

文章编号: 1006-9941(2023)01-0018-08

介孔碳纳米球/RDX主客体含能复合材料的制备及热分解性能

金戊静, 耶金, 曾见有, 安静, 马海霞

(西北大学 化工学院西安市特种能源材料重点实验室, 陕西 西安 710069)

摘要: 为探究介孔碳纳米球(MCS)对氧化剂环三亚甲基三硝胺(RDX)热分解性能的影响,通过双模板法制备出粒径约350 nm的MCS,利用主客体化学技术将RDX晶体引入MCS孔内及表面,得到MCS/RDX复合物。采用扫描电镜(SEM)、X射线粉末衍射(XRD)对MCS和MCS/RDX复合物的形貌和结构进行表征;通过傅里叶红外变换光谱(FTIR)研究了MCS与RDX之间的界面相互作用;利用差示扫描量热-热重分析(DSC-TG)研究MCS/RDX复合物的热行为,相比纯RDX,MCS/RDX复合物的分解温度降低13℃,放热量增加,表观活化能从234.87 kJ·mol⁻¹降低到126.48 kJ·mol⁻¹。采用落锤撞击感度仪和静电火花装置测试所得材料感度。与纯RDX相比,MCS/RDX复合物的撞击感度和静电火花感度明显降低。这些结果表明,MCS对RDX的热分解具有较好的催化性能,并能降低RDX的感度。

关键词: 介孔碳纳米球;RDX;主客体含能复合物;热分解;感度

中图分类号: TJ55; O64

文献标志码: A

DOI: 10.11943/CJEM2022169

0 引言

含能化合物作为固体推进剂的重要组成部分,其燃烧性能直接影响导弹武器的作战效能和生存能力^[1]。环三亚甲基三硝胺(RDX)是目前推进剂中常用的含能组分,其具有能量释放大、安定性较好等优点^[2-3]。因RDX的热分解行为直接影响推进剂的燃烧效率^[4],所以有必要改善现有炸药的燃烧效率和性能,最常见的方法就是添加燃烧催化剂^[5],如金属单质^[6]、纳米金属氧化物^[7]、金属含能配合物^[8]、二茂铁及其衍生物^[9]。

近年来,碳纳米材料(CNMs)的研究,已广泛应用于储能、电子、催化剂以及生物材料,如膨胀石墨(EG)、碳纳米管(CNTs)、石墨烯和氧化石墨烯(GO)^[10]。由于CNMs具有丰富的孔隙结构和较大的

比表面积,已成为新型的燃烧催化剂来促进固体推进剂的燃烧^[11]。例如Liu等^[12]研究了石墨烯含量对含铝固体推进剂燃烧的影响,结果表明,石墨烯能有效地促进高氯酸铵(AP)的热分解,3%石墨烯可使AP的热分解温度提高68.3℃、1%石墨烯使AP的表观分解热增加2.6倍;Shen等^[13]用硝基取代GO的部分含氧官能团,将硝化氧化石墨烯(NGO)引入RDX中发现NGO对RDX的热分解有良好催化性能,并可降低其摩擦感度和撞击感度。

多孔碳材料指具有不同孔道结构的碳纳米材料,按其孔径 d 大小可分为:微孔($d < 2$ nm)、介孔(2 nm $< d < 50$ nm)和大孔($d > 50$ nm)^[14];在近几年中,研究者们致力于多孔碳孔径、表面化学和结构的协调设计与制备等方面,使其在能源或环境相关领域中表现出优异的性能^[15]。而介孔碳纳米球(MCS)则结合了碳材料和球形结构的优点,具有比表面积高、孔隙率可调和粒径分布可控等特性^[16-17],可作为主客体化学中的宿主基质。通过使用主客体化学技术,将客体分子通过浸渍或自组装的方法填充主体骨架,来调整不同于纯化化合物的性质^[18]。双模板法也称为两步硬模板法,基于模板的空间限域作用来实现对纳米材料的形貌、大小、结构等的控制,其操作简单、成本低廉,是制备介孔碳

收稿日期: 2022-06-24; 修回日期: 2022-08-01

网络出版日期: 2022-09-22

基金项目: 陕西省科技创新重点团队(2022TD-33);陕西省自然科学基金(2021JM-322);煤炭转化国家重点实验室基金(J20-21-904)
作者简介: 金戊静(1997-),女,硕士研究生,主要从事纳米含能复合材料研究。e-mail: 532717098@qq.com

通信联系人: 马海霞(1974-),女,教授,博导。主要从事含能材料研发研究。e-mail: mahx@nwu.edu.cn

引用本文: 金戊静, 耶金, 曾见有, 等. 介孔碳纳米球/RDX主客体含能复合材料的制备及热分解性能[J]. 含能材料, 2023, 31(1):18-25.

JIN Wu-jing, YE Jin, ZENG Jian-you, et al. Preparation and Thermal Decomposition Properties of Mesoporous Carbon Nanospheres/RDX Host-guest Energetic Composites[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2023, 31(1):18-25.

