

文章编号:1006-9941(2021)06-0557-10

# 起爆药研究最新进展

潘鹏阳,王可欣,易镇鑫,张琳,朱顺官

(南京理工大学化工学院,江苏南京210094)

**摘要:** 叠氮化铅和斯蒂芬酸铅作为最常用的起爆药,在军事和民用方面具有广泛应用,但对环境和人体有严重危害。因此,开发新型绿色起爆药是重要的发展趋势。本研究围绕四唑、呋咱、稠环、配位化合物、叠氮化铜以及纳米铝热剂六类新型起爆药的合成和性能等进行了综述,分析了六类起爆药的优点以及存在的问题;四唑类爆轰性能优异但安全性能较低;呋咱类具有较高的密度,同时氧平衡较好;稠环类化合物的热稳定性高感度低,安全性好;配位化合物通过改变金属离子,配体以及阴离子能够实现感度与能量的调控;叠氮化铜起爆能力很强,但静电感度极高;纳米铝热剂能量密度高,合成简单,绿色环保,但难以实现快速燃烧转爆轰;除叠氮化铜和纳米铝热剂外,其余四类起爆药合成工艺复杂,产率较低。因此,在确保起爆能力强的前提下,降低感度和简化工艺是起爆药下一步工作的重点。

**关键词:** 起爆药;四唑类化合物;呋咱类化合物;稠环类化合物;配位化合物;叠氮化铜;纳米铝热剂

**中图分类号:** TJ55; O64

**文献标志码:** A

**DOI:** 10.11943/CJEM2020264

## 1 引言

起爆药是一类较为敏感的含能材料,容易受外界的刺激激发。在外界能量输入下,起爆药快速地由燃烧转为爆轰,起爆猛炸药。当前,叠氮化铅(LA)与斯蒂芬酸铅(LS)是最常用的起爆药。但由于铅基起爆药对人体和环境都有害,因此开发新型绿色安全起爆药是重要发展趋势。为此,研究人员对新型绿色起爆药提出了以下要求<sup>[1]</sup>:(1)不含重金属Hg、Pb、Cd、Cr等;(2)热稳定性好,分解温度大于200℃;(3)感度适中;(4)原材料来源广泛,成本低;(5)工艺简单,产率高,对环境危害小;(6)起爆能力强;(7)在存储期内化学性能稳定。

世界各国纷纷进行了新一代起爆药的研究工作。美国自20世纪90年代就开始展开了关于替代叠氮化铅的项目,从一百多种设计的备选分子中,筛选出9种

进行了一系列的性能测试以及雷管试验<sup>[2]</sup>。俄罗斯对多氮杂环配体的高氯酸盐配合物进行了大量的研究<sup>[3-4]</sup>。当前投入使用的有5-硝基-四唑亚铜(DBX-1)<sup>[5]</sup>、二硝基重氮酚(DDNP)<sup>[6-7]</sup>、高氯酸·四氨·双(5-硝基四唑)合钴(Ⅲ)(BNCP)<sup>[8]</sup>、7-羟基-4,6-二硝基-5,7-二氢苯并呋咱钾(KDNBF)<sup>[9]</sup>等。DBX-1拥有与LA相当的起爆性能<sup>[5]</sup>,但是其中间产物产率较低。DDNP热分解温度低于180℃,对光敏感,耐压性差,仅限用于民爆工程雷管,且合成中产生大量废水<sup>[6-7]</sup>。KDNBF起爆能力、感度、流散性等多方面存在缺陷。这些在某些方面性能良好的起爆药,虽能够小规模的使用,但也都有各自的缺陷,无法完全替代LA和LS,因此,合成新型起爆药依然是目前研究的重要方向。

## 2 新型起爆药研究进展

### 2.1 四唑类化合物

四唑环是由4个氮原子和1个碳原子构成的五元环,其分子体系中能够形成与苯环的“大π键”类似的共轭体系,具有良好的稳定性。四唑类化合物具有很高的正生成焓,且在燃烧后产物多为氮气,对环境友好。因此,四唑类化合物一直是新型绿色起爆药合成领域的焦点之一<sup>[10-12]</sup>。

收稿日期:2020-09-27;修回日期:2020-11-26

网络出版日期:2021-03-31

基金项目:国家自然科学基金资助(22075144)

作者简介:潘鹏阳(1996-),男,硕士,主要从事高能配位聚合物研究。e-mail:panpy@njjust.edu.cn

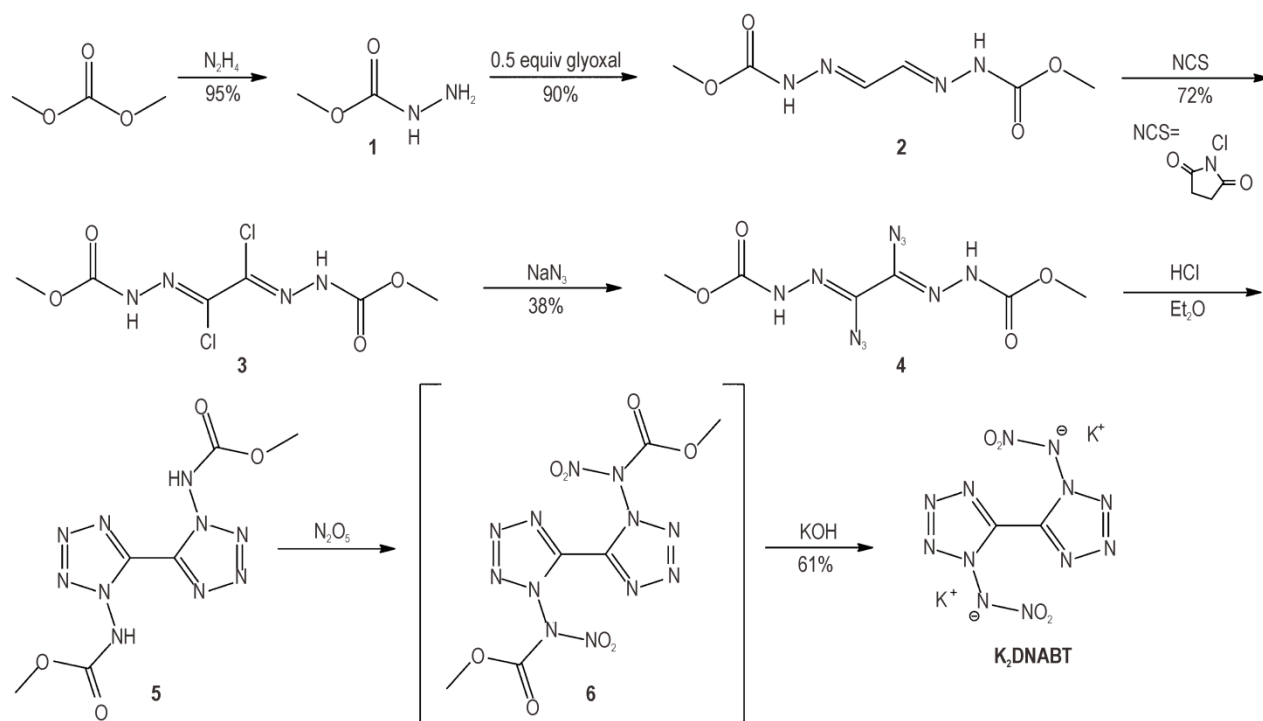
通信联系人:张琳(1976-),女,副研究员,主要从事共结晶技术和微纳米含能材料应用。e-mail:zhangl@njjust.edu.cn

引用本文:潘鹏阳,王可欣,易镇鑫,等.起爆药研究最新进展[J].含能材料,2021,29(6):557-566.

PAN Peng-yang, WANG Ke-xin, YI Zhen-xin, et al. Recent Advances in Primary Explosives[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2021, 29(6):557-566.

