

文章编号:1006-9941(2023)11-1173-24

## 三种典型含能材料热分解特性调控研究进展

王小龙<sup>1</sup>,巨荣辉<sup>1,2</sup>,张耀远<sup>1</sup>,吴 芹<sup>1</sup>,史大昕<sup>1</sup>,陈康成<sup>1</sup>,黎汉生<sup>1</sup>

(1.北京理工大学化学与化工学院,北京 100081;2.西安近代化学研究所,陕西 西安 710065)

**摘要:** 含能材料在国防以及民用等领域均有重要的战略价值。其中,热分解特性是直接关系到含能材料能否有效应用的最主要特征之一,明确含能材料的热分解行为及机理对进一步提高其热分解效率或抑制其不稳定分解至关重要。以3种典型含能材料:环四亚甲基四硝酸胺(HMX)、六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)和3,4-二硝基呋喃基氧化呋喃(DNTF)为研究对象,从关乎热分解特性的基础物化性质展开介绍,总结其相关热分解行为及机理,重点论述了影响其热分解特性的材料结构特征和添加剂类型。发现硝基脱离是热分解发生的关键步骤,而富含活性中心的金属元素材料和富含活泼基团的有机类材料易与硝基作用,能加快热分解过程。无机非金属材料则因其具有较大的比表面积和优异的气体扩散能力也可起到促进分解的作用。以共晶、包覆、加入钝感剂为主的3种方法被广泛用于提高这3种含能材料的热稳定性能。在热分解机理研究基础上,开展热分解促进剂和抑制剂的设计研发,这将有效推动含能材料热应用的创新发展,成为未来含能材料热分解特性的研究重点。

**关键词:** 含能材料;热分解特性;硝基脱离;添加剂;调控

**中图分类号:** TJ55;O64

**文献标志码:** A

**DOI:**10.11943/CJEM2022250

## 0 引言

含能材料,是指在受到摩擦、冲击、火花或撞击时,能够发生快速分解、释放大量能量的物质,主要包含高能炸药、推进剂和烟火药等<sup>[1-2]</sup>。目前,各类含能材料已被广泛应用于国防和民用等领域,例如各军事战斗部装药、导弹和空间飞行器的动力燃料、矿物开采和工程爆破的炸药、烟火和礼炮的装填药等<sup>[3-5]</sup>。随着现代社会的进步和国防科学技术的发展,对含能材料的需求逐渐增多、性能要求也愈发严苛。不仅追求更高的密度和能量,对低特征信号、热稳定、低污染和低感度等性能也提出了新的要求,更安全和更优异的新型含能材料开始不断涌现<sup>[6-11]</sup>。在含能材料领域,具有“炸

药之王”之称的2,4,6-三硝基甲苯(TNT)<sup>[12]</sup>曾被认为是不可撼动的存在,直到环四亚甲基四硝酸胺(HMX)的出现,它凭借能量密度更高、综合性能更好等优势,在军事武器装备中得到了较大规模的使用。20世纪末,以六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)和3,4-二硝基呋喃基氧化呋喃(DNTF)为代表的第3代含能材料脱颖而出。其中,作为典型笼型硝铵炸药之一的CL-20实现了由常规二维平面环状结构到三维笼型多硝基结构的重大技术突破,使得硝铵炸药的能量得到飞跃性提升。呋喃类炸药DNTF的诞生则推动了无氢炸药的发展,同时也使熔铸炸药的研究迈入了新阶段。常规硝铵炸药HMX、笼型硝铵炸药CL-20和呋喃类炸药DNTF在当今含能材料领域具有极大的应用价值,特别是在复合推进剂和混合炸药方面。

高能量密度使得含能材料自身较为敏感,容易发生缓慢的热分解。而这一特性不仅关系到含能材料能否有效分解和充分发挥性能,更关系到生产、运输、储存和使用安全。正因如此,近些年国内外科科研人员对不同含能材料的热分解特性做了大量研究。本文选取并梳理了3种典型含能材料HMX、CL-20和DNTF在含能材料领域的最新研究进展,重点分析和对比3种

收稿日期:2022-10-09;修回日期:2022-11-08

网络出版日期:2023-06-25

基金项目:北京理工大学青年教师学术启动计划

作者简介:王小龙(1999-),男,硕士研究生,主要从事含能材料研究。e-mail:wolong1721@163.com

通信联系人:黎汉生(1972-),男,教授,主要从事功能材料设计与绿色催化研究。e-mail:hanshengli@bit.edu.cn

张耀远(1992-),男,副研究员,主要从事含能材料研究、烷烃与CO<sub>2</sub>高效催化转化研究。e-mail:yaoyuan.zhang@bit.edu.cn

引用本文:王小龙,巨荣辉,张耀远,等.三种典型含能材料热分解特性调控研究进展[J].含能材料,2023,31(11):1173-1196.

WANG Xiao-long, JU Rong-hui, ZHANG Yao-yuan, et al. Review in the Regulation of Thermal Decomposition Characteristics of Three Typical Energetic Materials [J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2023, 31(11):1173-1196.

材料基础物理化学特性、具体的热分解行为及机理、影响热分解特性的相关因素及其调控策略,以期为此后含能材料热分解性能的相关研究提出建议与指导。

### 1 3种典型含能材料的基础物化特性

含能材料的热分解特性与其自身物理化学性质息息相关,因此分析其基础物化性质尤为重要。环四亚甲基四硝胺(HMX)俗称奥克托今,是一种具有八元杂环的硝铵结构,具备能量高、起爆性好、耐热性好等优点,被认为是目前军事上应用综合性能最好的高能炸药<sup>[13]</sup>。HMX熔点在278℃左右,较高的熔点使其在高能耐热炸药领域具有良好的应用前景<sup>[14]</sup>。HMX是多晶型物质,不同晶型会对热分解、机械感度等性能产生影响,而HMX具有4种常见晶型,即 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 、 $\delta$ 晶型,其中 $\gamma$ 和 $\delta$ 型在常温下不能稳定存在, $\beta$ 型HMX的密度最高、感度最低、最稳定,是工业产量最多和应用最广的晶型<sup>[15-16]</sup>。

六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)是典型的笼型多硝胺含能材料,其晶体密度大、爆破能量高<sup>[17-18]</sup>。独

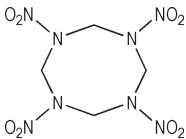
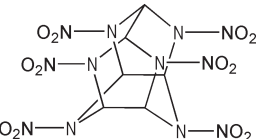
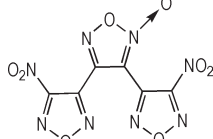
特的笼状分子结构和1:1的碳-硝铵配比<sup>[19]</sup>使其被认为是目前能够实际应用的能量最高、威力最强的单质炸药<sup>[20-21]</sup>。CL-20有多种晶型,在常温常压下可稳定存在 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 、 $\varepsilon$ 4种晶型, $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\varepsilon$ 晶型在常压、加热条件下可直接转化为 $\gamma$ 晶型, $\varepsilon$ 晶型是4种晶型中最稳定、密度最大晶型,被广泛应用于高能炸药或推进剂中<sup>[22-23]</sup>。

3,4-二硝基呋咱基氧化呋咱(DNTF)属于第3代高能密度材料,其能量性能优于HMX,与CL-20的性能相接近,其自身集呋咱基、氧化呋咱基和硝基于一体,并且仅由C、N、O元素构成,属于一种典型的无氢、无卤素炸药,拥有高密度、高能量、低特征值信号、感度适中、熔点低、综合性能好等优势<sup>[24]</sup>。DNTF的3个呋咱环均是具有大 $\pi$ 键的平面结构,三者空间中形成共轭椅式构型,致使DNTF具有紧密的分子堆积结构和较高的密度<sup>[25]</sup>。而DNTF低熔点(110℃)的特性,使其可被作为液相载体应用于熔铸炸药中<sup>[26-28]</sup>。

表1为3种典型含能材料相关的物理化学特性数据。由表1可知,3种含能材料都具有较大的密度,其中CL-20的密度最高(2.035 g·cm<sup>-3</sup>),与之高能量水平

表1 3种典型含能材料特性对比<sup>[29-35]</sup>

Table 1 Comparison of the characteristics of three typical energetic materials<sup>[29-35]</sup>

parameters	HMX	CL-20	DNTF
molecular structure			
morphology	white crystalline powder	white crystalline powder	pale yellow crystalline powder
density/g·cm <sup>-3</sup>	1.900	2.035	1.937
melting point/°C	278	210	110
flash point/°C	287	228	-
solubility	soluble in acetone, nitromethane, dimethyl sulfoxide, insoluble in water	soluble in acetone, ethyl acetate, trichloromethane, insoluble in water	soluble in acetone, acetic acid, concentrated nitric acid, insoluble in water
stability	5 g sample at 100 °C for 40 h, the air volume is 0.4 ml	5 g sample at 120 °C for 22 h, the air volume is 0.5-0.8 ml	5 g sample at 100 °C for 48 h, the air volume is 0.42 ml
friction sensitivity/%	100	100	64
features fall high	$H_{50}$ /35.65 cm, 5 kg hammer	$H_{50}$ /20 cm, 2.5 kg hammer	$H_{50}$ /38.9 cm, 5 kg hammer
oxygen balance/%	-21.62	-10.95	-20.51
explosion temperature (5 s)/°C	327	284	308
standard enthalpy of formation/kJ·mol <sup>-1</sup>	104.8	460.0	657.2
TNT equivalent/%	140	180	168
explosion heat/kJ·kg <sup>-1</sup>	5715	6238	5799
detonation velocity/m·s <sup>-1</sup>	9100	9500	9250
detonation press/GPa	39	43	41

相符合,爆热( $6238 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ )、爆速( $9500 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ )及爆压( $43 \text{ GPa}$ )等性能在含能材料领域也十分优异<sup>[29]</sup>。HMX和DNTF的熔点分别为 $278 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 $110 \text{ }^\circ\text{C}$ ,相差 $168 \text{ }^\circ\text{C}$ ,不同的熔点特性也使得两者的应用领域有所差异。凭借高熔点特性,HMX基耐热炸药常用在油气射孔器材装药中。而DNTF较低的熔点则使其具备良好的高能可熔铸性,熔融状态下DNTF的粘度和流动性等特征与传统熔铸载体TNT相似,但其爆热( $5799 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ )、爆速( $9250 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ )和爆压( $41 \text{ GPa}$ )较高,使得DNTF熔铸炸药具有更好的能量特性。就安全和稳定性能来看,HMX和CL-20的摩擦感度均为 $100\%$ ,DNTF则具有较低的摩擦感度( $64\%$ )。同时,CL-20的爆发点( $5 \text{ s}$ )为 $284 \text{ }^\circ\text{C}$ ,热感度方面略显不足。综合分析,3种含能材料均普遍存在机械感度较高和热稳定性能较差等问题。此外,3种含能材料均属于负氧平衡炸药,其中CL-20的氧平衡为 $-10.95\%$ ,更加接近理想的零氧平衡,具有更好的爆破效果。

## 2 3种典型含能材料的热分解行为及机理

### 2.1 热分解行为

HMX作为典型的高能硝铵炸药,其热分解行为为具有一般硝铵类炸药的共性。总体来看,HMX的热分解属于在固-液体系中同时进行的非均相反应。由HMX的差示扫描量热(DSC)曲线(图1a)<sup>[16]</sup>可以看出,HMX在 $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 左右存在1个微弱的吸热峰,为 $\beta\rightarrow\delta$ 相变峰; $280 \text{ }^\circ\text{C}$ 左右也存在1个微弱的吸热峰,为熔融吸热峰; $270\sim 320 \text{ }^\circ\text{C}$ 内,HMX进入分解放热阶段,存在1个较大的分解放热峰,其中第2个吸热熔融峰非常微小,显示并不完全,这主要是因为熔融吸热过程与快速放热分解过程过于相近,以至于吸热峰被掩盖。而当升温速率由 $5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 增大至 $20 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 时,HMX的热分解峰温由 $281.69 \text{ }^\circ\text{C}$ 延后至 $289.05 \text{ }^\circ\text{C}$ ,熔融吸热峰变得更加明显,分解程度更加剧烈。这是因为HMX相态的转变导致HMX自加热和自催化反应更加显著<sup>[36]</sup>。

CL-20是由2个五元环和1个六元环组成的复杂立体式结构,这造成了其热分解行为的复杂性。由CL-20的DSC曲线(图1b)<sup>[37]</sup>分析,CL-20在 $168 \text{ }^\circ\text{C}$ 左右存在1个微弱的吸热峰,为 $\varepsilon\rightarrow\gamma$ 晶型的相变峰。在 $210\sim 270 \text{ }^\circ\text{C}$ 的温度范围内出现放热现象,为CL-20的热分解过程,分解峰温大约在 $230.2\sim 240.6 \text{ }^\circ\text{C}$ 区间内。而当升温速率由 $5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 增大至 $20 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 时,

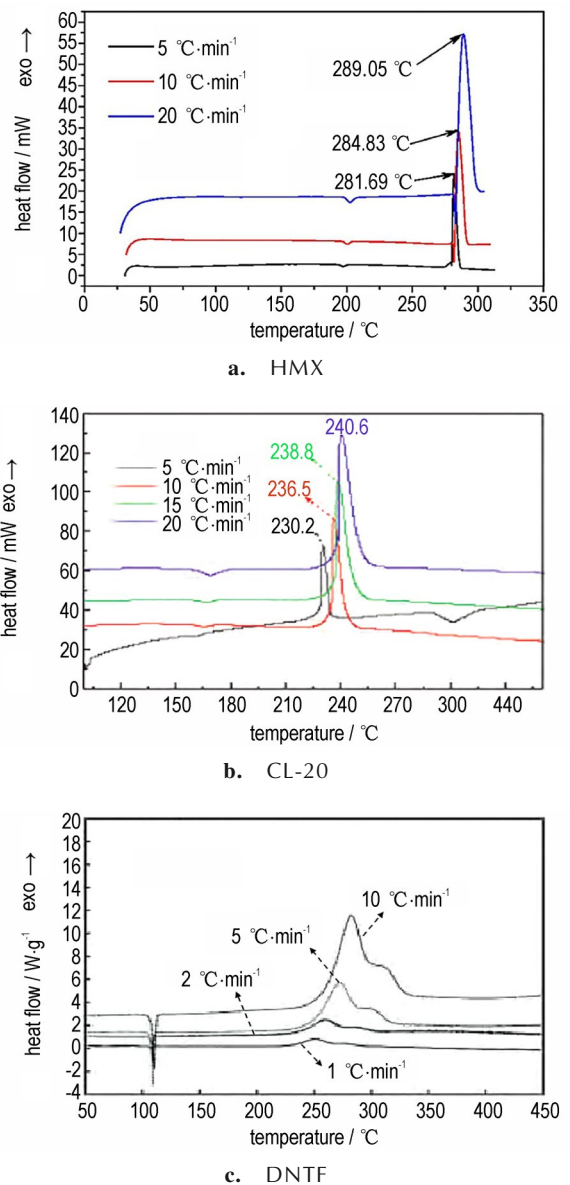


图1 3种典型含能材料的DSC曲线<sup>[16, 37-38]</sup>

Fig.1 DSC curves of three typical energetic materials<sup>[16, 37-38]</sup>

CL-20的分解峰温由 $230.2 \text{ }^\circ\text{C}$ 延后至 $240.6 \text{ }^\circ\text{C}$ ,热分解过程也更加剧烈。

作为一种典型的呋喃类高能无氢炸药,DNTF的热分解行为较为独特。就其整体的热分解行为而言,DNTF的热分解过程是在液相中进行的,由DNTF的DSC曲线(图1c)<sup>[38]</sup>可以发现:DNTF在 $109\sim 110 \text{ }^\circ\text{C}$ 范围内受热熔化,这与DNTF的熔点对应。在 $220\sim 350 \text{ }^\circ\text{C}$ 之间出现的明显放热行为是由于DNTF的受热分解,热分解最大峰温在 $250\sim 285 \text{ }^\circ\text{C}$ 温度区间内。而当升温速率由 $1 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 增大至 $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 时,其热分解程度加剧,主分解峰温提高,二次分解峰逐渐变得

明显。

## 2.2 热分解机理

### 2.2.1 硝胺类

由二维平面环状硝铵的 HMX 发展到三维笼型结构硝铵的 CL-20, 不仅突破了传统硝铵炸药的研究思路, 更是将含能材料的能量密度带入了新的高度。HMX 与 CL-20 作为 2 种不同硝胺类炸药的典型代表, 在热分解机理方面, 具备一般硝胺类炸药的共性, 同时也存在一定的差异。

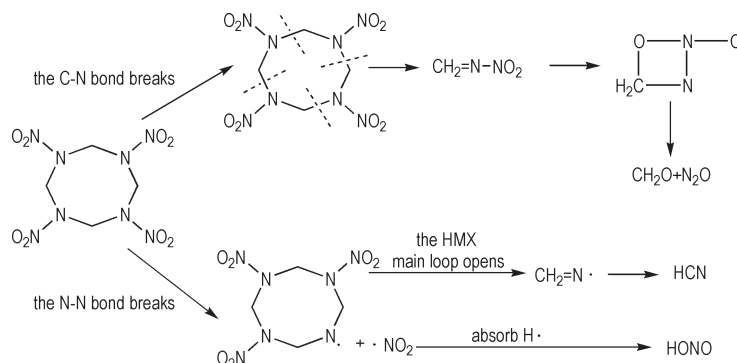
N—NO<sub>2</sub> 的断裂是引发 HMX 和 CL-20 分解的关键步骤, 分解过程会伴随产生 NO<sub>2</sub> 等气体产物, 且 NO<sub>2</sub> 所具有的强氧化性又会加剧含能材料的分解。但在 HMX 初始分解过程中, 除 N—NO<sub>2</sub> 断裂外, 还存在 C—N 同时断裂的竞争反应, 刘子如等<sup>[39]</sup>曾对 HMX 反应机理的文献进行综述分析, 总结出以下 HMX 的分解路径 (Scheme 1), O 原子从 N—NO<sub>2</sub> 转移到 —CH<sub>2</sub>— 上, 伴随 C—N 键断裂, 生成 CH<sub>2</sub>=N—NO<sub>2</sub>, 进而分解产生 CH<sub>2</sub>O 和 N<sub>2</sub>O。而对于 N—N 键的断裂路径, 首先是硝基自由基的脱离, 之后 C—N 键断裂造成开环, 生成自由基 CH<sub>2</sub>=N· 和中间物 CH<sub>2</sub>=N—NO<sub>2</sub>, 自由基 CH<sub>2</sub>=N· 会进一步生成 HCN。总结来看, HMX 的分解始于 C—N 键和 N—N 键的竞争断裂, 生成的产物分别为 CH<sub>2</sub>O 和 N<sub>2</sub>O, HCN 和 HONO。但两者实际的竞争反应机理非常复杂, CH<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>O, HCN 和 HONO 等气体产物也有众多生成路径, 后续还存在多种二次、三次反应。

