

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2024.05.007

硝酸四氨合铜对 n-Al/MoO₃ 纳米铝热体系 反应特性的影响*

刘平^① 雷钊琴^① 余杰^② 刘旭文^{③④}

①湖南神斧集团向红机械化工有限责任公司(湖南岳阳,414100)

②某部驻长沙地区军事代表室(湖南长沙,410007)

③江汉大学精细爆破国家重点实验室(湖北武汉,430056)

④南京理工大学化学与化工学院(江苏南京,210094)

[摘要] 为了提高 n-Al/MoO₃ 纳米铝热体系的增压能力,改善能量释放性能,合成了高能产气组分硝酸四氨合铜(TACN),并将 TACN 复合入 n-Al/MoO₃ 体系中。利用扫描电子显微镜(SEM)、X-射线衍射(XRD)技术研究了复合材料的形貌和微观结构。采用差示扫描量热仪-热重分析(DSC-TG)联用技术探讨了各体系的热反应路径。使用高速摄像机和密闭爆发器分析了纳米铝热体系的火焰增长与传播和压力输出特性,评估了 TACN 的加入对 n-Al/MoO₃ 体系的能量释放速率和增压性能的影响。研究表明:n-Al/MoO₃ 体系中加入的 TACN 能够在铝热反应的温度前放热分解,有效活化纳米铝与金属氧化物间的界面,从而降低体系的初始反应峰温度。此外,TACN 的加入显著增强了 n-Al/MoO₃ 体系的能量释放和压力输出性能。当 TACN 的质量分数为 6% 时,n-Al/MoO₃ 体系的火焰增长速率和火焰传播速率分别增加了 32% 和 30%,峰值压力和增压速率分别提高了 26% 和 70%。综上所述,TACN 可提升 n-Al/MoO₃ 纳米铝热体系的压力输出,并调控体系的能量释放性能。

[关键词] n-Al/MoO₃;高能产气组分;纳米铝热剂;含能配合物

[分类号] TQ560.7; TJ51

The Influence of TACN on the Reaction Characteristics of n-Al/MoO₃ Nanothermite System

LIU Ping^①, LEI Fangqin^①, YU Jie^②, LIU Xuwen^{③④}

①Xianghong Mechanical and Chemical Co., Ltd., Hu'nan Shinehood Explosives Group (Hu'nan Yueyang, 414100)

②Military Representative Office in Changsha (Hu'nan Changsha, 410007)

③State Key Laboratory of Precision Blasting, Jiangnan University (Hubei Wuhan, 430056)

④School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology (Jiangsu Nanjing, 210094)

[ABSTRACT] In order to enhance the boosting capability and improve the energy release performance of n-Al/MoO₃ system, tetraamminecopper nitrate (TACN), a high-energy and gas-producing component, was synthesized and incorporated into n-Al/MoO₃ system. The phases and microstructures of composite materials were investigated using scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD) techniques. The thermal reaction pathways of each sample were explored by DSC-TG. High-speed photography and a closed bomb apparatus were employed to analyze the flame growth, propagation, and pressure output characteristics of the system, assessing the impact of TACN incorporation on the energy release rate and boosting performance of n-Al/MoO₃ system. Results indicate that the introduced TACN in n-Al/MoO₃ system can decompose prior to the aluminum exothermic reaction temperature, effectively promoting the activation of the interface between nano aluminum and metal oxides and reducing the main initial reaction temperature of the system. Furthermore, the introduction of TACN significantly enhances the energy release and pressure output performance of n-Al/MoO₃ system. When the mass fraction of TACN is 6%, the flame growth rate and flame propagation rate of n-Al/MoO₃ system increase by

* 收稿日期:2023-12-19

基金项目:国家自然科学基金(22305100);湖北省国际科技合作计划项目(GJHZ2023000074);江汉大学一流学科建设重大研究专项(2023XKZ041)

第一作者:刘平(1983—),男,工程师,主要从事火炸药与火工品先进制造研究。E-mail: 40202094@qq.com

通信作者:刘旭文(1993—),男,讲师,硕士,主要从事含能材料的制备、性能及反应机理研究。E-mail: lxw@njust.edu.cn

32% and 30%, respectively, while the peak pressure and boosting rate elevate by 26% and 70%, respectively. In conclusion, the addition of TACN can enhance the pressure output of n-Al/MoO₃ system and regulate the energy release performance of the system.

