

文章编号:1006-9941(2025)02-0117-10

TKX-50/AP 复合微球的制备及性能

王新飞¹, 杨俊清^{1,2}, 赵含笑¹, 王挺辉¹, 郝嘎子¹, 肖磊¹, 姜炜¹

(1. 南京理工大学国家特种超细粉体技术研究中心, 江苏 南京 210094; 2. 南京理工大学机械工程学院, 江苏 南京 210094)

摘要: 为获得高能量、低感度和易于储存的新型含能材料, 采用喷雾干燥法制备了 TKX-50/AP 复合微球, 探究了不同进料速率对微球的形貌影响, 获得了最佳工艺条件, 并采用扫描电子显微镜、X 射线衍射仪、傅里叶红外光谱仪等表征了样品的形貌及晶型, 获得了微球的热分解性能、撞击感度及吸湿性。结果表明: 当进料速率为 $3.6 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 时样品形貌最佳, 球形度为 $\Phi=96.40\%$, $d_{50}=1.33 \mu\text{m}$, 晶体结构不同于简单的 TKX-50 和 AP 混合, 热分解活化能为 $184.43 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 特性落高为 50.1 cm , 吸湿性相对物理混合降低了 37% , 表现出显著的安全性能。

关键词: TKX-50/AP 复合微球; 喷雾干燥法; 吸湿性; 机械感度

中图分类号: TJ55

文献标志码: A

DOI: 10.11943/CJEM2024267

0 引言

高氯酸铵 (NH_4ClO_4 , AP), 具有氧平衡较高 (+34.04%)、密度高、生成焓值大、相容性好、分解产物无固体残渣、便宜等优点, 是目前复合固体火箭推进剂中最常用的氧化剂^[1-4]。AP 存在吸湿性较强的问题, 尤其是超细化之后吸湿结块现象尤为严重, 超细 AP 还存在机械感度升高的问题, 严重限制了其在火炸药中的安全应用发展, 迫切需要对其进行改性处理, 以解决吸湿团聚、安全使用问题。共晶技术是一种基于分子水平混合不同的材料形成共晶体, 已应用于炸药分子的改进, 由不同种类分子之间的氢键和静电相互作用形成的共晶体, 可综合不同种分子的共同优良性能, 在火炸药复合领域有着广泛的应用^[5-7]。

1, 1'-二羟基-5, 5'-联四唑二羟胺盐 (TKX-50) 是

一种新型富氮类绿色含能离子盐, 由德国 Klapötke 教授^[8]于 2012 年首次合成, 为白色晶体, 分子式为 $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_{10}\text{O}_4$, 相对分子质量 236.15, 密度 $1.918 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 是新型含能离子盐的代表。相对于传统炸药, TKX-50 具有高能量密度, 低机械感度以及绿色环保, 其爆速可达到 $9.698 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$, 高于 β -HMX ($9.221 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$)、RDX ($8.983 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$) 以及 ϵ -CL-20 ($9.445 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$), 且撞击感度 ($20 \text{ N} \cdot \text{m}$) 低于 TNT ($15 \text{ N} \cdot \text{m}$), 是综合性能优异的含能材料^[9-10]。自首次合成以来, 它因其高能量密度和低机械感度而引起了广泛关注^[11-12]。

2020 年, 南京理工大学姜炜课题组^[13]通过溶剂非溶剂法制备了 CL-20/TKX-50 共晶。结果表明: 共晶体的感度低于 CL-20, 能量高于 TKX-50, 在提高能量水平的同时增加了其安全性能。同年, Zhang 等^[14]通过喷雾干燥法制备了 CL-20/LLM-105 共晶微球, 微球的粒径范围为 $1\sim 3 \mu\text{m}$, PXRD 和 FT-IR 表明, 复合材料的峰型与原材料的混合略有不同。热分析表明, 高能微球 LLM-105/CL-20 具有较低的分解度。与原始的 CL-20 相比, 复合微球的撞击感度可降低 5 倍。2022 年, Narges Zohari^[15]通过溶剂挥发法成功制备了 HMX/AP 共晶, SEM 图像、PXRD 光谱和 FT-IR 光谱证实了与原材料相比, 共晶的形貌及晶体结构各不相同, 热性能及安全性能相较于原料 HMX 及 AP 都有所提高; 2023 年, 凌会君等^[16]采用液滴限域结晶法制备了

收稿日期: 2024-10-14; 修回日期: 2024-11-12

网络出版日期: 2024-12-02

基金项目: 国家自然科学基金联合基金(U2141202)

作者简介: 王新飞(1999-), 男, 硕士研究生, 主要从事复合含能材料的研究。e-mail: 374618453@qq.com

通信联系人: 肖磊(1992-), 男, 讲师, 主要从事含能材料的微纳结构化制备及应用技术研究。e-mail: superfine_xiaolei@njust.edu.cn;

姜炜(1974-), 男, 研究员, 主要从事高性能微纳功能复合材料的制备及应用基础研究。e-mail: superfine_jw@126.com

引用本文: 王新飞, 杨俊清, 赵含笑, 等. TKX-50/AP 复合微球的制备及性能[J]. 含能材料, 2025, 33(2):117-126.

WANG Xin-fei, YANG Jun-qing, ZHAO Han-xiao, et al. Preparation and Properties of TKX-50/AP Composite Microspheres[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2025, 33(2):117-126.

CL-20/HMX 共晶毫米空心球。结果表明:空心球的直径在 1.3~1.85 mm 之间,空心率高达 40%,热分解峰温、活化能、热爆炸临界温度均高于片状的 CL-20/HMX 共晶体,表明该法制备的空心球相较于原料的热稳定性和安全性能都得到了改善。

为此,本研究基于喷雾干燥法,制备了 TKX-50/AP 复合微球,并采用热重-差示扫描量热法(TG-DSC)及撞击感度仪对其安全性能进行了表征,推动 TKX-50 和 AP 在安全弹药中的广泛应用。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

原料 TKX-50,工业级,白色晶体颗粒,甘肃银光化学工业集团有限公司;AP,工业级,白色晶体颗粒,大连高氯酸铵厂;聚乙烯醇,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;去离子水,实验室自制。

瑞士 BUCHI 公司 B-290 型喷雾干燥机;德国蔡司 sigma 300 型扫描电子显微镜(SEM);日本 Ultima IV 型 X 射线衍射仪(XRD);美国 Thermo Nicolet iS5 型傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR);瑞士 Mettler Toledo 热重-差示扫描量热仪(TG-DSC);美国 BAM 型撞击感度仪;上海精宏 HWHS-150 型恒温恒湿试验箱。

