文章编号:1006-9941(2025)11-1265-09

静电喷雾技术制备Al@CL-20基复合含能微球的工艺研究

郭永卓,王重阳,郝嘎子,肖 磊,王苏炜,姜 炜

(南京理工大学化学与化工学院国家特种超细粉体工程技术研究中心, 江苏 南京 210094)

摘 要: 针对铝粉燃烧不充分、释能效率慢以及点火延迟长等问题,采用静电喷雾法制备了纳米铝@聚偏二氟乙烯@六硝基六氮杂异伍兹烷(nAl@PVDF@CL-20)复合含能微球,通过调节溶剂种类、电场强度、粘结剂含量等参数来优化微球形貌结构及其粒径尺寸。结果表明,采用体积比为2:1的二甲基甲酰胺/乙酸乙酯(DMF/EAC)混合溶剂可在聚偏二氟乙烯(PVDF)含量为5%、电极电压为14 kV的情况下获得尺寸在2.37~2.67 μm之间、元素映射显示组分均匀分散的微球样品。同时,微球内的CL-20在雾化、沉积过程中由于重结晶而发生晶型转变,由ε-CL-20转变为β-CL-20。此外,改为采用nAl可以显著改善微球的释能效率和燃烧性能,并在其含量达到40%时获得最大平衡压力1.17 MPa以及最大升压速率6.99×10^3 kPa·ms^{-1}。

关键词: 静电喷雾法;纳米铝粉;六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20);复合含能微球

中图分类号: TJ55;TQ519 **文献标志码:** A **DOI:** 10.11943/CJEM2025112

0 引 言

具有较高燃烧焓以及能量密度的铝粉作为金属燃料应用广泛,可提高装备的释能效率和毁伤威力。其中,相较于点火延迟长、能量释放率慢、燃烧不充分的微米铝粉(μAl),更大比表面积、更高反应活性的纳米铝粉(nAl)可大幅降低含能材料点火延迟时间,提高战斗部爆速和推进剂燃速。

然而,纳米铝粉在具有优秀表面热质交换性能的同时,极易在分子间作用力、化学键键合力以及工艺外力作用下团聚,且其表层氧化物的生成也会降低材料的反应活性,限制了纳米铝粉的应用[1]。相关研究表明,采用含氟材料进行表面包覆不仅可以有效降低B、nAl等含能材料的分子间作用力以阻止其团聚和氧化,还可以借助刻蚀反应有效推动纳米铝粉充分燃烧,显著改善其加工性能和应用效果[2-4]。奥克托今(HMX)、黑索今(RDX)以及六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)等硝胺类单质炸药与铝粉颗粒之间存在较强吸附作用[5],在对铝粉表面修饰的过程中将其引入可以有效解决其团聚烧结问题、提高释能总量、降低点火延迟时间[6]。此外,铝粉的高传热效率、多受力触点也可以降低复合体系内硝胺炸药感度[7]。

除了配方外,复合方式也是影响其混合均匀性及效能水平的重要因素[8]。其中,静电喷雾法借助高压静电场分散复合,制备的铝基纳米复合含能材料形貌规则、尺寸均匀,燃烧热最趋近理论值[9]。Ji Dai等[10]用硝化纤维素(NC)粘结剂喷雾工艺有效解决了Al、Bi_2O_3的团聚问题,构筑了粒径239 nm且燃烧放热量以及静电火花感度更高的复合含能微球。为进一步改善材料的燃烧性能,Wang Shu-ji等[11]选择5,5′-联四唑-1,1′-二氧二羟胺盐(TKX-50)与纳米铝粉复合制备出粒径1~6 μm且氧化反应更彻底、释能效率更高的复合含能微球。此外,Feng Chen-he等[12]分别以NC、聚叠氮缩水甘油醚(GAP)、氟橡胶(F2602)粘结剂制备了粒径1~4 μm且能量输出效率增幅达121%的CL-20基含能微球以提高传爆可靠性。Huang Chuan等[13]采用电喷雾沉积法,以含氟粘结剂F2314推动纳

收稿日期: 2025-05-30; **修回日期:** 2025-07-08

网络出版日期: 2025-09-24

基金项目: 国家自然科学基金(U2141202,21805139),中央高校基本科研业务费专项资金(30923011018)

作者简介: 郭永卓(2000-),硕士研究生,主要从事微纳米含能材料制备及应用技术研究。e-mail:guoyz2025@163.com

通信联系人: 王苏炜(1990-),讲师,硕士生导师,主要从事微纳米含能材料制备及应用技术研究。e-mail:wangsw90@163.com

姜炜(1974-),研究员,博士生导师,主要从事微纳米含能材料制备及应用技术研究,e-mail:superfine_jw@126.com

引用本文: 郭永卓,王重阳,郝嘎子,等. 静电喷雾技术制备Al@CL-20基复合含能微球的工艺研究[J]. 含能材料,2025,33(11):1265-1273.

GUO Yong-zhuo, WANG Chong-yang, HAO Ga-zi, et al. Process Investigation of Al@CL-20-based Composite Energetic Microspheres Fabricated via Electrostatic Spray Technique[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2025, 33(11):1265-1273.