[KEYWORDS] n-Al/MoO₃; energetic gas-producing compound; nanothermite; energetic complex

0 引言

纳米铝热剂是由纳米级的燃料和氧化剂颗粒混合而成的复合含能系统。与传统的微尺度或单分子含能材料相比,纳米铝热剂具有更低的传质尺度和更高的反应界面^[1-6]。因此,纳米铝热剂在能量密度、点火延迟和燃烧效率方面性能优异^[7-11]。传统的纳米铝热体系通常由金属铝 Al 与各类金属氧化物组成,如 Al/CuO、Al/Fe₂O₃、Al/Bi₂O₃、Al/NiO、Al/MoO₃ 等。

然而,尽管纳米铝热体系拥有高能量密度和高反应速率,铝热反应的产物主要以金属和金属氧化物为主,反应中缺少大量气体生成^[12-13]。铝热反应主要以热释放而非压力做功的形式释放能量。因此,很难获得如高压、冲击波等理想的能量输出。

与纳米铝热剂相比,单分子含能材料在分解时可以释放大量气体(如 CO₂、H₂O、N₂ 等)^[14],弥补铝热体系的缺点。已经开展了将单分子含能材料引入纳米铝热体系的各项研究,包括 RDX、NaN₃ 和 CL-20 等^[15-17]。研究表明,将单分子含能材料与纳米铝热体系复合可以有效提升压力输出性能^[15-17]。然而,许多单分子炸药成本过高或难以获得,限制了该领域的发展与应用。

高能配位配合物由过渡金属阳离子(如 Cu、Ni、Co 等)结合还原性配体(如 NH₃、N₂H₄ 等)与氧化性阴离子配体(如 NO₃⁻、ClO₃⁻、ClO₄⁻ 等)组成,是一类配位结构的单分子含能材料^[12, 18-19]。它们性能稳定,能够在温和的温度(150~220 °C)下分解生成环境友好的气体分子^[12]。此外,它们中大部分都易于合成,且合成原料简单易得。

因此,开发了一种基于纳米铝热体系和含能配合物的混合含能体系。通过 Cu(NO₃)₂ 的氨化,成功合成了硝酸四氨合铜(TACN),并将 TACN 加入 n-Al/MoO₃ 纳米铝热体系中。采用扫描电子显微镜(SEM)、X-射线衍射仪(XRD)对原料样品的形貌和组成进行了分析。使用高速摄像机评估了反应体系的火焰增长速率和火焰传播速率。使用密闭爆发器和差示扫描量热仪-热重分析(DSC-TG)联用技术评估了复合体系的增压特性和热反应路径。

1 实验

1.1 试剂与仪器

试剂:纳米铝粉 n-Al,平均粒径 70 nm,上海乃欧新材料科技有限公司;三氧化钼 MoO₃ 与三水合硝酸铜 Cu(NO₃)₂·3H₂O,平均粒径 100 nm,麦克林公司;氨水 NH₃·H₂O(质量分数 25%)和无水乙醇(分析纯),国药集团化学试剂有限公司。

仪器:SEM, Quanta 250,美国 FEI 公司;XRD, D8 Advance,德国 Bruker 公司;DSC-TG, TGA/DSC 3+,瑞士 Mettler Toledo 公司;高速摄像机,Mini-UX50,日本 Photron 公司;Ni-Cr 丝,长沙开元仪器股份有限公司;直流电源, RIGOL 普源 MP1550D;压力传感器, FST800-211,湖南菲尔斯特传感器有限公司。

