

文章编号:1006-9941(2020)03-0203-05

# 球磨法制备高氯酸铵基分子钙钛矿微纳米颗粒及安全性能分析

李昊旻,曹雄,王保民,贾琪,邓鹏

(中北大学环境与安全工程学院,山西太原 030051)

**摘要:** 为了改善高氯酸铵基分子钙钛矿( $(\text{H}_2\text{dabco})[\text{NH}_4(\text{ClO}_4)_3]$ , DAP)作为含能材料的安全性能,用球磨法制备出微纳米级DAP颗粒材料,采用扫描电子显微镜(SEM)、X射线衍射仪(XRD)、傅里叶红外光谱仪(FT-IR)以及Raman光谱仪分别对其形貌、结构进行表征。采用热重分析-差示扫描量热(TG-DSC)对其热分解性能进行表征,按GJB770B-2005爆炸概率法测试其撞击感度。结果表明,球磨法得到的细化DAP为0.5~10  $\mu\text{m}$ 的微纳米级椭球颗粒,球磨后颗粒表面近似光滑,展现了良好的晶型稳定性;细化后DAP热分解峰温度为370.6  $^\circ\text{C}$ ,与原料DAP(热分解峰温度385.4  $^\circ\text{C}$ )相比明显降低;与原料DAP(撞击感度为56%)相比,细化后DAP的撞击感度(28%)大幅降低。

**关键词:** 高氯酸铵基分子钙钛矿(DAP);球磨法;微纳米级;热性能;撞击感度

中图分类号:TJ55

文献标志码:A

DOI:10.11943/CJEM2019173

## 1 引言

高能量密度化合物高氯酸盐基分子钙钛矿含能材料( $(\text{H}_2\text{dabco})[\text{M}(\text{ClO}_4)_3]$ ,  $\text{M}:\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+$ 以及 $\text{NH}_4^+$ )是由中山大学陈小明院士团队于2018年首次合成的一类新型含能材料<sup>[1-2]</sup>。与传统的有机小分子含能材料相比,高氯酸盐基分子含能钙钛矿凭借阴离子氧化剂与阳离子燃料组分交替紧密堆砌于高对称性三元晶体结构单元的独特结构<sup>[3-4]</sup>,表现出了优异的爆轰性能和极高的生成焓。特别是 $(\text{H}_2\text{dabco})[\text{NH}_4(\text{ClO}_4)_3]$ (DAP)含能材料,其爆速高达 $9588 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ,爆压可达49.4 GPa,与常规炸药2,4,6-三硝基甲苯(TNT,  $6915 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ , 19.4 GPa)、1,3,5-三硝基1,3,5-三氮杂环己烷(RDX,  $8817 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ , 34.9 GPa)、1,3,5,7-四硝基-1,3,5,7-四氮杂环辛烷( $\beta$ -HMX,  $9.152 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ , 39.1 GPa)和六硝基六氮杂异伍兹烷( $\epsilon$ -CL-20,

$9598 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ , 45.9 GPa)等<sup>[1]</sup>相比具有良好的爆轰性能,且原料价格低廉,制备工艺简单易行,作为含能材料具有极大的应用潜能。但是,其薄弱的安全性能(撞击感度:23 J;摩擦感度:36 N)<sup>[1]</sup>制约了含能分子钙钛矿DAP的应用。

因此,采取一定措施,有效调控含能分子钙钛矿的安全特性,对提升其安全性能,并促进工程化应用具有重要意义<sup>[5-11]</sup>。有关研究<sup>[12-14]</sup>表明,含能材料球磨细化是一种重要的含能材料降感技术。通过在混合相中的连续冲击、挤压、摩擦和剪切,对含能材料晶体颗粒进行细化处理,获得趋于球形的微纳米级或纳米级含能材料颗粒,消除不规则形貌对安全性能的影响,可获得安全性能高的含能材料。据此,本实验采用球磨法,制备了微纳米级DAP颗粒,研究了细化前后DAP的热分解以及撞击感度特性,以为高氯酸盐基分子含能钙钛矿的性能调控研究以及后期工程应用提供参考。

