

文章编号:1006-9941(2018)12-1044-05

# 快速冷冻干燥法制备网络纳米结构TKX-50的热分解和燃烧特性

曹雄,杨丽媛,王华煜,尚伊平,胡双启,邓鹏,胡立双

(中北大学 环境与安全工程学院, 山西 太原 030051)

**摘要:** 为了研究纳米化1,1'-二羟基-5,5'-联四唑二羟铵盐(TKX-50)的热分解性能与燃烧特性,采用快速冷冻干燥法制备了具有网络纳米结构的TKX-50样品,用扫描电子显微镜(SEM)、X射线衍射仪(XRD)对其进行形貌、结构表征,用热重分析-差示扫描量热(TG-DSC)分析了热分解性能,用相机拍摄燃烧过程,讨论了纳米化结构对TKX-50热分解以及燃烧过程的影响。结果表明,采用快速冷冻干燥法得到的纳米化TKX-50具有纳米级网络骨架连接结构和良好的晶型稳定性;纳米化TKX-50两步热分解峰温为238.0℃和267.7℃,与原料TKX-50相比分别降低了12.1℃与5.6℃。纳米化TKX-50样品具有较低的点火延迟,以及更快的燃烧速率,表明对比原料TKX-50,采用快速冷冻干燥法制备的具有纳米网络结构的TKX-50样品的表面活性原子和基团增多,样品易活化,促进了TKX-50热分解以及燃烧。

**关键词:** 快速冷冻干燥法;1,1'-二羟基-5,5'-联四唑二羟铵盐(TKX-50);网络纳米结构;热性能;燃烧特性

中图分类号:TJ55

文献标志码:A

DOI:10.11943/CJEM2018294

## 1 引言

富氮高能量密度化合物1,1'-二羟基-5,5'-联四唑二羟铵盐(TKX-50)是Thomas M. Klapötke等<sup>[1]</sup>于2012年首次合成的新型含能材料。与传统的硝基、硝胺以及硝酸酯类含能材料相比,富氮杂环类化合物TKX-50因其独特的联四唑环上连氧原子化学结构,具有较高的氮含量、正的生成焓以及较高的密度,表现出了极大的潜能<sup>[2]</sup>。据报道<sup>[3-4]</sup>,TKX-50的理论爆速( $9698\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ )高于2,4,6-三硝基甲苯(TNT,  $7459\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ )、1,3,5-三硝基-1,3,5-三氮杂环己烷(RDX,  $8983\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ )、 $\beta$ 型1,3,5,7-四硝基-1,3,5,7-四氮杂环辛烷( $\beta$ -HMX,  $9221\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ )和 $\epsilon$ 型六硝基六氮杂异伍兹烷( $\epsilon$ -CL-20,  $9455\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ),且具有较高的放气量。在安全性方面,TKX-50独特的化学结构规避了含能官能团硝基的限制,化学稳定性也得到了极大改善,对热刺激与机械刺激表现为钝感。例如,TKX-50的撞击感度为

20 J,与TNT(15 J)、RDX(7.5 J)、HMX(7 J)以及CL-20(4 J)相比表现更为钝感;在摩擦感度方面,TKX-50炸药(120 N)也优于 $\beta$ -HMX(112 N)以及 $\epsilon$ -CL-20(48 N)<sup>[5]</sup>。此外,TKX-50的合成方法简便,工艺简单易行,原料低廉,且毒性较低<sup>[6]</sup>。因此,TKX-50炸药有望成为未来武器弹药中重要含能成分,特别是在推进剂领域表现出光明的应用前景。