纳米球最常见的方法。

目前,有关含能化合物和介孔碳材料组装的相关报道较少,且介孔碳材料的较大比表面积和特殊的孔道结构,可产生更多的活性位点、有助于反应过程中的热传递,从而促进含能材料的热分解过程。为此,本研究用双模板法制备出MCS,利用溶剂诱导分散法,将客体分子RDX引入主体MCS中,采用扫描电镜(SEM)、红外(FTIR)和X粉末衍射(XRD)对制得的样品MCS、MCS/RDX复合物进行表征,通过热分析技术研究主客体含能复合材料的热分解性能,探究MCS作为碳基催化剂在含能材料中的应用前景。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

甲基丙烯酸甲酯(MMA,含DMBP稳定剂)、过二硫酸钾,均为AR级,购自阿拉丁公司;正硅酸乙酯(TEOS)、聚醚F127($M_w=13000$),上海麦克林生化科技公司;氢氟酸(HF)、甲醛溶液(37%)、氢氧化钠(粒状)、苯酚(AR),西安瑞丽洁有限公司;无水乙醇(AR),天津市富宇精细化工有限公司;RDX,白色粉末,平均粒径(50 ± 20) μm ,西安近代化学研究所提供。

TG16-WS型台式高速离心机,转速 $10000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,湖南湘仪离心机仪器有限公司;SHZ-D(III)循环水式多用真空泵旋蒸仪;Zeiss SIGMA型扫描电子显微镜,测试电压为5 kV,德国蔡司公司;比表面积分析仪,美国康塔仪器公司;IRAffinity-1S型傅里叶变换红外光谱仪,日本岛津公司;差示扫描量热仪(DSC-Q2000)和同步热分析仪(SDT-Q600),美国TA仪器公司;落锤撞击感度仪(CGY-3),中国生产。

1.2 实验

1.2.1 样品制备

(1) 二氧化硅反蛋白石模板的制备

采用胶晶模板法^[19]合成平均粒径约为425 nm排列良好的聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)蛋白石模板;按质量比1:1:2称取TEOS、 $0.6\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl、乙醇溶液混合,磁力搅拌1 h后,混合液中加入PMMA,静置1 h;取出模板,室温下干燥,得到白色块状固体;在空气氛围下以 $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧3 h,获得二氧化硅(SiO_2)反蛋白石结构的模板。

(2) 介孔碳纳米球(MCS)的制备

参考文献[20]的方法制得甲阶酚醛树脂(resol)前体,再采用溶剂蒸发诱导自组装法和双模板法制得

MCS,具体方法为: SiO_2 模板浸泡在含有F127和resol的乙醇前体溶液中(F127/甲阶醇/乙醇的质量比为1:1:15),混合搅拌12 h后,室温蒸发乙醇,随后将所得F127/resol/ SiO_2 复合材料在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 下进一步热聚合;在 N_2 气氛下,以 $1\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温速率 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧2 h, $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 碳化3 h;最后所得碳化产物在10% HF溶液中刻蚀12 h,得介孔碳纳米球MCS。

(3) MCS/RDX复合物的制备

通过溶剂蒸发诱导分散过程制备MCS/RDX复合物:将含有25 mg RDX的丙酮溶液滴加到5 mg MCS中,在搅拌下并抽真空,以完全蒸发溶剂并干燥;取出后研磨得到黑色粉末,记为MCS/RDX复合物。另将MCS的加入量变为1.5 mg、3 mg,RDX的量不变,按上述相同步骤制得5%、10% MCS/RDX复合物。

此外,取MCS样品和RDX粉末,按质量比为1:5加入研钵,物理研磨混合均匀,记为MCS-RDX混合物,作为对比研究。

将纯RDX分别进行物理研磨和丙酮重结晶处理,记为g-RDX、r-RDX,作为感度测试中的对照组。

1.2.2 性能测试

采用热分析仪与差示扫描量热仪测试RDX、MCS/RDX复合物、MCS-RDX混合物的热分解性能;测试条件为:氮气气氛,升温速率为 $5, 10, 15, 20\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

采用落锤撞击感度仪,落锤质量为2 kg,每次试样质量为(20 ± 2.5) mg,测试样品撞击感度的上下限;用公式 $E = mgh$ (m 为落锤质量kg, g 为重力加速度 $\text{N}\cdot\text{kg}^{-1}$)计算了撞击能量的上、下限(上限为100%炸药爆炸时的撞击能量,而下限为100%炸药未引爆时的最大撞击能量)。

采用自搭静电感度装置测试样品的静电火花感度,每次试样质量为20 mg;用公式 $E = \frac{1}{2} CV^2$ (C —电容, V —电压)计算发生100%爆炸所需的最小静电火花能量 E_{100} 。

2 结果与讨论

2.1 MCS的表征与分析

采用SEM对所得的PMMA蛋白石模板、 SiO_2 反蛋白石模板和MCS的形貌进行表征,结果如图1所示。由图1a可以看出,直径约为435 nm的PMMA蛋白石,呈现出高度有序的面心立方结构;PMMA蛋白石

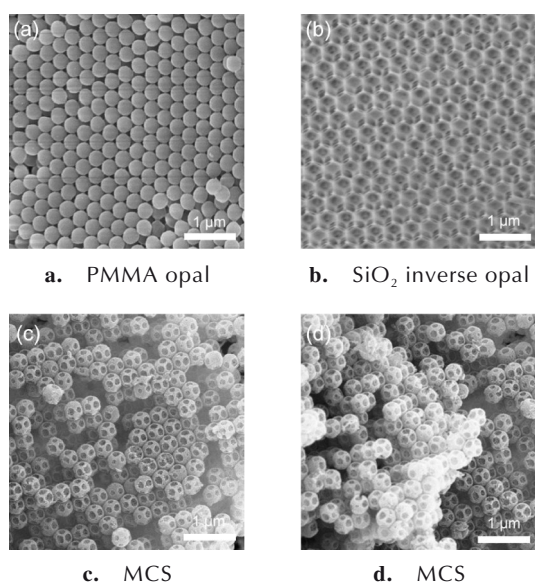


图1 PMMA蛋白石模板, SiO_2 反蛋白石模板和介孔碳纳米球MCS的SEM图

Fig.1 SEM images of PMMA opal, SiO_2 inverse opal and MCS

在简单的浸渍和干燥后, SiO_2 前驱体溶液可以填充到PMMA蛋白石之间的空隙中, 煅烧后形成了有序的大孔结构, 孔径约390 nm(图1b)。将 SiO_2 反蛋白石作为第二步模板来制备MCS, 如图1c、1d所示, 可以观察到均匀的碳纳米球, 平均直径为350 nm; 经过2步反向复制后, MCS的尺寸明显小于前2种样品, 可能是由于煅烧过程中模板和碳骨架的共同收缩; 此外, 在MCS表面可以观察到明显的孔结构(图1d), 这归因于三嵌段共聚物F127的去除。

