

文章编号:1006-9941(2020)03-0208-07

## 三维纳米结构 FOX-7 的构筑与热分解性能

刘凯<sup>1</sup>,王建锋<sup>2</sup>,李兆乾<sup>1</sup>,崔鹏腾<sup>3</sup>,罗庆平<sup>1</sup>,段晓惠<sup>1</sup>

(1. 西南科技大学 环境友好能源材料国家重点实验室, 四川 绵阳 621010; 2. 四川航天川南火工技术有限公司, 四川 泸州 646000; 3. 西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

**摘要:** 以具有三维纳米网格结构且可降解的聚缩醛胺气凝胶(PHA)作模板,采用蒸发结晶法,原位诱导 1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯(FOX-7)结晶析出,得到 FOX-7/PHA 复合物,然后利用硫酸的稀溶液(10%)降解去掉模板,即可得到具有三维纳米结构的 FOX-7 (nano-FOX-7)。高效液相色谱(HPLC)测定 nano-FOX-7 的纯度为 99%,说明模板基本去除完全。对样品的形貌、物相、结构和热分解性能进行了表征测试。结果表明,去模板后的 nano-FOX-7 较为完整地保留了模板 PHA 的三维纳米网络结构,其中 FOX-7 的平均晶粒尺寸为 83.68 nm。与 raw-FOX-7 相比,特殊的纳米多孔结构使 FOX-7 的转晶峰和低温分解峰分别延后 11.3 °C 和 21.3 °C,放热几乎集中在高温分解峰 291.0 °C 处,分解焓从原料的 1309 J·g<sup>-1</sup> 增加到 1421 J·g<sup>-1</sup>,表观活化能提高了 128.62 kJ·mol<sup>-1</sup>,增幅达 31.46%,能量释放效率和热稳定性大幅提高。

**关键词:** 模板法;1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯(FOX-7);纳米结构;热分解性能

**中图分类号:** TJ55;O64

**文献标志码:** A

**DOI:**10.11943/CJEM2019081

### 1 引言

1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯(FOX-7)是一种综合性能优异的新型钝感炸药<sup>[1-2]</sup>,具有接近 TATB 的低感度和接近 HMX 的高能量,可用于推进剂或炸药配方中。FOX-7 自 20 世纪 90 年代被合成以来就受到研究者们的青睐,被认为是替代 HMX 和 RDX 的理想炸药<sup>[3-4]</sup>,因此研究人员对其合成及性能进行了大量研究<sup>[5-8]</sup>。近年,纳米 FOX-7 的研究引起了广泛关注。当炸药达到纳米级后,不仅感度降低,爆速、爆轰性能、能量释放效率等性能均有所提升<sup>[9-12]</sup>。Gao 等<sup>[13]</sup>利用静电吸附辅助超声喷雾法(USEA)制备了纳米 FOX-7,发现与微米 FOX-7 相比,其晶格缺陷降低,能量释放效率提高。Mandal 等<sup>[14]</sup>通过反胶束微乳液法制备出

近球形 FOX-7 颗粒,这些球形颗粒的直径在亚微米到纳米范围内,通过改变微乳液体系中水和活性剂摩尔比来调控 FOX-7 颗粒的大小和形状。尽管纳米炸药有诸多优异性能,但炸药纳米化后带来的团聚问题依旧严重<sup>[11,15]</sup>,将纳米颗粒组装成具有特殊结构的微米整体不仅解决了纳米化的团聚问题,还赋予了炸药新的结构特性,如杨光成等<sup>[16]</sup>采用喷雾冷冻干燥技术(SFD),制备出了由一维纳米线组装成三维网格结构的 FOX-7,发现其分解温度降低,分解效率提高,表明纳米结构化能有效改善 FOX-7 的热分解性能。

模板法是一种直接构筑纳米结构的方法,具有操作简洁、方便易控和结构易于设计等优势,已被广泛应用于微纳米结构的构造<sup>[17-20]</sup>。气凝胶是一种高孔隙率、低密度的固体材料,对有机溶剂有极强的吸附性,是作为模板的潜在材料。本研究团队所制备的可降解 PHA 气凝胶<sup>[21]</sup>具备三维树枝状纳米网结构,能吸收大部分常见的有机溶剂,且在酸性条件下极易分解,将其用作模板来构筑 FOX-7 的纳米结构具有较好的可行性。因此,本研究拟采用可降解的 PHA 气凝胶作模板,来构筑 FOX-7 的纳米结构,并讨论纳米结构化对热分解性能的影响,进一步丰富纳米 FOX-7 的理论和实验研究。

收稿日期:2019-03-25;修回日期:2019-04-28

网络出版日期:2019-07-24

基金项目:国家自然科学基金(11572270),西南科技大学研究生创新基金(17ycx025)

