

文章编号: 1006-9941(2024)10-1031-09

三维网络结构 CL-20/Al@Co/NBC 复合物的制备与性能

曹云杉, 李豪, 易雪玲, 秦康怡, 李洁, 段晓惠

(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)

摘要: 为了改善 Al 粉在混合炸药中的释能特性, 综合微结构设计和 Al 颗粒表面改性优势, 构筑了三维网状六硝基六氮杂异伍兹 (CL-20)/Al@Co/硝化细菌纤维素 (NBC) 复合物。首先采用置换法在 Al 粉表面包覆 Co, 形成核壳结构 Al@Co 粒子; 再利用模板法将 Al@Co 和 CL-20 沉积在 NBC 的三维网状结构中, 得到三维网状 CL-20/Al@Co/NBC 复合物。采用透射电子显微镜 (TEM)、扫描电子显微镜 (SEM)、X 射线衍射 (XRD)、X 射线光电子能谱 (XPS) 和傅里叶变换红外光谱 (FT-IR) 进行形貌结构表征, 并通过热分析、感度和燃烧测试进行性能分析。结果表明, Al@Co 粒子为 Co 在 Al 表面形成一层厚度约 32 nm 包覆层。CL-20/Al@Co/NBC 复合物呈三维网状结构, 与相应的 NBC+CL-20+Al 混合物及 CL-20/Al/NBC 复合物相比, Al 的高温热分解峰温分别提前 123.7 °C 和 99.5 °C, 放热量分别增加 5.93 kJ·g⁻¹ 和 4.50 kJ·g⁻¹。且 CL-20/Al@Co/NBC 的点火延迟时间更短、燃烧速率更快; 撞击感度 (30 J) 和摩擦感度 (192 N) 均有所降低。

关键词: 含铝炸药; Al@Co; 三维网络结构; CL-20/Al@Co/NBC 复合物

中图分类号: TJ55; O64

文献标志码: A

DOI: 10.11943/CJEM2024172

0 引言

含铝炸药是一种应用广泛的混合炸药, 通过在配方中加入单体积密度和能量密度均较高的 Al 粉, 可显著提升炸药体系的能量水平, 优化炸药爆炸的能量输出结构^[1-5]。但目前含铝炸药普遍存在 Al 粉在反应过程中反应速率慢、反应不完全等问题, 降低了炸药的爆速和对金属的加速能力^[6-7]。

为了改善含铝炸药中 Al 粉的释能特性, 目前的主要技术途径有含铝炸药的微结构设计和 Al 粉的表面改性。微结构设计是通过调节含铝炸药中各组分的结合状态、粒度、均一性等, 来提升含铝炸药的反应完全性, 调控能量输出结构。冯晓军等^[5]利用溶剂非溶剂法制备了六硝基六氮杂异伍兹烷 (CL-20) 和 Al 粉的

复合颗粒, 形成了 Al 粉在 CL-20 晶体内部及表面均匀嵌入的微结构, 缩短了 Al 粉与爆轰产物之间的扩散距离, 显著改善 Al 粉的反应动力学性能。晏嘉伟等^[8]利用预处理与表面沉积的方法制备出以铝粉为“壳”的铝基核壳材料高氯酸铵 (AP)@Al, 其静电火花感度提高了 74.96 mJ, AP 的低温分解和高温分解活化能分别提升了 10.9 kJ·mol⁻¹ 和 9.0 kJ·mol⁻¹。WANG 等^[9]利用电喷雾法制备了以微纳复合结构存在的 Al/CuO/AP 复合物, 改善了 Al 粉在复合物中的分散性及其燃烧性能。

Al 粉表面改性是为了提高其在含铝炸药中的应用性能, 如改善与其它组分的相容性、增强分散性或提高能量释放效率等。现有研究主要通过包覆技术实现 Al 粉表面改性, 已报道的包覆材料有惰性聚合物^[10-12]、含氟聚合物^[13-17]、金属氧化物^[11, 18-20]、过渡金属^[21-27]等。WANG 等^[15]用全氟十二酸 (C₁₁F₂₃COOH) 对纳米 Al 粉进行包覆改性, 得到 C₁₁F₂₃COOH@Al 颗粒, 外层 C₁₁F₂₃COOH 与 Al 表面的 Al₂O₃ 发生蚀刻反应, 在 C₁₁F₂₃COOH 与 Al 之间形成多孔的 AlF₃ 层。将 C₁₁F₂₃COOH@Al 颗粒与聚四氟乙烯 (PTFE) 复合, 增加了内核 Al 与 PTFE 的接触面, 并为内部 Al 的扩散提供通道, 从而显著提高 Al 粉的释能效率和燃烧反应动力

收稿日期: 2024-07-02; 修回日期: 2024-09-13

网络出版日期: 2024-09-14

基金项目: 国家自然科学基金 (22075230)

作者简介: 曹云杉 (2000-), 女, 硕士在读, 主要从事含能材料领域研究。e-mail: 1827741267@qq.com

通信联系人: 段晓惠 (1970-), 女, 教授, 主要从事共晶含能材料、含能材料结晶品质控制、纳米复合含能材料等方面的理论和实验研究。e-mail: duanxiaohui@swust.edu.cn

引用本文: 曹云杉, 李豪, 易雪玲, 等. 三维网络结构 CL-20/Al@Co/NBC 复合物的制备与性能[J]. 含能材料, 2024, 32(10):1031-1039.

CAO Yun-shan, LI Hao, YI Xue-ling, et al. Preparation and Properties of the 3D Network-shaped CL-20/Al@Co/NBC Composite[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Caijiao)*, 2024, 32(10):1031-1039.

