

硝酸酯键断裂触发的含能增塑剂 DNTN 多阶热分解机理

曹华文, 唐秋凡, 屈蓓, 霍欢, 郑启龙, 曹意林, 李吉祯
(西安近代化学研究所, 西安 710065)

摘要 采用反应分子动力学模拟、固相原位红外测试和同步热分析-红外-质谱联用技术相结合的方法对 2,3-二羟甲基-2,3-二硝基-1,4-丁二醇四硝酸酯(DNTN)的热分解过程进行了研究, 分析了其热分解气体产物和固相产物, 阐明了其热分解机理. 结果表明, DNTN 的分解分为 3 个阶段: 第一阶段为诱导分解阶段, 温度区间为 127~147 °C, DNTN 发生部分 O—N 键的断裂, 释放少量的 NO₂ 气体; 第二阶段在 147~220 °C 之间, DNTN 快速分解, 发生硝基基团脱去和季碳骨架的分解, 并且伴随小环结构的生成和裂解, 释放大量的 NO₂ 和 CO₂ 等气体, 同时放出大量的热; 第三阶段为 240~350 °C, DNTN 剩余固态产物在高温下热解, 释放少量的 CO₂, 并且在 300 °C 后剩余的固相物质会进一步反应生成氰基.

关键词 硝酸酯; 2,3-二羟甲基-2,3-二硝基-1,4-丁二醇四硝酸酯; 多级热分解; 热分解反应机理; 反应分子动力学

中图分类号 O641

文献标志码 A

doi: 10.7503/cjcu20230398

Multi-stage Thermal Decomposition Mechanism of Energetic Plasticizer DNTN Triggered by Cleavage of the Nitrate Ester Bond

CAO Huawen, TANG Qiufan, QU Bei, HUO Huan, ZHENG Qilong, CAO Yilin, LI Jizhen*
(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract 2,3-Bis(hydroxymethyl)-2,3-dinitro-1,4-butanediol tetranitrate (DNTN) is energetic material, which is the densest nitrate. The unclear thermal decomposition mechanism of DNTN has seriously hindered its application in propellants. The thermal decomposition process of DNTN was investigated by a combination of reactive force field molecular dynamics (ReaxFF MD) simulation, solid-phase *in situ* infrared spectroscopy (*in situ* IR) and TG-DSC-FTIR-MS simultaneous techniques, and the gas and solid products of the thermal decomposition were analysed, the thermal decomposition mechanism was elucidated. The results showed that the decomposition of DNTN was revealed that the process occurred in three stages. During the first stage from 127 °C to 147 °C, the O—N bond in DNTN was partially broken, releasing a minor amount of NO₂ gas. In the second stage, between 147 °C and 220 °C, DNTN underwent rapid decomposition, removing the nitro groups and decomposing the quaternary carbon skeleton, accompanied by the formation and cleavage of the microcyclic structure, releasing a large amount of gases such as NO₂ and CO₂, and at the same time emitting a large amount of heat. The third stage, taking place within the temperature range of 240—350 °C, involved the high temperature pyrolysis of the remaining solid product of DNTN, which resulted in a limited release of CO₂ gas, and above 300 °C, the remaining solid phase material would further react to result in the production of cyano. In this paper, the thermal decomposition mechanism of DNTN was illustrated

收稿日期: 2023-09-05. 网络首发日期: 2023-12-06.

联系人简介: 李吉祯, 男, 博士, 研究员, 主要从事含能材料方面的研究. E-mail: jizhenli@126.com

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 22205176)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China(No.22205176).

from a multistage perspective, which had important guiding significance for its application in propellants and the follow-up research on stability mechanism.

Keywords Nitrate ester; 2, 3-Bis (hydroxymethyl) -2, 3-dinitro-1, 4-butanediol tetranitrate; Multistage thermal decomposition; Thermal decomposition mechanism; ReaxFF molecular dynamics

硝酸酯类化合物是一类重要的含能材料^[1-5], 是对含有 O—NO₂ 键物质的总称, 因其优异的能量特性和塑化性能成为固体推进剂不可或缺的含能增塑剂^[6-10], 如硝化甘油(NG)、*N*-硝基-二乙醇胺二硝酸酯(DINA)、三羟甲基乙烷三硝酸酯(TMETN)、1, 2, 4-丁三醇三硝酸酯(BTTN)、二缩三乙二醇二硝酸酯(TEGDN)和丁硝胺乙基硝酸酯(BuNENA)等。

2008年, Chavez等^[11]报道了2, 3-二羟甲基-2, 3-二硝基-1, 4-丁二醇四硝酸酯(DNTN)的合成和性能研究, 利用X射线晶体学测定其密度为1. 917 g/cm³ (-170 °C), 利用差示扫描量热仪(DSC)测得其熔点为85~86 °C, 起始分解温度为141 °C, 分解热为763. 56 kJ/mol, 利用Parr 6300炸弹量热计测得生成热为-371 kJ/mol; 对DNTN的敏感特性进行了表征, 其特性落高H₅₀(2. 5 kg)为2. 7 J, 静电感度为0. 625 J; 利用CHEETAH热化学代码^[12]计算了DNTN的爆炸性能, 爆速为9100 m/s, 爆压为40 GPa, 爆炸特性与环四亚甲基四硝胺(HMX)相当。

侯斌等^[13]发现乙酸乙酯/石油醚结晶体系可使DNTN晶体形貌规则化, 长径比明显变小。Conroy等^[14]在常温和高压下采用经验范德华校正的密度泛函理论(DFT)对DNTN的平衡结构进行了计算, 计算结果与实验值仅相差0. 6%; 通过静水压模拟在实验之前预测了等温状态方程和体积模量。Landerville等^[15]采用上述修正后的DFT精确预测了DNTN的Birch-Murnaghan状态方程, 如下式:

$$p = \frac{3}{2} B_0 (\eta^{-7/3} - \eta^{-5/3}) \left[1 + \frac{3}{4} (B'_0 - 4) (\eta^{-2/3} - 1) \right] \quad (1)$$

式中: p (GPa)为压力; B_0 (GPa)为零压等温体积模量; B'_0 为 B_0 的压力导数; η 为体积压缩比。

毕福强等^[16]对DNTN的合成方法进行了重大改进, 以浓盐酸代替氯化氢(HCl)气体作为脱酮反应试剂, 收率提高至94. 8%。测得DNTN的密度为1. 852 g/cm³ (23 °C), 熔点为86. 37 °C, DSC分解峰温度为185. 79 °C, 在86. 37~134. 65 °C内热稳定性好, 摩擦感度100% (3. 92 MPa, 90 °C)、特性落高H₅₀ (5 kg)为4. 9 J。

Oxley等^[17]对DNTN进行了表征和分析, 测得其大气压力下的蒸汽压为4. 10×10⁻³ Pa; 初始DSC动力学结果表明, DNTN的稳定性弱于季戊四醇四硝酸酯(PETN); DSC放热1344 kJ/mol, 活化能为96. 3 kJ/mol, 放热峰温度为174 °C (10 K/min)和184 °C (20 K/min); 采用室内落锤灵敏度装置和布鲁顿法对DNTN的撞击感度进行了表征, DNTN的H₅₀ (4 kg)为10. 8 J, 撞击感度低于赤藓糖醇四硝酸酯(ETN)和PETN; 采用小型爆炸装置(SSED)对DNTN的爆炸性能进行了评估, 发现其爆轰性能低于环三亚甲基三硝胺(RDX), 高于PETN和ETN; 利用Cheetah 6. 0软件基于比重法密度(1. 8238 g/cm³)和SSED密度(0. 69 g/cm³)分别计算了爆轰参数, 得到了比重法密度下的爆速8. 895 km/s、爆压34. 97 GPa和SSED密度下的爆速4. 187 km/s、爆压3. 597 GPa。

Pang等^[18]对DNTN和推进剂中常用的惰性组分和高能组分的相互作用进行了实验和模拟研究, 发现DNTN和大部分组分[RDX、HMX、3-硝基-1, 2, 4-三唑-5-酮铅正盐(NTO-Pb)、Al、Mg、二硝酰胺铵(AND)、硝化棉-硝化甘油(NC-NG)、端羟基聚丁二烯(HTPB)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、二甲基二苯脲(C₂)、炭黑(C. B.)、2, 4-二羟基苯甲酸铜(β -Cu)和氧化铝(Al₂O₃)]相容, 与聚叠氮缩水甘油醚(GAP)、六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)、双(2, 2-二硝基丙基)乙缩醛(BDNPA)/双(2, 2-二硝基丙基)甲醛(BDNPF)混合物(A3)、六亚甲基二异氰酸酯和水的加成产物(N-100)、2, 4-二异氰酸甲苯酯(TDI)、DINA混合后的体系轻微不相容, 与含有3, 4-二硝基咪唑基氧化咪唑(DNTF)和*N*-脘基脘二硝酰胺盐(GUDN)的体系不相容; 对比3种GAP体系(GAP/BTTN/Al/DNTN), GAP/TMETN/Al/DNTN和GAP/Bu-NENA/Al/DNTN)的机械性能和安全性能, 发现GAP/BTTN/Al/DNTN体系的性能最好。

