

文章编号:1006-9941(XXXX)XX-0001-10

2,2-偶氮二[4,5-双(四唑-5-基)]-1,2,3-三唑的热行为及分解机理

刘树亮,蔡涛,张立南,齐原,马慧朝,林秋汉

(南京理工大学化学与化工学院,江苏南京210094)

摘要: 为研究2,2-偶氮二[4,5-双(四唑-5-基)]-1,2,3-三唑(NL24)的热分解行为,采用扫描电镜、热重分析仪、差式扫描量热仪、热重-红外-质谱三联用技术等,对NL24的结构形貌及热分解特性进行了研究,并采用Kissinger、Ozawa和Šatava-Šesták等方法计算了表观活化能和指数前因子等动力学参数,推测了NL24热分解机理。结果表明,在 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温速率下,NL24有2个主要的失重阶段,第一失重阶段发生在 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右,属于二甲基亚砷挥发吸热过程;第二失重阶段,在 $270\sim 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间,化合物NL24剧烈分解不仅产气快且属于自催化反应,主要气体有 N_2 、HCN、 HN_3 等,分解过程的表观活化能和指前因子分别为 $174.69\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $10^{16.60}\text{ s}^{-1}$,NL24热分解阶段的反应模型为随机成核和随后生长。

关键词: 2,2-偶氮二[4,5-双(四唑-5-基)]-1,2,3-三唑;富氮含能材料;热分解;动力学参数;气体产物

中图分类号: Tj55;O62

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2024229

0 引言

含能材料广泛应用于矿产开采、航空航天产业和国防研究中^[1-4],其中以偶氮化合物为代表的高氮材料在含能材料领域的研究更受关注,如富氮杂环含能化合物^[5-8],其氮含量大于65%,其中四唑、三唑、吡唑、咪唑和噁二唑均是非常有前途的候选化合物,他们的燃烧产物多为 N_2 ,释放出的能量大、快,具有潜在炸药或推进剂的应用潜力^[8]。与传统含能材料^[9]相比,他们具有大量的N—N、C—N和N=N等高能键^[10],享有较高的正生成热和密度以获得更高的能量,如环三亚甲基三硝胺(RDX)因分子结构中有3个N—N键的存在导致释放的能量比三硝基甲苯(TNT)高50%^[11]。

文献合成的一种富氮杂环含能化合物——NL24,具有中心对称平面结构的新型富氮含能化合物,含有6个氮杂环、19个N—N键和12个N—C键,是迄今为止

报道的氮原子数量最多的多环四唑,还有较高的能量水平(生成焓为 $2643.16\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,爆速为 $9002\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 、爆压为 31.54 GPa)和良好的机械感度(撞击感度:7 J,摩擦感度:82 N),结构和理化性质优越^[12]。在先前的报道中,关于NL24的探讨仅涉及熔点、分解温度等基础物化性质,但缺乏NL24热分析的详细信息,其热分解机制颇具挑战。

为此,本研究根据文献报道的方法制备了NL24,对其结构形貌进行了表征,并采用差式扫描量热仪、热重分析仪和热重-红外-质谱三联用技术研究了它的热分解规律,基于无模型和模型拟合法^[13]计算获得了动力学参数,建立了NL24分解的动力学模型,以探讨NL24的热动力学机理,为富氮含能化合物的应用提供理论和实验依据。

1 实验部分

1.1 样品制备与仪器

原料: 2,2-偶氮二[4,5-双(四唑-5-基)]-1,2,3-三唑,二甲基亚砷,分析纯,南京娇子藤科学器材有限公司。2,2-偶氮二[4,5-双(四唑-5-基)]-1,2,3-三唑按照文献报道方法合成,用二甲基亚砷重结晶后室温下保存于干燥通风处。

收稿日期:2024-08-22;修回日期:2024-09-23

网络出版日期:2024-11-18

基金项目:国家自然科学基金(22375095)

作者简介:刘树亮(1999-),男,硕士研究生,主要从事含能材料设计与热分析的研究。e-mail:lsl18854342298@163.com

通信联系人:林秋汉(1985-),男,教授,主要从事含能材料的设计合成与应用基础研究。e-mail:linqh@njjust.edu.cn

引用本文:刘树亮,蔡涛,张立南,等. 2,2-偶氮二[4,5-双(四唑-5-基)]-1,2,3-三唑的热行为及分解机理[J]. 含能材料, DOI:10.11943/CJEM2024229.

LIU Shu-liang, CAI Tao, ZHANG Li-nan, et al. Thermal Behavior and Decomposition Mechanism of 2,2-Azobi[4,5-bis(tetrazole-5-yl)]-1,2,3-triazole[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, DOI:10.11943/CJEM2024229.