笼型和多硝基的结构使 CL-20 的分解机理与分解产物变得十分复杂, 其中 N—NO<sub>2</sub> 键断裂是目前公认引发裂解的关键步骤。张力等<sup>[40]</sup>采用反应力场分子动力学模拟 (RMDS) 对不同密度和温度下的气相 CL-20 热分解过程进行了研究, 结果表明, 气相 CL-20 的初始反应过程为 N—NO<sub>2</sub> 键断裂生成硝基自由基的

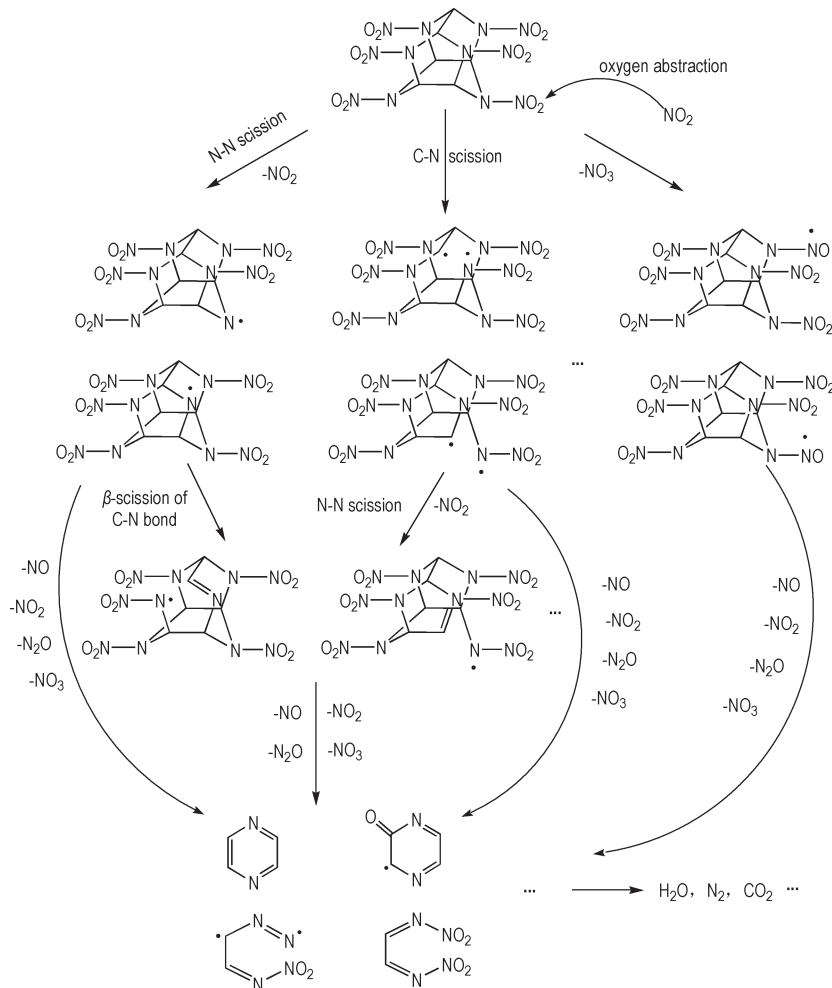
过程, 其密度和温度不会改变, 硝基自由基产生的时间和数量受到了影响; 随后其分解中发生 C—C 键、C—N 键和 N—N 键的断裂, 以及质子转移、开环、闭环等更为复杂的后续反应。Isayev 等<sup>[41]</sup>采用从头算分子动力学 (CPMD) 模拟了 1500~3000 K 温度范围内 CL-20 的单分子反应机理, 结果表明, 与其他硝胺 (如 RDX、HMX) 不同, CL-20 单分子分解过程只有 1 个明显的初始反应过程, 即 N—NO<sub>2</sub> 键均裂, 且在早期热分解过程中占主导地位, 决定了整体的活化能垒。N—NO<sub>2</sub> 键的均裂取决于温度, 温度越高, 反应越快。

除此之外, 相关的研究表明 CL-20 的初始分解除 N—N 键断裂外, 还包含一些其它反应。Okovytyy 等<sup>[42]</sup>基于密度泛函理论 (DFT)、采用 B3LYP 方法对气相 CL-20 可能的热分解过程进行量子化学计算研究, 发现单分子 CL-20 的初始热解路径主要包括 N—NO<sub>2</sub> 均裂形成硝基自由基、HONO 消除、C—N 和 N—N 键断裂导致的开环反应以及 H 的转移。Ren 等<sup>[43]</sup>采用反应分子动力学 (ReaxFF MD) 模拟方法并结合反应分析及可视化工具 (VARxMD) 对固相 CL-20 的热分解过程进行了研究, 结果表明, CL-20 初始分解主要包含以下 3 种: N—N 键和 C—N 键断裂引发开环的单分子反应以及 NO<sub>2</sub> 夺取 CL-20 中的硝基氧生成 NO<sub>3</sub> 的双分子反应。3 种初始分解反应得到的 C<sub>6</sub> 中间体, 经 N—N、C—N 和 C—C 键断裂等反应, 产生大量 NO<sub>x</sub> (NO、NO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>O、NO<sub>3</sub>) 小分子中间产物, 其中 NO<sub>2</sub> 的数量最多。同时生成的 C<sub>2</sub> 和 C<sub>4</sub> 等中间产物片段, 在 NO<sub>2</sub> 气体参与下, 发生更加复杂的类链式反应, 最终转变为稳定产物 H<sub>2</sub>O、N<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub> 等, 具体的分解路径如 Scheme 2 所示。

快速热解和各种分析技术的飞速发展, 有效推动了含能材料热分解机理的研究。Naik 等<sup>[44]</sup>采用热解气相色谱与质谱分析联用技术 (GC/MS) 对 800 °C 下 CL-20 的热分解过程进行了研究, 并推测了热分解机理



Scheme 1 Cleavage mechanism of C-N and N-N bonds of HMX<sup>[39]</sup>



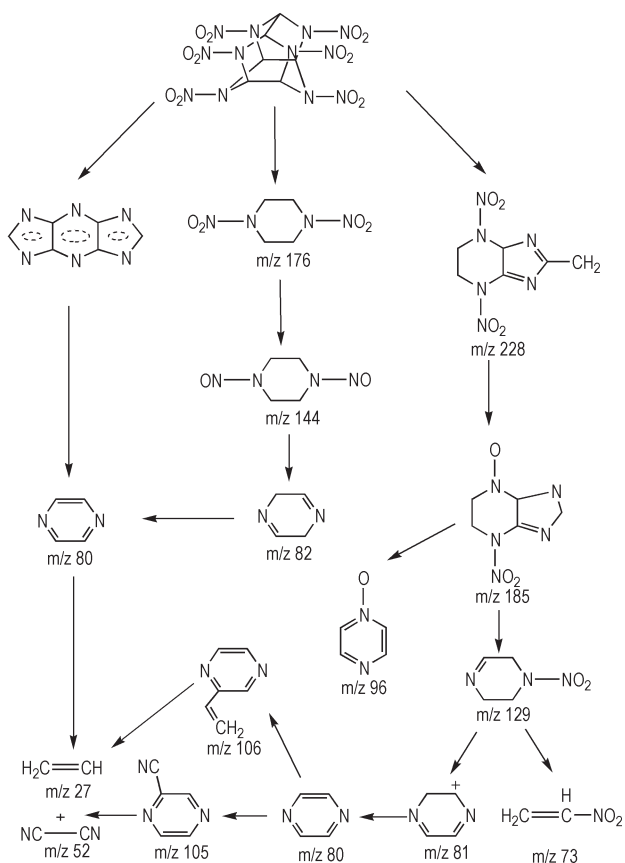
**Scheme 2** Diagram of the decomposition path of CL-20<sup>[43]</sup>

(Scheme 3),结果显示,CL-20的分解,开始于N—N键的断裂,随后C—N键和C—C键断裂。C—N键的断裂形成了大量质荷比(*m/z*)在80~110内的低分子量产物,主要为取代吡嗪衍生物(以*m/z* 81和96片段所对应的C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>N<sub>2</sub><sup>+</sup>和C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O<sup>+</sup>为主);之后部分碎片进一步分解为H<sub>2</sub>O、HCN、CO、HNCO、CO<sub>2</sub>、C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>等产物。

环境温度和压力对气体分解产物的影响规律对推测和验证HMX和CL-20的热分解机理具有重要作用,快速热裂解原位红外光谱联用技术可用于研究这一规律。任晓宁等<sup>[45]</sup>采用快速热裂解原位红外光谱联用(T-Jump/FTIR)技术考察了HMX的快速热裂解过程,并根据N<sub>2</sub>O/HCN相对摩尔浓度的比值,研究了压力和温度对其裂解过程和机理的影响,结果发现,HMX的裂解气相产物有10种,N<sub>2</sub>O/HCN的比值随温度上升而下降,验证了HMX生成N<sub>2</sub>O(C—N键断裂)和HCN(N—N键断裂)是2个竞争反应,同时温度升高,N—N键断裂逐渐占优势;当压力增大时,后续反应中

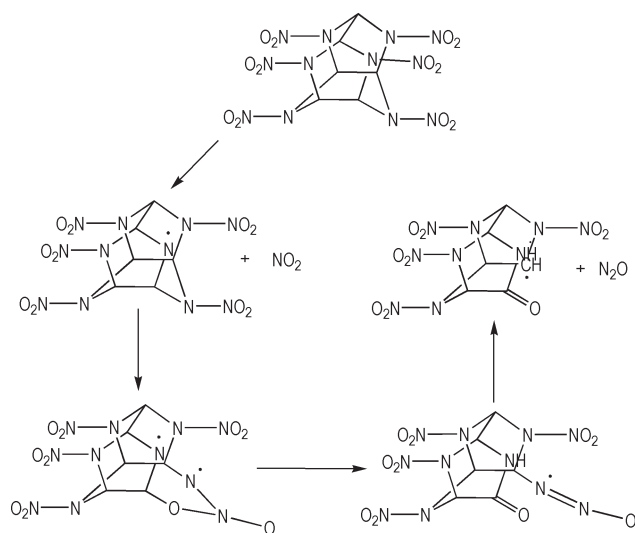
N<sub>2</sub>O的消耗量大于HCN消耗量,N<sub>2</sub>O/HCN比值逐渐下降。王晓红等<sup>[46]</sup>采用T-Jump/FTIR技术考察了温度和压力对N<sub>2</sub>O/NO<sub>2</sub>和NO/NO<sub>2</sub>相对含量比值的影响,并推测了CL-20的热分解机理,结果表明,N<sub>2</sub>O/NO<sub>2</sub>和NO/NO<sub>2</sub>相对含量比值均随温度和压力增大而增大,这是因为CL-20的分解始于N—NO<sub>2</sub>键的断裂,中间体经异构化会释放出N<sub>2</sub>O(Scheme 4)。当压力增大时,CL-20分解生成的NO<sub>2</sub>难以扩散,导致NO<sub>2</sub>与凝聚相和还原性气体产物(如CH<sub>2</sub>O等)发生二次反应。后续消耗NO<sub>2</sub>生成NO的反应则会随温度升高而加速。

HMX和CL-20均为环状硝铵结构,两者在发生初始分解开环后,内部会发生重组以稳定结构。刘学涌等<sup>[47]</sup>采用原位红外光谱研究HMX在不同升温速率条件下的热分解行为,结果表明,温度升高会使C—N键的断裂速率远高于N—N键。在低升温速率下,HMX的分解速率较慢,断裂环会发生分子内结合,而在较高升温速率下,断裂的HMX发生分子间成环,形成稳定



**Scheme 3** Decomposition mechanism of CL-20<sup>[44]</sup>

的八元环结构。PATIL 等<sup>[48]</sup>采用等温失重法(TGA)和傅立叶变换红外光谱(FTIR)研究了 1 atm 下 CL-20 的热分解动力学, TGA 结果显示, CL-20 前 50% 分解过程的阿伦尼乌斯常数与 N—NO<sub>2</sub> 基团的非常接近, 说明 CL-20 的 N—NO<sub>2</sub> 均裂占分解过程的主导地位。研究结果还发现, CL-20 分解产物中会存在包含 C=O、C=N 和 NH 键等的残渣, 分析认为这是由于 N—NO<sub>2</sub> 均裂后, CL-20 可通过形成多重键和聚合的方式来稳定 C—N 键, 同时多环笼中自由基位点的反应也是形



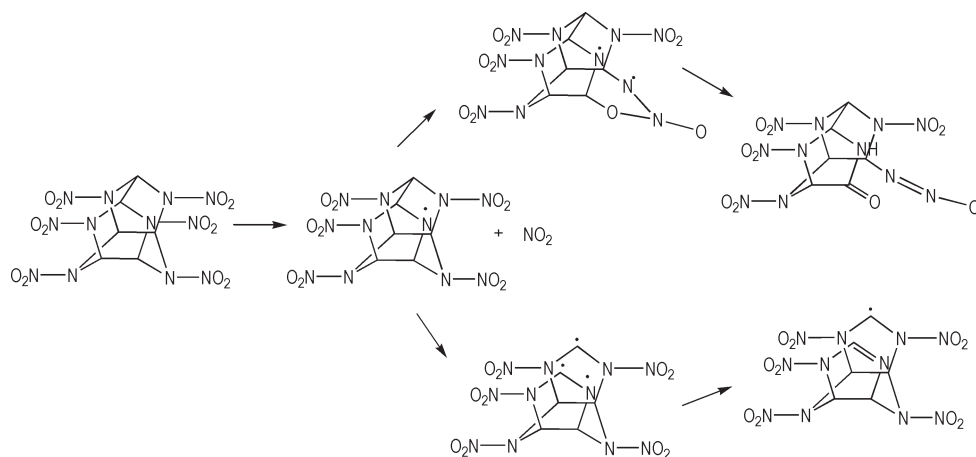
**Scheme 4** Decomposition mechanism of CL-20 to N<sub>2</sub>O<sup>[46]</sup>

成残渣产物的部分原因(Scheme 5)。

为探究升温速率是否会对 HMX 和 CL-20 的热分解机理产生影响, 刘学涌等<sup>[49]</sup>采用原位漫反射红外光谱研究升温速率对 HMX 热分解过程的影响, 结果显示, 不同升温速率(5, 10, 20 °C·min<sup>-1</sup> 和 40 °C·min<sup>-1</sup>) 下, HMX 环上的 C—N 键初始断裂温度存在差异, 但其气体产物的种类和相对比例基本无差。这是由于升温速率增加, 体系产生过热现象, 致使 C—N 键的起始分解温度升高和 HMX 分解滞后。但升温速率并不会改变 HMX 的分解机理, 因此气体产物种类和含量无明显变化。而升温速率对 CL-20 的分解机理是否会产生影响, 目前尚未有明确的研究, 但由 CL-20 的 DSC 曲线(图 1b)可以发现, 不同升温速率下, 其 DSC 曲线几乎呈现出相似的形状, 由此也可推测出升温速率并不会影响 CL-20 的分解机理。

### 2.2.2 咪唑类

近些年来, 国内外学者对 DNTF 的热分解行为做



**Scheme 5** Formation mechanism of C=O, C=N and NH bonds<sup>[48]</sup>

了大量研究,但关于DNTF的热分解机理仍存在许多不明确的地方。目前,DNTF分子内的C—NO<sub>2</sub>断裂后NO<sub>2</sub>首先脱除,这是被普遍接受的初始热分解步骤。南海等<sup>[50]</sup>采用变温红外原位池技术测定DNTF特征基团(硝基、呋咱基和氧化呋咱基)在不同升温速率下随温度的变化情况,并计算了以上3种特征基团的动力学参数,结果表明,随着温度的升高,3种基团的反应速率均出现加快趋势,并且反应活性大小的顺序为:硝基>氧化呋咱基>呋咱基,即温度相同时,硝基表现出最高的反应速率,而反应速率相同时,硝基的反应温度最低。同时,量子化学计算结果表明C—N键断裂所需能量要小于C—C键断裂所需能量。因此,可推测出DNTF分解首先是C—NO<sub>2</sub>键的断裂。

马海霞等<sup>[51]</sup>采用密度泛函理论(DFT)研究了DNTF的分子结构(图2),结果表明,DNTF分子中较长的键为C(3)—N(11),C(17)—N(20),C(7)—C(16),C(2)—C(6),O(9)—N(10),受热后这些键会优先断裂。并且发现N→O中的氧原子对于体系的结构和性质影响最大,由于O(14)的亲电效应,致使环Ⅲ内原子共轭效果较差以及C(2)—C(6)键长(1.459 Å)短于C(7)—C(16)键长(1.471 Å)。

