文章编号:1006-9941(2025)05-0497-08

NaN₅/GO复合含能材料的制备及其性能

尹磊,秦凯毅,陆明,林秋汉 (南京理工大学化学与化工学院,江苏南京 210094)

摘 要: 五唑钠(NaN₅)是一种具有高能量密度、较快能量释放速率的高能含氮化合物,其燃烧会产生大量的气体,但其燃烧速率 慢、敏感性高、难以自持燃烧。为此,研究提出了基于 NaN₅和氧化石墨烯(GO)、聚多巴胺(PDA)配位络合物策略,采用溶剂挥发和 共沉淀法获得一系列 NaN₅复合含能材料。通过扫描电子显微镜(SEM)、傅里叶红外光谱(FT-IR)、X射线光电子能谱(XPS)确定含 能材料的形貌和结构,通过同步热分析(TG-DSC)和反应动力学模拟讨论了材料的热分解性能和机理,通过热丝点火确定 NaN₅的 燃烧爆炸性能。结果表明,NaN₅-3%GO-1%PDA 的结构从立方晶体优化为多孔褶皱层状,材料之间紧密结合; NaN₅-3%GO-1%PDA与NaN₅的热分解相比,逐级分解温差缩小了 61.1 ℃,活化能降低 30.7 kJ·mol⁻¹,爆轰增长时间从 33.33 μs 缩减到 16.67 μs,证明了 NaN₅-3%GO-1%PDA具备更快的能量释放速率。

关键词: 五唑; GO; 共沉淀法; 点火; 动力学

中图分类号: TJ55;O64

文献标志码:A

DOI:10.11943/CJEM2025031

0 引言

现代含能材料以绿色产气、可控燃烧与结构调控 等为设计理念,使分解产物(主要为N₂)更加清洁的富氮 材料日益受到关注。其中,五唑钠(NaN₅)作为一种新型 全氮阴离子含能化合物,具有较高的密度1.471 g·cm⁻³, 分解温度达到了110 ℃,其爆炸产物主要为N₂,理论 上具备较强的能量释放潜力^[1-6]。然而,其实际应用却 受到多方面限制,包括感度高、吸湿性强、热稳定性差 以及难以实现自持燃烧等问题,这使其在推进剂或高 温燃烧体系中的推广应用受限^[7-10]。

针对富氮含能材料在燃烧过程中的热传导效率低、自持燃烧能力差的问题,近年来的研究逐步集中于构建功能复合体系,来达到改善其能量释放路径和结构稳定性的目的^[11-14]。氧化石墨烯(GO)具有独特的二维片层结构、高比表面积、良好的热导率以及大量含

收稿日期: 2025-02-21;修回日期: 2025-03-06 网络出版日期: 2025-05-19 基金项目:国家自然科学基金(22375095) 作者简介:尹磊(1998-),男,博士,主要从事纳米复合含能材料研 究。e-mail:a1401713264@163.com 通信联系人:林秋汉(1985-),男,博导,主要从事高氮、全氮化合 物研究。e-mail:lingh@njust.edu.cn 氧官能团等特点,因此可在含能体系中提供有效的热 传递通道,同时与能量分子形成氢键或静电作用,增强 界面相容性,进而改善含能材料的热响应行为^[15-18]。 Peng Bao等^[19]通过 GO 片层结构为 CL-20 提供了优 异的热传递路径,同时分解生成活性氧,提高反应均匀 性并增强燃烧效率。

此外,结构稳定性对于提高含能材料的能量释放 速率亦至关重要。将GO的热导优势与含能材料稳定 结合,不仅提升材料的力学性能,也有助于降低水汽敏 感性,提高复合体系的稳定性^[20-23]。聚多巴胺(PDA) 因其良好的自聚合特性,可与NaN₅和GO稳定复合, 有望在不显著影响NaN₅原始能量密度的基础上,提 升其整体能量释放特性。

