

文章编号:1006-9941(2022)04-0294-07

高活性配合物及其复合点火药剂的制备与性能

梁琳娜,雷国荣,李志敏,张建国,张同来

(北京理工大学 爆炸科学与技术国家重点实验室,北京 100081)

摘要: 以氰基硼氢根(CBH)为阴离子、1-乙炔基咪唑(VIM)为配体,过渡金属Co、Mn、Ni为中心离子制备出3种具有高还原活性的含能配合物,通过X射线单晶衍射仪准确测定其晶体结构,3种含能配合物的分子式分别为 $\text{Co}(\text{VIM})_4(\text{CBH})_2$ 、 $\text{Mn}(\text{VIM})_4(\text{CBH})_2$ 、 $\text{Ni}(\text{VIM})_4(\text{CBH})_2$ 。对3种配合物的热分解性、燃烧热值和机械感度进行了测试。结果表明,3种配合物均具有较高的燃烧热值($26.5\sim 29.1\text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1}$),较低的摩擦感度($>360\text{ N}$)和撞击感度($>40\text{ J}$)。与白烟硝酸的点火试验表明,3种配合物均能发生自燃反应,且点火延迟时间较短($4\sim 13\text{ ms}$),证实了配合物的高还原活性。为探究高活性配合物在火工药剂方面的应用,分别将3种配合物与溴酸钠以1:7的质量比混合,获得3种新型复合点火药,并用电热丝对其进行了点火测试,3种复合药剂被电热丝点燃后均能持续燃烧,产生较大的火焰。结果表明,高活性配合物燃料与氧化剂混合所制得的复合药剂具有作为新型点火药的潜力。

关键词: 含能配合物;自燃物质;高活性燃料;点火药

中图分类号: Tj55; O65

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2021332

1 引言

高活性燃料是具有较强还原活性、高热值的可燃材料,作为复合含能材料配方体系的重要组分起着提高输出能量的作用,在火炸药、推进剂及烟火药等领域均有重要应用^[1-2]。目前常用的高活性燃料主要有:纳米铝粉、镁粉、硼粉、金属合金、金属氢化物、硼氢化合物、碳氢类燃料等^[3-6]。它们与氧化剂在燃烧时发生快速的氧化还原反应,放出大量的光和热。

低蒸气压、无毒无腐蚀的自燃离子液体可以解决传统肼及其衍生物作为自燃燃料的毒性和环境危害等问题,具有作为绿色自燃推进剂的潜力而倍受关注^[7-12]。自燃离子液体中,阴离子的活性是其自燃点火反应的关键。金属元素含有较活泼的电子、多变的价态和空轨道,在燃烧中表现出良好的催化活性。因

此,选择具有强还原性的自燃阴离子与金属阳离子及合适的配体相结合,可获得高活性的金属配合物燃料^[13-17]。高活性配合物在与液体强氧化剂接触时能发生自燃反应,说明其具有强的还原活性,且它们对机械刺激较为钝感,将其作为燃料组分与固体氧化剂混合,可制备出性能良好且稳定的复合含能材料^[18-19]。在火工药剂领域,近年来已有将具有高燃烧热的金属合金粉末用作高能点火药的报道^[20-21],但并未见将高活性金属配合物作为燃料,与氧化剂混合制备复合点火药的报道。

为此,本研究以具有强还原活性的氰基硼氢阴离子为基,1-乙炔基咪唑为配体,过渡金属Co、Mn、Ni为连接中心,合成了3种高活性金属配合物燃料,表征了它们的分子结构和基本性质。同时,将其与溴酸钠混合,制备出高活性配合物/ NaBrO_3 复合药剂,进行了点火燃烧测试,探讨其作为新型点火药的可行性。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

六水合硝酸钴($\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、硝酸锰水溶液($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, 50%),分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司。六水合硝酸镍($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$),分析

收稿日期: 2021-12-13; 修回日期: 2022-01-28

网络出版日期: 2022-02-24

基金项目: 国家自然科学基金资助(21805008)

作者简介: 梁琳娜(1998-),女,硕士研究生,主要从事含能材料研究。e-mail: 3120200136@bit.edu.cn

通信联系人: 李志敏(1986-),男,副研究员,主要从事含能材料研究。e-mail: lizm@bit.edu.cn

引用本文: 梁琳娜,雷国荣,李志敏,等. 高活性配合物及其复合点火药剂的制备与性能[J]. 含能材料, 2022, 30(4):294-300.