作者简介:刘凯(1993-),男,硕士研究生,主要从事含能材料多级结构的研究。e-mail:36906460@qq.com

通信联系人:段晓惠(1970-),女,教授,主要从事纳米含能材料晶及其计算等相关研究。e-mail:duanxiaohui@swust.edu.cn

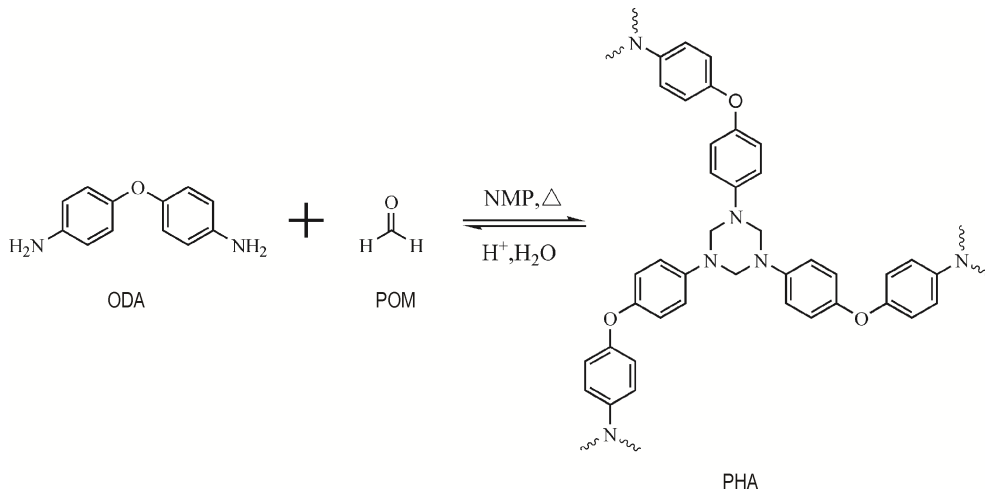
引用本文:刘凯,王建锋,李兆乾,等. 三维纳米结构 FOX-7 的构筑与热分解性能[J]. 含能材料, 2020, 28(3):208-214.

LIU Kai, WANG Jian-feng, LI Zhao-qian, et al. Construction and Thermal Decomposition Properties of Three-dimensional Nanostructure FOX-7[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2020, 28(3):208-214.

## 2 实验部分

### 2.1 试剂与原料

N-甲基吡咯烷酮(NMP)、二甲亚砜(DMSO)、丙酮、硫酸,分析纯,成都科龙化工试剂厂。多聚甲醛(POM),4,4-二氨基二苯醚(ODA),分析纯,阿拉丁试剂公司。1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯(FOX-7),西安近代化学研究所提供。超纯水,实验室自制。



Scheme 1 Reversible reaction of PHA

### 2.2.2 纳米结构 FOX-7 的制备

将 0.3 g FOX-7 溶于 2 mL DMSO 中,25 °C 环境温度下搅拌 1 h,超声 30 min,接着将溶液滴加至装有 0.3 g PHA 气凝胶模板的小烧杯中,在恒温恒湿箱中(10 °C,RH 85%)培养 2 h,之后真空冷冻干燥得到带模板的 FOX-7 样品(PHA-FOX-7)。将约 2 mL 的 10% 稀硫酸滴加至 PHA-FOX-7 样品上,待 1 min 后模板基本溶解完后轻微搅拌数次,再经过滤、真空冷冻干燥得到样品,其形成过程如图 1 所示。采用重量法确定 nano-FOX-7 的得率为 90%。

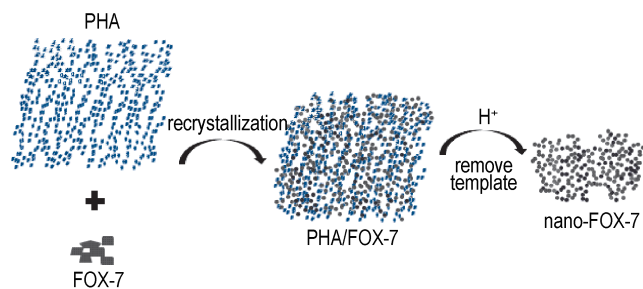


图 1 nano-FOX-7 的形成过程示意图

Fig.1 Schematic diagram of formation process of nano-FOX-7

### 2.2 实验过程

#### 2.2.1 原料 PHA 气凝胶模板的制备

将 ODA(1.2 g)与 POM(1.8 g)加入装有 30 mL NMP 的圆底烧瓶中,在 100 °C 油浴条件下搅拌 30 min,保温 5 h 后静置冷却,然后用 NMP 洗涤 2 次,再依次轮流加入丙酮、超纯水浸泡洗涤 4 次,最后真空冷冻干燥后得到 PHA 气凝胶模板备用。PHA 在酸性条件下可降解,其合成与分解反应如 Scheme 1 所示。

