

文章编号:1006-9941(2023)03-0266-11

# 绿色起爆药5-硝基四唑亚铜(DBX-1)研究进展

倪德彬,侯健,任炜,贾玉馨,张梦瑶,陈丽,于国强

(陕西应用物理化学研究所,陕西西安710060)

**摘要:** 5-硝基四唑亚铜(DBX-1)是一种不含有毒重金属的绿色起爆药,从发现至今一直备受关注,合适的发火感度、优异的起爆能力和输出能力、良好的相容性和耐温性能使DBX-1被认为是最有可能代替叠氮化铅(LA)的绿色起爆药。5-硝基四唑钠(5-NaNT)是制备DBX-1的原材料,本研究针对5-NaNT在合成过程中存在的问题,对DBX-1的研究进展进行了综述,详细介绍了DBX-1从实验室合成到百克量制备的发展历程和5-NaNT合成路径演变过程,指出DBX-1后续研究应以提高合成过程安全性、掌握工艺参数对晶体形貌的影响规律、调控发火感度以及完善性能评估体系等为重点,为工程化应用奠定技术基础。

**关键词:** 绿色起爆药;DBX-1;起爆能力;雷管;5-NaNT

**中图分类号:** TJ55; O64

**文献标志码:** A

**DOI:**10.11943/CJEM2022210

## 0 引言

起爆药是在外界微弱刺激作用下,能够快速实现燃烧转爆轰,起爆猛炸药的敏感含能材料<sup>[1]</sup>。叠氮化铅(LA)<sup>[2-3]</sup>与斯蒂芬酸铅(LTNR)<sup>[4-5]</sup>发明至今已近百年,是军用火工品中使用最多的起爆药。由于LA机械感度高、LTNR静电火花感度高,且含铅起爆药在生产、使用过程中对人员身体产生伤害,并会对环境产生污染,各国都在开发能够代替LA和LTNR的绿色起爆药<sup>[6]</sup>,主要包括三唑类<sup>[7]</sup>、四唑类<sup>[8-9]</sup>、四嗪类<sup>[10]</sup>、链状多氮配合物类<sup>[11]</sup>等。经过各国科学家多年努力,制备出了5-硝基四唑亚铜(DBX-1),其综合性能(发火感度、起爆能力、耐温性能等)与LA相当,被认为是最有可能代替LA的绿色起爆药。为此,本文对DBX-1的发展过程进行综述,重点介绍国内外学者针对DBX-1原材料5-硝基四唑钠(5-NaNT)合成过程中存在的安全、产率和效率等问题进行的研究工作,以及对DBX-1合成方法、制备工艺和性能验证等开展的研究工作,并且展望了DBX-1工程化应用的后续研究方向。

## 1 5-硝基四唑钠(5-NaNT)合成

1937年,Edmund等<sup>[12]</sup>首次报道了5-NaNT合成专利。该专利以5-氨基四唑为原料,依次经过重氮化反应、取代反应和水解反应,得到5-NaNT溶液,再对溶液进行浓缩结晶,最后得到固体5-NaNT固体。该合成方法存在2个问题,其一该方法在重氮化过程中会连续出现微爆炸现象,严重时损坏玻璃反应釜;其二该方法得到的5-硝基四唑酸式铜盐固体呈胶状,百克量反应的过滤时间超过6h,不利于批量生产。

1978年,Gilligan等<sup>[13]</sup>报道了一种较为安全制备5-NaNT的专利。该专利通过向5-氨基四唑溶液中加入少量硫酸铜,阻止反应过程生成敏感的爆炸性副产物偶氮四唑,提高了反应过程的安全性。通过优化反应过程使用的有机酸种类(硫酸、硝酸)、亚硝酸钠的投料量,显著降低了过滤时间,并且提高了5-硝基四唑酸式铜盐产率。在此后的很长时间内,5-NaNT的合成都使用该方法<sup>[14]</sup>。

2007年,Robert等<sup>[15]</sup>申请了采用微反应技术合成5-NaNT的专利。该专利中不使用硫酸铜作为偶氮四唑中间体的稳定剂,室温下直接将5-氨基四唑的硝酸溶液与亚硝酸钠溶液在微反应区进行反应,由于反应物处于流动状态,在线反应量小,重氮化反应过程中热

收稿日期:2022-08-17;修回日期:2022-11-19

网络出版日期:2023-03-16

作者简介:倪德彬(1987-),男,高级工程师,主要从事新型火工药剂研究。e-mail:nidebin@alumni.hust.edu.cn

引用本文:倪德彬,侯健,任炜,等.绿色起爆药5-硝基四唑亚铜(DBX-1)研究进展[J].含能材料,2023,31(3):266-276.

NI De-bin, HOU Jian, REN Wei, et al. Research Progress on Green Primary Explosive Copper(I) 5-Nitrotetrazolate (DBX-1)[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2023, 31(3):266-276.

量不易累积,提高了反应过程的安全性,微反应器的结构如图1所示。

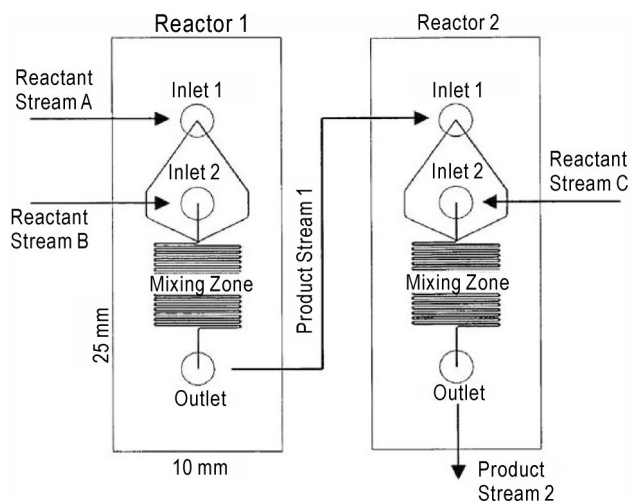


图1 微反应过程合成5-NaNT示意图<sup>[15]</sup>

Fig.1 The schematic diagram of micro reactor for synthesis of 5-NaNT<sup>[15]</sup>

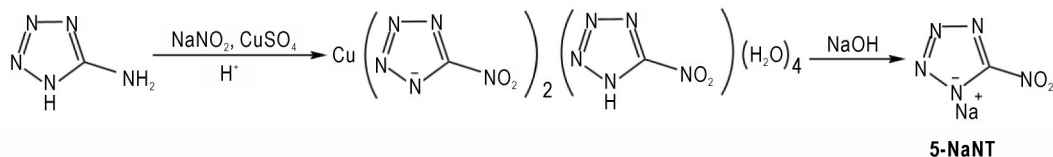
2009年,Klapotke等<sup>[16]</sup>详细报道了5-NaNT的合成过程。通过在重氮化反应过程中引入二价铜盐,生成5-硝基四唑酸式铜盐,然后将酸式铜盐过滤,滤饼转移至水中,在加热条件下使用氢氧化钠溶液将铜离子氧化成氧化铜,过滤除去氧化铜,获得5-NaNT溶液;溶液经过浓缩、冷却结晶后,获得固体5-NaNT,反应过程如Scheme 1所示。该合成方法的不足点在于需要手工处理敏感的5-硝基四唑酸式铜盐中间体,有一定的危险性;另外,5-NaNT在水中的溶解性很大,合成产率偏低,通过冷却结晶得到的5-NaNT固体中杂质(硝酸钠、亚硝酸钠、四唑、联四唑等)较多,会影响到DBX-1的晶体形貌和产率。

