

文章编号:1006-9941(2022)08-0833-20

固体推进剂有机含能燃速催化剂的研究进展

谭博军,段秉蕙,任家桐,卢先明,莫洪昌,刘宁

(西安近代化学研究所,陕西西安710065)

摘要: 含能燃速催化剂是近年来固体推进剂领域的热点研究方向。本文从单金属有机框架型、双金属基多功能型、分子负载型和其他新型催化剂等4个方面分类综述了含能燃速催化剂在固体推进剂领域的应用研究进展及发展趋势,指出单金属有机框架型燃速催化剂催化效果较为单一,与其他金属盐复配使用的催化效果更好;双金属基多功能型燃速催化剂催化性能优良,具有潜在的应用前景;分子负载型燃速催化剂尚处于初步探索阶段,其制备和应用成为燃速催化剂的发展方向之一;其他新型含能燃速催化剂还需加强应用研究。提出绿色环保化、高能低感化、纳米化和多功能复合化等是今后研究的重点方向:含重金属的燃速催化剂会对环境造成不利影响,发展绿色环保的燃速催化剂已成为必然趋势;赋予燃速催化剂一定的能量特性可减少对推进剂的能量损失,高能低感化已成为燃速催化剂发展的重要方向;含能燃速催化剂纳米化一直是有效提升催化剂催化活性的有效途径;具备多重功效的燃速催化剂是未来的发展趋势。

关键词: 固体推进剂;含能燃速催化剂;研究进展

中图分类号: TJ763; O62

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2022033

0 引言

洲际弹道导弹的远程打击能力以及突防优势主要依靠其能动系统——固体推进剂系统提供能源保障。其中,固体推进剂的燃烧特性是影响推进剂性能最为关键的指标之一,并且决定了固体推进剂的能量释放速率、效率及稳定性,与导弹武器的作战效能密切相关。而燃速催化剂正是调节固体推进剂燃烧特性的功能性材料^[1-4]。因此,研究新型高效燃速催化剂,拓宽固体推进剂的燃速范围、降低压力指数,一直是各国研究人员致力解决的重要问题。目前,固体双基推进剂大多采用非含能的无机或有机铅铜盐作为燃速催化剂,它们均在一定程度上降低了推进剂的能量水平。而含能燃速催化剂不仅能作为催化剂起到调节推进剂燃烧性

能的目的,还可有效弥补传统燃速催化剂能量水平低的缺陷,提高推进剂体系的比冲^[5-7],为高能固体推进剂的发展提供了更为广阔的空间。因此,新型含能燃速催化剂近年来得到国内外从事材料合成及固体推进剂配方研究人员的广泛关注。本研究正是基于含能燃速催化剂的迫切需求,从单金属有机框架型、双金属基多功能型、分子负载型和其他新型催化剂等4个方面分类综述了国内外固体推进剂用含能燃速催化剂的研究现状,并展望其发展趋势,以期为研究者提供参考。

1 单金属有机框架型含能燃速催化剂

含能金属有机框架材料(Energetic Metal-Organic Frameworks, EMOFs)比表面积大、具有规则的孔道结构和高度分散的活性位点,是一类极具应用前景的含能燃速催化剂。一方面,含能金属有机框架(EMOFs)型燃速催化剂中的有机含能配体正是能量的来源,因此含能金属有机框架作为燃速催化剂可通过对含能配体的合理设计或改造来保证体系的高能化;另一方面,EMOFs中的金属离子不但能调控框架体系的感度,也能在燃烧过程中原位产生金属氧化物进而调节推进剂的燃烧性能。而单金属有机框架型含能燃速催化剂属

收稿日期:2022-02-21;修回日期:2022-03-07

网络出版日期:2022-06-21

基金项目:国家自然科学基金资助(22105156,22175139)

作者简介:谭博军(1992-),男,博士,主要从事含能材料合成研究。e-mail:tanbj204@163.com

通信联系人:刘宁(1984-),男,研究员,主要从事含能材料合成研究。e-mail:flackliu@sina.com

引用本文:谭博军,段秉蕙,任家桐,等.固体推进剂有机含能燃速催化剂的研究进展[J].含能材料,2022,30(8):833-852.

TAN Bo-jun, DUAN Bing-hui, REN Jia-tong, et al. Research Progress on Organic Energetic Burning Rate Catalysts for Solid Propellants[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2022, 30(8):833-852.

于金属有机框架型含能燃速催化剂中的一类,且目前文献中报道的含能金属有机框架以单金属的居多,对其催化机理研究的也最为透彻。

1.1 五元氮杂环配体型燃速催化剂

1.1.1 唑类金属有机框架型燃速催化剂

文献中研究较多的唑类是三/四唑类化合物,它们属于五元含氮杂环化合物,环上有能够提供丰富配位点的氮原子,它们既可作为中性分子参与配位,又可失去质子作为阴离子平衡电荷^[8]。同时,氮原子还可作为质子受体形成氢键,宏观上表现为配合物的机械敏感度低,具有良好的安定性。此外,三/四唑环具有很好的热力学稳定性,并且环中含有大量的C—N、N—N和N=N,使得三/四唑环具有较高的生成焓^[9-10]。

目前研究较为成熟的唑类金属有机框架型燃速催化剂是3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮(NTO)类金属盐。其中,NTO类是一种强极性三唑类高能分子,它们分子中包含多个配位原子:硝基氧原子、羰基氧原子、成环氮原子等,它们易与金属离子进行络合配位。NTO类金属有机框架型燃速催化剂的生成原理是在金属盐中加入包含路易斯碱的含能有机配体NTO制成盐,是传统制备含能燃速催化剂最常用的方法。此类型催化剂最大的优势是制备方法简单高效,受实验条件影响较小且能大规模制备。此外,它们是一类高能、耐热、致密、钝感的含能燃速催化剂,加入推进剂中,不仅大大提高了其燃速和比冲,而且可使压力指数降低。故NTO类金属有机框架是一类具有广泛应用前景的含能燃速催化剂(图1)。

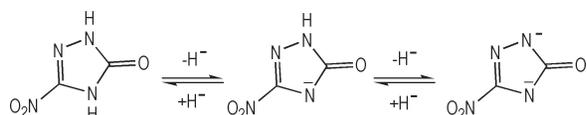


图1 NTO酸式盐和NTO正盐电离方程式

Fig.1 NTO acid salt and NTO normal salt ionization equations

1987年,K.Y.Lee等^[11]对3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮(NTO)进行了合成及性能的表征,研究显示该物质结构致密、热焓较高,是一种高能钝感含能材料。1991年,付霞云等^[12]合成出NTO的铅盐、铜盐及铁盐,通过核磁、红外、元素分析初步确定三种金属盐的结构,也初步研究了它们的理化性能,但遗憾的是未能得到单晶结构。1993年,李上文、关大林等^[13]研究了NTO铅盐和铜盐作为含能燃速催化剂在GAP推进剂和改性双基推进剂中的催化特性,研究表明NTO铅、铜盐对RDX-CMDB推进剂的燃烧催化性能接近芳香酸

铅、铜盐,可用作高压平台燃烧催化剂,且可使配方爆热增加 $47.7 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$,有利于能量的提高。从1993年开始,张同来等^[14-17]、宋纪蓉等^[18-23]合成出NTO的26种金属盐,并着重研究了NTO铜盐、铅盐等的晶体结构、化学结构,并初步研究了其热分解机理,为NTO金属盐作为含能燃速催化剂的应用打下了坚实的基础。1999年,关大林等^[24]针对NTO铅盐作为燃速催化剂存在毒性的缺陷,制备出简单易得、无毒安全的“绿色”含能燃速催化剂NTO钡盐($\text{Ba}(\text{NTO}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$),并对其在复合推进剂中的应用进行了初步的探究,含该催化剂的推进剂热分解行为对压强不敏感,甚至当压强上升时热分解减弱。它是一种潜在的、具有低特征信号特点的“绿色”含能燃速催化剂(表1)。

表1 NTO某些盐的物化性能

Table 1 The physicochemical properties of some NTO salts

parameters	Pb-NTO ^[12]	Cu-NTO ^[12]	Ba-NTO ^[24]
melting point/°C	208	>260	215
density/g·cm ⁻³	2.939	-	2.83
impact sensitivity/J	0	0	0
friction sensitivity/N	60	0	0
decomposition temperature/°C	217.8	268.8	216.8

2002年,Singh等^[25]综述了50多种NTO盐,并将其具体分类为碱土金属盐、碱金属盐、稀有金属盐、过渡金属盐、金属配合物以及芳香胺盐和脂肪族胺盐等,同时对其性能进行评价,指出NTO过渡金属催化剂具有高能低感、催化燃烧平稳等优点。2003年,Singh等^[26]合成出一系列的NTO过渡金属盐,发现Cu(NTO)₂对HTPB-PA固体复合推进剂的催化效果最佳,Zn(NTO)₂对HTPB-AN固体复合推进剂表现出最优的催化效果。2007年,樊学忠等^[27]研究表明,NTO铅、铜盐均能促进AP-CMDB推进剂体系中NC/NG的分解速率,使AP-CMDB推进剂在1~7 MPa较低压强范围下的燃速提高,10~20 MPa较高压强下的燃速降低,并降低推进剂的燃速压强指数。2010年,仪建华等^[28]合成了3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮铋(Bi-NTO)金属盐型燃速催化剂,TG-DTG和DSC测试结果表明该配合物能够显著提高NG/TEGDN/NC型推进剂的燃烧速率和降低压力指数,是一种“绿色”的含能燃速催化剂。2013年,黄新萍等^[29]针对NTO酸式铅盐中含有酸性质子,严重阻碍了在推进剂中应用的问题,经“一锅法”中和、复分解反应,以99.5%的分离产率首

次合成出NTO铅正盐 $\text{NP}(\text{NTO-Pb})$,并初步测试了其理化性质,为其在推进剂中的应用研究提供参考。

NTO类金属有机框架作为近年来研究较为成熟的含能燃速催化剂,其合成、性能、热分解机理的研究也较为透彻。将它加入到配方体系中,不仅能提高燃速和比冲,而且使配方压力指数降低。此外,由于 NTO^- 的强极性与金属离子形成配合物后,在分子中会形成氢键,有利于氧和氮上过多电子的转移,使体系更加稳定,从而降低了感度,是一类“高能低感”燃速催化剂。因此,NTO类金属配合物将是一类具有广泛应用前景的含能燃速催化剂。

2001年,T. M. Klapötke等^[30]研究了有机叠氮金属盐类作燃速催化剂,发现在同等条件下有机叠氮金属盐作为含能燃速催化剂比叠氮化铅或叠氮化银的安全系数更高,且催化效果能与叠氮化铅或叠氮化银相媲美。有机叠氮金属盐类从能量角度考虑是较好的含能燃速催化剂,但与其他类型催化剂相比感度依然较高,不大适合作为推进剂组分使用,极大限制了其作为固体推进剂组分中燃速催化剂的应用范围。而与之对比,四唑类化合物的化学性质与叠氮类化合物相似,但其机械感度远远低于前者,性能更加稳定。因此,四唑类金属盐是一类重要的含能燃速催化剂。

1988年,贝茨等^[31]发表了有关四唑类化合物在起爆药系统中应用的综述性文章,阐述了此类化合物在含能材料领域的广阔应用前景。2000年,Y. C. Lu等^[32]开展了3种有关四唑类化合物作为推进剂用燃速催化剂的探究,在7 MPa下,3种四唑类化合物均可使推进剂的燃速大于 $63.5 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$;在燃烧压力为7~19 MPa时,含有5-ATZ/BTATz的推进剂燃速的压力指数为0.7。

2003年,邓敏智等^[33]制备了5-苯基四唑、5-亚甲基双四唑的铅、铜及镉盐,探索了这三种金属盐作为催化剂在复合推进剂配方中的应用,结果表明,在所测压强范围内这两种四唑铅盐的燃速都高于基础配方,表现出良好的催化性能。2004年,赵凤起等^[34]研究了四唑类化合物的铅、铜和镉盐对含黑索今的复合改性双基推进剂(RDX-CMDB)燃烧性能的影响,发现5-亚二甲基四唑铅(PbTMT)和苯基四唑铅(PbPHT)有较好的催化作用,在新型低特征信号推进剂等应用方面具有潜在的优势。

2005年,M. Friedrich等^[35]以氨基联四唑(H_2bta)为含能配体、氨气为辅助配体成功合成了三个氨基双四唑二价铜配合物: $\text{Cu}(\text{bta})(\text{NH}_3)_2$ 、 $\text{Cu}(\text{bta})(\text{NH}_3)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{Cu}(\text{bta})_2\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 。研究结果显示三个配合物

均具有好的热稳定性、热焓和合适的感度。将其与固体推进剂混合,发现其对固体推进剂有好的催化效果,能有效降低推进剂组分的热分解温度,有望成为绿色的燃速催化剂。

2009年,T. M. Klapötke等^[36-39]在四唑类含能配合物的合成和应用方面做了大量的工作,制备了5-羧基四唑、1-乙基-5-硝基四唑和5-硝基四唑的碱金属、碱土金属及过渡金属盐等,研究发现四唑类金属盐含能高且稳定性好,大部分对撞击和摩擦不敏感,其中部分化合物在温度高达 $380 \text{ }^\circ\text{C}$ 时主体框架仍保持稳定,表明四唑类金属盐具有作为耐热型高能、钝感燃速催化剂的潜在价值。上述报道结果表明,四唑类金属盐具有能量高、结构致密、热焓高、稳定性好、催化活性高等优点,在各类推进剂中作为含能燃速催化剂有着可观的应用前景。四唑类高氮含能配体与金属盐制备新型高能、低特征信号的含能金属有机框架作燃速催化剂将成为提高固体推进剂能量水平、改善其燃烧性能的优选路径。

2009年,杨奇等^[40]利用溶液法及水热/溶剂热法将羧酸类化合物引入到Cu、Co、Ni/三唑、四唑类过渡金属含能配合物的合成中,合成出30种未见文献报道的配合物,所得到的配合物都对双基固体推进剂存在不同程度的分解峰温提前、放热量增大、活化能降低的现象。此外,从不同配合物对推进剂同一单组分体系的催化可发现一个主要规律,即 Cu^{2+} 配合物的影响要比 Co^{2+} 和 Ni^{2+} 配合物的影响大些。值得注意的是,羧酸能够起到调节推进剂组份氧平衡的作用,实验结果也表明了配合物含氧量的增加对混合体系热分解的影响是明显的。

2011年,汤焜等^[41]以四氮唑乙酸(Htza)为配体与碱式碳酸铜反应得到了含能配合物 $[\text{Cu}(\text{tza})_2]_n$,并研究了其自身的热稳定性以及对环三次甲基三硝胺(RDX)催化热解的影响。结果显示该化合物不但具有较高的热稳定性,而且对RDX具有较好的催化效果,可使RDX分解峰温提前 $16.7 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

2013年,杨奇等^[42]以3,5-二氨基-1,2,4-三氮唑(Hdatrz)为主配体,反丁烯二酸(H_2fma)为辅配体,采用固相合成法合成 $[\text{Ni}_3(\text{Hdatrz})_6(\text{fma})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{fma}$ 配合物,经测试发现该配合物对端羟基聚丁二烯(HTPB)推进剂中氧化剂-高氯酸铵(AP)的热分解有良好的催化效果。