基于上述分析,为提升 NaN₅的燃烧能力与热分 解性能,研究采用溶剂挥发与共沉淀相结合的方法构 建复合结构,制备了 NaN₅-3%GO-1%PDA 复合含能 材料,并通过扫描电子显微镜(SEM)、傅里叶红外光谱 (FT-IR)、X 射线光电子能谱(XPS)等手段对其微观结 构与界面作用进行表征;结合同步热分析(TG-DSC) 与热丝点火实验分析了它们的热反应行为,从动力学 角度探讨反应机制,为 N₅类含能材料的实用化提供新 的设计路径与思路。

引用本文:尹磊,秦凯毅,陆明,等. NaN₅/GO复合含能材料的制备及其性能[]]. 含能材料,2025,33(5):497-504. YIN Lei, QIN Kai-yi, LU Ming, et al. Preparation and Properties of NaN₅/GO Composite Energetic Materials[]]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*,2025,33(5):497-504.

CHINESE JOURNAL OF ENERGETIC MATERIALS

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂:4-羟基-3,5-二甲基苯胺盐酸盐,亚硝酸钠, 甘氨酸亚铁(Fe(Gly)₂),间氯过氧苯甲酸(m-CPBA), AR,上海迈瑞尔化学技术有限公司;四氢呋喃,甲醇, 丙酮,乙腈,乙醇,乙酸乙酯,盐酸多巴胺,AR,上海泰 坦科技股份有限公司;盐酸,36%,国药集团化学试剂 有限公司;叠氮化钠,AR,上海阿拉丁试剂有限公司; GO,AR,北京百灵威科技有限公司;Tris-HCl 8.5缓冲 剂,AR,上海源叶生物科技有限公司。

仪器: EYELAPSL-1810 磁力搅拌低温恒温水槽, 日本东京理化器械株式会社; DLSB-100 低温冷却液



Scheme 1 Synthetic route of NaN₅^[24]

(2) NaN₅-3%GO与NaN₅-5%GO制备

称量 3 mg GO 置于 18.00 mL 乙醇和 6.00 mL H₂O 的混合溶液中。室温下超声处理 30 min,得到 GO 超 分散悬浮液。将 NaN₅水合物(100.00 mg)加入制备 好的 GO 悬浮液中,置于冷水浴中(0±5)℃磁力搅拌 2 h,对反应结束后的复合材料进行真空干燥 24 h,得到浅 灰色粉末(记为 NaN₅-3%GO)。同理,称量 5 mg GO,制 备 NaN₅-5%GO。制备路线如 Scheme 2 所示。

Graphene Oxide	Ethanol/wa	ater mixed solution trasonic	→ GO Ultraso Dispersion Li	nic Iquid
GO Ultrasonic Dispersion Liquid	+ NaN $_{\rm 5}$	Stir (0±5) Low temperatur	°C re drying	→ NaN₅-GO
Scheme 2 Pr	eparation	route of NaN3/	/5%GO	

(3)NaN₅-3%GO-1%PDA 与 NaN₅-5%GO-1%PDA 制备

称取 1.00 mg 的盐酸多巴胺加入 5.00 mL 的 Tris 缓冲液 (pH=8.5) 中, 在室温下搅拌 2 h 得到浓度为

循环泵, 巩义市予华仪器有限公司; KQ-400KDE 超声 分散机, 昆山市超声仪器有限公司; 200 F3 型差示扫 描量热仪, 德国 Netzsch公司; 扫描电子显微镜, Hitachi Regulus 8100; 傅里叶变换红外光谱仪, Nicolet IS-10; X射线光电子能谱, 美国 ThermoFisher Nexsa; X射线衍射仪, Bruker D8 Advance; Phantom v7 高速 摄像机, 美国 Vision Research。

1.2 样品制备

(1) NaN₅合成

参考许元刚等^[24]的合成路线制备 NaN₅,以4-羟 基-3,5-二甲基苯胺盐酸盐、亚硝酸钠、叠氮化钠为原 料,制备出灰白色的 NaN₅水合物粗产物。具体合成 路线如 Scheme 1 所示。