## 2 实验部分

### 2.1 试剂与仪器

试剂:高氯酸铵,分析纯,山西兴安化工厂;1,4-二氮杂二环[2.2.2]辛烷(三乙烯二胺,dabco),上海阿拉丁生化科技股份有限公司;高氯酸,分析纯,上海沃凯

收稿日期:2019-06-17;修回日期:2019-07-12

网络出版日期:2019-11-14

基金项目:国防科工局安全专项资助

作者简介:李昊旻(1993-),男,硕士研究生,主要从事含能材料研究。e-mail:739569314@qq.com

通信联系人:曹雄(1968-),男,教授,主要从事含能材料研究。

e-mail:cx92rl@163.com

引用本文:李昊旻,曹雄,王保民,等.球磨法制备高氯酸铵基分子钙钛矿微纳米颗粒及安全性能分析[J].含能材料,2020,28(3):203-207.

LI Hao-min, CAO Xiong, WANG Bao-min, et al. Preparation and Safety Performances of Ammonium Perchlorate-based Molecular Perovskite Micro/nano Particles by Ball Milling[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2020, 28(3):203-207.

生物技术有限公司;无水乙醇,分析纯,富珍(天津)化学试剂有限公司。

仪器:磨球破碎机,长沙天创粉末技术有限公司; Philips X' Pert Pro 型 X 射线粉末衍射仪,荷兰帕纳科公司;扫描电子显微镜(SEM),捷克泰肯思公司;inVia 型拉曼光谱仪,英国雷尼绍公司; Nicolet-5700 光谱仪,香港赛德威公司; STA449F3 型热重-差示扫描量热同步热分析仪,德国耐驰公司。

## 2.2 实验过程

采用分子组装策略<sup>[1]</sup>制备了 DAP 样品。具体实验条件如下:配置 1 mmol 高氯酸铵,1 mmol 三乙烯二胺,加入 0.163 mL 高氯酸(约为 2 mmol),加热至 40 °C 并搅拌 30 min 至完全溶解。通过静置,析出晶体,所得样品记录为原料 DAP。

球磨法制备微纳米级 DAP (micro/nano DAP)。取 5 g 原料 DAP 和 50 g 氧化锆球磨球加至球磨罐中。在混合物中加入足量的乙醇(乙醇刚好完全浸没混合物)作为液体介质。球磨载体装置的转速控制在 500 r·min<sup>-1</sup> 并保持 6 h,通过球磨罐中氧化锆球的冲击、挤压、摩擦和剪切对原料 DAP 颗粒进行连续作用,促使其破碎,最后过滤干燥获得不透明白色的微纳米颗粒样品,经称重 4.07 g,球磨过程得到了大概 80% 的样品产出率,样品记为微纳米 DAP。其过程如图 1 所示。

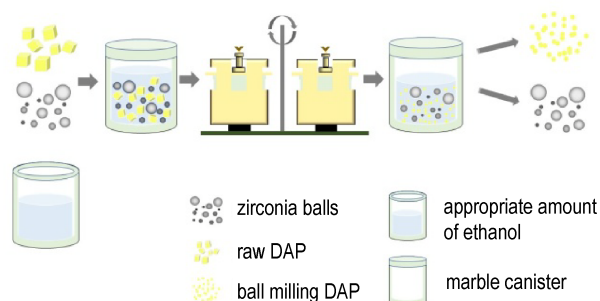


图 1 球磨法制备微纳米 DAP 过程示意图

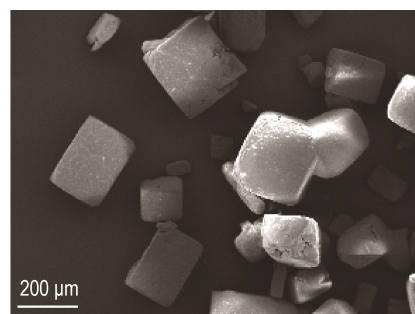
Fig.1 The schematic diagram of micro/nano DAP prepared by ball milling