2014年,陈三平等^[43]使用硝酸铅盐与能量配体5-四唑基-1,2,4-三唑(H_2tztr)进行配位反应得到2个

含能配合物 $[\text{Pb}(\text{Htztr})_2(\text{H}_2\text{O})]_n$ 、 $[\text{Pb}(\text{H}_2\text{tztr})(\text{O})]_n$ 。其中, $[\text{Pb}(\text{H}_2\text{tztr})(\text{O})]_n$ 相较于 $[\text{Pb}(\text{Htztr})_2(\text{H}_2\text{O})]_n$ 具有更高的密度、更好的爆轰性能。 $[\text{Pb}(\text{H}_2\text{tztr})(\text{O})]_n$ 的密度高达 $3.511 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 爆速为 $8122 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, 爆压为 40.12 GPa , 是一种性能优良的含能材料, 如图 2 所示。

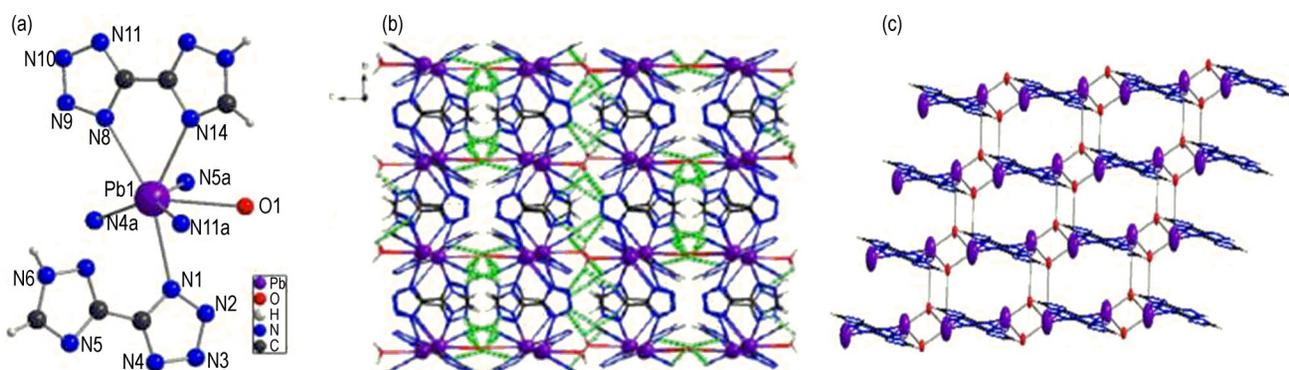


图 2 (a) $[\text{Pb}(\text{Htztr})_2(\text{H}_2\text{O})]_n$ 配合物中 Pb(II) 的配位环境图; (b) $[\text{Pb}(\text{Htztr})_2(\text{H}_2\text{O})]_n$ 配合物的 3D 网状氢键作用图; (c) $[\text{Pb}(\text{Htztr})_2(\text{H}_2\text{O})]_n$ 配合物的 2D 网状结构图^[43]

Fig.2 (a) Coordination environment of Pb(II) ion in $[\text{Pb}(\text{Htztr})_2(\text{H}_2\text{O})]_n$, (b) 3D networks through hydrogen-bonding interactions in $[\text{Pb}(\text{Htztr})_2(\text{H}_2\text{O})]_n$, (c) 2D network in $[\text{Pb}(\text{H}_2\text{tztr})(\text{O})]_n$ ^[43]

2014 年, 李娜等^[44]以 4-氨基-1, 2, 4-三唑(AT)与 $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ 进行配位得到 $\text{Cu}(\text{AT})_4\text{H}_2\text{O}(\text{ClO}_4)_2$ (ATCP) (图 3)。利用浇注工艺制备了含 ATCP 的改性双基推进剂样品, 研究了 ATCP 对推进剂燃烧性能的影响。DSC 测试结果表明, ATCP 是一种优良的燃速催化剂, 能显著加快推进剂的燃烧速度。研究结果表明: 在 $11\sim 18 \text{ MPa}$ 下, 改性双基推进剂燃速增加幅度与 ATCP 的质量分数成正比; 18 MPa 下, ATCP 可使改性双基推进剂的燃速提高 85%, 燃速由原来的 $26.41 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ 提高至 $48.79 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ 。

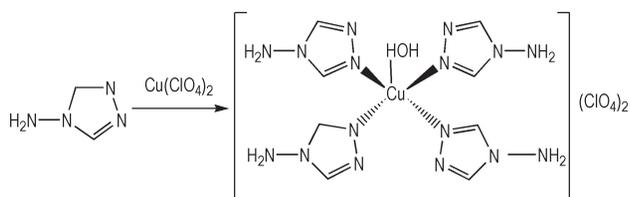


图 3 $\text{Cu}(\text{AT})_4\text{H}_2\text{O}(\text{ClO}_4)_2$ (ATCP) 合成方程式^[44]

Fig.3 A synthesis equation for $\text{Cu}(\text{AT})_4\text{H}_2\text{O}(\text{ClO}_4)_2$ (ATCP)^[44]

2015 年, D. Chen 等^[45]基于 5, 5-偶氮四唑配体合成了 2 例 Ni 配合物: $[\text{Ni}(\text{en})_3](\text{AZT})\text{THF}$ (en, 乙二胺; THF, 四氢呋喃) 和 $[\text{Ni}(\text{AZT})(\text{pn})_2]$ (pn, 丙二胺), 并测试了这 2 例化合物对 RDX、HMX 和 AP 热分解过程的影响, 结果表明 2 种含能配合物都可以加速 RDX、HMX 和 AP 的热分解, 其中, 配合物 $[\text{Ni}(\text{AZT})(\text{pn})_2]$

催化热解实验发现, $[\text{Pb}(\text{Htztr})_2(\text{H}_2\text{O})]_n$ 可将纯 AP 的 2 个放热峰合并为 1 个剧烈的放热峰并将放热峰温降低大约 $19 \text{ }^\circ\text{C}$; $[\text{Pb}(\text{H}_2\text{tztr})(\text{O})]_n$ 可将 AP 的放热峰温提前大约 $18 \text{ }^\circ\text{C}$ 。此外, $[\text{Pb}(\text{Htztr})_2(\text{H}_2\text{O})]_n$ 、 $[\text{Pb}(\text{H}_2\text{tztr})(\text{O})]_n$ 分别将 RDX 的放热峰降低 $16 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 $11 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

比 $[\text{Ni}(\text{en})_3](\text{AZT})\text{THF}$ 对 RDX 和 HMX 的催化效果更加明显。值得一提的是, 作者将 $[\text{Ni}(\text{en})_3](\text{AZT})\text{THF}$ 与 $\text{Ni}(\text{en})_3\text{SO}_4$ 、SAZT 的催化作用进行实验对照表明, $[\text{Ni}(\text{en})_3](\text{AZT})\text{THF}$ 的催化效果优于 $\text{Ni}(\text{en})_3\text{SO}_4$ 、SAZT, 这种催化作用归因于配合物本身的分解和放热, 是由于 $[\text{Ni}(\text{en})_3](\text{AZT})\text{THF}$ 中包含含能配体 AZT^- , AZT^- 的分解可以提供热量, 会使金属离子 Ni^{2+} 热分解温度提前。能量配体和金属离子的这种协同作用普遍存在于所有 EMOFs 中。

2016 年, K. Li 等^[46]利用能量配体四氮唑乙酸合成了 2 例含能配合物: $(\{\text{Bi}(\text{tza})(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})\}\cdot\text{H}_2\text{O})_n$ 和 $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{tza})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{NO}_3$ 。金属 Bi 配合物中阴离子 tza^- 和阳离子 $\{\text{Bi}(\text{C}_2\text{O}_4)\}^+$ 相互连接组成三维柱层状结构; 金属 Fe 配合物是由 NO_3^- 和阳离子团簇 $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{tza})_6]^+$ 组成零维结构。作者使用 TG-DSC 测试了 2 种配合物对 AP 热分解影响规律, 结果表明金属 Fe、Bi 配合物均对 AP 表现出良好的催化效果, 但 Fe 配合物的催化效果略胜一筹。值得一提的是, 如果将 Fe 和 Bi 配合物以摩尔比为 1:2 时进行混合再对 AP 进行热分解测试, 与其中的单一催化剂相比效果更为显著。2017 年, K. Li 等^[47]继续以四氮唑乙酸为配体, 在 Bi、Fe 含能配合物的基础上又合成了 $[\text{Co}(\text{tza})_2]_n$ 、 $\{\text{Cu}_4(\text{tza})_6(\text{OH})_2\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ 、 $[\text{Mn}(\text{tza})_2]_n$ 、 $\{\text{Bi}(\text{tza})(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})\}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 4 种含能配合物, 研究它们对 HMX 的热分解影响规律。实

验表明所合成的配合物对 HMX 均有明显的催化作用,其中 Cu 配合物的催化效果最佳,说明催化效果与热分解产生的氧化物密切相关。作者又考察了不同混合样品对 HMX 产生的催化效果, Cu-Mn 体系 > Fe-Bi 体系 > Co-Bi, 作者推测催化效果归因于含能配合物热分解产生的氧化物,不同配合物包含的金属不同则混合后会产生不同的协同作用,则对 HMX 的催化作用不同。

2017 年,杨奇等^[48]使用含能配体 4,5-二四唑基咪唑(H₂BTI),通过水热法合成了一例无溶剂的三维结构含能配合物 [Pb(HBTI)]_n,该配合物具有良好的热稳定性,高密度以及摩擦和撞击不敏感性。使得该配合物可作为一种优良的高能密度金属有机框架材料用于不敏感燃速催化剂领域。在将该配合物与 AP 混合燃烧后,从 DSC 曲线可以看出,混合试样的吸热峰值温度不受影响,说明 AP 的晶体转变过程几乎不受该含能燃速催化剂的影响。而值得注意的是,AP 原本的两个放热峰合并为一个宽峰,峰值温度为 313 °C 远低于 AP 的放热峰温度(335 °C)。除此之外,在加入配合物之后,AP 的分解热从 1.47 kJ·g⁻¹ 急剧增加到 2.62 kJ·g⁻¹。

2022 年,谭博军和刘宁等^[49]以 5-氨基四氮唑(atz)为配体与锌离子进行配位得到了一种二维叠氮桥联含能金属有机框架材料 [Zn₂(atz)₃(N₃)]_n(图 4)。此配合物能使 AP 的热分解温度提前约 50 °C,使六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)的热分解温度提前约 6 °C。此外,此含能配合物具有较为优异的耐热性(热分解温度为 362 °C),且感度较低。值得一提的是,作者在合成过程中仅使用了一种配体 atz⁻,却在配合物中发现了 atz⁻ 和 N₃⁻ 两种配体。作者通过研究发现的两种副产物对反应机理进行了大胆的推测:N₃⁻ 是由于 5-氨基四氮唑配体在反应过程中部分分解所造成的。值得注意的是,作者通过 Kamlet-Jacob's 方程^[50]预估配合物具有较为优异的爆轰性能,与奥克托今的爆速相当,但美中不足的是 [Zn₂(atz)₃(N₃)]_n 的密度较低。

此外,2006 年,郑晓东等^[51]以咪唑为起始原料历经硝化、热重排和复分解等反应合成出 2,4-DNI 铅盐(PDNI),其作为含能燃速催化剂能明显提高双基和改性双基推进剂的燃速,但在螺压改性双基推进剂配方中的催化效果只与惰性 2,4-羟基苯甲酸铅盐相当。2012 年,汪营磊等^[52]以 4-氨基-3,5-二硝基吡唑(LLM-116)与 Pb(NO₃)₂ 为原料合成得到 4-氨基-3,5-二硝基吡唑铅盐(PDNAP),并将其作为双基和改性推进剂中的燃速催化剂,初步研究了其对两种推进剂

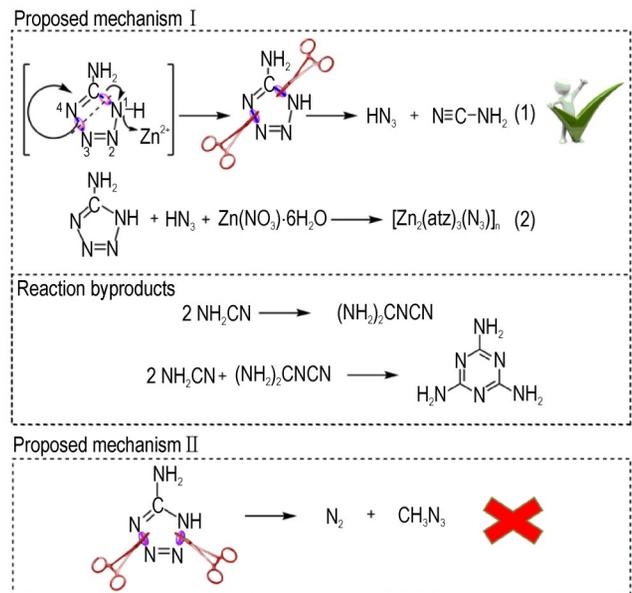


图 4 [Zn₂(atz)₃(N₃)]_n 配合物的反应机理图^[49]

Fig.4 Proposed mechanism for the synthesis of [Zn₂(atz)₃(N₃)]_n^[49]

燃烧性能的影响。值得一提的是,此燃速催化剂在 6~10 MPa 压力范围内,对双基推进剂表现出“麦撒”燃烧效应,在改性推进剂中表现为平台燃烧效应。作者分析此铅盐燃速催化剂具有较好催化效果的主要原因是:含能基团的引入可能加速了催化剂在燃烧过程中的分解放热,促其产生催化活性组分氧化铅或铅,与推进剂配方中的炭黑形成炭-铅催化效应,有效调控了燃速。2021 年,李志敏等^[53]由 1-甲基咪唑、1-烯丙基咪唑、二氰胺钠与硝酸铜反应制备得到包含三种含能基团(咪唑、硝基、二氰胺根)的新型双配体含能配合物 [Cu(MIM)₂(AIM)₂](DCA)₂。作者通过单晶确定了配合物的分子结构,并对比研究了它与单配体含能配合物 [Cu(AIM)₄](DCA)₂, [Cu(MIM)₄](DCA)₂ 对 AP 热分解过程的分解温度、放热量、动力学参数的影响规律。实验结果表明:双配体含能配合物的催化性能优于单配体含能配合物,其中,双配体含能配合物加入 AP 后,AP 放热分解峰值温度提前了 88.8 °C,放热量升高了 1676 J·g⁻¹,分解活化能降低了 47.1 kJ·mol⁻¹。原因可能是双配体含能配合物的不同配体在分解过程中会发生相互作用,引发双配体的协同作用,能够产生更多不同的中间体再与 AP 进行作用,从而改变其分解过程,提高催化 AP 的效率。

基于推进剂能量水平和燃烧性能的考虑,固体推进剂将始终朝着能量高、排烟少、污染轻的方向发展。近年来唑类金属有机框架凭借其高氮低碳、单位质量产气量大、高热焓以及较高的热稳定性等优点,已受到

