

文章编号:1006-9941(2023)11-1097-08

硝化石墨烯诱导CL-20自组装堆垛结构的制备及性能

罗川东,罗庆平,贾浩巍,伍波,李兆乾,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: 为改善六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)的安全性能,用硝化石墨烯(NG)作为结晶诱导剂,通过溶剂-非溶剂法制备了具有自组装堆垛结构的CL-20。采用场发射扫描电子显微镜(SEM)、X射线衍射(XRD)、傅里叶变换红外光谱(FT-IR)、同步热分析仪(DSC-TG)对所制备CL-20的形貌、结构、热性能进行了表征,并对其机械感度进行了测试分析。结果表明,在不同含量NG的诱导下,CL-20重结晶成方形片状晶体,并自组装堆垛成花瓣型、螺型、塔型等结构。在CL-20自组装堆垛结构的形成过程中,NG的诱导作用体现在其片层对CL-20的吸附作用以及其活性基团与CL-20的基团之间形成氢键上。与原料CL-20相比,自组装堆垛结构CL-20热分解温度降低约5℃,热分解焓最大提高约33%,质量损失从81%提高到99%,机械感度大幅降低。当NG含量为0.5%时,诱导结晶形成的自组装花瓣结构CL-20的撞击感度最低,为6J。

关键词: 硝化石墨烯;六硝基六氮杂异伍兹烷;自组装;结晶;机械感度

中图分类号:TJ55

文献标志码:A

DOI:10.11943/CJEM2022260

0 引言

六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)是一种具有笼型结构的硝胺类炸药化合物,是目前能量密度最高的非核高能炸药^[1-2]。但CL-20感度高,易引发安全事故,这使得其在火炸药领域的应用受到限制,故在CL-20应用中,保持其高能量水平的同时,改善其安全性能显得较为关键^[3-4]。目前研究人员主要通过制备CL-20共晶、重结晶控制CL-20晶体尺寸和形貌、加入诱导剂调控其结构与形貌等方式来改善CL-20的安全性能^[5-9]。在这些研究中,CL-20共晶的制备过程不易控制,难以大量连续化制备。如CL-20和奥克托今(HMX)形成的共晶可显著增加其安全性能,但采用溶剂法制备CL-20/HMX共晶的工艺繁琐、耗时较长;采用溶剂-非溶剂法则存在非结晶炸药回收困难;采用液

相超声法产率较低^[10-11]。重结晶要获得性能较好的CL-20晶体形貌一般需要连续重结晶过程,工艺复杂,且晶粒和形貌较难控制。黄阳飞等^[12]采用连续重结晶法制备 ϵ -CL-20,制备出的 ϵ -CL-20撞击感度和摩擦感度都得到一定程度改善,但 ϵ -CL-20的中位粒径增加了近5倍。而通过加入诱导剂调控结构和形貌的方式来改善CL-20的安全性效果较好。Chen等^[13]通过溶胶-凝胶法将CL-20负载在具有空间网络结构的硝化细菌纤维素(NBC)上,CL-20可陷入NBC凝胶中,形成具有多孔交联网络结构的复合物,从而提高其安全性能。Zhang等^[14]用片层状的石墨烯(G)对CL-20颗粒进行包覆,由于G较为钝感,可显著增加CL-20的安全性能。Bian等^[9]采用表面活性剂Span-80来诱导CL-20生成大小约为1 μm 的 β -CL-20微球,均匀的微球结构可以提高CL-20的安全性能。Song等^[15]以GO作为载体,聚乙烯亚胺作为联结剂,将CL-20自组装封装在GO的大片层上,形成一种片状复合材料,有效降低了CL-20的感度。炸药的结晶形态及形貌对其安全性能具有重要影响,使用诱导剂可以很好地调控结晶形态和形貌,因此,使用一些具有独特结构和性质的诱导剂来调控并制备有序组装结构CL-20的研究具有重要意义。

收稿日期:2022-10-17;修回日期:2022-11-07

网络出版日期:2023-07-20

基金项目:国家自然科学基金(22075230)

作者简介:罗川东(1996-),男,硕士研究生,主要从事含能材料功能化研究。e-mail:858895226@qq.com

通信联系人:罗庆平(1974-),男,副教授,主要从事纳米功能材料、含能材料研究。e-mail:luoqingping@swust.edu.cn

引用本文:罗川东,罗庆平,贾浩巍,等.硝化石墨烯诱导CL-20自组装堆垛结构的制备及性能[J].含能材料,2023,31(11):1097-1104.

LUO Chuan-dong, LUO Qing-ping, JIA Hao-wei, et al. Preparation and Properties of Self-assembled Stacking CL-20 Induced by Nitrified Graphene[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2023, 31(11):1097-1104.

