文章编号:1006-9941(2025)11-1341-13

第三代含能材料热性能与燃烧反应研究进展

刘 丁,张 言,牛诗尧,赵凤起,李思恒,董英楠,曲文刚
(西安近代化学研究所 含能材料全国重点实验室, 陕西 西安 710065)

摘 要: 含能材料燃烧是一个复杂的多阶段过程。通过研究热分解与燃烧反应,建立精准的燃烧反应动力学模型,可有效预测含能材料的热行为,对其合成、生产、运输、贮存及在现代武器装备中的实际应用都有重要意义。相比于传统含能材料,第三代含能材料的能量密度更高,对其热稳定性提出了更高的要求。综述了第三代含能材料,包括离子型含能材料和共价型含能材料的热性能及燃烧研究进展。分别从热分解图谱、热分解路径和机理以及燃烧性能研究三方面,阐述了典型第三代含能材料热性能与燃烧反应研究现状,指出了目前研究存在的不足,并展望了第三代含能材料热行为的研究方向,提出需构建多尺度耦合研究体系:基于新型试验设备的燃烧参数高精度测量、燃烧中间体精准诊断、以及量子化学-机器学习-流体力学跨尺度建模,实现从自由基机理到宏观火焰传播的全链条解析。

关键词: 第三代含能材料;燃烧;热分解
中图分类号: TJ55 **文献标志码:** A **DOI:** 10.11943/CJEM2025016

0 引 言

含能材料是一种具有含能基团的亚稳态物质,在受到外界刺激时可以瞬间释放大量热,被广泛应用于国防军事和工业生产中。在推进剂领域,主要依靠含能材料的燃烧,使化学能转化为动能,为导弹武器提供动力;在炸药领域,依靠含能材料瞬间释放的大量热能和气体,产生爆轰,从而实现炮弹导弹的高效毁伤;在民用生产领域,利用含能材料爆炸瞬间释放气体的特性,可以将其用于救生筏、安全气囊等中充当气体发生器。随着武器装备及民用需求的提升,含能材料也在更新换代。

第一代含能材料是以2,4,6-三硝基甲苯(TNT)为代表的炸药,由于其爆炸能力足够强,性质稳定,催生了现代枪炮弹药,被广泛应用于机关火炮。第二代含能材料是以黑索金(RDX)、奥克托今(HMX)为代表的高能炸药,单位体积化学能为TNT的1.4~1.6倍,以其为主要成分的炸药装药密度一般不小于1.65 g·cm^{-3},爆轰速度可达8000~9000 m·s^{-1},撞击感度比TNT略高,容易起爆,安定性较好[1]。

战略需求的发展要求现代武器拥有更远的打击距离和更高的毁伤效能,对含能材料提出了高能量密度、热稳定性好、高生成热、低感度以及产物清洁等要求。为此,研究人员在第一、二代含能材料基础上,通过分子设计和合成策略创新,设计了第三代含能材料,这些材料的单位体积化学能为TNT的1.7~1.9倍,以其为主要成分的炸药装药密度一般不小于1.9 g·cm^{-3}。相比于第二代含能材料,第三代含能材料通常具有密度高、氧平衡性好、热稳定性强以及生成热高的优点,在实际应用时能够充分分解,释放足够的能量,产生优异的爆轰性能[2-3]。

目前,对第三代含能材料的研究主要集中在以下三方面:(1)追求更为高效安全的合成方法及合成路线,开发绿色可持续的合成策略,如连续流化学法、电化学合成法、微波辅助合成法等[4];(2)探索第三代含能材料及其衍生物的能量特性及发展潜力,如分子骨架调控,研究人员在六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)骨架

收稿日期: 2025-01-17; **修回日期:** 2025-03-17
网络出版日期: 2025-06-24
基金项目: 国家自然科学基金(22175140)
作者简介: 刘丁(1998-),女,硕士,主要从事燃烧反应动力学研究。e-mail:dingdang77889@163.com
通信联系人: 曲文刚(1985-),男,研究员,博士研究生导师,主要从事固体推进剂及含能材料研究。e-mail: cihswd@126.com

引用本文: 刘丁,张言,牛诗尧,等. 第三代含能材料热性能与燃烧反应研究进展[J]. 含能材料,2025,33(11):1341-1353.
LIU Ding, ZHANG Yan, NIU Shi-yao,et al. Advance of Thermal Decomposition and Combustion Reaction of Third-generation Energetic Materials[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*,2025,33(11):1341-1353.

上引入氨基(—NH_2)、硝基(—NO_2)和叠氮基(—N_3)，以此获得更高能量密度的新型含能材料[5-6]；(3)探究其热行为和燃烧性能，以深入研究其爆轰机理及提高含能材料热稳定性[7-9]。

第三代含能材料应用，对燃烧反应动力学的精准解析提出更高要求。在建立燃烧模型时，明确的基元反应机理对于阐释燃烧过程中的化学本质至关重要。深入探索含能材料的热分解特性和燃烧机理，不仅有助于阐明含能材料在燃烧过程中能量的释放和传输机制，而且对于产物的生成、逸出以及它们之间的相互作用也有重要的影响，这些认识对于构建更为详尽和精确的燃烧模型至关重要。

为此，研究基于离子型含能材料和共价型含能材料，总结近年来国内外典型第三代含能材料的热分解与燃烧研究的相关进展，并对其未来研究提出展望。

1 离子型含能材料

离子型含能材料是通过阴阳离子的定向组合，构建以离子键为主导的含能材料。其分子设计突破了共价键键能的限制，结构设计性强，依托阴阳离子的协同效应，实现对材料物理化学性质的定向调控[7]，有助于新一代含能材料的设计和开发，推动实现含能材料高能量密度与低感度的平衡。

1.1 1,1′-二羟基-5,5′-联四唑二羟胺盐(TKX-50)

1,1′-二羟基-5,5′-联四唑二羟胺盐(TKX-50)是2012年由Fischer等[10]设计合成的新型不敏感含能离子盐。TKX-50结构中不含有—NO_2基团，富含N—N键和C—N键，具有高密度(1.918 g·cm^{-3})、高生成焓(446.6 kJ·mol^{-1})、稳定性好等优点。此外，经过详细的理论计算，研究人员发现TKX-50存在多种可能的构象，不同构象的电子能量存在细微差别[11-12]。

TKX-50的氧平衡为−27.1%，是一种严重负氧类含能材料，容易出现燃烧不完全、放热不充分等问题[13]，为了更好地理解其燃烧过程中的释能机制，提高能量利用率，国内外研究学者对其热分解特性开展了广泛的研究。研究者们通过多种热分析方法研究了不同升温速率下TKX-50的热分解过程，结果发现其热分解分为两个阶段，见表1。

Zhu等[17]使用MATLAB软件对TG和DSC热分解实验重叠部分进行解耦，得到了TKX-50分解两个阶段的完整热解曲线，利用Málek法对各阶段的热分解动力学进行研究，计算得到相同升温速率下，第一阶段的

表1 不同升温速率下TKX-50热分析结果

Table 1 Thermal analysis results of TKX-50 at different heating rates

experimental method	β / ℃·min^{-1}	T_{p1} / ℃	T_{p2} / ℃	W / %	ref.
TG-DSC-MS	5	241.28	255.13	97.68	[14]
TG-DTA	10	239.65	260.57	84.20	[15]
TG-DSC-DTG	10	236.80	250.50	94.60	[16]
TG-DSC	10	234.68	253.13	95.00	[17]

Note: β is heating rate; T_{p1} is the peak temperature of the first stage; T_{p2} is the peak temperature of the second stage; W is mass loss; TG is thermogravimetry; DSC is differential scanning calorimetry; MS is mass spectrometry; DTA is differential thermal analysis; DTG is derivative thermogravimetry.

峰值温度为236.50 ℃，与实验结果(表1，T_{p1})基本吻合。可以看出，升温速率及外界实验环境对TKX-50的热分解峰温影响较大，第一阶段峰值温度在230~242 ℃，第二阶段峰值温度在250~261 ℃，推测第一阶段是TKX-50样品主体的分解，第二阶段TKX-50分解的残余物发生弱分解[18]。

对于TKX-50热分解机理，张坤等[19]通过研究TKX-50及其特征基团的热分解特性，认为TKX-50首先发生分子间质子的转移，生成羟胺(NH_2OH)和四唑环。羟胺化合物分解，生成H_2O、NH_3、N_2O等小分子气体产物，四唑环上的N—N键断裂，生成N_2和产物3(图1)。最后生成的产物3发生交联反应，同时继续受热分解生成HCN和NO，TKX-50全部分解。在反应过程中产生重要中间体5,5′-联四唑-1,1′-二氧二胺盐(ABTOX)和5,5′-联四唑-1,1′-二醇(BTO)。Zhao等[20]研究了TKX-50在不同升温速率下的热解气相产

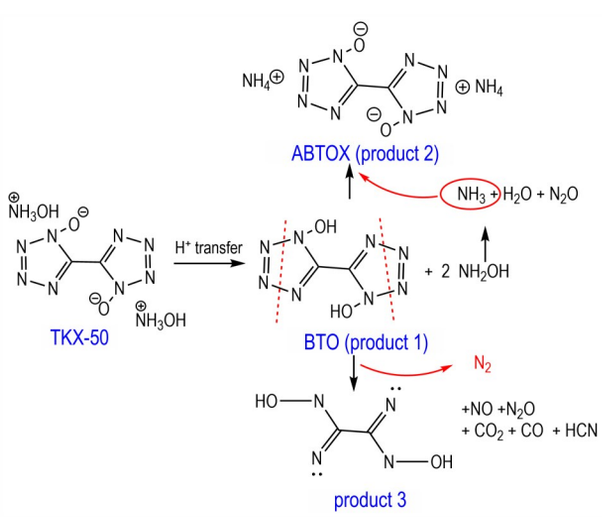


图1 TKX-50热分解机理[19]