通过 N_2 吸附-脱附进一步分析了MCS的结构特性, 比表面积和孔结构是影响材料催化性能的2个重要因素, 如图2a所示。由图2a可以看出, 等温线显示了典型的IV型曲线和H1型滞后环($P/P_0 > 0.4$), 表明MCS存在介孔结构且孔径分布均匀, 而介孔的存在归因于碳化过程中共聚物F127的去除。 N_2 吸附-脱附测试结果同时发现MCS具有高比表面积 $937 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 总孔体积为 $1.83 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, 通过BJH模型计算出吸附分支的平均孔径为10.19 nm。

图2b的热重曲线表明, 共聚物F127在327 °C开始分解, 约401 °C之前可被完全除去; MCS在较高温度下会缓慢分解, 800 °C下获得约28%的残碳率, 残碳率较低的原因可能是碳前驱体溶液中的酚醛比(P/F)较低。

样品的FTIR谱图如图2c所示, 约 3212 cm^{-1} 处对应于—OH的伸缩振动, 1557 cm^{-1} 左右的峰为不饱和

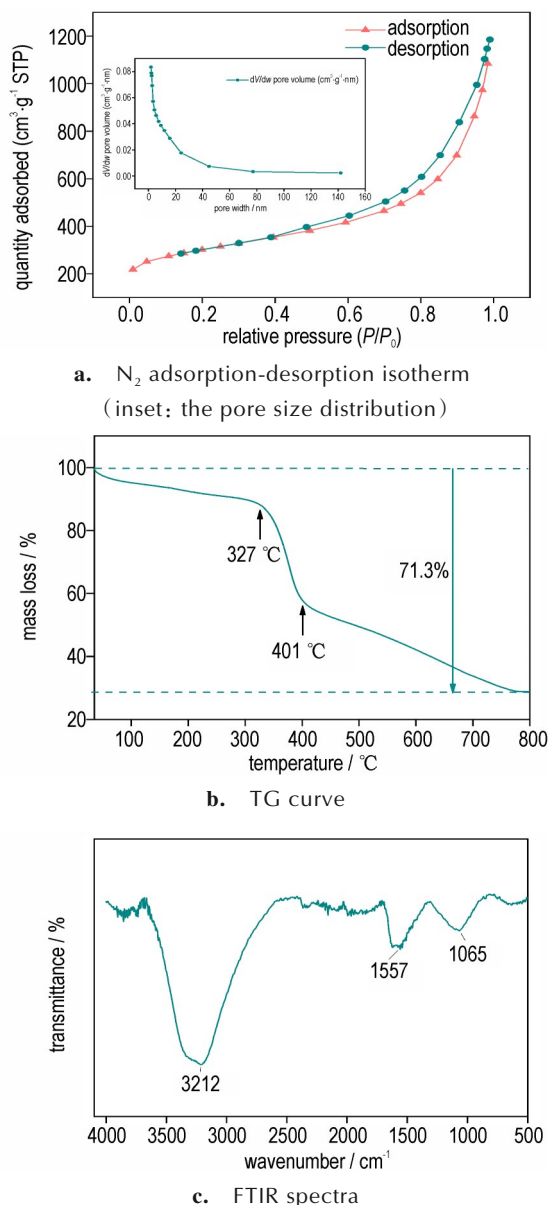


图2 MCS的 N_2 吸-脱附曲线、热重曲线、红外光谱图

Fig.2 N_2 adsorption-desorption isotherm, TG curve and FT-IR spectra of MCS

烃-芳环的骨架变形振动(又称 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动), 通常伴随着多峰出现, 1065 cm^{-1} 处为 $\text{C}-\text{O}$ 键的伸缩振动^[21]。MCS的表面含氧官能团可能会与RDX分子相互作用, 有利于二者的复合^[22]。

2.2 MCS/RDX复合物的表征分析

MCS/RDX是通过浸渍、蒸发丙酮溶液再结晶形成的复合材料, 研究采用SEM观察了MCS/RDX复合物、MCS-RDX混合物的微观形貌, 并进行了表面元素分析, 结果如图3所示。由图3a可以看出, RDX在主体MCS中重结晶后, 没有明显的块状颗粒聚集, 均匀分散在MCS表面, 导致MCS的孔结构消失, 这表明