### 2.3 结构表征和热性能测试

采用德国 Carl Zeiss 公司的 Ultra-55 型场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)对制备的 FOX-7 样品的形貌进行分析,并通过 Nano measurer 软件从所得 FE-SEM 图像中对样品的颗粒大小进行测量;采用荷兰 Panalytical 公司的 X'pert pro 型 X 射线衍射仪(XRD)对样品的物相进行分析,Cu-K $\alpha$ ( $\lambda=1.540598 \text{ \AA}$ );采用德国 Bruker Tensor 27 型红外光谱仪(FT-IR)对制备的 FOX-7 样品的结构进行分析;采用德国耐驰 STA449F1 型同步热分析仪对样品的热性能进行分析,升温速率分别为 5,10,20 K $\cdot$ min $^{-1}$ ,氮气气氛。

## 3 结果与讨论

### 3.1 所制备 PHA 的物性参数

采用文献[21]中的方法,按相同条件测试所制备的 PHA 气凝胶的密度、比表面积和孔隙率,其结果与文献[21]相近,见表 1。

### 3.2 FE-SEM 分析

用高分辨冷场发射扫描显微镜(FE-SEM)对样品

表1 所制备PHA的物理参数与文献值对比

Table 1 Physical parameters comparison of prepared PHA and literature values

PHA	bulk density / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	BET surface area / $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	porosity / %
this work	$0.1013 \pm 0.0031$	67.18	92.26
ref.[21]	$0.1041 \pm 0.0027$	51.16	91.99

进行形貌分析,结果如图2所示。从图2可知,所制备的PHA气凝胶是由纳米颗粒堆叠成的三维网络结构(图2a),形貌与文献[21]中PHA气凝胶相似。raw-FOX-7呈不规则的块状(图2b),粒径最大可达 $14\ \mu\text{m}$ ,形貌与文献[1-2,5]所描述的FOX-7一致。在重结晶过程中,PHA气凝胶为FOX-7提供了成核位点,使其依附模板成核生长,很好地保留了模板PHA的纳米多孔网络结构(见图2c、图2d)。由于FOX-7不

与稀硫酸发生反应,而PHA在酸性条件下快速分解,因此去掉模板后的纳米FOX-7仍较为完整地保留了模板的三维纳米多孔结构(图2e、图2f),但孔洞增多,且FOX-7晶粒有长大的趋势。为了说明PHA是否降解完全,采用高效液相色谱法测定nano-FOX-7中FOX-7的含量为99%,说明模板PHA几乎完全去除。

### 3.3 XRD分析

用粉末X射线衍射(XRD)对raw-FOX-7、PHA-FOX-7及nano-FOX-7进行物相分析,结果如图2所示。从图2可知,带模板的PHA-FOX-7样品中含有非晶体的气凝胶,因此其衍射峰强度较小。raw-FOX-7与nano-FOX-7出峰位置完全吻合,在 $20.5^\circ$ 、 $26.8^\circ$ 和 $27.9^\circ$ 处观察到的三强峰分别对应于 $\alpha$ 型FOX-7的(1 1 1)、(0 2 0)和(0 2 1)晶面,由此推断所制备的nano-FOX-7与raw-FOX-7的晶型相同,仍为 $\alpha$ 型。在