米铝表面氧化层的刻蚀，成功制备出可控的、粒径8~16 μm的nAl/CL-20单分散微球，该电喷涂微球表现出升压速率快、峰值压力大、燃速快的优异性能。

目前，国内外学者多从理论角度来阐述改性复合体系的反应机理且集中于超细铝粉的RDX、HMX改性[14-16]，对复合体系的研究主要集中于CL-20与铝粉的物理混合，关于使用含氟粘结剂修饰CL-20/纳米铝粉复合体系燃烧性能、调控体系形貌的研究较少[17]。为此，本研究采用静电喷雾法，以PVDF为粘结剂构筑nAl@CL-20基复合含能材料，通过调节电场强度、溶剂种类、粘结剂含量等参数来克服纳米铝粉的氧化和团聚问题，以获得组分均匀、尺寸均一且球形度高的复合含能微球。同时，通过探索不同组分配比下的燃烧效率和能量密度规律，以期获得特征优异的多元协同催化nAl@CL-20基复合含能微球。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

原料：纳米铝粉（nAl），平均粒径50 nm，上海比客新材料科技有限公司；六硝基六氮杂异伍兹烷（CL-20），平均粒径20 μm，辽宁庆阳特种化工有限公司；聚偏二氟乙烯（PVDF），Mw≈53400，国药集团化学试剂有限公司；丙酮（ACE），纯度99.5%，上海麦克林生化科技有限公司；乙酸乙酯（EAC），纯度99.5%，上海麦克林生化科技有限公司；二甲基甲酰胺（DMF），纯度99.5%，上海麦克林生化科技有限公司。

仪器：Zeiss Sigma 300型扫描电子显微镜，德国Zeiss公司；XPLORE30型能谱仪，英国牛津仪器公司；ULTIMA IV型X射线衍射仪，日本理学公司；TENSOR型傅里叶红外光谱仪，德国Bruker公司；TGA-SDTA 851e型同步热分析仪，瑞士Mettler Toledo公司；PHANTOM型高速摄影仪，美国Vri公司；DET02AFC型光电探测器，美国Thor公司；CP8030B型高频电流探头，深圳市知用电子有限公司；PCB482A20型信号处理器，美国Teledyne公司。

1.2 样品制备

（1）复合含能微球样品的制备

典型核壳结构Al基复合材料制备方法有喷雾造粒法、液滴微流控法[18-19]、沉积法、球磨法等。传统的沉积法则需使用大量气体和前驱液[20]，使用球磨法则可能毁坏晶型及结构单元，出现“逆研磨”现象[21]。相较于传统物理混合工艺，喷雾法控制工序较复杂，但制备的nAl@PVDF@CL-20复合含能材料不仅可以实现nAl、CL-20、PVDF等组分的紧密结合，还有助于获得形貌规则、尺寸均匀的微球。

（2）静电喷雾工艺优化

使用静电喷雾法制备含能微球，首先将PVDF以及CL-20按质量比25∶300投放至DMF/EAC体积比2∶1、总体积3 mL的混合溶液，并在超声波作用下混合1 h至充分溶解。再放入175 mg的nAl颗粒，在超声混合以及磁力搅拌的作用下形成分散均匀，形成稳定均一的悬浮液。最后，将悬浮液装入喷嘴内径为0.6 mm的注射器中，借助静电喷雾仪在高压电压的驱动下进行雾化，并将沉积后的样品置于40 ℃的恒温水浴烘箱中干燥24 h，制得样品1#~10#以作形貌调控实验。随后根据实验数据选取最优工艺，保持CL-20与nAL总质量475 mg，改变CL-20与nAL配比制得样品11#~15#以研究不同nAl含量对微球综合性能的影响。具体实验配方，实验条件以及复合含能微球样品见表1。

表1 实验配方及实验条件

Table 1 Experimental formula and conditions

sample	solvent	voltage / KV	solid content of PVDF / mg	solid content of CL-20 / mg	solid content of n-Al / mg
1#	ACE	14	25	300	175
2#	EAC	14	25	300	175
3#	DMF	14	25	300	175
4#	DMF∶EAC=2∶1	14	25	300	175
5#	DMF∶EAC=2∶1	11	25	300	175
6#	DMF∶EAC=2∶1	14	25	300	175
7#	DMF∶EAC=2∶1	17	25	300	175
8#	DMF∶EAC=2∶1	14	10	300	175
9#	DMF∶EAC=2∶1	14	25	300	175
10#	DMF∶EAC=2∶1	14	40	300	175
11#	DMF∶EAC=2∶1	14	25	375	100
12#	DMF∶EAC=2∶1	14	25	300	175
13#	DMF∶EAC=2∶1	14	25	250	225
14#	DMF∶EAC=2∶1	14	25	200	275
15#	DMF∶EAC=2∶1	14	25	125	350

1.3 性能测试

nAl@PVDF@CL-20复合含能微球样品的微观形貌主要受雾化工艺参数以及配方组分含量等因素的影响。为评价微球的综合性能，研究通过分析微球的微观形貌、元素含量、晶体结构、热稳定性以及燃烧性能

来研究其形貌演变规律及调控机制。

(1)微观形貌测试:采用扫描电子显微镜对复合微球的微观形貌进行表征,并借助Image J软件对微球的粒径及其尺寸分布进行统计,且样本数量不低于100个。

(2)元素含量测试:采用能谱仪对复合微球样品15#的组分均匀性进行分析,并以此测定含能微球中的N、F、Al元素含量。

(3)晶体结构测试:采用X射线衍射仪对复合微球样品11#~15#的晶体结构进行分析,其测试条件为:Cu靶Kα射线(λ=1.54184A)、扫描范围和速度分别为5°~90°以及2 °·min^{-1}。同时,采用傅里叶红外光谱仪对复合微球的红外吸收峰特征进行分析,其测试范围为600~4000 cm^{-1}、分辨率为2 cm^{-1}。

(4)热稳定性测试:采用同步热分析仪在空气环境下对复合微球样品11#~15#在50~1000 ℃温度范围内的热稳定性进行分析,并记录其在2 ℃·min^{-1}升温速率下的TG曲线。

(5)燃烧性能测试:采用开放点火试验以及定容燃烧试验对复合微球样品11#~15#在不同环境下的点火燃烧性能进行分析。其中,开放点火试验主要采用镍铬电热丝在10 V直流电源的作用下对25 mg的样品进行电加热点火,并借助高速摄影仪(8000帧/s)对其燃烧过程进行记录。定容燃烧试验则将微球样品置于容积为20 cm^{3}的密闭爆发器内,并借助光电探测器以及高频电流探头等对其电热点火后的压力、光以及电流、电压信号进行采集,进而采用信号处理器将其转换成复合微球燃烧时间、点火延迟时间、压力、光强等参数。

