

文章编号: 1006-9941(2020)10-0953-07

高氯酸盐对 Al-MnO₂ 纳米铝热剂热性能及燃烧性能的影响

宋佳星, 郭 涛, 姚 淼, 陈嘉琳, 丁 文, 刘晓峰

(陆军工程大学野战工程学院, 江苏 南京 210007)

摘 要: 为了研究高氯酸盐对纳米铝热剂反应性能的影响, 选用高氯酸钾(KClO₄)和高氯酸铵(NH₄ClO₄)作为添加剂, 采用静电喷雾法分别制备 KClO₄-Al-MnO₂ 和 NH₄ClO₄-Al-MnO₂ 纳米复合材料样品。利用场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)观察了样品的微观形貌; 采用同步热分析技术(TG-DSC)研究了样品的放热过程和反应活化能, 结合 X 射线衍射技术(XRD)分析了反应后产物的成分, 使用快速电热丝实验对比研究了样品的燃烧过程和燃烧速率。结果显示, 纳米 Al 粉和 MnO₂ 集中分布在高氯酸盐基底上; 由于 MnO₂ 的催化作用, KClO₄ 和 NH₄ClO₄ 均在铝热反应发生前出现分解放热过程, 其中 NH₄ClO₄ 的分解放热量显著高于 KClO₄; KClO₄ 和 NH₄ClO₄ 的引入, 使体系中铝热剂的相对含量降低, 导致铝热反应的峰值温度分别推迟了 21 °C 和 31 °C。KClO₄-Al-MnO₂ 的产物主要为 Mn₃O₄, 而 NH₄ClO₄-Al-MnO₂ 的产物主要为 MnO, NH₄ClO₄ 可以提高 MnO₂ 中 O 元素的利用率。高氯酸盐的引入可降低体系发生铝热反应的活化能, 降低量大于 35%, 并能够有效提高铝热剂的反应速率; 在发火实验中, 直接表现为火焰的快速成长、扩散和消退, 但是高氯酸盐的引入也将降低火焰的明亮程度和大小。

关键词: 高氯酸盐; 纳米铝热剂; 热性能; 燃烧性能

中图分类号: TJ45

文献标志码: A

DOI: 10.11943/CJEM2020056

1 引言

铝热剂作为一种传统的含能材料, 其反应物通常由一种燃料单质和氧化物组成, 在发生铝热反应时, 放出大量的热^[1-2]。随着纳米技术的不断发展, 纳米铝热剂能够在更短的时间内释放更高的能量, 因此受到国内外学者的广泛关注^[2-4]。

纳米铝热剂的组成中, 纳米级燃料单质的选择主要集中在纳米 Al 粉和纳米 Si 粉两类^[5-6]。由于自然资源储量丰富、能量密度高等特点, 纳米 Al 粉被广泛应用^[4-5]。纳米氧化剂的可选范围则更丰富, 主要包括 Fe₂O₃、CuO、MoO₃ 和 MnO₂ 等^[5-12]。Hu^[7] 利用模板法制备出具有花粉状特殊结构的 Fe₂O₃, 并成功与纳米 Al 进行复合, 得到具有花粉状结构的纳米 Al/Fe₂O₃ 铝

热剂。Kim^[8] 在真空和低温条件下, 将纳米 Al 粉直接包覆在 CuO 纳米线上制备得到 Al/CuO-nanowire 复合物, 实现了燃料与氧化物的直接接触。薛艳^[9-10] 制备了 Al/MoO₃ 纳米复合含能材料, 并开展了一系列感度实验。但是, 上述研究缺乏对所研究的纳米铝热剂燃烧性能的测试分析。本课题组前期研究发现, 当选用 MnO₂ 作为氧化剂时, 所组成的纳米铝热剂在更低的温度区间内出现放热峰, 表现出良好的反应性能^[11-12]。此外, 在原有的二元组分中添加一些含能增强剂, 可以有效提高和改善原有组分的反应性能。SHEN^[5] 考虑在 Al/Fe₂O₃ 体系中加入少量高热值的硼(B)粉, 得到的含能复合材料具有更低的反应起始温度和更高的热值, 但 B 粉的燃烧产物流动性差, 因此, 过量的 B 粉反而会阻碍燃烧的持续进行^[13]。氟是氧化性最强的元素, 有学者将含氟高聚物作为添加剂加入铝热剂体系中, 以增强反应热值和燃烧温度, 但是, 当氟聚物加入铝热剂组分中时, 铝热剂整体的流动性变差, 严重影响其热量的扩散和火焰的传播^[14-15]。高氯酸盐作为氧化剂, 易与燃料或还原剂发生氧化还原反应, 产生剧烈的燃烧, 因此, 已广泛应用于火箭推进剂

收稿日期: 2020-03-16; 修回日期: 2020-04-18

网络出版日期: 2020-07-08

基金项目: 国家自然科学基金资助(51704302)

作者简介: 宋佳星(1993-), 男, 博士研究生, 主要从事兵器科学与技术研究。e-mail: sjx1407@126.com

通信联系人: 郭涛(1978-), 男, 副教授, 主要从事地雷与爆破器材爆炸作用研究。e-mail: guotao3579@126.com

引用本文: 宋佳星, 郭涛, 姚淼, 等. 高氯酸盐对 Al-MnO₂ 纳米铝热剂热性能及燃烧性能的影响[J]. 含能材料, 2020, 28(10):953-959.

