

文章编号:1006-9941(2022)04-0316-08

## 新型碱金属高碘酸盐纳米铝热剂的反应特性

万早雁,李晨,李燕,易镇鑫,叶迎华,张琳,朱顺官

(南京理工大学化学与化工学院,江苏南京 210094)

**摘要:** 纳米铝热剂向着高能方向发展的一个重要限制因素是在铝热反应过程中缺少大量的气体产物。为了弥补纳米铝热剂产气量不足的缺陷,提高纳米铝热剂的反应活性,通过喷雾干燥法制备了具有核-壳结构的纳米铝热剂  $\text{Al@KIO}_4$  和  $\text{Al@NaIO}_4$ 。采用扫描电子显微镜、X射线衍射仪、热分析仪、定容燃烧实验、吸湿性实验和威力测试对两种铝热剂的形貌结构、热性能、定容燃烧性能、耐潮湿环境能力和起爆性能进行评估。结果表明,喷雾干燥法制备的  $\text{Al@KIO}_4$  和  $\text{Al@NaIO}_4$  纳米铝热剂的形貌规则、纯度高,铝热反应的总放热量分别为  $1262.12 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$  和  $1414.7 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ ;两种铝热剂反应过程中的反应起始温度低,反应中伴随大量氧化性气态产物生成;高湿环境中两种铝热剂分别在第6天和第10天达到质量平衡,质量增重约0.64%和0.65%,耐潮湿环境能力良好;96 mg 铝热剂作为起爆药装配到8<sup>#</sup>工业雷管中能使黑索今完全爆轰,可使5 mm厚的铅板穿孔,穿孔直径几乎到达叠氮化铅的水平。将96 mg的  $\text{Al@KIO}_4$ 、 $\text{Al@NaIO}_4$ 、斯蒂芬酸铅和叠氮化铅分别作为起爆药装填在8<sup>#</sup>工业雷管中使黑索今完全爆轰,根据5 mm厚的铅板穿孔直径判断起爆能力为:叠氮化铅 >  $\text{Al@NaIO}_4$  >  $\text{Al@KIO}_4$  > 斯蒂芬酸铅。

**关键词:** 高碘酸盐;核-壳结构;纳米铝热剂;起爆

中图分类号: TJ55; O64

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2021321

### 1 引言

纳米铝热剂是一种由还原剂和氧化剂组成的活性物质,依靠燃料和氧化剂之间发生的氧化还原反应瞬间释放大量的热。与传统铝热剂相比,纳米铝热剂的氧化剂和燃料在纳米尺度下紧密结合,降低了物质间质量传递的距离,因而具有更高的能量输出、更快的能量释放速率等优势<sup>[1]</sup>。纳米铝热剂中氧化剂是非常重要的组分,目前对氧化剂的研究主要分为3类:(1)金属或非金属氧化物<sup>[2-6]</sup>,如氧化铁( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )、氧化铜( $\text{CuO}$ )、氧化铋( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ )、氧化碘( $\text{I}_2\text{O}_5$ )等;(2)氧化性盐<sup>[7-9]</sup>,包括高氯酸盐( $\text{ClO}_4^-$ )、高锰酸盐( $\text{MnO}_4^-$ )、溴酸盐( $\text{BrO}_3^-$ )和硫酸盐( $\text{SO}_4^{2-}$ )等;(3)复合/混合型氧化剂<sup>[10-11]</sup>,如  $\text{CuO@Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{KClO}_4\text{@Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  和

$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MWCNT}$ (多壁碳纳米管)等。相较于金属氧化物,氧化性盐含有更大质量比的氧,并且含有的氧更容易置换,铝热反应过程更剧烈,Al/氧化性盐纳米铝热剂表现出更高的反应活性。复合/混合型氧化剂的复合体系整合了集成了两种氧化剂的性质并且互相补充各自的不足。在当前的研究中,金属氧化物的研究多为与燃料复合结构的构建如核壳结构、层状结构、多孔结构等,对于大幅度提升纳米铝热剂体系的能量密度和反应活性不是十分有效<sup>[12]</sup>。氧化性盐( $\text{KClO}_4$ 、 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 等)表现出的强氧化性、光敏性、吸湿性和毒性等,使其发展也受到一定的限制。更重要的是,有研究表明氧在纳米铝热剂中的点火和燃烧起关键作用,要获得高反应活性必须依赖加热粉体空隙间的气体来加速对流传质<sup>[13-16]</sup>。Comet等<sup>[17]</sup>使用不同的碳材料提高Al/ $\text{WO}_3$ 纳米铝热剂的产气性能,罗庆平等<sup>[18]</sup>制备的Al/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /RDX可以作为绿色起爆药,Ahmed Fahda等<sup>[7]</sup>在Al/ $\text{KClO}_4$ 中添加硝化棉和石墨烯提高反应性能。铝热剂配方中添加含能或者非含能的物质以增加纳米铝热剂反应时的产气量从而提高铝热反应活性是一种有效的方法,这种复合药剂的反应性能受添加物

收稿日期:2021-12-03;修回日期:2022-02-27

网络出版日期:2022-03-18

作者简介:万早雁(1992-),女,博士研究生,主要从事纳米含能材料的合成研究。e-mail:wanzaoayan@163.com

通信联系人:朱顺官(1962-),男,研究员,主要从事含能材料的研究。e-mail:zhug@mail.njust.edu.cn

引用本文:万早雁,李晨,李燕,等.新型碱金属高碘酸盐纳米铝热剂的反应特性[J].含能材料,2022,30(4):316-323.

WAN Zao-yan, LI Chen, LI Yan, et al. Reaction Characteristics of the Novel Alkali Metal Periodate Nano-thermite[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2022, 30(4):316-323.