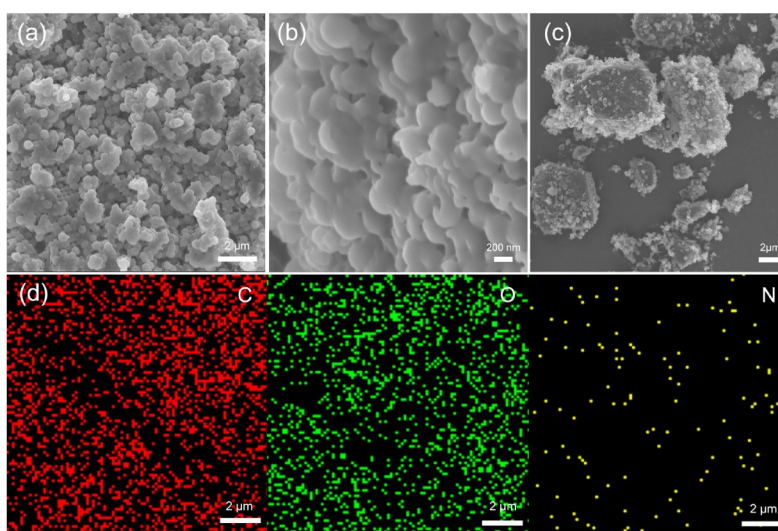


图3 MCS/RDX复合物(a,b),MCS-RDX混合物的SEM图像(c),MCS/RDX复合物的元素分布图(d)

Fig.3 SEM images of MCS/RDX composite(a,b), MCS-RDX mixture (c) and elemental mapping images of MCS/RDX composite(d)

RDX 优先在 MCS 的表面结晶,可能是因为 MCS 的表面含氧基团有利于通过形成氢键来吸附多硝基化合物。元素分布图中 N 元素的存在也进一步证明了 RDX 均匀分散在碳骨架的表面。物理混合的两种样品如图 3c 所示,块状 RDX 晶体上黏附着 MCS 纳米颗粒,分散不均匀且 RDX 粒径较大。相比物理混合的两种样品,含能复合物 MCS/RDX 复合物之间接触更加紧密,高分散性可加强二者相互作用,有利于热催化反应的进行。

为进一步证实复合材料的形成,采用 XRD 和 FTIR、 N_2 吸-脱附对 RDX 和 MCS/RDX 复合物进行分析,结果如图 4 所示。由图 4a 看出,与原料相比,复合材料中 RDX 衍射峰位置几乎没有变化,只有衍射峰变宽、强度减弱,这是由于其分散性较高、粒径较小。MCS 在 26° 和 43° 处有 2 个宽峰,分别对应石墨结构的 (002) 及 (100) 晶面,是一种无序碳质结构的特征^[23]。图 4b 显示了 RDX 和复合材料的红外光谱,再结晶后 RDX 的特征吸收峰没有发生明显的偏移。具体而言, 3069 cm^{-1} 处对应于一 CH 的伸缩振动峰, 1572 cm^{-1} 和 1523 cm^{-1} 对应于一 NO_2 的特征吸收峰, 1261 cm^{-1} 是硝铵的强特征峰^[24-25]。此外, MCS 中 3212 cm^{-1} 处属于 -OH 的特征吸收峰在 MCS/RDX 复合物中消失,表明 RDX 的一 NO_2 与 MCS 的一 OH 之间存在主客体氢键相互作用^[26]。采用 N_2 吸脱附等温线研究了 RDX 在 MCS 中的复合情况,如图 4c。与 MCS 一样, MCS/RDX 复合物的等温线为 IV 型曲线,但复合材料的 N_2 吸附量和平均孔径明显减小,同时比表面积和孔隙体积也分别下降到 $59.7\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $0.30\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$,结果表明,RDX

成功填充在 MCS 的表面及孔内。

2.3 MCS/RDX 的热分解行为

为研究复合材料的热分解行为,对 RDX、MCS-RDX 混合物、MCS/RDX 复合物进行了 DSC-TG 测试,结果如图 5 所示。图 5a 为 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ MCS/RDX 复合物、MCS-RDX 混合物和 RDX 的 DSC 曲线,表 1 列出不同升温速率下几种样品的热分解特性参数。纯 RDX 在 $204\text{ }^\circ\text{C}$ 附近有一个尖锐的吸热峰, $245.30\text{ }^\circ\text{C}$ 处的放热峰由一个主峰和一个肩峰组成,放热量为 $1095\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$,与文献一致^[27-28]。加入 MCS 后, RDX 的吸热峰没有明显变化,而放热峰主要只有一个且峰温提前、放热量增多。与纯 RDX 相比, MCS-RDX 混合物的分解峰温降低到 $235.40\text{ }^\circ\text{C}$, ΔH 增加到 $1321\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$,这可能是因为碳材料本身具有丰富的孔结构、高比表面积和很好的导热性能^[29],在 RDX 的热分解过程中,使 RDX 分解产生的小分子气体快速扩散从而促进热分解。与 MCS-RDX 混合物相比, MCS/RDX 复合物具有更低的分解温度 $232.01\text{ }^\circ\text{C}$,放热量 ΔH 为 $1118\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ 。这是因为溶剂诱导分散法制得的样品中,含能晶体的粒径减小进而增加了更大的接触面积,所以较高的接触面积以及 MCS 与含能晶体之间的主客体氢键相互作用,大大促进了含能化合物的热分解^[30]。

由 TG-DTG 曲线(图 5b)可以看出, RDX、MCS-RDX 混合物和 MCS/RDX 复合物的热分解均由 1 个失重过程组成,最大失重速率处对应的温度分别为 $240.96\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $231.67\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $223.09\text{ }^\circ\text{C}$ 。纯 RDX 约从 $196.52\text{ }^\circ\text{C}$ 处开始分解,与之相比 MCS/RDX 复合物开始分解的温度较低,为 $170.61\text{ }^\circ\text{C}$,热重残余有

