

文章编号:1006-9941(2019)02-0137-07

龙骨状纳米结构 TATB 的构筑与热分解动力学研究

李萍¹, 敖登高娃¹, 李纯志², 段晓惠¹, 裴重华¹

(1. 西南科技大学 环境友好能源材料国家重点实验室, 四川 绵阳 621010; 2. 泸州北方化学工业有限公司, 四川 泸州 646606)

摘要: 基于纳米结构对材料性能的调控, 采用溶剂/非溶剂法来构筑三氨基三硝基苯(TATB)的纳米结构。通过强的非溶剂效应和温度效应, 制备得到龙骨状纳米结构 TATB。采用场发射扫描电镜(FE-SEM)与透射电镜(TEM)观察样品的微观形貌, X射线衍射分析(XRD)和激光粒度分析仪测试样品的晶相和粒径分布。结果表明, 所得样品整体呈龙骨状结晶, 晶型较原料 TATB 未发生改变, 粒径分布为 70~400 nm。不同升温速率下的热分析结果表明, 龙骨状 TATB 的热分解峰温较原料 TATB 提前 1.54~2.91 °C, 表观活化能(E_a)提高 0.29 kJ·mol⁻¹, 对热刺激的敏感性降低; 通过微分法计算得出龙骨状 TATB 的热分解机理为随机核化, 每一粒子有一个核, 而原料则为三维扩散, 其动力学方程为球形对称的 Jander 方程。

关键词: 三氨基三硝基苯(TATB); 溶剂/非溶剂法; 龙骨状纳米结构; 热分解动力学

中图分类号: TJ55; TQ560.72

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2018129

1 引言

三氨基三硝基苯(TATB)^[1-2]是一种对热、光、冲击波、摩擦及撞击等外力作用极不敏感的炸药, 具有极好的热稳定性。超细 TATB 爆炸能量释放完全、临界直径小、爆轰波传播快且稳定, 因此, 受到研究者广泛关注。

国内外对超细 TATB 的研究主要集中在粒径尺度、粒度分布及其性能方面^[3-11]。Talawar 等^[4]以浓硫酸为溶剂, 去离子水为非溶剂制备出相较于原料粒径(55 μm)大大减小的超细 TATB(2~5 μm), 并将此超细 TATB 应用到炸药配方中, 发现在 10% 聚氨酯中加入超细 TATB, 其体积密度及机械感度较加入原料 TATB 均有所改善。杨利等^[6]通过溶剂/非溶剂法及形貌控制技术制备出粒径 30~50 nm 的球形超细 TATB, 并对比了表面活性剂的种类和用量对 TATB 形貌的影响。本课题组谭学蓉等^[7]通过半反应结晶法制备出球形/椭球形纳米 TATB, 颗粒尺寸为 60~200 nm。在加

入非离子表面活性剂调控晶粒尺寸后, 制备得到粒径为 30~65 nm 的 TATB 颗粒, 所制备的纳米级 TATB 的热分解峰温较原料 TATB 提前 7 °C。

除了对 TATB 进行超细化外, 对其进行纳米结构化也逐渐引起研究者的关注。黄兵等^[12]通过湿化学法, 以尿素为原料制备出孪晶 TATB 纳米带。杨光成等^[10]采用溶剂/非溶剂法, 制备出直径为 60 nm 的纳米线 TATB, 其热分解峰温较原料提前 10 °C, 失重率提高 8%。王军等^[11]通过微通道定向自组装, 制备出尺寸约 2 μm 的类菊花状三维结构 TATB。该三维结构由长度为 1 μm, 直径为 40 nm 的纳米棒组成。通过改变微通道直径, 制备出由直径为 30 nm 的纳米线组装而成的三维微球和直径为 50 nm 的一维类梭状纳米线。同样, 所制备的纳米结构 TATB 表现出比原料更低的热分解峰温。

但是, 以上研究在制备过程中使用了添加剂或浓 H₂SO₄, 可能会影响样品的纯度和性能, 浓 H₂SO₄ 的使用也会带来安全隐患和环境污染。此外, TATB 的纳米结构化研究尚处于初始阶段, 寻找更简单绿色的制备方法来构筑 TATB 新型纳米结构, 并对其性能进行研究, 可进一步丰富和发展 TATB 纳米结构化研究。为此, 本研究以二甲亚砜(DMSO)为良溶剂, 以超纯水为非溶剂, 采用溶剂/非溶剂法, 通过反溶剂效应和温度效应, 成功构筑龙骨状纳米结构 TATB, 并对其结构和热分解动力学进行了研究。

收稿日期: 2018-05-11; 修回日期: 2018-08-28

网络出版日期: 2018-10-30

基金项目: 国家自然科学基金资助(11572270)

作者简介: 李萍(1993-), 女, 硕士研究生, 主要从事纳米技术和纳米材料研究。e-mail: 1396680204@qq.com

通信联系人: 段晓惠(1970-), 女, 教授, 主要从事含能材料结晶与理论模拟研究。e-mail: duanxiaohui@swust.edu.cn

引用本文: 李萍, 敖登高娃, 李纯志, 等. 龙骨状纳米结构 TATB 的构筑与热分解动力学研究[J]. 含能材料, 2019, 27(2): 137-143.