氧化石墨烯(GO)作为石墨烯的衍生物,具有与石墨烯类似的二维片层结构,同时在石墨烯碳链上有大量的含氧官能团,呈现出一定的化学活性^[16-18]。通过硝化反应可将GO制备成一种新型的二维材料硝化石墨烯(NG)^[19-21],其放热性能、化学活性均高于GO,且具有跟GO类似的片层状结构,可作为一种新型的含能诱导剂。一些研究表明,NG对炸药的热分解具有较好的催化作用,此外还可提高炸药的安全性能^[22],但目前采用NG作为结晶诱导剂调控炸药结晶形态和形貌的研究却少见报道。因此,本研究使用具有片层状结构的NG作为结晶诱导剂来调控CL-20晶体的生长形态和结构,并对其热性能和机械感度进行表征,以期获得具有较好安全性能的CL-20。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂:*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF, AR级)、甲苯(C₇H₈, AR级)、浓硫酸(H₂SO₄, AR级, 98%)和硝酸钠(NaNO₃, AR级)购自成都市科隆化学品有限公司;GO(单层)购自上海久艾生物科技有限公司。NG由本实验室通过浓硫酸与硝酸钠混合物作为硝化剂硝化GO而获得,其含氮量为3.056%。

仪器:X'pert pro型X射线衍射仪(荷兰Panalytical公司);Ultra-55型场发射扫描电子显微镜(德国Carl Zeiss公司);Spectrum One Autotima型傅里叶红外光谱仪(美国铂金埃默公司);STA449F5型同步热分析仪(德国耐驰公司)。

1.2 样品制备

将不溶于DMF的诱导剂NG加入到DMF中,超声处理使之均匀分散,同时称取0.5 g CL-20溶解于DMF溶液,并将混合溶液超声处理0.5 h。然后将混合溶液缓慢注射到作为非溶剂的甲苯中(其中V_{DMF}:V_{甲苯}为1:5),以不同含量的NG作为CL-20的结晶诱导剂,静置使CL-20从溶液中析出。最后将析出样品进行冷冻干燥,即制得具有自组装堆垛结构的CL-20。NG作为制备自组装CL-20的诱导剂和模板,由于其不溶于DMF和甲苯,得到的最终样品中含有的NG量为其初始加入量;同时,将其保留在所制备的自组装CL-20样品中,也可有效改善所制备样品的安全性能。将质量分数分别为0%,0.5%,1%,2%,3%的NG诱导制备的自组装CL-20分别命名为CL-20(0NG)、

CL-20(0.5NG)、CL-20(1NG)、CL-20(2NG)、CL-20(3NG)。作为对比,制备了不同质量分数(0.5%,1%,2%,3%)的NG与CL-20的机械混合物,分别命名为CL-20/0.5NG、CL-20/1NG、CL-20/2NG、CL-20/3NG。

1.3 性能表征

所制备样品的形貌由场发射扫描电子显微镜(SEM)进行表征,电压为10 kV,真空度为1.95e⁻⁷ Pa;所制备样品的物相由X射线衍射仪(XRD)进行表征,其测试条件为:Cu K_α(λ=1.540598 Å),测试电压40 kV,电流40 mA,扫描范围3°~80°;所制备样品的结构由傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)进行表征,其测试条件为:KBr压片法,红外数据采集范围为400~4000 cm⁻¹;所制备样品的热性能由同步热分析仪(DSC-TG)进行测试,其测试条件为:室温~300 °C,升温速率为10 K·min⁻¹,Ar气氛,每次测试样品量为0.6 mg;使用BAM感度测试仪,采用FSKM 12方法^[23-24]测试所制备样品的撞击感度,单次样品量为5 mg,在测试范围内以连续6次测试都未爆时的最高能量作为其撞击感度;采用FSKM 10方法^[23-24]测试其摩擦感度,单次样品量为5 mg,在测试范围内以连续6次测试都未爆时的最高摩擦力作为其摩擦感度。

2 结果与讨论

2.1 形貌分析

通过SEM对原料CL-20、NG,以及不同质量分数NG诱导CL-20结晶所获得的样品进行形貌分析,其结果如图1所示。

从图1可知,原料CL-20的形貌为典型的纺锤体形(图1a),粒径在30~100 μm之间。作为结晶诱导剂的NG显示出明显的片层状结构(图1b)。此外,作为对照组未添加NG制备的CL-20(0NG)晶粒细小均匀,粒径在1~5 μm之间。在NG的诱导下,CL-20自组装形成具有堆垛结构的晶体(图1d~1h),这种自组装堆垛结构的CL-20晶体是以具有片层状结构的NG为模板和基底而生长的。当质量分数为0.5%的NG诱导CL-20结晶时,CL-20(0.5NG)可自组装形成致密的花瓣型堆垛结构(图1d和1e),该结构采用一种错位向上方式堆垛而成,且具有明显的晶体生长趋势,晶体结构边缘到中心呈现出不同的结晶形貌,该晶体结构边缘处是由尺寸较大的方形块状CL-20晶

