

文章编号:1006-9941(2022)07-0666-07

乙炔银-硝酸银的热分解特性

徐海斌¹,徐畅¹,魏欣¹,万冲²,徐抗震²

(1.西北核技术研究所,陕西西安710024;2.西北大学化工学院,陕西西安710069)

摘要: 为了促进光敏炸药乙炔银-硝酸银配合物($\text{Ag}_2\text{C}_2\cdot\text{AgNO}_3$)的稳定生产和应用,采用X射线粉末衍射仪、傅里叶红外光谱仪、扫描电镜、差示扫描量热仪和热重-质谱-红外三联用技术等对其结构形貌和热分解特性进行了研究。结果表明,制备的 $\text{Ag}_2\text{C}_2\cdot\text{AgNO}_3$ 呈纳米球状,粒径在400~500 nm之间; $\text{Ag}_2\text{C}_2\cdot\text{AgNO}_3$ 只有1个放热分解过程,10.0 $^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温速率下分解峰温为234.9 $^\circ\text{C}$,分解过程失重率为8.72%,放热量高达1449 $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$,分解过程的表现活化能和指前因子分别为108.9 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $10^{8.94}\text{ s}^{-1}$; $\text{Ag}_2\text{C}_2\cdot\text{AgNO}_3$ 的气相分解产物为 NO 、 NO_2 和 CO_2 。

关键词: 乙炔银-硝酸银;TG-MS-FTIR;热分解;表现活化能;气体产物

中图分类号: Tj55; O64

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2022078

1 引言

乙炔银-硝酸银($\text{Ag}_2\text{C}_2\cdot\text{AgNO}_3$)是乙炔银和硝酸银形成的共晶配合物,不溶于水、乙醇、乙醚、丙酮等溶剂^[1-2]。 $\text{Ag}_2\text{C}_2\cdot\text{AgNO}_3$ 合成方法简单、原料易得、成本低,可以在丙酮等溶剂中长期安全保存。喷涂后干燥的 $\text{Ag}_2\text{C}_2\cdot\text{AgNO}_3$ 是一种爆速相对较高、密度小且较敏感的光敏炸药^[3],可批量生产。作为一种对光比较敏感的起爆药^[4-6],研究人员对其开展了研究工作^[7-13]。Nevill和Hoese等^[14]通过向浓 HNO_3 、 AgNO_3 和 H_2O 的混合溶液通入乙炔气体实现了 $\text{Ag}_2\text{C}_2\cdot\text{AgNO}_3$ 的系统制备, $\text{Ag}_2\text{C}_2\cdot\text{AgNO}_3$ 也可以通过 CaC_2 和 AgNO_3 溶液反应,或将 Ag_2C_2 加入到 AgNO_3 的 HNO_3 溶液中进行制备^[1]。研究发现 $\text{Ag}_2\text{C}_2\cdot\text{AgNO}_3$ 比 Ag_2C_2 钝感,强光照射下会发生剧烈分解,生成适量气体并释放大量能量,作为光敏炸药体现出很高的应用价值^[2]。

本课题组之前对其制备方法、安全特性以及光起爆特性等进行了相应研究^[1-3]。但是对于 $\text{Ag}_2\text{C}_2\cdot\text{AgNO}_3$

的热分解特性,目前国内外均未见报道。为此,本研究根据文献报道方法制备了 $\text{Ag}_2\text{C}_2\cdot\text{AgNO}_3$,对其结构形貌进行了表征,采用差示扫描量热仪(DSC)和热重分析仪(TG)研究了它的热分解规律,得到了热分解参数以及动力学方程,并通过热重-质谱-红外三联用技术(TG-MS-FTIR)对 $\text{Ag}_2\text{C}_2\cdot\text{AgNO}_3$ 的气相产物进行了定性分析,为其应用提供理论支撑。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

试剂:硝酸银、丙酮、乙腈,分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;乙炔气体,纯度>99.5%,西安市越峰天易气体有限公司。

仪器:X射线粉末衍射仪(XRD:日本理学);傅里叶红外光谱仪(FT-IR:日本岛津);场发射扫描电镜(SEM:德国卡尔蔡司);热重分析仪(TG:美国TA);热重-质谱-红外联用仪(TG-MS-FT-IR:德国耐驰 STA449F3、德国耐驰 QMS403C和德国布鲁克 70vFT-IR)。

2.2 $\text{Ag}_2\text{C}_2\cdot\text{AgNO}_3$ 制备

根据文献的方法^[1,3],优化合成工艺,改变晶体形状并进行球形化处理。具体制备方法为:将 AgNO_3 (25 g)溶于乙腈(100 mL)中并搅拌;通入乙炔气体(流速为:200 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$)20 min,再继续搅拌10 min,

收稿日期:2022-04-08;修回日期:2022-04-29

网络出版日期:2022-06-06

作者简介:徐海斌(1980-),男,博士,副研究员,主要从事炸药应用与爆轰机理研究。e-mail: xuhaibin@nint.ac.cn

通信联系人:徐海斌(1980-),男,博士,副研究员,主要从事炸药应用与爆轰机理研究。e-mail: xuhaibin@nint.ac.cn

引用本文:徐海斌,徐畅,魏欣,等.乙炔银-硝酸银的热分解特性[J].含能材料,2022,30(7):666-672.