2013年,Klapötke等<sup>[17]</sup>针对传统法合成5-NaNT难以制备DBX-1的问题,对合成的5-NaNT进行纯化。采用LC(液相色谱法)、HPLC(高效液相色谱法)和

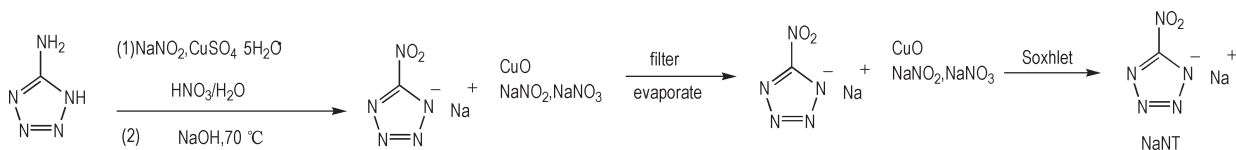
LC-MS(液相色谱-质谱联用法)分析了传统法合成的5-NaNT中杂质主要有3种物质:5-AT(5-氨基四唑)、1H-tetrazole(1H-四唑)和5,5'-bistertrazole(5,5'-联四唑),且5,5'-bistertrazole的含量仅为0.01%,而5-AT、1H-tetrazole的含量为4.06%和2.80%。为了减少与中间体的接触,提高合成的安全性,作者采用了新的合成方法。将5-氨基四唑、硝酸和少量的CuSO<sub>4</sub>溶液滴加到含有亚硝酸钠和硫酸铜的反应液中,温度控制在15~18℃。为了防止微爆炸情况的发生,控制滴加速率和反应温度是关键。反应液滴加完之后,加入稀硝酸,并升温至室温继续反应数小时;然后加入NaOH溶液,调节pH至8,加热至70℃,继续搅拌反应2h;过滤,滤液经减压蒸馏除去溶剂,将所得固体索式提取,蒸发提取液得到NaNT固体,再用丙酮重结晶,即可得到纯化的NaNT,合成路线如Scheme 2所示。采取索式提取技术,能够有效减少NaNT固体中存在的亚硝酸钠和硝酸钠盐,而丙酮重结晶能够提升产品的纯度,经过纯化后的5-NaNT中所含的杂质含量如表1所示。但是该方法涉及过滤、减压蒸馏、索式提取、重结晶等多个步骤,在实验室小批量合成中具有可行性,在百克量制备过程中很难实施。

2015年,Krawiec等<sup>[18]</sup>确认了5-NaNT合成过程所涉及到的中间体,并采用X-射线单晶衍射技术得出其晶体结构,如图2所示。结果表明该中间体的化学式为[H<sub>3</sub>O][C<sub>3</sub>CuN<sub>5</sub>O<sub>6</sub>]·3H<sub>2</sub>O,文中指出该中间体在干燥状态下发火感度较高,具有起爆药的特性,因此,在后期处理过程中需要格外小心。

2015年,为了提升5-NaNT溶液制备过程的安全性和效率,避免人工接触敏感的5-硝基四唑酸式铜盐中间体,David等<sup>[19]</sup>采用“一步法”精益合成过程制备5-NaNT溶液,制备流程如图3所示。研究中采用紫



Scheme 1 Synthesis routes of 5-NaNT<sup>[16]</sup>



Scheme 2 Improved synthesis of 5-NaNT<sup>[17]</sup>

外-可见吸收光谱(UV/Vis absorbance)定量测定溶液中的二价铜离子浓度, 高效液相色谱(HPLC)测定溶液中 5-NaNT 和杂质的含量, 使用含有内置过滤器的反应釜, 通过严格控制反应的 pH 值(pH=10), 直接由 5-AT 一步合成了 5-NaNT 溶液, 不仅避免了操作 5-硝基四唑酸式铜盐和固体 5-NaNT 的危险性, 而且提高

表 1 纯化前后 5-NaNT 中的杂质含量对比<sup>[17]</sup>

Table 1 Impurity comparison of 5-NaNT before and after purification<sup>[17]</sup>

component	raw NaNT solution / %	purified NaNT solution / %	copper impurity complex / %
5-AT	0.68	0.33	7.90
1H-tetrazole	0.47	0.18	10.62
5,5'-bistetrazole	0.01	ND	0.48
5-nitrotetrazole	15.60	11.24	53.27

Note: ND is not detected.

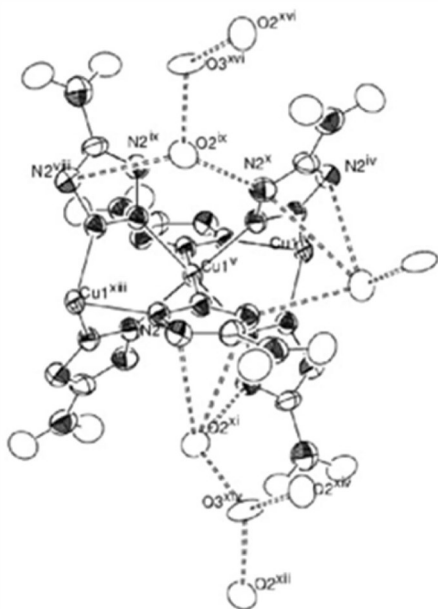


图 2  $[\text{H}_3\text{O}][\text{C}_3\text{CuN}_{15}\text{O}_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  的单晶结构图<sup>[18]</sup>

Fig. 2 The single crystal structure of  $[\text{H}_3\text{O}][\text{C}_3\text{CuN}_{15}\text{O}_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ <sup>[18]</sup>

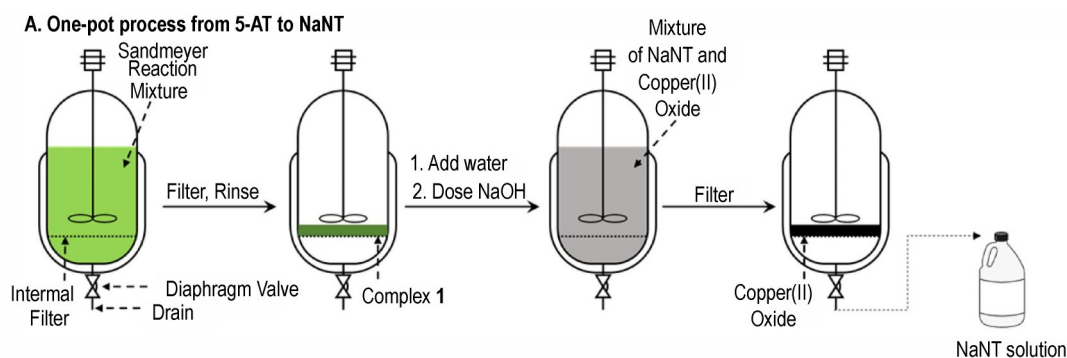


图 3 精益合成 5-NaNT 溶液示意图<sup>[19]</sup>

Fig. 3 Lean process to 5-NaNT solution<sup>[19]</sup>

了合成 DBX-1 的效率, 为 DBX-1 的连续批量化合成奠定了基础。

2017 年, Bragg 等<sup>[20]</sup>发表了采用流动法合成 5-NaNT 的专利。该专利详细介绍了流动法制备 5-NaNT 溶液的装置结构(图 4)与合成工艺参数, 反应 pH 值在 4~5 之间, 反应温度为室温, 采用双通道加料方式将 5-AT 的酸溶液和亚硝酸钠溶液加入到微通道反应器中, 经过反应后即可得到 5-NaNT 溶液, 产率可达到 60%, 合成效率至少可达到  $100 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1}$ , 此研究从安全和效率方面为批量化合成提供了技术支撑。

