

5,5'-联四唑-1,1'-二氧铯配合物的晶体结构与加速绝热分解研究

王小军¹ 张晓鹏^{1,2} 徐子帅¹

(1.甘肃银光化学工业集团有限公司,白银 730900;2.北京理工大学材料学院,北京 100081)

摘要 制备了5,5'-联四唑-1,1'-二氧铯配合物 $[\text{Cs}_2(\text{BTO})]_n$,以X射线衍射仪测定了单晶结构。结果表明,该晶体属于正交晶系,空间群为 $Pbca(61)$,晶体学参数 $a=1.1452(7)\text{nm}$, $b=1.15566(7)\text{nm}$, $c=1.31827(7)\text{nm}$, $V=17.4476(18)\text{nm}^3$, $z=8$, $D=3.3036\text{g/cm}^3$ 。考察了 $[\text{Cs}_2(\text{BTO})]_n$ 的热稳定性,采用差热-热重分析仪(DTA-TG)、加速绝热量热仪(ARC)测定了其热分解过程,获得了 $[\text{Cs}_2(\text{BTO})]_n$ 非等温条件下的动力学参数及热分解机理和绝热条件下分解的温度、压力、温升速率等随时间的变化曲线以及温升速率,分解压力随温度的变化曲线。修正后绝热分解过程的初始温升速率为 30.01°C/min ,绝热温升为 1242.55°C 。体系最高放热温度和最大压力分别为 306.1°C 和 6.45kPa ,根据测试数据计算出分解反应动力学参数和反应机理函数:表观活化能(E_a)为 429.7kJ/mol ,指前因子(A)为 $5.66\times 10^{33}\text{s}^{-1}$,反应机理函数为 $f(\alpha)=3(1-\alpha)^{2/3}$ 。

关键词 5,5'-联四唑-1,1'-二氧铯配合物,晶体结构,绝热分解,热分解动力学

Study on crystal structure, accelerating adiabatic decomposition of $\text{Cs}_2(\text{BTO})]_n$

Wang Xiaojun¹ Zhang Xiaopeng^{1,2} Xu Zishuai¹

(1. Research Institute of Gan Su Yin Guang Chemical Industry Group, Baiyin 730900;

2. College of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology,

Beijing 100081)

Abstract Cesium complex of 5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate ($[\text{Cs}_2(\text{BTO})]_n$) was prepared, the single crystal structure was determined by X-ray diffractometer. The results shown that the crystal was orthorhombic belonging to space group of $Pbca(61)$ with crystal parameters of the unit cell dimensions: $a=1.1452(7)\text{nm}$, $b=1.15566(7)\text{nm}$, $c=1.31827(7)\text{nm}$, $V=17.4476(18)\text{nm}^3$, $z=8$, $D=3.3036\text{g/cm}^3$. To explore the stability of cesium 5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate, the decomposition process of $[\text{Cs}_2(\text{BTO})]_n$ was studied by differential thermal analysis-thermal gravity (DTA-TG) and accelerating rate calorimeter (ARC). The thermal decomposition mechanism and kinetics parameters of $[\text{Cs}_2(\text{BTO})]_n$ under non-isothermal and the decomposition temperature, pressure and temperature rise rate versus time curves, and pressure and temperature rise rate versus temperature curves were obtained. The revised initial temperature rise rate for adiabatic thermal decomposition process of $[\text{Cs}_2(\text{BTO})]_n$ was 30.01°C/min , adiabatic temperature rise 1242.55°C , the maximum exothermic temperature and pressure of the reaction system were 306.1°C and 6.45kPa . The apparent activation energy, pre-exponential factor were obtained according to test data, E_a was 429.7kJ/mol , A was $5.66\times 10^{33}\text{s}^{-1}$ and reaction mechanism function was $f(\alpha)=3(1-\alpha)^{2/3}$.