XU Hai-bin, XU Chang, WEI Xin, et al. Thermal Decomposition Characteristics of Silver Acetylide-Silver Nitrate ($\text{Ag}_2\text{C}_2\cdot\text{AgNO}_3$)[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2022, 30(7):666-672.

生成大量白色沉淀,倒去上清液并用丙酮反复清洗白色沉淀,直到清洗液 pH 值约为 6,最后将白色沉淀在真空烘箱中烘干,得到样品 $\text{Ag}_2\text{C}_2 \cdot \text{AgNO}_3$,反应过程为: $3\text{AgNO}_3 + \text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{Ag}_2\text{C}_2 \cdot \text{AgNO}_3 + 2\text{HNO}_3$ 。

3 结果与讨论

3.1 表征分析

对所制备的 $\text{Ag}_2\text{C}_2 \cdot \text{AgNO}_3$ 样品进行 XRD 和 FT-IR 表征,结果如图 1 所示。由图 1a 可知,其衍射峰与

$\text{Ag}_2\text{C}_2 \cdot \text{AgNO}_3$ 的标准卡片 JCPD#03-0692 中的结果完全一致;由图 1b 可知,其 $2500 \sim 2000 \text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰对应 $\text{C} \equiv \text{C}$ 炔键的典型吸收峰, 1385 cm^{-1} 和 840 cm^{-1} 分别对应 NO_3^- 的反对称伸缩振动峰和振动峰,这与文献[3]报道的红外结果一致。 $\text{Ag}_2\text{C}_2 \cdot \text{AgNO}_3$ 样品的 SEM 结果如图 2 所示,由图 2 可知,在不同放大倍数(3 k, 10 k 和 20 k)下可以清楚地看到制备的 $\text{Ag}_2\text{C}_2 \cdot \text{AgNO}_3$ 呈纳米球状,直径为 $400 \sim 500 \text{ nm}$,并有少量细小的花状 $\text{Ag}_2\text{C}_2 \cdot \text{AgNO}_3$ 。

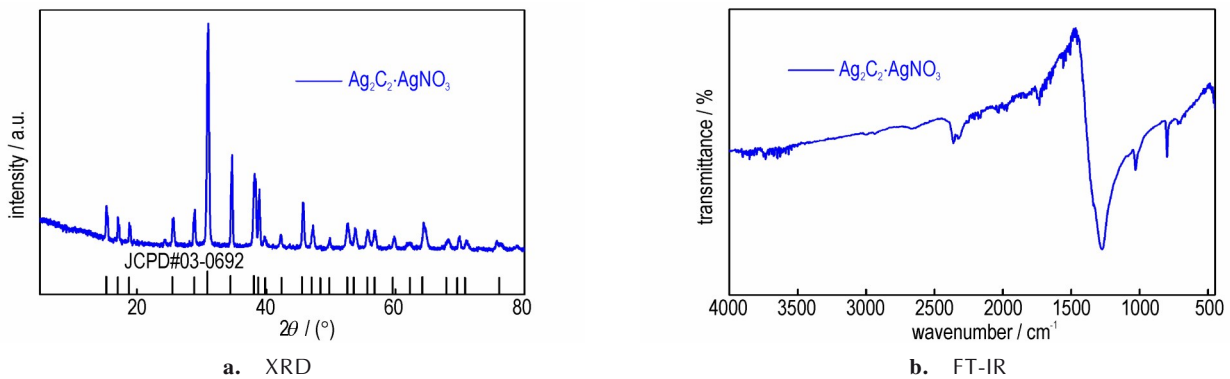


图 1 $\text{Ag}_2\text{C}_2 \cdot \text{AgNO}_3$ 的 XRD 图和 FT-IR 图

Fig.1 XRD and FT-IR pattern of $\text{Ag}_2\text{C}_2 \cdot \text{AgNO}_3$

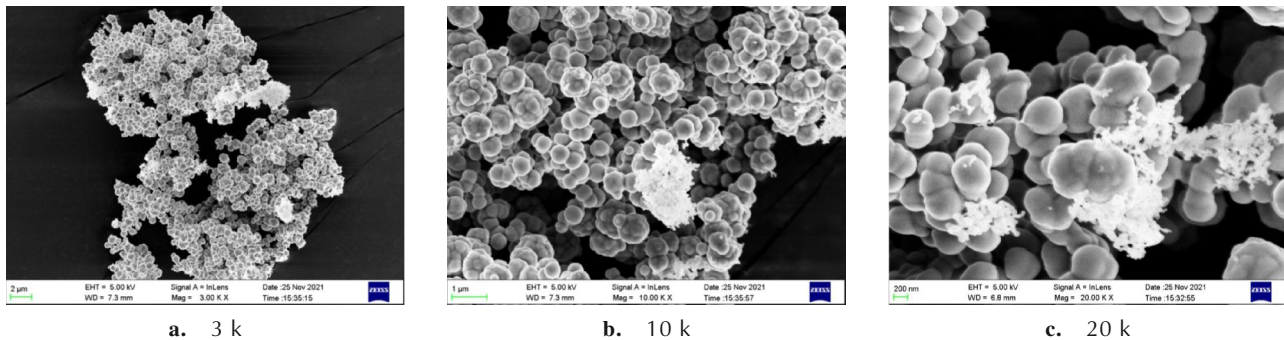


图 2 $\text{Ag}_2\text{C}_2 \cdot \text{AgNO}_3$ 在不同放大倍数下的 SEM 图

Fig.2 SEM images of $\text{Ag}_2\text{C}_2 \cdot \text{AgNO}_3$ at different magnifications