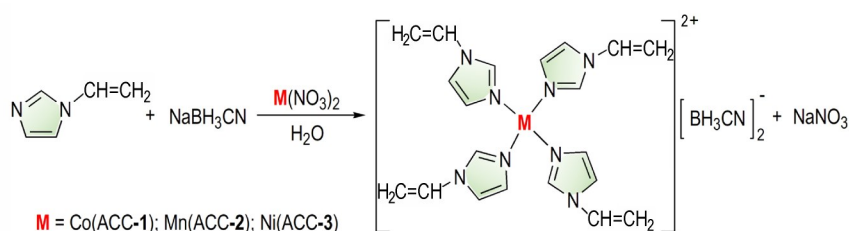
LIANG Lin-na, LEI Guo-rong, LI Zhi-min, et al. Preparation and Performances of Active Coordination Compounds and Their Composite Ignition Powders[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2022, 30(4):294-300.

纯,北京市通广精细化工公司。1-乙烯基咪唑($C_5H_6N_2$),分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司。氰基硼氢化钠($NaBH_3CN$),分析纯,上海韶远试剂有限公司。溴酸钠($NaBrO_3$),分析纯,上海迈瑞尔化学技术有限公司。

采用配备 MoK_{α} 辐射($\lambda=0.71073 \text{ \AA}$)的 Rigaku AFC-10/Saturn 724+CCD 型衍射仪收集单晶结构数据。3种配合物的晶体结构采用 SHELXL-97 程序解析,用全矩阵最小二乘法进行修正,并对所有的非氢原子进行了各向异性精修。采用 Rigaku D/Max-2500PC X射线衍射仪收集粉末衍射(PXRD)数据。采用上海精科天美科学仪器有限公司的 CRY-1P 型差示扫描量热(DSC)仪在干燥空气中进行 DSC 分析,采用 PerkinElmer 公司的 Pyris-1 热重(TG)分析仪在 N_2 氛围下进行热重(TG)分析,升温速率均为 $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,温度范围为 $50\sim 500 \text{ }^\circ\text{C}$ 。采用 PARR 6200 氧弹量热仪测试恒定体积下样品在 O_2 氛围下的燃烧热。采用 BAM 落锤仪(BAM Fall Hammer BFH-12)和摩擦测试仪(BAM Friction apparatus FSA-12)测试样品的撞击感度(IS)和摩擦感度(FS)。

2.2 样品制备

配合物的合成路线如 Scheme 1 所示,按照过渡金属硝酸盐、氰基硼氢化钠与 1-乙烯基咪唑的摩尔比为 1:2:4 投料。3种配合物的合成过程类似,以含金属钴的配合物的制备过程为例:首先称取 0.873 g(3 mmol)的六水合硝酸钴置于 100 mL 圆底烧瓶中,并加入 15 mL 水,在 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 水浴中持续搅拌直到其完全溶解。称取 1.129 g(12 mmol)的 1-乙烯基咪唑匀速滴加至圆底烧瓶中,随后用 10 mL 去离子水溶解 0.377 g(6 mmol)的氰基硼氢化钠滴加到混合的反应物中,反应物添加完毕后反应体系在 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 水浴条件下保持反应 2 h。反应结束后,将产物冷却至室温,过滤,用去离子水或乙醇洗涤 2~3 次,并在 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 条件下干燥 6 h 以获得粉末产品。过滤所得的滤液在室温条件下缓慢蒸发约 7 d,获得单晶。制备得到高活性配合物(Active Coordination Compound, ACC),分子式分别为 $Co(VIM)_4(CBH)_2$ 、 $Mn(VIM)_4(CBH)_2$ 、 $Ni(VIM)_4(CBH)_2$,依次表示为 ACC-1、ACC-2 及 ACC-3。将 3 种高活性配合物分别与溴酸钠按质量比 1:7 混合后,研磨均匀,得到复合点火药样品。



Scheme 1 Synthetic route of ACCs 1-3

3 结果与讨论

3.1 晶体结构分析

通过光学显微镜观察 3 种高活性配合物晶体的形貌如图 1 所示,ACC-1 呈淡红色块状,ACC-2 为无色棱柱体,ACC-3 为淡紫色片状。

对培养的 ACCs 1-3 晶体进行 X 射线单晶衍射解析,得到的晶体学数据列于表 1。ACC-2 与 ACC-3 同属单斜晶系 $P2_1/n$ 空间群,而 ACC-1 则为三斜晶系 $P-1$ 空间群。ACCs 1-3 具有相同的对称性,它们的每个晶胞中均有两个最小重复单元($Z=2$),晶体密度为 $1.237\sim 1.300 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。3 种配合物具有类似的分子结构,均由一个中心金属阳离子、4 个乙烯基咪唑配体和 2 个氰基硼氢阴离子组成。3 种不同金属表现出相同