Key words cesium 5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate, crystal structure, adiabatic thermal decomposition, thermal decomposition kinetics

多氮含能化合物中氮元素的质量百分比高于碳元素,其能量主要来源于环结构中含有的更多高能N—N键、C—N键和更大的环张力^[1]。多氮化合物具有较高的正生成焓,大多不含硝基基团,感度

较低,热稳定性好,分子结构中的高氮、低碳、低氢含量使其更容易达到氧平衡,且燃烧产物多为环境友好的氮气(N_2)^[2]。Fischer等^[3]报道了多氮化合物5,5'-联四唑-1,1'-二氧铯配合物(BTO)及其非

金属与金属的含能盐,采用 explosive 5.0 对爆炸性能进行预测。虽然有文献报道了 5,5'-联四唑-1,1'-二氧铯配合物 $[\text{Cs}_2(\text{BTO})]_n$ 在推进剂中的应用^[4],关于 $[\text{Cs}_2(\text{BTO})]_n$ 的热分解性能仅采用差示量热扫描仪(DSC)进行测试,测试结果受样品的均匀性影响较大,同时无法得到分解产物的压力,另外关于 $[\text{Cs}_2(\text{BTO})]_n$ 的热分解机理也未见报道。

本研究制得 $[\text{Cs}_2(\text{BTO})]_n$,并对 $[\text{Cs}_2(\text{BTO})]_n$ 的单晶结构、热稳定性、安全性和分解机理进行了测试和研究,为 $[\text{Cs}_2(\text{BTO})]_n$ 的安全生产、储运和使用提供基础数据。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

二水合 5,5'-联四唑-1,1'-二醇(BTO,无色晶体,粒径 50~100 μm)、去离子水,甘肃银光化学工业集团有限公司实验室自制;氢氧化铯(分析纯),阿拉丁试剂有限公司。

真空干燥箱(DZF-6210 型),上海一恒科技有限公司;差热-热重分析仪(DTA-TG,DTG 60 型),日本岛津公司;加速绝热量热仪(ARC,ARC254 型),德国耐驰公司;X 射线衍射仪(XRD,D/max-2500 型),日本理光株式会社。

1.2 单晶的制备

往三口烧瓶中加入 2.06g(10mmol)二水合 5,5'-联四唑-1,1'-二醇(BTO)和 40mL 去离子水,升温至 60 $^{\circ}\text{C}$,分批加入氢氧化铯 4.5g(30mmol),搅拌 30min 后,得到白色固体,经过滤,冷水洗涤,采用真空干燥箱(DZF-6210 型,上海一恒科技有限公司)干燥,在室温条件下将合成出的 $[\text{Cs}_2(\text{BTO})]_n$ 配成饱和水溶液,过滤,室温条件下静置,缓慢蒸发溶剂,放置 10d 后,即制得无色的 $[\text{Cs}_2(\text{BTO})]_n$ 晶体。

1.3 样品的测试

1.3.1 单晶结构的测定

选取尺寸为 0.20mm $\times$ 0.20mm $\times$ 0.20mm 的单晶,采用 X 射线衍射仪(XRD,D/max-2500 型,日本理光株式会社)对样品进行 X 射线衍射测试,衍射线波长 $\lambda=0.071073\text{nm}$,石墨单色器,测试温度为 298 $^{\circ}\text{C}$, $\omega-\theta$ 方式扫描,扫描范围 θ 为 2.94~25.09 $^{\circ}$,衍射指标范围: $h=-13\sim13$, $k=-13\sim13$, $l=-15\sim12$,总衍射点数目 10178,其中 1443 个 $I>2I(\alpha)$ 的衍射点用于结构解析和校正,参加结构精修的参数数目为 1545,参加结构精修的几何限制数目为 128 个,数据经 L_p 和经验吸收校正,由直

接法和 Fourier 合成法求解,经全矩阵 F_2 最小二乘法进行修正,基于 F_2 的拟合优度 $I>2\alpha(I)$ 数据最终残差因子 $R_1=0.0323$, $wR_2=0.0346$,CCDC 号为 1060209。

1.3.2 绝热分解测试

称取样品放于样品球中,设置好温度、可探测最小温升速率等参数后采用加速绝热量热仪(ARC,ARC254 型,德国耐驰公司)以“加热—等待—探测(H—W—S)”的方式自动操作,在样品球热电偶检测到反应系统的温升速率超过设定的可探测最小温升速率时,反应系统将依靠样品分解反应放热加热自身,并记录整个反应过程的温度和压力变化。样品分解反应放出的热量不仅要加热自身,而且还要加热样品球,所以测试结果是样品和样品球组成的整个反应系统。在样品反应放出的热量全部用于加热自身时,样品的实际温升速率都比测试值要高,因此需要对测定得到的绝热分解特性值进行校正,其换算关系^[5]见式(1)、式(2)、式(3)。