2020 年, 为了简化 5-NaNT 合成过程, Smith 等<sup>[21]</sup>报道了一种使用氧化剂合成 5-NaNT 溶液的方法(Scheme 3)。该方法使用过氧化钾为氧化剂, 二甲基亚砜(DMSO)为溶剂, 以 18-冠-6 为相转移催化剂, 在室温状态下将 5-AT 直接氧化成为 5-硝基四唑钾, 再经过钠离子交换树脂得到 5-NaNT 溶液。该溶液不需要进行纯化, 即可用于 DBX-1 的合成。

该方法虽然是在室温条件下进行, 且使用 HPLC 测量溶液中的 5-NaNT 含量达到 48%~53%, 然而仍然存在许多问题需要解决: (1) 过氧化钾属于强氧化剂, 极易吸潮, 化学性能不稳定, 给合成过程引入新的危险点; (2) 氧化过程中使用高沸点有机溶剂 DMSO, 后续需要使用萃取工序去除, 增加了后处理的工作量和操作难度; (3) 该方法制备过程比较耗时, 难以实现自动化。

2021 年, Muir 等<sup>[22]</sup>报道了使用催化剂连续合成 5-NaNT(图 5), 研究以磺酸树脂为催化剂, 在室温状态下, 采用连续加料、连续出料的方式, 提高了 5-NaNT 合成的效率。同时催化剂的引入使得反应速率更快, 使用 HPLC 测定了溶液中 5-NaNT 含量超过 90%, 并探索了催化剂对重氮化过程反应机理的影响, 如图 5。

文献[22]报道了使用 1 L 连续反应釜实现百克量 5-NaNT 的合成,但未明确 5-NaNT 溶液的后处理过程和工艺。从实验过程分析来看,合成开始时亚硝酸钠

的投料量是理论量的 3 倍,反应结束后反应液中残留的大量亚硝酸钠会直接影响 DBX-1 的合成。该反应过程与传统法制备 5-NaNT 不同,在合成过程省去了 5-硝基四唑钠酸式铜盐的生成和水解反应 2 个步骤,避免了两次过滤工序,极大地减少了后处理工作。然而,该方法获得的反应液并不能直接使用,必须解决溶液中剩余的亚硝酸钠问题,才有可能用于 DBX-1 的合成。

2022 年, Zuckerman 等<sup>[23]</sup>报道了一种新的 5-NaNT 合成方法。该方法使用过氧化钛和双氧水为催化剂,直接将 5-AT 氧化成 5-NaNT 溶液,产率达到了 50%~65%。获得的 5-NaNT 溶液可以直接用于合成 DBX-1,形貌如图 6 所示。虽然该方法能够避免敏感中间体的处理,提高制备过程的安全性,但是合成过程极为耗时,一次合成耗时超过 72 h,后处理过程极为繁琐。

通过 5-NaNT 的合成技术发展过程来看,采用微流合成技术代替釜式合成可以解决合成过程存在的微爆炸问题,提高了合成过程的安全性。采用内置过滤器反应釜,减少合成过程过滤 5-硝基四唑酸式铜盐中

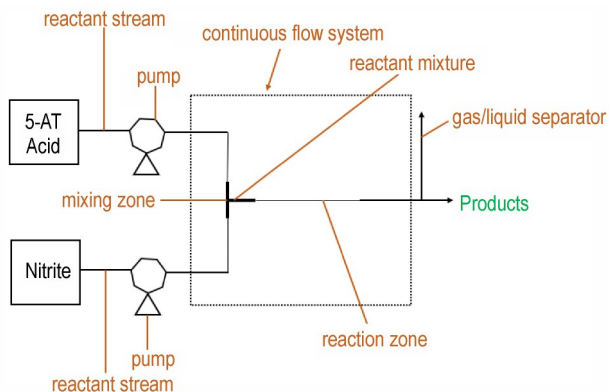
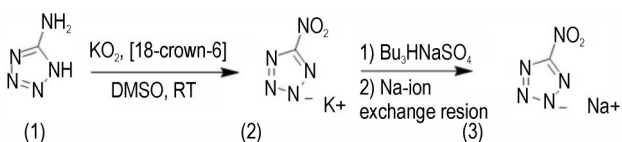


图 4 连续流动法制备 5-NaNT 装置示意图<sup>[20]</sup>

Fig.4 A continuous flow system for preparation of 5-NaNT solution<sup>[20]</sup>



Scheme 3 Oxidation of 5-amino-1H-tetrazole to 5-NaNT<sup>[21]</sup>

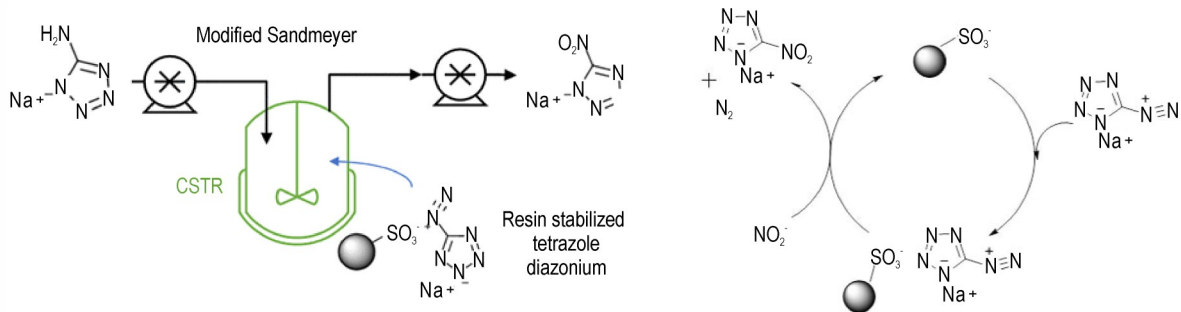


图 5 催化剂法连续合成 5-NaNT 溶液<sup>[22]</sup>

Fig.5 Continuous synthesis of 5-NaNT solution by catalyst method<sup>[22]</sup>

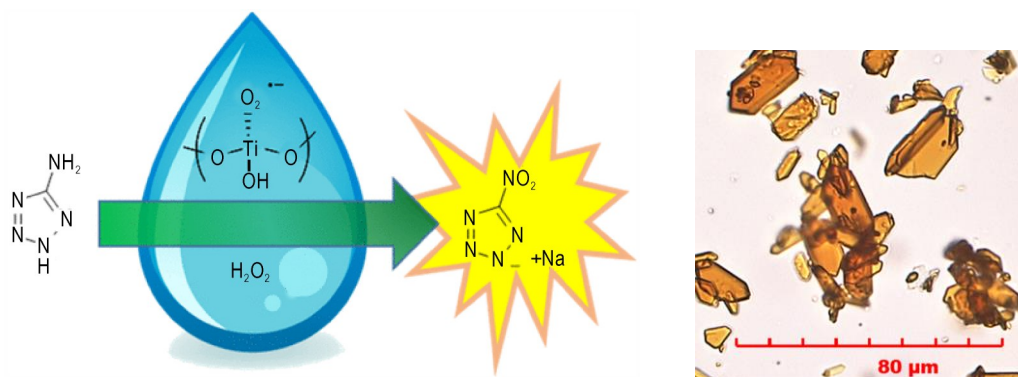


图 6 使用过氧化钛体系合成 5-NaNT 的工艺路线和 DBX-1 形貌图<sup>[23]</sup>

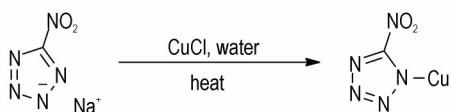
Fig.6 Process route of synthesizing 5-NaNT using titanium peroxide system and the morphology of DBX-1<sup>[23]</sup>