的配位模式,由图 2 可看出,ACCs 1-3 均为六配位结构,中心金属离子与配位的 6 个氮原子形成 $[CuN_6]$ 八面体结构,咪唑配体与中心金属连接的 4 个氮原子两两形成的键角为 180° ,表明这 4 个 N 原子与金属原子共平面。ACCs 1-3 的 4 个 Co/Mn/Ni—N 的键长分布范围为 $2.072\sim 2.266 \text{ \AA}$,而与阴离子连接的 2 个 Co/Mn/Ni—N 的键长范围为 $2.091\sim 2.229 \text{ \AA}$ 。由于 3 种配合物的分子间没有氢键作用,所以认为 ACCs 1-3 在空间上是零维结构。

图 3 为 3 种高活性配合物的粉末样品及其对应的实验 PXRD 图与单晶模拟图。PXRD 图显示,对于 ACCs 1-3 中任意一种配合物,其单晶模拟值与粉末测试值都能较好吻合,说明 3 种配合物纯度较高。ACCs 1-3 粉末样品质地均匀,流散性好,可用于后续性能测试。

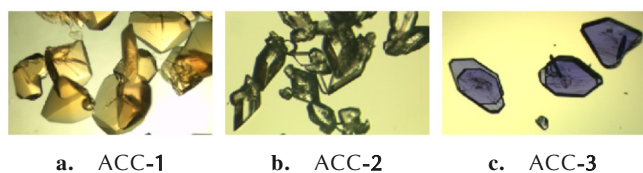


图1 3种配合物的晶体形貌

Fig.1 Crystal morphologies of energetic coordination compounds

表1 3种配合物的晶体学数据

Table 1 X-ray crystallographic data for ACCs 1-3

| parameter | ACC-1 | ACC-2 | ACC-3 |
|-------------------------------------|---|---|---|
| formula | C ₂₂ H ₃₀ N ₁₀ B ₂ Co | C ₂₂ H ₃₀ N ₁₀ B ₂ Mn | C ₂₂ H ₃₀ N ₁₀ B ₂ Ni |
| formula mass | 515.11 | 511.12 | 514.89 |
| T / K | 298.15 | 163.15 | 293(2) |
| crystal system | triclinic | monoclinic | monoclinic |
| space group | P-1 | P2 ₁ /n | P2 ₁ /n |
| a / Å | 10.2510(11) | 8.8288(18) | 8.8772(8) |
| b / Å | 10.6121(12) | 8.8299(18) | 8.8521(9) |
| c / Å | 14.7402(13) | 17.987(4) | 17.8509(15) |
| α / (°) | 69.179(2) | 90 | 90 |
| β / (°) | 79.201(3) | 101.83(3) | 101.800(3) |
| γ / (°) | 61.4400(10) | 90 | 90 |
| V / Å ³ | 1316.1(2) | 1372.5(5) | 1373.1(2) |
| Z | 2 | 2 | 2 |
| D _c / g·cm ⁻³ | 1.300 | 1.237 | 1.245 |
| μ / mm ⁻¹ | 0.682 | 0.510 | 0.736 |
| F(000) | 538.0 | 534.0 | 540.0 |
| Goodness-of-fit on F ² | 0.964 | 1.104 | 0.949 |
| R ₁ (I ≥ 2σ(I)) | 0.1138 | 0.0494 | 0.0698 |
| R ₁ (all data) | 0.1685 | 0.0540 | 0.1409 |
| wR ₂ (I ≥ 2σ(I)) | 0.2767 | 0.1130 | 0.1534 |
| wR ₂ (all data) | 0.3130 | 0.1176 | 0.1908 |
| CCDC | 2066178 | 2066526 | 2066279 |

