

文章编号: 1006-9941(2015)06-0594-12

## 气体发生剂产气燃料研究进展

张凯<sup>1,2</sup>, 史大昕<sup>1,2</sup>, 张奇<sup>1,2</sup>, 孙克宁<sup>1,2</sup>, 李加荣<sup>1,2</sup>

(1. 北京理工大学化工与环境学院, 北京 100081; 2. 化学电源与绿色催化北京市重点实验室, 北京 100081)

**摘要:** 简介了气体发生剂的组成与应用。重点评述了唑类、胍类和噁类等产气燃料的爆炸性能与国内外合成的研究进展。对比了传统叠氮类气体发生剂的性能, 指出具有高产气量、燃速快、低燃温、热稳定性好、工艺性能好、无毒性、绿色环保等优点的新型气体发生剂是今后的研究重点。

**关键词:** 气体发生剂; 产气燃料; 高氮化合物; 合成; 爆炸性能

**中图分类号:** TJ55; O62

**文献标志码:** A

**DOI:** 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.06.017

### 1 引言

气体发生剂又称产气剂, 是指燃烧后能够产生大量冷气体的各种物质<sup>[1]</sup>。气体发生剂一般由产气燃料、氧化剂、燃烧调节剂、抗爆剂等构成, 其主要成分是产气燃料和氧化剂, 前者确保燃爆时能够提供所需的最大供气量, 后者确保燃爆时燃烧充分, 因此它们是气体发生剂的主要成分。

气体发生剂在军事和民用领域应用广泛。在军事中, 主要用于火箭、导弹的推进、灭火装置以及飞机驾驶员座椅弹射等; 民用中, 则主要应用于汽车安全气囊、救生筏和飞机安全滑梯的快速充气<sup>[2]</sup>以及果蔬保鲜<sup>[3]</sup>等。

传统的气体发生剂主要以叠氮类气体发生剂为主, 但由于叠氮类气体发生剂自身毒性较大, 对环境影响不利, 已经难以满足当今世界对气体发生剂的要求。因而新型的绿色环保气体发生剂越来越受到研究人员的重视, 成为当今气体发生剂的研究重点。新型气体发生剂的产气燃料应具有含氮量高、产气量大、热稳定性好、高能钝感、燃烧产物无毒和绿色环保等优点。目前, 新型气体发生剂的产气燃料的研究主要包括唑类、胍类和噁类等高氮含能化合物。其中, 唑类化合物主

要包含 1,2,4-三唑类化合物、1,2,4-三唑酮类化合物、5-氨基四唑、双四唑盐、偶氮四唑盐和吡唑类化合物; 胍类化合物主要有硝基胍、硝酸胍及其衍生物; 噁类化合物主要包括三噁类化合物和四噁类化合物。尽管新型气体发生剂在实际应用中取得了一定的进展, 但仍有许多领域尚未得到开发利用, 因而具有广阔的研究前景。

本文就气体发生剂的主要部分——产气燃料的国内外研究进展进行综述, 为进一步研究新型气体发生剂提供参考。

### 2 叠氮类

叠氮类气体发生剂是人类应用最早、最普遍的一类气体发生剂, 该类气体发生剂以碱金属叠氮化物为产气燃料, 以金属氧化物、硝酸盐和高氯酸盐为氧化剂, 有时还加入冷却剂、粘合剂等调节剂, 目的在于提高其稳定性和工艺性能, 所用的叠氮化物主要有  $\text{NaN}_3$ 、 $\text{LiN}_3$ 、 $\text{KN}_3$  和  $\text{NH}_4\text{N}_3$  等。与其他碱金属叠氮化物相比,  $\text{NaN}_3$  具有诸多优点<sup>[2]</sup>, 如稳定性好, 在  $410\text{ }^\circ\text{C}$  左右仍不分解, 且感度比其他碱金属叠氮化物都低; 点火容易、低燃温、高燃速、低成本; 燃烧后产生的气体主要是氮气, 对人体无毒害。因此从安全和经济等方面综合考虑, 几乎所有叠氮类气体发生剂均选择  $\text{NaN}_3$  作为主要产气燃料。目前, 叠氮化钠类气体发生剂已被广泛应用于许多领域, 尤其是汽车安全气囊应用较多。

$\text{NaN}_3$  不足之处<sup>[2,4]</sup> 主要表现在: (1) 是一种剧毒物质,  $0.05\text{ g}$  进入人的肠胃即能引起剧烈心跳, 随之昏迷;  $0.05\text{ g}$  以上则会引起死亡, 因此生产过程必须有严

收稿日期: 2014-06-24; 修回日期: 2014-08-19

基金项目: 科技部国际合作专项项目基金资助(2012DFR40240)

作者简介: 张凯(1990-), 男, 硕士, 主要从事含能化合物的研究。

e-mail: 409121023@qq.com

通信联系人: 李加荣(1961-), 男, 教授, 博导, 主要从事含氮杂环化合物的合成方法及其应用研究。e-mail: jrli@bit.edu.cn

格的防毒措施；(2)存在因分解或燃烧而引起火灾的危险；(3)其与氧化剂反应会产生有毒成分,对人体有害；(4)燃烧后残渣较多；(5)存在回收难、易泄露等环保问题。因此,自20世纪90年代以来,人们就开始积极研发无毒、环保、性能优异的新型气体发生剂来代替传统的叠氮类气体发生剂,且其性能要达到产气量大、燃速快、燃烧温度低、热稳定性好以及绿色环保等优点。

目前,新型气体发生剂的产气燃料研究主要集中在唑类、胍类和噁类等高氮化合物为产气燃料的研究方面。

### 3 唑类

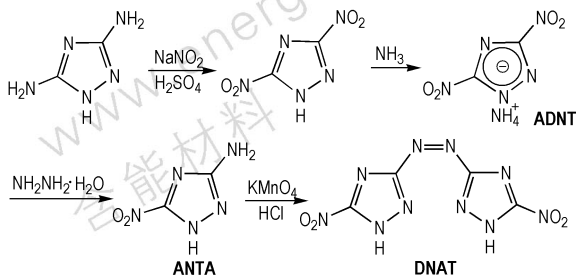
唑类含能化合物是20世纪七八十年代初开始研究的一类高能量密度物质。许多唑类高氮含能化合物具有较高的正生成焓、高产气量、燃烧无烟或少烟和气体产物多为氮气等优点,且对人体无毒害。这种高能量密度和低毒的特性符合当前气体发生剂领域所追求的高性能、绿色、环保等要求,将会成为今后的研究重点<sup>[5]</sup>。

#### 3.1 三唑类化合物

三唑类含能化合物是研究较早的一类产气燃料,主要包括1,2,4-三唑类化合物和1,2,4-三唑酮类化合物<sup>[6]</sup>。

##### 3.1.1 1,2,4-三唑类化合物

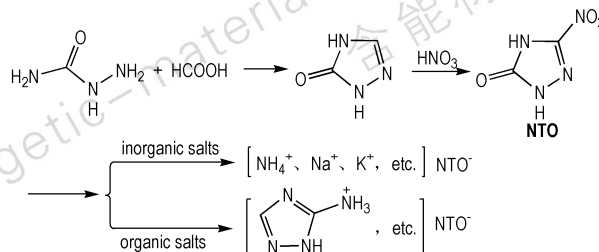
1,2,4-三唑类产气燃料的典型代表是3,5-二硝基-1,2,4-三唑铵盐(ADNT)和5,5'-二硝基-3,3'-偶氮基-1-氢-1,2,4-三唑(DNAT)。前者在20世纪80年代初,由美国 Los Alamos 国家实验室首次合成出来<sup>[7]</sup>,该物质的含氮量为47.72%。在此基础上 Pevzner M S<sup>[8]</sup>和我国学者朱朝阳等<sup>[9]</sup>先后报道了3-氨基-5-硝基-1,2,4-三唑(ANTA)及5,5'-二硝基-3,3'-偶氮基-1-氢-1,2,4-三唑(DNAT)的合成(Scheme 1)。其中DNAT的含氮量为55.12%,密度为1.88 g·cm<sup>-3</sup>,生成焓446.45 kJ·mol<sup>-1</sup><sup>[9]</sup>,是一种性能良好的高氮含能化合物。



Scheme 1 Synthesis of ANTA<sup>[7]</sup> and DNAT<sup>[9]</sup>

##### 3.1.2 1,2,4-三唑酮类化合物

3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮(NTO)及其盐是非常有价值的含能、高成气化合物。尽管NTO自身酸性较大(pK<sub>a</sub>=3.67),但其许多盐已经作为含能氧化剂和气体发生剂的产气燃料组分<sup>[10]</sup>(Scheme 2)。