间体,不仅提升了安全性,也提高了效率。通过使用磺酸树脂、过氧化钛等催化剂,改变重氮化反应历程,对

## 2 DBX-1的制备与性能研究

2008年, Fronabarger等<sup>[24]</sup>在专利中首次报道了DBX-1的合成方法。该专利以5-硝基四唑钠盐、氯化亚铜为原料,水或DMSO为溶剂,盐酸为催化剂,反应温度在80~130℃之间,氯化亚铜(CuCl)和5-硝基四唑钠的摩尔比在1:1~1:1.2间最优,当以水为反应溶剂时,5-硝基四唑钠的浓度在0.3 M时最佳,以该反应条件可以获得DBX-1起爆药。

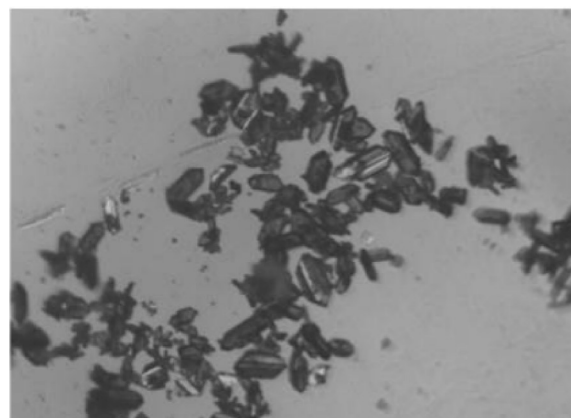
2009年,蒲彦利等<sup>[25]</sup>以氯化亚铜、5-硝基四唑钠为原料,以去离子水为溶剂,通过将5-硝基四唑钠溶液滴加到氯化亚铜溶液中,在90℃条件下,反应1 h后,经过滤洗涤、干燥后得到DBX-1,产率达到了81%,反应过程如Scheme 4所示。通过对成品药剂进行性能测试分析,DBX-1的起始分解温度291℃,分解峰值为324℃,热稳定性好,撞击感度较BNCP(高氯酸·四氨·双(5-硝基四唑)合钴(III))钝感,火焰感度比BNCP敏感,比LA钝感。



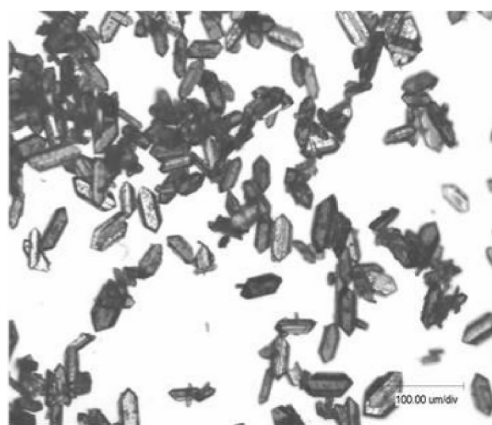
**Scheme 4** The synthesis routes of DBX-1 with CuCl<sup>[25]</sup>

2010年,蒲彦利等<sup>[26]</sup>通过单因素实验对DBX-1合成工艺进行优化,主要研究了加料顺序、反应温度、反应时间、溶液浓度等因素对反应过程、产率、产物纯度及晶形的影响。结果表明最佳制备工艺条件是以质量浓度为5%的5-硝基四唑钠溶液为底液(晶体形貌如图7),匀速滴加氯化亚铜溶液,反应温度95~100℃,反应时间为0.5~1 h;此条件下制备的DBX-1产率和纯度均较高,流散性较好。该研究详细测定了DBX-1各项性能:真密度为2.27 g·cm<sup>-3</sup>,堆积密度为0.7 g·cm<sup>-3</sup>;平均粒径为28 μm;在30℃条件下吸湿120 h,吸湿增重百分数为0.07%,且在96 h达到吸湿增重平衡,吸湿性比LA好;在75℃下,48 h加热质量损失百分数仅为0.04%,试验过程中未发现爆炸;5 s延滞期爆发点为351℃,比LA高;耐高温性能优异,在温度200℃,加热时间140 min时,产气量仅为0.70 mL·g<sup>-1</sup>;静电感度钝感(在0.12~1.5 mm范围内调整电极间隙,在40~160 kΩ范围内调整串联电阻值,分别选择

提升5-NaNT的产率有很大帮助,为采用5-NaNT溶液合成DBX-1奠定了基础。



**a.** CuCl solution is the bottom solution



**b.** 5-NaNT solution is the bottom solution

**图7** 加料顺序对DBX-1晶体形貌的影响<sup>[26]</sup>

**Fig. 7** Effect of charging sequence on the morphology of DBX-1<sup>[26]</sup>

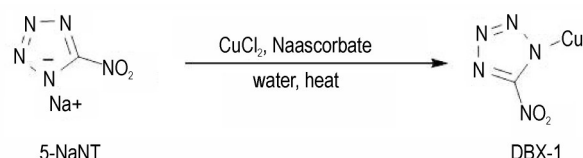
0.01、0.47、0.1 μF和0.22 μF的电容器,充电电压至7.0 kV(5.39 J),继续试验,仍未见发火现象);爆热为3874 J·g<sup>-1</sup>,比容为454 mL·g<sup>-1</sup>,爆热和比容均比LA高;极限起爆药量为20 mg(炸药为黑索金);相容性良好,与不锈钢、45#钢、铝等火工品材料相容。

从上述DBX-1合成方法中可以看到,如果以CuCl溶液为底液,滴加5-NaNT溶液时,得到的晶体形貌一致性差(图7),并且在加热条件下,一价铜离子容易被氧化成二价铜离子,不仅使得溶液颜色变绿,且更容易生成Cu(NT)<sub>2</sub>杂质;通过改变加料顺序,以5-NaNT溶液为底液,向反应中滴加CuCl溶液,虽然能够有效提升晶体形貌的一致性,但是CuCl在水中的溶解性很差,配置的溶液处于悬浮状态,滴加速率无法准确控制,不能适应百克量级制备远程控制与自动化的需

求。另外,由于CuCl在干燥的状态下容易被氧化,增加了原材料的处理难度,需要对购买的CuCl进行二次处理,以除去因氧化生成的CuCl<sub>2</sub>。所以,该合成工艺在后续研究过程中被逐渐淘汰。

2011年,Fronabarger等<sup>[27]</sup>报道了DBX-1新合成方法。该方法以固体5-NaNT和氯化铜(CuCl<sub>2</sub>)为原料,以抗坏血酸钠为还原剂合成DBX-1,经化合、过滤、水洗、干燥,得到DBX-1,产率为80%。研究者系统研究了DBX-1的综合性能,并与RD1333进行了对比。结果表明,DBX-1在热性能、吸湿性、相容性、发火感度上

与RD1333相当。在桥丝起爆能力方面:DBX-1的全发火电流和发火电压均低于RD1333,详见表2;在104477-202雷管中性能试验中可以看到,DBX-1的作用时间比DLA更快,输出能力更强(见表3)。



**Scheme 5** The synthesis routes of DBX-1 using CuCl<sub>2</sub> and sodium ascorbate<sup>[27]</sup>

**表2** DBX-1与RD1333桥丝起爆能力对比<sup>[27]</sup>

**Table 2** Comparison of DBX-1 and RD1333 hot wire initiation ability<sup>[27]</sup>

material	bridge / mm	constant current			capacitor discharge	
		mean / mA	all-fire 99.9% / mA	no-fire 0.1% / mA	mean / volts, mF	stored energy / mJ
DBX-1	0.0254	252±17	304	201	77.62±0.00, 1.0	3.01
DBX-1	0.0127	106±5	121	92	122.89±1.05, 0.1	0.76
RD1333	0.0254	299±9	326	272	79.99±1.04, 1.0	3.20
RD1333	0.0127	132±8	157	108	143.55±1.25, 0.1	1.03

**表3** DBX-1与RD1333作为过渡层在104477-202雷管中性能对比<sup>[27]</sup>

**Table 3** Performance comparison of DBX-1 and DLA as transition layer in 104477-202 detonators<sup>[27]</sup>

samples	temperature / °C	I / A	fuction time (DLA) / s	fuction time (DBX-1) / s	dent (DLA) / mm	dent (DBX-1) / mm
1-10	ambient	3.9	3.71±0.58	3.68±0.33	0.358	0.378
11-20	93.3	4.0	3.24±0.32	3.17±0.50	0.340	0.351
21-30	-53.9	3.8	4.44±0.59	4.14±0.51	0.345	0.356

Note: *I* is electric current.