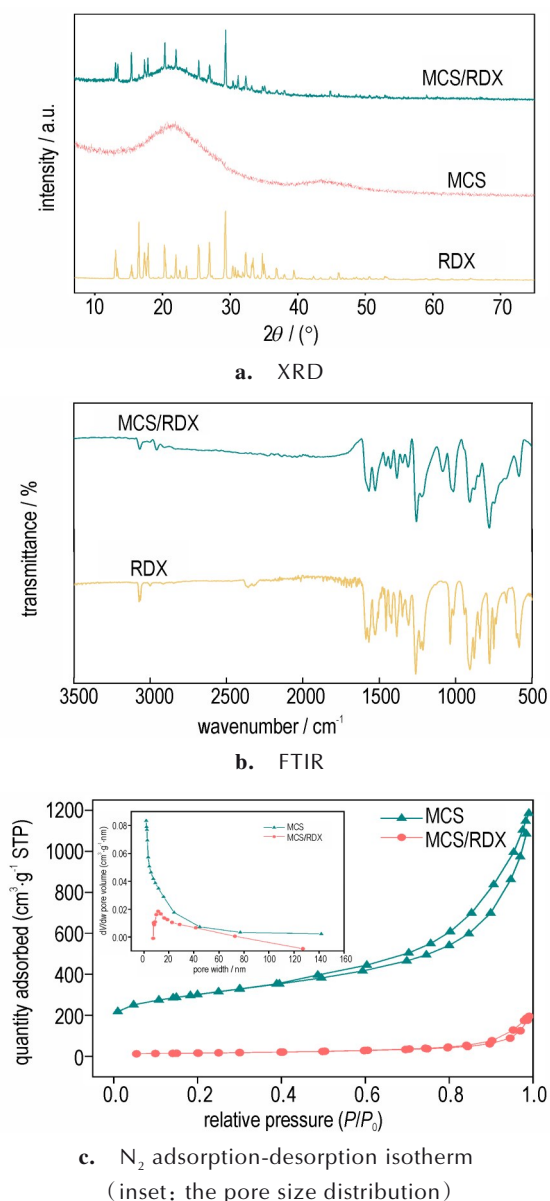


图4 MCS/RDX复合物和原材料的XRD、红外光谱图、 N_2 吸-脱附曲线

Fig.4 XRD, FTIR spectra and N_2 adsorption-desorption isotherms of MCS/RDX composite and raw materials

41.60%, 说明MCS可降低RDX的起始热分解温度。

在5、10、15和20 $^{\circ}C \cdot \text{min}^{-1}$ 的升温速率下, 对不同配比的复合物进行热分解动力学研究, 结果如图6所示。图6a为纯RDX在4个升温速率下的DSC曲线, 升温速率对RDX的熔化峰没有影响, 峰温均在204 $^{\circ}C$ 附近; 随升温速率的增加, 纯RDX的最高分解峰温均推后, 主峰形变尖。从图6b、6c可以看出, 加入5%和10% MCS时, RDX后面的放热峰峰形更明显、更高, 说明在MCS的作用下, 对RDX第二阶段的放热过程的催化作用更明显; 和纯RDX相比, 5% MCS/RDX的

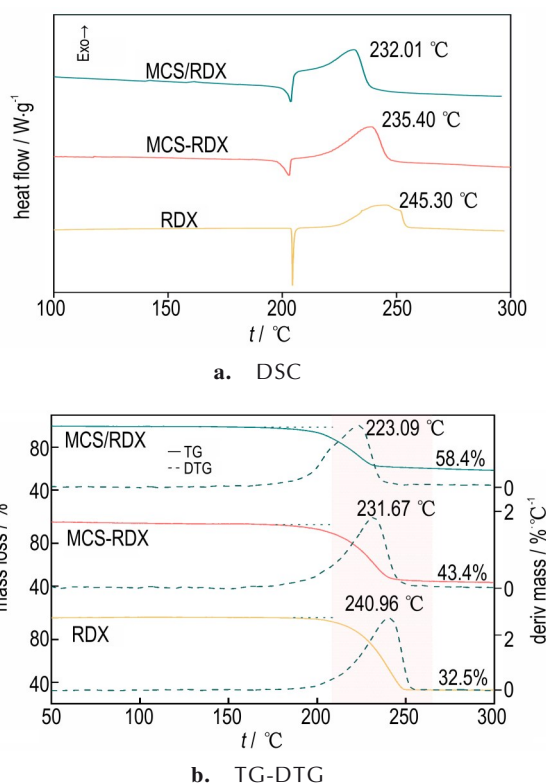


图5 $10^{\circ}C \cdot \text{min}^{-1}$ 下不同样品的DSC、TG-DTG图

Fig.5 DSC and TG-DTG curves of different samples at a heating rate of $10^{\circ}C \cdot \text{min}^{-1}$

最高分解峰温是推后的, 10% MCS/RDX的分解峰温没有明显变化, 但放热量较RDX有很大提高(如表1)。当MCS的加入量为17%时-即MCS/RDX, 复合材料放热峰合并为一个且峰温提前, 升温速率从5 $^{\circ}C \cdot \text{min}^{-1}$ 增加到20 $^{\circ}C \cdot \text{min}^{-1}$, 放热峰峰温从219.72 $^{\circ}C$ 升高到241.95 $^{\circ}C$ (图6d)。结果表明, MCS的加入对RDX具有一定的催化作用, 并且添加量越大, 催化热分解作用越明显。

采用Kissinger法^[1]根据式(1)估算热分解反应的动力学参数, 结果如表1所示。

$$\ln \frac{\beta}{T_p^2} = \ln \frac{AR}{E} - \frac{E}{RT_p} \quad (1)$$

由表1可知, 不同样品所有线性相关系数 r 均接近于1, 表明结果可靠。纯RDX的表观活化能 E_a 为234.87 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; 在MCS的存在下, MCS/RDX复合物和MCS-RDX混合物的 E_a 分别为126.48 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和153.22 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 对比纯RDX, 表观活化能明显降低。