广大研究者的青睐,使得此类有机金属框架有望用作新型含能燃速催化剂。与现今国内外常用的双基固体推进剂中催化剂(铅盐、铜盐和炭黑)相比,此类催化剂不仅自身含能,而且其催化活性也较强。但到目前为止,关于唑类配合物在固体推进剂中的燃烧催化性能方面的应用研究还相对较少。鉴于此,合成一系列此类含能配合物并研究其燃烧催化性能,对探索、筛选具有广阔应用前景的含能燃烧催化剂具有重要的理论和实践意义。

1.1.2 咪唑类金属有机框架型燃速催化剂

咪唑环内含有2个C=N键和2个N—O键,5个原子几乎在同一平面上。相对于噁和唑类高氮化合物,咪唑类化合物密度更高,并且活性氧的存在使其具有更好的氧平衡^[54]。因此,咪唑环的存在可以使含能化合物拥有高密度以及更好的氧平衡。但是由于咪唑环与金属的配位能力较差,因此有关咪唑与金属形成配位化合物的报道较少。

1991年,T. B. Brill等^[55]合成了4例咪唑类化合物 $[\text{Cu}(\text{DAF})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$ 、 $[\text{Cu}(\text{FP})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{NO}_3)_2$ 、 $[\text{Cu}(\text{FP})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$ 、 $[\text{Cu}(\text{FP})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2\text{CH}_3\text{NO}_2$ (DAF, 3,4-二氨基咪唑;FP,咪唑并呋嗪),单体咪唑化合物对含有AP的固体推进剂有着明显的催化效果,而合成的金属咪唑化合物对含有AP的固体推进剂却没有明显的催化效果。

2019年,常帅等^[56]利用氨基咪唑类配体合成出6种Cu(II)、Co(II)、Zn(II)配合物,并测试配合物对AP的催化作用。6种配合物都对AP有较为优异的催化效果,能将AP的高温分解峰提前90℃以上,且以Cu(II)为金属中心的配合物对AP的催化性能明显优于Co(II)、Zn(II),具备作为燃速催化剂的应用价值。其中 $[\text{Cu}_3(\text{ZFTO})_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (ZFTO, 5-(1-羟基四唑)-3-氨基咪唑)可使AP高温分解峰的峰温由442℃提前至293.6℃,放热量上升至 $1756 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

2021年Y. Li等^[57]使用4-氨基3-(四氮唑)咪唑作为配体与硝酸铜在65℃的去离子水中进行复分解反应即可得到 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{AFT})_2$ (AFT, (4-氨基-3-四氮唑)咪唑)配合物。所得到的配合物对AP具有较为优异的催化效果,能使AP的热分解温度下降69℃,放热量上升至 $2711 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ 。此含能燃速催化剂不仅能降低分解温度,还可以起到维持甚至提升体系的能量的作用。在整个热分解过程中,作者观察到纳米氧化铜经历了从柱状结构、纳米管结构到团簇结构的变化。因此,作者推测AP与 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{AFT})_2$ 在分解过程中发

生反应,生成了一些具有纳米纤维结构的中间体,提高了 $\text{Cu}(\text{AFT})_2(\text{NH}_3)_4$ 的比表面积,从而改善了 $\text{Cu}(\text{AFT})_2(\text{NH}_3)_4$ 的吸附性能,加速了AP的分解过程。此项工作也为新颖的含能燃速催化剂的合成提供了新思路。

咪唑环的存在能使金属有机框架拥有高密度以及更好的氧平衡。但是由于咪唑环与金属的配位能力较差,使得有关咪唑环与金属形成配位聚合物的报道较少。因此,如何将咪唑配体和金属结合配位是值得探究的课题。

1.2 六元氮杂环配体型燃速催化剂

1.2.1 噁类金属有机框架型燃速催化剂

噁类稳定性好,氮含量高、生成焓高,大多不含硝基基团,具有感度低的特点,其分子结构中高氮低碳氮含量的特点也使其更容易达到氧平衡。但噁类化合物一般能量较低,经常将唑类引入噁类骨架中作为有机能量配体。

2017年,赵凤起等^[58]基于3,6-双(1H-1,2,3,4-四唑-5-氨基-1,2,4,5-四噁(BTATz))合成了两例配合物 $[\text{Ca}_2(\text{BTATz})_2(\text{H}_2\text{O})_8\cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 和 $[\text{Ca}_2(\text{BTATz})(\text{Phen})(\text{H}_2\text{O})_5\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ (图5),并且通过元素分析、红外测试和单晶X射线衍射分析等确定了两例配合物的结构。单晶结构表明,两种配合物中的Ca(II)存在不同的配位构型, $[\text{Ca}_2(\text{BTATz})_2(\text{H}_2\text{O})_8\cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 为对称的八面体配位构型,配位原子包括三个氮原子和5个水分子中的氧原子。 $[\text{Ca}_2(\text{BTATz})(\text{Phen})(\text{H}_2\text{O})_5\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 中BTATz以阴离子形式存在,Ca(II)与1,10-菲罗啉和水分子配位形成阳离子。此外,通过计算热点火温度、自加速分解温度和热爆炸临界温度等重要热力学参数,评价了配合物的热安全性。结果表明,这两种配合物都具有良好的作为推进剂组分的潜力。

2019年,S. Wu等^[59]基于富氮Y形高能配体3-(5-氨基四唑)三噁(H_3TATT),使用 H_2O 作为溶剂,在水热条件下与 $\text{CoCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 反应合成了无溶剂含能金属有机骨架(EMOF) $[\text{Co}(\text{HTATT})]_n$,所得到的配合物具有较好的热稳定性,且撞击感度和摩擦感度都较低。与纯AP组分相比,将 $[\text{Co}(\text{HTATT})]_n$ 加入AP中混合均匀,能将AP两个放热峰结合成一个较大的放热峰,峰温降低至326℃,分解热量急剧增加到 $2.39 \text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1}$,增幅达到300%。此外,四唑桥联的 $[\text{Co}(\text{HTATT})]_n$ 的磁性测量Co(II)EMOF结构在4.0 K以下呈现自旋玻璃行为,并伴有自旋斜序共存行为。同年,S. Wu等^[60]还以3-(5-氨基四唑)三噁(H_3TATT)为含能配体与Zn(II)、

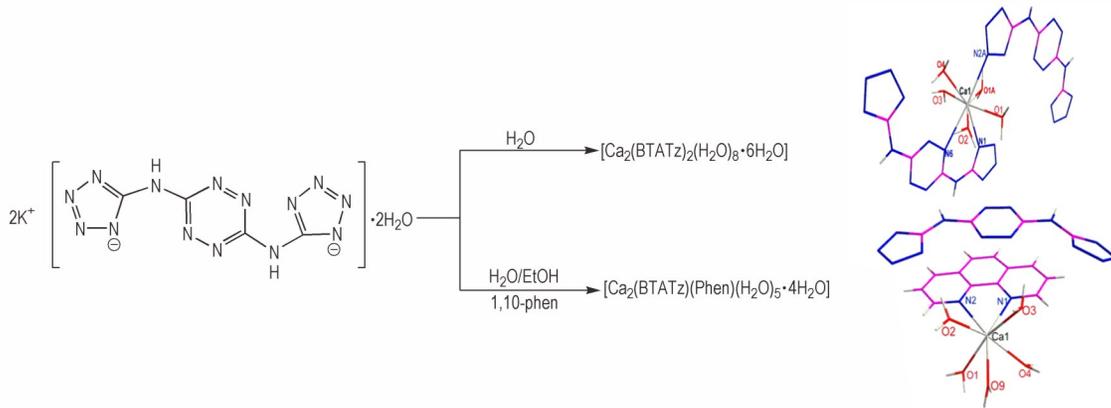


图5 $[Ca_2(BTATz)_2(H_2O)_8 \cdot 6H_2O]$ 和 $[Ca_2(BTATz)(Phen)(H_2O)_5 \cdot 4H_2O]$ 的合成路线^[58]

Fig.5 Synthetic route for $[Ca_2(BTATz)_2(H_2O)_8 \cdot 6H_2O]$ and $[Ca_2(BTATz)(Phen)(H_2O)_5 \cdot 4H_2O]$ ^[58]

Pb(II)进行配位得到 $\{[Zn_2(HTATT)_2(H_2O)_2]_3 \cdot H_2O\}$ 、 $[PbZn(TATT)_2(OH)(H_2O)_n]$ 两种含能配合物。两者作为燃速催化剂都可以加速RDX的热分解,其中 $[PbZn(TATT)_2(OH)(H_2O)_n]$ 使分解温度提前了大约25℃。

噁类金属有机框架型燃速催化剂中的噁类配体生成焓普遍较高,且大多不含硝基基团,具有感度低,热稳定性好等特点,其分子结构中的高氮低碳氢含量的特点也使其更容易达到氧平衡。多数噁衍生物具有高的密度、正生成焓和热稳定性,被认为是优良的含能燃速催化剂。因此,从噁类衍生物中开发新型燃速催化剂是一个长期存在的课题。

1.2.2 吡啶类金属有机框架型燃速催化剂

吡啶类金属有机框架型燃速催化剂中存在芳香性六元环,使其燃烧时能产生较多的炭物质,促使推进剂进行催化分解。但由于其能量较低,加入固体推进剂中很难增加体系能量,目前研究的较少。为了增加吡啶的能量,通常先将其硝化再与过渡金属进行配位。带硝基的羟基吡啶过渡金属配合物也是一类重要含能燃速催化剂,该类化合物中的硝基可提供能量,羟基可提供连接金属离子的基团。

2003年,赵凤起等^[61]选择了带硝基的羟基吡啶作为含能有机配体,过渡金属选择铅和铜,分别合成了6种含能羟基吡啶铅盐和铜盐(图6),并研究了含能吡啶金属铅、铜盐对RDX-CMDB的燃烧催化活性的影响,其中2-羟基-3,5-二硝基吡啶铅盐对RDX-CMDB推进剂燃烧性能显示出极好的调节能力,可使推进剂在8~16 MPa时压强指数达到0.462。

2012年,刘进剑等^[62]选用2,6-二氨基-3,5-二硝基吡啶-1-氧化物(ANpyO)为含能配体合成出 $Cu(ANpyO)_2$

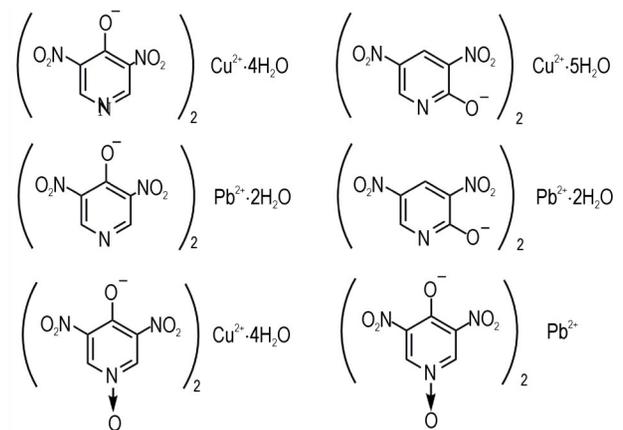


图6 6种含能羟基吡啶铅盐和铜盐^[61]

Fig.6 Six energetic hydroxypyridine lead salts and copper salts^[61]

配合物,并测试了配合物 $Cu(ANpyO)_2$ 的撞击感度、冲击波感度和摩擦感度,结果表明配合物比配体ANpyO钝感。此外,研究了 $Cu(ANpyO)_2$ 配合物对AP的催化热分解作用。结果显示,配合物对AP的分解具有明显的促进作用,能使AP的分解峰温提前41.33℃,放热量提高至 $961.35 J \cdot g^{-1}$ 。

2015年,刘进剑等^[63-64]制备出2,6-二氨基-3,5-二硝基吡啶-1-氧化物(ANpyO)的Ni(II)、Cu(II)、Co(III)和Fe(III)4种含能盐,通过靶线法测量四种含能盐对双基推进剂的燃速和压强指数的影响规律,测试数据表明:Cu(II)和Fe(III)盐的催化效果较为显著,能在10~20 MPa下使双基推进剂的燃速提高20%,压强指数显著降低,表现出良好的催化效果。而Ni(II)和Co(III)盐的催化效果不明显。作者分析两种金属盐对双基推进剂产生不同催化效果的原因是:含能金属Cu(II)、Fe(III)盐由于包含含能基团而在高温条件下放出大量的热,迅速生成 CuO 、 Fe_2O_3 ,在分

子水平上起到协同催化的作用,使推进剂分解历程发生改变,可大幅加快氧化剂的热分解速率,从而起到有效催化作用。

吡啶类金属有机框架型燃速催化剂在固体推进剂中表现出较好的催化效果的原因在于结构中存在芳香性六元环,使其燃烧时能产生较多的炭物质,促使推进剂进行催化分解。但由于其能量较低,加入固体推进剂中很难增加体系能量。因此,建议在吡啶环上先引入含能基团再与金属进行配位,既为固体推进剂配方贡献能量,又不影响其催化作用。

1.3 硝基芳烃型燃速催化剂

与此同时,相应的硝基芳烃型含能金属盐作为燃速催化剂的研究也已日趋受到含能材料领域研究者的普遍重视。2001年, J. K. Nair 和 S. M. Pundlik 等^[65-66]合成了 4-(2,4,6-三硝基苯胺基)苯甲酸(TABA)的铅盐、铁盐、镍盐、铜盐和钴盐等以及 2,4-氮三硝基苯胺基醋酸铅等几种多硝基苯类含能燃烧催化剂。作者先测定了它们的安定性,安定性实验结果表明:TABA 的 Co^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Ni^{2+} 盐撞击感度大于 170 cm,摩擦感度都大于 36 kg,对碰撞和摩擦不敏感,可安全使用。接着对这些含能催化剂的物化性能以及在双基推进剂中催化燃烧进行研究,发现该类物质可显著提高推进剂的燃速,研究发现,这些金属盐在 3.4~8.8 MPa 范围内,使得推进剂燃速显著增大,压强指数明显下降,其中铅盐的催化效果最好,可使推进剂低压范围内的燃速提

高 50%~60%。2005年, Kulkarni 等^[67]利用 4-(2,4,6-三硝基苯胺基)苯甲酸作为含能配体制备出 K^+ 、 Fe^{2+} 含能金属盐,并对这两种含能盐在 AP-HTPB 复合推进剂的燃烧催化特性进行研究,实验结果显示:这两种含能盐均对 AP-HTPB 复合推进剂的燃速增加至 80% 以上,压力指数降低至 0.18 以下。2007年,宋秀铎等^[68]研究了一种苯甲酸含能催化剂:5-(2,4-硝基苯胺基)-水杨酸铅(DNAs-Pb),DNAs-Pb 可显著提高双基推进剂的燃速,能使推进剂在 6~10 MPa 范围内产生平台燃烧效应,在 10~14 MPa 范围内产生麦撒燃烧效应。此外,2017年,汪营磊等^[69]继续采用类似方法合成了一种新型的含能燃速催化剂 1,8-二羟基-4,5-二硝基蒽醌镍盐,通过不同的升温速率差示扫描量热法研究了其热行为,发现这种含能燃速催化剂具有良好的热稳定性。

硝基芳烃型燃速催化剂是近年来含能燃速催化剂领域关注的重点,它作为燃速催化剂从安定性、相容性方面会有独特优势(表2)。但由于芳烃环中碳含量较高,仍然存在能量较低的缺陷。