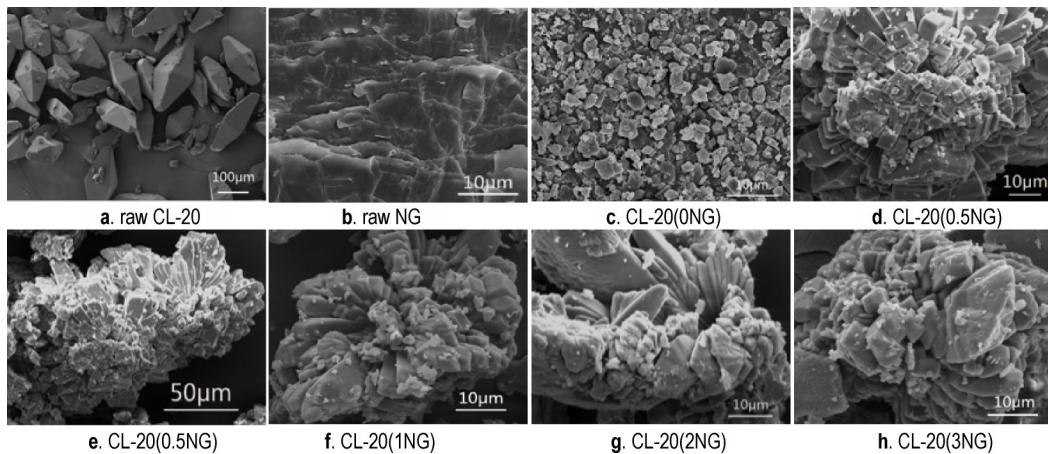


图1 原料和自组装CL-20的SEM图

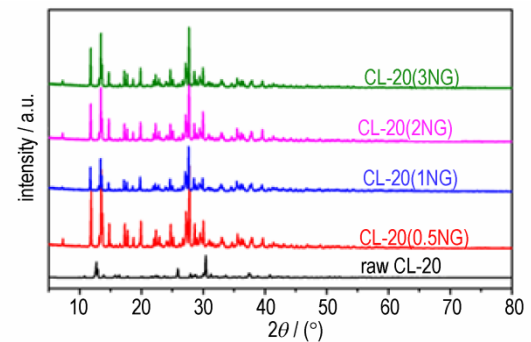
Fig.1 SEM images of raw materials and self-assembled CL-20

体紧密堆垛而成,逐渐过渡到中心处由规整均匀的小的方形片状CL-20晶体堆垛,这些小的方形片状CL-20晶体(尺寸约为 $5\ \mu\text{m}\times 2\ \mu\text{m}\times 1\ \mu\text{m}$)利用错位方式自组装堆垛成为花瓣结构的中心。随着结晶诱导剂NG含量的增加,形成CL-20自组装堆垛晶体结构的基本单元(方形片状晶粒)尺寸逐渐变大。当诱导剂NG的质量分数增加到1%时,尽管自组装形成的CL-20(1NG)晶体为花瓣型结构(图1f),但其形成堆垛结构的方形片状晶体的尺寸变大,且花瓣的中心不再突出,而是凹陷下去。当诱导剂NG的质量分数增加到2%时,CL-20在NG的诱导下自组装生长成为致密的错位螺旋堆垛结构,同时,形成自组装结构的CL-20(2NG)晶体基本单元变得细长(图1g)。在NG的质量分数增加到3%时,CL-20在NG的诱导下自组装成为类似塔型结构(图1h)。NG的含量对形成自组装堆垛结构的CL-20晶体单元的尺寸和CL-20自组装结构形貌具有重要影响。以不同量的NG为结晶诱导剂,可获得不同的密堆积的自组装堆垛结构的CL-20晶体。

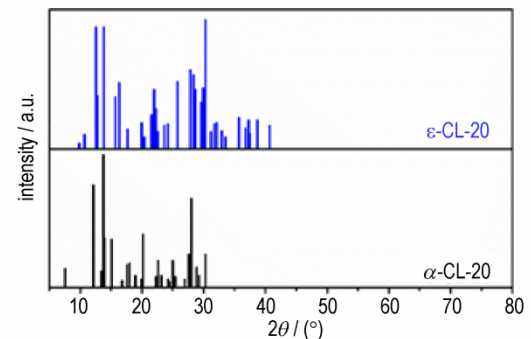
2.2 结构分析

通过XRD和FT-IR对原料CL-20、NG,以及不同质量分数NG诱导CL-20结晶所获得的样品进行物相及结构分析,其结果如图2、图3所示。

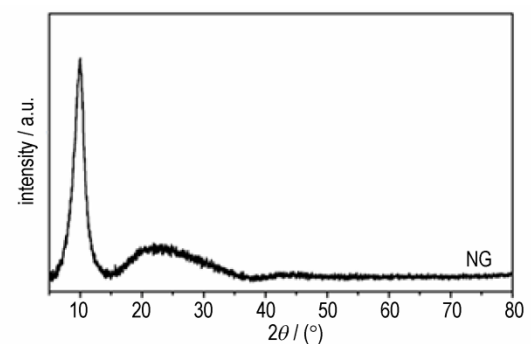
从图2可知,图2a中原料CL-20的三强特征峰位于 $2\theta=12.68^\circ, 13.94^\circ, 30.45^\circ$ 处,分别对应于(1 1 -1), (2 0 0), (2 0 -3)晶面,经过比对与图2b中的 ϵ -CL-20晶型图谱PDF#00-050-2045一致^[25],故确定原料CL-20为 ϵ -CL-20晶型。作为诱导剂的NG在 9.96° 处有1个较强的吸收峰,对应于石墨烯层的(0 0 1)晶面的特征衍射峰(图2c)。在图2a中通过溶剂-非溶剂法