在2014年,Klapötke等<sup>[13]</sup>以碳酸二甲酯为原料,经过七步反应(Scheme 1)合成了1,1'-二硝胺-5,5'-联四唑及其钾盐( $K_2$ DNABT)、铵盐等一系列化合物。1,1'-二硝胺-5,5'-联四唑具有很高的能量,但极高的感度和低的热分解温度( $T_d=110\text{ }^\circ\text{C}$ )使其难以实际应用。但它的钾盐 $K_2$ DNABT热稳定性良好( $T_d=240\text{ }^\circ\text{C}$ )。结果表明, $K_2$ DNABT的爆速( $8330\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ )和爆热( $4959\text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ )等参数优于LA,同时感度与LA相当。但作者未就该药剂的起爆能力与LA进行比较,

且其合成路线较长,产率低,不利于工业化生产。Stierstorfer等<sup>[14]</sup>将对称的 $K_2$ DNABT分子拆分成两个硝胺四唑钾盐,将其作为目标化合物,以1-氨基-5H-四唑和2-氨基-5H-四唑为原料,尝试了硝酸、 $N_2O_5$ 、混酸三种方式直接硝化,但都失败。最终以较为温和的硝化剂 $NO_2BF_4$ 硝化合成。硝胺四唑钾盐在合成工艺较 $K_2$ DNABT进一步简化的同时,维持了优异的爆轰性能。不过,硝胺四唑钾与 $K_2$ DNABT作为钾盐都具有较强的吸湿性。



Scheme 1 Synthetic route of  $K_2$ DNABT<sup>[13]</sup>

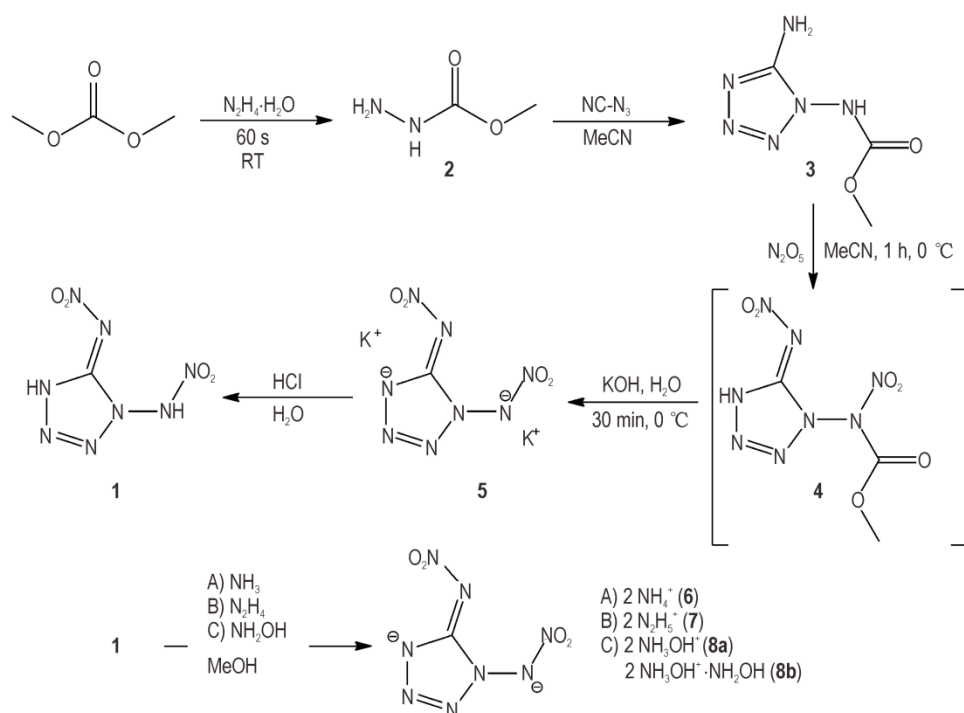
1,5-二硝胺四唑具有优异的性能,因此一直是含能材料领域合成的长期目标,但始终未能成功<sup>[16-17]</sup>。Klapötke等<sup>[15]</sup>以碳酸二甲酯为原料合成1,5-二硝胺四唑及其盐,路线如Scheme 2所示。其中1,5-二硝胺四唑钾理论爆速超过 $10000\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ,理论爆压大于50 GPa。该理论爆速和爆压非常高,但实际情况还有待检验。在起爆实验中,约50 mg的1,5-二硝基四唑钾可以起爆500 mg的黑索今(RDX),不过该化合物需要四步才能合成成功,且产率较低。

Zhang Tonglai等<sup>[18]</sup>设计合成了结构类似于石墨的层状结构的 $[Cu(DAT)_3]NO_3$ 。当外力作用于含能材料晶体时,平面层之间的滑动可以吸收机械能,有效降低摩擦感度( $FS=84\text{ N}$ )。在垂直方向受压时,弱 $\pi$ - $\pi$ 作用并不具有缓冲作用,所以撞击感度较高( $IS=1.5\text{ J}$ ),因此确保了在撞击下的可靠作用。

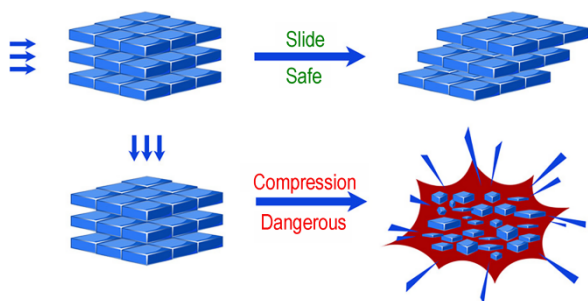
四唑类化合物具有较高的含氮量以及优秀的爆轰性能,但合成路线较长<sup>[13,15]</sup>,产率低,难以实现大规模应用,未来还需要改进合成路线,降低成本。另外,许多单纯的四唑类有机化合物虽然具有极高的生成焓,但热稳定性差<sup>[15]</sup>,通过与钾离子形成盐可以提高热稳定性,但在应用上需要考虑吸湿性问题。四唑类化合物有许多配位点,很适合作为配位化合物的配体。今后,一方面,可以不断开发新的四唑类化合物,也可以同时拿来作为配体,构成金属有机配合物,起到降低感度的作用。

## 2.2 咪唑类化合物

咪唑环是五元氮氧杂环,如图2,对比咪唑环与其他杂环,发现咪唑环在引入氧原子后还能保持很高的生成热。同时,咪唑还具有密度高、热稳定性好、含氧量好等优点,因此,咪唑类化合物被认为是潜在的绿色起爆药的合适材料之一<sup>[19-20]</sup>。

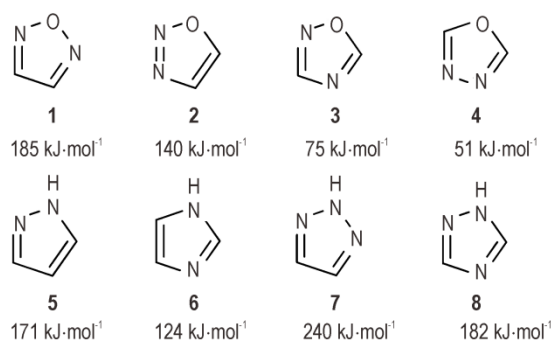


**Scheme 2** Synthesis of 1,5-di(nitramino)tetrazole and its energetic salts<sup>[15]</sup>



**图 1** 平面分层结构作用示意图<sup>[18]</sup>

**Fig.1** The diagram of plane layered structure and its mechanism<sup>[18]</sup>



**图 2** 噁二唑、吡唑、咪唑、1,2,3-三唑和1,2,4-四唑的计算气相生成热<sup>[21]</sup>

**Fig.2** Calculated gas-phase heats of formation for oxadiazoles, pyrazole, imidazole, 1,2,3-triazole, and 1,2,4-triazole<sup>[21]</sup>

