

一种新型含能材料 *s*-四嗪钴盐的合成、热分解动力学及热安全性

杨瑾^a 刘晴^a 任莹辉^{a*} 张鲜波^a 马海霞^a 徐抗震^a 赵凤起^b 胡荣祖^b
(^a西北大学化工学院 西安 710069; ^b西安近代化学研究所, 燃烧与爆炸技术重点实验室 西安 710065)

摘要 四嗪类含能化合物因其高能、钝感、高燃速、低压力指数、良好的热安定性等特点被广泛应用于含能材料领域。然而却存在低密度、低热稳定性的问题,为提高四嗪类化合物的这一性能,制备的一系列金属衍生物得到了广泛关注。3,6-双(1-氢-1,2,3,4-四唑-5-氨基)-1,2,4,5-四嗪(BTATz)作为四嗪类高氮含能化合物一种,具有良好的催化性能及应用前景。本文以BTATz钾与硝酸钴在水溶液中反应合成了1,2,4,5-四嗪(*s*-四嗪)的钴盐。采用元素分析(EA)、傅里叶变换红外光谱分析(FTIR)及电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)对其进行了结构表征,推测其化学式为 $\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_{14}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。采用差示扫描量热仪(DSC)和热重分析仪(TG/DTG)研究了其热分解行为及主放热反应的动力学方程。计算了自加速分解温度(T_{SADT})、热爆炸临界温度(T_b)、热点火温度(T_{TT})和绝热至爆时间(t_{TAD}),其值分别为509.69 K、556.31 K、524.93 K和88.40 s,并以此来评价化合物的热安全性。该金属盐的绝热至爆时间大于相应的Ca盐、Mg盐和Sr盐,放热量高于配体BTATz,有望成为良好的燃烧催化剂。

关键词 *s*-四嗪;钴盐;热分解机理;热安全性

中图分类号:O622

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2017)08-0928-08

DOI:10.11944/j.issn.1000-0518.2017.08.160466

四嗪类化合物是近年来国内外研究较多的一类高氮化合物,其能量主要来源于其正生成焓,且大多不含硝基基团,感度较低,热稳定性较好;同时分子结构中的高氮、低碳氢含量不仅使其成气量大、燃烧产物少烟或者无烟,且易达到氧平衡。该类化合物被广泛应用于低特征信号推进剂、气体发生剂、无烟焰火技术等各个领域^[1]。

作为四嗪类化合物之一的3,6-双(1-氢-1,2,3,4-四唑-5-氨基)-1,2,4,5-四嗪(BTATz)是分子中同时包含四嗪和四唑环的高氮含能化合物,最初由美国Los Alamos国家实验室的Hiskey等合成^[2-3]。因其具有含氮量高(79.02%)、密度高(1.76 g/cm³)及拥有正的生成焓(+883 kJ/mol)等优势引起了国内外研究者的广泛关注^[2-8]。此后众多的研究者对BTATz进行了进一步的研究,内容涉及到合成工艺的优化和量子化学^[3]、燃烧性能^[9]、溶解热^[10]、BTATz衍生物的合成及性能^[11-16]、甚至是将其部分替代黑索今(RDX)用于改性双基推进剂(CMDB)中^[17]以及形成的BTATz-HNIW-CMDB(HNIW:六硝基六氮杂异伍兹烷)体系的热分解反应动力学机理及热安全性研究等方面^[18]。

本文在前期研究^[11-14]基础上,以BTATz钾盐为原料合成了其钴盐,并对其进行了结构表征。采用差示扫描量热仪(DSC)和热重分析仪(TG/DTG)研究了其热分解行为及热分解反应动力学,并对自加速分解温度(T_{SADT})、热爆炸临界温度(T_b)、热点火温度(T_{TT})和绝热至爆时间(t_{TAD})进行计算研究,为其在推进剂中的应用提供必要的理论基础。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

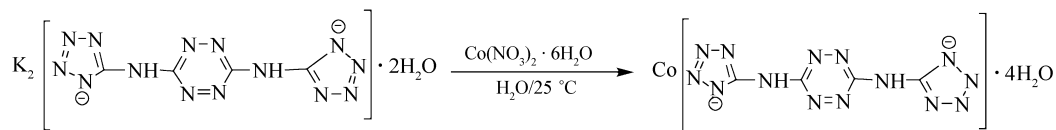
BTATz钾盐的制备按照文献[19]方法进行。其余试剂药品均为分析纯,购自天津市科密欧化学试