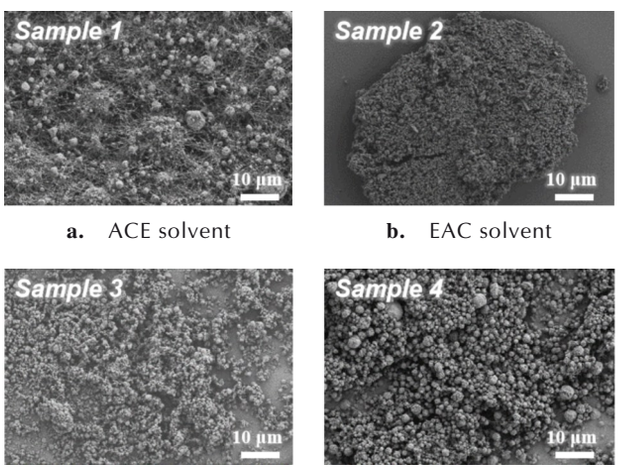
2 结果与讨论

2.1 nAl@PVDF@CL-20复合含能微球形貌调控

2.1.1 溶剂类型

对不同溶剂类型下样品1#~4#的微观形貌进行表征,其结果如图1所示。由图1可以看出,采用ACE作为溶剂时容易导致沉积的微球样品1#周围密布大量丝状PVDF纤维,且纤维数量远超粒径分布不均的球形颗粒(图1a)。采用EAC作为溶剂时则会形成明显的团聚现象,且团聚后的块状颗粒尺寸高达60 μm,难以获得分散均匀的微球样品(图1b)。这是由于静电喷雾过程中ACE与EAC溶剂挥发得不充分,严重影响了微球的球形度。相较于ACE和EAC,采用DMF作为溶剂可以显著提高样品的球形度,但也容易造成微球团聚以及表面皱缩等问题,这主要是由于DMF溶剂在常温下的沸点(153 ℃)远高于实验温度,在静电喷雾过程中挥发不充分,表层和间隙中差速较大所导致的不规则形貌分布(图1c)。

为此,研究将DMF与EAC共混,以降低其沸点确保在静电喷雾过程中充分挥发。实验结果表明,体积比为2∶1的DMF/EAC混合溶剂可以获得具有较好包覆效果、较高球形度以及较窄尺寸分布的微球样品(图1d)。



a. ACE solvent **b.** EAC solvent

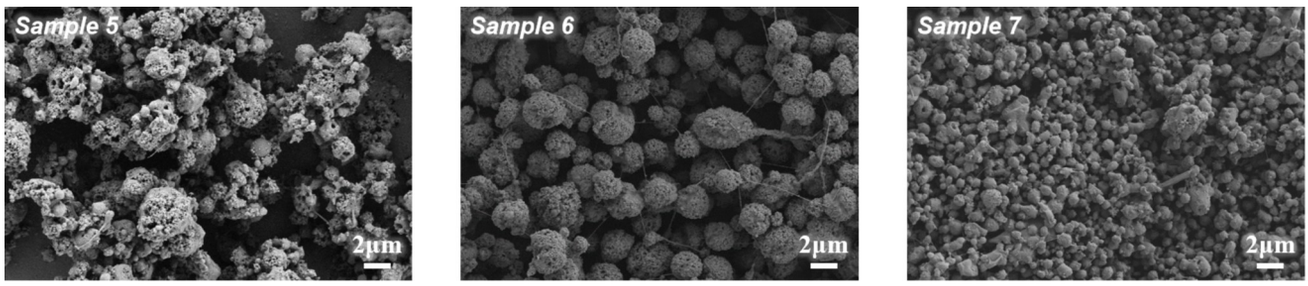
c. DMF solvent **d.** DMF/EAC mixed solvent

图1 不同溶剂类型下复合含能微球样品1#~4#的微观形貌

Fig. 1 Morphology of composite energetic microspheres (samples 1#–4#) under different solvents

2.1.2 电场强度

在静电喷雾过程中,注射器喷嘴处的液滴会在电场力作用下形成泰勒锥结构,通过改变电极电压可以有效调节电场强度以及液滴的运动状态。为此,研究对不同电场强度下样品5#~7#的微观形貌进行表征,结果如图2所示。从图2可以看出,随着电极电压从11 kV(图2a)提高至14 kV(图2b),复合微球表面的孔洞结构及其附近的丝状纤维均逐渐消失,样品球形度和表面光滑度显著改善。这主要归因于电场力的增强使得带电液滴在电场中被充分拉伸、细化,有效克服了液滴的表面张力并使其均匀破裂,形成粒径更小、分布更窄且球形度更高的复合微球。然而,继续增大电极电压至17 kV则会破坏喷嘴处的泰勒锥结构,导致样品球形度降低及颗粒团聚(图2c)。这是因为过高的电极电压加剧了带电液滴的分裂现象,使其在干燥过程中因颗粒尺寸差异而形成较强的范德华力并相互吸附。此外,过高的电极电压会极大缩短液滴的干燥



a. 11 kV **b.** 14 kV **c.** 17 kV

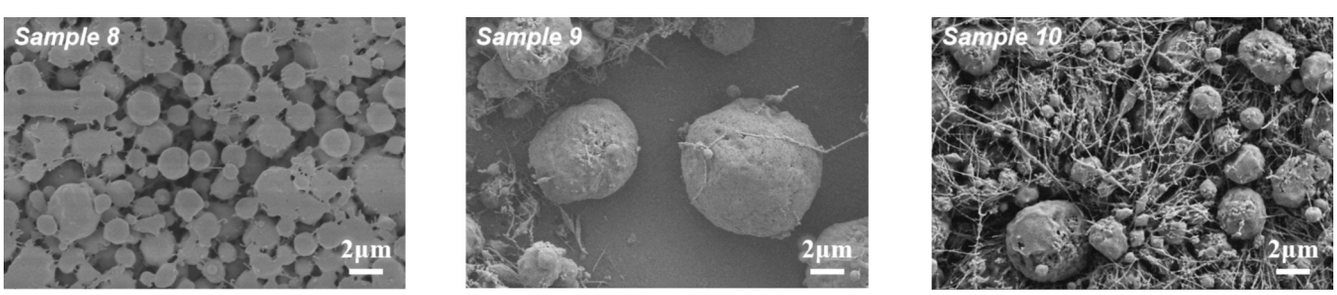
图2 不同电场强度下复合含能微球样品5#~7#的微观形貌

Fig.2 Morphology of composite energetic microspheres (samples 5#–7#) under different electric field intensities

