

# 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

任莹辉<sup>a,b,\*</sup> 李文<sup>b</sup> 张鲜波<sup>b</sup> 赵凤起<sup>a</sup> 仪建华<sup>a</sup> 马海霞<sup>b</sup> 徐抗震<sup>b</sup> 宋纪蓉<sup>b,c</sup>

(<sup>a</sup>西安近代化学研究所,燃烧与爆炸技术重点实验室 西安 710065;

<sup>b</sup>西北大学化工学院,陕西省物理无机化学重点实验室 西安 710069;<sup>c</sup>故宫博物院文保科技部 北京 100009)

**摘要** 利用两步合成法,得到标题化合物 3,6-双(1-氢-1,2,3,4-四唑-5-氨基)-1,2,4,5-四嗪(BTATz)银盐( $\text{Ag}_2(\text{BTATz}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ),并用元素分析、X 荧光和红外光谱分析对其进行了结构表征。采用 DSC 和 TG-DTG 技术对化合物进行热分解行为及非等温热分解动力学研究。结果表明,其热分解过程是由 1 个吸热阶段和 2 个放热阶段组成,主放热阶段的非等温热分解反应动力学方程为: $d\alpha/dt = 10^{14.29} \times \{3(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/4}/4\} \exp(-2.10 \times 10^4/T)$ 。计算得到化合物的自加速分解温度( $T_{\text{SADT}}$ )、热爆炸临界温度( $T_b$ )、热点火温度( $T_{\text{TT}}$ )和绝热至爆时间( $t_{\text{TAD}}$ )分别为 517.10 K, 580.12 K, 531.00 K 和 90.32 s,以此来评价其热安全性。

**关键词** 双(氢四唑氨基)四嗪,银盐,热分解动力学,热安全性

中图分类号:O614.1

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2013)09-1036-06

DOI:10.3724/SP.J.1095.2013.20555

3,6-双(1-氢-1,2,3,4-四唑-5-氨基)-1,2,4,5-四嗪(BTATz)是一种含氮量高达 79.02% 的四嗪类化合物,由美国 Los Alamos 实验室 Hiskey 等率先合成后,由于其具有生成热高(+883 kJ/mol)、燃气相对分子质量低、高燃速和低压指数特点引起了国内外研究者的极大关注<sup>[1-10]</sup>。BTATz 具有好的热安定性和热稳定性,其热分解温度为 264.15 °C<sup>[3,10-11]</sup>,高于现在应用广泛的环三亚甲基三硝胺(RDX, 204.02 °C)<sup>[12]</sup>。然而,对固体推进剂而言,高能与稳定性及钝感往往是相对立的<sup>[11]</sup>。金属盐类化合物因其本身所具有的非易失性,而具有高的热稳定性和密度的特点<sup>[13]</sup>,因此合成高能金属盐可以使高能热稳定性及钝感达到平衡,同时也扩大了固体推进剂种类,为设计新配方提供了更多的选择。特别是在含能催化剂方面<sup>[14-16]</sup>,高能金属盐可以起到催化燃烧的作用,为燃烧性能的调节提供一条有效的途径。本文合成的  $\text{Ag}_2(\text{BTATz}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  是在 BTATz 结构上引入金属银,在尽量少的降低其能量的基础上大大提高其热稳定性和感度,从而开发具有应用潜能的起爆药或含能催化剂。

本文利用高氮含能化合物 BTATz 弱酸性的特点,先与 KOH 反应生成 BTATz 的钾盐,再用置换的方法得到标题化合物  $\text{Ag}_2(\text{BTATz}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。研究了其热分解行为和热分解反应动力学,根据自加速分解温度( $T_{\text{SADT}}$ )、热爆炸临界温度( $T_b$ )、热点火温度( $T_{\text{TT}}$ )及绝热至爆时间( $t_{\text{TAD}}$ )的值,初步评价其热安全性,为该化合物在固体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(由西安近代化学研究所提供,纯度大于 99.9%);氢氧化钾,二甲基甲酰胺和无水乙醇均为分析纯试剂。

VarioEL III 型元素分析仪(德国艾乐曼公司);S4 Pioneer X 型荧光光谱仪(Bruker 公司);EQUINOX-55 型傅里叶红外光谱仪(德国布鲁克公司),KBr 压片,400 ~ 4000  $\text{cm}^{-1}$ ;比热容( $C_p$ )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