Li Ping, AODENG Gao-wa, Li Chun-zhi, et al. Construction and Thermal Decomposition Kinetics of the Keel-like Nanostructure TATB[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2019, 27(2): 137-143.

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

原料TATB为中国工程物理研究院化学材料研究所提供的荧光绿晶体,超纯水由实验室自制,溶剂DMSO(分析纯,含量 $\geq 99.0\%$)由成都科龙化工试剂公司提供。

德国ZEISS公司ULTRA 55型高分辨FE-SEM及Libra 200 FE型TEM,荷兰帕纳科公司X射线衍射仪(X'Pert pro);美国Brookhaven公司99 PLUS型粒度分布仪;美国TA公司Q600型热分析仪。

2.2 龙骨状纳米结构TATB的制备

将0.07 g TATB溶解在250 mL、60 °C的DMSO溶剂中形成均一溶液,将该溶液快速倒入1000 mL、0 °C超纯水中,在转速为400 r·min⁻¹条件下培养1.5 h,过滤并冷冻干燥得到TATB样品。

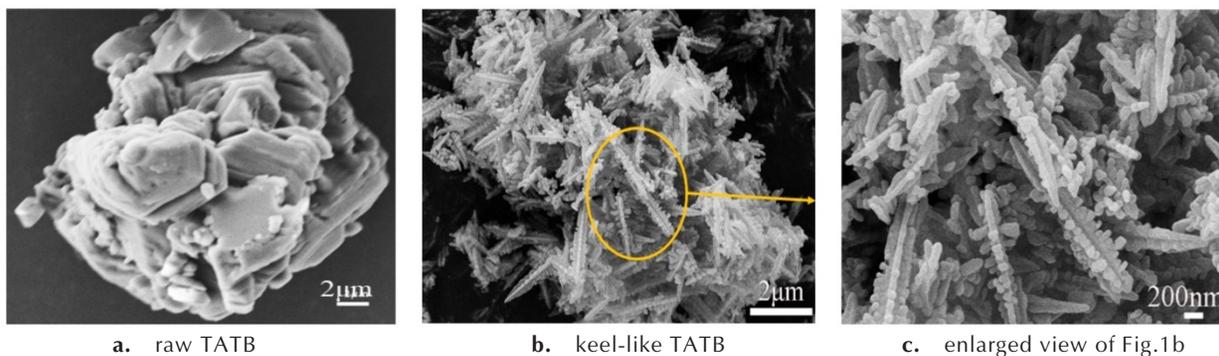


图1 原料TATB及龙骨状TATB的SEM图

Fig.1 SEM images of raw TATB and keel-like TATB

为了进一步了解龙骨状TATB的结构细节,对其进行了TEM分析,结果见图2。由图2可知,龙骨的主干似由TATB的纳米颗粒组成,侧枝则是完整的结晶体。由于TATB的高能特性,在TEM高能电子束的照射下易发生碎裂。所以在主干上观察到的纳米颗粒,也有可能由TEM的电子束“打碎”所致。考虑到TATB为含能材料,TEM测试采用了快速照相的方法来尽量

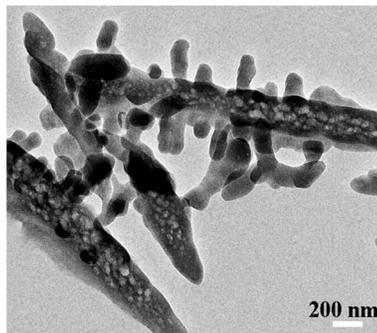


图2 龙骨状TATB的TEM测试图

Fig.2 TEM micrograph of keel-like TATB

2.3 结构和性能表征方法

XRD表征:以Cu为靶材料,K α 1作为辐射电源,测试电压40 kV,电流40 mA,扫描范围3°~80°,对所制备的样品及原料进行X射线衍射分析测试。

差式扫描量热分析(DSC):每个样品取1~2 mg于三氧化二铝坩埚。升温速率分别为5,10,15 °C·min⁻¹及20 °C·min⁻¹,测试温度为25~500 °C,气体氛围为N₂。

