

文章编号: 1006-9941(XXXX)XX-0001-22

面向含能材料化学领域的先进分析表征技术发展进展与展望

应梓剑, 陈建波, 徐金江, 于谦, 何璇, 朱春华, 黄石亮, 杨希, 李诗纯

(中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621999)

摘要: 分析表征技术是含能材料化学领域科研生产不可或缺的重要工具。含能材料分析表征技术主要包括色谱、质谱、波谱、光谱、热分析、显微、散射与衍射等, 通过分析表征技术的定性/定量分析可获得含能材料的化学结构、组分含量、微观形貌等信息, 进而为含能材料相关合成表征、质量控制、库存维护、公共安全、环境监测等场景提供重要的分析数据, 极大推动了含能材料行业的发展。近年来, 分析表征技术在传统分析的基础上, 展现出了明显的多学科交叉融合特征, 并逐步向自动化、智能化、原位在线、多尺度贯通、高时空分辨等方向发展。为了更加清晰、全面地掌握含能材料分析表征技术现状与趋势, 研究系统综述了各主要分析手段的技术内涵、功能特点以及在含能材料领域的应用现状, 并讨论了未来的发展趋势, 为含能材料化学领域相关分析表征研究提供支撑。

关键词: 高聚物粘结炸药(PBX); 含能材料; 分析表征技术; 自动化; 智能化

中图分类号: TJ55; O65

文献标志码: A

DOI: 10.11943/CJEM2024097

0 引言

分析表征技术作为含能材料研究的重要手段之一, 可获得含能材料的化学结构、组分含量、微观形貌等分析数据, 进而为含能材料研制生产提供重要支撑。含能材料领域常见的分析表征技术主要包括色谱分析、质谱分析、波谱分析、热分析、光谱表征、显微表征、散射与衍射表征等, 广泛应用于含能材料制备表征、质量控制、库存维护、公共安全及环境检测等过程, 几乎覆盖了含能材料研制生产、服役、处置等全寿命过程。

分析表征技术在含能材料领域具有重要作用, 通过构建先进表征技术并开发与之相适应的分析方法, 进而为含能材料研究提供了丰富的分析数据。色谱分析可提供含能材料的纯度数据与含量信息为含能材料的工艺优化、批生产质量控制提供支撑。质谱分析、波谱分析、光谱表征等可获得含能材料的结构信息如分子量、化学基团、分子结构等, 有助于新型含能材料、未

知含能物质的结构解析研究。热分析可获得含能材料的热分解温度、热稳定性等, 是评估含能材料热性能的重要手段。而显微表征、散射与衍射表征等主要用于含能材料晶体/粉末的微观结构表征, 获得形貌、尺寸、孔洞等信息, 为含能材料成型制造提供结构数据。

近年来, 传统的分析表征技术也开始融合自动化、信息化及智能化等先进技术, 用于提升含能材料分析的自动化水平与分析效率, 并降低含能材料分析的安全风险、减少职业危害因素。而分析表征的信息化则有利于实现分析过程的数字化管理, 便于质量溯源与问题追溯, 进而提升含能材料分析的质量水平。此外, 智能化则赋予含能材料分析机器人的自主分析能力, 提升复杂分析问题的解决水平, 是含能材料分析表征领域未来的趋势。

在含能材料发展的牵引下, 分析表征技术从单一的分析化学逐步向物理、材料、自动化、人工智能等多学科交叉融合方向发展。表征手段也更加多样, 从传统的离线分析到试验现场的在线检测, 从传统的手工分析到高通量分析、自动化分析, 从人工处理分析数据到智能化的数据分析与报送。总之, 含能材料的分析表征技术近年来取得了长足发展, 广泛参与了含能材料的研制生产, 在含能材料研究中发挥了不可替代的作用。为此, 本文重点综述了近年来含能材料化学领

收稿日期: 2024-04-03; 修回日期: 2024-06-03

网络出版日期: 2024-12-19

基金项目: 国家自然科学基金(22375191)

作者简介: 应梓剑(1996-), 男, 工程师, 主要从事含能材料分析化学相关研究。e-mail: yingzijian@caep.cn

通信联系人: 李诗纯(1988-), 男, 高级工程师, 主要从事含能材料分析化学相关研究。e-mail: lishichun@caep.cn

引用本文: 应梓剑, 陈建波, 徐金江, 等. 面向含能材料化学领域的先进分析表征技术发展进展与展望[J]. 含能材料, DOI:10.11943/CJEM2024097.

YING zi-jian, CHEN jian-bo, XU jin-jiang, et al. Review on Advanced Analytical Characterization Techniques for the Chemistry of Energetic Materials[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, DOI:10.11943/CJEM2024097.

域先进分析表征技术的发展现状,包括色谱分析、质谱分析、波谱分析、光谱分析、热分析、显微分析、散射与衍射分析等的技术特点、应用现状及未来趋势,就后续发展提出了一些建议,供含能材料研究人员参考。

1 发展现状

1.1 色谱分析

色谱是通过液相载体或气相载体对未知物进行分析分离,进而获得未知物的组成、含量及纯度等信息,具有强大的定量分析能力,在含能材料相关领域中有着广泛应用。色谱按照技术特点可分为气相色谱、液相色谱、离子色谱、凝胶色谱等,其中气相色谱要求被分析物具有一定的挥发性,气相色谱主要用于炸药制造废水废液的环境监测、炸药分解产物分析。离子色谱主要用于炸药内部残留离子的解析,而凝胶色谱主要用于混合炸药中高分子组分的测定。

液相色谱(HPLC)可用于难挥发性、热不温度性有机物的定量分析,特别适用于含能材料分析,特别是结合自动化的进样单元,展现出了自动化、高通量、高效率的特征,是含能材料定量分析的主要手段,为此,本节重点讨论液相色谱在含能材料中的发展与应用。

当前,液相色谱在含能材料的研发、生产、贮存/库存及爆炸产物分析等多个方面均有重要应用。HPLC常用于对新型含能单质材料、新型制备工艺的工艺优化研究。娄忠良等^[1]构建了基于HPLC的分析方法,用于奥克托今(HMX)合成反应前体1,3,5,7-四乙酰基-1,3,5,7-四氮杂环辛烷(TAT)和1,3,5-三乙酰基-1,3,5-三氮六氢均三嗪的含量分析,为HMX的合成工艺优化提供了支撑。江思瑶等^[2]利用HPLC分析了2,4,6-三硝基甲苯(TNT)与4-氨基-1,2,4-三唑(ATA)的胺化反应动力学,进一步获得了胺化反应的速率常数与反应活化能,深入认识了TNT与ATA的胺化反应机理。Coffee等^[3]基于HPLC结合二极管阵列检测(DAD)分析了三氨基三硝基苯(TATB)合成及降解过程中的微量杂质,成功检测到了1-氯-3,5-二硝基-2,4,6-三氨基苯、1-羟基-3,5-二硝基-2,4,6-三氨基苯等多个杂质,并揭示了杂质的含量及来源。陈建波等人^[4-6]针对3,3'-二氨基-4,4'-偶氮氧化呋咱(DAAF)、1,1'-二氨基-4,4',5,5'-四硝基-2,2'-联咪唑(DATNBI)、四硝基苯并-1,3a,6,6a-四氮杂戊搭烯并吡啶(BPTAP)等新型含能材料的纯度分析,构建了相应的HPLC纯度分析方法,并将这些方法用于制备工艺的改进,为这些

炸药合成工艺的优化提供了数据支撑。

除了新型单质炸药制备过程的工艺优化,HPLC也常用于混合炸药研发的组分分析,为混合炸药的配方研究与质量控制提供支撑。杨彩宁等^[7]发展了基于反相高效液相色谱法的叠氮硝酸胺发射药多组分分析方法,用于同时测定叠氮硝酸胺发射药中黑索今(RDX)、硝化甘油(NG)、1,5-二叠氮基-3-硝基氮杂戊烷(DIANP)和中定剂(C2)等4种组分含量,为叠氮硝酸胺发射药的配方研制提供了分析手段。陈玲等^[8-9]针对混合炸药的组分分析发展了一系列方法,为相关炸药工艺及标准制定提供了准确的分析方法,如基于HPLC对塑料粘接炸药(PBX)中泰安(PETN)的含量分析,基于HPLC对HMX/TATB混合炸药中HMX、TATB的组分分析。

此外,HPLC也广泛用于含能材料贮存监测与库存科学研究,通过分析炸药中某些组分变化来获得炸药降解动力学,评估炸药的健康状态、推算炸药的使用寿命。Heil等^[10]利用HPLC分析了子弹发射药中安定剂组分(二苯胺)在长期贮存环境下的含量变化,进而推测出子弹药的使用寿命及健康状态。Freye等^[11]针对PBX 9501炸药中低分子量组分(BDNPA/F、Irganox 1010、PBNA等)和高分子量组分(Estane® 5703)需要同时分析的难题,将可适用于低分子量组分分析的HPLC和适用于高分子量组分分析的体积排阻色谱(SEC)进行集成,构建了同时具有HPLC和SEC分析功能的新型二维液相色谱技术(LC×LC),实现了PBX 9501炸药中不同组分的同时分析,并用于其库存过程的老化状态评估。

炸药作为一种高能材料,不仅对公共安全具有一定的危险性,对土壤、水体等自然环境也具有较高的毒性,因此HPLC也被用于公共安全、环境监测领域。Mirshafiee等^[12]利用HPLC研究了水环境中TNT的降解过程,考察不同技术与环境条件对TNT的降解影响。Perre等^[13]针对易于自制的爆炸物如尿素硝酸铵的分析检测,通过化学衍生方法使尿素硝酸铵产生颜色变化或发射荧光,并基于HPLC结合紫外检测器和荧光检测器实现了对尿素硝酸铵的高灵敏检测。

目前,液相色谱的样品前处理仍依赖人工操作,成为制约色谱分析整体效率的环节。为提升含能材料色谱分析的自动化水平,中国工程物理研究院化工材料研究所在色谱分析的样品前处理环节引入自动化技术,构建了自动化的样品前处理装置,实现了固体样品称量、转移、溶剂添加、溶解、定容、过滤等的全流程自动化,可针对毫克级粉末样品实施精准称量,提高了色谱分析的整体效率(图1)。

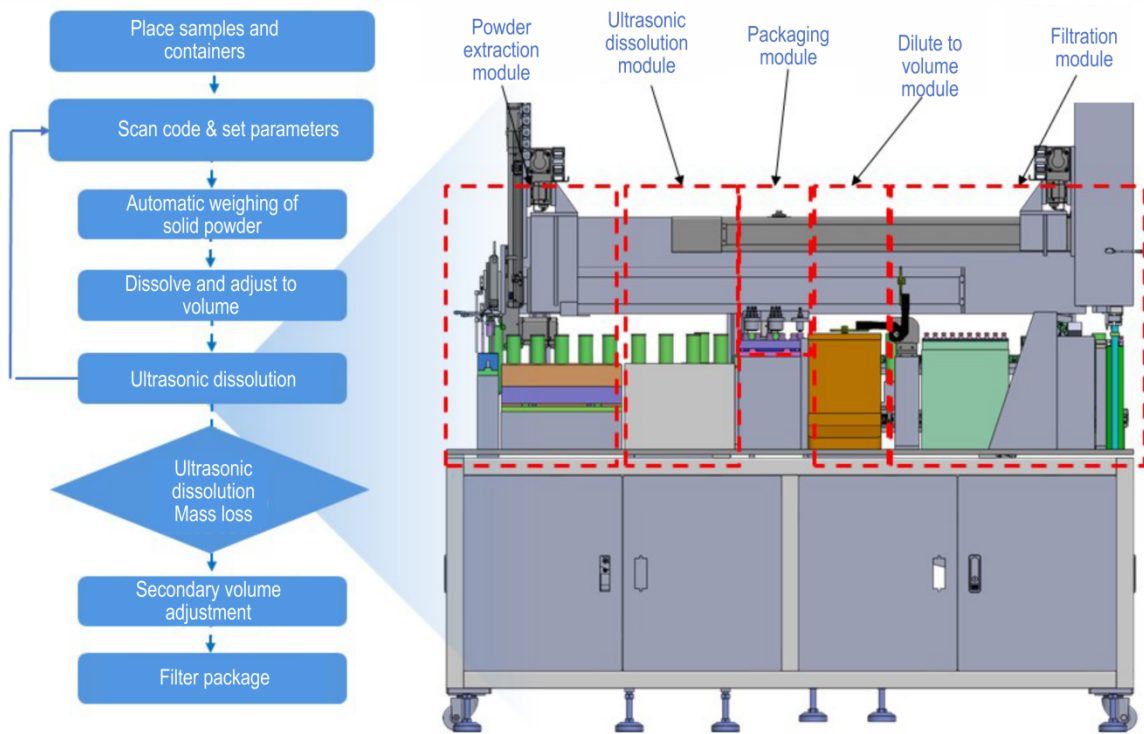


图1 液相色谱分析自动化的样品前处理装置

Fig.1 Automatic pretreatment device of sample for liquid chromatographic analysis

总之,以液相色谱为代表的色谱技术在含能材料领域有着广泛应用,通过对炸药纯度、成分的定量分析,有效支撑了炸药的研制、生产、评估及监测等。同时,针对制约色谱分析效率的手工样品前处理,需要引入自动化技术,以提升色谱分析的自动化水平与整体效率。

1.2 有机质谱分析

有机质谱通过分析有机物的质荷比,进而获得有机物的精确分子量和元素组成,且具有高分辨率、高质量精度、质量范围宽、动态范围广等优势,是分析未知含能材料、解析其化学结构的有力工具,在含能材料结构鉴定、杂质解析等相关研究中得到广泛应用。

质谱在新炸药的制备与合成领域具有重要应用。例如,质谱在全氮五唑化合物的研发过程中发挥了重要作用。早期的五唑阴离子非常不稳定,难以在常温下获得长期稳定的全氮五唑化合物,人们主要借助质谱来解析五唑阴离子的形成过程。Christe等^[14]通过多级质谱技术结合电喷雾离子源解析了由芳基五唑到五唑阴离子的过程。Bazanov等^[15]采用高分辨质谱详细解析了金属钠作用下五唑阴离子的形成过程,并在常温下的四氢呋喃溶液中成功检测到了五唑阴离子。目前,质谱也广泛用于其他新型炸药的结构表征与定

性分析,通过质谱分析获得新炸药精确分子量与元素组成,进而为炸药分子结构解析提供支撑。然而,炸药分子通常面临不易电离的问题、质谱信号较弱,这是未来质谱分析需要解决的一大难题。