剂有限公司,使用前未经进一步精制。

X-5 型显微熔点测定仪(控温型)(北京泰克仪器公司);VarioEL III 型元素分析仪(德国艾乐曼公司);EQUINOX-55 型傅里叶变换红外光谱仪(KBr 压片,400 ~ 4000 cm^{-1})(德国布鲁克公司);Agilent 7700X 型电感耦合等离子体质谱仪(美国 Agilent 公司);比热容测定采用法国(SETARAM) Micro-DSC III 型微量量热仪中的连续比热容测定模式进行,测定原理及仪器校正同文献^[20];DSC 曲线测定选用 NETZSCH DSC204 型热分析仪,TG/DTG 曲线测定选用的 SDT Q600 型热分析仪(美国 TA 公司)。

1.2 实验方法

将 0.3684 g BTATz 钾盐溶于 30 mL 水中,过滤,滤液于圆底烧瓶中。逐渐滴加 40 mL 含有 0.5820 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的水溶液,室温下搅拌。随着滴加的进行,溶液中出现黑色的沉淀,继续反应 1 h 后沉淀变为红棕色。滴加完毕后继续反应 6 h 后抽滤,滤饼多次水洗后于 50 $^{\circ}\text{C}$ 下真空干燥,得到红棕色粉末,产率 67%。反应历程如 Scheme 1 所示。



Scheme 1 Reaction of the title compound

2 结果与讨论

2.1 $\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_{14}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的表征

元素分析和 ICP-MS 分析测定值(计算值)/%:C 12.90(12.74),H 2.54(2.67),N 52.20(51.99),Co 13.00(15.63)。推测该化合物的化学式为 $\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_{14}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。IR(KBr), σ/cm^{-1} :3519(O—H),3464,3244(N—H),2986,2756,1617(N=N),1530,1471(N—N),1060(C—N),995。

2.2 $\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_{14}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的热分解行为及热分解动力学

图 1 为 $\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_{14}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 在 5、10、15 和 20 K/min 升温速率下的 DSC 曲线,图 2 为 10 K/min 下的 TG/DTG 曲线。

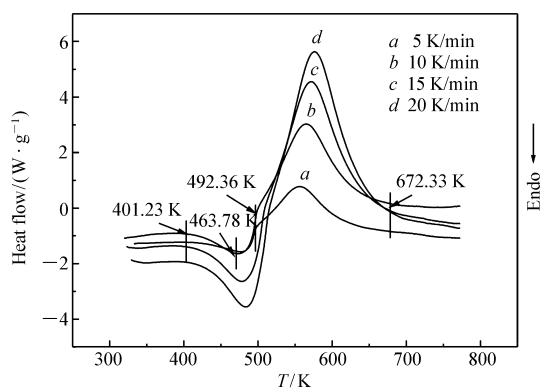


图 1 $\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_{14}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 在不同升温速率下的 DSC 曲线

Fig. 1 DSC curves of $\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_{14}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ at different heating rates

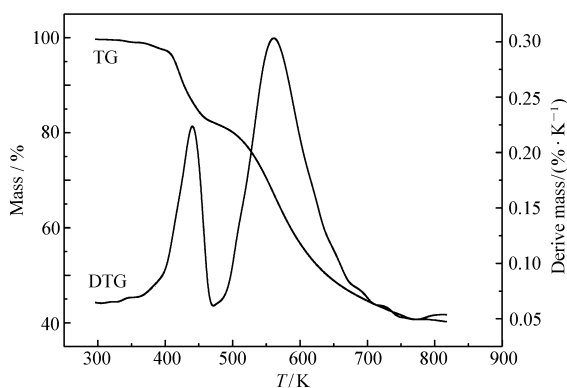


图 2 $\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_{14}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 在 10 K/min 的 TG/DTG 曲线

Fig. 2 TG/DTG curves of $\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_{14}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ at the heating rate of 10 K/min

从图 1 曲线 b 可知, $\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_{14}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的热分解由一个吸热过程和一个放热过程组成,且吸热和放热是连续的。吸热阶段始于 401.23 K,终于 492.36 K,峰温为 463.78 K。放热阶段始于吸热分解的终点,终于 672.33 K,放热量为 1152 J/g,该阶段对应 TG/DTG 曲线(图 2)上第 2 个失重阶段。

TG/DTG 图上存在两个失重阶段,第 1 个失重阶段出现在 350 ~ 450 K 温度范围内,失重率为 18%,

推测该阶段为失去 4 分子水的过程(计算值 19.1%)。第 2 个失重阶段出现在 450 ~ 800 K, 最后剩余残渣 45% 应为形成的高熔点聚合物。

本文计算热分解动力学参数值的方法主要有 Kissinger 法^[21]、Flynn-Wall-Ozawa 法^[22] 和积分方程法^[23]。通过常用的 41 种机理函数计算化合物的热分解反应动力学参数。按照文献[24-25]进行合理地选择计算方法及物质分解反应的动力学参数和机理函数。