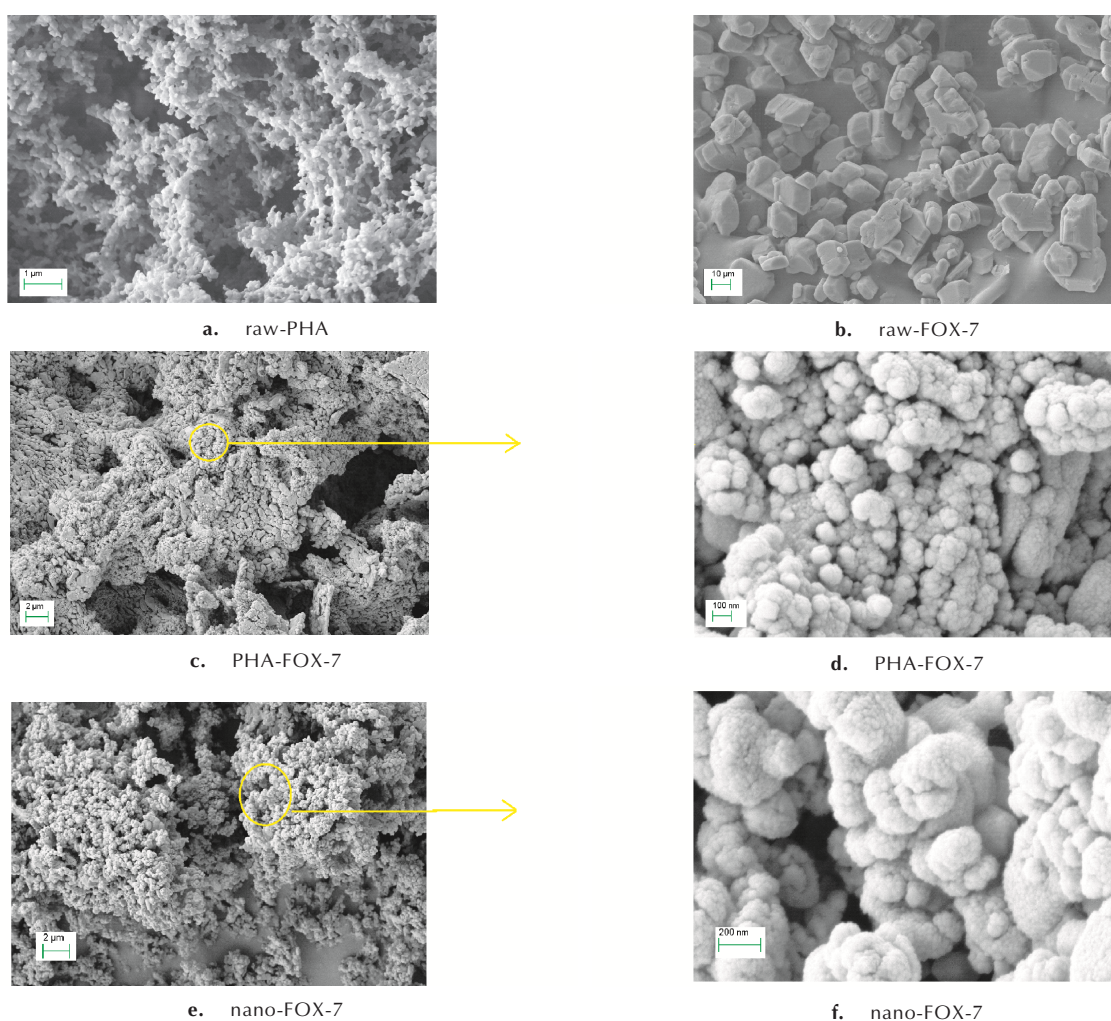


图2 raw-PHA、raw-FOX-7、PHA-FOX-7及nano-FOX-7的扫描电镜图

Fig.2 SEM images of raw-PHA, raw-FOX-7, PHA-FOX-7 and nano-FOX-7



nano-FOX-7 的衍射谱上可观察到衍射峰强度变弱且伴随宽化现象,其中(0 2 0)与(0 2 1)晶面的衍射峰强度减弱超过 60%,表现出明显的纳米效应。通过 Scherrer 公式<sup>[22]</sup>(式(1)),对 nano-FOX-7 三个特征衍射峰所在(1 1 1)、(0 2 0)和(0 2 1)晶面的晶粒尺寸进行了计算:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

式中, $D$ 为垂直于晶面方向的晶粒尺寸, nm; $\lambda$ 为 X 射线波长, nm; $\theta$ 为布拉格角,°; $\beta$ -衍射峰半高宽, rad; $K=0.89$ ,为常数。经计算得到 nano-FOX-7 的平均晶粒尺寸为 83.68 nm,进一步说明 FOX-7 晶体颗粒为纳米级,这与 FE-SEM 分析结果一致。

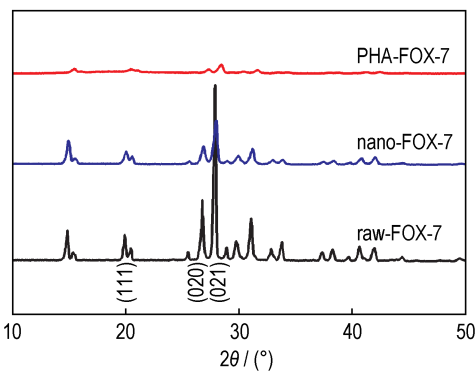


图 3 raw-FOX-7, PHA-FOX-7 和 nano-FOX 的 XRD 图谱  
Fig.3 XRD patterns of the raw material and samples of FOX-7