SONG Jia-xing, GUO Tao, YAO Miao, et al. Effects of Perchlorates on Thermal Properties and Combustion Performance of Al-MnO₂ Nanothermite[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2020, 28(10):953-959.

和烟火剂中。Wang^[16]选用高氯酸铵(AP)作为含能添加剂,通过静电喷雾法将纳米Al粉和纳米CuO粉组装形成凝固的复合微米颗粒,报道了其燃烧压力的变化。然而目前,高氯酸盐作为添加剂对纳米铝热剂体系热性能、燃烧性能的影响则缺乏相关研究。

为此,本研究选用高氯酸钾(KClO₄)和高氯酸铵(NH₄ClO₄)作为添加剂,采用静电喷雾法制备含高氯酸盐的Al-MnO₂纳米复合含能材料,研究了高氯酸盐的加入对样品形貌、反应热性能、产物以及燃烧性能的影响,结合实验和分析结果,对两种常见高氯酸盐对Al-MnO₂纳米铝热剂体系的热反应过程及燃烧性能有了进一步的认识。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

纳米Al粉,上海乃欧纳米科技有限公司,纯度>99.9%,平均粒径100 nm;高锰酸钾(KMnO₄),上海凌峰化学试剂有限公司,纯度>99.5%;盐酸(HCl),上海凌峰化学试剂有限公司,含量36.0%~38.0%;KMnO₄和HCl用于合成纳米铝热剂中氧化剂组分二氧化锰(MnO₂),合成方法为水热反应釜合成法^[11-12];高氯酸钾(KClO₄)和高氯酸铵(NH₄ClO₄),国药集团化学试剂有限公司,纯度>99.5%;无水乙醇,分析纯,上海久亿化学试剂有限公司,含量不少于99.7%;实验用水为自制去离子水;所有的试剂均直接使用,未做进一步的处理。

德国NETZSCH公司TG-DSC型同步热分析仪,仪器型号STA 449F3,TG校正/测量范围020/35000 mg,DSC校正/测量范围020/5000 μV,吹扫气和保护气均为Ar气,采用刚玉坩埚,温度区间为室温至800℃;FIGHT牌超声波清洗器,仪器型号FD-200,工作电压220 V±10%,功率消耗35/60 W,超声频率43~45 KHz;德国Bruker公司D8 Advance型X射线衍射仪,测量精度:角度重现性±0.02°,Cu靶,测角仪半径≥200 mm,最小步长0.0001°,角度范围(θ/2θ)为360°,绝对精度(θ/2θ)为±0.005°,单马达驱动,最大扫描速度200°/min;日本Hitachi公司S-4800 II型场发射扫描电子显微镜(FE-SEM),放大倍率为20~8×10⁵,最大分辨率为1 nm,加速电压0.5~30 kV;快速电热丝点火实验采用自制设备,利用稳压直流电源对0.1 mm的镍铬电热丝进行快速加热,电热丝直接作用于15 mg的样品粉末上;高速摄影,日本Photron公司,设备型号为FASTCAM SA-Z,每秒拍摄20000张照片,即每张照片之间的时间间隔为50 μs。

2.2 实验过程

以KClO₄-Al-MnO₂纳米复合含能材料为例对实验过程进行介绍。根据课题组前期研究,综合考虑纳米Al粉的有效含量^[17],实验分别称取40 mg纳米Al粉和60 mg纳米MnO₂,加入无水乙醇后利用超声波清洗器充分超声分散,得到Al-MnO₂的分散液;称取43 mg KClO₄ (KClO₄在体系内的质量分数约为30%),在超声条件下溶于去离子水中;将KClO₄水溶液倒入Al-MnO₂分散液中,继续超声并伴随玻璃棒搅拌,确保充分分散,得到前驱体混合液。将前驱体溶液注入注射器中,在平头金属注射针头与金属箔接收板之间,加载11 kV的直流高压,利用注射泵将前驱体混合液缓慢推出,速度为4 mL·h⁻¹,待静电喷雾实验结束后,将金属箔接收板上的样品干燥,收集后待测。NH₄ClO₄-Al-MnO₂纳米复合含能材料和对照组Al-MnO₂纳米铝热剂的制备方法与上述类似。

此外,为研究纳米MnO₂对高氯酸盐热分解的催化作用,分别称取了80 mg的KClO₄和NH₄ClO₄,利用超声分散法与20 mg的纳米MnO₂混合后,得到KClO₄-MnO₂混合物和NH₄ClO₄-MnO₂混合物。