1.2 n-Al/MoO₃/TACN 纳米铝热体系的制备

n-Al/MoO₃/TACN 纳米铝热体系的制备示意图如图 1 所示。

第一步是采用文献[12]提出的方法合成 TACN。将 4.83 g 的 Cu(NO₃)₂·3H₂O 溶解于 10 mL 纯水中;然后,加入 15 mL 质量分数 25% 的 NH₃·H₂O;将混合溶液放置于冰水浴中搅拌 2 h 后,静置 0.5 h;离心分离和 65 °C 真空干燥后,得到产物 TACN。TACN 为紫蓝色粉末,产率约为 63%。

采用超声分散和磁搅拌法制备 n-Al/MoO₃/TACN 纳米铝热体系。这是一个典型的样品制备工艺。向正己烷中混合加入 n-Al、MoO₃ 和 TACN 粉

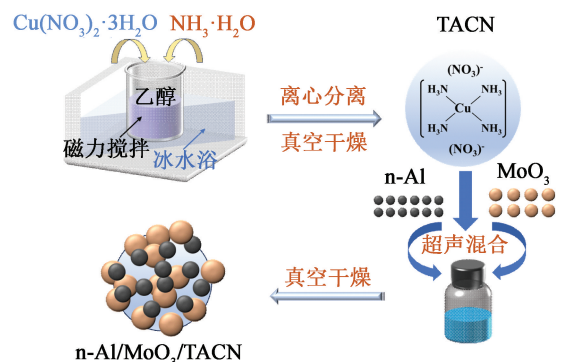


图 1 n-Al/MoO₃/TACN 纳米铝热体系的制备

Fig. 1 Preparation of n-Al/MoO₃/TACN nanothermite system

末,超声分散 40 min 后,磁力搅拌 12 h;将混合物放在真空干燥箱中 1 h,蒸发正己烷并获得产物 n-Al/MoO₃/TACN;随后,将产物通过 100 目的筛网进行缓慢筛分,粉碎大团聚体。样品混合的配方如表 1 所示。

表 1 n-Al/MoO₃/TACN 纳米铝热体系配方

Tab. 1 Formula of n-Al/MoO₃/TACN nanothermite system

样品编号	$w(\text{Al})$	$w(\text{MoO}_3)$	$w(\text{TACN})$	%
AMT-0	34.8	65.2	0	
AMT-3	33.8	63.2	3	
AMT-6	32.8	61.2	6	
AMT-9	31.7	59.3	9	
AMT-12	30.7	57.3	12	

1.3 表征方法

通过 SEM 获得样品的微观形貌图像。使用 XRD 获得样品的晶相信息。使用 DSC-TG 联用来评估含能体系的热反应路径,测试气氛为氩气,升温速率为 20 °C/min。

1.4 燃烧与增压性能测试

使用高速摄像机记录燃烧过程并分析火焰增长和传播特性,10 000 帧/s。点火用的 Ni-Cr 丝,电阻约 2 Ω,直径为 0.12 mm,点火过程中直流电源的电压保持为 10 V。

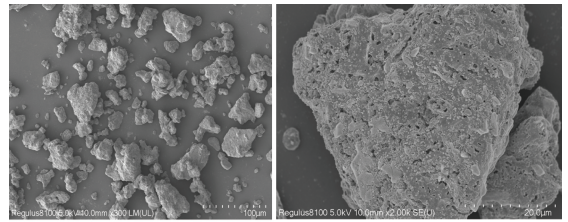
将样品放入带有压力传感器的密闭爆发器中来评估在恒容容器中的增压特性。密闭爆发器的容积约为 10 mL,每次定量测试约 2 mg 的样品。