### 3.4 FT-IR 分析

通过红外光谱对 raw-PHA、raw-FOX-7、PHA-FOX-7 及 nano-FOX-7 进行结构分析,其结果如图 4 所示。从图 4 可知,在 raw-PHA 气凝胶的红外光谱上,在 2929.30  $\text{cm}^{-1}$  和 2852.39  $\text{cm}^{-1}$  处为  $-\text{CH}_2-$  的伸缩振动峰, 1498.73  $\text{cm}^{-1}$  和 1220.13  $\text{cm}^{-1}$  处为芳环骨架振动以及芳香醚的伸缩振动峰, 830.00~810.00  $\text{cm}^{-1}$  处为芳环对位二取代的面外弯曲振动峰,与文献[21]中 PHA 的红外光谱一致。在 raw-FOX-7 的红外光谱上,在 3220.00~3406.00  $\text{cm}^{-1}$  处为  $-\text{NH}_2$  官能团的伸缩振动峰, 1637.90  $\text{cm}^{-1}$  处为  $\text{C}=\text{C}$  的伸缩振动峰, 1523.18  $\text{cm}^{-1}$  处为  $-\text{NH}_2$  官能团的弯曲振动峰, 1395.83  $\text{cm}^{-1}$  及 1352.53  $\text{cm}^{-1}$  处为  $-\text{NO}_2$  官能团的对称伸缩振动峰, 1239.65  $\text{cm}^{-1}$  及 1027.76  $\text{cm}^{-1}$  处为  $\text{C}-\text{N}$  键的伸缩振动峰,与  $\alpha$  型 FOX-7 晶体的红外光谱图相符合。

对比原料与所制备样品的红外光谱可知,PHA-FOX-7 与 raw-FOX-7 的出峰位置相近,可观察到属于

FOX-7 的  $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $\text{C}=\text{C}$  和  $\text{C}-\text{N}$  基团的特征振动峰,以及在 2928.89、2846.28  $\text{cm}^{-1}$  和 1499.46  $\text{cm}^{-1}$  处属于 PHA 的亚甲基与芳环骨架的振动峰,说明 PHA 气凝胶成功诱导了 FOX-7 在模板上的原位生长。与 raw-PHA 相比,PHA-FOX-7 样品亚甲基、硝基、芳环的出峰位置均有所提前,可能是由于 PHA 分子中苯环与亚甲基上的“H”与 FOX-7 分子  $\text{NO}_2$  基 O 原子、以及 PHA 分子中芳环醚上的“O”和杂环上的“N”分别与 FOX-7 分子  $\text{NH}_2$  基 H 原子形成氢键,导致振动峰发生位移。nano-FOX-7 的 IR 谱中没有观察到 PHA 的特征振动峰,说明气凝胶模板已基本去除,且与 raw-FOX-7 的 IR 峰基本吻合,表明其晶体结构并未发生变化,这与 XRD 分析结果一致。

### 3.5 热分析

通过同步热分析仪对 raw-PHA、raw-FOX-7、PHA-FOX-7 及 nano-FOX-7 进行热性能分析,结果如图 5 所示。

对比 raw-PHA 的 DSC 与 TG 曲线可知,raw-PHA 随温度升高持续缓慢分解,在 DSC 曲线上只有一个非常不明显的分解放热峰,位于 279.1  $^{\circ}\text{C}$ ,可能是分子中杂环上键能较高的  $\text{C}-\text{N}$  键断裂所致。TG 曲线表明,其质量损失为 53%。raw-FOX-7 在 116.5  $^{\circ}\text{C}$  处的吸热峰对应  $\alpha \rightarrow \beta$  的转晶峰<sup>[5]</sup>。229.6  $^{\circ}\text{C}$  处的第一个放热峰,为 FOX-7 的分子内和分子间氢键,在加热条件下发生断裂并伴随碳碳双键缩合的低温分解峰,第二个分解峰温为 294.4  $^{\circ}\text{C}$ ,是 FOX-7 中的碳骨架发生断裂的高温分解阶段<sup>[5,23]</sup>,质量损失为 85%。与 raw-FOX-7 相比,PHA-FOX-7 的分解行为差异明显,转晶峰消失,分解峰温大大提前(173.4  $^{\circ}\text{C}$ ),且只有一个放热峰。这可能与 PHA 和 FOX-7 分子间氢键断裂<sup>[24]</sup>、PHA 受热缓慢分解放出的热量以及受热分解产物等因素有关,即 PHA 和 FOX-7 在热分解过程中存在协同效应。同时,由于 PHA-FOX-7 中的 PHA 组分分解不完全,致使其有较大质量残余,质量损失仅为 42%。与 raw-FOX-7 相比,nano-FOX-7 的转晶峰延后 11.3  $^{\circ}\text{C}$ ,放热峰均位于原料的两个放热峰之间;在 250.9  $^{\circ}\text{C}$  处有一个非常不明显的分解峰,推测为 raw-FOX-7 第一个分解峰(229.6  $^{\circ}\text{C}$ )右移所致;分解放热几乎全部集中在第二个峰(291.0  $^{\circ}\text{C}$ ),热分解焓也从 raw-FOX-7 的 1309  $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$  增加至 1421  $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$ ;TG 曲线表明 nano-FOX-7 的质量损失高达 98%,几乎完全分解。热分析结果表明,nano-FOX-7 的热稳定性和能量释放效率均有所提