TKX-50优良的综合性能引起了国内外研究者的广泛关注。特别是在TKX-50合成,热分解行为、性能及机理,分子结构,相容性,高压稳定性以及TKX-50基高聚物粘结炸药(PBX)特性方面具有一定研究,且取得了一定进展<sup>[4,6-13]</sup>,但在其微观结构调控方面的研究还未见报道。而研究表明,超细化技术可以有效调控炸药微观特征和结晶形态,同时所获得的微纳米炸药颗粒兼具特有的小尺寸效应、协同效应和耦合效应,以及更大的比表面积,对提升其燃烧和爆轰性能具有积极意义<sup>[14]</sup>。因此,构筑具有特定微观结构的炸药晶体是提升和改善炸药性能的重要途径,也是目前高能钝感炸药的重要研究方向<sup>[15-16]</sup>。然而,当前对TKX-50特定微观结构研究并不多,且其微观结构与性能的构效关系还有待深入研究。基于此,本实验采用快速冷冻干燥法,制备了TKX-50网络纳米结构,研究了纳米化

收稿日期:2018-10-12;修回日期:2018-10-19

网络出版日期:2018-10-31

基金项目:国防科工局安全专项资助

作者简介:曹雄(1968-),男,教授,主要从事含能材料研究。

e-mail:cx92rl@163.com

引用本文:曹雄,杨丽媛,王华煜,等.快速冷冻干燥法制备网络纳米结构TKX-50的热分解和燃烧特性[J].含能材料,2018,26(12):1044-1048.

CAO Xiong, YANG Li-yuan, WANG Hua-yu, et al. Thermal Decomposition and Combustion Characteristics of TKX-50 with Network Nanostructure Fabricated by Rapid Freeze-drying Method[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailliao), 2018, 26(12):1044-1048.

TKX-50 的热分解以及燃烧特性,讨论了纳米结构对 TKX-50 热分解以及燃烧过程影响,以为 TKX-50 微观结构调控研究以及后期应用提供参考。

## 2 实验部分

### 2.1 试剂与仪器

试剂:原料 TKX-50,中国工程物理研究院化工材料研究所;液氮,太原市泰能气体有限公司;去离子水,由实验室自制。

仪器:FD-1A-50 型真空冷冻干燥机,北京博医康实验仪器有限公司;Philips X'Pert Pro 型 X 射线粉末衍射仪,荷兰帕纳科公司,步进角度为  $0.02^\circ$ ,管电压 40 kV,管电流 40 mA;Ultra 55 型冷场发射扫描电子显微镜,德国蔡司公司,加载电压:5 kV;STA449F3 型热重-差示扫描量热同步热分析仪(TG-DSC),德国耐驰公司,保护气体为氩气(Ar),升温速率为  $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ;D850 型单反摄像机,日本尼康公司,直流稳压电源电压参数为 10 V,所测样品量为 0.15 g。

### 2.2 实验过程

称取 10 mg 原料 TKX-50 溶于 20 mL 去离子水,加热搅拌至完全溶解。并采用注射器将 TKX-50 水溶液手动加压快速注入盛有液氮的容器中,使水溶液快速结冰后放置于真空冷冻干燥机,开启冷冻干燥 2 d 后取出,得到超细化 TKX-50 样品,标记为 Nano TKX-50。

## 3 结果与讨论

### 3.1 形貌分析

TKX-50 原料和纳米化样品的形貌结果如图 1 所示。由图 1 可以看出,相对于图 1a 中微米级大颗粒 TKX-50 原料(颗粒尺寸约为  $100\ \mu\text{m}$ ),采用快速冷冻干燥法制备的超细 TKX-50(图 1b)为纳米级,且具有较好的网络化纳米结构。通过局部放大(图 1c)可知,网络化纳米结构是由纳米 TKX-50 团簇,进而形成近似网络形貌。对样品进一步放大扫描(图 1d)可以看出,TKX-50 网络纳米骨架的节点处尺寸相对较大,这是由于快速冷冻过程中,TKX-50 溶液浓度受到环境温度影响,溶质分子在受限空间中发生析晶、成核生长,并易局部团聚,形成了尺寸不规则的骨架结构。上述结果表明,快速冷冻干燥法成功制备了具有网络纳米结构的 TKX-50。