王娟等^[19]研究了3-硝基甲苯(TNT)-DNTN混合炸药的性能, 发现将DNTN分别与质量分数为3%,

8%和10%的TNT混合后, DSC分解放热分别增加了429.69, 354.05和158.2 kJ/kg, 同时DSC放热分解峰温度变化不超过1.5 °C; 热重(TG)测试后的分解残渣剩余的质量分数分别为9.906%, 8.499%和10.501%, 相比于DNTN的热分解质量剩余4.377%, 说明混合炸药的热分解深度下降; 3种混合炸药中混有10%TNT的炸药撞击感度最小为44%, 另外两种的混合炸药撞击感度变化不明显, 3种混合炸药的摩擦感度与DNTN相同(均为100%)。

DNTN作为硝酸酯类化合物具有与硝化甘油等含能增塑剂化学相容性好、物理互溶性好等优点, 可以作为推进剂的高能增塑剂^[16,20,21]; 同时, DNTN还可替代高氯酸铵应用于推进剂中^[22], 对低特征信号推进剂的开发有重要意义。Reese等^[22]将DNTN应用于丁羟推进剂体系, 理论比冲达260 s; 6.89 MPa下燃速高达16 mm/s[高氯酸铵(AP)基推进剂燃速6 mm/s], 压力指数为0.85±0.04。李祥志等^[23]对DNTN在复合改性双基推进剂(CMDB)中的应用进行了研究, 发现DNTN可替代CMDB推进剂配方中的RDX和AP, 理论比冲最大值为272.4 s, 较基础配方(NG+NC/AP/Al)提高15.1 s。

综上, 目前对于DNTN的研究集中于合成、能量特性、机械感度和相容性等方面, 对于其热分解机理研究尚不深入, 严重阻碍了其应用进程。鉴于此, 本文通过反应分子动力学模拟、原位红外测试和同步热分析-红外-质谱(TG-DSC-FTIR-MS)联用测试等方法考察了DNTN热分解的表观活化能、热分解速率和分解路径规律, 研究了DNTN的气相产物和凝聚相产物的变化规律, 得到了DNTN的多级热分解机理, 为DNTN在固体推进剂中的应用研究提供了参考和理论指导。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

2,3-二羟甲基-2,3-二硝基-1,4-丁二醇四硝酸酯(DNTN), 分析纯, 西安近代化学研究所。

NEXUS 870型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR), 美国Thermo-Fisher公司; 变温反应池, 厦门大学; 449C型同步热分析仪(TG-DSC)和QMS403四级杆质谱仪(MS), 德国Netzsch公司; 5700型红外光谱仪(FTIR), 美国Nicolet公司。

1.2 实验过程

1.2.1 热分析测试 使用TG-DSC对样品进行热分析测试, 气氛为动态高纯氮, 流量为75 mL/min, 升温速率为10 °C/min, 样品质量为1 mg, 铝制试样皿。

1.2.2 凝聚相产物测试 使用原位红外池对样品的凝聚相进行红外光谱测试, 变温反应池升温速率为10 °C/min, 检测温度范围为25~465 °C, 红外光谱分辨率为4 cm⁻¹; 扫描速率为7.5幅图/min, 每张图扫描8次; 将1 mg待测样品粉碎成粉末状, 加入250 mg干燥研细的溴化钾粉末, 充分研磨后压片, 制成直径13 mm、厚约1 mm的透明或均匀半透明的盐片, 然后放入变温反应池中。

1.2.3 气相产物测试 样品的气相产物测试使用TG-DSC-FTIR-MS联用装置, 使用动态氦气气氛, 氦气流量75 mL/min, 加热速率10 °C/min, 样品量约1 mg, 铝制试样皿。

1.3 计算方法

为了研究DNTN的热分解过程以揭示复杂的反应机理, 采用反应分子动力学(ReaxFF MD)方法模拟了恒温热分解行为。为了在可接受的计算时间内观察到化学反应, 采用了人为提高模拟温度的模拟策略, 这是进行ReaxFF MD模拟常用策略^[24-30]。对DNTN的热分解过程采用LAMMPS^[31]平台和ReaxFF/lg力场参数^[32]进行了模拟计算。模拟温度过低, 分子分解缓慢, 需要的模拟时间过长; 模拟温度过高, 分子分解过快, 部分基元反应无法观测, 不利于分解机理的探究。故综合考虑设定的分解过程计算温度范围是1400~2000 K。

DNTN[图1(A)]可能存在的结构有晶体结构和无定形结构两种, 在推进剂的使用形式也有晶体和无定形两种结构, 因此, 本文建立了晶体和无定形两种模型进行模拟。利用Material Studio^[33]软件构建了96个DNTN分子的初始超胞模型, 初始的DNTN单胞结构来自X射线衍射晶体扫描数据^[16], 在Material Studio中将单胞沿晶胞的3个方向分别扩大4倍、2倍和3倍, 得到具有96个DNTN分子、共

3456个原子的初始超胞模型, 密度为 1.801 g/cm^3 , 盒子大小为 $3.278 \text{ nm} \times 4.673 \text{ nm} \times 2.575 \text{ nm}$, 对应夹角分别为 90.00° , 113.50° 和 90.00° , 如图 1(B) 所示. 利用 Material Studio 的 amorphous cell 模块建立 DNTN 的无定形结构, 含有 86 个分子、共 2924 个原子, 密度为 1.762 g/cm^3 , 盒子大小为 $3.566 \text{ nm} \times 3.490 \text{ nm} \times 3.670 \text{ nm}$, 对应夹角分别为 91.01° , 86.93° 和 86.57° , 如图 1(C) 所示.

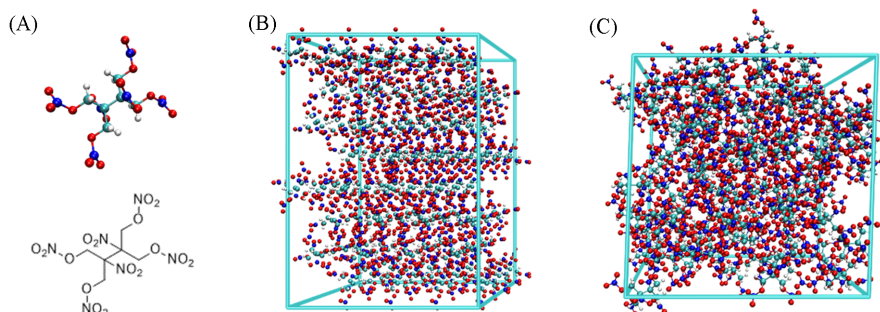


Fig. 1 Molecular structure(A) and initial super cell(B, C) of DNTN
(B) The crystal structure of DNTN; (C) the amorphous structure of DNTN.

为了得到用于后续热分解反应模拟的合理的 DNTN 分子晶体构型和无定形结构, 首先, 采用共轭梯度法对初始超胞模型进行能量最小化以优化原子坐标, 然后, 在恒温恒压(NPT)系综下对几何优化后的 DNTN 模型进行 125 ps 的动力学弛豫模拟以松弛超胞内部应力. 经过 125 ps 的 NPT 动力学弛豫后, 取 75~100 ps 和 100~125 ps 的体系的势能和模型密度值作比较, 其变化小于 0.3%, 表明体系已经达到平衡, 分别如图 2(A) 和 (B) 所示. 对弛豫后期 25 ps 内的模型密度取平均值, 得到的模型密度与实际密度十分吻合, 差值不超过 5%, 表明 ReaxFF-Ig 力场可以较合理地描述 DNTN 体系的结构, 如表 1 所示.