3 结果与讨论

3.1 微观形貌分析

利用FE-SEM观察样品的微观形貌和组分的分布情况,如图1所示。图1a是通过水热合成法制备的纳

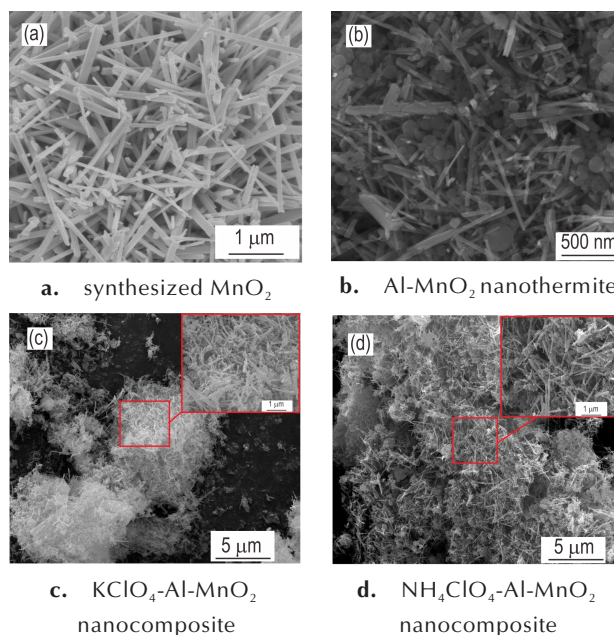


图1 样品的SEM照片

Fig.1 SEM images of the prepared samples

米 MnO₂ 的微观形貌,呈纳米棒状,棒长为 1~4 μm,棒径约为 100 nm,结构特征明显,表面平整,分散性良好,团聚现象不明显;图 1b 是 Al-MnO₂ 纳米铝热剂的微观形貌,其中球状颗粒为纳米 Al 粉,纳米棒状结构为 MnO₂,两者能够直接接触且分散性良好;图 1c 是 KClO₄-Al-MnO₂ 纳米复合含能材料的 SEM 照片,红色方框内为高倍率照片。由图 1c 可见,样品以 KClO₄ 为基底,纳米 Al 粉和纳米 MnO₂ 广泛分布在其表面。图 1d 是 NH₄ClO₄-Al-MnO₂ 纳米复合含能材料,红色方框内的高倍率照片。由图 1d 可见,纳米 Al 粉和纳米 MnO₂ 仍以 NH₄ClO₄ 为基底,均匀分布在基底表面,与 KClO₄-Al-MnO₂ 样品结构类似。

3.2 热性能分析

热分析实验采用 TG-DSC 联用的同步热分析方法,该方法能够反映样品在线性升温条件下,材料的物理化学性质与温度的依赖关系,得到样品的一系列热量、质量和温度的关系曲线,如图 2 所示,升温速率均为 20 °C·min⁻¹。

Al-MnO₂ 纳米铝热剂的热分析结果如图 2a 所示。从室温至 350 °C 时,样品的质量缓慢下降了约 5.5%,DSC 曲线上未出现明显的吸放热信号,其主要原因是

水热法合成的 MnO₂ 中含有一定的结合水,同时在制备 Al-MnO₂ 纳米铝热剂样品时,部分溶剂可能未完全蒸干,在热分析实验中,随着温度的提高,结合水与溶剂逐渐蒸发而导致热重降低^[18]。在温度区间 500~600 °C, DSC 曲线出现明显的放热信号,峰值温度为 559 °C,对应 TG 曲线没有明显的质量变化,该阶段发生了 Al 与 MnO₂ 之间的固相铝热反应,放出热量约为 1050 J·g⁻¹。由于纳米 Al 稍微过量,在 660 °C 出现 Al 粉熔化的吸热峰。

通常,过渡金属氧化物对高氯酸盐的热分解会有一些的催化作用,且不同种类、不同结构的过渡金属氧化物的催化效果也存在一定的差异^[19-21]。因此,在研究 KClO₄-Al-MnO₂ 纳米复合含能材料热性能之前,先对纳米 MnO₂ 对 KClO₄ 热分解性能的催化作用进行测试,如图 2b 所示。KClO₄ 在 306 °C 因熔化吸热, DSC 曲线呈现出尖锐的吸热峰,除了 MnO₂ 中结合水的蒸发,质量没有显著的变化。当温度升高至 500 °C 以上, DSC 曲线出现两个信号,一个小的吸热峰和紧随其后的放热峰,峰值温度分别为 510 °C 和 513 °C。此时, KClO₄ 发生热分解反应,先吸热后放热,热分解反应放出 O₂ 导致质量快速降低,放热量约为 137 J·g⁻¹。