2.4 感度测试分析

对RDX、g-RDX、r-RDX和MCS/RDX复合样品进行撞击感度和静电火花感度测试, 结果如表2所示。

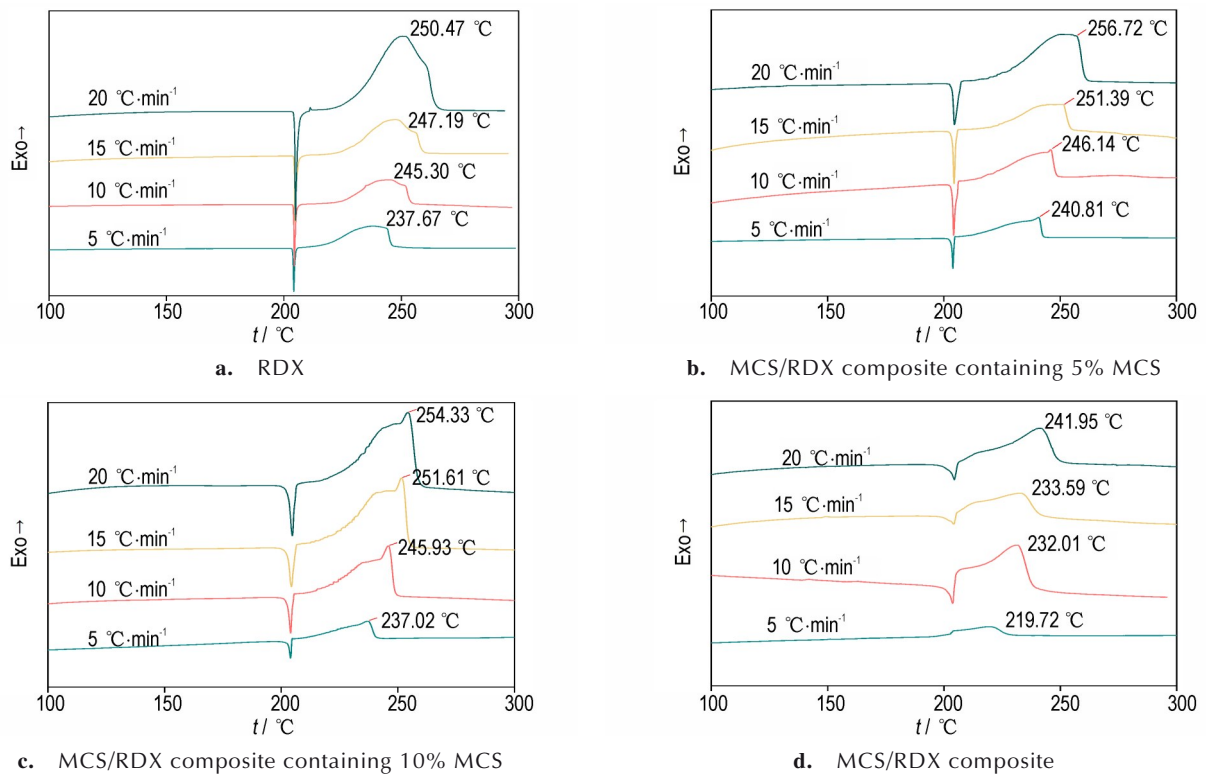


图6 不同升温速率下不同配比MCS/RDX复合物、RDX的DSC曲线

Fig.6 DSC curves of MCS/RDX and RDX at different heating rates

表1 RDX、MCS-RDX混合物和MCS/RDX复合物不同升温速率下动力学参数

Table 1 Kinetic parameters of RDX, MCS-RDX mixture and MCS/RDX composite at different heating rates

Samples	$T_p / ^\circ\text{C}$				Kissinger method			
	$5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	$10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	$15^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	$20^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	$E_a / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\lg(A\cdot\text{s}^{-1})$	r	$\Delta H / \text{J}\cdot\text{g}^{-1}$
MCS/RDX composite	219.72	232.01	233.59	241.95	126.48	11.13	0.9730	1118
MCS-RDX mixture	224.85	235.40	240.55	242.30	153.22	13.85	0.9890	1321
RDX	237.67	245.30	247.19	250.47	234.87	21.96	0.9895	1095
MCS/RDX with 5% MCS	240.81	246.14	251.39	256.72	186.76	16.87	0.9803	1401
MCS/RDX with 10% MCS	237.02	245.93	251.61	254.33	166.80	14.88	0.9983	1876

Note: E_a is apparent activation energy obtained by Kissinger method; A is pre-index factor; r is linear correlation coefficient; ΔH is amount of heat released at heating rate of $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

表2 RDX、MCS/RDX复合物的撞击感和静电感度

Table 2 The impact sensitivity and electrostatic spark sensitivity of RDX and MCS/RDX composite

samples	E / J	E_{100} / J
RDX	15.68–17.64	0.125
g-RDX	13.72–15.68	0.125
r-RDX	15.68–17.64	0.245
MCS/RDX composite	19.60–21.56	0.5

Note: E is upper and lower limit energy of impact energy; E_{100} is minimum electrostatic spark energy of 100% exposing.