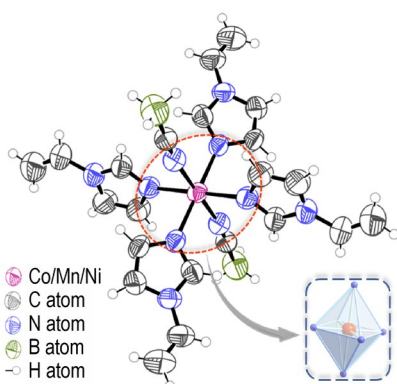


图2 ACCs 1-3的分子结构

Fig.2 Molecular structures of ACCs 1-3

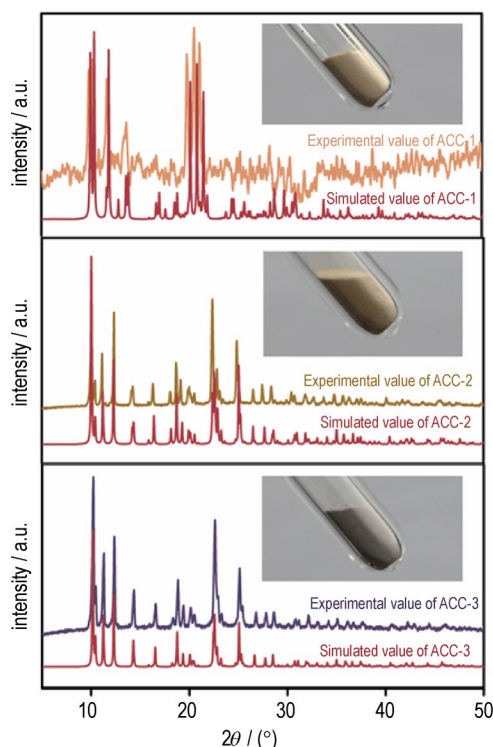


图3 3种配合物的粉末样品图及其实验与晶体模拟的PXRD图

Fig.3 Powder sample images, experimental and simulated PXRD patterns of ACCs 1-3

3.2 高活性配合物的基础性质

在升温速率为 10 °C·min⁻¹, 50~500 °C 的温度范围对 3 种配合物进行了 DSC 和 TG 测试。DSC 分析得到的熔点和分解峰顶温度见表 2, TG 曲线如图 4 所示。ACC-1 和 ACC-2 的熔化峰温分别为 143.7 °C 和 165.8 °C, 分解峰温分别为 205.7 °C 和 277.5 °C。DSC 分析发现, ACC-3 没有发生熔化, 而是直接发生分解, 分解放热峰峰温为 165.5 °C。由图 4 可见, 3 种配合物的质量损失为 46.95%~57.04%, 推测剩余未分解的残留物为金属氮化物以及烧结的积碳。

采用氧弹量热仪测定了 3 种高活性配合物在氧气中燃烧的质量热值, 并计算出体积热值。3 种高活性配合物均具有较高的热值 (26.5~29.1 kJ·g⁻¹), 与金属 Mg (24.0 kJ·g⁻¹)、金属 Al (31.0 kJ·g⁻¹) 相当。ACC-2 的质量热值和体积热值最大, 分别为 29.1 kJ·g⁻¹ 和 36.0 kJ·cm⁻³。感度测试结果表明, ACCs 1-3 的摩擦感度均大于 360 N, 撞击感度均大于 40 J, 说明这 3 种配合物对外界的机械刺激钝感, 安全性好。

点火延迟时间 (Ignition delay times, t_{id}) 是指燃料与氧化剂从发生接触到开始燃烧的时间间隔, t_{id} 是评估燃料反应活性的一个重要因素。本研究通过滴液实验测定了 3 种配合物燃料与白烟硝酸 (White fuming

表2 3种高活性配合物的基本性质

Table 2 Physicochemical properties of ACCs 1-3

| compounds | $T_m^{1)}/^{\circ}\text{C}$ | $T_p^{2)}/^{\circ}\text{C}$ | $\Delta_c H_m^{3)}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ | $E_g^{4)}/\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1}$ | $E_V^{5)}/\text{kJ}\cdot\text{cm}^{-3}$ | IS ⁶⁾ /J | FS ⁷⁾ /N | $t_{id}^{8)}/\text{ms}$ |
|-----------|-----------------------------|-----------------------------|---|--|---|---------------------|---------------------|-------------------------|
| ACC-1 | 143.70 | 205.70 | -13651.72 | 26.50 | 34.45 | >40 | >360 | 4 |
| ACC-2 | 165.80 | 277.50 | -14872.28 | 29.10 | 36.00 | >40 | >360 | 13 |
| ACC-3 | - | 165.50 | -13784.79 | 26.77 | 33.33 | >40 | >360 | 6 |

Note: 1) Melting point. 2) Decomposition peak temperature. 3) Standard molar enthalpies of combustion. 4) Gravimetric energy density. 5) Volumetric energy density. 6) Impact sensitivity. 7) Friction sensitivity. 8) Ignition delay times.

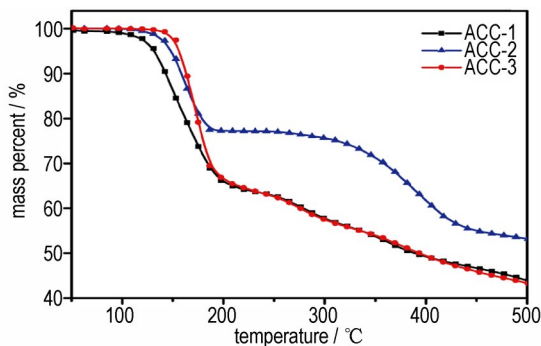


图4 3种高活性配合物的TG曲线

Fig.4 TG curves of ACCs 1-3

nitric acid, WFNA)发生自燃反应的点火延迟时间。实验时首先称取30 mg配合物燃料放置于圆底离心管中,然后用滴管向其中滴加WFNA,可观察到样品接触后瞬间发生点火燃烧,且在点火后可以维持稳定燃烧,整个实验过程采用高速摄像记录,得到的点火燃烧过程如图5所示。由图5可见,ACCs 1-3在与WFNA接触均发生自燃反应,点火延迟时间分别为4, 13, 6 ms,说明合成3种配合物燃料均具有较强的还原活性,属于高活性配合物燃料。但高活性配合物与固体氧化剂接触并不发生自燃反应,因此,可进一步探究高活性配合物/氧化剂作为混合含能材料的新应用。