Fig.1 Thermal decomposition mechanism of TKX-50[19]

物，发现随着升温速率的增加，TKX-50向ABTOX的转化率增加。Sinditskii等[13]通过TGA-DSC和中间产物的检测，认为其热分解是从阴阳离子间的质子转移开始，因此TKX-50被分解为NH_2OH和BTO进行下一步分解。Qi等[21]首次通过分子动力学模拟研究了TKX-50热分解路径，同样认为TKX-50的分解从质子转移开始，质子从NH_3OH^+转移到BTO^{2-}，在连续加热的条件下，BTO^{2-}分解释放小分子产物如N_2和N_2O。尽管DSC、原位光谱与计算模拟的研究尺度不同，但其对TKX-50分解路径的结论呈现高度一致性，认为TKX-50的热分解过程主要分为两个阶段：第一阶段是质子转移形成ABTOX等中间产物，第二阶段是中间产物的分解。最终热分解产物为N_2、NO、N_2O、CO_2、CO、NH_3、NH_2和H_2O，其中N_2含量最多，同时还有少量的HCN和HCNO。

针对TKX-50燃烧特性研究，Sinditskii等[13]在使用氧分压为2 MPa的量热弹点火时，样品燃烧完全，无固体ABTOX的残留，结合压力计和升华焓、蒸发焓，发现气相反馈的热量不能满足凝聚相TKX-50蒸发所需的热量，表明TKX-50的燃烧由凝聚相主导。张坤和Yan等[22-23]使用聚光灯点火，结合高速摄影，在TKX-50燃烧反应过程中，以明显着火现象及烟尘形成范围为依据，将TKX-50的燃烧过程分为3个阶段，分别是热解反应期、燃烧期和反应结束期。在热解初期，TKX-50不具有熔融态，直接由固态转变为气态，并发现反应结束期，仍然有少量气体产生，推测是N_2、CO、CO_2、H_2的混合气体。Yang等[24]使用了一种快速预测氢键强度的方法，研究了两种不同构象的TKX-50(图2)在燃烧分解早期阶段的断键顺序。推断出构象Ⅰ下，燃烧时O—H—O…H键会优先于N—H—N…H键发生断裂；在构象Ⅱ下，O—H—N…H键会优先断裂。可见由于TKX-50的多种构象，O—H—O…H这一氢键断裂路径并不适用于所有构象。

以上研究推测，ABTOX作为四唑环分解的催化中间体，其生成量的增加可能会加速能量释放，从而提升热分解速率，同时会降低TKX-50的热稳定性。值得注意的是，ABTOX的生成通常涉及从NH_3OH^+到BTO^{2-}的质子转移，这一步骤在分解路径中具有调控作用，若通过一定手段抑制中间体ABTOX的生成，可能会促使TKX-50分解转向更直接的路径，减少中间态的能量消耗，提升能量释放效率。这种双调控特性可以通过精准调控中间体ABTOX的生成，有效优化TKX-50的热分解行为。

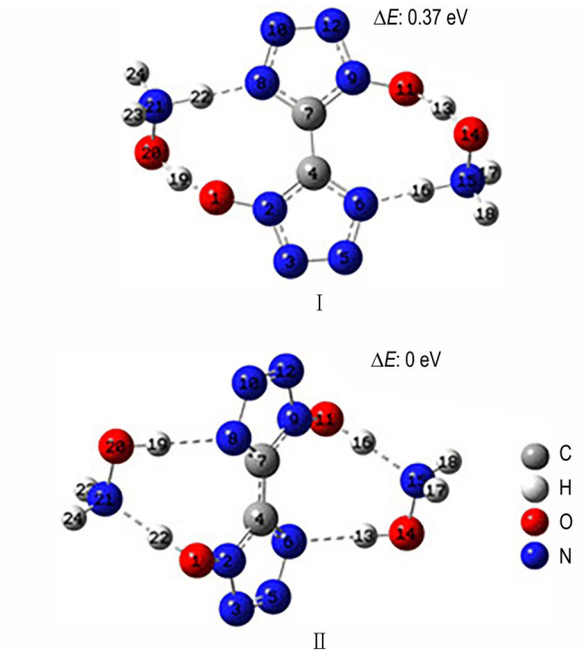


图2 TKX-50的两种构象[24]

Fig.2 Two conformations of TKX-50[24]

不同于热分解中形成的稳定中间体ABTOX，燃烧研究聚焦于宏观上相态的转变与最终燃烧产物的测定，尚未证实ABTOX是否在火焰中延续存在，及其对多级火焰结构的调控作用。同时，在燃烧分解初期TKX-50转变为气相后，其下一步反应与热分解过程的关联机制仍需深入解析。尽管其初始分解路径和中间体生成已有较完善研究，但次级中间产物(如BTO、ABTOX)间的交联反应(如耦合、重排)仍缺乏系统性探索。未来需结合原位光谱技术与多尺度模拟，阐明燃烧-分解协同作用下的中间体转化网络，设计合理的改性方法，提高TKX-50的能量利用率，为后续建立准确适用的分解燃烧模型奠定基础。

1.2 二硝酰胺铵(ADN)

二硝酰胺铵($NH_4N(NO_2)_2$，ADN)是液体推进剂或单组分推进剂的重要组分，与高氯酸铵(AP)和硝酸铵(AN)相比，ADN具有更高的生成焓，且燃烧产物无氯，被视为AP和AN的理想替代品。

研究人员通过热分析实验测得不同加热速率下ADN的热分解温度，如表2所示，虽然ADN的热分解结果强烈依赖于温度、压力和实验方法，但总体上，ADN分解的第一个吸热峰在91~94 ℃，第一个放热峰出现在160~190 ℃。

由于ADN反应过程中的多重反应路径和多种小分子气体产物，所以其分解与燃烧过程具有复杂性。同时，ADN燃烧反应瞬间的高温高压特性，使得实验

表 2 不同升温速率下 ADN 热分析结果

Table 2 Thermal analysis results of ADN at different heating rates

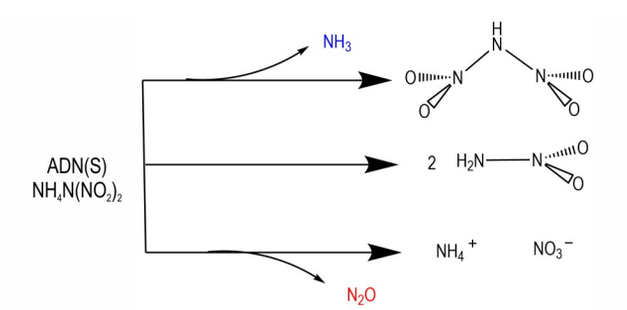
experimental method	β / ℃·min^{-1}	T_h / ℃	T_p / ℃	T_{h2} / ℃	ref.
DSC	10	93.5	190.1	–	[25-26]
DSC	20	94.0	189.0	274	[27]
TG-DSC	20	–	192.0	265	[28]

Note: T_h is endothermic peak temperature; T_p is exothermic peak temperature; T_{h2} is the second endothermic peak temperature.

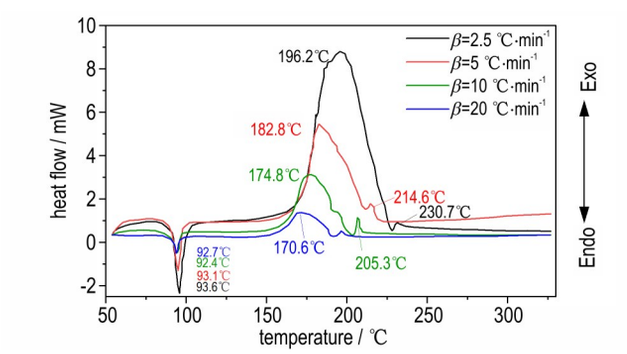
观测和数据采集相对困难。为了深入研究 ADN 的分解与燃烧机理，研究人员通过多尺度方法对 ADN 的热分解行为进行了研究，并预测了其分解路径和动力学参数。

实验研究方面，Rossi 等[29]通过 TGA-QMS 方法监测了 ADN 分解逸出的气体，提出了 3 种可能存在的分解路径（图 3a），当前对于第一、第三条分解路径的研究较为全面，但对于第二条反应路径，仍然缺乏系统的实验与理论研究。

王晓红等[30]利用 TG-FTIR-MS 研究了 ADN 的分解机理，结果发现其分解初期会释放 N_2O 和 NO_2 气体，同时伴有少量 NH_3，随着反应的进行，N_2O 的含量开始逐渐减少，最后几乎消失。如图 3b 所示，固体



a. the initial path of ADN thermal decomposition[29]



b. DSC curves of ADN at different heating rate[30]

图 3 ADN 热分解机理与 DSC 曲线

Fig. 3 Thermal Decomposition Mechanism and DSC curves of ADN

ADN 的分解分为两个阶段：第一阶段为 ADN 的熔融，对应于 DSC 曲线的第一个吸热峰（91~94 ℃）；第二阶段熔融的 ADN 分解为 AN 和 N_2O，对应于 DSC 曲线的放热峰（160~190 ℃）。而 DSC 曲线上 300 ℃高温处产生的第二个吸热峰可能是由于 AN 分解过程中水的形成和汽化。