2 结果与讨论

2.1 形貌分析

使用 SEM 对合成的 TACN 晶体的形貌进行表征,结果如图 2 所示。从图 2(a)的整体形貌中可以看出,TACN 晶体于微观上的尺寸在 5 ~ 30 μm 间。有研究^[20]指出,在 TACN 的非均相成核过程的环境中,如果存在纳米粒子,则 TACN 形成的晶型呈现出细长的针状。Cu(NO₃)₂ 的氨化在溶剂中缓慢的非均相成核过程导致较大尺寸晶体的形成。从图 2(b)局部形貌中可以看出,TACN 晶体在微观上呈现粗糙多孔的特性,该多孔结构有利于纳米尺度的 n-Al 和 MoO₃ 嵌入其中,促进体系中各组分的复合。

使用 X 射线能谱元素分布面扫描分析(EDS



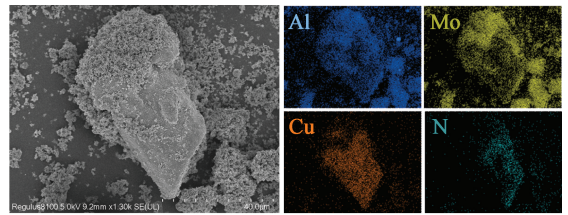
(a) 整体

(b) 局部

图 2 TACN 晶体的 SEM 图

Fig. 2 SEM images of TACN crystals

mapping) 技术对 n-Al/MoO₃/TACN 复合体系中各组分的组合情况进行分析,如图 3 所示。元素分布的结果表明,n-Al 与 MoO₃ 均匀分布在 TACN 晶体上。



(a) 选区形貌

(b) EDS mapping 元素分布

图 3 n-Al/MoO₃/TACN 纳米铝热体系的 EDS mapping 分析

Fig. 3 EDS mapping analysis of n-Al/MoO₃/TACN system

2.2 晶体结构分析

使用 XRD 对 TACN 进行了晶相特征分析。XRD 谱图如图 4 所示。15.1° ~ 60.0° 处的衍射峰分别对应 TACN 的衍射峰(PDF#70-0195)。衍射峰与标准卡片一致性良好,且杂峰较少,说明合成的 TACN 纯度较高。

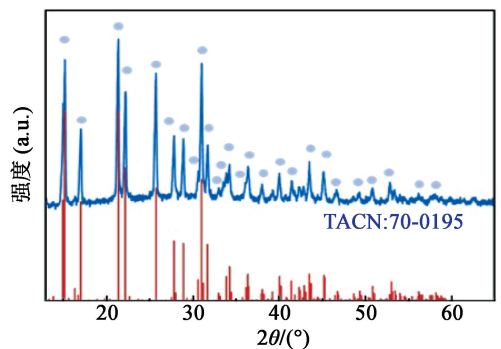


图 4 TACN 晶体的 XRD 谱图

Fig. 4 XRD spectrum of TACN crystals

2.3 热分析

热反应路径是评估含能材料释能特征的重要参数之一。图 5 展示的 DSC-TG 曲线表明:TACN 在 100 ~ 350 °C 的范围内呈现了 2 个吸热峰和 1 个放热峰,分别在 176、215 °C 和 273 °C 的位置;在 150 ~

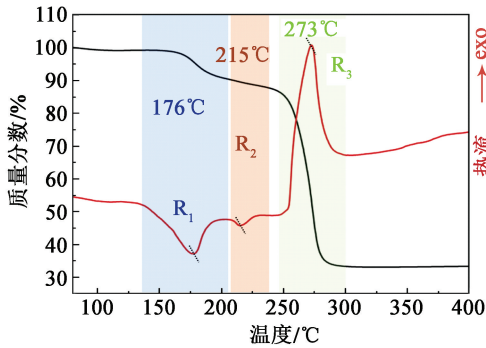
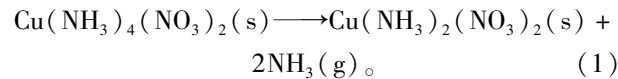