## 3 结果与讨论

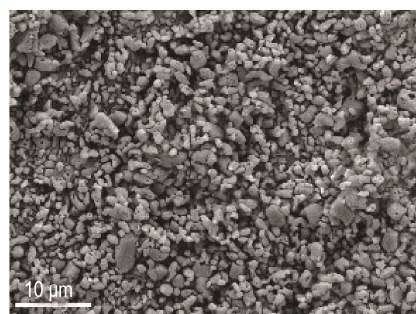
### 3.1 形貌

利用扫描电镜观察了原料 DAP 与球磨法制备的微纳米 DAP 尺寸和形貌,结果如图 2 所示。由图 2 可以看出,原料 DAP(图 2a)呈正方体大颗粒,颗粒尺寸为 200~300 μm),球磨法制备的 DAP(图 2b)棱角趋

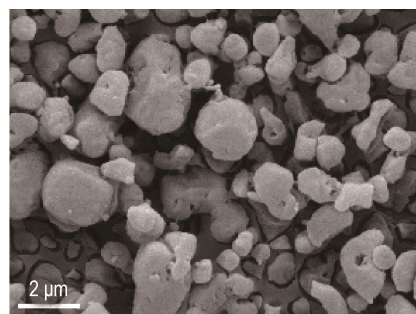
于圆润,外形近似于椭圆柱;其局部放大图(图 2c)显示,球磨法制备的 DAP 样品颗粒的宽窄不一,大部分粒度较宽,颗粒分布在 0.5~10 μm。激光粒度分析仪



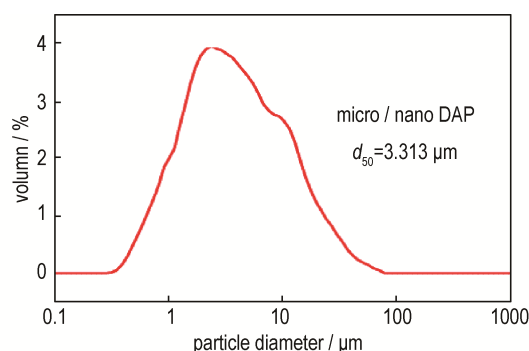
a. raw DAP (200×)



b. micro/nano DAP (5000×)



c. micro/nano DAP (20000×)



d. particle size distribution of micro/nano DAP

图 2 DAP 原料与微纳米 DAP 的 SEM 图以及微纳米级样品的颗粒密度分布

Fig.2 SEM images of raw DAP and micro/nano DAP and particle size distribution of micro/nano DAP

得到的结果(图 2d,  $d_{50}=3.313 \mu\text{m}$ )也印证了这一结果。显然,在球磨过程中,通过氧化锆球的冲击、挤压、摩擦和剪切连续球磨化,DAP 颗粒的粒径明显减小且棱角变得光滑,表明成功制备微纳米 DAP。

### 3.2 晶型

原料 DAP 与微纳米 DAP 的 X 射线衍射图谱如图 3 所示。由图 3 可以看出,对于原料 DAP,位于  $21.44^\circ$ 、 $24.67^\circ$ 、 $27.7^\circ$ 、 $36.88^\circ$  以及  $37.52^\circ$  较为尖锐的 X 射线衍射峰对应于 DAP 晶体的 (222)、(400)、(420)、(531) 和 (600) 晶面,说明原料 DAP 具有较高的结晶度,与模拟数据吻合 (CCDC: 1528108); 微纳米 DAP 主要的晶面衍射峰依然存在,但其衍射峰强度不同,表明其晶型没有变化但晶面暴露几率发生改变; 而微纳米 DAP 衍射峰出现宽化现象,这也印证形成了微纳米的 DAP。

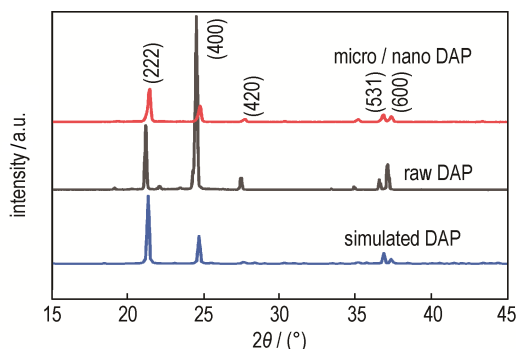


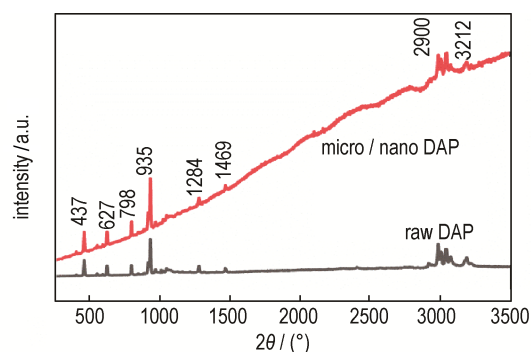
图 3 原料 DAP、微纳米 DAP 和 DAP 模拟 X 射线衍射图 (基于 Mercury Software 模拟)