0.20 mg·mL⁻¹的 PDA 溶液。称量 3 mg GO 置于 18.00 mL乙醇和 6.00 mL H₂O 的混合溶液中。室温 下超声处理 30 min,得到 GO 超分散悬浮液。将 NaN₅水合物(100.00 mg)加入制备好的 GO 悬浮液 中,置于冷水浴中(0±5)℃磁力搅拌,然后向混合溶液 中缓慢滴加 PDA 溶液,滴加速度约为 6 mL·min⁻¹,滴 加完成后继续搅拌 2 h。对制备的的复合材料进行真 空 干燥 24 h,得 到 灰 褐 色 复 合 物 (记 为 NaN₅-3%GO-1%PDA)。同理,称量 5 mg GO,制备 NaN₅-5%GO-1%PDA。制备路线如 Scheme 3 所示。

1.3 性能表征

(1)结构与形貌:使用 SEM 对不同 GO 比例的 NaN₅复合含能材料的形貌进行表征,加速电压为 5 kV。使用 FT-IR 研究 3% GO、1% PDA 对复合材料有 机官能团的影响。同样,使用 XPS 分析 NaN₅复合含能 材料的结合键,真空度为 5×10⁻⁹ Pa, X-射线源为铝,电 压 12 kV。



(2)热分解性:使用TG-DSC研究复合材料热分解, 将 0.2~1.0 mg 样品放入氧化铝坩埚中,以 10 K·min⁻¹ 加热速率在 N₂气氛下从 25 ℃分别加热到 600 ℃。采 用 KAS 和 FWO 无模型方法对 NaN₅及不同 GO 添加 量的 NaN₅复合材料的热分解过程进行动力学分析, 获得动力学参数,对比 GO 含量对反应的影响。

(3)燃烧性能:使用镍铬合金丝在空气中加热点火,合金丝直径0.2 mm,测试用量10 mg,承载电压 15 V,用高速摄像机记录材料燃烧过程的变化,拍摄 速率5000 fps。

2 结果与讨论

2.1 NaN₅-GO-PDA 形貌结构分析

对 NaN_5 、 NaN_5 -3%GO、 NaN_5 -5%GO、 NaN_5 -3%



图1 NaN₅及其复合材料 SEM 图像

Fig.1 SEM images of NaN₅ and its composite materials

通过 FTIR 分析,确定了 NaN₅及其复合材料的特征化学键,结果如图 2 所示。在1250~1220 cm⁻¹之间的特征峰为五唑环上 N—N 键的伸缩振动吸收峰,说明 NaN₅自身的结构性质并未发生改变。NaN₅由于含结晶水在 3000~4000 cm⁻¹的范围内存在一组宽峰,而在 NaN₅-3%GO 和 NaN₅-5%GO 中,GO 中大量的含



图2 NaN₅及其复合材料的FTIR图像

Fig.2 FTIR image of NaN₅ and its composite materials

能组份的添加,避免了材料自身能量的降低。

氧官能团(如一OH,一COOH)使得该位置的衍射峰 信号增强且变得更加尖锐。NaN₅-3%GO-1%PDA在 3000~4000 cm⁻¹的范围内的峰信号由于增加了PDA 中O—H伸缩振动变得更强。可见,GO、PDA未改变

NaN。自身结构,而三者的紧密结合可充分发挥GO高

导热性、NaN。高能量输出特性。

为了确定 GO和 PDA 对 NaN₅的影响, 对 NaN₅、 NaN₅-3%GO、NaN₅-5%GO、NaN₅-3%GO-1%PDA和 NaN₅-5%GO-1%PDA的 N1s 光谱进行测试, 结果如 图 3所示。从图 3a~c中可以看出, N₅⁻环的氮原子特征峰 位于 400.5 eV, NaN₅-3%GO和 NaN₅-3%GO-1%PDA 中 N₅⁻的结合能依次增加 0.1 eV。而在图 3d, 3e 中, NaN₅-5%GO和 NaN₅-5%GO-1%PDA中 N₅⁻的结合 能分别增加 0.4和 0.5 eV。分析认为这是 GO与 NaN₅ 高效键合导致键能提高, GO 含量增加会加深作用, 而 PDA 参与材料结构调整又将两者的结合进一步 提高^[25]。