仪器:扫描电子显微镜(SEM:日本Hitachi)、热重分析仪(TG:德国Netzsch)、差式扫描量热仪(DSC:德国Netzsch)、热重-红外-质谱联用仪(TG-FTIR-MS:德国耐驰 STA449F3、美国赛默飞 IS-50 和德国耐驰 QMS403D)。

1.2 实验

扫描电镜(SEM)测试:SEM在Hitachi Regulus 8100上以3 kV的加速电压进行以获得NL24的表面形貌和微观结构。

差式扫描量热仪(DSC)测试:样品量0.3 mg,温度范围25~500 °C,氮气气氛,吹扫速率为40 mL·min⁻¹,升温速率分别为5、10、15、20 °C·min⁻¹。

热重分析仪(TG)测试:样品量0.3 mg,温度范围25~500 °C,氮气气氛,吹扫速率为20 mL·min⁻¹,升温速率分别为5、10、15、20 °C·min⁻¹。

热历史实验:依据文献[14]的方法,第一步,利用DSC对NL24进行动态升温实验,升温速率为10 °C·min⁻¹,得到起始分解温度(T_0)、分解峰温(T_p)、最终分解温度(T_e)和分解焓(ΔH),曲线标记为curve-1。第二步,在相同条件下,重新加载样品,将温度升高到 T_0 与 T_p 之间的中断温度,停止升温,将样品冷却到 T_0 以下。将样品按照第一步的温度程序加热,曲线标记为curve-2。第三步,选择不同的中断温度,继续重复上述步骤进行实验,实验曲线标记为ccurve-3和curve-4。

等温实验:依据文献[15-17]的方法,采用10 °C·min⁻¹升温速率对NL24进行等温DSC实验,实验温度包括260 °C、270 °C和280 °C。将样品置于坩埚中加热至上述温度并稳定一段时间,放热速率曲线回到基线位置后,实验结束。

热重-红外-质谱联用仪(TG-FTIR-MS)测试:样品量为0.5 mg,氩气气氛,以10 °C·min⁻¹的升温速率从室温加热至500 °C,FTIR实验在4000~525 cm⁻¹范围内进行表征。

2 结果与讨论

2.1 NL24的热分解行为研究

在N₂气氛、10 °C·min⁻¹升温速率下,对样品进行DSC和TG测试,研究2,2-偶氮二[4,5-双(四唑-5-基)]-1,2,3-三唑的热分解行为,结果如图1所示;NL24样品的SEM结果和晶体结构如图2所示。

由图1a可知,NL24的热行为分为2个过程,吸热

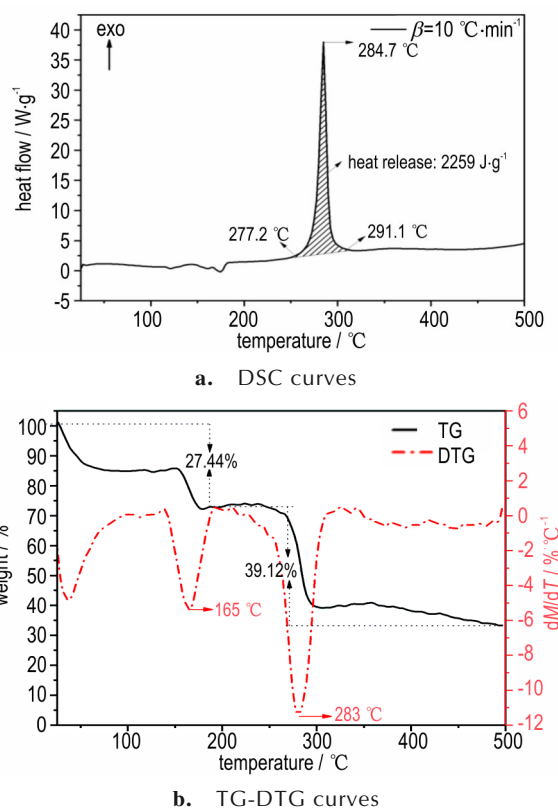


图1 升温速率为10 °C·min⁻¹时NL24热分解的DSC曲线和TG-DTG曲线

Fig. 1 DSC and TG-DTG curves of thermal decomposition of NL24 at a heating rate of 10 °C·min⁻¹

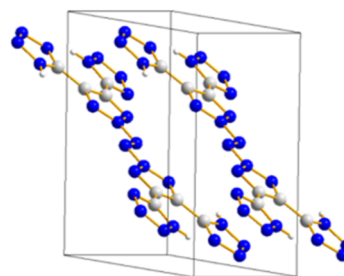
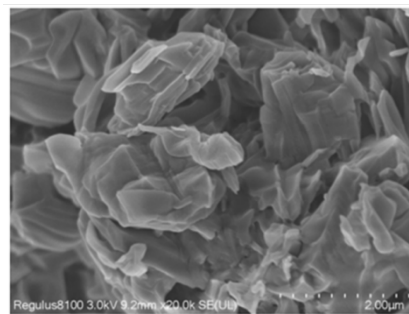


图2 NL24的SEM图及晶体结构图

Fig. 2 SEM image and crystal structure diagram of NL24

过程发生在 150~180 °C, 吸热峰为 174.7 °C, 因二甲基亚砜的挥发温度为 189 °C, 持续加热条件下会缓慢挥发, 形成宽又小的吸热峰^[18]。放热分解过程的起始分解温度为 277.2 °C, 分解峰温为 284.7 °C, 在 291.1 °C 时基本结束, 整个分解过程的放热量为 2259 J·g⁻¹。