1.2 样品制备

喷雾干燥示意图如图 1 所示。基于零氧平衡(TKX-50:AP=7:3),称取 350 mg TKX-50 和 150 mg AP 溶于 200 mL H₂O 中,加入少量聚乙烯醇(PVA),通过蠕动泵输送至雾化器中,分别以 2.7,3.6,4.5 mL·min⁻¹ 的速率喷出;在进口温度 100 °C 下溶剂快速蒸发,溶质

析出,形成微球;经旋风分离器落入收集器中即可分别得到样品 TKX-50/AP-1,TKX-50/AP-2,TKX-50/AP-3。

为进行晶体结构,热性能,安全性能及防吸湿性能对比研究,研究同时采用物理混合方法制备了混合样品 TKX-50-AP。

1.3 性能表征

(1) 扫描电子显微镜测试:采用扫描电子显微镜对 TKX-50,AP 以及样品 TKX-50/AP-1,TKX-50/AP-2,TKX-50/AP-3 的表面形貌、粒径和尺寸分布进行表征,并用 Image J^[17] 软件计算了最佳样品的粒径,牛津 Xplore30 能谱(EDS)分析了最佳样品的元素分布。

(2) X 射线衍射仪分析:采用 X 射线衍射仪对 TKX-50,AP,TKX-50-AP 及 TKX-50/AP-2 的晶体结构进行了研究,测试条件为:Cu 的 K α 射线($\lambda=1.54184 \text{ \AA}$),扫描范围为 5°~90°,扫描步长为 2°·min⁻¹。

(3) 傅里叶变换红外光谱分析:采用傅里叶变换红外光谱仪对 TKX-50、AP、TKX-50-AP 混合物及 TKX-50/AP-2 的分子结构进行了研究,测试条件为:光谱扫描范围 400~4000 cm⁻¹,每秒扫描 32 次,光谱分辨率 4 cm⁻¹。

(4) 热重-差示扫描量热法:采用热重-差示扫描量热法测试了 TKX-50、AP、TKX-50-AP 混合物及 TKX-50/AP-2 的热性能。测试条件为:N₂ 流速 50 mL·min⁻¹,样品质量约为 1 mg,温度测试范围为 50~500 °C,升温速率为 5、10、15、20 K·min⁻¹。

(5) 撞击感度测试:采用撞击感度仪,根据 GJB-1997《炸药实验方法》方法 601.3 的规定,用“特性落高法”计算了 TKX-50、AP、TKX-50-AP 混合物及 TKX-50/AP-2 的特性落高,测试条件为:每个样品试验 25 次,单次药量为 40 mg,落锤质量为 5.0 kg,环境温度为 25 °C,相对湿度为 60%。

(6) 吸湿性测试:使用 HWHS-150 型恒温恒湿试验箱(依靠水蒸气提供湿度)测试原料 TKX-50、AP、TKX-50-AP 混合物及 TKX-50/AP-2 的吸湿性。测试条件为:5 g 样品在 25 °C 和 95% 相对湿度下放置 72 h,每隔 6 h,12 h 间隔称量样品的质量变化。

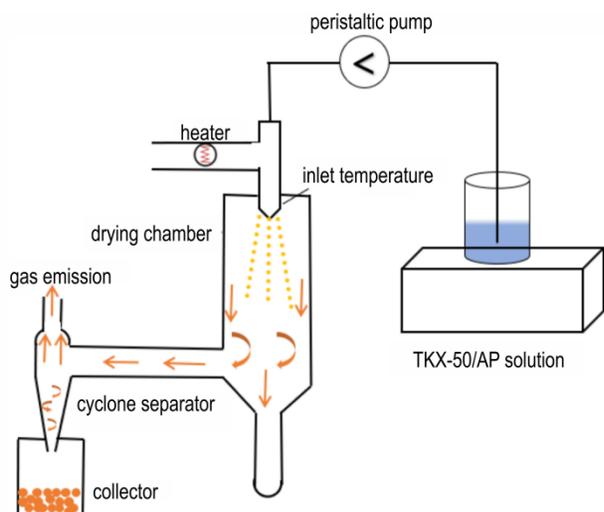


图 1 喷雾干燥示意图

Fig.1 Schematic diagram of spray drying method

2 结果与讨论

2.1 形貌及粒径分析

采用 SEM 对原料 TKX-50、原料 AP 及不同进料速率下制备的样品进行形貌表征(图 2a~2e),采用

Image J软件对进料速率为 $3.6 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 时的样品进行了粒径计算(图2f),并用EDS分析了该样品的元素组成(图2g-2i)。

由图2a可知,原料TKX-50为不规则的块状颗粒,粒径较大,图2b原料AP为类球形的形貌。随着进料速率的增加,样品粒度逐渐增大,由于进料速率增加使得雾化的液滴包含较多的溶质,因此容易形成大颗粒。图2c当进料速率为 $2.7 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 时,样品TKX-50/AP-1的分散性较好,但低的进料速率时存在块状颗粒,球形度差。图2d当进料速率为 $3.6 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 时,样品TKX-50/AP-2的球形度高,没有块状或片状颗粒,实现了超细球形化的制备;图2e当进料速率为 $4.5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 时,液料的雾化效果差,样品TKX-50/AP-3易团聚;因此最佳样品为TKX-50/AP-2,最佳进料速率为 $3.6 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。基于此对TKX-50/AP-2样品的EDS结果(图2g~i)分析可

以看出,样品TKX-50/AP-2同时具备TKX-50及AP的特征元素C和Cl,表明微球是由两种原料复合而成。

形状因子是对颗粒形状进行定量表征的参数,选其作为衡量颗粒球形效果的指标。球形度(sphericity)是基于二维图像分析的形状因子定义方法,表示颗粒与球体的相似程度,为颗粒的周长等效直径与颗粒面积等效直径之比,计算公式如式(1)所示^[18]:

$$\Phi_{\text{circularity}} = \frac{4\pi \cdot A}{P^2} \quad (1)$$

式中, $\Phi_{\text{circularity}}$ 为粒子圆度,无量纲; A 是粒子的面积, m^2 ; P 是粒子的周长, m 。

研究使用Image J软件对进料速率为 $3.6 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 时的样品TKX-50/AP-2进行了粒径、周长、面积进行统计,得出球形率 $\Phi=96.40\%$,平均粒径 $d_{50}=1.33 \mu\text{m}$ 。后续将以此样品TKX-50/AP-2进行相关的研究。