3 结果与讨论

3.1 形貌分析

采用FE-SEM表征原料TATB及制得的龙骨状TATB,结果见图1。由图1可知,原料TATB是粒径约为30 μ m的不规则颗粒。制得的龙骨状TATB龙骨的主干长度约为4 μ m,宽度约为200 nm,龙骨两侧的棒状颗粒直径为80~200 nm,长度为100~400 nm,且表面结构清晰,无孔洞等缺陷存在。

避免高能电子束对形貌的影响。

3.2 激光粒度分析

所制备的龙骨状TATB的粒度分布如图3所示,其中G(d)表示任意尺寸下粒子所占百分比,C(d)表示该尺寸前所有粒子所占百分比。从图3可以看出,该样品的颗粒粒径主要分布在300~600 nm,其中值粒

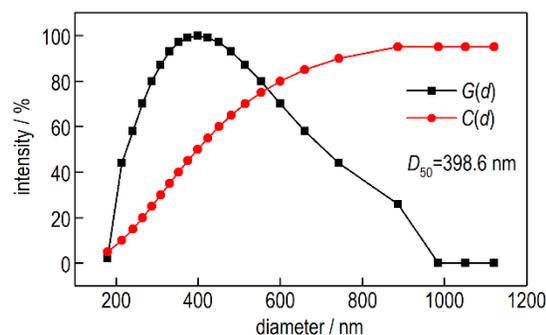


图3 龙骨状TATB粒度分布图

Fig.3 Particle size distribution of keel-like TATB

径 D_{50} 为 398.6 nm, 这与 SEM 测试结果基本一致。

3.3 X 射线衍射分析

通过 XRD 分析原料 TATB 及所制样品的晶相, 所得结果如图 4 所示。从图 4 可以看出, 所制备的龙骨状纳米 TATB 结晶性良好, 其衍射角与原料 TATB 基本一致, 主要吸收峰从原料 TATB 的 $2\theta=19.72^\circ$ (3057), 28.35° (35513) 及 42.18° (5582) 处迁至 $2\theta=19.49^\circ$ (1222), 28.18° (13297) 及 42.18° (1383) 处, 说明重结晶过程没有改变 TATB 的晶体结构。但从括号中的峰强度数值来看, 所制备龙骨状 TATB 的衍射峰强度大大降低, 导致原料 TATB 中的很多弱峰消失。从图 4 也可看出龙骨状 TATB 的衍射峰形变宽, 呈现出典型纳米粒子的衍射特征^[12]。

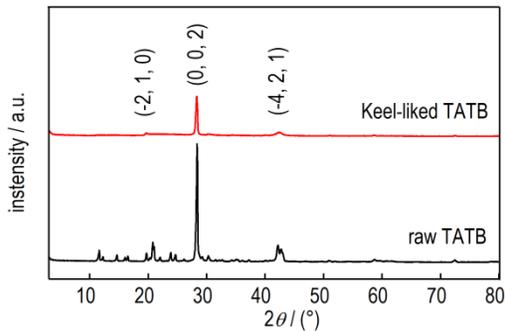


图 4 原料 TATB 及龙骨状 TATB 的 XRD 图

Fig.4 XRD patterns of raw TATB and keel-like TATB

选取图 4 龙骨状 TATB 的三个 XRD 特征衍射峰, 其晶面指数分别为 $(-2, 1, 0)$, $(0, 0, 2)$, $(-4, 2, 1)$, 并进行半峰宽值计算, 结合谢乐公式得到所制备样品的晶粒尺寸。描述晶粒大小 D (nm) 与衍射线宽度 B_{struct} ($^\circ$) 关系的谢乐 (Scherrer) 公式^[13-15]为:

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{B_{\text{struct}} \cdot \cos\theta_{hkl}} = \frac{K \cdot \lambda}{(B_{\text{obs}} - B_{\text{std}}) \cdot \cos\theta_{hkl}} \quad (1)$$

式中, λ 是 X 射线仪所用 X 射线的波长, 为 0.15406 nm; θ_{hkl} 表示 (hkl) 衍射线的 θ 角, $^\circ$; B_{struct} 指实际由微晶产生的峰的宽化大小, rad; B_{obs} 指谱图中峰的宽度, rad; B_{std} 表示仪器产生的宽化, rad; K 是常数, 与谢乐公式的推导方式以及 B_{struct} 的定义有关, 通常取 0.89。根据 (1) 式求出所制备龙骨状纳米 TATB 中微晶晶粒尺寸为 24.4653 nm。