周期,使得颗粒表面容易溶剂挥发不充分形成结构缺陷,增强颗粒间机械咬合力。可见,随着电压升高,复合微球的球形度和光滑度被显著改善,但过高的电极电压会在颗粒表面形成结构缺陷。综合来看,施加14 KV电压效果较佳。

2.1.3 粘结剂含量

在复合含能微球制备过程中,PVDF粘结剂可以借助预点火反应来刻蚀nAl颗粒表面的氧化层,还可以填补CL-20与nAl组分间隙以提高其传质、传热效率,改善微球的能量密度和释能效率[22]。为此,在研究溶剂类型以及电场强度的基础上,对不同粘结剂含量下样品样品8#~10#的微观形貌进行了表征分析,结果如图3所示。从图3可以看出,采用静电喷雾法制备的nAl@PVDF@CL-20复合微球形貌结构较为规整,微球表面存在孔隙并伴有少许丝状的PVDF纤维,这表明PVDF的添加可以有效将不同粒径的n-Al和CL-20组装成微球。实验结果表明,粘结剂含量为5%时的样品9#颗粒球形度及尺寸均一性最佳(图3b),粘结剂含量至8%则会导致溶液粘度的增大,过量PVDF还会出现丝状纤维(图3c)。可见,添加PVDF可以有效改善颗粒球形度和尺寸均匀度,但过量PVDF会使微球出现丝状纤维。综合来看,使用5%的PVDF最有利于形貌规整的nAl@PVDF@CL-20复合微球形成。



a. 2% **b.** 5% **c.** 8%

图3 不同PVDF含量下复合含能微球样品8#~10#的微观形貌

Fig.3 Morphology of composite energetic microspheres (samples 8#–10#) under different PVDF contents

为此,研究在使用体积比为2∶1的DMF/EAC混合溶剂、电极电压14kV、加5%PVDF的条件下制备了不同n-Al含量的复合含能微球(样品11#~15#),并在随后的研究中探查不同nAl含量下的微球形貌。

2.2 nAl@PVDF@CL-20复合含能微球综合性能分析

2.2.1 形貌及粒径分析

对不同nAl含量的复合含能微球样品11#~15#的微观形貌、元素映射和尺寸分布进行测试,结果如图4所示。由图4a~e可以看出,复合含能微球样品11#~15#形貌较为规整,表面粗糙并伴有少许丝状的PVDF纤维;虽然nAl含量由25%提高至75%,复合微球的形貌结构仍保持良好、形态无明显变化(图4e),且微球粒径分布较窄,在2.37~2.67 μm之间波动(图4g)。这主要是因为静电喷雾法制备的微球尺寸由其前驱液粘度以及颗粒浓度共同决定[23],PVDF用量5%时,nAl含量对微球粒径的影响不大。