2012-11-29 收稿,2012-12-19 修回

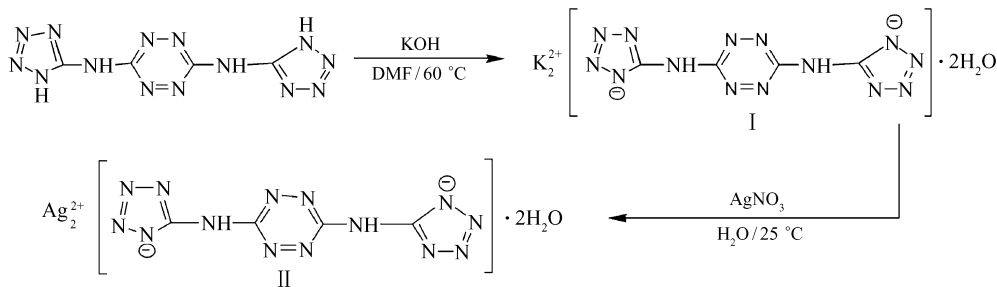
国家自然科学基金青年基金(21101127)、陕西省自然科学基金(2011JQ2002)、中国博士后科学基金(20110491676)和总装预研基金(9140A28020111BQ3401)资助项目

通讯联系人:任莹辉,副教授;Tel:029-88307755;E-mail:renyinghui\_ren@163.com;研究方向:含能材料的合成及性能

[17];TG-DTG 分析在美国 TA 公司的 SDT-Q600 型热分析仪上进行。实验条件:陶瓷坩锅,N<sub>2</sub>气气氛,气速 100 cm<sup>3</sup>/min;DSC 分析在德国 NETZSCH DSC204 型热分析仪上进行。实验条件:样品量在 1 mg 左右,N<sub>2</sub>气气氛,气速 50 cm<sup>3</sup>/min,参比样为 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,加盖铝坩锅。

## 1.2 标题化合物 Ag<sub>2</sub>(BTATz)·2H<sub>2</sub>O( II )的合成及表征

标题化合物( II )的合成采用两步法,具体步骤及反应过程如 Scheme 1 所示。



Scheme 1 Synthetic route of the title compound

在室温下,将 0.3684 g(1 mmol)BTATz 钾盐( I )溶于 40 mL 水中,待充分溶解后过滤,滤液于圆底烧瓶中。逐滴加入含有 0.3398 g(2 mmol)AgNO<sub>3</sub>的 40 mL 水溶液搅拌。溶液由暗红色澄清液变为棕色浑浊液,室温下继续反应 5 h 后,抽滤,滤饼经蒸馏水多次洗涤后,在 50 °C 下烘干得到棕色粉末,产率 78.3%。元素分析测定值(计算值)/%:C 10.00(9.65),H 1.03(1.21),N 39.30(39.38),Ag 41.25(43.33);推测该化合物的化学式为C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>N<sub>14</sub>O<sub>2</sub> Ag<sub>2</sub>(Ag<sub>2</sub>(BTATz)·2H<sub>2</sub>O, II );IR (KBr),σ/cm<sup>-1</sup>:3384,3233(N—H),2845,1612(N=N),1496,1435(N—N),1058(C—N),973,786。

## 2 结果与讨论

### 2.1 Ag<sub>2</sub>(BTATz)·2H<sub>2</sub>O 的热分解行为

Ag<sub>2</sub>(BTATz)·2H<sub>2</sub>O 在升温速率为 10 K/min 下的 DSC 和 TG-DTG 曲线分别如图 1 和图 2 所示。