由于军事保密和互相竞争的关系,国外能够搜集查阅到的关于有机含能燃速催化剂的文献资料较少。

综上,在金属有机框架型燃速催化剂方面, NTO 类作为含能燃速催化剂备受国内外研究者的关注,尤其是 NTO 铅盐在固体推进剂使用过程中表现出优异的催化效果。四唑类和吡啶类金属有机框架作为燃速

表 2 新型含能燃速催化剂的物化性质及与经典含能材料的对比

Table 2 The physicochemical properties of novel energetic burning rate catalysts and some classical energetic materials

EMOFs	$\rho^a)/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$N^b)/(\%)$	$O^c)/(\%)$	$T_d^d)/^\circ\text{C}$	$Q^e)/\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1}$	$D^f)/\text{km}\cdot\text{s}^{-1}$	$p^g)/\text{GPa}$	$IS^h)/\text{J}$	$FS^i)/\text{N}$
$[\text{Co}(\text{HTATT})_n]^{[59]}$	1.903	65.25	-58.00	374	17.71	45.71	9.99	>40	>360
$[\text{Pb}(\text{HBTI})_n]^{[48]}$	3.186	34.22	-46.90	325	4.85	7.84	35.87	>40	>360
TNT ^[70]	1.654	18.50	-74.0	295	3.75	7.303	21.30	15.0	353
RDX ^[70]	1.806	37.84	-21.61	205	5.80	8.795	34.90	7.5	120
HMX ^[70]	1.950	37.80	-21.60	280	5.52	8.900	38.39	7.0	112
CL-20 ^[70]	2.04	38.36	0	221	6.16	9.730	44.4	4	48
$[\text{Pb}(\text{Htztr})_2(\text{H}_2\text{O})_n]^{[43]}$	2.159	39.40	-45.03	340	5.69	7.715	31.57	>40	>360
$[\text{Pb}(\text{H}_2\text{tztr})(\text{O})_n]^{[43]}$	3.511	27.20	-28.86	318	3.93	8.122	40.12	>40	>360
$\{[\text{Cu}_4(\text{tza})_6(\text{OH})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n^{[47]}$	1.892	52.72	-60.24	345	8.91	8.18	30.57	>40	>360
$[\text{Cu}(\text{tza})_2]_n^{[41]}$	2.435	49.08	-56.09	355	16.6	10.40	56.48	32	>360
$\{[\text{Cu}(\text{tztr})]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n^{[40]}$	2.316	45.23	-48.00	325	5.53	7.92	31.99	>40	>360
$\{[\text{Zn}_2(\text{HTATT})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_3\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n^{[60]}$	1.980	57.48	-43.21	267	8.33	8.69	35.41	>40	>360
$[\text{PbZn}(\text{TATT})_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_n]^{[60]}$	2.901	39.72	-29.80	288	4.04	7.84	34.75	>40	>360
$[\text{Zn}_2(\text{atz})_3(\text{N}_3)]_n^{[49]}$	1.541	59.33	-32.50	362	14.36	8.034	25.96	>40	>360

Note: a) Density from X-ray diffraction analysis, b) Nitrogen content, c) Oxygen balance, d) Temperature of decomposition by DSC, e) Heat of detonation, f) Detonation velocity, g) Detonation pressure, h) Impact sensitivity, i) Friction sensitivity.

催化剂从安定性、相容性方面有独特优势,但在固体推进剂作用机理方面研究还较少。其他含能金属有机框架型燃速催化剂的研究较为零散。目前含能金属有机框架型燃速催化剂还存在以下几个方面的问题:(1)所报道的含能金属有机框架型燃速催化剂大部分包含铅离子,对环境和操作者造成危害,还会产生白色或浅蓝色的烟,不利于导弹的隐身和制导;(2)所选择的含能母体大多能量不高,属于能量适中或能量较低的母体;(3)部分离子盐无单晶结构,尚不清楚其具体组成。

在今后含能金属有机框架型燃速催化剂研究中:一方面,结合推进剂对新型洁净、生态安全、环境友好、低特征信号的要求,应寻求高能钝感的酸性母体,制备其非铅绿色燃速催化剂,加强其在推进剂配方中的应用;另一方面,建议对于新型含能金属有机框架型燃速催化剂先通过单晶培养,弄清楚其结构,再研究金属作用机理将有事半功倍的效果。

虽然含能金属有机框架型燃速催化剂对于推进剂组分的热分解性能具有优良的催化特性,但是由于这些燃速催化剂大多数只含有一种金属元素,导致催化效果单一,催化的普适性也较弱,在实际应用中具有一定的局限性。

2 双金属基多功能型含能燃速催化剂

双金属含能燃速催化剂是近年来新开辟的一个领域,目前研究较少。它的优势在于燃烧后具有两种金属化合物,这两种金属化合物作为催化剂时具有协同催化作用,与一元金属化合物相比具有更强的催化效果,可以大大提高催化剂的催化效率。在未来研究双金属催化机理,开发新型含能双金属燃速催化剂,这对其在固体推进剂中应用、拓宽推进剂的燃烧范围、降低压强指数等改进推进剂特性方面具有十分重要的意义。

1995年,李上文等^[71]研究发现将惰性铅盐引入至铜盐-炭黑复合催化剂中得到铅盐-铜盐-炭黑三元复合催化剂,可对螺压RDX-CMDB推进剂在3~20 MPa范围某一特定区间内的燃速在5~30 mm·s⁻¹范围内调节,其压力指数可降低至小于0.2。但对于包含铝粉的螺压成型Al-RDX-CMDB推进剂压力指数的降低却较为困难。针对这一难题,1997年,李上文等^[72]将含能铅盐催化剂引入至铅盐-铜盐-炭黑三元复合催化剂,在4 MPa时出现剧烈的“超速燃烧”现象,在10~18 MPa压力范围的压力指数由0.46下降至0.36。此外,作者还将含能铅盐催化剂与惰性的芳香铅盐进行对比:相比

于惰性铅催化剂配方,含能铅盐具有较为优异的催化性能,其在配方中加入量少,且有较高的燃烧催化活性,具有燃烧催化活性高的突出优点。

2001年,刘所恩等^[73]对含能催化剂在高能低特征信号推进剂中的应用进行了研究,其中NTO的铅铜复合盐(NPC)的催化效果最佳,在配方中的加入量可低到一般惰性催化剂无可比拟的程度。结果证明此含能催化剂不仅有利于提高配方能量而且催化活性更高,对研制高能低特征信号推进剂起到了十分关键的作用。

2003年,赵凤起等^[74]研究发现4-羟基-3,5-二硝基吡啶铅盐对含黑索今的复合推进剂配方具有较为良好的燃烧催化特性,但存在8~16 MPa下的压力指数仍然较高的问题(图7)。为了进一步推动此燃速催化剂的应用进程,根据Pb-Cu-C协同催化理论^[75],在将4-羟基-3,5-二硝基吡啶铅盐作为主催化剂的同时,分别引入了4-羟基-3,5-二硝基吡啶铜盐与邻苯二甲酸铜盐组成了双金属复合催化体系,实验结果表明:复合燃速催化剂对复合推进剂配方在所测压力范围内具有较高的催化效率。此项研究也表明复合燃速催化体系相比于单催化体系具有更为优异的催化效果^[76]。

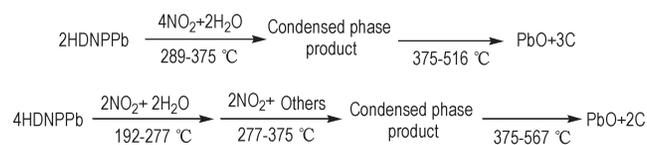


图7 4-羟基-3,5-二硝基吡啶铅盐的催化机理图^[74]

Fig.7 Catalytic mechanism of 4-hydroxy-3,5-dinitropyridine lead salt^[74]

2007年,赵凤起等^[77]研究了含能双金属复合催化剂对微烟推进剂燃烧性能的影响,制备了多种含羟基吡啶铅盐、铜盐复合含能催化剂的RDX-CMDB推进剂,利用靶线法测定了推进剂在不同压力下的燃速,并对测试结果进行了线性回归。结果表明,当催化剂加入量一定时,相比于单一含能催化剂的催化作用,羟基吡啶铅盐、铜盐复合使用对推进剂有更好的催化效率和降低压力指数的能力。作者分析了双金属含能燃速催化剂的催化效果性能较为优异的原因是:铜盐比铅盐的分解温度提前了大约80℃,铜盐的提前分解的产物是铜化合物和碳,可起到阻止铅化物团聚的作用,使铅化物的催化作用得到更好的发挥。

2011年,邵重斌等^[78]将3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮铅、铜盐与4-硝基咪唑铅、铜盐进行双组份复配组成复合含能燃速催化剂,此催化体系相比于单金属催化剂可进一步提高双基推进剂的燃速,并且大幅降低推进

剂的压强指数。此外,作者还进行了铅/铜/炭复配体系的研究,此复配体系使双基推进剂产生了明显的平台效应,并使双基推进剂燃烧残渣率降至3.0%以下(表3)。

表3 含不同燃速催化剂的双基推进剂燃烧残渣率^[78]

Table 3 Combustion residue rate of double-based propellants containing different combustion catalysts^[78]

catalyst	mass fraction of combustion residue/%		
	7.0 MPa	10.0 MPa	13.0 MPa
nothing	6.52	5.78	4.56
Pb(NTO) ₂	4.24	3.79	3.61
CuNI	4.02	4.01	3.50
Pb(NTO) ₂ +Cu(NTO) ₂	3.59	3.36	3.30
PbNI+CuNI	3.46	3.25	3.21
Pb(NTO) ₂ +Cu(NTO) ₂ +CB	2.82	2.91	2.89
PbNI+CuNI+CB	2.90	2.84	2.73

2017年,陈三平等^[79]报道了以双(1*H*-四唑-5-基)胺(H₂bta)为含能配体的双金属PbCu(bta)₂、[PbCu(bta)₂(H₂O)₅]·2H₂O配合物,研究了两种双金属含能配合物对RDX燃烧性能的影响。少量的配合物不仅使RDX的放热峰温提前至217.5℃,并且还增大了RDX的放热量,使放热量上升至1490 J·g⁻¹。作者分析此燃速催化剂具有较为优异的催化性质的原因是:一方面,含能配体包含能量基团,与惰性催化剂相比能在燃烧过程产生更多的热量;另一方面,配合物中包含两种铅、铜金属离子,铜离子的掺杂可以减少燃烧过程中铅离子在RDX表面频繁聚集的现象发生,产生协同加速效应。

2014年,郭效德等^[80]采用反相微乳液法制备得到亚微米含能硝基配合物K₂Pb[Co(NO₂)₆]、K₂Pb[Ni(NO₂)₆],对这两种含能硝基配合物的爆热值、机械感度和催化性能以及其与HMX,RDX及CL-20的相容性进行了探索研究。热分解研究和绝热反应证明了这两种物质作为燃速催化剂被应用于固体推进剂中可以提高推进剂体系的能量水平,具备很高的安全性能。2020年,郭效德等^[81]采用共沉淀法制备出含能燃速催化剂K₂Pb[Cu(NO₂)₆](图8),采用机械球磨法对共沉淀法制备出的配合物进行球磨细化处理后与RDX(三亚甲基三硝胺)和HMX(环四亚甲基四硝胺)进行混合,它的加入能使RDX和HMX的热分解峰温分别提前34.5℃和8.1℃,催化效果较好。最后,将其添加到HMX/RDX-CMDB推进剂中,采用靶线法、单幅放大彩色摄影法和甲基紫法测定其静态燃速、火焰结

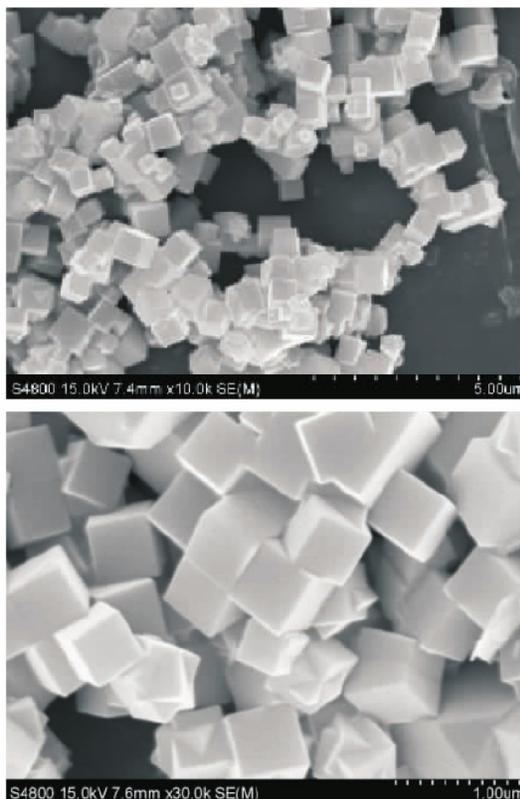


图8 共沉淀法(上)和机械球磨法(下)制备的K₂Pb[Co(NO₂)₆]颗粒的SEM照片^[81]

Fig.8 SEM photos of K₂Pb[Co(NO₂)₆] particles prepared by coprecipitation method (up) and mechanical ball milling method (down)^[81]

构和化学安定性能。值得一提的是,由于添加的K₂Pb[Cu(NO₂)₆]中含有钾离子,因此可有效减小火焰面积,从而达到抑制火焰的作用,使推进剂的化学安定性均在标准许可范围内(图9)。此外,在中高压强下(8~18 MPa)可使RDX-CMDB推进剂的压强指数降低0.111。

二茂铁类化合物是一类非常重要的商品化燃速催化剂,但将其应用于推进剂过程中存在明显的升华现象或者挥发现象,且在长期储存过程中会发生迁移现象,造成推进剂燃烧不稳定,影响发动机的预设弹道性能^[82]。研究发现,二茂铁在燃烧过程中分解生成高活性三氧化二铁,比常规的三氧化二铁、铁氰化铁和亚铁氰化铁等催化作用更为有效。如果将过渡金属离子通过配位方式引入二茂铁含能衍生物中,使过渡金属离子与二茂铁含能衍生物中的氮、氧配位后,则二茂铁含能衍生物的极性增大;除此之外,大部分配合物在室温下有着不迁移、不挥发的特性,使二茂铁类含能配合物成为既具有高催化性能又能抗迁移的含能双金属燃速催化剂。

2013年,赵海英等^[83]制得二茂铁基1,2,3-三唑

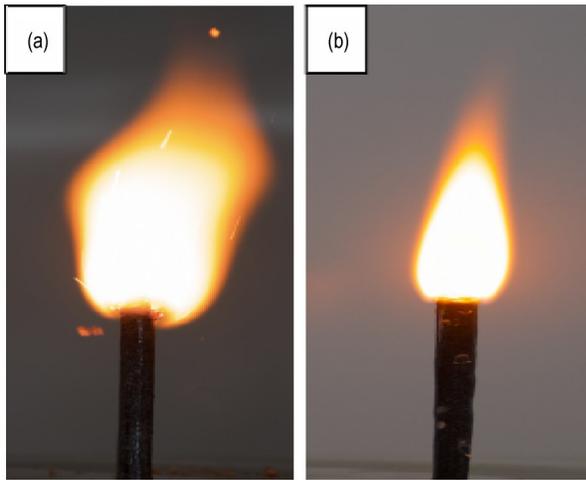


图9 (a) 未添加 $K_2Pb[Cu(NO_2)_6]$ 的推进剂燃烧火焰; (b) 添加 $K_2Pb[Cu(NO_2)_6]$ 的推进剂燃烧火焰^[81]