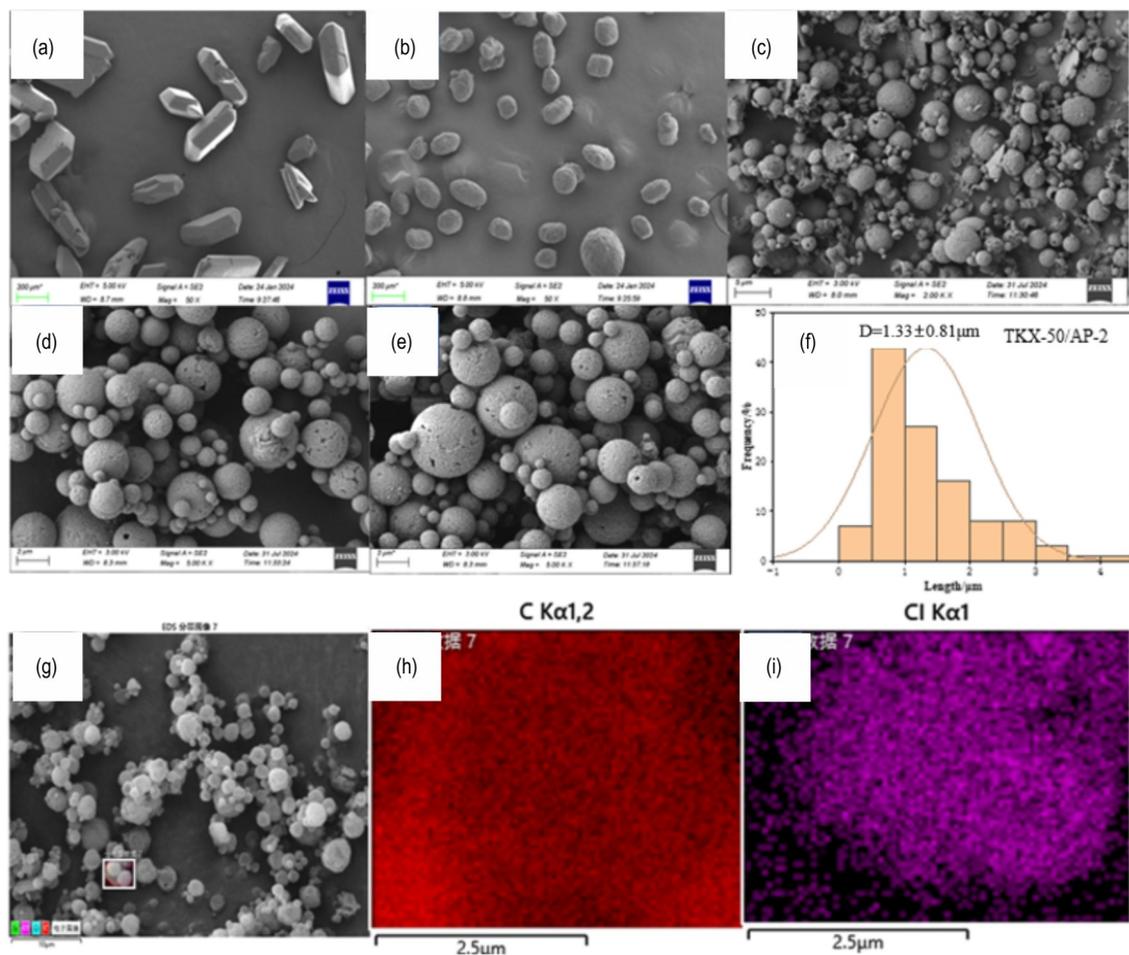


图2 (a) 原料TKX-50,(b)原料AP,(c, d, e)TKX-50/AP-1,TKX-50/AP-2,TKX-50/AP-3样品SEM图,(f) TKX-50/AP-2样品的粒径分布图,(g, h, i) TKX-50/AP-2样品的EDS图

Fig.2 (a) SEM image of raw TKX-50, (b) SEM image of raw AP, (c, d, e) SEM images of samples at feed rate of 2.7, 3.6, and $4.5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, respectively, (f) size distribution of TKX-50/AP-2, (g, h, i) EDS and element distribution of TKX-50/AP-2

2.2 晶体结构分析

采用 XRD 和 FT-IR 对 TKX-50、AP、TKX-50-AP 及 TKX-50/AP-2 样品的晶型进行表征, 结果如图 3 所示。

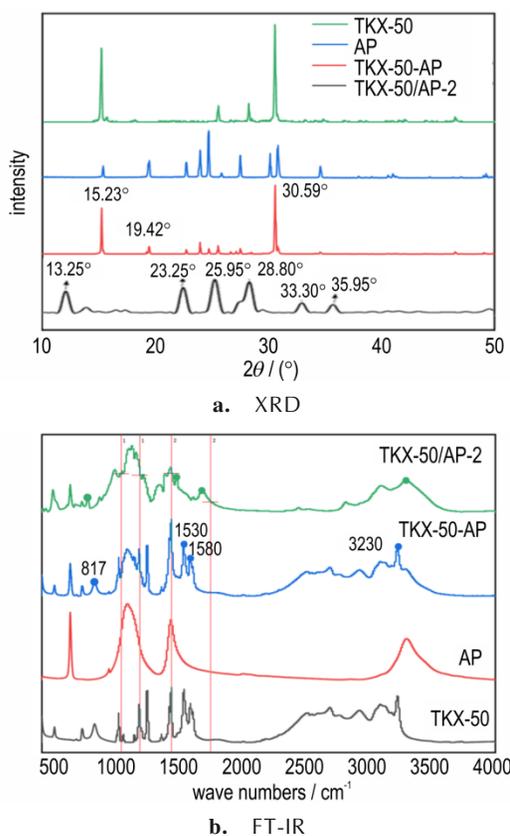


图 3 TKX-50、AP、TKX-50-AP 及 TKX-50/AP-2 样品的 XRD 和 FT-IR 图

Fig. 3 XRD and FT-IR spectra of TKX-50, AP, TKX-50-AP and TKX-50/AP-2 samples

由图 3a 可以看出, 原料 TKX-50 的特征峰分别出现在 2θ 在 15.1° , 15.3° , 25.2° , 26.6° , 27.9° 和 29.7° 处, 分别对应于 TKX-50 的 $(0\ 2\ 0)$, $(0\ 1\ 1)$, $(1\ 2\ -1)$, $(1\ 2\ 1)$, $(1\ 3\ 0)$ 和 $(0\ 4\ 0)$ 晶面^[19]。AP 的特征峰出现在 2θ 在 15.2° , 19.3° , 23.9° , 24.7° , 25.4° , 27.5° , 30.4° 和 34.2° 处, 分别对应于 AP 的 $(1\ 0\ 1)$, $(0\ 1\ 1)$, $(2\ 0\ 1)$, $(0\ 0\ 2)$, $(2\ 1\ 0)$, $(2\ 1\ 1)$, $(2\ 0\ 2)$ 和 $(1\ 2\ 1)$ 晶面^[20]。TKX-50/AP 混合物具备所有 TKX-50 及 AP 的特征峰, 值得注意的是, 通过对比 TKX-50/AP 混合物及 TKX-50/AP-2 发现: 样品 TKX-50/AP-2 的 2θ 在 13.25° , 33.30° , 35.95° 时处出现了新峰, 2θ 在 15.23° , 19.42° , 30.59° 处的特征峰消失, 2θ 在 23.25° , 25.95° , 28.80° 处也出现了微小的偏移, 这说明生成了新的晶体结构。