Scheme 2 Synthesis of NTO and its salts<sup>[10]</sup>

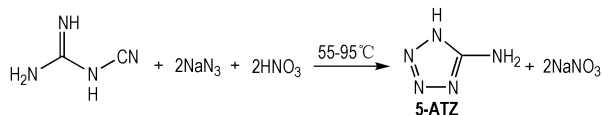
### 3.2 四唑类

#### 3.2.1 5-氨基四唑及其离子型化合物

5-氨基四唑(5-ATZ)含氮量为82.4%,熔点为200~204℃,燃烧热1033.04 kJ·mol<sup>-1</sup>,爆速和爆压的理论计算值分别为8900 m·s<sup>-1</sup>和35.7 GPa,标准摩尔生成焓的理论计算值为:ΔH<sub>f</sub><sup>0</sup>=+87 kJ·mol<sup>-1</sup><sup>[11]</sup>。5-ATZ由于具有价格低廉、含氮量高、产气量大、燃烧产物无毒和力学性能优良等优点,因而研究较多。但5-氨基四唑的缺点是容易吸湿,燃烧速度受空气湿度影响较大。

1991年,美国科学家 Poole<sup>[12]</sup>发明了一种新型气体发生剂,该气体发生剂以5-氨基四唑为产气燃料,并加入了Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、NaNO<sub>3</sub>作为氧化剂和SiO<sub>2</sub>添加剂,有效地提高了产气量。1993年Lund等<sup>[13]</sup>以5-氨基四唑为原料,加入过渡金属Zn和Cu,合成得到5-氨基四唑过渡金属盐,再加入传统的氧化剂,该配方气体发生剂燃烧产生的N<sub>2</sub>含量很高,适用于汽车安全气囊和其他充气设备的快速充气。

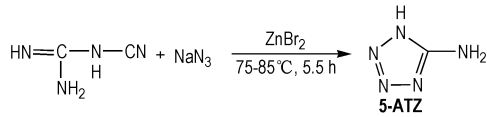
5-氨基四唑的制备多采用Stolleet法<sup>[14]</sup>,即叠氮化钠和硝酸在水溶液中反应生成的叠氮酸与双氰胺成环反应生成5-ATZ(Scheme 3)。



Scheme 3 Synthesis of 5-ATZ by Stolleet method<sup>[14]</sup>

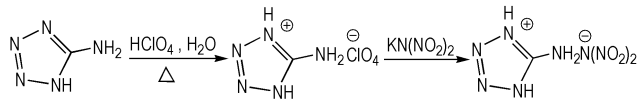
Stolleet法虽然工艺简单、收率较高,但合成过程中会产生剧毒叠氮酸,对人体危害很大。2003年,

Himo F 等<sup>[15-16]</sup>利用易得的双氰胺和叠氮化钠为原料,在  $\text{ZnBr}_2$  催化下合成 5-氨基四唑 (Scheme 4)。此法工艺简单、催化剂廉价、产品收率高,避免了 Stolleet 法中剧毒中间体叠氮酸的产生。



Scheme 4 Synthesis of 5-ATZ by the improving way<sup>[15-16]</sup>

以 5-氨基四唑为起始原料合成的 5-氨基四唑二硝酸胺盐的性能更优 (Scheme 5)<sup>[17]</sup>,该物质既具有较高的含氮量 (58.33%),又具有较好的氧平衡 (5.52%),在气体发生剂中有较好的发展潜力。

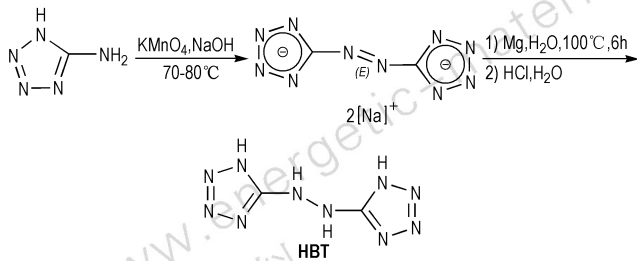


Scheme 5 Synthesis of 5-Aminotetrazole dinitramide amine salt<sup>[17]</sup>

### 3.2.2 双四唑类化合物

#### 3.2.2.1 5,5'-胍基-双四唑

5,5'-胍基-双四唑 (HBT) 的晶体密度 (XRD 实测) 为  $1.841 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,含氮量高达 83.3%,是目前已知的含氮量最高的气体发生剂之一。该物质的其它产气性能也不错,如爆速为  $9463 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 、爆压 (计算值 EXPL05code) 为 36.7 GPa、冲击波感度 (BAM methods)  $>30 \text{ J}$ <sup>[18]</sup>。此外,该物质的燃烧速度较快,是一种性能优良的高氮含能化合物,可作为气体发生剂中的产气燃料。HBT 的合成主要以 5-氨基四唑为原料,经过偶氮反应和还原反应合成 (Scheme 6)。

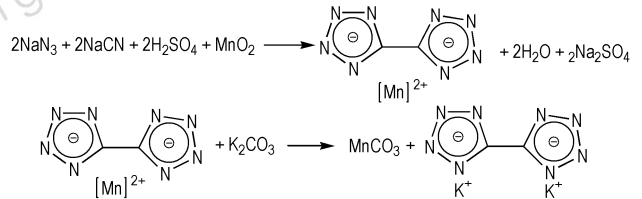


Scheme 6 Synthesis of HBT<sup>[18]</sup>

#### 3.2.2.2 双四唑钾盐

双四唑钾盐结构与联苯相似,具有芳香性,含氮量为 52.34%。双四唑钾盐熔化解点为  $434.06 \text{ }^\circ\text{C}$ ,撞

击感度:  $H_{50} > 50 \text{ cm}$ ,  $I_{50} > 49 \text{ J}$  (97.99 N 落锤,50 cm 落高,爆炸百分数为 0%)<sup>[19]</sup>。较高的热稳定性、吸湿性小并且制取方便以及较高燃速等优点,使其在气体发生剂方面的应用具有一定的优势。此外,该盐受亚硝酸钠、氯化钴、硝酸锶的影响可催化降低其分解温度,提高了其实用的可能性。该盐的合成先由叠氮化钠、氰化钠、二氧化锰和硫酸铜在酸性条件下反应生成双四唑锰盐,然后与碳酸钾加热回流反应,得到双四唑钾盐 (Scheme 7)。



Scheme 7 Synthesis of bitetrazole potassium<sup>[19]</sup>

### 3.2.3 偶氮四唑非金属盐

若将偶氮基引入四唑分子结构中,既可以提高化合物的氮含量,也可以增加化合物的生成焓,使其具有更好的热稳定性。此外,偶氮四唑非金属盐的感度较低且不吸湿,是一类性能优异的产气燃料<sup>[20]</sup>。

已经研究的这类盐主要包括偶氮四唑铵盐 (AZT)、偶氮四唑二胍 (GZT) 和偶氮四唑三氨基胍 (TAGZT) 等,它们的合成<sup>[5,21-22]</sup>均采用 5-氨基四唑为原料,通过碱性氧化法将 5-氨基四唑氧化为偶氮四唑钠盐 (SZT),然后分别与氯化铵,硝酸胍 (GN),三氨基胍 (TAGN) 反应,生成 AZT, GZT, TAGZT 的产率均达到 80% 以上 (Scheme 8)。

AZT、GZT 和 TAGZT 热稳定性好,其中 GZT 燃烧少烟,AZT 和 TAGZT 燃烧无烟且无残渣,在气体发生剂领域有着不错的应用前景。

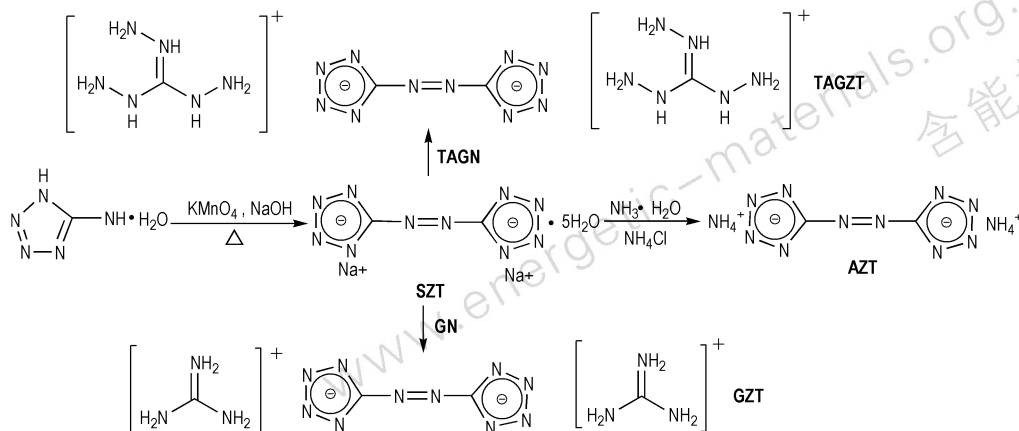
### 3.3 吡唑类化合物

吡唑类化合物用作产气燃料的典型化合物包括 1,4-二氨基-3,6-二硝基吡唑 [4,3-C] 并吡唑 (LLM-119) 和 4-氨基-3,5-二硝基吡唑 (LLM-116) 等。其中 LLM-119 的合成<sup>[23-24]</sup>是以乙酰丙酮为起始物多步转化合成所得,总产率约为 21% (Scheme 9)。LLM-119 的含氮量为 49.12%,晶体密度为  $1.845 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,DSC 热分解峰温为  $253 \text{ }^\circ\text{C}$ ,标准生成焓  $114 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $H_{50}$  为 24 cm,对摩擦和静电钝感<sup>[23]</sup>。