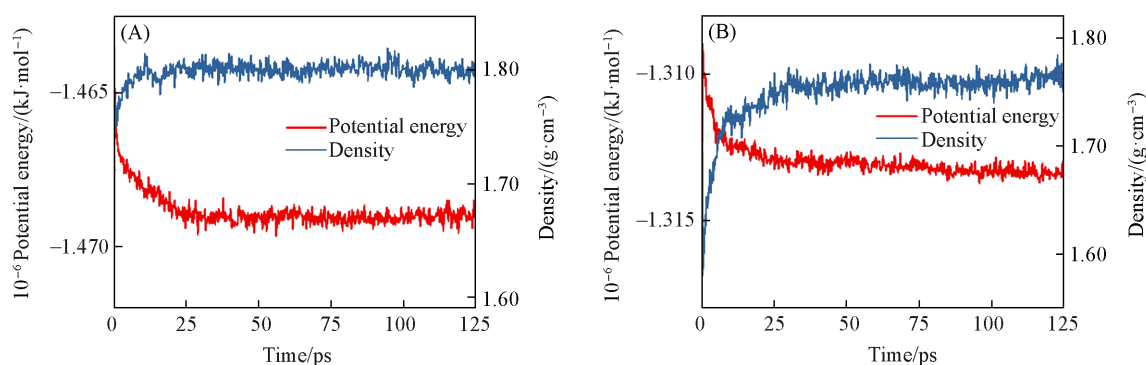


Fig. 2 Evolution of total energy and density of crystal(A) and amorphous structure(B) of DNTN during the ReaxFF MD simulation at 300 K and $1 \times 10^5 \text{ Pa}$ using NPT ensemble

Table 1 Potential energy and density changes in the relaxation process of 75—100 ps and 100—125 ps, and the difference ratio between the optimized density and the true density

DNTN structure	Potential energy fluctuation (%)	Density fluctuation (%)	Density difference ratio (%)
Crystal	0.010	0.22	2.65
Amorphous	0.005	0.23	4.75

为了避免计算过程 DNTN 分子在未达到目标温度时提前分解, 首先在正则(NVT)系综下采用 500 K/ps 的升温速率将模型体系从室温 300 K, $1 \times 10^5 \text{ Pa}$ 的条件下快速升温到目标温度, 然后进行 100 ps 的恒温热分解模拟. 计算的时间步长设为 0.1 fs, 控温方式为 Berendsen 方法. 计算过程中每 1000 步长输出一组原子轨迹等信息, 后续采用 VARxMD^[34] 软件对分解路径和产物进行分析. 计算过程产物分子的数量均以初始 DNTN 分子总量进行约化处理.

2 结果与讨论

2.1 恒温模拟中DNTN分子随时间的演变

为了获得DNTN热解过程中化学反应的全貌,研究了不同温度下DNTN分子随时间的动态演化以评估温度对DNTN热分解的影响.

采用ReaxFF MD对DNTN分子的晶体体系和无定形体系进行模拟,获得了DNTN分子随温度和时间的演化趋势,结果分别如图3(A)和(B)所示.可见,当温度为1400 K时,DNTN分子的消耗缓慢;随着温度的提高,DNTN分子的消耗越来越快,2000 K下DNTN分子的热分解最快;同时,DNTN分子的热分解速率与温度呈明显的正相关.

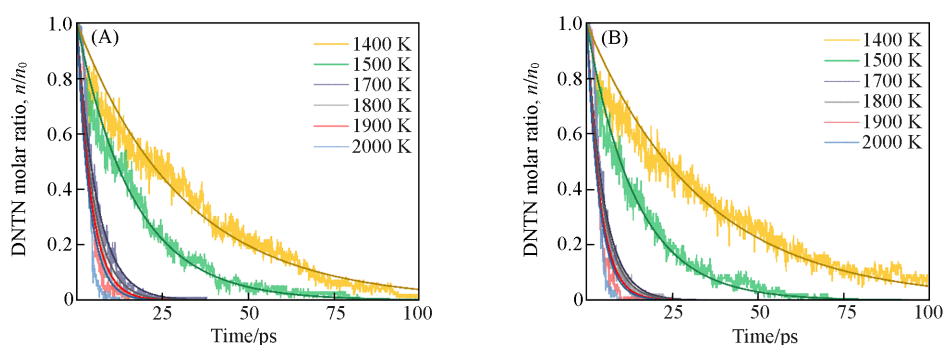


Fig. 3 Temporal evolution of crystal(A) and amorphous structures(B) of DNTN molecules in isothermal decomposition simulations

采用一阶动力学方程对两个DNTN体系的ReaxFF MD模拟结果进行拟合:

$$-\frac{dN_t}{dt} = kN_t \quad (2)$$

式中: $k(\text{ps}^{-1})$ 代表反应常数; $t(\text{ps})$ 代表反应时间; N_t 代表分子数目. 拟合结果列于表2.

根据阿雷尼乌斯方程可以计算出初始热分解反应的指前因子(A, ps^{-1})和活化能($E_a, \text{kJ/mol}$):

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (3)$$

式中: $R(8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$ 为摩尔气体常数; $T(\text{K})$ 为开氏温度. 为了更直观地比较反应速率,式(3)可以转换为

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \quad (4)$$

Table 2 First order kinetic equation of DNTN molecular decomposition in isothermal decomposition simulations(fitting curve parameters reaction rate k and coefficient of determination R^2)

System	k/ps^{-1}						R^2					
	1400 K	1500 K	1700 K	1800 K	1900 K	2000 K	1400 K	1500 K	1700 K	1800 K	1900 K	2000 K
DNTN crystal structure	0.032	0.061	0.173	0.208	0.240	0.274	0.961	0.978	0.979	0.962	0.938	0.906
DNTN amorphous structure	0.030	0.070	0.201	0.219	0.257	0.277	0.950	0.979	0.966	0.963	0.924	0.912

由表2可见,在1400~2000 K区间内,拟合的决定系数(R^2)都大于0.90,说明此区间内是一阶反应.根据曲线和反应速率来看,无定形结构和晶体结构的DNTN分子的分解速率十分相近.

由表3和图4可见,无定形结构和晶体结构的DNTN分子的分解表现活化能十分相近,相差不超过2 kJ/mol,说明初始分子排列结构对于DNTN分子分解的影响不明显.

Table 3 Fitted linear Arrhenius curves and activation energy for the decomposition of DNTN crystal and amorphous structures

System	Fitted equation	$E/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	R^2
DNTN crystal structure	$\ln k = -10219.62(1/T) + 4.00$	84.97	0.96
DNTN amorphous structure	$\ln k = -10428.50(1/T) + 4.18$	86.70	0.93

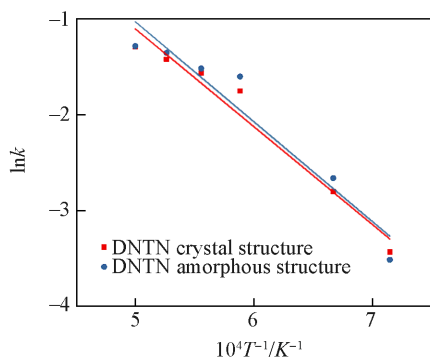


Fig. 4 Fitted linear Arrhenius curves for the decomposition of DNTN crystal and amorphous structures simulated by ReaxFF MD

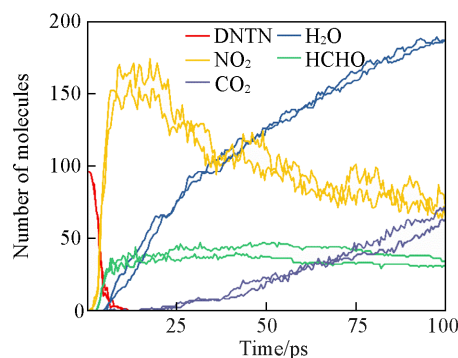
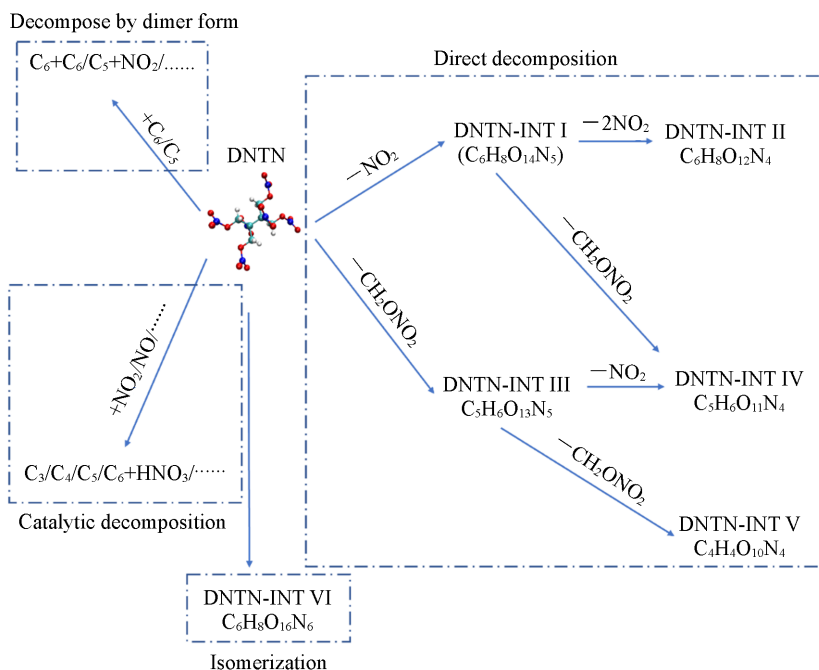


Fig. 5 Comparison of DNTN and product evolution curves at 2000 K

2.2 ReaxFF MD 恒温模拟 DNTN 的初始热分解机理

为了明晰 DNTN 的热分解机理, 在 1400, 1700 和 2000 K 条件下对 DNTN 体系进行了 2 次平行模拟, 2 组平行模拟的 DNTN 分解曲线和产物演化曲线具有很好的一致性, 在 2000 K 下的 2 组 DNTN 分解曲线和产物演化曲线的对比见图 5. 参考文献[35~38], 对其中一组的数据进行了反应统计.