### 3.2 晶型分析

TKX-50 原料与其网络纳米结构的 X 射线衍射图

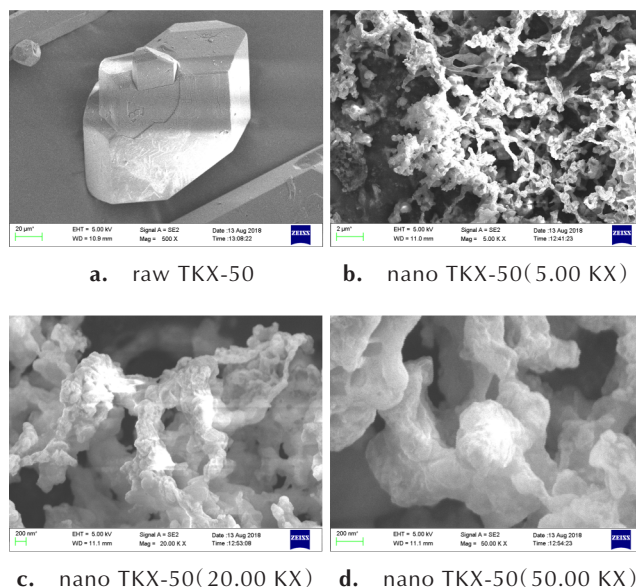


图 1 TKX-50 原料与网络纳米结构 TKX-50 样品的 SEM 图

Fig.1 SEM images of raw TKX-50 and KX-50 samples with network-like nanostructure

谱如图 2 所示。由图 2 可以看出,对于 TKX-50 原料,位于  $15.1^\circ$ 、 $15.4^\circ$ 、 $25.4^\circ$ 、 $26.9^\circ$ 、 $28.1^\circ$  以及  $30.3^\circ$  的 X 射线衍射峰对应于 TKX-50 晶体的  $(0\ 2\ 0)$ 、 $(0\ 1\ 1)$ 、 $(1\ 2\ -1)$ 、 $(1\ 2\ 1)$ 、 $(1\ 3\ 0)$  和  $(0\ 4\ 0)$  晶面。可以看出 TKX-50 网络纳米结构主要的晶面衍射峰依然存在,表明其晶型没有变化,保持了 TKX-50 的晶体稳定性,但衍射峰出现了宽化现象。并从图 2 可知,和 TKX-50 原料衍射峰相比,纳米化 TKX-50 特征峰相对强度发生明显变化,说明样品晶面暴露频率发生明显改变,间接印证了快速冷冻干燥法所得样品为纳米化产物<sup>[15]</sup>。

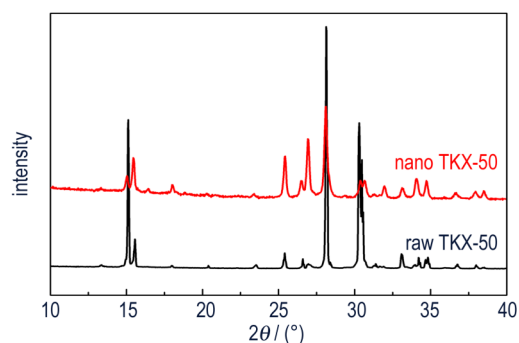


图 2 TKX-50 原料与网络纳米结构 TKX-50 样品的 X 射线衍射图

Fig.2 XRD patterns of raw TKX-50 and TKX-50 sample with network-like nanostructure

### 3.3 网络纳米结构形成机理分析

根据以上分析结果,进一步讨论了 TKX-50 网络纳米结构形成过程。如图 3 所示,溶解在水中的 TKX-50

通过加压喷射到冷冻液氮中,由于受液氮温度影响,TKX-50水溶液在较低温度下溶解度降低,快速达到饱和并开始大范围析晶。整个结晶过程时间短暂,水溶液极速结冰,TKX-50分子在局部受限空间内发生成核且易与周围纳米级晶核发生团聚<sup>[14]</sup>,但受到结晶环境的影响,不能进一步长大<sup>[16-17]</sup>,所以最终形成了纳米级的网络骨架结构。

