

亚临界干燥法制备透明 SiO₂ 气凝胶及干燥机理分析

张 松 丁春华* 姜 宏 何原子

(海南大学南海海洋资源利用国家重点实验室,海南省特种玻璃重点实验室,海口 570228)

摘 要 以正硅酸乙酯为原料,去离子水和无水乙醇为溶剂,盐酸和氨水为催化剂,通过酸/碱两步溶胶-凝胶法制得 SiO₂ 醇凝胶,经过老化、溶剂置换等后续工艺,在亚临界条件下干燥制备了块状 SiO₂ 气凝胶,并对其干燥机理进行分析。采用 XRD、SEM、TEM、BET、FT-IR 及 DSC-TG 等手段对样品进行了表征。结果表明,当干燥温度为 220℃、干燥压力为 3.5MPa 时,制备的样品性能最佳,该样品气凝胶为无定型结构,表观密度为 0.221g/cm³,比表面积达 973.68m²/g,孔容为 2.1cm³/g。经过 600℃ 高温煅烧 3h 前后对比,孔型和孔径分布基本无变化,比表面积仍高达 850.59m²/g,孔容为 1.6cm³/g。本研究采用亚临界干燥方法,大大简化了气凝胶的干燥工艺,制备的气凝胶开裂收缩小,透明度高,有较好的热稳定性。

关键词 SiO₂ 气凝胶,亚临界干燥,热稳定性,干燥机理

Preparation of transparent SiO₂ aerogel by subcritical drying and analysis of drying mechanism

Zhang Song Ding Chunhua Jiang Hong HeYuanzi

(Skate Key Laboratory of Marine Resource Utilization in South China Sea, Special Glass Key Lab of Hainan Province, Hainan University, Haikou 570228)

Abstract SiO₂ monolithic aerogels were prepared by the two-step sol-gel and gel aging and solvent replacement method at subcritical condition using tetraethyl orthosilicate as raw material, deionized water and anhydrous ethanol as solvent, and HCl and NH₄OH as hydrolysis and condensation catalysts. The drying mechanism was analyzed. The structural properties of SiO₂ aerogels samples were characterized by means of XRD, SEM, TEM, BET, FT-IR and DSC-TG, etc. The results shown that the prepared sample had the best performance when the drying temperature was 220℃ and the drying pressure was 3.5MPa. The sample had an amorphous structure with the apparent density of 0.221g/cm³ and specific surface area of 973.68m²/g. The capacity was 2.1cm³/g. After the high temperature calcination at 600℃ for 3h, the pore shape and pore size distribution were basically unchanged, the specific surface area was still as high as 850.59m²/g, and the pore volume was 1.6cm³/g. The subcritical drying method used in this study greatly simplifies the aerogel drying process, and the prepared aerogel had small cracking shrinkage, high transparency and good thermal stability.

Key words SiO₂ aerogel, subcritical drying, thermal stability, drying mechanism

1931 年 Kistler 首次合成了 SiO₂ 气凝胶^[1]。SiO₂ 气凝胶是一种具有许多优异性质和独特性能的轻质纳米多孔非晶材料,具有很高的比表面积(500~1200m²/g)、极低的密度(0.003~0.35g/cm³)、较低的热导率(<0.1W/m·K),以及低声阻抗等特性^[1-2],被广泛应用于超级隔热材料、建筑节能、催化

剂及其载体,以及生阻抗耦合材料和其他高科技领域^[3-4]。

目前,制备块状 SiO₂ 多采用溶胶-凝胶法制备凝胶,然后采用超临界干燥技术和常压干燥进行干燥^[5-6]。其作为主流的超临界干燥方法,有效地避免了因表面张力对气凝胶网络结构造成的破坏,但对

基金项目:国家重点研发计划项目(2016YFC0700804);国家自然科学基金(51562008)