3.4 热分解动力学分析

3.4.1 热分解动力学

通过 TG-DSC 测试所制备的样品的热性能, 结果见图 5。由图 5 可以看出, 所制备的龙骨状 TATB 的热分解峰温较原料提前 1.54~2.91 $^\circ\text{C}$, 表明其热分解活性高于原料 TATB。与之前报道^[16]炸药颗粒纳米化能

提前目标炸药放热峰温相一致。这是由于纳米粒子粒径较小, 处于表面的原子比例较大, 表面原子的振动、热焓及熵与体相内的原子不同所致。

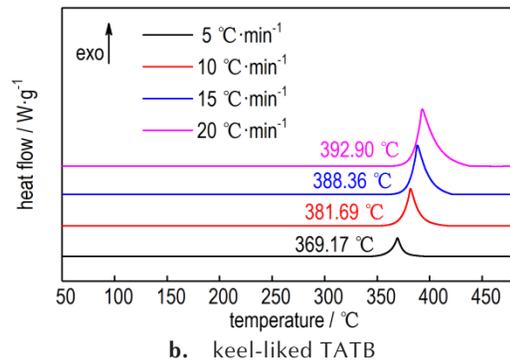
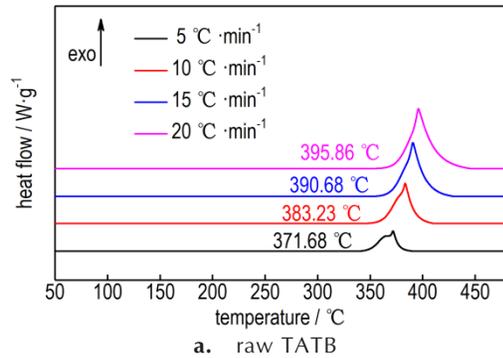


图 5 原料 TATB 及龙骨状 TATB 的 DSC 曲线

Fig.5 DSC curves of raw TATB and keel-like TATB

为了研究热分解动力学机制, 采用不同升温速率对原料和样品进行了 DSC 分析, 结果见图 6。通过 Kissinger 方程^[17]计算原料及样品的表观活化能。

$$\ln(\beta/T_p^2) = -E_a/RT_p + \ln(AR/E_a) \quad (2)$$

式(2)中, β 是升温速率, $\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$; T_p 是分解峰值温度, K ; E_a 是表观活化能, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; A 是指前因子; R 是理想气体常数, $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

计算得到龙骨状 TATB 的表观活化能为 $194.50 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 较原料 TATB ($194.21 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 提高 $0.29 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 其指前因子 ($\ln A=28.24$) 也高于原料 ($\ln A=28.06$), 表明在热刺激下, 所制备的龙骨状 TATB 较原料更难分解。

3.4.2 热分解机理

将通过 Kissinger 法计算所得 E_a 和 $\ln A$ 代入 Arrhenius 公式^[18]可得相应的反应速率常数, 其中龙骨状纳米 TATB 的反应速率常数为 $k=1.8386 \times 10^{12} \exp\left(-\frac{1.9450 \times 10^5}{8.314T}\right)$, 原料 TATB 的反应速率常数为 $k=1.5369 \times 10^{12} \exp\left(-\frac{1.9421 \times 10^5}{8.314T}\right)$ 。

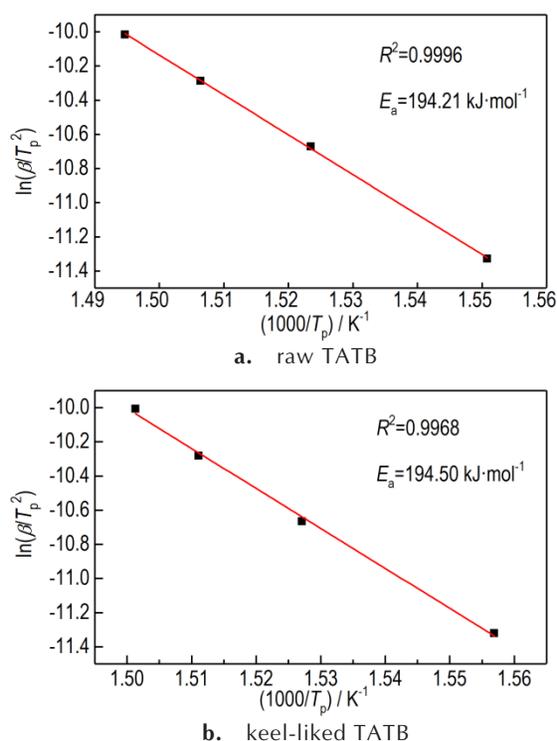


图6 DSC实验得到的放热峰温的Kissinger曲线

Fig.6 Kissinger's plots of the exothermic peak temperature obtained by DSC experiments

