HCN}$  气体和  $\text{C}_2\text{H}_4$ 、 $\text{CH}_2$ 、 $\text{CH}$  等具有强还原性的有机碎片, $\text{HClO}_4$  降解产生  $\text{ClO}_3$ 、 $\text{ClO}$ 、 $\text{O}\cdot$ 、 $\text{O}_2$  等具有强氧化性碎片组分,强还原性和强氧化性碎片组分在高温下发生剧烈氧化还原反应,释放大量的热。根据第二阶段热质量损失率较高可以推测,此过程的高温高氧化性气体也会氧化 TKX-50 分解残余的偶联产物,最终生成  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{HCl}$ 、 $\text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{HNCO}$ 、 $\text{HCN}$  等。因此,根据所推测的机理可知,TKX-50 对 DAP-4 的热分解影响较小,而 DAP-4 分解释放的大量热量将使 TKX-50 分解更彻底。并且,此热分解机理将对 DAP-4/TKX-50 混合物在火炸药中的应用、安全防护、反应控制等提供理论指导。



Scheme 1 Proposed thermal decomposition mechanism of DAP-4/TKX-50 mixtures

## 4 结论

(1) DAP-4 与 TKX-50 混合后,TKX-50 的热分解峰能使 DAP-4 的相变吸热峰消失,但对其高温热分解过程几乎没有影响,其热质量损失分为 2 个阶段,第一阶段质量损失为 43.4%,第二阶段质量损失为 52.4%,分解后的残渣剩余为 4.2%。

(2) DAP-4 热分解产生的气体产物主要有  $\text{NH}_3$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{HNCO}$ 、 $\text{HCN}$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{HCl}$  和  $\text{CO}_2$ ,DAP-4/TKX-50 混合物的热分解气体产物有  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NO}$ 、 $\text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{HCl}$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{HNCO}$ 、 $\text{HCN}$ 、 $\text{CO}$  和  $\text{CO}_2$ 。

(3) DAP-4/TKX-50 的热分解机理为:首先 TKX-50 分子内  $\text{H}^+$  发生可逆转移,生成羟胺和 BTO,然后羟胺在高温下继续分解为小分子气体,BTO 分解产生的碎片部分聚合成偶联产物,最后 DAP-4 离子键断裂,笼