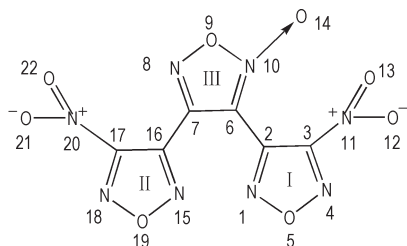


图2 DNTF的几何原子序数<sup>[51]</sup>

Fig.2 Geometric atomic number of DNTF<sup>[51]</sup>

任晓宁等<sup>[52]</sup>采用T-Jump/FTIR技术在0.1~0.4 MPa范围内对DNTF进行快速热裂解,研究压力和温度对于其裂解产物的影响,结果表明,CO、CO<sub>2</sub>、NO和NO<sub>2</sub>为主要裂解产物,随压力升高,相对摩尔浓度比值 $\dot{c}_{CO}/\dot{c}_{CO_2}$ 和 $\dot{c}_{NO}/\dot{c}_{NO_2}$ 均呈现出先增大后减小的趋势。而温度上升, $\dot{c}_{CO}/\dot{c}_{CO_2}$ 增大, $\dot{c}_{NO}/\dot{c}_{NO_2}$ 却减小。由此揭示了DNTF中C—NO<sub>2</sub>存在均裂生成NO<sub>2</sub>和异构化生成NO的竞争反应,以及存在后续分解的非均相(气相与凝聚相)以及均相(气相)反应的二次或三次反应过程。

DNTF的热分解机理如Scheme 6所示。NO<sub>2</sub>的脱除被认为是引发DNTF分解的起始步骤。DNTF是不对称分子,NO<sub>2</sub>的脱除可分为2种途径<sup>[53]</sup>,靠近N→O的一侧和远离N→O的一侧。随后连接呋咱环和氧

化呋咱环之间的C—C键发生断裂,并且已知由于N→O中O原子的影响,使远离它一侧的C—C键要比靠近它一侧的C—C键更易断裂。最后得到的氧化呋咱环和呋咱环发生内部N—O键断裂,比较特殊的氧化呋咱环同样受环外O原子的影响,使靠近N→O一侧的N—O键会首先发生断裂,相比于呋咱环具有更快的开环反应速度,之后经过更复杂的后续分解反应,生成NO、NO<sub>2</sub>、CO和CO<sub>2</sub>等最终产物。另外,NO还有一种生成途径,DNTF的C—NO<sub>2</sub>发生异构化,形成C—ONO后脱离出NO气体。由于NO<sub>2</sub>具有氧化性,会对整个体系的分解产生较强的自催化现象,从而加速热分解过程。例如在后续二次、三次反应中,NO<sub>2</sub>可与还原性的CO反应,生成CO<sub>2</sub>和NO气体。

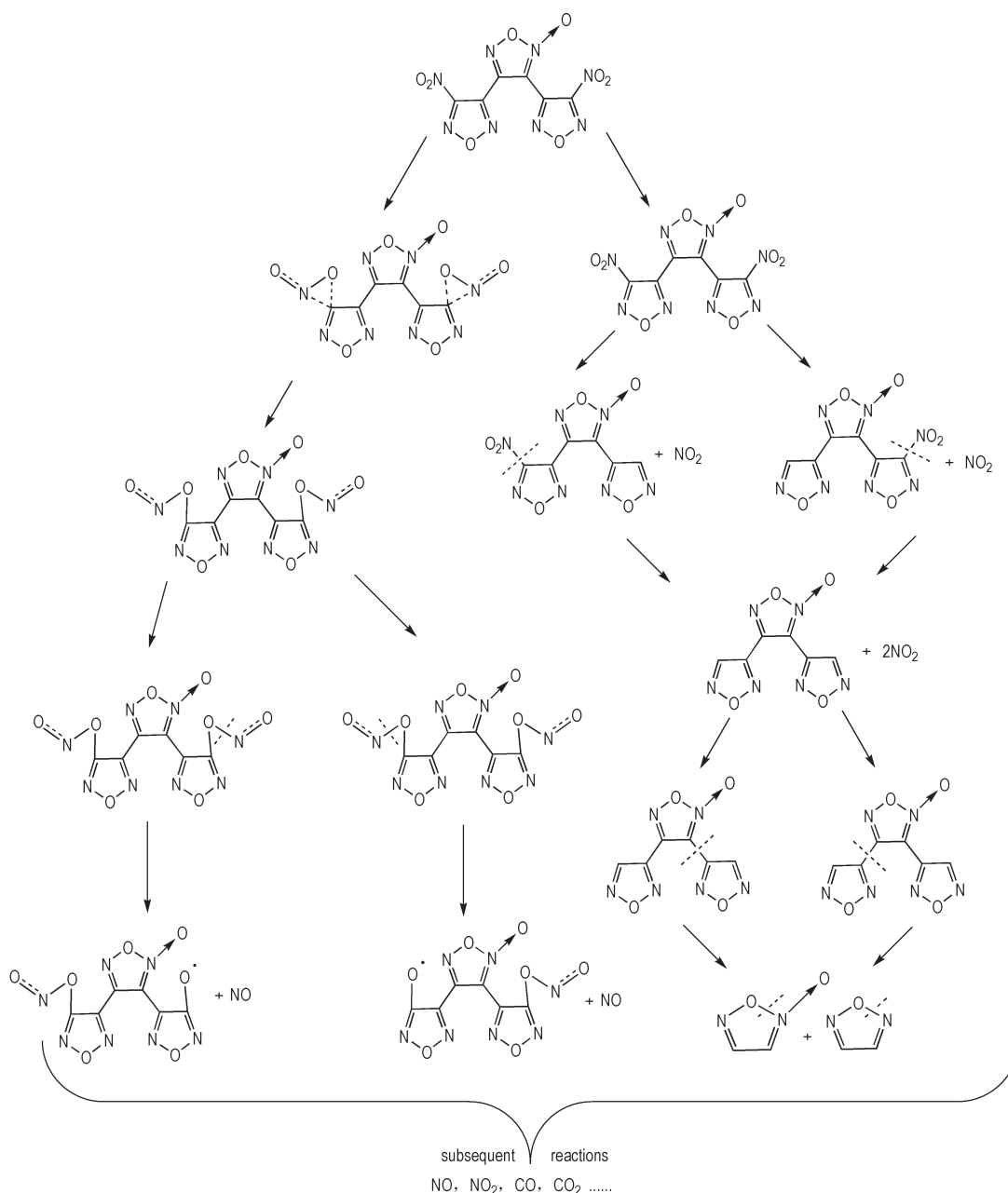
### 2.3 小结

由常规硝铵炸药HMX、笼型硝铵炸药CL-20和呋咱类炸药DNTF的热分解行为和热分解机理分析可得,它们的热稳定性能在含能材料领域并不占优,热分解峰温较低(300℃以下),在分解时会释放出大量热量,并且在发生热分解之前,三者均存在晶型转变或熔融的吸热过程。当外界温度和压力变化时,含能材料的热分解行为变化明显:温度越高,热分解越剧烈;压力越大,气体产物(如NO<sub>2</sub>等)难以扩散,后续气相二次或三次反应明显加剧。3种典型含能材料内部存在不同数量的硝基含能基团,硝基的脱除被认为是导致它们热分解发生的关键步骤。与简单八元环的HMX相比,CL-20和DNTF均由2个以上的多元环组成,特别是CL-20多环交错的立体空间结构和较多的硝基基团,造成其分解机理更为复杂。与CL-20和HMX相比,DNTF仅含有C、N、O元素,不具有H元素,使得其分解产物相对简单。表征分析技术与量子化学理论计算的快速发展,在揭示含能材料的热分解机理方面发挥了重要的作用。而如何将表征分析技术与量子化学理论计算结合,进一步去阐明3种典型含能材料详细的热分解机理,这将是未来含能材料领域重要的研究方向之一。

## 3 影响3种典型含能材料热分解特性的因素

### 3.1 HMX

已有诸多学者对影响HMX热分解性能的因素进行研究,目前主要分为HMX的自身结构因素和添加剂的影响。这种对HMX热分解的影响体现在有效促进和合理抑制两方面。



**Scheme 6** Diagram of the decomposition mechanism of DNTF<sup>[50, 53]</sup>

### 3.1.1 自身结构的影响

首先, HMX的粒径尺寸会极大地影响自身的受热程度, 一般来说, 尽可能保持较小的粒径, 可以有效促进HMX的热分解过程。Bari等<sup>[54]</sup>采用DSC法在不同的升温速率下分别研究体相和纳米约束HMX的热性能, 结果表明, 当加热速率由低-中-高变化时, 热分解过程分别发生在固相、固液混合相以及液相体系中。与分散HMX相比, 纳米约束HMX分解反应加快, 在50 nm孔径下起始热分解温度降低1~5 °C, 而在12 nm孔径下起始热分解温度更是降低4~11 °C。其分解动力学可由一级自催化反应模型描述, 当纳米约

束增加时, 反应速率常数也会随之增加。Fathollahi等<sup>[55]</sup>探究了非等温条件下HMX粒度对其热分解的影响, 结果表明, HMX粒径增大, 它的热分解温度和分解活化能也增大, 并且在相同升温速率下, 小颗粒的分解温度低于大颗粒的分解温度。这是因为粒径减小, 其比表面积增大, 吸热能力增强, 产生局部热点所需热量减少, 使得分解温度降低, 分解速率加快。

其次, HMX是多晶型化合物, 不同的晶型具有不同的热稳定性能, 而且受热后会存在不同晶型之间的相互转化。一般来说, 众多晶型中最稳定的是 $\beta$ -HMX。王玉姣等<sup>[56]</sup>采用饱和溶液-冷却结晶法, 将



$\beta$ -HMX 部分或完全转化为  $\alpha$ -HMX, 研究  $\alpha/\beta$ -HMX 晶体的热分解行为, 结果表明,  $\alpha$ -HMX 晶体含量增加,  $\alpha/\beta$ -HMX 混合晶体的表观活化能降低, 热分解放热量也增大。其原因在于  $\alpha$ -HMX 晶体相对比较活泼, 纯  $\alpha$ -HMX 晶体的表观活化能比纯  $\beta$ -HMX 低 4.1%, 而热分解放热量却高出 4.8%。

### 3.1.2 添加剂的影响

探究、设计和制备合适的添加剂, 并应用于 HMX 的热分解过程已经成为当前重要的研究方向。相关研究者已开发出众多添加剂, 大体可分为无机非金属类、金属及金属氧化物类和有机化合物类, 如表 2 所示。根据加入前后分解峰温偏差, 发现它们的催化效果也不尽相同, 有些添加剂 (如  $\text{SiO}_2$ 、Cu 等) 会起到促进 HMX 分解的作用, 有些添加剂 (如 ANPZO 等) 则会对 HMX 分解产生抑制效果。

#### (1) 无机非金属类

无机非金属材料一直凭借优异的性能和较低的成

本被人们广泛关注。张婷等<sup>[57]</sup>以尿素为氮源, 采用水热还原法制备了氮掺杂氧化石墨烯(N-GO), 并考察其对 HMX 热分解过程的影响, 结果显示, HMX 的放热分解温度从 283.16 °C 提前至 281.96 °C, 表观活化能从 514.61  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  降至 484.36  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 原因是 N 原子掺杂进入氧化石墨烯骨架后, 引入未配对的电子对, 增加氧化石墨烯表面电荷密度和可参与反应的活性位点。同时丰富的孔结构增大了界面接触面积, 促进分解产生的小分子和气体快速的扩散。

曾贵玉等<sup>[58]</sup>通过超声复合法制备 HMX/CNTs (碳纳米管) 复合材料, 对其热分解性能进行研究, 结果显示, 当升温速率由 2  $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$  增大至 10  $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$  时, 发现热重 (TG) 曲线向高温方向移动, 但 TG 曲线形状并无变化, 说明 CNTs 不会改变 HMX 的分解机理。当升温速率高于 10  $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$  时, TG 曲线形状与位置基本无变化, 此时 HMX 的热分解行为几乎不再受升温速率的影响, 但 CNTs 可以使 HMX 的晶相转变温度和热分

表 2 不同添加剂对 HMX 热分解特性的影响规律

Table 2 Effects of different additives on the thermal decomposition characteristics of HMX

category	mixed samples	additive/ HMX mass ratio	test method	heating rate / $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	HMX decomposi- tion tempera- ture/ $^{\circ}\text{C}$	peak decomposi- tion temperature of mixed system/ $^{\circ}\text{C}$	decomposition of peak temperature deviation/ $^{\circ}\text{C}$	literature resources
inorganic nonmetal	N-GO/HMX	20:80	DSC	10	283.16	281.96	-1.20	[57]
	HMX/CNTs	1:99	TG	2	272.90	271.10	-1.80	[58]
	HMX/ $\text{SiO}_2$	20:80	DSC	10	284.80	249.87	-34.93	[59]
	HMX/GO-2	2:98	DSC	10	284.93	284.84	-0.09	[60]
metal and metal oxide	20%-Al-HMX	20:80	DSC	5	280.94	280.96	0.02	[61]
	$\text{CoFe}_2\text{O}_4$ +HMX	1:4	DSC	10	283.20	277.60	-5.60	[62]
	$\text{Bi}_{0.2}\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /HMX	1:4	DSC	5	284.00	261.00	-23.00	[63]
	Al/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /HMX	1:1	DSC	5	285.00	272.00	-13.00	[64]
	HMX/Cu	-	DSC	10	289.09	253.56	-35.53	[65]
	HMX+ $\text{MgWO}_4$ -GO(urea)	1:4	DSC	10	283.42	268.36	-15.06	[66]
	$\text{LaFeO}_3$ @ $\text{MnO}_2$ /HMX	1:4	DSC	10	283.04	273.44	-9.60	[67]
	HMX+ $\text{TiO}_2$	1:99	DSC	5	285.00	275.00	-10.00	[68]
organic compound	HMX@PDA@ $\text{TiO}_2$	-	DSC	20	289.00	249.57	-39.43	[69]
	$[\text{Ag}(\text{tza})]_n$ /HMX	1:19	DSC	10	282.60	280.90	-1.70	[70]
	NC-coated HMX	-	DSC	10	285.15	284.05	-1.10	[71]
	HMX/ANPZO	1.46:1	DSC	10	289.00	297.80	8.80	[72]
	HMX/BR	5:95	DSC	20	288.20	275.70	-12.50	[73]
	HMX-N@PANI-2	-	DSC	10	282.60	278.80	-3.80	[74]
	HMX-F@PANI	5:95	DSC	15	286.54	295.57	9.03	[75]
	Ph-Fe/HMX	3:10	DSC	10	295.25	287.35	-7.90	[76]

Note: N-GO is nitrogen-doped graphene oxide. CNTs are carbon nanotubes. GO-2 is graphene oxide with a mass fraction of 2%. PDA is polydopamine.  $[\text{Ag}(\text{tza})]_n$  is a complex of tetrazole-1-acetic acid and Ag. NC is nitrocellulose. ANPZO is 2, 6-diamino-3, 5-dinitropyrazine-1-oxide. BR is cis-1, 4-polybutadiene. HMX-N@PANI-2 is polyaniline coated with ammonium peroxydisulfate modified HMX with shell material content of 4.2%. HMX-F@PANI is polyaniline surface modified fluororubber coated HMX. Ph-Fe is phloroglucinol-Fe complex.

解温度均向低温方向偏移,复合物的平均活化能至少降低了  $70 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。这是因为CNTs具有优异的导热性能,有利于HMX热分解过程中热量的传导。同时CNTs之间的空隙、CNTs内部层间空隙以及管壁上的孔洞均有利于分解产物的扩散。

Cui等<sup>[59]</sup>以三维网状结构 $\text{SiO}_2$ 干凝胶为模板,采用溶胶-凝胶法合成HMX/ $\text{SiO}_2$ 纳米复合材料,考察 $\text{SiO}_2$ 含量(20%,30%,70%)对HMX热分解过程的影响,结果显示,HMX/ $\text{SiO}_2$ 纳米复合材料的初始分解温度和峰分解温度随 $\text{SiO}_2$ 含量的增加而降低,其中热分解峰温相较HMX而言,分别下降了约41.29,40.03,34.93 $^\circ\text{C}$ 。这是由于 $\text{SiO}_2$ 基体的引入,使得HMX粒径降低至100 nm以下,从而改变点火成分内部热点的形成机制,同时 $\text{SiO}_2$ 基体具有优良的抗冲击性能,其三维网状结构也会使点火成分的冲击灵敏度降低。

除此之外,无机非金属材料也经常作为钝感剂被用于抑制HMX的热分解。Li等<sup>[60]</sup>通过溶剂-非溶剂法将氧化石墨烯(GO)沉积在HMX表面,形成包覆涂层,并对其热分解性能和机械性能进行测试,结果显示,加入质量分数为2%的GO后,HMX的活化能增加了 $23.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,其热稳定性能增强,同时摩擦感度和冲击感度也都得到较大提升。这是因为GO作为一种惰性钝感剂覆盖在HMX表面,GO基面和边缘具有的含氧官能团使得GO层与层间吸引力减弱,易于将机械冲击刺激引起的动能转化为滑动势能。另外,GO具有较优的导热性能,可以使体系的热点能量迅速扩散,从而降低热点温度。

由此可见,应用较多的无机非金属材料(碳基、硅基等),对HMX主要起到促进热分解过程的作用,这些材料具有丰富的三维孔道结构以及较大的比表面积,产生了较多的活性位点,有利于气体产物的扩散。而作为惰性钝感剂的无机非金属材料,其良好的润滑和能量扩散性能可被用于缓解HMX的热分解。

## (2) 金属及金属氧化物类

金属与金属氧化物在催化领域占据重要的地位。耿孝恒等<sup>[61]</sup>采用超声辅助喷雾重结晶制备了不同质量比(5%,10%,20%)的纳米Al与HMX的混合物,对其热分解性能进行研究,结果表明,3种纳米催化剂均有利于促进HMX的热分解,其中20%的纳米Al效果最好。这是因为纳米Al具有更大的比表面积、更多的表面原子和不饱和配位的表面原子,即纳米Al表面存在大量的不饱和键,可与HMX分子中的一 $\text{CH}_2$ 和一 $\text{NO}_2$ 相互作用,导致分子中C—N键和N—N键的键