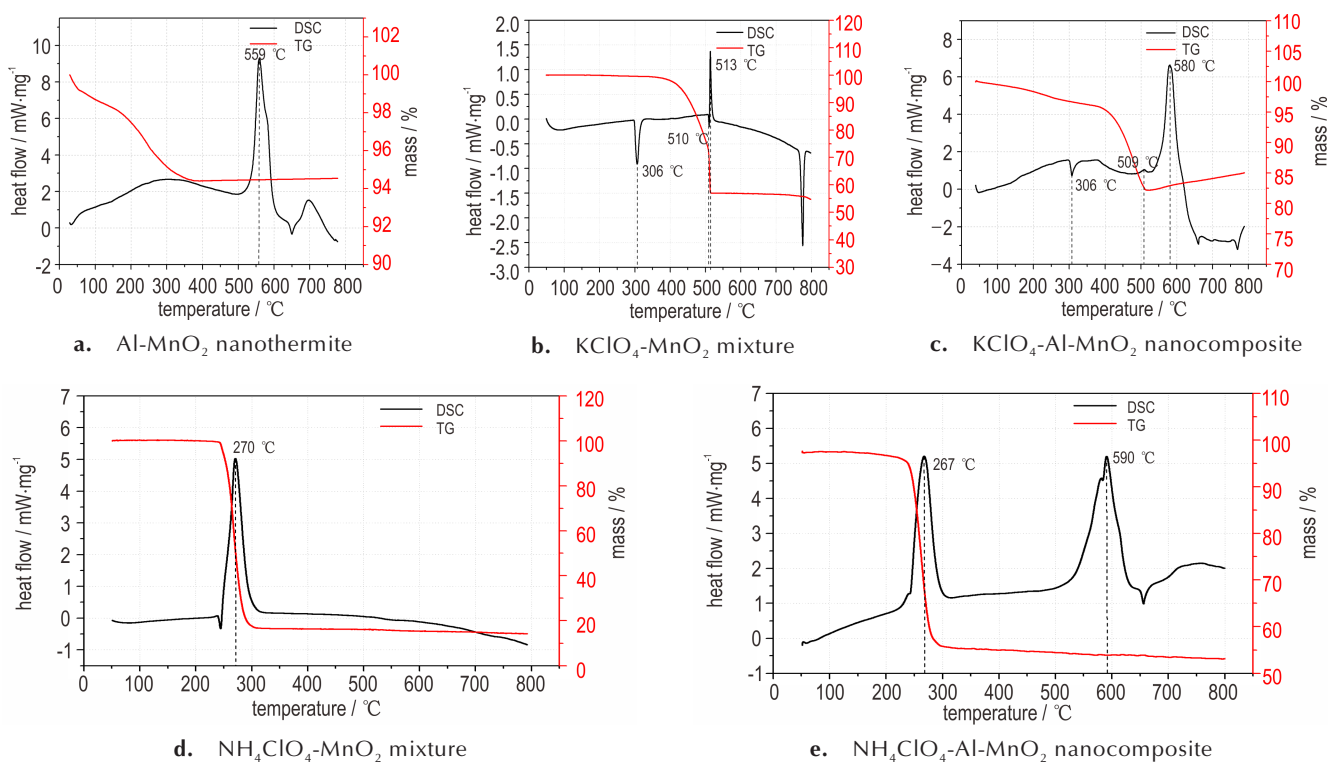


图 2 样品的 TG-DSC 曲线

Fig.2 The TG-DSC curves of the involved samples

在此基础上,研究了 $\text{KClO}_4\text{-Al-MnO}_2$ 纳米复合含能材料的热性能,如图2c所示。因为 KClO_4 熔化,在306℃附近DSC曲线上出现吸热峰;进而在509℃附近,由于 KClO_4 分解出现了一个微弱的放热峰。紧接着在530~620℃区间内,出现明显的放热峰,峰值温度为580℃,根据图2a可知,这是由于Al-MnO₂之间的铝热反应,放热量约为 $973\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ 。从TG-DSC实验结果来看, KClO_4 在Al-MnO₂铝热反应之前先发生热分解反应,此外,铝热反应发生的温度推迟了约21℃,这可能是因为 KClO_4 的引入,使体系中Al-MnO₂的相对含量降低所导致的。

同理,纳米 MnO_2 对 NH_4ClO_4 热分解性能催化作用的结果如图2d所示。对于纯 NH_4ClO_4 ,其热分解过程可以划分为三个阶段:第一阶段在245℃附近,发生固体的晶型转变,吸收热量;第二阶段在305℃附近, NH_4ClO_4 发生热分解反应,放出热量,低温放热阶段;第三阶段在380℃,即 NH_4ClO_4 发生进一步热分解反应,放出热量,为高温放热阶段^[19-20]。由图2d可见, MnO_2 对 NH_4ClO_4 具有显著的催化作用,在245℃附近, NH_4ClO_4 发生固相晶型转换后,随即发生热分解反应,峰值温度为270℃,放出大量的热量,没有出现低温放热阶段和高温放热阶段,并伴随质量快速下降,几乎所有的 NH_4ClO_4 在此阶段分解为气态产物。

$\text{NH}_4\text{ClO}_4\text{-Al-MnO}_2$ 热性能结果如图2e所示。 NH_4ClO_4 在245℃附近出现微弱的吸热信号后出现放热峰,放出热量,约为 $513\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$,伴随质量的快速下降。结合图2a和图2c,在510~620℃区间内,出现Al-MnO₂之间铝热反应的放热峰,放热量约为 $993\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ 。在660℃出现Al粉的熔化吸热峰。此外,铝热反应放热峰出现的温度延迟了约31℃。