2016年, Shreeve等<sup>[22]</sup>从氰乙酸开始经五步反应得到4,5-双(二硝基甲基)-氧化咪唑钾( $K_2$ BDNMF)。  $K_2$ BDNMF对光不敏感,热稳定性良好,分解温度在218 °C。密度为2.130 g·cm<sup>-3</sup>。咪唑在N-杂环中氧含量最高,引入二硝基甲基基团能提升分子的氧平衡和密度,进而提高爆轰性能。咪唑与二硝基甲基的结合,让  $K_2$ BDNMF具有正氧平衡和优秀的爆轰性能( $D=7759.0$  m·s<sup>-1</sup>,  $p=27.3$  GPa)。 Lin Xiangyang等<sup>[23]</sup>将  $K_2$ BDNMF中两个对称的二硝基甲基中的一个用更小的硝胺基取代,合成了3-二硝基甲基-4-硝胺咪唑钾,减少了晶体的空间位阻,提高了晶体密度。3-二硝基甲基-4-硝胺咪唑钾的热稳定性( $T_d$ : 281.4 °C)和密度(2.174 g·cm<sup>-3</sup>)都有了进一步的提高,但与  $K_2$ BDNMF一样合成比较复杂,产率低。

2016年, Shreeve等<sup>[24]</sup>同时以3-氨基-4-氰基咪唑为原料,经  $KMnO_4/HCl$  偶氮化,然后用100%硝酸和三氟乙酸酐进行硝化,在甲醇中用KI处理得到了4,4'-双(二硝基甲基)-3,3'-偶氮咪唑钾。该化合物除了引入二硝基甲基改善氧平衡,提高能量,同时引入了偶氮基增强热稳定性。其密度为2.039 g·cm<sup>-3</sup>,具有正氧平衡(10.66%),撞击感度和摩擦感度分别为2 J和20 N,爆速和爆压分别为8138 m·s<sup>-1</sup>和30.1 GPa,同时具有良好的热稳定性( $T_d=229$  °C)。

2019年, Zhang Jiaheng等<sup>[25]</sup>以4-氨基-1,2,5-噁

二唑-3-氯脒为起始材料合成出5-(4-叠氮呋唑-3-基)-1-羟基四唑。该化合物同时包含了呋唑环和四唑环,还引入了N—O和—N<sub>3</sub>基团改善性能。实验测试表明5-(4-叠氮呋唑-3-基)-1-羟基四唑的爆速和压力分别为8784 m·s<sup>-1</sup>和31.8 GPa,优于LA。在感度方面,在晶格水存在时,其撞击感度( $IS=15$  J)和摩擦感度( $FS=120$  N)明显低于无水时( $IS=3$  J,  $FS=20$  N),可比传统起爆药更安全地合成、运输和储存。当用作起爆药时,可通过干燥去除结晶水。

综上,目前合成的呋唑类化合物密度都较高,热稳定性良好,如4,5-双(二硝基甲基)-氧化呋唑钾,3-二硝基甲基-4-硝胺呋唑钾和4,4'-双(二硝基甲基)-3,3'-偶氮呋唑钾密度都大于2 g·cm<sup>-3</sup>,热分解温度均大于200 °C,爆速与爆压也都分别在8000 m·s<sup>-1</sup>和30 GPa左右,但起爆性能还需要进一步研究,合成的工艺也需要进一步改进。

### 2.3 稠环类化合物

稠环类化合物与其他单环、联环等杂环化合物相比,拥有更高的生成焓,密度和爆轰性能,同时,由于富氮稠环结构的共平面特性,稠环之间更容易形成 $\pi$ - $\pi$ 堆积,因此,富氮稠环类含能化合物表现出较低的机械感度和较高的热稳定性。稠环类化合物被认为是在感度方面具有优势的一类起爆药<sup>[26-27]</sup>。

通常引入二硝基甲基的策略是对C-羰基结构进行硝化。为了追求更高的能量水平,2019年,Zhang Jiaheng等<sup>[28]</sup>基于N-功能化的新策略,用溴丙酮将丙酮基引入3,6-二硝基吡唑[4,3-c]-吡唑,然后硝化得到1,4-双(二硝基甲基)-3,6-二硝基吡唑[4,3-c]-吡唑,该化合物很不稳定,最后用不同的碱处理便合成了一系列3,6-二硝基吡唑[4,3-c]-吡唑衍生物,在所制得的化合物中,1,4-双(二硝基甲基)-3,6-二硝基-1,4-二氢吡唑[4,3-c]吡唑二钾结晶为三维高能金属-有机骨架,表现出优异的爆轰性能( $D=9018$  m·s<sup>-1</sup>,  $p=33.63$  GPa)和良好的安全性能( $IS=2$  J,  $FS=30$  N)。反应步骤过于复杂,需要九步才能合成成功,且中间体1,4-双(二硝基甲基)-3,6-二硝基吡唑[4,3-c]-吡唑不稳定,有一定危险性。

2019年,Zhang Qinghua等<sup>[29]</sup>以3-氨基-4-氰基-1H-吡唑为原料合成了有机起爆药6-硝基-7-叠氮基-吡唑[3,4-d][1,2,3]三嗪-2-氧化物(ICM-103)。ICM-103在密度(1.86 g·cm<sup>-3</sup>)、热稳定性(分解起始温度160.3 °C)、感度( $IS=4$  J,  $FS=60$  N,  $EDS=130$  mJ)以及点火能力(火焰感度 $H_{50}\geq 60$  cm)方面,均优于目

前唯一大规模应用的有机起爆药DDNP。起爆实验表明,60 mg ICM-103可以引爆太安(PETN)和RDX,并炸穿铅板,而DDNP则需要70 mg。另外,ICM-103还具有良好的流散性(休止角 $\theta=29.01^\circ$ )和耐压性(>100 MPa),有利于起爆药的应用。

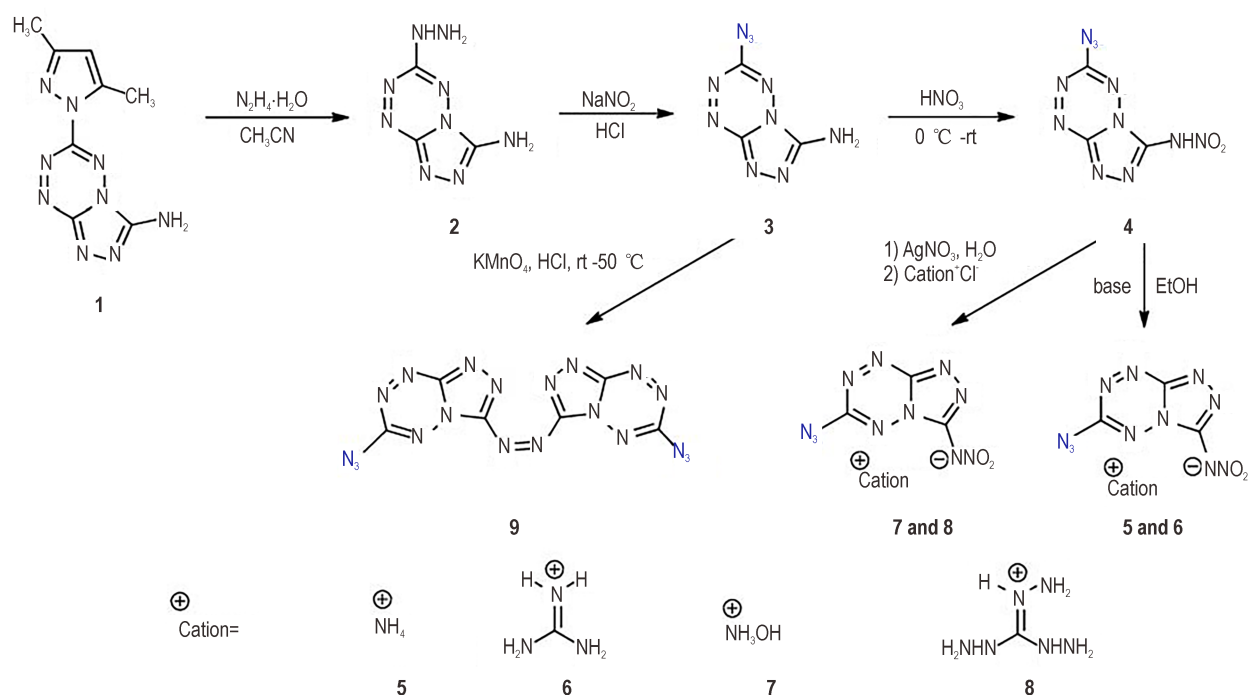
Liu Yingle等<sup>[30]</sup>以单取代四嗪和四嗪稠环为原料,分别合成了两个系列的[1,2,4]三唑[4,3-b][1,2,4,5]四嗪类含能材料,部分合成路线如Scheme 3所示。四嗪稠环有更高的氮含量,能量密度更高,其中化合物4、5和6因为在结构中引入了叠氮基,因而感度较高( $IS\leq 2$  J,  $FS\leq 100$  J),但计算爆轰性能很好,尤其是4和5( $D\geq 9236$  m·s<sup>-1</sup>和 $p\geq 36.3$  GPa),在目前含叠氮基的起爆药中,感度较低,有作为起爆药的应用潜力。

