

基于有机阴离子的含能离子盐研究进展

黄海丰¹, 周智明^{1,2}

(1. 北京理工大学化工与环境学院, 北京 100081;

2. 北京理工大学爆炸科学与技术国家重点实验室, 北京 100081)

摘 要:从合成与性能方面概述了包括基于咪唑、吡唑、三唑、四唑、三嗪和四嗪类阴离子、硝基苯类阴离子和非芳香硝基有机阴离子的含能离子盐的研究进展。介绍了含能离子盐在推进剂及熔铸炸药用 TNT 替代物方面的研究进展。附参考文献 101 篇。

关键词:有机化学; 含能离子盐; 唑; 杂环化合物; 含能材料

中图分类号: TJ553; O62

文献标志码: A

文章编号: 1007-7812(2012)03-0010-01

Progress of Study on Organic Anion Based Energetic Salts

HUANG Hai-feng¹, ZHOU Zhi-ming^{1,2}

(1. School of Chemical Engineering and Environment, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China;

2. State Key Laboratory of Explosion Science and Technology, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: The progresses in the research of the energetic salts based on imidazolate, pyrazolate, triazololate, tetrazolate, triazine and tetrazine anions, nitrobenzene analogue anions and non-aromatic nitro-group-containing organic anions were reviewed from the aspects of synthesis and properties. The research progress of energetic salts in propellant and TNT replacement usable in melt-castable explosives was introduced, with 101 references.

Key words: organic chemistry; energetic salt; azole; heterocyclic compound; energetic material

引 言

开发具有更优的性能和更低的感度以及环境友好的高能量密度材料 (HEDM) 是近年来含能材料研究的热点^[1]。但是高能量和低感度通常是一对矛盾体, 有较好热稳定性和较低感度的炸药通常能量不高。现代高能量密度材料的研究主要集中在两个方面: 一是可用作熔铸炸药连续相的 TNT 替代物; 二是 RDX 或 HMX 替代物。

B 炸药广泛用于填装各种弹药和爆破器材。但 B 炸药的安全性能欠佳, 存在难以克服的渗油问题^[2]和装药底隙裂纹^[3-4]两个缺点。目前, 有望代替 TNT 用于熔铸炸药的熔点单质炸药有 2,4-二硝基苯甲醚 (DNAN)、1,3,3-三硝基氮杂环丁烷 (TNAZ)、二硝基咪唑基氧化咪唑 (DNTF)、4,4,4-三硝基丁酸-2',2',2'-三硝基乙酯 (TNETB) 和 1-

氨基-3-甲基-1,2,3-三唑硝酸盐 (AMTN)。但是, 存在(冲击)感度高(如 DNAN)、或水溶性好但吸湿性大的问题(如 AMTN), 或挥发性大, 而蒸汽压远高于 TNT 的问题。因此, 有必要寻找可用于熔铸炸药的新的 TNT 替代物。

近年来含能离子盐已取得了大量的研究成果^[5-11], 德国 Klapötke 小组和美国 Shreeve 小组走在含能离子盐研究的最前沿。含能离子盐的阴离子从最初的简单无机阴离子, 如硝酸根、高氯酸根、二硝酰胺负离子发展到以有机阴离子为主, 如 4-硝胺-1,2,4-三唑、5-硝基四唑、5,5'-偶氮四唑、5-二硝基甲基四唑、4-氨基-3-(5-四唑基)咪唑、3-氨基-6-硝胺四嗪、羰基及乙基桥连二(1,5-二氨基四唑)、5-二硝基胍基四唑盐、苦味酸根和三羟基三硝基苯负离子。本文着重介绍 6 种含能离子盐的合成及应用进展。

收稿日期: 2012-04-09; 修回日期: 2012-05-06

基金项目: 国家自然科学基金资助(21172020)

作者简介: 黄海丰(1982-), 男, 博士研究生, 从事含能材料研究。

1 基于有机阴离子的含能离子盐合成研究进展

1.1 基于咪唑和吡唑阴离子的含能离子盐

咪唑和吡唑是含有两个氮原子的五元杂环化合物,两个氮原子分别在环的 1,3-或 1,2-位,环上只带有两个 N 原子,从而使其生成焓低于三唑和四唑,但是三个环 C 原子上可以引入含能的硝基,大大提高了其爆轰性能,而且强吸电子性硝基的引入使其酸性大大增强,可用作含能离子盐的阴离子。

Gao 等报道了 2,4,5-三硝基咪唑含能离子盐^[12]。该化合物具有高的密度 ($\rho > 1.75 \text{ g/cm}^3$) 和热稳定性 ($T_d > 198^\circ\text{C}$),爆压 25.0~34.1 GPa,爆速 7835~8695 m/s。Tao 等报道了 1,5-二氨基-4-唑含能离子盐^[13],该化合物密度为 1.74 g/cm^3 ,分解温度为 181°C ,计算爆压和爆速分别为 29.99 GPa 和 8433 m/s,撞击感度大于 60 J,按照联合国危险品运输规章属于钝感炸药^[14]。Xue 和 Katritzky 等合成出 4,5-二硝基咪唑的含能离子盐,但没有报道其爆轰性能^[15-16]。

Zhang 等合成出硝基吡唑类含能离子盐^[17-18]。三硝基吡唑含能离子盐的密度为 $1.61 \sim 1.7 \text{ g/cm}^3$,爆速为 7586~8543 m/s,除氨基胍盐和 4-甲基-1,5-二氨基四唑盐外,其他三硝基吡唑盐的撞击感度均大于 40 J。用氨基替换三硝基吡唑的一个硝基可以平衡感度与爆轰性能之间的关系,为此,设计并合成了 4-氨基-3,5-二硝基吡唑含能离子盐,密度为 $1.54 \sim 1.84 \text{ g/cm}^3$,爆速为 7444~8751 m/s,撞击感度均大于 60 J,属于钝感含能材料,与三硝基吡唑盐相比其感度大幅度降低。

1.2 基于三唑阴离子的含能离子盐

三唑是含有 3 个氮原子的五元杂环化合物,3 个氮原子分别在环的 1,2,3-或 1,2,4-位。1,2,4-三唑和 1,2,3-三唑有很高的正生成焓,分别为 $+109 \text{ kJ/mol}$ 和 $+272 \text{ kJ/mol}$,后者的生成焓高于前者主要是由于 N-N 对生成焓的贡献大于 N-C 键的。Xue 等报道了 3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮 (NTO) 和 3,5-二硝基-1,2,4-三唑的含能离子盐^[19]。Katritzky 等报道了 1-丁基-3-甲基咪唑 3,5-二硝基-1,2,4-三唑这种含有刚性平面阴离子的新颖离子液体^[20]。在环上引入供电子基团会使化合物的 pKa 值减小,从而难发生烷基化或质子化。1-丁基-3-甲基咪唑 3,5-二硝基-1,2,4-三唑盐由相应的有机卤