分析了 DNTN 在 100 ps 内的初始分解反应路径, 构建了 DNTN 的反应路径 (Scheme 1). 可见, DNTN 分解过程中主要发生 4 类反应: 二聚体分解、催化分解、直接分解和异构化转变. DNTN 的二聚体分解主要是 DNTN 和大分子分解产物 (含碳数为 5 或 6 的分子) 之间发生反应, 主要反应有分子间氢转移和聚合后脱硝等; DNTN 的催化分解主要是 DNTN 在小分子分解产物 (不含碳, 只有 N, H 和 O 的小分子) 作用下发生脱去硝基基团等反应; DNTN 的直接分解是 DNTN 直接发生季碳骨架的断裂和硝基基团的脱去反应; DNTN 的异构化反应是 DNTN 发生异构转变.



Scheme 1 Main initial decomposition paths of DNTN molecules during thermal decomposition

表 S1~表 S6 (见本文支持信息) 给出了在 1400, 1700 和 2000 K 下 100 ps 内 DNTN 初始分解反应的数量统计, 在统计时已经减去了逆反应, 以 1400 K 下晶体结构的 DNTN 体系为例说明 DNTN 的主要初始分解. DNTN 分子的直接分解路径是发生 O—NO₂ 键断裂反应产生 NO₂ 和季碳骨架 C—C 键断裂生成亚甲基硝酸酯自由基 (·CH₂ONO₂), 这也是多数 DNTN 分子的两条初始分解路径. 根据分解路径不同,

DNTN会产生两种自由基(DNTN-INT I和III). 统计不同温度下两种路径的反应频次, 可以发现, 在任何温度下O—NO₂键断裂反应发生的数量多于季碳骨架C—C键断裂. 随后DNTN-INT I和III自由基会进一步发生O—NO₂键和季碳骨架C—C键的断裂, 生成DNTN-INT II, IV和V自由基. 随后进一步发生C—C键、C—N键和O—N键的断裂反应, 生成小分子产物NO_x和H₂O等.

DNTN除了发生直接分解以外, 还有一条双分子反应路径: DNTN和大分子分解产物C5, C6之间发生反应, 主要反应有分子间氢转移和聚合后脱硝等.

同时, 除了以上两条路径以外, 还观测到了DNTN和小分子产物的反应. DNTN分子和NO₂发生的反应主要有两种路径: (1) DNTN被NO₂夺取亚甲基上的H, 发生夺氢反应, 生成HNO₂; (2) DNTN和NO₂相连接, 生成N₂O₄分子. DNTN分子和NO反应主要有如下路径: (1) 硝基上的氧和NO连接, 催化季碳骨架的断裂; (2) NO夺取亚甲基上的氢原子, 生成HNO; (3) NO催化硝基基团的离去.

表4列出了不同温度下DNTN的初始反应路径的频次, 为了方便比较, 此处的频次为一个DNTN发生反应的数量, 在统计数目时已经减去逆反应, 可以看出, 随着温度的升高, 二聚体分解、催化分解和异构化反应的反应频次呈下降趋势. 晶体结构的DNTN的直接分解反应的频次随温度升高基本不变, 而无定形结构的直接分解反应频次随温度的上升而升高, 这是由于无定形结构的分子在1400 K下的直接分解反应部分分解路径正反应和逆反应频次相当, 减缓了DNTN的分解, 导致其在1400 K下直接分解反应减少. 无定形结构在1400 K下直接分解的反应频率少于晶体结构, 而2000 K下高于晶体结构的直接分解的反应频次与表2中拟合的反应速率常数 k 的大小顺序相符.

Table 4 Initial reaction path frequency statistics of DNTN at different temperatures

System	Temperature/K	Decomposition by dimer form	Frequency		
			Catalytic decomposition	Direct decomposition	Isomerization
DNTN crystal structure	1400	0.28	0.16	0.73	0.55
	1700	0.16	0.08	0.65	0.13
	2000	0.09	0.02	0.69	0.02
DNTN amorphous structure	1400	0.27	0.20	0.26	0.62
	1700	0.14	0.09	0.66	0.12
	2000	0.07	0.02	0.81	0.03

2.3 ReaxFF MD 恒温模拟DNTN体系中中间产物随时间的演变趋势

选择较宽温度范围内的代表性温度(1400, 1700和2000 K), 分析了不同模拟温度条件下DNTN分子中间产物随时间的演化曲线, 得到了DNTN分子的晶体体系和无定形体系在1400, 1700和2000 K时的主要分解产物(NO, NO₂, NO₃, N₂O, N₂, H₂O, HCHO和CO₂)分子数目随时间的分布图, 如图6所示.

由图6可以看到, 在不同温度和体系下, 在反应初期NO₂是生成最多的产物, 同时随着温度的升高, NO₂达到峰值的时间也提前, 这说明温度的升高加速了DNTN的分解. 其中, NO₂产生时间最早, 以1400 K下DNTN晶体分解为例, NO₂产生时间为0.9 ps, HCHO产生时间为2.5 ps, 间隔为1.6 ps [图6(A)]. 这说明DNTN分解存在一段诱导分解阶段, 在这一阶段只产生NO₂气体分解产物. 以2000 K下DNTN的晶体分解为例, 对比图6(E)中DNTN分子随时间的演变过程, 当NO₂曲线上升时, DNTN曲线正处于下降状态, 此时体系内主要反应是DNTN分子分解释放小分子; 当NO₂曲线达到峰值时, DNTN分子数量接近于0, 随后体系内生成了N₂O, N₂和CO₂, 此时, 模拟体系内发生的主要反应是分解产物之间的反应. 因此, 以NO₂的峰值为界, 体系内的主反应物和主要反应发生了改变, 故可以将其分为两个阶段. 以NO₂峰值为界, 将NO₂增加、DNTN分子减少这一阶段称为初始分解阶段; 将DNTN分子数目降至零后, NO₂数量达到峰值后下降这一阶段称为深度分解阶段. 由此可见, 以NO₂的数量值为划分点, 可以将反应分为诱导分解阶段、初始分解阶段和深度分解阶段3个阶段.