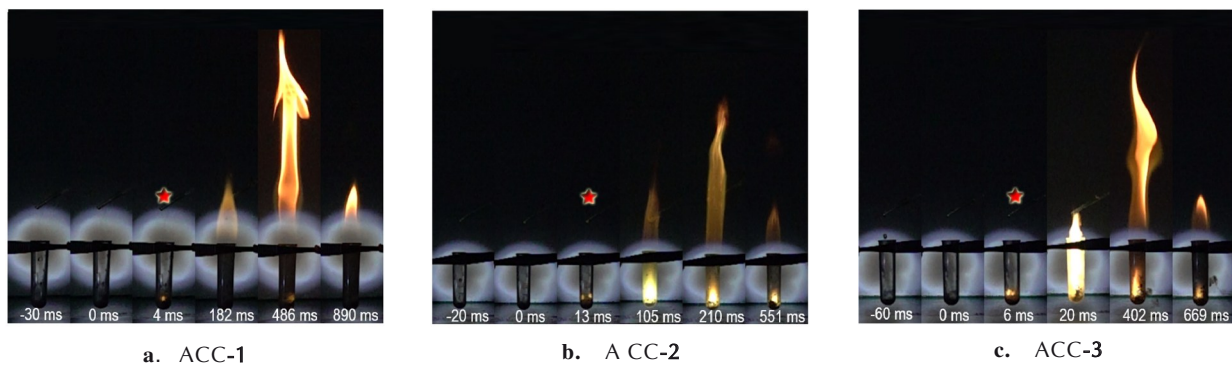


图5 3种高活性配合物与白烟硝酸接触的自燃点火过程

Fig.5 High-speed camera images selected from the hypergolic ignition tests of ACCs 1-3 with WFNA

3.3 复合点火药的表征

对3种复合点火药样品进行X射线粉末衍射、扫描电子显微镜及X射线能量色散谱(SEM-EDS)分析,结果如图6和图7所示。由图6可知,ACC-3/ NaBrO_3 样品的图谱是两种纯物质单晶模拟出的PXRD图的衍射峰位置之和, NaBrO_3 晶体在衍射角范围为 $18^{\circ}\sim 33^{\circ}$ 内有5个较强的衍射峰,这与实验测试的混合药剂样品的衍射峰吻合度较好,配合物燃料在 10° 衍射角附近的3个峰也在混合药剂测试图谱上有所体现,但由于复合药剂中配合物燃料质量占比较小,所以在混合药剂的测试图中其衍射峰的强度相对较弱。由图7a可见ACC-3/ NaBrO_3 粒径分布范围为 $10\sim 30\ \mu\text{m}$;由

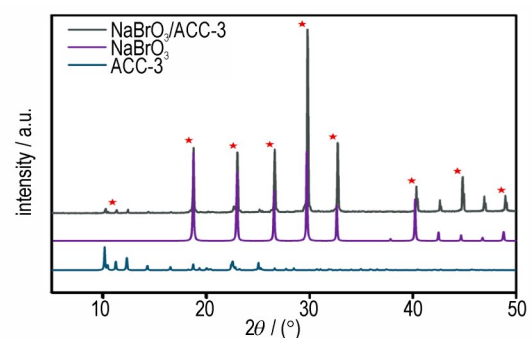
图6 ACC-3/ NaBrO_3 复合药剂的实验测定衍射图谱与纯ACC-3及 NaBrO_3 单晶模拟衍射图对比Fig.6 Comparison of experimental diffraction pattern of ACC-3/ NaBrO_3 mixture with simulated diffraction patterns of pure ACC-3 and NaBrO_3 single crystal

图 7b~图 7h 可见, ACC-3/ NaBrO_3 样品中 Ni、C、N、Na、Br、O 元素总体分布比较均匀,说明燃料和氧化剂得到充分混合。

3.4 复合点火药的点火测试

用电热丝点燃置于铜坩埚内的粉状复合药剂 (30 mg),通过高速摄像记录高活性配合物/溴酸钠复合点火的燃烧过程,燃烧过程如图 8 所示。3 种复合点火药在接通电源到出现点火的过程中均先经历热分解阶段,当热积累达到一定程度时出现火焰。3 种复合点火药的燃烧时间分别为 290, 580 ms 和 650 ms,它们的燃烧速度较快,在燃烧时均产生了耀眼的亮光。