作者简介:张松(1991-),男,硕士研究生,主要研究方向为气凝胶的制备与应用。

联系人:丁春华(1977-),副教授。

设备要求严格,条件控制和操作比较困难,生产效率比较低,且生产成本昂贵,限制了气凝胶的实际应用。近年,采用非超临界干燥方法制备块状 SiO_2 气凝胶成为研究热点^[7-8],对于气凝胶的发展产生了很大的推动作用。目前最常见的是对湿凝胶进行改性处理,然后在常压条件下进行干燥得到气凝胶^[9-11]。通过控制醇凝胶的老化和添加表面改性剂使得凝胶具有疏水性,从而可以在常压下进行干燥处理。该方法大大减少了干燥过程中表面张力的影响,但由于凝胶流动性不好,其表面修饰的过程不易控制,且制备周期过长,溶剂消耗较大,制备的气凝胶比表面积较小、性能不佳,在实际应用方面也受到一些限制^[12-14]。另外,冷冻干燥和有机溶剂升华干燥被应用于特殊性能的气凝胶制备^[15-16],并且达到了很好的效果。本课题组通过对多孔介质的传热传质过程和干燥特性进行深入研究^[17],结合气凝胶干燥过程的特性,在亚临界条件下对凝胶进行干燥处理,得到性能优异的块状 SiO_2 气凝胶。实验过程中采用廉价易得、无毒无害的乙醇为溶剂和干燥溶剂介质,制备周期短,消耗溶剂少,实验成本低,制备过程简单易控制。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

正硅酸乙酯(AR,98%),麦克林试剂公司;无水乙醇(AR,≥99.7%),西陇化工股份有限公司;浓盐酸(AR),广州化学试剂厂;浓氨水(AR),麦克林试剂公司。

超纯水机,艾科实验室超纯水机;多头数显恒温磁力搅拌器(HJ-6A),常州澳华仪器有限公司;微型反应釜(FY-500),北京精锐泽祥实验仪器有限公司;电热鼓风干燥箱(DHJ-900 型),沃环科技有限公司;马弗炉(KSL-1100X),江苏宜兴市万石电炉厂;X 射线衍射仪(Smart Lab,3kW),日本理学株式会社;场发射扫描电子显微镜(SEM,400FEG 型)美国 FEI 公司;场发射透射电镜(TEM,Tecna G2 F30 型),美国 FEI 公司;多通道全自动比表面与孔隙分析仪(TriStar II 3020 型),美国麦克公司;傅里叶红外光谱仪(FT-IR,Nicolet 6700 型)美国尼高力公司;热分析仪(TG-DSC),瑞士梅特勒公司。

1.2 样品的制备

酸碱两步法制备 SiO_2 湿凝胶:将正硅酸乙酯、无水乙醇、去离子水、稀盐酸、稀氨水按物质的量为 1:3:6:0.004:0.006 在酯醇水中均匀混合,水浴加

热到 60℃ 时再加入稀盐酸(0.4mol/L)调节 pH 为 3~4,于恒温水浴锅中搅拌充分水解 1h;继续搅拌冷却到室温时,边搅拌边滴加稀氨水(0.4mol/L)调节 pH 为 6~7,约 30min 左右形成透明的 SiO_2 凝胶体系;将生成的凝胶密封在室温下老化 8h,以增强骨架结构;之后,再加入适量无水乙醇进行溶剂交换 2~3 次(每次 8~12h),置换凝胶内部的水,并进一步增强骨架结构。

将 SiO_2 湿凝胶置于微型反应釜中,再加入适量无水乙醇,密封,程序升温 1.5h,分别在 180℃、200℃、220℃、240℃ 下定温 1.5h,对应压力范围为 1~4MPa;之后缓慢放气泄压,待反应釜冷却后取出样品于鼓风干燥箱中在 100℃ 下干燥 12h,除去残余的乙醇,即得到 SiO_2 气凝胶样品,分别编号为 1、2、3、4。