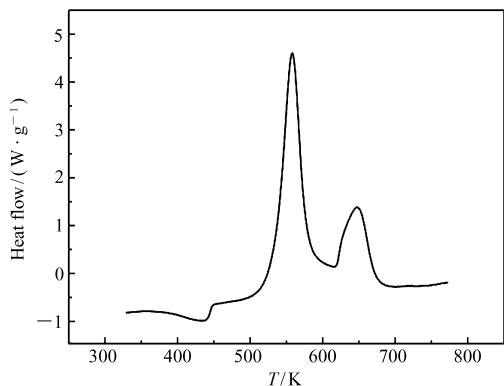


图1 升温速率为 10 K/min 下的 DSC 曲线

Fig. 1 DSC curve at 10 K/min

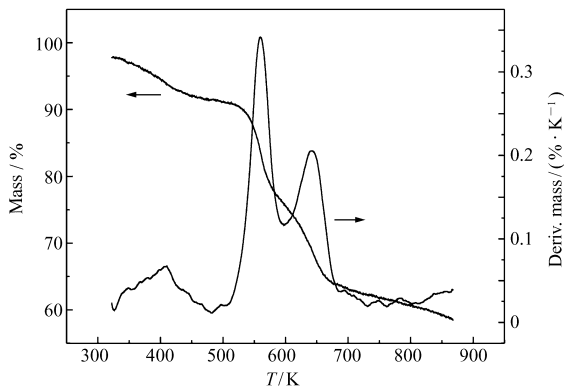


图2 升温速率为 10 K/min 下的 TG-DTG 曲线

Fig. 2 TG-DTG curve at 10 K/min

由 DSC 曲线(图 1)可以看出,Ag<sub>2</sub>(BTATz)·2H<sub>2</sub>O 在 310.25 ~ 750.56 K 之间的热分解过程是由 1 个吸热阶段和 2 个放热阶段组成。吸热阶段始于 399.05 K,终于 448.25 K,峰温为 427.45 K,吸热量为 65.88 J/g。在该温度范围内对应于 TG-DTG 曲线(图 2)上,出现了第一个失重过程,失重率为 6.98%。由此推测,在该阶段化合物失去分子中的 2 分子水(理论计算值为 7.23%),与实验值吻合较好。并且也可以推断,在该温度区间内化合物熔融和分解过程同时进行,由于熔融时所吸收的热量远大于分解时放出的热量的缘故,因此在 DSC 曲线上仅出现吸热峰。

第一个放热阶段介于 535.65 和 576.65 K 之间,峰温为 558.15 K,放热量 815.6 J/g。该阶段对应于 TG-DTG 曲线上的最大失重过程,失重率为 14.60%。第二个放热阶段温度始于 619.75 K,终于 670.15 K,放热量仅为 284.4 J/g,对应 TG 曲线上约 11.93% 的失重率。

2.2 Ag<sub>2</sub>(BTATz)·2H<sub>2</sub>O 的热分解反应动力学

由于热分解特征量对升温速率 $\beta$ 具有一定的依赖性,因此为获得化合物热分解反应机理,获得相应的动力学参数(表观活化能( $E_a$ )、指前因子( $A$ ))及最可几动力学方程,可测定不同升温速率下(5、10、15 和 20 K/min)的 DSC 曲线(图 3)以及外推起始温度( $T_e$ )和峰温( $T_p$ )值(表 1)。对于标题化合物,本文研究了第一个热分解过程(主要热分解过程)的动力学。根据 DSC 曲线所得到的数据,运用 5 种积分法和 1 种微分法进行动力学计算<sup>[18-19]</sup>,并利用 Ozawa<sup>[20]</sup>和 Kissinger<sup>[21]</sup>2 种方法求得表观活化能( $E_a$ )、线性相关系数( $r$ )和指前因子( $A$ )分别列于表 1 中。

表 1 不同升温速率下由 DSC 曲线得到的参数值  
Table 1 The parameters determined by DSC curves at different heating rates

$\beta/(\text{K}\cdot\text{min}^{-1})$	$T_e/\text{K}$	$T_p/\text{K}$	$\Delta H/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$E_K/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\lg A_K/\text{s}^{-1}$	$r_K$	$E_O/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$r_O$
5.0	527.15	548.65	860.10	171.90	14.12	0.999 9	172.30	0.999 9
10.0	535.95	558.15	815.60					
15.0	541.25	564.25	751.60					
20.0	546.05	568.45	795.60					

Subscript K denotes obtained by Kissinger method, O denotes obtained by Ozawa method;  $\Delta H_d = (860.10 + 815.60 + 751.60 + 795.60)/4 = 805.73 \text{ J/g}$ .