由图2c和图2e可见,两种高氯酸盐均在铝热反应发生前完成了热分解反应,且高氯酸盐的引入将导致铝热反应延迟发生,这跟体系中铝热剂的相对含量降低有关。

3.3 产物分析

为进一步认识样品热反应的过程,收集坩埚中残留的反应产物,利用XRD分析其物相组成,如图3所示。Al-MnO₂纳米铝热剂的产物主要是 Mn_3O_4 和MnO,同时Al粉和 MnO_2 中的O元素反应生成 Al_2O_3 ,对应的反应历程为Al与 MnO_2 反应,主要生成 Mn_3O_4 和部分MnO,一部分O元素从 MnO_2 转移到Al上,与Al反应生成 Al_2O_3 。对于 $\text{KClO}_4\text{-Al-MnO}_2$ 纳米复合含能材料,产物主要是 Mn_3O_4 ,没有MnO的特征峰,另

外还部分检测出了KCl和 Al_2O_3 的衍射峰,结合图2b和图2c,对应的反应历程是随着温度提高, KClO_4 在 MnO_2 的催化作用下,热分解生成KCl,进而,Al与 MnO_2 发生铝热反应,主要生成 Mn_3O_4 ,O元素与Al结合生成 Al_2O_3 。而对于 $\text{NH}_4\text{ClO}_4\text{-Al-MnO}_2$ 纳米复合含能材料,产物则主要是MnO的特征峰,没有 Mn_3O_4 ,以及 Al_2Mn_3 合金和 Al_2O_3 ,结合图2d和图2e,对应的反应历程是随着温度提高, NH_4ClO_4 在 MnO_2 催化作用下发生热分解,产生大量气体产物,剩下的Al与 MnO_2 发生铝热反应,主要生成MnO和 Al_2Mn_3 ,O元素与Al结合生成 Al_2O_3 。另外,由于配方中Al粉适当过量,因此,产物中都能够检测到Al的特征峰。当 KClO_4 加入到Al-MnO₂体系中时,从产物分析的结果来看,产物主要是 Mn_3O_4 ,会降低 MnO_2 中O元素的利用率,而 NH_4ClO_4 则正好相反,当 NH_4ClO_4 加入到Al-MnO₂体系中时,产物主要是MnO,同时出现 Al_2Mn_3 。 NH_4ClO_4 热分解反应更加剧烈,气体产物量更多,有助于铝热剂组分的进一步分散和铝热反应的充分发生,提高铝热剂组分中氧化剂的利用效率。

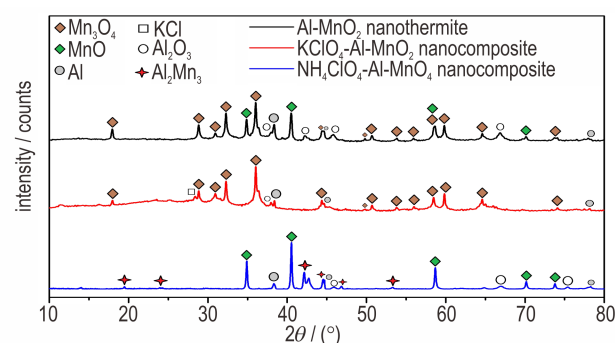


图3 样品热分析产物的XRD结果

Fig.3 The XRD results of the decomposition condensed products from TG-DSC experiments

3.4 活化能

为研究高氯酸盐对样品铝热反应热动力学的影响,开展多重升温速率的同步热分析实验。根据Kissinger法^[22-23]的原理,统计不同升温速率下样品发生铝热反应的峰值温度,并进行线性拟合,进而计算得到铝热反应的活化能。由表1和图4可见,高氯酸盐的引入,可以有效降低Al-MnO₂纳米铝热剂体系中铝热反应的活化能, KClO_4 可以使活化能降低39.1%, NH_4ClO_4 可以使活化能降低35.8%。主要能量来自铝热反应,因此使铝热反应的活化能降低,可以有助于提高铝热反应的反应速率,提高能量的释放速率,有效地

促进反应的进行。

结合图 1 和图 2 可知,随着温度的提高,高氯酸盐基底在 MnO₂ 的催化作用下发生快速的热分解反应。

热分解反应放出一定热量并释放气体,而分布在其表面的纳米铝热剂组分将被进一步分散,有助于降低铝热反应的活化能。

表 1 铝热反应在不同升温速率时的峰值温度及动力学参数

Table 1 The peak temperatures and kinetics parameters of thermite reactions at different heating rates

formula	$h/^{\circ}\text{C}$	$P_i/^{\circ}\text{C}$	l	R^2	$E/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
Al-MnO ₂ nanothermite	5	538.33	$y=-41295.85x+39.23$	0.92474	343.33
	10	544.35			
	15	553.47			
	20	559.02			
KClO ₄ -Al-MnO ₂ nanocomposite	5	543.12	$y=-25163.98x+19.03$	0.99393	209.21
	10	561.61			
	15	570.12			
	20	579.69			
NH ₄ ClO ₄ -Al-MnO ₂ nanocomposite	5	554.37	$y=-26525.02x+20.25$	0.97886	220.53
	10	571.14			
	15	578.83			
	20	590.40			