LLM-116 的含氮量为 40.70%,实测密度为  $1.900 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,能量为 HMX 的 90%,  $H_{50}$  为 165 cm,分

解温度为 178 °C<sup>[23]</sup>。其特点是能量较高、感度非常低、具有较好的氧平衡。其合成是在 2001 年由美国

Livermore 国家实验室的 Schmidt 等<sup>[25]</sup> 首先完成 (Scheme 10)。



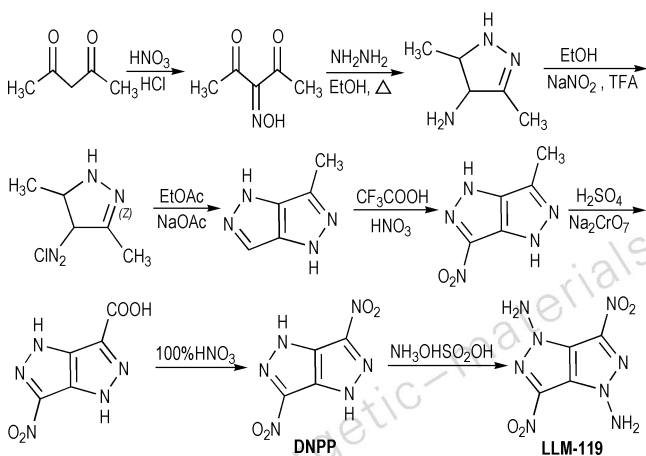
Scheme 8 Synthesis of AZT, GZT and TAGZT<sup>[5,21-22]</sup>

表 1 AZT、GZT、TAGZT 的性能<sup>[22]</sup>

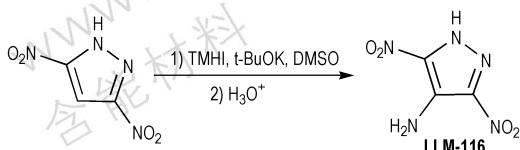
Table 1 Properties of AZT, GZT and TAGZT

compound	$T_{m.p.}/^{\circ}\text{C}$	$\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\Delta H_f^{\circ}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$H_{50}/\text{cm}$	$D/\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$p/\text{GPa}$
AZT	>200	1.530	+443.5	21.4	7600	18.7
GZT	>240	1.538	+409.6	>320	7100	15.5
TAGZT	196-197	1.602	+1074.3	25	9050	29.2

Note:  $T_{m.p.}$  is melting point,  $\rho$  is density,  $\Delta H_f^{\circ}$  is heat of formation,  $H_{50}$  is characteristic drop height,  $D$  is detonation velocity,  $p$  is detonation pressure.

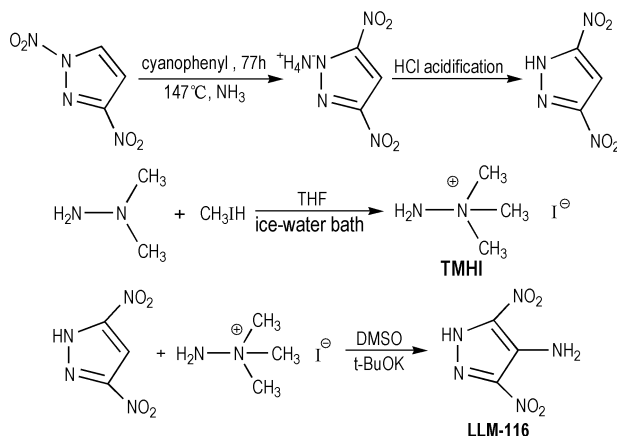


Scheme 9 Synthesis of LLM-119<sup>[23]</sup>



Scheme 10 Synthesis of LLM-116<sup>[25]</sup>

2007 年,汪营磊等<sup>[26]</sup> 报道了改进的亲核取代氢 (VNS) 反应合成 LLM-116。其转化是以 1,3-二硝基吡唑为原料,经热重排、氨气中和得到 3,5-二硝基吡唑铵盐,然后酸化得到 3,5-二硝基吡唑。以三甲基胍碘化物 (TMHI) 作为异常亲核取代氢 (VNS) 反应试剂,在叔丁醇钾催化下与 3,5-二硝基吡唑进行 VNS 反应制得 4-氨基-3,5-二硝基吡唑 (Scheme 11)。



Scheme 11 Synthesis of LLM-116 by the improving way<sup>[26]</sup>

四唑类高氮含能化合物及其胺盐、胍盐和胍盐等物质,大部分具有高含氮量和高生成焓的特性,多是安定性较好的化合物,具有较高的能量和较好的爆炸性能。

#### 4 胍类

胍类气体发生剂的产气燃料主要包括硝酸胍(GN)及其衍生物和一些胍盐。这类气体发生剂同样具有产气量大、产生的气体无毒、热稳定性好及原料易得等优点<sup>[27-31]</sup>。

胍类气体发生剂中应用最为广泛的是硝酸胍型气体发生剂。硝酸胍的含氮量为45.9%,在高温下分解并爆炸。硝酸胍作为气体发生剂产气燃料具有三大优点<sup>[32]</sup>:(1)产气量高;(2)产生的气体毒性很低;(3)产生的气体温度较低,因此硝酸胍在气体发生剂等方面的应用具有一定的优势。但该类气体发生剂存在燃速较低的缺点,且产气率较低,通常只有70%~80%。

以GN为主要燃料的气体发生剂,通常采用碱式硝酸铜(BCN)作为主氧化剂,硝酸锶( $\text{SrNO}_3$ )、高氯酸铵(AP)、高氯酸钾(KP)等作为副氧化剂,有时还会加入5-ATZ等含氮有机物作为副燃料。该类型配方的优点是燃烧稳定、燃温较低、产生的有害气体较少,具有较高的热稳定性<sup>[32]</sup>。2005年,Ivan V. Mendenhall等<sup>[33]</sup>研究发现,在以GN为燃料,BCN为氧化剂的发生剂配方中,加入氢氧化氨基四唑的金属盐能够在有效地提高配方燃速的同时不降低产气效率;2006年,Autoliv公司<sup>[34-35]</sup>研究发现,在GN/BCN配方中,加入质量分数1%~10% AP或碱金属高氯酸盐,能够获得 $0.03 \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1}$ 的气体产率,并且BCN能够吸收高氯酸盐分解产生的HCl,有效地减少了有害气体的产生。

表2 GN型气体发生剂的性能<sup>[32]</sup>

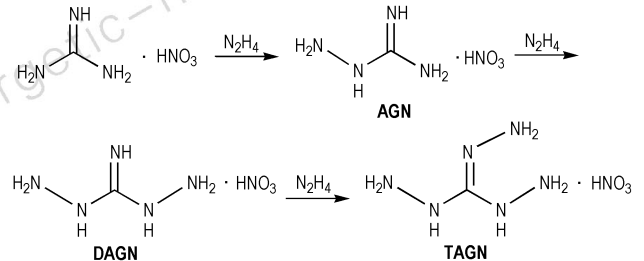
Table 2 Performances of GN-based gas generant

formulation	mass fraction		$u$ /mm · s <sup>-1</sup>	$n$	$\rho$ /g · cm <sup>-3</sup>
	CN/BCN/Cu(CH <sub>2</sub> N <sub>3</sub> )OH /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				
A	45.26/33.22/20.02/1.50		16.76	0.43	2.05
B	45.97/52.53/0/1.50		13.21	0.54	1.91

Note:  $u$  is burning rate (under 6.9 MPa),  $n$  is burning rate pressure exponent,  $\rho$  is density.

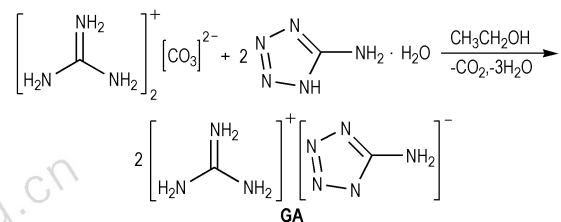
比较好的胍类产气燃料是三氨基硝酸胍(TAGN),其氮含量为58.68%,有很好的热稳定性,

与其他推进剂和炸药组分有较好相容性,使用前可长期储存而不变质<sup>[36-37]</sup>。TAGN的合成方法主要有双氰胺法、氰胺钙法、氰胺法和硝酸胍法<sup>[36-40]</sup>,其中硝酸胍法工艺简单,操作简便,产率较高。2006年,徐松林等<sup>[41]</sup>对传统硝酸胍法进行了改进,即以硝酸胍为起始原料,渐次与胍反应分别生成氨基硝酸胍(AGN)、二氨基硝酸胍(DAGN)和TAGN(Scheme 12)。



Scheme 12 Synthesis of AGN, DAGN and TAGN<sup>[41]</sup>

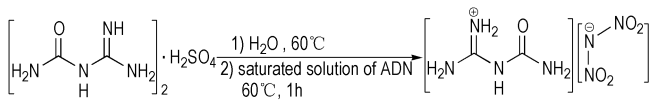
胍可接受质子,其与含能酸性唑类化合物结合成离子型化合物。此类化合物制备简单、产气量大,在气体发生剂中有很好的发展前景。例如:5-氨基四唑胍盐(GA)的含氮量为77.78%,其热稳定性和感度适中,产气量大,适用于气体发生剂中的产气燃料。2003年,Neutz等<sup>[42]</sup>以5-氨基四唑和碳酸胍为原料合成GA,产率达到95%(Scheme 13)。