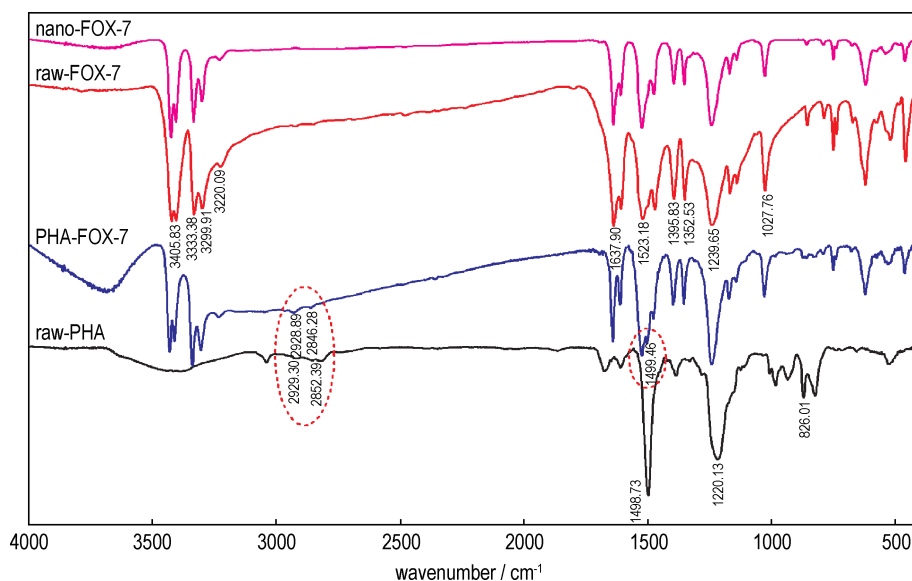


图 4 raw-PHA, raw-FOX-7, PHA-FOX-7 和 nano-FOX 的 FT-IR 图谱

Fig.4 FT-IR spectra of raw-PHA, raw-FOX-7, PHA-FOX-7 and nano-FOX

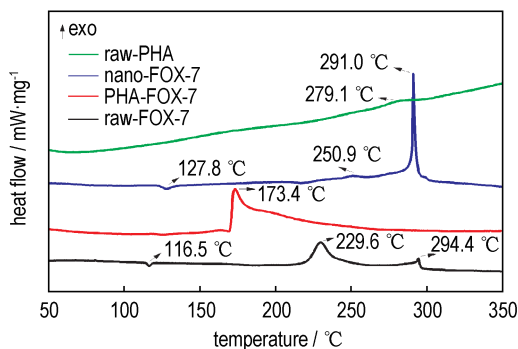


图 5 raw-PHA, raw-FOX-7, PHA-FOX-7 和 nano-FOX 的 DSC 和 TG 曲线

Fig.5 DSC and TG curves of raw-PHA, raw-FOX-7, PHA-FOX-7 and nano-FOX

高<sup>[25]</sup>。由于所制备的 nano-FOX-7 颗粒尺寸为纳米级且具有三维纳米结构,这些结构特征均有利于能量的释放和传递。

通过分析同一样品的不同升温速率的 DSC 曲线,从热分解动力学的角度进一步对其热性能进行研究,并采用 Kissinger 方程<sup>[26]</sup>(式(2))计算了 raw-FOX-7 与 nano-FOX-7 的表观活化能及分解峰温,结果列于表 2。

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_2^2}\right) = -\frac{E_a}{RT_2} + \ln\left(\frac{AR}{E_a}\right) \quad (2)$$

式中, A 为指前因子, s<sup>-1</sup>; R 为理想气体常数, 8.314 J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>; β 为升温速率, K·min<sup>-1</sup>; T<sub>2</sub> 为分解峰温, K; E<sub>a</sub> 为表观活化能, kJ·mol<sup>-1</sup>。

由表 2 可见,所制备的 nano-FOX-7 的表观活化能

比原料提高了 128.62 kJ·mol<sup>-1</sup>, 这表明在热刺激下, nano-FOX-7 较原料更难分解,热稳定性显著增强。

表 2 raw-FOX-7 与 nano-FOX-7 样品的参数拟合对比

Table 2 Comparison of the fitting parameters of raw-FOX-7 and nano-FOX-7

explosive	$\beta / K \cdot \text{min}^{-1}$	$T_2 / ^\circ\text{C}$	$E_a / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$R^2$
raw-FOX-7	5	292.431	408.80	0.9446
	10	294.369		
	20	296.825		
nano-FOX-7	5	287.042	537.42	0.9716
	10	290.998		
	20	293.643		

Note:  $\beta$  is heating rate,  $T_2$  is decomposition peak temperature,  $E_a$  is apparent activation energy,  $R^2$  is judgment coefficient,