盐与 3,5-二硝基-1,2,4-三唑钠反应制得。

3,5-二硝基-1,2,4-三唑-1,5-二氨基四唑含能离子盐^[13],密度为 1.68 g/cm^3 ,分解温度为 176°C ,爆压和爆速计算值分别为 28.05 GPa 和 8343 m/s,撞击感度为 28 J。Xue 等报道了一系列带取代基的三唑和四唑的 3,5-二硝基-1,2,4-三唑含能离子盐^[21]。

Huang 等报道了硝胺三唑含能离子盐^[22](包括 4-硝胺-1,2,4-三唑含能离子盐和 1-硝胺-1,2,3-三唑含能离子盐),通常只有环状和线性二级硝胺能够具有适当的感度(如 RDX 和 HMX),而一级硝胺常常因为相对较低的热稳定性限制其在含能材料方面的应用。R-NHNO₂ 通常是中等强度的酸,将 -NHNO₂ 部分转化为 -[NNO₂] 形成盐或两性离子盐可以极大地提高该类化合物的稳定性。例如,二硝酰胺 [HN(NO₂)₂] 是一个非常不稳定的化合物,但是二硝酰胺负离子常被用于制备可用作无毒氧化剂的盐^[23-24]。4-硝胺-1,2,4-三唑含能离子盐和 1-硝胺-1,2,3-三唑含能离子盐的分解温度为 $194 \sim 240^\circ\text{C}$ 和 $162 \sim 230^\circ\text{C}$,相对于它们的母体 4-硝胺-1,2,4-三唑 ($T_d = 180^\circ\text{C}$) 和 1-硝胺-1,2,3-三唑 ($T_d = 105^\circ\text{C}$),其热稳定性有很大改善。

双[3-(5-硝基亚胺-1,2,4-三唑)含能离子盐是一类感度较低的含能材料,且具有较高的爆速和较好的热稳定性,有非常好的应用前景^[6]。其阴离子的生成焓 ($+245.8 \text{ kJ/mol}$) 远高于 3-硝胺-1,2,4-三唑阴离子^[25] (-13.5 kJ/mol)。该类含能离子盐的密度为 $1.63 \sim 1.95 \text{ g/cm}^3$,高于 3-硝胺-1,2,4-三唑类似物^[26-27],属于密度较高的一类化合物。爆压和爆速分别为 24.3~36.0 GPa 和 8267~8868 m/s, TNT 和 TATB。其中,铵盐、羟胺盐和二氨基脒盐的爆轰性能相当于或优于 RDX,是 RDX 的潜在替代物。

4,5-二氰基-1,2,3-三唑含能离子盐是既不含氧也不带金属的高氮化合物,仅含 C, H, N 元素,可作为气体发生器以及为具有低火焰温度的含能材料,可以增加火药比冲值^[27]。其晶体密度为 $1.42 \sim 1.48 \text{ g/cm}^3$,爆压和爆速分别为 13.0~21.0 GPa 和 6466~7919 m/s。

因为三唑衍生物的热力学和动力学性能比四唑类似物更稳定,偶氮桥连三唑具有广阔的应用前景。例如,5,5'-二硝基-3,3'-偶氮-1H-1,2,4-三唑^[28]及其富氮盐是钝感高氮化合物和推进剂燃速调节剂的研究焦点。5,5'-二硝基亚胺-3,3'-偶氮-1H-1,2,4-三唑含能离子盐^[29]的密度均为 1.70 g/cm^3 ,撞击感度和摩擦感度均很低,除胂盐(10 J)外,

其他化合物的撞击感度大于 40 J, 除三氨基胍盐 (160 N) 外, 其他化合物的摩擦感度均大于 360 N。这类物质的爆速和爆压分别为 8034~8890 m/s 和 24.2~30 GPa。

1.3 基于四唑阴离子的含能离子盐

无取代基的 1H-1,2,3,4-四唑是一个弱酸, 可以与强碱(金属、氨、胍)反应生成含能离子盐^[30]。当环上的 5-位有吸电子取代基时, 四唑上 N—H 酸性增强。

5-氨基四唑(AT)是一个结构非常简单的高氮化合物(N 质量分数为 82%), AT 及其一甲基或二甲基取代衍生物可以与无机强酸反应, 因此, 常被用作含能离子盐的阳离子。由于 5-氨基四唑具有酸性, 可作为含能离子盐的阴离子。Tao 等报道了以 5-氨基四唑为阴离子的富氮含能离子盐和含能离子液体^[31]。1-甲基和 1-乙基-1,2,4-三唑盐的熔点低于 0℃, 分别为 -24℃ 和 -38℃, 其密度为 1.39~1.62 g/cm³, 分解温度为 164~220℃, 爆压和爆速分别为 16.3~24.8 GPa 和 7334~8786 m/s。

富含氮阳离子的 5-氰基四唑含能离子盐^[32]的分解温度为 140~248℃, 爆压和爆速分别为 15.9~26.7 GPa 和 7107~8717 m/s。该类化合物的撞击感度比较低, 其中, 胍盐、二氨基胍盐和氨基胍盐的撞击感度大于 40 J。

5-硝基四唑具有含氮量高、氧平衡好的特点, 其含能离子盐备受关注^[10,16,33], 密度为 1.60~1.72 g/cm³, 爆压和爆速分别为 20.1~30.1 GPa 和 6466~8750 m/s。

Guo 等首先合成出 N,N-双[1(2)氢-5-四唑基]胺双阴离子(BTA)含能离子盐^[9]。该类含能离子盐具有较高的密度(1.5~1.7 g/cm³), 分解温度为 165~260℃, 具有高的正生成焓, 其中 5-氨基四唑单盐的生成焓为 1293 kJ/mol, 爆压为 17.5~34.9 GPa, 爆速为 7636~9926 m/s。之后, 又报道了 N,N-双[1(2)氢-5-四唑基]胺单阴离子盐^[34], 分解温度为 189~269℃, 密度为 1.55~1.75 g/cm³, 爆压和爆速分别为 19.4~33.6 GPa 和 7677~9478 m/s。10 kg 落锤、40 cm 的条件下用 BAM 落锤感度仪测试时不爆炸, 按照联合国危险品运输规章^[14], 这些单盐属于对摩擦不敏感的化合物。相对于双盐, 单盐的分解温度有大幅度提高。

N=N 键的生成焓比较高, 因此, N=N 键的引入可以增加含能材料的生成焓, 从而提高其爆轰性能。在碱性条件(NaOH)下用 KMnO₄ 处理 5-氨基四唑发生氧化偶联反应得到含 N=N 键的四唑