a. raw material and self-assembly stacking structure CL-20



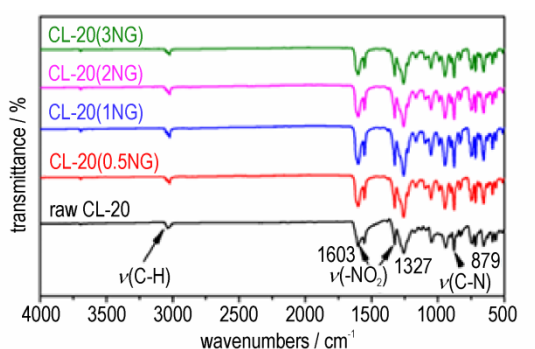
b. α -CL-20 and ϵ -CL-20



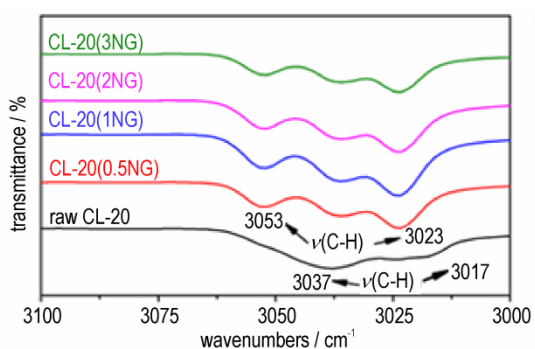
c. NG

图2 原料CL-20、NG和自组装CL-20的XRD图谱

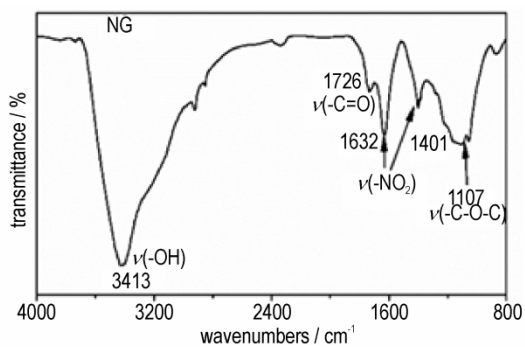
Fig.2 XRD patterns of raw CL-20, NG and self-assembled CL-20



a. raw material and self-assembly stacking structure CL-20



b. magnify at 3000–3100 cm^{-1} in fig.3a



c. NG

图3 原料CL-20、NG和自组装CL-20的FT-IR图谱

Fig.3 FT-IR spectra of raw CL-20, NG and self-assembled CL-20

经NG诱导而制备的自组装堆垛结构CL-20的特征峰在 $2\theta=7.54^\circ, 11.86^\circ, 13.50^\circ, 27.67^\circ$, 分别对应于(0 0 2), (1 1 1), (1 1 2), (1 2 6)晶面, 对比图2b中的 α -CL-20晶型图谱PDF#00-052-2431, 确定其为 α -CL-20晶型^[21]。因此, 结晶诱导剂NG诱导CL-20结晶获得的自组装堆垛结构CL-20的晶型为 α -CL-20。

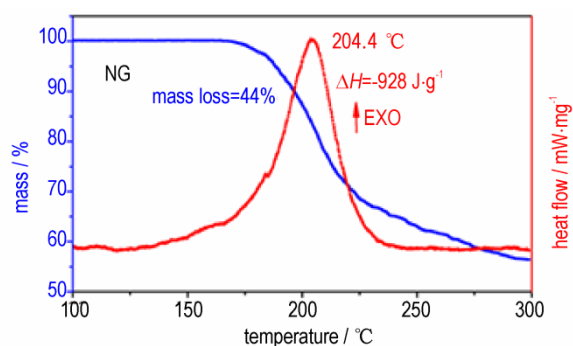
为了进一步表征NG诱导的自组装CL-20的结构, 使用FT-IR分析了自组装CL-20的分子结构。在图3a中NG诱导的自组装CL-20与原料CL-20中位于 1603 cm^{-1} 和 1327 cm^{-1} 处的硝基($-\text{NO}_2$)与位于

879 cm^{-1} 处的C—N基团等的红外特征峰基本吻合, 可知NG诱导的自组装CL-20在结构上并未发生明显变化。但在原料CL-20中有一组位于 $3000\sim 3100 \text{ cm}^{-1}$ 处的双吸收峰(图3b), 其中位于高波数处的吸收峰强度高于位于低波数处的吸收峰强度, 这是 ϵ -CL-20的典型特征吸收峰^[26]。然而在NG诱导的自组装CL-20在此波段呈现出了一组与之相反的双吸收峰, 位于高波数处的吸收峰强度低于位于低波数处的吸收峰强度, 这是属于 α -CL-20的典型特征吸收峰^[27]。同时, 在NG诱导的自组装CL-20中并未出现有位于NG中 1726 cm^{-1} 处的羰基(C=O)伸缩振动特征峰以及 1401 cm^{-1} 和 1632 cm^{-1} 处的一 NO_2 伸缩振动特征峰(图3c), 由此可知NG只诱导CL-20结晶过程中晶体的生长及自组装堆垛过程, 自组装CL-20的分子结构并未因诱导剂NG的加入而发生变化。