能减弱,从而促进热分解。

熊焱录等<sup>[65]</sup>采用化学镀法在HMX外表面包覆纳米Cu颗粒,并对HMX/Cu复合粒子进行DSC测试,结果表明,在负载纳米Cu后,HMX的起始分解温度提前43.85 $^\circ\text{C}$ ,热分解峰温提前35.53 $^\circ\text{C}$ ,两者的温差 $\Delta t$ 达16.83 $^\circ\text{C}$ ,而纯HMX的 $\Delta t$ 为8.52 $^\circ\text{C}$ 。说明Cu可使HMX放热变得均匀、稳定。这主要是由于纳米Cu存在大量的孪晶缺陷和孔洞缺陷,可有效移除HMX中的 $\text{NO}_2$ 和H,使得C—N键和N—N键的键能变弱。另外纳米Cu可以催化HMX分解产物中氮氧化物的反应,而化学镀法可使纳米Cu催化剂产生空间分布效应,增大气相与纳米Cu之间的接触面积,使得凝聚相分解反应加剧。同时随升温速率增加,复合粒子 $\Delta t$ 呈现先增大,后减小,然后再增大的趋势。这是因为当升温速率小于 $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 时,纳米Cu催化较充分,HMX热分解较均匀稳定。而当升温速率超过 $15 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 时,HMX分解开始变得剧烈。当升温速率达到 $20 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 和 $30 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 时,HMX在284.65 $^\circ\text{C}$ 和287.32 $^\circ\text{C}$ 处出现了液相反应的分解峰,且升温速率越大,液相分解峰越明显。

Wei等<sup>[77]</sup>采用硬脂酸溶液燃烧法制备了钙钛矿型 $\text{LaFeO}_3$ 和 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,并研究其对HMX的热分解过程的影响,结果显示,HMX+ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 混合物的起始分解温度无变化、分解速率最大时所对应的温度降低了5.1 K;而HMX+ $\text{LaFeO}_3$ 混合物的起始分解温度降低了30 K、分解速率最大时所对应的温度降低了6.3 K。相较而言,钙钛矿型 $\text{LaFeO}_3$ 催化活性更好,这是因为 $\text{LaFeO}_3$ 表面吸附氧( $\text{O}_{\text{ad}}$ )和羟基浓度较高,可产生 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{O}_2$ 等脱附气体,抽取HMX中的H原子,进而破坏HMX晶格。同时 $\text{LaFeO}_3$ 可以催化HMX热分解的分解产物CO和NO之间的反应。

金属及金属氧化物在催化HMX分解的研究中较为常见,并且还可通过改变两者的结合方式来稳定HMX。肖春等<sup>[78]</sup>采用静电沉积法,将 $\text{TiO}_2$ 纳米颗粒包覆在HMX外层,然后通过扫描电镜(SEM)、热失重-差示扫描量热分析(TG-DSC)等表征测试技术对其表面形貌、热稳定性能等进行研究,结果表明, $\text{TiO}_2$ 对HMX具有良好的包覆效果。并且包覆前后HMX的 $\beta\rightarrow\delta$ 晶型转变温度提高了8.4 $^\circ\text{C}$ ,说明 $\text{TiO}_2$ 包覆层可以有效提高HMX的热稳定性能,这是由于晶型转变会使晶体内部应力增大,体积发生膨胀,产生大量空位和微裂纹,进而引起物理化学性能的改变<sup>[79]</sup>,而 $\text{TiO}_2$ 包覆层能够阻碍HMX的体积膨胀,延缓HMX晶相转

变过程的进行。

因而可见,大部分金属及金属氧化物能促进 HMX 的分解,主要原因在于,金属及金属氧化物表面存在大量不饱和原子、晶格缺陷或吸附氧等其它活性物质,能够有效与 HMX 上的  $-CH_2$  和  $-NO_2$  相互作用,引发体系的快速分解,同时在后续的二次或三次气相反应中又可以起到催化的效果。 $TiO_2$  则可通过包覆方法,对 HMX 晶型转变过程中的体积膨胀进行束缚,进而缓解 HMX 的热分解。

### (3) 有机化合物类

有机化合物凭借其诸多的种类、良好的可控性被用于多种催化领域。张鹤丹等<sup>[70]</sup>以四氮唑乙酸(Htza)为配体, $Ag^+$ 、 $Cu^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$ 为中心离子,通过溶剂挥发法合成3种金属有机配合物: $[Ag(tza)]_n$ 、 $[Cu(tza)_2]_n$ 、 $[Zn(tza)_2]_n$ ,研究其对 HMX 热分解性能的影响,结果表明,3种材料均降低了 HMX 的热分解温度并有效提高了放热量,但对 HMX 的晶型转化温度没有影响。这是由于配合物可原位分解成分子水平上的金属氧化物,高比表面积和高活性位点使其具有良好的催化效果,同时  $Ag_2O$ 、 $CuO$  和  $ZnO$  可催化分解产物之间的放热反应,包括  $CO$  的氧化反应、 $CO$  和  $NO$  之间的反应。

Zhang 等<sup>[71]</sup>将 HMX 颗粒用含能硝化纤维素(NC)进行包覆,并对其热性能进行研究,结果表明,NC 包覆后 HMX 的热分解峰温相比包覆前呈现出提前的趋势。这可能是因为涂覆过程中 NC 与 HMX 之间形成氢键会对 HMX 的热性能产生一定影响。

应用于缓解 HMX 的热分解过程的有机化合物种类繁多且结合方式多样,例如刘皓楠等<sup>[72]</sup>采用分子动力学模拟与实验相结合的方法,对由 HMX 和 2,6-二氨基-3,5-二硝基-吡嗪-1-氧(ANPZO)制备的 HMX/ANPZO 共晶炸药的形成机理以及热分解性能进行研究,结果表明,HMX 与 ANPZO 之间的结合能和内聚能密度大于 HMX 分子间以及 ANPZO 分子间的结合能和内聚能密度,即 HMX 与 ANPZO 之间有较强的相互作用力,使得 HMX/ANPZO 共晶具有稳定的结构和较低的感受度。同时与 HMX 相比,HMX/ANPZO 的热分解放热峰温延后  $8.8\text{ }^\circ\text{C}$ ,这可能是由于在 HMX/ANPZO 共晶炸药的分解过程中,分子间的氢键先断裂,随后 HMX 再分解,从而一定程度上延后分解峰温。

研究中常使用有机惰性高分子材料对含能材料实现包覆降感,Zhang 等<sup>[74]</sup>通过原位聚合的方法,在(3-氨基丙基)三甲氧基硅烷(APTES)改性的 HMX 表面制备了致密聚苯胺(PANI)涂层复合材料,并对核壳复

合材料进行测试,结果显示,包覆后的含能晶体化学结构和晶型没有发生变化,但聚苯胺壳层能提高 HMX 的晶型转变温度( $\beta \rightarrow \delta$ ),同时可通过降低活化能来增强 HMX 热分解行为。这是由于经 APTES 改性后,HMX 晶体表面  $-NH_2$  基团的增加,形成了原位聚合点,使 HMX 被聚苯胺紧密包覆,聚苯胺壳具有良好的缓冲隔离作用和导电性能,同时聚苯胺的吸热分解温度高于含能晶体的相变温度,进而可吸收热量,提高多态相变温度。另一方面,HMX 表面的纳米 PANI 涂层在受热时会出现热冲击,增加与 HMX 表面的摩擦,形成无数的局部热点,可以促进 HMX 分解。导电聚苯胺的  $N^+$  也容易与 HMX 中富电子的硝基( $-NO_2$ )反应。

Li 等<sup>[75]</sup>采用水悬浮法使得 HMX 表面被黏结剂氟橡胶(F2602)包裹,达到减少晶体暴露的目的,但小颗粒高聚物粘结炸药(PBX)之间会粘附不均匀。因此,在 HMX/F2602 基础上利用表面原位聚合法制备了聚苯胺(PANI)密壳,得到具备微胶囊结构的 HMX-F@PANI。经过各项表征测试后,结果显示,聚苯胺在 PBX 表面原位聚合后形成了致密的聚苯胺壳层,涂层不均匀、间隙多、涂层度不够等问题得到明显改善。与 HMX 相比,HMX/F2602 和 HMX-F@PANI 均能使 HMX 的晶型转变温度和热分解峰温延后,HMX-F@PANI 的延后效果要优于 HMX/F2602,说明微胶囊复合材料具有较好的热稳定性。这主要是因为 F2602 和 PANI 都能抑制 HMX 的相变,聚苯胺的抑制作用更明显。聚苯胺的吸热分解温度高于 HMX 晶体,且致密的聚苯胺壳层在早期加热过程中吸收部分热量,提高了 HMX 晶体的多态相变温度。另外致密的 PANI 与 F2602 作为外层均可保护 HMX 核心,抑制热点的形成。同时聚苯胺中含有大量的  $N^+$ ,能与 HMX/F2602 表面形成稳定的氢键,在热分解过程中会优先吸收热量而断裂。

由此分析,金属-有机化合物对于 HMX 的热分解起到促进作用,主要在于金属-有机化合物内的金属活性中心具有的良好催化效果。另外,借助 HMX 与其它含能添加剂之间的氢键作用,可通过共晶、包覆等形式利用惰性含能添加剂对 HMX 热性能进行调控,同时也可以弥补调控过程中的能量损失。而有机聚合物凭借良好的耐热性能,可在 HMX 外部形成耐热隔绝层,从而缓解 HMX 的热分解行为。

图3为添加剂种类对 HMX 热分解峰温的影响规律,综合分析,金属及金属氧化物类是 HMX 分解过程中研究和应用最多的添加剂类别,由图3可知,这一类

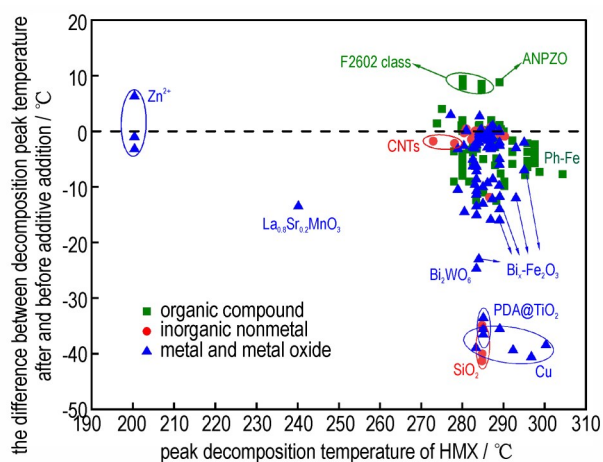


图3 添加剂种类对HMX热分解温度的影响规律

Fig.3 Effects of additives on the thermal decomposition temperature of HMX

的添加剂绝大部分都能促进HMX的热分解,例如Cu等添加剂最高可使HMX分解峰温提前将近40 °C,而其余金属及金属氧化物添加剂大多可将HMX分解峰温提前约2~20 °C。金属及金属氧化物添加剂能够显著催化HMX的热分解,主要是借助其含有的不饱和原子、内部的晶格缺陷或者表面吸附的羟基、晶格氧等活性物质,与HMX反应并破坏其结构。无机非金属类添加剂主要是碳基和硅基类材料,如SiO<sub>2</sub>、CNTs等,大多数无机非金属类添加剂有利于促进HMX的热分解,可使HMX分解峰温提前0~3 °C左右,较为特殊的是SiO<sub>2</sub>,可使HMX的分解峰温提前约40 °C。整体来看,无机非金属类添加剂的催化效果并不突出,主要是利用自身高比表面积和丰富的孔道结构特征使气体产物快速扩散。除此之外,具备优良导热和润滑性能的GO等无机非金属材料也常用作钝感剂。以金属-有机配合物为主的有机化合物类添加剂大多具有促进分解的效果,可使HMX分解峰温提前1~10 °C。而耐热效果较好的有机聚合物和感度较低的含能有机物,可通过包覆或共晶等方式,被尝试应用于抑制HMX的分解,可将HMX的分解峰温延后10 °C左右。

### 3.2 CL-20

CL-20虽然具备较高的能量密度,但是安全性能的欠缺,始终是阻碍CL-20应用的主要因素。改善其热分解性能,可保障CL-20有效分解和安全使用。目前在影响CL-20热分解因素方面,除对其自身结构研究外,更多地聚焦在添加剂的研发方向。

#### 3.2.1 自身结构的影响

CL-20的粒径尺寸和晶型对其热分解性能会产生

较大的影响。郭学永等<sup>[80]</sup>探究了0.48, 15 μm和120 μm不同粒径CL-20的热分解行为,结果显示,3种粒径CL-20的热分解峰温均在250 °C,但初始温度分别为230, 232 °C和235 °C,即随着尺寸的减小,初始分解温度提前。这是由于较小的颗粒,受热面积大,受热均匀,活化能较低,同时结构松弛,颗粒表面没有大晶体光滑致密,这也会导致其容易分解。Wang等<sup>[81]</sup>采用超声喷雾辅助静电吸附(USEA)技术制备平均粒径为270 nm的纳米CL-20颗粒,运用DSC法和TG法考察其热分解性能,结果显示,纳米CL-20的放热峰为232.9 °C,比常规CL-20提前12 °C,具有更高的能量释放效率和更大的释放能量。这是因为纳米CL-20颗粒尺寸小,使其晶格缺陷少,内应力小,分解速率快。

Nedelko等<sup>[82]</sup>对不同晶型的CL-20热分解过程进行分析,结果表明,不同晶型的CL-20热稳定顺序为 $\epsilon > \gamma > \alpha$ 。在CL-20分解的较早阶段,会发生从 $\alpha \rightarrow \gamma$ 和从 $\epsilon \rightarrow \gamma$ 的相变。并且由 $\epsilon$ -CL-20形成的 $\gamma$ -CL-20比由 $\alpha$ -CL-20形成的 $\gamma$ -CL-20更稳定。这是因为复杂的物理转化(脱水 and 相变)先于化学分解过程发生,物理过程会影响晶体的形态,进而影响晶体的反应性。

由此可知,粒径尺寸越小,CL-20的热分解过程就会越容易,越剧烈。造成这一现象的主要原因是,粒径尺寸变小后,CL-20的内部晶格缺陷减小,比表面积增大。除此之外,CL-20的不同晶型受热影响不同,具体热稳定性顺序为 $\epsilon > \gamma > \alpha$ 。

#### 3.2.2 添加剂的影响

目前,加入添加剂是有效调控CL-20热分解性能的主要策略。不同添加剂对CL-20分解过程中的影响结果见表3,可以发现添加剂主要可分为无机非金属类、金属及金属氧化物类、有机化合物类。而对CL-20产生的影响也是差异较大,下面将做具体分析。

##### (1) 无机非金属类

在含能材料领域常将无机非金属类添加剂用作分散载体。陈瑾等<sup>[83]</sup>研究三维有序大孔-介孔碳(3D HOPC)对CL-20热分解的影响,对比了纯3D HOPC载体、3D HOPC/CL-20复合物、3D HOPC与CL-20混合物以及纯CL-20的热分解行为,结果显示,与纯CL-20相比,效果最好的3D HOPC/CL-20复合物(3D HOPC质量分数为66.7%)的起始分解温度降低了50.8 °C,分解峰温降低了29.4 °C,而这种催化效果是单纯的物理混合物无法达到的。主要的原因是3D HOPC载体是开放式的多级孔结构,其优异的传质性

表3 不同添加剂对CL-20热分解特性的影响规律

Table 3 Effects of different additives on the thermal decomposition characteristics of CL-20

category	mixed samples	additive/CL-20 mass ratio	test method	heating rate /°C·min <sup>-1</sup>	CL-20 decomposition temperature/°C	peak decomposition temperature of mixed system/°C	decomposition peak temperature deviation/°C	literature resources
inorganic nonmetal	3D HOPC/CL-20	2:1	DSC	10	240.50	211.10	-29.40	[83]
	NGO/CL-20	1:4	DSC	10	252.13	245.63	-6.50	[84]
	rGO/CL-20	1:4	DSC	10	252.13	246.82	-5.31	[84]
	CL-20/wax	4:96	DSC	5	244.50	245.30	0.80	[85]
metal and metal oxide	CL-20/n-Al	3:7	DSC	2	231.20	228.90	-2.30	[86]
	WO <sub>3</sub> /CL-20	1:2	DSC	10	248.83	245.88	-2.95	[87]
	Al/Ti+CL-20	-	DSC	5	231.60	230.70	-0.90	[88]
	ZnCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (HCs)/CL-20	30:70	DSC	10	252.31	246.04	-6.27	[89]
	rFe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /G/CL-20	-	DSC	10	252.13	243.79	-8.34	[90]
	pFe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /G/CL-20	-	DSC	10	252.13	244.44	-7.69	[90]
	γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /G2/CL-20	1:1	DSC	10	252.13	234.72	-17.41	[91]
	nano-ZnCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /CL-20	-	DTG	-	247.35	240.56	-6.79	[92]
CL-20/nano-NiCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1:5	DTG	10	251.75	241.65	-10.10	[93]	
organic compound	CL-20/NiBa-MOF	1:5	DSC	15	248.00	245.20	-2.80	[94]
	GAP-HDI/CL-20	40:60	DTA	20	247.50	200.30	-47.20	[95]
	CL-20/HATO	45:55	DSC	10	245.90	250.70	4.80	[96]
	CL-20/TNT	25:75	DSC	10	256.93	222.88	-34.05	[97]
	CL-20/DMMD	1:5.34	DSC	10	236.60	240.10	3.50	[98]
	ε-CL-20/Cu-en	0.02:2	DSC	10	257.00	232.00	-25.00	[99]
	MF/CL-20	3:97	DSC	10	244.90	251.00	6.10	[100]
	Cu(2-MIM) <sub>3</sub> (N <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> /CL-20	1:9	DSC	20	254.30	235.20	-19.10	[101]
CL-20/PDA-Ni-Ant	1:5	DSC	5	241.50	238.20	-3.30	[102]	

Note: 3D HOPC is 3D hierarchically ordered porous carbon. NGO is nitrogen-doped graphene oxide. rGO is reduced graphene oxide. rFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/G is rod-like Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and graphene composite. pFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/G is granular Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and graphene composite. γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/G2 is γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and graphene composite, where 2 represents the graphene concentration is 2 mg·mL<sup>-1</sup>. NiBa-MOF is NiBa-metal-organic framework. GAP-HDI is glycidylazide polymer and hexamethylene diisocyanate. HATO is dihydroxylammonium 5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate. DMMD is 2,4-dinitro-2,4-diazapentane. Cu-en is Cu(en)<sub>2</sub>NO<sub>3</sub>, where en is ethylenediamine. MF is melamine-formaldehyde. 2-MIM is 2-methylimidazole. Ant is antisolvent method.