对于固体物质分解过程^[19]可表示为: $A \rightarrow B + C$, 其基本动力学方程可以表示为:

$$\frac{da}{dt} = kf(a) \quad (3)$$

将 a 定义为: $a = \frac{\omega_0 - \omega}{\omega_0 - \omega_i}$ 。式中 ω_0 (g) 为样品初重, ω 为 t (s) 时刻样品重量, ω_i (g) 为样品热解后的残余重量, 单位均为 kg。

反应速率常数可用 Arrhenius 公式为^[20]:

$$k = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (4)$$

由式(3)和式(4)可得:

$$\ln \frac{(da/dt)}{f(a)} = \ln A - E/RT \quad (5)$$

式中, $f(a)$ 为反应机理方程, 常见固体热分解反应机理及方程见表1。

通过对原料 TATB 和龙骨状 TATB 在不同升温速率下的 TG 与 DTG 数据分析, 可知原料 TATB 从 270 °C 左右开始出现失重, 390 °C 左右完成失重。而所制备的龙骨状 TATB 在 230 °C 左右开始出现失重, 380 °C 左右完成失重。同时, 随机选取原料 TATB 和龙骨状 TATB 不同升温速率下的当前测试温度 T 及其

表1 常见固体热分解反应机理及其动力学方程^[21]

Table 1 The thermal decomposition mechanism and kinetic equations of common solids

number	reaction mechanism equation	reaction mechanism
1	$1-a$	random nucleation, a core for a particle
2	$2(1-a)[- \ln(1-a)]^{1/2}$	random nucleation, avrami-erofeev equation, A_2
3	$3(1-a)[- \ln(1-a)]^{2/3}$	random nucleation, avrami-erofeev equation, A_3
4	$2(1-a)^{1/2}$	phase boundary reaction, cylindrically symmetry
5	$3-(1-a)^{2/3}$	phase boundary reaction, spherical symmetry
6	$1/(2a)$	one-dimensional diffusion
7	$[- \ln(1-a)]^{-1}$	two-dimensional diffusion, cylindrically symmetry
8	$1.5(1-a)^{2/3}[1-(1-a)^{1/3}]^{-1}$	three-dimensional diffusion, spherical symmetry, jander equation
9	$1.5[(1-a)^{-1/3}-1]^{-1}$	three-dimensional diffusion, spherical symmetry, ginstling-brounshtein equation

表2 原料 TATB 和龙骨状 TATB 的热分析数据

Table 2 The thermal analysis data of raw TATB and keel-like TATB

β /°C·min ⁻¹	raw-TATB			keel-like TATB		
	T/K	da/dt	a	T/K	da/dt	a
5	633.98	2.6200	0.3578	609.53	0.5046	0.1533
	634.23	2.6870	0.3655	610.35	0.5304	0.1594
	635.41	3.0470	0.4045	611.55	0.5584	0.1658
	636.96	3.5900	0.4641	612.56	0.5885	0.1723
	637.84	3.9330	0.5024	613.53	0.6212	0.1795
10	633.28	0.0890	0.1466	609.55	0.2416	0.08361
	634.46	0.1077	0.1565	610.35	0.2523	0.08655
	635.56	0.1263	0.1667	611.55	0.2639	0.08974
	636.99	0.1540	0.1817	612.55	0.2765	0.09305
	637.85	0.1713	0.1915	613.55	0.2897	0.09648
15	638.21	0.5335	0.1406	609.56	0.005807	0.06626
	639.60	0.5979	0.1496	610.55	0.005987	0.06822
	640.36	0.6380	0.1551	611.55	0.006146	0.07031
	641.37	0.6987	0.1628	612.55	0.006358	0.07252
	642.38	0.7668	0.1714	613.55	0.006562	0.07472
20	635.78	0.2991	0.0864	609.57	0.000381	0.05992
	636.95	0.3208	0.0906	610.73	0.000411	0.06187
	637.28	0.3278	0.0918	611.90	0.00031	0.06383
	638.46	0.3552	0.0967	613.03	0.00059	0.06591
	639.79	0.3915	0.1026	613.40	0.00067	0.06652