如图 3b 所示, TKX-50 在 $2688\sim 3230\text{ cm}^{-1}$ 范围内较宽的吸收带对应于 N—H 的伸缩振动, 1530 cm^{-1} 和 1580 cm^{-1} 处的吸收峰为 N—H 的弯曲振动, 1421 cm^{-1} 处的峰值为 N=N 键的伸缩振动, 1170 cm^{-1} 和 1235 cm^{-1} 处的峰值属于 C=N 键的伸缩振动, 818 cm^{-1} 处的峰值属于 N—O 键的伸缩振动^[19]。AP 在 3300 cm^{-1} 处为 N—H 的伸缩振动峰, 位于 1240 cm^{-1} 附近为 N—H 的弯曲振动, 1080 cm^{-1} 和 625 cm^{-1} 对应于 ClO_4^- 的伸缩振动^[21]。两者混合物的红外谱图只表现为 TKX-50 与 AP 两种原料谱图的简单重叠, 并没有出现明显的偏移及强度变化。然而 TKX-50/AP-2 样品的谱图上表现为向高波数或低波数的方向发生偏移, 说明 TKX-50、AP 分子之间可能形成了氢键, 这也表明新的晶体结构的形成^[22]。

2.3 热性能分析

为了研究样品与原料的热性能, 在不同升温速率下对 TKX-50、AP、TKX-50-AP 及 TKX-50/AP-2 样品进行了 TG-DSC 测试, 结果见图 4。

从图 4a 的 TG 曲线可知, 分解速度 $10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ 时, 原料 TKX-50 的分解过程分为 2 个阶段, 其中, 第一分解阶段约占 50%, 第二分解阶段约占 40%, 这主要与 TKX-50 的负氧平衡有关, 导致其分解不充分; 原料 AP 也分 2 个分解阶段, 第一分解阶段约占 25%, 第二分解阶段约占 75%, 这说明 AP 分解可能是第二步占主导, 分解比较完全; 两组分物理混合后, TKX-50-AP 混合物的质量损失分为 3 个阶段, 第一个阶段约占 40%, 第二个过程约占 20%, 第三个阶段约占 40%, 比原料 TKX-50 分解更完全, 这可能是由于 AP 的加入提高了其氧平衡, 促进了其分解反应; 但样品 TKX-50/AP-2 随着升温速率的增大, 只具有一个分解阶段, 且分解彻底, 这是因为 TKX-50 与 AP 形成了新的晶体结构, 分子结合得更好, 在 $5\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温速率下, 样品分解较慢, 受部分结合不好的微球影响, 导致出现多步分解。

从图 4b 的 DSC 曲线可知, TKX-50 整个加热过程中没有出现吸热峰, 说明 TKX-50 是直接固相分解, 其分解特征是在 $200\sim 300\text{ }^\circ\text{C}$ 有一个强放热峰和一个较弱肩峰, 这与 TG 结果一致; AP 的热分解分为 3 个阶段^[23-24]: 第一个阶段为晶型转变阶段, 在 $240\text{ }^\circ\text{C}$ 左右出现的吸热峰对应着 AP 由斜方晶系转化为立方晶系; 第二个阶段为低温分解阶段, 在 $290\text{ }^\circ\text{C}$ 左右的放热峰为 AP 的固-气多相反应, 部分 AP 会分解为中间产物; 第三个阶段为高温分解阶段, 在 $420\text{ }^\circ\text{C}$ 左右的放热峰