综上,富氮稠环类化合物因具有较高的生成热和较大的环张力,表现出优秀的爆轰性能,同时,由于稠环拥有独特的共平面特性以及更易产生的共轭堆积效应,使其具备高能量密度的同时,机械感度低且热稳定性良好。较好地平衡了能量与感度之间的矛盾,为今后发展更高能量密度的含能材料提供了思路。与四唑和呋唑类化合物一样,稠环类化合物也面临着合成路线复杂的问题,未来想要大规模应用,同样需要改进生产路线,降低成本。

### 2.4 配位化合物

高能量密度一直是含能材料领域追求的目标,但高能量也同时伴随着高感度,这一直阻碍着高能量密度材料的进一步发展。含能配位化合物通过改变金属离子、配体或阴离子实现结构调控,进而协调能量与感度之间的矛盾,因而成为了近来含能材料领域的重点研究方向之一<sup>[31-32]</sup>。

一维金属有机骨架可能具有极高的能量,如2012年Hope-Weeks等<sup>[33]</sup>报道的 $[\text{Ni}(\text{NH}_2\text{NH}_2)_5(\text{ClO}_4)_2]_n$ (NHP)和 $[\text{Co}(\text{NH}_2\text{NH}_2)_5(\text{ClO}_4)_2]_n$ (CHP)的爆热与CL-20相当。遗憾的是,这种线性聚合物的低刚性结构特性使它们在撞击时非常敏感。而后Hope-Weeks等<sup>[34]</sup>又报道了二维金属有机骨架结构的 $[\text{Co}_2(\text{N}_2\text{H}_4)_4(\text{N}_2\text{H}_3\text{CO}_2)_2](\text{ClO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}]_n$ (CHHP)和 $[\text{Zn}_2(\text{N}_2\text{H}_4)_3(\text{N}_2\text{H}_3\text{CO}_2)_2](\text{ClO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}]_n$ (ZnHHP),这两种化合物与之前报道的一维化合物相比感度降低不少,但爆热也同时下降很多。因此,Pang Siping等<sup>[35]</sup>报道了两种以4,4'-偶氮三唑(atrz)为配体的三维金属有机骨架 $[\text{Cu}(\text{atrz})_3(\text{NO}_3)_2]_n$ (1)和 $[\text{Ag}(\text{atrz})_{1.5}(\text{NO}_3)]_n$ (2),与一维和二维结构相比,三维结构具有更加复杂的连接模式,可以进一步使结构加固,增强结构稳定性。另



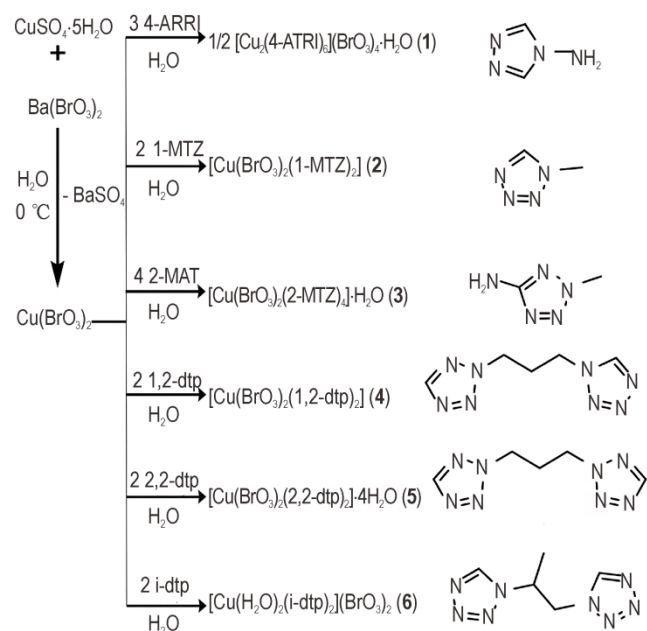
**Scheme 3** Preparation of monosubstituted fused-ring energetic materials 1–9<sup>[30]</sup>

外, 4, 4'-偶氮三唑有着很高的氮含量(N%=68.3)、生成热(878 kJ·mol<sup>-1</sup>)以及六个配位点等优势, 满足构建三维含能金属有机骨架的几何要求和能量要求。化合物1和2的热分解温度均在250 °C上下, 高于1D MOFs(CHP, 194.8 °C)和2D MOFs(CHHP, 231.8 °C), 这两种配合物都具有非常高的爆热(1: 15.15 kJ·g<sup>-1</sup>; 2: 5.78 kJ·g<sup>-1</sup>), 优于先前报道的CHP、NHP和CHHP。1和2的撞击感度分别为22 J和30 J, 对摩擦(0%)和静电(≥24.75 J)都不敏感。

2018年, Lu Min和Lin Qiuhua<sup>[36]</sup>设计开发了碱金属(Na, K, Rb, Cs)和富氧的高能配体4, 4'-双(二硝基甲基)-3, 3'-双硝酰胺-亚甲基咪唑(DBMF<sup>2-</sup>)组成的配位化合物。其中高能配体以咪唑为主体, 并引入二硝基甲基, 还用二硝胺亚甲基连接两个二硝基甲基咪唑环, 提高了能量密度和氧平衡。铅板实验中, 90 mg Na<sub>2</sub>DBMF和K<sub>2</sub>DBMF均可成功起爆RDX, 炸穿铅板, 显示出很好的起爆能力。

目前含能配位化合物中最常见的阴离子包括硝酸根、高氯酸根以及叠氮根, 2018年, Stierstorfer等<sup>[37]</sup>将被人们忽略的溴酸铜与6种富氮杂环配体结合在一起, 如Scheme 4所示, 通过改变相应的配体来简单地调整配合物的能量性质。得到的6种化合物的撞击感度与LA相当, 摩擦感度和静电感度则明显低于LA。在总输入能量为0.17~30 mJ, 波长为915 nm激光照射下, 除化合物5以外, 其他化合物均表现为爆轰。但

