

文章编号: 1006-9941(2005)05-0340-04

## 纳米复合含能材料的研究进展

郁卫飞, 黄辉, 聂福德, 张启戎, 李海波, 李金山

(中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

**摘要:** 对纳米复合材料的研究进展进行了综述, 例举多种纳米复合材料的制备方法: sol-gel 法、溶剂/非溶剂法、高能研磨法、多孔金属/填充物复合法。对这些制备方法及制品的性能进行了分析, 认为纳米复合材料提供了研究含能材料的新角度, 改进了纳米粉体含能材料储存使用过程的安全性, 减轻了粒子团聚现象, 有利于充分发挥材料的纳米特性。纳米复合含能材料的制备技术、制备工艺参数及制品结构对其性能的影响规律研究还处在探索阶段, 今后还需理论和实践两个方面进行更加深入地分析、探讨。

**关键词:** 材料科学; 含能材料; 纳米科技; 溶胶凝胶; 多孔硅; 综述

**中图分类号:** TJ55; O63

**文献标识码:** A

### 1 引言

纳米技术是 20 世纪 80 年代末诞生并正在崛起的新兴技术, 它是在纳米尺寸范围内认识和改造自然, 通过直接操作和安排原子分子创造新的物质的技术, 纳米科技的迅猛发展将在 21 世纪促使几乎所有工业领域产生一场革命性的变化。随着纳米科技的突飞猛进, 人们发现微米/纳米技术在含能材料研究领域也有着重要的作用和意义。已有的研究大量涉及了微米/纳米含能材料的制备与应用<sup>[1-4]</sup>, 含纳米铝粉炸药的研制与应用<sup>[5-11]</sup>, 推进剂用纳米催化剂的制备及其对推进剂使用性能的改进<sup>[12-15]</sup>等。

在研究中发现, 单一的纳米粉体难以均匀地分散于其它成分之中, 无法充分发挥纳米粒子的大比表面、高表面能、高表面活性等优点。纳米粒子不能均匀分散的主要原因是纳米粒子表面能很大, 粒子极易团聚, 常规的工艺及混合设备也无法使其均匀混合。要提高纳米粒子的实际使用效果, 一种有效的方法是将纳米、微米粒子进行复合处理, 提高纳米粒子的分散性, 充分发挥其表面特性, 提高实际使用效果。另外, 纳米复合处理使得纳米粒子综合了各个单一成分的特点, 实际上可以获得集多种特性于一身的新型含能材料。

### 2 纳米复合含能材料研究进展

#### 2.1 sol-gel 制备纳米复合含能材料技术

sol-gel 方法是指含纳米粒子的化学溶液(溶胶,

sol), 经浓缩胶链形成三维网络骨架(凝胶, gel), 用超临界抽提等方法去除溶剂形成高孔隙率的气凝胶, 用蒸发法去除溶剂形成密度稍大的干凝胶。sol-gel 技术简单易操作, 不需要特殊的温度和仪器设备<sup>[16]</sup>, 美国 LLNL 实验室于 1995 年取得气溶胶制备技术的突破, 即将 sol-gel 方法引入现代含能材料研究<sup>[17,18]</sup>, 利用 sol-gel 方法在分子尺度上进行纳米炸药粒子的混合, 可以精确控制材料粒子的成分和形貌, 得到某些特殊性能, 如更高的能量密度和能量输出。

下面给出了 sol-gel 方法制备氧化剂骨架/纳米粒子复合物, 惰性硅胶/纳米炸药晶体复合物、核壳型纳米复合粒子的几个例子, 并进行了较细致的探讨。

##### 2.1.1 sol-gel 法制备纳米含能材料复合物

典型的纳米含能材料复合物是由多孔氧化剂凝胶和孔内的纳米燃料组成, 如纳米铝热剂<sup>[19]</sup>。在 Fe(III) 盐溶液中加入有机环氧化物和燃料 Al 粉体颗粒, 经过一定过程后形成气凝胶或干凝胶, 从高分辨率 TEM 可以看到, 环氧化物为凝胶骨架, 3~10 nm 粒径的 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 团簇与 25 nm 粒径的铝粉紧密相邻。