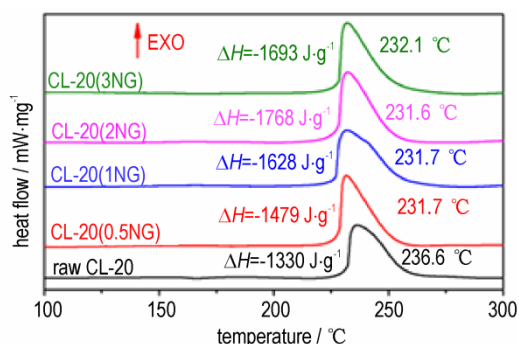
2.3 热分析

对原料CL-20、NG, 以及不同质量分数NG诱导CL-20结晶所获得的样品进行热性能分析, 其DSC和TG曲线如图4所示。

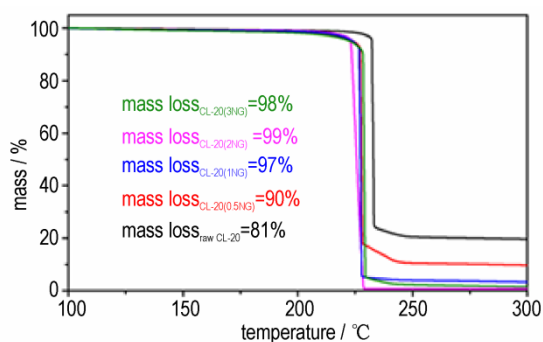
从图4a中NG的DSC曲线可知, NG的放热峰温为 204.4°C , 放热焓为 $-928 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$, 这是由于NG中含有一 NO_2 官能团(图3c), 故能显示出较好的放热性能。相较于原料CL-20的放热峰温(236.6°C), NG诱导制备的自组装CL-20的放热峰温提前了约 5°C (图4b), 这是因为NG诱导结晶降低了CL-20的颗粒粒径, 改变了其形貌, 同时, NG的放热峰温低于CL-20。随着结晶诱导剂NG含量的增加, 所制备的自组装CL-20的放热量显著提升。原料CL-20的放热量为 $-1330 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$, 当NG的质量分数为0.5%时, 诱导制备的CL-20(0.5NG)放热量为 $-1479 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$, 较原料放热量提高了约11%。其中CL-20(2NG)放出的热量最大, 达到 $-1768 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$, 与原料CL-20相比放热量提高了近33%。这是由于在加热过程, 具有较低放热峰温的NG会提前热分解, 且其热分解所产生的气相对CL-20的热分解具有较好的催化作用, 使得自组装CL-20热分解提前, 分解温度降低, 热分解更彻底, 分解放热量增大。在此之后继续增加NG的含量, 自组装CL-20的放热量会减小, 这是由于过量较低能量的诱导剂NG的加入导致自组装CL-20放热量开始减小。这种趋势在TG曲线中得到了印证(图4c), 由图4c可以看出随着NG含量的增加, 其诱导的自组装CL-20的质量损失逐渐增加, 其中拥有最大放热量的自组装CL-20(0.5NG)样品的质量损失也最大, 达到99%。此时随



a. DSC and TG curves of NG



b. DSC curves of raw material and self-assembly stacking structure CL-20



c. TG curves of raw material and self-assembly stacking structure CL-20

图4 原料CL-20、NG和自组装CL-20的DSC与TG曲线

Fig.4 DSC and TG curves of raw CL-20, NG and self-assembled CL-20

随着NG含量的继续增加,所制备的自组装CL-20的放热量逐渐减小,质量损失与之对应减小。因此,在适量诱导剂NG的诱导下,制备的自组装CL-20具有优异的放热性能和热分解性能。

2.4 形成机理

为了研究NG的微观片层形貌,对NG进行了SEM测试,其结果如图5所示。由图5可知,NG作为石墨烯的衍生物,含有大量的石墨烯片层结构,在其SEM图上表现为NG片堆叠而成的起伏与褶皱结构

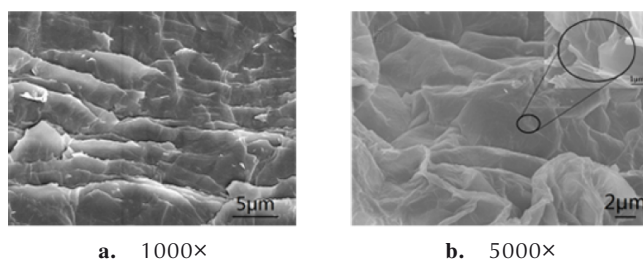


图5 NG在不同放大倍数为下的SEM图片

Fig.5 SEM images of NG at different magnifications

(图5a),在放大倍数5000×下NG片层厚度均匀(图5b),这种NG片层的堆叠方式具有2~5 μm错位,NG独特的错位堆叠方式以及在NG片上大量的活性官能团(如—NO₂等),使其可作为模板和结晶诱导剂使用。

以NG作为结晶诱导剂的自组装CL-20的生长过程如图6所示。在将含结晶诱导剂的CL-20溶液注入至非溶剂中时,如图6烧杯中所示,这些液滴在非溶剂中会形成CL-20的微乳液滴。由于微乳液滴中溶剂的反向扩散,使得每个微乳液滴中CL-20的浓度升高,当其达到过饱和状态后开始结晶析出。微乳液滴中CL-20的结晶析出过程如图6所示,由于NG具有高比表面积的片层状结构,易吸附溶液中游离的CL-20分子,同时NG碳链上的一OH、—COOH、—NO₂等活性基团,易与CL-20分子形成氢键而相互吸引。因此,CL-20会以NG的片层结构作为基底进行成核和结晶生长。随着CL-20晶体的不断析出,CL-20晶体开始以NG的错位结构为模板结晶堆垛,最后自组装成为具有错位堆垛结构的CL-20。在单个CL-20晶体结构形成过程中,NG的片层结构会限制CL-20的继续生长,从而形成较为规整的方形片状晶体,进而开始自组装堆垛。同时,由于NG的片层为错位堆叠结构,因此CL-20分子能同时生长在NG的不同片层位置,最终获得具有自组装错位堆叠结构的CL-20。此外,由于诱导剂NG含量的不同,对CL-20结晶的诱导能力以及在CL-20晶体生长过程及错位堆垛过程的限制效应也存在一定的差异,导致最终得到的自组装CL-20的基本组成单元:方形片状CL-20晶体的形貌以及自组装堆垛结构的形貌有所不同,出现了花瓣型、螺型、塔型等CL-20自组装堆垛结构。在此过程中,诱导剂NG对CL-20结晶的诱导作用是通过其片层对CL-20的吸附作用以及NG的活性官能团与CL-20间形成氢键来实现的。