5,5'-偶氮四唑钠盐。Hiskey 等报道了 5,5'-偶氮四唑的铵盐, 胍盐和三氨基胍盐^[35], 之后, 陆续报道了 5,5'-偶氮四唑的其他胍盐和叠氮甲脒^[36]、胍盐^[37]、三唑盐^[38,39]和四唑盐^[40]。该类化合物密度在 1.60 g/cm³ 左右。4-甲基-1,5-二氨基四唑盐和 1,4-二甲基-5-二氨基四唑盐的分解温度分别为 170 和 193℃, 爆压分别为 20.0 和 22.4 GPa, 爆速分别为 7803 和 8090 m/s, 撞击感度大于 30 J, 摩擦感度大于 360 J, 20 kV 下对静电火花无反应。胍盐的氮质量分数高达 85.2%, 是目前报道的含能离子盐中氮含量最高的化合物, 5 kg 落锤 50 cm 的条件下不爆炸, 20 kV 下对静电火花同样无反应, Kamlet-Jacobs 公式计算出爆速和爆压分别为 24.7 GPa 和 6330 m/s。氨基胍盐的撞击感度最低, 大于 40 J, 而胍盐的热稳定性最好, DSC 分解峰为 250~265℃。

Klapötke 等用 Mg 还原 5,5'-偶氮四唑钠盐得到 5,5'-(胍-1,2-二基)双四唑, 其生成焓为 +414 kJ/mol, 爆速和爆压分别为 8523 m/s 和 27.7 GPa, 撞击感度大于 30 J, 热稳定性高于 200℃^[39,41], 文献报道了它的金属盐^[42]及有机盐^[43]。有机阳离子盐的密度为 1.60~1.62 g/cm³, 初始分解温度为 142~214℃, 爆速和爆压分别为 7803~9423 m/s 和 19.9~31.3 GPa, 撞击感度大于 30 J, 摩擦感度大于 360 N。

5,5'-双四唑的稀土金属盐和有机阳离子盐包括单阴离子盐和双阴离子盐^[34,38,44,45]。4-氨基-1,2,4-三唑盐和缩二胍盐分解温度分别为 224 和 251℃, 爆压分别为 27.2 和 20.4 GPa, 爆速分别为 8749 和 7906 m/s, 10 kg 落锤 50 cm 条件下不爆炸, 说明它们对撞击不敏感。

5,5'-(胍-1,2-二基)双四唑的盐在空气中很容易被氧化, 而游离的 5,5'-偶氮四唑氮气氛围下在溶剂中也很容易分解。鉴于两个四唑存在的问题, Klapötke 等合成了 5-(5-硝基四唑-2-基甲基)四唑含能离子盐, 硝基的引入不仅提高了密度, 而且增加了生成焓, 从而提高了爆轰性能^[46]。

5-硝基胍四唑的含能离子盐具有好的热稳定性(157~271℃), 高密度(1.52~1.77 g/cm³)和优良的爆轰性能, 其中三氨基胍盐和硝基氨基胍盐的爆速均超过 9000 m/s^[8]。

呋咱能有效提高高能量密度材料的性能, 文献报道了许多叠氮、硝基和硝胺官能化的单呋咱化合物^[47-48], 链状呋咱^[49-50]等众多呋咱化合物。大部分呋咱化合物表现出低挥发性、高密度、正生成焓和高氮含量。呋咱官能化的四唑 4-氨基-3-(5-四唑

基)呋咱的含能离子盐具有很好的热稳定性,其分解温度为 170~262℃,密度为 1.44~1.77 g/cm³,爆压和爆速分别为 15.8~25.9 GPa 和 7063~8673 m/s^[7]。

文献还报道了 5-硝基亚胺四唑含能离子盐^[25,27,51,52],2-甲基-5-硝胺四唑含能离子盐^[53]和 1-甲基-5-硝胺四唑含能离子盐^[54]。从结构上看,1-甲基-5-硝胺四唑和 2-甲基-5-硝胺四唑是 5-硝基亚胺四唑甲基衍生物的两个同分异构体。甲基衍生物的含能离子盐虽然密度和分解温度稍有下降,但甲基化后其感度得到改善,2-甲基-5-硝胺四唑含能离子盐是一类非常钝感的化合物。2-甲基-5-硝胺四唑单二氨基脲盐的爆速最高,为 8864 m/s。当阳离子相同时,2-甲基-5-硝胺四唑盐的爆轰性能比相应的 1-甲基-5-硝胺四唑盐优越。

烷氧基 5-硝基亚胺四唑及烷(氧)基桥连的 5-硝基亚胺四唑含能离子盐具有极高的爆速,多数盐的爆速接近 9000 m/s,最高达 9478 m/s,但感度欠佳,两个化合物的撞击感度大于 40 J,其他盐中撞击感度相对较好的是次乙基和次丙基桥连的 5-硝基亚胺四唑的含能离子盐,它们的撞击感度均为 10 或 15 J^[55-57]。

硝基的引入可以改善化合物的氧平衡,从而提高爆轰性能。文献报道了偕二硝基取代的四唑-5-二硝基甲基四唑的含能离子盐^[58-59]。由于 5-二硝基甲基四唑上有两个酸性氢,因此,它可以形成单阴离子和双阴离子的含能离子盐。5-二硝基甲基四唑单二氨基脲盐的爆速最高,为 9188 m/s,但这类化合物分解温度普遍偏低,大多低于 150℃,其中,5-二硝基甲基四唑 3-氨基-1,2,4-三唑双盐的分解温度仅为 84.5℃。

胺的氮氧化是一个增加含能材料的密度、提高稳定性和爆轰性能的有效途径,并且被用于钝感炸药的合成。在四唑上引入氮氧化物可以大大改善氧平衡,从而提高爆轰性能。Gobel 等报道了硝基四唑-2N-氧化物含能离子盐^[60],分解温度为 153~185℃,密度为 1.64~1.85 g/cm³,爆压和爆速分别为 26.6~41.0 GPa 和 8201~9499 m/s。

之后,Klapötke 等又合成出叠氮基四唑-2N-氧化物含能离子盐^[61]。铵盐(撞击感度为 1 J,摩擦感度为 10 N,静电火花感度为 30 mJ)的感度低于相应的叠氮基四唑盐(撞击感度小于 1 J,摩擦感度为 5 N),而且氧化物含能离子盐的密度更高,但热稳定性却低于相应的叠氮基四唑盐,爆速和爆压分别为 8926、8959、8332 m/s 和 32.5、32.4、26.2 GPa。

2-(5-硝基亚胺四唑-1-基)乙酸含能离子盐密度较低(1.498~1.665 g/cm³),分解温度为 181~255℃,爆压和爆速分别为 20.1125.75 GPa 和 7369~8344 m/s,对撞击不敏感,均大于 40 J^[62]。

在四唑环上引入带羟基的官能团后羟基可参与形成氢键,从而增加稳定性。四唑环上带羟基乙基取代基的 1-(2-羟基乙基)-5-硝基亚胺四唑的含能离子盐^[63],最敏感化合物的撞击感度为 9 J,摩擦感度为 120 N,感度远低于 RDX。大部分化合物的计算爆速为 7775~8304 m/s,从爆速来看,该类化合物很难达到常用猛炸药(如 RDX)的水平。