学。CHEN等^[21-22]利用镓锡液态金属将铝粉表面的氧化铝壳脆化破坏,诱导更多的活性铝参与反应,使得改性后铝粉的氧化增重提高至原来的8倍。CHENG等^[26]利用置换反应一步法在Al粉表面包覆了Co,形成核-壳含能粒子Al@Co,其第二阶段氧化放热峰较原料Al粉提前112℃,放热量提升至原料Al粉的1.5倍。将Al@Co用作催化剂来催化AP的热分解,可使其高温分解峰提前150℃。Al@Co含能粒子具有如下优势:(1)Co作为过渡金属可以在反应过程中释放热量,不会降低含铝炸药整体能量;(2)Co作为Al粉的包覆层可以阻止熔融Al粉的团聚;(3)反应过程中的铝热反应可以释放额外的能量,但目前用Al@Co取代Al用于含铝炸药的研究尚未见报道。

基于此,本研究综合Al粉微结构设计(三维网状结构的构筑)和表面改性(Co包覆改性Al),拟以具有三维纳米网状结构的硝化细菌纤维素(NBC)为模板,通过溶剂非溶剂法将Al@Co和CL-20共同沉积到NBC的网络中,构筑具有三维网状的CL-20/Al@Co/NBC含铝炸药,并通过溶剂-非溶剂结晶过程参数调控,来控制重结晶CL-20的晶型和粒径。对所制备样品的形貌、结构、热分解性能、燃烧性能以及机械感度进行表征测试。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

原料CL-20,平均粒径38 μm,白色结晶粉末,中国工程物理研究院化工材料研究所;NBC,含氮量12.98%,自制;Al粉,粒度1~3 μm,纯度99%,上海超威纳米科技股份有限公司;乙酸乙酯和正己烷,分析纯,成都市科隆化学品有限公司;去离子水,自制。

昆山市超声仪器有限公司KQ5200DE数控超声波清洗器;保定兰格恒流泵有限公司LSP02-18型注射泵;德国Carl Zeiss公司Ultra-55型场发射扫描电镜(FE-SEM);德国Carl Zeiss公司Libra 2000 FE透射电子显微镜(TEM);荷兰Panalytical公司X'Pert PRO型X射线衍射(XRD)仪;德国布鲁克公司TENSOR 2型傅里叶红外光谱(FT-IR)仪;美国Thermo Fisher Scientific公司K-Alpha X射线光电子能谱(XPS);BKT-4500振动样品磁强计;德国耐驰公司STA449F5型同步热分析仪;成都光纳科技有限公司FASTCAM Mini UC100高速摄像机;BFH-PEX型轻型落锤撞击敏感度测试仪;FSKM10 L轻摩擦感度测试仪。

1.2 样品制备

Al@Co粒子的制备:Al@Co粒子的制备主要参考文献^[26],由于该文献没有报道制备温度,且所用原料Al粉,其粒径(1~3 μm)和文献(800 nm)有差异。因此,在制备过程中对温度进行了调控,确定了最佳制备温度为35~40℃,以制备Al@Co颗粒,具体过程如下:将0.2 g Al粉添加到浓度为4 mg·mL⁻¹的25 mL明胶溶液中,超声处理以形成均匀的铝悬浮液,将0.06 g CoF₂溶解在25 mL去离子水中,形成均匀CoF₂溶液。将CoF₂溶液倒入铝悬浮液中,500 rpm搅拌10 min,将产物磁力分离并用去离子水及无水乙醇冲洗,40℃烘箱烘干后得到Al@Co样品,Co的理论质量百分含量为18.24%。

CL-20/Al@Co/NBC复合物的制备:各个组分的含量参考含铝炸药的配方,其质量百分比分别为:CL-20 80%、Al 10%及NBC 10%。将0.10 g NBC、0.80 g CL-20溶解在乙酸乙酯溶剂中(2 mL)形成均一溶液,然后加入0.10 g Al@Co,500 rpm搅拌30 min,再超声30 min使其充分分散,形成均匀的悬浮液,将10 mL正己烷溶剂以1 mL·min⁻¹的速率滴入悬浊液中,控制搅拌速率为500 rpm,滴加完毕后,继续搅拌3 h,60℃烘箱烘干12 h得到样品,命名为CL-20/Al@Co/NBC复合物。

为了对比,采用相同的方法制备了CL-20/Al/NBC复合物。同时将0.10 g NBC、0.80 g CL-20、0.10 g Al加入10 mL正己烷溶剂中,搅拌30 min后烘干12 h,得到机械混合物,命名为NBC+CL-20+Al混合物。

1.3 实验部分

1.3.1 结构表征

采用FE-SEM进行形貌表征,工作电压设置为10 kV;采用X-射线能量色散谱(EDS)测试样品的元素组成;采用TEM测试Al@Co颗粒的核-壳结构;采用XPS对Al@Co颗粒中Co元素的价态进行分析;采用XRD进行物相分析,CuKα(λ=1.540598 Å),测试电压40 kV,电流40 mA,扫描范围3°~80°;采用FT-IR进行红外光谱表征,红外数据采集范围为400~4000 cm⁻¹。

1.4 性能测试

采用振动样品磁强计对Al@Co粒子的磁性进行测试分析,样品量为(100±1) mg,相对精度优于±1%,实验在室温条件下进行,环境温度为22℃。

采用热分析对Al粉、Al@Co粒子、CL-20/Al@Co/NBC复合物、CL-20/Al/NBC复合物及NBC+CL-20+Al混合物的热性能进行分析,以氧化铝空坩埚为参比物,温度

范围在 35~1200 °C, 升温速率为 10 K·min⁻¹, 氧气氛围, 试样量 0.8~1.2 mg。

采用电阻丝加热结合高速摄像机对 NBC+CL-20+Al 混合物、CL-20/Al/NBC 复合物及 CL-20/Al@Co/NBC 复合物进行开放式燃烧性能测试, 试样量 100 mg, 采样率为 1000 帧·s⁻¹, 像素大小为 1280×1024, 光圈值为 3.2。实验在干燥无风的条件下进行, 环境温度为 28 °C。

参照 GB/T 21567-2008, 采用 BFH-PE_x 型轻型落锤撞击敏感度测试仪对原料 CL-20、NBC+CL-20+Al 混合物、CL-20/Al/NBC 复合物及 CL-20/Al@Co/NBC

复合物进行撞击感度测试, 落锤质量 2 kg, 试样量 (30±1) mg, 每发试样测试 30 次; 参照 GB/T 21566-2008, 采用 FSKM10 L 轻摩擦感度测试仪对样品进行摩擦感度测试, 试样量 (20±1) mg, 每发试样测试 30 次。

2 结果与讨论

2.1 Al@Co 粒子的结构形貌分析

对原料 Al 粉及 Al@Co 粒子进行 SEM 及 TEM 测试, 结果如图 1 和图 2 所示。从图 1 可以看出, 原料 Al 粉平均粒径为 1~3 μm, 表面的氧化层厚度为 3.8 nm