表 1 为在升温速率为 5、10、15 和 20 K/min 下由 DSC 曲线所获得的基本参数值(T_e 、 T_p 值和 ΔH)。采用 Kissinger 和 Ozawa 两种方法求得表观活化能(E_a)、指前因子(A)和线性相关系数(r)分别列于表 3 中。

表 1 由不同升温速率下的 DSC 曲线得到的参数值

Table 1 The parameters determined by DSC curves at different heating rates

$\beta/(\text{K}\cdot\text{min}^{-1})$	5	10	15	20
T_e/K	519.75	526.15	535.35	538.85
T_p/K	553.35	564.55	571.85	576.25
$\Delta H/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	1067	1152	1230	1089

$$\Delta H_{\text{mean}} = (1067 + 1152 + 1230 + 1089)/4 = 1134.50 \text{ J/g.}$$

表 2 不同升温速率下由 DSC 曲线得到的热分解数据

Table 2 Thermal decomposition data determined by DSC curves at different heating rates

α	T_5/K	T_{10}/K	T_{15}/K	T_{20}/K	α	T_5/K	T_{10}/K	T_{15}/K	T_{20}/K
0.02	512.73	515.28	525.81	529.28	0.52	559.59	567.25	577.11	579.14
0.04	517.66	520.79	531.10	534.48	0.54	560.91	568.66	578.55	580.49
0.06	521.37	524.99	535.11	538.41	0.56	562.23	570.07	580.05	581.88
0.08	524.46	528.40	538.43	541.69	0.58	563.55	571.48	581.58	583.27
0.10	527.13	531.47	541.35	544.57	0.60	564.91	572.95	583.15	584.69
0.12	529.52	534.08	543.97	547.09	0.62	566.26	574.42	584.71	586.18
0.14	531.69	536.49	546.31	549.41	0.64	567.71	575.90	586.35	587.67
0.16	533.77	538.80	548.51	551.54	0.66	569.15	577.51	587.99	589.15
0.18	535.56	540.81	550.56	553.58	0.68	570.66	579.05	589.77	590.70
0.20	537.35	542.83	552.46	555.42	0.70	572.17	580.72	591.56	592.35
0.22	539.05	544.74	554.32	557.26	0.72	573.78	582.43	593.46	594.00
0.24	540.66	546.48	556.03	558.98	0.74	575.48	584.24	595.43	595.74
0.26	542.17	548.15	557.75	560.59	0.76	577.17	586.05	597.48	597.59
0.28	543.68	549.83	559.39	562.21	0.78	579.06	588.06	599.72	599.52
0.30	545.12	551.44	560.95	563.76	0.80	581.04	590.07	602.06	601.56
0.32	546.51	552.98	562.51	565.24	0.82	583.11	592.29	604.63	603.69
0.34	547.89	554.49	564.00	566.73	0.84	585.38	594.70	607.31	606.02
0.36	549.28	555.93	565.49	568.15	0.86	587.84	597.21	610.33	608.54
0.38	550.60	557.40	566.98	569.57	0.88	590.57	600.03	613.68	611.25
0.40	551.89	558.81	568.47	570.93	0.90	593.69	603.24	617.48	614.35
0.42	553.18	560.28	569.89	572.29	0.92	597.08	606.86	621.73	617.84
0.44	554.50	561.69	571.30	573.71	0.94	601.23	611.08	626.87	621.91
0.46	555.75	563.03	572.79	575.07	0.96	606.42	616.21	633.23	626.95
0.48	557.01	564.44	574.21	576.42	0.98	613.60	623.45	642.40	633.84
0.50	558.33	565.85	575.62	577.78	1.00	629.73	639.43	664.85	649.35

Note: T with the subscript of 5, 10, 15 and 20 is the temperature obtained at the heating rate of 5.0, 10.0, 15.0 and 20.0 K/min, respectively.