Scheme 13 Synthesis of GA<sup>[42]</sup>

胍类产气燃料中产气性能最好的是N-脒基脒二硝酰胺盐(FOX-12)。该化合物含氮量为46.9%,氧平衡为-19.14%,是一类氧平衡和产气量非常均衡的自供氧型气体发生剂。它的密度为 $1.755 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,融化分解点为 $204 \text{ }^\circ\text{C}$ ,DSC热分解峰温 $213 \text{ }^\circ\text{C}$ ;其能量高于TATB,爆速可达 $8210 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ,感度和热稳定性优于RDX,是一类不吸湿、低感度、化学稳定性好、含氮量高的新型含能化合物,用于气体发生剂时还具有燃温低、燃速高、产生的气体无毒等优点,可替代毒性高、稳定性差的叠氮类气体发生剂;加之其不溶于冷水,制备简便、价格低廉,因此可广泛用于推进剂、气

体发生剂和钝感炸药中<sup>[43]</sup>。FOX-12 的合成<sup>[43]</sup>是将硫酸脒基脒溶于水,加热至 60 °C 左右再加入二硝酸胺铵(ADN)饱和溶液,反应 1 h,室温冷却,过滤干燥即得到 FOX-12(Scheme 14)。



Scheme 13 Synthesis of FOX-12<sup>[43]</sup>

胍类产气燃料是一类高性能的产气燃料,与其它类产气燃料相比,胍类产气燃料因为其产气量大和原料易得的特点,已经被广泛应用军事和民用领域。

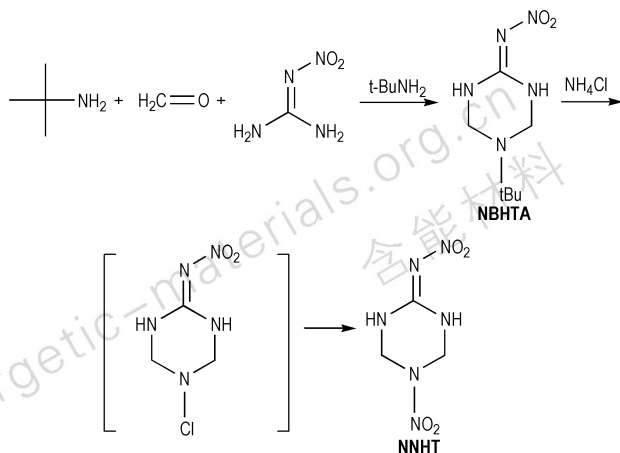
### 5 噁类

目前,噁类气体发生剂的产气燃料主要包含三噁类化合物和四噁类化合物。噁类高氮含能化合物是近年来国内外研究较多的一类高氮化合物,其特点是热稳定性较好且冲击感度、摩擦感度较低<sup>[44]</sup>;同时分子结构中的高氮、低碳氢含量不仅使其产气量大、燃烧产物少烟或无烟,而且还可使其更容易达到较好的氧平衡<sup>[45]</sup>。

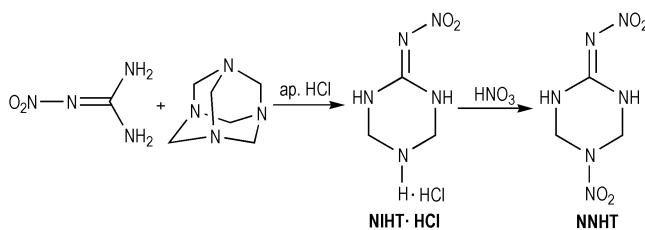
#### 5.1 三噁类化合物

三噁类化合物氮原子数较多,通常以三噁环为母体,发生取代反应取代母体中的氢原子,生成一系列的三噁类化合物。如 2-硝亚胺基-5-硝基-六氢化-1,3,5-三噁(NNHT)是一种重要的三噁类含能化合物,其含氮量为 44.74%,密度为 1.88 g · cm<sup>-3</sup>,熔点为 207 °C; NNHT 分子结构中既含有硝基,又含有氨基,分子间和分子内皆可形成氢键,其突出的特点是感度低,NNHT 撞击感度为 89 cm<sup>[46]</sup>。1990 年,Huang D S 等<sup>[47]</sup>首先合成了 NNHT; 1998 年,Cliff M D 等<sup>[48]</sup>以甲醛、特丁胺和硝基胍为原料,经过 Mannich-缩合反应和氯离子催化硝解反应得到 NNHT(Scheme 15)。

2007 年,张海昊等<sup>[46]</sup>在 Matthew D. Cliff 合成方法的基础上,采用工业硝酸代替纯硝酸硝解 2-硝亚胺基-5-特丁基-六氢化-1,3,5-三噁(NBHTA),不仅提高了收率,而且优化了硝解反应条件,使操作更简单,成本更低。2011 年,李永祥等<sup>[49]</sup>报道了合成 NNHT 的新方法,该方法以硝基胍、乌洛托品和浓盐酸为原料,第一步通过成环反应生成中间产物 NIHT · HCl,第二步通过硝化中间产物生成目标产物 NNHT; 中间产物的收率可达到 78.3%,目标产物的总收率可达到 64.3% (Scheme 16)。

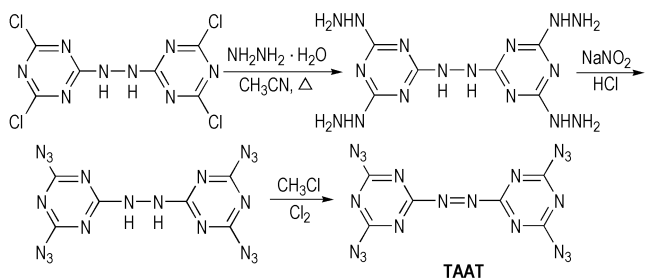


Scheme 15 Synthesis of NNHT<sup>[47]</sup>



Scheme 16 Synthesis of NNHT<sup>[49]</sup>

尽管三噁类化合物稳定性通常较低,但采用偶氮桥将两个三噁类化合物连接起来形成大的共轭体系可以有效地改善稳定性,如氮含量达到 79.55% 的 4,4',6,6'-四叠氮基偶氮-1,3,5-三噁(TAAT),其稳定性较好、分解温度较高、摩擦感度较低,生成热高达 2171 kJ · mol<sup>-1</sup><sup>[6]</sup>。M. Huynh 等<sup>[50]</sup>报道 TAAT 的合成是 4,4',6,6'-四氯-二氢-偶氮-1,3,5-三噁在乙腈中与水合肼反应得 4,4',6,6'-四胍基-二氢-偶氮-1,3,5-三噁,接着在 NaNO<sub>2</sub>/HCl 作用下发生叠氮化反应,最后在 CHCl<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O 混合溶剂中经氯气氧化脱氢得到 TAAT(Scheme 17)。



Scheme 17 Synthesis of TAAT<sup>[50]</sup>

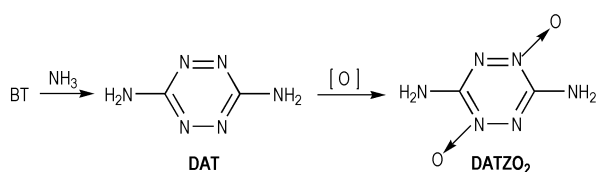
#### 5.2 四噁类化合物

四噁类高氮含能化合物是近年来国内外研究较多

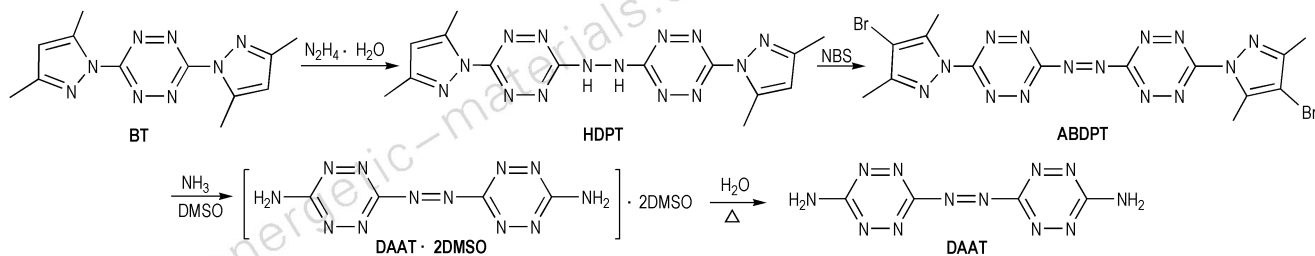
的一种新型含能化合物,具有生成焓较高、热稳定性好和感度较低等特点<sup>[51]</sup>。四嗪类化合物中具有气体发生剂应用潜力的主要有 3,6-双(1-氢-1,2,3,4-四唑-5-氨基)-1,2,4,5-四嗪(BTATz)、3,3'-偶氮基-双(6-氨基-1,2,4,5-四嗪(DAAT)、3,6-二氨基-1,2,4,5-四嗪-1,4-二氧化物(LAX-112 或 DATZO<sub>2</sub>)、3,6-二胍基-1,2,4,5-四嗪(DHT)等<sup>[51]</sup>。其中 DATZO<sub>2</sub>是不含氧化基团硝基的芳香杂环含能化合物,氮含量 58.33%,生成焓 164 kJ·mol<sup>-1</sup>,密度 1.834 g·cm<sup>-3</sup>,H<sub>50</sub>为 179 cm,是四嗪类低感度含能化合物<sup>[52-54]</sup>。