1.3 测试与表征

1.3.1 表观密度和孔隙率测试

将大块 SiO_2 气凝胶称重,然后封上一层薄蜡,采用排水法在室温下测定样品的表观密度 $\rho_0 = m/V$,孔隙率(ϵ_p)由式(1)计算。

$$\epsilon_p = \frac{V_0 - V}{V_0} \times 100\% = (1 - \frac{\rho_0}{\rho}) \times 100\% \quad (1)$$

式中, ϵ_p 为孔隙率,%; ρ_0 为表观密度,g/cm³; ρ 为 SiO_2 气凝胶的骨架密度,g/cm³; m 为样品质量,g; V 为体积,cm³。

1.3.2 物性分析和结构表征

采用日本理学 Smart Lab(3kW)X 射线衍射仪进行物相分析,测量角度 4~90°;采用美国 FEI 400FEG 场发射扫描电子显微镜和美国 FEI Tecna G2 F30 场发射透射电镜观察观测气凝胶表面的外观形貌及介孔网络结构;采用美国麦克 TriStar II 3020 多通道全自动比表面与孔隙分析仪测量样品煅烧前后的比表面积和孔径分布情况等,在 150℃ 下脱气体处理 12h,然后吸附 N_2 进行测试;采用美国尼高力 Nicolet 6700 傅里叶红外光谱仪(溴化钾压片法)进行 FT-IR 分析;采用瑞士梅特勒 TG-DSC 热分析仪在 25~900℃ 温度范围内分析 SiO_2 气凝胶的热稳定性;采用 LS108H 光学透过率测量仪测量 SiO_2 气凝胶的可见光透过率。

2 结果与讨论

2.1 干燥温度的影响分析

干燥过程中反应釜内温度的高低及对应的压力,决定了溶剂干燥介质的状态,从而影响到 SiO_2

气凝胶的结构性能。本实验考察了干燥温度范围在 180~240℃ 时,对制备的 SiO₂ 气凝胶性能的影响,结果如表 1 所示。取厚度为 3mm 的样品测量可见光透过率,可见 2、3 号样品有这较高的可见光透过率;1 号和 2 号样品有较高的孔容,但是制备的气凝胶块状比较小,主要是因为温度比较低导致干燥介质表面张力相对比较大,挥发过程中凝胶骨架收缩;3 号样品比表面积比较大,块状比较完整,并且有着较好的可见光透过率。

表 1 不同温度下 SiO₂ 气凝胶品质对比

样品	温度/ ℃	压力/ MPa	比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	孔容/ (cm ³ ·g ⁻¹)	可见光 透过率/%	块状大小/ cm ²
1	180	1.2	969.84	2.26	85.4	0.5
2	200	2.5	874.63	2.76	89.9	0.9
3	220	3.5	973.68	2.08	89.4	5.7
4	240	4.9	925.90	1.99	78.6	2.0

图 1 为不同温度下制备的 SiO₂ 气凝胶的孔径分布图,由图可知,气凝胶平均孔径分布在 8~15nm 之间,且孔径分布比较均匀,表明 180~240℃ 温度区间制备的气凝胶孔径分布无很大差异。结合表 1 和图 1,本实验采用 3 号样品,即 220℃、3.5MPa 下制备的 SiO₂ 气凝胶来做进一步分析。