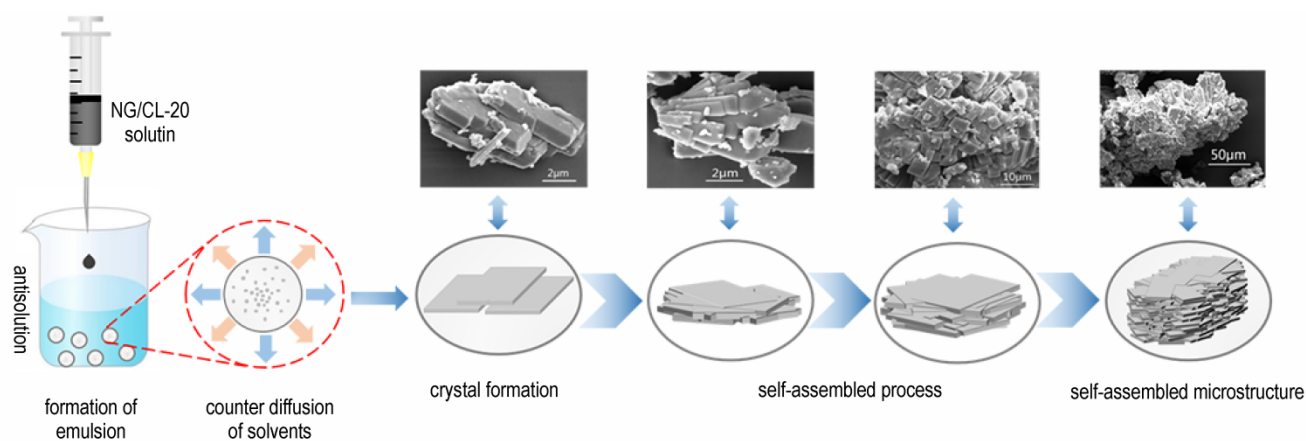


图6 自组装CL-20的生长过程示意图

Fig.6 Schematic diagram of the growth process of self-assembled CL-20

2.5 感度分析

为了获得NG诱导所制备的自组装CL-20(NG)的安全性能,对其机械感度(撞击感度、摩擦感度)进行了测试。作为对照,机械混合所制备的CL-20/NG的机械感度也被分析测试,其结果如表1所示。

从表1可知,原料CL-20的撞击感度为1 J,自组装CL-20的撞击感度相比原料大幅降低。当诱导剂NG的质量分数为0.5%时,所制备的自组装CL-20具有最低的撞击感度,为6 J;随着NG含量的继续增加,自组装CL-20的撞击感度逐渐增加,最后保持在3 J,但仍远小于原料的撞击感度1 J。这是因为所制备的自组装CL-20具有较为有序的密堆积堆垛结构(图1、图6),且其堆垛结构并不是简单的线性向上叠加,而是一种错位的向上堆垛,在其受到撞击时会导致单个方形片状CL-20晶体的滑移,滑移后自组装CL-20的堆垛结构开始坍塌,在此过程将消耗大量的撞击能量,同时,NG作为一种比CL-20感度低的材料,在一定程度上也降低了CL-20的撞击感度^[21,28],因此其具有比原料更低的撞击感度。当NG的质量分数大于0.5%时,随着NG含量的继续提高,自组装CL-20的有序密堆积结构逐渐被破坏,故其撞击感度逐渐升高。与原料相比,机械混合的CL-20/2NG、CL-20/3NG样品撞击感度也有所降低,为2 J。这主要是因为NG的感度低于CL-20,将其与CL-20机械混合后,NG对CL-20在撞击过程产生热点有一定的限制和延缓作用。所制备的自组装堆垛结构有远小于机械混合的CL-20/NG样品的机械感度,因此,独特的自组装错位堆垛结构对CL-20撞击感度的降低效果更为显著。

由表1还可以看出,原料CL-20的摩擦感度为72 N,随着诱导剂NG含量的增加,所制备的自组装CL-20

表1 自组装CL-20和机械混合NG/CL-20的机械感度

Table 1 Mechanical sensitivities of self-assembled CL-20 and mechanically mixed NG/CL-20

explosives	IS / J	FS / N
raw CL-20	1	72
CL-20(0.5NG)	6	76
CL-20(1NG)	4	80
CL-20(2NG)	3	96
CL-20(3NG)	3	108
CL-20/0.5NG	1	72
CL-20/1 NG	1	72
CL-20/2 NG	2	76
CL-20/3 NG	2	80

Note: IS is impact sensitivity. FS is friction sensitivity.

的摩擦感度逐渐降低,其摩擦感度从CL-20(0.5NG)的76 N逐渐降低至CL-20(1NG)的80 N、CL-20(2NG)的96 N、CL-20(3NG)的108 N。这是因为诱导剂NG是一种比原料CL-20机械感度低的二维片层结构材料^[17],这类石墨烯片层结构在外界摩擦力的作用下将产生滑移效应,这使得所制备的自组装CL-20起爆将消耗更多的能量,故随着NG含量的提高,所制备的自组装CL-20的摩擦感度降低。NG含量对所制备自组装CL-20的摩擦感度具有重要影响。同时,自组装结构的基本组成单元:方形片状CL-20晶体也能有效转移外界的摩擦力,有利于其摩擦感度的降低,这也使得所制备的自组装CL-20的摩擦感度低于原料。机械混合制备的NG/CL-20样品的摩擦感度也随着NG含量的增加而逐渐降低,这是因为诱导剂NG的二维片层结构在外力作用下的滑移效应所致。但机械混合制备的CL-20/NG样品没有自组装CL-20的有序堆垛结构,故相同质量配比下通过机械混合制备的