sol-gel 方法制备铝热剂 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al, 可以避免普通制备方法的火灾危险, 形成普通方法达不到的纳米尺度均匀混合。这种纳米复合材料在标准的撞击、火花、摩擦感度测试中钝感, 而燃烧更快速, 热点火感度比对照材料更敏感, 气凝胶样品比干凝胶更易点火。使用时剧烈放热, 温度可以超过 3500 °C。美国 LLNL 实验室含能材料中心开展了纳米铝热剂的应用研究<sup>[20]</sup>, 采用高精密度溅射铝/镍合金的方法沉积制作了纳米层状复合金属箔, 单层厚度 2~1000 nm, 在这种铝/镍多层复合合金箔片表面用 sol-gel 化学方法涂覆一层纳

收稿日期: 2005-03-15; 修回日期: 2005-05-16

基金项目: 中国工程物理研究院科学基金(20040541)

作者简介: 郁卫飞(1970-), 男, 副研, 从事含能材料合成与制备研究。  
e-mail: yuwf\_1988@sohu.com

米  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$  复合材料, 层厚仅  $0.1 \sim 500 \mu\text{m}$ , 且  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$  的粒径在纳米到微米级别之间可调。这种纳米复合材料的老化特性极好, 制作与使用过程无毒、无害、环境友好。由这两部分纳米材料复合而成的箔片具有很好的力学性能和能量输出, 用于火工品点火器和传爆药的制备水平已经达到应用需求。

### 2.1.2 sol-gel 法制备纳米含能材料晶体

在纳米含能材料晶体研究中, 含能材料在惰性凝胶孔内生成晶体, 而不是物理方法将晶粒简单混入孔内。比如, 将含能材料溶解在溶剂中, 用溶剂控制凝胶密度, 在惰性凝胶孔内诱导含能材料纳米结晶。已经制备出了硅胶/RDX 炸药和硅胶/PETN 炸药纳米晶体<sup>[19]</sup>, 这种晶体粒径非常小, 不散射可见光且半透明。与普通粒度 RDX、PETN 外观完全不一样。

含能材料粉体常用于点火药、起爆药的配方, 但目前对其进行均匀混合却非常困难, 难以形成精密的形状, 压制也非常危险。若使用硅胶/纳米炸药晶体, 则可以克服这些难题, 而且这种复合物的感度明显低于常规混合物的感度, 因而有可能具有一些特定的优势。

### 2.1.3 sol-gel 方法制作核壳型纳米复合粒子

以粒径  $20 \sim 200 \text{nm}$  的 CL-20 炸药球形粒子为核, 使用 sol-gel 方法在其表面均匀包覆上一层硝化纤维为壳, 得到了 CL-20/硝化纤维纳米复合物<sup>[21]</sup>, 美国 LLNL 研究人员用 TEM、AFM、XRD 等方法证实了这种核壳型纳米粒子复合结构。这种纳米粒子的热分解过程表现出外层硝化纤维壳的特性, 但当 CL-20 含量高于 50% 时复合粒子一定程度上表现出 CL-20 的分解特性。这种纳米复合粒子的落锤撞击感度与单独的 CL-20 或硝化纤维都不一样。

选用适当的壳、核材料, 利用 sol-gel 方法制备得到的纳米复合含能粒子有可能兼具核材料的高能特性和壳材料的低感特性, 实现纳米复合技术制造高能钝感含能材料的设想。这方面的实验仍在进行中。

Bryce 等人<sup>[22]</sup>还用低温 sol-gel 方法制备了二高氯酸胍盐纳米或亚微米晶粒为核, 外层包覆间苯二酚/甲醛聚合物的核壳型纳米复合粒子, 核成分含量高达 88%, 与数微米粒径的这两种成分粒子进行常规物理混合的样品相比, 纳米复合材料的能量相似, 但表观燃烧速率增加较多, 撞击感度较低。这是由于纳米尺度复合减少了降解过程中热传导和质量迁移因素的控制作用, 增强了化学动力学因素的作用<sup>[23]</sup>。