与纯RDX、g-RDX和r-RDX相比，MCS/RDX复合材料100%爆炸时的撞击能量为21.56 J，而未引爆时

的最大撞击能量为19.60 J，均高于几种RDX撞击能量的上下限，纯RDX和g-RDX的静电感度均为0.125 J，r-RDX为0.245 J，MCS/RDX复合物的静电感度提高到0.5 J，说明MCS的存在降低了RDX的感度。这归因于碳骨架的有效热传导，复合材料在受到撞击等外压时，可将产生的热量迅速传递到周围环境中，避免局部范围内形成爆炸所需的“热点”。

3 结论

(1) 制备出介孔碳纳米球，利用主客体材料组装技术，将含能化合物RDX分散到MCS表面，获得

MCS/RDX 复合物含能材料。

(2) 由于介孔碳材料的高比表面积、良好的导热性以及与 RDX 之间的相互作用, 促进了 RDX 晶体热分解过程。与纯 RDX 相比, MCS/RDX 复合物的分解峰温从 245 °C 降低到 232 °C, 放热量从 1095 J·g⁻¹ 增加到 1118 J·g⁻¹, 表观活化能从 234.87 kJ·mol⁻¹ 降低到 126.48 kJ·mol⁻¹。

(3) MCS 的加入可明显降低 RDX 的感度, 发生 100% 爆炸时的撞击能量从 17.64 J 提高到 21.56 J, 静电火花感度从 0.125 J 提高到 0.5 J。

参考文献:

- [1] JAYARAMAN K, ANAND K V, CHAKRAVARTHY S R, et al. Effect of nano-aluminium in plateau-burning and catalyzed composite solid propellant combustion [J]. *Combustion and Flame*, 2009, 156(8): 1662–1673.
- [2] PATIDAR L, THYNELL S T. Quantum mechanics investigation of initial reaction pathways and early ring-opening reactions in thermal decomposition of liquid-phase RDX [J]. *Combustion and Flame*, 2017, 178: 7–20.
- [3] LIU Huan, AO Wen, HU Qi-wei, et al. Effect of RDX content on the agglomeration, combustion and condensed combustion products of an aluminized HTPB propellant [J]. *Acta Astronautica*, 2020, 170: 198–205.
- [4] SIKDER A K, MADDALA G, AGRAWAL J P, et al. Important aspects of behaviour of organic energetic compounds: A review [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2001, 84(1): 1–26.
- [5] YAN Qi-long, ZHAO Feng-qi, KUO K K, et al. Catalytic effects of nano additives on decomposition and combustion of RDX-, HMX-, and AP-based energetic compositions [J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2016, 57: 75–136.
- [6] QU Wen-gang, NIU Shi-yao, SUN Da, et al. Pb single atoms enable unprecedented catalytic behavior for the combustion of energetic materials [J]. *Advanced Science*, 2021, 8(5): 2002889.
- [7] ELBASUNEY S, YEHIA M, HAMED A, et al. Ferric oxide colloid: novel nanocatalyst for heterocyclic nitramines [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2021, 32(4): 4185–4195.
- [8] ZHANG Xue-Xue, HE Wei, CHEN Shu-Wen, et al. Tuning the crystal morphology and catalytic behavior of graphene-templated energetic bis-tetrazole copper coordination polymers [J]. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 2019, 2(2): 289–300.
- [9] RIOS P L, ARAYA-DURAN I, BONARDD S, et al. Ferrocene-modified dendrimers as support of copper nanoparticles: Evaluation of the catalytic activity for the decomposition of ammonium perchlorate [J]. *Materials Today Chemistry*, 2022, 23.
- [10] YAN Qi-long, GOZIN M, ZHAO Feng-qi, et al. Highly energetic compositions based on functionalized carbon nanomaterials [J]. *Nanoscale*, 2016, 8(9): 4799–4851.
- [11] 申依欣, 任震, 周立生, 等. 固体推进剂用纳米燃烧催化剂的研究进展 [J]. *化工新型材料*, 2020, 48(8): 50–55.
- [12] LIU Lu, AO Wen, WEN Zhan, et al. Combustion promotion and agglomeration reduction of the composite propellant using graphene [J]. *Aerospace Science and Technology*, 2021, 118: 106988.
- [13] YUAN Shen, LI Zhao-qian, LUO Qing-ping, et al. Preparation and thermal decomposition properties of nitrated graphene oxide (NGO)/RDX nano-energetic composites [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2019, 139(3): 1671–1679.
- [14] 李鹏刚, 王靖轩, 郭飞飞, 等. 介孔碳的研究进展及应用 [J]. *化工进展*, 2018, 37(1): 149–158.
- [15] LI Peng-gang, WANG Jing-xuan, GUO Fei-Fei, et al. Recent progress in the synthesis and applications of mesoporous carbon materials [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2018, 37(1): 149–158.
- [16] TIAN W, ZHANG H, DUAN X, et al. Porous carbons: Structure-oriented design and versatile applications [J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(17).
- [17] WANG Ya-bin, HE Juan, SHI You-min, et al. Structure-dependent adsorptive or photocatalytic performances of solid and hollow dendritic mesoporous silica & titania nanospheres [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2020, 305: 110326.
- [18] GUO Ding-yi, FU Yu-bin, BU Fang-xing, et al. Monodisperse ultrahigh nitrogen-containing mesoporous carbon nanospheres from melamine-formaldehyde resin [J]. *Small Methods*, 2021, 5(5).
- [19] CAI Hua-qiang, TIAN Li, HUANG Bing, et al. 1, 1-Diamino-2, 2-dinitroethene (FOX-7) nanocrystals embedded in mesoporous carbon FDU-15 [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2013, 170: 20–25.
- [20] 李翠翠. 3DOM 金属氧化物的制备及对含能材料热分解性能的影响 [D]. 西安: 西北大学, 2021.
- [21] LI Cui-Cui. Preparation of 3DOM metal oxides and its effect on thermal decomposition properties of energetic materials [D]. Xi'an: Northwest University, 2021.
- [22] MENG Yan, GU Dong, ZHANG Fu-qiang, et al. Ordered mesoporous polymers and homologous carbon frameworks: Amphiphilic surfactant templating and direct transformation [J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2005, 44(43): 7053–7059.
- [23] NG S W L, YILMAZ G, ONG W L, et al. One-step activation towards spontaneous etching of hollow and hierarchical porous carbon nanospheres for enhanced pollutant adsorption and energy storage [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 220: 533–541.
- [24] CHEN Jin, HE Si-min, HUANG Bing, et al. Enhanced thermal decomposition properties of CL-20 through space-confining in three-dimensional hierarchically ordered porous carbon [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9(12): 10684–10691.
- [25] FENG Shi-hao, LIU Zhen-hui, YU Qiang, et al. Monodisperse carbon sphere-constructed pomegranate-like structures for high-volumetric-capacitance supercapacitors [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(4): 4011–4016.
- [26] 曹宸, 解立峰, 李斌. AP/RDX 共晶包覆微米铝粉的制备及表征 [J]. *推进技术*, 2020, 41(12): 2868–2873.
- [27] CAO Chen, XIE Li-feng, LI Bin. Preparation and characterization of nano-scale combustion catalyst for solid propellant [J]. *New Chemical Materials*, 2020, 48(8): 50–55.