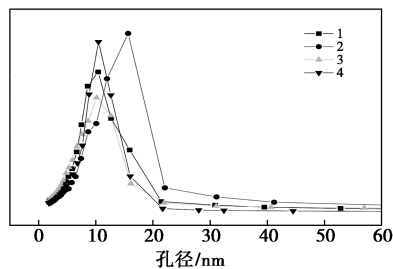


图 1 不同温度下 SiO₂ 气凝胶孔径分布曲线

2.2 表观密度及孔隙率测试

采用亚临界干燥方法制备得到性能优良的块状 SiO₂ 气凝胶,样品为淡蓝色透明轻质块状物,图 2 为 3 号样品实物图,质地轻盈透明度高,收缩和开裂



图 2 SiO₂ 气凝胶样品实物图

较小。测得样品平均密度为 0.221g/cm³,孔隙率为 90.0%。

2.3 微观形貌分析

图 3 为 SiO₂ 气凝胶样品的 SEM 和 TEM 图,由图可以看出,制备的 SiO₂ 气凝胶为连续网络状结构,骨架颗粒分布疏松。

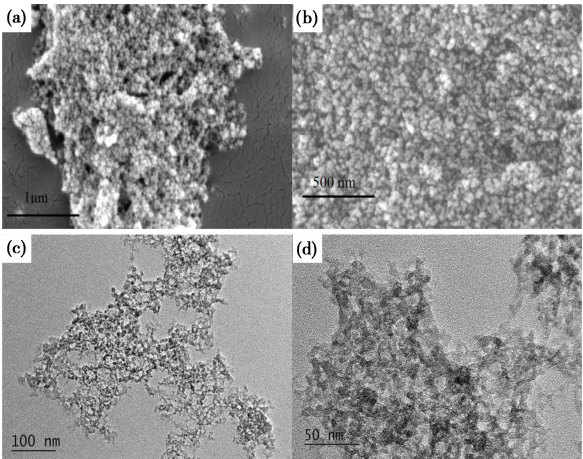


图 3 SiO₂ 气凝胶的 SEM(a,b)和 TEM(c,d)图

2.4 XRD 分析

图 4 为典型的 SiO₂ 气凝胶 XRD 谱图,由图可知,在 20~30° 之间出现一个 SiO₂“馒头”非晶峰,说明样品为非晶形无定型 SiO₂ 结构。

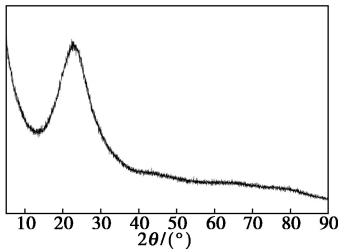


图 4 SiO₂ 气凝胶样品的 XRD 谱图

2.5 TG-DSC 分析

图 5 为 SiO₂ 气凝胶样品 N₂ 气氛下升温速率为 10℃/min,由室温(25℃)上升到 900℃ 时的 TG-DSC 曲线。由图可见,样品的总失重率为 13.67%,有两个失重台阶分别对应 1 个吸热峰和 1 个放热

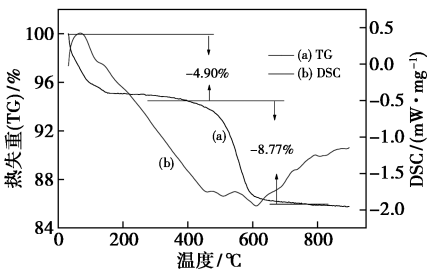


图 5 SiO₂ 气凝胶的 TG-DSC 曲线

峰。200℃之前质量损失 4.90%，为吸热反应，主要是由样品孔隙内部物理吸附且干燥不完全的溶剂和水的蒸发所引起。400～600℃之间质量损失 8.77%，为放热反应，是由前驱体中未完全水解的乙氧基团热分解所导致。

2.6 孔结构分析

图 6 为样品煅烧之前后的 N₂ 吸附-脱附等温线，由 BET 分析得到该样品的比表面积为 973.68 m²/g。等温线类型在 IUPAC 分类中属于第 IV 类等温线，说明样品具有介孔材料特有的特征，即孔径分布在 2～50 nm 之间。吸附回线形状属于 H1 类型，但不够典型，说明其内部的孔结构为尺寸和排列都比较均匀的球粒聚集体。煅烧之后等温线类型和吸附回线相似，且煅烧之后比表面积为 850.59 m²/g，孔型维持原状，说明经过 600℃煅烧之后该气凝胶骨架结构和排列方式并未受到影响，表明该方法制备的气凝胶耐热性能良好，很好地维持了骨架的强度。