2001 年,Hiskey 等<sup>[54]</sup>率先合成了 DATZO<sub>2</sub>; 2005 年,阳世清等<sup>[55]</sup>介绍了一种合成 DATZO<sub>2</sub>的方法:以 3,6-对(3,5-二甲基吡唑)-1,2,4,5-四嗪(BT)为起始物,经两步反应制得 3,6-二氨基-1,2,4,5-四嗪-1,4-二氧化物(Scheme 18),其中 BT<sup>[54]</sup>的合成先以水合肼和硝酸胍为原料合成 TAGN,TAGN 与乙酰丙酮的成环反应合成 3,6-双(3,5-二甲基吡唑)-1,2-二氢-1,2,4,5-四嗪(BDT),BDT 氧化脱氢制得的 BT(Scheme 19)。

3,6-二胍基-1,2,4,5-四嗪(DHT)及其盐是一类高氮杂环含能化合物,具有高含氮量、高能量、低特征信号和燃烧无残渣、无污染等优点,有望成为叠氮化钠的替代物而被用于汽车安全气囊中<sup>[56]</sup>。DHT 的合成<sup>[57]</sup>也以 BT 为前体,经过亲核取代反应制得(Scheme 20)。

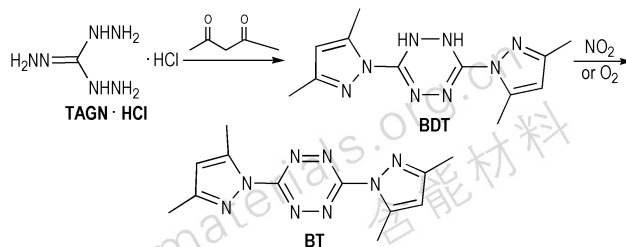


Scheme 18 Synthesis of DATZO<sub>2</sub><sup>[55]</sup>

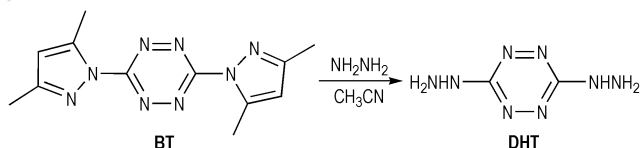


Scheme 21 Synthesis of DAAT<sup>[59]</sup>

3,6-双(1-氢-1,2,3,4-四唑-5-氨基)-1,2,4,5-四嗪(BTATz)是包含四嗪环和四唑环的高氮含能化合物,氮含量为 79.03%,爆速为 7520 m·s<sup>-1</sup>,生成焓为 883 kJ·mol<sup>-1</sup>,DSC 起始分解点 264℃,其热稳定性较好且摩擦感度低<sup>[60]</sup>。其合成可以先用氯气氧化 DHT



Scheme 19 Synthesis of BT<sup>[54]</sup>



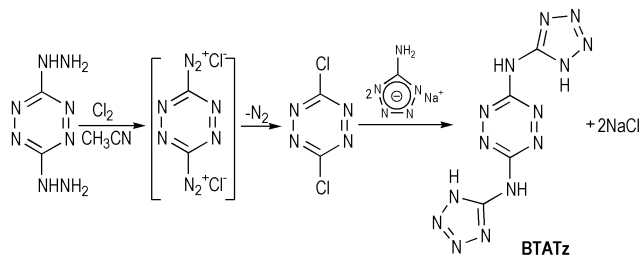
Scheme 20 Synthesis of DHT<sup>[57]</sup>

2002 年,Hiskey 等<sup>[58]</sup>研究 DHT 时合成出了 DAAT。2006 年,徐松林等<sup>[59]</sup>在此基础上,以 BT 为起始物,经亲核取代、氧化脱氢、氨解和水解等四步反应,合成了高含氮量的 3,3'-偶氮基-双(6-氨基-1,2,4,5-四嗪(DAAT)(Scheme 21)。DAAT 为深红色粉末,溶于二甲基亚砷(DMSO)、N-甲基吡咯烷酮(NMP)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)和环丁砜,不溶于水;DAAT 的含氮量为 76.36%,密度为 1.84 g·cm<sup>-3</sup>,生成焓为 862 kJ·mol<sup>-1</sup>,撞击感度 H<sub>50</sub>为 70 cm(HMX 25cm),对静电和摩擦钝感;真空安定性测试结果为 0.29 mL·g<sup>-1</sup>,DSC 峰温 320℃<sup>[59]</sup>。DAAT 具有较高的氮含量、较好的热稳定性和较高的能量等优点,适用于气体发生剂的产气燃料。

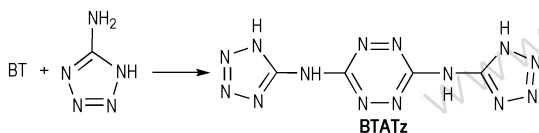
得到对氯四嗪,再与 5-氨基四唑钠盐反应得到 BTATz(Scheme 22)<sup>[61]</sup>;也可以 BT 为起始反应物,与 5-氨基四唑在高温下反应,制得 BTATz(Scheme 23)<sup>[62]</sup>。

以嗪类高氮含能化合物为主要成分的气体发生剂,具有燃烧速度快、成气量大、燃烧温度低、有害气体

少等特点,其综合性能较传统的非叠氮化钠基气体发生剂有了明显提高。



Scheme 22 Synthesis of BTATz<sup>[61]</sup>



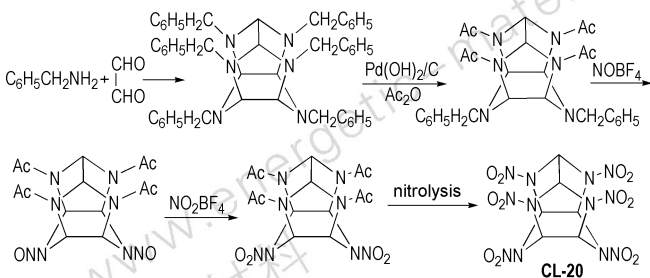
Scheme 23 Synthesis of BTATz<sup>[62]</sup>

## 6 其他类化合物

一些高氮含能材料因为自身良好的热稳定性和产气性能,也可用作气体发生剂中的产气燃料<sup>[4]</sup>。

### 6.1 六硝基六氮杂异伍兹烷 (CL-20)

CL-20 是具有笼型多环硝胺结构的一个高能量密度化合物,含氮量为 38.4%,标准生成焓为 415.5 J · mol<sup>-1</sup>, DSC 峰温 245 ~ 254 °C,爆速可达 9000 m · s<sup>-1</sup>,热稳定性也较好,缺点是机械感度稍高; CL-20 耐热特性低于 HMX,与 RDX 接近,作为耐热炸药及气体发生剂组分较为安全可靠<sup>[4]</sup>。1987 年, Nielsen<sup>[63-64]</sup> 首次合成了 CL-20 (Scheme 24), 后人在此基础上不断改进。2000 年,王才等<sup>[65]</sup> 使用一锅法以四乙酰基二苄基六氮杂异伍兹烷为原料,经亚硝解脱苄再硝解合成 CL-20,反应收率可达 82% 以上,纯度达 98%。



Scheme 24 Synthesis of CL-20<sup>[63-64]</sup>

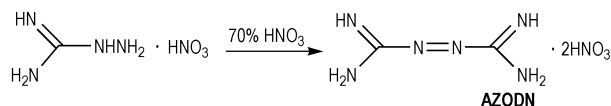
2005 年, Daoud 等<sup>[66-67]</sup> 提出了以 CL-20 为产气燃料,硝酸铵为氧化剂,聚己酸内酯为黏合剂的气体发生剂配方,此气体发生剂燃烧安全,燃烧后生成的气体

产物为 H<sub>2</sub>O、N<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub>, 绿色环保,燃烧温度低于 322 K,且燃烧后无残渣,是一种性能非常突出的气体发生剂。

### 6.2 偶氮二胍二硝酸盐

偶氮二胍二硝酸盐 (AZODN) 又叫偶氮二甲醚二硝酸盐、偶氮双胍二硝酸盐或偶氮对甲脒二硝酸盐。AZODN 为亮黄色粉末,含氮量为 35%,密度 1.72 g · cm<sup>-3</sup>,熔点 182 ~ 185 °C, ΔH<sub>f</sub><sup>0</sup> = -369.6 J · mol<sup>-1</sup>,火焰温度 2480 K, DSC 起始分解温度为 160 °C,放热峰温 183 °C<sup>[4]</sup>。AZODN 的显著特点是产气量大、燃速快、燃烧温度低、产物无毒,燃烧后无固体残渣。