CL-20/NG样品的摩擦感度大幅高于自组装CL-20的感度。因此,通过NG的诱导结晶,可获得一种机械感度较低的自组装CL-20晶体。

3 结论

(1)以NG作为诱导剂,在CL-20的重结晶过程中诱导其自组装堆垛而形成了具有花瓣型、螺型、塔型等多种堆垛结构的CL-20晶体。

(2)诱导剂NG独特的片层堆叠结构为CL-20的自组装提供了基底和模板,但NG并不参与CL-20分子结构的构建,CL-20分子结构未发生改变。诱导剂NG含量对形成自组装堆垛结构CL-20晶体单元的尺寸和CL-20自组装结构形貌具有重要影响。

(3)与原料相比,自组装堆垛结构CL-20的热分解温度降低,热分解放热量及质量损失大幅提高。

(4)自组装堆垛结构CL-20的机械感度与原料相比大幅降低,随着NG含量的增加自组装CL-20的摩擦感度随之降低。当NG质量分数为0.5%时,诱导结晶形成的自组装花瓣结构CL-20的撞击感度最低。这对于通过改变炸药结构来降低感度提供了较好的借鉴作用。

参考文献:

- [1] 费腾,来祺,张文瑾,等. CL-20制备及晶体研究进展[J]. 含能材料, 2021, 29(4): 352-368.
FEI Teng, LAI Qi, ZHANG Wen-jing, et al. Research progress of synthesis and processing of CL-20[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2021, 29(4): 352-368.
- [2] BAYAT Y, ZEYNALI V. Preparation and characterization of nano-CL-20 explosive [J]. *Journal of Energetic Materials*, 2011, 29(4): 281-291.
- [3] 陈鲁英,赵省向,杨培进,等. CL-20炸药的包覆钝感研究[J]. 含能材料, 2006, (3): 171-173+199+156.
CHEN Lu-ying, ZHAO Sheng-xiang, YANG Pei-jin, et al. The coating and desensitization of CL-20[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2006, (3): 171-173+199+156.
- [4] GUO X D, OUYANG G, LIU J, et al. Massive preparation of reduced-sensitivity nano CL-20 and its characterization [J]. *Journal of Energetic Materials*, 2015, 33(1): 24-33.
- [5] 孙康波,张树海,郝永平,等. CL-20/DMMD共晶炸药的制备与表征[J]. 含能材料, 2021, 29(9): 790-797.
SUN Kang-bo, ZHANG Shu-hai, HAO Yong-ping, et al. Preparation and characterization of CL-20/DMMD co-crystal explosive[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2021, 29(9): 790-797.
- [6] 李丽,尹婷,伍波,等. 基于溶剂/非溶剂法的微通道结晶制备CL-20/HMX共晶[J]. 含能材料, 2021, 29(1): 62-69.
LI Li, YIN Ting, WU Bo, et al. Preparation of CL-20/HMX co-crystal by microchannel crystallization based on solvent/non-solvent method[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2021, 29(1): 62-69.
- [7] XING J T, WANG W L, XU W Z, et al. Preparation and characterization of spherical submicron CL-20 by siphon spray refinement [J]. *Journal of Nanomaterials*, 2020, 2394698: 1-9.
- [8] MOLT R W, BARTLETT R J, WATSON T, et al. Conformers of CL-20 explosive and ab initio refinement using perturbation theory: implications to detonation mechanisms [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2012, 116(49): 12129-12135.
- [9] BIAN K F, ALARID L, ROSENBERG D, et al. Surfactant assisted self-assembly and synthesis of highly uniform spherical CL-20 microparticles[J]. *MRS Advances*, 2018, 3(41): 2421-2427.
- [10] 涂志琼,李吉祯,付小龙,等. CL-20与HMX共晶技术国内外研究进展[J]. 兵器装备工程学报, 2022, 43(2): 145-150.
TU Zhi-qiong, LI Ji-zhen, FU Xiao-long, et al. Research progress abroad of CL-20/HMX cocrystal technology[J]. *Journal of Ordnance Equipment Engineering*, 2022, 43(2): 145-150.
- [11] 武宗凯,粟磊,张福勇,等. CL-20/HMX共晶含能材料研究进展[J]. 科学技术与工程, 2021, 21(35): 14882-14891.
WU Zong-kai, LI Lei, ZHANG Fu-yong, et al. Research progress of CL-20/HMX cocrystal energetic materials [J]. *Science Technology and Engineering*, 2021, 21(35): 14882-14891.
- [12] 黄阳飞,焦清介,郭学永,等. 溶剂-反溶剂交替法制备大颗粒圆滑 ϵ -CL-20[J]. 含能材料, 2017, 25(3): 221-225.
HUANG Yang-fei, JIAO Qing-jie, GUO Xue-yong, et al. Production of the large smooth ϵ -CL-20 particle by an alternative method of solvent and anti-solvent[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2017, 25(3): 221-225.
- [13] CHEN L, HE W D, LIU J. Safe fabrication, thermal decomposition kinetics, and mechanism of nanoenergetic composite NBC/CL-20[J]. *ACS Omega*, 2020, 5(48): 31407-31416.
- [14] ZHANG T, LI Y Y, WANG W, et al. Directional assembly of flowerlike maghemite on graphene and its catalytic activity for the thermal decomposition of CL-20[J]. *Ceramics International*, 2019, 45(16): 20606-20612.
- [15] SONG X M, HUANG Q, JIN B, et al. Fabrication and characterization of CL-20/PEI/GO composites with enhanced thermal stability and desensitization via electrostatic self-assembly[J]. *Applied Surface Science*, 2021, 558: 149933(1-9).
- [16] 张艳岗,裴健,陈书焕,等. 氧化石墨烯在含能材料中的应用研究进展[J]. 中北大学学报(自然科学版), 2022, 43(4): 289-300.
ZHANG Yan-gang, PEI Jian, CHEN Shu-huan, et al. Research progress of graphene oxide in energetic materials[J]. *Journal of North University of China (Natural Science Edition)*, 2022, 43(4): 289-300.
- [17] SU C L, ACIK M, TAKAI K, et al. Probing the catalytic activity of porous graphene oxide and the origin of this behaviour[J]. *Nature Communications*, 2012, 3(1): 1298(1-9).
- [18] CHEN D, FENG H B, LI J H. Graphene oxide: Preparation, functionalization, and electrochemical applications[J]. *Chemical Reviews*, 2012, 112(11): 6027-6053.
- [19] ZHANG W W, LUO Q P, DUAN X H, et al. Nitrated graphene oxide and its catalytic activity in thermal decomposition of ammonium perchlorate [J]. *Materials Research Bulletin*, 2014, 50: 73-78.
- [20] YUAN S, LI Z Q, LUO Q P, et al. Preparation and thermal decomposition properties of nitrated graphene oxide (NGO)/