作者未能通过起爆实验直接证明这六种化合物的起爆能力。

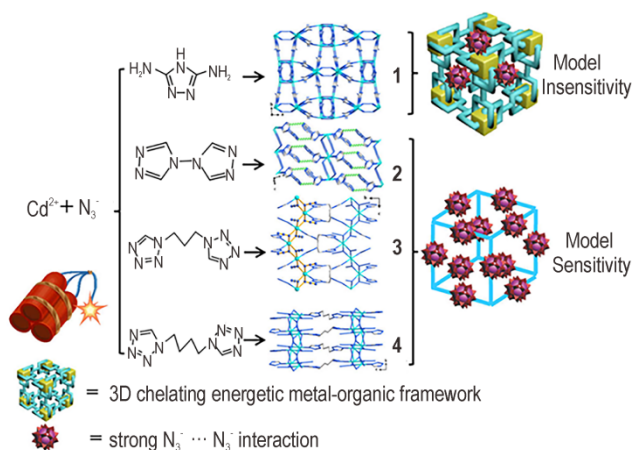


**Scheme 4** Synthesis of complexes 1–6 starting from copper(II) sulfate and barium bromate<sup>[37]</sup>

2019年, Zhang Qi等<sup>[38]</sup>成功合成了一种基于含能金属有机框架材料的超快激光响应起爆药[Ag(ATCA)ClO<sub>4</sub>]<sub>n</sub>。[Ag(ATCA)ClO<sub>4</sub>]<sub>n</sub>以配位丰富、机械钝感且易合成的3-氨基-1*H*-1, 2, 4-三唑-5-碳酰肼(ATCA)作为配体, 不仅使氧化还原组分在分子水

平上更加均匀,也解决了吸湿性和对金属壳腐蚀的问题。 $[\text{Ag}(\text{ATCA})\text{ClO}_4]_n$ 的密度达到了 $2.534 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,高于物理混合的 $2.207 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。起始分解温度在 $230 \text{ }^\circ\text{C}$ ,爆速为 $6800 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 。在激光起爆测试中,以高脉冲飞秒激光器作为激光光源,高速摄影记录表明,这是一个典型的激光诱导的快速爆燃转爆轰过程(DDT),爆轰延迟为 $73 \text{ ms}$ ,总激发能量为 $207 \text{ mJ}$ 。紫外-可见吸收测试表明, $[\text{Ag}(\text{ATCA})\text{ClO}_4]_n$ 在 $300 \text{ nm}$ 处有最大吸收,而在激光起爆中所用激光相应的波长( $800 \text{ nm}$ )处吸收较少。因此,激光起爆药剂还有很大的开发空间。

在ECPs中引入 $\text{N}_3^-$ 等高能量成分,可以有效提高ECPs的爆炸能力,但也同时提高了感度。如Scheme 5所示,Zheng Fakun等<sup>[39]</sup>设计合成了四种叠氮基配体,以 $\text{Cd}^{2+}$ 为配位金属,得到了四种含能金属有机框架(MOFs)。它们具有优异的能量特性和热稳定性。且实验表明当 $\text{N}_3^-$ 作为骨架的组成结构的一部分时,感度很高(如化合物2、3、4),而当 $\text{N}_3^-$ 位于骨架的空隙时,可以被金属有机骨架所保护,使得化合物对外界机械作用表现出罕见的钝感(如化合物1),如图3所示,化合物1的撞击感度明显低于化合物2、3、4。



Scheme 5 Two structural models with different sensitivities<sup>[39]</sup>

当前,含能配位化合物通过将不同的配体,金属离子(如:过渡金属离子 $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Ag}^+$ , $\text{Zn}^{2+}$ 等以及碱金属和碱土金属离子 $\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$ , $\text{Ca}^{2+}$ 等)和阴离子(常见的如:高氯酸根、硝酸根、叠氮根)组合,得到了一系列不同感度的含能配位化合物,在丰富起爆药种类方面具有很大优势。由多样的配体、金属离子和阴离子组合得到的含能配合物是一个非常复杂的体系,还缺乏不同配体、金属离子和阴离子与含能配合物的性质的关系的理论研究,以用来指导合成。同时,这些化合物大多数在起

爆性能方面还有不足,这方面还有很大的提升空间。另外,在激光点火方面,还缺乏对不同激光波长响应规律以及相应构效关系的研究,需要进行更深入的研究,以形成系列激光适用的起爆药。

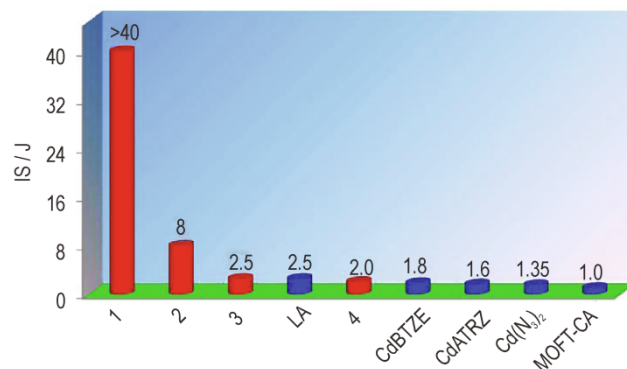


图3 1、2、3、4和部分叠氮基EMs(包括CdBTZE、CdATRZ、 $\text{Cd}(\text{N}_3)_2$ 、MOFT-CA和LA)的撞击感度<sup>[39]</sup>

Fig.3 The impact sensitivities of 1, 2, 3, 4, and some selected azide-based EMs, including CdBTZE, CdATRZ,  $\text{Cd}(\text{N}_3)_2$ , MOFT-CA, and LA<sup>[39]</sup>

## 2.5 叠氮化铜

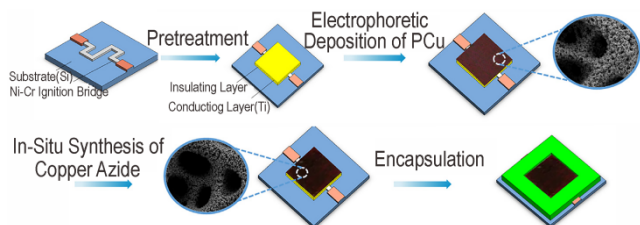
叠氮化铜(CA)具有很高的能量密度和卓越的起爆能力,但是由于它过高的感度,特别是静电感度,难以实际应用。但是,随着火工品小型化发展的需求,科研人员再次将目光投向起爆能力更强毒性更小的CA。

2010年,Gogotsi等<sup>[40]</sup>为了降低CA的静电感度,借助碳纳米管良好的导电性,在碳纳米管中合成CA,有效避免了电荷积累。同时碳纳米管具有良好的导热率,能够提高点火和起爆效率。

2016年,Yang Li等<sup>[41]</sup>以碳化后的铜基金属有机框架作为骨架,再经过叠氮化反应合成了碳化后的金属有机框架-叠氮化铜复合材料(MOFT-CA)。MOFT-CA具有优秀的起爆能力,在相同的实验条件下,10 mg MOFT-CA能够起爆RDX炸穿铅板,与30 mg LA/LS的起爆能力相当。撞击感度(1 J)与摩擦感度(5 N)与LA( $IS=2.5\sim 4 \text{ J}$ ;  $FS=0.1\sim 1 \text{ N}$ )相当甚至更低。与物理混合的CA/C材料相比,MOFT-CA拥有更好的点火性能和静电感度。2018年,Yang Li等<sup>[42]</sup>以水凝胶经碳化后作为骨架,经过叠氮化反应得叠氮化铜@多孔碳复合材料(CA@PC)。CA@PC具有较低的静电感度(1.06 mJ),火焰感度 $H_{50}$ 达到47 cm,且成本更低。当然,碳骨架的引入难免会损失一部分起爆性能。

2017年,Ye Yinghua等<sup>[43]</sup>利用电化学,采用氢泡法在硅片上直接沉积多孔铜,然后再通入 $\text{HN}_3$ 气体进行叠氮化反应,最终直接在微起爆器上集成了CA,如