同时,质谱分析在含能材料的贮存评估及库存诊断中也有广泛应用,为炸药的稳定性评估、变色机制研究及健康状态诊断等研究提供重要支撑。Freye等^[16]利用超高效液相色谱-高分辨质谱联用技术研究了PBX 9404混合炸药中蓝色变色的作用机制及变色产物的化学结构,并提出二苯胺的衍生化是变色的主要原因。同时,Xiao等还利用高分辨质谱技术详细研究了1-氧-2,6-二氨基-3,5-二硝基吡嗪(LLM-105)的辐照降解机制^[17]、六硝基芪(HNS)的光稳定性增加机制^[18]、1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯(FOX-7)的热分解机制^[19]等。陈建波等利用光谱、质谱等技术解析了苯并三氧化呋喃(BTF)在紫外光辐照下的变色过程与降解机制^[20],研究了LLM-105在溶液作用下的颜色变化与结构演化过程^[21]。

近年来,原位质谱分析技术也引起了含能材料研究人员的关注,通过高分辨质谱结合原位离子源,如实时直接分析源(Direct analysis in real time, DART)、基质辅助激光解吸电离源(Matrix-assisted laser de-

sorption ionization, MALDI)等在不破坏样品的情况下对样品进行原位直接分析,既减少了样品制样环节,又能获得更为真实的样品数据。Musah等^[22]基于MALDI源的高分辨质谱构建了人体指纹表面炸药分布的质谱成像技术,实现了手指接触TNT的原位成像分析。Clemons等^[23]利用DART源结合痕量萃取技术对TNT、RDX等进行了直接分析,检出限低至300阿克(attogram, 10^{-18} g)。

此外,高分辨质谱与液相色谱、离子色谱等其它分离设备的联用也是质谱领域的一大发展趋势。高分辨质谱与其他设备联用,可同时集中几种谱学仪器的优点,提升联用体系的检测适应性、获得极强的分离能力、更强的定性解析能力,不仅可用于多组分含能材料

的定量分析获得不同组分的具体含量,还可用于不同组分的定性分析并获得其相应的化学结构。其中,色谱-质谱联用技术在炸药合成及配方研究中有着广泛应用,通过分析炸药组分含量以及杂质变化,并根据分析结果对工艺进行改进,提升含能材料的质量控制水平。陈建波等基于超高效液相色谱-高分辨质谱联用技术研究了DAAF合成过程的杂质组成、结构及来源^[24],考察了5,5'-联四唑-1,1'-二氧二羟胺盐(TKX-50)制备过程的稳定性并解析了结构演变路径^[25]。Brown等^[26]将自动化的液体处理机器人结合高分辨质谱,用于六苄基六氮杂异伍兹烷(HBIW)炸药前体的自动化合成与高通量筛选(图2),可在1 h筛选100个反应条件,极大提高了研发速率并降低了研制成本。

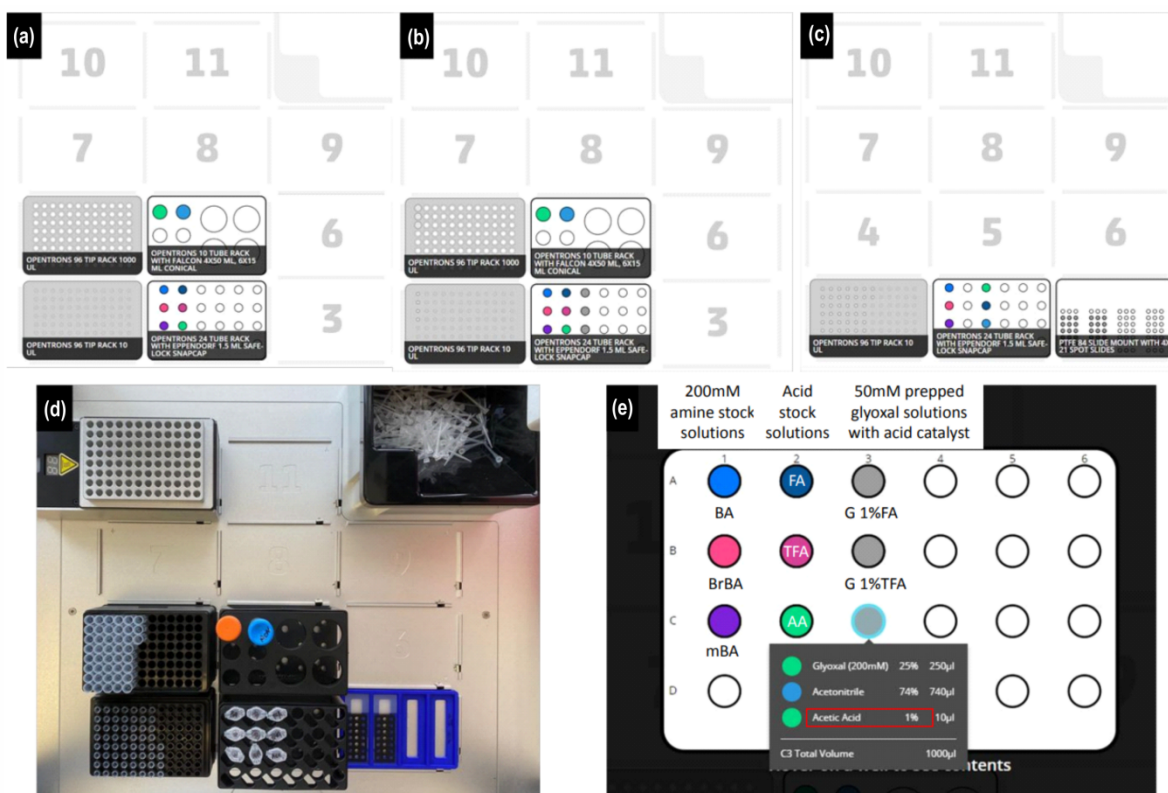


图2 基于质谱分析技术的HBIW炸药的自动化合成与高通量筛选^[26]

Fig.2 Automated synthesis and high-throughput screening of HBIW explosives based on mass spectrometry technique^[26]

总之,质谱分析技术因其在分子量分析方面的独特优势,目前已在新炸药制备合成、炸药贮存评估等领域有着广泛应用。拓展质谱的原位分析能力,加强质谱技术与其他仪器的联用,可有效提升质谱的应用范围与检测能力。

1.3 核磁共振波谱分析

核磁共振现象是指自旋量子数不为零的原子核在外磁场作用下发生能级分裂,受到某一特定频率的射

频脉冲激发后,原子核吸收能量并发生从低能态向高能态的跃迁^[27]。基于核磁共振现象,结合超导磁体、信号检测、脉冲序列和自旋标记等技术发展起来的核磁共振分析技术(Nuclear magnetic resonance, NMR)能够获得原子级分辨率的分子结构信息(图3),在分子结构鉴定、反应机理研究方面具有广泛应用。

单质炸药和PBX复合炸药中通常含有多种核磁共振敏感核,包括¹H、¹³C、¹⁴N、¹⁵N、¹⁷O和¹⁹F等(见表1)。

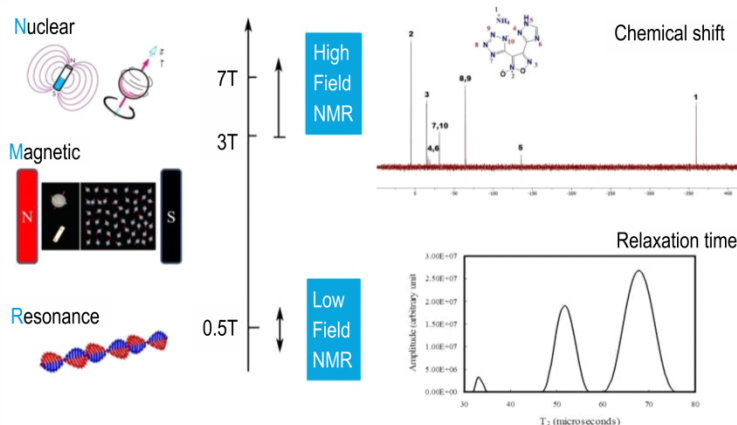


图3 含能材料常用的两类核磁共振的原理与应用示意图

Fig.3 Principle and application diagram of two types of NMR commonly used in energetic materials

表1 含能材料中几种常见原子的核磁共振参数

Table 1 NMR parameters of several common atoms in energetic materials

Nucleus	I	$\gamma / \times 10^7 \text{ rad} \cdot \text{T}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	Natural abundance / %
^1H	1/2	26.8	99.99
^{13}C	1/2	6.7	1.10
^{14}N	1	1.9	99.63
^{15}N	1/2	-2.7	0.37
^{17}O	5/2	-3.6	0.04
^{19}F	1/2	25.2	100

Note: I is spin quantum number. γ is Magnetoresistive ratio.

因而, NMR在含能材料领域具有广泛的应用, 尤其在高磁场强度下, 液体 NMR 能够有效解析出新型含能分子及粘接剂的化学结构^[28-30]。通过氢谱中峰的化学位移值、峰强度和峰裂分数, 可以获得氢原子所处的化学环境、各官能团或分子骨架上氢原子的相对数目等信息; 通过碳谱中的化学位移, 可获得分子骨架结构信息。除了氢谱和碳谱, ^{14}N 谱、 ^{15}N 谱和 ^{19}F 谱也正被越来越多的含能材料研究人员使用^[31-33]。王伯周团队^[34]将氟二硝基甲基接到 1, 3, 5-三嗪主链上, 制备出低机械感度和良好热稳定性的单质炸药。Alexander A. Larin 等^[35]利用了 ^{14}N 谱和 ^{15}N 谱在 NMR 中具有更窄线宽, 成像更加灵敏的优势, 高效、准确地分析了一系列含 (1, 2, 4-三唑基) 氧化吡啶的含能离子盐。Alexander A. Larin 运用 ^1H 、 ^{13}C 和 ^{14}N 多核 NMR 对所有含能离子盐进行结构分析, 再对其中个别结构未完全确定的含能离子盐进行 ^{15}N 谱分析。尹平等采用了一维 ^1H 谱、 ^{13}C 谱和 ^{15}N 谱, 还结合了 ^1H - ^{15}N 二维相关谱图对合成的两种新型硝基咪唑炸药进行结构鉴定^[36], 将化学位移和耦合常数等核磁共振参数展开在

二维平面上, 有效减弱了谱线重叠对结果分析的干扰^[37]。炸药粘结剂通常为具有特征重复单元的嵌段或接枝共聚物, 而氢谱在分子重复单元的结构与数目的分析方面具有明显优势^[38]。

此外, 核磁共振还可用于杂质鉴定、化学反应机理研究、定量分析以及动态过程监测。陆明团队^[39]结合 NMR 技术鉴定出五唑钠合成过程中的反应副产物, 并以此推断出间氯过氧苯甲酸与甘氨酸亚铁氧化切断芳基五唑 C—N 键的机理。杨海君等^[40]用 NMR 手段实现对氘代炸药中氘代率的定量。Younghwan Kwon 等^[41]监测了某种聚氨酯类含能粘结剂合成过程中的核磁共振氢谱的演变过程, 并基于特征峰面积的变化计算出反应率和反应活化能。

除了目前应用最广的液体-高场 NMR, 低场 NMR 也正逐渐应用于含能材料领域, 以研究质子分布与反应动力学。不同于前者通过化学位移谱获得分子结构, 低场 NMR 通常是测试固体样品的弛豫时间谱 (图 4a)。弛豫时间谱能反映体系中不同化学环境的氢质子的分布情况。对于 PBX 复合炸药所用的高分子粘结剂这类氢质量分数高的体系, 低场 NMR 结果通常具有良好的信噪比 (图 4b)^[42]。并且由于测试对样品状态无要求, 无需样品溶解或氘代处理, 能够保留炸药粘结剂的链缠结、结晶度和交联密度等固体特性, 低场 NMR 还具备测试快速、无损、成本低等优势, 并能通过原位加热、冷却或施加外部应力实现对动力学过程的在线原位监测。贾林等^[43]综述了低场 NMR 在 PBX 炸药交联老化的评定、复合固体推进剂的固化监测、新型云爆剂的老化特性评估等方面的应用。

核磁共振波谱分析技术因其在分子结构鉴定方面的独特优势, 目前已在炸药结构鉴定、化学反应机理研

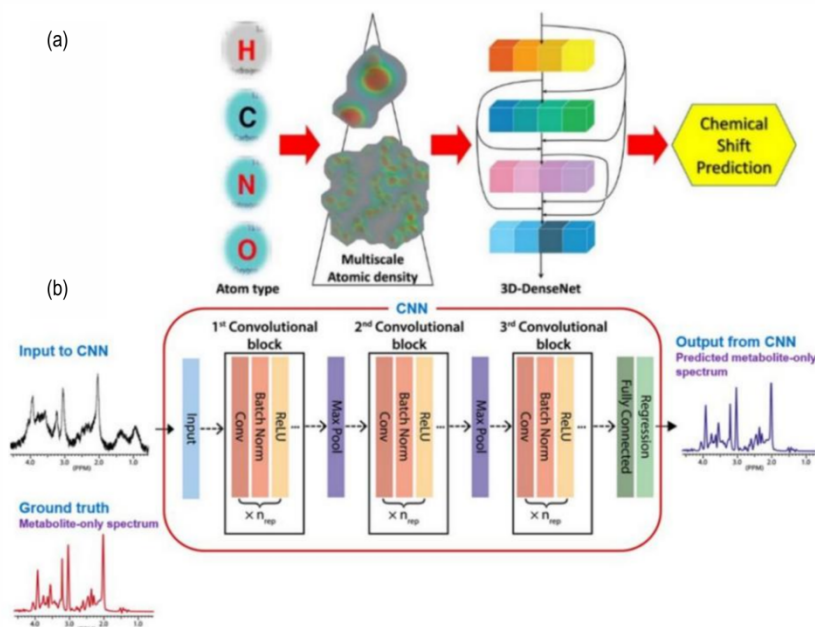


图4 机器学习在核磁共振中的应用 (a. 预测化学位移值, b. 增强信噪比)^[42]

Fig.4 Application of machine learning in NMR (a. Predict chemical shift values, b. Enhance signal-to-noise ratio)^[42]