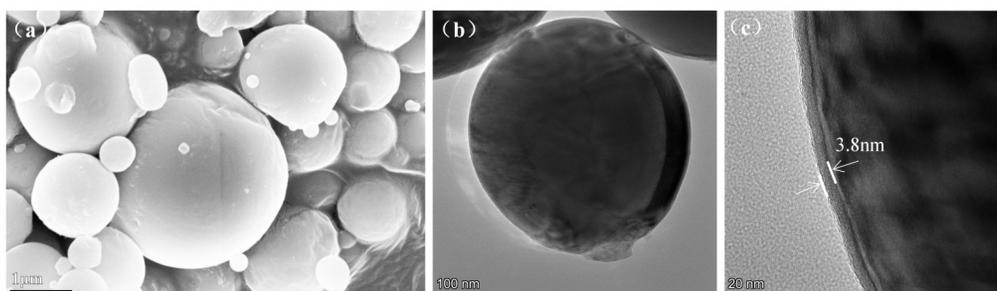


图 1 原料 Al 粉的 SEM 及 TEM 图

Fig.1 SEM and TEM images of raw Al particles

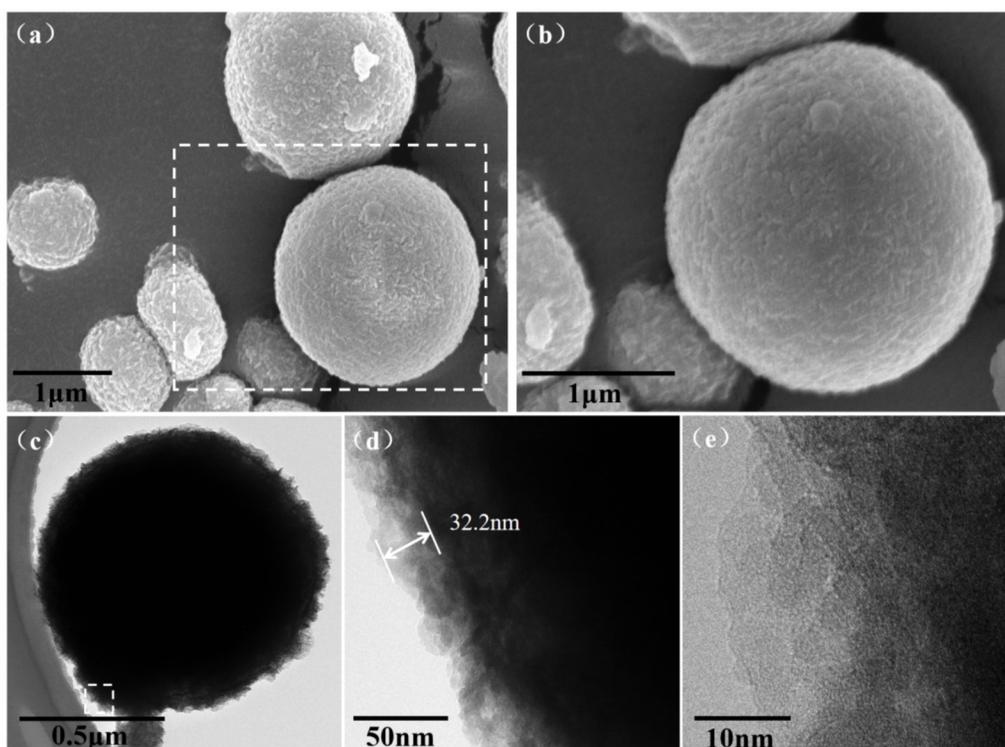


图 2 Al@Co 粒子的 SEM 及 TEM 图 (a) 50k 倍的 SEM; (b) 80k 倍的 SEM; (c) 单个 Al@Co 粒子的 TEM 图; (d) (c) 图白色虚框部分放大的 TEM 图; (e) 高分辨 TEM 图

Fig.2 SEM and TEM images of Al@Co particles (a) SEM with 50k magnification times, (b) SEM with 80k magnification times, (c) TEM image of single Al@Co particle, (d) partially enlarged TEM image of white dashed box in (c) image, (e) high-resolution TEM image

(图 1c)。图 2a 和 b 的 SEM 显示, Al@Co 粒子的尺寸与原料 Al 相似, 其表面均匀分布了一层细小的纳米颗粒。图 2c 和 d 的 TEM 表明, Al@Co 粒子呈明显的核壳结构。与原料 Al 外层致密的氧化层不同, Co 包覆层较为疏松多孔, 其厚度为 32.2 nm, 与 Al 颗粒结合紧密。图 2e 为包覆层的高分辨率 TEM 图, 未发现明显的晶格条纹, 说明包覆层中的 Co 可能为无定形, 没有具体的晶体结构。为了进一步证实该结论, 对 Al@Co 进行了 XRD 表征, 结果见图 3。从图 3 可见, Al@Co 粒子在 20° 附近出现了一个弱的馒头峰, 佐证包覆层的 Co

为无定形。图 4 为 Al@Co 粒子的 EDS 图, 可以发现, 单个 Al@Co 颗粒上 Co 元素的存在及其分布的均匀性。制备过程中利用 CoF_2 的弱酸性, 使得 Al 粉表面的 Al_2O_3 被溶解, 从而暴露出内部的活性铝, 溶液中的 Co^{2+} 通过与活性 Al 的置换反应生成 Co, 原位沉积在活性 Al 表面, 形成 Co 的包覆层^[28]。此外, Al@Co 粒子表现出典型的磁滞回线, 其饱和磁化强度为 $0.67 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$, 也表明了 Al 粉表面 Co 包覆层的存在(图 5)。综合这些表征结果, 可以得出, 通过置换法成功制备核壳结构 Al@Co 粒子。