状骨架瞬间坍塌,强还原性和强氧化性碎片组分发生剧烈氧化还原反应,并释放大量的热,同时高温高氧化性气体也会氧化残余的偶联产物,使得TKX-50分解更彻底。

#### 参考文献:

- [1] 王晓峰. 军用混合炸药的发展趋势[J]. 火炸药学报, 2011, 34(4): 1-4.  
WANG Xiao-Feng. Developmental trends in military composite explosive[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2011, 34(4):1-1867.
- [2] ZHANG Chong, SUN Cheng-guo S, HU Bing-cheng, et al. Synthesis and characterization of the pentazolate anion cyclo-N<sup>5-</sup> in (N<sub>5</sub>)<sub>6</sub>(H<sub>3</sub>O)<sub>3</sub>(NH<sub>4</sub>)<sub>4</sub>Cl[J]. *Science*, 2017, 355(6323):374-376.
- [3] ZHANG Jia-heng, 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, 137:10532-10535.
- [4] ZHANG Wei-Xiong, CHEN Shao-Li, SHANG Yu, et al. Molecular perovskites as a new platform for designing advanced multi-component energetic crystals [J]. *Energetic Materials Frontiers*, 2020, 1(3-4): 123-135.
- [5] CHEN Shao-Li, YANG Zi-Run, WANG Bin-Jie, et al. Molecular perovskite high-energetic materials[J]. *Science China Materials*, 2018, 61(8):1123-1128.
- [6] CHEN Shao-Li, SHANG Yu, HE Chun-ting, et al. Optimizing the oxygen balance by changing the A-site cations in molecular perovskite high-energetic materials [J]. *CrystEngComm*, 2018, 20:1-11.
- [7] SHANG Yu, HUANG Rui-kang, CHEN Shao-Li, et al. Metal-free molecular perovskite high-energetic materials [J]. *Crystal Growth and Design*, 2020, 20(3):1891-1897.
- [8] SHANG Yu, YU Zhi-hong, HUANG Rui-kang, et al. Metal-free hexagonal perovskite high-energetic materials with NH<sub>3</sub>OH<sup>+</sup>/NH<sub>2</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup> as B-site cations [J]. *Engineering*, 2020, 6: 1013-1018.
- [9] ZHOU Jing, DING Li, ZHAO Feng-qi, et al. Thermal studies of novel molecular perovskite energetic material (C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>) [N][J]. *Chinese Chemical Letters*, 2020, 31(2): 554-558.
- [10] ZHAI Peng-fei, SHI Cheng-ying, ZHAO Sheng-xiang, et al. Thermal decomposition of ammonium perchlorate-based molecular perovskite from TG-DSC-FTIR-MS and ab initio molecular dynamics[J]. *RSC Advances*, 2021, 11:16388-16395.
- [11] 李昊旻,曹雄,王保民,等. 球磨法制备高氯酸铵基分子钙钛矿微纳颗粒及安全性能分析[J]. 含能材料, 2020, 28(3):203-207.  
LI Hao-min, CAO Xiong, WANG Bao-min, et al. Preparation and safety performances of ammonium perchlorate-based molecular perovskite micro/nano particles by ball milling[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2020, 28(3):203-207.
- [12] DENG Peng, WANG Hui-xin, YANG Xin-bo, et al. Thermal decomposition and combustion performance of high-energy ammonium perchlorate-based molecular perovskite[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 827:154257.
- [13] LIU Yang, HU Li-shuang, GONG Shi-da, et al. Study of ammonium perchlorate-based molecular perovskite (H<sub>2</sub>DABCO [NH<sub>4</sub>(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]/graphene energetic composite with insensitive performance[J]. *Central European Journal of Energetic Materials*, 2020, 17(3):451-469.
- [14] HAN Ke-hua, ZHANG Xi-ming, DENG Peng, et al. Study of the thermal catalysis decomposition of ammonium perchlorate-based molecular perovskite with titanium carbide MXene[J]. *Vacuum*, 2020, 180: 109572.
- [15] LI Xiao-xia, HU Li-shuang, CAO Xiong, et al. Ammonium perchlorate-based molecular perovskite energetic materials: preparation, characterization, and thermal catalysis performance with MoS<sub>2</sub>[J]. *Journal of Energetic Materials*, 2020, 38(2):1-8.
- [16] ZHU Shuai-da, CAO Xiong, CAO Xiao-qing, et al. Metal-doped (Fe, Nd, Ce, Zr, U) graphitic carbon nitride catalysts enhance thermal decomposition of ammonium perchlorate-based molecular perovskite[J]. *Materials & Design*, 2021, 199: 109426.
- [17] FISCHER N, FISCHER D, KLAPÖKE 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.
- [18] XING Xiao-ling, ZHAO Sheng-xiang, ZHANG Wei-peng, et al. The detonation properties research on TKX-50 in high explosives [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2019, 44(4): 408-412.
- [19] 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 Based PBX[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2019, 27(11): 902-907.
- [20] 王浩, 高杰, 陶俊, 等. DNTF/HATO混合体系安全性及分子动力学模拟[J]. 含能材料, 2019, 27(11): 897-901.  
WANG Hao, GAO Jie, TAO Jun, et al. Safety performances and molecular dynamics simulation of DNTF/HATO [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2019, 27(11): 897-901.
- [21] XIONG Shu-lin, CHEN Shu-sen, JIN Shao-hua. Molecular dynamic simulations on TKX-50/RDX cocrystal[J]. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, 2017, 74: 171-176.
- [22] XIAO Lei, GUO Shuang-feng, SU Hong-ping, et al. Preparation and characteristics of a novel PETN/TKX-50 co-crystal by a solvent/non-solvent method [J]. *RSC Advances*, 2019, 9(16): 9204-9210.
- [23] 屈晨曦, 葛忠学, 张敏, 等. CL-20/HATO复合物的制备、表征及性能[J]. 含能材料, 2018, 26(10): 850-855.  
QU Chen-xi, GE Zhong-xue, ZHANG Min, et al. Preparation, characterization and properties of CL-20/HATO composite [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2018, 26(10): 850-855.
- [24] SHIMANOUCI T, MATSUURA H, OGAWA Y, et al. Tables of molecular vibrational frequencies part 10 [J]. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 2009, 9(4): 1149-1254.
- [25] OYUMI Y, BRILL T B. Thermal decomposition of energetic materials 3. a high-rate, in situ, FTIR study of the thermolysis of RDX and HMX with pressure and heating rate as variables[J]. *Combustion & Flame*, 1985, 62(3):213-224.
- [26] 张坤, 陶俊, 王晓峰, 等. AP对HATO热分解影响的机制[J]. 含

能材料, 2019, 27(11): 908-914.