$$\Delta T_{ad} = \varphi \Delta T_{ad,s} \quad (1)$$

$$\varphi = 1 + \frac{M_b C_{v,b}}{MC_v} \quad (2)$$

$$m_0 = \varphi m_{0,s} \quad (3)$$

样品从初始分解温度(T_0)开始到达最大温升速率(m_m)所需的时间见式(4)。

$$\theta_{m_0} = \theta_{m_{0,s}} / \varphi \quad (4)$$

式中, T_0 为样品的初始分解温度, $^{\circ}\text{C}$; ΔT_{ad} 为样品的绝热温升, $^{\circ}\text{C}$; φ 为热惰性因子,表示传递给样品球的热量多少,J; M 为样品的质量,g; C_v 和 $C_{v,b}$ 分别表示样品和样品球的热容,J/(g $\cdot^{\circ}\text{C}$); $\theta_{m_{0,s}}$ 为样品达到最大温升速率所需时间,min,下标 s 表示样品和样品球组成的反应系统。

1.3.3 非等温热分解动力测试

基于不同加热升温速率条件下,化合物 $[\text{Cs}_2(\text{BTO})]_n$ 分解过程的峰温,采用 Kissinger 法和 Ozawa 法^[6-7]进行计算,见式(5)。

$$E_k/R = \frac{d(\ln\beta/T_p^2)}{d(1/T_p)} \quad (5)$$

式中, E 为表观活化能,kJ/mol; A 为指前因子, s^{-1} ; r 为线性相关系数。

1.3.4 绝热热分解动力学测试

根据样品的初始分解温度、反应的最高温度以及不同时刻反应系统的温度和温升速率,样品的绝热加速温升速率计算方程,见式(6)。

$$m_T = \frac{dT}{dt} = \Delta T_{ad} k \left(\frac{T_f - T}{T_f - T_0} \right)^n \quad (6)$$

由 Arrhenius 方程的对数形式见式(7)、式(8)。

$$\ln k = -\frac{E_a}{R} \frac{1}{T} + \ln A \quad (7)$$

$$\ln \frac{m_T}{f(\alpha)} = \ln(A \Delta T_{ad}) - \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (8)$$

由式(6)求得不同温度条件下,样品的速率常数 k 。

式中, m_T 为温度(T)的温升速率, $^{\circ}\text{C}/\text{min}$; E_a 为表观活化能, kJ/mol ; R 为气体常数; A 为指前因子, min 。

根据温升速率的变化,由式(7),选 $296.1 \sim 302.3^{\circ}\text{C}$ 为拟合温度范围,在反应级数 n 选取合理条件下, $\ln k - 1/T$ 的关系为直线,由拟合直线的斜率和截距可求活化能和指前因子。