氧化呋咱环是设计仅含碳氢氮盐的新型高密度、高能量含能材料非常有用的结构片断。由于氧化呋咱环的高生成焓,引入氧化呋咱环可以提高爆轰性能。周智明课题组报道了富氮化合物 3,4-双(1-氢-5-四唑)氧化呋咱及其富氮含能离子盐^[64-65]。其密度、分解温度、生成焓和爆轰性能均优于相应的 5,5'-偶氮双四唑含能离子盐。

1.4 基于三嗪和四嗪类阴离子的含能离子盐

三嗪和四嗪分别是带有 3 个和 4 个氮原子的六元杂环化合物,具有生成焓高、密度高的特点,其中,1,2,4,5-四嗪的含能材料更是备受关注^[66-67]。

硝胺基团可以改善氧平衡、增加生成焓,叠氮基也是一个非常突出的含能基团,它能释放大量能量。6-硝胺-2,4-二叠氮基^[1,3,5]三嗪的含能离子盐的分解温度为 130~196℃,密度为 1.60~1.68 g/cm³,爆压和爆速分别为 21.0~26.3 GPa 和 7675~8431 m/s^[11]。除了一个化合物的撞击感度大于 40 J 外,其他化合物的撞击感度为 20~40 J。

Gao 等报道了 3-氨基-6-硝胺-四嗪的含能离子盐^[68],分解温度为 145~248℃,密度为 1.56~1.71 g/cm³,爆压和爆速分别为 20.9~28.9 GPa 和 7564~8898 m/s。

1.5 基于硝基苯类阴离子的含能离子盐

Jin 和 Klapötke 等合成出单唑和桥联唑苦味酸盐^[69-70]。大部分化合物具有很好的热稳定性,分解温度为 154~313℃,熔点为 92~215℃,密度相对比较高,为 1.48~1.85 g/cm³。通常,桥联唑苦味酸盐的热稳定性比单唑苦味酸盐好,所有盐都有正的生成焓,其中 3-叠氮基-1,4-二甲基-1,2,4-三唑苦味酸盐生成焓最大,为 611.6 kJ/mol。三氨基三唑盐和四唑盐的撞击感度大于 40 J,摩擦感度大于 360 N,属于比较钝感的含能材料。

以三羟基三硝基苯为阴离子的含能离子盐具有很低的撞击感度和摩擦感度,2 kg 落锤、50 cm 条

件下的发火率为零, $90^\circ 1.96 \text{ MPa}$ 条件下发火率为零^[71]。Liu 等合成出一系列硝基苯酚的乙二胺盐, 但未见性能报道^[72]。

二硝基二羟基苯醌是一个具有高对称性和良好氧平衡的化合物, 其含能离子盐具有很高的密度, 为 $1.62 \sim 1.91 \text{ g/cm}^3$, 且热稳定性好, 分解温度为 $205 \sim 333^\circ \text{C}$, 爆压和爆速分别为 $20.3 \sim 31.7 \text{ GPa}$ 和 $7022 \sim 8638 \text{ m/s}$ ^[73]。

周智明课题组首次报道了硝基苯环氮负离子为阴离子来源的二苦胺类含能离子盐^[74]。该类高能离子盐具有较高的密度 ($1.71 \sim 1.78 \text{ g/cm}^3$) 和较好的热稳定性 ($T_d = 232 \sim 285^\circ \text{C}$), 爆速为 $7241 \sim 7865 \text{ m/s}$, 爆压为 $22.6 \sim 27.3 \text{ GPa}$ 。研究了两个熔点最低的化合物的共熔物, 最低共熔物的熔点 (96 和 98°C) 满足熔铸炸药的熔点要求 ($70 \sim 100^\circ \text{C}$), 有望用作熔铸炸药 TNT 的替代物。用发光细菌法测得了部分盐的毒性, 结果表明二苦胺离子盐的毒性低于二苦胺。

1.6 基于非芳香有机阴离子的含能离子盐

许多二硝基甲烷咪唑类盐熔点都低于 0°C , 撞击感度大于 40 J ^[75-76]。1899 年, Hantzsch 合成出以硝仿负离子为阴离子的含能离子盐^[77], 硝仿胍盐和二甲胍盐可用作新型高性能含能材料^[78]。硝仿含能离子盐的分解温度较低, 4-氨基-1,2,4-三唑硝仿盐的分解温度最高, 但为 167°C , 硝仿含能离子盐中二氨基胍硝仿盐的爆速最高, 为 9145 m/s ^[79-80]。

1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯 (FOX-7) 的衍生物 1-氨基-1-胍基-2,2-二硝基乙烯的胍盐和胍盐的密度分别为 1.67 和 1.56 g/cm^3 , 分解温度分别为 138.6 和 157.9°C , 爆速分别为 9482 和 8424 m/s , 爆压分别为 37.8 和 27.2 GPa ^[81]。多硝胺含能离子盐分解温度较低, 最高分解温度仅为 185°C , 密度均低于 1.60 g/cm^3 , 爆压和爆速分别为 $22.07 \sim 26.80 \text{ GPa}$ 和 $7374 \sim 8012 \text{ m/s}$, 撞击感度大于 15 J ^[82]。

二硝基脒及其衍生物作为一类高能量密度材料因具有高密度而受到广泛关注, 但二硝基脒的热稳定性差且摩擦感度低, 使用受到极大限制。二硝基脒的单阴离子^[83]和双阴离子含能离子盐^[84]的热稳定性和感度得到很大的改善。密度为 $1.51 \sim 1.86 \text{ g/cm}^3$, 分解温度为 $105 \sim 178^\circ \text{C}$, 爆压和爆速分别为 $19.6 \sim 32.3 \text{ GPa}$ 和 $7521 \sim 9051 \text{ m/s}$ 。双阴离子含能离子盐在 10 kg 落锤 40 cm 的条件下不爆炸。

偕二硝基是一个具有高氧含量、高密度贡献值、高能量等优点的重要爆炸基团, 将其作为核心片段引入含能离子盐可以获得含更多硝基爆炸基

团, 是具有高密度、高能量的含能材料。周智明课题组报道了基于偕二硝基碳-负离子的重 (2,2-二硝基乙基) 硝胺及重 (2,2-二硝基乙基-N-硝基) 乙二胺的含能离子盐^[85-86]。重 (2,2-二硝基乙基) 硝胺系列含能离子盐具有很高的密度和能量, 密度为 2.02 g/cm^3 胍盐以及爆速达 10004 m/s 的三氨基胍盐是目前已报道的密度和爆速最大的含能离子盐。通过柔性的乙基桥和亚甲基桥将高能的偕二硝基和硝胺基团连接起来, 通过相互作用适当平衡了能量和感度性能, 得到了高能低感的含能离子化合物。