表 2 是在上述 4 个升温速率(β)下, 放热分解过程任意反应分数(α_i)所对应的分解温度(T_i)。将不同 β 对应的 T_i 值代入 Ozawa 方程, 计算出各升温速率下的等转化活化能 E_a , 并作出对应的 $E_a \sim \alpha$ 曲线(图 3)。由图 3 可知, 将反应分数 α 在 0.2 ~ 0.8 之间时对应的活化能求算数平均值(平均值为

150.90 kJ/mol),同时与以 T_e, T_p 值利用 Ozawa 和 Kissinger 所算出的数值相比发现它们较为接近(表 3),并且不同方法算出的 A 值也接近, r 值均大于 0.98,表明计算所得结果可信。

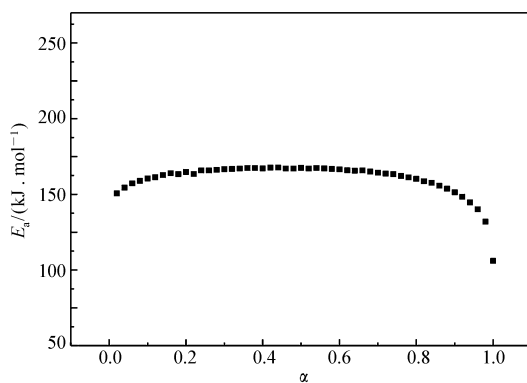


图 3 不同 β 时由 Ozawa 法得到的 E_a - α 曲线

Fig. 3 E_a - α curve by the Ozawa's method at different heating rates

表 3 主要热分解阶段的动力学参数计算值

Table 3 Calculated values of the main stage of thermal decomposition kinetic parameters

Method	$\beta / (\text{K} \cdot \text{min}^{-1})$	$E_a / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\lg (A / (\text{s}^{-1}))$	r
General integral	5	153.37	12.07	0.999 9
	10	144.42	11.32	0.999 9
	15	147.81	11.58	0.999 9
	20	154.83	12.30	0.999 9
Mac Callum-Tanner	5	154.99	12.18	0.999 9
	10	146.07	11.43	0.999 9
	15	149.65	11.71	0.999 9
	20	156.77	12.44	0.999 9
atava-Šesták	5	154.51	12.17	0.999 9
	10	146.10	11.48	0.999 9
	15	149.48	11.73	0.999 9
	20	156.20	12.42	0.999 9
Agrawal	5	153.37	12.07	0.999 9
	10	144.42	11.32	0.999 9
	15	147.81	11.57	0.999 9
	20	154.53	12.29	0.999 9
Mean		150.90	11.88	
Flynn-Wall-Ozawa		152.65		0.999 7
		150.29(Te)		0.996 5
Kissinger		151.12	11.95	0.999 7

该化合物的主要热分解反应对应 37 号机理函数,其最可积机理函数的积分式是 $f(\alpha) = (1 - \alpha)^2$,微分式是 $G(\alpha) = (1 - \alpha)^{-1} - 1$ 。将 $f(\alpha) = (1 - \alpha)^2, E = 150.90 \text{ kJ/mol}, A = 10^{11.88} \text{ s}^{-1}$ 代入方程 $d\alpha/dt = Af(\alpha)e^{-E/RT}$ 中,得到 $\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_{14}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的热分解反应的动力学方程为: $da/dt = 10^{11.88} \times (1 - \alpha)^2 \times \exp(-1.51 \times 10^5/RT)$ 。

2.3 $\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_{14}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的热力学函数

采用 Micro-DSC III 微量量热仪测得 $\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_{14}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的比热容方程为:

$$C_p = 11.36 - 0.10T + 3.72 \times 10^{-4}T^2 - 4.11 \times 10^{-7}T^3 \quad (1)$$

计算得到 298.15 K 下的标准摩尔比热容为 415.45 J/(mol·K)。根据方程(1)及热力学函数与比热容的关系式(2)~(4),采用 MATLAB^[26] 软件计算得到 $\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_{14}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 基于 298.15 K 在 283 ~ 353 K 范围内的焓、熵和吉布斯自由能函数值。所得结果分别列于表 4 中。

$$H_T - H_{298.15} = \int_{298.15}^T C_p dT \quad (2)$$

$$S_T - S_{298.15} = \int_{298.15}^T C_p \cdot T^{-1} dT \quad (3)$$

$$G_T - G_{298.15} = \int_{298.15}^T C_p dT - T \int_{298.15}^T C_p \cdot T^{-1} dT \quad (4)$$