能可使分解产物 NO<sub>2</sub>在连通的多级孔道内快速扩散,与载体孔壁内的活性端基充分接触并反应。

Zhang等<sup>[84]</sup>采用水热法制备具有可调层次结构和高比表面积的氮掺杂石墨烯(NGO),并对比分析了NGO和rGO对CL-20热分解过程的影响,结果显示,NGO和rGO使得CL-20的ε→γ晶型转变温度出现不同程度的延后,而热分解峰温则呈现出提前的趋势,NGO具有比rGO更明显的促进作用,NGO/CL-20的表观活化能和热分解温度分别降低22.79 kJ·mol<sup>-1</sup>和6.50 °C。这是因为N原子增加了CL-20的电荷密度和石墨烯表面的活性位点,加速其热分解反应中硝基的断裂,同时石墨烯具有优良的导热性能,因此NGO表现出了更强的催化作用,而NGO对晶型转变的影响原理目前还尚未明确。

无机非金属材料可以很好地催化CL-20热分解,

同时部分材料还可提高CL-20的热稳定性。魏华等<sup>[85]</sup>采用水悬浮法在CL-20表面包覆一层石蜡(wax),并对其机械性能和热分解性能进行测试,结果显示,石蜡包覆后的CL-20机械感度降低,热稳定性能提高,这是由于石蜡具有较好的吸热能力,可以吸收周围热量而熔化,熔化后在晶体间又可起到润滑作用。

孙璐等<sup>[103]</sup>将纳米硼粉和纳米硅粉分别与ε-CL-20混合,采用非等温差示扫描量热法对其晶型转变过程进行研究,结果表明,两者均延后了ε-CL-20的晶型转变温度,提高了其热稳定性能,且纳米硅粉的效果要强于纳米硼粉。同时,对纯ε-CL-20以及2种混合体系在不同转化率(α<sub>i</sub>)下转晶反应的表观活化能(E<sub>α,i</sub>)变化规律进行研究,发现加入纳米硅粉的混合体系与纯ε-CL-20的E<sub>α,i</sub>~α<sub>i</sub>变化趋势相似,但加入纳米硼粉的混合体系则不同,这可能是由于纳米硼粉会改变

转晶反应的反应机理,而纳米硅粉仅仅只是提高了转晶反应的能垒,并没有改变反应机理。

综上所述,3D HOPC、rGO、NGO等具有较大比表面积、丰富孔道结构的碳材料,对CL-20的热分解过程均起到促进作用,这主要是因为CL-20可以与富含活性位点的碳材料充分接触反应,同时分解的气体产物也可以迅速扩散。而wax等惰性无机非金属材料凭借其优异的导热或润滑等作用,常作为钝感剂应用在含能材料的降感研究中。

## (2) 金属及金属氧化物类

金属及金属氧化物一直是催化领域普遍使用和研究对象,在含能材料领域发挥的作用不可忽略。Mao等<sup>[86]</sup>将纳米铝(*n*-Al)与CL-20混合,并对CL-20和CL-20/*n*-Al的热分解性能进行研究,结果显示,*n*-Al的加入使CL-20的热分解活化能略有降低,热分解过程加快,这是由于*n*-Al具有较好的催化作用。并且通过非线性多元回归方法确定CL-20和CL-20/*n*-Al的热分解动力学模型为*n*级自催化反应,CL-20热分解的反应级数和自催化动力学速率常数均低于CL-20/*n*-Al,表明*n*-Al增大了CL-20热分解反应的复杂性和自催化能力。

Zhao等<sup>[93]</sup>以硝酸铬和硝酸镍为原料,氨水为沉淀剂通过溶胶-凝胶法制备了颗粒尺寸为23.4 nm的NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>颗粒,并考察其对CL-20热分解性能的影响,结果显示,nano-NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>使CL-20的热分解峰温降低10.1 K,热分解表观活化能降低12.0 kJ·mol<sup>-1</sup>,主要是因为nano-NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>结构中Ni<sup>2+</sup>和Cr<sup>3+</sup>可引发电子迁移,其粒径较小、离子表面存在晶格缺陷、比表面积较大等特点使得Ni<sup>2+</sup>、Cr<sup>3+</sup>与CL-20的硝基结合,促使N—NO<sub>2</sub>快速解离。

赵宁宁等<sup>[87]</sup>采用水热法制备了颗粒尺寸在150~300 nm范围内的纳米WO<sub>3</sub>颗粒,并应用于CL-20的热分解过程中,结果表明,与纯CL-20相比,混合体系的分解峰温至少降低了2.95 °C,即WO<sub>3</sub>有效促进了CL-20的热分解。这是因为WO<sub>3</sub>颗粒尺寸小,表面能高,可以有效吸附CL-20分解产生的NO<sub>2</sub>等气体,促进N—NO<sub>2</sub>键断裂,同时缓解生成环状连氮化合物的速度,避免因环状连氮化合物的吸附而导致的活性中心失活。

Song等<sup>[88]</sup>采用机械球磨法制备了平均粒径为3.76 μm的Al/Ti球形合金颗粒,并通过DSC等技术考察Al/Ti合金对CL-20热分解过程的影响,结果表明,当升温速率由5 °C·min<sup>-1</sup>升高至20 °C·min<sup>-1</sup>时,

CL-20+Al/Ti复合物的热分解峰温向高温方向移动,同时,复合物的活化能为284.455 kJ·mol<sup>-1</sup>,与CL-20相比降低了46.65 kJ·mol<sup>-1</sup>,即Al/Ti合金可促进CL-20的热分解。这是因为Al/Ti合金颗粒具有较大的比表面积,有利于CL-20颗粒与合金颗粒之间的热量传递,容易积热形成热点,从而促进分解。

由此可见,尺寸较小的金属及金属氧化物,比表面积相对较大,同时内部存在的晶格缺陷可以与富含电子的N—NO<sub>2</sub>相互作用促使其断裂,从而有效促进CL-20的热分解。

## (3) 有机化合物类

金属-有机材料、有机含能材料和有机聚合物材料常被应用于CL-20的热分解过程中,虽然催化机理不尽相同,但是催化效果都较为明显。Chen等<sup>[94]</sup>制备了Ba<sub>4</sub>Pb<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>8</sub>[(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>Pb](CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>和Ba<sub>2</sub>Ni(CO<sub>2</sub>H)<sub>6</sub>(OH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>两类MOF材料,简称为PbBa-MOF和NiBa-MOF,并研究其对CL-20热分解特性的催化影响,结果显示,在15 °C·min<sup>-1</sup>升温速率下,与CL-20相比,CL-20/PbBa-MOF混合物的热分解峰温和表观活化能降低2.2 °C和23.76 kJ·mol<sup>-1</sup>。相较于PbBa-MOF,NiBa-MOF具有更优越的催化活性,使得CL-20的热分解峰温和表观活化能分别降低2.8 °C和42.01 kJ·mol<sup>-1</sup>。这是因为加入PbBa-MOF和NiBa-MOF后,Pb<sup>2+</sup>、Pb<sup>4+</sup>、Ni<sup>2+</sup>和Ba<sup>2+</sup>热解产生的金属阳离子对富电子的—NO<sub>2</sub>基团具有很强的吸附力,削弱了N—N键并加速其断裂。而NiBa-MOF性能更优越,是由于NiBa-MOF具有较低的初始热分解温度,热分解时可产生OH、O和H<sub>2</sub>O,这些活性成分对CL-20的分解有利。

陈腾等<sup>[95]</sup>以聚叠氮缩水甘油醚(GAP)和六亚甲基二异氰酸酯(HDI)为原料,采用溶胶-凝胶法以及真空冷冻干燥技术,制备CL-20含量分别为25%、45%、60%的GAP-HDI/CL-20纳米复合含能材料,并研究其热分解性能,结果显示,与CL-20相比,3种复合材料的热分解峰温至少降低了47.2 °C,CL-20的含量越少效果越明显,这是由于CL-20受到GAP-HDI凝胶骨架中孔洞的限制,降至纳米级别,在尺寸效应和表面效应的影响下,GAP-HDI/CL-20的热分解温度降低,分解速率增强。同时GAP的凝胶骨架为含能的多孔骨架,也具有促进CL-20分解的作用。

在降低CL-20热感度的相关研究中,有机惰性含能材料和有机高分子材料是应用较多的有机化合物类添加剂,Song等<sup>[97]</sup>采用喷雾干燥法制备出CL-20/TNT

核壳复合材料,并运用透射电子显微镜(TEM)和DSC等技术分析其结构与性能,结果显示,当CL-20/TNT的比例为75/25时,形成的核壳结构良好,壳层厚度约为20~30 nm。与CL-20/TNT混合物相比,核壳复合材料的第一吸热峰和放热峰略微提前,第二吸热峰和放热峰略微延后。这是因为TNT粒径变小,导致颗粒不稳定,受热易熔融。但由于TNT的吸热作用,CL-20需要更多的能量来发生晶体转变。随着CL-20的放热分解,更多的能量积累加速了TNT的分解。核壳CL-20/TNT复合材料的放热峰略微延迟,这是由于复合材料的CL-20颗粒被TNT包覆,热量被外层TNT吸收。

孙康波等<sup>[98]</sup>以CL-20与二硝基二氮杂戊烷(DMMD)为原料,采用溶液共晶法制备出CL-20/DMMD(二硝基二氮杂戊烷)共晶炸药,并利用DSC等技术对其热分解性能进行研究,结果显示,相较于纯CL-20和DMMD,CL-20/DMMD共晶炸药的熔点分别提高了21.5℃和120.9℃。并且CL-20/DMMD共晶的分解放热峰比CL-20延后了3.5℃,这是由于在共晶炸药形成过程中,CL-20和DMMD分子间形成氢键,使共晶材料的热性能从本质上发生改变,随着分解放热的进行,分子间的作用力逐渐被破坏。

有机惰性聚合物材料通常以包覆层的形式被用于含能材料的外部,主要利用其热稳定性好、力学性能优异等特点。Yang等<sup>[100]</sup>采用三聚氰胺甲醛树脂(MF)原位聚合制备CL-20基微胶囊,对其热分解过程进行研究,结果显示,经过MF包覆后,CL-20的 $\epsilon \rightarrow \gamma$ 晶型转变温度由原来的163.2℃延后至179.9℃,晶型稳定性能也有所提高,同时CL-20/MF的热分解峰出现延后现象,峰温升高了6.1℃,即说明MF的包覆可有效缓解CL-20的热分解过程,这是因为MF具有良好的热稳定性和机械强度等特性,通过包覆可以起到物理隔热的作用,从而延缓热分解。

徐金江等<sup>[104]</sup>采用原位X-射线粉末衍射(原位XRD)研究端羟基聚丁二烯(HTPB)、甲苯二异氰酸酯(TDI)、癸二酸二辛酯(DOS)、二月桂酸二丁基锡(T-12)等添加剂对 $\epsilon$ -CL-20晶型转变行为的影响,结果显示,HTPB和TDI的加入会使晶型转变得到的 $\gamma$ -CL-20含量减少,而DOS的作用效果则与它们相反,T-12单一组分的影响效果较小。这是由于HTPB和TDI无论是单一组分还是两者混合,都可在CL-20外部形成包覆层并抑制晶型的转变,虽然单一T-12的效果并不明显,但当它与HTPB和TDI体系联用时,会加

速包覆层的形成,共同起到抑制晶型转变的作用,从而提高CL-20热稳定性能。而DOS分子中含有羰基,能够与CL-20晶体缺陷反应,降低晶型转变能垒并促进晶型转变。

由此分析,有机化合物类材料在CL-20热分解催化领域具有巨大潜质,既可以利用自身可调控的空间结构去约束CL-20的粒子大小,同时可以利用有机聚合物耐热特性缓解CL-20的热分解过程,提高其安全性能,并且还可以用作金属-有机化合物中的配体,保证金属颗粒的良好催化效果。除此之外,有机惰性含能材料也是目前得到普遍关注和研究的一类材料,利用方式较多,如共晶、包覆等形式。

图4为添加剂种类对CL-20热分解温度的影响规律。由图4可知,目前CL-20分解过程中研究和应用较多的为金属及金属氧化物类,对CL-20的热分解起到促进作用,可将CL-20的热分解峰温提前0~10℃。此外,有机化合物类所涉及的金属-有机配合物,其本质也是以金属和金属氧化物为最终的反应中心,利用晶体缺陷与CL-20的富电子硝基中的N形成配合物,削弱N—NO<sub>2</sub>,从而促进CL-20的分解。无机非金属类添加剂以碳基材料为主,如3D HOPC、NGO、CNTs等,主要利用其优异的气体扩散能力、较多的活性位点和较好的导热性能。其中3D HOPC催化效果最为明显,可使CL-20的热分解峰温提前约20~80℃,是热分解促进剂的理想选择。而常用作钝感剂的无机非金属类添加剂(如wax等),借助的是其传热和润滑性能。除金属-有机配合物(如Cu有机配合物等)外,以TNT为代表的有机含能材料也作为添加剂用于促进

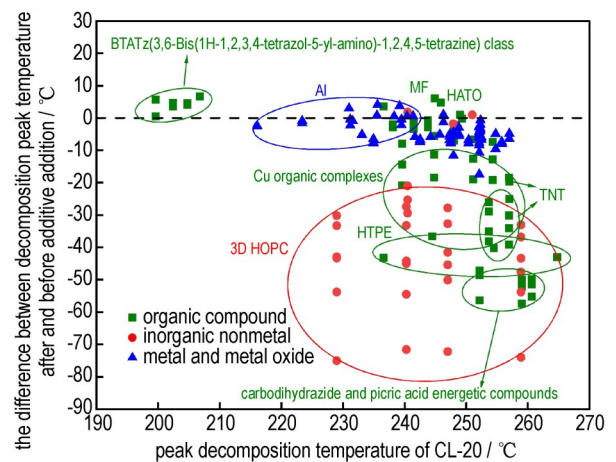


图4 添加剂种类对CL-20热分解温度的影响规律  
Fig.4 Effects of additives on the thermal decomposition temperature of CL-20

CL-20的热分解过程,可使CL-20的分解峰温提前约15~40℃。而有机含能材料还可以用于缓解CL-20的热分解中,包括CL-20与惰性有机含能材料通过共晶等形式降低感度,如CL-20/DMMD。另外以MF胶囊为代表的惰性有机高分子聚合物,可采用包覆形式将CL-20与外界隔绝,进而缓解CL-20的不稳定分解,可使CL-20的分解峰温延后6℃左右。

### 3.3 DNTF

利用DNTF高密度和高能量等特点实现技术创新,并将其应用在含能材料领域的研究方法已经较为系统和成熟,然而对于其热分解性能的研究和调控逐渐成为本领域新的热点,主要包括如何促进DNTF的热分解从而提高其燃爆性能,以及如何抑制DNTF的热分解从而提高其热稳定性能。而对影响DNTF热分解性能的相关因素而言,其自身的结构特点和添加剂均会造成一定的影响。

#### 3.3.1 自身结构的影响

DNTF是一种新型高能材料,能量密度较高,但热稳定性能存在相对不足。DNTF自身晶体品质的差异会对其热稳定性能产生一定的影响。祝艳龙等<sup>[105]</sup>通过高温加速老化试验、显微拉曼光谱技术以及液相色谱-质谱联用技术对DNTF的安全性能变化以及相关机理进行研究,结果显示,不同老化过程中DNTF的热分解峰温并无明显改变,但热质量损失速率最大点的温度有差别,原始样品为195.1℃,而老化样品在199.0~202.0℃,即加速老化可以改善DNTF的热稳定性能,但同时会引起材料机械感度的升高。这是因为长期的高温作用使得晶体中缺陷分布变得均匀,晶体的品质得到提高,同时老化过程中伴随有二聚体和四聚体的生成,从而使DNTF的机械感度发生变化。

在DNTF的制备过程中,不可避免地会存在三呋喃并氧杂环庚三烯化合物(TFO)、双呋喃并(b,f)氧化呋喃氧杂环庚三烯化合物(BFFO)2种杂质,为考察杂质对于DNTF热稳定性能的影响,高杰等<sup>[106]</sup>通过真空安定性试验和烤燃试验,探究了纯度为98.6%和99.5%的DNTF的热稳定性能,结果显示,纯度为98.6%的DNTF的平均放气量约为0.60 mL·g<sup>-1</sup>,自发火温度为236.6℃,而99.5%的DNTF平均放气量为0.11 mL·g<sup>-1</sup>,自发火温度为229.6℃。这是因为杂质的存在导致混合体系的放气量远超纯DNTF的放气量,同时杂质的稀释作用,会对DNTF热分解过程产生削减作用,使得纯度低的DNTF自发火温度提高7℃。综合考虑,杂质的存在对DNTF的热稳定性能存在一

定益处。

因此,DNTF的运输和储存过程应避免长期暴露于高温环境之中,否则会造成DNTF晶体品质发生改变,感度增大,容易发生危险。而对于生产中的杂质,少量存在对DNTF的热稳定性能具有一定好处,但整体影响并不大。

#### 3.3.2 添加剂的影响

DNTF感度较高,热分解温度较低,不适于在高温下应用,通过探寻用于DNTF热分解过程中的添加剂不仅可以保证其高效分解,还可以改善其热稳定性能。对DNTF的热分解行为相关研究总结分析如表4所示,我们可以发现目前所尝试的材料种类较少,总体而言,主要是金属及金属氧化物类和有机化合物类,大部分仍以促进DNTF热分解为主。

##### (1) 金属及金属氧化物类

目前在DNTF研究中应用较多的是金属及金属氧化物类添加剂,姚李娜等<sup>[113]</sup>采用机械混合法制备了含5%纳米Al和含25%微米Al的混合炸药(DHAE)以及含30%微米Al的混合炸药(DAE),并对其热稳定性能进行研究,结果表明,DHAE炸药的放气量为0.86 mL·g<sup>-1</sup>,而DAE炸药的放气量为1.80 mL·g<sup>-1</sup>,由此可以发现与微米Al相比,纳米Al可以显著提高DNTF的热稳定性能。这是由于纳米Al表面惰性氧化层较厚,自身的活性低,从而减缓分解反应剧烈程度,造成DHAE炸药的放气量减少。