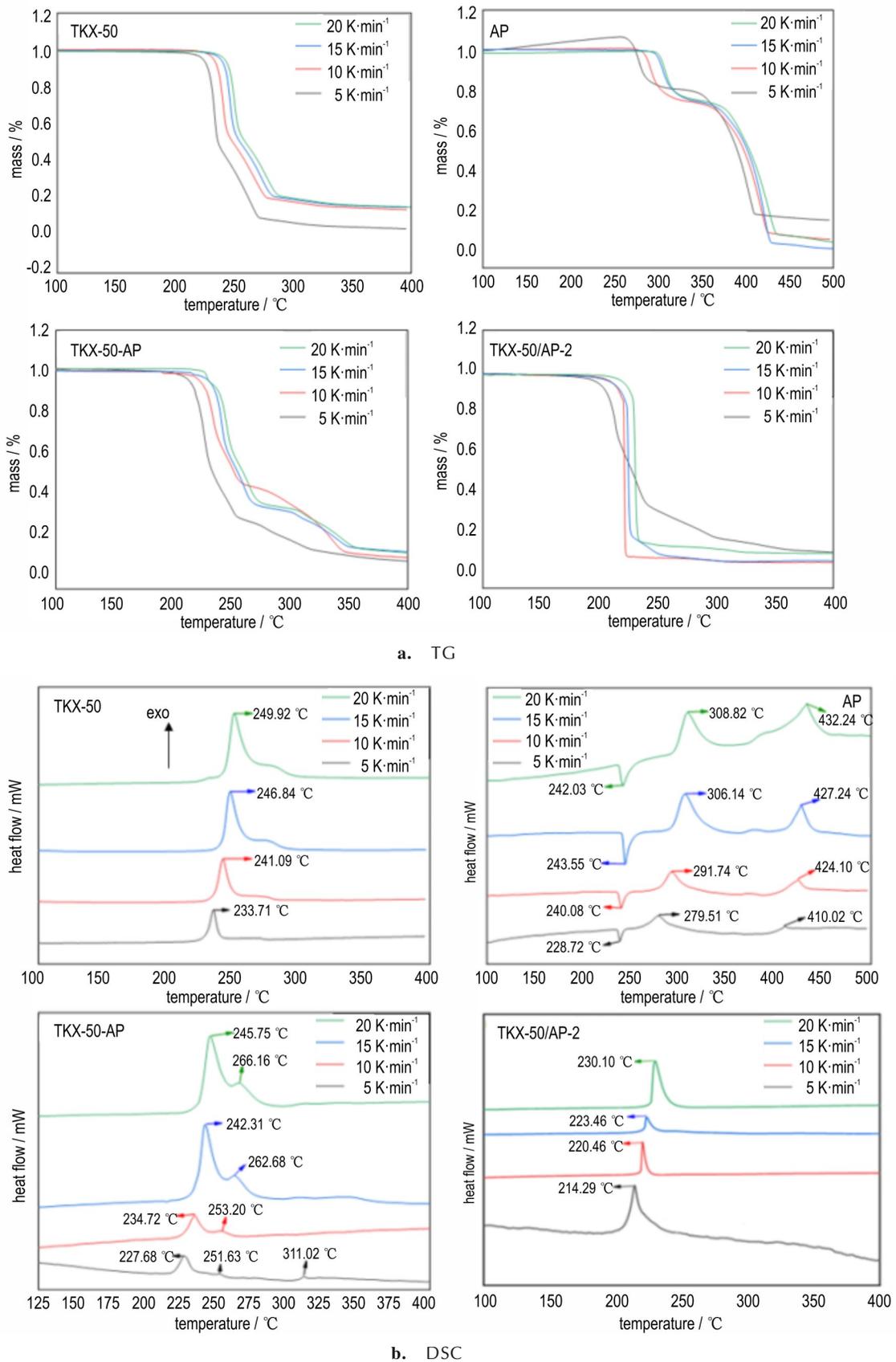


图4 不同升温速率下TKX-50、AP、TKX-50-AP及TKX-50/AP-2样品的TG和DSC图

Fig.4 TG and DSC curves of TKX-50, AP, TKX-50-AP and TKX-50/AP-2 samples at different heating rates

为AP的气相反应,完全分解生成气相产物。因此,AP的整个分解过程比较长,跨度较大,分解效率较低;TKX-50-AP混合物中纯AP在240℃附近的吸热峰消失了,直接出现一个强的放热峰,在260℃后还出现了高温分解峰,但是随着升温速率的提高,高温分解峰强度几乎消失,转变成与纯TKX-50的热分解特征,这说明两者混合物的分解是由TKX-50占主导;与物理混合相比,样品TKX-50/AP-2只有一个强的分解峰,且分解峰温有所提前,反应温度的提前和反应速率的提高主要是由于颗粒尺寸的减小,一是因为细化后TKX-50分解更完全,二是因为样品结合得更好,使得AP对TKX-50的热分解催化效果更好,进一步验证了有新的晶体结构形成。

利用热分解峰温数据,分别采用Kissinger法、

Starink法和Ozawa法^[17,25]计算其表观活化能,用式(2)计算不同样品的动力学参数见表1,然后分别用 $\ln(\beta/T_p^2)$ 、 $\ln(\beta/T_p^{1.8})$ 和 $\ln(\beta)$ 对 $1/T_p$ 作图,用最小二乘法进行线性拟合,所得结果如图5所示。 E_a 用直线斜率(k)计算,不同方法的结果如表2所示,计算的表观活化能见表3。

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^s}\right) = -\frac{BE_a}{RT_p} + \ln\left(\frac{AR}{E_a}\right) \quad (2)$$

式中, R 为理想气体常数, $8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$; A 为指前因子; B 为常数; E_a 为表观活化能, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; T_p 为炸药在升温速率 β 下的分解峰值温度, K ; β 为升温速率, $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ 。当 $S=2$ 时, $B=1$ 时为Kissinger法;当 $S=0$, $B=1.0516$ 时为Ozawa法;当 $S=1.8$, $B=1.0037$ 时为Starink。

表1 TKX-50、AP、TKX-50-AP及TKX-50/AP-2样品的动力学参数

Table 1 Kinetic parameters of TKX-50, AP, TKX-50-AP and TKX-50/AP-2 samples

samples	$\beta / \text{K}\cdot\text{min}^{-1}$	T_p / K	$1/T_p / \text{K}^{-1}$	$\ln(\beta/T_p^2) / \text{K}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$	$\ln(\beta/T_p^{1.8}) / \text{K}^{-0.8}\cdot\text{min}^{-1}$	$\ln\beta / \text{K}\cdot\text{min}^{-1}$
TKX-50	5	506.86	1.97×10^{-3}	-10.84	-9.60	1.61
	10	514.24	1.94×10^{-3}	-10.18	-8.93	2.30
	15	519.99	1.92×10^{-3}	-9.80	-8.55	2.71
	20	523.07	1.91×10^{-3}	-9.52	-8.27	3.00
AP	5	552.66	1.81×10^{-3}	-11.02	-9.76	1.61
	10	564.89	1.77×10^{-3}	-10.37	-9.10	2.30
	15	579.29	1.73×10^{-3}	-10.02	-8.74	2.71
	20	581.97	1.72×10^{-3}	-9.74	-8.46	3.00
TKX-50-AP	5	500.83	2.00×10^{-3}	-10.82	-9.58	1.61
	10	507.87	1.97×10^{-3}	-10.16	-8.91	2.30
	15	515.46	1.94×10^{-3}	-9.78	-8.53	2.71
	20	518.90	1.93×10^{-3}	-9.51	-8.26	3.00
TKX-50/AP-2	5	487.44	2.05×10^{-3}	-10.77	-9.53	1.61
	10	493.61	2.03×10^{-3}	-10.10	-8.86	2.30
	15	496.61	2.01×10^{-3}	-9.71	-8.47	2.71
	20	503.25	1.99×10^{-3}	-9.45	-8.20	3.00

Note: T_p represents the first decomposition peak temperature, β is the heating rate.

由表3可知,TKX-50-AP混合物的活化能比原料TKX-50降低了 $31.43 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,表明AP的加入对TKX-50起到了催化效果,样品TKX-50/AP-2由于形成新的晶体结构,表观活化能相对纯TKX-50升高了 $1.33 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,相对TKX-50-AP提高了 $32.76 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,远高于原料AP,表明共晶的稳定性有所提高。综上,样品TKX-50/AP-2表现出与原料组分明显不同的热特性,主要表现在分解效率提高、分解更加完全、分解过程不同、反应活性提高、活化能垒提高、热安全性能

提高。

2.4 机械感度

TKX-50, AP, TKX-50-AP及TKX-50/AP-2样品的机械感度测试结果如表4所示。

机械感度是评价含能材料安全性的重要指标之一^[26]。表4显示TKX-50表现出低机械感度,这与其独特的层状分子结构有关^[27-28]。TKX-50/AP-2的特征落高(H_{50})为50.1 cm,比原料AP和TKX-50-AP分别高36.9%和40.7%,略高于原料TKX-50,摩擦感度相对