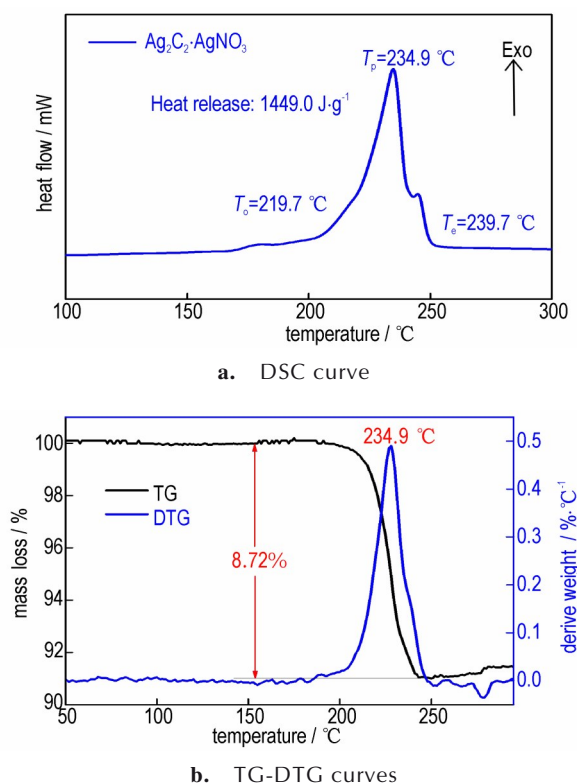
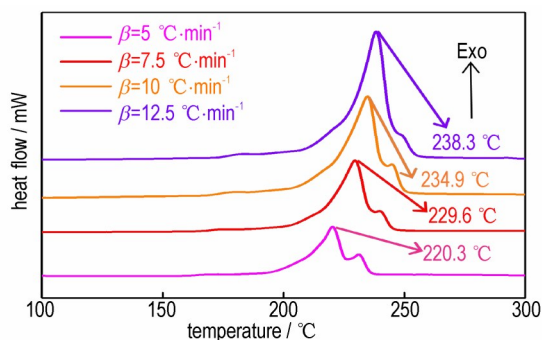
3.2 $\text{Ag}_2\text{C}_2 \cdot \text{AgNO}_3$ 热分解行为

热分解行为是研究、评价含能材料的一个重要参数^[15-19]。在 N_2 气氛、 $10.0 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温速率条件下,对样品 $\text{Ag}_2\text{C}_2 \cdot \text{AgNO}_3$ 进行 DSC 和 TG 测试,结果如图 3 所示。由图 3a 的 DSC 曲线可知, $\text{Ag}_2\text{C}_2 \cdot \text{AgNO}_3$ 的热行为只有 1 个固相放热分解过程,起始分解温度为 $219.7 \text{ }^\circ\text{C}$, 峰温为 $234.9 \text{ }^\circ\text{C}$, 在 $239.7 \text{ }^\circ\text{C}$ 时基本结束,整个分解过程的放热量为 $1449.0 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ 。图 3b 的 TG 结果表明, $\text{Ag}_2\text{C}_2 \cdot \text{AgNO}_3$ 的分解过程质量损失为 8.72% ,这是因为 $\text{Ag}_2\text{C}_2 \cdot \text{AgNO}_3$ 中有机组分(C、N 和 O)含量较低(21.00%),此结果与全部生成 Ag_2O 的质量损失理

论值(9.30%)基本一致,也表明 $\text{Ag}_2\text{C}_2 \cdot \text{AgNO}_3$ 的热分解彻底。由图 3b 的 DTG 曲线可见, $\text{Ag}_2\text{C}_2 \cdot \text{AgNO}_3$ 失重速率最快时对应的温度为 $234.9 \text{ }^\circ\text{C}$,与 DSC 结果完全吻合。对比于常用起爆药的峰温硝基四唑铜铵 $324 \text{ }^\circ\text{C}$ 、叠氮化铜 $287 \text{ }^\circ\text{C}$ 和叠氮化铅 $336 \text{ }^\circ\text{C}$ ^[17], $\text{Ag}_2\text{C}_2 \cdot \text{AgNO}_3$ 的起爆引发温度相对较低,利于应用。

3.3 $\text{Ag}_2\text{C}_2 \cdot \text{AgNO}_3$ 的热分解动力学

采用 DSC 进一步对 $\text{Ag}_2\text{C}_2 \cdot \text{AgNO}_3$ 进行分析,得到 $\text{Ag}_2\text{C}_2 \cdot \text{AgNO}_3$ 在不同升温速率(5.0 、 7.5 、 $10.0 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 和 $12.5 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$)下的 DSC 曲线,如图 4 所示。由图 4 可以看出,不同升温速率下 $\text{Ag}_2\text{C}_2 \cdot \text{AgNO}_3$ 的 DSC 峰形