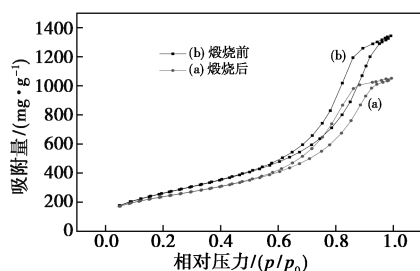


图 6 煅烧前后 SiO₂ 气凝胶的吸附-脱附曲线

图 7 为样品煅烧前后的孔径分布曲线，由图可知，SiO₂ 气凝胶孔径范围在 3～20 nm 之间，平均孔径分布在 7～8 nm 之间，气凝胶孔容积为 2.1 cm³/g。可见，亚临界条件下制备的气凝胶孔径分布均匀，孔径均一；经 600℃高温煅烧 3 h 之后，样品孔径分布依然在 7～8 nm，且分布依然比较均匀，说明骨架结构经 600℃煅烧之后未发生坍塌情况。所以采用亚临界条件干燥制备得到的 SiO₂ 气凝胶性能优良，且热稳定性很好。

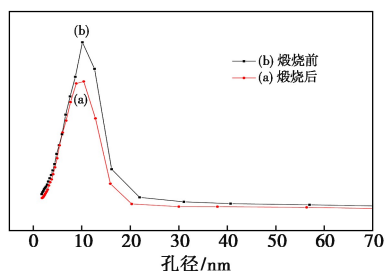


图 7 煅烧前后 SiO₂ 气凝胶的孔径分布曲线

2.7 FT-IR 分析

图 8 为煅烧前后 SiO₂ 气凝胶的 FT-IR 谱图。由图可见，煅烧前[图 8(b)]的谱图中，1084、798、467 cm⁻¹ 处的尖锐吸收峰分别代表 Si—O—Si 键的反对称伸缩振动、对称伸缩振动和弯曲振动，说明化合物中存在大量 Si—O—Si。3440、1634 cm⁻¹ 处的吸收峰代表 H—OH 基团的反对称伸缩振动和弯曲振动，说明化合物中含有物理吸附的水，此为空气中的水分影响造成。965 cm⁻¹ 处的吸收峰代表 Si—OH 的伸缩振动，表明未经煅烧的 SiO₂ 气凝胶骨架中含有大量 Si—OH 基。2894 cm⁻¹ 处的吸收峰代表 —CH₃ 基团的反对称伸缩振动，表明气凝胶骨架中含有乙氧基团或残余的乙醇，这与 TG-DSC 分析得出结论一致。经过了 600℃煅烧之后[图 8(a)]，—CH₃ 基特征峰完全消失，同时 Si—OH 的伸缩振动特征峰大幅度减少。说明经过煅烧之后，骨架中残留的溶剂等有机物和大部分 Si—OH 基被去除，但并未对气凝胶骨架造成很大影响。表明使用亚临界方法制备的气凝胶具有良好热稳定性，骨架结构比较稳定。

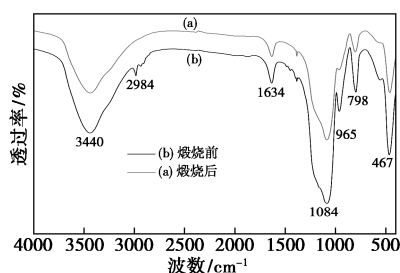


图 8 热处理前后 SiO₂ 气凝胶的 FT-IR 谱图

2.8 亚临界干燥机理分析

SiO₂ 气凝胶的干燥是一个十分复杂的过程，防止凝胶在干燥过程中的收缩和开裂是干燥的重点。期间发生收缩和开裂的原因是多方面的，主要是由不均匀的毛细管力引起，即气液相界面的表面张力产生的附加压力差，可用拉普拉斯方程表示^[18]，见式(2)。

$$\Delta p = 2\gamma \cos\theta / r \quad (2)$$

式中， γ 为液体表面张力系数，N/m； θ 为接触角，°； r 为对应的孔半径，m。

如果网络结构中的孔径大小一致，那么其所受的毛细管力也是均匀的，凝胶在收缩的时候也是均匀收缩。而在实际的干燥过程中，难免会有不均匀的孔结构存在，因此控制孔结构的均匀性是防止凝胶在干燥时收缩坍塌的第一步。其次，要确保凝胶孔径大小比较均匀和骨架的强度。最后，要选择表