理论计算方面，研究者们对不同状态下的 ADN 分解进行了研究。Rahm 等[31]通过量子化学计算，研究了固态 ADN 的分解，发现固态 ADN 在大气压下分解的决速步是解离成 NO_2 和 NNO_2 自由基，其活化能垒为 126 kJ·mol^{-1}。Izato 等[32]在此基础上结合溶剂效应，研究了熔融 ADN 的分解途径，发现 N—NO 键由于键能最低成为分解的起始点。对于气态 ADN 分解，Mebel 等[33]采用不同的分子轨道（MO）从头算方法，对气态 ADN 的结构、不同基团的解离能和能垒进行了计算，预测了最稳定构象 ADN 的生成热为 13.4 kJ·mol^{-1}，并基于这些计算结果提出了气相 ADN 的分解的两个阶段：质子转移生成中间体，中间体分解为小分子气体产物。Wang 等[34]在气相 ADN 分解机理的基础上，用 TG-MS 和 TG-FTIR 对结果进行了验证，认为气态 ADN 热分解时，首先分解为二硝胺酸（HDN）和 NH_3。HDN 作为重要的中间体，以异构体的形式继续分解成 N_2O、HNO_3、NO_3 等小分子产物，HDN 的分解路径如图 4。Ermolin 等[35]对不同压力下 ADN 热分解产物和火焰中的化学过程进行了数值模拟，得出了相同的结论，认为 ADN 升华过程遵循解离机理如下：ADN→NH_3+$HN(NO_2)_2$。

综上可见，ADN 的分解具有一定相态依赖性。固态 ADN 在初始分解时，首先转变为熔融态，随后分解为 AN 和 N_2O，其决速步骤在于 NO_2 和 NNO_2 自由基的形成；而气相 ADN 分解则通过质子转移，生成 NH_3 和 HDN 中间体，其分解依赖于 HDN 中间体的形成。

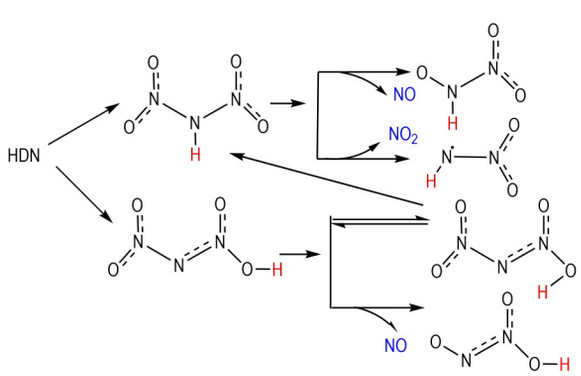


图 4 HDN 初始热分解路径[34]

Fig. 4 Initial path of HDN thermal decomposition[34]

对于ADN的燃烧，研究人员依据燃烧波温度，将ADN的燃烧波分为固相区、泡沫区和气相区[36-38]，如图5所示。经过实验研究发现压力对ADN燃烧有着重要影响，在高压（10 MPa以上）和低压（低于1 MPa）下ADN燃烧较为稳定，在中压范围内（4~10 MPa）燃烧速率的实验数据相比于理论数据较为分散，表明在这一压力范围内，ADN的燃烧不稳定[37]。Sinditskii等[38]使用薄钨-铼热电偶在0.04~10 MPa压力区间内测量了其燃烧过程，在低压下的ADN燃烧由AN和ADN混合物组成，且由凝聚相主导，燃烧表面温度由AN解离形成NH_3和HNO_3的反应控制。随着压力的增加，冷凝燃烧产物消失，但热电偶测量结果显示含有熔融AN和ADN的气溶胶区仍然存在。

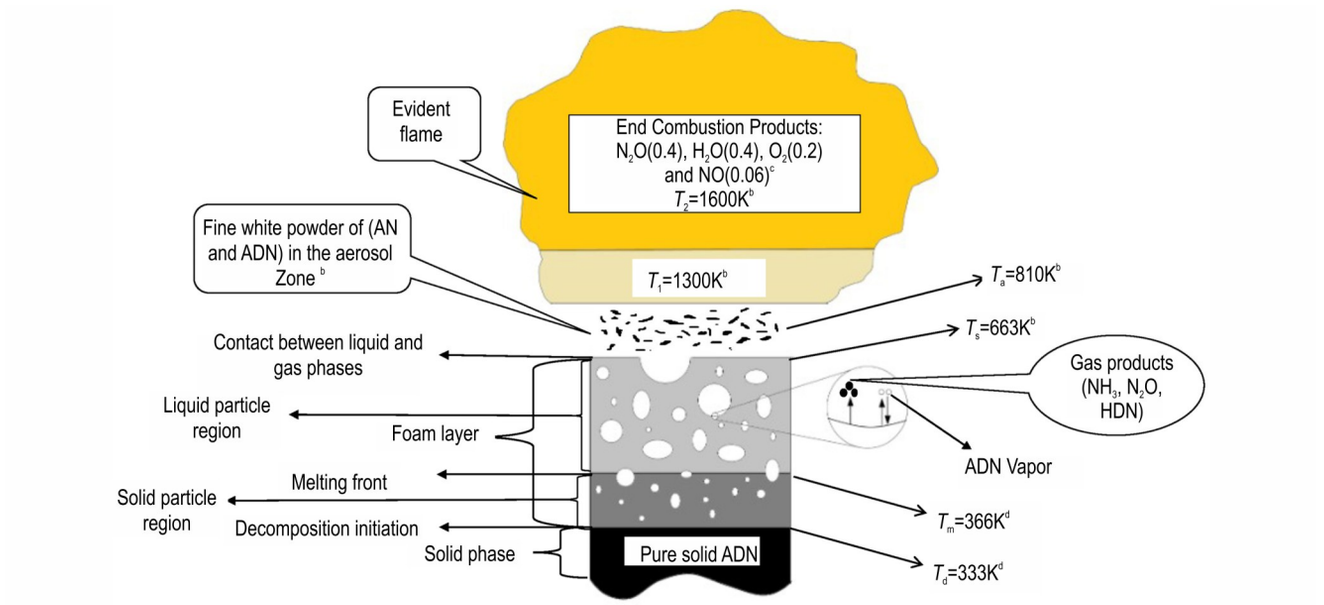


图5 ADN单组元推进剂燃烧波结构示意图[36]

Fig.5 ADN monopropellant combustion wave structure schematic [36]

对于燃烧模型的研究，Politzer等[39]使用密度泛函理论，计算37个参与热分解反应的分子和离子在0 K下的能量，298 K下的焓和部分过渡态，获得了298 K下ADN各种可能分解产物的焓变值，为后续建立ADN燃烧反应模型奠定了基础。段毅和刘宇[40]建立了一个含有气相反应机理的ADN燃烧模型，包含34种组分，165个反应。该模型的建立基于总连续方程，组元连续方程及能量守恒方程，并运用了有限速率化学动力学原理，最后引入多组元系统状态方程以封闭方程组，将ADN的燃烧波分为凝聚相区和气相区。研究人员使用此模型对0.3 MPa下ADN的燃烧产物进行了预测，结果与实验数据吻合，但是使用此模型计算时需要试验数据作为边界条件，有一定局限性。Thakre等[41]开发了一个ADN的综合多相燃烧模型，该模型基于质量守恒方程、组分浓度守恒方程和能量守恒方程，考虑了凝聚相和气相中的有限速率化学动力学，结合已有的关于ADN热分解的实验及理论研究，归纳了ADN凝聚相中的3个全局性分解反应；同时在气相中基于详细的化学动力学，描述了凝聚相和气相中的燃烧波结构和燃烧速率，优化后的模型能够预测多级火焰结构。然而该模型没有考虑远离固相表面的热损失，仍有待改进。

基于理论和实验的相互验证，研究人员已经建立了ADN燃烧的数学模型，这些模型对ADN热行为的研究提供了参考。但现有的燃烧模型都存在一定的局限性，特别在宽工况条件下，如跨越燃烧机制的压力区间（1~10 MPa）及变初温条件下，这些模型往往很难精准预测。建立预测更加准确、适用范围更加广泛的燃烧模型，有助于提高对ADN燃烧过程的理解，优化现有配方，指导推进剂设计。

2 共价型含能材料

与离子型含能材料不同，共价型含能材料依靠共价键进行连接，通过分子内部的氧化还原反应或者自分解反应实现能量的释放。相比于离子型含能材料，共价型通常拥有较高的能量密度和更好的热稳定性，

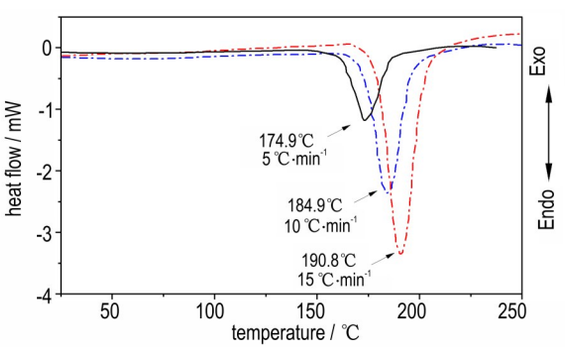
同时其分子结构可以通过化学合成进行设计优化，以实现特定的性能优化。

2.1 三氢化铝(AlH_3)