Fig.9 (a) Blank propellant; (b) Propellant formula containing $K_2Pb[Cu(NO_2)_6]$ ^[81]

化合物以及二茂铁基 1,2,3-三唑 $Cu(II)$ 、 $Zn(II)$ 含能配合物,并分别作为 AP 的燃速催化剂进行燃烧性能测试,研究结果表明两类化合物都能够有效降低 AP 的热分解温度,其中二茂铁基 1,2,3-三唑类化合物能使 AP 的分解峰温下降大约 $30\text{ }^\circ\text{C}$,而二茂铁基 1,2,3-三唑 $Cu(II)$ 、 $Zn(II)$ 含能配合物则分别使 AP 的分解峰温下降 $60.6\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $61.9\text{ }^\circ\text{C}$ 。此项研究成果进一步表明双金属配合物-二茂铁基 1,2,3-三唑 $Cu(II)$ 、 $Zn(II)$ 含能配合物相比于单金属二茂铁基 1,2,3-三唑化合物具有明显的催化性能优势。2011 年,袁耀峰等^[84-85]

合成了 3 种具有极性基团的二茂铁基二氢吡唑衍生物和 2 种双核二茂铁衍生物(丙基桥联双聚二茂铁甲腈和丙基桥联双聚二茂铁四唑),使 AP 热分解温度均提前了 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 以上,对 AP 具有良好的催化燃烧效果,是很好的含能燃速催化剂。2018 年,张国房等^[86]以二茂铁基甲基咪唑、二茂铁甲基三氮唑等为含能配体与 $Cu(II)$ 、 $Zn(II)$ 、 $Ni(II)$ 、 $Cd(II)$ 、 $Fe(II)$ 、 $Pb(II)$ 、 $Cr(III)$ 、 $Bi(III)$ 进行配位,制得多种双金属二茂铁基含能衍生物,评估了这些双金属配合物对常见氧化剂热分解过程的作用,作为 HTPB/AP 推进剂系统的燃速催化剂比卡托辛作为燃速催化剂的混合体系放热量高一倍左右,具有较佳的应用前景。2019 年,姜丽萍等^[87]将高氮含能和双金属协同催化的概念引入到二茂铁配合物的设计中,设计并合成了一系列 1,2,4-三氮唑类含能离子型二茂铁衍生物。恒温热重测试的失重率表明,新配合物失重率均低于卡托辛在同样条件下的失重率,说明配合物的抗挥发性性能优于卡托辛;迁移性实验也证明了离子化合物的抗迁移性要明显好于二茂铁和卡托辛。值得注意的是,所有新合成的二茂铁化合物对 AP 热分解过程作用效果明显。而且大部分新化合物的催化效果优于卡托辛。此外, $[Cu(FcITz)_2(H_2O)_2](TCP)_2 \cdot H_2O$ 和 $[Zn(FcITz)_2(H_2O)_2](ClO_4)_2 \cdot 2H_2O$ (FcITz, 3-(二茂铁基甲基)亚氨基-1,2,4-三氮唑); (FcATz, 3-(二茂铁基甲基)氨基-1,2,4-三氮唑)对 HMX 的催化效果比较明显,放热量大于纯 HMX 的放热量,这在已报道的二茂铁类化合物中属于比较少见的(图 10)。

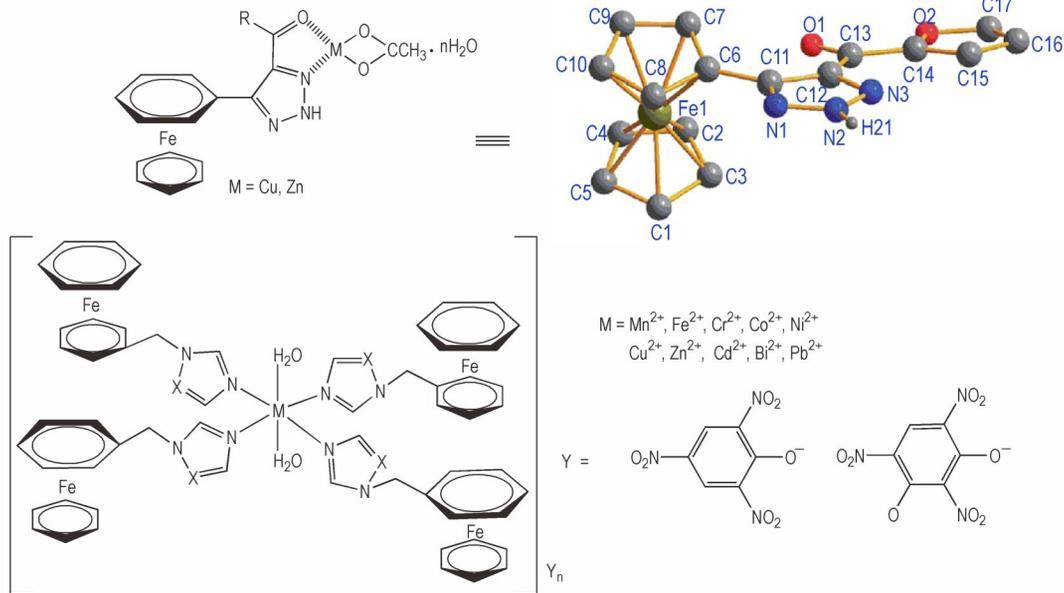


图 10 部分二茂铁含能衍生物^[83-87]

Fig.10 Some ferrocene energetic derivatives^[83-87]

属于EMOFs领域的双金属基多功能型含能燃速催化剂主要集中在铅铜、铁铜等双金属结构方面。近年来含金属铋的无机及惰性双金属绿色燃速催化剂已取得了一定的研究进展,因此开展双金属基多功能绿色含能催化剂的设计和合成,研究其协同催化规律和作用机理是今后研究的主要方向。此外,将双金属基多功能型含能燃速催化剂纳米化并与新型碳材料负载使用,通过研究燃速催化剂的结构、形貌、粒径分布和含量等因素的影响,进一步提高其催化活性也是今后的研究重点^[88]。

因此将EMOFs应用于固体推进剂中,可达到燃速催化剂和含能添加剂的双重功效。正是由于含能金属有机框架兼具配位模式多样化、结构可调控性强、热稳定性高等特点,已逐渐成为构筑新型含能燃速催化剂材料的有效途径,引起了研究者的广泛关注,也为合成新型含能燃速催化剂提供了新视角。

3 负载型含能燃速催化剂

氧化石墨烯(GO)结构稳定、比表面积高、热导率和电导率高,且其层状分子含有羧基、羟基等官能团,因此可通过共价键偶联多种含能基团^[89]。此策略在含能材料降感和催化反应领域都得到了广泛的应用。

采用GO负载含能燃烧催化剂具有增强的燃烧催化效果,且其自身力学性能好、结构热稳定性高,对固体推进剂具有多重改性效应^[90-92]。2019年,S. Yuan等^[93]用硝硫混酸将氧化石墨烯硝化合成出纳米硝化氧化石墨烯(NGO),并通过溶剂-反溶剂方法将其作为一种新的纳米含能燃烧催化剂引入到RDX中,制得NGO/RDX,并通过扫描电镜确认单层石墨烯包覆在RDX上。研究发现将2% NGO引入RDX即可达到较为满意的催化效果,显著提高热分解效率。2% NGO/RDX复合材料可使纯RDX的分解峰温由246 °C下降至224 °C,放热量由761 J·g⁻¹上升至1651 J·g⁻¹。此外,2% NGO的引入还显著降低了RDX冲击敏感性和摩擦敏感性,是一种性能优异的含能不敏感燃速催化剂。2019年,严启龙等^[94]采用溶剂热法制备了石墨基联四唑含能配合物,制备的石墨基联四唑含能配合物兼具高催化活性和高热稳定化效应(图11)。石墨基联四唑配合物含能催化剂对AP与RDX的热分解反应具有显著的催化作用,使AP的转晶过程吸热峰由48.4 J·g⁻¹最低降至23.2 J·g⁻¹,放热量提高54%;使RDX的放热量由1900.0 J·g⁻¹增加至2898.0 J·g⁻¹,且催化体系吸热峰起始温度基本不变,表明催化剂与RDX的相容性极好,有利于提高体系的热安定性,使RDX分

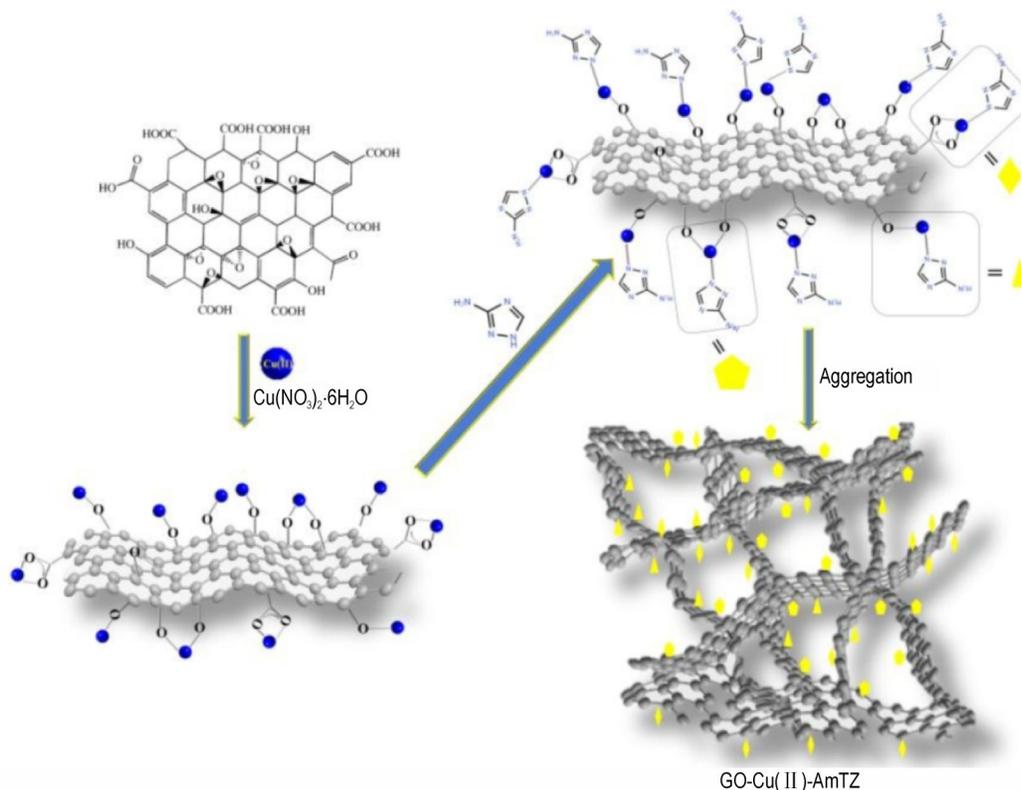


图11 ECP复合材料GO-Cu(II)-AmTZ的合成步骤^[96]

Fig.11 The synthetic scheme of ECP composite GO-Cu(II)-AmTZ^[96]

解更完全。2021年,严启龙等^[95]按照文献制备出了GO-CHZ-Co、GO-CHZ-Ni及GO-CHZ-Cu(碳酰肼(CHZ))三种高能钝感石墨烯基含能配位聚合物,从表面形貌、热分解特性、气相分解产物以及燃烧性能方面,对该类催化剂作用下四组元复合推进剂的性能进行综合评估,得到了初步作用规律。三种含能配位聚合物均能使四组元复合推进剂的燃速的增幅更加明显,压强指数提高。值得一提的是,GO-CHZ-Cu使得推进剂在保持相对较低的压强指数(0.34)的同时,使推进剂整体上燃速提升46.4%,使其放热量增加到3064.1 J·g⁻¹,有望作为新型含能燃速调节剂应用于丁羟四组元推进剂。此外,GO-CHZ-Cu可以使Al粉燃烧更加完全,燃烧效率更高。2020年,陈平等^[96]使用氧化石墨烯(GO)与六水合硝酸铜中Cu(II)离子络合后,再与含能配体3-氨基-1,2,4-三唑(AmTZ)配位得到一种耐热、不敏感的ECP复合材料(GO-Cu(II)-AmTZ)。加热速率为10 °C·min⁻¹时,它的放热分解峰温 T_p 为318.13 °C,分解放热量高达6805.17 J·g⁻¹。在将GO-Cu(II)-AmTZ作为燃速催化剂与AP混合时,AP在335.4 °C的低温分解峰消失,且441.3 °C的高温分解峰提前至298.4 °C。将AP活化能从168.7 kJ·mol⁻¹降低至122.4 kJ·mol⁻¹。这些结果表明,ECP复合材料(GO-Cu(II)-AmTZ)作为一种燃速催化剂具有巨大的应用潜力。

相比于金属纳米负载型燃速催化剂,负载型含能燃速催化剂应用于固体推进剂中尚处于初步探索阶段,其制备和应用成为燃速催化剂的发展方向之一。以GO作为负载试剂为例,在GO的负载过程中,如何计算其负载催化剂的量及空腔中负载的均匀性是制约该类催化剂应用的关键技术。另外,GO的制备成本较高,降低GO的制备成本也成为该类催化剂能否被推广应用的重要因素。

4 富勒烯含能衍生物等其他新型含能燃速催化剂

碳物质存在形式不同对固体火箭推进剂的燃烧催化效率也不同。炭黑(CB)是最早应用于双基推进剂中的碳材料^[97],近些年,富勒烯(C₆₀)由于其独特结构而拥有提高推进剂火焰温度和燃烧表面温度的优良特性,使其作为催化剂或催化剂载体在固体推进剂中也有广泛研究。富勒烯在推进剂中也表现出很多优良特性:一方面,对推进剂的防老化有利,且能显著提高推

进剂的火焰温度和燃烧表面温度,降低压力指数;另一方面,富勒烯的润滑性也很好,在固体推进剂中加入富勒烯可能会降低推进剂加工时的内摩擦力,增加推进剂改密性^[98-102]。此外,富勒烯还具有良好的抗压性,其耐压性使药柱不易变形。