### 2.1.4 sol-gel 法制备骨架含能材料

使用 sol-gel 方法形成含能化合物骨架, 这类复合

物中燃料-氧化剂微观组成和分布十分均匀, 达到与计量反应一致的粒度, Satcher 预测<sup>[19]</sup>, 这种复合物必将具有某种非常特别的结构和性能。含能骨架的 sol-gel 制备方法目前尚无实例, 但碳纳米管、多孔金属等还原剂作为骨架的复合含能材料制备实验已有报道。

此外, sol-gel 方法可以浇铸成型以避免危险。

### 2.2 溶剂/非溶剂法和高能球磨法制备高氯酸铵/催化剂纳米复合粒子

亚铬酸铜是促进复合固体推进剂中高氯酸铵分解的一种良好催化剂, 以往制备的亚铬酸铜易与高氯酸铵超细微粒团聚, 因而不能有效催化高氯酸铵分解。南京理工大学等采用溶剂/非溶剂法制备了高氯酸铵晶体包覆亚铬酸铜的纳米复合粒子<sup>[24]</sup>。其方法为, 以甲苯-水微乳液制备得到平均粒径为  $40 \text{nm}$  左右的亚铬酸铜纳米粒子, 将纳米级亚铬酸铜/高氯酸铵 (2/98) 混合后加入乙醇中, 经超声波分散制成乙醇悬浮液, 使高氯酸铵完全溶解于乙醇中、纳米级亚铬酸铜悬浮于乙醇溶液中, 然后将这种悬浮液滴加至乙酸乙酯的烧杯中 (高氯酸铵不溶于乙酸乙酯), 使析出的高氯酸铵晶粒包覆亚铬酸铜纳米粒子, 最后真空干燥, 得到复合微粒。通过调节溶剂 (乙醇) 与非溶剂 (乙酸乙酯) 的浓度比, 可以有效地控制复合粒子粒径的大小。TEM 测试发现复合粒子的平均粒径为  $100 \text{nm}$  左右, 呈球形且分散性较好。由于在复合粒子中, 纳米级的亚铬酸铜微粒均匀分散于每个高氯酸铵晶粒内部, 大大地提高了对高氯酸铵的催化效果, 高氯酸铵的热分解反应温度区间明显前移, 热分解反应的激烈程度增强。南京理工大学还使用高能球磨法, 使纳米级催化剂嵌入或粘附于高氯酸铵晶体表面而形成亚铬酸铜/高氯酸铵复合粒子<sup>[25]</sup>, 同样大大地提高了对高氯酸铵的催化效果, 使高氯酸铵的热分解反应温度区间明显前移, 增强了热分解反应的激烈程度。

### 2.3 高能球磨法制备 RDX/Al 纳米复合粒子

南京理工大学分别以乙醇、水为介质, 用高效研磨机研磨 RDX (粒径约  $1 \mu\text{m}$ ) 和铝粉 (粒径约  $20 \sim 30 \mu\text{m}$ ) 的混合物, 制备出 RDX 包覆铝粉的超细复合粒子<sup>[26]</sup>。其研究表明: 在水中研磨有助于粒子的复合, 而在乙醇中研磨则有利于粒子的超细化和分散。在乙醇中研磨样品由于高能物质  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Al}$  的生成, 其爆热提高明显。为了解释这些现象, 提出了符合实验结果的超细复合模型及超细 RDX/Al 复合炸药热分解模型。

## 2.4 多孔金属基复合含能材料

我们正在研究一种以纳米结构多孔硅为骨架的纳米复合物<sup>[26,27]</sup>,它以多孔硅为骨架,采用适当的方式将硝酸盐等氧化剂的溶液加入到纳米孔洞中,形成粒径小于孔洞尺寸的氧化剂纳米晶体。多孔金属具有的纳米孔洞结构和极高的比表面积决定了氧化剂和还原剂具有极高的接触面积,产生出不同于传统的还原剂/氧化剂混合物的性能,多孔硅/硝酸盐复合材料具有爆炸和传爆特性<sup>[28]</sup>,已成为一类潜在的高能量密度材料。