图 1b 可以看出, NL24 的吸热过程质量损失为 27%, 这是因为 NL24 由层状颗粒组成(图 2), 表面分布着疏松的间隙且 NL24 的 24 个氮原子与结合水和二甲基亚砜之间存在较强的氢键作用, 随着温度的升高, 分子间弱相互作用减弱, 结合水和二甲基亚砜挥发出失重现象。NL24 的分解过程质量损失为 39% 左右, 由图 1b 的 DTG 曲线可知, NL24 失重速率最快时对应温度为 283 °C, 与 DSC 分解峰温相符。NL24 显示了优异的热稳定性, 分解温度较高, 明显高于黑索今 RDX (分解峰温 208 °C, DSC@5 °C·min⁻¹) 和六硝基六氮杂异伍兹烷 CL-20 (分解峰温 224 °C, DSC@5 °C·min⁻¹)^[18]。

研究 NL24 热分解的自催化反应进行了热历史实验和等温实验, 结果如图 3 所示。将 NL24 以升温速率 10 °C·min⁻¹ 加热到 246 °C、260 °C 和 280 °C 三种不同的中断温度, 模拟样品经历不同程度的热历史, 分析 NL24 在 280 °C 的尖锐放热现象, 结果如图 3a 和表 1 所示。非热历史状态下, NL24 经历完整的分解过程(图 3a), 表 1 可见 NL24 的 T_o 、 T_p 和 T_e 分别为 277.2 °C、284.7 °C 和 291.1 °C。热历史状态下, 不同中断温度测试得到的 T_o 、 T_p 和 T_e 均向低温方向偏移。尖锐而狭窄的放热峰一般对应于较强的自催化特性, 放热峰越窄, 材料的自催化潜力越大^[14]。因此, NL24 具有较强的自催化反应特性。

NL24 缓慢分解产生一定量的催化产物, 催化 NL24 快速分解, 降低初始分解温度, 而反应过程中, 246 °C、260 °C 和 280 °C 的中断温度对应的转化率 α 分别为 0.09、0.18 和 0.75。因此, 在实际生产中有必要避免大规模的存储和热源, 防止 NL24 发生自催化反应, 以降低 NL24 的爆炸风险。

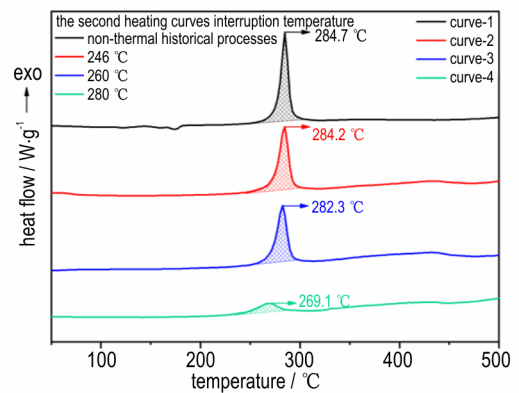
表 1 NL24 在不同温度下的热历史实验曲线。

Table 1 Thermal history experimental curves of NL24 at different temperatures

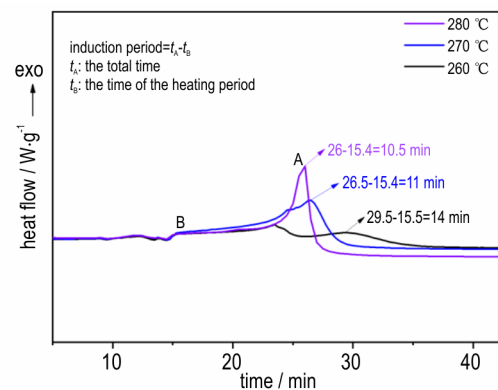
thermal history curves	break temperature / °C	α / %	T_o / °C	T_p / °C	T_e / °C	ΔH / J g ⁻¹
curve-1			277.2	284.7	291.1	2259
curve-2	246	0.09	274.2	284.2	292.2	2048
curve-3	260	0.18	271.6	282.3	290.9	1857
curve-4	280	0.75	247.6	269.1	286.1	553.9

Note: α is conversion rate. T_o is onset decomposition temperature. T_p is peak decomposition temperature. T_e is end decomposition temperature. ΔH is decomposition enthalpy.

等温实验是检测和表征含能材料自催化分解特性的经典方法, 为了确定 NL24 热分解是否为自催化反应, 分别在 260、270 °C 和 280 °C 下进行等温实验, 结果如图 3b 所示。由图 3b 可见, NL24 的等温实验曲线呈“钟形”, 印证了热历史实验结果, 说明 NL24 在热分解过程中具有自催化特性。随着实验温度的降低, NL24 的热分解曲线逐渐平缓, 诱导期逐渐增大, NL24 需要经过一段时间的诱导才能达到最大的分解速率, 是自催化反应的典型特征。



a. thermal history experiments



b. isothermal DSC measurements

图 3 NL24 的热历史实验(a)和等温 DSC 实验(b)

Fig. 3 Thermal history experiments (a) and isothermal DSC measurements (b) for NL24

2.2 NL24的热分解动力学分析

为深入分析NL24的热分解过程,以5、10、15 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 和20 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温速率对NL24进行了TG-DTG和DSC测试实验,结果如图4和图5所示,其特征峰和放热数据如表2所示。由图4可知,第二失重阶段的DTG分解峰温在270~295 $^{\circ}\text{C}$ 。随着升温速率增加,NL24的 T_0 和最大质量损失速率明显增大,分解加剧。不同升温速率下热分解阶段的DTG分解峰温为273.3 $^{\circ}\text{C}$ 、280.3 $^{\circ}\text{C}$ 、286.9 $^{\circ}\text{C}$ 和290.4 $^{\circ}\text{C}$ 与DSC曲线的分解峰温275.6 $^{\circ}\text{C}$ 、284.7 $^{\circ}\text{C}$ 、289.8 $^{\circ}\text{C}$ 和292.5 $^{\circ}\text{C}$ 相近,且与不同升温速率下TG曲线相似。