任晓宁等<sup>[107]</sup>通过研究在不同压力条件下,DNTF以及DNTF/相应的催化剂体系的热分解规律,结果表明,PbO对DNTF的热分解起到促进作用,当压力增大时,DNTF热分解过程将分为两步,即DNTF的主分解反应和气相参与的二次分解反应。而当压力增大时,DNTF/CuO复合物与纯DNTF相比,热分解峰温出现了后移的现象。但是PbO使DNTF的分解峰型发生改变,而CuO没有产生此种效应,由此可知PbO改变了DNTF的分解规律。

目前用于DNTF热分解过程中的金属及金属氧化物种类较多,大多集中于表现性能研究,而对实际的影响机理研究较少。

##### (2) 有机化合物类

有机化合物类添加剂在DNTF热稳定性研究中同样得到了广泛使用。牛诗尧等<sup>[109]</sup>研究凡士林(VSL)与DNTF之间的相互作用,结果表明,混合体系的分解峰温与纯DNTF相比,降低了73℃,即凡士林的添加可以有效促进DNTF分解。主要原因在于混合体系的



表 4 不同添加剂对 DNTF 热分解特性的影响规律

Table 4 Effects of different additives on the thermal decomposition characteristics of DNTF

category	mixed samples	additive/ DNTF mass ratio	test method	pressure /MPa	heating rate /°C·min <sup>-1</sup>	DNTF decom- position tem- perature/°C	peak decomposi- tion temperature of mixed system/°C	decomposition peak tempera- ture deviation/°C	literature resources
inorganic nonmetal	DNTF/C	1:1	PDSC	2	10	276.90	271.40	-5.50	[107]
metal and metal oxide	DNTF/CuO	1:1	PDSC	6	10	276.90	283.40	6.50	[107]
	DNTF/PbO	1:1	PDSC	6	10	276.90	213.10	-63.80	[107]
	DNTF/CuO	1:1	PDSC	1	15	276.70	277.00	0.30	[108]
	DNTF/ $\varphi$ -Cu	1:1	PDSC	6	10	276.90	253.80	-23.10	[107]
	DNTF/ $\varphi$ -Pb	1:1	PDSC	4	10	277.50	276.90	-0.60	[107]
	DNTF/AD	1:1	PDSC	2	10	276.90	264.40	-12.50	[107]
	DNTF/LS	1:1	PDSC	6	10	276.90	198.60	-78.30	[107]
	DNTF/CuSa	1:1	PDSC	1	15	276.70	275.70	-1.00	[108]
organic compound	DNTF/ $\beta$ -Cu	1:1	PDSC	1	15	276.70	263.10	-13.60	[108]
	DNTF/Cu(PA) <sub>2</sub>	1:1	PDSC	1	15	276.70	273.90	-2.80	[108]
	DNTF/PbSa	1:1	PDSC	1	15	276.70	279.80	3.10	[108]
	DNTF/VSL	1:1	DSC	1	10	271.00	198.00	-73.00	[109]
	DNTF/PBT	1:1	PDSC	4	10	275.30	166.80	-108.50	[110]
	DNTF/HATO	10:90	PDSC	2	10	282.30	229.60	-52.70	[111]
	DNTF@TA	-	DSC	-	5	278.83	289.13	10.30	[112]
DNTF@TA-Cu	-	DSC	-	5	278.83	289.67	10.84	[112]	

Note:  $\varphi$ -Cu is copper phthalate.  $\varphi$ -Pb is lead phthalate. AD is copper adipate. LS is lead salicylate. CuSa is copper salicylate.  $\beta$ -Cu is cupric 2,4-dihydroxybenzoate. Cu(PA)<sub>2</sub> is copper telephthalate. PbSa is lead salicylate. VSL is vaseline. PBT is 3,3-bis(azidomethyl)oxetane/tetrahydrofuran copolymer. HATO is dishydroxylammonium 5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate. TA is tannic acid.

分解过程包含 DNTF 的分解、烷烃的氧化和部分裂解。由于凡士林中烷烃的低温裂解过程里发生了  $\beta$ -裂解，产生了大量的活性 H 自由基，有效促进了初始 NO<sub>2</sub> 的脱出，从而加速了 DNTF 的分解。张腊莹等<sup>[110]</sup>通过高压差示扫描量热法 (PDSC) 和热重-微商热重法 (TG-DTG) 等方法研究聚对苯二甲酸丁二醇酯 (PBT) 与 DNTF 之间的相互作用，结果表明，PBT/DNTF 混合体系的分解峰温为 166.8 °C，与纯 DNTF 相比，提前了 108.5 °C，即 PBT 可以有效加速 DNTF 的分解过程。产生这一现象的原因，可能是 PBT 自身具备的活泼羟基会与 DNTF 的 N—O—N 键、—NO<sub>2</sub>、N→O 上的 O 发生反应，引发 DNTF 迅速分解。

DNTF 还可与其它钝感含能材料混合使用。王浩等<sup>[111]</sup>将 5,5'-联四唑-1,1'-二氧二羟胺 (HATO) 与 DNTF 混合，制备出不同含量的 DNTF/HATO 混合物，对其热分解特性进行研究，并结合分子动力学模拟对混合体系的感度变化及影响机理作出分析，结果表明，混合体系的熔点均比纯 DNTF 熔点略低 0.7 °C，这是由于 HATO 的部分溶解，使得 DNTF 原有晶体结构的静电作用被破坏。另外，DNTF/HATO 混合物的分解

峰温相较于 DNTF 均出现较大程度的提前，这是因为 DNTF 的熔点较低，受热熔融后，HATO 变为在液相环境下分解，使得分解速度加快。同时 HATO 分解产物和释放的热量又可促进 DNTF 分解，DNTF 分解释放的 NO<sub>2</sub> 等也会促进 HATO 的分解。但从分子动力学模拟的结果分析，当 HATO 质量分数增加时，DNTF 分子中 C—NO<sub>2</sub> 以及环内 C—O 键的键长逐渐减小，DNTF/HATO 混合物的结构稳定性呈现增加的趋势。

另外，DNTF 具有较低的熔点，常被用在与其它含能材料的共熔物研究中，高杰等<sup>[114]</sup>以 2,4-二硝基苯甲醚 (DNAN) 和 DNTF 为原料，制备出 DNAN/DNTF 二元共熔物，并通过高压差热扫描量热法 (PDSC) 对其热分解性能进行研究，同时采用 Materials Studio 对其进行分子动力学模拟，结果表明，随着 DNTF 含量的增加，DNAN/DNTF 的热稳定性能变差，当 DNTF 的摩尔分数在 10%~50% 时，存在 DNTF 和 DNAN 2 个分解峰，而当 DNTF 的摩尔分数在 60%~90% 时，只存在 DNTF 分解峰。但在这 2 种情况下 DNTF 的分解峰温均高于纯 DNTF 分解峰温，这是由于 DNAN 具有较好的热稳定性能，延缓了 DNTF 的热分解过程，但当

DNTF 含量增大时, DNTF 分解也会加速 DNAN 的分解。同时分子动力学模拟结果表明, DNTF 含量增大, DNTF 环中的 N—O 的键长增大, 从而使 DNAN/DNTF 共熔物的稳定性变差。

惰性有机聚合物性能优异, 在 DNTF 的包覆降感研究中也展现出了良好的效果, Lan 等<sup>[112]</sup>利用单宁酸 (TA) 的自组装反应, 成功制备了 DNTF@TA 和 DNTF@TA-Cu 复合材料, 并对其热分解性能进行测试, 结果显示, TA 和 TA-Cu 层对 DNTF 具有良好的包覆效果, 与 DNTF 相比, DNTF@TA 和 DNTF@TA-Cu 的真空放气量减少, 同时它们的初始分解温度和峰值温度均有所提高, 即 TA 和 TA-Cu 可提高 DNTF 的热稳定性。其主要基于 TA 和 DNTF 之间的氢键和范德华力相互作用, 使得 TA 和 TA-Cu 层附着在 DNTF 颗粒表面, 可以起到隔热和约束 DNTF 蒸汽的作用, 从而缓解 DNTF 的分解过程。同时在 DNTF 开始分解后, TA-Cu 膜中的 Cu 会催化 DNTF 的分解, 导致分解速率加快。

由此可知, 能够促进 DNTF 热分解的有机催化剂, 其共性在于催化剂本身具有较多的活性基团, 例如羟基、活泼氢等, 可以与 DNTF 发生反应。有机含能材料与 DNTF 的复合物在目前研究中占有重要的地位, 而通过有机聚合物包覆形成隔绝层以提高 DNTF 的热稳定性也逐渐成为一种主流方法。

目前 DNTF 的研究仍处于发展阶段, 图 5 为添加剂种类对 DNTF 热分解温度的影响规律, 在以往不同的测试条件下研究的添加剂材料中, 金属及金属氧化物类和有机化合物类是主要研究对象。金属及金属氧化物类可以有效促进 DNTF 的分解, 其中 PbO 可使 DNTF 的分解峰温提前 60 °C 左右。而具有活泼基团

的有机物和金属-有机配合物, 例如 PBT、VSL、 $\varphi$ -Cu 等添加剂材料, 对 DNTF 分解的促进效果更为明显, 其中 PBT 材料更是将 DNTF 的分解峰温提前了约 110 °C, 主要依靠这些材料具有的活泼性基团或金属活性中心。含能材料共熔物的相关研究中, DNTF 具有较大的应用前景, 这依赖于其较低的熔点。而对抑制 DNTF 分解的方法仍处于探索阶段, 通过包覆层实现降感的方法具有较大的研究潜力, 如 TA 或 TA-Cu 包覆层能够将 DNTF 的分解峰温延后 10 °C 左右。

### 3.4 小结

经过对影响 3 种典型含能材料热分解特性的因素分析, 首先, 含能材料自身结构是关系热分解特性的基础因素, 含能材料的粒径越小, 其比表面积会相对增大, 更易受热分解。同时, 含能材料的结构具有特殊性, 大多都存在多种晶型结构, 热稳定性的不同使其在分解过程中存在晶型间的相互转换。因此, 在研究中可采用改善合成工艺的方法, 控制含能材料的自身结构特征来调控其热分解性能。

除此之外, 引入添加剂可以更加方便高效地调控含能材料的热分解性能。以上 3 类典型含能材料所采用的能够有效促进材料分解的添加剂, 主要以具有较多活性中心的金属和金属氧化物类, 以及富有活泼基团的有机化合物类为主。这 3 种典型含能材料是亚稳态物质, 且都有富含电子的活泼硝基, 而大多数的金属和金属氧化物类以及有机类材料均可与活泼硝基反应, 从而促使热分解的发生。

缓解含能材料热分解过程, 提高其热稳定性的方法主要有 3 种方法, 分别为结构调控、共晶化和包覆处理。其中, 结构调控不能改变含能材料分子组成, 受限于当前技术, 难以实现量化生产。与合适的添加剂材料实现共晶化, 在一定程度上可以降低含能材料自身感度, 但目前面临着制备和表征方法尚不成熟, 以及微观共晶机理不明确等问题。而包覆处理则成为主流的降感方法, 结合相关研究发现, 包覆材料的种类涵盖无机非金属、金属及金属氧化物和有机化合物, 但其共性在于采用的包覆材料通常会具备一定的特性, 或优良的机械性能, 或良好的吸热效果, 或优异的隔热功能。例如, 润滑性好或可塑性高的材料可以减缓含能材料内部热点的生成, 起到延缓分解的效果; 而将具有吸热或隔热性能的惰性材料包覆在含能材料外部, 可以达到与外界环境隔绝的目的, 有效降低含能材料的热敏感程度; 另外, 惰性含能材料也可作为包覆材料, 在利用其钝感特性的同时弥补调控过程中的能量损失。

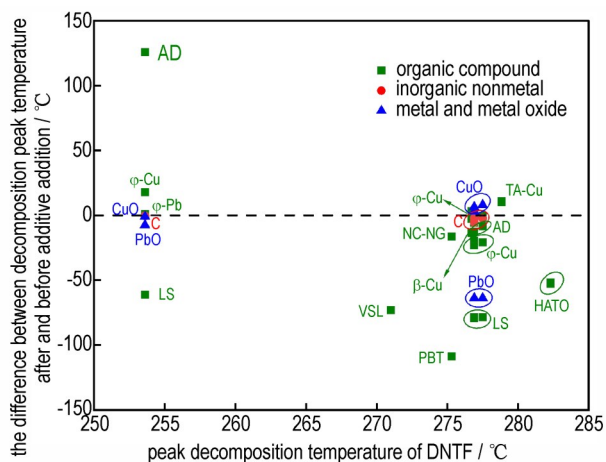


图 5 添加剂种类对 DNTF 热分解温度的影响规律

Fig.5 Effects of the type of additives on the thermal decomposition temperature of DNTF

## 4 结论与展望

常规硝铵炸药 HMX、笼型硝铵炸药 CL-20 和咪唑类炸药 DNTF 是目前含能材料领域重点关注的对象, 本文根据以上 3 类典型含能材料现有的热分解特性研究进展, 最终得出以下结论:

(1) HMX、CL-20 和 DNTF 都具有较高的密度和爆破能量, 是较为理想的含能材料, 但 3 种材料的机械感度或热稳定性能均存在不足之处, 在当前追求“高能量, 低感度”的应用背景下, 难以满足钝感应用的需求。

(2) 3 种含能材料的热分解过程均始于 C—NO<sub>2</sub> 或 N—NO<sub>2</sub> 键的断裂, 即 NO<sub>2</sub> 的优先脱除, 同时释放出的强氧化性 NO<sub>2</sub> 气体会产生强烈的自催化效应, 造成热分解的进一步加剧。

(3) 在分析影响 3 种含能材料热分解性能的相关因素时, 除 3 种含能材料自身结构特性的影响外, 通过合理添加催化剂可以实现对其热分解性能的有效调控。其中金属及金属氧化物常用作热分解促进剂, 可使 3 种含能材料的热分解峰温提前 1~60 °C; 而有机化合物多用于提高 3 种含能材料的热稳定性, 对热分解起到抑制作用, 可使 3 种含能材料的热分解峰温延后 5~10 °C。

目前 3 种典型含能材料的研究仍存在诸多不明确之处, 针对目前遇到的问题和未来的发展方向, 可从以下几个方面展开后续思考和探究:

(1) 开展更系统、更全面的热分解机理研究。尽管研究学者已对 3 类含能材料的分解机理做出诸多探究, 但大多局限于初始硝基的脱除和母环骨架的断裂, 其具体分解路径目前仍未完全清晰。因此, 设计合理的实验方法, 结合先进的表征技术与量子化学计算方法对含能材料热分解机理进行研究是必要的。

(2) 开展有关热分解促进剂的设计、制备和应用研究。含能材料的研发初衷是利用其巨大的爆破能量和燃烧推进力, 但由于含能材料分解的复杂和不均匀性, 其在使用过程中难以达到理想的分解要求。设计合理的添加剂实现含能材料充分均匀的分解, 将会使其更加有效地释放能量。

(3) 开展有关热分解抑制剂的设计、制备和应用研究。含能材料自身的感度高, 受热易发生分解, 极易威胁使用者的生命安全。设计有效的抑制剂可以缓解含能材料的热分解过程, 从而达到安全性能要求。其中, 通过设计材料实现物理隔绝包裹是目前应用较多、

最值得关注的研究方法, 可以有效提高含能材料的热稳定性能。因此, 如何设计合理的热分解抑制剂将是未来研究的重点之一。

### 参考文献:

- [1] GAO Hai-xiang, SHREEVE J N M. Azole-based energetic salts [J]. *Chemical Reviews*, 2011, 111(11): 7377-7436.
- [2] ZHANG Shi-jie, GAO Zhen-guo, LAN Di, et al. Recent advances in synthesis and properties of nitrated-pyrazoles based energetic compounds[J]. *Molecules*, 2020, 25(15): 3475.
- [3] 马秀清, 金律, 张亚军, 等. 含能材料连续挤出技术的应用现状及发展[J]. *塑料*, 2018, 47(5): 8-11.  
MA Xiu-qing, JIN Lyu, ZHANG Ya-jun, et al. Application status and development of continuous extrusion technology for energetic materials[J]. *Plastics*, 2018, 47(5): 8-11.
- [4] CAO Wen-li, TARIQ Q U N, LI Zhi-ming, et al. Recent advances on the nitrogen-rich 1,2,4-oxadiazole-azoles-based energetic materials [J]. *Defence Technology*, 2021, 18(3): 344-367.
- [5] 曾胜华. 民用爆破器材的开发与爆破技术探究[J]. *江西化工*, 2019(4): 300-301.  
ZENG Sheng-hua. Development of civil blasting equipment and exploration of blasting technology[J]. *Jiangxi Chemical Industry*, 2019(4): 300-301.
- [6] WANG Fu-ping, Du Gang-yan, Liu Xin-chi, et al. Molecular dynamics application of cocrystal energetic materials: A review[J]. *Nanotechnology Reviews*, 2022, 11(1): 2141-2153.
- [7] YAO Yu-yang, LIN Qiu-han, ZHOU Xin-li, et al. Recent research on the synthesis pentazolate anion cyclo-N<sub>5</sub><sup>-</sup> [J]. *Fire-PhysChem*, 2021, 1(1): 33-45.
- [8] ZHAO Kun, SHI Ya-meng, LI Hong-li, et al. Composite energetic salt based on 3-nitramino-4-(1H-tetrazol-5-yl) furazan [J]. *Polyhedron*, 2020, 192: 114810.
- [9] ZHAO Xu, LI Zi-jian, ZHANG Jian-hu, et al. Regulating safety and energy release of energetic materials by manipulation of molybdenum disulfide phase [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 411: 128603.
- [10] LI Gang, ZHANG Chao-yang. Review of the molecular and crystal correlations on sensitivities of energetic materials [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 398: 122910.
- [11] LI Hui, ZHANG Lei, PETRUTIK N, et al. Molecular and crystal features of thermostable energetic materials: guidelines for architecture of "bridged" compounds[J]. *ACS Central Science*, 2020, 6(1): 54-75.
- [12] 肖川, 宋浦, 张默贺. 含能材料发展的若干思考[J]. *火炸药学报*, 2022, 45(4): 435-438.  
XIAO Chuan, SONG Pu, ZHANG Mo-he. Some thoughts on the development of energetic materials[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2022, 45(4): 435-438.
- [13] 邵婵, 孙晓宇, 梁文韬, 等. RDX、HMX 及 CL-20 晶体的高温高压相变研究进展[J]. *含能材料*, 2020, 28(9): 902-914.  
GAO Chan, SUN Xiao-yu, LIANG Wen-tao, et al. Review on phase transition of RDX, HMX and CL-20 crystals under high temperature and high pressure[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2020, 28(9): 902-914.
- [14] YAN Ting-gou, MA Jin-chao, YANG Hong-wei, et al. Introduction of energetic bis-1,2,4-triazoles bridges: A strategy to