表4 Co(C₄H₂N₁₄)·4H₂O 的热力学函数Table 4 Thermodynamic functions of Co(C₄H₂N₁₄)·4H₂O

<i>T</i> /K	$H_T - H_{298.15}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$S_T - S_{298.15}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	$G_T - G_{298.15}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
283	-6.746 5	-0.023 2	-0.175 7
288	-4.553 6	-0.015 5	-0.078 8
293	-2.327 9	-0.007 9	-0.020 3
298	-0.068 3	-0.000 2	-0.000 0
303	2.226 1	0.007 4	-0.018 0
308	4.555 4	0.015 0	-0.074 1
313	6.919 1	0.022 6	-0.168 3
318	9.316 1	0.030 2	-0.300 5
323	11.744 6	0.037 8	-0.470 6
328	14.202 2	0.045 4	-0.678 6
333	16.685 9	0.052 9	-0.924 2
338	19.192 0	0.060 4	-1.207 4
343	21.716 3	0.067 8	-1.527 7
348	24.253 8	0.075 1	-1.884 9
353	26.799 0	0.082 4	-2.278 7

2.4 Co(C₄H₂N₁₄)·4H₂O 的热安全性

2.4.1 自加速分解温度(T_{SADT}) 自加速分解温度(T_{SADT})是^[23,27]将不同升温速率下所得到的 T_e, T_p 值代入到式(5)中,计算 $\beta \rightarrow 0$ 时的峰温 T_{e0} 和 T_{p0} :

$$T_{(0,e \text{ or } p)i} = T_{(00, e0 \text{ or } p0)} + n\beta_i + m\beta_i^2 \quad i = 1 \sim 4 \quad (5)$$

式中, n 和 m 为常数。根据 $T_{\text{SADT}} = T_{e0}$,可以得到 T_{SADT} 和 T_{p0} 。最后得出 $T_{\text{SADT}} = 509.69 \text{ K}$, $T_{p0} = 539.45 \text{ K}$ 。

2.4.2 热爆炸临界温度(T_b)和热点火温度(T_{TIT}) T_b 和 T_{TIT} 由式(6)计算得到^[23,27]:

$$T_{\text{be0(or hp0)}} = \frac{E_o - \sqrt{E_o^2 - 4E_oRT_{e0(\text{or } p0)}}}{2R} \quad (6)$$

式中,当 E_o 取 E_{p0} , T 取 T_{p0} 时计算得到热爆炸临界温度 T_b ;当 E_o 取 E_{e0} , T 取 T_{e0} 时即可得到热点火温度 T_{TIT} 。

将上述由 Ozawa 法得到的 E_{e0}, E_{p0} 和 T_{e0}, T_{p0} 代入方程(6)中,计算得到 BTATz 钴盐的 T_b 和 T_{TIT} 分别为 556.31 和 524.93 K。

2.4.3 绝热至爆时间(t_{TAD}) 绝热至爆时间是评价含能物质热稳定性和热安全性的重要参数指标^[28-29],其值可根据热分析方法所计算得到的热动力学参数值及比热容方程进行估算。计算原理如式(7)~(9)所示。

$$C_p \frac{dT}{dt} = QA \exp(-E/RT) f(\alpha) \quad (7)$$

$$t = \int_0^t dt = \int_{T_0}^T \frac{C_p \exp(E/RT)}{QA f(\alpha)} dT \quad (8)$$

$$\alpha = \int_{T_0}^T \frac{C_p}{Q} dT \quad (9)$$

将 $C_p = 11.36 - 0.10T + 3.72 \times 10^{-4} T^2 - 4.11 \times 10^{-7} T^3$, $E = E_K = 151.12 \times 10^3 \text{ J/mol}$, $A = A_K = 10^{11.95} \text{ s}^{-1}$, $Q = \Delta H_d = 1134.50 \text{ J/g}$, $T = T_b = 556.31 \text{ K}$, $T_0 = T_{e0} = 509.69 \text{ K}$, $f(\alpha) = (1 - \alpha)^2$ 代入以上公

式,求得绝热至爆时间 $t_{\text{TAD}} = 88.40 \text{ s}$ 。

3 结 论

合成了一种新的 s-四嗪含能金属盐——BTATz 的钴盐 $\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。采用 DSC 和 TG/DTG 方法对其进行了热分解行为和热分解动力学研究。结果表明,该含能金属盐的热分解过程包含一个吸热阶段和一个放热阶段,采用非等温法获得了放热阶段的热分解反应机理方程为 $d\alpha/dt = 10^{11.88} \times (1 - \alpha)^2 \exp(-1.51 \times 10^5/RT)$ 。计算了自加速分解温度、热爆炸临界温度、热点火温度及绝热至爆时间分别为 509.69 K、556.31 K、524.93 K 和 88.40 s。从绝热至爆时间的大小可知,BTATz 的钴盐的热安全性优于相应的 Ca 盐(52.98 s)^[30]、Mg 盐(45.42 s)^[11]和 Sr 盐(71.93 s)^[12]。从放热量来说,该钴盐在 4 个升温速率下放热量的平均值为 1134.50 J/g(表 1)略高于其配体 BTATz(1101 J/g)。而 BTATz 作为燃烧催化剂已用于双基/改性双基推进剂中,并且显示了良好的催化性能^[17]。由此推断标题化合物有望成为良好的燃烧催化剂。