由图5可以看出,NL24的吸热峰温几乎保持不变,而不同升温速率下NL24的DSC峰形一致,且随着升温速率的增加,热分解过程整体规律性后移,热分解范围逐渐变小。因为在较低的升温速率下,样品内的传热过程更缓慢、更均匀;提高升温速率后,传热过程变得不均匀,局部过热导致出现分解峰温延后现象^[19]。由表2可见,随着升温速率的增

加,NL24的分解热基本不变。NL24在较小的温度范围内剧烈分解并快速放热,放热峰明显,随着升温速率的增加,分解峰温有很大提高,说明NL24分解反应一旦开始,强烈的自催化反应会加快反应进行。依据DSC数据采用多重扫描速率的非等温法(无模型函数法)可以在不涉及动力学模式函数的前提下获得较为可靠的表观活化能 E ,结果如图6所示。由图6可知,拟合曲线几乎都是平行的,表明该方法适用于不同转化率 α 下的分解,表明NL24在热分解阶段只有一种反应机理与之相对应^[20]。

表2 NL24在不同升温速率下的特征峰和放热量

Table 2 Characteristic peaks and heat release of NL24 at different heating rates

$\beta / ^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	$T_0 / ^{\circ}\text{C}$	$T_p / ^{\circ}\text{C}$	$T_e / ^{\circ}\text{C}$	$\Delta H / \text{J}\cdot\text{g}^{-1}$
5	267.6	275.6	281.9	2262
10	277.2	284.7	291.1	2259
15	281.9	289.8	297.1	2209
20	288.4	292.5	300.9	2290

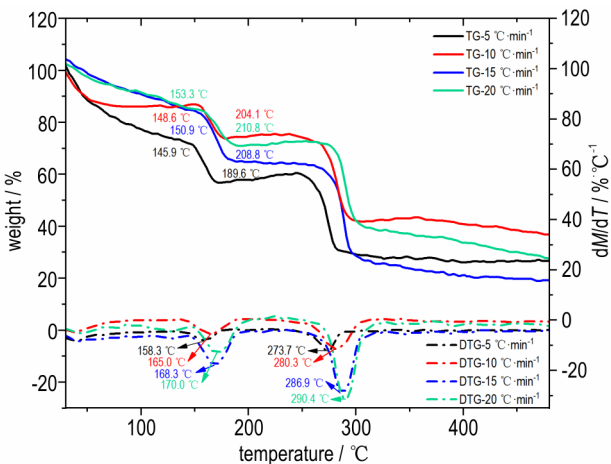


图4 不同升温速率下NL24的TG-DTG曲线

Fig.4 TG-DTG curves at different heating rates for NL24

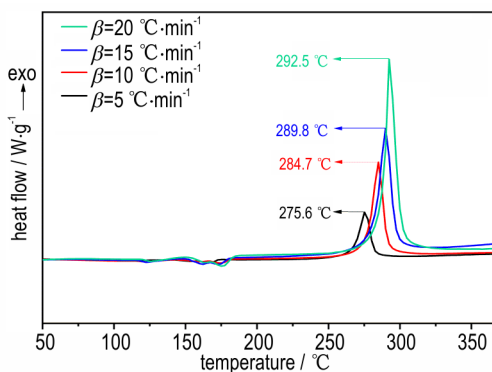
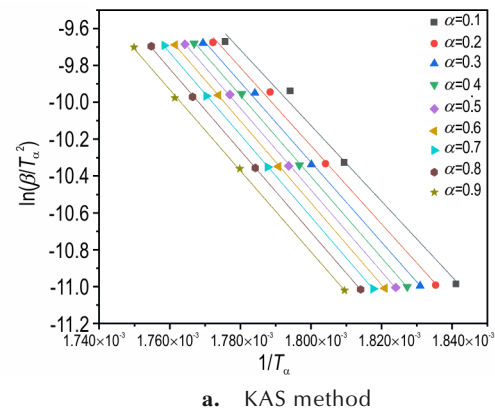
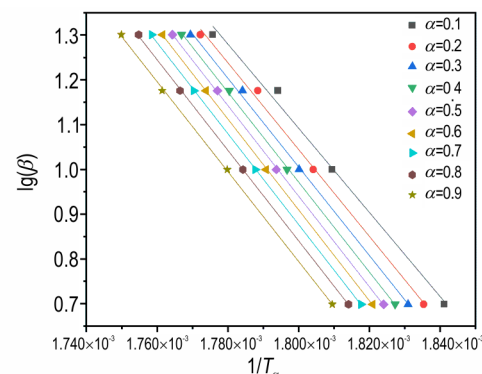


图5 不同升温速率下NL24的DSC曲线

Fig.5 DSC curves at different heating rates for NL24



a. KAS method



b. FWO method

图6 不同转化率下的热分解相图

Fig.6 Thermal decomposition phase diagrams at different conversion rates

将不同升温速率下的实验数据分别代入 Kissinger 法^[21]、Ozawa 法^[22]、Kissinger-Akahira-Sunose 法^[21](KAS)、Flynn-Wall-Ozawa 法^[23](FWO)和 Šatava-Šesták 方程^[24]中,计算 NL24 热分解的动力学参数表观活化能 E 和指前因子 A , 所得结果如表 3 所示。