- RDX nano-energetic composites[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2020, 139(3): 1671–1679.
- [21] GUAN F Y, REN H, YU L, et al. Nitrated graphene oxide derived from graphite oxide: A promising energetic two-dimensional material[J]. *Nanomaterials*, 2021, 11(1): 58(1–12).
- [22] 袁申, 李兆乾, 段晓惠, 等. NGO/NC 复合含能材料的制备及热分解性能[J]. *含能材料*, 2017, 25(3): 203–208.
- YUAN Shen, LI Zhao-qian, DUAN Xiao-hui, et al. Preparation and thermal decomposition properties of NGO/NC energetic composites[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2017, 25(3): 203–208.
- [23] ZHANG J H, JIN B, SONG Y L, et al. Series of AzTO-based energetic materials: effect of different π - π stacking modes on their thermal stability and sensitivity [J]. *Langmuir*, 2021, 37(23): 7118–7126.
- [24] ZHANG J H, JIN B, LI XY, et al. Study of H_2AzTO -based energetic metal-organic frameworks for catalyzing the thermal decomposition of ammonium perchlorate[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 404(15): 126287(1–7).
- [25] AN C W, LI H Q, YE B Y, et al. Nano-CL-20/HMX cocrystal explosive for significantly reduced mechanical sensitivity [J]. *Journal of Nanomaterials*, 2017: 3791320(1–7).
- [26] GUO C P, WANG D J, GAO B, et al. Solid-solid phase transition study of ϵ -CL-20/binder composites [J]. *RSC Advances*, 2016, 6(2): 859–865.
- [27] VON H E, OENELLAS D, FOLTZ M F, et al. The solubility of ϵ -CL-20 in selected materials[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1994, 19(4): 206–212.
- [28] 牛春欢. 碳纳米材料对 CL-20 和 HMX 的降感性能研究[D]. 绵阳: 西南科技大学, 2018.
- NIU Chun-Huan. The research of insensitive performance for CL-20 and HMX with carbon nanomaterials [D]. Mianyang: Southwest University of Science and Technology, 2018.

Preparation and Properties of Self-assembled Stacking CL-20 Induced by Nitrified Graphene

LUO Chuan-dong, LUO Qing-ping, JIA Hao-wei, WU Bo, LI Zhao-qian, DUAN Xiao-hui

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

Abstract: In order to improve the safety performance of hexanitrohexaazaisowurtzitane (CL-20), the CL-20 with self-assembled stacking structures were prepared by the solvent-nonsolvent method using nitrified graphene (NG) as a crystallization inducer. The morphologies, structures, and thermal properties of the stacking structure CL-20 were characterized by field emission scanning electron microscopy (FE-SEM), X-ray diffraction (XRD), fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), and synchronous thermal analyzer (DSC-TG) respectively, and their mechanical sensitivities were tested and analyzed. The results show that under the induction of different content of NG, CL-20 recrystallizes into square flake crystals, and self-assembles and stacks into petal-shaped, spiral-shaped, tower-shaped, and other structures. During the formation of the self-assembled stacking CL-20, the induction effects of NG are reflected in the adsorption effect of its sheet layer on CL-20 and the formation of hydrogen bonds between NG's active functional groups with CL-20. Compared with the raw CL-20, the thermal decomposition temperature of the self-assembled stacking CL-20 is reduced by about 5 °C, the maximum thermal decomposition enthalpy is increased by about 33%, and the mass loss is increased from 81% to 99%. The prepared self-assembled stacking CL-20 has a significantly lower mechanical sensitivity than that of the raw CL-20. When the NG content is 0.5%, the self-assembled petal CL-20 prepared by NG induction has the lowest impact sensitivity of 6 J.

Key words: nitrified graphene; hexanitrohexaazaisowurtzitane; self-assembly; crystallization; mechanical sensitivity

CLC number: TJ55

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2022260

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

(责编: 王馨逸)