早在 1892 年, Thiele<sup>[68]</sup> 就对 AZODN 作了简单介绍,并使用高锰酸钾溶液作为合成 AZODN 的催化剂。整个过程虽然不需要外界加热,但引入了金属杂质,得到的产物纯度不高。2000 年, Lundstrom 等<sup>[69]</sup> 改进了上述合成方法,通过氨基硝酸胍 (AGN) 与 70% 的硝酸反应得到 AZODN (Scheme 25)。



Scheme 25 Synthesis of AZODN<sup>[69]</sup>

2004 年, Wheatley 等<sup>[70]</sup> 对以 AZODN 为产气燃料的气体发生剂进行了研究,指出 AZODN、AgNO<sub>3</sub> 和 KNO<sub>3</sub> 的共熔物,可用作燃烧辅助剂帮助点燃推进剂或气体发生剂。同时高氧平衡的 AZODN 也可作为氧化剂,是未来新型气体发生剂产气燃料的代表。

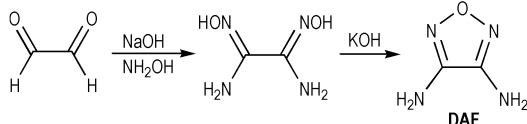
### 6.3 咪唑类化合物

咪唑类化合物的母体结构为五元氮氧杂环,是一个含能基团,其环内存在活性氧,可形成“潜硝基”内侧环结构<sup>[71]</sup>,因此咪唑类化合物的密度和氧平衡普遍高于四嗪类和四唑类化合物,但热稳定性较差<sup>[19]</sup>。此外,咪唑类化合物分子结构中含有大量的 C—N、C = N 键和 N = N 键,使其具有如下优点<sup>[72]</sup>: (1) 标准生成焓高; (2) 氮氧含量高; (3) 能量密度高; (4) 具有芳香性,分子热力学稳定性较好; (5) 熔点较低等。这类化合物具有高能量密度、高标准生成焓、高氮含量等优异性能,因此有望在气体发生剂领域得到重要应用。

二氨基咪唑 (DAF) 是制备咪唑含能材料的前体化合物,以 DAF 为基本结构单元,可合成得到上百种咪唑含能化合物<sup>[73]</sup>。通常, DAF 的合成大多经历三步<sup>[74]</sup>: 即先从乙二醛制得乙二肟,再制得二氨基乙二肟 (DAG),再由高压釜制得 DAF。该过程不仅步骤繁

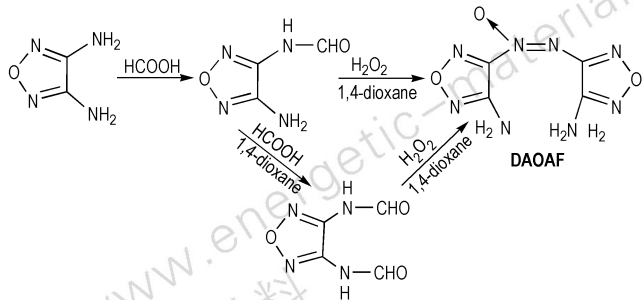


琐,且温度不易控制。2006年,雷晴等<sup>[73]</sup>报道了一种更简单且易于制备的方法:由乙二醛只需两步即可制得DAF(Scheme 26)。



Scheme 26 Synthesis of DAF<sup>[73]</sup>

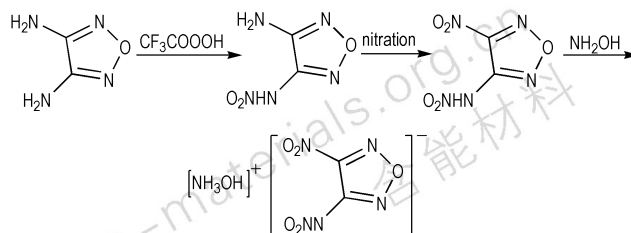
1981年,俄罗斯科学家Solodyuk等<sup>[75]</sup>首先以DAF为原料合成3,3'-二氨基-4,4'-氧化偶氮呋啉(DAAF)。DAAF为橙黄色粉末,含氮量约为52.83%,密度为 $1.88 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,标准生成焓为 $+2986 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,熔点 $250 \text{ }^\circ\text{C}$ ,热分解峰温 $252 \text{ }^\circ\text{C}$ ,生成热 $443 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,爆速为 $9500 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ,爆压 $29.9 \text{ GPa}$ <sup>[6]</sup>。2002年,M. Hiskey等<sup>[76]</sup>用 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ 氧化DAF生成3,3'-二氨基氧化偶氮呋啉(DAOAF),再用醋酸和锌还原DAOAF生成3,3'-二氨基-4,4'-氢化偶氮呋啉,接着通过与空气接触的甲醇溶液氧化成二氨基偶氮二呋啉(DAAF)。2013年,吴敏杰等<sup>[77]</sup>介绍了DAOAF的一种合成新方法:以3,4-二氨基呋啉为原料,经过中间体3-氨基-4-甲酰胺基呋啉或3,4-二甲酰胺基呋啉合成DAOAF(Scheme 27),改进了以往的方法中存在的以3,4-二氨基呋啉为反应物,在浓硫酸或甲基硫酸中氧化的反应时间长,温度控制严格,产率低等缺点。DAOAF是一种含能化合物,含氮量为45.65%,DNOAF的标准生成焓(计算值)为 $640 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,密度 $1.91 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,熔点 $100 \sim 112 \text{ }^\circ\text{C}$ , $H_{50}$ 为 $7.04 \text{ cm}$ ,根据Kamlet方程计算爆速 $9390 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ,爆压 $40.5 \text{ GPa}$ ,具有优良的耐热性和稳定性<sup>[23]</sup>。



Scheme 27 Synthesis of DAOAF<sup>[77]</sup>

2003年,Blomquist等<sup>[78]</sup>对推进剂用作气体发生剂中的产气燃料进行了研究,研究表明,3-硝胺-4-硝基呋啉羟胺(HANNF),是一类较好的产气燃料(Scheme 28)。

Blomquist等人认为以HANNF为产气燃料的气体发生剂具有很大的发展潜力。



Scheme 28 Synthesis of HANNF<sup>[78]</sup>

## 7 前景展望

高产气量、高燃速、低燃温、无毒环保、热稳定性好、工艺性能好等特点,已经成为当今社会对气体发生剂的普遍要求,也必将成为今后气体发生剂的研究方向。叠氮类气体发生剂虽然成本低廉,但其本身具有毒性,存在许多环保难题,已经不能满足人们对气体发生剂的要求;唑类、胍类、噁类等气体发生剂无毒环保,并且具有很好的产气性能,是今后气体发生剂的研究重点。唑类、胍类和噁类产气燃料本身具有产气量大、燃速快、燃温低和高氮无毒等优点,如果在唑类、胍类或噁类产气燃料分子中引入含氧基团或含氧离子,使其更容易达到较好的氧平衡,进一步提高其产气性能,那么在气体发生剂领域将会有很好的发展前景,特别是在汽车安全气囊上的应用。

目前,含上述产气燃料的气体发生剂大多还停留在实验室阶段,还未大规模生产应用。今后的研究应进一步研究产气燃料的合成方法,优化其性能,尽快实现工业化生产。此外,应在理论研究的基础上,设计出性能优良、价格便宜、绿色环保的气体发生剂配方,早日将其应用到实际的生产和生活中。

### 参考文献:

- [1] 张盛榜. 气体发生剂浅谈[J]. 火炸药, 1980, 5(7): 43-46.
- [2] 王宏社, 杜志明. 烟火型气体发生剂研究进展[J]. 含能材料, 2004, 12(6): 376-380.  
WANG Hong-du, DU Zhi-ming. Progress in Gas Generating Pyrotechnic Composition[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2004, 12(6): 376-380.
- [3] 钟梅. 瓜果保鲜技术的研究与应用[D]. 乌鲁木齐: 新疆大学, 2006.  
ZHONG Mei. Study and Application of the Techniques of Fruits preservation[D]. Wulumuqi: Xinjiang University, 2006.
- [4] 雷永鹏, 阳世清, 徐松林, 等. 新型气体发生剂用非叠氮化合物可燃剂研究进展[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2006, 4(6): 20-24.