- tion of AP/RDX co-crystal coated micron aluminum powder [J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2020, 41(12): 2868-2873.
- [25] 梁宁, 陈丽红, 冀威, 等. 静电喷雾法制备RDX/NC/Al复合炸药[J]. *火炸药学报*, 2020, 43(6): 620-625.
- LIANG Ning, CHEN Li-hong, JI Wei, et al. Preparation of RDX/NC/Al Composite Explosives by Electrostatic Spray Method [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2020, 43(6): 620-625.
- [26] CAI Hua-qiang, TIAN Li, HUANG Hui, et al. The formation of energetic composites by embedding multi-nitro organic molecules in an ordered mesoporous carbon [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2012, 163: 110-114.
- [27] 曾见有, 赵宁宁, 张婷, 等. 石墨双炔/RDX复合物的热分解性能[J]. *火炸药学报*, 2021, 44(4): 474-483.
- ZENG Jian-you, ZHAO Ning-Ning, ZHANG Ting, et al. Thermal decomposition performance of graphdiyne/RDX composites [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2021, 44(4): 474-483.
- [28] 安静, 罗一鸣, 巨荣辉, 等. 水溶性酚醛树脂及包覆方法对RDX热分解的影响[J]. *火炸药学报*, 2022.
- AN Jing, LUO Yi-ming, JU Rong-hui, et al. Effect of Water Soluble Phenolic Resin and Encapsulation Method on Thermal Decomposition of RDX [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2022.
- [29] CHEN Xiao, CHENG Piao, TANG Zhao-di, et al. Carbon-based composite phase change materials for thermal energy storage, transfer, and conversion [J]. *Advanced Science*, 2021, 8(9): 2001274.
- [30] CHEN Jin, HE Si-min, LIU You-song, et al. Highly active catalysts based on 3D hierarchically ordered porous carbon with entrapped Fe₂O₃ nanoparticles for the thermal decomposition of ammonium perchlorate [J]. *Applied Surface Science*, 2021, 538.
- [31] 张婷, 郭雨, 李瑶瑶, 等. 氮掺杂氧化石墨烯对HMX热分解性能的影响[J]. *火炸药学报*, 2019, 42(4): 346-351.
- ZHANG Ting, GUO Yu, LI Yao-Yao, et al. Effect of Nitrogen-doped Graphene Oxide on Thermal Decomposition of HMX [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2019, 42(4): 346-351.

Preparation and Thermal Decomposition Properties of Mesoporous Carbon Nanospheres/RDX Host-guest Energetic Composites

JIN Wu-jing, YE Jin, ZENG Jian-you, AN Jing, MA Hai-xia

(School of Chemical Engineering, Northwest University & Xi'an Key Laboratory of Special Energetic Materials, Xi'an 710069, China)

Abstract: To investigate the effect of mesoporous carbon nanospheres (MCS) on the thermal decomposition properties of cyclotrimethylenetrinitramine (RDX), MCS was prepared by double template method with the particle size of about 350 nm. RDX crystals were introduced into the pore and surface of MCS by host-guest chemistry technology. The morphology and structure of MCS and MCS/RDX composite were characterized by scanning electron microscopy (SEM) and X-ray powder diffraction (XRD). The interface interaction between MCS and RDX was studied by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and differential scanning calorimetry-thermogravimetry (DSC-TG). Compared with pure RDX, the decomposition temperature of MCS/RDX composite decreased by 13 °C and the heat release increased. The apparent activation energy decreased from 234.87 kJ·mol⁻¹ to 126.48 kJ·mol⁻¹. The sensitivity tests were carried out by the drop hammer impact sensitivity instrument and the electrostatic spark device. Compared with the pure RDX, the impact sensitivity and electrostatic spark sensitivity of the obtained MCS/RDX composite are apparently reduced. Therefore, the obtained MCS has good catalytic performance for the thermal decomposition of RDX and can reduce the sensitivity of RDX.

Key words: mesoporous carbon nanospheres; RDX; host-guest energetic complex; thermal decomposition; sensitivity

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2022169

Grand support: Key Science and Technology innovation Team of Shanxi Province (No.2022TD-33), the Foundation of State Key Laboratory of Coal Conversion (No.J20-21-904), Natural Science Basic Research Program of Shanxi (No.2021JM-322)

(责编:姜梅)