参 考 文 献

- [1] XUE Jinqiang, SHANG Bingkun, WANG Wei, *et al.* Research Advances in Tetrazine-based High-nitrogen Molecular and Ionic Energetic Compounds[J]. *Chem Propellants Polym Mater*, 2011, **9**(4):91-99 (in Chinese).
薛金强, 尚丙坤, 王伟, 等. 四嗪类高氮分子及离子含能化合物的研究进展[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2011, **9**(4):91-99.
- [2] Hickey M A, Chavez D E, Naud D. Preparation of 3,3'-Azobis(6-amino-1,2,4,5-tetrazine): US Patent, 6342589 [P], 2002.
- [3] Hickey M A, Chavez D E, Naud D. 3,6-Bis(1H-1,2,3,4-Tetrazol-5-ylamino)-1,2,4,5-Tetrazine or Salt Thereof: US Patent, 6657059 [P], 2003.
- [4] YUE Shouti, YANG Shiqing. Synthesis and Properties of 3,6-Bis(1H-1,2,3,4-tetrazol-5-yl amino)-1,2,4,5-tetrazine [J]. *Chinese J Energ Mater*, 2004, **12**(3):155-157 (in Chinese).
岳守体, 阳世清. 3,6-双(1-氢-1,2,3,4-四唑-5-氨基)-1,2,4,5-四嗪的合成及其性能[J]. 含能材料, 2004, **12**(3):155-157.
- [5] WANG Bozhou, LAI Weipeng, LIU Qian, *et al.* Synthesis, Characterization and Quantum Chemistry Study on 3,6-Bis(1H-1,2,3,4-tetrazol-5-yl-amino)-1,2,4,5-tetrazine [J]. *Chinese J Org Chem*, 2008, **28**(3):422-428 (in Chinese).
王伯周, 来蔚鹏, 刘愆, 等. 3,6-双(1H-1,2,3,4-四唑-5-氨基)-1,2,4,5-四嗪的合成、表征及量子化学研究[J]. 有机化学, 2008, **28**(3):422-428.
- [6] Saikia A, Sivabalan R, Polke B G, *et al.* Burn Rate Measurements of HMX, TATB, DHT, DAAF, and BTATz [J]. *J Hazard Mater*, 2009, **170**(1):306-311.
- [7] ZHANG Xinggao, ZHU Hui, YANG Shiqing, *et al.* Study on Thermal Decomposition Kinetics and Mechanism of Nitrogen-rich Compound BTATz [J]. *J Propul Technol*, 2007, **8**(3):322-326 (in Chinese).
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, **8**(3):322-326.
- [8] Chavez D E, Hickey M A, Naud D L. Tetrazine Exposives [J]. *Propellants Explos Pyrotech*, 2004, **29**(4):209-215.
- [9] Son S F, Berghout H L, Bolme C A, *et al.* Burn Rate Measurements of HMX, TATB, DHT, DAAF, and BTATz [J]. *Ptoc Combust Inst*, 2000, **28**(1):919-924.
- [10] Li N, Zhao F Q, Luo Y, *et al.* Dissolution Properties of 3,6-Bis(1H-1,2,3,4-tetrazol-5-ylamino)-1,2,4,5-tetrazine in N-Methyl Pyrrolidone and Dimethyl Sulfoxide [J]. *J Solution Chem*, 2014, **43**(7):1250-1258.
- [11] Zhang X B, Ren Y H, Li W, *et al.* A Novel Magnesium Salt Based on BTATz: Crystal Structure, Thermal Behavior and Thermal Safety [J]. *Chem Res Chinese Univ*, 2013, **29**(4):627-631.
- [12] Zhang X B, Ren Y H, Li W, *et al.* 3,6-Bis(1H-1,2,3,4-tetrazol-5-yl-amino)-1,2,4,5-Tetrazine-Based Energetic Strontium(II) Complexes: Synthesis, Crystal Structure and Thermal Properties [J]. *J Coord Chem*, 2013, **66**(12):2051-2064.
- [13] REN Yinghui, ZHAO Fengqi, YI Jianhua, *et al.* Energetic Metal Complexes of BTATz and Its Method of Preparation: CN, 201110149420.2 [P], 2011 (in Chinese).
任莹辉, 赵凤起, 仪建华, 等. BTATz 含能金属配合物及其制备方法: 中国, 201110149420.2 [P], 2011.
- [14] LI Wen, REN Yinghui, ZHAO Fengqi, *et al.* Nitrogen-rich Energetic Zinc Salt on BTATz: Syntheses and Thermodynamic