2 结果与讨论

2.1 $[\text{Cs}_2(\text{BTO})]_n$ 晶体结构分析

$[\text{Cs}_2(\text{BTO})]_n$ 晶体的 X 射线衍射数据经 SHELXTL 程序解析计算得到。 $[\text{Cs}_2(\text{BTO})]_n$ 的晶体学参数见表 1, $[\text{Cs}_2(\text{BTO})]_n$ 的 1 个不对称单元结构图见图 1,沿 a 轴的 $[\text{Cs}_2(\text{BTO})]_n$ 的晶胞堆积图见图 2。从表 1、图 1、图 2 可知, $[\text{Cs}_2(\text{BTO})]_n$ 晶体属于正交晶系,空间群为 $Pbca(61)$,晶体学参数 $a = 1.1452(7) \text{ nm}$, $b = 1.15566(7) \text{ nm}$, $c = 1.31827(7) \text{ nm}$, $V = 17.4476(18) \text{ nm}^3$, $z = 8$, $D = 3.3036 \text{ g}/\text{cm}^3$,晶胞中有 8 个 $[\text{Cs}_2(\text{BTO})]_n$ 分子。晶体密度为 $3.3036 \text{ g}/\text{cm}^3$,配合物的晶体密度高一方面由于 Cs 的原子量比较大,另一面由于在 1 个晶胞结构中存在 8 个配合物分子,在晶胞中堆积非常紧密,而且分子之间层层堆积,非常密实;在 $[\text{Cs}_2(\text{BTO})]_n$ 结构中,2 个四唑环中所有的氮氮键长在 $\text{N}-\text{N}$ 键长 (0.1454 nm) 和 $\text{N}=\text{N}$ 键长 (0.1245 nm) 之间,最短的键长为 $\text{N}2-\text{N}3$ [$0.13121(36) \text{ nm}$],最长的键长为 $\text{N}3-\text{N}4$ [$0.13530(33) \text{ nm}$],连接 2 个四唑环的 $\text{C}-\text{C}$ 键的键长为 [$0.14536(33) \text{ nm}$],与 $\text{C}-\text{C}$ 单键 (0.152 nm) 键长接近;配位键 $\text{Cs}1-\text{N}2$ 、 $\text{Cs}-\text{O}1$ 分别为 $0.3511(25) \text{ nm}$ 和 $0.3146(20) \text{ nm}$, $\text{Cs}2-\text{N}5$ 、 $\text{Cs}2-\text{O}1$ 分别为 $0.33095(25) \text{ nm}$ 和 $0.3191(21) \text{ nm}$,每个 Cs 原子分别与 BTO 的氧原子形成 4 个配位键,长度基本相同,二面角 $\text{C}1-\text{N}1-\text{N}2-\text{N}3 = 0.231^{\circ}(287)$, $\text{N}1-\text{N}2-\text{N}3-\text{N}4 = 0.083^{\circ}(294)$, $\text{O}1-\text{N}1-\text{N}2-\text{N}3 = 179.236^{\circ}$,这说明在配合物结构中四唑环基本像中性的 BTO 分子一样呈平面结构,由于在配合结构中不存在氢原子,故 Cs 的配合结构中不存在氢键。

表 1 $[\text{Cs}_2(\text{BTO})]_n$ 的晶体学参数

参数	结果
分子式	$\text{C}_2\text{N}_8\text{O}_2\text{Cs}_2$
晶系	正交晶系
晶体尺寸/mm	$0.20 \times 0.20 \times 0.20$
a/nm	1.14525(7)
b/nm	1.15566(7)
c/nm	1.31827(8)
密度(ρ)/($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	3.3036
测试温度(T)/ $^{\circ}\text{C}$	298(2)
拟合优度(S)	1.476
衍射线波长(λ)/nm	0.071073
衍射指标范围	$-13 < h < 13; -13 < k < 13;$ $-15 < l < 12$
相对分子质量	433.92
空间群	$Pbca(61)$
晶胞体积/ nm^3	17.4476(18)
$\alpha/^{\circ}$	90
$\beta/^{\circ}$	90
$\gamma/^{\circ}$	90
单胞中分子数(Z)	8
单胞中电子数 $F(000)$	1552
单胞的线性吸收系数(μ)/ mm^{-1}	8.374
等效点平均标准误差(R)/int	0.0197
结构精修衍射点数/结构精修参数数目/结构精修几何限制数	1443/1545/128

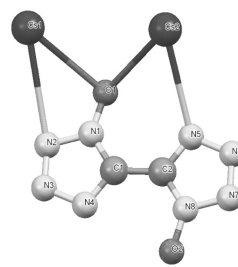


图 1 $[\text{Cs}_2(\text{BTO})]_n$ 的一个不对称单元结构图

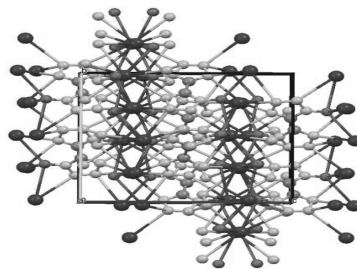


图 2 沿 a 轴的 $[\text{Cs}_2(\text{BTO})]_n$ 的晶胞堆积图

2.2 DTA-TG 法研究 $[\text{Cs}_2(\text{BTO})]_n$ 热行为

$[\text{Cs}_2(\text{BTO})]_n$ 的 DTA-TG 曲线见图 3。从图可以看出, $[\text{Cs}_2(\text{BTO})]_n$ 的热分解过程仅有一个阶