2013年,Tappan等<sup>[28]</sup>利用高速扫描摄影机研究了DBX-1在亚毫米直径下的反应特性,使用1064 nm激光器点燃DBX-1。结果显示,DBX-1经历了I型燃烧转爆轰过程,在(1.6±0.1) g·cm<sup>-3</sup>密度条件下,DBX-1爆轰临界直径小于0.1 mm。DBX-1燃烧转爆轰过程如图8所示。

2014年,Klapoke教授和Mehta教授<sup>[29]</sup>共同发表了关于无铅起爆药发展评论,认为DBX-1是目前为止最有可能代替氮化铅的环保起爆药。

2016年,Mehta等<sup>[30]</sup>使用内置过滤器反应釜直接合成5-NaNT溶液,制备装置如图9所示。使用该溶液直接合成DBX-1,避免了人工过滤过程中处理5-硝基四唑酸式铜盐带来的安全隐患,提高了研制过程的安全性。

2017年,Mehta等<sup>[31]</sup>探索了研磨后DBX-1在M100电雷管中代替斯蒂芬酸铅和氮化铅的可行性,M100电雷管的结构如图10所示。结果表明,在不改

变雷管结构的前提下,使用研磨后的小粒度DBX-1作为始发装药代替斯蒂芬酸铅,雷管作用时间减少;使用未经研磨的DBX-1作为中间装药代替叠氮化铅,雷管输出凹痕较叠氮化铅更深。同时在实验过程中发现,DBX-1存在堆积密度小和流散性较差的问题,不利于雷管装药。

2017年,Puszynski等<sup>[32]</sup>为了改善DBX-1的流散性,提高其安全性和装填性能,选用聚乙烯吡啶酮(PVP)、聚乙烯醇丁醛(PVB)和乙基纤维素(EthocelTM)三种材料对DBX-1进行包覆,如图11所示。结果显示,使用PVP和PVB作为添加剂时,DBX-1的流散性比EthocelTM好,且不影响M55针刺雷管的性能(表4);使用包覆剂能够提高DBX-1的静电感和耐压性。该研究为DBX-1的工程化应用奠定了良好的基础。

2020年,Li等<sup>[33]</sup>通过设计L<sub>9</sub>(3<sup>4</sup>)正交试验对DBX-1合成工艺参数进行优化,得出最佳合成工艺为:反应温

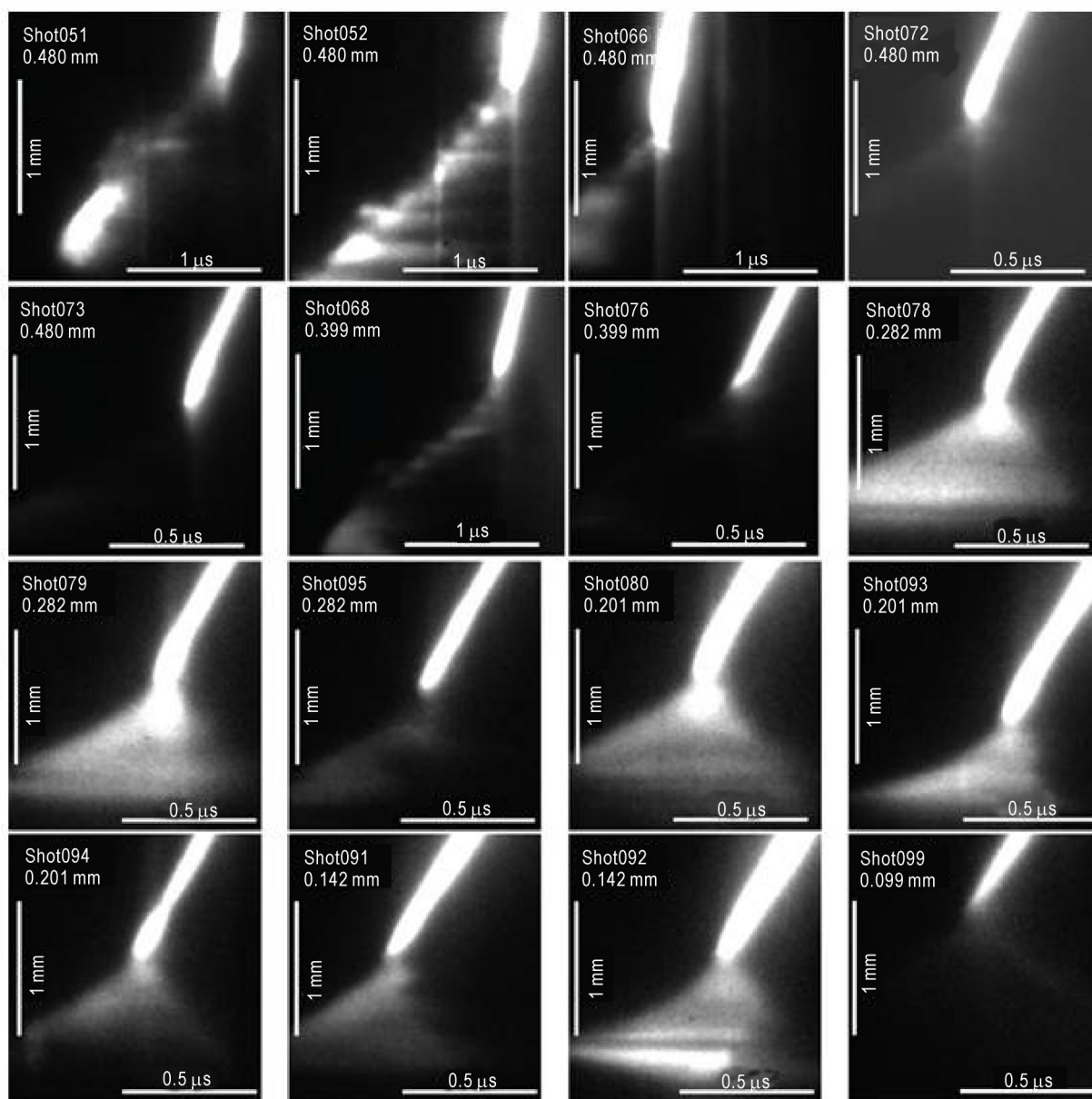


图8 DBX-1 燃烧转爆轰过程图<sup>[28]</sup>

Fig.8 Images of DBX-1 combustion to detonation process<sup>[28]</sup>

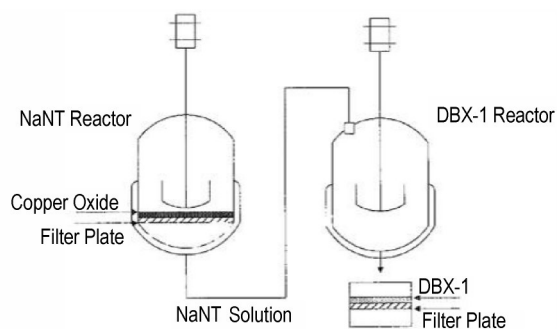


图9 采用内置过滤器反应釜合成5-NaNT溶液用于DBX-1制备示意图<sup>[30]</sup>

Fig.9 Schematic diagram of 5-NaNT solution synthesized by reactor with built-in filter for preparation of DBX-1<sup>[30]</sup>