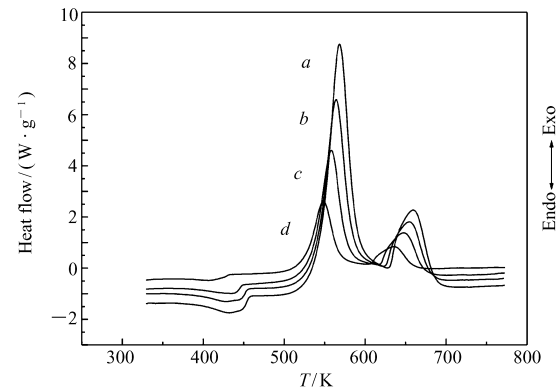


图 3 不同升温速率下的 DSC 曲线

Fig. 3 DSC cures at different heating rates  
 $\beta/(\text{K}\cdot\text{min}^{-1})$ ; a. 5; b. 10; c. 15; d. 20

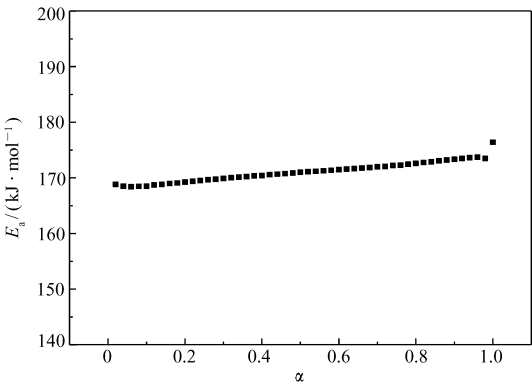


图 4 由 Ozawa's 法得到的  $E_a \sim \alpha$  曲线

Fig. 4  $E_a$  vs  $\alpha$  curve obtained by Ozawa's method

将不同升温速率( $\beta$ )下,由 DSC 曲线的原始数据整理所得的  $\alpha_i$ (任何时刻的反应分数)和  $T_i$ (任意点  $\alpha$  对应的温度)值(其中  $i = 1, 2, 3, \dots$ ),逐一带入到 Ozawa 方程中,得出不同转化率下的活化能随温度的变化曲线(图 4)。由图 4 可知, $\alpha$  在 0.10 ~ 0.90 之间的  $E_a$  值变化较小,且与 Kissinger 法的计算结果相近(表 2)。因此,在该区域内研究物质的热分解机理是可靠的,通过 Ozawa 法计算得到的  $E_a$  值是否稳定是检验分解机理一致性的标准。

表 2 标题化合物主要热分解阶段的动力学参数计算值

Table 2 Calculated values of kinetic parameters of the main thermal decomposition stage of the title compound

Method	$\beta/(\text{K}\cdot\text{min}^{-1})$	$E_a/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\lg A_K/\text{s}^{-1}$	$r$
General integral	5	171.95	14.07	0.999 9
	10	174.30	14.30	0.999 9
	15	172.90	14.16	0.999 9
	20	175.96	14.45	0.999 9
MacCallum-Tanner	5	173.72	14.21	0.999 9
	10	176.25	14.46	0.999 9
	15	174.94	14.33	0.999 9
	20	178.10	14.62	0.999 9

continued from previous page

Method	$\beta/(\text{K}\cdot\text{min}^{-1})$	$E_a/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\lg A_{\text{K}}/\text{s}^{-1}$	$r$
Šatava-Šesták	5	172.20	14.08	0.999 9
	10	174.59	14.32	0.999 9
	15	173.36	14.19	0.999 9
	20	176.34	14.47	0.999 9
Agrawal	5	171.95	14.07	0.999 9
	10	174.30	14.30	0.999 9
	15	172.90	14.16	0.999 9
	20	175.96	14.45	0.999 9
Mean		174.36	14.29	
Flynn-Wall-Ozawa		172.30		0.999 9
		168.66		0.999 0
Kissinger		171.90	14.12	0.998 5

由表2中General integral、Mac Callum-Tanner、Šatava-Šesták和Agrawal 4种计算方法<sup>[21]</sup>可得该物质第一个放热分解过程的最可几机理函数,其积分式为 $G(\alpha) = [-\ln(1-\alpha)]^{3/4}$ ,微分式为 $f(\alpha) = 3(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/4}$ 。将 $f(\alpha) = 3(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/4}/4$ 、 $E = 174.36 \text{ kJ/mol}$ 、 $A = 10^{14.29} \text{ s}^{-1}$ 代入方程 $\text{d}\alpha/\text{d}t = Af(\alpha)e^{-E/RT}$ 中,得到 $\text{Ag}_2(\text{BTATz})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的热分解反应的动力学方程为: $\text{d}\alpha/\text{d}t = 10^{14.29} \times \{3(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/4}/4\} \exp(-2.10 \times 10^4/T)$ 。