表 3 不同方法计算得出的热动力学参数

Table 3 Thermodynamic parameters calculated by different methods

Method	Data object	$E / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\lg A / \text{s}^{-1}$	r
Kisinger	DSC	198.65	18.50	0.9978
	TG	198.00	18.54	0.9934
Ozawa	DSC	197.70	18.37	0.9980
	TG	197.06	18.40	0.9939
KAS	DSC	181.32	16.79	0.9993
	TG	168.87	15.69	0.9940
FWO	DSC	181.24	16.79	0.9993
	TG	169.33	15.75	0.9946
Mean value	-	189.73	17.61	-
Šatava-Šesták	DSC	174.69	16.60	0.9988

Note: E is the activation energy. A is the prefactor. r is correlation coefficient.

Kissinger 法、Ozawa 法、KAS 法和 FWO 法计算 NL24 热分解阶段的表观活化能 E 值分别为 198.65、197.70、181.32 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 181.24 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。Kissinger 法、Ozawa 法、KAS 法和 FWO 法计算得出的 NL24 的表观活化能 E 相差不大, 这可能是方法本身或测试设备的原因。为了减小上述误差, 通常将四种方法计算得出的表观活化能 E 取平均值, 所以 NL24 热分解阶段的表观活化能 $E=189.73 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

采用 Šatava-Šesták 法结合表 2 中数据对 $G(\alpha)$ 的函数形式进行假设, 在 41 个动力学机理函数^[25]中寻找最佳的热力学机理函数, 从而得到反应阶数 (n)。若 $G(\alpha)$ 函数得到的表观活化能 E_s 和指前因子 A_s 与动力学参数的平均值拟合度较高, 此函数也称最概然机理函数。只有满足表观活化能 $(E-E_s)/E \leq 0.1$ 和指前因子 $(\ln A_s - \ln A)/\ln A_s \leq 0.5$ 两个条件, 积分函数 $G(\alpha)$ 才是热分解机理函数的积分形式。

通过计算和筛选^[26], 选择第 10 号函数作为热分解阶段的最佳积分函数, 如表 3 所示, 计算得到的表观活化能 E_s 和指前因子 A_s 满足条件, 具有很好的相关性。热分解阶段的反应模型为随机成核和随后生长, $n=1/4$, 积分形式和微分形式分别如式(1)和式(2)所示。

$$G(\alpha) = [-\ln(1 - \alpha)]^4 \quad (1)$$

$$f(\alpha) = 4(1 - \alpha) [-\ln(1 - \alpha)]^3 \quad (2)$$

根据反应速率微分公式 $\frac{d\alpha}{dt} = \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha)$, NL24 在升温速率为 $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 时的热分解动力学方程如式(3)所示。

$$\frac{d\alpha}{dt} = 10^{15.60} 4(1 - \alpha) [-\ln(1 - \alpha)]^3 \exp\left(-\frac{174690}{RT}\right) \quad (3)$$

2.3 基于热解产物的 NL24 热分解机理分析

利用 TG-FTIR-MS 联用技术分析了 NL24 样品的气相分解产物, 得到了 $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温速率下热分解气相产物的三维红外光谱图图 7, 以及质谱图图 8。随着加热时间的延长, 逐渐开始出现气体产物吸收峰, 吸收强度逐渐增加, 达到最高后又随着时间延长逐渐减弱。不同温度下气体产物可从红外谱图(图 7b)看出, 当加热温度约为 $287 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 检测到的初始分解的气体产物主要有 HCN (713.53 、 $3291.41 \sim 3336.25 \text{ cm}^{-1}$)、 NH_2CN (2163.26 cm^{-1})、 HN_3 (2222.08 cm^{-1}) 和芳香烃类 ($669.18 \sim 663.87 \text{ cm}^{-1}$)^[27-32]。由图 8 质谱可见,

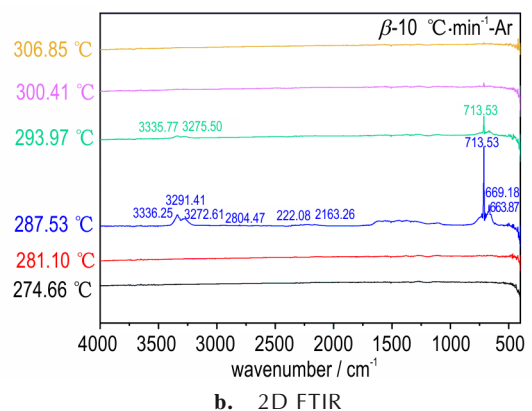
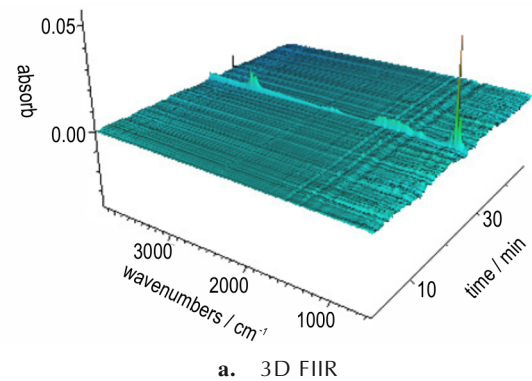