在1400 K下, 100 ps内反应产物中未出现N₂O, N₂和CO₂[图6(A)和(B)]; 温度上升到1700 K, 在

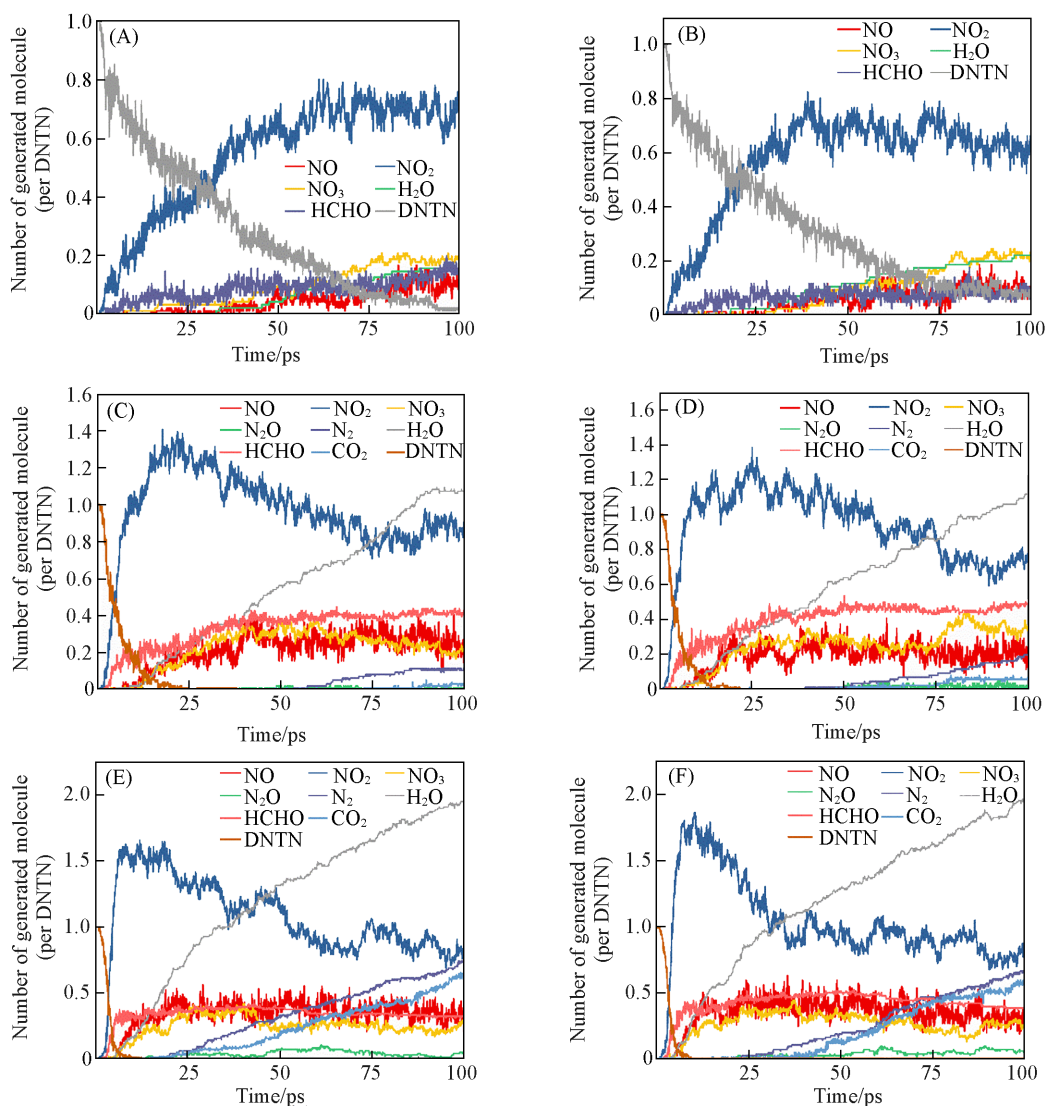


Fig. 6 Evolution of main products of crystal(A, C, E) and amorphous structures(B, D, F) of DNTN during the isothermal decomposition simulations obtained by ReaxFF MD at different temperatures of 1400 (A, B), 1700(C, D) and 2000 K(E, F)

产物中出现了 N_2O , N_2 和 CO_2 [图6(C)和(D)],说明温度的升高加速了反应的进行. 无定形结构的 NO_2 曲线相对于晶体结构的 NO_2 曲线提前达到峰值,随后出现下降的趋势,而晶体结构的 NO_2 曲线到达峰值后出现相对平稳的阶段,这可能是晶体结构中 NO_2 更多参与到DNTN的分解中而减少了其消耗导致的.

从图6(C)和(D)可见,在1700 K下,10 ps内已经生成了 NO , NO_2 , NO_3 , H_2O 和 $HCHO$,并且最先产生 NO_2 和 $HCHO$,后产生 NO , NO_3 和 H_2O ,在40 ps左右才能明显观察到 N_2O , N_2 和 CO_2 ,而此时 NO_2 处于下降趋势,这说明 N_2O , N_2 和 CO_2 是深度分解阶段DNTN分解产物进一步分解的产物.从图6(E)和(F)可见,在2000 K下, NO_2 到达峰值的时间进一步提前,同时深度分解阶段的产物 N_2O , N_2 和 CO_2 的出现要早于1700 K,说明温度加速了反应的进行.

以2000 K下晶体结构的DNTN热分解模拟为例分析100 ps内DNTN小分子产物的反应机理.从表5可知,小分子产物出现的时间顺序为 NO_2 , $HCHO$, NO_3 , NO , H_2O , CO_2 , N_2O 和 N_2 .

表S7(见本文支持信息)举例说明了2000 K下小分子产物的生成反应.从表5可见, NO_2 最先出现,生成于反应开始后0.8 ps,其引发反应是 $O-NO_2$ 键断裂,主要生成路径有两类:(1)小分子产物互相反应,或小分子产物直接分解产生 NO_2 ; (2)大分子断裂 $O-N$ 键直接产生 NO_2 .同时发现氧硝基上

Table 5 Formation time of small molecule products at 2000 K

Product	Generation time/ps	Product	Generation time/ps
NO ₂	0.8	H ₂ O	4.7
HCHO	1.8	CO ₂	6.4
NO ₃	2.4	N ₂ O	13.6
NO	3.6	N ₂	15.5

的NO₂比碳硝基上的NO₂更早脱除,说明氧硝基稳定性比碳硝基差. HCHO产生于反应1.8 ps时,比NO₂的产生时间晚了1.0 ps,是第2个产生的小分子产物,其主要生成反应是大分子脱去NO₂后分解产生HCHO,或断裂支链C—C键产生HCHO和NO₂,同时,从图6(E)可见,HCHO在2000 K下稳定存在,说明其相对于NO₂更加稳定.NO₃有两类主要产生路径:(1)小分子互相反应产生;(2)小分子分解产生NO₃和其它小分子.从图6(E)可以发现,在模拟的后半段,NO₃已有下降的趋势.根据文献[26]报道,推断NO₃可能是重要的反应中间产物.NO主要是氮氧化物分解和大分子分解产生.从图6(E)中可知,HCHO,NO和NO₃在反应过程中稳定存在,但是NO₃在模拟末期有下降趋势,说明其稳定性不如HCHO和NO.H₂O主要是含氮和含氧小分子之间发生氧化反应生成,同时还发现了一条双分子路径,主要反应是大分子产物被氧化成小分子碎片,生成水分子.CO₂的主要产生路径是含碳数为5和6的大分子分解或小分子分解产生,这两类反应占反应路径的70%以上;根据反应机理发现,CO₂的生成主要在N_xO_x脱除以后,与从图6(E)中观察到的20 ps后有大量CO₂生成相符.N₂O主要产生路径有两类:(1)小分子反应产生N₂O和其它的小分子产物;(2)大分子产物分解产生N₂O,其中主要路径是小分子反应,占比71%.N₂的产生路径主要有两类:(1)小分子分解产生N₂稳定产物和NO等自由基;(2)大分子分解碎片直接脱除N₂.根据反应机理可以发现,N₂O,N₂和CO₂主要是由初期分解产物进一步分解产生,这进一步验证了N₂O,N₂和CO₂是深度分解阶段的产物.

在模拟过程中还发现了含碳团簇、氰基和小环结构的演化,以2000 K温度下为例,图S1(见本文支持信息)给出了模拟中发现的部分含碳团簇、氰基和小环结构.

从图S2(见本文支持信息)可见,含碳团簇和环结构在75 ps前缓慢增长,在75 ps后保持平稳,这说明DNTN的含碳团簇和环结构耐热性相对于DNTN和前期生成的易分解的小分子要好.

为了探究后续含碳团簇的分解机理,对DNTN晶体结构在2000 K下进行了500 ps的热分解模拟,在模拟的后期对固相高温热解机理进行了探究,但由于模拟是封闭的体系,含有大量的氧,同时模拟的温度过高(2000 K),含碳团簇被氧化转变为小分子气体,所以体系中含碳团簇过少(图S3,见本文支持信息),无法进行这一阶段的分解机理的探究.

2.4 DNTN的热分析

DNTN的TG-DSC曲线如图7所示,其中, T_m 为从DSC曲线熔融峰的两边斜率最大处引切线,相交点对应的温度; T_p 为DSC曲线的分解峰温度; T_0 为从放热峰的两边斜率最大处引切线,相交点对应的温度; ΔH_d 为分解放热峰的放热量.可见,DNTN的分解可划分为3个阶段(表S8,见本文支持信息),其中,第二阶段的质量损失最大.146.04 °C前为第一阶段,随着温度的升高,DNTN缓慢失重,质量损失为4.33%,表明DNTN在第一阶段已经发生了轻微的分解,根据模拟分析可知这一阶段是诱导分解阶段,归为部分氧硝基键断裂,根据分子质量计算,1个DNTN分子释放了0.4个NO₂;第二阶段在146.04~238.54 °C之间,DNTN快速失重,共损失了88.04%的质量,是快速分解阶段;第三阶段为238.54~348.94 °C,DNTN损失3.16%的质量,质量损失较小,是固相分解阶段.

从DSC曲线可知,DNTN在86.2 °C时出现一个吸热峰,为DNTN熔化吸热峰,熔融吸热焓(ΔH_m)为

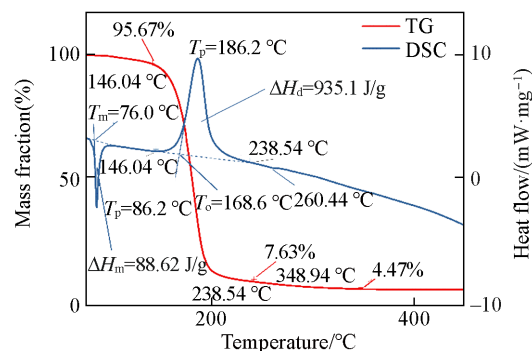


Fig. 7 TG-DSC curves of DNTN at heating rate of 10.0 °C/min

88.62 J/g. 温度上升到146.04 °C, DSC曲线有上扬的现象, 与TG分析推断的开始分解相一致. 温度上升至186.2 °C时, 在DSC曲线上观察到一个明显的放热峰, 分解放热量为935.1 J/g, 这是DNTN的主要放热分解过程. 在260.44 °C时, 观察到一个小放热峰. 之后未观察到新的放热现象.