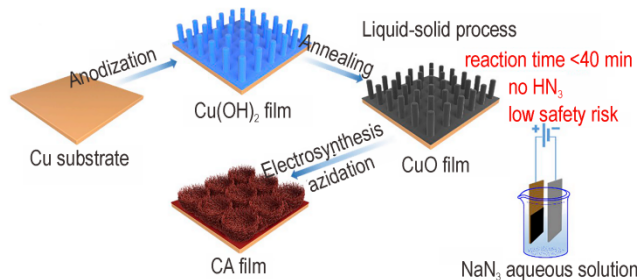
Scheme 6 所示。该实验方法避免了在生产 CA 后的转移过程,提高了生产过程中的安全性。



**Scheme 6** Flow chart of the fabrication process for micro-initiator<sup>[43]</sup>

2019年, Yang Li 等<sup>[44]</sup>采用静电纺丝法制备的金属有机骨架(MOF)薄膜为前驱体,再经过热解处理、原位叠氮化反应和全氟化包覆,制备了柔性 CA 薄膜(CA-C film@PF)。MOF 与交织聚合物纤维的协同作用使 CA 薄膜具有优异的静电稳定性。其中,叠氮化铜粉的静电感度( $E_{50}$ )值(9 mJ)比 CA(0.05 mJ)提高了 180 倍,静电积累值( $0.04 \text{ nC} \cdot \text{g}^{-1}$ )比 CA( $17.2 \text{ nC} \cdot \text{g}^{-1}$ )低 430 倍。作为概念验证,CA 薄膜进一步组装在微起爆装置中,成功地引爆了 CL-20。此外,CA-C film@PF 的超疏水表面使得其在水中浸泡也具有有良好的起爆能力。

2019年, Zhang Wenchao 等<sup>[45]</sup>采用电化学方法,以氧化铜为前驱体,安全高效地合成了 CA 薄膜,如 Scheme 7 所示。相较于传统的气-固叠氮化法,该方法不仅避免了使用易燃易爆的  $\text{HN}_3$  气体,并且大幅度的缩短了叠氮化时间,由至少 12 h 缩短到不超过 40 min。



**Scheme 7** Schematic of the liquid-solid process for the CA film<sup>[45]</sup>

2020年, Wang Shan 等<sup>[46]</sup>以新型铜硫簇聚体( $\text{Cu}_{12}\text{bpy}$ )为前驱体制备了叠氮化铜杂化材料(CA-HPCH),其 CA 含量高(89.43%),具有优异的点火性能( $H_{50}=60 \text{ cm}$ )和静电安全性( $E_{50}=1.1 \text{ mJ}$ )。CA-HPCH 微起爆装置表现出超快的能量释放速率( $7.0 \mu\text{s}$ )和极低的输入点火能量( $0.106 \text{ mJ}$ )。

当前,研究人员在叠氮化铜与碳材料复合降低静

电感度、叠氮化铜集成到微起爆元件上做了许多深入的工作。但是,在制备叠氮化铜过程中,叠氮化效率低下且过程十分危险,这过程中使用的  $\text{HN}_3$  剧毒且易燃易爆,而  $\text{NaN}_3$  具有毒性,因此在扩大生产中需要考虑安全因素。此外,叠氮化铜与碳材料复合虽然可以降低静电感度,但碳材料对于起爆性能没有帮助,因此,提高铜在碳骨架中的占比或许能尽量减少性能损失。

## 2.6 纳米铝热剂

对纳米铝热剂(MIC)而言,纳米尺度组分的比表面积大幅增加,反应物之间接触紧密,传质速率明显加快,从而使材料表现出高能量释放速率和燃烧速率。但要用作起爆药,首先就需要能实现燃烧转爆轰的过程(DDT),但 MIC 似乎还不能达到这一点,这也成为 MIC 作为起爆药面临的挑战。

燃速提升的关键在于生成气体形成湍流加快反应的传热和传质过程,纳米铝热剂产气很少甚至没有,很难满足这一条件。因此, Yang Guangcheng 等<sup>[47]</sup>提出了一种基于  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Al 纳米铝热剂的新型准核/壳结构材料  $\text{RDX}@\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Al。基本原理是 RDX 颗粒表面被  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Al 纳米颗粒包裹,形成准核/壳结构。因此,核心中的 RDX 表面可以通过 MIC 快速燃烧点燃,而 RDX 燃烧产生的高压和气体会加速壳层的 MIC 传热和传质,二者互相促进,从而加速 DDT 过程。对于  $\text{RDX}@\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Al 复合材料,随着  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Al 含量从 0% 增加到 30%,从点燃到实现爆轰的距离从 9.5 cm 缩减到 2.5 cm。因此,质量组成为 70/30 的  $\text{RDX}@\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Al 的 DDT 加速到起爆药水平。并且,该组成比例下的复合材料与 DDNP 相比,具有更低的感度。

Comet 等<sup>[48]</sup>采用喷雾闪蒸技术将纳米铝热剂( $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3/\text{Al}$  和  $\text{WO}_3/\text{Al}$ )与作为增压剂的纳米颗粒(RDX)结合,制备了高能纳米复合材料。通过调节 RDX 的含量,火焰传播速度可以从  $0.2 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$  提升到  $3.5 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$ 。得到的复合材料以较少的量(100 mg)以及较短的距离( $< 2 \text{ cm}$ )完成了 DDT 过程。结果表明,当燃速超过  $3000 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ,才能引发 PETN 的爆轰。

与相应的氧化物相比,含氧金属盐(如:高氯酸盐、碘酸盐、硫酸盐等)是更好的氧化剂。金属/含氧酸盐的峰压和升压速率是相应的金属/氧化物的 30 倍以上<sup>[49-50]</sup>,这意味着产生冲击波的可能性。2018年, Zhang Lin 等<sup>[51]</sup>采用静电喷雾法制备了含 5% 硝化棉的 nano-Al/ $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  微球。性能测试表明,与纳米 Al 和  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  的物理混合物相比, n-Al/ $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  释放的热量更高( $1.6 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$ )。通过对比实

验还发现燃料与氧化剂反应的最佳摩尔比为8:1。起爆实验表明  $n\text{-Al}/\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  能够直接起爆RDX,炸穿铅板。因此,  $n\text{-Al}/\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  有望成为铅基起爆药的替代品。同一年,该团队<sup>[52]</sup>还报道了以水作为溶剂,将铝粉悬浮于  $\text{NaIO}_4$  水溶液中,在60 °C下,采用喷雾干燥的方法制备了胶囊结构的复合物。在没有与其他炸药混合的情况下能可靠起爆太安。

通常为提提高半导体桥的可靠性,在桥上沉积了活性多层膜,且需要在起爆装置中加入起爆药。因而在反应层之间有多个界面。能量转换元件与炸药之间的距离增大而换热效率降低,导致了高点火延迟、高点火能量和能量亏缺等问题。2020年,Zhang Lin等<sup>[53]</sup>提出了一种高能电-热转换元件,它以功能化的碳纤维(CFO)为载体,对  $\text{CFO}/\text{Al}/\text{Bi}_2\text{O}_3$  进行自组装得到,碳纤维作为电热转换介质。该自组装装置的工作电压可低至15.34 V,无需使用传统起爆药和桥式膜单元即可成功引爆RDX,表现出良好的可靠性和起爆能力。

总之,纳米铝热剂用作起爆药,首先需要提升燃速。而燃速提升的关键就在于高压气体产生湍流,加速传热传质过程。另外,孔隙率也会对燃速产生影响。一种方向是选择金属/氧化剂中加入高能炸药RDX。也可以选择本身就具有很高升压率和峰压的金属/含氧酸盐。与富氮杂环化合物相比,纳米铝热剂具有更高的能量密度,且没有复杂的合成路线,用作起爆药更加的绿色环保。