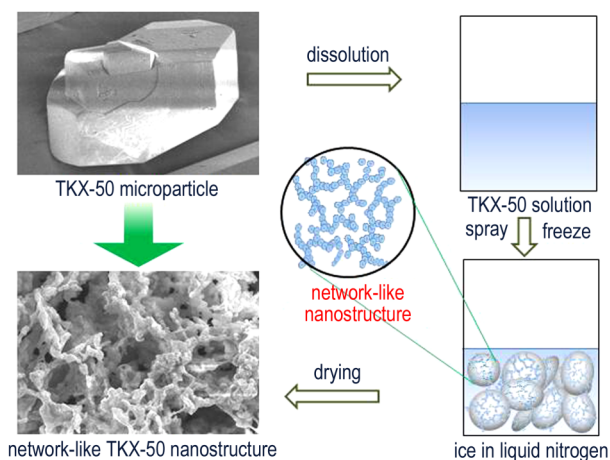


图3 TKX-50网络纳米结构形成过程示意图

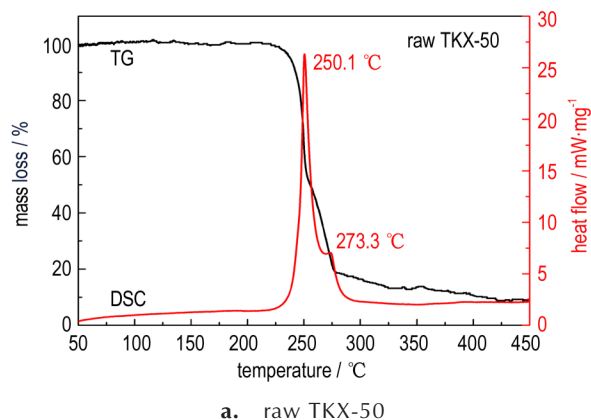
Fig.3 Schematic diagram of the formation process of TKX-50 network-like nanostructures

### 3.4 热性能以及燃烧特性分析

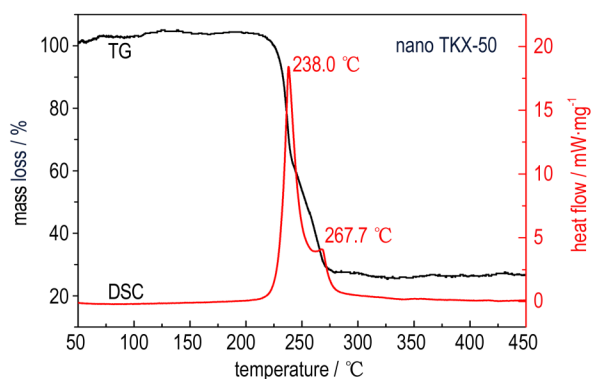
对TKX-50原料和TKX-50网络纳米结构进行了TG-DSC测试,结果如图4所示。由图4a可以看出,TKX-50原料的DSC曲线表现出两个放热峰,分别位于250.1 °C和273.3 °C,对应于TG曲线的两步质量损失过程,这与文献[7]的报道一致。由图4b可见,与TKX-50原料相比,TKX-50网络纳米结构的两个分解放热峰温分别提前12.1 °C与5.6 °C,这表明快速冷冻干燥法制备的TKX-50网络纳米结构更易活化。

采用电热点火方式对TKX-50原料和TKX-50网络

纳米结构的燃烧过程进行了测试,结果如图5所示。由图5a可见,对于TKX-50原料,可以观察到明显的点火延迟(约为1.2 s),整个燃烧过程发生在1.2~2.4 s,表明原料TKX-50的燃烧过程较为缓慢。由图5b可见,TKX-50网络纳米结构的点火延迟则相对较短(约120 ms),整个燃烧过程发生在440 ms以内,表明纳米化的TKX-50更容易激活,具有一个较高的燃烧速率。同时可以观察到剧烈的燃烧发生在240~440 ms,



a. raw TKX-50



b. nano TKX-50

图4 TKX-50原料与网络纳米结构TKX-50样品的TG-DSC曲线

Fig.4 TG-DSC curves of raw TKX-50 and TKX-50 sample with network-like nanostructure