图 7 升温速率为 $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 下不同取样时间气体产物的 FTIR 光谱

Fig. 7 FTIR spectra of gas products for different sampling times at a heating rate of $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$

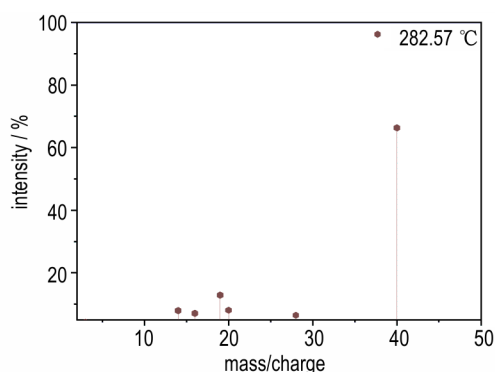
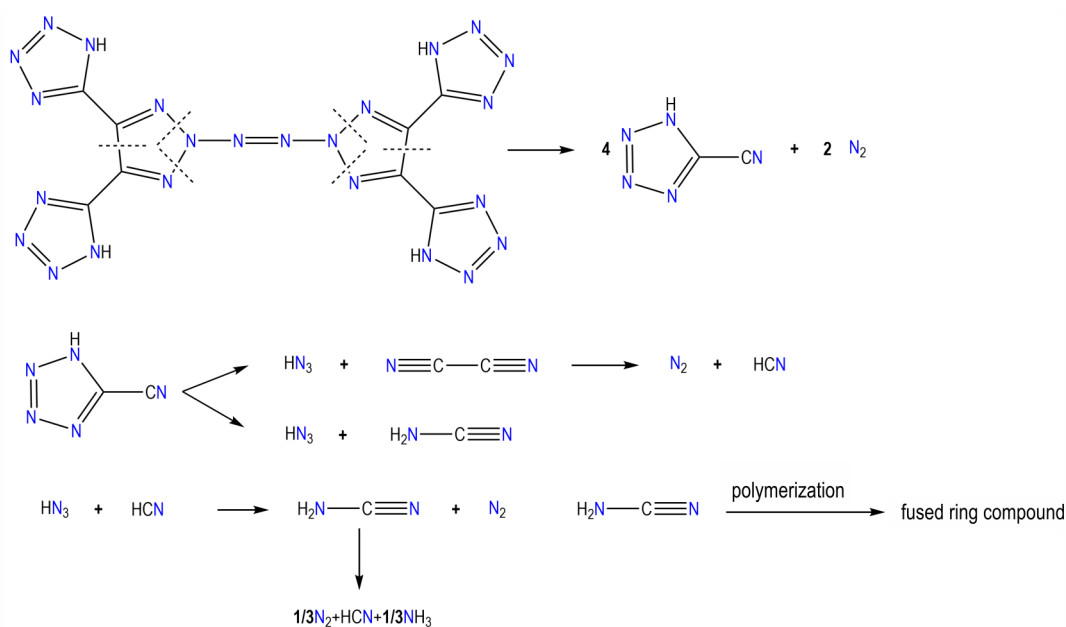


图8 282.57 °C时质谱结果

Fig.8 MS results at 282.57 °C



Scheme 1 Decomposition process of NL24

3 结论

(1) 在 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温速率下, NL24 有 2 个失重阶段, 第一个失重阶段是二甲基亚砷吸热挥发形成宽又小的吸热峰, 峰温为 $174.7\text{ }^{\circ}\text{C}$; NL24 热分解出现在 $270\sim 300\text{ }^{\circ}\text{C}$, 分解峰温为 $284.7\text{ }^{\circ}\text{C}$, 失重率为 39.12%, 热分解过程的最概然机理函数为 $\frac{d\alpha}{dt} = 10^{15.60} 4(1-\alpha)^{-\frac{3}{4}} \exp\left(\frac{-174690}{RT}\right)$, 其分解温度优于多数现役含能材料。

(2) 通过非等温热分解反应动力学计算获得 NL24 表观活化能 $E=174.69\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和指前因子 $A=10^{16.60}\text{ s}^{-1}$, NL24 热分解的反应模型为随机成核和随后生长, $n=1/4$ 。

在分解过程中还产生了 N_2 ($m/z=28$)。图 7b 和图 8 结果表明 NL24 分解阶段释放的气体产物, NH_2CN 可能作为中间催化产物促进了 NL24 的分解。

基于氩气气氛中 TG-FTIR-MS 的气体产物与 TG 中残余固体, 推断 NL24 可能的热解途径, 如 Scheme 1 所示。NL24 首先断裂三唑环中的 C—C 键和 N—N 键产生 N_2 和四唑类化合物, 四唑分解产生中间体 HN_3 和 NH_2CN , HN_3 和 HCN 反应产生 N_2 , NH_2CN 自身耦合反应生成芳香烃化合物 (FTIR 谱图中 1500 cm^{-1} 左右), 缩合产生的芳香烃化合物受热分解生成固体炭黑。

(3) 根据 DSC、TG、TG-FTIR-MS 联用技术测试分析 NL24 热分解过程, 其分解过程属于自催化反应, NL24 先断裂 N—N 键和 C—C 键生成主要气体 N_2 , 后又经催化分解成 HCN 、 NH_3 和 HN_3 , 分解剧烈产气量大, 芳香烃化合物经继续加热生成固体炭黑。

参考文献:

- [1] BADGUJAR D M, TALAWAR M B, ASTHANA S N, et al. Advances in science and technology of modern energetic materials: An overview [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 151(2-3): 289-305.
- [2] AGREWAL J P. Some new high energy materials and their formulations for specialized applications [J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 2005, 30(5): 316-328.
- [3] SIKDER A, SIKDER N. A review of advanced high performance, insensitive and thermally stable energetic materials emerging for military and space applications [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2004, 112(1-2): 1-15.