图4f为样品15#的元素映射图,其中N元素代表CL-20、F元素代表PVDF、Al元素代表nAl;图4g则是

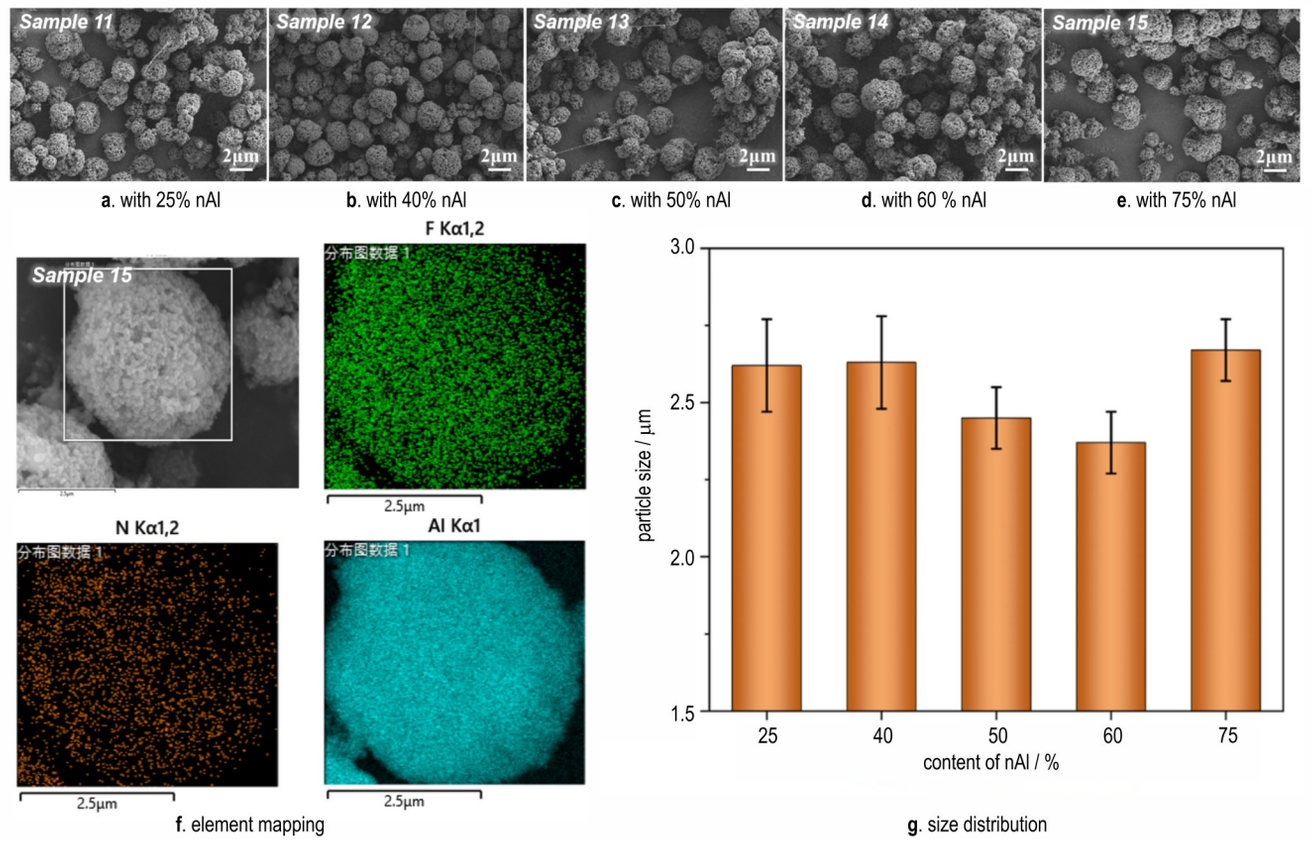


图4 不同nAl含量下的微球形貌、元素分布和尺寸分布

Fig.4 Morphology (a–e), elemental mapping (f) and size distribution (g) of microspheres (samples 11#–15#) under different nAl contents

样品的尺寸分布图，表征了样品11#~15#的尺寸分布情况。由图4f可以看出，PVDF和nAl均匀分布在CL-20表面。而从图4g则可以看出，随着nAl含量增加，微球粒径在2.37~2.67 μm之间，分布较窄。可见，即使添加大量铝粉(25%~75%)，含能微球的形貌结构依然保持完好，粒径波动也不大。

2.2.2 晶型结构分析

图5为不同nAl含量下样品11#~15#与原料的XRD图谱。从图5可以看出，CL-20原料的特征峰分布情况与标准谱图PDF#50-2045一致，在12.59°、13.83°、25.82°以及30.31°处的特征峰分别对应ε-CL-20的(1 1 1)、(0 1 1)、(0 2 2)以及(2 0 3)晶面。然而，微球内的CL-20组分在经历雾化、沉积过程后，晶型结构由于重结晶而从ε-CL-20转变为β-CL-20[24]，且衍射峰也偏移至13.75°、24.25°和28.4°，分别对应标准谱图PDF#52-2432中β-CL-20的(1 1 1)、(2 1 2)和(1 3 2)晶面[25]。相较于CL-20，静电喷雾前后nAl的特征峰没有发生改变，在38.5°、44.6°、65.2°以及78.2°处的特征峰分别对应标准谱图PDF#04-0787中的(1 1 1)、(2 0 0)、(2 2 0)和(3 1 1)晶面。可见，使用静电喷雾法将nAl和CL-20组装成复合含能微球后，ε-CL-20经重结晶转换为β-CL-20，而nAl的晶型结构则没有发生变化。

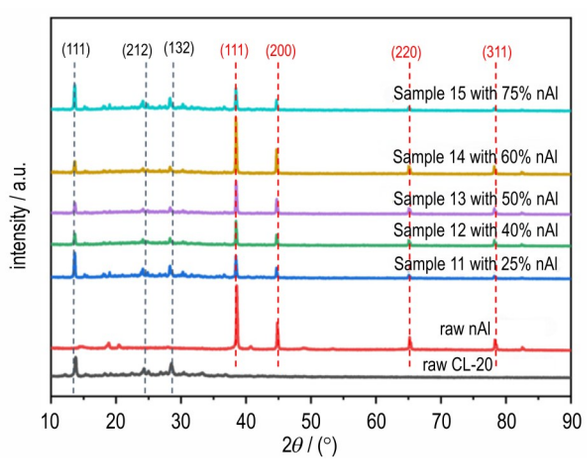


图5 不同nAl含量下复合含能微球与nAl、CL-20原料的XRD图谱

Fig. 5 XRD patterns of composite energetic microspheres, nAl and raw CL-20 under different nAl contents

2.2.3 热稳定性分析

图6为不同nAl含量（样品11#~15#）下的复合含能微球的热重曲线。从图6可以看出，所有样品均在210~260 ℃以及260~570 ℃温度区间内存在两个先急后缓的失重过程。以nAl含量为50%的样品13#为例，其在210~260 ℃以及260~570 ℃两个温度区间的失重率分别为47%和22%。这主要归因于升温过程中微球内CL-20以及PVDF组分的热解反应，及其热解产物氟化氢（HF）对铝粉氧化层的刻蚀行为[26-27]。此外，随着温度升高至570 ℃以上，样品呈现出明显的增重趋势，且nAl含量越高，增重幅度越大。这主要归因于微球中nAl颗粒与空气接触时发生的氧化反应，温度越高nAl颗粒表面生成的Al_2O_3壳层越厚。可见，升温过程中PVDF会发生预点火反应，快速热解为HF并对生成的铝粉氧化层进行刻蚀，有效削减Al_2O_3壳层的厚度。这种效应对保持nAl在高温下的反应活性有积极作用。

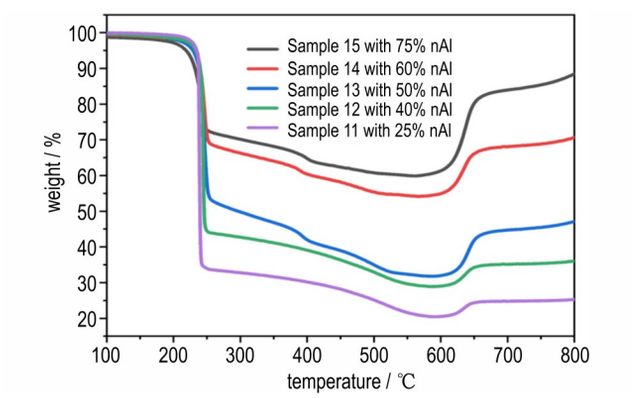


图6 不同nAl含量下复合含能微球的TG曲线

Fig.6 TG curves of composite energetic microspheres under different nAl contents

2.2.4 燃烧行为分析

为了进一步研究不同nAl含量下复合微球的燃烧性能，制备nAl含量分别为25%、40%、50%、60%、75%的样品11#~15#，通过开放点火试验以及定容燃烧试验捕捉燃烧过程中的光照强度、压力以及电流、电压等信号，随后通过信号转换进行量化分析。