的性能影响较大。因此,寻找新的含氧量高、低毒、稳定性好的氧化剂对纳米铝热剂朝着高能量密度、高反应活性和高稳定性的方向发展会非常有利。

碱金属高碘酸盐主要是指高碘酸钠( $\text{NaIO}_4$ )和高碘酸钾( $\text{KIO}_4$ ),含氧量分别为30%和28%。其中高碘酸钠的氧密度为 $1.16 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,与高氯酸钾( $\text{KClO}_4$ )的氧密度( $1.15 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )相当,而且 $\text{NaIO}_4$ 和 $\text{KIO}_4$ 是 $\text{KClO}_4$ 的结构类似物<sup>[19]</sup>,因此是高氯酸钾良好的替代品, $\text{NaIO}_4$ 和 $\text{KIO}_4$ 作为 $\text{KClO}_4$ 的替代物最早是用在烟火药剂中<sup>[20-22]</sup>。同时,碱金属高碘酸盐具有低毒和低吸湿性<sup>[23]</sup>的优势,非常有利于运输的安全和长期储存的可靠。研究表明<sup>[24]</sup>,碱金属高碘酸盐受热分解过程大致分3步,每步分解过程均产生大量的氧化性气体 $\text{I}_2$ 、 $\text{O}_2$ ,可以有效弥补纳米铝热剂反应过程中产气量不足缺陷,同时释放的碘具有高效的杀菌能力<sup>[25]</sup>,在含能反生物战剂方面有潜在的应用价值。Zachariah等<sup>[26]</sup>尝试将 $\text{NaIO}_4$ 和 $\text{KIO}_4$ 作为铝热剂中的氧化剂,制备的 $\text{Al}/\text{NaIO}_4$ 和 $\text{Al}/\text{KIO}_4$ 两种纳米铝热剂均表现出较高的反应活性和较低的反应温度,并且他们强调了高碘酸盐纳米结构对反应活性的重要性。Grobler等<sup>[27]</sup>通过物理混合方式制备的微米 $\text{Al}/\text{KIO}_4$ 铝热剂同样表现出较低的点火温度,而且燃速可以达到 $1000 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 。实际上从碱金属高碘酸盐固有的优势考虑,较高的能量密度、分解时生成较多的气体产物,碱金属高碘酸盐纳米铝热剂的反应活性有望得到进一步提高,甚至可以用来点火、起爆,取代部分起爆药剂。

碱金属高碘酸盐纳米铝热剂反应特性的详细研究,对于寻找有效的策略以提升碱金属高碘酸盐纳米铝热剂的反应活性具有重要意义。根据前期的研究工作<sup>[28]</sup>,室温下将纳米铝粉悬浮在水中1~4 h,其活性铝的含量仅降低2%~6%。因此,本研究将纳米铝粉悬浮在水中作为前驱液,采用喷雾干燥的方法制备得到 $\text{Al}@\text{NaIO}_4$ 和 $\text{Al}@\text{KIO}_4$ 两种核-壳结构的纳米铝热剂,然后对其形貌结构和成分进行分析,同时探究了两种纳米铝热剂的热性能、定容燃烧性能和吸湿性,最后将两种纳米铝热剂作为起爆药装填在8#工业雷管中评估其起爆性能。

## 2 实验部分

### 2.1 试剂与仪器

试剂: $\text{NaIO}_4$ ,99.5%,AR,上海迈瑞尔化学技术有限公司; $\text{KIO}_4$ ,99.5%,AR,上海迈瑞尔化学技术有限公司;

纳米氧化铜(粒径50 nm),纯度为99.9%,北京易金新材料科技有限公司;纳米氧化铁(粒径30 nm),纯度为99.9%,北京易金新材料科技有限公司;去离子水,实验室自制;纳米铝粉(粒径100 nm),标称粒径为100 nm,纯度为99.9%,焦作伴侣纳米材料工程有限公司。

仪器:超声清洗仪(KH100-DB),昆山超声仪器有限公司;喷雾干燥仪(B-290),瑞士步琦有限公司;X-射线衍射(XRD)采用D8 Advance型X射线衍射仪德国Bruker;场发射扫描电子显微镜(FESEM,型号S-4800),日本Hitachi公司;透射电子显微镜(TEM,型号JEM-1200EX),日本JEOL公司;同步热分析仪(DSC/TG,NETZSCH STA 449C),德国耐驰;高速摄像机(PCO. dimax HD),德国PCO公司;密闭爆发器主要由压力传感器(FST800-ZQ-Y1,湖南宇航科技有限公司)、示波器(Tektronix MDO 3034,美国)、13 mL密闭爆发器和供电电源组成。

### 2.2 纳米铝热剂的制备

#### 2.2.1 $\text{Al}@\text{NaIO}_4$ 纳米铝热剂的制备

利用喷雾干燥法制备 $\text{Al}@\text{NaIO}_4$ 纳米铝热剂的过程和方法很简单和安全,如图1所示,具体步骤如下:

(1)称取1.98 g $\text{NaIO}_4$ 溶解在150 mL的去离子水中,超声10 min形成均一透明溶液。

(2)向(1)中溶液缓慢加入0.66 g nano-Al,超声20 min,形成均匀的悬浮液。在该悬浮液中,纳米铝粉的含量为25%,高碘酸钠的含量为75%。

(3)采用喷雾干燥仪对(2)中悬浮液进行喷雾。喷雾主要分为两个步骤,悬浮液的雾化和溶剂的挥发。喷嘴处的温度为 $115 \text{ }^\circ\text{C}$ ,气体流速为 $500 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$ ,进料速率为 $3 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ,整个喷雾体系中气体循环速度为 $38 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ ,出口处的温度为 $40 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

(4)喷雾干燥完成以后,在收集器中轻轻刮取制备的粉末,收集在防静电瓶中备用。

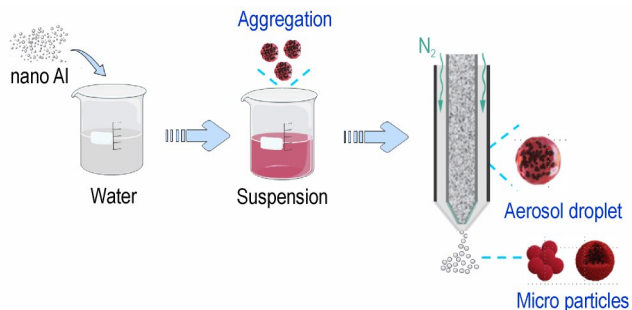


图1 制备流程示意图

Fig.1 Schematic diagram of preparation process

### 2.2.2 Al@KIO<sub>4</sub>纳米铝热剂的制备

利用喷雾干燥法制备 Al@KIO<sub>4</sub> 纳米铝热剂的具体步骤如下:

(1) 称取 1.4 g KIO<sub>4</sub> 加入到 100 mL、70 °C 的去离子水中, 搅拌使其充分溶解, 形成均一透明溶液。

(2) 向(1)中溶液加入 0.6 g nano-Al, 继续搅拌 20 min, 形成均匀的悬浮液。在该悬浮液中, 纳米铝粉的含量为 30%, 高碘酸钾的含量为 70%。

(3) 利用 B-290 喷雾干燥仪对(2)中悬浮液进行喷雾。

(4) 喷雾干燥完成以后, 在收集器中轻轻刮取制备的粉末, 收集在防静电瓶中备用。

### 2.2.3 Al/CuO 和 Al/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米铝热剂的制备

利用超声混合法制备 Al/CuO 和 Al/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米铝热剂, 具体步骤如下:

(1) 称取 0.96 g 粒径为 50 nm 的纳米 CuO 加入到 30 mL 正己烷中, 超声分散 5 min。

(2) 向(1)中溶液加入 0.54 g nano-Al, 继续超声 20 min, 形成均匀的悬浮液。在该悬浮液中, 纳米铝粉的含量为 36%, CuO 的含量为 64%。

(3) 将(2)得到的悬浮液在 50 °C 下真空干燥 4 h。

(4) 同样采用超声法将 0.99 g 纳米 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 与 0.51 g nano-Al 混合得到质量分数为 34% nano-Al 和 66% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 Al/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米铝热剂。

### 2.3 表征测试方法

XRD 测试: 铜靶( $\lambda=0.15406$  nm), 扫描速率  $4^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ , 步长  $0.02^\circ$ , 扫描范围  $2\theta$  为  $20^\circ \sim 80^\circ$ 。FESEM 测试: 采用日本 Hitachi 公司的 S-4800 型场发射扫描电子显微镜观察样品形貌, 样品均匀分散在导电胶上, 经喷金后测试。TG-DSC 测试:  $20 \sim 1000$  °C, 吹扫气是 N<sub>2</sub>, 升温速率为  $10^\circ \text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ , 进气速率为  $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ , 坩埚为 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 坩埚, 样品量 2~3 mg。密闭爆发实验: 密闭爆发器容积约为 13 mL, 爆发器一端安装点火装置, 试验样品装填在点火端, 另一端安装压电传感器。样品量为 300 mg, 被测粉末松散地包裹住点火药头。起爆能力: 采用 8# 工业雷管和厚度为 5 mm 的铅板, 实验中起爆雷管使铅板穿孔, 测量铅板被穿孔后的孔径。

## 3 结果与讨论

### 3.1 形貌成分分析

为获取样品的物相信息, 对喷雾干燥法制备的纳米铝热剂进行 XRD 分析, 结果如图 2 所示。从 XRD 图

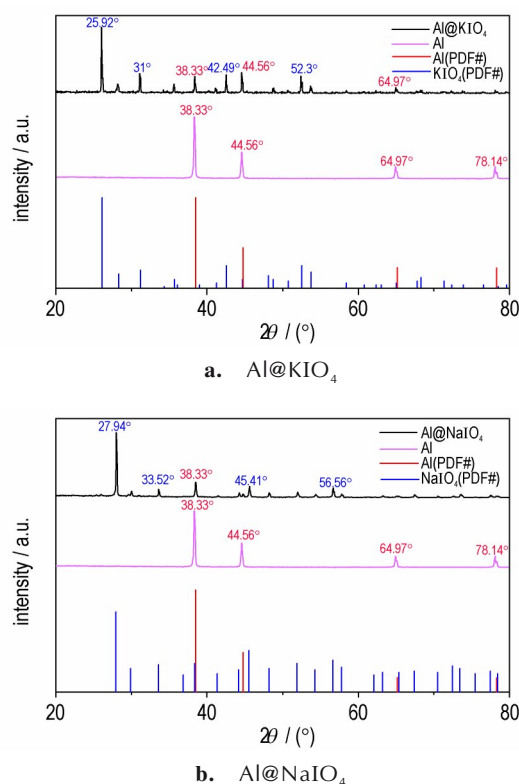


图 2 Al@KIO<sub>4</sub> 和 Al@NaIO<sub>4</sub> 纳米铝热剂的 XRD 曲线

Fig.2 XRD curves of Al@KIO<sub>4</sub> and Al@NaIO<sub>4</sub> nanothermites

谱中可以看出, KIO<sub>4</sub> 的特征衍射峰  $2\theta$  分别为  $25.92^\circ$ 、 $31^\circ$ 、 $42.49^\circ$ 、 $52.3^\circ$ , 与标准 PDF 卡片 (#00-008-0472) 良好吻合; NaIO<sub>4</sub> 的特征衍射峰  $2\theta$  分别为  $27.94^\circ$ 、 $33.52^\circ$ 、 $45.41^\circ$ 、 $56.56^\circ$ , 与标准 PDF 卡片 (#00-008-0496) 良好吻合; 纳米铝粉的特征衍射峰  $2\theta$  分别为  $38.33^\circ$ 、 $44.56^\circ$ 、 $64.97^\circ$ 、 $78.14^\circ$  与标准 PDF 卡片 (ICDD 85-1372) 良好吻合。XRD 谱图基线平稳, 特征衍射峰突出, 无其它杂峰存在, 说明该纳米铝热剂中只含有结晶度高的 KIO<sub>4</sub> 或 NaIO<sub>4</sub> 和 Al, 无其它杂质。对比原料 nano-Al 和铝热剂中 nano-Al 的衍射峰强度, 可以看出 nano-Al 的特征衍射峰被保留在相同的位置, 但是衍射峰强度大幅度减弱, 说明 nano-Al 被高碘酸盐基体封装包覆, 形成了核-壳结构纳米铝热剂。

Al@NaIO<sub>4</sub> 和 Al@KIO<sub>4</sub> 两种纳米铝热剂的 SEM 结果如图 3 所示。从图 3 可清晰地观察到两种样品的形貌均较规则, 呈球形或类球形, 表面不光滑, 粒径分布为 500 nm~2  $\mu\text{m}$ , 一些未被完全包覆的纳米铝粉团聚在铝热剂的周围。对比两种样品的形貌, Al@NaIO<sub>4</sub> 样品更均匀、球形结构更规则, 这与 NaIO<sub>4</sub> 和 KIO<sub>4</sub> 两种碱金属盐的溶解性有关, NaIO<sub>4</sub> 易溶解在水中, 随着温度的升高溶解度增加, 而 KIO<sub>4</sub> 溶于热水, 在喷雾干