## 4 结论

(1) 通过高温聚合反应制备了具有三维纳米网络结构的 PHA 气凝胶,该气凝胶的体密度为 0.1013 g·cm<sup>-3</sup>,比表面积 67.18 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>,孔隙率 92.26%,是构筑纳米结构材料的理想材料。

(2) 利用 PHA 气凝胶作模板,成功构筑了三维纳米结构 nano-FOX-7。nano-FOX-7 的晶型为  $\alpha$  型,平均晶粒尺寸为 83.68 nm。相较于 raw-FOX-7,具有三维纳米多孔结构的 nano-FOX-7,其转晶峰和低温分解峰分别延后 11.3 °C 和 21.3 °C,分解放热几乎全部集中在高温分解峰(291.0 °C),放热量从原料的 1309 J·g<sup>-1</sup>

增加到  $1421 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ , 表观活化能从  $408.80 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  提高到  $537.42 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 表明其热稳定性与能量释放效率得到明显改善。

#### 参考文献:

- [1] Lochert I J. Computational studies of FOX-7: a new insensitive explosive[J]. *DSTO*, 2001(6): 1-23..
- [2] Bellamy A J. FOX-7 (1,1-diamino-2,2-dinitroethene)[J]. *High Energy Density Materials*, 2007: 1-33.
- [3] Xu K Z, Chang C R, Song J R, et al. Preparation, crystal structure and theoretical calculation of G(FOX-7)[J]. *Chinese Journal of Chemistry*, 2008, 26(3): 495-499.
- [4] Taylor D E, Rob F, Rice B M, et al. A molecular dynamics study of 1,1-diamino-2,2-dinitroethylene (FOX-7) crystal using a symmetry adapted perturbation theory-based intermolecular force field [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2011, 13(37): 16629-16636.
- [5] 付秋波. 1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯的合成及其性能研究[D]. 成都: 四川大学, 2007: 34-40.  
FU Qiu-bo. Synthesis and properties of 1,1-diamino-2,2-dinitroethylene [D]. Chengdu: Sichuan University, 2007: 34-40
- [6] 宗和厚. FOX-7 热分解机理及晶体特性的理论研究[D]. 绵阳: 中国工程物理研究院, 2007: 44-50.  
ZONG He-hou. Theoretical study on thermal decomposition mechanism and crystal properties of FOX-7 [D]. Mianyang: China Academy of Engineering Physics, 2007: 44-50.
- [7] 孟增睿, 尚丽平, 杜宇, 等. FOX-7 太赫兹波吸收特性及理论计算[J]. *光谱学与光谱分析*, 2015, 44(7): 1121-1125.  
MENG Zeng-ru, SHANG Li-ping, DU Yu, et al. Absorption characteristics and theoretical calculation of FOX-7 terahertz wave[J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2015, 44(7): 1121-1125.
- [8] 徐哲, 李小东, 边红莉, 等. 初始裂解产物对 FOX-7 裂解通道影响的理论研究[J]. *科学技术与工程*, 2017, 17(10): 36-39.  
XU Zhe, LI Xiao-dong, BIAN Hong-li, et al. Theoretical study on the effect of initial cracking products on FOX-7 cracking channel [J]. *Science Technology and Engineering*, 2017, 17(10): 36-39.
- [9] Song X, Wang Y, An C, et al. Dependence of particle morphology and size on the mechanical sensitivity and thermal stability of octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 159(2-3): 222-229.
- [10] Liu J, Jiang W, Li F, et al. Effect of drying conditions on the particle size, dispersion state, and mechanical sensitivities of nano HMX [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2014, 39(1): 30-39.
- [11] 赵凤起, 覃光明, 蔡炳源. 纳米材料在火炸药中的应用研究现状及发展方向[J]. *火炸药学报*, 2001, 24(4): 61-65.  
ZHAO Feng-qí, QIN Guang-ming, CAI Bing-yuan. Research status and development trends of nanometer materials in the application of propellants and explosives[J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2001, 24(4): 61-65.
- [12] 徐文峥, 庞兆迎, 王晶禹, 等. 超声辅助喷雾法制备超细高品质 HMX 及其晶型控制[J]. *含能材料*, 2018, 26(3): 260-266.
- XU Wen-zheng, PANG Zhao-Ying, WANG Jing-Yu, et al. Ultrafine high quality HMX prepared by ultrasonic assisted spray method and its crystal type control[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2018, 26(3): 260-266.
- [13] Gao B, Wu P, Huang B, et al. Preparation and characterization of nano-1,1-diamino-2,2-dinitroethene (FOX-7) explosive[J]. *New Journal of Chemistry*, 2014, 38(6): 2334-2341.
- [14] Mandal A K, Thanigaivelan U, Pandey R K, et al. Preparation of spherical particles of 1,1-diamino-2,2-dinitroethene (FOX-7) using a micellar nanoreactor[J]. *Organic Process Research & Development*, 2012, 16(11): 1711-1716.
- [15] Zhang Y X, Liu D B, Lv C X, et al. Preparation and characterization of reticular nano-HMX[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2005, 30(6): 438-441.
- [16] Huang B, Qiao Z, Nie F, et al. Fabrication of FOX-7 quasi-three-dimensional grids of one-dimensional nanostructures via a spray freeze-drying technique and size-dependence of thermal properties[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 184(1-3): 561-566.
- [17] Huang Bin, Min hua, et al. Construction and properties of structure- and size-controlled micro/nano-energetic materials [J]. *Defence Technology*, 2013, 279(2): 59-79.
- [18] Yi feng Shi; Wan Ying; Ruili Liu, et al. Synthesis of highly ordered mesoporous crystalline WS<sub>2</sub> and MoS<sub>2</sub> via a high-temperature reductive sulfuration route [J]. *ChemInform*, 2007, 129(42): 9522-9531.
- [19] Al-Kaysi R O, Müller A M, Bardeen C J. Photochemically driven shape changes of crystalline organic nanorods [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, 128(50): 15938-15939.
- [20] Wang K, Zhang W, Phelan R, et al. Direct fabrication of well-aligned free-standing mesoporous carbon nanofiber arrays on silicon substrates [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2007, 129(129): 13388-13389.
- [21] LI Z Q, QIU J, YUAN S, et al. Rapidly degradable and sustainable polyhemiaminal aerogels for self-driven efficient separation of oil/water mixture [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2017, 56(22): 6508-6514.
- [22] 王晓春, 张希艳. 材料现代分析与测试技术[M]. 北京: 国防工业出版社, 2010: 82.
- [23] Booth R S, Butler L J. Thermal decomposition pathways for 1,1-diamino-2,2-dinitroethene (FOX-7) [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2014, 141(13): 134315.
- [24] 徐哲. FOX-7 和 CL-20 复合体系热分解机理研究[D]. 太原: 中北大学, 2007.  
XU Zhe. Theory study on the decomposition mechanism of FOX-7 and CL-20 and their composites [D]. Taiyuan: North University of China, 2017.
- [25] Burnham A K, Weese R K, Wang R, et al. Thermal properties of FOX-7 [J]. *Office of Scientific & Technical Information Technical Reports*, 2005: 211114.
- [26] Wang J, Ye B, An C, et al. Preparation and properties of surface-coated HMX with viton and graphene oxide [J]. *Journal of Energetic Materials*, 2016, 34(3): 235-245.