对应的 a 和 da/dt 列于表 2。

将表 1 所示的 9 种反应微分形式动力学函数表达式代入方程(5)中,结合表 2 数据,以 $\ln[(da/dt)/f(a)] \sim 1000/T$

作图,用最小二乘法对热分解过程的数据进行线性回归,算得不同机理函数的动力学参数及拟合相关系数,其结果如图 7 所示。由图 7a~图 7d 可以看出,对原料

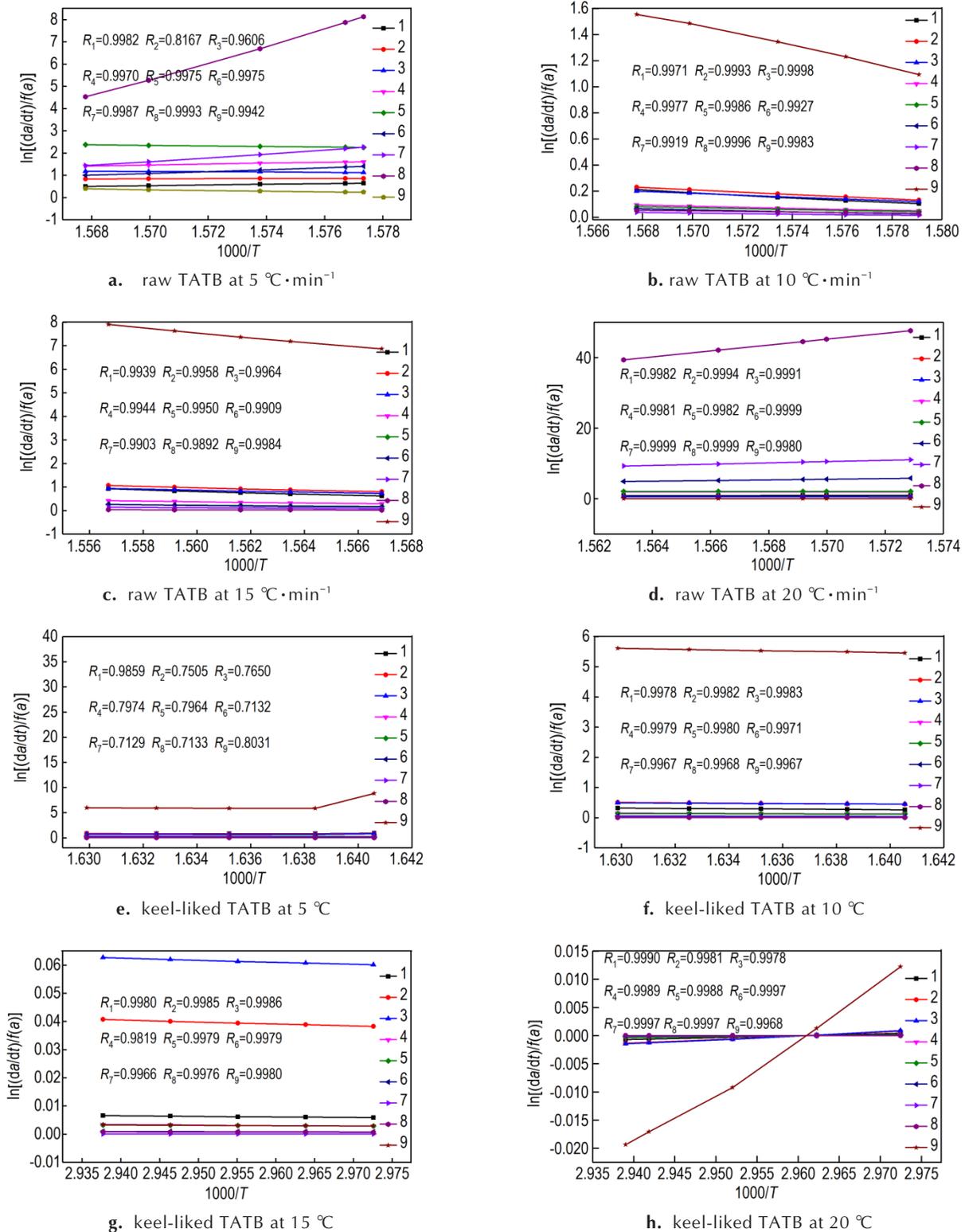


图 7 不同升温速率下原料 TATB 及龙骨状 TATB 的 $\ln[(da/dt)/f(a)] \sim 1000/T$ 曲线

Fig.7 The $\ln[(da/dt)/f(a)] \sim 1000/T$ curves of raw TATB and keel-like TATB at different heating rates