燥的过程中,前驱液只有在流经喷嘴处时瞬间加热到 115 °C,在进料管中,  $\text{KIO}_4$  已部分析出悬浮在溶液中,故在经过喷嘴后  $\text{KIO}_4$  与纳米铝粉的混合程度不如完全溶解在水中的  $\text{NaIO}_4$  与纳米铝粉混合的均匀。在  $\text{Al@KIO}_4$  纳米铝热剂中任意选取一个微球进行能谱扫描,以确定复合结构中 Al 粒子和  $\text{KIO}_4$  粒子的分布情况,所得能谱图如图 4 所示。EDS 图中 Al(蓝色)、K(绿色)、I(紫色)、O(红色)4 种元素随机均匀分布,没有明显的元素堆积或分隔存在,说明 Al、K、I、O 元素均匀分布在铝热剂微球中。利用喷雾干燥法制备的纳米铝热剂能够形成以氧化剂为基质,纳米铝粉为核的核-壳结构,该结构可以有效增加 Al 粒子与氧化剂之间的接触面积,这非常有利于二者铝热反应的发生,对提升铝热剂的放热性能和燃烧性能有很大的促进作用。

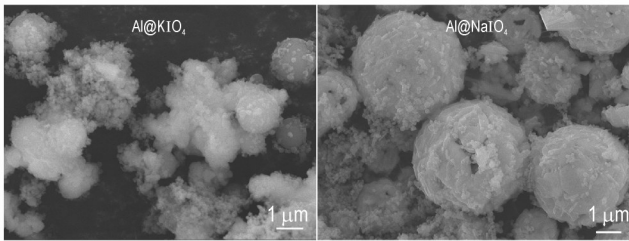


图 3  $\text{Al@KIO}_4$  和  $\text{Al@NaIO}_4$  两种纳米铝热剂的 SEM 图

Fig.3 SEM images of  $\text{Al@NaIO}_4$  and  $\text{Al@KIO}_4$  nanothermites

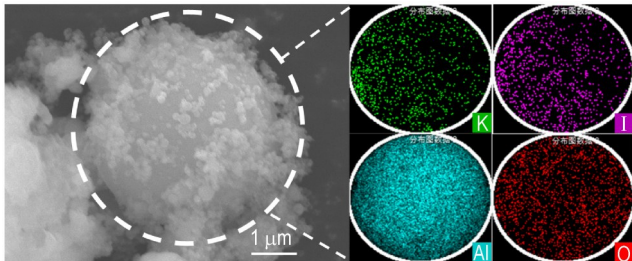


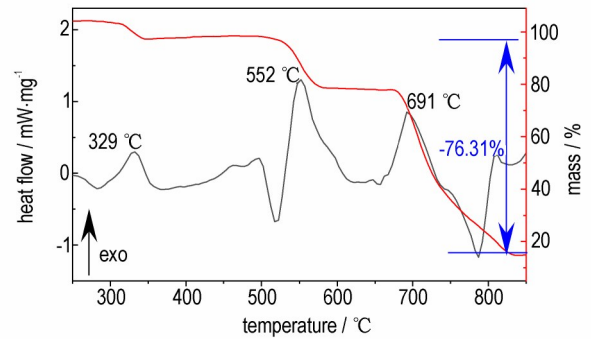
图 4  $\text{Al@KIO}_4$  纳米铝热剂的 EDS 图

Fig.4 EDS images of  $\text{Al@KIO}_4$  nanothermite

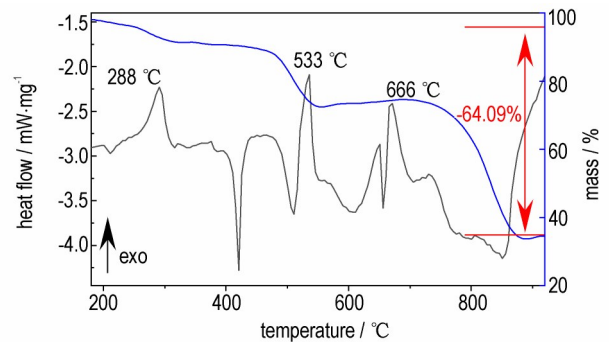
### 3.2 热性能分析

为了评估碱金属高碘酸盐纳米铝热剂的热性能,对样品进行 TG-DSC 测试,结果如图 5 所示。从图 5 中可以看出,  $\text{Al@KIO}_4$  铝热剂的总放热量为  $1262.12 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ , 伴随 3 个阶段的质量总损失为 76.31%;  $\text{Al@NaIO}_4$  铝热剂的总放热量为  $1414.7 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ , 伴随 3 个阶段的质量总损失为 64.09%。

根据图 5a 中的 DSC 曲线变化,将  $\text{Al@KIO}_4$  铝热剂的反应过程分为 3 个主要阶段:( I )  $\text{KIO}_4$  的分解,  $307.5 \text{ }^\circ\text{C}$  左右开始分解为  $\text{KIO}_3$  与  $\text{O}_2$ , 对应式(1)。( II ) 主要是铝热反应的进行并且伴随着  $\text{KIO}_3$  的持续分解,从  $497.9 \text{ }^\circ\text{C}$  开始  $\text{KIO}_3$  先熔化分解为  $\text{KI}$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{I}_2$  氧化性气



a.  $\text{Al@KIO}_4$



b.  $\text{Al@NaIO}_4$

图 5  $\text{Al@KIO}_4$  和  $\text{Al@NaIO}_4$  纳米铝热剂的 DSC-TG 曲线

Fig.5 DSC-TG curves of  $\text{Al@KIO}_4$  and  $\text{Al@NaIO}_4$  nanothermites

体,加速与 nano-Al 发生剧烈的铝热反应,大约在  $552 \text{ }^\circ\text{C}$ , 反应以(2)为主,其中在  $685 \text{ }^\circ\text{C}$  左右,部分  $\text{KI}$  熔化,随之分解反应更加剧烈,在  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  出现尖峰,式(3)所示反应也可能在这一阶段发生。这一阶段中  $\text{KIO}_3$  分解产生的  $\text{O}_2$  透过氧化铝壳层与固态 nano-Al 反应,随着氧化铝壳层的加厚,反应逐渐减弱。( III )  $\text{KI}$  分解生成  $\text{K}$  ( $\geq 728.2 \text{ }^\circ\text{C}$ ), 吸热挥发,对应式(4)。综上,可以看出该铝热反应速率主要取决于  $\text{KIO}_4$  的分解、 $\text{O}_2$  透过氧化铝壳层的速率以及氧化铝壳层的破裂。