## 3 讨论

纳米技术应用于含能材料领域,首先是纳米粉体制备、表征和应用等技术的研究,为克服纳米粉体粒子之间的易团聚结块,开展了纳米复合含能材料的研究。

相比而言,纳米粉体粒子在存放运输等过程中极易团聚,在使用与成型等过程中必须考虑破聚等因素,对于纳米复合含能材料来说,极高比表面积的核粒子(骨架材料)与壳(填充材料)组分充分接触,可避免核粒子与核粒子之间的团聚。

由于实验方法的不同,各种纳米复合含能材料的制备和应用过程也不完全相同。比如,溶剂/非溶剂法、高能球磨法制备纳米复合粒子的过程中,首先需要一种纳米粉体粒子作为核,在表面结晶包覆壳组分,再研究复合粒子的成型工艺;sol-gel法制备纳米复合含能材料和成型过程可以同时进行;多孔金属基复合含能材料则既可以先制备后成型,如多孔金属粉体/氧化剂复合物,也可直接以多孔金属骨架为形状制备多孔硅金属骨架/氧化剂复合物。

从粒子团聚和破聚的角度来看,纳米复合粒子需要使用纳米粉体为核粒子,实验制备过程中仍需要防团聚;而多孔金属复合材料中,纳米粒子直接在骨架材料的孔洞内生成结晶,因而在理论上可完全避免团聚。

纳米复合含能材料与纳米粉体研究的共性之处在于,都需要认识各组分之间的相互关系,如表面原子的化学物理状态与相互作用方式、这种作用对成型材料的燃烧爆炸与安全性能的影响。目前的研究偏重于制备纳米材料和获取性能更好的纳米材料,而从制备参数对结构的影响以及结构对性能的影响等方面的规律性研究较少,提出的一些微观结构和机理模型<sup>[26,28]</sup>也只是对实验现象的解释,需要更多的理论阐释。

从纳米技术的发展趋势来看,纳米粉体含能材料制备技术为纳米复合含能材料提供了基础,纳米复合含能材料的制备技术着力避免纳米粉体粒子的团聚,

侧重于获取纳米结构材料和纳米特性。两者都需要纳米表征技术,而后者更需要对其纳米结构的表征,纳米结构对材料性能的影响关系研究中也亟需表征技术。

## 4 结束语

为了克服纳米含能材料粉体在储存使用过程中的团聚现象,充分发挥纳米技术的优势,纳米复合含能材料技术逐步发展起来,并在纳米含能材料研究中占居越来越重要的位置。

国内外研究 sol-gel 方法、溶剂/非溶剂法、高能研磨法、多孔金属等应用于纳米复合含能材料制备,已经获得了一些有价值的信息,有些甚至已经进入应用研究阶段,具有很好的前景。