度 100 °C, 反应时间 30 min, 5-NaNT 质量分数为 0.075%, 5-NaNT 与 CuCl 的摩尔比为 1:1.15 时, 产率可达 72.2%。用 Kissinger 和 Ozawa 方法计算的 DBX-1 分解活化能分别为 178.6 kJ·mol<sup>-1</sup> 和 179.0 kJ·mol<sup>-1</sup> (图 12)。此外, DBX-1 的撞击感度、摩擦感度和静电火花感度分别为 51 mJ、0.4 N 和 7.3 mJ, 与 LA 感度相当。通过对已有文献进行分析, 使用氯化亚铜进行 DBX-1 的合成, 并不是目前主要的合成工艺。

2020 年, Richard 等<sup>[34]</sup> 报道了电化学法合成 DBX-1 专利, 反应过程如图 13 所示, 主要有 2 种合成方法。第一种方法, 通过将溶液中 Cu<sup>2+</sup> 离子还原成

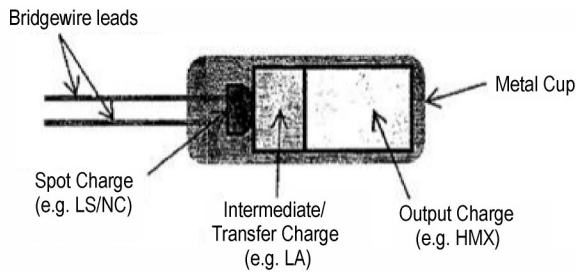


图 10 M100 电雷管外观示意图

Fig.10 The structure of M100 electric detonator

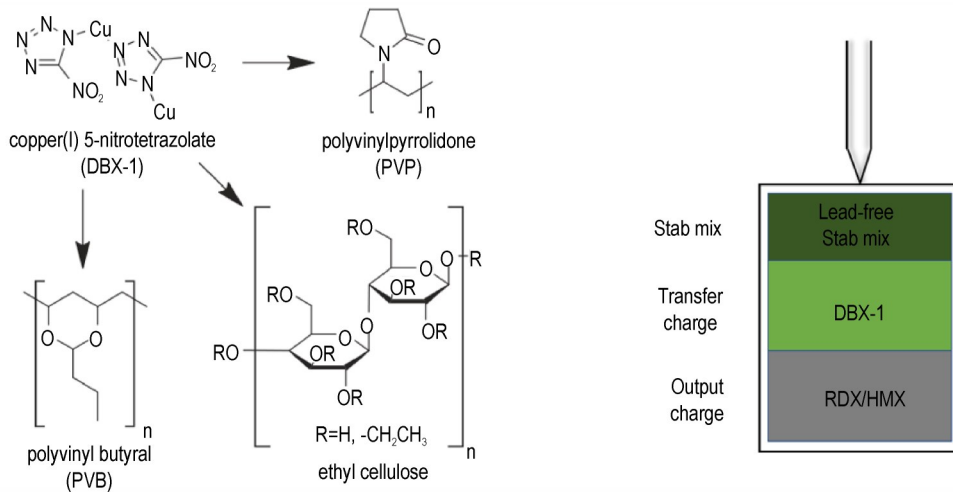


图 11 包覆材料化学结构与 M55 雷管结构示意图<sup>[32]</sup>

Fig.11 Chemical structures of selected coating candidates and the diagram of a green M55 stab detonator<sup>[32]</sup>

表 4 DBX-1 在 M55 雷管中的性能参数

Table 4 Performance parameters of DBX-1 in M55 detonator

	uncoated DBX-1 (control)	PVP (1%)	ethocel S10 (1%)	ethocel S50 (1%)	PVB (1%)	PVB (0.5%)
success rate	100% (10)	94% (31)	71% (7)	86% (7)	100% (7)	100% (10)
dent depth / in	0.0154	0.0157	0.0125	0.0160	0.0170	0.0142
IS / in	0/10 at 2"	reacted at 2"	reacted at 2"	reacted at 2"	0/10 at 2"	0/10 at 2"
FS / N	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
ESD / mJ	9	no test	no test	no test	16	12

Note: IS is impact sensitivity.

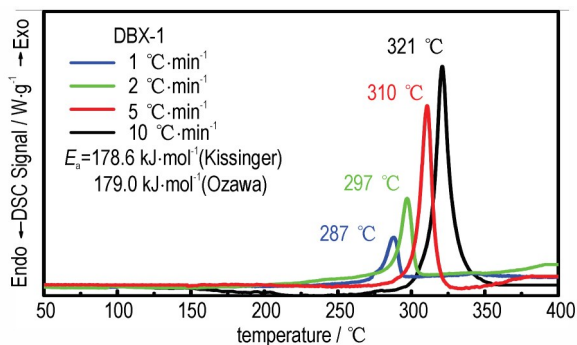


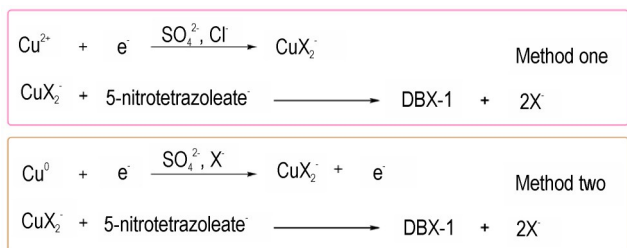
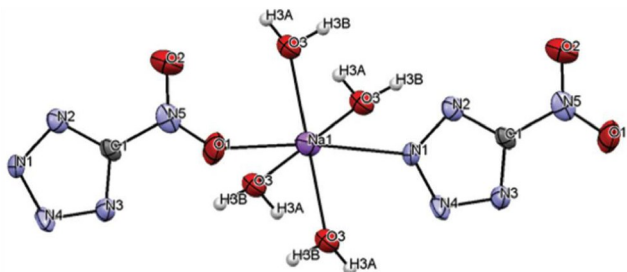
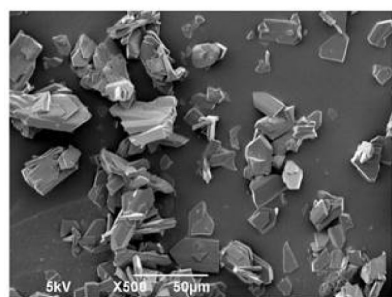
图 12 不同升温速率下 DBX-1 的 DSC 曲线

Fig.12 DSC curves of DBX-1 at different heating rates

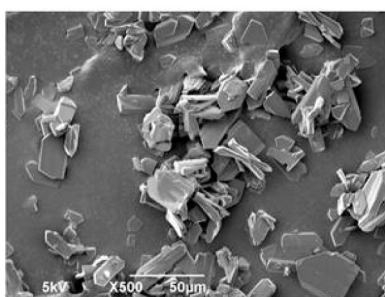
Cu<sup>+</sup> 再与 5-硝基四唑反应, 获得 DBX-1; 第二种方法, 通过将 Cu<sup>0</sup> 氧化成 Cu<sup>+</sup>, 再与 5-硝基四唑反应, 最终获得 DBX-1。值得注意的是, 电化学合成的 DBX-1 中有一定碳组分, 其质量分数不超过 7%。