同样,从图 5b 中  $\text{Al@NaIO}_4$  纳米铝热剂的 DSC 曲线可以看出,  $\text{NaIO}_4$  从  $288 \text{ }^\circ\text{C}$  开始分解放热,在  $533.3 \text{ }^\circ\text{C}$  和  $666 \text{ }^\circ\text{C}$  均有明显的放热峰,在  $445.6 \text{ }^\circ\text{C}$  和  $655.6 \text{ }^\circ\text{C}$  均有很尖锐的吸热峰。结合 TG-DSC 曲线,分解反应和铝热反应是连续、不间断的过程。碱金属高碘酸盐纳米铝热剂的反应呈多步进行,其中碱金属盐的分解温度较低,发生在铝热主反应之前,分解产生

大量氧化性气态产物在固相中快速扩散,气体携带的热量使火焰区的压力和燃烧速度在燃烧前沿到达前点燃未反应的药剂,使得燃烧阵面后的压力和温度持续增长,增加燃速和能量的积累。同时喷雾干燥法构建的核-壳结构使铝热剂中氧化剂和燃料的均匀性和接触面积增加,在它们的共同作用下纳米铝热剂的能量释放更快、更彻底,这使得碱金属纳米铝热剂在降低点火温度、提高反应速率和增大放热量方面更具有优势。

### 3.3 定容燃烧分析

铝热剂在反应过程中的压力变化是影响其燃烧性能的关键因素,若燃烧过程中无气体产物,则燃烧过程平稳;若燃烧过程中产生较多气体产物,并且在高温条件下气体产物排放不及时,则部分气体产物迅速越过燃烧前沿进入未反应的材料区域空隙,使得燃烧阵面后的压力和温度持续增长,最终燃烧可转变为爆轰,所以测试纳米铝热剂燃烧过程中的压力变化可以作为判断纳米铝热剂在点火或者起爆方面的应用依据。

铝热剂燃烧过程中压力的变化规律常采用定容燃烧实验获得,实验中可以得到铝热剂燃烧时的升压持续时间( $\Delta t$ )、压力峰值( $p_{\max}$ )和升压速率( $dp/dt$ )。为了评价碱金属高碘酸盐纳米铝热剂的定容燃烧性能,对Al/CuO和Al/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>纳米铝热剂进行了测试,不同纳米铝热剂燃烧过程中压力随时间的变化规律如图6和表1所示。

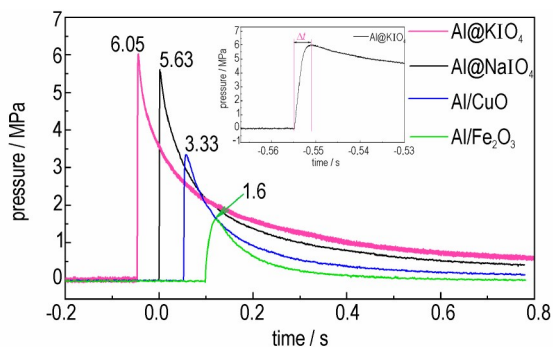


图6 不同纳米铝热剂的  $p$ - $t$  曲线

Fig.6  $p$ - $t$  curves of different kinds of nanothermites

图6显示,在相同药量和测试条件下,Al@KIO<sub>4</sub>、Al@NaIO<sub>4</sub>、Al/CuO和Al/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>纳米铝热剂经点燃后,反应过程中的最大压力依次为6.05,5.63,3.33 MPa和1.6 MPa,升压速率依次为2.81,2.93,0.99 GPa·s<sup>-1</sup>和0.07 GPa·s<sup>-1</sup>。对比可知,Al@NaIO<sub>4</sub>和Al@KIO<sub>4</sub>纳米铝热剂的升压速率和压力峰值均大于Al/CuO和Al/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>纳米铝热剂,这是因为碱金属纳米铝热剂在燃烧过程中释放的气体产物多,产生的压力大。同时

结合热分析的结果,KIO<sub>4</sub>和NaIO<sub>4</sub>分别自307.5℃和288℃左右开始分解产生气体后,其不断多步分解产生大量气体产物并伴随着反应的全过程。反应过程中释放气体产物速率越快,升压速率越快,最终使得Al@KIO<sub>4</sub>和Al@NaIO<sub>4</sub>两种碱金属盐纳米铝热剂表现出较好的定容燃烧性能。

表1 不同纳米铝热剂的定容燃烧参数对比

Table 1 Constant-volume combustion parameters of different kinds of nanothermites

samples	$p_{\max}$ /MPa	$t_{\max}$ /ms	$dp_{\max}/dt_{\max}$ / GPa·s <sup>-1</sup>
30%Al@70%KIO <sub>4</sub>	6.05	2.15	2.81
25%Al@75%NaIO <sub>4</sub>	5.63	1.92	2.93
36%Al+64%CuO	3.33	3.35	0.99
34%Al+66%Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.6	23.10	0.07

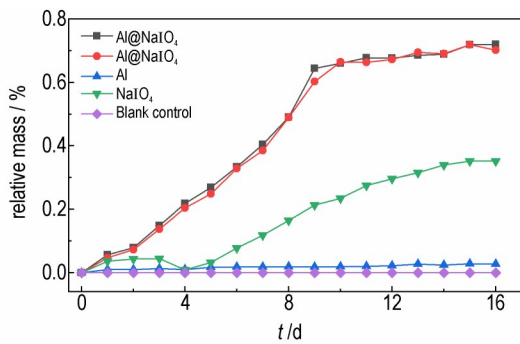
### 3.4 吸湿性分析

在实际使用过程中常要求含能材料应具有良好的耐潮湿能力。碱金属盐NaIO<sub>4</sub>和KIO<sub>4</sub>作为纳米铝热剂中重要的氧化剂,其吸湿性对纳米铝热剂的整体性能有决定性的影响。按照国军标GJB5891.9-2006方法《火工药剂实验方法第9部分:吸湿性测定》评估Al@NaIO<sub>4</sub>和Al@KIO<sub>4</sub>两种纳米铝热剂的吸湿性能。