纳米复合含能材料的制备技术研究正处在发展阶段,纳米微观表面复合过程的控制、表征及其对性能的影响等还需深入研究。

### 参考文献:

- [1] 陈厚和,马慧华,裴艳敏,等. 纳米黑索金的制备及其机械感度[J]. 弹道学报,2003,15(3): 11-13, 18.  
CHEN Hou-he, MA Hui-hua, PEI Yan-min, et al. The Preparing technology and mechanical sensitivity of nanometer RDX[J]. *Journal of Ballistic*, 2003, 15(3): 11-13, 18.
- [2] 曾贵玉,聂福德,尹莉莎,等. 冲击结晶技术制备亚微米 TATB 粒子的研究[J]. 火炸药学报,2001,24(4): 12-14.  
ZENG Gui-yu, NIE Fu-de, YIN Li-sha, et al. Study on the preparation of sub-micron TATB particles using the crash crystal technology[J]. *Chinese Journal of Explosive and Propellant*, 2001, 24(4): 12-14.
- [3] HUANG Hui, TAN Ying-xin, HU Shuang-qi. Study on the flyer sensitivity of the fine-grained HMX [A]. *Theory and practice of energetic materials*[C], 2003, 661-663.
- [4] 郁卫飞,曾贵玉,聂福德,等. 两种炸药的微波干燥[J]. 含能材料,2004, 12(2): 101-103.  
YU Wei-fei, ZENG Gui-yu, NIE Fu-de, et al. Microwave desiccation of TATB and RDX[J]. *Hanneng cailiao*, 2004, 12(2): 101-103.
- [5] Teipel Ulrich, Forter-Barth Ulrich. Rheology of nano-scale aluminum suspensions[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2001, 26(6), 268-272.
- [6] Alba Lalitha Ramaswamy, Pamela Kaste. Combustion modifiers for energetic materials[A]. *International Annual Conference of ICT 34<sup>th</sup>* [C], 2003, 21/1-21/15
- [7] Jones D E G, Brousseau P, Fouchard R C, et al. Thermal characterization of passivated nanometer size aluminum powders[J]. *J Therm Anal Calorim*, 2000, 61(3), 805-818.
- [8] Lefrancois Alexandre. Expertise of Nanometric aluminum powder on the detonation efficiency of explosives [A]. *International Annual Conference of ICT 32<sup>nd</sup>* [C]. 2001, 36/1-36/12
- [9] Utkin A V, Kanel G I, Bogach A. Macrokinetics of the energy release in high explosives containing nano-size boron particles [A]. *AIP Conf Proc*, 505(Shock Compression of Condensed Matter, Pt. 2)[C], 2000, 869-872.