- wards advanced heat resistant explosives [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 429: 132416.
- [15] 王蕾. HMX 结晶热力学及晶体形态控制研究[D]. 山西: 中北大学, 2020.  
WANG Lei. Study on the crystallization thermodynamics and crystal morphology control of HMX[D]. Shanxi: North University of China, 2020.
- [16] 徐文峥, 庞兆迎, 王晶禹, 等. 超声辅助喷雾法制备超细高品质 HMX 及其晶型控制[J]. 含能材料, 2018, 26(3): 260-266.  
XU Wen-zheng, PANG Zhao-ying, WANG Jing-yu, et al. Ultrafine high quality HMX prepared by ultrasonic assisted spray method and its crystal type control[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2018, 26(3): 260-266.
- [17] GHOSH M, VENKATESAN V, MANDAVE S, et al. Probing crystal growth of epsilon- and alpha-CL-20 polymorphs via metastable phase transition using microscopy and vibrational spectroscopy[J]. *Crystal Growth & Design*, 2014, 14(10): 5053-5063.
- [18] 周静, 张俊林, 丁黎, 等. 笼状骨架含能化合物构建研究进展[J]. 含能材料, 2019, 27(8): 708-716.  
ZHOU Jing, ZHANG Jun-lin, DING Li, et al. Progress in the construction of cage-like skeleton energetic compounds[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2019, 27(8): 708-716.
- [19] BOLOTINA N B, HARDIE M J, SPEER R L, et al. Energetic materials: variable-temperature crystal structures of gamma- and epsilon-HNIW polymorphs[J]. *Journal of Applied Crystallography*, 2004, 37: 808-814.
- [20] 王瑛, 王正明, 赵昱, 等. CL-20 粒度对 GAP/AP/Al 高能推进剂燃烧性能的影响[J]. 火炸药学报, 2021, 44(3): 336-341.  
WANG Ying, WANG Zheng-ming, ZHAO Yi, et al. Effect of CL-20 particle size on combustion performances of GAP/AP/Al high-energy propellants[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2021, 44(3): 336-341.
- [21] 刘燕, 安崇伟, 罗进, 等. 纳米 CL-20/AP 含能复合粒子的制备及性能表征[J]. 含能材料, 2018, 26(12): 1009-1013.  
LIU Yan, AN Chong-wei, LUO Jin, et al. Preparation and properties of nano CL-20/AP energetic composite particles[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2018, 26(12): 1009-1013.
- [22] ZHANG Hong-lei, JIAO Qing-jie, ZHAO Wan-jun, et al. Enhanced crystal stabilities of epsilon-CL-20 via core-shell structured energetic composites[J]. *Applied Sciences-Basel*, 2020, 10(8): 2663.
- [23] 潘清, 朱一举, 王明, 等. CL-20 晶型  $\epsilon \rightarrow \gamma$  等温相变动力学[J]. 火炸药学报, 2018, 41(1): 77-81.  
PAN Qing, ZHU Yi-sheng, WANG Ming, et al. Kinetics of  $\epsilon \rightarrow \gamma$  isothermal phase transition of CL-20[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2018, 41(1): 77-81.
- [24] 邹政平, 赵凤起, 张明, 等. DNTF 应用技术研究进展[J]. 爆破器材, 2019, 48(4): 11-16+22.  
ZOU Zheng-ping, ZHAO Feng-qi, Zhang Ming, et al. Research progress of 3, 4-dinitrofurazanfuroxan performances and its applications[J]. *Explosive Materials*, 2019, 48(4): 11-16+22.
- [25] 周彦水, 张志忠, 李建康, 等. 3,4-二硝基呋喃基氧化呋喃的晶体结构[J]. 火炸药学报, 2005, (2): 43-46.  
ZHOU Yan-shui, ZHANG Zhi-zhong, LI Jian-kang, et al. Crystal structure of 3, 4-dinitrofurazanoxofurazan[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2005, (2): 43-46.
- [26] ZHU Shuang-fei, YANG Wei, GAN Qiang, et al. Early thermal decay of energetic hydrogen-and nitro-free furoxan compounds: The case of DNTF and BTF[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2022, 24(3): 1520-1531.
- [27] 朱俊伍, 王林剑, 刘玉存, 等. 2,4-MDNI/DNTF 二元低共熔物的制备与性能[J]. 含能材料, 2022, 30(3): 228-235.  
ZHU Jun-wu, WANG Lin-jian, LIU Yu-cun, et al. Preparation and properties of 2,4-MDNI/DNTF binary eutectic[J]. *Chinese Journal of Energy Materials (Hanneng Cailiao)*, 2022, 30(3): 228-235.
- [28] KOU Yong, SONG Xiao-lan, GUO Kai-ge, et al. New method to prepare the lowest eutectic mixture of MTNP/DNTF and its properties[J]. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, 2022, 58(1): 68-76.
- [29] 欧育湘, 孟征, 刘进全. 高能量密度化合物 CL-20 应用研究进展[J]. 化工进展, 2007, (12): 1690-1694.  
OU Yu-xiang, MENG Zheng, LIU Jin-quan. Review of the development of application technologies of CL-20[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2007, (12): 1690-1694.
- [30] 胡焕性, 张志忠, 赵凤起, 等. 高能量密度材料 3,4-二硝基呋喃基氧化呋喃性能及应用研究[J]. 兵工学报, 2004, (2): 155-158.  
HU Huan-xing, ZHANG Zhi-zhong, ZHAO Feng-qi, et al. A study on the properties and application of high energy density material DNTF[J]. *Acta Armamentarii*, 2004, (2): 155-158.
- [31] 巨荣辉, 罗一鸣, 王晓峰, 等. BOM 熔铸炸药的制备与性能[J]. 含能材料, 2021, 29(9): 781-789.  
JU Rong-hui, LUO Yi-ming, WANG Xiao-feng, et al. Preparation and performance of BOM melt cast explosive[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2021, 29(9): 781-789.
- [32] 周彦水, 王伯周, 李建康, 等. 3,4-双(4'-硝基呋喃-3'-基)氧化呋喃合成、表征与性能研究[J]. 化学学报, 2011, 69(14): 1673-1680.  
ZHOU Yan-shui, WANG Bo-zhou, LI Jian-kang, et al. Study on synthesis, characterization and properties of 3,4-Bis(4'-nitrofurazano-3'-yl)furoxan[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2011, 69(14): 1673-1680.
- [33] 侯聪花, 李聪聪, 张诗敏, 等. 溶剂晶面吸附结合能对超细 HMX 性能的影响[J]. 火炸药学报, 2019, 42(3): 262-267.  
HOU Cong-hua, LI Cong-cong, ZHANG Shi-min, et al. Effect of solvent crystal surface adsorption energy on the performance of ultrafine HMX[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2019, 42(3): 262-267.
- [34] 陆明. 对全氮阴离子  $N_5^-$ -非金属盐能量水平的认识[J]. 含能材料, 2017, 25(7): 530-532.  
LU Ming. Understanding of energy level of total nitrogen anion  $N_5^-$ -nonmetallic salt[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2017, 25(7): 530-532.
- [35] ZHAO Feng-qi, CHEN Pei, HU Rong-zu, et al. Thermochemical properties and non-isothermal decomposition reaction kinetics of 3, 4-dinitrofurazanfuroxan (DNTF) [J]. *Journal of Hazardous Materials*. 2004, 113(1-3): 67-71.
- [36] 汤焜, 杨利, 乔小晶, 等. HMX 热分解动力学与热安全性研究[J]. 含能材料, 2011, 19(4): 396-400.  
TANG Zhan, YANG Li, QIAO Xiao-jing, et al. Thermal de-

- composition kinetics and thermal safety of HMX [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2011, 19(4): 396-400.
- [37] 宋小兰, 王毅, 赵珊珊, 等. 机械球磨法制备纳米CL-20/TATB共晶炸药[J]. *兵器装备工程学报*, 2018, 39(8): 146-151.  
SONG Xiao-lan, WANG Yi, ZHAO Shan-shan, et al. Nanometer CL-20/TATB co-crystal fabricated by mechanical milling methodology [J]. *Journal of Ordnance Equipment Engineering*, 2018, 39(8): 146-151.
- [38] 李鹤群, 安崇伟, 杜梦远, 等. 基于Kissinger方法的3,4-双(4-硝基呋咱-3-基)氧化呋咱的热分解反应动力学参数和热稳定性研究(英文)[J]. *火炸药学报*, 2016, 39(3): 58-60.  
LI He-qun, AN Chong-wei, DU Meng-yuan, et al. Study on kinetic parameters of thermal decomposition reaction and thermal stability of 3,4-bis(3-nitrofurazan-4-yl) furoxan based on Kissinger method [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2016, 39(3): 58-60.
- [39] 刘子如, 刘艳, 范夕萍, 等. RDX和HMX的热分解III. 分解机理[J]. *火炸药学报*, 2006, (4): 14-18.  
LIU Zi-ru, LIU Yan, FAN Xi-ping, et al. Thermal decomposition of RDX and HMX explosives part III: mechanism of thermal decomposition [J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2006, (4): 14-18.
- [40] 张力, 李朝伟. 高温下气相CL-20热分解反应的分子动力学计算[J]. *原子与分子物理学报*, 2021, 38(6): 92-102.  
ZHANG Li, LI Chao-wei. ReaxFF reactive molecular dynamics simulations on the density-dependent thermal decomposition mechanisms of gas phase CL-20 at high temperature [J]. *Journal of Atomic and Molecular Physics*, 2021, 38(6): 92-102.
- [41] ISAYEV O, GORB L, QASIM M, et al. Ab initio molecular dynamics study on the initial chemical events in nitramines: thermal decomposition of CL-20 [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2008, 112(35): 11005-11013.
- [42] OKOVTYY S, KHOLOD Y, QASIM M, et al. The mechanism of unimolecular decomposition of 2,4,6,8,10,12-hexanitro-2,4,6,8,10,12-hexaazaisowurtzitane. a computational DFT study [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2005, 109(12): 2964-2970.
- [43] REN Chun-xing, LI Xiao-xia, GUO Li. Reaction mechanisms in the thermal decomposition of CL-20 revealed by ReaxFF molecular dynamics simulations [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2018, 34(10): 1151-1162.
- [44] NAIK N H, GORE G M, GANDHE B R, et al. Studies on thermal decomposition mechanism of CL-20 by pyrolysis gas chromatography - mass spectrometry (Py-GC/MS) [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 159(2-3): 630-635.
- [45] 任晓宁, 邵颖惠, 王晓红, 等. 奥克托金(HMX)的T-Jump/FTIR快速热裂解研究[J]. *化学学报*, 2010, 68(12): 1193-1198.  
REN Xiao-ning, SHAO Ying-hui, WANG Xiao-hong, et al. An investigation on the flash pyrolysis process of octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine (HMX) by T-Jump/FTIR spectroscopy [J]. *Acta Chimica Sinica*, 2010, 68(12): 1193-1198.
- [46] 王晓红, 张皋, 谢明召, 等. T-Jump/FTIR联用技术研究CL-20的热分解机理[J]. *固体火箭技术*, 2010, 33(6): 675-679.  
WANG Xiao-hong, ZHANG Gao, XIE Ming-zhao, et al. Investigation on thermal decomposition of CL-20 by T-Jump/FTIR [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2010, 33(6): 675-679.
- [47] 刘学涌, 王茜, 姜燕, 等. 升温速率对HMX炸药凝聚相热分解过程的影响研究[C]//中国工程物理研究院化工材料研究所2005年青年学术年会论文集. 2005: 28-31.  
LIU Xue-yong, WANG Li, JIANG Yan, et al. Effect of heating rate on thermal decomposition of HMX in condensed state [C]// Proceedings of 2005 Youth Academic Conference, Institute of Chemical Materials, Chinese Academy of Engineering Physics. 2005: 28-31.
- [48] PATIL D G, BRILL T B. Thermal decomposition of energetic materials 53. Kinetics and mechanism of thermolysis of hexanitrohexaazaisowurtzitane [J]. *Combustion and flame*, 1991, 87(2): 145-151.
- [49] 刘学涌, 王茜, 郑敏侠, 等. 原位漫反射红外光谱研究升温速率对HMX炸药热分解过程的影响[J]. *光谱学与光谱分析*, 2007(10): 1951-1954.  
LIU Xue-yong, WANG Lin, ZHENG Min-xia, et al. Study on effect of heating rate on thermal decomposition of HMX energetic materials by in-situ diffuse reflection FTIR spectrum [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2007(10): 1951-1954.
- [50] 南海, 潘清, 姜帆, 等. DNTF原位红外热分解动力学及机理[J]. *含能材料*, 2022, 30(6): 604-610.  
NAN Hai, PAN Qing, JIANG Fan, et al. Thermal decomposition kinetics and mechanism of DNTF by in situ infrared technology [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2022, 30(6): 604-610.
- [51] 马海霞, 宋纪蓉, 肖鹤鸣, 等. 3,4-二硝基呋咱基氧化呋咱(DNTF)的密度泛函理论研究(英文)[J]. *火炸药学报*, 2006, (3): 43-46.  
MA Hai-xia, SONG Ji-rong, XIAO He-ming, et al. Density functional theoretical investigation on 3,4-dinitrofurazanoxy-furazan (DNTF) [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2006, (3): 43-46.
- [52] 任晓宁, 刘子如, 王晓红, 等. T-Jump/FTIR技术研究3,4-二硝基呋咱基氧化呋咱快速热裂解[J]. *物理化学学报*, 2010, 26(3): 547-551.  
REN Xiao-ning, LIU Zi-ru, WANG Xiao-hong, et al. Investigation on the flash thermolysis of 3,4-dinitrofurazan-furoxan by T-Jump/FTIR spectroscopy [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2010, 26(3): 547-551.
- [53] 刘芮. 动态测压热分析技术及应用研究[D]. 北京: 北京理工大学, 2015.  
LIU Rui. Dynamic pressure-measuring thermal analysis technique and applications [D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 2015.
- [54] BARI R, KOH Y P, MCKENNA G B, et al. Decomposition of HMX in solid and liquid states under nanoconfinement [J]. *Thermochimica Acta*, 2020, 686: 178542.
- [55] FATHOLLAHI M, POURMORTAZAVI S M, HOSSEINI S G. Particle size effects on thermal decomposition of energetic material [J]. *Journal of Energetic Materials*, 2007, 26(1): 52-69.
- [56] 王玉姣, 刘杰, 杨青, 等.  $\alpha/\beta$ -HMX混晶的机械感度和热分解性能[J]. *火炸药学报*, 2015, 38(1): 30-32.  
WANG Yu-jiao, LIU Jie, YANG Qing, et al. Mechanical sensitivities and thermal decomposition properties of HMX  $\alpha/\beta$ -polymorph mixtures [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2015, 38(1): 30-32.
- [57] 张婷, 郭雨, 李瑶瑶, 等. 氮掺杂氧化石墨烯对HMX热分解性能的影响[J]. *火炸药学报*, 2019, 42(4): 346-351.