段,在温度低于 280℃ 条件下, $[\text{Cs}_2(\text{BTO})]_n$ 的失重较少,TG 曲线从 280℃ 开始 $[\text{Cs}_2(\text{BTO})]_n$ 质量剧烈减少,失重量为 43.3%,356℃ 以后 $[\text{Cs}_2(\text{BTO})]_n$ 的失重趋于平缓,在对应 DTA 曲线上从 298℃ 开始 $[\text{Cs}_2(\text{BTO})]_n$ 急剧放热,峰温为 346.24℃,这是由于 $[\text{Cs}_2(\text{BTO})]_n$ 分解放热所致,说明 $[\text{Cs}_2(\text{BTO})]_n$ 热稳定性良好。

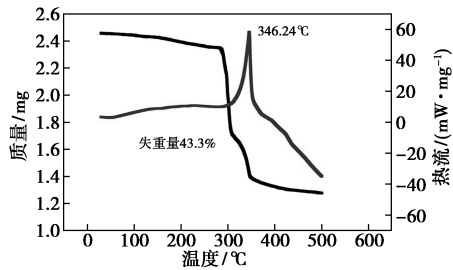


图 3 $[\text{Cs}_2(\text{BTO})]_n$ 的 DTA-TG 曲线图

2.3 ARC 法研究 $[\text{Cs}_2(\text{BTO})]_n$ 的绝热分解

$[\text{Cs}_2(\text{BTO})]_n$ 绝热分解曲线见图 4。 $[\text{Cs}_2(\text{BTO})]_n$ 样品热分解特性参数见表 2。 $[\text{Cs}_2(\text{BTO})]_n$ 绝热分

解特性参数测试结果校正值见表 3。从图 4(a)、表 2、表 3 可知, $[\text{Cs}_2(\text{BTO})]_n$ 经过“H-W-S”运行周期后在 296.1℃ 开始发生分解反应。从图 4(d)、表 2、表 3 可知, $[\text{Cs}_2(\text{BTO})]_n$ 温度随着时间的延长而呈线性增加,体系温度最高升至 306.1℃,随后温度升高逐渐平缓后又呈下降态势。从图 4(b)、图 4(e)、表 2、表 3 可知, $[\text{Cs}_2(\text{BTO})]_n$ 温升速率变化与压力速率的变化趋势较为平缓,说明在整个分解过程中放热反应不剧烈。从图 4(c)、图 4(f)、表 3、表 4 可知,在 296.1℃ 条件下, $[\text{Cs}_2(\text{BTO})]_n$ 开始分解放热,对应的温升速率为 0.186℃/min,初始分解压力为 3.5kPa,温升速率、压力和温度在放热反应开始后持续升高,温升速率在 300.8℃ 条件下,达到最大值 0.20℃/min,此时对应的压力为 3.82kPa,随后,温升速率开始下降,直至反应结束,在温升速率不断降低的过程中,温度和压力继续升高,温度最高升至 306.1℃,随后温度缓慢降低,在温度达到 305.8℃ 条件下,压力达到最大值 6.45kPa。