图5 TACN的DSC-TG曲线

Fig. 5 DSC-TG curves of TACN

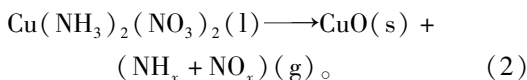
200 °C 和 250 ~ 280 °C 的范围内出现 2 个剧烈的失重过程。研究^[20]表明, TACN 的热化学分解过程主要分为 R₁ ~ R₃ 3 个主要步骤。

R₁ 为固态的 Cu(NH₃)₄(NO₃)₂ 分解为固态的 Cu(NH₃)₂(NO₃)₂ 和 NH₃ 气体的过程(式 1), 对应 DSC 曲线中在 176 °C 处的吸热峰。分解的理论失重率为 13.28%。TG 曲线中, 150 ~ 205 °C 处的失重过程的失重率为 9.6%, 直到温度达到 242 °C (步骤 R₂ 的末端) 时, 失重率才缓慢到达 12.78%。说明 Cu(NH₃)₄(NO₃)₂ 分解为 Cu(NH₃)₂(NO₃)₂ 的过程分为剧烈分解和缓慢分解, 分解发生于 R₁ 和 R₂ 步骤中。

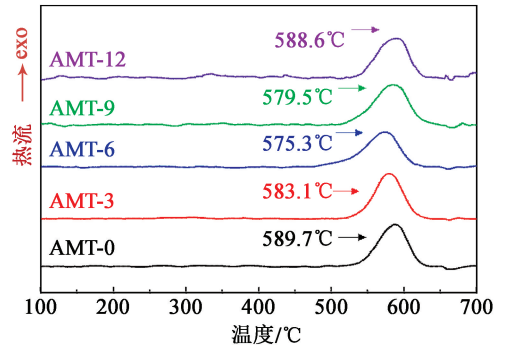


R₂ 为 Cu(NH₃)₂(NO₃)₂ 由固态融化为液态的过程, 对应 DSC 曲线中 215 °C 处的吸热峰。

R₃ 为液态 Cu(NH₃)₂(NO₃)₂ 分解为 CuO、NH_x 和 NO_x 的过程(式 2), 对应 DSC 曲线中 273 °C 处的放热峰, 是 TACN 释放能量的主要过程。该失重过程的理论失重率为 55.47%, 与 TG 曲线 242 ~ 280 °C 处的失重率 54.16% 相一致。



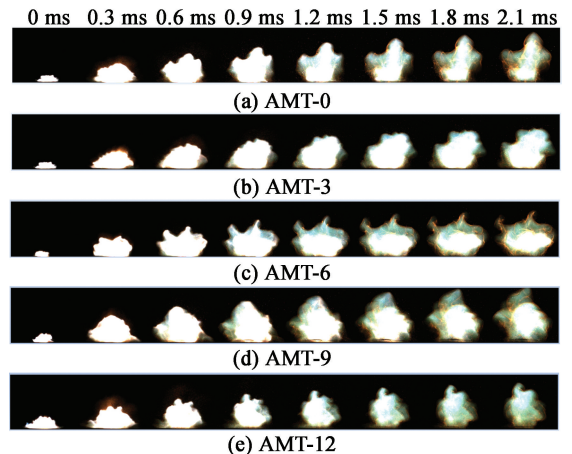
为研究 TACN 的加入对 n-Al/MoO₃ 体系热反应路径的影响, 对各样品进行了 DSC 分析。图 6 展示了各样品在 300 ~ 700 °C 温度区间对应的 DSC 曲线。n-Al/MoO₃ 体系主放热峰的位置(589.7 °C)发生于铝的熔点 660 °C 之前。该放热峰是纳米铝热体系发生于凝聚相的放热反应的典型特征。随着 TACN 的加入, 该放热峰的位置发生前移。当 TACN 的质量分数为 3%、6%、9% 和 12% 时, 铝热体系主放热峰的位置分别为 583.1、575.3、579.5 °C 和 588.6 °C, 最低的放热峰位置在 TACN 质量分数为

图6 不同 n-Al/MoO₃/TACN 纳米铝热体系的 DSC 曲线Fig. 6 DSC curves of different n-Al/MoO₃/TACN nanothermite systems