究等领域有着广泛应用。并且根据使用场景切换高场和低场 NMR,能够有效获得信噪比良好的测试结果。

1.4 热分析

热性能是含能材料最重要的性能之一,与含能材料生产、运输、贮存和使用过程中的安全性息息相关^[44]。早在二十世纪 60 年代,传统的热分析技术,特别是差热分析(DTA),差示扫描量热分析(DSC)和热重分析(TG),就被广泛用于含能材料热性能评估。随着科学技术的发展,新的热分析技术也逐渐应用于深入理解含能材料的热行为以及全面评估含能材料的热性能,逐渐向自动化与智能化的方向发展。

传统的 DTA、DSC 和 TG 设备的升温速率通常为 $0.1\sim 300\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。基于传感器芯片量热技术(图 5a),测试的升温速率可以实现高达 $40000\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$,如闪电 DSC(Flash DSC),甚至可以超过 $1000000\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$,如纳米量热(Nanocalorimeter);降温速率也可高达 $4000\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ 。更宽范围的升降温速率可以大大丰富热分析的测试条件。比如,相比于 RDX 和 PETN 在常规 DSC 测试过程中观察到的熔化伴随分解的叠加过程(图 5b),利用芯片量热技术实现的超快升温速率可以将熔化和分解两个过程进行很好的分开(图 5c、图 5d)^[45]。同时,利用超高的降温速率,可以实现含能材料,如 2,2',4,4',6,6'-六硝基偶氮苯(HNAB)和 TNT,非晶态结晶行为的研究^[46-47]。

针对含能材料热分解测试,DTA、DSC 和 TG 设备

所使用的样品量通常低于 3 mg。而微热量热仪采用由数百只热电偶组成的环形热电堆对量热容器的热信号进行探测,可以实现十毫克量级的含能材料在较低温度或者较慢升温速率下缓慢热效应的测量,量热分辨率可达 $0.1\text{ }\mu\text{W}$ 。微热量热仪通常可被用于含能材料的热安定性评估、相容性评价以及热分解动力学研究^[48-50]。

相对而言,绝热加速量热仪(ARC)可以模拟准绝热条件,实现对更大样品量(百毫克量级)含能材料热性能的测试,因此常被用于单质或者混合炸药的热危险性评估。Yin、Zhao、Li 等利用 ARC 对六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)/HMX 共晶、CL-20/BTF 共晶、N-脒基脒二硝酰胺盐(GUDN)等多种单质炸药的热危险性进行了评估,同时还通过 ARC 开展了绝热条件下接触材料对炸药热安定性的影响等方面的研究工作^[51-54]。Jin 等^[55]和 Chen 等^[56]采用 ARC 分别对 TKX-50 基 PBX 炸药和 TKX-50 基熔铸炸药的热性能进行了对比评估,通过热安全参数,如最大反应速率到达时间(Time to maximum rate under adiabatic conditions, TMRad)和自加速分解温度(Self-accelerating decomposition temperature, SADT)的获取实现了热危险性的量化分析。

对于含能材料在更低温度和反应速率下的分解反应,通常需要监测其他信号(如释气量、失重量)实现炸药的热性能评估。布氏压力计法是一种典型的量气

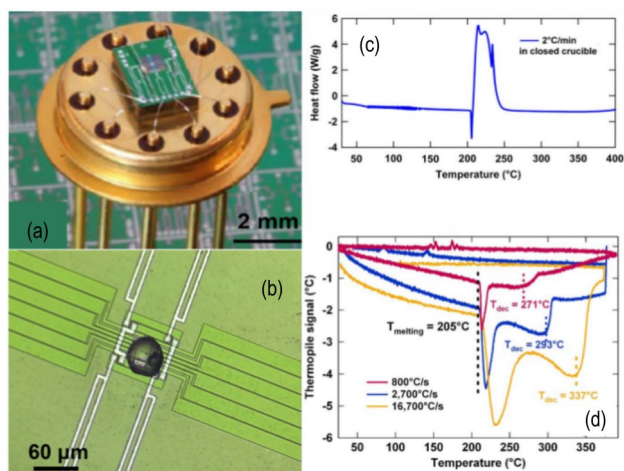


图5 DSC在含能材料分析领域中的应用((a)量热传感器实物图,(b)芯片中心炸药熔化图,(c)RDX的DSC曲线,(d)超快升温速率曲线)^[45]

Fig.5 Application of DSC in the analysis of energetic materials ((a) Physical picture of the calorimetric sensor, (b) Melting picture of the explosive in the center of the chip, (c) DSC curve of RDX, (d) Ultra-fast heating rate curve)^[45]

法,通常用于炸药的热分解动力学研究及贮存寿命预测。相比于真空压力计法、动态真空安定性法等量气方法,布氏压力计法可以实现更长时间(数月)的热性能监测。化工材料研究所针对布氏压力计法开展了大量的工作,包括布氏压力法用于炸药寿命评估判据的研究^[57],以及基于布氏压力计的多种炸药的贮存寿命评估方面的工作。近年来,化工材料研究所通过自主搭建布氏压力计自动熔封装置、指针偏移图像智能识别与修正技术、温度保护与电话值守联动系统,实现了布氏压力法的“加样自动化,测试智能化”,解决了布氏压力法因长期手工作业导致其难以普及的难题,所形成的自动化布氏压力计测试系统(图6)入选2022年度全国科研仪器优秀案例。

为了更为全面地分析含能材料在受热过程中的分

解反应行为,研究者们将单一的热分析技术与红外光谱(FTIR)、质谱(MS)、色谱等技术联用所发展的热分析联用技术,可以进一步通过产物结构、成分和物相等信息了解物质所发生的各种变化,这已逐渐成为材料表征分析不可或缺的手段。徐抗震课题组^[58]对热分析联用技术在含能材料热分析研究中的应用进行了综述,总结了TG-DSC、TG-MS、TG-FTIR-MS、TG-FTIR-GC-MS和固相原位热红外(Thermolysis/RSFTIR)等热分析联用技术在评价含能材料热行为、揭示热分解机制方面的研究工作。赵川德等^[59-61]近年来采用TG-DSC-FTIR-MS技术,通过解析炸药分解气体产物种类及含量与分解放热/失重行为的关联关系,深入研究了LLM-105、[2,2'-联(1,3,4-噁二唑)]-5,5'-二乙酰胺(ICM-101)、TKX-50等多种含能材料的热分解机理。

在热分解动力学研究方面,含能材料的动力学分析方法是基于单步反应假设,直接应用于许多具有多步耦合过程的含能材料(如HMX、RDX、AND、LLM-105、FOX-7)的动力学解析时,通常难以实现对其动力学行为的准确描述。基于此,近年来研究人员发展和应用了多种多步反应动力学分析方法,包含多步模型适配法、分布式反应性分析方法、等转换分析方法和解卷积分析方法^[62]。如Muravyev等^[63]基于对ADN热分解过程中TG和DSC数据不同物理含义的同步分析,利用动力学解卷积分析方法将重叠的反应过程解耦成两个单独的反应步骤。Pouretedal等^[64]采用数学解卷积分析方法对PETN和TNT混合物的放热双峰进行了解耦和动力学分析。化工材料研究所针对含能材料多步热分解的动力学分析也开展了大量工作,如Yu等^[65]针对LLM-105在低升温速率下表现出的多步分解,采用动力学解卷积分析方法将分解过程解耦成两个单独的反应步骤。Yang等^[66]采用数学解



图6 自动化布氏压力计测试系统

Fig.6 Test system of automated Brinell pressure gauge

卷积分析方法对 ICM-102 和重叠多步热分解过程进行了解耦和动力学解析。Yin 等^[67]通过对 LLM-105 的热分解过程采用数学解卷积分析方法进行解耦和动力学分析,并基于动力学解析结果进一步进行了热危险性评估。

可见,含能材料热分析从单机分析模式逐渐向多元联机发展,通过联用技术进而在热分析中获得更为丰富的参量与信息。同时,热分析的自动化、智能化不仅可提高分析效率,还有助于提升智能化水平,也成为未来的发展趋势。另外,热分析的过程分析正从单步反应分析向多步反应研究发展,将更为真实地揭示含能材料的热分解过程。

1.5 光谱分析

光谱分析是研究含能材料官能团结构的关键表征技术,能够反映物质结构。利用光谱能够研究含能材料纯度、晶型、手性、同分异构体,甚至精确地对含能材料的感度和微应力做出定量表征,这些特性使得光谱分析技术在含能材料领域有着多种应用。

光谱分析在含能材料的现场痕量检测有着重要的应用。为开展微痕量黑火药的高灵敏检测,Me-nikoff^[68]自 2007 年开始通过对比包括法国 Horriba,美国必达泰克,英国雷尼绍在内的 20 余款商用小型化拉曼仪器,发现商用光谱仪器的激光设计对黑火药等有色炸药检测存在较大的安全风险。据此,Los Alamos 研制了以 FIDO, LINPX 等为代表的可在现场对微痕量炸药、火工品、生化战剂等危化品进行快速检测的军用炸药小型化光谱系统以满足军事现场应用需求。针对现场痕量检测需求,美国 Sandia 国家实验室将表面增强拉曼光谱技术(SERS),相干反斯托克斯拉曼散射(CARS)被定位为未来重点突破及持续推进的先进分析技术^[69-71],开发了包括 SERS、SERS-微流控现场分析技术以及柔性可穿戴现场检测技术,用于模拟现代战争中的现场高灵敏感知。对于更远距离尺度下的精确检测,2002 年 Pettersson^[72]首次报道了基于激光诱导击穿光谱(LIBS),CARS,共振瑞利散射(RRS)技术,及超光谱成像技术的基础上,建立远程快速探测高精光谱探测系统(5 米)。Lewis^[73]基于 LIBS 技术的光谱探测系统,可采集到 66 米远的炸药颗粒,碎片,易燃气体,液体等危化品物质,且颗粒精度为 1 毫米。2018 年 Lewis^[74]发布 57 种含爆混合物的 120 米远程检测及化学计量学识别技术,10 秒采集 100 个光谱,炸药检出限在皮克或者纳克级别。为了提升拉曼光谱信号强度,何璇等通过设计及调控具有不同形貌的纳米结构

材料,研究近场环境下材料局域等离子体共振与炸药分子产生的增强散射拉曼效应,获得具有高灵敏增强性能的材料^[75-78],利用表面增强拉曼光谱提升了检测灵敏性后,将 SERS 与微流控结合发展,设计的一系列微流控芯片具有混合、分离、检测及光谱增强的能力,将富集、分离、反应、检测等过程集中在芯片上,可为现场快速样品前处理、样品纯化分离及快速高灵敏检测提供器件化基础^[79-82]。这充分说明了光谱分析技术在现场痕量检测中的应用前景。

此外,由于光谱分析技术具有快速、指纹谱识别、无损/远程探测且容易和其他技术相集成的优势,光谱分析技术在含能材料的过程监测领域也有着应用。德国弗劳恩霍夫研究所(IFT)自 2000 年就致力于微流控通道芯片中的含能材料合成过程在线监测研究。2022 年,IFT 发布推出商用过程分析在线光谱系统^[83],该系统集成了 IFT 长达 20 年微流控通道芯片、数据操作及智能化分析模块及界面,形成了完整可商业化应用的含能材料及其他有机物微芯片通道式过程控制装置。针对武器弹药的研制、贮存及运输使用中会面临的高温、震荡、腐蚀等复杂环境,研究人员也发展了多种面向复杂过程或环境的多手段光谱联用技术。张皋等^[84]基于近红外光谱技术围绕化学反应过程安全性评估开展研究,并将红外及热分析技术相联用,开展了炸药分解过程研究,推动反应过程和物料分析的测试规范与标准。Tomar 课题组^[85]利用拉曼光谱结合微力学加载装置,测定了 PBX 复合材料的界面断裂能和强度;结合纳米压痕实验,提取界面的应力-应变曲线,通过该曲线计算得到界面刚度。Wang 等^[56]利用炸药声子谱建立小药量的感度及力学测量,发展了炸药感度的新型高灵敏光学探测手段。何璇等基于光纤拉曼技术,聚焦显微技术,搭载 360°可控旋转的万向鹅颈悬臂电感耦合成像,通过 Chemview 调用 Vi 接口并进行二次技术开发,突破了拉曼光谱与成像模块的接口匹配性问题,获得全新的显微成像模块与光谱模块的耦合及非耦合关联装置^[82](图 7),不仅可对微型、微痕量物质进行现场的高灵敏“谱像融合”快速检测,还可对大型、异形、贵重极不方便搬动或破坏的物质进行无损的原位现场检测。多种仪器及探测器的耦合,实现了不同环境下的过程监测能力。

但与此同时,光谱分析对数据库的依赖非常严重,为了获得准确的测试结果,数据库的建立是必要的。为了更加方便快捷地对光谱分析过程监测的结果进行统计溯源,美国从 1984 年开始,逐渐建立包括高能单

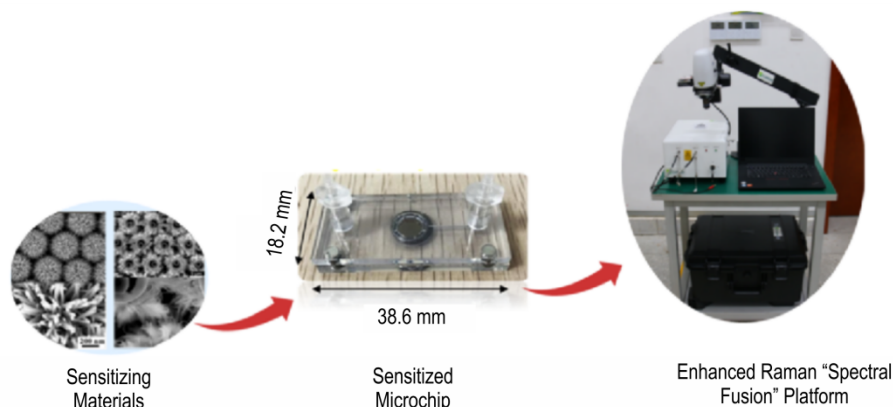


图7 材料—器件—模块—设备—数据库一体化的增强拉曼“谱像融合”技术^[82]

Fig.7 Enhanced Raman “spectral image fusion” technique with material-device-module-device-database integration^[82]