Fig.3 XRD patterns of raw DAP (black), micro/nano DAP (red) and simulated DAP by Mercury Software (blue)

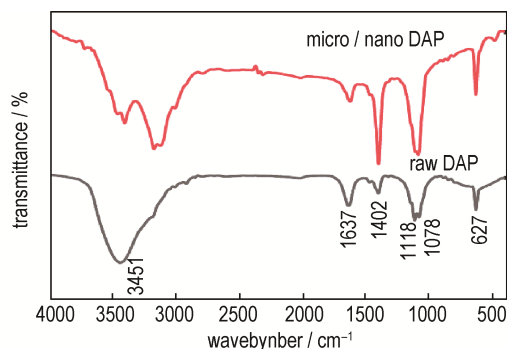
### 3.3 化学和结构稳定性

原料 DAP 以及微纳米 DAP 的 Raman 图谱和 FT-IR 图谱如图 4 所示。由图 4a 可见,  $3212 \text{ cm}^{-1}$  处的特征振动拉曼峰是由  $\text{NH}_4^+$  离子发生散射所引起的;  $\text{ClO}_4^-$  离子散射的特征振动拉曼峰在 935, 627,  $437 \text{ cm}^{-1}$  处; 而对于质子化的三乙烯二胺 ( $\text{H}_2\text{dabco}^{2+}$ ), 1469, 1284 和  $798 \text{ cm}^{-1}$  处的峰分别对应于 N—C 变形的  $E_g$  带、 $\text{CH}_2$  弯曲振动 C—N 键振动的  $E_g$  带和  $\text{CH}_2$  振动的  $A_g$  带。2850~3000  $\text{cm}^{-1}$  处的拉曼峰由于 C—H 的拉伸振动。球磨过后的样品与原料的拉曼光谱基本一致,出现的峰位没有偏移,说明经过球磨没有破坏 DAP 的内部结构,具有良好的稳定性。而通过球磨所获得样品,球磨后的样品结晶性也明显降低,和 XRD 结果吻合。由图 4b 可见,在  $1118 \text{ cm}^{-1}$  和  $627 \text{ cm}^{-1}$  处的  $\text{ClO}_4^-$  的吸收峰、 $3451 \text{ cm}^{-1}$  和  $1402 \text{ cm}^{-1}$  处的  $\text{NH}_4^+$

离子吸收峰和  $1637, 1078 \text{ cm}^{-1}$  处的  $\text{H}_2\text{dabco}^{2+}$  的吸收峰出现在了原料 DAP 以及微纳米 DAP 的 FT-IR 光谱中。因为红外光谱和拉曼光谱可以共同证明该物质的化学性质和结构,可以判断原料 DAP 和微纳米 DAP 具有相同的内部结构和良好的稳定性。



a. Raman spectra



b. FT-IR spectra

图 4 原料 DAP 与微纳米 DAP 的 Raman 图谱和 FT-IR 图谱

Fig.4 Raman and FT-IR spectra of raw DAP and micro/nano DAP

### 3.4 热性能及撞击感度

采用氩气为保护气体,以  $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  的升温速率对原料 DAP 和微纳米 DAP 进行了 TG-DSC 测试,结果如图 5 所示。由图 5a 可以看出,原料 DAP 在  $349.4 \text{ }^\circ\text{C}$  处开始发生热分解,放热峰温度是  $385.4 \text{ }^\circ\text{C}$ ,对应于 TG 曲线的质量损失过程,原料 DAP 热分解失重接近 90%,主要表现为有机燃料质子化  $\text{H}_2\text{dabco}^{2+}$  以及  $\text{NH}_4^+$  与  $\text{ClO}_4^-$  反应生成气体后溢出,剩余约 10% 的残渣残留物,这与文献 [1] 报道一致。由图 5b 可以发现,微纳米 DAP 的 TG-DSC 曲线和原料 DAP 相比,失重质量没有明显变化,表明机械球磨不会引入其他杂质影响热分解性能。而热分解峰值温度降低了  $14.8 \text{ }^\circ\text{C}$ ,可以表明通过球磨机研磨细化后制备的微纳米 DAP 更加容易活化。这是因为微纳米 DAP 粒径较小,比表面积变大,传热速率变快,导致其活化能降低。