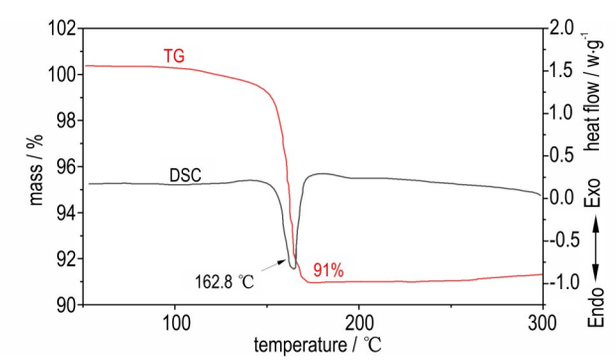
三氢化铝(AlH_3)是一种典型的固态化学吸附储氢材料，质量储氢达10.08%，体积氢含量达1.48 g·cm^{-3}，远超LiH、NaH、MgH_2等其他储氢材料，有着广泛的应用前景。但AlH_3在空气中容易氧化，化学稳定性和热稳定性都较差，具有极大的安全隐患。为了使AlH_3得到更广泛的应用，研究人员对AlH_3的热分解和燃烧特性做了许多研究。

郑阳昊等[42-43]对不同升温速率下AlH_3的热分解特性进行了研究，结果如图6所示。在5，10，15 ℃·min^{-1}的升温速率下，DSC曲线只有一个吸热峰，吸热峰温度在160~195 ℃之间(图6a)。在10 ℃·min^{-1}的升温速率下，质量损失率在10%左右(图6b)。

Peng等[44]利用等温热分解气体测量装置获得了333~373 K下AlH_3热分解过程中产生的气体压力随时间的变化曲线，结合X射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)和透射电子显微镜(TEM)推测AlH_3的等温分解的3个阶段分别为：诱导期、加速期和衰减期。



a. DSC curves at different heating rates[42]



b. TG-DSC curves at 10 ℃·min^{-1} heating rate[43]

图6 AlH_3的热分析曲线

Fig.6 Thermal analysis curve of AlH_3 DSC curves of AlH_3 at different heating rates

诱导期表面氧化层破裂并开始暴露AlH_3时，氢的脱附开始；随着反应的进行，进入加速期，这一过程伴随着大量H_2的释放和明显的体积收缩，导致表面形成孔隙和裂纹；分解完成后进入衰减期。Feng等[45]通过ReaxFF分子动力学模拟的方法研究了AlH_3的热分解机理，同样将其热分解分为3个阶段：预扩散阶段、核-壳整合阶段和后扩散阶段。在预扩散阶段，核心AlH_3中的氢原子开始向外扩散，同时壳层中的氧原子向内移动；在第二阶段，核心和壳层的铝原子开始交换、混合，核壳边界收缩；到了后扩散阶段，核壳结构完全消失，所有混合的核壳层原子稳定地向外扩散。

在AlH_3燃烧方面，Il'in等[46]在空气气氛下对AlH_3进行点火燃烧实验，将AlH_3的燃烧分为3个特征阶段：初始阶段AlH_3受热分解逸出的氢气被点燃，火焰与样品表面脱离；待氢气燃烧殆尽后，进入第二阶段，火焰回落与释氢后的Al颗粒接触，此时Al颗粒在相对低温下开始燃烧，这一过程与超分散Al粉点火燃烧类似[47]；当燃烧温度达到2000~2400 ℃时，进入最终阶段，体系开始在高温下剧烈燃烧，伴随显著的放热。Chan等[48]进一步揭示了AlH_3燃烧过程中微观结构的变化，认为分解逸出的氢气会使剩余Al颗粒产生大量孔隙，使其比表面积大幅增加。这种孔隙化后Al颗粒的燃烧的情况应该趋近于更小尺寸Al颗粒燃烧。

Bazyn等[49]使用激波管研究了高温高压下AlH_3的点火燃烧过程，提出AlH_3的燃烧分为快速释氢和剩余Al氧化两个阶段。且第一阶段反应时间极短，H_2释放后，留下的Al颗粒的燃烧与普通Al燃烧过程与产物基本一致，如式(a)和(b)：

$$2AlH_3 \rightarrow 2Al + 3H_2 \quad (a)$$

$$4Al + 3O_2 \rightarrow 2Al_2O_3 \quad (b)$$

Li等[50]使用TG-MS、SEM、XRD、XPS和EDS多种分析方法对AlH_3的热反应进行研究，在Bazyn等的研究基础上，将剩余Al氧化细分为Al的初级氧化(c)和Al的二次氧化(d)：

$$4Al + 3O_2 \rightarrow 2\gamma\text{-}Al_2O_3 \quad (c)$$

$$4Al + 3O_2 \rightarrow 2\alpha\text{-}Al_2O_3 \quad (d)$$

总体而言，对AlH_3的宏观高温热分解和氧化反应机理，目前已有广泛的实验与理论研究基础。然而，关于其微观反应动力学和机理的探讨相对较少，尤其在极端高温条件下，现有研究成果难以直接应用于实际推进剂系统之中。此外，研究人员对AlH_3的点火燃烧机制已形成一定共识，认为该过程涉及H_2的释放及剩

余Al的氧化。尽管如此，关于燃烧过程中释放的H_2对点火燃烧行为的具体影响及其作用机制目前仍不明确，需要进行进一步探索。

2.2 1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯(FOX-7)

FOX-7是1998年Latypov等[51]首次合成的第三代含能材料，具有硝基、双键、氨基相互交替的结构，同时分子内和分子间存在大量氢键，每个分子中含有4个氮原子，整体含氮量大，具有稳定的分子结构和良好的热稳定性。与RDX、HMX、TNT等多种含能材料的相容性良好，自首次合成便受到了研究者们的广泛关注，在其热分解和燃烧方面开展了大量研究。

研究者们研究了不同升温速率下FOX-7的热行为，结果发现FOX-7的热分解普遍存在两个吸热峰和两个放热峰。吸热峰的形成是由于FOX-7的晶型转变，两放热峰说明FOX-7的热分解分为两个阶段。第一放热峰温度在220~240 ℃，第二个放热峰温度在285~300 ℃，且随着升温速率的增加，第一放热峰向高温方向偏移，第二放热峰向低温方向偏移。

FOX-7热分解的初始反应表现出强烈的竞争性。Vyacheslav等[55]认为FOX-7分解的初始反应是硝基-亚硝基的重排。付秋菠等[54]采用热原位红外结合质谱检测到NO气体的优先释放，证实了FOX-7在分解初期，—NO_2可能异构化为—ONO，然后N—O键断开，生成NO。Pettersson等[56]用^{15}N对FOX-7进行标记，通过质谱法研究了其热分解行为，认为FOX-7的热分解起始于C—NO_2断裂，形成中间体并再次分解，生成NO_2，随后C═C双键断裂。Civiš等[57]使用激光诱导击穿光谱(LIBS)研究了FOX-7的分解过程，检测到多个中间产物，包括NO_2、NH_3、HONO、HCN、H_2O、CN、OH和NO，证实了C—NO_2的断裂和亚硝基的重排均为主要反应通道。

理论计算揭示了更加复杂的反应网络。Liu等[58]采用了分子动力学从头算方法，发现FOX-7的初始分解主要有3条反应路径，如图7所示，分别为：(1)硝基-亚硝基的重排；(2)C—NO_2键断裂；(3)分子间和分子内氢迁移。Krisyuk等[59]使用量子化学计算，在CCSD(T)/aug-cc-pVDZ水平下，对FOX-7的分解反应进行建模，计算了3条反应途径的活化能，结果发现分子间和分子内氢转移这一途径的特征活化能最低(130 kJ·mol^{-1})，但这条反应路径之后的下一阶段反应活化能较高(超过300 kJ·mol^{-1})。在这些研究的基础上，Lyu等[60]通过分子反应动力学(MD)建立了完整的反应网络，随后使用Gaussian 16程序，在M06-2X/6-311++G(d,p)水平下，发展了一个包含38种组分和131个反应的详细动力学机理来描述FOX-7在气相中的初始分解。并使用Chemkin模拟了FOX-7的初始分解过程，发现在初始分解过程中，H原子向β碳原子的转移(烯胺-亚氨基异构化)和随后的硝基的消除占主导地位。然而，Jiang等[61]通过ReaxFF研究的结果表明FOX-7的起始分解步骤为C—NO_2的裂解，

表3 不同升温速率下FOX-7热分析结果

Table 3 Thermal analysis results of FOX-7 at different heating rates

experimental method	β / ℃·min^{-1}	T_{p1} / ℃	T_{p2} / ℃	W / %	ref.
TG-DSC	5	228.6	287.4	–	[52]
	10	234.1	286.9		
	15	238.0	285.2		
	20	240.4	282.1		
TG-DSC	10	232.0	290.0	87.00	[53]
TG-DSC	10	232.5	284.2	88.55	[54]