王乃兴^[103]、A. Hamwi等^[104]研究了富勒烯的高能化,对富勒烯进行硝化反应,但得到的富勒烯多硝基产物存在热稳定性差、较难分离纯化的问题,且难以得到纯品硝基富勒烯衍生物。针对上述存在的问题,彭汝芳等^[105]采用间接的方法,设计并制备了一系列吡咯烷类含能富勒烯衍生物,这类含能富勒烯衍生物通过柱色谱分离得到纯样品而且其结构稳定,它们完全分解的温度均超过350 °C。将0.3%的含能富勒烯衍生物加入含铅盐推进剂中,研究其对含铅盐推进剂的燃烧性能影响。结果表明,仅将0.3%的含能富勒烯衍生物加入推进剂配方中,就能使燃烧催化效率提高69.2%。此项研究表明含能富勒烯衍生物对推进剂的催化效果较好。2015年,邓能梅等^[106]合成了C₆₀-PAMMO(丙二酸[3-叠氮甲基-3-甲基氧丁环均聚物]酯)衣康酸铅盐、铜盐和C₆₀-TNPEM(丙二酸二[2,4,6-三硝基苯乙基]酯)马来酸铅盐,C₆₀-TNPEM马来酸铅盐对RDX热分解催化作用进行了研究,C₆₀-TNPEM马来酸铅盐能加速RDX的分解并使RDX分解峰温提前约60 °C。2016年,叶少飞等^[107]针对ADN易吸湿的缺陷,拟将ADN引入富勒烯形成富勒烯二硝酰胺衍生物来降低ADN的吸湿性,同时,富勒烯部分还能作为碳组分对推进剂燃烧有一定催化作用。作者首先以富勒烯、ICl或Br₂为原料合成得到卤化富勒烯,与ATA经过亲核取代反应得到对应的氨基富勒烯,再分别与稀硝酸溶液反应得到对应的氨基富勒烯硝酸盐C₆₀(NH₂)₂₄·mHNO₃,接着与稀盐酸溶液反应得到C₆₀(NH₂)₂₄·mHCl,最后再与AgDN(二硝酰胺银)通过离子交换反应沉淀制得富勒烯含能衍生物C₆₀(NH₂)₂₄·mHNO₂。C₆₀(NH₂)₂₄·mHNO₂热稳定性测试表明:在氮气气氛中热分解会出现2个放热峰,峰位置分别在131 °C和226 °C。作者推测由于此含能富勒烯衍生物能够为推进剂提供一定的碳组分,同时额外提供一定的能量,因此,此含能富勒烯衍生物很可能更好的调节固体推进剂的燃烧性能(图12)。

富勒烯作为一种新型的燃速催化剂备受科学家们的关注。富勒烯是由60个碳原子通过大π键体系构成的结构特别稳定的碳物质,具有很大的比表面,晶体生成焓为2280 kJ·mol⁻¹。当C₆₀碳笼被破坏时,还会释放

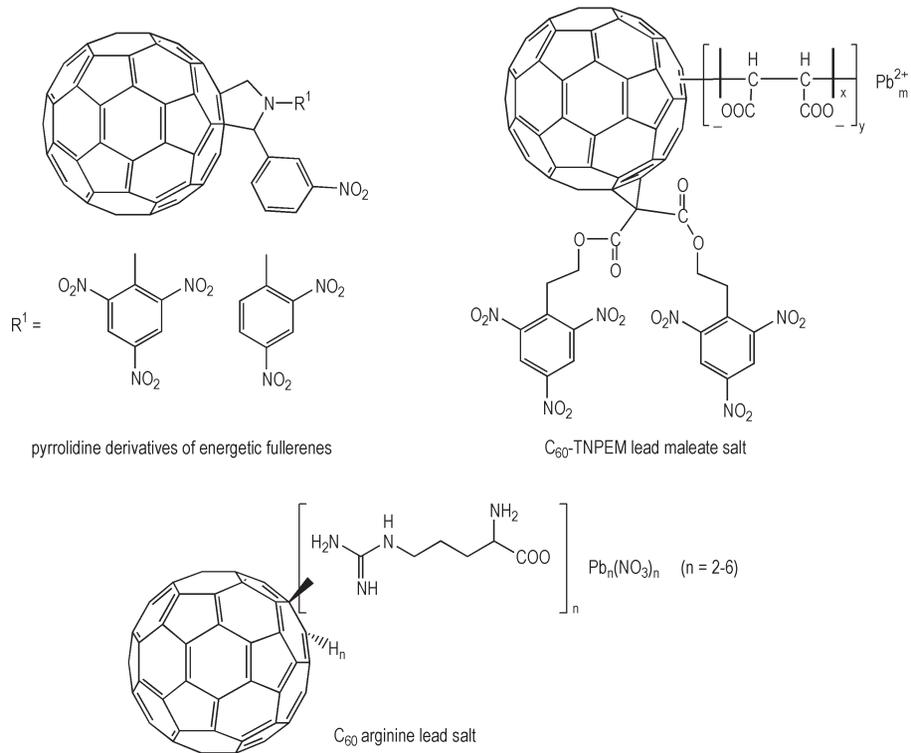
图 12 部分含能富勒烯衍生物^[103-107]Fig.12 Some energetic fullerene derivatives^[103-107]

表 4 不同燃速催化剂对双基推进剂燃烧性能的影响

Table 4 Effect of different burning rate catalyst on combustion performance of double base propellant

catalyst	catalytic effect of combustion	platform area	pressure index of platform area	Ref.
PbTMT	The burning rate increases obviously at 6 MPa, and the pressure exponent decreases at 10-14 MPa.	none		[34]
DNAS-Pb	Super-rate burning under 6 MPa, and the pressure exponent decreases significantly	6-10 MPa	0.13	[68]
4-hydroxy-3,5-dinitropyridine lead salt	Super-rate burning under 8 MPa, and the pressure exponent decreases significantly	none		[76]
PDNI	The burning rate increases obviously at 10 MPa, and the pressure exponent decreases at 18-22 MPa.	12-18 MPa	0.15	[45]
PDNAP	Super-rate burning at 2-6 MPa, increase the burning rate and decrease the pressure exponent	6-10 MPa	0.24	[51]
NP/NC/CB	The burning rate increases obviously at 8 MPa, and the pressure exponent decreases at 10-16 MPa.	10-16 MPa	0.165	[73]
NP/ β -Cu/CB	The burning rate increases obviously at 6 MPa, and the pressure exponent decreases at 10-16 MPa.	10-16 MPa	0.221	[73]
None	-	none		[73]
Cu(NTO) ₂	Super-rate burning at 7-13 MPa, increase the burning rate and decrease the pressure exponent	none		[78]
PbNI	Super-rate burning at 10-13 MPa, increase the burning rate and decrease the pressure exponent	none		[78]
Cu(NTO) ₂ /PbNI	The burning rate increases obviously at 7 MPa, and the pressure exponent decreases at 7-13 MPa.	7-10 MPa	0.27	[78]
Cu(NTO) ₂ /PbNI/CB	The burning rate increases obviously at 7 MPa, and the pressure exponent decreases at 7-13 MPa.	7-10 MPa	0.18	[78]

出张力能和结合能。其主要作用是富集催化剂,阻滞反应中新生态的金属凝聚,具有较强的吸附作用和助催化能力,可以使推进剂产生平台燃烧现象或麦撒效应,能够明显减小推进剂的压强指数,并且大幅提升推进剂在较低压力下的燃速。如果能将一些含能基团和对固体推进剂燃烧催化有效的金属盐引入到富勒烯球上,形成多硝基或多叠氮基富勒烯羧酸金属盐,将可能兼具富勒烯和金属配合物的燃烧催化效果,同时还会提高推进剂组分的能量,为低特征信号固体推进剂提供一种综合性能优良的新型含能燃速催化剂。

5 总结与展望

综上所述,目前对固体推进剂燃速催化剂的研究主要包括四方面:一是设计制备新型多功能燃速催化剂并表征其结构和稳定性;二是评估新型燃速催化剂与推进剂组分的相容性和安定性;三是分析燃速催化剂对推进剂主要组分的催化热分解动力学及机理;四是探讨催化条件下固体推进剂的燃速压力指数、火焰结构与燃烧波温度的变化规律。但燃速催化剂具有选择性,即某一种催化剂只对某一个(或者某一类)推进剂有较好的催化作用,同一种催化剂在不同的燃烧体系中表现出不同的催化效果。同时,催化剂的种类和结构是影响其催化作用的主要因素(表4)。

从未来对武器性能要求出发,在开发固体推进剂用新型含能有机燃速催化剂材料时应考虑四个层次的研究方向:绿色环保化、高能低感化、纳米化和多功能复合化。

(1) 绿色环保化:含重金属的燃速催化剂会对环境造成不利影响,发展绿色环保的燃速催化剂已成为必然趋势,如采用毒性低、烟雾少且生态安全的含铋化合物替代含重金属催化剂。生物基碳材料催化剂、双金属基复合高效催化剂也是未来绿色燃速催化剂的发展方向。

(2) 高能低感化:赋予燃速催化剂一定的能量特性可减少对推进剂的能量损失,高能低感化已成为燃速催化剂发展的重要方向。但如何实现含能催化剂高能与低感的统一是其要解决的关键问题。

(3) 纳米化:纳米化一直是有效提升含能燃速催化剂催化活性的有效途径,它具有粒度小、比表面积大、分散性好、催化活性高等优点,纳米化燃速催化剂可在减少催化剂用量的前提下大幅改善其催化活性。近年来,纳米双金属有机化合物催化、纳米碳材料负载

催化、单金属原子催化等纳米化高效催化技术已被人们所重视,并逐步进行应用。

(4) 多功能复合化:随着含能材料构成越来越复杂和新型单质高能材料的不断出现,传统具备单一催化功能的燃速催化剂已不能完全满足应用需求,有机/无机复合催化、多金属协同催化以及催化燃烧的同时具备键合、降粘、改善工艺等功能的燃速催化剂多功能化技术是未来重要发展方向。

参考文献:

- [1] 赵凤起, 仪建华, 安亭, 等. 固体推进剂燃烧催化剂[M]. 北京: 国防工业出版社, 2016: 16-39.
ZHAO Feng-qi, YI Jian-hua, AN Ting, et al. Solid propellant combustion catalyst [M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2016: 16-39.
- [2] 王雅乐, 卫芝贤, 康丽. 固体推进剂用燃烧催化剂的研究进展[J]. 含能材料, 2015, 23(1): 89-98.
WANG Ya-le, WEI Zhi-xian, KANG Li. Progress on combustion catalysts of solid propellant [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2015, 23(1): 89-98.
- [3] ZHANG M, ZHAO F Q, LI H, et al. Morphology dependent catalytic activity of Fe₂O₃ and its graphene-based nanocomposites on the thermal decomposition of AP [J]. *Fire Phys Chem*, 2021, 1: 46-53.
- [4] VAKA P R, RATHI N, RAMAKRISHNA P A. Experimental investigation of erosion rate of insulation materials using hybrid rockets [J]. *Fire Phys Chem*, 2021, 1: 222-230.
- [5] ZHANG J H, SHREEVE J M. 3D Nitrogen-rich metal-organic frameworks: Opportunities for safer energetics [J]. *Dalton Transactions*, 2016, 45: 2363-2368.
- [6] QIN Z, YI J H, PANG W Q, et al. Effect of spherical Al-Mg-Zr on the combustion characteristics of composite propellants [J]. *Fire Phys Chem*, 2022, 2: 14-19.
- [7] DALINGER I L, SHKINEVA T K, VATSADZE I A, et al. Novel energetic CNO oxidizer: Pernitro-substituted pyrazolyl-furazan framework [J]. *Fire Phys Chem*, 2021, 1: 83-89.
- [8] ZHANG J C, SU H, DONG Y L, et al. Synthesis of denser energetic metal-organic frameworks via a tandem anion-ligand exchange strategy [J]. *Inorganic Chemistry*, 2017, 56: 10281-10289.
- [9] HISKEY M, GOLDMAN N, STINE J. High-nitrogen energetic materials derived from azotetrazolate [J]. *Journal of Energetic Materials*, 1998, 16(2): 119-127.
- [10] THOMAS M K, CARIES M S. Bistetrazoles: Nitrogen-rich, high-performing, insensitive energetic compounds [J]. *Chemistry of materials*, 2008, 20: 3629-3637.
- [11] LEE K Y, CHAPMAN L B, COBURA M D. 3-Nitro-1, 2, 4-triazol-5-one, a less sensitive explosive [J]. *Journal of Energetic Materials*, 1987, 5(1): 27-33.
- [12] 李上文, 王江宁, 付霞云, 等. 某些 NTO 盐作为含能燃烧催化剂的探索 [J]. 含能材料, 1993, 1(3): 22-27.
LI Shang-wen, WANG Jiang-ning, FU Xia-yun, et al. The Research on some NTO salts used for Energetic combustion catalyst [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 1993, 1(3): 22-27.