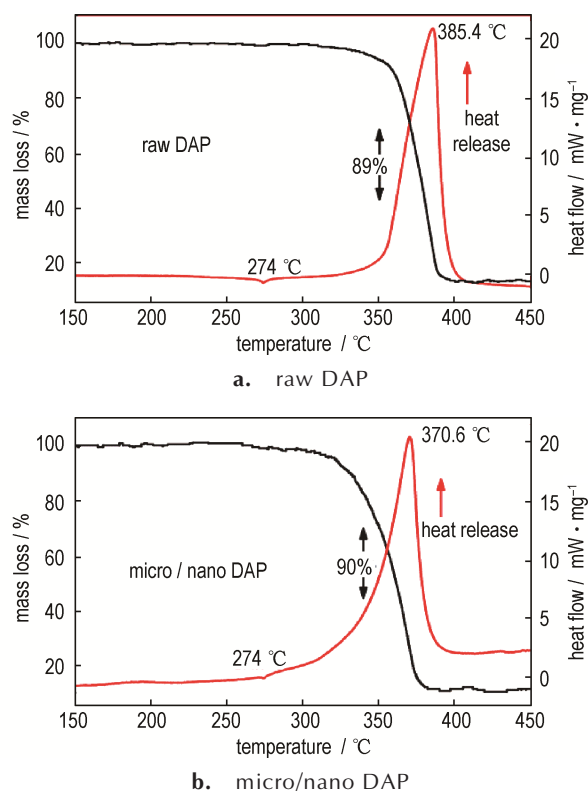


图5 DAP原料与微纳米级DAP的TG-DSC曲线  
Fig.5 DSC curves of raw DAP and micro/nano DAP

为了评价微纳米DAP的安全特性,按照国军标GJB-770B-2005中601.1爆炸概率法,测试了原料DAP和微纳米DAP的撞击感度,采用5 kg落锤,50 cm的落高,以及样本质量(15±1) mg,实验样本量:25个。实验结果表明,原料DAP的爆炸概率为56%,微纳米DAP的爆炸概率为28%,表明球磨后DAP的撞击感度大幅度下降。这是因为通过机械球磨技术,利用氧化锆球对DAP原料造成冲击、挤压、摩擦和剪切,DAP颗粒的粒径明显减小且棱角变得相对光滑,遭到撞击时表面受力均匀,降低了撞击刺激作用对炸药分解起爆的几率,从而实现降感。

#### 4 结论

采用球磨法制备了微纳米DAP,分析了形貌与结构,并对热性能以及撞击感度特性进行了研究,得到如下结论:

(1) 球磨法制备了微纳米DAP,其颗粒尺寸为0.5~10 μm,具有良好的晶体稳定性。

(2) 微纳米DAP的热分解峰温度相比原料DAP提前了14.8 °C,其撞击感度(28%)相对于原料(56%)