2.3 Ag2(BTATz)·2H2O的热安全性

2.3.1 自加速分解温度( $T_{\text{SADT}}$ ) 自加速分解温度( $T_{\text{SADT}}$ )的计算根据图3的结果按文献<sup>[19,22]</sup>,由式(1)算得 $\beta \rightarrow 0$ 时的峰温 $T_{00}$ 、 $T_{p0}$ 和 $T_{e0}$ 。

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

式中, $n$ 和 $m$ 为常数。

根据 $T_{\text{SADT}} = T_{\text{e0}}$ ,可以得到 $T_{\text{SADT}}$ 和 $T_{p0}$ 分别为517.10和536.88 K。

2.3.2 热爆炸临界温度( $T_b$ )和热点火温度( $T_{\text{TIT}}$ ) 热爆炸临界温度 $T_b$ 和热点火温度 $T_{\text{TIT}}$ 可由式(2)<sup>[22]</sup>计算得到:

$$T_{\text{be0(or bp0)}} = \frac{E_0 - \sqrt{E_0^2 - 4E_0RT_{\text{e0(or p0)}}}}{2R} \tag{2}$$

式中,当 $E_0$ 取 $172.30 \text{ kJ/mol}$ 、 $T_{p0} = 563.88 \text{ K}$ 时,得到热爆炸临界温度 $T_b = 580.12 \text{ K}$ ;当 $E_0$ 取 $168.66 \text{ kJ/mol}$ (表2)、 $T_{\text{e0}} = 517.10 \text{ K}$ 时,得到热点火温度 $T_{\text{TIT}} = 531.00 \text{ K}$ 。

2.3.3 绝热至爆时间( $t_{\text{TIAD}}$ ) 绝热至爆时间( $t_{\text{TIAD}}$ )是评价含能材料热安全性的一个重要指标。计算原理如式(3)~(5)<sup>[19,22]</sup>所示。

$$C_p \frac{\text{d}T}{\text{d}t} = QA \exp(-E/RT)f(\alpha) \tag{3}$$

$$t = \int_0^t \text{d}t = \int_{T_0}^T \frac{C_p \exp(E/RT)}{QAf(\alpha)} \text{d}T \tag{4}$$

$$\alpha = \int_{T_0}^T \frac{C_p}{Q} \text{d}T \tag{5}$$

式中, $C_p$ 为利用MicroDSC III中的连续比热容模式下测定的比热容与温度的关系式,在温度为253~393 K下进行外推拟合得到的方程为: $C_p(\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}) = 0.1638724 + 1.91083 \times 10^{-3}T$ ,同时将上面所得热参数 $A = A_{\text{K}} = 10^{14.12} \text{ s}^{-1}$ 、 $Q = \Delta H_{\text{d}} = 805.73 \text{ J/g}$ 、 $T = T_b = 580.12 \text{ K}$ 、 $T_0 = T_{\text{e0}} = 517.10 \text{ K}$ 、 $f(\alpha) = 3(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/4}/4$ ,代入式(4),求得绝热至爆时间 $t_{\text{TIAD}} = 90.32 \text{ s}$ 。

3 结 论

利用两步合成法得到BTATz的银盐,通过元素分析、红外光谱分析和X荧光衍射对其进行结构表

征,其化学式为  $\text{Ag}_2(\text{BTATz}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;该化合物在  $\text{N}_2$  气氛下的热分解过程是由 1 个吸热阶段和 2 个放热阶段组成,采用非等温 DSC 法得到了主热分解过程的动力学方程;计算了评价含能材料热安全性的几个参数。