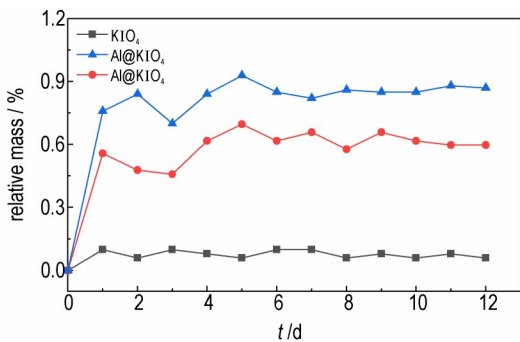
实验中选取空磨口称量瓶作为空白对照组,Al@NaIO<sub>4</sub>和Al@KIO<sub>4</sub>样品分别进行两组平行实验,其余样品设置一组进行实验,得到的吸湿曲线如图7所示。图7a反映了Al@NaIO<sub>4</sub>纳米铝热剂、纳米铝粉、高碘酸钠在30℃,相对湿度≥91%条件下质量变化随时间的关系,可以看出,纳米铝粉在16天的质量增加为0.027%,说明纳米铝粉几乎不吸湿。NaIO<sub>4</sub>在16天的质量增加为0.35%。Al@NaIO<sub>4</sub>纳米铝热剂在前10天时,质量持续增加约0.64%;10天以后,基本稳定达到平衡。图7b中显示KIO<sub>4</sub>在12天质量增加不明显,仅为0.08%。Al@KIO<sub>4</sub>经过大约6天后达到吸湿平衡,两组平行实验中的吸湿率分别为0.65%和0.93%。对比数据发现,Al@NaIO<sub>4</sub>和Al@KIO<sub>4</sub>的吸湿量要略高于单独的铝粉和NaIO<sub>4</sub>/KIO<sub>4</sub>的吸湿量,这是由于喷雾得到的铝热剂的复合结构更加蓬松,使得原本团聚在一起的粒子分散开来,与空气中的O<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O分子等的接触面积变大,从而吸湿增重加多,1g水、原料NaIO<sub>4</sub>、喷雾的NaIO<sub>4</sub>的体积对比如图8所示。

整体而言,NaIO<sub>4</sub>和KIO<sub>4</sub>虽然是一种碱金属盐,但是耐吸湿性能良好,将其作为含能材料中的氧化剂

具有广阔的应用前景。对比 Al@KIO<sub>4</sub> 纳米铝热剂的吸湿结果, Al@NaIO<sub>4</sub> 的吸湿时间较长, 但是其吸湿增长过程更稳定, 吸湿率更小。综合比较, Al@NaIO<sub>4</sub> 和 Al@KIO<sub>4</sub> 两种纳米铝热剂的耐潮湿环境能力良好, 这对于药剂的制备、使用和储存有重要的意义。



a. NaIO<sub>4</sub> and Al@NaIO<sub>4</sub>



b. KIO<sub>4</sub> and Al@KIO<sub>4</sub>

图7 不同物质的吸湿曲线

Fig.7 Moisture curves of different samples

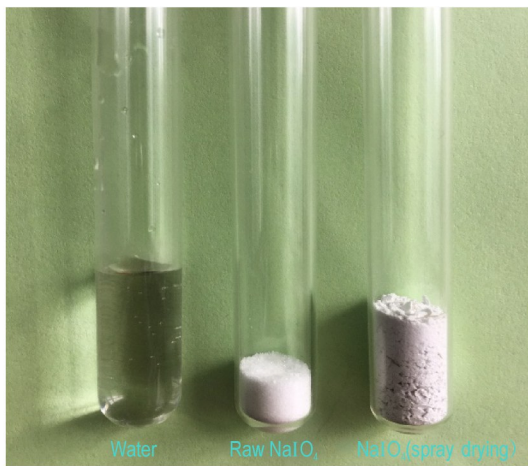


图8 1 g 水、原料 NaIO<sub>4</sub>、喷雾的 NaIO<sub>4</sub> 实物图

Fig.8 The physical pictures of water, raw NaIO<sub>4</sub>, and sprayed NaIO<sub>4</sub>

### 3.5 起爆能力测试

由上述分析可知, 碱金属高碘酸盐纳米铝热剂在

燃烧过程中, 氧化剂碱金属高碘酸盐的分解温度较低并且分解过程中产生大量气态产物, 使得铝热剂配方在弱约束条件下表现出优良的燃烧性能, 这些优势是否用来代替起爆药起爆炸药是非常值得关注的。为了评估上述两种碱金属高碘酸盐纳米铝热剂的起爆性能, 将 Al@NaIO<sub>4</sub> 和 Al@KIO<sub>4</sub> 两种纳米铝热剂作为起爆药装填在 8# 工业雷管中进行起爆能力测试。8# 工业雷管的管壳材质为钢, 内径为 6 mm, 加强帽为铁质, 传火孔直径为 1.5 mm。雷管中的详细装药结构如图 9 所示: 管壳底部主装药为 450 mg 黑索今, 压药压力为 40 MPa; 中间过渡药为 260 mg 太安, 轻轻点平, 再装入 96 mg 纳米铝热剂, 轻轻敲击管壳使药剂均匀, 盖上加强帽, 用 10 MPa 压力压合。利用起爆器起爆, 以厚度为 5 mm、直径为 30 mm 的铅板穿孔直径来评价起爆性能, 结果如图 10 所示。为了比较, 在相同装药条件下, 对常用起爆药斯蒂芬酸铅(LTNR)和叠氮化铅(LA)也进行了起爆能力测试。

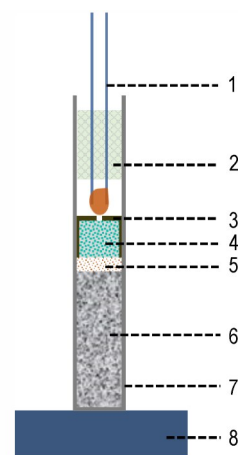


图9 装药结构示意图

1—点火头, 2—橡胶塞, 3—加强帽, 4—铝热剂, 5—太安, 6—钝化黑索今, 7—雷管壳, 8—铅板

Fig.9 Illustration of the charge structure

1—igniter, 2—rubber tube, 3—stiffened cap, 4—thermites, 5—PETN, 6—RDX, 7—detonator shell, 8—lead plate