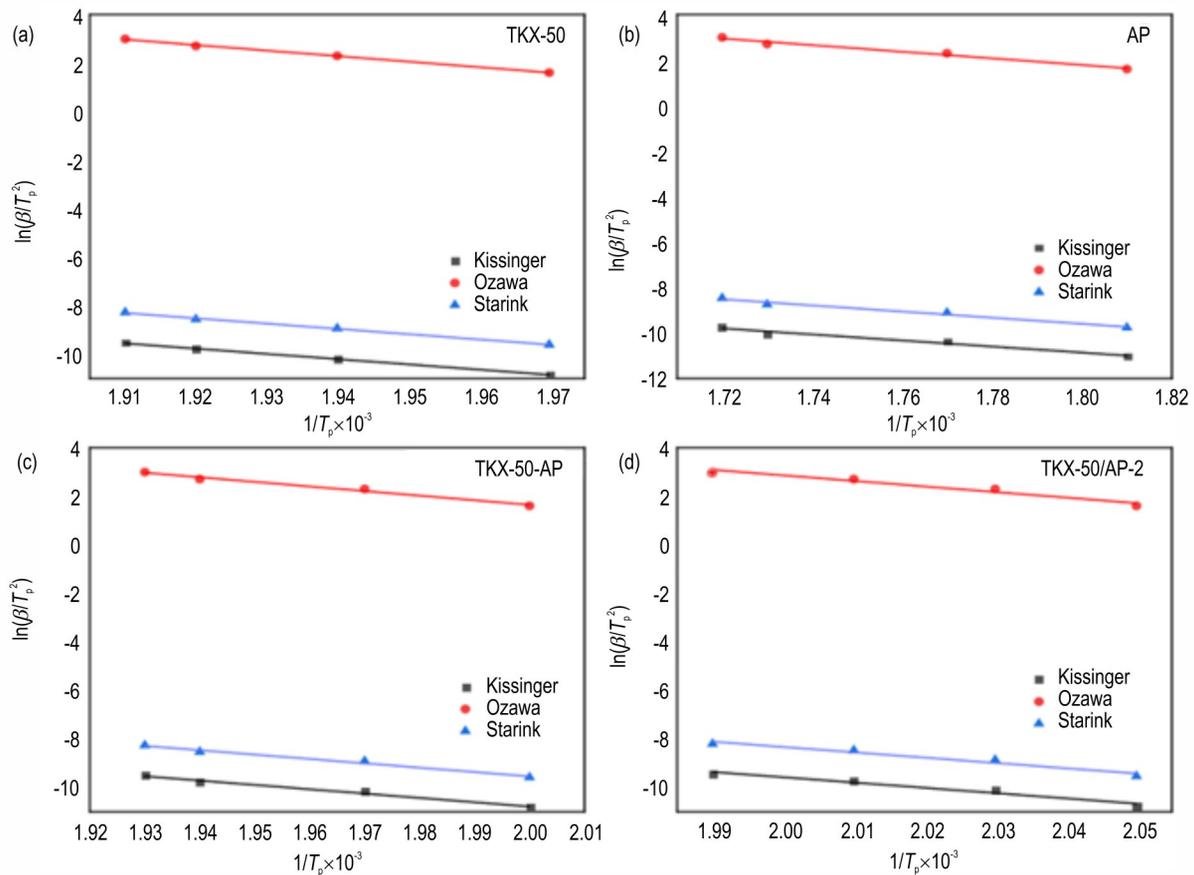


图5 (a)TKX-50、(b)AP、(c)TKX-50-AP及(d)TKX-50/AP-2样品的不同方法拟合图

Fig.5 Fitting diagrams of TKX-50, AP, TKX-50-AP and TKX-50/AP-2 samples with different methods

表2 TKX-50、AP、TKX-50-AP及TKX-50/AP-2样品的线性拟合曲线方程

Table 2 linear fitting curve equation of TKX-50

samples	Fitting method	Linear fitting formula	R^2
TKX-50	Kissinger	$y = -21.57x + 31.66$	0.99764
	Starink	$y = -21.74x + 33.23$	0.99766
	Ozawa	$y = -22.76x + 46.45$	0.99809
AP	Kissinger	$y = -13.28x + 13.04$	0.97790
	Starink	$y = -13.51x + 14.72$	0.97889
	Ozawa	$y = -14.53x + 27.95$	0.98315
TKX-50-AP	Kissinger	$y = -17.83x + 24.89$	0.98534
	Starink	$y = -17.97x + 26.40$	0.98475
	Ozawa	$y = -18.93x + 39.51$	0.98653
TKX-50/AP-2	Kissinger	$y = -21.75x + 33.93$	0.95638
	Starink	$y = -21.90x + 35.47$	0.95874
	Ozawa	$y = -22.90x + 48.66$	0.96213

于AP和混合物分别降低了48.0%和46.0%。机械感度的降低一方面由于TKX-50/AP-2微球形成了分子间氢键,晶体结构更致密^[29],另一方面由于其独特的细化球形形貌,使其形成的热点更少,从而表现出良好的

表3 TKX-50/AP混合物及共晶样品TKX-50/AP-2的 E_a 值

Table 3 E_a values of TKX-50/AP mixture and TKX-50/AP-2 cocrystal samples $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

samples	E_k	E_s	E_o	E_a
TKX-50	179.33	180.75	189.23	183.10
AP	110.41	112.32	120.80	114.51
TKX-50-AP	148.24	149.40	157.38	151.67
TKX-50/AP-2	180.83	182.08	190.39	184.43

Note: E_k , E_s , E_o is the calculation results of Kissinger, Starink and Ozawa methods respectively, E_a is the average of the three methods.

表4 TKX-50、AP、TKX-50-AP及TKX-50/AP-2样品的机械感度
Table 4 Impact sensitivities of TKX-50, AP, TKX-50-AP and TKX-50/AP-2 samples

samples	H_{50} / cm	P / %
TKX-50	50.1	24
AP	36.3	100
TKX-50-AP	35.6	96
TKX-50/AP-2	50.1	52

Note: H_{50} represents the impact sensitivity. P represents explosion probability.

安全特性。这表明该法制备的复合含能微球有望在含能材料领域得到广泛的应用。

2.5 吸湿性分析

为了进一步探索制备的样品的防吸湿性,测试了5 g TKX-50、AP、TKX-50-AP及TKX-50/AP-2样品在25 °C, 95%RH下的质量变化。结果如图6所示。

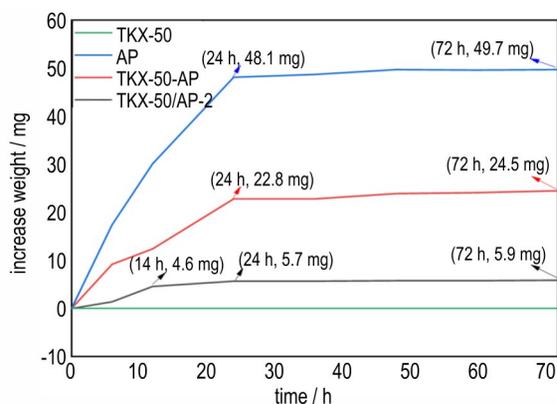


图6 TKX-50、AP、TKX-50-AP及TKX-50/AP-2样品的质量变化

Fig.6 Mass change of TKX-50, AP, TKX-50-AP and TKX-50/AP-2 samples

样品的吸湿性结果由式(3)计算:

$$\omega = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \times 100\% \quad (3)$$