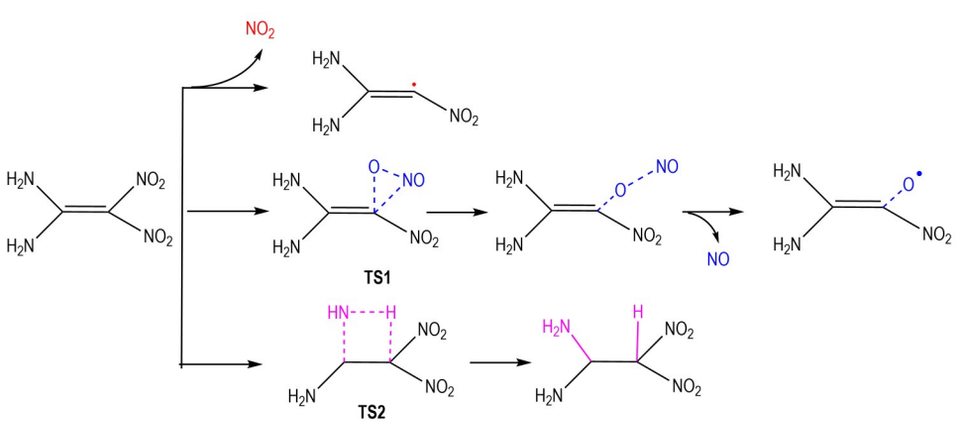


图7 FOX-7可能的热分解路径[58]

Fig.7 Possible decomposition mechanism of FOX-7[58]

2500 K下才会沿分子内氢转移这一反应路径进行,但这条路径并不主导FOX-7的分解反应。

在燃烧特性研究上,Sinditskii等[62]使用恒压弹和微热电偶技术研究了α-FOX-7的燃烧行为,认为FOX-7分子内和分子间H原子转移产生的酸性异构体可能在FOX-7分解过程中发挥重要作用。Fang等[63]通过连续波二极管激光器研究了FOX-7的点火特性,发现点燃FOX-7所需的最小点火功率为10 W,在40 W的激光功率下,可在0.07 ms启动快速点火,此时完全燃烧的最小延迟时间为9 ms。Xiang等[64]采用密度泛函理论结合紧束缚分子动力学方法,研究了单个FOX-7的燃烧过程,并将其分为5个阶段,如图8。第一阶段N—O键断裂,同时氧自由基攻击C═C,形成杂环Int1,这是燃烧与热解分解机制的主要区别;第二阶段C—N和N—O键裂解,形成自由基中间体Int2并释放NO;第三阶段C—NO键断裂,伴随氧自由基的攻击形成Int3,这一阶段氧在燃烧反应中直接参与;第四阶段Int3分解为中间体Int4、NO和少量氧自由基;最后阶段Int4的C═C断裂,形成Int5、氧自由基、CO和NO。

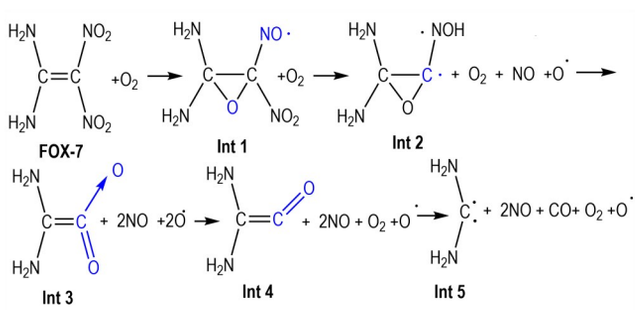


图8 单个FOX-7燃烧分解机理[64]

Fig. 8 Combustion decomposition mechanism of single FOX-7[64]

尽管已通过实验和理论计算方法对FOX-7的分解机理进行了广泛的探索,但对其分解路径的精确描述仍未达成共识,其初始反应步骤和机理尚不明确。此外,将理论计算与实验数据相结合的综合研究相对匮乏,这限制了对FOX-7分解过程深入理解。在燃烧机理研究方面,目前主要集中在通过计算化学来探究单个分子层面的燃烧分解过程。然而,对于FOX-7的全局燃烧历程,即涉及多个分子间相互作用和复杂反应网络的全面燃烧行为,尚未进行系统性的研究。现有的实验研究多集中于激光点火条件下的点火特性,这些研究结果往往难以与计算模拟结果直接关联,从而限制了对FOX-7燃烧行为全面理解的深度。因此,未来的研究应当着重于揭示FOX-7的全局燃烧机理,这包括但不限于分子间相互作用、链反应、分支反应以及这些过程如何共同作用等。通过这些研究,期望能够为FOX-7的安全性评估、性能优化以及新型含能材料的设计提供坚实的科学基础。

2.3 六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)

CL-20是一种具有立体笼状结构化合物,CL-20的6个碳原子上均带有一个硝基,具有极高的能量密度(高出HMX 10%~15%),被称为现今能量最大的单质炸药,因此其分解和燃烧过程受到了广泛的关注。

早在1991年,Patil等[65]利用TGA和FTIR研究了CL-20中N—NO_2和C—H键的裂解过程,获得了其分解热力学数据,计算得到活化能为151.95 kJ·mol^{-1}。刘芮等[66]使用动态真空热安定性分析法(DVST)测得非等温阶段CL-20的活化能为165.3 kJ·mol^{-1}。Turcotte等[67]在5 ℃·min^{-1}的加热速率下测量了CL-20的DSC曲线,结果显示在160 ℃左右,由于多晶型的固-固相变出现一个吸热峰,在210 ℃左右开始热分解。宋小兰等[68]在不同升温速率下研究了CL-20的热分解,如图9所示,在168 ℃附近,同样出现了一个吸热峰,在210~270 ℃范围内出现放热现象,证明CL-20的热分解在这一温度区间内进行。

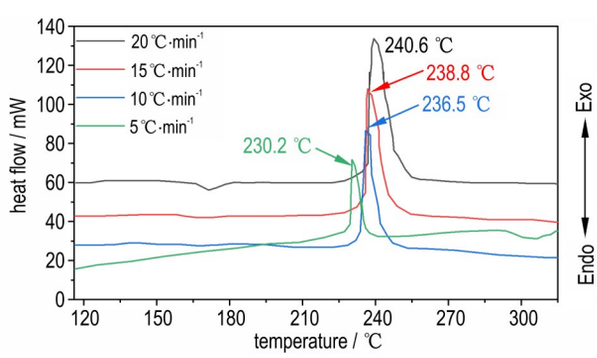


图9 不同升温速率下CL-20的DSC曲线[68]

Fig.9 DSC curves of CL-20 at different heating rates[68]

实验研究表明,CL-20热分解以N—NO_2键断裂为主导。Turcotte等[67]通过FTIR-MS联用研究了CL-20的热分解过程,观察到在分解过程中NO_2的含量始终大于其他组分,并且发现分解过程中存在自催化反应。这一现象与N—NO_2键断裂释放NO_2的反应机制相吻合。

理论计算进一步研究了CL-20分解的其他反应路径。Okovytyy等[69]利用密度泛函理论,使用Gaussian 98程序,在B3LYP/cc-pVTZ水平下研究了CL-20在气相中可能的分解路径,发现了4种可能的路径:(1)N—N

键断裂生成NO_2基团;(2)HONO消除;(3)C—C键和C—N键断裂形成开环;(4)H^-的转移。其中,N—NO_2键的断裂因具有最低的活化能(96.2 kJ·mol^{-1}),被认为是主要引发步骤[70-72]。

此外,研究人员还借助ReaxFF分子动力学模拟细化了CL-20的分解过程[73-75],分解过程分为3个阶段,如图10所示:初始阶段N—NO_2键断裂生成NO_2自由基;第二阶段为C—C键、C—N键和N—N键断裂与生成,这一阶段主要发生质子的转移、开环和闭环等基元反应;第三阶段生成稳定的最终产物,如N_2、CO_2、H_2O和CO。且研究发现随着温度的升高,第一阶段N—NO_2键的断裂更多,加速开环反应,而C—N键断裂几乎不受温度影响。Cao等[76]构建了β-CL-20的神经网络势(NNP)能量表面,在此基础上进行了反应分子动力学模拟。结果发现CL-20在1400 K时发生分解,主要的热分解路径与ReaxFF得到的结果相同。

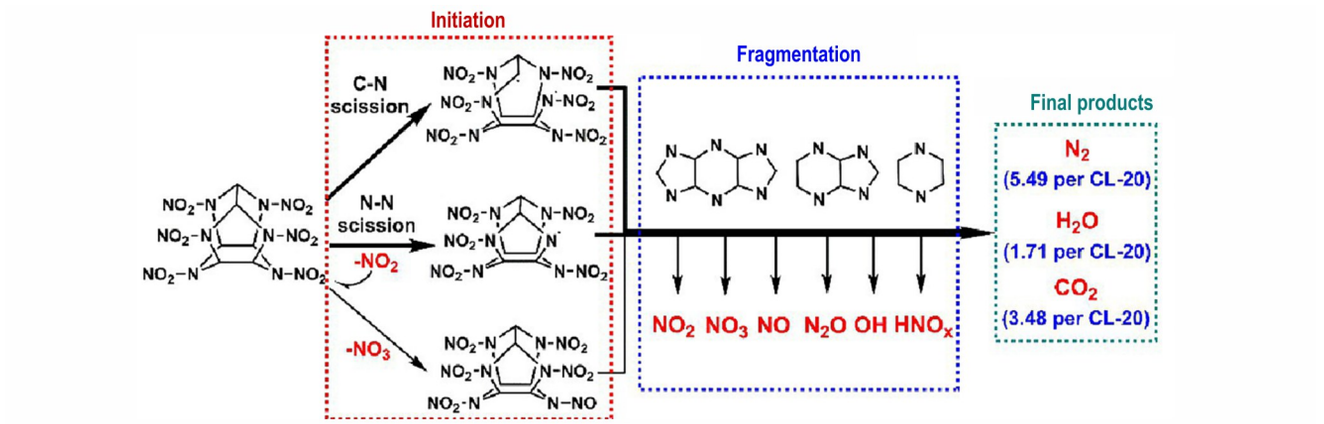


图10 CL-20分解的三个阶段[74]