Note: h is heating rate; P_i is peak temperature; l is linear fitting; R^2 is correlation coefficient; E is activation energy

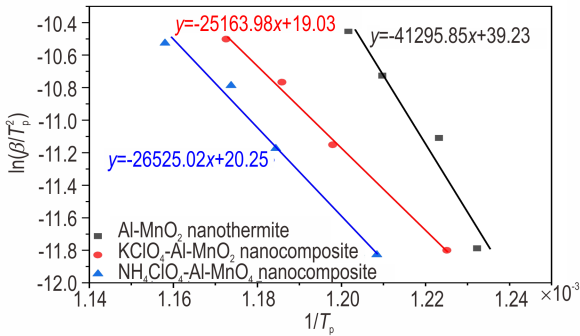


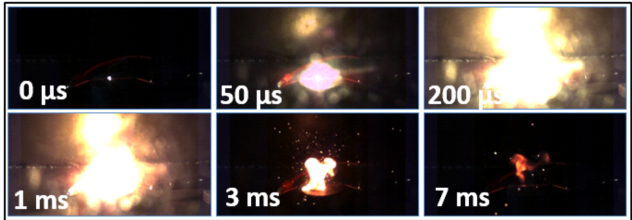
图 4 样品发生铝热反应峰值温度点的线性拟合结果
Fig.4 The linear fitting results of thermite reaction peak temperature for each sample

3.5 燃烧性能

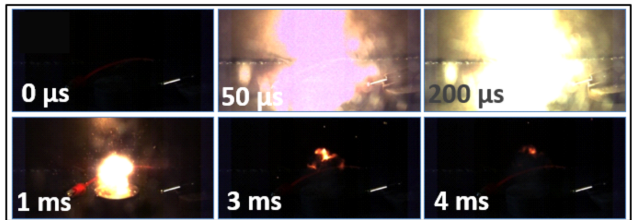
点火和燃烧过程如图 5 所示,以第一张记录到点火的照片为起始时刻,记为 0 μs。图 5a 是 Al-MnO₂ 纳米铝热剂,样品点燃后,火焰传播较快,在 1 ms 时达到最大,火光明亮,充满了整个照片,然后火焰逐渐消退,消退速度较慢,在 7 ms 时依旧明显地燃烧,并伴随一部分飞溅的火星。当加入 KClO₄ 时,如图 5b 所示, KClO₄-Al-MnO₂ 纳米复合含能材料样品被点燃后迅速扩散,并在 200 μs 时达到最大值,燃速显著提升,但是火光较弱,只占满了大约 1/3 的照片,且不如 Al-MnO₂ 纳米铝热剂的火光明亮,火焰衰退速度较快,在 7 ms 时已经燃烧殆尽。而对于 NH₄ClO₄-Al-MnO₂ 纳米复合含能材料的燃烧,如图 5c 所示,同样在 200 μs 时达



a. Al-MnO₂ nanothermite



b. KClO₄-Al-MnO₂ nanocomposite



c. NH₄ClO₄-Al-MnO₂ nanocomposite

图 5 样品点火与燃烧的高速摄影照片
Fig.5 Photos of ignition and combustion process recorded by a high-speed camera

到最大值,燃速有显著的提升,火光有一定程度的衰减,但是明显强于 $\text{KClO}_4\text{-Al-MnO}_2$ 纳米复合含能材料,火焰衰退速度最快,在 3 ms 时就已经燃烧殆尽。

高氯酸盐的引入,将在一定程度上降低 Al-MnO_2 纳米铝热剂燃烧时火光的明亮程度,但是对于材料的燃烧速度有显著提升,结合表 1 和图 5 的结果,这可能与活化能降低有关, KClO_4 和 NH_4ClO_4 都能够有效降低铝热反应的活化能,可以有效提高化学反应的速率。由图 5b 和图 5c 可见,虽然 KClO_4 能够降低更多的活化能,但是在宏观表现上,却是 NH_4ClO_4 对 Al-MnO_2 纳米铝热剂燃速的提升更明显。结合图 2 的结果, NH_4ClO_4 在热分解时释放的热量更多,有助于后续铝热反应的发生,同时根据图 3 产物的分析结果,当 NH_4ClO_4 作为添加剂引入到 Al-MnO_2 纳米铝热剂中时,产物中残留的主要是 MnO 而不是 Mn_3O_4 ,说明可以提高原先氧化剂 MnO_2 中 O 元素的利用率。然而,高氯酸盐对体系燃烧时火焰的大小和明亮程度没有帮助,这和热分析实验结果一致,高氯酸盐不直接参与铝热反应,因此,相同质量的含能材料,因为高氯酸盐的存在,将降低材料中 Al-MnO_2 组分的质量分数。

4 结论

通过静电喷雾实验分别得到 Al-MnO_2 纳米铝热剂、 $\text{KClO}_4\text{-Al-MnO}_2$ 和 $\text{NH}_4\text{ClO}_4\text{-Al-MnO}_2$ 纳米复合含能材料,通过测试表征和点火实验,对比研究了高氯酸盐的引入对 Al-MnO_2 纳米铝热剂体系的热性能、动力学和燃烧性能的影响,主要结论如下:

(1) 利用静电喷雾法制备的样品,分散性良好。 $\text{KClO}_4\text{-Al-MnO}_2$ 和 $\text{NH}_4\text{ClO}_4\text{-Al-MnO}_2$ 纳米复合含能材料的微观结构主要是以高氯酸盐为基底,纳米 Al 粉和 MnO_2 均匀分布在高氯酸盐基底上;

(2) TG-DSC 同步热分析实验发现高氯酸盐在铝热反应发生之前,发生分解放热反应;由于 KClO_4 和 NH_4ClO_4 的引入,会相应地降低体系中铝热剂的含量,使得铝热反应的峰值温度分别推迟了 21 °C 和 31 °C;

(3) $\text{KClO}_4\text{-Al-MnO}_2$ 的产物主要是 Mn_3O_4 , 而 $\text{NH}_4\text{ClO}_4\text{-Al-MnO}_2$ 的产物主要是 MnO , 说明 NH_4ClO_4 的引入有助于氧化剂中 O 元素的利用;利用 Kissinger 法计算铝热反应活化能, KClO_4 和 NH_4ClO_4 使反应活化能分别降低了 39.1% 和 35.8%;

(4) 在点火实验中,高氯酸盐的引入可显著提高体系的燃烧速度,有助于提高反应速率;在 200 μs 时,

燃烧产生的火焰达到最大,但同时高氯酸盐的引入也将影响体系整体燃烧时火焰的大小和明亮程度。

参考文献:

- [1] 安亭, 赵凤起, 肖立柏. 高反应活性纳米含能材料的研究进展[J]. 火炸药学报, 2010, 33(3): 55-62.
AN Ting, ZHAO Feng-qi, XIAO Li-bai. Progress of Study on High Activity Nano-Energetic Materials[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2010, 33(3): 55-62.
- [2] 王军, 张文超, 沈瑞琪, 等. 纳米铝热剂的研究进展[J]. 火炸药学报, 2014, 37(4): 1-9.
WANG Jun, ZHANG Wen-chao, SHEN Rui-qi, et al. Research Progress of Nano Thermite[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2014, 37(4): 1-9.
- [3] Spitzer D, Comet M, Baras C, et al. Energetic nano-materials: Opportunities for enhanced performances[J]. *Journal of Physics & Chemistry of Solids*, 2010, 71(2): 100-108.
- [4] Rossi C, Zhang K, Esteve D, et al. Nanoenergetic materials for MEMS: A Review[J]. *Journal of Microelectromechanical Systems*, 2007, 16(4): 919-931.
- [5] SHEN Lian-hua, LI Guo-ping, LUO Yun-jun, et al. Preparation and characterization of $\text{Al/B/Fe}_2\text{O}_3$ nanothermites[J]. *Science China Chemistry*, 2014, 57(6): 797-802.
- [6] WANG Qi-hui, XING Bo, GUO Xiao-gang, et al. Facile preparation of Si/CuO energetic materials by electrophoretic deposition and their exothermic studies[J]. *Vacuum*, 2019(167): 244-248.
- [7] HU Xiu-li, LIAO Xin, XIAO Le-Qin, et al. High-energy pollen-like porous $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ thermite: Synthesis and properties[J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 2015, 40(6): 867-872.
- [8] Kim D K, Bae J H, Kang M K, et al. Analysis on thermite reactions of CuO nanowires and nanopowders coated with Al[J]. *Current Applied Physics*, 2011, 11(4): 1067-1070.
- [9] 薛艳, 张蕊, 杨伯伦, 等. 亚稳态分子间复合物 Al-MoO_3 的制备与性能研究[J]. 火工品, 2005, 4: 33-36.
XUE Yan, ZHANG Rui, YANG Bo-lun, et al. Preparation and characterization of metastable intermolecular composite Al-MoO_3 [J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 2005(4): 33-36.
- [10] 薛艳, 任小明, 解瑞珍, 等. 纳米 Al-MoO_3 发火性能研究[J]. 含能材料, 2010, 18(6): 674-676.
XUE Yan, REN Xiao-ming, XIE Rui-zhen, et al. Ignition performance of nano Al-MoO_3 [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2010, 18(6): 674-676.
- [11] SONG Jia-xing, FANG Xiang, GUO Tao, et al. Thermal properties and kinetics of $\text{Al}/\alpha\text{-MnO}_2$ nanostructure thermite[J]. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 2018, 29(2): 404-411.
- [12] Knapp S, Eisenreich N, Kelzenberg S, et al. Modelling of Al/MnO_2 and Ti/MnO_2 thermite mixture[J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 2019, 44(6): 706-713.
- [13] 王宁飞, 关大林, 范红杰. 颗粒点火和燃烧研究进展[J]. 含能材料, 2001, 9(2): 86-89.
WANG Ning-fei, GUAN Da-lin, FAN Hong-jie. Development of boron particles ignition and combustion[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2001, 9(2): 86-89.
- [14] Hu X, DeLisio J B, Li X, et al. Direct deposit of highly reactive $\text{Bi}(\text{IO}_3)_3$ -polyvinylidene fluoride biocidal energetic composite and its reactive properties[J]. *Advanced Engineering Materi-*