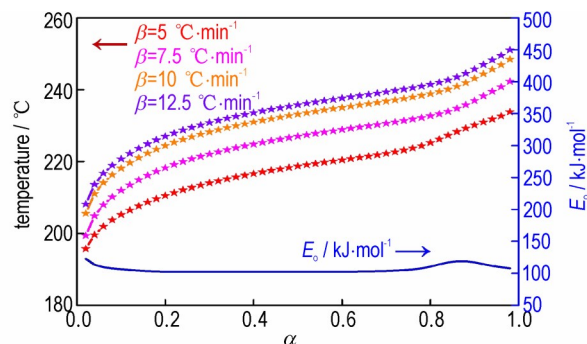
图3 $\text{Ag}_2\text{C}_2 \cdot \text{AgNO}_3$ 的DSC和TG-DTG曲线图Fig.3 DSC and TG-DTG curves of $\text{Ag}_2\text{C}_2 \cdot \text{AgNO}_3$ 图4 不同升温速率下 $\text{Ag}_2\text{C}_2 \cdot \text{AgNO}_3$ 的DSC曲线Fig.4 DSC curves of $\text{Ag}_2\text{C}_2 \cdot \text{AgNO}_3$ at different heating rates

一致,且随着升温速率的增加,热分解过程整体规律性后移。将不同升温速率下的峰温(220.3, 229.6, 234.9 °C和238.3 °C)分别代入 Kissinger 方程^[16]和 Ozawa 方程^[17],计算热分解反应过程的动力学参数,拟合系数 r 分别为 0.9947 和 0.9953,说明拟合结果良好。由 Kissinger 方程计算得到表观活化能 $E_k=96.80 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,指前因子 $A_k=10^{7.84} \text{ s}^{-1}$;由 Ozawa 方程计算得到的表观活化能 $E_o=99.99 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,表观活化能的平均值为 $98.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,显著低于叠氮化铜 ($180.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)^[23]和叠氮化铅 ($110.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)^[24]的表观活化能,表明 $\text{Ag}_2\text{C}_2 \cdot \text{AgNO}_3$ 比常用起爆药的热分解反应壁垒更低,

更易受热刺激分解。

由 Ozawa 法计算得到不同升温速率下的 $\text{Ag}_2\text{C}_2 \cdot \text{AgNO}_3$ 的反应分数 α 和与之相对应的温度 T_i 、表观活化能 E_o ,结果如图 5 和表 1 所示。由图 5 可知在 $\alpha=0.20\sim 0.80$ 的范围内曲线平缓,进一步由表 1 可知该范围内的平均表观活化能值为 $103.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,与由峰温 Kissinger 法和 Ozawa 法计算的结果 ($96.80 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $99.99 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)基本一致,因此可以用 1 个热分解动力学方程表达该放热分解过程。将不同升温速率下 T_i 数据、对应的反应分数 α ($0.20\sim 0.80$)和 41 种机理函数分别代入 Agrawal 方程、Satava-Sestak 方程、Mac Callun-Tanner 方程、The Universal integral 方程和 The General integral 方程等^[25]中计算各自的 E 、 $\lg A$ 和 r 值,根据一致性原则^[25],可知最佳机理函数为 12 号函数,在该函数基础上计算的动力学参数结果见表 2,并得到相应的平均表观活化能和指前因子分别为 $108.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $10^{8.94} \text{ s}^{-1}$,与峰温 Kissinger 法、Ozawa 法计算结果基本一致。因此,12 号函数可以作为 $\text{Ag}_2\text{C}_2 \cdot \text{AgNO}_3$ 热分解过程的最概然机理函数,该函数表达式为 $f(\alpha)=5(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{3/5}/2$,积分式为 $G(\alpha)=[-\ln(1-\alpha)]^{2/5}$,即 Avrami-Erofeev 方程,其机理为随机成核和随后生长($n=2/5$)。因此, $\text{Ag}_2\text{C}_2 \cdot \text{AgNO}_3$ 的热分解动力学方程为:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{10^{8.94}}{\beta} \frac{5}{2} (1-\alpha) [-\ln(1-\alpha)]^{3/5} \exp\left(\frac{-1.089 \times 10^5}{RT}\right) \quad (1)$$

图5 $\text{Ag}_2\text{C}_2 \cdot \text{AgNO}_3$ 在不同升温速率下的 $T\sim\alpha$ 曲线和 $E_o\sim\alpha$ 曲线Fig.5 $T\sim\alpha$ curves of $\text{Ag}_2\text{C}_2 \cdot \text{AgNO}_3$ at different heating rates and the $E_o\sim\alpha$ curve

3.4 $\text{Ag}_2\text{C}_2 \cdot \text{AgNO}_3$ 的热分解气相产物分析

利用 TG-MS-FTIR 联用技术分析了 $\text{Ag}_2\text{C}_2 \cdot \text{AgNO}_3$ 样品的气相分解产物。图 6 显示了 $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温速率下热分解气相产物的三维红外光谱图。由图 6 可知,随着加热时间的延长,逐渐开始出现气体产物吸收

表 1 $\text{Ag}_2\text{C}_2 \cdot \text{AgNO}_3$ 的反应分数 α 和与之相对应的 T_i 、 E_0 值Table 1 Reaction fraction α and the corresponding T_i and E_0 values for $\text{Ag}_2\text{C}_2 \cdot \text{AgNO}_3$