质炸药, PBX 配方等含能材料的光谱数据库。Sandia 开始利用光谱设备采集军用炸药、配方材料的红外、拉曼光谱图, 并推行单质炸药, 配方炸药的标准数据及数据库, 分析方法流程的标准化^[86]。2003年, Los Alamos 进一步完善激光类光谱仪对黑火药等有色炸药的采集操作标准及安全规程^[56]。2012年美国陆军研究实验室发布常用痕量爆炸物的 SERS 谱图数据库, 标志着其具有对超痕量炸药快速鉴定的能力。2015~2019年美国陆军研究实验室的年度报告显示, 该机构建立包括荧光光谱成像, 紫外显色, 红外, 拉曼等多种针对爆炸品的光谱库^[87]。含能材料标准数据库的建立, 对含能材料鉴定、材料溯源、材料管控、及标准军用设备的校准都具有重要意义。

光谱分析在现场痕量检测及过程检测领域有着重要作用, 得益于完善的数据库比对以及多种仪器与探测器的耦合, 这类仪器将为国防安全、刑侦等多种国防军事及民用领域提供新的现场技术支持。

1.6 显微分析

随着技术的发展, 显微分析技术从放大镜、光学显微镜到电子/原子力显微镜等, 图像分辨率快速提高, 实现了在微观结构成像越来越深入的同时, 对其元素、化学基团等同步分析。目前显微分析可用于含能材料及其相关材料的表面形貌、表面粗糙度、颗粒三维形态、表界面微缺陷、界面微结构、表面组份分布的高分辨表征及其在复杂环境下的微损伤和演变机制研究。

在表面成像方面, 主要利用光学显微镜、扫描电镜 (SEM)、原子力显微镜 (AFM) 等成像技术表征含能材料晶体的表观颗粒特性及微观缺陷结构。在内部成像方面, 使用折光匹配光学显微镜定性判断含能材料晶体内部缺陷。快速发展的原位加载装置如温度、拉伸、

气氛等为研究复杂环境下作用下含能材料晶体及 PBX 的结构演变研究提供了支撑。同时, 与能谱、波谱及光谱等技术的联用, 可用于微区下的化学结构分析, 实现物理和化学的同步成像。

近些年来, 含能材料的快速发展促使显微表征技术的应用实例十分丰富。显微表征技术是材料结构改性和结构演化研究的有力工具。研究者利用 AFM 获得了 PBX 粘结剂 F2314 在温度作用下微晶生长过程, 并基于联机的红外对纳米微晶进行化学基团分析并成像, 证实了结晶组分为聚三氟氯乙烯。Xu 等^[88]利用 SEM 能够有效地表征 HNS 炸药晶体在系列金属离子作用下微观形貌的改变, 直观展示了金属离子作为杂质对晶体生长过程的影响。Matthew J. Herman 等^[89]在分析聚多巴胺改性炸药时, 用光学显微镜、扫描电镜等在不同分辨率下逐步对含能材料的微观结构进行表征, 实现了炸药颗粒聚集体及颗粒微观形貌在改性前后的变化分析。Wang 等^[90]利用光学显微镜结合温载装置, 有效地分析了 DATNBI 的热致固态相变。显微红外等技术实现了 PBX 中炸药/粘结剂的特征基团成像, 进而明确粘结剂及炸药的分布, 同时结合原位加载装置可以获得材料在温度作用下特征化学基团的演变规律。李诗纯等^[91]利用 SEM 和 AFM, 研究了纳米 HNS 在温度和溶剂作用下的固相熟化行为, 如图 8 所示。

显微表征技术还是探索材料微结构与宏观性能关联的有效手段。林聪妹等^[92]利用光学显微镜、SEM 等技术, 结合 X 射线光电子能谱 (XPS)、显微拉曼等, 实现了对炸药改性前后形貌和基团的有效分析, 同时利用 SEM 分析了不同 PBX 炸药在动态力学分析 (DMA) 测试后炸药表面裂纹的演变, 为评估材料的力学性能提供支撑 (图 9)。

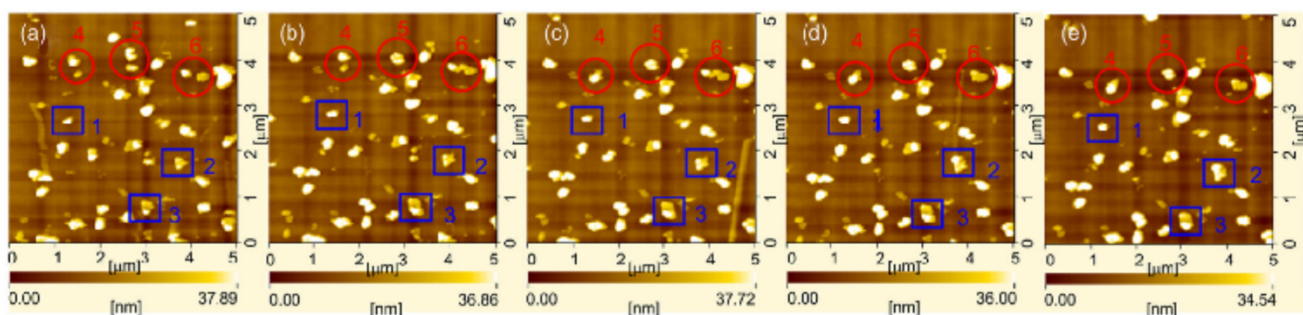


图8 纳米尺寸HNS在60°C下随时间增长的原位AFM图^[91]

Fig.8 AFM images of nanoscale HNS growing over time at 60°C^[91]

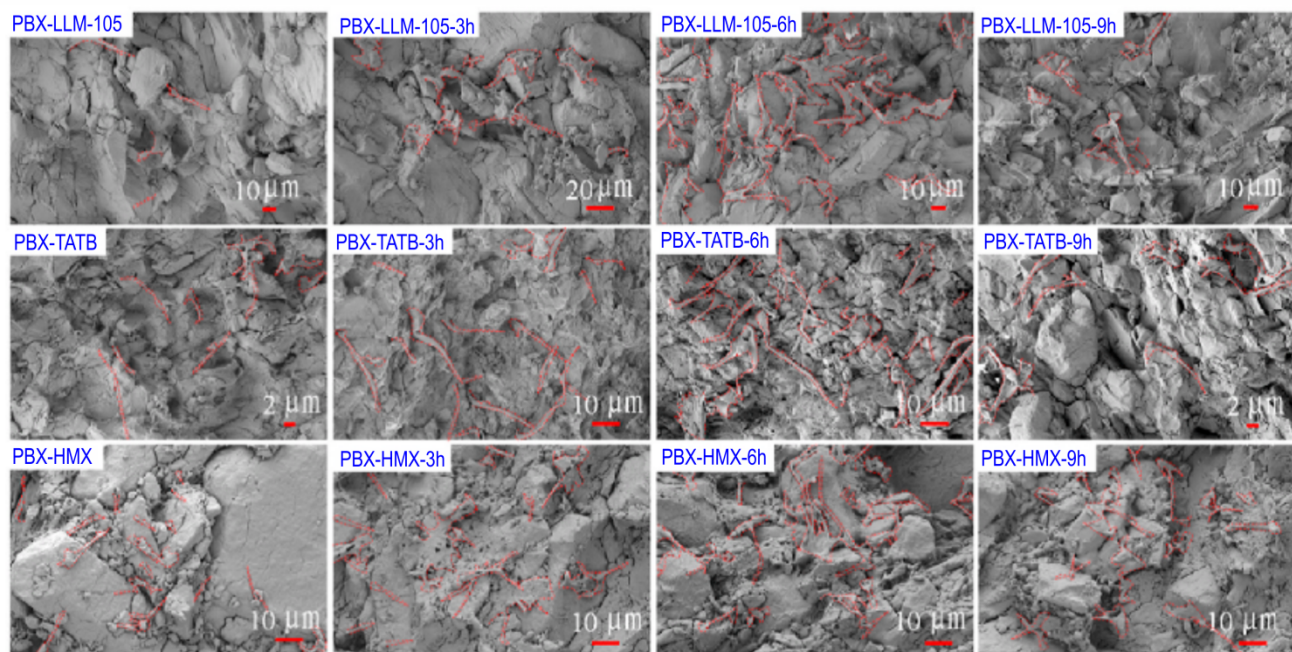


图9 不同PBX在DMA测试后SEM图(红线指示裂纹的演变)^[92]

Fig.9 SEM images of different PBXs after DMA testing (red lines indicate the evolution of cracks)^[92]

化学力显微镜及单分子力谱技术的发展^[93],为炸药表面纳米结构及成键特性研究提供了新的启示。研究者尝试将AFM探针官能团化,研究特征官能团与炸药颗粒之间的界面作用强度^[94],证实采用修饰探针的力谱扫描技术有可能成为PBX界面成键特性研究的可靠手段。例如,利用化学修饰探针表征不同官能团与炸药颗粒的界面作用力、用探针涂覆结合理论计算研究RDX与PE之间的界面作用。但目前仅是初步探索,还未建立系统测试方法和准确的校准策略,对PBX炸药的界面粘结和脱粘行为研究也未深入。AFM功能化探针及其皮牛力检测灵敏度,为PBX炸药界面的纳米力学与界面化学融合研究提供了手段。

虽然显微表征技术在含能材料分析方向取得了一定的进展,但同时我们也看到在金属结构解析、催化等领域,显微表征技术已经实现了原子级别的物理及化

学成像,并能够获得在外界刺激作用下高空间分辨率的演变过程。由于含能材料这种有机小分子晶体不稳定的特点,增加了获得高分辨数据的难度。在显微数据和宏观性能关联方面,目前仍缺少智能化的数据处理方法和模型,这将是含能材料界面分析及宏观性能关联的重要突破口。因此,发展高空间分辨率、同步多参量分析,以及基于机器学习的数据处理模型是显微表征技术在含能材料领域的发展方向。

1.7 散射与衍射分析

散射与衍射分析技术通过使用电子束与物质中产生衍射现象和散射电子,对收集到的衍射图案进行处理和分析,从而获得材料的晶体取向和结构信息,目前广泛应用于含能材料的晶体结构表征、粉末快速定相及内部缺陷解析等方面。

散射与衍射技术是含能材料晶相结构表征的主要

手段。目前含能材料的晶相结构表征主要依赖X射线衍射,包括单晶X射线衍射和粉末X射线衍射。其中,单晶X射线衍射是含能材料结构解析的最主要手段,对于新型含能材料的合成和应用具有重要的支撑作用。近年来,含能材料设计制备领域的重要课题组,包括 Xu^[95], Zou^[96], Zhang^[97], Yan^[98], Wang^[99] 和 Xiao^[100]等所在课题组,报道的新型含能分子和含能晶体,无一例外地提供了基于单晶X射线衍射的晶体结构数据作为最重要最直接的证据,如图10所示。同时,通过单晶X射线衍射获取的丰富的晶体结构信息,

对于外界刺激下含能材料的晶体结构演化行为的机理解释具有重要的指导意义。Klapötke等^[101]利用原位单晶X射线衍射完整地解释FOX-7升温过程中 $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \gamma$ 的相变过程和机理。中国工程物理研究院化工材料研究所利用单晶X射线衍射也获得HMX在相变前分子构型的演化规律并提出了 $\beta \rightarrow \delta$ 相变的可能机理。此外,Zhang等^[97]结合单晶X射线衍射和三维成像技术还可以实现对炸药晶体的显露晶面进行定量分析,该技术目前已成功用于HMX、RDX、LLM-105等常用炸药晶体的表面特性研究。

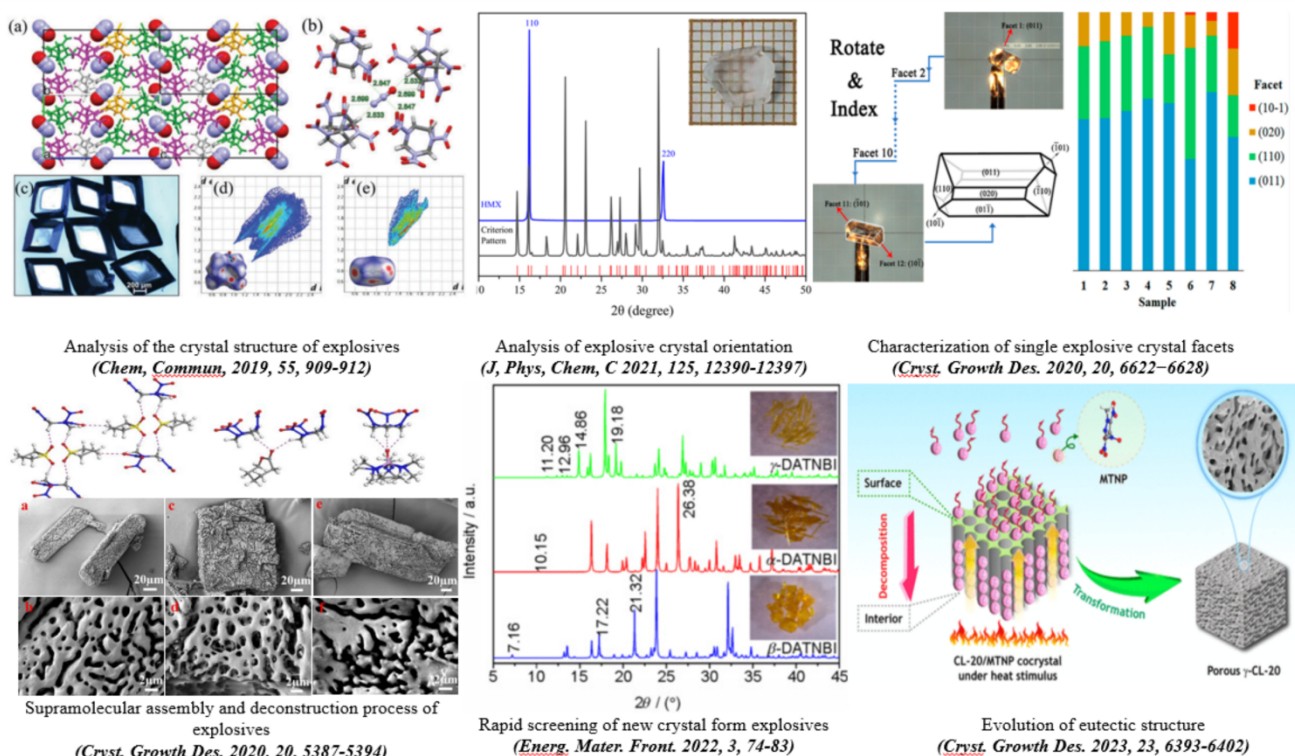


图10 基于X射线衍射技术的含能材料晶相结构表征研究^[95-100]