6% 时。说明在程序升温下, 适量加入的 TACN 可以在铝热反应的温度前分解, 促进纳米铝与金属氧化物界面间的活化, 降低体系的主要初始反应峰温度。

2.4 敞开条件下的燃烧行为

为了评估各反应体系的燃烧特性, 在点火条件一致的情况下, 于开放条件下使用 Ni-Cr 丝点燃定量样品, 并使用高速摄像机记录该过程。图 7 展示了高速摄影下的点火过程, 各个样品在被点燃后都可以进行快速的燃烧反应。

图7 n-Al/MoO₃/TACN 纳米铝热体系在开放条件下的燃烧行为Fig. 7 Combustion behavior of n-Al/MoO₃/TACN nanothermite systems under open conditions

为了评估火焰增长特性, 使用灰值化与二值化相结合的方法处理高速摄影图像。处理后的典型图像序列如图 8 所示, 处理后的火焰与背景相分离。使用火焰区域像素点的数量结合像素尺寸计算火焰面积, 典型的火焰面积-时间曲线如图 9 所示。

使用最大火焰面积 A_{\max} 和对应的时间 t_{\max} 来评估铝热体系的火焰增长速率

$$v_A = \frac{A_{\max}}{t_{\max}}. \quad (3)$$

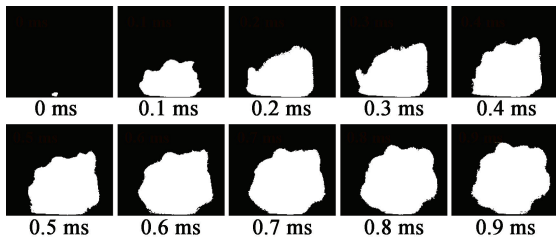


图 8 基于火焰面积计算的典型处理图像

Fig. 8 Typical processing image based on flame area calculation

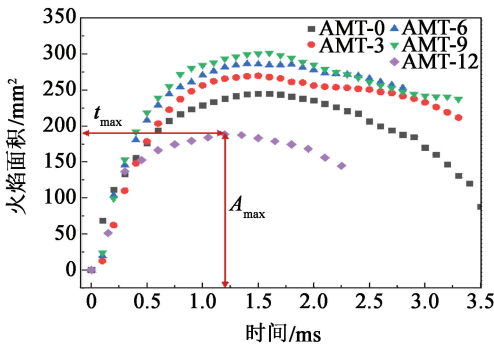


图 9 基于火焰面积计算的火焰面积-时间曲线

Fig. 9 Flame area-time curves based on flame area calculation

图 10 展示了各样品最大火焰面积和火焰增长速率。当 TACN 质量分数为 0、3%、6%、9% 时:火焰的最大面积分别从 248 mm² 分别增加至 271、284、297 mm²,增加了 9%、14% 和 20%;火焰的增长速率从 153.7 mm²/ms 分别增加至 175.6、203.1 mm²/ms 和 185.1 mm²/ms,分别增加了 14%、32% 和 20%。当 TACN 质量分数为 12% 时,火焰的最大面积下降了 21%,增长速率上升了 3%。说明适量 TACN 的加入可以有效提升火焰的面积和增长速率。这是由于 TACN 的分解过程产生的气相小分子

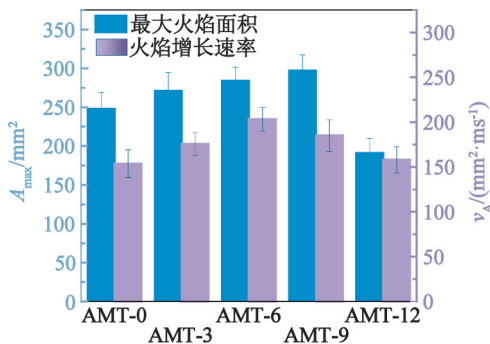


图 10 开放条件下 n-Al/MoO₃/TACN 纳米铝热体系的最大火焰面积和火焰增长速率

Fig. 10 Maximum flame area and flame spread rate of n-Al/MoO₃/TACN systems under open conditions