α	$T_i / ^\circ\text{C}$				$E_0 / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
	$5.0 / ^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	$7.5 / ^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	$10.0 / ^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	$12.5 / ^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	
0.20	210.50	218.25	224.41	227.01	102.49
0.22	211.32	219.15	225.31	227.91	102.34
0.24	212.07	219.97	226.13	228.73	102.26
0.26	212.76	220.72	226.88	229.48	102.19
0.28	213.41	221.41	227.57	230.17	102.21
0.30	214.02	222.07	228.23	230.83	102.17
0.32	214.59	222.68	228.84	231.44	102.18
0.34	215.13	223.25	229.41	232.01	102.21
0.36	215.65	223.80	229.96	232.56	102.27
0.38	216.15	224.32	230.48	233.08	102.33
0.40	216.62	224.82	230.98	233.58	102.39
0.42	217.08	225.29	231.45	234.05	102.46
0.44	217.51	225.75	231.91	234.51	102.52
0.46	217.93	226.18	232.34	234.94	102.57
0.48	218.33	226.61	232.77	235.37	102.58
0.50	218.70	227.01	233.17	235.77	102.55
0.52	219.07	227.41	233.57	236.17	102.54
0.54	219.42	227.79	233.95	236.55	102.53
0.56	219.77	228.16	234.32	236.92	102.49
0.58	220.10	228.52	234.68	237.28	102.50
0.60	220.44	228.88	235.04	237.64	102.54
0.62	220.78	229.22	235.38	237.98	102.61
0.64	221.12	229.57	235.73	238.33	102.76
0.66	221.48	229.91	236.07	238.67	102.95
0.68	221.84	230.26	236.42	239.02	103.22
0.70	222.24	230.61	236.77	239.37	103.66
0.72	222.67	230.98	237.14	239.74	104.21
0.74	223.15	231.37	237.53	240.13	104.98
0.76	223.70	231.77	237.93	240.53	106.09
0.78	224.37	232.21	238.37	240.97	107.77
0.80	225.22	232.70	238.86	241.46	110.47

Note: T_i is the temperature corresponding to different α . E_0 is the apparent activation energy calculated by Ozawa method.

峰,吸收强度逐渐增加,达到最高后又随着加热时间延长逐渐减弱。图 7a 为 $\text{Ag}_2\text{C}_2 \cdot \text{AgNO}_3$ 的热分解气相产物离子流强度随温度的变化曲线。由图 7a 可知,主要检测到的离子碎片质荷比(m/z)分别为 30、44 和 46,对应的气体产物有 NO、 $\text{CO}_2/\text{N}_2\text{O}$ 和 NO_2 ,其中 $m/z=44$ 处所对应的气体产物应该是 CO_2 或 N_2O 或二者混合物,需要利用对应的红外光谱图进行确定。同时,

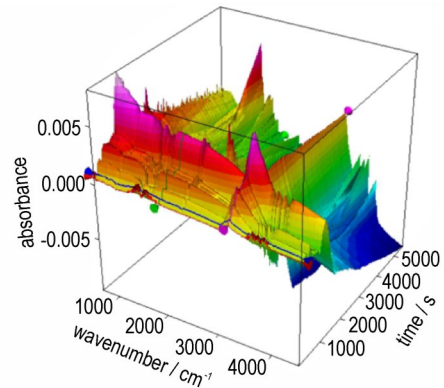
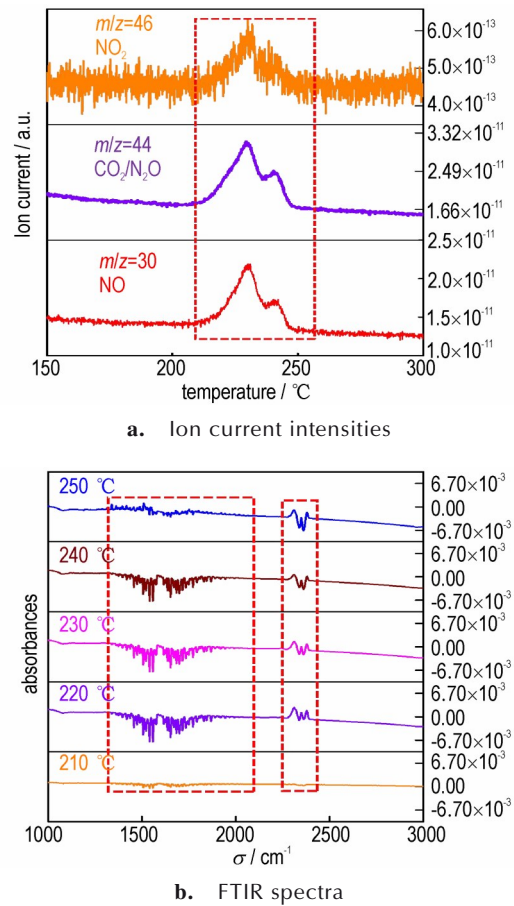
图 6 $\text{Ag}_2\text{C}_2 \cdot \text{AgNO}_3$ 热分解气相产物的三维红外光谱图Fig. 6 3D FT-IR spectra of the gaseous products of the thermal decomposition of $\text{Ag}_2\text{C}_2 \cdot \text{AgNO}_3$ 

图 7 气相产物离子流强度随温度变化和不同加热温度下气相产物的红外光谱图。

Fig. 7 Ion current intensities and FTIR spectra of gaseous products at different heating temperatures

图 7a 中还清晰地展示了离子流的强度,其中 NO_2 离子流强度最弱,NO 次之,而 $\text{CO}_2/\text{N}_2\text{O}$ 最强。此外,图 7a 中出峰的温度与 DSC 和 TG 检测的热分解放热、失重过程一致。为了进一步准确分析 $\text{Ag}_2\text{C}_2 \cdot \text{AgNO}_3$ 在整