- LEI Yong-peng, YANG Shi-qing, XU Song-lin, et al. Research Progress of Non-Azide Fuel for New Gas Generant[J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2006, 4(6): 20-24.
- [5] 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.
- XU Song-lin, YANG Shi-qing, YUE Shou-ti. Synthesis and Characterization of High-Nitrogen Energetic Compounds Derived from Azotetrazolate[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2005, 28(3): 52-54.
- [6] 李来才, 蔡皖飞, 张妹. 多氮含能材料的研究概述[J]. *四川师范大学学报*, 2011, 34(5): 729-739.
- LI Lai-cai, CAI Yuan-fei, ZHANG Shu. Review on Poly-Nitrogen Energetic Materials[J]. *Journal of Sichuan Normal University*, 2011, 34(5): 729-739.
- [7] Fowler M S, Benziger T M, Cady H H, et al. Castable ideal composite explosives containing ammonium nitrate[R]. Los Alamos Scientific Laboratory Report; LA-7398-MS, 1978.
- [8] Pevzner M S, Kulibabina T N, Povarova N A, et al. Nitration of 5-amino-1,2,4-triazole and 5-acetamino-1,2,4-triazole by acetylnitrate and nitronium salt[J]. *Khimiya Geterotsiklicheskikh Soedinenii*, 1979 (8): 1132-1135.
- [9] 朱朝阳, 曹一林, 孙忠祥, 等. 5,5'-二硝基-3,3'-偶氮基-1-氢-1,2,4-三唑(DNAT)的合成和性能研究[J]. *固体火箭技术*, 2008, 31(5): 501-503.
- ZHU Chao-yang, CAO Yi-lin, SUN Zhong-xiang, et al. Investigation on synthesis and properties of 5,5'-dinitro-3,3'-azo-1-hydro-1,2,4-triazole(DNAT)[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2008, 31(5): 501-503.
- [10] 李加荣. 3-硝基-1,2,4-三唑酮-5 盐的研究概述[J]. *含能材料*, 1999, 7(1): 12-15.
- LI Jia-rong. A Review on 3-Nitro-1,2,4-Triazole-5-One Salts[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 1999, 7(1): 12-15.
- [11] 李芳, 杜志明. 氨基四唑含能化合物研究进展[J]. *化工进展*, 2011, 30(11): 2481-2485.
- LI Fang, DU Zhi-ming. Progress in energetic aminotetrazole compounds[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2011, 30(11): 2481-2485.
- [12] Poole D R. Azide-free gas generant composition with easily filterable combustion products[P]. US: 5035757, 1991.
- [13] Edwards W W, Lund G K, Shaw III G C, et al. Non-azide gas generant formulation, method, and apparatus [P]. US: 5197758, 1993.
- [14] Murotani M, Mura H, Takeda M, et al. Process for producing 5-aminotetrazole[P]. EP:669325, 1994.
- [15] Himo F, Demko Z P, Noodleman L, et al. Why is tetrazole formation by addition of azide to organic nitriles catalyzed by zinc (II) salts[J]. *J Am Chem Soc*, 2003, 125(33): 9983-9987.
- [16] Himo F, Demko Z P, Noodleman L, et al. Mechanisms of tetrazole formation by addition of azide to nitriles[J]. *J Am Chem Soc*, 2002, 124(41): 12210-12216.
- [17] GAO Hai-xiang, Jean'ne M Shreeve. Azole-Based Energetic Salts[J]. *Chemical Reviews*, 2011, (111): 7377-7436.
- [18] 周小清, 马卿, 张晓玉, 等. 5,5'-胍基-双四唑的合成与性能[J]. *含能材料*, 2011(3): 361-362.
- ZHOU Xiao-qing, MA Qing, ZHANG Xiao-yu, et al. Synthesis and Properties of 5,5'-hydrazine-bitetrazole[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2011(3): 361-362.
- [19] 周小清, 马卿, 张晓玉, 等. 5,5'-胍基-双四唑的合成与性能[J]. *含能材料*, 2011(3): 361-362.
- ZHOU Xiao-qing, MA Qing, ZHANG Xiao-yu, et al. Synthesis and Properties of 5,5'-hydrazine-bitetrazole[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2011(3): 361-362.
- [20] 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): 526-537.
- YANG Shi-qing, XU Song-lin, HUANG Heng-jian, et al. High Nitrogen Compounds and Their Energy Materials[J]. *Progress in Chemistry*, 2008, 20(4): 526-537.
- [21] Hammer A, Hiskey M, Holl G, et al. Azidoformamidinium and guanidinium 5,5 prime-azotetrazolate salts[J]. *Chemistry of Materials*, 2005, 17(14): 3784-3793.
- [22] 徐松林, 阳世清. 偶氮四唑非金属盐类含能材料的合成与性能研究[J]. *含能材料*, 2006, 14(5): 377-380.
- XU Song-lin, YANG Shi-qing. Synthesis and Properties of High-nitrogen Energetic Compounds Based on Azotetrazolate Non-metallic Salts[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2006, 14(5): 377-380.
- [23] 阳世清, 徐松林, 雷永鹏. 氮杂环含能化合物的研究进展[J]. *含能材料*, 2006, 14(6): 475-484.
- YANG Shi-qing, XU Song-lin, LEI Yong-peng. Synthesis and Characterization of High-Nitrogen Energetic Compounds Derived from Azotetrazolate[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2006, 14(6): 475-484.
- [24] Vinogradov V, Dalinger I, Shevelev S. N-Amination of pyrazoles: a general approach[J]. *Mendeleev Commun*, 1993, 3(3): 111.
- [25] Schmidt R D, Lee G S, Pagoria P F, et al. Synthesis and properties of a new explosive 4-amino-3,5-dinitro-1H-pyrazole(LLM-116)[R]. Report UCRL-ID-148510, 2001.
- [26] 汪蓉磊, 张志忠, 王伯周, 等. VNS 反应合成 LLM-116[J]. *火炸药学报*, 2007, 30(6): 20-23.
- WANG Ying-lei, ZHANG Zhi-zhong, WANG Bo-zhou, et al. Synthesis of LLM-116 by VNS Reaction[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2007, 30(6): 20-23.
- [27] Barnes M W, Mendenhall Ivan V, Taylor R D. Alkali metal perchlorate-containing gas generants[P]. US:0016529A1, 2006.
- [28] Mendenhall I V, Smith R G. Micro-gas generation[P]. US: 0217894, 2008.
- [29] Mendenhall I V, Lund G K. Gas generating compositions having glass fibers[P]. US:0116384, 2010.
- [30] Tkhholdings Inc. Gas generant compositions. WO,054530[P], 2008.
- [31] Khandhadia P S, Burns S P. Thermally stable nonazide automotive airbag propellants[P]. US:6306232, 2001.
- [32] 关兵峰, 姚俊, 王小强. 新能源汽车安全气囊用气体发生剂研究进展[J]. *化学推进剂与高分子材料*, 2012, 10(3): 17-22.
- GUAN Bing-feng, YAO Jun, WANG Xiao-qiang. Research Progress in Gas Generants for Airbag of New Energy Source Automobile[J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2012, 10(3): 17-22.
- [33] Mendenhall Ivan V, Taylor Robert D. Burn rate enhencemete via metal aminotetrazole hydroxides. US:20050098246[P], 2005.
- [34] 巴尼斯 M W, 门登豪 I V, 泰勒 R D. 含有高氯酸铵的气体发生剂. 中国:1826301A[P], 2006.
- [35] 巴尼斯 M W, 门登豪 I V, 泰勒 R D. 含有碱金属高氯酸盐的气体发生剂. 中国:101065340A[P], 2007.
- [36] Jean P Picard. Process for preparation of triaminoguanidine antidtsalts. US:3813439[P], 1974.