面张力比较小的溶剂,或者采取能够降低溶剂表面张力的方法进行后续的干燥处理。

SiO₂气凝胶的干燥是典型的多孔介质传质传热过程,文献[17,19]提出,含湿多孔介质在干燥的过程中物料体积收缩的原因在于湿分蒸发。湿分蒸发过程分为恒速干燥过程和降速干燥过程,物料在干燥过程中的收缩主要发生在第一降速过程。

实验采用的溶剂和干燥溶剂介质的乙醇在高温高压下,其性能有很大改变。随着温度的上升,乙醇的饱和蒸汽压相应增加,表面张力降低。如乙醇饱和蒸汽压常温下为5.870kPa,220℃时则为4298kPa;常温下表面张力为24.11mN/m,220℃下表面张力为3.247mN/m^[20]。在亚临界条件下,干燥过程如图9所示:

(1)升温前[图9(a)]:密闭反应釜中的凝胶网络中充满液态溶剂。

(2)升温阶段[图9(b)]:随着温度的升高,湿分饱和蒸汽压随之升高,同时釜内湿分蒸汽浓度也随之升高,浓度压力梯度小,在充满乙醇蒸汽的氛围中有效地避免了第一降速阶段的到来,也就避免了在升温时凝胶在传质传热过程中的收缩,同时传质过程得以继续。此时凝胶孔隙内充满气态和液态的乙醇,气相、液相、固相三者并存,其中液相附着在凝胶骨架之中。

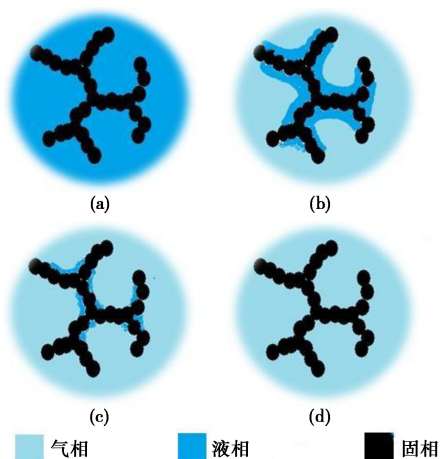


图9 干燥过程溶剂迁移机理示意图

[(a)升温前;(b)升温阶段;(c)降压挥发阶段;(d)完全干燥阶段]

(3)降压挥发阶段[图9(c)]:待温度恒定一段时间之后缓慢放气,釜内压力开始下降,孔隙内乙醇开始向外迁移并逐渐挥发。此时釜内乙醇的表面张力很小,釜内充满大量蒸汽,随着气相中分子密度增加,气液两相密度逐渐接近,导致气液两相的内聚引力也逐渐接近,即气相分子对液体表面分子的引力

增加,导致了液体表面张力的进一步减小^[21]。该条件下有效地避免因凹液面造成的凝胶收缩,因此能很好地维持骨架结构。

(4)完全干燥阶段[图9(d)]:随着溶剂继续挥发迁移,附着在骨架上的液相越来越少;待釜内蒸汽排干净时,冷却去除样品;最后残余的极少量乙醇在鼓风干燥箱中缓慢除去,气凝胶干燥完成。