Fig.10 Three stages of CL-20 decomposition [74]

通过实验与理论研究,CL-20的分解路径得到系统解析。研究表明,其热分解过程的初始步骤以N—NO_2键均裂生成NO_2自由基为核心引发机制。进一步的分解反应路径可能包括HONO的消除、C—C键和C—N键的断裂,以及H^-的转移等。经过这些反应途径最终形成多种分解产物,如NO_2,N_2O,NO,CO_2,CO,HCN,HCOOH,HNCO,H_2O等。这些产物的含量和生成速率对CL-20的爆轰性能和应用安全性具有重要影响。此外,研究还发现,CL-20的分解过程中,NO_2作为重要的小分子产物,影响其反应过程,这可能与CL-20分子结构中N—NO_2基团的高稳定性和反应活性有关。

对CL-20燃烧特性的研究大多集中在CL-20的共晶[77-79]或双基推进剂[80-82]中。关于CL-20单组分的燃烧研究,Sinditskii等[83]认为,在低压下,CL-20的燃烧主要由凝聚相控制。Guduz等[84]使用激光点火结合视觉成像和纹影成像技术研究了圆柱形CL-20颗粒在大气压下的动态燃烧演变,发现CL-20在点燃时表面形成发光斑,初级火焰通常起源于热点或靠近热点处,在点火开始时,大量烟雾颗粒从样品表面喷出。Ruesch等[85]利用平面激光诱导荧光(PLIF)技术,研究了CL-20的燃烧,结果显示CL-20在大气压下燃烧时,样品表面会生长多孔碳,导致样品不能完全燃烧。Liu等[86]研究了CL-20粒度对其燃烧性能的影响,结果发现随着粒径的增加,CL-20晶体稳定性增加,点火延迟时间变长。由于CL-20独特的笼状结构,在燃烧过程中容易形成碳骨架。对于小颗粒样品,燃烧时碳骨架被切割,而大颗粒样品的碳骨架容易连接成一个整体,倾向于多孔介质燃烧。

CL-20作为高能材料,除其燃烧行为,CL-20与其他含能材料的相互作用机制也值得关注,如CL-20与HMX、线性硝胺以及三乙酸甘油酯(GTA)等体系的燃烧特性,也受到了广泛关注。目前的研究重点集中在粒径对燃烧速率、燃烧稳定性以及能量释放特性的影响上。粒径作为影响燃烧行为的关键参数,其大小直接影响CL-20的表面积和反应动力学,从而对燃烧速率和能量释放效率产生显著影响。然而,对于CL-20在不同环境条件下的燃烧机理,尤其是在高温高压环境下的燃烧行为,以及其在推进剂配方中的实际应用性能,仍需进一步深入探讨。

3 结论与展望

纵观含能材料的研究领域,除了合成具有更高能量密度的新型含能材料外,现有含能材料的热分解与

燃烧性能也是研究关注的重点。在典型第三代含能材料的分解和燃烧研究中，已经取得了许多成果，包括(1)第三代含能材料的热分解温度、质量损失率及表观活化能等关键动力学参数已实现系统性表征，并探究了不同加热速率与压力条件下的热分解特性；(2)最终分解产物已实现定量分析，部分第三代含能材料，如CL-20、FOX-7，其初始分解中间体(如NH_3、HCN等)的生成机制也已经明确；(3)常用第三代含能材料，如ADN，其多相火焰结构与燃烧波传播特性已经得到了广泛认可，并发展了基于详细化学反应机理的燃烧模型。但仍存在以下显著共性缺陷：(1)模型泛化性不足：现有燃烧模型高度依赖特定的边界条件，如ADN的燃烧模型[35]，其气相区边界条件来源于燃烧表面的实验数据，但由于现有实验条件的限制，获得的实验数据均距离燃烧表面一定距离(0.2 mm)，导致燃烧模型无法实现精确预测；(2)气态反应网络缺失：含能材料在分解与燃烧过程中，会出现大量气相中间体(如NO_2·)，对这些气相中间体的动态演变过程，以及各自由基之间的相互作用缺少具体的实验研究和数据分析，导致气相反应网络简化过多；(3)多相耦合机制不明确：含能材料的分解与燃烧，可以概括为凝聚相分解-气相反应-界面传质传热的过程，但现有研究多孤立的研究单一相态，对于多相耦合，尚未建立相应的实验机制或理论框架。

针对第三代含能材料的研究，未来可从以下方面展开：

(1)深入研究含能材料的热分解及燃烧性能，可以借助更加先进的燃烧实验设备，如射流搅拌反应器(JSR)、流动管、激波管、快速压缩机(RCM)、燃烧弹和对冲平台等，对燃烧特征参数进行研究。包括定性定量研究热解燃烧产物，测量点火延迟时间和火焰传播速度；

(2)对燃烧瞬态中间产物进行探测，以定性定量分析，并有效区分具有相同分子式的不同结构的化合物，明确的燃烧机理，如借助同步辐射真空紫外光电离质谱技术、分子束取样技术以及平面激光诱导荧光技术；

(3)借助多尺度模拟方法实现从量子尺度到分子尺度，最后走向宏观尺度的全链条分析，提升模拟效率。在量子和分子尺度的计算上，可以使用ReaxFF和QM/MM耦合，预测分解路径，或通过机器学习势函数来代替传统力场，提升计算精度和速度。对于宏观尺度的耦合，可以将ReaxFF模拟的气相产物分布，作为计算流体力学(CFD)仿真的输入边界条件，从而达到多尺度耦合的目的。

参考文献：

[1] 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. Consideration about the development of energetic materials[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*，2022，45(4)：435-438.

[2] 陆明，杨峰，王显锋. 发展高氢多氮高焓含能材料[J]. 含能材料，2025，33(5)：419-422.
LU Ming，YANG Feng，WANG Xian-feng. Development of hydrogen-enriched nitrogen-rich energetic materials with high enthalpies of formation[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*(*Hanneng cailiao*)，2025，33(5)：419-422.

[3] 黄辉，王泽山，黄亨建，等. 新型含能材料的研究进展[J]. 火炸药学报，2005，(4)：9-13.
HUANG Hui，WANG Ze-shan，HUANG Heng-jian，et al. Researches and progresses of novel energetic materials[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*，2005，(4)：9-13.

[4] DU W，YANG L，FENG J，et al. Advancements in methodologies and techniques for the synthesis of energetic materials：A review[J]. *Energetic Materials Frontiers*，2024，5(2)：175-190.

[5] LUK′YANOV O A，PARAKHIN V V，SHLYKOVA N I，et al. Energetic *N*-azidomethyl derivatives of polynitro hexaazaisowurtzitanes series：CL-20 analogues having the highest enthalpy[J]. *New Journal of Chemistry*，2020，44(20)：8357-8365.

[6] JIAO Y，LIU Z，ZHU W. Searching for a new family of modified CL-20 cage derivatives with high energy and low sensitivity[J]. *Structural Chemistry*，2018，29(3)：837-845.

[7] 张洋，赵凤起，徐司雨，等. 金属氢化物在含能材料中的燃烧、热分解及应用研究进展[J]. 火炸药学报，2021，44(2)：120-129.
ZHANG Yang，ZHAO Feng-qi，XU Si-yu，et al. Combustion，thermal decomposition and application of metal hydride in energetic materials：An extensive literature survey[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*，2021，44(2)：120-129.

[8] 何佳峻，甘强，朱双飞，等. 笼形含能化合物热分解研究进展[J]. 含能材料，2022，30(2)：178-186.
HE Jia-jun，GAN Qiang，ZHU Shung-fei，et al. Review on thermal decompositions of caged energetic compounds[J]. *Chinese Jouranal of Energetic Materials*(*Hanneng Cailiao*)，2022，30(2)：178-186.

[9] 何彬，卢先明，孟子晖，等. 硝基类含能材料热分解研究进展[J]. 兵器装备工程学报，2022，43(12)：108-117.
HE Bin，LU Xian-ming，MENG Zi-hui，et al. Research progress in thermal decomposition of nitro energetic materials[J]. *Journal of Ordnance Equipment Engineering*，2022，43(12)：108-117.

[10] FISCHER N，FISCHER D，KLAPÖTKE T M，et al. Pushing the limits of energetic materials：The synthesis and characterization of dihydroxylammonium 5，5′-bistetrazole-1，1′-diolate[J]. *Journal of Materials Chemistry*，2012，22(38)：20418-20422.

[11] YUAN B，YU Z，BERNSTEIN E R. Initial mechanisms for the decomposition of electronically excited energetic salts：TKX-50 and MAD-X1[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*，2015，119(12)：2965-2981.

[12] TALAWAR M B，NANDAGOPAL S，SINGH S，et al. TGA，DSC and DFT studies of TKX-50，ABTOX and their key precursors[J]. *Chemistry Select*，2018，3(43)：12175-12182.

[13] SINDITSKII V P，FILATOV S A，KOLESOV V I，et al. Combustion behavior and physico-chemical properties of dihydroxylammonium 5，5′-bistetrazole-1，1′-diolate (TKX-50)[J]. *Thermochimica Acta*，2015，614：85-92.

[14] HUANG H, SHI Y, YANG J. Thermal characterization of the promising energetic material TKX-50[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2015, 121(2): 705-709.