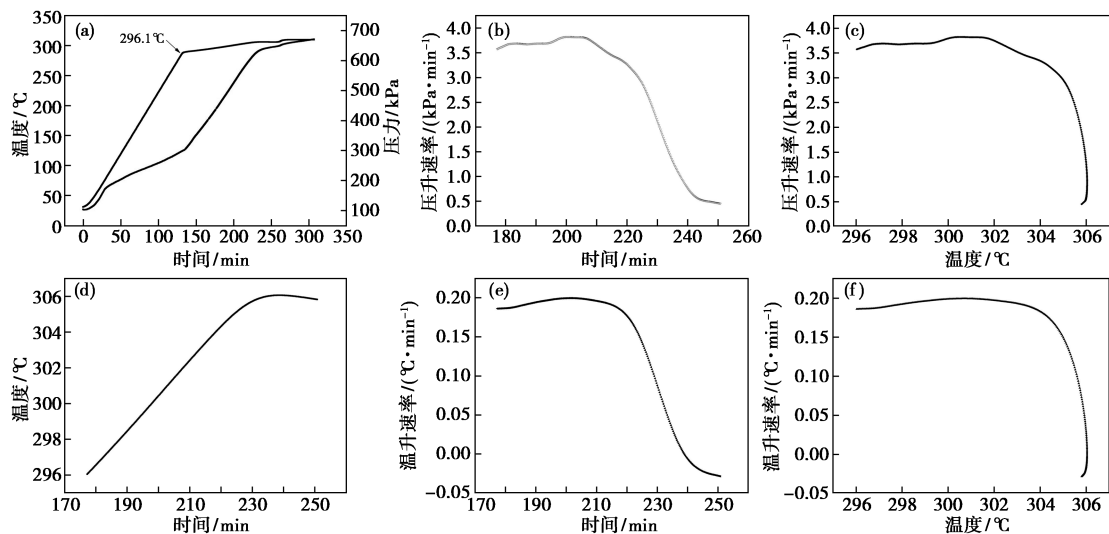


图 4 $[\text{Cs}_2(\text{BTO})]_n$ 绝热分解曲线图

[(a)时间-温度-压力;(b)时间与压升速率;(c)温度-压升速率;(d)时间-温度;(e)时间与温升速率;(f)温度与温升速率]

表 2 $[\text{Cs}_2(\text{BTO})]_n$ 样品热分解特性参数

热特性参数	结果
初始放热温度(T_o)/℃	296.04
绝热温升(ΔT_{ad})/℃	7.70
最高温升速率(m_o)/(℃·min ⁻¹)	0.20
最大温升速率时间(θ_m)/min	24.50
最大压力(P)/kPa	6.45
总放热量/J	76.67
最高放热温度(T_f)/℃	306.10
初始放热温升速率(m_o)/(℃·min ⁻¹)	0.186

最高温升速率温度/℃	300.80
最大压力速率/(kPa·min ⁻¹)	3.82
反应热/(J·g ⁻¹)	468.39

表 3 $[\text{Cs}_2(\text{BTO})]_n$ 绝热分解特性参数测试结果校正值

φ	$C_v/[\text{J} \cdot (\text{g} \cdot ^\circ\text{C})^{-1}]$	$m_o/(\text{℃} \cdot \text{min}^{-1})$	$\Delta T_{ad}/^\circ\text{C}$	$\theta_{m,s}/\text{min}$
161.37	0.5196	30.01	1242.55	0.1525

2.4 $[\text{Cs}_2(\text{BTO})]_n$ 非等温热分解动力学参数分析

$[\text{Cs}_2(\text{BTO})]_n$ 在不同的升温速率($\beta=2, 5, 10$,

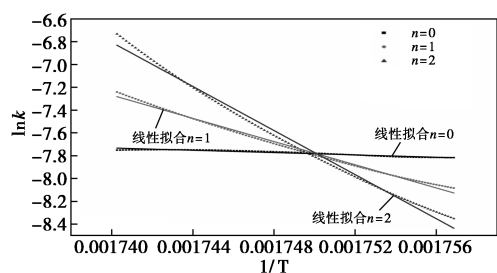
15℃·min⁻¹)条件下,得到的放热分解峰顶温度分别为 336.18℃、346.25℃、352.67℃、358.43℃。 $[\text{Cs}_2(\text{BTO})]_n$ 分解过程得到的动力学参数见表 4。从表 4 可知,Kissinger 和 Ozawa 2 种方法计算得到吸热过程第一阶段、第二阶段和放热分解过程的表观活化能分别为 284.90kJ/mol、280.78kJ/mol,非常接近,由此表明 2 种方法适用于评价 $[\text{Cs}_2(\text{BTO})]_n$ 的热分解反应动力学。

表 4 $[\text{Cs}_2(\text{BTO})]_n$ 分解过程得到的动力学参数

方程	$E/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\lg A$	r
Kissinger	284.90	23.52	0.996
Ozawa	280.78	24.53	0.998
均值	282.84	24.03	0.997