从图 10 中可以看出, Al@NaIO<sub>4</sub>、Al@KIO<sub>4</sub> 和叠氮化铅可以成功起爆黑索今, 使 5 mm 厚的铅板穿孔, 穿孔直径依次为 9.45, 9.2 mm 和 9.98 mm, 而斯蒂芬酸铅则未能使黑索今完全爆轰。对比铅板的穿孔直径, 可知这 4 种药剂的起爆能力为: LTNR < Al@KIO<sub>4</sub> < Al@NaIO<sub>4</sub> < LA, 说明核-壳结构的 Al@NaIO<sub>4</sub> 和 Al@KIO<sub>4</sub> 纳米铝热剂的反应速率非常快, 性能已超过 LTNR。在一些领域, Al@NaIO<sub>4</sub> 和 Al@KIO<sub>4</sub> 纳米铝热剂有望可以部分取代起爆药的使用。



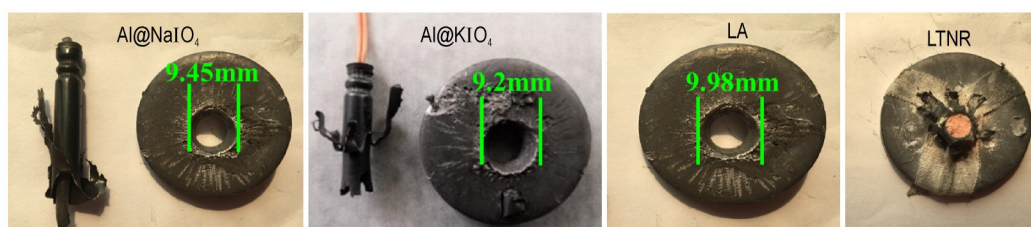


图10 起爆雷管后的铅板图

Fig.10 The lead plates after detonating experiments

## 4 结论

(1)将纳米铝粉悬浮在碱金属高碘酸盐水溶液中作为前驱液结合喷雾干燥的方法可以构建出具有核-壳结构纳米铝热剂 $\text{Al@KIO}_4$ 和 $\text{Al@NaIO}_4$ ,制备方法安全,样品的结晶度高、纯度高。

(2)热分析表明, $\text{Al@KIO}_4$ 和 $\text{Al@NaIO}_4$ 纳米铝热剂的总放热量分别为 $1262.12 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $1414.7 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ 。该配方的分解反应和铝热反应是连续、不间断的过程。反应呈多步进行,反应过程中产生大量氧化性气态产物的快速扩散使得铝热剂的能量释放更快、更彻底。碱金属纳米铝热剂在降低点火温度、提高反应速率和增大放热量方面更具有优势。

(3)碱金属高碘酸盐纳米铝热剂在燃烧过程中释放的气体产物多,产生的压力大, $\text{Al@KIO}_4$ 和 $\text{Al@NaIO}_4$ 两种碱金属盐纳米铝热剂表现出良好的定容燃烧性能。

(4) $\text{NaIO}_4$ 和 $\text{KIO}_4$ 在吸湿达到平衡前的质量增加分别为0.35%和0.08%,碱金属高碘酸盐具有优秀的耐潮湿环境能力,将其作为含能材料中的氧化剂具有广阔的应用前景; $\text{Al@NaIO}_4$ 和 $\text{Al@KIO}_4$ 纳米铝热剂分别在第10天和第6天达到平衡,质量增加约0.64%和0.65%,这两种铝热剂的耐潮湿环境能力良好,对于药剂的制备、使用和储存有重要的意义。

(5)将96 mg  $\text{Al@NaIO}_4$ 或 $\text{Al@KIO}_4$ 作为起爆药装配到8#工业雷管中能成功使RDX完全爆轰,使5 mm厚的铅板穿孔,穿孔直径几乎到达起爆药剂LA的水平。在一些领域,碱金属高碘酸盐纳米铝热剂有望可以部分取代起爆药使用。

### 参考文献:

- [1] Khasainov B, Comet M, Veyssiere B, et al. Comparison of performance of fast-reacting nanothermites and primary explosives[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2017, 42(7): 754-772.
- [2] Feng J A, De Bin X, Ru L M, et al. Combustion performance of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -containing nanothermites prepared by ball milling method[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2020, 28(4):336-343.
- [3] 吴喜娜, 咸漠, 陈夫山, 等. DNA自组装制备 $\text{CuO/Al}$ 纳米复合含能材料[J]. *含能材料*, 2018, 26(12):1038-1043. WU Xina, XIAN Mo, CHEN Fushan, et al. Preparation of  $\text{CuO/Al}$  nanocomposite energetic materials by DNA selfassembly[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2018, 26(12):1038-1043.
- [4] Yi Z, Cao Y, Yuan J, et al. Functionalized carbon fibers assembly with  $\text{Al/Bi}_2\text{O}_3$ : A new strategy for high-reliability ignition[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 389:124254.
- [5] Zhao W, Wang X, Wang H, et al. Titanium enhanced ignition and combustion of  $\text{Al/I}_2\text{O}_5$  mesoparticle composites[J]. *Combustion and Flame*, 2020, 212:245-251.
- [6] Feng J, Jian G, Liu Q, et al. Passivated iodine pentoxide oxidizer for potential biocidal nanoenergetic applications[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(18):8875-8880.
- [7] Fahd A, Baranovsky A, Dubois C, et al. Superior performance of quaternary  $\text{NC/GO/Al/KClO}_4$  nanothermite for high speed impulse small-scale propulsion applications [J]. *Combustion and Flame*, 2021, 232:111527.
- [8] Yang F, Kang X, Luo J, et al. Preparation of core-shell structure  $\text{KClO}_4\text{/Al/CuO}$  nanoenergetic material and enhancement of thermal behavior[J]. *Scientific Reports*, 2017, 7(1):3730.
- [9] Prakash A, McCormick A V, Zachariah M R. Synthesis and reactivity of a super-reactive metastable intermolecular composite formulation of  $\text{Al/KMnO}_4$ [J]. *Advanced Materials*, 2005, 17(7):900-903.
- [10] Yu C, Ren W, Wu G, et al. A facile preparation and energetic characteristics of the core/shell  $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{/Al}$  nanowires thermite film[J]. *Micromachines*, 2020, 11(5):516.
- [11] Zhang T, Ma Z, Li G, et al. A new strategy for the fabrication of high performance reactive microspheres via energetic polyelectrolyte assembly[J]. *RSC Advances*, 2017, 7(2):904-913.
- [12] Comet M, Martin C, Schnell F, et al. Nanothermites: A short review. Factsheet for experimenters, present and future challenges [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2018, 44(1):18-36.
- [13] Jian G, Chowdhury S, Sullivan K, et al. Nanothermite reactions: Is gas phase oxygen generation from the oxygen carrier an essential prerequisite to ignition? [J]. *Combustion and Flame*, 2013, 160(2):432-437.
- [14] Fahd A, Zorainy M Y, Dubois C, et al. Combustion characteristics of EMOFs/oxygenated salts novel thermite for green energetic applications [J]. *Thermochimica Acta*, 2021, 704: 179019.
- [15] Xu F, Hirt B, Biswas P, et al. Superior reactivity of ferroelec-