促进了火焰面积的增长,增强了体系的点火性能。当加入量过多时,TACN 将阻碍凝聚相铝热反应的传播,削弱体系的能量释放性能。

2.5 开放条件下的火焰传播能力

为了评估铝热体系在开放条件下的火焰传播能力,将样品粉末装载在石英管凹槽中点燃,并使用高速摄像机进行记录。根据 3 次平行实验得到的火焰传播距离和时间计算平均火焰传播速率。各样品燃烧的时间分辨的典型图像如图 11 所示。在点燃后,各个样品都发生了快速的燃烧反应。

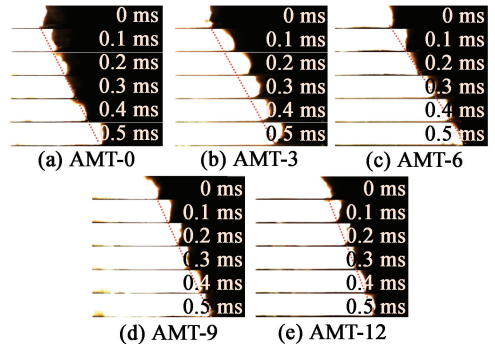


图 11 n-Al/MoO₃/TACN 纳米铝热体系开放条件下的火焰传播图像

Fig. 11 Flame propagation images of n-Al/MoO₃/TACN systems under open conditions

图 12 展现了各个样品的平均火焰传播速率,AMT-0、AMT-3、AMT-6、AMT-9 和 AMT-12 的火焰传播速率分别为 62.4、67.7、81.2、55.9 m/s 和 45.1 m/s。随着 TACN 质量分数由 0 上升至 3% 和 6%,火焰传播速率也分别提升 8.5% 和 30.0%。这是由于 TACN 的分解过程产生的气相小分子促进了反应的热对流,增强了火焰的传播。

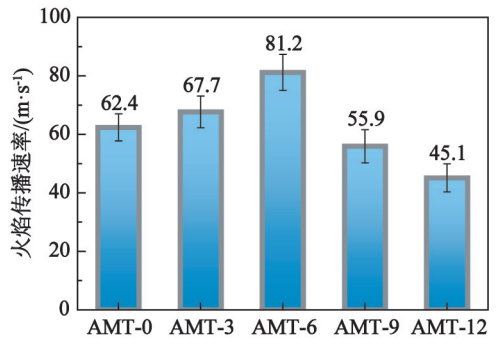


图 12 n-Al/MoO₃/TACN 纳米铝热体系的火焰传播速率

Fig. 12 Flame propagation rate of n-Al/MoO₃/TACN systems

2.6 增压性能分析

为了评价添加 TACN 后的 n-Al/MoO₃ 体系的压力输出特性,在密闭爆发器中研究了压力输出特性。

峰值压力与总产气量和样品点火加热空气的膨胀有关。AMT-0、AMT-3、AMT-6、AMT-9 和 AMT-12 的峰值压力分别为 1.13、1.24、1.43、1.52 MPa 和 1.56 MPa,增压速率分别为 37、46、63、57 MPa/s 和 53 MPa/s。各纳米铝热体系的峰值压力随着 TACN 含量的增加而上升,当 TACN 质量分数为 12% 时,达到最大。当 TACN 质量分数为 6% 时,峰值压力提高了 26%。而增压速率则随着 TACN 含量的增加先增大、后减小,当 TACN 质量分数为 6% 时,增压速率达到最大,提升了 70%。