[15] 王俊峰,杨云峰,张春园,等. 5,5′-联四唑-1,1′-二氧二羟胺的热分解动力学[J]. 火炸药学报, 2015, 38(2): 42-45.
WANG Jun-feng, YANG Yun-feng, ZHANG Chun-yuan, et al. Thermal decomposition reaction kinetics of dihydroxylammonium-5,5′- bistetrazole-1,1′-diolate[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2015, 38(2): 42-45.

[16] 张坤,陶俊,王晓峰,等. AP对HATO热分解影响的机制[J]. 含能材料, 2019, 27(11): 908-914.
ZHANG Kun, TAO Jun, WANG Xiao-feng, et al. Effect of AP on the thermal decomposition mechanism of HATO[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials* (*Hanneng Cailiao*), 2019, 27(11): 908-914.

[17] 祝艳龙,安静,丁黎,等.解耦合法研究1,1′-二羟基-5,5′-联四唑二羟胺盐(TKX-50)热分解[J]. 含能材料, 2019, 27(8): 685-691.
ZHU Yan-long,AN Jing,DING Li,et al.Research on thermal decomposition of dihydroxylammonium 5,5′-bistetrazole-1,1′-diolate (TKX-50) by decoupling method[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*(*Hanneng Cailiao*), 2019, 27(8): 685-691.

[18] NIU H, CHEN S, JIN S, et al. Thermolysis, nonisothermal decomposition kinetics, calculated detonation velocity and safety assessment of dihydroxylammonium 5, 5′-bistetrazole-1, 1′-diolate[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2016, 126(2): 473-480.

[19] 张坤,陶俊,冯晓军,等. HATO及其特征基团的热分解特性[J]. 火炸药学报, 2020, 43(5): 510-515.
ZHANG Kun, TAO Jun, FENG Xiao-jun, et al. Thermal decomposition characteristics of HATO and its characteristic groups[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2020, 43(5): 510-515.

[20] ZHAO C, CHI Y, PENG Q, et al. A study on the comprehension of differences in specific kinetic energy of TKX-50 and HMX from the perspective of gas products[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2019, 21(12): 6600-6605.

[21] AN Q, LIU W G, GODDARD W A III, et al. Initial steps of thermal decomposition of dihydroxylammonium 5,5′-bistetrazole-1,1′-diolate crystals from quantum mechanics[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2014, 118(46): 27175-27181.

[22] 张坤,陶俊,薛乐星,等. 不同刺激方式下TKX-50的反应性[J]. 火炸药报, 2022, 45(3): 348-354.
ZHANG Kun, TAO Jun, XUE Le-xing, et al. Reactivity of TKX-50 under different stimulation methods[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2022, 45(3): 348-354.

[23] YAN Z, CAO X, TAO J, et al. The influence of AP addition on the combustion characteristics of TKX-50 with concentrated ignition[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2022, 47(11): e202200050.

[24] YANG C, LI X, ZHOU N, et al. Theoretical study on intra-molecule interactions in TKX-50[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2023, 25(39): 26861-26877.

[25] LÖBBECKE S, KRAUSE H H, PFEIL A. Thermal analysis of ammonium dinitramide decomposition[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1997, 22(3): 184-188.

[26] ÖSTMARK H, BEMM U, LANGLET A, et al. The properties of ammonium dinitramide (ADN): Part 1, basic properties and spectroscopic data[J]. *Journal of Energetic Materials*, 2000, 18(2-3): 123-138.

[27] OXLEY J C, SMITH J L, ZHENG W, et al. Thermal decomposition studies on ammonium dinitramide (ADN) and ^{15}N and ^{2}H isotopomers[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 1997, 101(31): 5646-5652.

[28] HAIYANG Y, LEI H, HUIDI D, et al. Kinetics and mechanism of thermal decomposition of ammonium dinitramide by TG/DSC-FTIR and chip-DSC coupled with microscope[J]. *Journal of Physics: Conference Series*, 2024, 2891(3): 032008.

[29] ROSSI M J, BOTTARO J C, MCMILLEN D F. The thermal decomposition of the new energetic material ammoniumdinitramide ($NH_4N(NO_2)_2$) in relation to Nitramide (NH_2NO_2) and NH_4NO_3[J]. *International Journal of Chemical Kinetics*, 1993, 25(7): 549-570.

[30] 王晓红,张皋,赵凤起,等. DSC/TG-FTIR-MS联用技术研究ADN热分解动力学和机理[J]. 固体火箭技术, 2010, 33(5): 554-559.
WANG Xiao-hong, ZHANG Gao, ZHAO Feng-qi, et al. Research on the kinetics and mechanism of the thermal decomposition of ADN via DSC/TG-MS-FTIR[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2010, 33(5): 554-559.

[31] RAHM M, BRINCK T. On the anomalous decomposition and reactivity of ammonium and potassium dinitramide[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2010, 114(8): 2845-2854.

[32] IZATO Y, KOSHI M, MIYAKE A. Identification of thermal decomposition products and reactions for liquid ammonium nitrate on the basis of ab initio calculation[J]. *International Journal of Chemical Kinetics*, 2017, 49(2): 83-99.

[33] MEBEL A, LIN M, MOROKUMA K, et al. Theoretical study of the gas-phase structure, thermochemistry, and decomposition mechanisms of NH_4NO_2 and $NH_4N(NO_2)_2$[J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1995, 99(18): 6842-6848.

[34] WANG K, XUE B, CHEN J G, et al. A combined experimental and theoretical study of the thermal decomposition mechanism and kinetics of ammonium dinitramide (ADN)[J]. *New Journal of Chemistry*, 2020, 44(17): 6833-6844.

[35] ERMOLIN N. Modeling of pyrolysis of ammonium dinitramide sublimation products under low-pressure conditions[J]. *Combustion Explosion and Shock Waves*, 2004, 40(1): 92-109.

[36] KORE R, VASHISHTHA A. Combustion behaviour of ADN-based green solid propellant with metal additives: A comprehensive review and discussion[J]. *Aerospace*, 2025, 12(1): 46-46.

[37] JANG H ,SUL J M ,SHIM S J , et al. Scalable synthesis of high purities ammonium dinitramide and its decomposition characteristics[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2018: 63237-244.

[38] SINDITSKII V P, EGORSHEV V Y, LEVSHENKOV A I, et al. Combustion of ammonium dinitramide, part 2: Combustion mechanism[J]. *Journal of Propulsion and Power*, 2006, 22(4): 777-785.

[39] POLITZER P, SEMINARIO J, CONCHA M. Energetics of ammonium dinitramide decomposition steps[J]. *Journal of Molecular Structure-Theochem*, 1998, 427: 123-129.

[40] 段毅,刘宇. 含气相细节化学反应的二硝酰胺铵燃烧模型[J]. 北京航空航天大学学报, 2009, 35(9): 1039-1042.
DUAN Yi, LIU Yu. Ammonium dinitramide (ADN) combustion model with detailed gas phase reactions[J]. *Journal of Beijing University of Aeronautics and Astronautics*, 2009, 35(9): 1039-1042.

[41] THAKRE P, DUAN Y, YANG V. Modeling of ammonium dinitramide (ADN) monopropellant combustion with coupled con-