- tric  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ /aluminum metastable intermolecular composite [J]. *Chemical Engineering Science*, 2022, 247: 116898.
- [16] Brotman S, Djafari Rouhani M, Charlot S, et al. A benchmark study of burning rate of selected thermites through an original gasless theoretical model[J]. *Applied Sciences*, 2021, 11(14): 65533.
- [17] Gibot P, Miesch Q, Bach A, et al. Mechanical desensitization of an  $\text{Al}/\text{WO}_3$  nanothermite by means of carbonaceous coatings derived from carbohydrates [J]. *Journal of Carbon Research*, 2019, 5(3): 37.
- [18] Luo Q, Long X, Nie F, et al. The safety properties of a potential kind of novel green primary explosive:  $\text{Al}/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{RDX}$  nanocomposite[J]. *Materials*, 2018, 11(10): 1930.
- [19] Moretti J D, Sabatini J J, Poret J C. High-performing red-light-emitting pyrotechnic illuminants through the use of perchlorate-free materials [J]. *Chemistry A European Journal*, 2014, 20(28): 8804–9900.
- [20] Webster H A, Gilliam C W. Spectral characteristics of flares containing sodium iodate as an oxidizer[C]// 4th International Pyrotechnics Society Seminar, Steamboat Springs, CO, USA, 1974.
- [21] Webster H A. Inorganic Red Smoke Compositions[C]// 8th International Pyrotechnics Society Seminar, Steamboat Springs, CO, USA, 1982.
- [22] Moretti J D, Sabatini J J, Chen G. Periodate salts as pyrotechnic oxidizers: Development of barium-and perchlorate-free incendiary formulations [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2012, 51(28): 6981–6983.
- [23] Brusnahan J S, Shaw A P, Moretti J D, et al. Periodates as potential replacements for perchlorates in pyrotechnic compositions [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2017, 42(1): 62–70.
- [24] Muraleedharan K, Kannan M P, Gangadevi T. Effect of metal oxide additives on the thermal decomposition kinetics of potassium metaperiodate [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2010, 100(1): 177–181.
- [25] 陈鹏, 窦辉, 费腾, 等. 多碘含能反生物战剂合成研究进展[J]. 含能材料, 2018, 26(11): 958–966.  
CHEN Peng, DOU Hui, FEI Teng, et al. Research progress in iodine-based energetic biocidal agents [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2018, 26(11): 958–966.
- [26] Jian G, Feng J, Jacob R J, et al. Super-reactive nanoenergetic gas generators based on periodate salts [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2013, 52(37): 9743–9746.
- [27] Grobler J M, Focke W W, Derrick N P, et al. Sensitising the micron-sized aluminium/potassium periodate thermite [J]. *Journal of Energetic Materials*, 2020, 38(4): 455–466.
- [28] Wan Z, Cruz A T M, Li Y, et al. Facile production of  $\text{NaIO}_4$ -encapsulated nanoAl microsphere as green primary explosive and its thermodynamic research [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 360: 778–787.

## Reaction Characteristics of the Novel Alkali Metal Periodate Nano-thermite

WAN Zao-yan, LI Chen, LI Yan, YI Zhen-xin, YE Ying-hua, ZHANG Lin, ZHU Shun-guan

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

**Abstract:** The lack of plenty of gas products during the combustion reaction of thermite is an important constraint on the development of high energy. To make up for the lack of gas production and improve the reactivity of nano-thermite,  $\text{Al}@\text{KIO}_4$  and  $\text{Al}@\text{NaIO}_4$  nano-thermites with core-shell structure were prepared by spray drying method. Scanning electron microscope, X-ray diffractometer, thermal analyzer, constant volume combustion chamber, hygroscopicity test and initiation power test were used to characterize the morphologies and structures, and also thermal properties, combustion performances, moisture-resistance performances and detonation performances. Results show that  $\text{Al}@\text{KIO}_4$  and  $\text{Al}@\text{NaIO}_4$  nano-thermites are separately in high purities and with regular morphologies; the heat release are  $1262.12 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$  and  $1414.7 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ , respectively; the starting temperatures of the decomposition reactions are lower than the raw materials and accompanied with a large number of oxidizing gas products. The mass balances were reached on the 6th and 10th day, and the mass gains were about 0.64% and 0.65% in high humidity for the  $\text{Al}@\text{KIO}_4$  and  $\text{Al}@\text{NaIO}_4$  nano-thermites. Initiation power test showed that 96 mg samples charged into No.8 industrial detonator as primary explosive could completely detonate RDX, the perforation diameter of 5 mm thick lead plate showed that the initiation capacity of  $\text{Al}@\text{KIO}_4$  and  $\text{Al}@\text{NaIO}_4$  nano-thermites were comparable to LA. According to the perforation diameters, the order of initiating power is  $\text{LA} > \text{Al}@\text{NaIO}_4 > \text{Al}@\text{KIO}_4 > \text{LTNR}$ .

**Key words:** periodate; core-shell structure; nano-thermite; detonation

**CLC number:** Tj55; O64

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/CJEM2021321

(责编: 王艳秀)