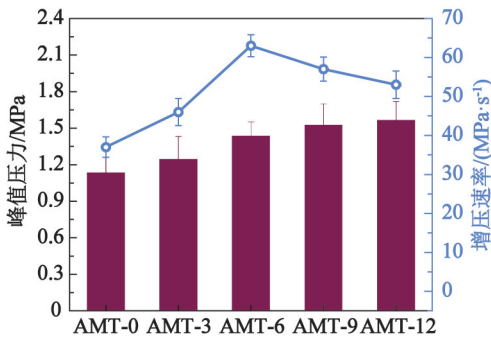


图 13 n-Al/MoO₃/TACN 纳米铝热体系的峰值压力和增压速率

Fig. 13 Peak pressure and pressurization rate of n-Al/MoO₃/TACN systems

3 结论

合成了高能产气组分 TACN,并将 TACN 引入 n-Al/MoO₃ 体系。

研究了复合材料的微观结构和热反应路径,以及分析了火焰增长、传播和压力输出特性,发现 TACN 在铝热反应前分解,有效活化了纳米铝与金属氧化物界面,降低了体系的初始反应峰温度。此外,TACN 的加入显著提高了 n-Al/MoO₃ 体系的能量释放和压力输出性能。尤其在 TACN 质量分数为 6% 时,火焰增长速率和传播速率分别增加了 32% 和 30%,峰值压力和增压速率分别提高了 26% 和 70%。因此,加入 TACN 可提升纳米铝热体系的压力输出与能量释放性能。

参考文献

[1] LIU P, LI X Y, CHENG L, et al. Preparation and characterization of n-Al/FeF₃ nanothermite [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 331: 850-855.
 [2] DOMBROSKI D M B, WANG A Q, WEN J Z, et al. Joining and welding with a nanothermite and exothermic

bonding using reactive multi-nanolayers: a review [J]. Journal of Manufacturing Processes, 2022, 75: 280-300.
 [3] BEKHOUCHE S, TRACHE D, ABDELAZIZ A, et al. Preparation and characterization of MgAl-CuO ternary nanothermite system by arrested reactive milling and its effect on the thermocatalytic decomposition of cellulose nitrate [J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 453 (1): 139845.
 [4] NIE H Q, TAN L P, PISHARATH S, et al. Nanothermite composites with a novel cast curable fluoropolymer [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 414: 128786.
 [5] SHI K W, GUO X D, CHEN L, et al. Alcohol-thermal synthesis of approximately core-shell structured Al@CuO nanothermite with improved heat-release and combustion characteristics [J]. Combustion and Flame, 2021, 228: 331-339.
 [6] 李经纬, 朱晨光. BiOF 的掺入对 n-Al/CuO 纳米铝热体系性能的影响 [J]. 爆破器材, 2023, 52(4): 20-25.
 LI J W, ZHU C G. Effect of BiOF addition on properties of n-Al/CuO nano-thermite system [J]. Explosive Materials, 2023, 52(4): 20-25.
 [7] XU C H, ZHAO Z B, QIAO Z Q, et al. Reactivity of nanothermite-based micro energetic sticks prepared by direct ink writing [J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 438: 135608.
 [8] CHEN S H, YU H S, ZHANG W, et al. Sponge-like Al/PVDF films with laser sensitivity and high combustion performance prepared by rapid phase inversion [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 396: 124962.
 [9] JULIEN B, CURE J, SALVAGNAC L, et al. Integration of gold nanoparticles to modulate the ignitability of nanothermite films [J]. ACS Applied Nano Materials, 2020, 3(3): 2562-2572.
 [10] FAHD A, BARANOVSKY A, DUBOIS C, et al. Superior performance of quaternary NC/GO/Al/KClO₄ nanothermite for high speed impulse small-scale propulsion applications [J]. Combustion and Flame, 2021, 232: 111527.
 [11] WANG N, HU Y B, KE X, et al. Enhanced-absorption template method for preparation of double-shell NiO hollow nanospheres with controllable particle size for nanothermite application [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 379: 122330.
 [12] LI Y X, HUSSAIN I, CHEN X, et al. Hybrid composites based on Al/CuO nanothermites and tetraamine-copper perchlorate for high-performance energetic mate-