Fig.10 Characterization research of crystal phase structure for energetic materials based on X-ray diffraction technique^[95-100]

散射与衍射技术还是含能材料快速定相的有效手段。由于粉末样品易得,制样简单,测试时间短,无损安全等特点,粉末X射线衍射在含能材料快速定相方面展现出独特的优势。目前武器用炸药不管是单质炸药、造型粉还是炸药药柱基本上都采用粉末X射线衍射的方法进行晶相检测,结合原位力热加载平台,粉末X射线衍射可以实现外界刺激下炸药晶相变化的原位快速测定。近年来,随着高温、高压、高湿、气氛、静态及冲击力加载等原位实验平台的不断成熟,已得到多种含能材料在静态与冲击加载下的高温高压相变点、相分布以及部分相变机制,许多全新相结构被揭示出来^[102]。Sun等^[103]所借助原位粉末衍射成功得到了

HMX、CL-20、DATNBI、CL-20/HMX等多种单质炸药和共晶炸药在不同载荷加载下的相变点、相变路径,同时在DATNBI的原位衍射研究中,得到了一种新的无定形相DATNBI结构。含能材料的热膨胀特性可能诱发部组件在工作环境中产生形变或者开裂,影响其使用寿命或者环境适应性,如TATB基PBXs典型的棘轮效应,其本质原因是TATB晶体各向异性的热膨胀系数。X射线衍射技术通过测定含能材料的晶体常数,应用其点阵常数的变化获得其膨胀系数,为含能材料的热膨胀特性研究以及炸药件的环境适应性评估等提供依据^[104]。此外,PBXs由炸药晶体、粘结剂、添加剂等材料组成,且各种材料的含量、性能系数差异较大,

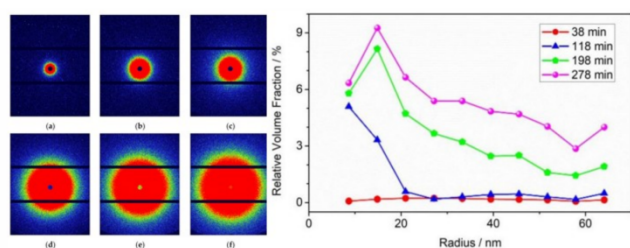
在其成型过程中由于温度、压力的加载不均匀、不平衡,成型后不可避免地产生残余应力场,而残余应力的存在对PBXs力学性能及其破坏行为均有显著影响。可以通过X射线粉末衍射测试晶体晶面间距的变化反向推导得到残余应力^[105]。但是目前国内外在这一领域的研究还不深入,相关报道较少^[91]。

小角X射线散射(SAXS)和小角中子散射(SANS)技术的发展为炸药晶体及PBX中纳米尺度缺陷的表征和演化研究带来了新的希望。SAXS和SANS是测量和研究几纳米至几百纳米尺度范围内的物质微结构的实验技术,现今已成为获取纳米范围内微结构信息不可缺少的实验手段。由于炸药晶体与缺陷部分的电子云密度存在一定的差异,因此,可用SAXS技术表征含能材料中的缺陷信息,如图11所示^[106-108]。2000年,Mang等^[109]用SAXS分析了TATB粉压制药片的内部孔洞分布,并与压汞法得到的孔洞分布结果作了对比,证实了小角散射技术可以获取炸药片内部的孔洞信息,这是SAXS技术应用于含能材料结构分析的首次尝试。此后,Mang等基于同步辐射光源的SAXS与超小角X-射线散射(USAXS),研究了HMX、RDX、TATB等含能材料内部纳米到微米尺度的微观结构及其在热等作用下的演化规律^[110]。闫冠云等^[111]利用SAXS开展了HMX等炸药的纳米级缺陷分布及演化研究,深

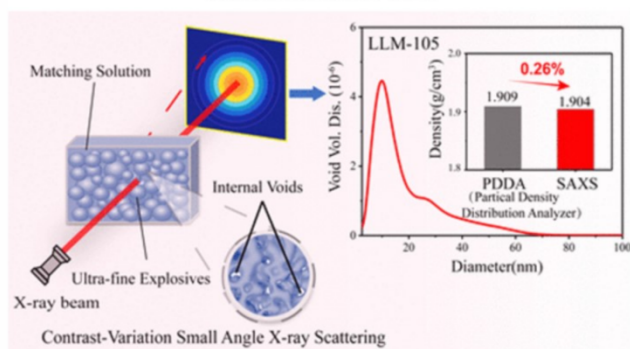
化了对其纳米级结构的认识。Zhang等^[108]还用SAXS进行RDX、HMX、CL-20等含能材料炸药晶体、炸药粉末及PBX中纳米级缺陷的表征,并开展了相应的纳米级缺陷演化研究,获得了其演化规律,初步建立了其与安全性的关联,可为含能材料产品的设计和老化性能评估提供重要参考。

SANS技术基于含能材料与缺陷结构的原子核散射密度的不同进行结构表征,可以作为SAXS技术表征炸药纳米级缺陷结构的有效补充。应用中子小角散射结合氘代试剂浸泡方法可以定量分类获取炸药晶体内部、表面的缺陷结构以及PBX中不同组分之间的界面数量。Mang等^[112]获得了粗、细HMX颗粒所压制药片内部闭孔的尺寸分布和界面面积数量,细颗粒具有较高的比表面积,压制成药片后比表面积略有下降,而粗颗粒呈现完全相反的变化规律;获得了氘代试剂溶胀后PBX 9501内部晶体-粘结剂-孔洞三者之间的界面面积与成型压力的关系。Tian等^[113]在180 °C对HMX基PBX进行保温处理,并用SANS研究其结构变化。

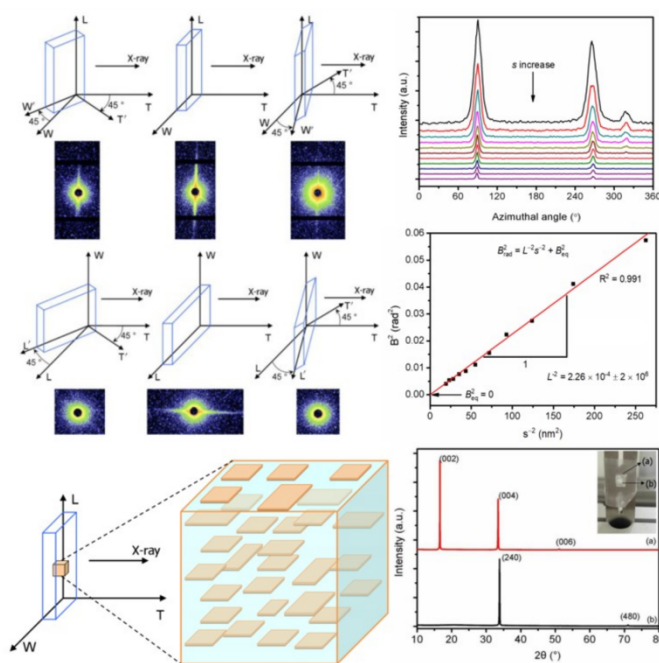
综上所述,围绕含能材料的各项分析表征技术近年来取得了长足发展,构建了一系列更灵敏、更高效、更全面的分析技术,通过对含能材料的组成、结构、形貌及热性能等的深入分析与精准表征,为含能材料研发、生产及库存科学研究等提供了可靠的分析解决方案。



Evolution of internal pores during aging of CL-20
(Materials 2022, 15, 4258)



Deconstruction and evolution of nano explosives
(Langmuir 2023, 39, 3391-3399)



Characterization of internal defect structure of RDX crystal
(Molecules 2022, 27(12), 3871)

图11 基于X射线小角散射技术的含能材料缺陷结构表征研究^[106-108]

Fig.11 Studies on defect structure characterization of energetic materials based on X-ray small angle scattering technique^[106-108]

2 发展趋势

2.1 自动化与智能化赋能

分析化学历经上百年的发展,已从最初的手工分析,过渡到仪器分析,再由仪器分析向分析全流程的自动化迈进。近年来,分析检测的自动化、数字化、智能化技术成为医学、化学、材料等领域的研究热潮。当前,国内外正在积极发展自动化分析技术,并在自动化的基础上引入人工智能,以提升智能化水平。自动化、信息化、智能化等高新技术、新概念逐渐引入材料研制生产过程,从质量、效率及安全等方面全方位提升材料研制生产水平(图12)。

国外在分析自动化方面起步早,也形成了一系列研究成果。2015年,Burger等在Science上报道了以自动化的液体前处理技术为基础,结合液相色谱-质谱

联用技术实现了钯催化反应中有机配体的快速筛选,在2.5小时一次性分析了1536个反应条件,是分析自动化发展史的一个重要里程碑^[114]。2018年,Zhu等^[115]在自动化的液体前处理装置上加入了温度控制单元、不同溶剂调控单元等,并结合超高效色谱-高分辨质谱实现对反应产物的精确分析,在短时间内考察了5760个反应,其研究成果也发表在Science期刊上。同年,Saputelli等^[116]通过自动化的软件、硬件(HPLC、MS等)及分析方法整合到流式反应器中,实现了有机反应的在线监测、反应参数的自动控制、反应数据的自动处理等,将自动化分析带入数字化新的高度。2020年,Glumm等^[117]在液体机器人的基础上,引入自动化的固体粉末加样技术,再结合人工智能,构建了一套移动式的化学机器人,用于色谱分析的样品前处理,可连续工作8天,完成了688次样品前处理。

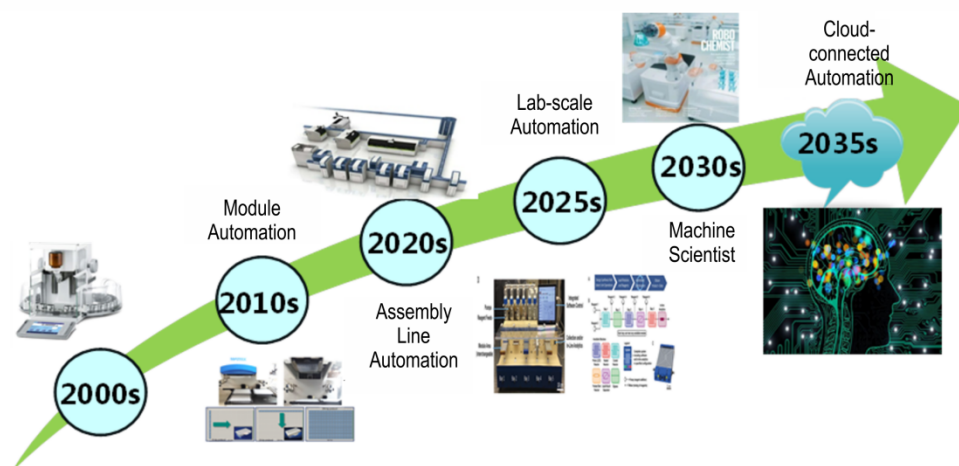


图12 分析技术自动化与智能化的发展历程与趋势

Fig.12 Development history and trend of automation and intelligence of analysis technique

近年国内在自动化、智能化方面也取得了积极进展。2022年,罗毅、江俊团队^[118]报道了一套集成自主学习、化学制备、分析测试、数据解析等的机器化学家平台。通过自主阅读文献,分析实验数据,形成数据云平台,并主动对实验方案迭代优化,特别适用于小样本量的自动化分析。中国工程物理研究院化工材料研究所陈建波等在色谱分析的样品前处理环节引入自动化技术,构建自动化的样品前处理装置,实现固体样品称量、转移、溶剂添加、溶解、定容、过滤等的全流程自动化,可实现毫克级粉末样品的精准称量,进而提高色谱分析的整体效率。

展望未来,分析检测的自动化、智能化将给研发、生产相关的分析测试实验室带来颠覆性变化。对分析测试实验室而言,智能化分析不仅可对样品进行自动

化的处理和分析,实现从样品接受、检测过程、数据记录等全流程的自动化;还可根据工作人员的指令,自主设计实验方案,优化实验的技术路线,分析试验数据并给出测试结果。通过发展智能化技术,能够将研究人员从简单、重复、机械的实验操作中解放出来,从事更多有意义的创新性的工作,极大地解放和发展生产力。

2.2 原位在线分析

含能材料分析未来将与现场监测/检测方法标定、设备能力开发、数据解析相结合,通过材料学、物理学、化学等学科不断交叉,获得在化学/物理条件下,原位在线观测含能材料结构变化信息的方法。

未来面向含能材料原位在线分析技术,将在质量控制、库存维护与老化机理等多个方面均有广阔的应

用前景(图13)。例如,在质量控制方面,德国ICT研究所提出“化学4.0”(chemistry 4.0)的概念^[119],旨在大力发展过程分析监测技术,通过在线的红外光谱、紫外吸收光谱、拉曼光谱等对炸药制备过程进行全方位的分析检测,不但可对反应过程的危险信息进行预警,还可对反应进度和路径进行监测,进而优化反应路线、提高反应效率和提升产品质量。然而,通道式合成与装药一体化全流程技术目前还存在反应机理不明晰,过

程关键控制及风险防控点不明等技术瓶颈,为更好地突破通道式合成及装药一体化技术,需要重点发展面向含能材料生产及研制现场的原位在线监测装置及数据采集、解析及处理技术^[83]。通过获得通道式全流程中的物料、粒度、产品质量等关键信息,为其工艺原理验证提供在线“可视化”数据支持,实现含能材料从原料到产品的安全高效连续化合成及自动化控制,取得含能材料先进制造工艺的创新发展。