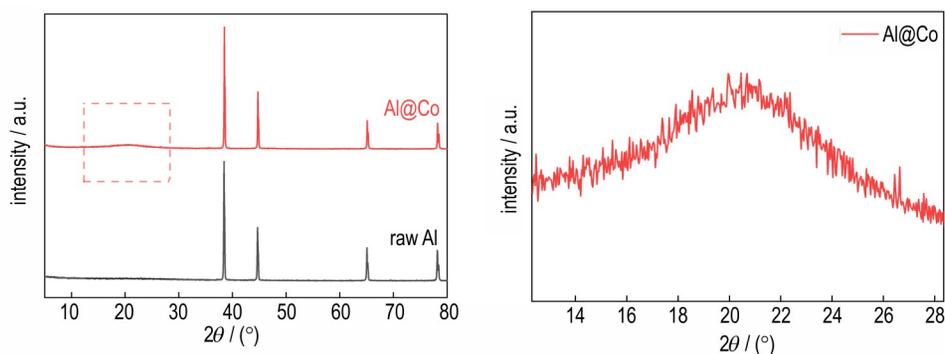


图 3 原料 Al 与 Al@Co 粒子的 XRD 图

Fig.3 XRD spectra of the raw Al and Al@Co particles

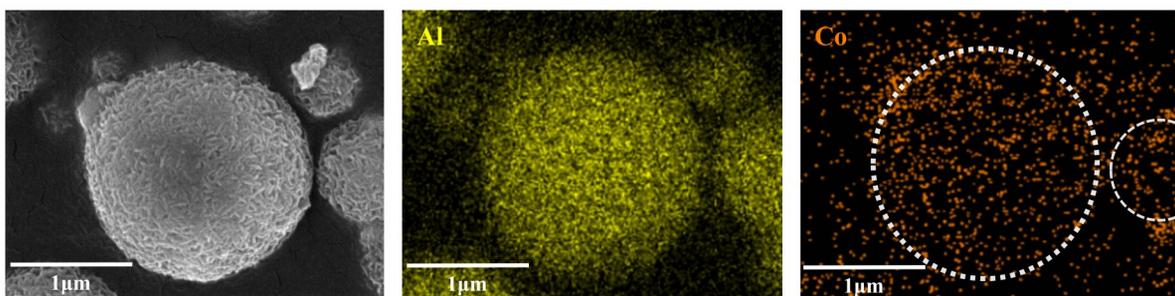


图 4 Al@Co 粒子的 EDS 图

Fig.4 Typical SEM mapping images of Al@Co particles

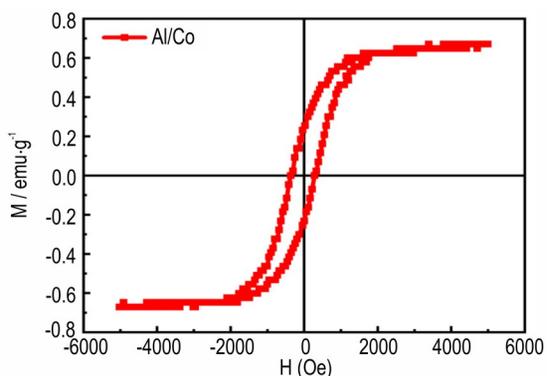


图 5 Al@Co 粒子在室温下的磁滞回线

Fig.5 The hysteresis loop of Al@Co particles at room temperature

为了进一步研究制备 Al@Co 粒子 Co 元素的价态, 对 Al@Co 粒子进行了高分辨 XPS 光谱分析, 结果如图 6 所示。图 6a 为 Al@Co 颗粒的 Co $2p$ 高分辨轨道谱图, 可明显观察到 Co $2p_{3/2}$ 和 Co $2p_{1/2}$ 一对自旋分裂峰, 其位于 777.8 eV 和 793.5 eV 的拟合特征峰主要来自于金属 Co^0 , 位于 779.6 eV 和 794.9 eV 的特征峰主要来自于 Co^{2+} ^[29-30], 表明 Co 元素在 Al@Co 颗粒中的价态主要是 Co^0 和 Co^{2+} , 其中 Co^0 浓度较高。但是由于 Co 的反应活性较高, 在表面被氧化, 所以有 Co^{2+} 的存在。图 6b 为样品的全谱图, 可以看出 Al@Co 粒子由 Co、F、N、O、C 和 Al 等元素组成, 其中 C 在 284 eV 左右, O 在 531 eV 左右, Co 在 780 eV 左右。

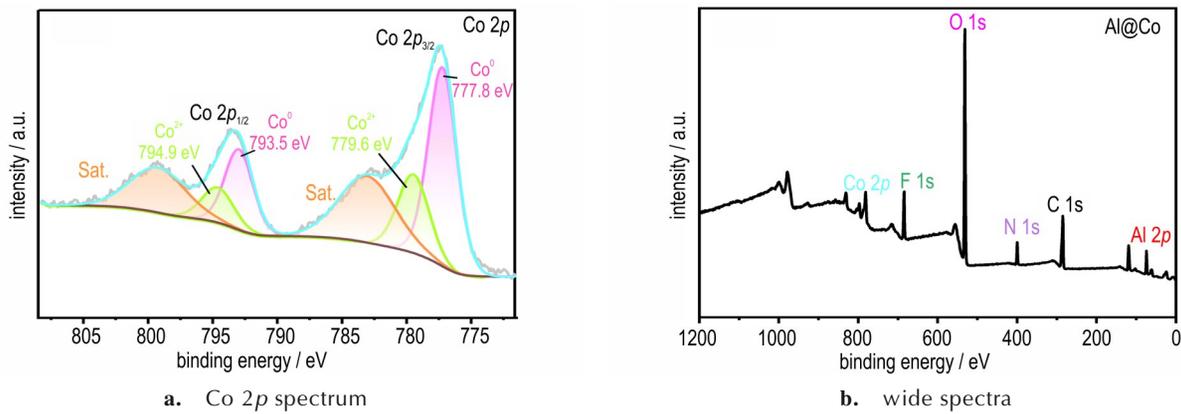


图6 Al@Co粒子的XPS图

Fig.6 XPS images of Al@Co particles

2.2 CL-20/Al@Co/NBC复合物的形貌表征

原料、CL-20/Al@Co/NBC及对比样CL-20/Al/NBC复合物的SEM测试结果如图7所示。从图7a可以看出,原料CL-20的粒径为10~30 μm,形状主要为纺锤形,晶体表面较粗糙;原料NBC由纵横的纤维交织成三维网状结构(图7b);由图7c和d可知,所制备的CL-20/Al@Co/NBC及对比样CL-20/Al/NBC均较好的保留了NBC模板的三维网状结构,由CL-20和Al@Co或Al嵌入NBC三维网络而成,其中CL-20的粒径约为2~4 μm。为了分析CL-20/Al@Co/NBC网络结构中组分分布的均匀性,对其进行EDS面扫测试(图7e、f),根据Al元素的分布判断Al@Co粒子的分散情况,根据