2.5 DNTN热分解的凝聚相中间产物的红外分析

采用原位红外裂解池获取DNTN在升温过程中凝聚相分解产物的红外特征谱图, 图8为DNTN在25 °C时的红外吸收光谱, 图S4(见本文支持信息)为DNTN在热裂解原位红外中以10 °C/min被加热分解的不同时刻的红外吸收光谱图, 图9给出了硝基基团和季碳骨架的红外强度变化曲线, 图S5(见本文支持信息)给出了硝酸根、羰基、二氧化碳和氰酸根的红外强度变化曲线.

由图8可见, 在1659和1286 cm^{-1} 处的峰分别归属于DNTN内O—NO₂的反对称和对称伸缩振动, 在1583和1334 cm^{-1} 处的峰分别归属于分子内C—NO₂的反对称和对称伸缩振动, 在1023 cm^{-1} 处的峰归属于季碳骨架的骨架振动.

由图S4可知, 温度由25 °C升至86 °C时, DNTN的氧硝基、碳硝基及季碳骨架特征峰的多重峰发生了合并, 形成了较宽的谱带, 归因于晶体熔化, 其各向异性消失, 原本不完全相同的基团的振动变为相同所致^[39]; 从图9可见, 硝基基团的红外强度提升, 这是由于多重峰合并和受阻的基团振动获得释放所致.

温度由86 °C升到104 °C, DNTN的氧硝基振动峰强度、碳硝基振动峰强度和季碳骨架振动峰强度并未发生明显的变化, 但是可以发现1383 cm^{-1} 处出现一个新的吸收峰, 根据特征峰位置及压片药品溴化钾(KBr)推断, 这个新的峰是NO₂和KBr反应产生的硝酸根^[39]的强度峰. 从图9发现, 硝基基团的强度已经有微弱的下降, 硝酸根的红外强度峰在104 °C时有了明显的爬升, 这说明DNTN在104 °C时已经开始发生分解, 比毕福强等^[16]所测得的DNTN分解温度134 °C更低, 可能是由于固相原位红外测试时DNTN分散在盐片中, 产生的NO₂气体包裹在盐片中无法及时排出, 发生了自催化反应, 加速了DNTN的分解^[39].

温度从104 °C继续升至121 °C时, 在2342 cm^{-1} 处出现CO₂的特征峰; 并在1839 cm^{-1} 的位置出现了羰基的特征峰, 但其频率偏大, 说明凝聚相分解过程中出现了小环或形成了酯环. 从图9可知, DNTN的季碳骨架和硝基基团的红外强度曲线在121 °C时出现了下降, 说明DNTN发生了硝基基团的离去和季碳骨架的分解.

温度继续升至151 °C时, 可以从图S4和图S5观察到, 羰基的特征峰(1845 cm^{-1})强度剧烈下降, 这说明DNTN的分解产物发生了开环反应. 同时, 从图S4中发现, 羰基的特征峰位置随着温度的提高也逐渐向低频率偏移, 进一步说明环结构随温度提高发生了分解.

温度继续升至154 °C时, 氧硝基振动峰强度、碳硝基振动峰强度和季碳骨架振动峰强度剧烈下降(图9), 说明DNTN的硝基基团和季碳骨架在154 °C开始快速分解.

温度升至175 °C时, 氧硝基振动峰强度、碳硝基振动峰强度和季碳骨架振动峰强度基本归零(图9), 说明DNTN的硝基基团和季碳骨架在175 °C已经基本分解完全.

温度升至305 °C时, 在2165 cm^{-1} 处出现了氰基的特征峰[图S4和图S5(C)], 这是含碳团簇在高温

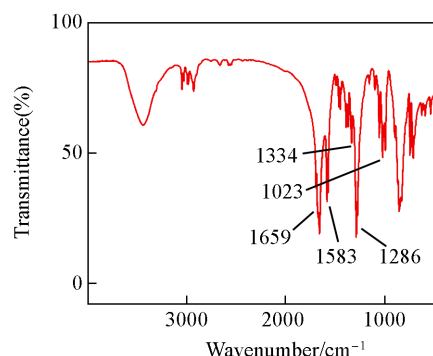


Fig. 8 IR spectrum of DNTN at 25 °C

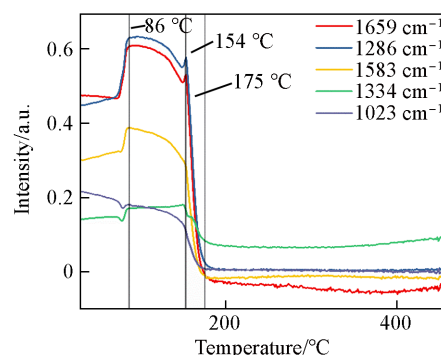


Fig. 9 IR intensity curves of nitro group and quaternary carbon skeleton of DNTN decomposition

下进一步反应的结果. 到实验结束(458 °C), 红外吸收光谱上未出现新的特征峰.

原位红外测试和TG-DSC的测试结果基本一致, 但未在190 °C以后观察到新的特征峰出现, 这可能是由于剩余的DNTN分解产物主要是大分子含碳团簇物质, 在红外光谱图上吸收峰强度不明显导致的. 根据凝聚相红外光谱测试的结果, DNTN的分解可以分为3个阶段: 第一阶段是诱导分解阶段, 温度范围为104~121 °C, DNTN开始发生硝基基团的离去, 并且生成NO₂气体; 第二阶段是快速分解阶段, 温度范围为121~175 °C, DNTN的季碳骨架发生分解, 碳原子形成小环结构, 并生成羰基, 随后环状结构发生分解, 硝基基团和季碳骨架基本分解, 并且生成大量的NO₂和CO₂气体; 175~305 °C之间未观测到特征峰现象; 第三阶段在305 °C以上, 为固相分解阶段, 碳骨架进一步反应生成氰基.

2.6 DNTN热分解的气相产物分析

采用TG-DSC-FTIR-MS联用测试对DNTN的分解气相产物进行了在线测量, 获得分解气相产物随温度变化的分布. 图10为DNTN气相产物的MS的离子强度峰随时间变化的分布图, 图S6(见本文支持信息)为DNTN的气相产物的红外谱图随温度变化的分布图, 图S7(见本文支持信息)为DNTN的气相产物的红外强度随温度的变化图.

从图10可知, DNTN的分解气相产物的离子的质核比包括18, 28, 30, 44, 45, 46和47等. 因此, DNTN的气相产物主要有H₂O, CO_x和N_xO_x等. 特别指出的是, 由于NO₂会产生大量的NO($m/z=30$)离子流, 结合图S6中的NO₂的红外特征峰强度, 可知NO₂贡献了大部分 $m/z=30$ 的离子流强度.

从图10和图S7可知, 在130 °C左右已经开始产生气相产物, 这和TG-DSC分析结果相吻合. 同时发现, m/z 为44的曲线有两个离子峰, 第一个峰在190 °C附近, 第二个峰在270 °C附近, 说明分解末期时发生了二次分解, 这与DSC曲线上发现的小放热峰的现象一致. 同时, m/z 为30和44的离子存在时间最长, $m/z=30$ 的离子流从130 °C到300 °C一直存在, $m/z=44$ 的离子流一直存在到大约350 °C. 到实验结束(500 °C)时, 未出现新的离子峰.

根据DNTN气相产物的红外光谱图随温度变化的分布图和气相产物的MS图推断, 可以将这些特征峰归属于CO(2103, 2111 cm⁻¹), CO₂(2355, 2330 cm⁻¹), NO(1904 cm⁻¹), NO₂(1629, 1597, 2919 cm⁻¹), N₂O(2208, 2239 cm⁻¹)和HCHO(1718, 1745, 1792 cm⁻¹)等.

在127 °C时, 可以看到红外光谱图上出现了NO₂特征峰(1629, 1597和2919 cm⁻¹), 同时从质谱图中观察到 $m/z=30$ 离子流的增强, 说明DNTN的分解产生了NO₂. 同时, 由图7可见, DNTN质量减少了4.33%和DSC曲线微弱上扬, 说明此时DNTN只有少量的分解, 产生了少量的气相产物, 结合模拟分析可知, 这是部分O—NO₂断裂释放的NO₂.