## 参 考 文 献

- [1] Hiskey M A, Chavez D. Propellant Containing 3,6-Bis(1*H*-1,2,3,4-tetrazol-5-ylamino)-1,2,4,5-tetrazine Tetrazine or Salts Thereof;US,6342589[P],2002.
- [2] Hiskey M A, Chavez D E, Naud D. 3,6-Bis(1*H*-1,2,3,4-tetrazol-5-ylamino)-1,2,4,5-tetrazine or Salt Thereof;US,20030168140[P],2003.
- [3] Chavez D E, Hiskey M A, Naud D L. Tetrazine Explosives[J]. *Propellants Explos Pyrotech*,2004,**29**(4):209-215.
- [4] Ali A N, Son S F, Hiskey M A, *et al.* Novel High Nitrogen Propellant Use in Solid Fuel Micropropulsion[J]. *J Propul Power*,2004,**20**(1):120-126.
- [5] Yi J H, Zhao F Q, Wang B Z, *et al.* Thermal Behavior, Nonisothermal Decomposition Reaction Kinetics, Thermal Safety and Burning Rates of BTATz-CMDB Propellant [J]. *J Hazard Mater*,2010,**181**:432-439.
- [6] YUE Shouti, YANG Shiqing. Synthesis and Properties of 3,6-Bis(1*H*-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)-1,2,4,5-四唑的合成及其性能[J]. 含能材料,2004,**12**(3):155-157.
- [7] Saikia A, Sivabalan R, Polke B G, *et al.* Synthesis and Characterization of 3,6-Bis(1*H*-1,2,3,4-tetrazol-5-ylamino)-1,2,4,5-tetrazine(BTATz):Novel High-nitrogen Content in Sensitive High Energy Material[J]. *J Hazard Mater*,2009,**170**:306-313.
- [8] ZHANG Xinggao, ZHU Hui, YANG Shiqing, *et al.* Study on Thermal Decomposition Kinetics and Mechanism of Nitrogen-rich Compound BTATz[J]. *Chinese J Propul Technol*,2007,**28**(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,**28**(3):322-326.
- [9] LI Dan, REN Yinghui, ZHAO Fengqi, *et al.* Preparation, Crystal Structure, Specific Heat Capacity and Thermodynamic Properties of Diacetatobis(4-Amino-1,2,4-triazole) Zinc[J]. *Chinese J Inorg Chem*,2010,**26**(3):509-514(in Chinese).  
李丹,任莹辉,赵凤起,等. 二乙酸·二(4-氨基-1,2,4-三唑)合锌(II)配合物的制备、晶体结构、比热容及热力学性质[J]. 无机化学学报,2010,**26**(3):509-514.
- [10] WANG Bozhou, LAI Weipeng, LI Qian, *et al.* Synthesis, Characterization and Quantum Chemistry Study on 3,6-Bis(1*H*-1,2,3,4-tetrazol-5-yl-amino)-1,2,4,5-tetrazine[J]. *Chinese J Org Chem*,2008,**28**(3):422-427(in Chinese).  
王伯周,来蔚鹏,刘愆,等. 3,6-双(1*H*-1,2,3,4-四唑-5-氨基)-1,2,4,5-四唑的合成、表征及量子化学研究[J]. 有机化学学报,2008,**28**(3):422-427.
- [11] Drake G, Hawkins T, Brand A, *et al.* Energetic, Low-Melting Salts of Simple Heterocycles[J]. *Propellants Explos Pyrotech*,2003,**28**:174-180.
- [12] TANG Zhan, REN Yan, YANG Li, *et al.* A New Way to Estimate the Thermal Decomposition Mechanism Function and Thermal Safety of RDX[J]. *Chinese J Explos Propellants*,2011,**34**(1):19-24(in Chinese).  
汤崭,任雁,杨利,等. 一种判断 RDX 热分解机理函数与热安定性的方法[J]. 火炸药学报,2011,**34**(1):19-24.
- [13] Gao H X, Ye C F, Gupta O D, *et al.* 2,4,5-Trinitroimidazole-Based Energetic Salts[J]. *Chem Eur J*,2007,**13**:3853-3860.
- [14] ZHAO Fengqi, CHEN Pei, LI Shangwen, *et al.* Catalysis of Metallic Salts of Tetrazoles on Combustion of RDX-CMBD Propellant[J]. *Acta Armamentarii*,2004,**25**(1):30-33(in Chinese).  
赵凤起,陈沛,李上文,等. 四唑类化合物的金属盐作为微烟推进剂燃烧催化剂的研究[J]. 兵工学报,2004,**25**(1):30-33.
- [15] LUO Suoen, DU Baosheng, ZHANG Jian, *et al.* Applied Studies of New Energetic Catalysts in the Screw Extruded Energetic Propellant with Low Signature[J]. *Chinese J Energ Mater*,2001,**9**(3):130-132(in Chinese).  
刘所恩,杜宝生,张建,等. 新型含能催化剂在低特征信号推进剂中的应用研究[J]. 含能材料,2001,**9**(3):130-132.
- [16] ZHANG Guotao, ZHOU Zuning, ZHANG Tonglai, *et al.* Advances on Energetic Catalysts for Solid Propellant[J]. *J Solid Rocket Technol*,2011,**34**(3):319-323(in Chinese).  
张国涛,周遵宁,张同来,等. 固体推进剂含能催化剂研究进展[J]. 固体火箭技术,2011,**34**(3):319-323.
- [17] 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**(24):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**(24):2827-2831.