N元素的分布判断三维网络及CL-20的分散情况。由图7d~f可见,在制备过程中通过模板的限域效应和桥联作用,成功实现CL-20的粒径控制及CL-20和Al@Co在NBC网络中分布的均匀性。

2.3 复合物中CL-20的晶型分析

研究通过XRD以及FT-IR来确认CL-20/Al@Co/NBC和CL-20/Al/NBC复合物中CL-20的晶型,其结果显示在图8中。将复合物的XRD衍射峰与ε-CL-20标准图谱PDF#00-050-2045进行对比(图8a),可以明显看出,复合物在2θ=12.6°,13.8°,15.7°,25.8°和30.3°处的特征峰与ε-CL-20保持一致,表明CL-20仍为常温常压下最稳定的ε型,FT-IR谱图中红色区域

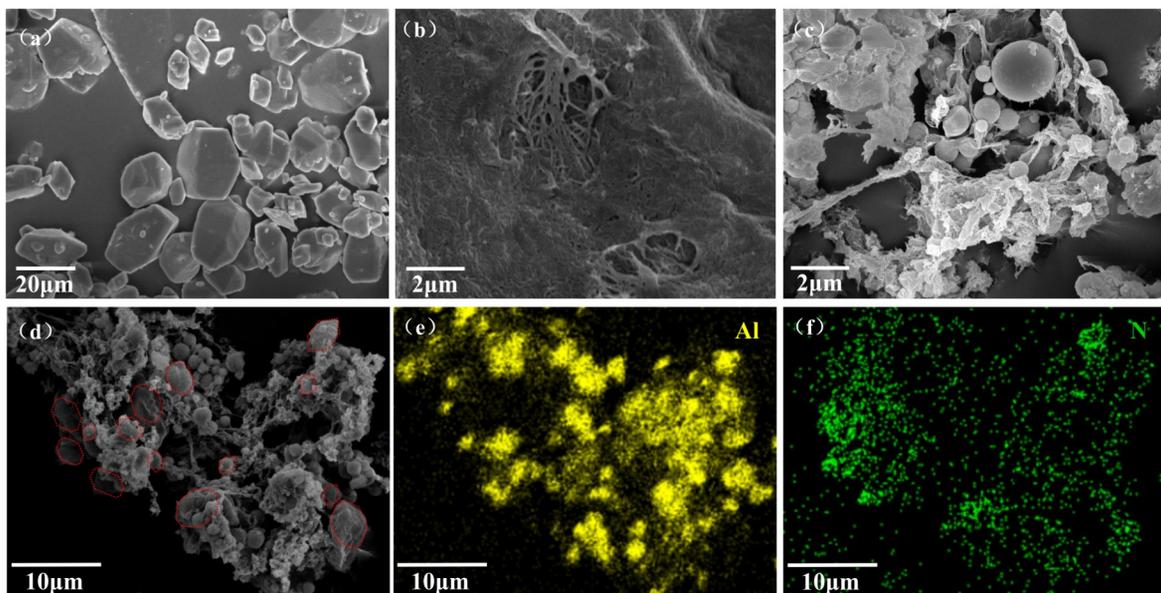
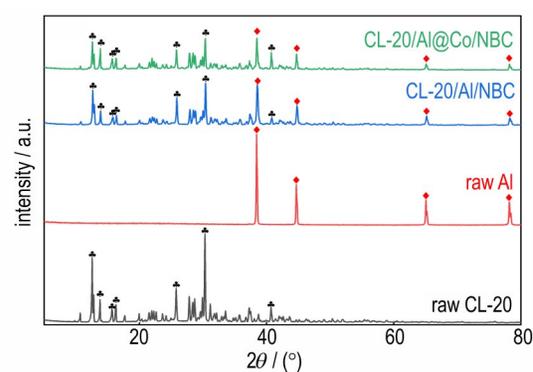
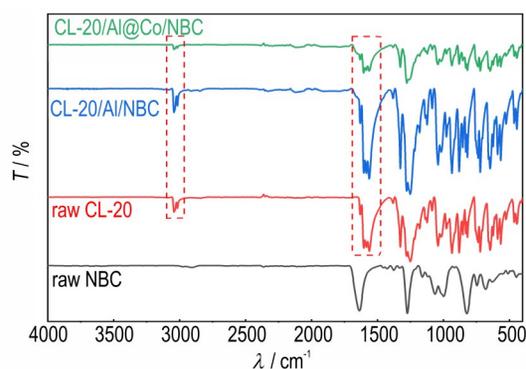


图7 原料及复合物的SEM图及CL-20/Al@Co/NBC复合物的EDS图(a)原料CL-20;(b)原料NBC;(c)CL-20/Al/NBC;(d)CL-20/Al@Co/NBC;(e、f)CL-20/Al@Co/NBC的EDS图

Fig.7 SEM images of raw materials and composites and EDS images of CL-20/Al@Co/NBC composite (a) raw CL-20; (b) raw NBC; (c) CL-20/Al/NBC; (d) CL-20/Al@Co/NBC; (e and f) EDS images of the CL-20/Al@Co/NBC



a. XRD



b. FT-IR spectra

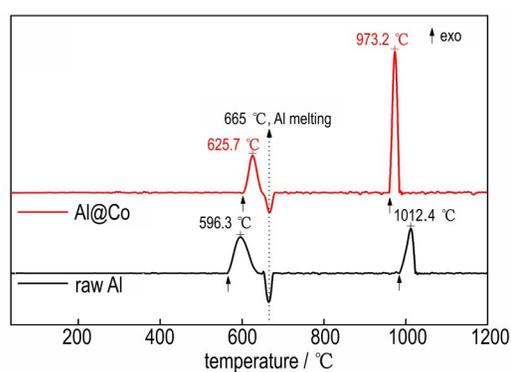
图8 原料、CL-20/Al@Co/NBC及CL-20/Al/NBC复合物的XRD与FT-IR图谱

Fig. 8 XRD and FT-IR spectra of raw materials, CL-20/Al@Co/NBC and CL-20/Al/NBC composites