近年来 FOX-7 的衍生受到广泛关注, 周智明课题组报道了杂环类 FOX-7 衍生物 2-(二硝基甲基)-3-硝基-1,3-二氮杂环戊-1-烯类含能离子盐^[87], 将 FOX-7 引入杂环结构中, 并进一步衍生化得到了偕二硝基碳-负离子类含能离子盐, 拓展了 FOX-7 在含能离子盐领域衍生化的种类。

2 含能离子盐的应用研究

2.1 含能离子盐在推进剂中的应用研究

20 世纪 60 年代以来, 肼一直被用于液体单基推进剂, 在推进剂燃料中占主导地位, 而它具有高毒性和致癌性, 且比冲值低、易燃易爆, 操作过程中需要采取昂贵的安全措施^[88-90]。由欧洲航天局 (ESA) 资助的一项研究认为, 应该资助发展肼的替代物及相关推进剂硬件^[91]。

高氯酸铵 (AP) 被用作固体推进剂中的氧化剂^[92], 但它环境污染问题越来越受到广泛关注。2009 年, 由美国国防部组织的研讨会将 AP 定为关键的环境、安全和职业健康问题之一^[93]。

硝酸铵 (AN) 在推进剂中作为低危险性无氯氧化剂被使用, 但其性能不佳, 不能有效地使铝燃烧且推进的燃烧速比低^[94]。

二硝酰胺铵 (ADN) 作为一种能量高、不含卤素和化学热稳定性好的新型氧化剂得到了广泛研究^[23-24], 用其替代固体推进剂中的 AP 或 AN 后能大幅度提高推进剂的能量, 降低特征信号和减少环境污染, 被认为是下一代低特征信号推进剂的候选氧化剂之一^[95]。

N-胍基脒二硝酰胺盐 (FOX-12)^[96] 感度和热稳定性均优于 RDX, 且制备简便、价格低廉, 能量高于 TATB, 爆速可达 8210 m/s , 不溶于冷水, 氮质量分数 46.9% , 氧质量分数 38.3% , 可广泛用于推进剂、气体发生器和钝感炸药等方面。研究表明, FOX-12 能降低 CMDB 推进剂的摩擦感度^[97-98]; 对 HTPB

推进剂的能量影响较小,但加入 FOX-12 后燃速下降,且随压力增加燃速的降幅也增大,同时可以降低摩擦感度^[99]。

3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮(NTO)是 20 世纪 80 年代出现的一个引人关注的高能低易损炸药,价格低廉,但其呈酸性,会腐蚀弹体材料,缩短弹药的存贮期,且吸湿性强。针对 NTO 存在的问题,研究者对其进行了离子盐改性研究。Lee 等评估了 7 种 NTO 含能离子盐在枪炮发射药中的可用性,研究表明,NTO 铵盐有望取代 AP 应用于固体推进剂中^[100]。

2.2 含能离子盐作为熔铸炸药 TNT 替代物的应用研究

美国空军实验室开展了含能离子液体作为熔铸炸药中 TNT 替代物的研究,包括一些杂环化合物含能离子盐的撞击感度、热安稳定性和安全性,估算了单组分或混合物的爆轰性能等,测定了 4-氨基-1,2,4-三唑高氯酸盐(4-ATP)和 1-氨基-3-甲基-1,2,3-三唑硝酸盐(1-AMTN)的爆轰性能^[101]。研究了两个候选物 4-ATP 和 1-AMTN 替代 TNT 的可行性。这两个盐较易通过可接受的热稳定性测试,具有适当的熔点(83~87℃),且计算爆轰性能优于 TNT。但 4-ATP 的撞击感度不理想,加入 1-AMTN 虽然可以明显减低撞击感度和摩擦感度,但其的共熔物的熔点太低(63~67℃)。1-AMTN 感度理想,且理论爆轰性能略高于 TNT。

3 结束语

(1)富氮化合物不仅生成焓高,密度大,热稳定性好,且分解产生环境友好的氮气,设计合成富氮含能离子盐是含能离子盐发展的重要方向。但是,氧平衡对含能材料的爆轰性能起着决定性的作用,故结合富氧基团与富氮基团的含能离子盐将是含能离子盐发展的必然趋势。未来含能离子盐的研究方向是爆速高于 9500 m/s 分解温度高于 200℃、感度接近特屈儿。

(2)应用方面含能离子盐的应用将主要向熔铸炸药中 TNT 替代物、HMX 替代物、推进剂几个方面展开。

(3)获得低易损熔铸炸药的关键技术是寻找 TNT 和 HMX 替代物,而含能离子盐易设计性、低感度的特点正好有助于实现这两个目标。目前研究的绝大多数含能离子盐为高氮量杂环化合物,能满足低特征信号的要求,且感度低,热稳定性好,因

此,含能离子盐有望在推进剂中获得应用。

参考文献:

- [1] 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,2005,28(4):9-13.
HUANG Hui, WANG Ze-shan, HUANG Heng-Jian, et al. Researches and progress of novel energetic materials[J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2005, 28(4): 9-13.
- [2] Hendrickson J R. Castable composite explosive compositions containing a mixture of trinitrobenzene and trinitroxylyene;US, 3994756 [P]. 1976
- [3] Smith D L, Thorpe B W. Fracture in the high explosive RDX/TNT[J]. Journal of Materials Science Letters,1973, 8: 757-759.
- [4] Doll D W, Reduced sensitivity, melt-pourable TNT replacements; US, 005988[P]. 2003
- [5] Singh R P, Verma R. D, Meshri D T, et al. Energetic nitrogen-rich salts and ionic liquids[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2006, 45 (22): 3584-3601.
- [6] Wang R, Xu H, Guo Y, et al. Bis[3-(5-nitroimino-1,2,4-triazolate)]-based energetic salts: Synthesis and promising properties of a new family of high-density insensitive materials [J]. Journal of the American Chemical Society, 2010, 132(42): 11904-11905.
- [7] Wang R, Guo Y, Zeng Z, et al. Furazan-functionalized tetrazolate-based salts: A new family of insensitive energetic materials [J]. Chemistry-A European Journal, 2009, 15: 2625-2634.
- [8] Wang R, Guo Y, Zeng Z, et al. Nitrogen-rich nitroguanidyl-functionalized tetrazolate energetic salts [J]. Chemical Communication, 2009: 2697-2699.
- [9] Guo Y, Gao H, Twamley B, et al. Energetic nitrogen rich salts of N,N-bis[1(2)H-tetrazol-5-yl]amine[J]. Advanced Materials, 2007, 19: 2884-2888.
- [10] Klapötke T M, Mayer P, Sabaté C M, et al. Simple, nitrogen-rich, energetic salts of 5-nitrotetrazole [J]. Inorganic Chemistry, 2008, 47(13): 6014-6027.
- [11] Huang Y, Zhang Y, Shreeve J M. Nitrogen-rich salts based on energetic nitroaminodiazo[1,3,5] triazine and guanazine [J]. Chemistry-A European Journal, 2011, 17: 1538-1546.
- [12] Gao H, Ye C, Gupta O D, et al. 2,4,5-Trinitroimidazole-based energetic salts[J]. Chemistry-A European Journal, 2007, 13: 3853-3860.
- [13] Tao G -H, Guo Y, Parrish D A, et al. Energetic 1,5-diamino-4H-tetrazolium nitro-substituted azolates[J]. Journal of Materials Chemistry, 2010, 20: 2999-3005.