- [13] 关大林, 李上文, 阴翠梅, 等. 某些 NTO 盐的热分解特性及在固体推进剂中催化特性的相关性研究[J]. 推进技术, 1999, 20(3): 91-94.
GUAN Da-lin, LI Shang-wen, YIN Cui-mei, et al. Relativity study on pyrolytic characteristics and catalytic activities of some NTO salts in solid propellant[J]. *Journal of Propulsion Technology*, 1999, 20(3): 91-94.
- [14] 张同来, 吕春华, 张建国, 等. $\{[\text{Cd}(\text{NTO})_2(\text{CHZ})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]_n\}$ 的合成、分子结构和热分解机理[J]. 无机化学学报, 2002, 18(2): 138-142.
ZHANG Tong-lai, LU Chun-hua, ZHANG Jian-guo, et al. Preparation, crystal structure and thermal decomposition mechanisms of $\{[\text{Cd}(\text{NTO})_2(\text{CHZ})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n\}$ [J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2002, 18(2): 138-142.
- [15] 张同来, 胡荣祖, 李福平, 等. $[\text{Pb}(\text{NTO})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ 的制备、分子结构和热分解机理的研究[J]. 化学学报, 1994, 6(52): 545-550.
ZHANG Tong-lai, HU Rong-zu, LI Fu-ping, et al. Preparation, molecular structure and thermal decomposition mechanism of $[\text{Pb}(\text{NTO})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ [J]. *Acta Chimica Sinica*, 1994, 6(52): 545-550.
- [16] 张同来, 胡荣祖, 李福平, 等. 3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮(NTO)根锰(II)盐的制备和晶体结构[J]. 含能材料, 1993, 1(1): 37-42.
ZHANG Tong-lai, HU Rong-zu, LI Fu-ping, et al. Preparation, crystal structure of 3-nitro-1,2,4-triazol-5-one(NTO) Mn(II) salts[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 1993, 1(1): 37-42.
- [17] 张同来, 胡荣祖, 李福平, 等. $[\text{Cu}(\text{NTO})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的制备、分子结构和热分解机理的研究[J]. 科学通报, 1998, 43(6): 523-525.
ZHANG Tong-lai, HU Rong-zu, LI Fu-ping, et al. Preparation, molecular structure and thermal decomposition mechanism of $[\text{Cu}(\text{NTO})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [J]. *Chinese Science Bulletin*, 1998, 43(6): 523-525.
- [18] 宋纪蓉, 马海霞, 黄洁, 等. NTO 镉(II)配合物的合成、研究及量子化学研究[J]. 中国科学, 2003, 33(2): 141-149.
SONG Ji-rong, MA Hai-xia, HUANG Jie, et al. Synthesis, research and quantum chemistry of NTO-Cd(II) complex[J]. *Science in China*, 2003, 33(2): 141-149.
- [19] 宋纪蓉, 陈兆旭, 肖鹤鸣, 等. $[\text{Li}(\text{NTO})(\text{H}_2\text{O})_2]$ 的制备、晶体结构和量子化学研究[J]. 科学通报, 1998, 43(15): 1624-1628.
SONG Ji-rong, CHEN Zhao-peng, XIAO He-ming, et al. Preparation, molecular structure and quantum chemistry of $[\text{Li}(\text{NTO})(\text{H}_2\text{O})_2]$ [J]. *Chinese Science Bulletin*, 1998, 43(15): 1624-1628.
- [20] 宋纪蓉, 胡荣祖, 李福平, 等. $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NTO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的制备、分子结构和热分解机理的研究[J]. 科学通报, 1996, 41(21): 1953-1956.
SONG Ji-rong, HU Rong-zu, LI Fu-ping, et al. Preparation, molecular structure and thermal decomposition mechanism of $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NTO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [J]. *Chinese Science Bulletin*, 1996, 41(21): 1953-1956.
- [21] 宋纪蓉, 胡荣祖, 李福平, 等. $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NTO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的制备、分子结构和热分解机理的研究[J]. 西北大学学报(自然科学版), 1997, 27(1): 29-33.
SONG Ji-rong, HU Rong-zu, LI Fu-ping, et al. Preparation, molecular structure and thermal decomposition mechanism of $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NTO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [J]. *Journal of Northwest University(Natural Science Edition)*, 1997, 27(1): 29-33.
- [22] 陈兆旭, 肖鹤鸣, 宋纪蓉, 等. 3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮的铜配合物的量子化学研究[J]. 无机化学学报, 1998, 14(1): 92-95.
CHEN Zhao-xu, XIAO He-ming, SONG Ji-rong, et al. Quantum chemistry of 3-nitro-1,2,4-triazol-5-one(NTO) copper complexes[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 1998, 14(1): 92-95.
- [23] 陈兆旭, 肖鹤鸣, 宋纪蓉, 等. 3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮的锰、钴和镍配合物的分子轨道研究[J]. 分子科学学报, 1997, 13(11): 31-36.
CHEN Zhao-xu, XIAO He-ming, SONG Ji-rong, et al. Molecular orbital studies on the complexes of Mn, Co and Ni with NTO(3-Nitro-1,2,4-triazole-5-one)[J]. *Journal of Molecular Science*, 1997, 13(11): 31-36.
- [24] 关大林, 钟雷, 陈深坤, 等. 含能无铅燃烧催化剂 $\text{Ba}(\text{NTO}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 性能研究[J]. 固体火箭技术, 1999, 22(2): 45-47.
GUAN Da-lin, ZHONG Lei, CHENG Shen-kun, et al. Investigation on the property of an energetic leadless combustion catalyst $\text{Ba}(\text{NTO}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 1999, 22(2): 45-47.
- [25] SINGH U, FCLIX S P. Studies on energetic compounds 25. An overview of preparation, thermolysis and applications of the salts of 5-nitro-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-one(NTO)[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2002, 90: 1-17.
- [26] SINGH U, FCLIX S P. Studies of energetic compounds part 29: Effect of NTO₂ and its salts on the combustion and condensed phase thermolysis of composite solid propellants, HTPB-AP[J]. *Combustion and Flame*, 2003, 132: 422-432.
- [27] 樊学忠, 李吉祯, 张腊莹, 等. NTO 铅铜衍生物对 AP-CMDB 推进剂燃烧性能和热分解的影响[J]. 含能材料, 2007, 15(4): 316-319.
FAN Xue-zhong, LI Ji-zhen, ZHANU La-ying, et al. Influence of lead(II) and copper(II) salts of NTO on the combustion characteristics and thermal decomposition of AP-CMDB propellant[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2007, 15(4): 316-319.
- [28] YI Jian-hua, ZHAO Feng-qi, HONG Wei-liang, et al. Effects of Bi-NTO complex on thermal behaviors, nonisothermal reaction kinetics and burning rates of NO/TEODN/NC propellant[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 176(1/2/3): 257-261.
- [29] 黄新萍, 常佩, 王伯周, 等. 含能燃烧催化剂 NTO 铅正盐的合成与性能[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2013, 11(5): 56-73.
HUANG Xin-ping, CHANG Pei, WANG Bo-zhou, et al. Synthesis and properties of energetic combustion catalyst lead normal salt of NTO[J]. *Chemical Propellants and Polymeric Materials*, 2013, 11(5): 56-73.
- [30] KLAPÖTKE T M, RIENACKER C M. Drop hammer test investigations on some inorganic and organic azides[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2001, 26(1): 43-47.
- [31] 贝茨译. 起爆药系统中四唑类的潜力[J]. 火工品, 1988, 1: 6-9.
BATES. Potential of tetrazoles in initiating explosive systems[J]. *Initiators and Pyrotechnics*, 1988, 1: 6-9.
- [32] LU Y C, WIERENGA P H. Advanced propellant/additive development for fire suppressing gas generators. Proceedings of Halon Options Technical Working Conference [C]. 2000,

- 361-370.
- [33] 邓敏智, 杜恒, 赵凤起, 等. 四唑类盐的制备及其在固体推进剂中的应用初探[J]. 固体火箭技术, 2003, 26(3): 53-54.
DENU Min-zhi, DU Heng, ZHAO Feng-qi, et al. Study on the synthesis of tetrazoles salts and their application in solid propellant[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2003, 26(3): 53-54.
- [34] 赵凤起, 陈沛, 李上文, 等. 四唑类化合物的金属盐作为微烟推进剂燃烧催化剂的研究[J]. 兵工学报, 2004, 25(1): 30-33.
ZHAO Feng-qi, CHEN Pei, LI Shang-wen, et al. Catalysis of metallic salts of tetrazoles on combustion of RDX-CMDB propellant[J]. *Acta Armamentarii*, 2004, 25(1): 30-33.
- [35] FRIEDRICH M, GALVEZ-RUIZ J C, KLAPÖTKE T M, et al. BTA copper complexes [J]. *Inorganic Chemistry*, 2005, 44(22): 8044-8052.
- [36] KARAGHIOSOFF K, KLAPÖTKE T M, SATHIATE C M. Energetic silver salts with 5-Aminotetrazole ligands [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2009, 15(5): 1164-1176.
- [37] KLAPÖTKE T M, SATHIATE C M, WELCH J M. Alkaline earth metal salts of 5-nitro-2H-tetrazole: Prospective candidates for environmentally friendly energetic applications [J]. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2009, 2009(6): 769-776.
- [38] KLAPÖTKE T M, SATHIATE C M, RASP M. Alkali and transition metal (Ag, Cu) salts of bridged 5-nitrotetrazole derivatives for energetic applications [J]. *Dalton Transactions*, 2009, (10), 1825-1834.
- [39] HARTDEGEN V, KLAPÖTKE T M, SPROLL S M, et al. Tetrazole-5-carboxylic acid based salts of earth alkali and transition metal cations [J]. *Inorganic Chemistry*, 2009, 48(19): 9549-9556.
- [40] 杨奇. 羧酸调控的三/四唑类过渡金属含能配合物的合成、结构及燃烧催化性能研究[D]. 西安: 西北大学, 2009.
YANG Qi. Synthesis, structure and catalytic properties of carboxylic acid-regulated triazole/tetrazole transition metal energetic complexes [D]. Xi'an: Northwest University, China, 2019.
- [41] TANG Z, ZHANG G T, ZHANG T L, et al. Crystal structure, thermal properties, sensitivity test and catalytic activity of energetic compound $[Cu(tza)_2]_n$ [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2011, 32: 1870-1875.
- [42] YANG Q, WEI Q, CHEN S P, et al. Solid state synthesis, thermodynamics and catalytic combustion effect of a high energy nickel (II) coordination compound [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2013, 99: 66-70.
- [43] GAO W, LIU X, SU Z, et al. High-energy-density materials with remarkable thermostability and insensitivity: Synthesis, structures and physicochemical properties of Pb (II) compounds with 3-(tetrazol-5-yl) triazole [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(30): 11958-11965.
- [44] 李娜, 赵凤起, 高红旭, 等. 4-氨基-1,2,4-三唑高氯酸铜配合物 $Cu(AT)4H_2O(ClO_4)_2$ 的合成、表征及其燃烧催化作用[J]. 固体火箭技术, 2014, 37(1): 73-76.
LI Na, ZHAO Feng-qi, GAO Hong-xu, et al. Synthesis, characterization and combustion catalytic action of 4-amino-1,2,4-triazole copper perchlorate [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2014, 37(1): 73-76.
- [45] CHEN D, HUANG S, ZHANG Q, et al. Two nitrogen-rich Ni (II) coordination compounds based on 5,5-azotetrazole: Synthesis, characterization and effect on thermal decomposition for RDX, HMX and AP [J]. *RSC Advances*, 2015, 5(41): 32872-32879.
- [46] LI K, WEI Z X, SONG J F, et al. Two new energetic coordination compounds based on tetrazole-1-acetic acid: Syntheses, crystal structures and their synergistic catalytic effect for thermal decomposition of ammonium perchlorate [J]. *RSC Advances*, 2016, 6(40): 33332-33338.
- [47] QU Y Y, WEI Z X, LI K, et al. Synergistic catalytic effect of a series of energetic coordination compounds based on tetrazole-1-acetic acid on thermal decomposition of HMX [J]. *Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie*, 2017, 643(12): 742-748.
- [48] YANG Q, YANG G L, ZHANG W D. Superior thermostability, good detonation property, insensitivity and effect on the thermal decomposition of ammonium perchlorate of a new solvent-free 3D energetic Pb (II)-MOF [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2017, 23(38): 9149-9155.
- [49] TAN B J, REN J T, DUAN B H, et al. Facile synthesis and superior properties of a nitrogen-rich energetic Zn-MOF with a 2D azide-bridged bilayer structure [J]. *Dalton Transactions*, 2022, 51, 7804-7810.
- [50] WANG Y, ZHANG J C, SU H, et al. A simple method for the prediction of the detonation performances of metal-containing explosives [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2014, 118: 4575-4581.
- [51] 郑晓东, 崔荣, 李洪丽, 等. 2,4-DNI的合成及性能[J]. 火炸药学报, 2006, 29(6): 23-26.
ZHENU Xiao-dong, CUI Rong, LI Hong-li, et al. Synthesis and properties of 2,4-dinitroimidazole lead salt [J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2006, 29(6): 23-26.
- [52] 汪营磊, 赵凤起, 姬月萍, 等. 4-氨基-3,5-二硝基吡唑铅盐合成与应用[C]//中国宇航学会固体火箭推进剂第二十九届学术年会论文集. 北京: 中国宇航学会, 2012: 587-590.
WANG Ying-lei, ZHAO Feng-qi, JI Yue-ping, et al. Synthesis, property and application of 4-amino-3,5-dinitropyrazole lead salt [C]. Proceeding of the 29th Annual conference of Chinese Society of Astronautics on Solid Rocket Propellants, Beijing: Chinese society of astronautics, 2012: 587-590.
- [53] 钟野, 李英, 吴瑞强. 含能配合物 $[Cu(MIM)_2(AM)_2](DCA)_2$ 的合成、结构及对 AP 热分解的催化[J]. 含能材料, 2021, 29(6): 501-508.
ZHONG Ye, LI Ying, WU Rui-qiang. Synthesis, structure of a new energetic complex $[Cu(MIM)_2(AM)_2](DCA)_2$ and its catalysis on AP decomposition [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2021, 29(6): 501-508.
- [54] SHEREMETEV A B, ALEKSANDROVA N S, MANTSEVA E V, et al. Synthesis of chlorofurazans from nitrofurazans [J]. *Mendelev Communication*, 2000, 10(2): 67-69.
- [55] STONER C E, RHEINGOLD A L, BRILL T B. Thermal decomposition of energetic materials. 48. structures and decomposition mechanisms of copper (II) complexes of furazans (1,2,5-oxadiazoles) [J]. *Inorganic Chemistry*, 1991, 30(3): 360-364.
- [56] 常帅. 四唑基呋喃类含能配位聚合物的合成、结构及其理化性质研究[D]. 西安: 西北大学, 2019.
CHANG Shuai. Synthesis, structures and physicochemical properties of energetic coordination polymers based on tetrazolylfuran [D]. Xi'an: Northwest University, China, 2019.