其中 ACC-1/ NaBrO_3 复合点火药的燃烧性能最好,其点火热分解阶段短且燃烧速度最快,燃烧火焰最大。燃烧结束后点燃 3 种复合点火药的镍铬桥丝均被烧断,说明高活性配合物燃料/氧化剂复合点火药的燃烧温度高。

4 结论

(1) 基于氰基硼氢阴离子、1-乙烯基咪唑与过渡金属离子 Co/Mn/Ni 制备了 3 种高活性配合物 $\text{Co}(\text{VIM})_4(\text{CBH})_2$ (ACC-1)、 $\text{Mn}(\text{VIM})_4(\text{CBH})_2$ (ACC-2)

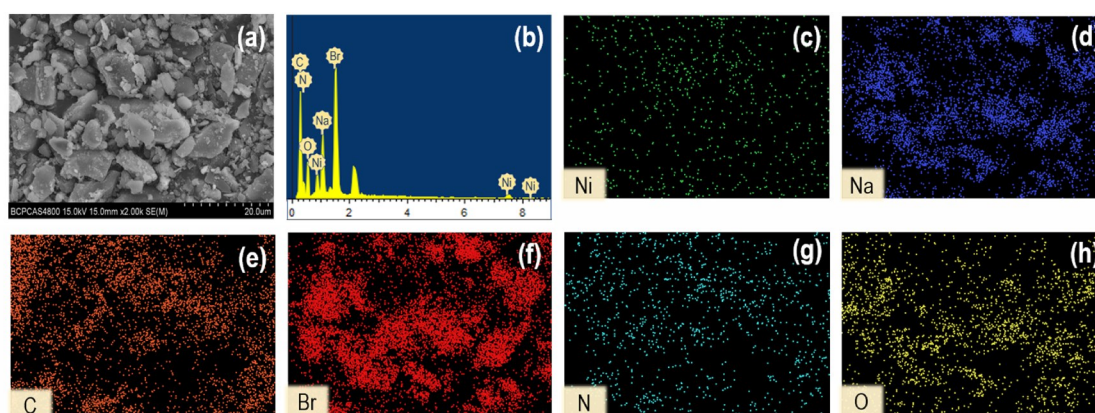


图 7 (a) ACC-3/ NaBrO_3 复合药剂的扫描电镜图 (b~h) ACC-3/ NaBrO_3 混合药剂的能谱分析图

Fig.7 (a) SEM images of ACC-3/ NaBrO_3 mixtures (b~h) EDS of ACC-3/ NaBrO_3 mixtures

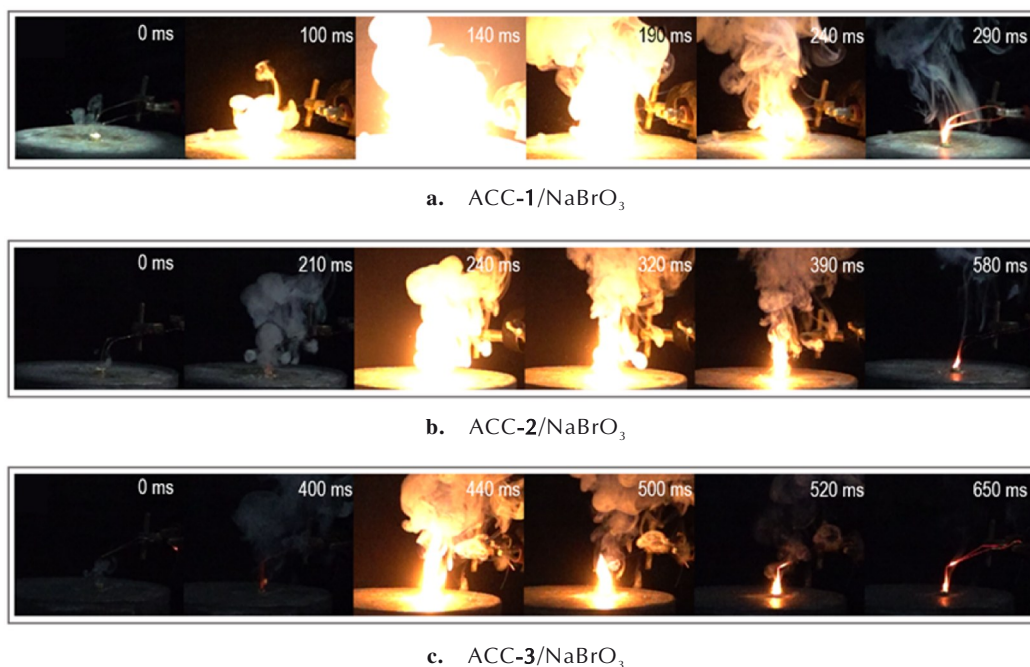


图 8 高速摄像记录的 ACC-1/ NaBrO_3 、ACC-2/ NaBrO_3 和 ACC-3/ NaBrO_3 复合点火药的燃烧过程

Fig.8 Combustion processes of ACC-1/ NaBrO_3 , ACC-2/ NaBrO_3 and ACC-3/ NaBrO_3 mixtures, as captured by the high-speed camera