式中, m_0 、 m_1 为吸湿前后的质量。

由图6可知,TKX-50几乎没有吸湿性,而在AP和TKX-50/AP混合物中都可以观察到明显的吸湿性,72 h后它们的水分含量分别从0增加到0.99%和0.49%,这与文献报告一致^[20,30]。然而,TKX-50/AP-2样品的吸湿性有着显著的改善,质量仅增重了0.12%,与TKX-50/AP相比,吸湿性降低了37.20%。这可能是由于形成微球后TKX-50占据了AP与水形成氢键的位置,从而减少了AP中的亲水基团。总之,制备的TKX-50/AP-2样品表现出优异的防稀释性能,使其易于储存和使用。

3 结论

(1) 采用喷雾干燥法成功制备了TKX-50/AP复合微球,SEM图表明进料速率为3.6 mL·min⁻¹时的样品TKX-50/AP-2粒度均匀且球形度较高,球形度为 $\Phi=96.40\%$, $d_{50}=1.33 \mu\text{m}$;TKX-50/AP-2复合微球的XRD及FT-IR特征峰与原料的物理混合有所不同,表明微球不是TKX-50与AP的简单复合,分子间可能存

在氢键作用。

(2) TKX-50/AP-2样品表观活化能相对原料TKX-50提高了1.33 kJ·mol⁻¹,相对TKX-50-AP提高了32.76 kJ·mol⁻¹,远高于原料AP,分解效率提高、分解更加完全、分解过程不同、反应活性提高、活化能垒提高、热安全性能提高;TKX-50/AP复合微球的特征落高(H_{50})为50.1 cm,比原料AP和TKX-50-AP分别高36.9%和40.7%,略高于原料TKX-50,摩擦感度相对于AP和混合物分别降低了48.0%和46.0%,表明样品的安全性能有所提高。

(3) TKX-50/AP-2样品的吸湿性有着显著的改善,与TKX-50/AP相比吸湿性降低了37.20%,达到了AP的防吸湿目的,便于储存。

参考文献:

- [1] LIU Lei-li, LI Jie, ZHANG Ling-yao, et al. Effects of magnesium-based hydrogen storage materials on the thermal decomposition, burning rate, and explosive heat of ammonium perchlorate-based composite solid propellant[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 342: 477-481.
- [2] 沙恒, 李凤生, 宋洪昌, 等. 超细高氯酸铵表面改性及对高燃速推进剂性能的影响[J]. 含能材料, 1995, (02):26-30. SHA Heng, LI Feng-sheng, SONG Hong-chang, et al. Surface modification of ultrafine ammonium perchlorate and its influence on properties of high burning rate propellant[J]. *Chinese Journal of Energetic materials(Hanneng Cailiao)*, 1995, (02): 26-30.
- [3] BOLDYREV V-V, Thermal decomposition of ammonium perchlorate[J]. *Thermochimica Acta*, 2006, 443(1): 1-36.
- [4] 刘燕, 安崇伟, 罗进, 等. 纳米CL-20/AP含能复合粒子的制备及性能表征[J]. 含能材料, 2018, 26(12):1009-1013. LIU Yan, AN Chong-wei, LUO Jin, et al. Preparation and characterization of nano-CL-20/AP energetic composite particles[J]. *Chinese Journal of Energetic materials(Hanneng Cailiao)*, 2018, 26(12):1009-1013.
- [5] LI Hao-jie, LIU Jian-chao, YANG Li, et al. Theoretical predict structure and property of the novel CL-20/2, 4-DNI cocrystal by systematic search approach [J]. *Defence Technology*, 2022, 18(6): 907-917.
- [6] ZHANG Ji-chuan, HOOPER J P, ZHANG Jia-heng, et al. Well-balanced energetic cocrystals of H₃IO₆/HIO₃ achieved by a small acid-base gap [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 405.
- [7] VISHWESHWAR P, MCMAHON J A, PETERSON M L, et al. Crystal engineering of pharmaceutical co-crystals from polymorphic active pharmaceutical ingredients[J]. *Chemical Communications*, 2005, (36): 4601-4603.
- [8] FISCHER N, IZSAK D, KLAPOTKE T M, et al. Nitrogen-rich 5, 5'-bistetrazolates and their potential use in propellant systems: A comprehensive study [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2012, 18(13): 4051-4062.