温度从147 °C到220 °C, 由图S6可见, CO(2103, 2111 cm⁻¹), CO₂(2355, 2330 cm⁻¹), NO(1904 cm⁻¹), NO₂(1629, 1597, 2919 cm⁻¹), N₂O(2208, 2239 cm⁻¹)和HCHO(1718, 1745, 1792 cm⁻¹)的明显特征峰, 同时, 由图10可见, $m/z=18, 28, 30, 44$ 等的离子流的显著增强, 说明DNTN发生了快速分解, 生成了大量的H₂O, NO₂, CO₂, CO, NO, HCHO和N₂O. 这与DSC和TG的剧烈放热现象和质量减少现象基本一致. 同时, 在189 °C时可以看到NO₂特征峰消失, 这说明NO₂释放完毕; 在133 °C观察到NO特征峰的出现, 在200 °C左右, NO特征峰消失; 在145 °C观察到N₂O特征峰的出现, 在207 °C左右, N₂O特征峰消失; 在145 °C观察到CO特征峰的出现, 在212 °C左右, CO特征峰消失; 在145 °C观察到HCHO特征峰的出现, 在212 °C左右, HCHO特征峰消失; 在147 °C观察到CO₂特征峰的出现, 在219 °C

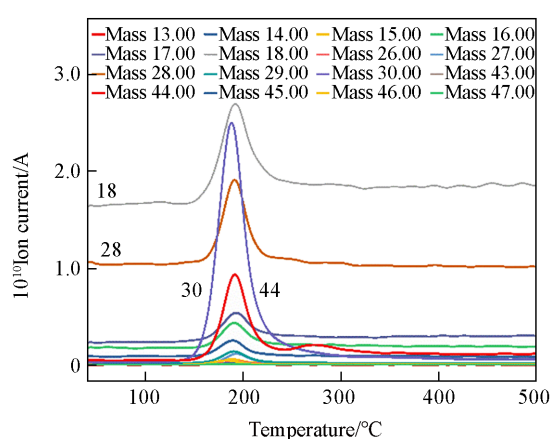


Fig. 10 Ionic strength distribution of DNTN decomposed gas phase products over time

左右, CO_2 特征峰消失. 结合模拟仿真结果、质谱和气相红外分析可见, 首先产生 NO_2 , H_2O , NO , 然后产生 HCHO , N_2O , CO , CO_2 .

在 $240\sim 350\text{ }^\circ\text{C}$, 由图 10 可见, $m/z=44$ 离子出现新的峰, 在 TG-DSC 分析中, 在 TG 曲线上观察到质量的下降和 $260\text{ }^\circ\text{C}$ 附近小的放热峰, 结合模拟结果中得到的 CO_2 产生机理, 可知这是大分子碳团簇结构进一步热解释放出 CO_2 导致的. $350\text{ }^\circ\text{C}$ 后未发现新的离子峰.

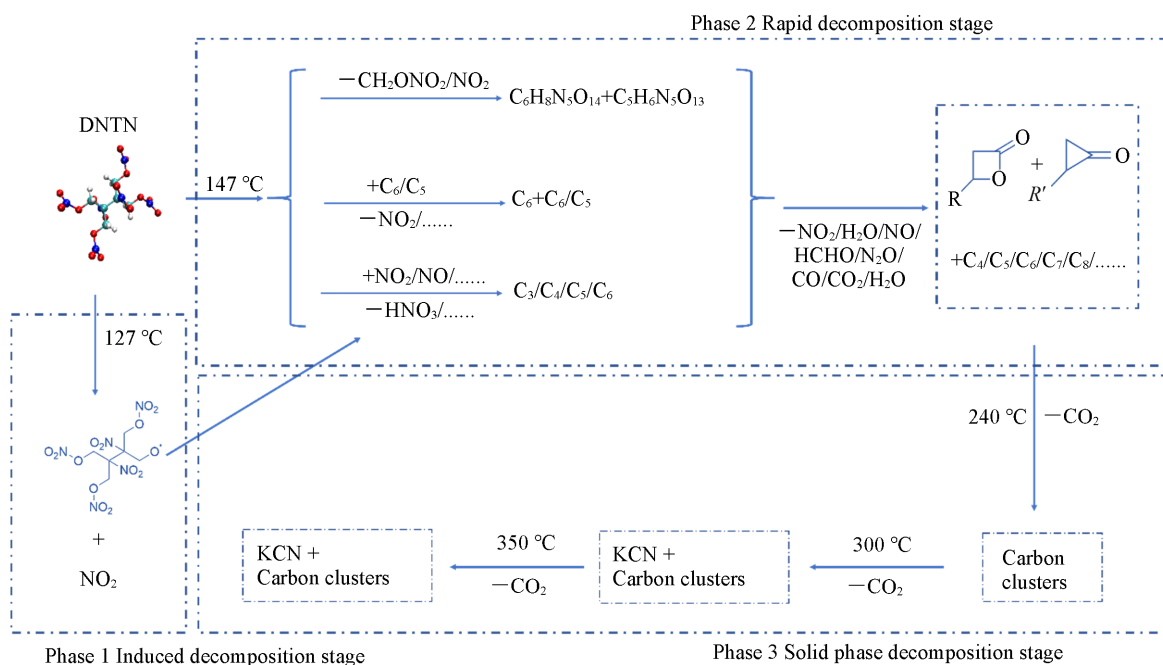
根据气相红外测试的结果, DNTN 的分解可以分为 3 个阶段: 第一阶段是诱导分解阶段, 温度范围为 $127\sim 147\text{ }^\circ\text{C}$, DNTN 开始发生硝基基团的离去, 生成 NO_2 气体; 第二阶段是快速分解阶段, 温度范围为 $147\sim 220\text{ }^\circ\text{C}$, DNTN 发生了快速分解, 生成了大量的 H_2O , NO_2 , CO_2 , CO , NO , HCHO 和 N_2O ; 第三阶段是固相分解阶段, 温度范围为 $240\sim 350\text{ }^\circ\text{C}$, 含碳团簇进一步分解释放 CO_2 .

从测试结果可以看到, 气相红外测试的分解温度与 DSC-TG 测试的结果基本一致, 但高于凝聚相红外测试的分解温度, 这是因为凝聚相原位红外测试时 DNTN 分散在盐片中, 产生的 NO_2 气体包裹在盐片中无法及时排出^[39], 发生了自催化反应, 这加速了 DNTN 的分解, 降低了 DNTN 的分解温度.

2.7 DNTN 的热分解机理

根据 DNTN 的热裂解原位红外和 TG-DSC-FTIR-MS 联用测试结果, 结合反应分子动力学模拟结果, 初步得出了 DNTN 热分解机理.

不同的测试方法获得的温度数值略有变化, 但总体趋势基本一致. DNTN 的分解可以分为 3 个阶段. 以 TG-DSC-FTIR-MS 联用测试所得温度值为基准描述 DNTN 的热分解机理: 第一阶段为诱导分解阶段, 温度区间为 $127\sim 147\text{ }^\circ\text{C}$, DNTN 只会发生少量的分解, 释放少量的 NO_2 气体; 第二阶段是快速分解阶段, 温度区间在 $147\sim 220\text{ }^\circ\text{C}$ 之间, 随着温度的升高, DNTN 快速分解, 发生硝基基团脱去和季碳骨架的分解, 随后发生小环结构的生成和开环反应以及氧化反应, 释放大量的 NO_2 , CO_2 和 NO 等气体, 同时放出大量的热; 第三阶段为固相分解阶段, 温度区间在 $240\sim 350\text{ }^\circ\text{C}$ 之间. 其中, 从 $240\text{ }^\circ\text{C}$ 至 $300\text{ }^\circ\text{C}$, DNTN 剩余固态产物在高温下热解, 释放少量的 CO_2 ; 在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 之后, 剩余的固相物质会进一步反应生成氰基; 在 $300\sim 350\text{ }^\circ\text{C}$ 区间, 固态产物在高温下热解释放 CO_2 . 热分解机理如 Scheme 2 所示.



Scheme 2 Diagram of DNTN decomposition mechanism

对模拟和实验不同阶段的主产物进行了对比(表 S9, 见本文支持信息). 可见, 相比于模拟产物, 快速分解阶段的实验产物缺少 NO_3 , 这可能是由于 NO_3 不稳定, 无法长时间存在. CO 在模拟中由于数量过少, 并未统计, 可能是由于在富氧环境中 C 都转变为 CO_2 . 同时, 相比于模拟, 实验产物中缺少了

N₂, 这是由于红外测试无法测出N₂, 所以未在实验产物中测得.

3 结 论

对构建的DNTN晶体和无定形结构进行了反应动力学模拟, 得到了DNTN热分解的表现活化能、热分解速率和分解产物随时间和温度变化的规律, 并对DNTN晶体进行了固相原位红外测试和TG-DSC-FTIR-MS联用测试表征热分解产物组成, 揭示了DNTN的热分解机理. DNTN的分解可以分为3个阶段: 第一阶段为诱导分解阶段, 温度区间为127~147 °C, DNTN发生少量的分解, 释放少量的NO₂气体, 根据质量损失和分子质量计算, 1个DNTN分子释放了0.4个NO₂. 第二阶段是快速分解阶段, 温度区间在147~220 °C之间, 随着温度的升高, DNTN快速分解, 发生硝基基团脱去和季碳骨架的分解, 随后发生小环结构的生成和开环反应以及氧化反应, 释放大量的NO₂, CO₂和NO等气体, 同时放出大量的热. 第三阶段为固相分解阶段, 温度区间在240~350 °C之间. 其中, 从240 °C到300 °C, DNTN剩余固态产物在高温下热分解, 释放少量的CO₂, 在300 °C之后, 剩余的固相物质会进一步反应生成氰基, 在300~350 °C区间, 固态产物在高温下热分解释放CO₂. 本文从多阶分解的角度对DNTN的热分解机理进行阐述, 对其在推进剂中的应用和后续安定机制研究具有重要意义.