- ZHANG Ting, GUO Yu, LI Yao-yao, et al. Effect of nitrogen-doped graphene oxide on thermal decomposition of HMX [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2019, 42(4): 346–351.
- [58] 曾贵玉, 林聪妹, 周建华, 等. 碳纳米管对HMX热分解行为的影响[J]. *火炸药学报*, 2012, 35(6): 55–57.
- ZENG Gui-yu, LIN Cong-mei, ZHOU Jian-hua, et al. Influences of carbon nanotubes on the thermal decomposition behavior of HMX [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2012, 35(6): 55–57.
- [59] CUI Qing-zhong, LI Han-jian, REN Hui, et al. Synthesis of HMX/SiO<sub>2</sub> nanoenergetic composite and application in ignition charge[J]. *Ferroelectrics*, 2019, 549(1): 283–295.
- [60] LI Rui, WANG Jun, SHEN Jin-peng, et al. Preparation and characterization of insensitive HMX/graphene oxide composites[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2013, 38(6): 798–804.
- [61] 耿孝恒, 范传刚, 宋明芝, 等. 纳米可燃剂对HMX的热分解性能及热分解动力学参数的影响(英文)[J]. *固体火箭技术*, 2019, 42(2): 186–191.
- GENG Xiao-heng, FAN Chuan-gang, SONG Ming-zhi, et al. Effect of nano-combustible agents on thermal decomposition properties of HMX [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2019, 42(2): 186–191.
- [62] 万冲, 王晨, 陈苏杭, 等. CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>对HMX和TKX-50的催化分解特性[J]. *含能材料*, 2022, 30(7): 703–709.
- WAN Chong, WANG Chen, CHEN Su-hang, et al. Catalytic effect of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> on decompositions properties of HMX and TKX-50 [J]. *Chinese Journal of Energy Materials (Hanneng Cailiao)*, 2022, 30(7): 703–709.
- [63] ZHANG Ting, LI Jia-chen, QIN Zhao, et al. Doping hematite with bismuth to enhance its catalytic and oxidizing properties [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 421: 129436.
- [64] ELBASUNEY S, YEHIA M, HAMED A, et al. Synergistic catalytic effect of thermite nanoparticles on HMX thermal decomposition[J]. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 2021, 31(6): 2293–2305.
- [65] 熊焯录, 郭效德, 李凤生. 化学镀法制备HMX/Cu复合粒子及其热分解特性的研究[J]. *兵工学报*, 2014, 35(1): 35–41.
- XIONG Lang-lu, GUO Xiao-de, LI Feng-sheng. Preparation of HMX/Cu composite particles by electroless plating method and their thermal decomposition characteristics[J]. *Acta Armamentarii*, 2014, 35(1): 35–41.
- [66] WANG Jing-jing, WANG Wei-min, WANG Jing-hua, et al. In situ synthesis of MgWO<sub>4</sub>-GO nanocomposites and their catalytic effect on the thermal decomposition of HMX, RDX and AP[J]. *Carbon Letters*, 2020, 30(4): 425–434.
- [67] ZHANG Ting, GUO Yu, LI Cui-cui, et al. The effect of La-FeO<sub>3</sub>@MnO<sub>2</sub> on the thermal behavior of energetic compounds: An efficient catalyst with core-shell structure [J]. *Advanced Powder Technology*, 2020, 31(11): 4510–4516.
- [68] ELBASUNEY S, EL-SAYYAD G S. The potentials of TiO<sub>2</sub> nanocatalyst on HMX thermolysis [J]. *Journal of Materials Science-Materials in Electronics*, 2020, 31(17): 14930–14940.
- [69] ZHU Qing, XIAO Chun, XIE Xiao, et al. Thermal decomposition enhancement of HMX by bonding with TiO<sub>2</sub> nanoparticles [J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 2019, 44(4): 438–446.
- [70] 张鹤丹, 卫芝贤, 曹雪芳. 系列四氮唑乙酸基配合物的合成及对HMX热分解的影响研究[J]. *山西大学学报(自然科学版)*, 2020, 43(2): 321–327.
- ZHANG He-dan, WEI Zhi-xian, CAO Xue-fang. Synthesis of a series of coordination compounds based on tetrazole-1-acetic acid and effect on HMX thermal decomposition [J]. *Journal of Shanxi University Natural Science Edition*, 2020, 43(2): 321–327.
- [71] ZHANG Ya-jun, BAI Yang, LI Ji-zhen, et al. Energetic nitrocellulose coating: effective way to decrease sensitivity and modify surface property of HMX particles [J]. *Journal of Energetic Materials*, 2019, 37(2): 212–221.
- [72] 刘皓楠, 王建华, 刘玉存, 等. HMX/ANPZO共晶炸药的制备及表征[J]. *火炸药学报*, 2017, 40(2): 47–51, 56.
- LIU Hao-nan, WANG Jian-hua, LIU Yu-cun, et al. Preparation and characterization of HMX/ANPZO cocrystal explosives [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2017, 40(2): 47–51, 56.
- [73] GUO Wan-xiao, LI Yan-ning, XIAO Wei, et al. Mechanism of two typical binders BR and F2604 on thermal decomposition of HMX [J]. *ACS omega*, 2021, 6(3): 2025–2033.
- [74] ZHANG Shi-jie, GAO Zheng-guo, JIA Qian, et al. Fabrication and characterization of surface modified HMX@PANI core-shell composites with enhanced thermal properties and desensitization via in situ polymerization [J]. *Applied Surface Science*, 2020, 515: 146042.
- [75] LI Yue-xin, XU Wen-zheng, GUO Feng-wei, et al. Preparation and characterization of PANI surface modified HMX/F2602 microcapsule composites [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2022: e202200084.
- [76] SONG Nai-meng, YANG Li, LIU Ping-an. Preparation of microspherical Ph-Fe/RDX (HMX) composite particles and their thermal decomposition behaviors [J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 2021, 46(5): 690–696.
- [77] WEI Zhi-xian, XU Yan-qing, LIU Hai-yan, et al. Preparation and catalytic activities of LaFeO<sub>3</sub> and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for HMX thermal decomposition [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 165(1–3): 1056–1061.
- [78] 肖春, 祝青, 谢虢, 等. HMX/TiO<sub>2</sub>复合颗粒制备及其浸润性可逆转变[J]. *含能材料*, 2017, 25(12): 1046–1050.
- XIAO Chun, ZHU Qing, XIE Xiao, etc. Preparation of HMX/TiO<sub>2</sub> composite and its reversible wettability [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2017, 25(12): 1046–1050.
- [79] 薛超, 孙杰, 宋功保, 等. HMX的 $\beta \rightarrow \delta$ 晶型转变研究进展[J]. *含能材料*, 2008, 16(6): 753–757.
- XUE Chao, SUN Jie, SONG Gong-bao, et al. Research progress of  $\beta \rightarrow \delta$  transition of HMX [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2008, 16(6): 753–757.
- [80] 郭学永, 姜夏冰, 于兰, 等. 粒径和晶形对 $\epsilon$ -HNIW感度的影响[J]. *火炸药学报*, 2013, 36(1): 29–33.
- GUO Xue-yong, JIANG Xia-bing, YU Lan, et al. Effect of particle size and morphology on sensitivity of  $\epsilon$ -HNIW [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2013, 36(1): 29–33.
- [81] WANG Dun-ju, GAO Bing, YANG Guang-cheng, et al. Preparation of CL-20 explosive nanoparticles and their thermal decomposition property [J]. *Journal of Nanomaterials*, 2016: 5462097.

- [82] NEDELKO V V, CHUKANOV N V, RAEVSKII A V, et al. Comparative investigation of thermal decomposition of various modifications of hexanitrohexaazaisowurtzitane (CL-20) [J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 2000, 25(5): 255-259.
- [83] 陈瑾, 贺思敏, 谯志强, 等. 三维有序大孔-介孔碳对CL-20热分解性能的影响[C]//2014' (第六届)含能材料与钝感弹药技术学术研讨会论文集. 2014: 286-289.
- CHEN Jin, HE Si-min, QIAO Zhi-qiang, et al. The effect of three-dimensional hierarchically ordered macro-mesoporous carbon on the thermal decomposition of CL-20[C]//Proceedings of 2014' (6th) Symposium on Energetic Materials and Insensitive Ammunition Technology. 2014: 286-289.
- [84] ZHANG Ting, GUO Yu, LI Jia-chen, et al. High catalytic activity of nitrogen-doped graphene on the thermal decomposition of CL-20[J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 2018, 43(12): 1263-1269.
- [85] 魏华, 焦清介, 郭学永. 石蜡/Estane5703复合钝感包覆CL-20的研究[J]. 含能材料, 2017, 25(4): 321-325.
- WEI Hua, JIAO Qing-jie, GUO Xue-yong. Desensitizing technology of CL-20 by coating wax and Estane5703[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2017, 25(4): 321-325.
- [86] MAO Xiao-xiang, LI Yan-chun, LI Yi-fan, et al. Thermal properties of decomposition and explosion for CL-20 and CL-20/n-Al[J]. *Journal of Energetic Materials*, 2020, 38(1): 98-110.
- [87] 赵宁宁, 贺翠翠, 王通, 等. 纳米三氧化钨的制备、表征及对六硝基六氮杂异伍兹烷热分解的影响[J]. 无机化学学报, 2015, 31(10): 1959-1965.
- ZHAO Ning-ning, HE Cui-cui, WANG Tong, et al. Nano-WO<sub>3</sub>: Preparation, characterization and effect on thermal decomposition of hexanitrohexaazaisowurtzitane [J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2015, 31(10): 1959-1965.
- [88] SONG Xiao-lan, WANG Yi, LIU Shuang, et al. Preparation of metallic amorphous Al/Ti spherical particles and their catalysis effects on the thermal decomposition of high explosives[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2021, 50(4): 1210-1217.
- [89] 李瑶瑶, 张婷, 李翠翠, 等. 蜂窝状ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>的制备及对AP和CL-20热分解行为的影响[J]. 含能材料, 2020, 28(6): 544-551.
- LI Yao-yao, ZHANG Ting, LI Cui-cui, et al. Preparation of Zn-Co<sub>2</sub>O<sub>4</sub> with honeycomb morphology and the effect on the thermal decomposition of AP and CL-20[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2020, 28(6): 544-551.
- [90] 张婷, 李翠翠, 王伟, 等. 三维氧化铁/石墨烯的构建及其对CL-20的热分解性能的影响(英文)[J]. 物理化学学报, 2020, 36(6): 53-61.
- ZHANG Ting, LI Cui-cui, WANG Wei, et al. Construction of three-dimensional hematite/graphene with effective catalytic activity for the thermal decomposition of CL-20 [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2020, 36(6): 53-61.
- [91] ZHANG Ting, LI Yao-yao, WANG Wei, et al. Directional assembly of flowerlike maghemite on graphene and its catalytic activity for the thermal decomposition of CL-20[J]. *Ceramics International*, 2019, 45(16): 20606-20612.
- [92] WANG Ying-lei, AN Ting, YAN Ning, et al. Nanochromates MCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M=Co, Ni, Cu, Zn): Preparation, characterization, and catalytic activity on the thermal decomposition of fine AP and CL-20[J]. *ACS Omega*, 2020, 5(1): 327-333.
- [93] ZHAO Feng-qi, WANG Ying-lei, JI Yue-ping, et al. Preparation of nanometer NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and its catalytic action [J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2015, 44(12): 3069-3072.
- [94] CHEN Chao, LI Hui, YI Jian-hua, et al. Two novel heterobimetallic metal-organic frameworks for the enhanced catalytic thermolysis and laser ignition of CL-20 [J]. *Materials Today Chemistry*, 2022, 23: 100676.
- [95] 陈腾, 李强, 郭双峰, 等. GAP-HDI/CL-20纳米复合含能材料的制备、表征及其热分解特性[J]. 火炸药学报, 2018, 41(3): 243-249.
- CHEN Teng, LI Qiang, GUO Shuang-feng, et al. Preparation, characterization and thermal decomposition behavior of GAP-HDI/CL-20 nano-composite energetic materials [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2018, 41(3): 243-249.
- [96] 屈晨曦, 葛忠学, 张敏, 等. CL-20/HATO复合物的制备、表征及性能[J]. 含能材料, 2018, 26(10): 850-855.
- QU Chen-xi, GE Zhong-xue, ZHANG Min, et al. Preparation, characterization and properties of CL-20/HATO composite [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2018, 26(10): 850-855.
- [97] SONG Chang-gui, LI Xiao-dong, YANG Yue, et al. Formation and characterization of core-shell CL-20/TNT composite prepared by spray-drying technique [J]. *Defence Technology*, 2021, 17(6): 1936-1943.
- [98] 孙康波, 张树海, 郝永平, 等. CL-20/DMMD共晶炸药的制备与表征[J]. 含能材料, 2021, 29(9): 790-797.
- SUN Kang-bo, ZHANG Shu-hai, HAO Yong-ping, et al. Preparation and characterization of CL-20/DMMD co-crystal explosive [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2021, 29(9): 790-797.
- [99] SONG Nai-meng, YANG Li, HAN Ji-min, et al. Catalytic study on thermal decomposition of Cu-en/(AP, CL-20, RDX and HMX) composite microspheres prepared by spray drying [J]. *New Journal of Chemistry*, 2018, 42(23): 19062-19069.
- [100] YANG Zhi-jian, DING Ling, WU Peng, et al. Fabrication of RDX, HMX and CL-20 based microcapsules via in situ polymerization of melamine-formaldehyde resins with reduced sensitivity [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 268: 60-66.
- [101] LI Hai-bo, ZHANG Wei-jing, WEI Zheng-he, et al. Novel imidazole derivative complexes that catalyze the thermal decomposition of AP, CL-20, and BNFFO [J]. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2022, (13): e202200008.
- [102] ATAMANOVA M, LYU Jie-yao, CHEN Shu-wen, et al. Preparation of CNTs coated with polydopamine-Ni complexes and their catalytic effects on the decomposition of CL-20 [J]. *ACS Omega*, 2021, 6(35): 22866-22875.
- [103] 孙璐, 闫石, 焦清介. 纳米可燃剂对ε-CL-20晶型转变的影响 [J]. 兵工学报, 2017, 38(S1): 220-225.
- SUN Lu, YAN Shi, JIAO Qing-jie. Effect of nano-combustible fuels on ε-CL-20 crystal transition [J]. *Acta Armamentarii Sinica*, 2017, 38(S1): 220-225.
- [104] 徐金江, 蒲柳, 刘渝, 等. HTPB基粘结体系中ε-CL-20的晶型转变规律[J]. 含能材料, 2015, 23(2): 113-119.
- XU Jin-jiang, PU Liu, LIU Yu, et al. Polymorphic transformation of ε-CL-20 in different HTPB-based composite systems [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2015, 23(2): 113-119.
- [105] 祝艳龙, 丁黎, 汪辉, 等. 3,4-二硝基咪唑基氧化咪唑(DNTF)

- 老化过程的安全性及寿命预估[J]. 装备环境工程, 2022, 19(2): 66-71.
- ZHU Yan-long, DING Li, WANG Hui, et al. Safety and life prediction of 3, 4-dinitrofurazanofuroxan (DNTF) in the aging process[J]. *Equipment Environmental Engineering*, 2022, 19(2): 66-71.
- [106] 高杰, 王浩, 刘瑞鹏, 等. 杂质对DNTF炸药热稳定性的影响研究[J]. 火工品, 2015(6): 37-39.
- GAO Jie, WANG Hao, LIU Rui-peng, et al. Influence of impurities on the thermal stability of DNTF[J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 2015(6): 37-39.
- [107] 任晓宁, 王江宁, 阴翠梅, 等. 新型高能量密度材料DNTF的热分解特性[J]. 火炸药学报, 2006, (2): 33-36.
- REN Xiao-ning, WANG Jiang-ning, YIN Cui-mei, et al. Thermal decomposition characteristics of a novel high energy density material DNTF[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2006, (2): 33-36.
- [108] 蒋秋黎, 罗一鸣, 杨斐, 等. 铅、铜盐催化剂对DNTF炸药热分解及烤燃响应特性的影响[J]. 含能材料, 2020, 28(5): 470-474.
- JIANG Qiu-li, LUO Yi-ming, YANG Fei, et al. Influence of lead and copper salt catalysts on the thermal decomposition and cook-off responses of DNTF[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2020, 28(5): 470-474.
- [109] 牛诗尧, 曲文刚, 高红旭, 等. DNTF与凡士林混合体系相互作用研究[J]. 固体火箭技术, 2021, 44(5): 614-621.
- NIU Shi-yao, QU Wen-gang, GAO Hong-xu, et al. Interactions between DNTF and vaseline mixed system[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2021, 44(5): 614-621.
- [110] 张腊莹, 衡淑云, 刘子如, 等. PBT与高能氧化剂的相互作用的热分析法研究[J]. 含能材料, 2009, 17(6): 668-673.
- ZHANG La-ying, HENG Shu-yun, LIU Zi-ru, et al. Interactions of PBT with some high energy oxidizers by thermal analysis[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2009, 17(6): 668-673.
- [111] 王浩, 高杰, 陶俊, 等. DNTF/HATO混合体系安全性及分子动力学模拟[J]. 含能材料, 2019, 27(11): 897-901.
- WANG Hao, GAO Jie, TAO Jun, et al. Safety performances and molecular dynamics simulation of DNTF/HATO[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2019, 27(11): 897-901.
- [112] LAN Guan-chao, ZHANG Guang-yuan, CHAO Hui, et al. Ameliorating the performances of 3, 4-bis (4'-nitrofurazano-3'-yl)furoxan (DNTF) by establishing tannic acid (TA) interface layer on DNTF surface[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 434: 134513.
- [113] 姚李娜, 王彩玲, 戴致鑫, 等. 纳米铝对DNTF压装混合炸药的爆热和热稳定性影响[J]. 火工品, 2014, (4): 47-49.
- YAO Li-na, WANG Cai-ling, DAI Zhi-xin, et al. Influence of nano-aluminum on the explosion heat and thermal stability of DNTF pressed mixed explosives[J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 2014, (4): 47-49.
- [114] 高杰, 王红星, 金大勇, 等. DNAN/DNMF二元共熔物在热和机械刺激下的安全性研究[J]. 爆破器材, 2021, 50(3): 35-39.
- GAO Jie, WANG Hong-xing, JIN Da-yong, et al. Safety of DNAN/DNMF binary eutectic under thermal stimulation and mechanical stimulation[J]. *Explosive Materials*, 2021, 50(3): 35-39.

## Review in the Regulation of Thermal Decomposition Characteristics of Three Typical Energetic Materials

WANG Xiao-long<sup>1</sup>, JU Rong-hui<sup>1,2</sup>, ZHANG Yao-yuan<sup>1</sup>, WU Qin<sup>1</sup>, SHI Da-xin<sup>1</sup>, CHEN Kang-cheng<sup>1</sup>, LI Han-sheng<sup>1</sup>

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China; 2. Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

**Abstract:** Energetic materials are of great strategic value in both national defense and civil application. The thermal decomposition characteristics are one of the most important characteristics directly related to the effective application of energetic materials. It is of great significance to clarify the thermal decomposition behavior and mechanism of energetic materials for further improving the thermal decomposition efficiency and inhibiting their unstable decomposition. Three typical energetic materials, cyclo-tetramethylene tetranitramine (HMX), hexanitrohexaazaisowurtzitane (CL-20) and 3, 4-dinitrofurazanofuroxan (DNTF), were studied. The basic physical and chemical properties related to the thermal decomposition characteristics were present, and the thermal decomposition behavior and mechanism were summarized, with emphasis on the structural characteristics of materials and the types of additives that influence the thermal decomposition. It is found that the removal of nitro group is the key step in the thermal decomposition, and the metallic materials rich in active sites and organic complexes with abundant active groups tend to interact with nitro groups to accelerate the thermal decomposition process. Inorganic non-metallic materials can also contribute to the decomposition behavior due to the large specific surface area and excellent gas diffusion ability. Three methods, including eutectic, coating and adding desensitizing agent, are widely used to improve the thermal stability of these three energetic materials. Based on the research of the thermal decomposition mechanism, the design and development of thermal decomposition accelerators and inhibitors can be carried out, which will effectively promote the innovative development of thermal application of energetic materials and become the focus of future research on the thermal decomposition characteristics of energetic materials.

**Key words:** energetic materials; thermal decomposition characteristics; nitro removal; additive; regulation

**CLC number:** TJ55;O64

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/CJEM2022250

**Grant support:** Beijing Institute of Technology Research Fund Program for Young Scholars

(责编: 王馨逸)