- als, 2017, 19(1): 1500532.
- [15] 黄骏逸, 方向, 李裕春, 等. PTFE/Al/Fe₂O₃ 三元反应材料的力学及反应性能[J]. 火炸药学报, 2018, 41(4): 352-358.
HUANG Jun-yi, FANG Xiang, LI Yun-chun, et al. Mechanical and reaction properties of PTFE/Al/Fe₂O₃ reactive materials[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2018, 41(4): 352-358.
- [16] Wang H, Zachariah M R, Xie L, et al. Ignition and combustion characterization of Nano-Al-AP and Nano-Al-CuO-AP micro-sized composites produced by electrospray technique[J]. *Energy Procedia*, 2015(66): 109-112.
- [17] 宋佳星, 方向, 郭涛, 等. 同步热分析法研究超级铝热剂 Al/MnO₂ 的热安定性[J]. 材料科学与工艺, 2019, 27(2): 64-69.
SONG Jia-xing, FANG Xiang, GUO Tao, et al. Study on thermal stability of superthermite Al/MnO₂ by simultaneous thermal analysis[J]. *Materials Science and Technology*, 2019, 27(2): 64-69.
- [18] Dose W M, Donne S W. Manganese dioxide structural effects on its thermal decomposition[J]. *Materials Science Engineering B*, 2011, 176(15): 1169-1174.
- [19] CHEN Ying, Ma Ke-feng, WANG Jia-xin, et al. Catalytic activities of two different morphological nano-MnO₂ on the thermal decomposition of ammonium perchlorate[J]. *Materials Research Bulletin*, 2018(101): 56-60.
- [20] CHEN Li-juan, LI Li-ping, LI Guang-she. Synthesis of CuO nanorods and their catalytic activity in the thermal decomposition of ammonium perchlorate[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, 464(1-2): 532-536.
- [21] 霸书红, 闫明辉, 周龙, 等. 纳米 CuO/CNTs 的制备及对高氯酸钾基烟火药发光强度的影响[J]. 含能材料, 2014, 22(1): 80-83.
BA Shu-hong, YAN Ming-hui, ZHOU Long, et al. Preparation of nano-CuO/CNTs composite and its effect on luminous intensity of pyrotechnics composites containing KClO₄[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2014, 22(1): 80-83.
- [22] Fernandez A, Mazza G, Rodriguez R. Thermal decomposition under oxidative atmosphere of lignocellulosic wastes: different kinetic methods application[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2018, 6(1): 404-415.
- [23] Sánchez-Jiménez P E, Criado J M, Pérez-Maqueda L A. Kissinger kinetic analysis of data obtained under different heating schedules[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2008(94): 427-432.

Effects of Perchlorates on Thermal Properties and Combustion Performance of Al-MnO₂ Nanothermite

SONG Jia-xing, GUO Tao, YAO Miao, CHEN Jia-lin, DING Wen, LIU Xiao-feng

(College of Field Engineering, PLA Army Engineering University, Nanjing 210007, China)

Abstract: Perchlorates with the strong oxidizing capability and gas generating have been widely used in energetic formulations, such as solid propellants and pyrotechnics. In order to study the effect of perchlorates on reactivity of Al-MnO₂ nanothermite, the potassium perchlorate (KClO₄) and ammonium perchlorate (NH₄ClO₄) have been used as typical additives to prepare KClO₄-Al-MnO₂ and NH₄ClO₄-Al-MnO₂ nanocomposites by electrospray method. The samples were characterized by field emission scanning electron microscope (FE-SEM), simultaneous thermal analysis (TG-DSC), X-ray diffraction (XRD) and combustion tests. The results showed that the Al nanoparticles and MnO₂ nanorods are distributed evenly on the surface of perchlorates substrates. All of perchlorates in nanothermite system would decompose exothermically before the thermite reaction. The mass fractions of nanothermite components has to be replaced by KClO₄ and NH₄ClO₄, which leads to the delayed thermite reaction by 21 °C and 31 °C according to the thermal analysis. The phase analysis of the collected reaction residues after TG-DSC tests indicates that the main product of KClO₄-Al-MnO₂ nanocomposite is Mn₃O₄, whereas it is MnO for NH₄ClO₄-Al-MnO₂, which means that NH₄ClO₄ can better improve the utilization of O elements in MnO₂. In the case of reaction kinetics, both perchlorates greatly reduced the activation energy of thermite reaction by more than 35%. The ignition and combustion experiments were carried out using a fast heating wire. The addition of perchlorates can significantly increase the burning rate, but they can also reduce the size and brightness of the flame. This work provides a new understanding for design and development of the additive selection for nanothermite formulations.

Key words: perchlorate; nanothermite; thermal properties; combustion performances

CLC number: TJ45

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2020056

(责编: 高毅)