2020 年, Bradley 等<sup>[35]</sup> 采用 5-硝基四唑钠为原料, 与氯化铜和抗坏血酸钠反应, 详细研究了反应过程中原料纯度、物料浓度、反应温度、晶种等因素对反应产物的影响。结果发现, 使用含有四个结晶水的 5-硝基四唑钠为原料和没有晶种的情况, 容易得到混合配体络合物 Cu<sub>3</sub>Cl(N<sub>4</sub>C-NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (单晶结构如图 14 所示)。

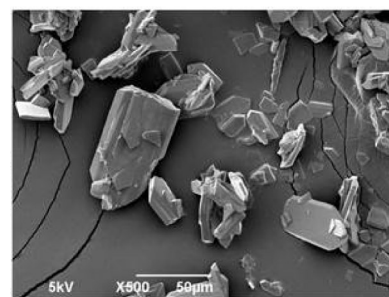


图 13 电化学方法合成 DBX-1 示意图<sup>[34]</sup>Fig. 13 Synthesis routes of DBX-1 with electrochemistry methods<sup>[34]</sup>图 14  $\text{Cu}_3\text{Cl}(\text{N}_4\text{C-NO}_2)_2$  单晶结构Fig. 14 Single crystal structure of  $\text{Cu}_3\text{Cl}(\text{N}_4\text{C-NO}_2)_2$ 

a. Baseline DBX-1



b. Run 21: 70% fill, 100 G



c. Run 23: 90% fill, 100 G

图 15 DBX-1 经过共振声混合前后的 SEM 图<sup>[36]</sup>Fig. 15 SEM images of DBX-1 before and after resonance sound mixing<sup>[36]</sup>

在合成方面, DBX-1 化合工艺(加料顺序、反应温度、反应时间、溶液浓度等)对产率、晶体形貌影响显著, 后续仍然需要系统深入研究; 在性能方面, 电雷管、针刺雷管的验证表明 DBX-1 是 LA 理想的代替物, 但是 DBX-1 的流散性和堆积密度等性能与 LA 有一定差距, 影响装药过程的安全性, 这也需要对化合工艺、后处理方法进行优化研究。

### 3 结论与展望

综上所述, DBX-1 作为绿色起爆药的典型代表, 经过多年研究发展, 在合成方法、工艺优化、性能测试等方面取得很多成果。经过在针刺雷管、电雷管等火工品中的性能测试与验证, DBX-1 在起爆能力、发火

该化合物具有与 DBX-1 相近的爆炸性能。

2021 年, Beckel 等<sup>[36]</sup>采用共振声技术混合 DBX-1 起爆药, 研究了 DBX-1 装药量、体积率、液体含量以及重力加速度等因素对 DBX-1 混合过程安全性的影响。结果表明, 在实验条件下 DBX-1 不发生反应, 即使是干燥的 DBX-1 在最大重力加速度(100 G)条件下依然能够稳定存在。采用扫描电镜(SEM)表征了混合前后 DBX-1 微观结构变化情况, 如图 15 所示。

2022 年, Prahan 等<sup>[37]</sup>发表了 DBX-1 合成专利。主要合成步骤包括: (1) 以 5-氨基四唑为原料进行重氮化反应、取代反应; (2) 将反应液加热至接近沸腾, 使取代反应能够进行完全; (3) 使用氢氧化钠溶液将反应液调节至碱性, 进行水解反应; (4) 过滤得到 5-NaNT 溶液; (5) 向反应液中加入氯化亚铜, 反应得到 DBX-1。该专利在反应过程中避免了 5-硝基四唑酸式铜盐的过滤, 提高了制备过程的安全性, 对后续进行批量化研制具有指导意义。

感度、作用时间等方面展示出优异的性能, 在不改变雷管结构的前提下, DBX-1 是 LA 和 LTNR 理想代替品。

国内外在 DBX-1 的合成方法、工艺探索、性能测试等方面已经进行了深入研究, 但是在工程化应用前仍有以下四方面问题需要解决:

(1) 5-NaNT 安全高效合成工艺。无论是传统釜式反应还是先进的微流控反应技术, 目前仅停留在实验室阶段, 如何同时解决大批量合成的效率和安全性问题, 是 DBX-1 工程化应用首先需要解决的问题, 前文综述的采用内置过滤器反应釜合成 5-NaNT 溶液, 具备大批量制备能力, 该方法不仅避免了过滤过程中的安全性问题, 同时提升了合成效率。

(2) DBX-1 合成工艺优化。目前合成 DBX-1 主要有 2 种方法: 一种是用氯化亚铜直接与 5-NaNT 反应

获得,该方法中氯化亚铜的溶解性和易氧化性会影响DBX-1产率和晶体形貌;一种方法是使用还原剂将二价铜离子还原成一价铜离子后,与5-NaNT反应获得DBX-1。后者是目前DBX-1的主要合成方法,也是最有可能进行工程化放大的方法,需要深入研究反应过程,优化合成工艺参数,掌握反应条件变化对DBX-1形貌、粒度以及产率的影响规律。

(3)DBX-1发火感度调控。从已经掌握数据来看,DBX-1发火感度与LA基本相当,摩擦感度略高于LA,为了提高生产使用过程的安全性,需要对DBX-1进行降感处理。

(4)DBX-1性能验证与评估。虽然已有文献将DBX-1应用在雷管、点火器等火工品中并进行测试,但是这些结果对于DBX-1的工程化应用略显单薄,仍需要大量的实验数据验证DBX-1在复杂环境下做功的可靠性。