- [J]. *J Funct Mater*, 2003, **44**(22):3326-3329 (in Chinese).
李文,任莹辉,赵凤起,等. 高氮含能化合物 BTATz (BTATz = 3,6-双(1-氢-1,2,3,4-四唑-5-氨基)-1,2,4,5-四嗪) 锌盐的合成及热分解特性[J]. *功能材料*, 2013, **44**(22):3326-3329.
- [15] LI Wen, REN Yinghui, ZHAO Fengqi, *et al.* Effects of Lead Complex-Based BTATz on Thermal Behaviors, Non-Isothermal Reaction Kinetics and Combustion Properties of DB/RDX-CMDB Propellants [J]. *Acta Phys Chim Sin*, 2013, **29**(10):2087-2094 (in Chinese).
李文,任莹辉,赵凤起,等. BTATz-Pb 复合物对双基和 RDX-改性双基推进剂的热行为、非等温动力学及燃烧性能的影响[J]. *物理化学学报*, 2013, **29**(10):2087-2094.
- [16] REN Yinghui, LI Wen, ZHANG Xianbo, *et al.* Nonisothermal Decomposition Kinetics and Thermal Safety of $\text{Ag}_2(\text{BTATz}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (BTATz = 3,6-Bis(1-*H*-1,2,3,4-Tetrazole-5-Amino)-1,2,4,5-Tetrazine) [J]. *Chinese J Appl Chem*, 2013, **30**(9):1036-1041 (in Chinese).
任莹辉,李文,张鲜波,等. 3,6-双(1-氢-1,2,3,4-四唑-5-氨基)-1,2,4,5-四嗪银盐的热分解反应动力学及热安全性[J]. *应用化学*, 2013, **30**(9):1036-1041.
- [17] Yi J H, Zhang F Q, Wang B Z, *et al.* Thermal Behaviors, Non-isothermal Decomposition Reaction Kinetics, Thermal Safety and Burning Rates of BTATz-CMDB Propellant [J]. *J Hazard Mater*, 2010, **181**(3):432-439.
- [18] Yi J H, Zhao F Q, Wang B Z, *et al.* BTATz-HNIW-CMDB Propellants Decomposition Reaction Kinetics and Thermal Safety [J]. *J Therm Anal Calorim*, 2014, **115**(2):1227-1234.
- [19] ZHANG Chao. Study on New High Burning Rate Component-Derivatives of BTATz: Synthesis, Characterization and Properties [D]. Xi'an: School of Chemical Engineering, Northwest University 2012 (in Chinese).
张超. 新型高燃速组分 BTATz 衍生物的合成、表征及特性研究 [D]. 西安:西北大学化工学院, 2012.
- [20] XU Kangzhen, SONG Jirong, ZHAO Fengqi, *et al.* Special Heat Capacity, Thermodynamic Properties and Adiabatic Time-to-Explosion of 1,1-Diamino-2,2-dinitroethylene [J]. *Acta Chim Sin*, 2007, **65**(25):2827-2831 (in Chinese).
徐抗震,宋纪蓉,赵凤起,等. 1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯的比热容、热力学性质及绝热至爆时间研究[J]. *化学学报*, 2007, **65**(25):2827-2831.
- [21] Kissinger H E. Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis [J]. *Anal Chem*, 1957, **29**(11):1702-1706.
- [22] Ozawa T B. A New Method of Analyzing Thermogravimetric Data [J]. *Bull Chem Soc Jpn*, 1965, **38**(11):1881-1886.
- [23] HU Rongzu, SHI Qizhen. Thermal Analysis Kinetics [M]. Beijing: Science Press, 2001 (in Chinese).
胡荣祖,史启祯. 热分析动力学 [M]. 北京:科学出版社, 2001.
- [24] LI Dan. High Nitrogen Organic Metal Complexes and Energetic Ionic Compounds: Synthesis, Structure, Thermodynamic Properties and Theoretical Calculation [D]. Xi'an: School of Chemical Engineering, Northwest University, 2010 (in Chinese).
李丹. 高氮有机金属配合物和含能离子化合物的合成、结构、热力学性质及量子化学研究 [D]. 西安:西北大学化工学院, 2010.
- [25] Ren Y H, Yi J H, Zhao F Q, *et al.* Synthesis, Decomposition Reaction Kinetics and Thermal Safety of Bismuth Complex of Picric Acid [J]. *Chinese J Explos Propellants*, 2011, **33**(5):19-24.
- [26] HUANG Huajiang. Practical Computer Simulation of Chemical Processes-MATLAB's Application in Chemical Engineering [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004 (in Chinese).
黄华江. 实用化工计算机模拟-MATLAB 在化学工程中的应用 [M]. 北京:化学工业出版社, 2004.
- [27] Hu R Z, Gao H X, Zhao F Q, *et al.* Estimation of Critical Temperature of Thermal Explosion for Some Furazano-fused Cyclic Compounds Using Non-isothermal DSC [J]. *Chinese J Energy Mater*, 2009, **17**(6):635-642.
- [28] WANG Yun, FENG Changgen, ZHENG Rao. Prediction of Thermal Safety of Energetic Materials [J]. *Chinese J Energy Mater*, 2000, **8**(3):119-121 (in Chinese).
王耘,冯长根,郑晓. 含能材料热安全性的预测方法 [J]. *含能材料*, 2000, **8**(3):119-121.
- [29] HU Rongzu, GAO Hongxu, ZHAO Fengqi, *et al.* Thermal Safety of 1,1'-Dimethyl-5,5'-azotetrazole and 2,2'-Dimethyl-5,5'-azotetrazole [J]. *Chinese J Energy Mater*, 2011, **19**(2):126-131 (in Chinese).
胡荣祖,高红旭,赵凤起,等. 1,1'-二甲基-5,5'-偶氮四唑-水合物和 2,2'-二甲基-5,5'-偶氮四唑的热安全性 [J]. *含能材料*, 2011, **19**(2):126-131.
- [30] ZHANG Xianbo. Synthesis, Crystal Structure, Thermal Properties and Performance of High Nitrogen Tetrazine BTATz Metal Salts/Complexes [D]. Xi'an: School of Chemical Engineering, Northwest University, 2013 (in Chinese).
张鲜波. 高氮四嗪 BTATz 金属盐/配合物的合成、晶体结构、热分解特性及性能研究 [D]. 西安:西北大学化工学院, 2013.