- [9] HUANG Hai-feng, SHI Ya-meng, YANG Jun. Thermal characterization of the promising energetic material TKX-50[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2015, 121(2): 705-709.
- [10] SIINDITSKII V P, FILATOV S A, KOLESOV V I, et al. Combustion behavior and physico-chemical properties of dihydroxylammonium 5, 5'-bistetrazole-1, 1'-diolate (TKX-50)[J]. *Thermochimica Acta*, 2015, 614: 85-92.
- [11] GUO Zhi-wei, WANG Xiao-he, HAO Ga-zi, et al. Structural and decomposition analysis of TKX-50 with vacancy defects: insights from DFT and AIMD simulations[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2024, 26: 9665-9674.
- [12] 王茜, 黄欣阳, 唐小丫, 等. 静电喷雾法制备纳米类球形 TKX-50 晶体及性能研究[J]. *化学工程与装备*, 2024, (06): 13-15.
WANG Xi, HUANG Xin-yang, TANG Xiao-ya, et al. Preparation and properties of nano-spherical TKX-50 crystals by electrostatic spraying [J]. *Chemical Engineering and Equipment*, 2024, (06): 13-15.
- [13] 袁朔, 苟兵旺, 郭双峰, 等. 一种新型 CL-20/TKX-50 共晶炸药的制备、表征和性能研究[J]. *火炸药学报*, 2020, 43(2): 167-172, 179.
YUAN Shuo, GOU Bing-wang, GUO Shuang-feng, et al. Preparation, characterization and properties of a new type of CL-20/TKX-50 eutectic explosive[J]. *Chinese Journal of explosives and explosives*, 2020, 43(2): 167-172, 179.
- [14] ZHANG Yuan-ping, HOU Cong-hua, LI Cong-cong, et al. Rapid Assembly and Preparation of Energetic Microspheres LLM-105/CL-20 [J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 2020, 45(8): 1269-1274.
- [15] ZOHARI N, MOHAMMADKHANI F G, et al. Preparation and characterization of the nitramine-based energetic cocrystal composed of HMX and AP[J]. *Journal of Energetic Materials*, 2022.
- [16] 凌会君, 段西凯, 陈伶俐, 等. 液滴限域结晶制备 CL-20/HMX 共晶毫米空心球及其性能[J]. *含能材料*, 2023, 31(12): 1206-1213.
LING Hui-jun, DUAN Xi-kai, CHEN Ling-yuan, et al. Preparation and properties of CL-20/HMX eutectic millimeter hollow spheres by droplet confinement crystallization[J]. *Chinese Journal of Energetic materials(Hanneng Cailiao)*, 2023, 31(12): 1206-1213.
- [17] WANG Shi-wen, ZONG Hu-zeng, YAO Cao, et al. Preparation and characterization of superfine spherical TKX-50 with a hollow structure by spray drying[J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 2023, 48(6).
- [18] 李凤生, 刘杰. 微纳米含能材料研究进展[J]. *含能材料*, 2018, 26(12): 1061-1073.
LI Feng-sheng, LIU Jie. Research progress of micro-nano energetic materials[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2018, 26(12): 1061-1073.
- [19] XIAO Lei, ZHANG Li-ming, ZHANG Wei-wei, et al. Massive preparation and characteristics of submicron dihydroxylammonium 5, 5'-bistetrazole-1, 1'-diolate (TKX-50) [J]. *Fire. Phys. Chem*, 2021, 1: 146-155.
- [20] 边圆, 杨凌枫, 李纯志, 等. AP/PDA/Fe₂O₃ 复合物的制备及其吸湿性和热分解性能研究[J]. *火炸药学报*, 2022, 45(4): 504-512.
BIAN Yuan, YANG Ling-feng, LI Chun-zhi, et al. Preparation of AP/PDA/Fe₂O₃ composite and its hygroscopicity and thermal decomposition properties[J]. *Journal of explosives and explosives*, 2022, 45(4): 504-512.
- [21] 高小慧, 宋小兰, 张效, 等. 纳米结构高氯酸铵的制备及其性能和防吸湿性研究[J]. *固体火箭技术*, 2022, 45(2): 261-268.
GAO Xiao-hui, SONG Xiao-lan, ZHANG Xiao, et al. Preparation of nanostructured ammonium perchlorate and study on its properties and hygroscopicity resistance[J]. *Solid Rocket Technology*, 2022, 45(2): 261-268.
- [22] 张莹莹, 张秀艳, 刘唯, 等. 纳米 CuO 粒子的多肽改性及其对高氯酸铵的催化分解性能[J]. *火炸药学报*, 2021, 44(6): 833-838.
ZHANG Ying-ying, ZHANG Xiu-yan, LIU Wei, et al. Polypeptide modification of nano-CuO particles and its catalytic decomposition performance for ammonium perchlorate [J]. *Journal of Explosives and Explosives*, 2021, 44(6): 833-838.
- [23] 郝嘎子, 李丽, 苟兵旺, 等. 纳米 Cu-Cr 复合金属氧化物的机械研磨制备及对 AP 的催化性能[J]. *火炸药学报*, 2019, 42(6): 557-565.
HAO Ga-zi, LI Li, GOU Bing-wang, et al. Preparation of nano Cu-Cr composite metal oxide by mechanical grinding and its catalytic performance for AP [J]. *Journal of Explosives and Explosives*, 2019, 42(6): 557-565.
- [24] ZONG Hu-zeng, GAO Xiang-dong, et al. Preparation of rGO, Fe₂O₃, and Fe₂O₃/rGO for the catalytic thermal decomposition of microspherical TKX-50 [J]. *J Therm Anal Calorim*, 2022, 147: 12779-1279.
- [25] 陈康宇, 宋小兰, 王毅, 等. 分子钙钛矿含能材料 DAP-4 的制备及性能表征[J]. *火炸药学报*, 2024, 47(9): 786-796.
CHEN Kang-yu, SONG Xiao-lan, WANG Yi, et al. Preparation and characterization of molecular perovskite energetic material DAP-4 [J]. *Journal of Explosives*, 2024, 47(9): 786-796.
- [26] ZHANG Zong-ze, LIN Zheng-xu, GUO Yun-yan, et al. Preparation of μ -HMX/C-based composite energy composite microspheres by microdroplet technology [J]. *Langmuir* 2024.
- [27] LU Zhi-peng, ZHANG Chao-yang. Reversibility of the hydrogen transfer in TKX-50 and its influence on impact sensitivity: An exceptional case from common energetic materials [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121(39): 21252-21261.
- [28] TIDEY J P, ZHUROV V V, GIANOPOULOS C G, ZHUROVA E A, PINKERTON A A. Experimental Charge-Density Study of the Intra- and Intermolecular Bonding in TKX-50 [J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2017, 121(46): 8962-8972.
- [29] GAO Han, JIANG Wei, LIU Jie, et al. Synthesis and characterization of a new co-crystal explosive with high energy and good sensitivity [J]. *Journal of Energetic Materials*, 2017, 35(4): 490-498.
- [30] 吴昊, 李兆乾, 裴重华. 二元包覆的 AP 吸湿性及热分解性能研究 [J]. *固体火箭技术*, 2014(5): 684-687.
WU Hao, LI Zhao-gan, PEI Zhong-hua. Study on hygroscopicity and thermal decomposition of binary coated AP [J]. *Solid Rocket Technology*, 2014(5): 684-687.

Preparation and Properties of TKX-50/AP Composite Microspheres

WANG Xin-fei¹, YANG Jun-qing^{1,2}, ZHAO Han-xiao¹, WANG Ting-hui¹, HAO Ga-zi¹, XIAO Lei¹, JIANG Wei¹

(1. National Special Ultrafine Powder Technology Research Center of Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China; 2. School of Mechanical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: To obtain new energetic materials with high energy, low sensitivity and liable storage, TKX-50/AP composite microspheres were prepared by spray drying method. The effects of different feed rates on the morphology of composite microspheres were investigated, and the optimum process conditions were obtained. The morphology and crystal form of the samples were characterized by scanning electron microscope, X-ray diffractometer and Fourier infrared spectrometer. The thermal decomposition performance, impact sensitivity and hygroscopicity of the microspheres were also studied. Results show that the samples are spherical particles with sphericity of $\Phi=96.40\%$ and $d_{50}=1.33\ \mu\text{m}$ at the feed rate of $3.6\ \text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. The crystal structure is different from that of mechanical mixing of TKX-50 and AP. The thermal decomposition activation energy is $184.43\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, the characteristic drop is $50.1\ \text{cm}$, and the hygroscopicity is 37% lower than that of the physical mixing, showing excellent safety performance.

Key words: TKX-50/AP composite microspheres; spray drying method; moisture absorption; mechanic sensitivity

CLC number: TJ55

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2024267

Grant support: National Natural Science Foundation of China Joint Fund (No. U2141202)

(责编: 姜梅)