- [10] HUANG Hui, HUANG Heng-jian, HUANG Yong. Influence of particle size of aluminum powder and morphology of oxidizer in RDX based aluminumized explosive on the ability of accelerating metal (I) [A]. Theory and Practice of Energetic Materials[C], 2003, 504-509.
- [11] 黄辉, 黄勇, 李尚斌. 含纳米级铝粉的复合炸药研究[J]. 火炸药学报, 2002, 25(2): 1-3.  
HUANG Hui, HUANG Yong, LI Shang-bin. Research on composite explosive with nano-aluminium[J]. *Chinese Journal of Explosive and Propellant*, 2002, 25(2): 1-3.
- [12] 罗元香, 陆路德, 刘孝恒, 等. 纳米 CuO 的制备及对  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  热分解的催化性能[J]. 无机化学学报, 2002, 18(12): 1211-1214.  
LUO Yuan-xiang, LU Lu-de, LIU Xiao-heng, et al. Synthesis of nano-crystalline CuO and its catalytic activity on the thermal decomposition of  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ [J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2002, 18(12): 1211-1214.
- [13] ZHENG Fu-Ping, OU Yu-Xiang, CHEN Jiang-Tao, et al. Preparation and characterization of nano-sized  $\text{Pd}(\text{OH})_2$  and its use in catalytic hydrogenolysis of HBIW[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 1999, 20(6): 843-845.
- [14] 马振叶, 李凤生, 崔平, 等. 纳米  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的制备及其对高氯酸铵热分解的催化性能[J]. 催化学报, 2003, 24(10): 795-798.  
MA Zhen-ye, LI Feng-sheng, CUI Ping, et al. Preparation of nanometer sized  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and catalytic performance for ammonium perchlorate decomposition[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2003, 24(10): 795-798.
- [15] 秦志春, 陈西武, 周彬, 等. 纳米  $\text{TiO}_2$  对 K1K 点火药点火能力的影响[J]. 含能材料, 2003, 11(1): 37-39.  
QIN Zhi-chun, CHEN Xi-wu, ZHOU Bin, et al. Effect of nano  $\text{TiO}_2$  on igniting strength of K1K ignition mixture[J]. *Hanneng Cailiao*, 2003, 11(1): 37-39.
- [16] Sandra K. Young, Overview of Sol-Gel Science and Technology[R]. US Army Research Laboratory Report No. ARL-TR-2650.
- [17] Lawrence Hrubesh, A Shared Award in Aerogel Process Technology [J]. *LLNL Science and Technology Review*, 1995, Nov/Dec, 22-25.
- [18] Ann Parker. Nanoscale Chemistry Yields Better Explosives [J]. *LLNL Science and Technology Review*, 2000, Oct, 19-21.
- [19] Tillotson T M, Gash A E, Simpson R L, et al. Nanostructured energetic materials using sol-gel methodologies[J]. *Non-Cryst. Solids*, 2002, 285(1-3), 338-345.
- [20] Barbee T W, Gash A E, Satcher J H, et al. Nanotechnology based environmentally robust primers[A]. 34<sup>th</sup> International Annual Conference of ICT [C], 2003, 31/1-31/13.
- [21] Bryce C Tappan, Thomas B Brill. Cryogel synthesis of nano-crystalline CL-20 coated with cured nitrocellulose [A]. 34<sup>th</sup> International Annual Conference of ICT [C], 2003, 29/1-29/10.
- [22] Bryce C Tappan, Thomas B Brill, Very Sensitive Energetic Materials Highly Loaded into RF Matrices by the Sol-Gel Method [A]. 33<sup>rd</sup> International Annual Conference of ICT [C], 2002, 38/1-38/10.
- [23] Simpson R L, Tillotson T M, Hrubesh L W, et al. Nanostructured Energetic Materials Derived from Sol-gel Chemistry[A], 31<sup>st</sup> International Annual Conference of ICT [C], Germany, 2000, 35/1-35/7.
- [24] 张汝冰, 刘宏英, 李凤生. 含能催化复合纳米材料的制备研究[J]. 火炸药学报, 2000, 23(3): 9-12, 15.  
Zhang Ru-bing, Liu Hong-ying, Li Fen-sheng. Preparation of composite nanometer-sized particle [J], *Chinese Journal of Explosive and Propellant*, 2000, 23(3): 9-12, 15.
- [25] 张汝冰, 刘宏英, 李凤生. 含能催化复合纳米材料的制备研究[J]. 兵器材料科学与工程, 1999, 22(5): 27-32.  
ZHANG Rubing, LIU Hongying, LI Fengsheng. Preparation of composite nanometer-sized particle [J]. *Ordnance Material Science and Engineering*, 1999, 22(5): 27-32.
- [26] YU Wei-fei, HUANG Hui, NIE Fu-de, et al. Preparation of explosive nanometer composite of porous silicon - nitrate salt [A]. 34<sup>th</sup> International Annual Conference of ICT [C]. 2003, 1711-1718.
- [27] 黎学明, 潘进, 郁卫飞. 化学浸蚀温度对多孔硅粉理化性质的影响 [J]. 重庆大学学报, 2003, 26(3): 39-41.  
Li Xue-ming, Pan Jin, Yu Wei-fei, et al. Effect of the Temperature on Properties of Porous Silicon Powder in Chemical Etching Process [J]. *Journal of Chongqing University*, 2003, 26(3): 39-41.
- [28] 郁卫飞, 黄辉, 聂福德, 等. 纳米多孔硅复合材料爆炸反应的实验与理论研究 [A]. 2004 全国含能材料发展与应用研讨会论文集 [C], 476-482.  
YU Weifei, HUANG Hui, NIE Fude, et al. Experimental and theoretical investigation on explosion phenomena of nano-structure porous silicon composite [A]. *Proceeding of 2004' National Symposium on Development and Application of Energetic Materials [C]*, 476-482.

## Research on Nano-Composite Energetic Materials

YU Wei-fei, HUANG Hui, NIE Fu-de, ZHANG Qi-rong, LI Hai-bo, LI Jin-shan

(Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621900, China)

**Abstract:** Nano-composite energetic materials research were reviewed including the preparation technologies of sol-gel method, solvent/non-solvent method, energetic ball milling method and porous metal/filler method. The experiment examples, detailed peculiarity and mutual relations of the methods were described. It is concluded that nano-composite energetic materials researches can unfold a novel way for energetic materials and improve their safety during storage and application compared to nano powders. The nano-composite energetic materials preparation theory and practice should be promoted to enrich and develop the energetic materials.

**Key words:** material science; energetic materials; nano science and technology; sol-gel; porous silicon; review