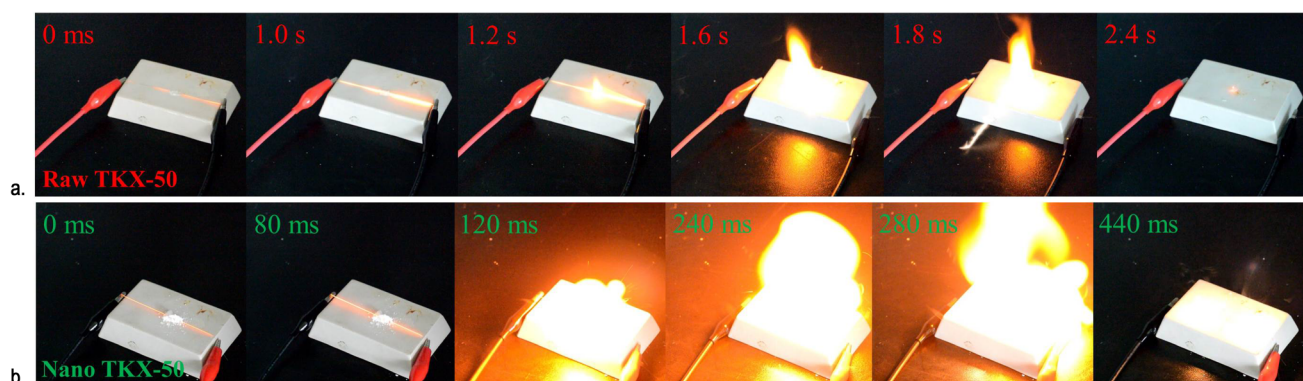


图5 TKX-50原料与网络纳米结构TKX-50样品的点火及燃烧过程

Fig.5 The ignition and combustion process of raw TKX-50 and TKX-50 sample with network-like nanostructure

表明蓬松的纳米化 TKX-50 更易快速燃烧,这是因为纳米化样品有利于传质、传热。综合热性能与燃烧过程分析结果,认为纳米化 TKX-50 相对于原料 TKX-50 表现出更优异的性能,这是因为 TKX-50 纳米化后拥有更大的比表面积、孔隙率,其表面活性原子和基团增多,更易活化,因此促进了 TKX-50 分解和燃烧。

## 4 结论

采用快速冷冻干燥法制备了 TKX-50 网络纳米结构,分析了形貌与结构,初步阐明了网络纳米结构的形成机理,并对热性能以及燃烧特性进行了研究,得到如下结论:

(1) 快速冷冻干燥法可以制备出具有网络纳米结构的 TKX-50,其纳米化产物具有纳米级三维空间网络骨架连接结构,晶体稳定性较高。提出了极速冷冻过程中的受限空间析晶、成核并生长的网络纳米结构形成机理。

(2) 与 TKX-50 原料相比,具有网络纳米结构的 TKX-50 的两步热分解峰温分别提前 12.1 °C 与 5.6 °C,其点火延迟较低,燃烧速率更高,这是因为制备的纳米化 TKX-50 样品表面活性原子和基团增多,易活化,促进了 TKX-50 热分解与燃烧。