个分解过程中气体产物的种类,分别选取 210、220、230、240 °C 和 250 °C 对应的 IR 曲线,如图 7b 所示。对比分析可知,当加热温度为~210 °C 时,开始陆续检测到初始分解产物,且随着温度的升高,红外光谱峰愈加明显。同时,从 210 °C 开始陆续检测到 CO₂(2360 cm⁻¹)、NO₂(1593~1635 cm⁻¹)以及 NO(1762~1965 cm⁻¹)微弱的吸收峰,但是整个热分解过程均未检测到 N₂O 的特征信号(2237 cm⁻¹和 1260~1300 cm⁻¹),证明 $m/z=44$ 处所对应的气体产物只能是 CO₂。在热分解过程中,所有气体产物的红外光谱吸收特征峰随温度的升高而愈加明显,在热分解结束后,各种红外特征信号也逐渐微弱。基于图 7 的结果,可以得出结论: Ag₂C₂·AgNO₃ 的热分解气体产物为 NO、CO₂ 和 NO₂。尽管 Ag₂C₂·AgNO₃ 配合物负氧平衡,但其受热刺激将 C 完全氧化生成 CO₂,并没有 CO 生成,硝酸根离子中的 N 也未被完全还原成 N₂,其结果与 TG 结果中失重率略低于理论值一致。

3.5 Ag₂C₂·AgNO₃ 的热安全性评估

自加速分解温度(T_{SADT})与热临界爆炸温度(T_b)是含能材料在热危险性评估中 2 个重要的指标,对含能材料的储存、使用等过程有着重要指导意义。2 个参数可以通过式(2)、(3)计算得到^[25-27]:

$$T_{\text{SADT}} = T_e = T_{e0} + n\beta_i + m\beta_i^2, \quad i = 1 \sim 4 \quad (2)$$

$$T_b = \frac{E_o - \sqrt{E_o^2 - 4E_oRT_{e0}}}{2R} \quad (3)$$

式中, n 和 m 为系数; T_{e0} 指升温速率无限趋近于零时的外推起始温度,°C; E_o 是通过 Ozawa 法计算得到的表观活化能,kJ·mol⁻¹。Ag₂C₂·AgNO₃ 样品的 T_{SADT} 和 T_b 分别为 202.1 °C 和 205.7 °C,表明其热稳定性很好。同时,将不同升温速率下的峰温代入公式(2)^[25]通过最小二乘法进行回归分析可以计算得到回归参数 T_{p0} 为 193.8 °C。

通过式(4)~(6)计算得到了 Ag₂C₂·AgNO₃ 分解过程中峰温处的活化熵(ΔS^*)、活化焓(ΔH^*)和活化自由能(ΔG^*),分别为 7.98 J·mol⁻¹·K⁻¹, 92.91 kJ·mol⁻¹ 和 89.76 kJ·mol⁻¹。

$$A = \frac{k_b T}{h} \exp\left(1 + \frac{\Delta S^*}{R}\right) \quad (4)$$

$$\Delta H^* = E - RT \quad (5)$$

$$\Delta G^* = \Delta H^* - T\Delta S^* \quad (6)$$

式中, $T=T_{p0}$, $A=A_k$, $E=E_k$, k_b 是玻尔兹曼常数(1.38066×10⁻²³ J·K⁻¹), h 是普朗克常量(6.626×10⁻³⁴ J·s⁻¹)。

表 2 Ag₂C₂·AgNO₃ 的动力学参数(12号函数)

Table 2 Kinetic parameters of Ag₂C₂·AgNO₃ (Function NO. 12)

β /°C·min ⁻¹	equation	E /kJ·mol ⁻¹	lg(A/s ⁻¹)	r
5	Agrawal	105.90	8.86	0.9987
	Satava-Sestak	108.47	9.17	0.9988
	Mac Callun-Tanner	106.22	8.84	0.9988
	The Universal integral	105.90	8.86	0.9987
	The General integral	104.87	7.66	0.9986
7.5	Agrawal	107.02	8.96	0.9984
	Satava-Sestak	109.66	9.28	0.9986
	Mac Callun-Tanner	107.48	8.96	0.9986
	The Universal integral	107.02	8.96	0.9984
	The General integral	106.15	7.77	0.9984
10	Agrawal	109.79	9.23	0.9984
	Satava-Sestak	112.39	9.54	0.9986
	Mac Callun-Tanner	110.37	9.24	0.9987
	The Universal integral	109.79	9.24	0.9985
	The General integral	109.04	8.04	0.9984
12.5	Agrawal	110.97	9.39	0.9985
	Satava-Sestak	113.55	9.70	0.9986
	Mac Callun-Tanner	111.60	9.41	0.9986
	The Universal integral	110.96	9.40	0.9984
	The General integral	110.27	8.20	0.9984
mean		108.9	8.94	0.9985

Note: E is the apparent activation energy, A is the pre-index factor, r is the linear correlation coefficient.