## Construction and Thermal Decomposition Properties of Three-dimensional Nanostructure FOX-7

LIU Kai<sup>1</sup>, WANG Jian-feng<sup>2</sup>, LI Zhao-qian<sup>1</sup>, CUI Peng-feng<sup>3</sup>, LUO Qing-ping<sup>1</sup>, DUAN Xiao-hui<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of Environment-friendly Energy Materials, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China;

2. Sichuan Aerospace Chuanan Fire Technology Corporation, Luzhou 646000, China; 3. Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

**Abstract:** The three-dimensional nanostructured and degradable polyhemiaminal aerogel (PHA) was used as template to induce the in situ crystallization of 1,1-diamino-2,2-dinitroethylene (FOX-7) by evaporation crystallization method. The FOX-7 with three-dimensional nanostructure (nano-FOX-7) was prepared after the degradation of the PHA in dilute sulfuric acid (10%). The purity of nano-FOX-7 was determined to be 99% by high performance liquid chromatography (HPLC), indicating that the template was almost completely removed. The morphology, phase, structure and thermal properties of the samples were characterized. Detemplated nano-FOX-7 preserved three-dimensional nano structure of PHA. The average size of nano-FOX-7 crystal particle was 83.68 nm. Owing to the special micro-nano structure, the peak temperature of phase transition and first thermal decomposition temperature for nano-FOX-7 was delayed by 11.3 °C and 21.3 °C, respectively. Compared with raw FOX-7, the thermal decomposition of nano-FOX-7 almost completely took at exothermal profile with peak of 291.0 °C. The enthalpy of the thermal decomposition increased from 1309 J·g<sup>-1</sup> (raw FOX-7) to 1421 J·g<sup>-1</sup> (nano-FOX-7), together with 31.6% increase of the apparent activation energy (from 408.80 kJ·mol<sup>-1</sup> to 537.42 kJ·mol<sup>-1</sup>), which explained the remarkable improvement of the energy release efficiency and thermal stability for the nanostructure FOX-7.

**Key words:** template method; 1,1-diamino-2,2-dinitroethylene (FOX-7); nano structure; thermal decomposition properties

**CLC number:** TJ55;O64

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/CJEM2019081

(责编: 王艳秀)