3 结论

(1)以正硅酸乙酯为前驱体,采用溶胶-凝胶法及后续的溶剂置换等工艺,实现了亚临界条件下制备块状SiO₂气凝胶。本实验方法新颖简单,实验周期短,耗费溶剂少。最佳制备条件为220℃,3.5MPa。所制得的SiO₂气凝胶表观密度低达0.221g/cm³,比表面积高达973.68m²/g,孔容为2.1cm³/g,且孔径分布较均匀,平均孔径为7~8nm;经600℃度煅烧3h之后,比表面积依然能达到850.59m²/g,孔径分布依然比较均匀,平均孔径为7~8nm,孔容达1.6cm³/g,表明用该方法制备的SiO₂气凝胶热稳定性好。

(2)在亚临界条件下,有效地减小了乙醇和水的表面张力,有效地避免了导致凝胶收缩的第一降速阶段的到来;高密度的蒸汽会导致气液两相内聚引力接近,进一步降低两者表面张力。本方法可为制备透明块状气凝胶提供理论依据。

参考文献

- [1] Kistler S S. Coherent expanded aerogels and jellies[J]. Nature, 1931, 127(3211): 741.
- [2] Kim G S, Hyun S H. Effect of mixing on thermal and mechanical properties of aerogel-PVB composites[J]. Journal of Materials Science, 2003, 38(9): 1961-1966.
- [3] Pradip B S, Jong K K. Influence of aging conditions on textural properties of water glass based silica aerogels prepared at ambient pressure[J]. Kereao J Chem Eng, 2010, 27(4): 1301-1309.
- [4] Hrubesh L W. Aerogels applications[J]. Journal of Non-crystalline Solids, 1998, 225(1): 335-342.
- [5] 胡惠康, 甘礼华. 超临界干燥技术[J]. 实验室研究与探索, 2000, 19(2): 33-35.
- [6] Yang J, Wang Q, Wang T, et al. Facile one-step precursor-to-aerogel synthesis of silica-doped alumina aerogels with high specific surface area at elevated temperatures[J]. Journal of Porous Materials, 2017, 24(4): 889-897.
- [7] 陈龙武, 甘礼华, 侯秀红. SiO₂气凝胶的非超临界干燥法制备及其形成过程[J]. 物理化学学报, 2003, 19(9): 819-823.
- [8] 林高用, 张栋, 卢斌. 非超临界干燥法制备块状SiO₂气凝胶

- [J].中南大学学报(自然科学版),2006(6):1117-1121.
- [9] 卢斌,周强,宋森,等.干燥溶剂介质对常压制备 SiO_2 气凝胶的影响[J].中南大学学报(自然科学版),2012,43(7):2560-2565.
- [10] 胡久刚,陈启元,李洁,等.常压干燥法制备 TiO_2 气凝胶[J].无机材料学报,2009,24(4):685-689.
- [11] 甘礼华,陈龙武,张宇星.非超临界干燥法制备 SiO_2 气凝胶[J].物理化学学报,2003(6):504-508.
- [12] Hilonga A, Kim J K, Sarawade P B, et al. Low-density TEOS-based silica aerogels prepared at ambient pressure using isopropanol as the preparative solvent[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 487(1): 744-750.
- [13] Wu L, Huang Y, Wang Z, et al. Fabrication of hydrophobic alumina aerogel monoliths by surface modification and ambient pressure drying[J]. Applied Surface Science, 2010, 256(20): 5973-5977.
- [14] Talebi Mazraeh-Shahi Z, Mousavi Shoushtari A, Bahramian A R, et al. Synthesis, pore structure and properties of polyurethane/silica hybrid aerogels dried at ambient pressure[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2015, 21: 797-804.
- [15] Ren L, Cui S, Cao F, et al. An easy way to prepare monolithic inorganic oxide aerogels[J]. Angew Chem Int Ed Engl, 2014, 53(38): 10147-10149.
- [16] He F, Sui C, He X, et al. Facile synthesis of strong alumina-cellulose aerogels by a freeze-drying method[J]. Materials Letters, 2015, 152: 9-12.
- [17] 刘伟,范爱武,黄晓明.多孔介质传热传质理论与应用[M].北京:科学出版社,2006:34.
- [18] Hiemenz P C, Rajagopalan R. Principles of colloid and surface chemistry[M]. New York: Marcel Dekker Inc, 1997.
- [19] 郑阳,廖传华,黄振仁.含湿多孔介质的干燥特性[J].机电信息,2006(4):30-33.
- [20] 刘光启,马连湘,刘杰.化学化工物性数据手册有机卷[M].北京:化学工业出版社,2002:5.
- [21] 高世桥,刘海鹏.毛细力学[M].北京:科学出版社,2009(12):35-37.