含能材料



图3 NaN₅及其复合材料的N1s光谱

Fig.3 N1s spectra of NaN₅ and its composite materials

2.2 热动力学性能分析

为分析 GO和 PDA 对 NaN₅热分解的影响,在升温速 率为 10 K·min⁻¹下对 NaN₅、NaN₅-3%GO、NaN₅-5%GO、 NaN₅-3%GO-1%PDA和 NaN₅-5%GO-1%PDA的进行 TG-DTG测试,结果如图 4 所示。从图 4a 可以看出, NaN₅及其复合材料整体上分为 140 ℃和 460 ℃附近 的两个放热分解阶段。在第一阶段,NaN₅、 NaN₅-3%GO、NaN₅-5%GO、NaN₅-3%GO-1%PDA 和 NaN₅-5%GO-1%PDA的质量损失分别为 30.76%、 30.37%、29.61%、29.11%和 28.89%;在第二阶段的 质量损失分别为44.68%、44.49%、44.34%、42.55% 和42.13%。推测第一阶段NaN₅由于热分解生成NaN₃和N₂,第二阶段NaN₃分解脱去N₂^[26]。与GO复合后,NaN₅-3%GO、NaN₅-5%GO的分解残留碳化物增加,质量损失减少。从图4b可以看到,进一步与PDA复合后,PDA会增强GO与NaN₅的相互作用,第二分解段明显延后。通过NaN₅-3/5%GO和NaN₅-3/5%GO-1%PDA的TG-DTG曲线对比可以确定,PDA的自聚合特性和GO的导热性与NaN₅热分解性复合,热稳定性能明显提高。





含能材料

采用 DSC 法研究了不同比例 GO 和 GO-PDA 对 NaN₅及其复合材料热性能的影响,结果如图 5 所示。 对比图 5a,5b,5d 中第一分解段峰值温度(T_{p1})和第 二分解段峰值温度(T_{p2})可以看出,GO 促进了 NaN₅ 的热分解,但过量的 GO 并不会进一步提升材料的热 分解性能。分别对比图 5b~c 和图 5d~e 的 T_{p1} 和 T_{p2} 可以看出,PDA的添加会进一步优化材料复合结构, 热分解性能进一步提高。从图 5f 可以看出,过量的 GO 成为结构优化的阻碍,NaN₅-3%GO-1%PDA 缩 短第一和第二分解峰之间的温差最大,为 61.1 ℃, 表明添加 3%GO 和 1%PDA 时,材料的分解最 迅速。



图5 不同升温速率下 NaN₅及其复合材料的 DSC 曲线及 5 K·min⁻¹的升温速率下 NaN₅及其复合材料的两个热分解阶段的峰值温度(*T*₀)的变化曲线

Fig.5 DSC curves of NaN₅ and its composite materials at different heating rates, and variation curves of peak temperatures (T_p) of two thermal decomposition stages of NaN₅ and its composites at a heating rate of 5 K·min⁻¹

采用无模型方法对 NaN₅及其复合材料的热分解 过程进行动力学分析,获得动力学参数。无模型方法 如 KAS 法和 FWO 法不需要确定机理函数,避免了不 同反应机理假设造成的误差^[27-31],通过两者所计算的 表观活化能 E对比可以准确得到反应活化能。KAS 和 FWO 方法计算方程如式(1)和式(2)所示。

$$\ln\left[\frac{\beta}{T_{\alpha}^{2}}\right] = \ln\left[\frac{A_{\alpha}R}{E_{\alpha}G(\alpha)}\right] - \frac{E_{\alpha}}{RT_{\alpha}}$$
(1)

$$\lg \beta = \lg \frac{A_{\alpha} E_{\alpha}}{RG(\alpha)} - 2.315 - 0.4567 \frac{E_{\alpha}}{RT_{\alpha}}$$
(2)