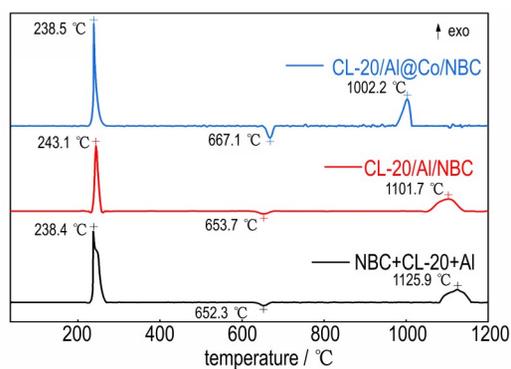
ϵ -CL-20特征吸收峰的对比也可得出此结论(图8b)。此外,图8a中复合物在 $2\theta=38.5^\circ$, 44.8° 和 65.1° 处也出现了Al的特征衍射峰。XRD结合FT-IR证实了CL-20/Al@Co/NBC和CL-20/Al/NBC复合物中CL-20的晶型(ϵ 型)及其组成。

2.4 热性能分析

热分析测试结果显示在图9中。由图9a所知,原料Al粉在升温过程中包括一个吸热峰和两个放热峰, 665°C 处的吸热峰为Al粉的熔融峰, 596.3°C 处的放热峰对应Al粉的低温氧化,释能 $3.585\text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1}$, 1012.4°C 处则为Al粉的高温氧化放热峰并伴随着 $9.125\text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1}$ 的能量释放,两个阶段的总放热量为 $12.71\text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1}$,约为Al粉理论放热量的41% ($31\text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1}$)。和原料Al相比,Al@Co颗粒的低温放热峰略有延迟,而高温放热峰则提前了 39.2°C ,且放热量 ($25.0\text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1}$)是未改性Al粉的2.7倍,为Al粉理论热量的84.4%。可见,核壳结构Al@Co复合颗粒的形成改善了Al的释能特性。



a. Al and Al@Co



b. composites and mixtures

图9 原料、复合物及混合物的DSC曲线图

Fig. 9 DSC curves of raw material, composites and mechanical mixture

由图9b可知,NBC+CL-20+Al混合物在 238.4°C 有一放热峰,紧随其后出现了一个肩峰,但在CL-20/Al/NBC以及CL-20/Al@Co/NBC复合物的DSC曲线中均未观察到肩峰,说明复合物中组分间存在协同反应,使得放热更为集中。CL-20/Al@Co/NBC中Al粉的高温放热峰温较NBC+CL-20+Al及CL-20/Al/NBC分别提前了 123.7°C 和 99.5°C ,放热量 ($17.25\text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1}$)也高于NBC+CL-20+Al混合物 ($11.32\text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1}$)及CL-20/Al/NBC复合物 ($13.75\text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1}$),说明三维网络结构的构筑结合Co对Al的改性可显著改善Al粉的反应效率及反应完全度。

2.5 燃烧性能分析

为了更好地评估三维网状结构CL-20/Al@Co/NBC复合物的能量释放特性,利用高速摄像机对NBC+CL-20+Al混合物、CL-20/Al/NBC复合物及CL-20/Al@Co/NBC复合物进行了燃烧性能对比,结果如图10所示。

图10c为CL-20/Al@Co/NBC复合物的燃烧过程。在相同加热功率下 (80 W),CL-20/Al@Co/NBC复合



图 10 高速摄像机拍摄的燃烧图 (a)NBC+CL-20+Al 混合物; (b)CL-20/Al/NBC 复合物; (c)CL-20/Al@Co/NBC 复合物

Fig. 10 Combustion images taken by a high-speed camera (a) NBC+CL-20+Al mixture, (b) CL-20/Al/NBC composite, (c) CL-20/Al@Co/NBC composite

物的点火延迟时间小于 2 ms,与 NBC+CL-20+Al 混合物相比提前了 25 ms,CL-20/Al/NBC 复合物相比也提前了 2 ms;火焰快速在粉体内传播,在 132 ms 时火焰达到最大,随后快速减弱,在 581 ms 时燃烧完全,整个燃烧过程持续了 581 ms。对比分析发现,CL-20/Al@Co/NBC 复合物的点火延迟时间更短、燃速更快,其燃烧性能优于 NBC+CL-20+Al 混合物以及 CL-20/Al/NBC 复合物。

CL-20/Al@Co/NBC 复合物热分解和燃烧性能的显著改善,可能与微米 Al 颗粒的 Al₂O₃ 层及 Al 和 Co 之间的高温自蔓延效应^[26-28]有关。由 Al@Co 的制备过程可知,CoF₂ 首先破坏 Al 表面的 Al₂O₃, 然后与暴露的活性 Al 发生反应,在 Al 颗粒表面原位生成 Co 包覆层。因此,和原料 Al 相比,经过 Co 改性后,Al 颗粒表面致密的 Al₂O₃ 消失,转变为粗糙多孔的 Co 层(图 1c 和图 2d),增加了内部活性 Al 与 CL-20 和 NBC 的接触面,同时也为内部活性 Al 的扩散提供了多孔通道。从反应分子动力学来看,Al 粉的加入有可能改变了 CL-20 的热分解过程,通过形成铝化物提高能量释放效率^[31];并且在高温条件下 Al 会与外层包覆的 Co 生成过渡金属铝化物,释放额外热量。这些因素导致复合物的反应速率增加,从而改善了 CL-20/Al@Co/NBC 复合物的热分解和燃烧性能。

2.6 机械感度性能

原料 CL-20、NBC+CL-20+Al 混合物、CL-20/Al/NBC

以及 CL-20/Al@Co/NBC 复合物的撞击感度和摩擦感度测试数据见表 1。

从表 1 可以看出,CL-20/Al@Co/NBC 复合物的撞击感度为 30 J,摩擦感度为 192 N,均显著低于原料 CL-20 和 NBC+CL-20+Al 混合物,较 CL-20/Al/NBC 复合物也有所降低,降感效果非常明显,这与复合物的三维网状结构及粒径有关。三维网状结构能够有效耗散所受冲击时的能量,起到减震作用。CL-20 的粒径变小也减少了颗粒之间的摩擦,降低了热点产生的数量及热点产生的可能性,从而使得 CL-20/Al@Co/NBC 和 CL-20/Al@Co/NBC 有很好的降感效果。至于 CL-20/Al@Co/NBC 的机械感度低于 CL-20/Al/NBC,与 Al@Co 粗糙多孔的表面导致其与 CL-20 和 NBC 的结合更为紧密有关。