2.5 $[\text{Cs}_2(\text{BTO})]_n$ 的绝热热分解动力学分析

在 296.1~302.3℃ 拟合温度范围,反应级数 $n=0,1,2$ 的条件下, $[\text{Cs}_2(\text{BTO})]_n$ 的绝热分解动力学参数见表 5, $[\text{Cs}_2(\text{BTO})]_n$ 的 $\ln k - 1/T$ 的拟合曲线见图 5,图中虚线为 $n=0$ 时的实际曲线,实线为 $n=0$ 时的拟合曲线,虚线为 $n=1$ 时的实际曲线,实线为 $n=1$ 时的拟合曲线,虚线为 $n=2$ 时的曲线,实线为 $n=2$ 时的拟合曲线。从图 5 和表 5 可知,在拟合温度范围为 296.1~302.3℃,反应级数 $n=0,1,2$ 的条件下,在 $n=1$ 条件下 $[\text{Cs}_2(\text{BTO})]_n$ 曲线的相关性较好,说明 $[\text{Cs}_2(\text{BTO})]_n$ 的绝热分解过程为一级反应,活化能和指前因子分别为 422.67kJ/mol 和 $2.34 \times 10^{34} \text{ s}^{-1}$;将 16 种机理函数^[6]和反应深度为 0~80%条件下, $[\text{Cs}_2(\text{BTO})]_n$ 的热力学温度的数据分别代入式(8)处理,经过逻辑选择确定的反应机理函数为 $f(\alpha) = 3(1-\alpha)^{2/3}$,活化能、指前因子和线性相关系数分别为 429.7 kJ/mol、 $5.66 \times 10^{33} \text{ s}^{-1}$ 和 0.986,基本与速率常数法得到的 $[\text{Cs}_2(\text{BTO})]_n$ 的活化能与指前因子接近。

图 5 $[\text{Cs}_2(\text{BTO})]_n$ 的 $\ln k - 1/T$ 拟合曲线图表 5 $[\text{Cs}_2(\text{BTO})]_n$ 的绝热分解动力学参数

反应级数	$\ln A$	$-E_a/R$	R^2	A/s^{-1}	$E_a/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
0	1.0717	5059.6	0.9396	0.37	42.70
1	81.18	50833	0.9949	2.34×10^{34}	422.67
2	160.72	96281	0.9928	8.19×10^{68}	800.57

3 结论

(1)以溶剂缓慢挥发法制备了 $[\text{Cs}_2(\text{BTO})]_n$ 的单晶,以 X-射线衍射仪测定其单晶结构,其属于正交晶系, $Pbca$ (61)空间群,晶胞中有 8 个 $[\text{Cs}_2(\text{BTO})]_n$ 分子,晶体密度为 3.3036 g/cm^3 。

(2)以 DTA-TG 技术研究了 $[\text{Cs}_2(\text{BTO})]_n$ 晶体的热分解行为,在放热峰温为 346.24℃ 条件下的失重率达 43.3%。采用加速量热仪研究了 $[\text{Cs}_2(\text{BTO})]_n$ 在绝热条件下的热行为,修正后绝热分解过程的初始温升速率为 30.01°C ,绝热温升为 1242.55°C ,体系最高放热温度和最大压力分别为 306.1°C 和 6.45 kPa 。

(3)以绝热温升速率方程研究了在反应深度为 0~80%条件下, $[\text{Cs}_2(\text{BTO})]_n$ 的热分解动力学参数,其热分解机理为一级反应,反应机理函数为 $f(\alpha) = 3(1-\alpha)^{2/3}$,活化能(E_a)、指前因子(A)和线性相关系数分别为 429.7 kJ/mol 、 $5.66 \times 10^{33} \text{ s}^{-1}$ 和 0.986。

参考文献

- [1] 阳世清,徐松林,黄亨健,等.高氮化合物及其含能材料[J].化学进展,2008,20(4):526-535.
- [2] 徐松林,阳世清,岳守体.偶氮四唑类高氮含能化合物的合成及表征[J].火炸药学报,2005,28(3):52-54.
- [3] Fischer Niko, Klapötke Thomas M, Reymann Marius, et al. Nitrogen-rich salts of 1H,1H'-5,5'-bitetrazole-1,1'-diol: energetic materials with high thermal stability[J]. European Journal of inorganic Chemistry, 2013, 2167-2180.
- [4] Fischer Niko, Klapötke Thomas M, Marchner Stefan, et al. A selection of alkali and alkaline earth metal salts of 5,5'-bist (1-hydroxytetrazole) in pyrotechnic compositions[J]. Propellants Explosives Pyrotechnics, 2013, 38(3): 448-459.
- [5] 张广源,李志华,金韶华,等.加速绝热量热仪用于含能材料热分解研究进展[J].兵器装备工程学报,2016,37(4):85-88.
- [6] Kissinger H E. Reaction kinetics in differential thermal analysis [J]. Anal Chem, 1957, 29(11): 1702-1706.
- [7] Ozawa T B. A new method of analyzing thermogravimetric data[J]. Chem Soc Jpn, 1965, 38(1): 1881-1886.

收稿日期:2018-04-18

修稿日期:2019-07-23