4 结论

本研究对新工艺制备的纳米球状 Ag₂C₂·AgNO₃ 产品进行了系统的热分解特性研究,得到以下结论:

(1) 在 10.0 °C·min⁻¹ 升温速率下,Ag₂C₂·AgNO₃ 的热分解行为只有 1 个放热分解过程,峰温为 234.9 °C,放热量为 1449 J·g⁻¹,失重率为 8.72%,热分解过程的最概然机理函数为: $\frac{d\alpha}{dT} = \frac{10^{8.94}}{\beta} \frac{5}{2} (1-\alpha) [-\ln(1-\alpha)]^{3/5} \exp\left(\frac{-1.089 \times 10^5}{RT}\right)$ 。其分解温度和表观分解活化能均低于常用的叠氮化铜和叠氮化铅等起爆药;

(2) Ag₂C₂·AgNO₃ 的热稳定性良好,计算得到的 T_{SADT} 和 T_b 分别为 202.1 °C 和 205.7 °C, ΔS^* 、 ΔH^* 和 ΔG^* 分别为 7.98 J·mol⁻¹·K⁻¹, 92.91 kJ·mol⁻¹ 和 89.76 kJ·mol⁻¹。

(3) Ag₂C₂·AgNO₃ 的热分解比较彻底,气相分解产物以 CO₂ 为主,包含少量的 NO 和极微量的 NO₂,尽管该化合物负氧平衡,但没有 CO 及 N₂ 生成。

参考文献:

- [1] 徐海斌, 裴明敬, 张德志, 等. 乙炔银-硝酸银合成工艺优化及其性能测试[J]. 火炸药学报, 2018, 41(6): 573-577.
XU Hai-bin, PEI Ming-jing, ZHANG De-zhi, et al. Synthesis process optimization and property test of silver acetylene and silver nitrate[J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2018, 41(6): 573-577.
- [2] 裴明敬, 徐海斌, 王等旺, 等. 酸性乙炔银的光起爆特性[J]. 高压物理学报, 2017, 31(6): 813-819.
PEI Ming-jing, XU Hai-bin, WANG Deng-wang, et al. Detonation characteristics of light-initiated explosive silver acidic silver acetylene[J]. *Chinese Journal of High Pressure Physics*, 2017, 31(6): 813-819.
- [3] 徐海斌, 裴明敬, 张德志, 等. 酸性乙炔银制备方法及其表征[J]. 火工品, 2019, (4): 40-43.
XU Hai-bin, PEI Ming-jing, ZHANG De-zhi, et al. Preparation and characterization of acidic silver acetylene[J]. *Initiators&Pyrotechnics*, 2019, (4): 40-43.
- [4] 张陆, 王霆威, 王晓军, 等. 激光敏感型含能配合物类起爆药研究进展[J]. 含能材料, 2022, 30(4): 385-395.
ZHANG Lu, WANG Ting-wei, WANG Xiao-jun, et al. Review on laser sensitive energetic complex primary explosives[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2022, 30(4): 385-395.
- [5] 谢兴兵, 朱顺官, 陈鹏源, 等. 二水偶氮四唑四氮合铜(II)的合成及性能[J]. 火炸药学报, 2014, 37(6): 31-34.
XIE Xing-bing, ZHU Shun-guan, CHEN Peng-yuan, et al. Synthesis and performance of tetraamminecopper(II) azo tetrazolate dihydrate[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2014, 37(6): 31-34.
- [6] 潘鹏阳, 王可欣, 易镇鑫, 等. 起爆药研究最新进展[J]. 含能材料, 2021, 29(6): 557-566.
PAN Peng-yang, WANG Ke-xin, YI Zhen-xin, et al. Recent Advances in Primary Explosives[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2021, 29(6): 557-566.
- [7] NEVILL G, HOESE F. Impulsive loading using sprayed silver acetylide-silver nitrate[J]. *Experimental Mechanics*, 1965, 5(9): 294-298.
- [8] BENHAM R, MATHEWS F, HIGGINS P, et al. Application of light-initiated explosive for simulating X-ray blowoff impulse effects on a full scale reentry vehicle, SAND76-9019[R]. Albuquerque: Sandia Laboratory, 1976.
- [9] BENHAM R. An initiation and gas expansion model for the light-initiated explosive silver acetylide-silver nitrate, SAND79-1829[R]. Albuquerque: Sandia Laboratory, 1979.
- [10] BENHAM R. Preliminary experiments using light-initiated high explosive for driving thin flyer plates, SAND79-1847[R]. Albuquerque: Sandia Laboratory, 1980.
- [11] BENHAM R. Pressure loading of aluminum and quartz using spray deposited light-initiated high explosive, SAND80-0344[R]. Albuquerque: Sandia Laboratory, 1980.
- [12] BENHAM R, MATHEWS F. X-ray simulation with light-initiated explosive[J]. *The Shock and Vibration Bulletin*, 1975, 45: 87-91.
- [13] COVERT T, TIMOTHY T. Staubli TX-90XL robot qualification at the light initiated high explosive facility, SAND2010-7222[R]. Albuquerque: Sandia National Laboratory, 2010.
- [14] HOESE F, LANGNER C, BAKER W, et al. Simultaneous initiation over large areas of a spray-deposited explosive[J]. *Experimental Mechanics*, 1968, 8(9): 392-397.
- [15] WANG J, LIAN X, CHEN S, et al. Effect of Bi₂WO₆/g-C₃N₄ composite on the combustion and catalytic decomposition of energetic materials: An efficient catalyst with g-C₃N₄ carrier[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 610: 842-853.
- [16] WAN C, LI J, CHEN S, et al. In situ synthesis and catalytic decomposition mechanism of CuFe₂O₄/g-C₃N₄ nanocomposite on AP and RDX[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2021, 160: 105372.
- [17] 张婷, 石墨烯-铁基金属氧化物的制备及对含能组分的催化分解与铝热性能研究[D]. 西安: 西北大学, 2021.
ZHANG Ting. Preparation of graphene/trom-based metal oxides and catalytic decomposition for energetic components and the thermite performance[D]. Xi'an: Northwest University, 2021.
- [18] WU X, LIU Z, ZHU W, et al. Coupling effect of high temperature and pressure on the decomposition mechanism of crystalline HMX[J]. *Energetic Materials Frontiers*, 2020, 1(2): 90-94.
- [19] WANG J, LIAN X, YAN Q, et al. Unusual Cu-Co/GO Composite with special high organic content synthesized by an in situ self-assembly approach: Pyrolysis and catalytic decomposition on energetic materials[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2020, 12: 28496-28509.
- [20] 蒲彦利, 盛涤伦, 朱雅红, 等. 新型起爆药 5-硝基四唑亚铜工艺优化及性能研究[J]. 含能材料, 2010, 18(6): 654-659.
PU Yan-li, SHENG Di-lun, ZHU Ya-hong, et al. Synthesis process and property of new primary explosive copper (I) nitrotetrazolate[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2010, 18(6): 654-659.
- [21] YAN Q, ZHAO F, KUO, K, et al. Catalytic effects of nano additives on decomposition and combustion of RDX-, HMX-, and AP-based energetic compositions. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2016, 57: 75-136.
- [22] ZHANG M, ZHAO F, YANG Y, et al. Catalytic activity of ferrates (NiFe₂O₄, ZnFe₂O₄ and CoFe₂O₄) on the thermal decomposition of ammonium perchlorate[J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 2019, 45: 463-471.
- [23] 王燕兰, 张方, 张蕾, 等. 两种不同结构纳米叠氮化铜的含能特性研究[J]. 火工品, 2018, 1: 32-35.
WANG Yan-lan, ZHANG Fang, ZHANG Lei, et al. Study on detonation properties of two different nano-structure copper azide[J]. *Initiators&Pyrotechnics*, 2018, 1: 32-35.
- [24] 张蕊, 冯长根, 姚朴, 等. 钝感起爆药 BNCP 的热安全性[J]. 火炸药学报, 2003, 26(2): 66-69.
ZHANG Rui, FENG Chang-gen, YAO Pu, et al. The thermal safety of a new kind of initiating explosives BNCP[J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2003, 26(2): 66-69.
- [25] 胡荣祖, 高胜利, 赵凤起, 等. 热分析动力学(第二版)[M]. 北京: 科学出版社, 2008.
HU Rong-Zu, GAO Sheng-li, ZHAO Feng-qi, et al. Thermal Analysis Kinetics (2th)[M]. Beijing: Science Press, 2008.
- [26] MA H, YAN B, LI Z, et al. Synthesis, molecular structure, non-isothermal decomposition kinetics and adiabatic time to explosion of 3, 3-dinitroazetidinium 3, 5-dinitrosalicylate[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2009, 95(2): 437-444.
- [27] XU K, SONG J., ZHAO F, et al. Non-isothermal decomposition kinetics, specific heat capacity and adiabatic time-to-explosion of a novel high energy material: 1-amino-1-methylamino-2, 2-dinitroethylene (AMFOX-7)[J]. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 2013, 56(3): 524-531.