收稿日期:2018-09-30

(上接第 151 页)

参考文献

- [1] 罗英.高电压尖晶石锰酸锂材料改性及界面优化[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2017.
- [2] Dou S. Review and prospect of layered lithium nickel manganese oxide as cathode materials for Li-ion batteries[J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2013, 17(4): 911-926.
- [3] 邓帮君,杨春,周环波.镍锰酸锂的固相法合成及结构分析[J].化工新型材料,2017,45(9):148-149.
- [4] Wang J, Yao S, Lin W, et al. Improving the electrochemical properties of high-voltage lithium nickel manganese oxide by surface coating with vanadium oxides for lithium ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2015, 280: 114-124.
- [5] Huang W, Xing L, Wang Y, et al. 4-(Trifluoromethyl)-benzonitrile: a novel electrolyte additive for lithium nickel manganese oxide cathode of high voltage lithium ion battery[J]. Journal of Power Sources, 2014, 267(3): 560-565.
- [6] 邓春晓,刘文静,王国冬,等.镍锰酸锂高电压电解液及界面电化学反应进展[J].电源技术,2016,40(11):2249-2252.
- [7] 李玲霞,李世友,净洁,等.镍锰酸锂形貌与电化学性能的研究[J].化工新型材料,2015,44(3):231-233.
- [8] 宋植彦,谢凯,郑春满.高电压镍锰酸锂动力电池正极材料研究进展[J].电源技术,2012,36(9):1405-1409.

收稿日期:2018-09-17

(上接第 156 页)

- [8] 孙培培,南海.壳体参数对炸药快速烤燃响应的影响[J].火工品,2016(4):29-31.
- [9] 杨建,王建灵,高赞,等.装药直径对 HMX 基炸药慢速烤燃性能的影响[J].四川兵工学报,2015,36(6):117-119,127.
- [10] 安强,胡双启.装药密度对钝化黑索今快速烤燃特性的影响[J].四川兵工学报,2010,31(10):64-66.
- [11] 智小琦,胡双启.炸药装药密度对慢速烤燃响应特性的影响[J].爆炸与冲击,2013,33(2):221-224.
- [12] Department of defense test method standard, MIL-STD-2105C. Hazard assessment tests for non-nuclear munitions[S]. 2003, 05.
- [13] NATO standardization agreement, STANAG4240. Liquid fuel/external fire munition test procedures[S]. Brussels, Belgium, 2003, 05.
- [14] 王洪伟,智小琦,郝春杰,等.升温速率对限定条件下烤燃弹热起爆临界温度的影响[J].含能材料,2016,4(1):380-385.
- [15] 陈朗,李贝贝. DNAN 炸药烤燃特征[J].含能材料,2016,1: 27-32.
- [16] 张阔,罗亚军,陈晓明,等.一种含 FOX-7 的发射药燃烧性能研究[J].兵工自动化,2013,32(11):60-62.
- [17] 刘晶如.含 1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯推进剂的能量特性参数计算研究[J].化学推进剂与高分子材料,2013,11(1):79-82,85.
- [18] 蒲翰涛.典型炸药烤燃试验中多步化学反应动力学研究[D].绵阳:中国工程物理研究院,2016.

收稿日期:2019-07-15