- [4] HE Bin, YANG Kai-di, XIU Tian-feng, et al. Thermal behavior and decomposition mechanism of three nitrate energetic materials: TNNP, TNOP and DNHM[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2022, 168: 105744.
- [5] ZHOU Jing, ZHANG Jun-lin, WANG Bo-zhou, et al. Recent synthetic efforts towards high energy density materials: How to design high-performance energetic structures? [J]. *FirePhysChem*, 2022, 2(2): 83-139.
- [6] MURAVYEV N V, WOZNIAK D R, PIERCEY D G. Progress and performance of energetic materials: open dataset, tool, and implications for synthesis[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2022, 10: 11054-11073.
- [7] LOEBBECKE S, SCHUPPLER H, SCHWEIKERT W. Thermal analysis of the extremely nitrogen-rich solids BTT and DAAT [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2003, 72: 453-463.
- [8] QIN Kai-yi, ZHU Mi-mi, ZHANG Ming-min, et al. Thermodynamic analysis and pyrolysis mechanism of 4, 4'-Azobis-1, 2, 4-triazole[J]. *ACS Omega*, 2023, 8(39): 36471-36478.
- [9] CHEN Ling, LI Qiang, ZHAO Liang-you, et al. Enhancement strategy of mechanical property by constructing of energetic RDX@CNFs composites in propellants, and investigation on its combustion and sensitivity behavior [J]. *Combustion and Flame*, 2022, 244: 112249.
- [10] FISCHER D, KLAPÖTKE T M, STIERSTORFER J. 1, 5-di(nitramino) tetrazole: high sensitivity and superior explosive performance [J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2015, 54(35): 10299-10302.
- [11] QI Cai, LI Sheng-hua, LI Yu-chuan, et al. A novel stable high-nitrogen energetic material: 4, 4'-azobis(1, 2, 4-triazole) [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21: 3221-3225.
- [12] ZHANG Li-nan, LANG Qing, ZHU Mi-mi, et al. Enhancing conjugation effect to develop nitrogen-rich energetic materials with higher energy and stability[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2024, 16(8): 10211-10217.
- [13] 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[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2022, 30(7): 666-672.
- [14] GAO Xu, JIANG Lin, XU Qiang, et al. Thermal history effects on decomposition behavior and pyrolysis mechanism of cellulose nitrate [J]. *Journal of Physics: Conference Series*, 2023, 2478: 032047.
- [15] XU Ya-bei, TAN Ying-xin, CAO Wei-guo, et al. Thermal decomposition characteristics and thermal safety of dihydroxylammonium 5, 5'-bistetrazole-1, 1'-diolate based on microcalorimetric experiment and decoupling method [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2020, 124(11): 5987-5998.
- [16] WANG Kai, LIU Da-bin, XU Sen, et al. Thermal history method for identification of autocatalytic decomposition reactions of energetic materials [J]. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 2016, 40: 241-247.
- [17] WANG Kai, LIU Da-bin, XU Sen, et al. Research on the thermal history's influence on the thermal stability of EHN and NC [J]. *Thermochimica Acta*, 2015, 610: 23-28.
- [18] 周静, 张俊林, 丁黎, 等. 新型耐热含能钙钛矿化合物 ($C_6H_{14}N_2$)[$Na(ClO_4)_3$]的热分解行为[J]. 含能材料, 2022, 30(7): 681-686.
- ZHOU Jing, ZHANG Jun-lin, DING Li, et al. Thermal decomposition properties of a novel heat-resistant energetic perovskite compound ($C_6H_{14}N_2$)[$Na(ClO_4)_3$] [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2022, 30(7): 681-686.
- [19] 钟圣, 金波, 彭汝芳. ANTA/TNA 二元低共熔物的热分解及其熔融结晶动力学[J]. 含能材料, 2023, 31(10): 970-978.
ZHONG Sheng, JIN Bo and PENG Ru-fang. Thermal decomposition, melting kinetics and crystallization kinetics of the lowest eutectic mixture of ANTA/TNA [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2023, 31(10): 970-978.
- [20] YAN Qi-Long, LI Xiao-jiang, WANG Han, et al. Thermal decomposition and kinetics studies on 1, 4-dinitropiperazine (DNP) [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 151(2-3): 515-521.
- [21] KISSINGER H E. Reaction kinetics in differential thermal analysis [J]. *Analytical Chemistry*, 1957, 29(11): 1702-1706.
- [22] OZAWA T. A new method of analyzing thermogravimetric data [J]. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. 1965, 38: 1881-1886.
- [23] COATS A W, REDFERN J P. Kinetic parameters from thermogravimetric data [J]. *Nature*, 1964, 201: 68-69.
- [24] LIU Rui, ZHOU Zun-ning, YIN Yan-li, et al. Dynamic vacuum stability test method and investigation on vacuum thermal decomposition of HMX and CL-20 [J]. *Thermochimica Acta*, 2012, 537: 13-19.
- [25] VYAZOVKIN S, BURNHAM A K, FAVERGEON L, et al. ICTAC kinetics committee recommendations for analysis of multi-step kinetics [J]. *Thermochimica Acta*, 2020, 689: 178597.
- [26] 胡拥鹏, 赵旭芳, 赵宁宁, 等. DNGTz 的非等温热分解动力学及热安全性 [J]. 含能材料, 2014, 22(6): 767-773.
HU Yong-peng, ZHAO Xu-fang, ZHAO Ning-ning, et al. Non-isothermal thermal decomposition kinetics and thermal safety of DNGTz [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2014, 22(6): 767-773.
- [27] CAO Cheng-yang, LIU Hui-min, ZHANG Dan, et al. Investigation on the decomposition mechanism and kinetic behavior of 5-aminotetrazole with metal oxide produced by added coolants [J]. *Fuel*, 2021, 303: 121315.
- [28] WORZAKOWSKA M, SZTANKE M, SZTANKE K. Decomposition course of anticancer active imidazolidine-based hybrids with diethyl butanedioate studied by TG/FTIR/QMS-coupled method [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2019, 143: 104686.
- [29] LIANG Bo, WANG Jian-bo, HU Jiang-huai, et al. TG-MS-FTIR study on pyrolysis behavior of phthalonitrile resin [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2019, 169: 108954.
- [30] YU Qian, ZHAO Chuan-de, LIAO Long-yu, et al. A mechanism for two-step thermal decomposition of 2, 6-diamino-3, 5-dinitropyrazine-1-oxide (LLM-105) [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2020, 22: 13729-13736.
- [31] 张兴高, 朱慧, 阳世清, 等. 富氮高能物质 BTATz 的热分解动力学和分解机理 [J]. 推进技术, 2007, (03): 322-326.
ZHANG Xing-gao, ZHU Hui, YANG Shi-qing, et al. Study on thermal decomposition kinetics and mechanism of