densed and gas phase kinetics[J]. *Combustion and Flame*, 2014, 161(1): 347-362.
[42] 郑阳昊.α-AlH_3热分解/水解释氢性能影响因素及调控机制研究[D].杭州:浙江大学,2022.
ZHENG Yang-hao. Study on the influencing factors and regulation mechanism of α-AlH_3 pyrolysis and hydrolysis dehydrogenation properties[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2022.
[43] 秦明娜,张彦,汪伟,等. α-AlH_3的合成及热分解动力学[J]. 固体火箭术, 2014, 37(2): 219-222.
QIN Ming-na, ZHANG Yan, WANG Wei, et al. Synthesis and thermal decomposition kinetics of α-AlH_3[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2014, 37(2): 219-222.
[44] PENG H, GUAN J, YAN Q, et al. Kinetics and mechanism of hydrogen release from isothermal decomposition of AlH_3[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 960.
[45] FENG M, LI H, MAO Q, et al. Fundamental study on mechanisms of thermal decomposition and oxidation of aluminum hydride[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2019, 123(40): 24436-24445.
[46] IL'IN A P, BYCHIN N V, GROMOV A A. Products of combustion of aluminum hydride in air[J]. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, 2001, 37(4): 490-491.
[47] GROMOV A A, POPENKO M E, SERGIENKO V A, et al. Nitride formation during combustion of ultrafine aluminum powders in air. I. effect of additives[J]. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, 2005, 41(3): 303-314.
[48] CHAN M, JOHNSON C E. Evaluation of AlH3 for propellant application[C]//Proceedings of the 8th International Workshop on Combustion and Propulsion. Italy: 2002.
[49] BAZYN T, EYER R, KRIER H, et al. Combustion characteristics of aluminum hydride at elevated pressure and temperature[J]. *Journal of Propulsion and Power*, 2004, 20(3): 427-431.
[50] LI M, LI C, SONG Y, et al. Thermal decomposition reaction mechanism and combustion performance of AlH_3/AP energetic composite[J]. *Case Studies in Thermal Engineering*, 2022, 38.
[51] LATYPOV N, BERGMAN J, LANGLET A, et al. Synthesis and reactions of 1,1-diamino-2,2-dinitroethylene[J]. *Tetrahedron*, 1998, 54(38): 11525-11536.
[52] 许紫岚,蔚明辉,赵煦,等.二硫化钼掺杂改性FOX-7含能复合材料的热分解特性[J]. 含能材料, 2024, 32(1): 31-37.
XU Zi-lan, YU Ming-hui, ZHAO Xu, et al. Thermal decomposition properties of MoS_2-doped FOX-7 energetic composites[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*(*Hanneng Cailiao*), 2024, 32(1): 31-37.
[53] 吕亭川,占明明,鲁国林.FOX-7热分解特性及V_2O_5对其热分解的影响[J]. 固体火箭技术, 2023, 46(5): 724-730.
LYU Ting-chuan, ZHAN Ming-ming, LU Guo-lin. Thermal-decomposition characteristics of FOX-7 and effect of V_2O_5 on its thermal-decomposition[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2023, 46(5): 724-730.
[54] 付秋菠,舒远杰,黄奕刚. FOX-7的热分解机理[J]. 固体火箭技术, 2010, 33(1): 77-80.
FU Qiu-bo, SHU Yuan-jie, HUANG Yi-gang. Thermal decomposition mechanism of FOX-7[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2010, 33(1): 77-80.
[55] VYACHESLAV L K, EUGENIYA AB, TATYANA VP, et al. Thermolysis of high-nitrogen compounds with the dinitromethylenefragment: FOX-7[C]//37th Int. Annu. Conf. ICT, Germany, 2006.
[56] PETTERSSON A, GOEDE P, KJELLSTRM A, et al. Mass spectrometric study on FOX-7 decomposition[R]. FOI technical report, FOI-R-1319-SE, 2004.
[57] CIVIŠ M, CIVIŠ S, SOVOVÁ K, et al. Laser ablation of FOX-7: proposed mechanism of decomposition[J]. *Analytical Chemistry*, 2011, 83(3): 1069-1077.
[58] LIU Y, LI F, SUN H. Thermal decomposition of FOX-7 studied by ab initio molecular dynamics simulations[J]. *Theoretical Chemistry Accounts*, 2014, 133(10).
[59] KRISYUK B E. Quantum chemical calculation of the primary thermolysis reactions of 1, 1-diamino-2, 2-dinitroethylene (FOX-7)[J]. *Russian Chemical Bulletin*, 2020, 69(12): 2256-2264.
[60] LYU J Y, ZHU Q, BAI X, et al. A detailed chemical kinetic mechanism of 1, 1-diamino-2, 2-dinitroethylene (FOX-7) initial decomposition in the gas phase[J]. *Combustion and Flame*, 2023, 255.
[61] 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.
[62] SINDITSKII V P, KUSHTAEV A A, YUDIN N V, et al. 1,1-Diamino-2,2-dinitroethylene: The riddles of thermal decomposition and combustion[J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2023, 177.
[63] FANG X, MCLUCKIE W G. Laser ignitibility of insensitive secondary explosive 1,1-diamino-2,2-dinitroethene (FOX-7)[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 285: 375-382.
[64] XIANG D, ZHU W. Mechanisms and kinetics of initial pyrolysis and combustion reactions of 1,1-diamino-2,2-dinitroethylene from density functional tight-binding molecular dynamics simulations[J]. *Canadian Journal of Chemistry*, 2019, 97(11): 795-804.
[65] PATIL D G, BRILL T B. Thermal decomposition of energetic materials 53. Kinetics and mechanism of thermolysis of hexanitrohexazaisowurtzitane[J]. *Combustion and Flame*, 1991, 87(2): 145-151.
[66] 刘芮,尹艳丽,张同来, 等. CL-20热分解的动态真空安定性试验方法[J]. 火炸药学报, 2011, 34(2): 21-25.
LIU Rui, YIN Yan-li, ZHANG Tong-lai, et al. Dynamic vacuum stability test method for thermal decomposition of CL-20[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2011, 34(2): 21-25.
[67] TURCOTTE R, VACHON M, KWOK Q S M, et al. Thermal study of HNIW (CL-20)[J]. *Thermochemical Acta*, 2005, 433(1-2): 105-115.
[68] 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.
[69] OKOVYTYY 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.
[70] 许晓娟,肖鹤鸣,居学海,等. ε-六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)热解机理的理论研究[J]. 有机化学,2005, (5): 536-539+480.
XU Xiao-juan, XIAO He-ming, JU Xue-hai, et al. Theoretical study on pyrolysis mechanism for ε-hexanitrohexaazaisowurtz-

itane[J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 2005, (5): 536-539+480.
[71] 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.
[72] KISELEV V G, GOLDSMITH C F. Accurate prediction of bond dissociation energies and barrier heights for high-energy caged nitro and nitroamino compounds using a coupled cluster theory [J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2019, 123 (23): 4883-4890.
[73] 张力,陈朗,王晨,等. CL-20初始热分解反应机理的分子动力学计算[J]. 火炸药学报, 2012, 35(4): 5-9.
ZHANG Li, CHEN Lang, WANG Chen, et al. Mechanism of the initial thermal decomposition of CL-20 via molecular dynamics simulation[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2012, 35(4): 5-9.
[74] 任春醒,李晓霞,郭力. CL-20热分解反应机理的ReaxFF分子动力学模拟(英文)[J]. 物理化学学报, 2018, 34(10): 1151-1162.
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.
[75] WANG F, CHEN L, GENG D, et al. Thermal decomposition mechanism of CL-20 at different temperatures by ReaxFF reactive molecular dynamics simulations[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2018, 122(16): 3971-3979.
[76] CAO L, ZENG J, WANG B, et al. Ab initio neural network MD simulation of thermal decomposition of a high energy material CL-20/TNT [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics: PCCP*, 2022, 24(19): 11801-11811.
[77] SINDITSKII V P, CHERNYI A N, EGORSHEV V Y, et al. Combustion of CL-20 cocrystals[J]. *Combustion and Flame*, 2019, 207: 51-62.
[78] ZHOU S P, WU F, TANG G, et al. Effects of 2CL-20/HMX cocrystals on the thermal decomposition behavior and combustion properties of polyether solid propellants[J]. *Energetic Materials Frontiers*, 2021, 2(2): 96-104.
[79] SINDITSKII V P, CHERNYI A N, YUROVA S Yu, et al. Thermal decomposition and combustion of cocrystals of CL-20 and linear nitramines[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(84): 81386-81393.
[80] WANG J N, ZHENG W, SHU A M, et al. Combustion properties of CMDB propellant containing hexaazaisowurtzitane (CL-20) [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2013, 36(1): 61-63.
[81] DING L, ZHAO F Q, LI S W, et al. Combustion property of NEPE Propellant with CL-20[J]. *Energetic Materials*, 2007, 15 (4): 324-328.
[82] ZHOU S, ZHOU X, TANG G, et al. Differences of thermal decomposition behaviors and combustion properties between CL-20-based propellants and HMX-based solid propellants[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2020, 140(5): 2529-2540.
[83] SINDITSKII V P, EGORSHEV V Y, SERUSHKIN V V, et al. Combustion of energetic materials governed by reactions in the condensed phase[J]. *International Journal of Energetic Materials and Chemical Propulsion*, 2010, 9(2): 147-192.
[84] MCBAIN A, VUPPULURI V, GUNDUZ I E, et al. Laser ignition of CL-20 (hexanitrohexaazaisowurtzitane) cocrystals[J]. *Combustion and Flame*, 2018, 188: 104-115.
[85] RUESCH M D, POWELL M S, SATIJA A, et al. Burning rate and flame structure of cocrystals of CL-20 and a polycrystalline composite crystal of HMX/AP [J]. *Combustion and Flame*, 2020, 219: 129-135.
[86] LIU H, ZHAO F, XIE X, et al. Effects of particle size of CL-20 on its thermal decomposition and combustion characteristics[J]. *Fuel*, 2024, 369: 131555.

Advance of Thermal Decomposition and Combustion Reaction of Third-generation Energetic Materials

LIU Ding, ZHANG Yan, NIU Shi-yao, ZHAO Feng-qi, LI Si-heng, DONG Ying-nan, QU Wen-gang
(*National Key Laboratory of Energetic Materials, Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an* 710065, *China*)

Abstract: The combustion process of energetic materials (EMs) is a complex multi-stage process. By studying their thermal decomposition and combustion reactions, establishing precise combustion reaction kinetics models enables effective prediction of the thermal behavior of EMs, which is of significant importance for their synthesis, production, transportation, storage, and practical application in modern weaponry and equipment. Compared to traditional EMs, third-generation EMs exhibit higher energy density, which imposes more stringent requirements on their thermal stability. This review summarizes recent advances in thermal properties and combustion research of third-generation EMs, including both ionic and covalent types. The current research status on thermal properties and combustion reactions of typical third-generation EMs is expounded from three perspectives: thermal decomposition profiles, decomposition pathways/mechanism, and combustion performance. It identifies the shortcomings of the current research and proposes the research direction of the thermal behavior of the third-generation energetic materials. It is proposed to construct a multi-scale coupled research system: high-precision measurement of combustion parameters via novel experimental apparatus, accurate diagnosis of combustion intermediates, and cross-scale modeling combining quantum chemistry-machine learning-fluid mechanics to achieve full-chain analysis from free-radical mechanisms to macroscopic flame propagation.

Key words: third-generation energetic; combustion; thermal decomposition
CLC number: TJ55 **Document code**: A **DOI**: 10.11943/CJEM2025016
Grant support: National Natural Science Foundation of China (No. 22175140)

(责编: 姜 梅)