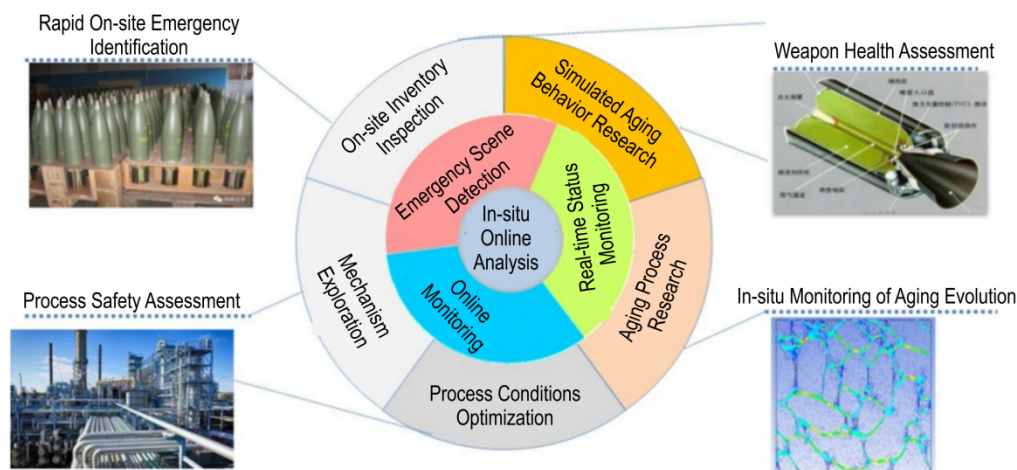


图13 含能材料原位在线分析发展趋势

Fig.13 Development trend of in-situ online analysis of energetic materials

在库存维护与老化机理方面,各类原位测试方法是探明材料结构在多种加载条件下的演化规律与机理的必要手段,同时,弹舱气氛的诊断与检测是武器状态评估的重要途径^[120],例如,美国正大力发展先进的气氛检测手段,对影响贮存寿命的特征气氛参数进行实时监测,同时,还开发先进的化学计量工具,提取气氛特征信息,建立基于数据驱动的数学模型,模拟老化趋势,实现贮存寿命在线分析。

总之,随着原位在线分析技术的发展,将不断提升材料装备生产维护过程中的过程监测能力,对库存维护、反应机理研究及先进工艺流程研究提供有效支撑。

2.3 多尺度贯通表征

含能材料结构表征的目的是揭示微结构与性能的关系,从而为含能材料及炸药部件的设计制备、加工成型、运输贮存和武器应用提供基础依据。但是,材料的任意一个性能都不是受简单因素影响的。以力学性能为例,不仅涉及到炸药晶体本征力学特性,还与晶体缺陷、晶粒尺寸取向分布、添加剂组分、炸药/粘结剂界面、微纳米孔洞裂纹等密切相关,涉及到原子分子、晶体、介观结构等不同尺度的微结构。因此,只有掌握多尺度甚至是全尺度的结构信息,才能真正建立起某一性能与结构

的对应关系。随着近二十年的表征技术发展,对含能材料单一尺度的结构已经基本实现准确表征,但是,还没有哪一种表征方法能同时实现原子级到介观结构信息的获取。因此,如何将不同表征技术获得的不同尺度的结构信息进行校准和“串联”,实现从原子分子-晶体-介观-宏观的多尺度贯通,建立完整的多尺度结构模型,成为准确揭示含能材料构效关系的关键(图14)。

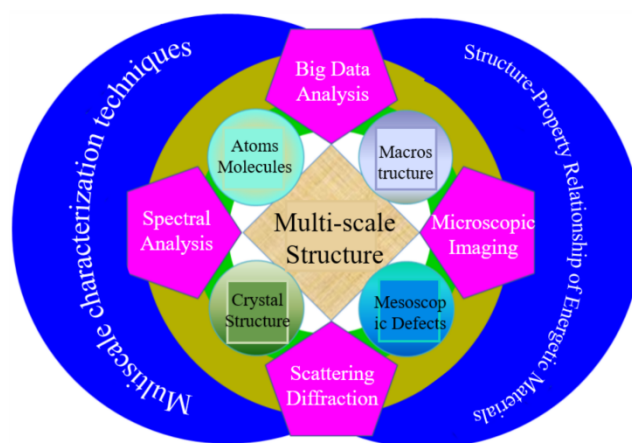


图14 基于多尺度表征技术的含能材料构效关系研究示意图

Fig.14 Structure-activity relationship diagram of energetic materials based on multi-scale characterization technology

对含能材料多尺度结构的表征研究已有少量探索。美国的 LLNL 和 LANL 实验室先后通过 (U)SAXS、(U)SANS、XRCT 等技术的联合表征,获得 LX-17、PBX-9501、PBX-9502 等炸药部件中纳米级到微米级孔洞的连续分布信息,建立了相应的模型,并将其应用到炸药部件的爆轰性能和力学性能的评估中^[110,121-122]。但是,模型的尺度还很有限,既不包含炸药晶体和粘结剂本体特征信息,也没有耦合炸药部件的内部界面结构和晶体颗粒分布信息。又比如,采用原子力成像、电子成像、X 射线成像、光学成像等形貌表征方法,针对炸药晶体、炸药部件的表界面获取大量的图像数据。但是,不同成像技术的探测区域和图像精度都不一样,比如原子力成像精度可以达到 Å,但视野只有微米量级,SEM 虽然可以达到百微米级视野但只能获取纳米结构信息,这些不同尺度的图像信息无法耦合在一起给出炸药部件的完整形貌信息。简而言之,目前尚无完整的含能材料多尺度结构模型,对于含能材料的各种性能也未能实现准确评估和预测。

因此,在含能材料结构多尺度表征方面未来的发展趋势包括:(1)提升单一尺度结构表征方法的精确度和准确性,获取更为客观准确的单一尺度结构信息,掌握外界刺激下单一尺度结构的演化规律;(2)建立多尺度结构分析平台,联合多种表征技术同时获取不同尺度的结构信息,在一定的尺度范围内建立多尺度结构模型,并通过外界刺激下不同尺度结构的演化规律,掌握不同尺度结构之间的协同效应;(3)通过外延、校准等实验方法和大数据分析等数据处理方法实现从原子尺度到宏观结构的多尺度信息融合贯通,建立全尺度结构模型,掌握外界刺激下含能材料的完整结构演化规律,建立准确结构与性能的关联关系,实现性能的有效评估和预测。

2.4 高时空分辨表征

在分析化学领域,已经发展了一系列的超高时空分辨表征技术,从块体到纳米,甚至是到精确观测分子结构、化学键断裂与形成。例如,基于同步辐射和自由电子激光的高亮度、窄能量发散、超快光源特点可直接实现材料内部从分子到纳米尺度的直接定量观测^[123]。太赫兹 (THz) STM 技术可在超快时间尺度上对单个分子乃至单个化学键进行表征和操纵,定量描述材料分子结构变化与能量迁移^[124]。二维飞秒红外光谱可用多束超快红外激光顺序激发分子化学键的振动模式,获得分子静态和动态结构信息^[125]。然而,受含能材料亚稳态及快速释能特性限制,高亮度、高强度、高激发

能量的高时空分辨表征手段会导致炸药的结构损伤及反应,导致无法直接表征。需要针对含能材料特点,发展适用的高分辨表征技术。

含能材料在力、热刺激下要经历多声子上泵浦、分子内振动能量重分布、过渡态的形成以及振动-化学能再平衡、化学分解等复杂的反应动力学过程,这些过程是理解炸药反应机理的基础,其典型时间尺度在飞秒到纳秒量级,常规的实验方法很难达到探测所需的时间空间分辨。目前国内外均在该方面开展了初步的探索,例如,美国 LANL 牵头提出了“烈性炸药化学反应动力学及超快激光光谱技术”科研计划^[126],探索合适的超快激光光谱技术以研究冲击波诱导下含能材料的能量转移过程及化学反应过程,并获得炸药的起始化学反应步骤。基于同步辐射光源 (APS) 提出了 DCS (Dynamic compression science) 计划^[127],发展合适的超快 X 光成像及 X 光衍射/散射技术来研究炸药的微结构演化和化学反应动力学,探索外界刺激下炸药的相变、损伤、局部缺陷、“热点”、产物流场特性等对炸药爆轰行为的影响方式,支撑 LANL 的 MATCH 理论模型。

因此,含能材料的高时空分辨表征技术发展主要包括以下两个方面(如图 15):(1)发展混合炸药表界面微结构的时空分辨成像与可视化学表征技术,基于同步辐射装置、高分辨扫描探针成像等,建立炸药界面成键特性和界面缺陷的高分辨表征手段,支撑混合炸药表界面设计、构效关联认识;(2)发展炸药相变和化学分解的超快诊断技术,获得多因素加载下炸药相变、局部热点演化、化学分解的高时空分辨成像,认识炸药局部化学反应的诱发机理及发展规律,揭示不同加载状态下炸药分子化学键断裂机制。

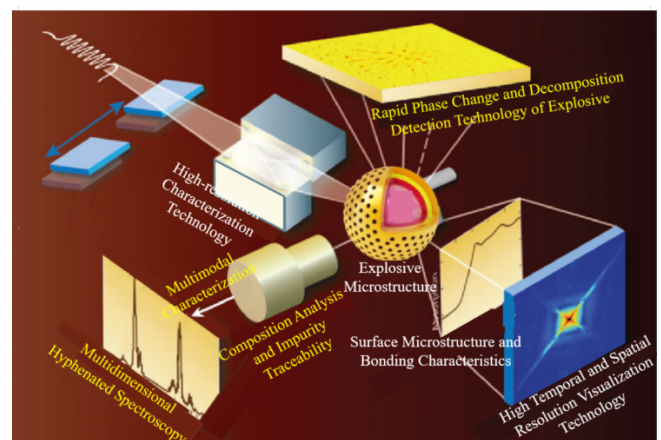


图 15 含能材料的高时空分辨表征技术

Fig.15 High spatial and temporal resolution characterization technique for energetic materials

3 结论

对色谱、质谱、核磁共振波谱、光谱、热分析、显微分析、散射与衍射等分析技术的综述可以看到其对含能材料结构表征、杂质分析、缺陷研究、元素组成、反应动力学等研究的重要性,随着分析表征技术的不断发展,这些技术将不断提升人们对含能材料的创制、控制和认识水平,对推动含能材料发展起到了关键作用。但是尽管分析表征技术发展进度喜人,目前仍有很多问题亟待解决,如整体分析流程的智能化、自动化不足;原位在线监测的数据采集,处理手段单调;含能材料多尺度结构模型构建不完善;以及高时空分辨表征的技术发展仍不能满足对多因素加载下物质演化规律探究的需求等。在今后的研究中,上述不足有可能是未来分析表征技术的发展方向。

参考文献:

- [1] 娄忠良, 孟子晖, 孟文君, 等. 高效液相色谱法分离 TAT 和 TRAT[J]. 含能材料, 2010, 18(2): 226-228.
LOU Zhong-liang, MENG Zi-hui, MENG Wen-jun, et al. Separation of TAT and TRAT using HPLC [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2010, 18(2): 226-228.
- [2] 江思瑶, 吴玉凯, 李继南, 等. 高效液相色谱法研究 4-氨基-1, 2, 4-三唑与三硝基甲苯的 VNS 胺化反应动力学[J]. 火炸药学报, 2010, 33(2): 22-24.
JIANG Si-yao, WU Yu-kai, LI Ji-nan, et al. Study on Kinetics of the VNS amination of 4-amino-1, 2, 4-triazole and 2, 4, 6-trinitromethylbenzene by HPLC[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2010, 33(2): 22-24.
- [3] COFFEE K R, PANASCI-NOTT A F, STEWART B J, et al. Trace compound analysis in TATB by liquid chromatography coupled with spectroscopic and spectrometric detection [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2022, 47(4): e202100224.
- [4] CHEN J B, DING H, LI J, et al. Development and validation of HPLC method for DAAF and its applications in quality control and environmental monitoring [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2020, 45(10): 1580-1589.
- [5] 丁欢, 陈建波, 赵海霞, 等. 基于高效液相色谱的 BPTAP 纯度分析方法[J]. 含能材料, 2021, 29(7): 658-666.
DING Huan, CHEN Jian-bo, ZHAO Hai-xia, et al. Development of a HPLC Method for the Purity Analysis of BPTAP [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2021, 29(7): 658-666.
- [6] DING H, ZHAO H, CHEN J, et al. Development and validation of a HPLC-UV method for DATNBI and its' application in quality control [J]. *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies*, 2021, 44(3-4): 220-228.
- [7] 杨彩宁, 赵娟, 陈曼, 等. 反相高效液相色谱法测定含 RDX 的叠氮硝酸胺发射药中 4 种组分含量[J]. 火炸药学报, 2018, 41(6): 617-620.
YANG Cai-ning, ZHAO Juan, et al. Determination of four components in azidonitramine gun propellant containing RDX by RP-HPLC [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2018, 41(6): 617-620.
- [8] 陈玲, 逢小青, 赵颖彬, 等. 液相色谱分析片状 PBX 中 PETN 含量[J]. 含能材料, 2016, 24(7): 686-691.
CHEN Ling, PANG Xiao-qing, ZHAO Ying-bin, et al. Determination of PETN content in PBX by high performance liquid chromatography [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2016, 24(7): 686-691.
- [9] 陈玲, 赵颖彬, 逢小青, 等. HMX/TATB 混合炸药中 HMX 与 TATB 组分含量的液相色谱分析[J]. 含能材料, 2020, 28, 2020, 28(12): 1156-1162.
CHEN Ling, ZHAO Yin-bin, PANG Xiao-qing, et al. Liquid chromatographic for component content in HMX/TATB explosive formulations [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2020, 28(12): 1156-1162.
- [10] HEIL M, WIMMER K, BOHN M A. Characterization of gun propellants by long-term mass loss measurements [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2017, 42(7): 706-711.
- [11] FREYE C E, ROSALES C J, THOMPSON D G, et al. Development of comprehensive two-dimensional liquid chromatography for investigating aging of plastic bonded explosives [J]. *Journal of Chromatography A*, 2020, 1611: 460580.
- [12] MIRSHAFIEE A, DARVISH M. Degradation of 2, 4, 6-trinitrotoluene (TNT) from aqueous solution by coupled electrocoagulation process with persulfate salt [J]. *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 2021, 19: 1035-1041.
- [13] DE PERRE C, MCCORD B. Trace analysis of urea nitrate by liquid chromatography - UV/fluorescence [J]. *Forensic science international*, 2011, 211(1-3): 76-82.
- [14] VIJ A, PAVLOVICH J G, WILSON W W, et al. Experimental detection of the pentaazacyclopentadienide (pentazolate) anion, cyclo- N_5^- [J]. *Angewandte Chemie*, 2002, 114(16): 3177-3180.
- [15] BAZANOV B, GEIGER U, CARMIELI R, et al. Detection of cyclo- N_5^- in THF solution [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55(42): 13233-13235.
- [16] FREYE C E, LEASE N, BROWN G W, et al. Identification of Blue Discoloration in PBX 9404 using Ultrahigh Pressure Liquid Chromatography with Quadrupole Time-of-Flight Mass Spectrometry [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2021, 46(3): 355-359.
- [17] XIAO Q, SUI H, YIN Y, et al. Research on the gamma irradiation decomposition products of 2, 6-diamino-3, 5-dinitropyrazine-1-oxide (LLM-105) [J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2022, 199: 110352.
- [18] POURETEDAL H R, DAMIRI S, KARAMI Z. Increasing of photostability of HNS explosive in the presence of UV photostabilizers [J]. *Defence Technology*, 2021, 17(2): 338-342.
- [19] JIANG L, FU X, ZHOU Z, et al. Study of the thermal decomposition mechanism of FOX-7 by molecular dynamics simulation and online photoionization mass spectrometry [J]. *RSC advances*, 2020, 10(36): 21147-21157.
- [20] FU X, CHEN J B, ZHUANG S, et al. Photo-Induced Discoloration and the Corresponding Mechanism of Benzotrifuroxan under UV Irradiation [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2022, 47(4): e202100227.
- [21] JIA J, CHEN J, DING H, et al. A comprehensive study of the dissolution process of N-oxide based explosives in deep eutectic solvents [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2021, 340: 117170.
- [22] LONGO C M, MUSAH R A. MALDI-mass spectrometry imag-