明显下降。

#### 参考文献:

- [1] Chen S L, Yang Z R, Wang B J, et al. Molecular perovskite high-energetic materials [J]. *Science China-Materials*, 2018, 61(8): 1123-1128.
- [2] Chen S L, Shang Y, He C T, et al. Optimizing the oxygen balance by changing the A-site cations in molecular perovskite high-energetic materials [J]. *Cryst Eng Comm*, 2018, 20(46): 7458-7463.
- [3] Deng P, Ren H, Jiao Q J, Enhanced thermal decomposition performance of sodium perchlorate by molecular assembly strategy [J]. *IONICS*, 2019, Accepted, DOI: 10.1007/s11581-019-03301-0.
- [4] Deng P, Ren H, Jiao Q J, Enhanced the combustion performances of ammonium perchlorate-based energetic molecular perovskite using functionalized graphene [J]. *Vacuum*, 2019, 169:108882.
- [5] Chen J, He S, Huang B, et al. Enhanced thermal decomposition properties of CL-20 through space-confining in three-dimensional hierarchically ordered porous carbon [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(12): 10684-10691.
- [6] Cohen A, Yang Y Z, Yan Q L, et al. Highly thermostable and insensitive energetic hybrid coordination polymers based on graphene oxide-cu(II) complex [J] *Chemistry of Materials*, 2016, 28(17): 6118-6126.
- [7] 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. Advances in micro-nano energetic materials [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2018, 26(12): 1061-1073.
- [8] Cao X, Shang Y P, Meng K J, et al. Fabrication of three-dimensional TKX-50 network-like nanostructures by liquid nitrogen-assisted spray freeze drying method [J]. *Journal of Energetic Materials*, 2019, 37(3): 356-364.
- [9] Deng P, Liu Y, Luo P, et al. Two-steps synthesis of sandwich-like graphene oxide/LLM-105 nanoenergetic composites using functionalized graphene [J]. *Materials Letters*, 2017, 194: 156-159.
- [10] Deng P, Xu J J, Li S C, et al. A facile one-pot synthesis of monodisperse hollow hexanitrostilbene-piperazine energetic compound microspheres [J]. *Materials Letters*, 2018, 214: 45-49.
- [11] Cao X, Deng P, Hu S, et al. Fabrication and characterization of nanoenergetic hollow spherical hexanitrostilbene (HNS) derivatives [J]. *Nanomaterials*, 2018, 8(5): 336-345.
- [12] Huang B, Cao M H, Nie F D, et al. Construction and properties of structure- and size-controlled micro/nano-energetic materials [J]. *Defence Technology*, 2013, 9(2): 59-79.
- [13] 曹雄, 杨丽媛, 王华煜, 等. 快速冷冻干燥法制备网络纳米结构TKX-50的热分解和燃烧特性 [J]. *含能材料*, 2018, 26(12): 1044-1048.  
CAO Xiong, YANG Li-yuan, WANG Hua-yu, et al. Thermal decomposition and combustion characteristics of TKX-50 with network nanostructure fabricated by rapid freeze-drying method [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2018, 26(12): 1044-1048.
- [14] Huang B, Qiao Z Q, Nie F D, et al. Fabrication of FOX-7 qua-

si-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.

[15] 靳承苏, 肖磊, 王庆华, 等. 微/纳米 HMX 颗粒级配对 PBX 性能

的影响[J]. *含能材料*, 2017, 25(11): 913-919.

JIN Cheng-su, XIAO Lei, WANG Qing-hua, et al. Effects of nano/micrometer HMX particle gradation on PBX properties [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2017, 25(11): 913-919.

## Preparation and Safety Performances of Ammonium Perchlorate-based Molecular Perovskite Micro/nano Particles by Ball Milling

LI Hao-min, CAO Xiong, WANG Bao-min, JIA Qi, DENG Peng

(School of Environment and Safety Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China)

**Abstract:** In order to improve the safety performances of ammonium perchlorate-based molecular perovskite ( $(\text{H}_2\text{dabco})[\text{NH}_4(\text{ClO}_4)_3]$ , DAP), DAP with micro/nano particles were prepared by ball milling. The morphology and structure of the as-obtained samples were characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and Raman spectroscopy (Raman). Thermal decomposition and impact sensitivity was investigated by thermo-gravimetric analysis-differential scanning calorimetry (TG-DSC) and GJB770B-2005 explosion probability method, respectively. The DAP obtained by ball-milling were micro/nano with ellipsoidal particles of 0.5-10  $\mu\text{m}$ , which had relatively smooth surface and good phase stability. The peak temperature of thermal decomposition of micro/nano DAP was 370.6  $^\circ\text{C}$ , which obviously decreased as compared with raw DAP (385.4  $^\circ\text{C}$ ). Furthermore, the impact sensitivity of micro/nano DAP (28%) was much lower than that of raw DAP (56%).

**Key words:** ammonium perchlorate-based molecular perovskite (DAP); ball milling; micro/nano; thermal properties; impact sensitivity

**CLC number:** TJ55

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/CJEM2019173

(责编:王艳秀)