为了更直观的观察到 NaN₅及其复合材料反应过 程的变化,将不同转化率下的活化能 *E*_{KAS}和 *E*_{FWO}绘制于 图 6。由图 6a₁~b₁的第一分解段可以看出两者整体活化 能相对误差较大的地方位于反应一开始的部分(α<0.3), 之后逐渐缩小。KAS法和FWO法得到的NaN₅、 NaN₅-3%GO、NaN₅-3%GO-1%PDA、NaN₅-5%GO 和NaN₅-5%GO-1%PDA第一阶段的平均活化能E分别 为126.9、116.5、96.1、100.3、96.7 kJ·mol⁻¹。相同 α 下 的 E_{kAS} 和 E_{FWO} 相近,说明NaN₅及其复合材料第一阶段 的分解可能是一步反应,且相关系数值 R^2 都大于0.98, 计算结果较为可信。计算确定NaN₅及其复合材料第一 阶段的分解机理函数为 $G(\alpha) = [-\ln(1 - \alpha)]^{2/3}$,热分解 机理与随机成核和随后生长机理一致。整体上第一阶段 NaN₅-3%GO和NaN₅-5%GO0的 E_{kAS} 要低于NaN₅,且 高于NaN₅-3%GO-1%PDA和NaN₅-5%GO-1%PDA。 所以第一阶段GO和PDA的添加对NaN₅起到了活化的 作用,同时NaN₅-3%GO-1%PDA活化能要低于 NaN₅-5%GO-1%PDA,这说明了NaN₅-3%GO-1%PDA



a. the activation energy E values of NaN₅ and its composite materials at different conversion rates calculated by KAS method



b. the activation energy E values of NaN₅ and its composite materials at different conversion rates calculated by FWO method

图 6 不同阶段 NaN₅及其复合材料通过 KAS 法和 FWO 法计算的不同转化率下活化能 E 的值 Fig.6 The activation energy E values of NaN₅ and its composite materials at different conversion rates calculated by KAS method and FWO method in the different stages

第一阶段的反应速率更快。

图 $6a_2 \sim b_2$ 的第二阶段 NaN₅及其复合材料的 E_{KAS} 和 E_{FWO} 变化几乎保持不变,它们整体活化能误差较小。 第二阶段反应的活化能 E分别为133.0、314.6、122.1、 395.3 kJ·mol⁻¹和 262.1 kJ·mol⁻¹。与第一阶段不同的 是,第二阶段除了 NaN₅-3%GO-PDA 的活化能小于原 料 NaN₅,其他经过 GO 或 PDA 处理的复合材料的活 化能均要高于 NaN₅。活化能的变化说明了只有 3%GO-1%PDA 对 NaN₅的能量释放起到了促进作用, 而其他组分的能量释放速率都有所下降,未达到较优 的 NaN₅、GO、PDA 能量耦合效果。

对于 NaN₅-3%GO 和 NaN₅-3%GO-1%PDA 来 说,两个阶段的起始分解温度和放热峰相对于 NaN₅ 都有所提前,这说明 GO 对 NaN₅的热分解起到了促进 的作用,PDA在增强 GO 与配体之间的相互作用时,进 一步促进了 NaN₅的放热分解。除此之外, NaN₅-3%GO-1%PDA 两个放热峰之间的距离拉近, 不仅提高了 NaN₅分解速率,这证明了该复合材料可 以成为一种高能量释放效率的含能材料。