TATB而言,在不同升温速率下,从热分解阶段得到的每一组 $\ln[(da/dt)/f(a)] \sim 1000/T$ 曲线中,表1中编号8的反应机理函数拟合结果线性最好,相关系数最大。所以可预测原料TATB热分解机理为三维扩散,动力学方程为球形对称的Jander方程,即 $(1-a)^{2/3} [1-(1-a)^{1/3}]^{-1}$ 。同理可算得如图7e~图7h所示的龙骨状TATB不同机理函数的动力学参数及拟合相关系数图,结合图7与表1可知,编号1的反应机理函数拟合结果线性最好,对应的热分解机理可预测为随机核化,每一粒子有一个核,其反应方程为 $1-a$ 。可见,由于三维结构和粒径的改变,TATB遵从不同的热分解机理,从而导致其宏观热性能的差异,比如活化能以及放热峰温等。

4 结论

(1)以DMSO为溶剂,超纯水为非溶剂,通过溶剂/非溶剂法,制备得到龙骨状纳米结构TATB。FE-SEM和TEM测试结果表明,样品TATB为形貌规整的龙骨状结晶体,龙骨的主干长度约为 $4 \mu\text{m}$,宽度约为 200 nm ,龙骨两侧的棒状颗粒直径为 $80 \sim 200 \text{ nm}$,长度为 $100 \sim 400 \text{ nm}$ 。

(2)激光粒度测试发现,龙骨状TATB的颗粒粒径为 $70 \sim 400 \text{ nm}$,中值粒径为 398.6 nm 。XRD测试结果发现重结晶并未改变TATB的晶体结构,由谢乐公式计算得到的微晶晶粒尺寸为 24.4653 nm 。

(3)热分析结果表明,龙骨状TATB的热分解峰温较原料提前 $1.54 \sim 2.91 \text{ }^\circ\text{C}$ 。由基辛格方程计算得到,龙骨状TATB的反应活化能较原料提高 $0.29 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,表明在热刺激下,其热稳定性优于原料。采用微分法计算得出龙骨状TATB的热分解机理为随机核化,每一粒子有一个核,而原料的热分解机理则为三维扩散模型,动力学方程为球形对称的Jander方程。

参考文献:

- [1] Tiwari S C, Nomura K, Kalia R K, et al. Multiple reaction pathways in shocked 2, 4, 6-Triamino-1, 3, 5-trinitrobenzene Crystal[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121(29): 16029-16034.
- [2] Kroonblawd M P, Sewell T D, Maillet J B. Characteristics of energy exchange between inter- and intramolecular degrees of freedom in crystalline 1, 3, 5-triamino-2, 4, 6-trinitrobenzene (TATB) with implications for coarse-grained simulations of shock waves in polyatomic molecular crystals[J]. *Journal of Chemical Physics*, 2016, 144(6): 064501-064514.
- [3] Rigdon L P, Moody G L, Mcguire R R. Preparation of 1, 3, 5-triamo-2, 4, 6-trinitrobenzene of submicron particle size: US, US6225503[P]. 2001.
- [4] Talawar M B, Agarwal A P, Anniyappan M, et al. Method for preparation of fine TATB (2-5 microm) and its evaluation in plastic bonded explosive (PBX) formulations [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 137(3): 1848-1852.
- [5] Kasar S M. Synthesis and characterization of ultrafine TATB [J]. *Journal of Energetic Materials*, 2007, 25(4): 213-231.
- [6] Yang L, Ren X, Li T, et al. Preparation of ultrafine TATB and the technology for crystal morphology control[J]. *Chinese Journal of Chemistry*, 2012, 30(2): 293-298.
- [7] Tan X-R, Duan X-H, Pei C-H, et al. Preparation of NanoTATB by semibationrractioncrystallion [J]. *Nano*, 2013, 8(05): 1350055-1350062.
- [8] Song X, Wang Y, Zhao S, et al. Characterization and thermal decomposition of nanometer 2, 2', 4, 4', 6, 6'-hexanitro-stilbene and 1, 3, 5-triamino-2, 4, 6-trinitrobenzene fabricated by a mechanical milling method[J]. *Journal of Energetic Materials*, 2017, 36(2): 179-190.
- [9] Huang B, Cao M, Wu X, et al. Twinned TATB nano belts: synthesis, characterization, and formation mechanism [J]. *Crystengcomm*, 2011, 13(22): 6658-6664.
- [10] Yang G, Nie F, Huang H, et al. Preparation and characterization of nano-TATB explosive[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2010, 31(5): 390-394.
- [11] Wang J, Wang Y, Qiao Z, et al. Self-assembly of TATB 3D architectures via micro-channel crystallization and formation mechanism[J]. *Crystengcomm*, 2016, 18(11): 1953-1957.
- [12] 杨光成, 聂福德, 黄辉, 等. 纳米TATB制备和表征[J]. *含能材料*, 2005, 13(5): 354-354.
YANG Guang-cheng, NIE Fu-de, HUANG Hui, et al. Preparation and characterization of nano-TATB [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2005, 13(5): 354-354.
- [13] Cheng M, Li P, Duan X, et al. A three-dimensional hierarchical dandelion-like HMX architecture formed at a liquid-liquid interface [J]. *Crystal Research & Technology*, 2018, 53(3): 1700226-1700233.
- [14] 黄新民, 解挺. 材料分析测试方法 [M]. 北京: 国防工业出版社, 2006.
HUANG Xin-min, XIE Ting. *Material analysis and testing methods* [M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2006.
- [15] Xie R, Li Y, Guo B, et al. Exploring microstructure and surface features of Chinese coins using non-invasive approaches [J]. *Applied Surface Science*, 2015, 332: 205-214.
- [16] Gao B, Wu P, Huang B, et al. Preparation and characterization of nano-1, 1-diamino-2, 2-dinitroethene(FOX-7) explosive [J]. *New Journal of Chemistry*, 2014, 38(6): 2334-2341.
- [17] Kissinger H E. Reaction kinetics in differential thermal analysis [J]. *Analytical Chemistry*, 1957, 29(11): 1702-1706.
- [18] Du R L, Wu K, Xu D A, et al. A modified Arrhenius equation to predict the reaction rate constant of Anyuan pulverized-coal pyrolysis at different heating rates[J]. *Fuel Processing Technology*, 2016, 148: 295-301.
- [19] 唐万军, 陈栋华. 二水草酸亚铁热分解反应动力学[J]. *物理化学学报*, 2007, 23(4): 605-608.
TANG Wan-jun, CHEN Dong-hua. Thermal decomposition kinetics of ferrous oxalate dehydrate [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2007, 23(4): 605-608.
- [20] 潘云祥, 管翔颖, 冯增媛等. 一种确定固相反应机理函数的新方法——固态草酸镍(II)二水合物脱水过程的非等温动力学[J].