- [57] LI Y J, LI J Z, TANG Q F, et al. Catalytic decomposition effect and mechanism of energetic complex Cu(NH₃)₄(AFT)₂ towards fine AP[J]. *Catalysis Letters*, 2021, <https://doi.org/10.1007/s10562-021-03857-5>.
- [58] LIU Q, YANG B, YANG J, et al. Energetic calcium(II) complexes of 3, 6-bis(1H-1, 2, 3, 4-tetrazol-5-yl-amino) 1, 2, 4, 5-tetrazine: Synthesis, crystal structure, and thermal properties[J]. *Journal of Coordination Chemistry*, 2017, 70(13): 2249–2260.
- [59] WU S, LI M, YANG Z Y, et al. Synthesis and characterization of a new energetic metal-organic framework for use in potential propellant compositions[J]. *Green Chemistry*, 2020, 22: 5050–5058.
- [60] WU S, LIN G W, YANG Z Y, et al. Crystal structures, thermodynamics and accelerating thermal decomposition of RDX: two new energetic coordination polymers based on a Y-shaped ligand of tris(5-aminotetrazole) triazine[J]. *New Journal of Chemistry*, 2019, 43: 14336–14342.
- [61] 赵凤起, 陈沛, 罗阳, 等. 含能羟基吡啶铅铜盐用作RDX-CMDB推进剂的燃烧催化剂[J]. 火炸药学报, 2003, 26(3): 1–4.
ZHAO Feng-qi, CHEN Pei, LUO Yang, et al. Energetic lead or copper salts of hydroxypyridines as combustion catalysts of RDX-CMDB propellant[J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2003, 26(3): 1–4.
- [62] LIU J J, LIU Z L, CHENG J. Synthesis, crystal structure and properties of a novel tetra-nuclear Cu complex of ANPyO[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2012, 19: 198–203.
- [63] 刘进剑, 刘祖亮, 成健. 2, 6-二氨基-3, 5-二硝基吡啶-1-氧化物 Ni(II) 和 Cu(II) 含能配合物的燃烧催化性能[J]. 火炸药学报, 2015, 38(5): 64–68.
LIU Jin-jian, LIU Zu-liang, CHEN Jian. Combustion catalytic performance of energetic Ni(II) and Cu(II) complexes of 2, 6-Diamino-3, 5-dinitropyridine-1-oxide[J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2015, 38(5): 64–68.
- [64] 刘进剑, 刘祖亮, 成健. 2, 6-二氨基-3, 5-二硝基吡啶-1-氧化物 Fe(III) 和 Co(III) 含能配合物的燃烧催化性能[J]. 含能材料, 2016, 24(2): 161–165.
LIU Jin-jian, LIU Zu-liang, CHEN Jian. Combustion catalytic performance of energetic Fe(III) and complexes derived from 2, 6-diamino-3, 5-dinitro-pyridine-1-oxide[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2016, 24(2): 161–165.
- [65] NAIR J K, TALAWAR M B, MUKIANDAN T. Transition metal salts of 2, 4, 6-trinitroanilino benzoic-potential energetic ballistic modifiers or propellants[J]. *Journal of Energetic Materials*, 2001, 19(2–3): 155–162.
- [66] PUNDLIK S M, PALAIAH R S, NAIR J K, et al. Influence of metal salts of 4-(2, 4, 6-trinitroanilino) benzoic acid on the burning rate of double base propellants[J]. *Journal of Energetic Materials*, 2001, 19(4): 339–347.
- [67] LULKAMI P B, REDDY T S, NAIR J K, et al. Synthesis, characterization, thermolysis and performance evaluation studies on alkali metal salts of TABA and NTO[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2005, 119: 53–61.
- [68] 宋秀铎, 赵凤起, 王江宁, 等. 5-(2, 4-二硝基苯胺基)-水杨酸铅的合成及其对双基推进剂的催化作用[J]. 含能材料, 2007, 15(4): 310–312.
SONG Xiu-duo, ZHAO Feng-qi, WANG Jiang-ning, et al. Synthesis of lead 5-(2, 4-dinitroanilino)-salicylate and its effect on combustion of double-base propellant[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2007, 15(4): 310–312.
- [69] WANG Y L, ZHAO F Q, YI J H. Synthesis and thermal behaviors of 1, 8-dihydroxy-4, 5-dinitroanthraquinone nickel salt[J]. *Materials Science and Engineering*, 2017, 269: 12058.
- [70] SU H, DONG Y, DU Y, ZHANG P, et al. New application of hydroxyl groups: Ligands for high density metal organic frameworks[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2017, 42(11): 1296–1302.
- [71] 李上文. 炭黑对硝酸胺推进剂燃烧性能的影响[J]. 日本工业火药, 1986, 3: 144–149.
LI Shang-wen. Effect of carbon black on combustion performance of ammonium nitrate propellants[J]. *Japanese Industrial Explosive*, 1986, 3: 144–149.
- [72] 李上文, 赵凤起, 刘所恩, 等. 惰性与含能催化剂对 Al-RDX-CMDB 推进剂燃烧性能的影响[J]. 含能材料, 1997, 5(2): 49–54.
LI Shang-wen, ZHAO Feng-qi, LIU Suo-en, et al. Effect of nonenergetical and energetical catalysts on the combustion behavior of Al-RDX-CMDB propellants[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 1997, 5(2): 49–54.
- [73] 刘所恩, 杜宝玉, 张建, 等. 新型含能催化剂在低特征信号推进剂中的应用研究[J]. 含能材料, 2001, 9(3): 130–132.
LIU Suo-en, DU Bao-yu, ZHANG Jian, et al. Applied studies of new energetic catalysts in the screw extruded energetic propellant with low signature[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2001, 9(3): 130–132.
- [74] 陈沛, 赵凤起, 罗阳, 等. 2-羟基和 4-羟基-3, 5-二硝基吡啶铅盐的热行为、分解机理、非等温分解反应动力学及其在推进剂中的应用[J]. 化学学报, 2004, 62(13): 1197–1204.
CHEN Pei, ZHAO Feng-qi, LUO Yang, et al. Thermal behavior, decomposition mechanism and non-isothermal decomposition reaction kinetics of lead salts of 2-hydroxy-3, 5-dinitropyridine and 4-hydroxy-3, 5-dinitropyridine and their application in propellant[J]. *Acta Chemical Sinica*, 2004, 62(13): 1197–1204.
- [75] 李上文, 孟燮铨, 张蕊娥, 等. 螺压硝酸胺无烟改性双基推进剂燃烧性能调节和控制规律[J]. 推进技术, 1995, 16(3): 63–69.
LI Shang-wen, MENG Xie-quan, ZHANG Xin-e, et al. A research on combustion properties adjustment and control for smokeless nitramine propellants[J]. *Journal of Propulsion Technology*, 1995, 16(3): 63–69.
- [76] 赵凤起, 高红旭, 胡荣祖, 等. 4-羟基-3, 5-二硝基吡啶铅盐在固体推进剂燃烧中的催化作用[J]. 含能材料, 2006, 14(2): 86–88.
ZHAO Feng-qi, GAO Xu-hong, HU Rong-zu, et al. Combustion energy determination of lead salt of 4-hydroxy-3, 5-dinitropyridine and its catalysis for RDX-CMDB propellant combustion[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2006, 14(2): 86–88.
- [77] 赵凤起, 高红旭, 罗阳. 含能复合催化剂对微烟推进剂燃烧性能的影响[J]. 火炸药学报, 2007, 30(2): 1–5.
ZHAO Feng-qi, GAO Hong-xu, LUO Yang, et al. Effect of novel energetic composite catalysts on combustion properties of minimum smoke propellant[J]. *Chinese Journal of Explo-*

- sives and Propellants*, 2007, 30(2): 1-5.
- [78] 邵重斌, 李吉祯, 吴淑新, 等. 高效含能燃烧催化剂对双基推进剂燃烧性能的影响[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2011, 9(4): 67-70.
SHAO Chong-bin, LI Ji-zhen, WU Shu-xin, et al. Influence of high efficient energetic combustion catalyst on combustion performance of double-based propellant[J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2011, 9(4): 67-70.
- [79] ZHANG Y L, ZHANG S, CHEN S P, et al. A solvent-free dense energetic metal-organic framework(EMOF): To improve stability and energetic performance via in situ microcalorimetry[J]. *Chemical Communication*, 2017, 53, 3034-3037.
- [80] 杨增武, 郭效德, 刘宏英, 等. 亚微米含能硝基配合物 $K_2Pb[Co(NO_2)_6]$ 的制备及其性能研究[J]. 固体火箭技术, 2014, 37(1): 77-80.
YANG Zeng-wu, GUO Xiao-de, LIU Hong-ying, et al. Preparation and properties of submicron energetic nitro complex $K_2Pb[Co(NO_2)_6]$ [J]. *Solid Rocket Technology*, 2014, 37(1): 77-80.
- [81] 夏亮, 郭效德, 梁力, 等. 含能燃烧催化剂 $K_2Pb[Cu(NO_2)_6]$ 对 RDX-CMDB 推进剂性能的影响[J]. 固体火箭技术, 2020, 43(4): 489-496.
XIA Liang, GUO Xiao-de, LIANG Li, et al. Effect of energetic combustion catalyst $K_2Pb[Cu(NO_2)_6]$ on performance of RDX-MDB propellant[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2020, 43(4): 489-496.
- [82] DILSIZ N, UNVER A. Characterization, studies on aging properties of acetyl ferrocene containing HTPB-based elastomers[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, 101(4): 2538-2545.
- [83] ZHAO H Y, CUO L, CHEN S F, et al. Synthesis, complexation of 1, 2, 3-(NH)-triazolyferrocene derivatives and their catalytic effect on thermal decomposition of ammonium perchlorate[J]. *RSC Advance*, 2013, 3: 19929-19933.
- [84] 高勇, 柯成锋, 李恒东, 等. 二茂铁氮杂环衍生物的合成及对高氯酸铵热分解的催化作用[J]. 含能材料, 2011, 19(1): 19-22.
GAO Yong, KE Chen-feng, LI Heng-dong, et al. Synthesis of ferrocenyl dihydropyrazole derivatives and their catalysis on thermal decomposition of AP[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2011, 19(1): 19-22.
- [85] 廖文向, 豆雅洁, 王静, 等. 双核茂铁四氮唑的合成及对高氯酸铵热分解的催化作用[J]. 高等学校化学学报, 2012, 33: 2244-2248.
LIAO Wen-xiang, DOU Ya-jie, WANG Jing, et al. Synthesis of 2, 2-diferrocenylpropane-based tetrazole and its catalysis performance for thermal decomposition of ammonium perchlorate[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2012, 33: 2244-2248.
- [86] ZHANG N, ZHANG G F, ZHEN J, et al. Ionic ferrocenyl coordination compounds derived from imidazole and 1, 2, 4-triazole ligands and their catalytic effects during combustion[J]. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 2018, 644: 337-345.
- [87] 姜丽萍. 1, 2, 4-三氮唑类含能离子型二茂铁衍生物的合成及其燃烧过程中的催化作用[D]. 西安: 陕西师范大学, 2019.
JIANG Li-ping. Synthesis and catalytic activity of 1, 2, 4-triazoles energetic ionic ferrocene derivatives during combustion [D]. Xi'an: Shaanxi Normal University, China, 2019.
- [88] 侯晓婷, 张明, 张福勇. 双基系推进剂用绿色燃烧催化剂研究进展[J]. 火炸药学报, 2021, 44(3): 271-283.
HOU Xiao-ting, ZHANG Ming, ZHANG Fu-yong, et al. Research progress of green combustion catalysts for DB/CMDB propellants[J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2021, 44(3): 271-283.
- [89] YAN Q L, GOZIN M, ZHAO F Q, et al. Highly energetic compositions based on functionalized carbon nanomaterials [J]. *Nanoscale*, 2016, 8(9): 4799-4851.
- [90] YAN Q L, COHEN A, PEIRUTIK N, et al. Highly insensitive and thermostable energetic coordination nanomaterials based on functionalized graphene oxides [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4: 9941-9948.
- [91] LI Y, ALAIN-RIZZO V, GALMICHE L, et al. Functionalization of graphene oxide by tetrazine derivatives: A versatile approach toward covalent bridges between graphene sheets [J]. *Chemistry of Materials*, 2015, 27(12): 4298-4310.
- [92] MCCRARY P D, BEASLEY P A, ALANIZ S A, et al. Graphene and graphene oxide can "lubricate" ionic liquids based on specific surface interactions leading to improved low-temperature hypergolic performance [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2012, 51(39): 9784-9787.
- [93] YUAN S, LI Z Q, LUO Q P, et al. Preparation and thermal decomposition properties of nitrated graphene oxide (NGO)/RDX nano-energetic composites [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2020, 139: 1671-1679.
- [94] 张雪雪, 吕杰尧, 严启龙, 等. 石墨烯基联四唑含能配位聚合物的制备、表征及催化活性 [J]. 含能材料, 2019, 27(9): 749-758.
ZHANG Xue-xue, LÜ Jie-yao, YAN Qi-long, et al. Graphene-templated energetic 5, 5'-bistetrazole coordination polymers and their catalytic effects on thermal decomposition of RDX and AP [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2019, 27(9): 749-758.
- [95] 王帅中, 王健, 严启龙, 等. 氧化石墨烯基含能配位聚合物对四组元复合推进剂热分解及燃烧催化作用 [J]. 火炸药学报, 2021, 44(3): 308-315.
WANG Shuai-zhong, WANG Jian, YAN Qi-long, et al. Catalytic effect of graphene oxide based energetic coordination polymers on thermal decomposition and combustion behavior of four-component composite propellant [J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2021, 44(3): 308-315.
- [96] YANG D S, MO W J, ZHANG S, et al. A graphene oxide functionalized energetic coordination polymer possesses good thermostability, heat release and combustion catalytic performance for ammonium perchlorate [J]. *Dalton Transactions*, 2020, 49: 1582-1590.
- [97] SHACKELFORD S A, BELLETIRE J L, BOATZ J A, et al. Pairing heterocyclic cations with *closo*-icosahedral borane and carborane anions. I. benchtop aqueous synthesis of binary triazolium and imidazolium salts with limited water solubility [J]. *Organic Letters*, 2009, 11(12): 2623-2626.
- [98] 杨栋, 李上文, 宋洪昌, 等. 双基平台推进剂铅铜碳催化燃速模型 [J]. 火炸药学报, 1994, 17(4): 26-32.
YANG Dong, LI Shang-weng, SONG Hong-chang, et al. Catalytic combustion model of PB-Cu-C double base platform propellant [J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 1994, 17(4): 26-32.
- [99] WANG Han, ZHAO Feng-qi, LI Shang-weng, et al. Function

- and action mechanism of carbon in solid propellant[J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2006, 29(4): 32-35.
- [100] HAN X, WANG T F, LIN Z K, et al. RDX/AP-CMDB propellants containing fullerenes and carbon black additives[J]. *Defence Science Journal*, 2009, 59(3): 284-293.
- [101] GAO F, LI S F. Approach to the catalytic mechanism of fullerene in propellants[J]. *Journal of Energetic Materials*, 2003, 21(1): 33-41.
- [102] 王晗, 赵凤起, 李上文, 等. 碳物质在固体推进剂中的功能及其作用机理[J]. *火炸药学报*, 2006, 29(4): 32-35.
WANG Han, ZHAO Feng-qi, LI Shang-wen, et al. The function and mechanism of carbon in solid propellant[J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2006, 29(4): 32-35.
- [103] WANG N X, LI J S, JI G J. Synthesis of Trinitrophenyl C₆₀ derivative[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1996, 21(6): 317-318.
- [104] HAMWI A, MARCHAND V. Oxidized fullerene derivatives containing hydroxyl, nitro and fluorine groups[J]. *Fullerene Science and Technology*, 1996, 4(5): 835-851.
- [105] JIN B, PENG R F, TAN B S, et al. Synthesis and characterization of nitro fulleropyrrolidine derivatives[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2009, (3): 287-292.
- [106] 邓能梅. 富勒烯 PAMMO 衣康酸及富勒烯三硝基苯乙酯马来酸铅/铜盐的合成及热性能研究[D]. 绵阳: 西南科技大学, 2015.
DENG Neng-mei. Synthesis, Characterization and thermal performance study of C₆₀-PAMMO itaconic acid and C₆₀-bis(2, 4, 6-trinitrophenethyl) malonate malefic acid lead/copper salts[D]. Mianyang: Southwest University of Science and Technology, China, 2015.
- [107] 叶少飞. 氨基富勒烯硝酸盐与二硝酸胺盐的制备、表征及热性能研究[D]. 绵阳: 西南科技大学, 2013.
YE Shao-fei. Synthesis, Characterization and thermal performance study of fullerene-amine nitrate/dinitramide salts[D]. Mianyang: Southwest University of Science and Technology, China, 2013.

Research Progress on Organic Energetic Burning Rate Catalysts for Solid Propellants

TAN Bo-jun, DUAN Bing-hui, REN Jia-tong, LU Xian-ming, MO Hong-chang, LIU Ning

(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: Energetic burning rate catalyst is a hot research direction in the field of solid propellant in recent years. The application research progress and development trend of energetic combustion-rate catalysts in solid propellants were reviewed from the following four categories: monometal-organic framework type, bimetal based multi-functional type, molecular supported type and other types. It was pointed out that the catalytic effect of mono-metal-organic frame type burning rate catalyst is relatively simple, and the catalytic effect is better when combined with other metal salts. Bimetal based multi-functional combustion rate catalysts have excellent catalytic performance and potential application prospects. Molecular supported burn rate catalysts are still in the preliminary exploration stage, and their preparation and application have become one of the development directions of burning rate catalysts. The application of other new energetic burning rate catalysts should be strengthened. Finally, the main research directions in the future were suggested as following: green and environmental protection, high energy and low sensitivity, and nano and multi-functional composite. Burning rate catalysts containing heavy metals will have adverse effects on the environment, and the development of green and environmental protection burning rate catalysts has become an inevitable trend. The energy loss of propellant can be reduced by giving certain energy characteristics to burning rate catalysts. High energy and low sensitivity have become an important direction of burning rate catalysts. Nanocrystallization of energetic burning rate catalysts is always an effective way to improve the catalytic activity of catalysts. Burning rate catalysts with multiple functions will be the development trend in the future.

Key words: solid propellant; energetic burning rate catalyst; research progress

CLC number: TJ763; O62

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2022033

Grant support: National Natural Science Foundation of China(No.22105156, 22175139)

(责编: 姜梅)