- [18] REN Y H, YI J H, ZHAO F Q, *et al.* Synthesis, Decomposition Reaction Kinetics and Thermal Safety of Complex of Picric Acid[J]. *Chinese J Explos Propellants*, 2010, **33**(3):19-24.
- [19] HU Rongzu, GAO Shengli, ZHAO Fengqi, *et al.* Thermal Analysis Kinetics[M]. 2nd Ed. Beijing: Science Press, 2008 (in Chinese).
- 胡荣祖, 高胜利, 赵凤起, 等. 热分析动力学[M]. 第2版. 北京: 科学出版社, 2008.
- [20] Ozawa T B. A New Method of Analyzing Thermogravimetric Data[J]. *Bull Chem Soc Jpn*, 1965, **38**:1881-1886.
- [21] Kissinger H E. Reaction Kinetics in Differential Thermal analysis[J]. *Anal Chem*, 1957, **29**:1702-1706.
- [22] Zhao F Q, Hu R Z, Gao H X, *et al.* In: Bronna O E (Ed). New Developments in Hazardous Materials Research, New York: Nova Science Publishers Inc., 2006 (Chapter 4).

## 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)

REN Yinghui<sup>a,b,\*</sup>, LI Wen<sup>b</sup>, ZHANG Xianbo<sup>b</sup>, ZHAO Fengqi<sup>a</sup>, YI Jianhua<sup>a</sup>,  
MA Haixia<sup>b</sup>, XU Kangzhen<sup>b</sup>, SONG Jirong<sup>b,c</sup>

(<sup>a</sup>Science and Technology on Combustion and Explosion Laboratory,  
Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China;

<sup>b</sup>School of Chemical Engineering, Shaanxi Key Laboratory of  
Physico-inorganic Chemistry, Northwest University, Xi'an, 710069, China;

<sup>c</sup>Conservation Technology Department, The Palace Museum, Beijing 100009, China)

**Abstract** The silver salt of 3,6-bis(1-*H*-1,2,3,4-tetrazole-5-amino)-1,2,4,5-tetrazine (BTATz) ( $\text{Ag}_2(\text{BTATz}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) was synthesized by two steps, and its structure was characterized by elemental analysis, X-ray fluorescence diffraction and FT-IR spectra. The thermal behavior of the compound was studied under non-isothermal conditions using DSC and TG-DTG methods, the result indicated that the thermal decomposition comprises of one endothermic and two exothermic stages, the non-isothermal decomposition reaction kinetics equation of the main exothermic stage can be expressed as:  $d\alpha/dt = 10^{14.29} \times \{3(1-\alpha) [-\ln(1-\alpha)]^{1/4}/4\} \exp(-2.10 \times 10^4/T)$ . The values of the self-accelerating decomposition temperature ( $T_{\text{SADT}}$ ), critical temperatures of thermal explosion ( $T_b$ ), thermal ignition temperature ( $T_{\text{TT}}$ ) and the adiabatic time-to-explosion ( $t_{\text{TIAD}}$ ) for the compound were calculated as 517.10 K, 580.12 K, 531.00 K and 90.32 s, respectively. In addition, its thermal safety was evaluated.

**Keywords** bis(*H*-tetrazole-amino)-tetrazine, silver salt, thermal decomposition reaction kinetics, thermal safety