和 $\text{Ni}(\text{VIM})_4(\text{CBH})_2(\text{ACC-3})$, 获取了它们的单晶结构。

(2)对3种高活性配合物的基础性质进行了表征,氧弹实验表明 ACCs 1-3 的热值可高达 $29.1 \text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1}$ (ACC-2),与镁、铝金属粉相当。同时,它们对机械刺激钝感 ($\text{IS}>40 \text{ J}$, $\text{FS}>360 \text{ N}$),均能与 WFNA 发生自燃反应,点火延迟时间较短,可达到 4 ms (ACC-1),是一种安全的高活性燃料。

(3)将高活性配合物用作燃料组分,与固体氧化剂混合制备的 ACCs 1-3/ NaBrO_3 复合点火药在燃烧过程中放出大量的光和热,燃烧温度较高且能进行稳定的自持燃烧,有潜力成为新型火工药剂。

参考文献:

- [1] Sorokin I V, Korotkikh A G, Selikhova E A. The effect of boron, copper, and magnesium on the ignition of HEM containing aluminum powder[J]. *Journal of Physics: Conference Series*, 2020, 1675(1): 012067.
- [2] Hui Su, Jichuan Zhang, Yao Du, et al. New roles of metal-organic frameworks: Fuels for aluminum-free energetic thermites with low ignition temperatures, high peak pressures and high activity[J]. *Combustion and Flame*, 2018, 191: 32-38.
- [3] Valluri S K, Bushiri D, Schoenitz M, et al. Fuel-rich aluminum-nickel fluoride reactive composites[J]. *Combustion and Flame*, 2019, 210: 439-453.
- [4] Hatem M Titi, Mihails Arhangeliskis, Athanassios D Katsenis, et al. Metal-organic frameworks as fuels for advanced applications: Evaluating and modifying the combustion energy of popular MOFs[J]. *Chemistry of Materials*, 2019, 31(13): 4882-4888.
- [5] 姜帆, 牛余雷, 卜宇凡, 等. 十二氢十二硼酸双四乙基铵对铝粉燃烧反应机理的影响[J]. 含能材料, 2021, 29(10): 937-947. JIANG Fan, NIU Yu-lei, BU Yu-fan, et al. Effect of dodecahydrododecaborate bistetraethylammonium on combustion reaction mechanism of aluminum powder[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2021, 29(10): 937-947.
- [6] 庞维强, 樊学忠, 胥会祥. 含团聚硼富燃料推进剂的能量特性及燃烧性能[J]. 火炸药学报, 2012, 35(2): 62-65, 90. PANG Wei-qiang, FAN Xue-zhong, XU Hui-xiang. Energy and combustion characteristics of fuel-rich propellant with agglomerated boron particles[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2012, 35(2): 62-65, 90.
- [7] Schneider S, Hawkins T, Rosander M, et al. Ionic liquids as hypergolic fuels[J]. *Energy & Fuels*, 2008, 22(4): 2871-2872.
- [8] Zhang Yanqiang, Shreeve J M. Dicyanoborate-based ionic liquids as hypergolic fluids[J]. *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, 2011, 50(4): 935-937.
- [9] Li Songqing, Gao Haixiang, Shreeve J M. Borohydride ionic liquids and borane/ionic-liquid solutions as hypergolic fuels with superior low ignition-delay times[J]. *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, 2014, 53(11): 2969-2972.
- [10] Zhang Qinghua, Shreeve J M. Energetic ionic liquids as explosives and propellant fuels: A new journey of ionic liquid chemistry[J]. *Chemical Reviews*, 2014, 114(20): 10527-10574.
- [11] Wang, Kangcai, Chinnam A K, Petrutik N, et al. Iodocuprate-containing ionic liquids as promoters for green propulsion[J]. *Journal of Materials Chemistry, A. Materials for energy and sustainability*, 2018, 6(45): 22819-22829.
- [12] Titi H M, Arhangeliskis M, Rachiero G P, et al. Hypergolic triggers as co-crystal formers: Co-crystallization for creating new hypergolic materials with tunable energy content[J]. *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, 2019, 58(51): 18399-18404.
- [13] Zhang Zejun, Zhang Yanqiang, Li Zhimin, et al. $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ -Based metal (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+}) complexes as hypergolic fuels with superior hypergolicity[J]. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2018(8): 981-986.
- [14] Lei Guorong, Ye Zhong, Yiqiang Xu, et al. New energetic complexes as catalysts for ammonium perchlorate thermal decomposition[J]. *Chinese Journal of Chemistry*, 2021, 39(5): 1193-1198.
- [15] Xu Yiqiang, Wang Yanna, Zhong Ye, et al. High-energy metal-organic frameworks with a dicyanamide linker for hypergolic fuels[J]. *Inorganic Chemistry*, 2021, 60(7): 5100-5106.
- [16] Li Zhimin, Zhong Ye, Liang Linna, et al. Hypergolic coordination compounds as modifiers for ionic liquid propulsion[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 423: 130187.
- [17] 钟野, 李英, 吴瑞强, 等. 含能配合物 $[\text{Cu}(\text{MIM})_2(\text{AIM})_2](\text{DCA})_2$ 的合成、结构及对 AP 热分解的催化[J]. 含能材料, 2021, 29(6): 501-508. ZHONG Ye, LI Ying, WU Rui-qiang, et al. Synthesis, structure of a new energetic complex $[\text{Cu}(\text{MIM})_2(\text{AIM})_2](\text{DCA})_2$ and its catalysis on AP decomposition[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2021, 29(6): 501-508.
- [18] Liang Linna, Zhong Ye, Xu Yiqiang, et al. Cyanoborohydride (CBH)-based hypergolic coordination compounds for versatile fuels[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 426: 131866.
- [19] 许艺强, 暴丽霞, 雷国荣, 等. 活性金属配合物燃料的制备与性能研究[J]. 火炸药学报, 2021, 44(5): 615-622. XU Yi-qiang, BAO Li-xia, LEI Guo-rong, et al. Preparation and properties of active metal complex fuel[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2021, 44(5): 615-622.
- [20] 谢俊磊, 曹宏安, 谷智国, 等. Mg-Al/黑药高能点火药研究[J]. 四川兵工学报, 2013, 34(8): 9-11, 19. XIE Jun-lei, CAO Hong-an, GU Zhi-guo, et al. Mg-Al/ black powder high-energy ignition charge research[J]. *Journal of Sichuan Ordnance*, 2013, 34(8): 9-11, 19.
- [21] 焦清介, 张帆, 赵婉君, 等. 铝锰合金点火药燃烧性能与安定性试验研究[J]. 安全与环境学报, 2021, DOI: 10.13637/j.issn.1009-6094.2021.1177. JIAO Qing-jie, ZHANG Fan, ZHAO Wan-jun, et al. Experimental study on combustion performance and stability of AlMn_{12} alloy ignition composition[J]. *Journal of Safety and Environment*, 2021, DOI: 10.13637/j.issn.1009-6094.2021.1177.