Thermal Decomposition Characteristics of Silver Acetylide-Silver Nitrate ($\text{Ag}_2\text{C}_2 \cdot \text{AgNO}_3$)

XU Hai-bin¹, XU Chang¹, WEI Xin¹, WAN Chong², XU Kang-zhen²

(1. Northwest Institute of Nuclear Technology, Xi'an 710024, China; 2. School of Chemical Engineering, Northwest University, Xi'an 710069, China)

Abstract: To promote the stable production and wide application of silver acetylide-silver nitrate ($\text{Ag}_2\text{C}_2 \cdot \text{AgNO}_3$), the structural morphology and thermal decomposition characteristics were systematically studied by X-ray powder diffractometry, Fourier transform infrared spectrometer, scanning electron microscopy, differential scanning calorimeter and thermogravimetric-mass-infrared spectrometry techniques. The results indicate that the prepared $\text{Ag}_2\text{C}_2 \cdot \text{AgNO}_3$ sample is in the form of nanospheres with particle sizes ranging from 400 to 500 nm. There is only one exothermal decomposition process of $\text{Ag}_2\text{C}_2 \cdot \text{AgNO}_3$ with a peak temperature of 234.9 °C, a weight loss of 8.72%, and a heat release of 1449 J·g⁻¹, at a heating rate of 10 °C·min⁻¹. The apparent activation energy and pre-exponential constant of decomposition process are obtained as 108.9 kJ·mol⁻¹ and 10^{8.94} s⁻¹, respectively. Moreover, the gaseous decomposition products of $\text{Ag}_2\text{C}_2 \cdot \text{AgNO}_3$ were NO, NO₂ and CO₂.

Key words: silver acetylide-silver nitrate; TG-MS-FT-IR; thermal decomposition; apparent activation energy; gaseous products

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2022078

(责编:王馨逸)