### 3 结论与展望

综上所述,为了取代目前常用的有毒铅基起爆药,合成了一系列的含能化合物。高氮杂环类化合物无疑是新型起爆药的研究重点,它包括了四唑类、呋唑类、稠环类等多类化合物,同时高能配位化合物也会选择高氮杂环化合物作为配体。目前这类化合物面临的最大问题是合成路线复杂,部分已作为起爆药进行公开报道的化合物,其起爆性能尚未作关键性研究。CA具有良好的起爆能力,具有与MEMS兼容、低成本、环保等优势,在微型化方向有很好的应用前景。CA与碳复合材料能够很大程度上降低其静电感度,有助于其实际应用。但还存在叠氮化率低以及叠氮化反应的安全性问题。纳米铝热剂能量密度高,生产工艺也比高氮杂环化合物更加简单环保。

目前文献报道了大量的新型起爆药,新起爆药的设计和合成一直是能量与感度二者平衡的过程。同

时,为了实现应用,新起爆药的工艺性是非常重要的因素。因此,在未来起爆药的开发过程中,有以下几点发展建议可供参考:(1)继续开发起爆性能更强,综合性能优良的新型绿色起爆药;(2)对已合成成功的新起爆药经行工艺改进,或者对性能存在缺陷的新起爆药经行改性研究,提高综合性能,;(3)稠环化合物和配位化合物在平衡感度与能量之间的矛盾有优势,但它们结构与性质的关系还须系统性研究;(4)旧的评价体系、性能预估已不能完全适用于不断开发出的新型起爆药,需要针对新型起爆药开发一套更加精确的预测评价体系。

#### 参考文献:

- [1] 李婧,潘永飞,汪营磊,等.绿色起爆药的研究进展[J].爆破器材,2019,48(4):1-10.  
LI Jing, PAN Yong-fei, WANG Ying-lei, et al. Progress in the research of green primary explosives[J]. *Chinese Journal of Explosive Materials*, 2019, 48(4): 1-10.
- [2] Magdy B, John F, Mike W, et al. Lead azide Replacement Program[C]//NDIA 49th Annual Fuze Conference. Miami, USA, 2005.
- [3] 依留申 M A, 泽林斯基 I V. 用于起爆系统的无机炸药——配位络合物[J]. 含能材料, 2004, 12(1): 15-19.  
Ilyushin M A, Tselinsky I V, Zhilin A Yu, et al. Coordination complexes as inorganic explosives for initiation systems [J]. *Chinese Journal of Explosive Materials (Hanneng Cailiao)*, 2004, 12(1): 15-19.
- [4] Ugrjumov I A, Ilyushin M A, Tselinsky I V. Study of Nanostructured Photosensitive Primary Explosives for Laser Initiation Systems[C]//Huang P, Li S C, Wang Y J. Proceedings of the 2003 International Autumn Seminar on Propellants, Explosives and Pyrotechnics (2003 IASPEP) Part B. Guilin.2003: 462-464.
- [5] Klapötke T M, Piercey D G, Mehta N, et al. Preparation of High Purity Sodium 5-Nitrotetrazolate (NaNT): An Essential Precursor to the Environmentally Acceptable Primary Explosive, DBX-1 [J]. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 2013, 639(5): 681-688.
- [6] Clark L V. Diazodinitrophenol, a detonating explosive[J]. *Industrial And Engineering Chemistry*, 1933, 25: 663-669.
- [7] Davis T L. The chemistry of powder and explosives[M]. John Wiley, 1943: 443-446.
- [8] 盛涤伦,吕巧莉,朱雅红,等. BNCP在雷管中的应用技术研究[J]. 火工品, 2011, 5: 9-13.  
SHENG Di-lun, LV Qiao-li, ZHU Ya-hong, et al. Application Technology of Tetraamminebis(5-nitrotetrazolato) cobalt(III) Perchlorate(BNCP) in Detonators[J]. *Chinese Journal of Initiators & Pyrotechnics*, 2011, 5: 9-13.
- [9] 任志奇,于天义,许碧英.新起爆药4,6-二硝基苯并氧化呋唑钾的制备及其应用研究[J]. 含能材料, 1995, 3(4): 7-13.  
REN Zhi-qi, YU Tian-yi, XU Bi-ying. Preparation and application of potassium dinitrobenzofuroxan [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 1995, 3(4): 7-13.
- [10] 张光全.绿色四唑类起爆药研究的最新进展[J]. 含能材料, 2011, 19(04): 473-478.



- ZHANG Guang-quan. Recent progress of green tetrazoles primary explosives [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2011, 19(04): 473-478.
- [11] 齐铭. 几种四唑类新型含能化合物的设计与合成研究[D]. 太原: 中北大学, 2018.
- QI Ming. Study on the Design and Synthesis of several New Tetrazole energetic compounds [D]. Taiyuan: North University of China, 2018.
- [12] 侯雪敏. 三唑及四唑类含能配合物的制备、晶体结构和性能研究[D]. 西安: 西北大学, 2019.
- HOU Xue-ming. Preparation, Crystal Structure and Properties Study of Triazole and Tetrazole Energetic Complexes [D]. Xian: Northwestern university, 2019.
- [13] Fischer D, Klapötke T M, Stierstorfer J. Potassium 1,1'-dinitramino-5,5'-bistetrazolate: A primary explosive with fast detonation and high initiation power[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, 53(31): 8172-8175.
- [14] Szimhardt N, Wurzenberger M, Spieß P, et al. Potassium N-Nitramino-5H-Tetrazolates-Powerful Green Primary Explosives with High Initiation Capabilities [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2018, 43: 1203-1209.
- [15] Fischer D, Klapötke T M, Stierstorfer J. 1,5-Di(nitramino)tetrazole: High sensitivity and superior explosive performance [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 54(35): 10299-10302.
- [16] Liu L, He C, Li C, et al. Synthesis and characterization of 5-amino-1-nitriminotetrazole and its salts [J]. *Journal of Chemical Crystallography*, 2012, 42(8): 816-823.
- [17] Klapötke T M, Martin F A, Stierstorfer J. N-bound primary nitramines based on 1,5-diaminotetrazole [J]. *Chemistry*, 2012, 18(5): 1487-1501.
- [18] Zhang W J, Li T, Zhang B, et al. Planar, Energetic,  $\pi$ - $\pi$ -Stacked compound with weak interactions resulting in a high-impact- and low-friction-sensitive, safer, primary explosive [J]. *Inorganic Chemistry*, 2019, 58: 7653-7656.
- [19] 陈丹. 氮杂环类高氮含能化合物的合成研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2018.
- CHEN Dan. Researches on Synthesis of heterocyclic energetic materials [D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2018.
- [20] 李亚南, 常佩, 王彬, 等. 氮杂芳环N-氮化物及其含能衍生物研究进展[J]. 高校化学工程学报, 2019, 33(2): 263-273.
- LI Ya-nan, CHANG Pei, WANG Bin. Review on N-amino compounds with N-heteroaromatic rings and their energetic derivatives [J]. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities*, 2019, 33(2): 263-273.
- [21] Zhang J H, Shreeve J M. 3,3'-Dinitroamino-4,4'-azoxyfuran and its derivatives: An assembly of diverse N-O building blocks for high-performance energetic materials [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(11): 4437-4445.
- [22] He C L, Shreeve J M. Potassium 4,5-bis(dinitromethyl) furroxanate: A green primary explosive with a positive Oxygen Balance [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 128(2): 782-785.
- [23] Li Y, Huang H F, Shi Y M, et al. Potassium nitraminofurazan derivatives: Potential green primary explosives with high energy and comparable low friction sensitivities [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2017, 23(30): 7553-7360.
- [24] Tang Y, He C, Mitchell L A, et al. Potassium 4,4'-bis(dinitromethyl)-3,3'-azofurazanate: A highly energetic 3D metal-organic framework as a promising primary explosive [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 128(18): 5655-5657.
- [25] Zhang J, Yin P, Pan G, et al. 5-(4-Azidofurazan-3-yl)-1-hydroxytetrazole and its derivatives: from green primary to secondary explosives [J]. *New Journal of Chemistry*, 2019, 43: 12684-12689.
- [26] Thottempudi V, Yin P, Zhang J H, et al. 1,2,3-Triazolo[4,5,-e]furanazo[3,4,-b]pyrazine 6-oxide- A Fused Heterocycle with a Roving Hydrogen Forms a New Class of Insensitive Energetic Materials [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2014, 20(2): 542-548.
- [27] Yin P, Zhang J, Parrish D A, et al. Energetic fused triazoles - a promising C-N fused heterocyclic cation [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(16): 8606-8612.
- [28] Zhang W X, Xia H W, Yu R J, et al. Synthesis and properties of 3,6-dinitropyrazolo[4,3-c]-pyrazole (DNPP) derivatives [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2020, 45: 1-9.
- [29] Deng M C, Feng Y G, Zhang W Q, et al. A green metal-free fused-ring initiating substance [J]. *Nature communications*, 2019, 10(1): 1339.
- [30] Liu Y L, Zhao G, Tang Y X, Zhang J C, et al. Multipurpose[1,2,4]Triazolo[4,3-b][1,2,4,5]Tetrazine-based Energetic Materials [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(13): 7875-7884.
- [31] 常帅. 四唑基咪唑类含能配位化合物的合成、结构及其理化性质研究[D]. 西安: 西北大学, 2019.
- CHANG Shuai. Synthesis, Structure and Physicochemical Properties of Energetic Coordination Polymers Based on Tetrazolylfurazan [D]. Xi'an: Northwest University, 2019.
- [32] 武碧栋. 叠氮和重氮类新型高氮含能配合物的制备、表征及性能研究[D]. 北京: 北京理工大学, 2014.
- WU Bi-dong. Studies on Synthesis, Characterization and Properties of the Novel Azide and Diazo Energetic Compounds [D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 2014.
- [33] Bushuyev O S, Brown P, Maiti A, et al. Ionic polymers as a new structural motif for high-energy-density materials [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(3): 1422-1425.
- [34] Li S H, Wang Y, Qi C, et al. 3D energetic metal-organic frameworks: Synthesis and properties of high energy materials [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2013, 52(52): 14031-14035.
- [35] Bushuyev O S, Peterson G R, Brown P, et al. Metal-organic frameworks (MOFs) as safer, structurally reinforced energetics [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2013, 19(5): 1706-1711.
- [36] Sun Q, Liu Y, Li X, et al. Alkali metals-based energetic coordination polymers as promising primary explosives: Crystal structures, energetic properties, and environmental impact [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2018, 24(53): 14213-14219.
- [37] Wurzenberger M H H, Norbert S, Stierstorfer J. Nitrogen-rich copper(II) bromate complexes: An exotic class of primary explosives [J]. *Inorganic Chemistry*, 2018, 57: 7940-7949.
- [38] Wang T W, Zhang Q, Deng H, et al. Evolution of oxidizing inorganic metal salts: Ultrafast laser initiation materials based on energetic cationic coordination polymers [J]. *ACS Applied*