Preparation and Performances of Active Coordination Compounds and Their Composite Ignition Powders

LIANG Lin-na, LEI Guo-rong, LI Zhi-min, ZHANG Jian-guo, ZHANG Tong-lai

(State Key Laboratory of Explosion Science and Technology, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: Three energetic coordination compounds with strong reducibility were prepared with cyanoborohydride (CBH) as anion, 1-vinyl imidazole (VIM) as ligand and transition metals Co, Mn and Ni as central ions. The crystal structures were determined by single crystal X-ray diffraction and their molecular formulas are $\text{Co}(\text{VIM})_4(\text{CBH})_2$, $\text{Mn}(\text{VIM})_4(\text{CBH})_2$ and $\text{Ni}(\text{VIM})_4(\text{CBH})_2$, respectively. The thermal decomposition performance, oxygen bomb calorimetry and mechanical sensitivities of the complexes were tested. The results show that the complexes have high burning calorific capacity ($26.5\text{--}29.1\text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1}$), low friction sensitivity ($>360\text{ N}$) and impact sensitivity ($>40\text{ J}$). Hypergolic testing with white fuming nitric acid shows that the complexes can combust spontaneously, and the ignition delay time is short ($4\text{--}13\text{ ms}$), which confirm the high reduction activity of the complexes. To explore the application of active coordination compounds in initiating explosive devices, three new composite igniting powders were obtained by mixing three complexes with sodium bromate in the mass ratio of 1:7, respectively. The composite powders were ignited and tested with electric heating wire. After being ignited by electric heating wire, the three composite agents can burn continuously and produce large flame. Results show that the composite agents have potential applications as new ignition agents.

Key words: energetic coordination compound; hypergolic material; active fuel; ignition powder

CLC number: TJ55; O65

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2021332

(责编:王艳秀)