2.3 燃烧性能分析

为了进一步评估基于 NaN。的五唑配位复合物的 能量释放特性,采用镍铬合金线(0.12 mm,15 V)作为 点火方法,采用高速 CCD 摄影法对 NaNe 及其配合物 的爆炸过程进行了评价。如图7所示,GO显著提高 了 NaN₅的 起爆速度, NaN₅-3%GO、NaN₅-5%GO、 NaN₅-3%GO-1%PDA 和 NaN₅-5%GO-1%PDA 的起 爆湮灭速度(50.00、33.33、33.33、50.00 µs))均快于 NaN。(66.67 µs)。 通过动力学模拟发现 NaN₅-3%GO₂ NaN₅-5%GO₂ NaN₅-5%GO-1%PDA 仅降低第一阶段活化能,而NaN₅-3%GO-1%PDA可 以降低整体分解过程的活化能并且显著降低 NaN。两 个分解阶段的温差,提高能量释放速率。在热丝点火 中,通过灰度分析发现3%GO与1%PDA共同作用 (NaN₅-3%GO-1%PDA)显著集中 NaN₅的能量释放, 实现了快速燃烧并产生了最明亮的火焰。综合热分 解和燃烧性能,具有平整的平面结构的 NaN₋-3%GO-1%PDA既能减少功能组份的添加,又 能实现快速分解和燃烧,是最佳的复合材料。



图7 NaN₅及其配合物的点火燃烧过程及燃烧过程分析(两张 连续照片之间的间隔为16.667 μs)

Fig.7 The ignition and combustion process analysis of NaN $_{\rm 5}$ and its complexes (with an interval of 16.667 μ s between two consecutive photos)

3 结论

(1) NaN₅为不规则的晶体结构,与GO复合可以 获得摩擦更小的平面层状结构,添加PDA作为辅助材 料获得多孔片层结构的NaN₅-3%GO-1%PDA。PDA 明显改善了GO与NaN₅结合效率,减少功能组分的添 加,使复合材料的能量密度得以保证。

(2) 通过 IR 和 XPS 表征证明, GO 与 PDA 在 NaN₅ 的表面进行了紧密结合, 对 NaN₅的特征结构进行了优 化。而 GO 自身的高导热性使得 NaN₅自身结构的热性 能得到提高, 第二阶段分解峰的温度降低 72.8 ℃。GO 和 PDA 的包覆使得 NaN₅放热温差降低 61.1 ℃, 整体 的能量释放性能得到提高。热丝点火实验验证 NaN₅-3%GO-1%PDA 可以将起爆时间从 33.33 μ s缩 短至 16.67 μ s, 显著提高 NaN₅的能量释放。

(3)根据DSC数据以及KAS和FWO法计算的热力学数据可以说明,NaN₅及其复合材料两个热分解阶段的反应机理都为随机成核和随后生长机理,模型函数为 $G(\alpha) = [-\ln(1 - \alpha)]^{2/3}$ 。复合材料在第一分解阶段的活化能相较于NaN₅是降低的,5%GO的活化作

用大于 3%GO,且 PDA 会进一步促进热分解以及能量 释放;结合第二分解阶段,NaN₅-3%GO-1%PDA 相较 于 NaN₅其他复合材料有更强活化效果,使 N₅⁻释能效 率提高,有望成为 N₅⁻含能材料性能提升的新途径。

参考文献:

- [1] 吴灏,周诚,张义迎,等.典型含能材料的球形化研究进展[J]. 含能材料,2023,31(10):1068-1078.
 WU Hao, ZHOU Cheng, ZHANG Yi-ying, et al. Research progress on spheroidization of typical energetic materials[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2023,31(10):1068-1078.
- [2] 刘丹,王浚儒,赵煦,等.含能材料的组装及其性能研究进展[J]. 含能材料,2024,32(11):1225-1241.
 LIU Dan, WANG Jun-xi, ZHAO Xu, et al. Research progress on assembly and properties of energetic materials[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*(*Hanneng Cailiao*), 2024, 32 (11): 1225-1241.
- [3] 李存治,邓辉,吕小强,等.含能材料毒性污染及微生物降解情况研究进展[J].中国工业医学杂志,2024,37(1):64-67+99.
 LI Zhi-cun, DENG Hui, LV Xiao-qiang, et al. Progress of research on toxic contamination and microbial degradation of energetic materials[J]. *Chinese Journal of Industrial Medicine*, 2024, 37(1): 64-67+99.
- [4] 周星屹,石锦宇,朱朋.微流控合成与制备含能材料新进展[J]. 火炸药学报,2023,46(2):83-84.
 ZHOU Shi-qi, SHI Jin-yu, ZHU Peng. New advances in micro-fluidic synthesis and preparation of energetic materials[J]. Journal of Fire Explosives, 2023, 46(2):83-84.
- [5] HUANG B, XUE Z, FU X, et al, Advanced crystalline energetic materials modified by coating/intercalation techniques [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 417(1): 128044.
- [6] JOSEPH Y, DAVIN G P. Electrochemical synthesi sof high-nitrogen materials and energetic materials [J]. Chemical Reviews, 2022, 122(9): 8809–8840.
- [7] 郎晴,许元刚,林秋汉,等.全氮多氮含能化合物研究进展与应用前景分析[J].中国材料进展,2022,41(2):98-107+139.
 LANG Qing, XU Yuan-gang, LIN-Qiu-han, et al. Analysis of research progress and application prospect of all-nitrogen polynitrogenous energy-containing compounds[J]. Progress of materials in China, 2022, 41(2):98-107+139.
- [8] ZHANG F, CHEN Z, CHENG C, et al, Aryl Diazonium salt-triggered cyclization and cycloaddition reactions: Past, present, and future [J]. *Chinese Journal of Chemistry*, 2020, 38(10): 1132–1152.
- [9] HOU T, XU Y, XU Z, et al, Syntheses, crystal structures, and energetic properties of four cyclo-pentazolate salts [NH_n(CH₃)_{4-n}]⁺N₅⁻(n=0-3) [J]. *Journal of Molecular Structure*, 2024, 1305(5): 137500.
- [10] YUAN Y, XU Y, XIE Q, et al.Pentazolate coordination polymers self-assembled by in situ generated $[Pb_4(OH)_4]^{4+}$ cubic cations trapping cyclo-N₅⁻[J].Dalton Transactions, 2022, 51: 5801–5809.
- [11] MA X, LI Y, Hussain L, et al. Core-shell structured nanoenergetic materials: Preparation and fundamental properties [J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(30): 2001291.
- [12] WANG S, WANG D, LIU P, et al. Enhanced combustion behavior of TKX-50/B/NC composites via electrospray[J]. *Journal* of Energetic Materials, 2024, 42(3): 406–418.
- [13] ABHISHEK K Y, VIKAS D G, SRINIVAS D, Facile fabrication of

含能材料

functionalized pyrimidine derivatives: Constructing a new family of high performance and less sensitive energetic compounds [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2022,10: 12702–12712.

- [14] YU Q, LI F, YIN P, et al, Bridged and fused triazolic energetic frameworks with anazobuilding block towards thermally stable and applicable propellant ingredients[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9: 24903.
- [15] 温旭,王建华,张南,等.氧化石墨烯在含能材料领域中的应用研究进展[J].当代化工,2024,53(9):2190-2194.
 WEN Xu, WANG Jian-hua, ZHANG Nan, et al. Research progress on the application of graphene oxide in the field of energetic materials [J]. *Contemporary Chemical Industry*, 2024,53(9):2190-2194.
- [16] ZHANG T, GAO X, LI J, Progress on the application of graphene-based composites toward energetic materials: A review[J]. Defence Technology, 2024, 31: 95–116.
- [17] JIANG Y, WANG H, JIHYUN B, et al, Perfluoroalkyl-Functionalized Graphene Oxide as a Multifunctional Additive for Promoting the Energetic Performance of Aluminum[J]. ACS Nano, 2022 16(9): 14658–14665.
- [18] TAN L, LU X, LIU N, et al, Further enhancing thermal stability of thermostable energetic derivatives of dibenzotetraazapentene by polydopamine/graphene oxide coating[J]. Applied Surface Science, 2021, 543(30): 148825.
- [19] BAO P, LI H, CHEN Y, et al. The GO composite coatings for enhancing interfacial interaction performance and desensitization of CL-20[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2024, 316: 128968.
- [20] WANG J, WANG J, WANG S, et al. High-energy Al/graphene oxide/CuFe₂O₄ nanocomposite fabricated by self-assembly: Evaluation of heat release, ignition behavior, and catalytic performance[J].*Energetic Materials Frontiers*,2021,2(1):22-31.
- [21] LIANG T, YANG X, LIU B, et al, Ammonium perchlorate@graphene oxide/Cu-MOF composites for efficiently catalyzing the thermal decomposition of ammonium perchlorate [J]. Advanced Composites and Hybrid Materials, 2023, 6: 67.