表 1 原料 CL-20、NBC+CL-20+Al 混合物、CL-20/Al/NBC 及 CL-20/Al@Co/NBC 复合物的机械感度

Table 1 Impact and friction sensitivities of raw CL-20, mechanical mixture, CL-20/Al/NBC composite and CL-20/Al@Co/NBC composite

sample	IS / J	FS / N
raw CL-20	2	56
NBC+CL-20+Al mixture	2	128
CL-20/Al/NBC composite	25	144
CL-20/Al@Co/NBC composite	30	192

3 结论

(1)以NBC为模板结合溶剂-非溶剂法,将CL-20和Al@Co颗粒均匀嵌入到NBC的三维网状结构,得到三维网状CL-20/Al@Co/NBC复合物。重结晶后的CL-20仍为 ϵ 晶型,其粒径在2~4 μm 。

(2)与原料Al粉相比,Al@Co颗粒将Al的高温氧化放热峰提前了39.2 $^{\circ}\text{C}$,总放热量提升了43.4%。与NBC+CL-20+Al混合物及CL-20/Al/NBC复合物相比,CL-20/Al@Co/NBC复合物中Al粉的高温氧化放热峰温分别提前了123.7 $^{\circ}\text{C}$ 和99.5 $^{\circ}\text{C}$,放热量分别增加5.93 $\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1}$ 和4.50 $\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

(3)CL-20/Al@Co/NBC复合物点火延迟时间小于2 ms,与NBC+CL-20+Al混合物相比提前了25 ms,与CL-20/Al/NBC相比提前了2 ms,点火延迟时间更短、燃速更快。

(4)与CL-20原料、NBC+CL-20+Al混合物及CL-20/Al/NBC复合物相比,CL-20/Al@Co/NBC复合物的撞击感度(30 J)和摩擦感度(192 N)大幅降低,安全性能显著提升。

(5)三维网络结构的构筑结合Co对Al的改性可显著提升Al粉的反应效率,改善热分解和燃烧性能。

参考文献:

- [1] SUNDARAM DS, PURI P, YANG V, et al. A general theory of ignition and combustion of nano- and micron-sized aluminum particles[J]. *Combustion and Flame*, 2016, 169: 94-109.
- [2] 胥会祥, 李兴文, 赵凤起, 等. 纳米金属粉在火炸药中应用进展[J]. 含能材料, 2011, 19(2): 232-239.
XU Hui-xiang, LI Xing-wen, ZHAO Feng-qi, et al. Review on application of nano-metal powders in explosive and propellants[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2011, 19(2): 232-239.
- [3] 李鑫, 赵凤起, 郝海霞, 等. 不同类型微/纳米铝粉点火燃烧特性研究[J]. 兵工学报, 2014, 35(5): 640-647.
LI Xin, ZHAO Feng-qi, HAO Hai-xia, et al. Research on ignition and combustion properties of different micro/nano aluminum powders[J]. *Acta Armamentarii*, 2014, 35(5): 640-647.
- [4] 李伟, 包玺, 唐根, 等. 纳米铝粉在高能固体推进剂中的应用[J]. 火炸药学报, 2011, 34(5): 67-70.
LI Wei, BAO Xi, TANG Gen, et al. Application of nano-aluminum powder in high energy solid propellant[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2011, 34(5): 67-70.
- [5] 冯晓军, 薛乐星, 曹芳洁, 等. CL-20基含铝炸药组分微结构对其爆炸释能特性的影响[J]. 火炸药学报, 2019, 42(6): 608-613.
FENG Xiao-jun, XUE Xing-le, CAO Fang-jie, et al. Effect of Ingredients microstructure of CL-20-based aluminum-containing explosives on explosion energy release[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2019, 42(6): 608-613.
- [6] 唐伟强, 杨荣杰, 李建东, 等. 高铝固体推进剂中氟化物促进铝燃烧研究进展[J]. 固体火箭技术, 2020, 43(6): 679-686.
TANG Wei-qiang, YANG Rong-jie, LI Jian-dong, et al. Research progress of fluorides in high aluminum solid propellant to promote aluminum combustion[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2020, 43(6): 679-686.
- [7] 张庆端. 火药用原材料性能与制备[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 1995.
ZHANG Qing-duan. Performance and preparation of raw materials for gunpowder[M]. Beijing: Beijing Institute of Technology Press, 1995.
- [8] 晏嘉伟, 屈炜宸, 杜芳, 等. 铝基核壳材料AP/Al的制备及性能研究[J]. 火炸药学报, 2024, 47(3): 271-278.
YAN Jia-wei, QU Wei-chen, DU Fang, et al. Preparation and properties of aluminum based core-shell material AP/Al[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2024, 47(3): 271-278.
- [9] WANG Hai-yang, ZACHARIAH MR, XIE Li-feng, et al. Ignition and combustion characterization of nano-Al-AP and nano-Al-CuO-AP micro-sized composites produced by electro-spray technique[J]. *Energy Procedia*, 2015, 66: 109-112.
- [10] 肖春, 祝青, 谢斌, 等. PDA包覆铝粉及其在HTPB中的分散稳定性[J]. 火炸药学报, 2017, 40(3): 60-76.
XIAO Chun, ZHU Qing, XIE Xiao, et al. Polydopamine coated on aluminum powders and its disperse stability in HTPB[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2017, 40(3): 60-76.
- [11] SUN Xu, SONG Xiu-duo, YUAN Zhi-feng, et al. High performance nAl@CuO core-shell particles with improved combustion efficiency and the effect of interfacial layers on combustion[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 942: 168879.
- [12] XIAO Fei, LIU Zhen-hui, LIANG Tai-xin, et al. Establishing the interface layer on the aluminum surface through the self-assembly of tannic acid (TA): Improving the ignition and combustion properties of aluminum[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 420: 130523.
- [13] Ji Jie, LIANG Li, XU Heng, et al. Facile solvent evaporation synthesis of core-shell structured Al@PVDF nanoparticles with excellent corrosion resistance and combustion properties[J]. *Combustion and Flame*, 2022, 238: 111925.
- [14] ZHAO Wan-jun, JIAO Qing-jie, OU Ya-peng, et al. Perfluoroalkyl Acid-Functionalized Aluminum Nanoparticles for Fluorine Fixation and Energy Generation[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2021, 4(6): 6337-6344.
- [15] WANG Jun, QU Yan-yang, GONG Fei-yan, et al. A promising strategy to obtain high energy output and combustion properties by self-activation of nano-Al[J]. *Combustion and Flame*, 2019, 204: 220-226.
- [16] ZHENG Yuan-feng, ZHENG Zhi-jian, LU Guan-cheng, et al. Mesoscale study on explosion-induced formation and thermochemical response of PTFE/Al granular jet[J]. *Defence Technology*, 2023, 23: 112-125.
- [17] 胡驰, 郭亚, 罗观, 等. 氟橡胶包覆对微米铝粉燃烧性能的影响规律[J]. 含能材料, 2021, 29(10): 1001-1007.
HU Chi, GUO Ya, LUO Guan, Effect of fluororubber coating