- ing for touch chemistry biometric analysis: Establishment of exposure to nitroaromatic explosives through chemical imaging of latent fingerprints[J]. *Forensic Chemistry*, 2020, 20: 100269.
- [23] CLEMONS K, DAKE J, SISCO E, et al. Trace analysis of energetic materials via direct analyte-probed nanoextraction coupled to direct analysis in real time mass spectrometry[J]. *Forensic science international*, 2013, 231(1-3): 98-101.
- [24] CHEN J B, ZHAO X, ZHANG Z, et al. Separation and characterization of the impurities in 3,3-diamino-4,4-azoxyfuran by ultrahigh-performance liquid chromatography combined with Q-orbitrap mass spectrometry[J]. *Microchemical Journal*, 2021, 170: 106647.
- [25] CHEN J B, YAN T, WANG C, et al. The photostability and degradation pathways of TKX-50 as a representative of nitrogen-rich energetic salts in aqueous solution[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2021, 411: 113178.
- [26] BROWN H M, FEDICK P W. Low-cost, automated reaction screening for energetic precursor cage compounds by a bench-top liquid handling robot and desorption electrospray ionization mass spectrometry[J]. *Reaction Chemistry & Engineering*, 2023, 8(3): 556-562.
- [27] 梁妮, 张迪, 魏超贤. 核磁共振技术在物质表面性质表征领域的新应用[J]. *光谱学与光谱分析*, 2015, 35(2): 497-501.
LIANG Ni, ZHANG Di, WEI hao-xian. The New Applications of NMR Technology in the Field of Characterization of Surface Properties of the Material[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2015, 35(2): 497-501.
- [28] ZHANG G, YI Z, CHENG G, et al. Polynitro-functionalized azopyrazole with high performance and low sensitivity as novel energetic materials[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(8): 10594-10604.
- [29] YANG L, ZHANG Z Q, YANG W, et al. Iodine-mediated furoxan formation facilitates the synthesis of high-density tricyclic fused energetic materials[J]. *Crystal Growth & Design*, 2022, 23(1): 532-538.
- [30] LI Y, SONG S, CHEN S, et al. Facile synthesis of three low-sensitivity energetic materials based on pyrimidine backbones[J]. *Energetic Materials Frontiers*, 2023, 4(1): 16-23.
- [31] XU Y, SHEN C, LIN Q, et al. 1-Nitro-2-trinitromethyl substituted imidazoles: A new family of high performance energetic materials[J]. *Journal of materials chemistry A*, 2016, 4(45): 17791-17800.
- [32] YIN P, MITCHELL L A, PARRISH D A, et al. Comparative study of various pyrazole-based anions: A promising family of ionic derivatives as insensitive energetic materials[J]. *Chemistry - An Asian Journal*, 2017, 12(3): 378-384.
- [33] BAXTER A F, MARTIN I, CHRISTE K O, et al. Formamidinium nitroformate: An insensitive RDX alternative[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(44): 15089-15098.
- [34] HUO H, ZHANG J, DONG J, et al. A promising insensitive energetic material based on a fluorodinitromethyl explosive group and 1,2,3,4-tetrahydro-1,3,5-triazine: Synthesis, crystal structure and performance [J]. *RSC advances*, 2020, 10(20): 11816-11822.
- [35] LARIN A A, PIVKINA A N, ANANYEV I V, et al. Novel family of nitrogen-rich energetic (1,2,4-triazolyl) furoxan salts with balanced performance[J]. *Frontiers in Chemistry*, 2022, 10: 1012605.
- [36] YIN P, ZHANG Q, SHREEVE J M. Dancing with energetic nitrogen atoms: Versatile N-functionalization strategies for N-heterocyclic frameworks in high energy density materials [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2016, 49(1): 4-16.
- [37] DENG S, LUO Y, QU Y, et al. Improving the mechanical performances of polymer bonded explosives using monomer tuned polythioureas[J]. *Energetic Materials Frontiers*, 2023, 4(2): 85-92.
- [38] ABRISHAMI F, ZOHARI N, ZEYNALI V. Synthesis and characterization of poly (glycidyl nitrate-block-caprolactone-block-glycidyl nitrate) (PGN-PCL-PGN) tri-block copolymer as a novel energetic binder [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2017, 42(9): 1032-1036.
- [39] 邵艳丽, 王乾, 王鹏程, 等. 五唑钠的制备工艺及C-N键切断机理[J]. *含能材料*, 2018, 26(11): 925-930.
SHAO Yan-li, WANG Qian, WANG Peng-cheng, et al. Preparation process and mechanism of cutting off the C-N research of sodium pentazole salt[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2018, 26(11): 925-930.
- [40] LUO Z, ZHOU J, LI H, et al. Deuterated energetic materials: Syntheses, structures, and properties [J]. *Energetic Materials Frontiers*, 2023, 4(3): 125-133.
- [41] MA M, KWON Y. Reactive energetic plasticizers utilizing Cu-free azide-alkyne 1,3-dipolar cycloaddition for in-situ preparation of poly (THF-co-GAP)-based polyurethane energetic binders[J]. *Polymers*, 2018, 10(5): 516.
- [42] CHEN D, WANG Z, GUO D, et al. Review and prospect: deep learning in nuclear magnetic resonance spectroscopy[J]. *Chemistry - A European Journal*, 2020, 26(46): 10391-10401.
- [43] 杜姣姣, 贾林, 王芳芳, 等. 低场核磁共振技术在火炸药老化性能评估中的应用[J]. *含能材料*, 2019, 27(12): 1017-1024.
DU Jiao-jiao, JIA Lin, WANG Fang-fang, et al. Application of LF-NMR in aging property evaluation of explosives and propellants[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2019, 27(12): 1017-1024.
- [44] LIU Z. Review and prospect of thermal analysis technology applied to study thermal properties of energetic materials[J]. *Fire-PhysChem*, 2021, 1(3): 129-138.
- [45] PIAZZON N, ROSENTHAL M, BONDAR A, et al. Characterization of explosives traces by the nanocalorimetry[J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2010, 71(2): 114-118.
- [46] KOH Y P, FONDREN Z T, DENTON A A, et al. Amorphization and crystallization of hexanitroazobenzene (HNAB) using conventional DSC and flash DSC [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2022, 47(10): e202100366.
- [47] SHAMIM N, KOH Y P, SIMON S L, et al. The glass transition of trinitrotoluene (TNT) by flash DSC [J]. *Thermochimica acta*, 2015, 620: 36-39.
- [48] MOULOUD A, MENASRIA A, CHERIF R, Use of microcalorimetry to assess the stability of single base propellants [J]. *New Trends in Research of Energetic Materials*, Czech Republic, 2018.
- [49] KATO H, YOSHINO S, KUBOTA S, et al. The effects of conventional stabilizers and phenol compounds used as antioxidants on the stabilization of nitrocellulose [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics: An International Journal Dealing with Scientific and Technological Aspects of Energetic Materials*, 2007, 32(4): 314-321.
- [50] YU C, XU Y, YU S, et al. Study on the thermal stability of oc-

- togen and other energetic materials (RDX, TNT, NQ, PBT, TDI and HTPB)[J]. *Chemistry Select*, 2020, 5(46):14811–14815.
- [51] YIN Y, WANG J, CHEN J, et al. Thermal kinetics of energetic CL-20/BTF cocrystal induced by strong intermolecular coupling [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2022, 126(19): 8199–8207.
- [52] ZHAO L, YIN Y, SUI H, et al. Kinetic model of thermal decomposition of CL-20/HMX co-crystal for thermal safety prediction[J]. *Thermochimica acta*, 2019, 674: 44–51.
- [53] LI C, MA F, SUN J, et al. Thermal hazard evaluation of N-guanylurea dinitramide (GUDN) by using kinetic-based simulation approach[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2020, 141: 905–913.
- [54] YU Q, ZHAO C, ZHU Q, et al. Influence of polydopamine coating on the thermal stability of 2, 6-diamino-3, 5-dinitropyrazine-1-oxide explosive under different heating conditions[J]. *Thermochimica acta*, 2020, 686: 178530.
- [55] NIU H, CHEN S, SHU Q, et al. Preparation, characterization and thermal risk evaluation of dihydroxylammonium 5, 5'-bistetrazole-1, 1'-diolate based polymer bonded explosive [J]. *Journal of hazardous materials*, 2017, 338: 208–217.
- [56] WANG J, CHEN S, JIN S, et al. Thermal hazard assessment of TKX-50-based melt-cast explosive [J]. *Defence Technology*, 2022, 18(9): 1546–1551.
- [57] 陈捷, 熊鹰, 睢贺良, 等. 布氏压力计法评估炸药寿命的判据研究[J]. 含能材料, 2019, 27(12): 998–1003.
CHEN Jie, XIONG Ying, SUI He-liang, et al. Explosive life evaluation criterion by burdon method[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2019, 27(12): 998–1003.
- [58] 王晨, 万冲, 陈苏杭, 等. 热分析联用技术在含能材料热分析研究中的应用进展[J]. 含能材料, 2023, 31(4): 411–423.
WANG Chen, WAN Chong, CHEN Su-hang, et al. Advances in the application of hyphenated techniques in the thermal analysis of energetic materials[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2023, 31(4): 411–423.
- [59] CHI Y, LIAO L, YU Q, et al. Kinetics and mechanism of decomposition induced by solvent evolution in ICM-101 solvates: solvent-evolution-induced low-temperature decomposition [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2020, 22(6): 3563–3569.
- [60] ZHAO C, CHI Y, YU Q, et al. Comprehensive study of the interaction and mechanism between bistetrazole ionic salt and ammonium nitrate explosive in thermal decomposition[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2019, 123(45): 27286–27294.
- [61] YU Q, ZHAO C, LIAO L, et al. A mechanism for two-step thermal decomposition of 2, 6-diamino-3, 5-dinitropyrazine-1-oxide (LLM-105) [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2020, 22(24): 13729–13736.
- [62] VYAZOVKIN S, BURNHAM A K, FAVERGEON L, et al. ICTAC kinetics committee recommendations for analysis of multi-step kinetics[J]. *Thermochimica Acta*, 2020, 689: 178597.
- [63] MURAVYEV N V, KOGA N, MEEROV D B, et al. Kinetic analysis of overlapping multistep thermal decomposition comprising exothermic and endothermic processes: thermolysis of ammonium dinitramide[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2017, 19(4): 3254–3264.
- [64] POURETEDAL H R, DAMIRI S, RAVANBOD M, et al. The kinetic of thermal decomposition of PETN, Pentastite and Pentolite by TG/DTA non-isothermal methods [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2017, 129: 521–529.
- [65] YU Q, LIU Y, SUI H, et al. Kinetic analysis of overlapping multistep thermal decomposition of 2, 6-diamino-3, 5-dinitropyrazine-1-oxide (LLM-105) [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2018, 122(45): 25999–26006.
- [66] YANG F, LIAO L, ZHAO C, et al. Combined kinetic analysis of overlapping multistep thermal decomposition of 5-nitro-2, 4, 6-triaminopyrimidine-1, 3-di-N-oxide (ICM-102) [J]. *Thermochimica Acta*, 2020, 690: 178663.
- [67] WANG J, LI C, SUN J, et al. Kinetic modeling of overlapping thermal decomposition of 2, 6-diamino-3, 5-dinitropyrazine-1-oxide: Two consecutive autocatalytic reactions and the thermal safety assessment [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2021, 125(39): 21402–21409.
- [68] MENIKOFF R S. Complete eos for pbx 9502 [R]. Los Alamos National Laboratory (LANL), Los Alamos, NM, United States, 2009.
- [69] PIOREK B D, LEE S J, MOSKOVITS M, et al. Free-surface microfluidics/surface-enhanced Raman spectroscopy for real-time trace vapor detection of explosives [J]. *Analytical chemistry*, 2012, 84(22): 9700–9705.
- [70] BOTTI S, ALMAVIVA S, CANTARINI L, et al. Trace level detection and identification of nitro-based explosives by surface-enhanced Raman spectroscopy [J]. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2013, 44(3): 463–468.
- [71] HUANG Y, LIU W, GONG Z, et al. Detection of buried explosives using a surface-enhanced Raman scattering (SERS) substrate tailored for miniaturized spectrometers [J]. *ACS sensors*, 2020, 5(9): 2933–2939.
- [72] PETERSSON A, WALLIN S, BRANDNER B, et al. Explosives detection-a technology inventory [M]. Weapons and Protection, Swedish Defence Research Agency (FOI), 2006.
- [73] LEWIS S R. PBX-9501 High Explosive Infrared Thermography Test Report [R]. Los Alamos National Lab. (LANL), Los Alamos, NM (United States), 2019.
- [74] ABENBEEN J Y. Army Research Laboratory, MD 2008 [M]. 2008, 21005-215066.
- [75] LIU W, WANG Z, TANG X, et al. Construction of ultrasensitive surface-enhanced Raman scattering substrates based on TiO₂ aerogels [J]. *Advanced Optical Materials*, 2023, 11(21): 2300730.
- [76] LIU W, WANG Z, YAN W, et al. Construction of ultra-sensitive surface-enhanced Raman scattering substrates based on 3D graphene oxide aerogels [J]. *Carbon*, 2023, 202: 389–397.
- [77] HE X, LIU Y, XUE X, et al. Ultrasensitive detection of explosives via hydrophobic condensation effect on biomimetic SERS platforms [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2017, 5(47): 12384–12392.
- [78] LIU Y, ZHANG Q, JING D, et al. Rapid visual identification of nitroaromatics compounds by aggregation-induced enhanced emission fluorescent assays with a Cd (II)-H3BTT complex [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2019, 296: 126623.
- [79] HE X, ZHOU X, LIU Y, et al. Ultrasensitive, recyclable and portable microfluidic surface-enhanced Raman scattering (SERS) biosensor for uranyl ions detection [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2020, 311: 127676.
- [80] HE X, WANG S, LIU Y, et al. Ultra-sensitive detection of uranyl ions with a specially designed high-efficiency SERS-based