- [14] Recommendations on the transport of dangerous goods. Model regulation[M]. Now York:[s. n.],2009.
- [15] Katritzky A R, Singh S, Kirichenko K, et al. In search of ionic liquids incorporating azolate anions[J]. Chemistry-A European Journal, 2006, 12: 4630-4641.
- [16] Xue H, Gao Y, Twamley B, et al. Energetic azolium azolate salts [J]. Inorganic Chemistry, 2005, 44: 5068-5072.
- [17] Zhang Y, Guo Y, Joo Y -H, et al. 3,4,5-Trinitroimidazole-based energetic salts[J]. Chemistry-A European Journal, 2010, 16: 10778-10784.
- [18] Zhang Y, Huang Y, Parrish D A, et al. 4-Amino-3,5-dinitropyrazolate salts - highly insensitive energetic materials[J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21: 6891-6897.
- [19] Xue H, Gao H, Twamley B, et al. Energetic salts of 3-nitro-1,2,4-triazole-5-one, 5-nitroaminotetrazole, and other nitro-substituted azoles[J]. Chemistry of Materials, 2007, 19(7): 1731-1739.
- [20] Katritzky A, Singh S, Kirichenko K, et al. 1-Butyl-3-methylimidazolium 3,5-dinitro-1,2,4-triazolate: A novel ionic liquid containing a rigid, planar energetic anion[J]. Chemical Communication, 2005, 5: 868-870.
- [21] Xue Hong, Twamley B, Shreeve J M. Energetic salts of substituted 1,2,4-triazolium and tetrazolium 3,5-dinitro-1,2,4-triazolates [J]. Journal of Materials Chemistry, 2005, 15:3459-3465.
- [22] Huang Y, Gao H, Twamley B, et al. Nitroamino triazoles: Nitrogen-rich precursors of stable energetic salts [J]. European Journal of Inorganic Chemistry; 2008 2560-2568.
- [23] 刘愆, 王伯周, 张海昊, 等. ADN 无机法合成及分离纯化研究[J]. 含能材料, 2006, 14(5): 358-360. LIU Qian, WANG Bo-zhou, ZHANG Hai-Hao, et al. Inorganic synthesis of ADN and its separation and purification[J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2006, 14(5): 358-360.
- [24] 何利明, 肖忠良, 经德齐, 等. ADN 氧化剂的合成及其在推进剂中的应用[J]. 含能材料, 2003, 11(3): 170-173. HE Li-ming, XIAO Zhong-Liang, Jing De-qi, et al. Synthesis, properties and application of ammonium dinitramide[J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2003, 11(3): 170-173.
- [25] Gao H, Huang Y, Ye C, et al. The Synthesis of di (aminoguanidine) 5-nitroiminotetrazolate: Some diprotic or monoprotic acids as precursors of energetic salts[J]. Chemistry - A European Journal, 2008, 14: 5596-5603.
- [26] Astakhov A M, Vasil'ev A D, Molokeev M S, et al. Nitroimines: II. Structure of nitroamino-1,2,4-triazoles [J]. Russian Journal of Organic Chemistry, 2005, 41: 910-915.
- [27] Crawford M -J, Karaghiosoff K, Klapötke T M, et al. Synthesis and characterization of 4,5-dicyano-2H-1,2,3-triazole and its sodium, ammonium, and guanidinium salts [J]. Inorganic Chemistry, 2009, 48 (4): 1731-1743.
- [28] Naud D L, Hiskey M A, Harry H H. Synthesis and explosive properties of 5,5'-dinitro-3,3'-azo-1H-1,2,4-triazole (DNAT)[J]. Journal of Energetic Materials, 2003, 21:57-62.
- [29] Dippold A, Klapötke T M, Martin F A. Synthesis and characterization of bis(triaminoguanidinium) 5,5'-dinitrimino-3,3'-azo-1H-1,2,4-triazolate A novel insensitive energetic material[J]. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 2011, 637:1181-1193.
- [30] Klapötke T M, Stein M, Stierstorfer J. Salts of 1H-tetrazole - synthesis, characterization and properties [J]. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 2008, 634:1711-1723.
- [31] Tao G -H, Guo Y, Joo Y -H, et al. Energetic nitrogen-rich salts and ionic liquids: 5-Aminotetrazole (AT) as a weak acid[J]. Journal of Materials Chemistry, 2008, 18:5524-5530.
- [32] Crawford M -J, Klapötke T M, Martin F A, et al. Energetic salts of the binary 5-cyanotetrazolate anion ([C₂N₅]) with nitrogen-rich cations[J]. Chemistry-A European Journal, 2011, 17:1683-1695.
- [33] Klapötke T M, Sabaté C M, Welch J M. 1,5-Diamino-4-methyltetrazolium 5-nitrotetrazolate - synthesis, testing and scale-up[J]. Zeitschrift Für Anorganische und Allgemeine Chemie, 2008, 634: 857-866.
- [34] Guo Y, Tao G -H, Zeng Z, et al. Energetic salts based on monoanions of N,N-bis(1H-tetrazol-5-yl)amine and 5,5'-bis(tetrazole)[J]. Chemistry-A European Journal, 2010, 16: 3753-3762.
- [35] Hiskey M A, Goldman N, Stine J R. High-nitrogen energetic materials derived from azotetrazolate [J]. Journal of Energetic Materials, 1998, 16:119 127.
- [36] Hammerl A, Hiskey M A, Holl G, et al. Azidoformamidinium and guanidinium 5,5'-azotetrazolate salts [J]. Chemistry of Materials, 2005, 17:3784-3793.
- [37] Hammerl A, Klapötke T M, Holl G, et al. [N²H⁵]²⁺ + [N¹C N=N CN¹]²⁻: A new high-nitrogen high-energetic material[J]. Inorganic Chemistry, 2001, 40: 3570-3575.