支持信息见 <http://www.cjcu.jlu.edu.cn/CN/10.7503/cjcu20230398>.

参 考 文 献

- [1] Jin X. H., Hu B. C., Jia H. Q., Lv C. X., *Chem. J. Chinese Universities*, **2013**, 34(7), 1685—1690(金兴辉, 胡炳成, 贾欢庆, 吕春绪. 高等学校化学学报, **2013**, 34(7), 1685—1690)
- [2] Liu H., Li Y., Ma Z. X., Zhou Z. X., Li J. L., He Y. H., *Acta Phys. Chim. Sin.*, **2019**, 35(8), 858—867(刘海, 李毅, 马兆侠, 周智炫, 李俊玲, 何远航. 物理化学学报, **2019**, 35(8), 858—867)
- [3] Jiang L., Lv R., Wang J., Song S., Chen Y., Ge X., Wang K., Zhang Q., *FirePhysChem*, **2023**, 3(2), 98—105
- [4] Ma Y., Cao Y., Yu T., Zhang Z., Lai W., Chen C., Wen L., Liu Y., *CrystEngComm*, **2023**, 25(30), 4272—4283
- [5] Wen L., Wang B., Yu T., Lai W., Shi J., Liu M., Liu Y., *Fuel*, **2022**, 310, 122241
- [6] Tarver C. M., Tran T. D., Whipple R. E., *Propell. Explos. Pyrotech.*, **2003**, 28(4), 189—193
- [7] Shim H. M., Kim S. J., Park Y. C., Min B. S., *Propell. Explos. Pyrotech.*, **2022**, 47(3), e202100194
- [8] Badgajar D. M., Talawar M. B., Asthana S. N., Mahulikar P. P., *J. Hazard. Mater.*, **2008**, 151(2), 289—305
- [9] Yan Q. L., Künzel M., Zeman S., Svoboda R., Bartošková M., *Thermochim. Acta*, **2013**, 566, 137—148
- [10] Kong L. Z., Dong K. H., Jiang A. M., Yang C. L., Tang Y. H., Xiao Y. D., *Defence Technology*, **2023**, 25, 220—230
- [11] Chavez D. E., Hiskey M. A., Naud D. L., Parrish D., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2008**, 47(43), 8307—8309
- [12] Glaesemann K. R., Fried L. E., *AIP Conference Proceedings*, **2006**, 845(1), 515—518
- [13] Hou B., He J. X., Ren X. T., Cao Y. L., *Chinese J. Energ. Mater.*, **2017**, 25(4), 348—352(侯斌, 何金选, 任晓婷, 曹一林. 含能材料, **2017**, 25(4), 348—352)
- [14] Conroy M. W., Landerville A. C., Oleynik I. I., White C. T., *AIP Conference Proceedings*, **2009**, 1195(1), 482—485
- [15] Landerville A. C., Conroy M. W., Oleynik I. I., White C. T., *J. Phys. Chem. Lett.*, **2010**, 1(1), 346—348
- [16] Bi F. Q., Yao J. L., Wang B. Z., Fan X. Z., Ge Z. X., Xu C., Liu Q., Kang B., *Chinese J. Org. Chem.*, **2011**, 31(11), 1893—1900(毕福强, 姚君亮, 王伯周, 樊学忠, 葛忠学, 许诚, 刘庆, 康冰. 有机化学, **2011**, 31(11), 1893—1900)
- [17] Oxley J. C., Smith J. L., Brady J. E., Brown A. C., *Propell. Explos. Pyrotech.*, **2012**, 37(1), 24—39
- [18] Pang W. Q., Wang K., DeLuca L. T., Trache D., Fan X. Z., Li J. Q., Li H., *FirePhysChem*, **2021**, 1(3), 166—173
- [19] Wang J., Liu D. B., Zhou X. L., *J. Nanjing University Science Technology*, **2014**, 38(1), 161—165(王娟, 刘大斌, 周新利. 南京理工大学学报, **2014**, 38(1), 161—165)
- [20] Song X. D., Zhao F. Q., Liu Z. R., Pan Q., Luo Y., *Chem. J. Chinese Universities*, **2006**, 27(1), 125—128(宋秀铎, 赵凤起, 刘子如, 潘清, 罗阳. 高等学校化学学报, **2006**, 27(1), 125—128)
- [21] Zhang W., Fan X. Z., Chen Y. D., Xie W. X., Liu Z. R., Wei H. J., *Chem. J. Chinese Universities*, **2009**, 30(6), 1230—1234(张伟, 樊学忠, 陈永铎, 谢五喜, 刘子如, 蔚红建. 高等学校化学学报, **2009**, 30(6), 1230—1234)
- [22] Reese D. A., Son S. F., Groven L. J., *Propell. Explos. Pyrotech.*, **2014**, 39(5), 684—688
- [23] Li X. Z., Bi F. Q., Lian P., Li H., Liu G. Q., Wang B. Z., *Chinese J. Energ. Mater.*, **2018**, 26(4), 311—315(李祥志, 毕福强, 廉鹏, 李辉, 刘国权, 王伯周. 含能材料, **2018**, 26(4), 311—315)
- [24] Mueller J. E., van Duin A. C. T., Goddard W. A. III, *J. Phys. Chem. C*, **2010**, 114(12), 5675—5685
- [25] Liu X. L., Li X. X., Han S., Qiao X. J., Zhong B. J., Guo L., *Acta Phys. Chim. Sin.*, **2016**, 32(6), 1424—1433(刘晓龙, 李晓霞, 韩

- 嵩, 乔显杰, 钟北京, 郭力. 物理化学学报, **2016**, 32(6), 1424—1433)
- [26] Ren C. X., Li X. X., Guo L., *Acta Phys. Chim. Sin.*, **2018**, 34(10), 1151—1162(任春醒, 李晓霞, 郭力. 物理化学学报, **2018**, 34(10), 1151—1162)
- [27] Wang Z. M., Zheng M., Xie Y. B., Li X. X., Zeng M., Cao H. B., Guo L., *Acta Phys. Chim. Sin.*, **2017**, 33(7), 1399—1410(王子民, 郑默, 谢勇冰, 李晓霞, 曾鸣, 曹宏斌, 郭力. 物理化学学报, **2017**, 33(7), 1399—1410)
- [28] Lane J. M. D., Moore N. W., *J. Phys. Chem. A*, **2018**, 122(16), 3962—3970
- [29] Liu J. X., Min J., Xu H. J., Ren H. S., Tan N. X., *Chem. J. Chinese Universities*, **2022**, 43(4), 20210834(刘嘉欣, 闵杰, 许华杰, 任海生, 谈宁馨. 高等学校化学学报, **2022**, 43(4), 20210834)
- [30] Zhou Z. H., Wang S. H., Huang D. C., Liu B., Ning H. B., *Chem. J. Chinese Universities*, **2023**, 44(11), 20230276(周子豪, 王思皓, 黄玳川, 刘波, 甯红波. 高等学校化学学报, **2023**, 44(11), 20230276)
- [31] Thompson A. P., Aktulga H. M., Berger R., Bolintineanu D. S., Brown W. M., Crozier P. S., Veld P. J. I., Kohlmeyer A., Moore S. G., Nguyen T. D., Shan R., Stevens M. J., Tranchida J., Trott C., Plimpton S. J., *Comput. Phys. Commun.*, **2022**, 271, 108171
- [32] Liu L. C., Liu Y., Zybin S. V., Sun H., Goddard W. A. III, *J. Phys. Chem. A*, **2011**, 115(40), 11016—11022
- [33] *Materials Studio*, BIOVIA, San Diego, **2017**
- [34] Liu J., Li X. X., Guo L., Zheng M., Han J. Y., Yuan X. L., Nie F. Q., Liu X. L., *J. Mol. Graph. Model.*, **2014**, 53, 13—22
- [35] Wang F., Chen L., Geng D., Wu J., Lu J., Wang C., *J. Phys. Chem. A*, **2018**, 122(16), 3971—3979
- [36] Zhang Y., Li Q., He Y., *ACS Omega*, **2020**, 5(29), 18535—18543
- [37] Ren C., Liu H., Li X., Guo L., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2020**, 22(5), 2827—2840
- [38] Li G., Lu Y., Qi S., *J. Supercritical Fluids*, **2020**, 155, 104661
- [39] Pan Q., Zheng L., *Chinese J. Energ. Mater.*, **2007**, 15(6), 676—680(潘清, 郑林. 含能材料, **2007**, 15(6), 676—680)

(Ed.: Y, K, S)