无机化学学报, 1999, 15(2):247-251.

PAN Yun-xiang, GUAN Xiang-ying, FENG Zeng-yuan, et al. A new method determining mechanism function of solid state reaction-the non-isothermal kinetic of dehydration of nickel (II) oxalate dihydrate in solid state[J]. *Chinese Journal of In-*

organic Chemistry, 1999, 15(2):247-251.

[21] Yuwen L, Wanjun T. Ammonium metavanadate by thermal method [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2004, 43(9): 2054-2059.

Construction and Thermal Decomposition Kinetics of the Keel-like Nanostructure TATB

LI Ping¹, AODENG Gao-wa¹, LI Chun-zhi², DUAN Xiao-hui¹, PEI Chong-hua¹

(1. Southwest University of Science and Technology, State Key Laboratory of Environment-friendly Energy Materials, Mianyang 621010, China; 2. Lu Zhou North Chemical Industries Co. Ltd., Luzhou 646003, China)

Abstract: Based on the regulating of nanostructure on the properties of materials, the nanostructure of 1, 3, 5-triamino-2, 4, 6-trinitrobenzene (TATB) was constructed by solvent/non-solvent method. Through strong nonsolvent effect and temperature effect, the keel-like nanostructure TATB was prepared. The microstructure of the sample was observed by field emission scanning electron microscopy (FE-SEM) and transmission electron microscopy (TEM) and the crystal phase and particle size distribution of the sample were measured by X-ray diffraction (XRD) and Laser Particle Size Analyzer. The results show that the whole morphology of obtained sample is keel-like crystalline. And the crystal form does not change compared with the raw material and the size distribution is from 70 to 400 nm. The thermal analyses at different heating rates show that the thermal decomposition peak temperature of keel-like nanostructure TATB is 1.54–2.91 °C earlier than that of raw TATB, the apparent activation energy (E_a) is increased by 0.29 kJ·mol⁻¹, and the sensitivity to thermal stimulation is decreased. The thermal decomposition mechanism of keel-like nanostructure TATB obtained by differential method calculation is random nucleation (a core for a particle), whereas the raw material is three-dimension diffusion and its kinetic equation is Jander equation with spherical symmetry.

Key words: 1, 3, 5-triamino-2, 4, 6-trinitrobenzene (TATB); solvent/non-solvent method; keel-like nanostructure; thermal decomposition kinetics

CLC number: TJ55; TQ560.72

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2018129