nitrogen-rich compound BTATz[J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2007, (03): 322-326.

[32] 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.

Thermal Behavior and Decomposition Mechanism of 2,2-Azobi[4,5-bis(tetrazole-5-yl)]-1,2,3-triazole

LIU Shu-liang, CAI Tao, ZHANG Li-nan, QI Yuan, MA Hui-chao, LIN Qiu-han

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: To study the thermal decomposition behavior of 2,2-azobi[4,5-bis(tetrazole-5-yl)]-1,2,3-triazole (NL24), the structure, morphology and thermal decomposition characteristics of NL24 were studied by means of scanning electron microscopy, thermogravimetric analyzer, differential scanning calorimeter and thermogravimetric infrared mass spectrometry. The kinetic parameters such as apparent activation energy and exponential pre-factor were calculated by Kissinger, Ozawa and Šatava-Šesták method, and the thermal decomposition mechanism of NL24 was deduced. Results show that NL24 has two main weight loss stages at the heating rate of $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. The first weight loss stage occurs at about $180\text{ }^{\circ}\text{C}$, which belongs to the volatile endothermal process of dimethyl sulfoxide. The violent thermal decomposition of NL24 occurs at the second weight loss stage between $270\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, which has not only rapid gas generation rate, but also belongs to autocatalytic reaction. The main gaseous products are N_2 , HCN, HN_3 , etc. The apparent activation energy and pre-exponential factor of the decomposition process are $174.69\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ and $10^{16.60}\text{ s}^{-1}$, respectively. The reaction model of thermal decomposition stage of NL24 is random nucleation and subsequent growth.

Key words: 2,2-azobis[4,5-bis(tetrazol-5-yl)]-1,2,3-triazole; nitrogen-rich energetic materials; thermal decomposition; dynamic parameters; gaseous product

CLC number: TJ55;O62

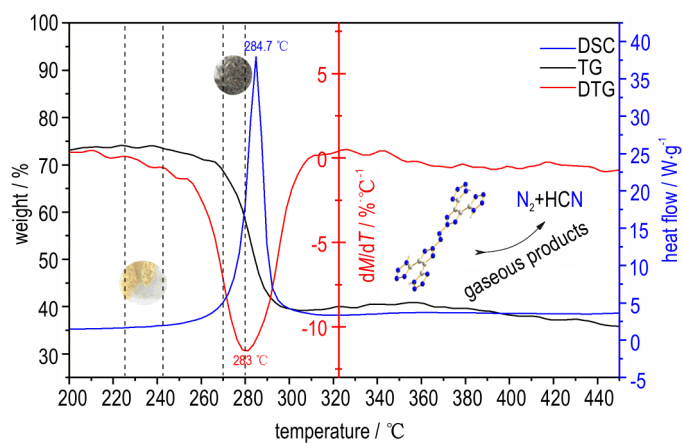
Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2024229

Grant support: National Natural Science Foundation of China (No.22375095)

(责编:姜梅)

图文摘要:



NL24 was studied by means of scanning electron microscopy, thermogravimetric analyzer, differential scanning calorimeter and thermogravimetric infrared mass spectrometry, and the possible decomposition mechanism was speculated.