- on combustion properties of micrgrsized aluminum powder[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2021, 29(10): 1001–1007.
- [18] SHU Yao, ZHANG Wen-chao, FAN Zhi-min, et al. Improving the combustion efficiency and agglomeration of aluminum-water propellants via n-Al/CuO metastable intermolecular composites [J]. *Combustion and Flame*, 2024, 260: 113246.
- [19] QIN Li-jun, YAN Ning, LI Jian-guo, et al. Enhanced energy performance from core-shell structured Al@Fe₂O₃ nanothermite fabricated by atomic layer deposition[J]. *RSC Advances*, 2017, 7(12): 7188–7197.
- [20] FAHD A, ZORAINY MY, DUBOIS C, et al. Combustion characteristics of EMOFs/oxygenated salts novel thermite for green energetic applications [J]. *Thermochimica Acta*, 2021, 704: 179019.
- [21] CHEN An, WU Bo, LI Lan, et al. Liquid metal embrittlement to boost reactivity and combustion performance of Al in composite propellants[J]. *Fuel*, 2023, 331: 125726.
- [22] CHEN An, WU Bo, LI Xiao-dong, et al. Pushing the limits of energy performance in micron-sized thermite: Core-shell assembled liquid metal-modified Al@Fe₂O₃ thermites [J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2021, 4(10): 11777–11786.
- [23] CHENG Zhi-peng, CHU Xiao-zhong, ZHAO Wei, et al. Controllable synthesis of Cu/Al energetic nanocomposites with excellent heat release and combustion performance [J]. *Applied Surface Science*, 2020, 513: 145704.
- [24] WANG Chao, ZOU Xiang-rui, YIN Shi-pan, et al. Improvement of ignition and combustion performance of micro-aluminum particles by double-shell nickel-phosphorus alloy coating [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 433: 133585.
- [25] KIM KT, KIMB DW, KIM SH, et al. Synthesis and improved explosion behaviors of aluminum powders coated with nano-sized nickel film [J]. *Applied Surface Science*, 2017, 415: 104–108.
- [26] CHENG Zhi-peng, CHU Xiao-zhong, YIN Jing-zhou, et al. Formation of composite fuels by coating aluminum powder with a cobalt nanocatalyst: Enhanced heat release and catalytic performance [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 385: 123859.
- [27] MILANESE C, MAGLIA F, TACCA A, et al. Ignition and reaction mechanism of Co-Al and Nb-Al intermetallic compounds prepared by combustion synthesis [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 421: 156–162.
- [28] 徐向远, 郭泽荣, 相宁, 等. Al@Co 微米核壳含能粒子的可控制备与性能 [J]. *含能材料*, 2023, 31(6): 561–567.
- XU Xiang-yuan, GUO Ze-rong, XIANG Ning, et al. Controlled preparation and properties of Al@Co micron core-shell energetic particles [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2023, 31(6): 561–567.
- [29] LIU Xiang-qian, YU Yan-an, NIU Yan-li, et al. Cobalt nanoparticle decorated graphene aerogel for efficient oxygen reduction reaction electrocatalysis [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42(9): 5930–5937.
- [30] CHEN Bing-feng, LI Feng-bo, HUANG Zhi-jun, et al. Carbon-coated Cu-Co bimetallic nanoparticles as selective and recyclable catalysts for production of biofuel 2, 5-dimethylfuran [J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2016, 200: 192–199.
- [31] JI Jin-cheng, MEI Meng-yun, ZHU Wei-hua. Reactive molecular dynamics studies of the interfacial reactions of core-shell structured CL-20-based aluminized explosives at high temperature [J]. *Energetic Materials Frontiers*, 2022, 3(4): 257–272.

Preparation and Properties of the 3D Network-shaped CL-20/Al@Co/NBC Composite

CAO Yun-shan, LI Hao, YI Xue-ling, QIN Kang-yi, LI Jie, DUAN Xiao-hui

(State Key Laboratory of Environmental-friendly Energy Materials, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China)

Abstract: In order to improve the energy release characteristics of Al powder in composite explosives, combining the advantages of microstructure design and surface modification of Al particles, hexanitrohexaazaisowurtzitane (CL-20)/Al@Co/nitrated bacterial cellulose (NBC) composite with 3D network structure was prepared. Firstly, Al@Co particles were synthesized by coating Al with Co via the replacement reaction. Then, Al@Co and CL-20 particles were deposited into the 3D network structure of NBC to form CL-20/Al@Co/NBC composite with 3D network structure. The transmission electron microscopy (TEM), scanning electron microscope (SEM), X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) were used to characterize the morphology and structure of the composites. The properties were analyzed by thermal analysis, sensitivity test and combustion test. The results show that the Al@Co particles are formed by coating Co on the Al surface with a thickness of about 32 nm. The CL-20/Al@Co/NBC composite has a 3D network structure. Compared with the NBC+CL-20+Al mixture and CL-20/Al/NBC composite, the higher thermal decomposition peak temperature of Al in CL-20/Al@Co/NBC composite is elevated by 123.7 °C and 99.5 °C, and the heat release is increased by 5.93 kJ·g⁻¹ and 4.50 kJ·g⁻¹, respectively. Moreover, CL-20/Al@Co/NBC has a shorter ignition delay time, faster combustion rate, lower impact sensitivity (30 J) and friction sensitivity (192 N).

Key words: aluminum-containing explosive; Al@Co; 3D network; CL-20/Al@Co/NBC composite

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2024172

Grant support: National Natural Science Foundation of China (No. 22075230)

(责编: 姜梅)