- microfluidic device [J]. *Science China Chemistry*, 2019, 62: 1064–1071.
- [81] LIU W, WANG Z, LIU Z, et al. Utilizing an automated SERS-digital microfluidic system for high-throughput detection of explosives[J]. *ACS sensors*, 2023, 8(4): 1733–1741.
- [82] WANG Z, DAI Y, ZHOU X, et al. Fabrication of flexible AuNPs@ polyimide heating chips for in situ explosives SERS sensing in nature samples[J]. *Talanta*, 2023, 258: 124460.
- [83] DREIER L B, KÖLBL C, JEUK V, et al. Setup and Analysis of a Mid-Infrared Stand-Off System to Detect Traces of Explosives on Fabrics[J]. *Sensors*, 2022, 22(20): 7839.
- [84] SU P, LIANG W, ZHANG G, et al. Quantitative detection of components in polymer-bonded explosives through near-infrared spectroscopy with partial least square regression [J]. *ACS omega*, 2021, 6(36): 23163–23169.
- [85] PRAKASH C, GUNDUZ I E, TOMAR V. Simulation guided experimental interface shock viscosity measurement in an energetic material [J]. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 2019, 27(8): 085003.
- [86] BEERKING U C. Sandia Report[R]. SAND83, 2166–2179
- [87] BASSETT W P. Army Research Laboratory, MD2019 [M]. 2019, 113180–113279.
- [88] XU J, CHENG K, ZHANG H, et al. Effect of metal ion impurities on the crystallization and thermal properties of HMX [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2022, 147(11): 6109–6118.
- [89] HERMAN M J, LIU C, CADY C, et al. Biologically inspired reinforcement using polydopamine of polymer bound composites [J]. *Composites Part B: Engineering*, 2023, 254: 110563.
- [90] WANG Z, ZHANG Z, SUN S, et al. Heat-induced solid-state polymorphic transition of 4, 4', 5, 5'-tetranitro-1H, 1'H-[2, 2'-biimidazole]-1, 1'-diamine (DATNBI)[J]. *Energetic Materials Frontiers*, 2022, 3(2): 74–83.
- [91] HE S, ZHANG H, LI G, et al. Solid-phase ripening of hexanitrostilbene (HNS) nanoparticles: Effects of temperature and solvent vapour [J]. *Energetic Materials Frontiers*, 2022, 3(4): 240–247.
- [92] LIN C, GONG F, QIAN W, et al. Tunable interfacial interaction intensity: Construction of a bio-inspired interface between polydopamine and energetic crystals [J]. *Composites Science and Technology*, 2021, 211: 108816.
- [93] LÓPEZ-GARCÍA M, DE ARAUJO A D, BERGUES-PUPO A E, et al. Fortified coiled coils: Enhancing mechanical stability with lactam or metal staples[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60(1): 232–236.
- [94] ZAKON Y, LEMCOFF N G, MARMUR A, et al. Adhesion of standard explosive particles to model surfaces [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116(43): 22815–22822.
- [95] XU J, ZHENG S, HUANG S, et al. Host-guest energetic materials constructed by incorporating oxidizing gas molecules into an organic lattice cavity toward achieving highly-energetic and low-sensitivity performance [J]. *Chemical Communications*, 2019, 55(7): 909–912.
- [96] ZOU P, WANG X, ZHANG L, et al. Temperature Evolution of Optical Behaviors of β -HMX Single Crystals from Spectroscopy Ellipsometry [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2021, 125(22): 12390–12397.
- [97] ZHANG L, YAN M, YIN W, et al. Experimental study of the crystal habit of high explosive octahydro-1, 3, 5, 7-tetranitro-1, 3, 5, 7-tetrazocine (HMX) in acetone and dimethyl sulfoxide [J]. *Crystal Growth & Design*, 2020, 20(10): 6622–6628.
- [98] YAN M, LIU Y, XU J, et al. Porous cyclotrimethylenetrinitramine with reduced sensitivity prepared by a solvation-desolvation method [J]. *Crystal Growth & Design*, 2020, 20(8): 5387–5394.
- [99] WANG Z Q, ZHANG Z Q, SUN S H, et al. Tailoring crystal polymorphs of 4, 4', 5, 5'-tetranitro-1H, 1'H-[2, 2'-biimidazole]-1, 1'-diamine (DATNBI) towards high heat-resistant performance and low sensitivity [J]. *Energetic Materials Frontiers*, 2022, 3: 74–83.
- [100] XIAO Y, HUANG H, ZHAO X, et al. Surface-induced thermal decomposition of energetic cocrystal CL-20/MTNP based on in situ morphology and crystal structure characterizations [J]. *Crystal Growth & Design*, 2023, 23(9): 6393–6402.
- [101] EVERS J, KLAPÖTKE T M, MAYER P, et al. α - and β -FOX-7, Polymorphs of a High Energy Density Material, Studied by X-ray Single Crystal and Powder Investigations in the Temperature Range from 200 to 423 K [J]. *Inorganic chemistry*, 2006, 45(13): 4996–5007.
- [102] CIEZAK J A, JENKINS T A. The low-temperature high-pressure phase diagram of energetic materials: I. Hexahydro-1, 3, 5-trinitro-s-triazine [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics: An International Journal Dealing with Scientific and Technological Aspects of Energetic Materials*, 2008, 33(5): 390–395.
- [103] SUN S, XU J, GOU H, et al. Pressure-induced in situ construction of P-CO/HNIW explosive composites with excellent laser initiation and detonation performance [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(17): 20718–20727.
- [104] GRAFF THOMPSON D, WOZNICK C S, DELUCA R, et al. Coefficient of thermal expansion during ratchet growth of TATB compactions [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2020, 45(12): 1877–1883.
- [105] XU Y, TIAN Y, WANG H, et al. Crystal orientations of 1, 3, 5-triamino-2, 4, 6-trinitrobenzene-based polymer bonded explosives during the pressing process by neutron diffraction [J]. *Powder Technology*, 2023, 413: 118044.
- [106] ZHANG H, WANG H, XU J, et al. Investigation on the evolution of nano-scale defects of CL-20 crystals under thermal treatment by wide/small-angle X-ray scattering [J]. *Materials*, 2022, 15(12): 4258.
- [107] XING J, ZHANG H, BAI L, et al. Nano-voids in ultrafine explosive particles: characterization and effects on thermal stability [J]. *Langmuir*, 2023, 39(9): 3391–3399.
- [108] ZHANG H, XU J, LI S, et al. Characterization of nano-scale parallel lamellar defects in RDX and HMX single crystals by two-dimension small angle X-ray scattering [J]. *Molecules*, 2022, 27(12): 3871.
- [109] MANG J, SKIDMORE C, GREEN R. Small-angle x-ray scattering study of inter granular porosity in a pressed powder of TATB [R]. Los Alamos National Lab. (LANL), Los Alamos, NM (United States), 2000.
- [110] MANG J T, HJELM R P, FRANCOIS E G. Measurement of porosity in a composite high explosive as a function of pressing conditions by ultra-small-angle neutron scattering with contrast variation [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2010, 35(1): 7–14.
- [111] 闫冠云, 黄朝强, 孙光爱, 等. 降感RDX微观结构的X射线小角散射分析 [J]. *含能材料*, 2010, 18(5): 492–496.
- YAN Guan-yun, HUANG Chao-qiang, SUN Guang-ai, et al. RDX micro-structure by small angle X-ray scattering [J]. *Chi-*

- nese Journal of Energetic Materials (*Hanneng Cailiao*), 2010, 18(5):492-496.
- [112] MANG J T, HJELM R P, ORLER E B, et al. Small-angle neutron scattering of a solvent-swollen segmented polyurethane as a probe of solvent distribution and polymer domain composition[J]. *Macromolecules*, 2008, 41(12): 4358-4370.
- [113] 闫冠云, 田强, 黄朝强, 等. 热损伤奥克托金(HMX)缺陷的X射线小角散射研究[J]. *物理学报*, 2012, 61(13): 331-337.
YAN Guan-Yun, TIAN Qiang, HUANG Chao-Qiang, et al. A small-angle X-ray scattering study of micro-defects in thermally treated HMX[J]. *Acta Phys. Sin.*, 2012, 61(13): 331-337.
- [114] BUITRAGO SANTANILLA A, REGALADO E L, PEREIRA T, et al. Nanomole-scale high-throughput chemistry for the synthesis of complex molecules[J]. *Science*, 2015, 347(6217): 49-53.
- [115] PERERA D, TUCKER J W, BRAHMBHATT S, et al. A platform for automated nanomole-scale reaction screening and micromole-scale synthesis in flow [J]. *Science*, 2018, 359(6374): 429-434.
- [116] BÉDARD A C, ADAMO A, AROH K C, et al. Reconfigurable system for automated optimization of diverse chemical reactions[J]. *Science*, 2018, 361(6408): 1220-1225.
- [117] BURGER B, MAFFETTONE P M, GUSEV V V, et al. A mobile robotic chemist[J]. *Nature*, 2020, 583(7815): 237-241.
- [118] ZHU Q, ZHANG F, HUANG Y, et al. An all-round AI-Chemist with a scientific mind [J]. *National Science Review*, 2022, 9(10): nwac190.
- [119] SAPUTELLI L, RUDOLPH S, EMBSER J. Integrated Production Model calibration applied to a Gulf of Mexico sub-sea field [C]//SPE Intelligent Energy International Conference and Exhibition. SPE, 2010: SPE-128137-MS.
- [120] GLUMM M M, MARSHAK W P, Branscome T A, et al. A Comparison of Soldier Performance Using Current Land Navigation Equipment with Information Integrated on a Helmet-Mounted Display[M]. USA: Army Research Laboratory, 2019: 113180-113279.
- [121] WILLEY T M, LAUDERBACH L, GAGLIARDI F, et al. Mesoscale evolution of voids and microstructural changes in HMX-based explosives during heating through the β - δ phase transition[J]. *Journal of Applied Physics*, 2015, 118(5): 055901.
- [122] PERRY W L, CLEMENTS B, MA X, et al. Relating microstructure, temperature, and chemistry to explosive ignition and shock sensitivity [J]. *Combustion and Flame*, 2018, 190: 171-176.
- [123] 赵振堂, 冯超. X射线自由电子激光[J]. *物理*, 2018, 47(8): 481-490.
ZHAO Zhen-Tang, FENG Chao. X-ray free electron lasers[J]. *PHYSICS*, 2018, 47(8): 481-490.
- [124] COCKER T L, JELIC V, HILLENBRAND R, et al. Nanoscale terahertz scanning probe microscopy [J]. *Nature Photonics*, 2021, 15(8): 558-569.
- [125] BUKELIS T, GAIŽAUSKAS E, BALACHNINAITÉ O, et al. Femtosecond IR and UV laser induced periodic structures on steel and copper surfaces [J]. *Surfaces and Interfaces*, 2023, 38: 1-9.
- [126] MCGRANE S D, BROWN K E, BOLME C A, et al. Interaction between measurement time and observed Hugoniot cusp due to chemical reactions[C]//AIP Conference Proceedings. 2017, 030033: 1-6.
- [127] CAPATINA D, D'AMICO K, NUDELL J, et al. DCS-A high flux beamline for time resolved dynamic compression science - Design highlights[C]//AIP Conference Proceedings. AIP Publishing, 2016, 1741(1).

Review on Advanced Analytical Characterization Techniques for the Chemistry of Energetic Materials

YING zi-jian, CHEN jian-bo, XU jin-jiang, YU qian, HE xuan, ZHU chun-hua, HUANG shi-liang, YANG xi, LI shi-chun

(China Academy of Engineering Physics, Institute of Chemical Materials, Mianyang 621999, China)

Abstract: Analytical characterization techniques are indispensable tools for scientific research and production in the chemistry field of energetic materials. Analytical characterization techniques for energetic materials mainly includes chromatography, mass spectrometry, wave spectrum, spectroscopy, thermal analysis, microscopy, scattering and diffraction, etc. Through the qualitative/quantitative analysis of characterization technology, the chemical structure, component content, microscopic morphology and other information of energetic materials can be obtained, thereby providing important data results for energetic materials in synthesis characterization, quality control, inventory maintenance, public safety, environmental monitoring and other scenarios, which greatly promotes the development of energetic materials. In recent years, analytical characterization techniques have exhibited obvious multidisciplinary cross-integration characteristics on the basis of traditional analysis methods, and have gradually developed in the direction of automation, intelligence, in-situ online, multi-scale penetration, high temporal and spatial resolution. In order to understand the current status and trends of analytical characterization techniques for energetic materials well, this paper systematically reviews the technical connotation, functional characteristics and application status of each major analytical method, and discusses future development trends to provide support for related analytical characterization research in the field of energetic materials.

Key words: polymer bonded explosives (PBX); energetic materials; analysis and characterization technology; automation; Intelligence

CLC number: TJ55;O65

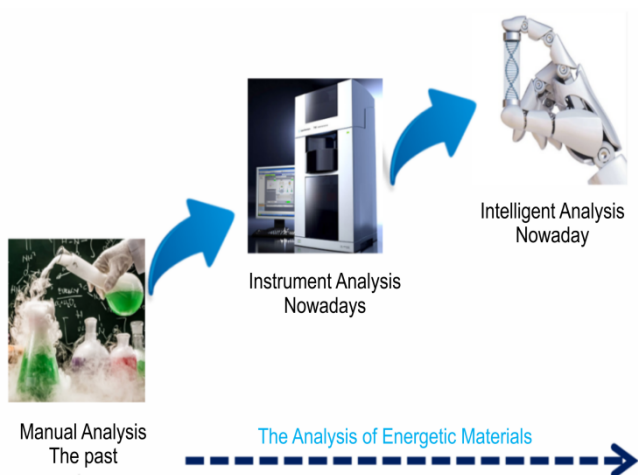
Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2024097

Grant support: National Natural Science Foundation of China(No. 22375191)

(责编:姜梅)

图文摘要：



The technical connotation, functional characteristics and application status of each major analytical method.