- Materials & Interfaces*. 2019, 11(44): 41523–41530.
- [39] Xu J G, Lin S J, Li X Z, et al. Energetic azide-based coordination polymers: Sensitivity tuning through diverse structural motifs[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 390: 124587.
- [40] Pelletier V, Bhattacharyya S, Knoke I, et al. Copper azide confined inside templated carbon nanotubes[J]. *Advanced Functional Materials*, 2010, 20(18): 3168–3174.
- [41] Wang Q Y, Feng X, Wang S, et al. Metal-organic framework templated synthesis of copper azide as the primary explosive with low electrostatic sensitivity and excellent initiation ability [J]. *Advanced Materials*, 2016, 28: 5837–5843.
- [42] Xu R, Yan Z Z, Li Y, et al. Nanoscale Homogeneous Energetic Copper Azides@Porous Carbon Hybrid with Reduced Sensitivity and High Ignition Ability[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018 (10): 22545–22551.
- [43] Shen Y, Xu J B, Li N, et al. A micro-initiator realized by in-situ synthesis of three-dimensional porous copper azide and its ignition performance[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 326(15): 1116–1124.
- [44] Wang Q Y, Han J M, Zhang Y Y, et al. Fabrication of copper azide film through metal-organic framework for micro-initiator applications[J]. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2019, 8 (11): 8081–8088.
- [45] Yu C P, Zhang W C, Guo S Y, et al. A safe and efficient liquid-solid synthesis for copper azide films with excellent electrostatic stability[J]. *Nano Energy*, 2019, 66: 104135.
- [46] Wang Q Y, Zhang L, He W M, et al. High-performance primary explosives derived from copper thiolate cluster-assembled materials for micro-initiating device [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 389: 124455.
- [47] Qiao Z Q, Shen J P, Wang J, et al. Fast deflagration to detonation transition of energetic material based on a quasi-core/shell structured nanothermite composite [J]. *Composites Science & Technology*, 2015, 107: 113–119.
- [48] Comet M, Martin C, Klaumünzer M, et al. Energetic nanocomposites for detonation initiation in high explosives without primary explosives [J]. *Applied Physics Letters*, 2015, 107: 243108.
- [49] Wu C W, Sullivan K, Chowdhury S, et al. Encapsulation of perchlorate salts within metal oxides for application as nanoenergetic oxidizers [J]. *Advanced Functional Materials*, 2012, 22 (1): 78–85.
- [50] Prakash A, McCormick A V, Zachariah M R. Tuning the reactivity of energetic nanoparticles by creation of a core-shell nanostructure[J]. *Nano Letters*, 2005, 5 (7): 1357–1360.
- [51] Yi Z X, Ang Q, Li N R, et al. Sulfate-based nanothermite: A green substitute of primary explosive containing lead [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6: 8584–8590.
- [52] Wan Z Y, Arcani T M C, Li Y, et al. Facile production of  $\text{NaIO}_4$ -encapsulated nanoAl microsphere as green primary explosive and its thermodynamic research [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 360: 778–787.
- [53] Yi Z X, Cao Y Q, Yuan J W, et al. Functionalized carbon fibers assembly with  $\text{Al/Bi}_2\text{O}_3$ : A new strategy for high-reliability ignition [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 389: 124254.

## Recent Advances in Primary Explosives

PAN Peng-yang, WANG Ke-xin, YI Zhen-xin, ZHANG Lin, ZHU Shun-guan

(School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

**Abstract:** As the most commonly used primary explosives, lead azide and lead styphnate are widely used in military and civilian applications. However, they are harmful to the environment and human body. Therefore, the research of new green primary explosives is an important trend. This paper reviews the synthesis and performances of six new types of initiating agents, including tetrazole, furazan, fused-ring, coordination compound, copper azide, and nano-thermite. Among of these initiating agents: (1) tetrazoles have excellent detonation performance but low safety performance; (2) furazans have higher density and good oxygen balance; (3) fused ring compounds have high thermal stability, low sensitivity and good safety; (4) the sensitivity and energy can be tailored by changing the metal ions, ligands and anions; (5) copper azide has strong detonation ability while its electrostatic sensitivity is extremely high; (6) nano-thermite has the merits of high energy density, ease of synthesis, and environment friendly, but it is difficult to achieve rapid combustion to detonation. Except for copper azide and nano-thermite, the other four types of primary explosives have complex synthesis processes and low yields. Therefore, the decreasing of sensitivity and process feasibility should be emphasized with the consideration of detonation ability for the further research of primary explosives.

**Key words:** primary explosive; tetrazole; furazan; fused-ring; coordination compound; copper azide; nano-thermite

**CLC number:** TJ55; O64

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/CJEM2020264

(责编:姜梅)