#### 参考文献:

- [1] 劳允亮, 盛涤伦. 火工药剂学[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 2011.  
LAO Yun-liang, SHENG Di-lun. The science of initiating explosive and relative composition[M]. Beijing: Beijing Institute of Technology Press, 2011.
- [2] 徐纪虎, 张真, 戚会朵, 等. 非固定圆形叠氮化铅雷管起爆药制备方法研究[J]. 煤矿爆破, 2018(1): 17-18.  
XU Ji-hu, ZHANG Zhen, XIAN Hui-duo, et al. Research on the detonator initiating explosive preparation method of the non-fixed round lead azide[J]. *Coal Mine Blasting*, 2018(1): 17-18.
- [3] 何爱军, 严楠, 羧甲基纤维素叠氮化铅微装药压力与密度关系试验研究[J]. 含能材料, 2010, 18(2): 200-204.  
HE Ai-jun, YAN Nan. Experimental study on relationship between pressure and density of CMC-Pb(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub> micro-charges[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2010, 18(2): 200-204.
- [4] BIEGANSKA J. The effect of the reaction pH on properties of lead(II) azide[J]. *Materials*, 2021, 14(11):2818.
- [5] 徐栋, 朱雅红, 王培勇, 等. 斯蒂芬酸铅的微纳化及性能研究[J]. 火工品, 2020(1): 34-37.  
XU Dong, ZHU Ya-hong, WANG Pei-yong, et al. Study on micro-nano refinement and performance of LTNR[J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 2020(1): 34-37.
- [6] KOCH E C. Chemistry of high-energy materials[J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 2011, 36(2): 187.
- [7] WANG T, 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.
- [8] WURZENBERGER M H, BRAUN V, LOMMEL M, et al. Closing the gap: Synthesis of three isomeric N, N-ditrazolymethane ligands and their coordination proficiency in adaptable laser responsive copper(II) and sensitive silver(1) complexes[J]. *Inorganic Chemistry*, 2020, 59(15)10938-10952.
- [9] WURZENBERGER M H, GRUHNE M S, LOMMEL M, et al. 1-amino-5-methyltetrazole in energetic 3d transition metal complexes-ligand design for future primary explosives[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2021, 46(2):207-213.
- [10] MYERS T W, BROWN K E, CHAVEZ D E, et al. Laser initiation of Fe(II) complexes of 4-nitro-pyrazolyl substituted tetrazine ligands[J]. *Inorganic Chemistry*, 2017, 56(4): 2297-2303.
- [11] SZIMHARDT N, STIERSTORFER J. Methylsemicarbazide as a ligand in late 3d transition metal complexes[J]. *Chemistry - A European Journal*, 2018, 24(11): 2687-2698.
- [12] EDMUND V H, COLOGNE D. C-Nitrotetrazole Compounds: US, 2066954[P]. 1937.
- [13] GILLIGAN W H, KAMLET M J. Method of preparing the acid copper salt of 5-nitrotetrazole: US, 4093623[P]. 1978.
- [14] CARLO G. Substituent effects on the Sandmeyer reaction. Quantitative evidence for rate-determining electron transfer[J]. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions*, 1984, 2:897-903.
- [15] ROBERT N R, MICHAEL D W, JOHN W F. Process for preparing substituted tetrazoles from aminotetrazole: US, 007253288[P]. 2007.
- [16] KLAPÖTKE T M, CARLES M S, JAN M W. Alkaline earth metal salts of 5-nitro-2H-tetrazole: Prospective candidates for environmentally friendly energetic applications [J]. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2009(6): 769-776.
- [17] 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]. *Ztschrift Fr Anorganische Und Allgemne Chemie*, 2013, 639(5): 681-688.
- [18] KRAWIEC M, ANDERSON S R, PASCAL Dubé, et al. Hydro-nium copper (II)-tris (5-nitrotetrazolate) trihydrate-a primary explosive[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2015, 40(4): 457-459.
- [19] DAVID D F, SHANNON L, MATTHEW J, et al. Development of a lean process to the lead-free primary explosive DBX-1[J]. *Organic Process Research & Development*, 2015, 19:673-680.
- [20] BRAGG J G, PATTISON J B, FRONABARGER J W, et al. Facile method for preparation of sodium 5-nitrotetrazole using a flow system: US, 9178791[P]. 2017.
- [21] SMITH D M, MANSHIP T D, PIERCEY D G. Synthesis of 5-nitrotetrazolates by the direct oxidation of 5-aminotetrazole in a single-pot synthesis without isolation of explosive intermediates [J]. *Chem Plus Chem*, 2020, 85: 2039-2043.
- [22] MUIR R H, BRAGG J, PEARSALL A, et al. Development of a safe continuous process to sodium nitrotetrazolate via solid phase "catch and release"[J]. *Organic Process Research & Development*, 2021, 25(8): 1882-1888.
- [23] ZUCKERMAN J E, MANSHIP T D, SMITH D M, et al. Synthesis of 5-nitrotetrazolate via the aqueous oxidation of 5-aminotetrazole [J]. *Organic Process Research & Development*, 2022, 26: 1360-1364.
- [24] FRONABARGER J W, WILLIAMS M D, SANBORN W B, et al. Lead free primary explosive composition and method of preparation: Word Patent, 2008048351[P]. 2008.

- [25] 蒲彦利, 盛涤伦, 朱雅红, 等. 5-硝基四唑亚铜的合成与表征[J]. 火工品, 2009(5):3.  
PU Yan-li, SHENG Di-lun, ZHU Ya-hong, et al. Synthesis and characterization of copper(I) nitrotetrazole[J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 2009(5): 3.
- [26] 蒲彦利, 盛涤伦, 朱雅红, 等. 新型起爆药 5-硝基四唑亚铜工艺优化及性能研究[J]. 含能材料, 2010, 18(6): 654-659.  
PU Yan-li, SHENG Di-lun, ZHU Ya-hong, et al. Synthesis process and property of new primary explosive copper(I) nitrotetrazolate[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2010, 18(6): 654-659.
- [27] FRONABARGER J W, WILLIAMS M D, SANBORN W B, et al. DBX-1: A lead free replacement for lead azide[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2011, 36(6): 541-550.
- [28] TAPPAN A S, BALL J P, MILLER J C. DBX-1: (copper(I)-5-nitrotetrazolate) reactions at sub-millimeter diameters [R]. SAND2013-4254C: 2013.
- [29] KLAPÖTKE T M, MEHTA N. Lead-free primary explosives[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2014, 39: 7-8.
- [30] MEHTA N, OYLER K, CHENG G, et al. Synthesis of copper (I) 5-nitrotetrazolate: US, 9440934[P]. 2016.
- [31] MEHTA N, CHENG G, YEE K, et al. Electric detonator with milled and unmilled DBX-1: US, 009752857B1[P]. 2017.
- [32] PUSZYNSKI J A, MEHTA N, OYLER K D, et al. Improved safety and loadability of coated DBX-1[J]. *Journal of Energetic Materials*. 2017, 35(2): 233-238.
- [33] LI W H, TSENG K C, YANG T M, et al. Optimization of synthesis parameters and characterization of green primary explosive copper(I) 5-nitrotetrazolate (DBX-1)[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2020, 45: 1831-1840.
- [34] RICHARD K, SOUTHWICK M A. DBX-1, Method of manufacture and devices including the DBX-1: US, 0354842 [P]. 2020.
- [35] BRADLEY W, HAYLEIGH J L, INIGO J V, et al. Synthesis and characterization of the mixed-ligand coordination polymer  $\text{Cu}_3\text{Cl}(\text{N}_3\text{C-NO}_2)_2$ [J]. *Dalton Transactions*, 2020, 49: 14975-14984.
- [36] BECKEL E, KARL O, MEHTA N, et al. Primary explosive processing in the resonant acoustic mixer[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2021, 46: 697-704.
- [37] PRAHAN B S, SINGH S V, MEHTA N H. Synthesis of tetrazolate salts: US, 0177493[P]. 2022.

## Research Progress on Green Primary Explosive Copper( I ) 5-Nitrotetrazolate ( DBX-1)

NI De-bin, HOU Jian, REN Wei, JIA Yu-xin, ZHANG Meng-yao, CHEN Li, YU Guo-qiang

(Shanxi Applied Physics and Chemistry Research Institute, Xi'an 710061, China)

**Abstract:** Copper( I ) 5-Nitrotetrazolate (DBX-1) is a green primary explosive without toxic heavy metal, which has been always attracted much attention since its discovery. DBX-1 is considered to be the most likely to replace lead azide (LA) as a result of its suitable ignition sensitivity, excellent detonation ability and output ability, good compatibility and temperature resistance. Sodium 5-nitrotetrazolium (5-NaNT) is the starting material for the preparation of DBX-1. This work addresses the synthesis problems of 5-NaNT based upon the review on the research progress of DBX-1. This work introduces both the development process of DBX-1 from laboratory synthesis to 100-gram preparation and the synthetic path evolution of 5-NaNT. Here is mainly focused on the synthesis method, performance evaluation and verification of DBX-1. Finally, it points out that some key issues must be cracked before application, such as the synthesis of 5-NaNT with safety and efficiency, the optimal technology of preparation, the sensitivity adjustment of DBX-1.

**Key words:** green primary explosive; DBX-1; ignition ability; igniter; 5-NaNT

**CLC number:** TJ55; O64

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/CJEM2022210

(责编: 姜梅)