由图7的复合微球开放点火试验中采用高速摄像机记录下的火焰燃烧传播过程可以看出，不同nAl含量下复合含能微球均能被点燃并形成明亮的火焰，且无明显的颗粒飞溅现象。这是因为静电喷雾工艺可以使微米级液滴内的纳米粒子在溶剂蒸发过程中聚集，有效实现各组分的均匀分散，形成具有高度多孔结构的微粒。这种结构可以缩短反应组分间的传质/传热距离、增加微球接触面积和扩散系数，促进了充分燃烧，避免烧结[28-29]。此外，随着nAl含量的增加，复合含能微球的燃烧时间随之显著延长，由样品11#的52.75 ms延长至样品15#的83.75 ms，且火焰亮度和燃烧面积均有所提升。可见，随着nAl含量的上升，静电喷雾制得的含能微球燃烧性能和释能效率得到明显改善。这主要是高能nAl燃料与PVDF的相互作用使得高活性含能组分大量增加所致。

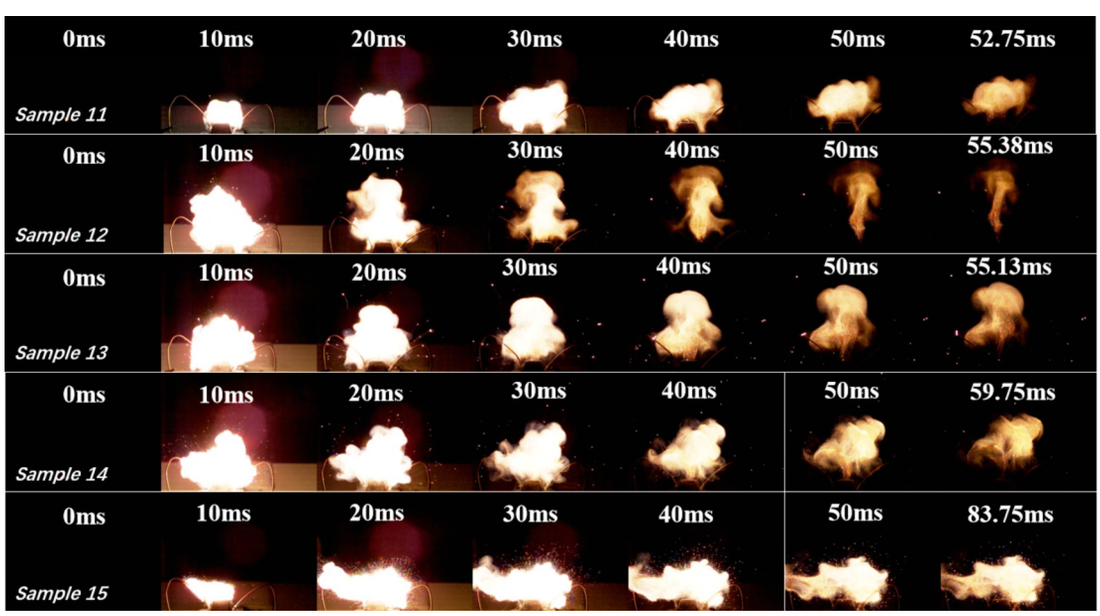
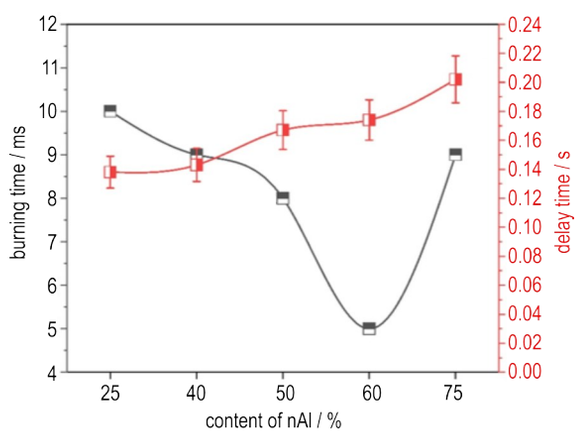


图7 不同nAl含量下复合含能微球的燃烧传播图

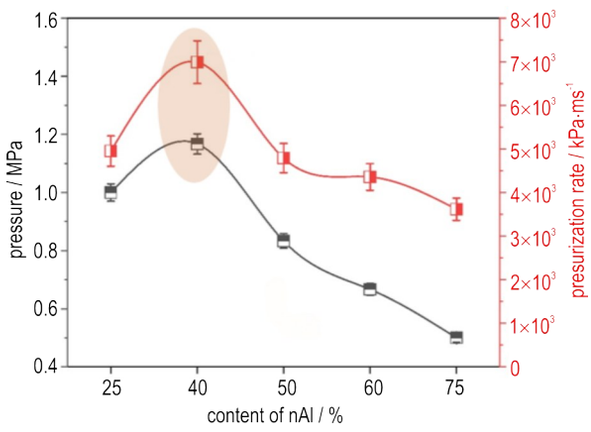
Fig.7 Combustion propagation images of composite energetic microspheres under different nAl contents

样品11#~15#的定容燃烧试验结果如图8所示。通过捕捉光信号可以准确描述微球的燃烧时间，对比其与点火操作间的时差就可以明确微球的点火延迟时间[30]。从图8a可以看出，复合微球样品燃烧时间图像并非单调函数，而是随着nAl的添加呈现出先降后增的趋势，并在含量为60%时达到最小值5 ms；相比之下微球样品火延迟时间随微球中nAl含量增加而增加。