- [38] Ye C, Xiao C J, Brendan T, et al. Energetic salts of azotetrazolate, iminobis(5-tetrazolate) and 5,5'-bis(tetrazolate) [J]. *Chemical Communication*, 2005; 2750-2752.
- [39] Klapötke T M, Sabaté C M. Bistetrazoles: Nitrogen-rich, high-performing, insensitive energetic compounds [J]. *Chemistry of Materials*, 2008, 20: 3629-3637.
- [40] Klapötke T M, Sabaté C M. Nitrogen-rich tetrazolium azotetrazolate salts: A new family of insensitive energetic materials [J]. *Chemistry of Materials*, 2008, 20 (5): 1750-1763.
- [41] Klapötke T M, Sabaté C M. 5,5'-Hydrazinebistetrazole: an oxidation-stable nitrogen-rich compound and starting material for the synthesis of 5,5'-azobistetrazolates [J]. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 2007, 633:2671-2677.
- [42] Karaghiosoff K, Klapötke T M, Sabaté C M. Nitrogen-rich compounds in pyrotechnics; alkaline earth metal salts of 5,5'-hydrazinebistetrazole [J]. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2009; 238-250.
- [43] Eberspächer M, Klapötke T M, Sabaté C M. Nitrogen-rich salts based on the energetic 5,5'-(hydrazine-1,2-diyl)bis-[1H-tetrazolide] anion [J]. *Helvetica Chimica Acta*, 2009, 92:977-996.
- [44] 柴玉萍, 张同来, 姚俊. 双四唑盐的合成及表征 [J]. *固体火箭技术*, 2007, 30(3): 248-252. CHAI Yu -ping, ZHANG Tong -lai, YAO Jun. Synthesis and characterization of bitetrazole salts [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2007, 30 (3): 248-252.
- [45] Eulgem P J, Klein A, Maggiorosa N. New Rare Earth Metal Complexes with Nitrogen-Rich Ligands: 5,5'-Bitetrazolate and 1,3-bis(tetrazol-5-yl)triazenate on the borderline between coordination and the formation of salt-like compounds [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2008, 14:3727-3736.
- [46] Klapötke T M, Sabaté C M, Rasp M. Synthesis and properties of 5-nitrotetrazole derivatives as new energetic materials [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2009, 19: 2240-2252.
- [47] Zelenin A K, Trudell M L, Gilardi R D. Synthesis and structure of dinitroazofurazan [J]. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 1998, 35: 151-155.
- [48] Sheremetev A B, Aleksandrova N S. Reactions of 3-amino-4-methylfuran with nitrating agents [J]. *Russian Chemical Bulletin*, 2005, 54: 1715-719.
- [49] Sheremetev A B, Kulagina V O, Aleksandrova N S, et al. Dinitro trifurazans with oxy, azo, and azoxy bridges [J]. *Propellants, Explosive, Pyrotechnics*, 1998, 23: 142-149
- [50] Shaposhnikov S D, Korobov N V, Sergievskii A V, et al. New heterocycles with a 3-aminofurazanyl substituent [J]. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2002, 38:1351-1355.
- [51] Klapötke T M, Stierstorfer J, Weber B. New energetic materials: synthesis and characterization of copper 5-nitriminotetrazolates [J]. *Inorganica Chimica Acta*, 2009, 362: 2311-2320.
- [52] Astakhov A M, Vasiliev A D, Molokeev M S, et al. Crystal and molecular structure of nitraminotetrazoles and nitramino-1,2,4-triazoles. V. 5-nitraminotetrazole methylammonium salt [J]. *Journal of Structural Chemistry*, 2005, 46(3): 517-522.
- [53] Fendt T, Fischer N, Klapötke T M, et al. N-Rich salts of 2-methyl-5-nitraminotetrazole; secondary explosives with low sensitivities [J]. *Inorganic Chemistry*, 2011, 50(4): 1447-1458.
- [54] Klapötke T M, Stierstorfer J, Wallek A U. Nitrogen-Rich salts of 1-methyl-5-nitriminotetrazolate: An auspicious class of thermally stable energetic materials [J]. *Chemistry of Materials*, 2008, 20: 4519-4530.
- [55] Joo Y H, Shreeve J M. Nitroimino-tetrazolates and oxy-nitroimino-tetrazolates [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(42): 15081-15090.
- [56] Joo Y H, Shreeve J M. High-density energetic mono or bis (oxy)-5-nitroimino-tetrazoles [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2010, 49: 7320-7323.
- [57] Joo Y H, Shreeve J M. Energetic ethylene- and propylene-bridged bis (nitroimino-tetrazolate) salts [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2009, 15: 3198-3203.
- [58] Zeng Z, Gao H, Twamley B, et al. Energetic mono and dibasic 5-dinitromethyltetrazolates: synthesis, properties, and particle processing [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2007, 17: 3819-3826.
- [59] Klapötke T M, Steemann F X. Dinitromethyltetrazole and its salts-A comprehensive study [J]. *Propellants, Explosives and Pyrotechnics*, 2010, 35: 114-129.
- [60] Gobel M, Karaghiosoff K, Klapötke T M, et al. Nitrotetrazolate-2N-oxides and the strategy of N-oxide introduction [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(48): 17216-17226.
- [61] Klapötke T M, Piercey D G, Stierstorfer J. The taming of CN7 : The azidotetrazolate 2-oxide anion [J]. *Chemistry A European Journal*, 2011, 17: 13068-13077.
- [62] Joo Y -H, Gao H, Parrish D A, et al. Energetic salts based on nitroimino-tetrazole-containing acetic acid [J].