- [22] ZHANG Z, FU X, YU H, et al, Enhanced the thermal conductivity of hydroxyl-terminated polybutadiene (HTPB) composites by graphene-silver hybrid [J]. *Composites Communications*, 2021, 24: 100661.
- [23] ZHANG M, ZHAO F, LI H, et al, Insight into graphene-salen metal nanocomposites on combustion performance and mechanism of HMX-CMDB propellant [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 429(10): 132175.
- [24] LIN Q, WANG P, XU Y, et al. Pentazolate Anion Cyclo-N₅⁻: Development of a New Energetic Material [J]. *Engineering*, 2020, 6(9): 964–966.
- [25] XU Y, WANG Q, SHEN C, et al. A series of energetic metal pentazolate hydrates[J]. Nature, 2017, 549: 78-81.
- [26] DU X, WANG S, WEI M, et al. A theoretical library of N1s core binding energies of polynitrogen molecules and ions in the gas phase[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2022, 24: 8196.
- [27] SAAD A E. Review of thermal decomposition, kinetics parameters and evolved gases during pyrolysis of energetic materials using different techniques [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2022, 161: 105364.
- [28] S Betul S, HASAN N, ERDAL E, et al. Thermal kinetic analysis, theoretical thermodynamic calculations and antimicrobial activity of three new energetic materials[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2018, 131: 3105-3120.
- [29] ZHAI D, MA C, MA P, et al, Theoretical insight into different energetic groups on the performance of energetic materials featuring RDX ring[J]. *Fuel*, 2021, 294(15): 120497.
- [30] ZHANG J, JIN B, LI X, et al, Study of H₂AzTO-based energetic metal-organic frameworks for catalyzing the thermal decomposition of ammonium perchlorate [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 404(15): 126287.
- [31] XU Y, CHU Q, CHANG X, et al, Thermal decomposition mechanism of 1, 3, 5-trinitroperhydro-1, 3, 5-triazine: Experiments and reaction kinetic modeling[J]. *Chemical Engineering Science*, 2023, 282(5): 119234.

Preparation and Properties of NaN₃/GO Composite Energetic Materials

YIN Lei, QIN Kai-yi, LU Ming, LIN Qiu-han

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

Abstract: Sodium pentazolate (NaN_5) is a nitrogen-rich compound with high energy density and rapid energy release rate. However, its combustion suffers from slow burning rate, high sensitivity, and poor self-sustaining combustion. In this study, by using a coordination complex strategy based on NaN_5 with graphene oxide (GO) and polydopamine (PDA), a series of NaN_5 -based composite energetic materials were synthesized *via* solvent evaporation and co-precipitation. The morphology and structure of the composites were characterized by scanning electron microscopy (SEM), Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The thermal decomposition behavior and mechanism were investigated using synchronous thermal analysis (TG-DSC) and reaction kinetics simulations. The combustion and detonation performances were evaluated *via* hot-wire ignition tests. Results demonstrate that after GO/PDA modification, the structure of NaN_5 -3%GO-1%PDA is optimized from cubic crystal to porous folded layer with strong interfacial bonding. Compared with pristine NaN_5 , the stepwise decomposition temperature difference of NaN_5 -3%GO-1%PDA is reduced by 61.1 C, the activation energy decreases by 30.7 kJ·mol⁻¹, and the detonation growth time is reduced from 33.33 μ s to 16.67 μ s, proving that NaN_5 -3%GO-1%PDA has a faster energy release rate.

Key words: pentazole; GO; co-precipitation; ignition; kinetic

CLC number: TJ55;O64 Document code: A Grant support: National Natural Science Foundation of China (No. 22375095) DOI: 10.11943/CJEM2025031

(责编: 姜 梅)

www.energetic-materials.org.cn