ZHANG Kun, TAO Jun, WANG Xiao-feng, et al. Effect of AP on the thermal decomposition mechanism of HATO [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2019, 27(11): 908-914.

- [27] 张坤, 陶俊, 冯晓军, 等. HATO 及其特征基团的热分解特性[J]. 火炸药学报, 2020, 43(5): 510-515.

ZHANG Kun, TAO Jun, FENG Xiao-jun, et al. Thermal decomposition characteristics of HATO and its characteristic groups[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2020,

43(5): 510-515.

- [28] LU Zhi-peng, ZHANG Chao-yang. 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.

- [29] SHANG Yu, SUN Lin-ying, YE Zi-ming, et al. Phase transition and thermal expansion of molecular perovskite energetic crystal  $(C_6N_2H_{14})(NH_4)(ClO_4)_3$  (DAP-4) [J]. *Fire Phys Chem*, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.fpc.2022.01.002>

## Thermal Decomposition Mechanism of DAP-4/TKX-50 Mixtures

ZHANG Kun, FENG Bo, WANG Xiao-Feng, SHANG Yu, XI Peng, PAN Wen, FENG Xiao-jun

(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

**Abstract:** To explore the detailed thermal decomposition properties of the mixture system consists of ammonium perchlorate-based molecular perovskite energetic material  $(H_2dabco)(NH_4)(ClO_4)_3$  (DAP-4, where  $H_2dabco^{2+}$  refers to 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane-1,4-dianiumion) and dihydroxylammonium 5,5'-bitetrazole-1,1'-diolate (TKX-50), the thermal decomposition characteristics and gas products of DAP-4 and DAP-4/TKX-50 mixtures were comparatively analyzed by using differential scanning calorimetry-thermogravimetry/mass spectrometry/fourier infrared spectroscopy; meanwhile, the changes of characteristic groups in the condensed phase of DAP-4 and DAP-4/TKX-50 mixtures with temperature were investigated by *in-situ* FT-IR. Based on the explorations the thermal decomposition mechanism of DAP-4/TKX-50 mixture was proposed. The results showed that after mixing DAP-4 with TKX-50, DAP-4 had little effect on the thermal decomposition of TKX-50, while the heat generated by the thermal decomposition of TKX-50 made the reversible phase transition endothermic peak of DAP-4 disappeared, but hardly affected DAP-4's thermal decomposition at high temperature. The thermal mass loss of DAP-4/TKX-50 mixture was divided into two stages. The mass loss of the first stage was 43.4% and the mass loss of the second stage was 52.4%, leaving 4.2% of the decomposition residue. The main gas products produced by thermal decomposition of DAP-4 and DAP-4/TKX-50 mixture were  $NH_3/H_2O/HNCO/HCN/CO/HCl/CO_2$  and  $H_2O/NO/N_2O/HCl/NH_3/N_2/HNCO/HCN/CO/CO_2$ , respectively. The thermal decomposition mechanism of the DAP-4/TKX-50 mixture was proposed as follows: the reversible transfer of hydrogen ions occurs first in the molecule of TKX-50 to generate hydroxylamine and 1,1'-dihydroxy-5,5'-bitetrazole (BTO), then hydroxylamine decomposed into small molecular gases at high temperature while the fragments generated by BTO decomposition partially polymerized into coupling products. Finally, the ionic bond of DAP-4 was broken, leading to instantaneous collapse of the cage-like skeleton. The strongly reducing and strongly oxidizing gas components underwent violent redox reactions at high temperatures and release a large amount of heat.

**Key words:** DAP-4/TKX-50 mixtures; DSC-TG/MS/FTIR; gas products; thermal decomposition mechanism

**CLC number:** TJ55;O65

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/CJEM2022064

(责编:王馨逸)