此外，鉴于密闭容器内燃烧产生的反应气体及其受热引发的体积膨胀均会导致压力变化，采用平衡压力及其升压速率可以有效表征含能微球的释能总量及释能效率[31-33]。从图8b可以看出，随着nAl的添加，复合微球燃烧过程中的平衡压力及升压速率均呈现出先增后降的趋势，并在nAl含量为40%时达到最大值1.17 MPa和6.99×10^3 kPa·ms^{-1}。同时，nAl的含量超过40%后可以明显观察到微球能量输出效率的降低，可见nAl的过度添加会造成微球定容燃烧过程中平衡压力和升压速率的下降。



a. combustion and ignition delay times



b. equilibrium pressure and pressure rise rate

图8 nAl@PVDF@CL-20微球的燃烧和点火延迟时间以及平衡压力和升压速率

Fig.8 Combustion and ignition delay times (a), equilibrium pressure and pressure rise rate (b) of nAl@PVDF@CL-20 composite energetic microspheres under different nAl contents

3 结 论

(1)采用静电喷雾法制备复合含能微球时，溶剂挥发不充分、电场力过高、溶液粘度过高等现象均会导致纳米颗粒团聚、样品球形度降低、微球表面皱缩以及附着丝状PVDF纤维等缺陷的形成。研究表明，采用体积比为2∶1的DMF/EAC混合溶剂可以在PVDF含量为5%、电极电压为14 kV的情况下获得具有较好包覆效果、较高球形度以及较窄尺寸分布的微球样品。

(2)采用静电喷雾工艺可以有效克服纳米颗粒的表面能以消除其团聚问题，从而获得各组分均匀分布且平均粒径在2.37~2.67 μm范围波动的复合含能微球。同时，微球内的CL-20在雾化、沉积过程中由于存在重结晶现象会发生晶型转变行为。

(3)在开放点火试验中，采用静电喷雾工艺制备的复合含能微球充分燃烧且无烧结现象，并在nAl含量达到40%时获得最大平衡压力1.17 MPa以及最大升压速率6.99×10^3 kPa·ms^{-1}。

参考文献：

[1] ZHANG Dai-xiong, LI Xue-ming. Fabrication and Kinetics Study of Nano-Al/NiO Thermite Film by Electrophoretic Deposition[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2015, 119(20), 4688-4694.

[2] 强月，梁导伦，王军，等. B/AP/PVDF复合含能微球的悬浮燃烧特性[J]. 含能材料, 2025, 33(6): 601-609.
JIANG Yue, LIANG Dao-lun, WANG Jun, et al. Suspension combustion characteristics of B/AP/PVDF composite energetic microspheres[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*(*Hanneng Cailiao*), 2025, 33(6): 601-609.

[3] ALLISON, et al. Two-component additive manufacturing of nanothermite structures via reactive inkjet printing[J]. *Journal of Applied Physics*, 2017, 122(18): 184901.

[4] GUO Xiao-gang, LI Xue-ming, LI Hong-ru, et al. A Comprehensive Investigation on the Electrophoretic Deposition (EPD) of Nano-Al/Ni Energetic Composite Coatings for the Combustion Application[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2015, 265: 83-91.

[5] LIU Yu-bing, ZHANG Shu-hai, GOU Rui-jun, et al. Density functional calculations of the adsorption and decomposition of RDX-AP on Al (111) surface[J]. *Computational and Theoretical Chemistry*, 2019, 1167: 112604.

[6] 王宁，彭金华，庞爱民，等.RDX/Al体系热作用下的反应分子动力学研究[J]. 兵工学报, 2016, 37(S1): 134-140.
WANG Ning, PENG Jin-hua, PANG Ai-min, et al. Reactive molecular dynamics study of RDX/Al system under thermal ac-

tivation[J]. *Acta Armamentarii*, 2016, 37(S1): 134-140.

[7] 宋本营, 王保国, 陈亚芳. 超细RDX/Al混合炸药的制备及性能[J]. 山西化工, 2012, 32(2): 14-15.
SONG Ben-ying, WANG Bao-guo, CHEN Ya-fang. Preparation and properties of ultrafine RDX/Al mixed explosives [J]. *Shanxi Chemical Industry*, 2012, 32(2): 14-15.

[8] ZHOU Xiang, et al. Nanostructured energetic composites: Synthesis, ignition/combustion modeling, and applications[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(5): 3058-3074.

[9] 罗运军,张天福.Al基纳米复合含能材料的自组装[J]. 火炸药学报, 2017, 40(2): 1-9.
LUO Yun-jun, ZHANG Tian-fu. Self-assembly of Al-based nanocomposite energetic materials[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2017, 40(2): 1-9.

[10] DAI Ji, XU Jian-bing, WANG Fei, et al. Facile formation of nitrocellulose-coated Al/Bi_2O_3 nanothermites with excellent energy output and improved electrostatic discharge safety[J]. *Materials & Design*, 2018, 143: 93-103.

[11] WANG Shu-ji, WANG Di, CHEN Peng, et al. Preparation and characterization of Al@TKX-50@NC composite microspheres by electrospray[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2023, 305, 127910.

[12] FENG Chen-he, YE Bao-yun, MA Yi-lin, et al. Electrospray fabrication of CL-20 composite microspheres for high-energy. EFIs: Microstructure modulation and performance optimization [J]. *Powder Technology*, 2024, 437, 119563.

[13] HUANG Chuan, YANG Zhi-jian, LI Yan-chun, et al. Incorporation of high explosives into nano-aluminum based microspheres to improve reactivity[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 383, 123110.

[14] KAREEM S A, et al. Aluminium matrix composites reinforced with high entropy alloys: A comprehensive review on interfacial reactions, mechanical, corrosion, and tribological characteristics[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2024, 30(000): 8161-8186.

[15] LIU Dan-yang, et al. Effects of nano-sized aluminum on detonation characteristics and metal acceleration for RDX-based aluminized explosive[J]. *Defence Technology*, 2021, 17(2): 327-337.

[16] ZHAO Ying, ZHAO Feng-qi, XU Si-yu, et al. Molecular reaction dynamics simulation of thermal decomposition for aluminiferous RDX composites [J]. *Computational Materials Science*, 2020, 177: 109556.