- [37] Eugene F Rothgery. Process for producing triaminoguanidine nitrate and the high melting point product so produce. US: 4800232 [P], 1989.
- [38] Daniel R Satrinan, Verona N J. Preparation of triaminoguanidine compounds from dicyandiamide. US: 3285958 [P], 1966.
- [39] Vernon E Haurly, Simi Valley. Method of producing triaminoguanidinenitrate. US: 3950421 [P], 1976.
- [40] Kerry L Wagaman, Chester F Clark. Method of producing triaminoguanidinenitrate. US: 5041661 [P], 1991.
- [41] 徐松林, 阳世清. 三氨基硝酸胍的放大合成工艺及表征研究[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2006, 4(3): 33-35.  
XU Song-lin, YANG Shi-qing. Enlargement Synthesis Technology and Characterization of Triaminoguanidinium Nitrate[J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2006, 4(3): 33-35.
- [42] Neutz J, Grosshardt O, Schaufele S, et al. Synthesis, Characterization and Thermal Behaviour of Guanidinium-5-aminotetrazolate(GA)-A New Nitrogen-Rich Compound[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2003, 28(4): 181-188.
- [43] 杨通辉, 何金选, 张海林. N-脒基脒二硝酸胍盐(FOX-12)的合成与表征[J]. 含能材料, 2004, 12(1): 36-37.  
YANG Tong-hui, HE Jin-xuan, ZHANG Hai-lin. Synthesis and Characterization of FOX-12[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2004, 12(1): 36-37.
- [44] 黄清华. 四嗪及其衍生物的合成[D]. 南京: 南京理工大学 2010.  
HUANG Qing-hua. Synthesis of tetrazine and its derivatives[D]. Nanjing: Nanjing Institute of Technology, 2010.
- [45] 薛金强, 尚丙坤, 王伟. 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): 91-98.  
XUE Jin-qiang, SHANG Bing-kun, WANG Wei. Research Situation and Development Trends of Degradable Polyurethane Materials[J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2011, 9(4): 91-98.
- [46] 张海昊, 王伯周, 刘愈. 2-硝亚胺基-5-硝基-六氢化-1,3,5-三嗪(NNHT)的合成[J]. 火炸药学报, 2007, 30(6): 48-53.  
ZHANG Hai-hao, WANG Bo-zhou, LIU Qian. Synthesis of 2-Nitroimino-5-nitrohexahydro-1,3,5-triazine (NNHT) [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2007, 30(6): 48-53.
- [47] Huang D S, Rindone R R. High energy insensitive cyclic nitramines[P]. US: 4937340, 1990.
- [48] Cliff M D, Dagle J I, Parker R P. Synthesis of 2-nitroimino-5-nitro hexahydro-1,3,5-triazine[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1998, 23(3): 179-181.
- [49] 李永祥, 王建龙, 王艳红, 等. 一种合成 2-硝亚胺基-5-硝基-六氢化-1,3,5-三嗪(NNHT)的新方法[J]. 有机化学, 2011, 31(2): 256-259.  
LI Yong-xiang, WANG Jian-long, WANG Yan-hong, et al. A Novel Synthetic Method of 2-Nitroimino-5-nitro-hexahydro-1,3,5-triazine (NNHT) [J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 2011, 31(2): 256-259.
- [50] Hyunh M, Hiskey M, Ernest L, et al. Polyazido high-nitrogen compounds: hydrazo-and azo-1,3,5-triazine[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2004, 43(37): 4924-4928.
- [51] 周阳, 龙新平, 王欣, 等. 高氮含能化合物的研究新进展[J]. 含能材料, 2006, 14(4): 315-320.  
ZHOU Yang, LONG Xin-ping, WANG Xin, et al. Review on High-Nitrogen Energetic materials [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2006, 14(4): 315-320.
- [52] Hans-Heinrich Licht, Helmut Ritter. New energetic materials from triazoles and tetrazine[J]. *Energetic Materials*, 1994, 12: 223-235.
- [53] Hiskey M A, Chavez D, Naud D L. Insensitive high-nitrogen compounds[J]. NTIS, No: DE-2001-776133, 2001.
- [54] Huynh M H V, Hiskey M A, Chavez D E, et al. Synthesis, characterization, and energetic properties of diazido heteroaromatic high-nitrogen CN compound[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, 127(36): 12537-12543.
- [55] 阳世清, 徐松林. 3,6-二氨基-1,2,4,5-四嗪-1,4-二氧化物的合成与表征[J]. 含能材料, 2005, 13(6): 362-364.  
YANG Shi-qing, XU Song-lin. Synthesis and Characterization of 3,6-Diamino-1,2,4,5-tetrazine-1,4-dioxide[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2005, 13(6): 362-364.
- [56] 潘劫, 何金选, 陶永杰. 3,6-二胍基-1,2,4,5-四嗪及其盐的合成与表征[J]. 含能材料, 2006, 14(2): 116-117.  
PAN Jie, HE Jin-xuan, TAO Yong-jie. Synthesis and Characterization of 3,6-Dihydrazine-1,2,4,5-tetrazine and its Energetic Salts[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2006, 14(2): 116-117.
- [57] 何冬梅, 程广斌, 吕春绪. 四嗪类高氮含能化合物的合成与表征[J]. 火炸药学报, 2010, 33(5): 8-11.  
HE Dong-mei, CHENG Guang-bin, LV Chun-xu. Synthesis and Characterization of High-nitrogen Energetic Compounds Derived from Tetrazine[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2010, 33(5): 8-11.
- [58] Hiskey M A, Chavez D E, Naud D. Preparation of 3,3'-azobis(6-amino-1,2,4,5-tetrazine), US: 6342589 [P], 2002.
- [59] 徐松林, 阳世清, 张炜, 等. 3,3'-偶氮-(6-氨基-1,2,4,5-四嗪)的合成及性能研究[J]. 化学通报, 2006(9): 685-689.  
XU Song-lin, YANG Shi-qing, ZHANG Wei, et al. Study on the Synthesis and Performance of 3,3'-Azobis(6-amino-1,2,4,5-tetrazine) [J]. *Chemistry*, 2006(9): 685-689.
- [60] 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.  
YUE Shou-ti, YANG Shi-qing. Synthesis and Properties of 3,6-bis(1H-1,2,3,4-tetrazol-5-yl-amino)-1,2,4,5-tetrazine [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2004, 12(3): 155-157.
- [61] Chavez D, Hiskey M. 1,2,4,5-Tetrazine based energetic materials[J]. *Journal of Energetic Materials*, 1999, 17: 357-377.
- [62] David E, Chavez D, Hiskey M. 3,3'-Azobis(6-amino-1,2,4,5-tetrazine): A novel high nitrogen energetic material[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2000, 39(10): 1791-1793.
- [63] Nielsen A T, Chan M L, Kraeutle C K. Polynitro-polyazacaged explosives, Part 7, NWC TP7200 [R]. China Lake: Naval Weapons Center, 1989.
- [64] 王昕, 彭翠枝. 国外六硝基六氮杂异伍兹烷的发展现状[J]. 火炸药学报, 2007, 30(5): 45-48.  
WANG Xin, PENG Cui-zhi. Development of Hexanitrohexaazaisowurtzitane at abroad [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2007, 30(5): 45-48.
- [65] 王才, 欧育湘, 陈博仁. 六硝基六氮杂异伍兹烷的一锅合成[J]. 北京理工大学学报, 2000, 20(4): 521-523.  
WANG Cai, OU Yu-xiang, CHEN Bo-ren. One-pot Synthesis of Hexanitrohexaazaisowurtzitane [J]. *Journal of Beijing Institute of Technology*, 2000, 20(4): 521-523.
- [66] Daoud Sami. Dual-stage gas generator utilizing eco-friendly gas generant formulation, US: 6877435 [P], 2005.
- [67] Daoud Sami. Dual-stage gas generator utilizing eco-friendly gas

- generant formulation for military applications: US 6918340[P], 2005.
- [68] 雷永鹏, 阳世清, 徐松林, 等. 钝感高能材料 *N*-脒基脒二硝酰胺盐的研究进展[J]. 含能材料, 2007, 15(3): 289–293.  
LEI Yong-peng, YANG Shi-qing, XU Song-lin, et al. Progress in Insensitive High Energetic Materials *N*-Guanylurea-dinitramide [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2007, 15(3): 289–293.
- [69] Norman H, Lundstrom, Aaron J, et al. Pyrotechnic gas generant composition including high oxygen balance fuel, US: 6093269 [P], 2000.
- [70] Wheatley, Brian K, Greso, et al. Gas generant compositions exhibiting low autoignition temperatures and methods of generating gases therefrom: US 6673172[P], 2004.
- [71] 李战雄, 唐松青. 氧化呋唑衍生物的合成研究进展[J]. 含能材料, 2006, 14(1): 77–79.  
LI Zhan-xiong, TANG Song-qing. Review on the Synthesis of Furoxan Derivatives [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2006, 14(1): 77–79.
- [72] 高莉, 杨红伟, 伍波, 等. 五种呋唑衍生物的新法合成[J]. 含能材料, 2013, 21(2): 226–229.  
GAO Li, YANG Hong-wei, WU Bo, et al. New Synthetic Route of Five Furazan Derivatives[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2013, 21(2): 226–229.
- [73] 雷晴, 陶永杰, 何金选. 偶氮呋唑和氧化偶氮呋唑的合成及表征[J]. 固体火箭技术, 2006, 29(5): 354–357.  
LEI Qing, TAO Yong-jie, HE Jin-xuan. Synthesis and Characterization of Azofurazan and Azoxyfurazan [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2006, 29(5): 354–357.
- [74] 李占雄. 呋唑和氧化呋唑系含能化合物的合成、结构及性能研究[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 2001.
- [75] Solodyuk G D, Boldyrev M D, Gidaspov B V, et al. Oxidation of 3,4-diaminofurazan by peroxide reagents[J]. *Zhurnal Organicheskoi Khimii*, 1981, 17(4): 861–865.
- [76] Hiskey M, Chavez D, Bishop R, et al. Use of 3,3'-diamino-4,4'-azoxyfurazan and 3,3'-diamino-4,4'-azofurazan as insensitive high explosive materials, US: 6358339[P], 2002.
- [77] 吴敏杰, 陈树森, 金韶华, 等. 一种合成 3,3'-二氨基-4,4'-氧化偶氮呋唑的新方法[J]. 含能材料, 2013, 21(2): 273–275.  
WU Min-jie, CHEN Shu-sen, JIN Shao-hua, et al. A New Method to Synthesize 3,3'-Diamino-4,4'-azoxyfurazan (DAOAF) [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2013, 21(2): 273–275.
- [78] Blomquist, Harold R. Monopropellant smokeless gas generant materials[P]. US 6513834, 2003.

## Research Progress in Gas Producing Fuel for Gas Generant

ZHANG Kai<sup>1,2</sup>, SHI Da-xin<sup>1,2</sup>, ZHANG Qi<sup>1,2</sup>, SUN Ke-ning<sup>1,2</sup>, LI Jia-rong<sup>1,2</sup>

(1. School of Chemical Engineering and Environment, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China; 2. Beijing Key Laboratory of Chemical Power Source and Green Catalysis, Beijing 100081, China)

**Abstract:** The composition and application of gas generant were briefly introduced. The explosive performances and research progresses in the domestic and foreign synthesis for azole, guanidine and azine etc. gas producing fuel were mainly reviewed. The performances of traditional azide gas generants were compared, pointing out that new gas generant having the advantages of high gas producing amount, fast burning rate, low combustion temperature, good thermal stability, good process performance, non-toxicity, and green environmental protection is the focus of future research.

**Key words:** gas generant; gas generating fuel; high-nitrogen compound; synthesis; explosive performance

**CLC number:** TJ55; O62

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.06.017