### 参考文献:

- [1] 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: 20418–20422.
- [2] Dreger A Z, Stash A I, Yu Z G, 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: 5761–5767.
- [3] Gottfried J L, Klapötke T M, Witkowski T G, et al. Estimated detonation velocities for TKX-50, MAD-X1, BDNAPM, BT-NPM, TKX-55, and DAAF using the laser-induced air shock from energetic materials technique [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2017, 42(4): 353–359.
- [4] Meng L Y, Lu Z P, Wei X F, 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.
- [5] Wang J F, Chen S S, Yao Q, et al. Preparation, characterization, thermal evaluation and sensitivities of TKX-50/GO composite[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2017, 42(9): 1104–1110.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] 宗和厚, 张伟斌, 李华荣, 等. TKX-50 高压下结构、力学性质及电子特性的第一性原理研究[J]. 含能材料, 2018, 26(1): 46–52.
- [9] 余一, 张蕾, 姜胜利, 等. TKX-50 热分解氮气形成机理的分子动力学模拟[J]. 含能材料, 2018, 26(1): 75–79.
- [10] YU Yi, ZHANG Lei, JIANG Sheng-li, et al. Molecular simulation on the nitrogen generation in thermal decomposition of TKX-50 [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2018, 26(1): 75–79.
- [11] 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) singlecrystals: from large-scale molecular dynamics simulations[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119: 2196–2207.
- [12] Lu Z P, Xue X G, Zhang C Y, et al. A theoretical prediction on the shear-induced phase transformation of TKX-50[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2017, 19: 31054–31062.
- [13] An Q, Liu W G, 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: 27175–27181.
- [14] Huang H F, Shi Y M, 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.
- [15] Huang B, Qiao Z Q, Nie F D, et al. Fabrication of FOX-7 quasi-three-dimensional grids of one-dimensional nanostructures via a spray freeze-drying technique and size-dependence of thermal properties [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 184: 561–566.
- [16] Huang B, Cao M H, Nie F D, et al. Construction and properties of structure- and size-controlled micro/nano-energetic materials[J]. *Defence Technology*, 2013, 9 (2): 59–79.
- [17] Zhang H L, Liu Y, Li S C, et al. Three-dimensional hierarchical 2, 2, 4, 4, 6, 6-hexanitrostilbene crystalline clusters prepared by controllable supramolecular assembly and deaggregation process[J]. *Cryst Eng Comm*, 2016, 18(41): 7940–7944.
- [18] Deng P, Liu Y, Luo P, et al. Two-steps synthesis of sandwich-like graphene oxide/LLM-105 nanoenergetic composites using functionalized graphene [J]. *Materials Letters*, 2017, 194: 156–159.

## Thermal Decomposition and Combustion Characteristics of TKX-50 with Network Nanostructure Fabricated by Rapid Freeze-drying Method

CAO Xiong, YANG Li-yuan, WANG Hua-yu, SHANG Yi-ping, HU Shuang-qi, DENG Peng, HU Li-shuang

(School of Environment and Safety Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China)

**Abstract:** To study the thermal decomposition properties and combustion characteristics of nano-scale dihydroxylammonium 5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate (TKX-50), TKX-50 samples with network-like nanostructure were prepared by rapid freeze-drying method. Their morphologies and structures were characterized by scanning electron microscope (SEM) and X-ray diffractometer (XRD). Thermal decomposition properties were measured by thermogravimetric analysis-differential scanning calorimetry (TG-DSC). Combustion process was tested by camera. The effects of nano-sized structure on the thermal decomposition and combustion characteristics of TKX-50 were discussed. Results show that the nano-scale TKX-50 obtained by rapid freeze-drying method has a nano-level network-like connection structure and good crystal stability. The two-step thermal decomposition peak temperatures of nano-scale TKX-50 are 238.0 °C and 267.7 °C, compared with raw TKX-50, which are decreased by 12.1 °C and 5.6 °C, respectively. The nano-scale TKX-50 samples have lower ignition delay and higher burning rate, revealing that compared with raw TKX-50, the surface active atoms and groups of nano-scale TKX-50 samples prepared by rapid freeze-drying method are increased and samples are easily activated, which promotes the thermal decomposition and combustion of TKX-50.

**Key words:** rapid freeze drying; 5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate (TKX-50); network-like nanostructures; thermal property; combustion characteristic

CLC number: TJ55

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2018294



### 《含能材料》“含能共晶”征稿

含能共晶是不同含能分子通过氢键等相互作用力形成的具有稳定结构和性能分子晶体。含能共晶充分组合了单质含能分子的优点,呈现出感度低,综合性能优良的特点,具有潜在的应用前景,共晶研究已经引起国内外含能材料学界的高度关注。为推动含能共晶的研究和交流,本刊特推出“含能共晶”专栏,主要征稿范围包括含能共晶晶体设计与性能预测、含能共晶的制备、结构解析、性能等。来稿请注明“含能共晶”专栏。

《含能材料》编辑部