[17] TAO Jun, et al. Multiscale design, interaction mechanism and performance of CL-20/Al energetic composites with embedded structure[J]. *RSC Advances*, 2020, 10(73): 44846-44853.

[18] ZHOU Jin-qiang, et al. High-quality and homogeneous HMX-based aluminized explosives using droplet microfluidic technology [J]. *Energetic Materials Frontiers*, 2022, 3(4): 219-225.

[19] WU Bi-dong, et al. Preparing HNS/n-Al heat-resistant microspheres with enhanced combustion performance using droplet microfluidic technology [J]. *Energetic Materials Frontiers 5*, 2024,5(2):81-89.

[20] OCTAVIO G, JOSEP P, DAVID M. Liquid atomic layer deposition as emergent technology for the fabrication of thin films[J]. *Dalton Transactions*, 2021, 50(19): 6373-6381.

[21] 任秀秀, 赵省向, 韩仲熙, 等.纳米复合含能材料的制备方法、复合体系及其性能的研究进展[J]. 材料导报, 2019, 33(23): 3939-3948.
REN Xiu-xiu, ZHAO Sheng-xiang, HAN Zhong-xi, et al. Research progress on preparation methods, composite system and its property of nano-composite energetic materials[J]. *Materials Reports*, 2019, 33(23): 3939-3948.

[22] LYU Jie-yao, CHEN Shu-wen, HE Wei, et al. Fabrication of high-performance graphene oxide doped PVDF/CuO/Al nanocomposites via electrospinning[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 368: 129-137.

[23] WANG Hai-yang, JIAN Guo-qiang, YAN shi, et al. Electrospray formation of gelled nano-aluminum microspheres with superior reactivity [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(15): 6797-6801.

[24] BESTE A. Molecular inclusion of small aging products into the hexanitrohexaazaisowurtzitane (CL-20) lattice: Part II, polymorph dependence[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2022, 47(5): e202100360.

[25] YAN Shi, LI Meng-yao, SUN Lu, et al. Fabrication of nano- and micron- sized spheres of CL-20 by electrospray[J]. *Central European Journal of Energetic Materials*, 2018, 15: 572-589.

[26] HUANG Chuan,YANG Hong-tao,LI Yan-chun,et al.Characterization of aluminum/poly (vinylidene fluoride) by thermogravimetric analysis, differential scanning calorimetry, and mass spectrometry[J].*Analytical Letters*,2015, 48(13): 2011-2021.

[27] LI Xiang-yu, HUANG Chuan, YANG Hong-tao, et al. Thermal reaction properties of aluminum/copper (II) oxide/poly (vinylidene fluoride) nanocomposite [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2016, 124(2): 899-907.

[28] WANG Hai-yang, JIAN Guo-qiang, EGAN Garth C., et al. Assembly and reactive properties of Al/CuO based nanothermite microparticles [J]. *Combustion and Flame*, 2014, 161(8): 2203-2208.

[29] ZHU Ying, ZHOU Xiang, XU Jian-bing, et al. In situ preparation of explosive embedded CuO/Al/CL20 nanoenergetic composite with enhanced reactivity[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 354: 885-895.

[30] KE Xiang, GOU Bing-wang, LIU Xiao-lian, et al. Tuning the reactivity of Al/NiO@C nanoenergetic materials through building an interfacial carbon barrier layer[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(38):35394-35403.

[31] THIRUVENGADATHAN R, BEZMELNITSYN A, APPERSON S, et al. Combustion characteristics of novel hybrid nanoenergetic formulations[J]. *Combustion and Flame*, 2011, 158(5): 964-978.

[32] WANG Hai-yang, DELISIO Jeffery B, JIAN Guo-qian, et al. Electrospray formation and combustion characteristics of iodine-containing Al/CuO nanothermite microparticles [J]. *Combustion and Flame*, 2015, 162(7): 2823-2829.

[33] WANG Ning, HU Yu-bing, KE Xiang, et al. Enhanced-absorption template method for preparation of double-shell NiO hollow nanospheres with controllable particle size for nanothermite application[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 379: 122330.

Process Investigation of Al@CL-20-based Composite Energetic Microspheres Fabricated via Electrostatic Spray Technique

GUO Yong-zhuo, WANG Chong-yang, HAO Ga-zi, XIAO Lei, WANG Su-wei, JIANG Wei

(*National Special Superfine Powder Engineering Research Center of China, School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing* 210014, *China*)

Abstract: To address the issues of incomplete aluminum powder combustion, slow energy release efficiency and prolonged ignition delay, nAl@PVDF@CL-20 composite energetic microspheres were fabricated via electrostatic spray technique. The morphological structure and particle size distribution were optimized by adjusting parameters, including eolvent type, lectric field intensity and sand binder content. Experimental results demonstrated that the uniform microspheres with size distribution of 2.37−2.67 μm and homogeneous component dispersion were achieved using a dimethylformamide/ethyl acetate (DMF/EAC) mixed solvent at the volume ratio of 2∶1, with the PVDF content fixed at 5% and electrode voltage maintained at 14 kV. Concurrently, a crystal phase transition of CL-20 from ε-CL-20 to β-CL-20 occurred during atomization and deposition processes due to recrystallization. Furthermore, the adoption of nAl significantly enhanced the energy release efficiency and combustion performance of microspheres. The optimal performance was attained at 40% nAl loading, achieving a maximum equilibrium pressure of 1.17 MPa and a peak pressure rise rate of 6.99×10^{3} kPa·ms^{-1}.

Key words: electrostatic spray method; nano-aluminum powder; hexanitrohexaazaisowurtzitane(CL-20); composite energetic microspheres

CLC number: TJ55; TQ519 **Document code:** A **DOI:** 10.11943/CJEM2025112

Grant support: National Natural Science Foundation of China (No. U2141202, 21805139) and the Fundamental Research Funds for the Central Universities (No. 30923011018)

(责编：姜 梅)