A New Energetic Material-Tetrazine Cobalt Salt: Synthesis, Thermal Decomposition Kinetics and Thermal Safety

YANG Jin^a, LIU Qing^a, REN Yinghui^{a*}, ZHANG Xianbo^a, MA Haixia^a,
XU Kangzhen^a, ZHAO Fengqi^b, HU Rongzu^b

(^a*School of Chemical Engineering Northwest University, Xi'an 710069, China;*

^b*Science and Technology on Combustion and Explosion Laboratory,
Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China*)

Abstract Tetrazine compounds have great applications in energetic materials field, which is attributed to its high energy, insensitivity, high burning rate, low pressure and good thermal stability properties. However, they have disadvantages of low density and thermal stability. To enhance the low properties of tetrazine compounds, a series of the tetrazine derivatives have attracted considerable attention. 3,6-Bis(1-*H*-1,2,3,4-tetrazole-5-amino)-1,2,4,5-tetrazine (BTATz), as a high-nitrogen energetic material, has good catalytic performance and application prospect. Therefore, we synthesized 1,2,4,5-tetrazine (*s*-tetrazine) cobalt salt with potassium salt of BTATz and cobalt nitrate in an aqueous solution. Its structure was characterized with elemental analysis, Fourier transform infrared spectrometer (FTIR) and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). Its chemical formula is $\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_{14}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. The thermal behavior and thermal decomposition reaction kinetics were also investigated with differential scanning calorimetric (DSC) and thermal gravimetric-differential thermal gravimetric (TG-DTG) methods. The self-accelerating decomposition temperature (T_{SADT}), thermal ignition temperature (T_{ITT}), critical temperature of thermal explosion (T_{b}) and the adiabatic time-to-explosion (t_{TAD}) were calculated as the important parameters to estimate the thermal safety, and the value were 509.69 K, 556.31 K, 524.93 K and 88.40 s, respectively. The adiabatic time-to-explosion is longer than those of Ca salt, Mg salt and Sr salt and the exothermic capacity is higher than that of its ligand BTATz. Therefore, it is expected to be a good combustion catalyst.

Keywords *s*-tetrazine; cobalt salt; thermal decomposition mechanism; thermal safety

Received 2016-11-17; Revised 2017-01-31; Accepted 2017-04-11

Supported by the National Defense Pre-Research Foundation of China (No. * * * 3401)

Corresponding author: REN Yinghui, associate professor; Tel: 029-88307755; Fax: 029-88302223; E-mail: nwuryh@163.com; Research interests: synthesis and property of the energetic materials