- Journal of Materials Chemistry, 2012, 22: 6123-6130.
- [63] Fischer N, Klapötke T M, Stierstorfer J. Energetic nitrogen-rich salts of 1-(2-hydroxyethyl)-5-nitrimino-tetrazole[J]. European Journal of Inorganic Chemistry, 2011; 4471-4480.
- [64] Huang H, Zhou Z, Liang L, et al. Nitrogen-rich energetic monoanionic salts of 3,4-bis(1H-5-tetrazolyl) furoxan[J]. Chemistry An Asian Journal, 2012, 7: 707-714.
- [65] Huang H, Zhou Z, Liang L, et al, et al. Nitrogen-rich energetic dianionic salts of 3,4-bis(1H-5-tetrazolyl) furoxan with excellent thermal stability[J]. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 2012, 638(2): 392.
- [66] Huynh M H V, Hiskey M A, Chavez D E, et al. Synthesis, characterization, and energetic properties of diazido heteroaromatic high-nitrogen C-N compound[J]. Journal of the American Chemical Society, 2005, 127: 12537-12543.
- [67] Chavez D E, Hiskey M A. 1,2,4,5-tetrazine based energetic materials[J]. Journal of Energetic Materials, 1999, 17: 357-377.
- [68] Gao H, Wang R, Twamley B, et al. 3-Amino-6-nitroamino-tetrazine (ANAT)-based energetic salts[J]. Chemical Communication, 2006: 4007-4009.
- [69] Jin C -M, Ye C, Piekarski C, et al. Mono and bridged azolium picrates as energetic salts[J]. European Journal of Inorganic Chemistry, 2005; 3760-3767.
- [70] Klapötke T M, Sabaté C M. 1,2,4-Triazolium and tetrazolium picrate salts: "On the way" from nitroaromatic toazole-based energetic materials[J]. European Journal of Inorganic Chemistry, 2008; 5350-5366.
- [71] Chen H, Zhang T, Zhang J. Synthesis, characterization and properties of nitrogen-rich salts of trinitro-phloroglucinol[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 161: 1473-1477.
- [72] Liu L, He C, Wang H, et al. Synthesis and characterization of ethylenediaminium nitrophenolate [J]. Journal of Molecular Structure, 2011, 989: 136-143.
- [73] Huang Y, Gao H, Twamley B, et al. Highly dense nitranilates-containing nitrogen-rich cations[J]. Chemistry A European Journal, 2009, 15: 917-923.
- [74] Huang H, Zhou Z, Song J, et al. Energetic salts based on dipicrylamine and its amino-derivative[J]. Chemistry A European Journal, 2011, 17: 13593-13602.
- [75] Jalový Z, Ottis J, Ružička A. Organic salts of dinitromethane[J]. Tetrahedron, 2009, 65: 7163-7170.
- [76] He L, Tao G -H, Parrish D A, et al. Liquid dinitromethane salts [J], Inorganic Chemistry, 2011, 50: 679-685.
- [77] Hantzsch A, Rinckenberger A. Over Nitroform[J]. Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, 1899, 32: 628.
- [78] Jadhav H S, Talawar M B, Dhavale D D, et al. Synthesis, characterization and thermal behavior of hydrazinium nitroformate (HNF) and its new N-alkyl substituted derivatives[J]. Indian Journal of Chemical Technology, 2005, 12(2): 187.
- [79] Göbel M, Klapötke T M. Potassium-, ammonium-, hydrazinium-, guanidinium-, aminoguanidinium-, diaminoguanidinium-, triaminoguanidinium- and melaminiumnitroformate - synthesis, characterization and energetic properties[J]. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 2007, 633:1006-1017.
- [80] Huang Y, Gao H, Twamley B, et al. Synthesis and characterization of new energetic nitroformate salts [J]. European Journal of Inorganic Chemistry, 2007: 2025-2030.
- [81] Gao H, Joo Y -H, Parrish D A, et al. 1-Amino-1-hydrazino-2,2-dinitroethene and corresponding salts: Synthesis, characterization, and thermolysis studies [J]. Chemistry A European Journal, 2011, 17: 4613-4618.
- [82] Singh P, Shreeve J M. New energetic polynitro cyclic esters: Ammonium, hydrazinium, and hydroxylammonium salts of polynitroamines[J]. Chemistry-A European Journal, 2011, 17: 11876-11881.
- [83] Ye C, Gao H, Twamley B, et al. Dense energetic salts of N,N'-dinitrourea (DNU)[J]. New Journal of Chemistry, 2008, 32: 317-322.
- [84] Guo Y, Tao G -H, Joo Y, et al. Impact insensitive dianionic dinitrourea salts; The CN4O52 anion paired with nitrogen rich cations [J]. Energy and Fuels, 2009, 23: 4567-4574.
- [85] Song J, Zhou Z, Dong X, et al. Super-high-energy materials based on bis(2,2-dinitroethyl)nitramine[J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22 (7): 3201-3209.
- [86] Song J, Zhou Z, Huang H, et al. Synthesis and characteristics of bis(2,2-dinitroethyl-N-nitro)ethylenediamine-based energetic salts[J]. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 2012, DOI: 10.1002/zaac.201200080.
- [87] Song J, Zhou Z, Cao D, et al. 2-(Dinitromethylene)-1-nitro-1,3-diazacyclopentane-based energetic salts[J]. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 2012, 638(5): 811-820.

- [88] Freemantle M. New frontiers for ionic liquids[J]. Chemical & Engineering News, 2007, 85(1): 23-26.
- [89] Ritz B, Zhao Y X, Krishnadasan A, et al. Estimated effects of hydrazine exposure on cancer incidence and mortality in aerospace workers [J]. Epidemiology, 2006, 17:154-161.
- [90] 陈兴强, 张志勇, 腾奕刚, 等. 可用于替代肼的 2 种绿色单组元液体推进剂 HAN、AND[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2011, 9(4): 63-66.
CHEN Xing-qiang, ZHANG Zhi-yong, TENG Yi-gang, et al. Two kinds of green liquid monopropellant HAN, ADN for replacing hydrazine [J], Chemical Propellants and Polymeric Materials, 2011, 9(4): 63-66.
- [91] Teipel U. Energetic materials; Particle processing and characterization[M]. Weinheim; Wiley-VCH, 2004.
- [92] Sutton G P, Biblarz O. Rocket propulsion elements [M]. New York; John Wiley & Sons, 2001.
- [93] Larsson A, Wingborg N. Advances in spacecraft technologies[M]. Croatia; In Tech, 2011.
- [94] Bombelli V, Ford M, Marée T. Road Map for the Demonstration of the Use of Reduced-Hazard Monopropellants for Spacecraft. 2nd International Conference on Green Propellants for Space Propulsion[C]. 2004, Chia Laguna, Sardinia, Italy.
- [95] Hinshaw C J, Wardle R B, Highsmith T K. Propellant formulations based on dinitramide salts and energetic binders; US, 5498303[P]. 1996.
- [96] 刘剑洪, 田德余, 赵彦晖, 等. 二硝酰胺铵推进剂的能量特性[J]. 火炸药学报, 2000 (2): 1-3.
LIU Jiang-hong, TIAN De-yu, ZHAO Yan-hui, et al. Energetic characteristic of ammonium dinitramide propellants[J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2000 (2): 1-3.
- [97] Östmark H, Bemm U, Bergman H, et al. N-guanylurea-dinitramide; A new energetic material with low sensitivity for propellants and explosives applications [J]. Thermochemica Acta, 2002, 384: 253-259.
- [98] 田军, 王江宁, 张蕊娥, 等. CL-20、DNTF 和 FOX-12 在 CMDB 推进剂中的应用[J]. 火炸药学报, 2005, 28(1): 19-21.
TIAN Jun, WANG Jiang -ning, ZHANG Rui-e, et al. Application of CL-20, FOX-12 and DNTF in CMDB propellant[J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2005, 28(1): 19-21.
- [99] 徐司雨, 赵凤起, 李上文, 等. 含 CL-20 的改性双基推进剂的机械感度[J]. 推进技术, 2006, 27(2): 182-186.
XU Si-yu, ZHAO Feng-qi, LI Shang-wen, et al. Impact and friction sensitivity of composite modified double base propellant containing hexanitrohexaazaisowurtzitane (CL-20)[J]. Journal of Propulsion Technology, 2006, 27(2): 182-186.
- [100] 旺洪涛, 周集义. NTO 及其盐的制备、表征与应用(续)[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2006, 4(6): 28-32.
WANG Hong-tao, ZHOU Ji-yi. Preparation, characterization and application of NTO and its salts[J]. Chemical Propellants and Polymeric Materials, 2006, 4(6): 28-32.
- [101] Brand A, Hawkins T W, Drake G, et al. Energetic ionic liquids as TNT replacements, AFRL-ERS-PAS-2006-016 [R]. [S. 1]: Air Force Research Laboratory, 2006.