

Application of Graphene Quantum Dots in Metastable Intermolecular Composites for Enhancing Heat Release Performance

Jun Zhao^{1*}, Lei Wang¹, Fangwei Zhang²

¹School of Electronic Information and Electrical Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai

²School of Materials Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai

Email: ¹zhaojun1994@sjtu.edu.cn

Received: Nov. 16th, 2018; accepted: Dec. 7th, 2018; published: Dec. 14th, 2018

Abstract

Al/CuO metastable intermolecular composites (MICs) were prepared with graphene quantum dots as the self-assembly media and through a two-step method with isopropanol as the solvent. The as-assembled MICs exhibit higher heat release than those prepared in aqueous solution, owing to more intimate surface contact between Al and CuO nanoparticles. The reaction rate evaluated from peak heat flow in differential scanning calorimetry curves was further enhanced by etching the Al₂O₃ passivation layer on Al nanoparticles with acetic acid.

Keywords

Graphene Quantum Dots, Metastable Intermolecular Composites, Heat Release Performance

石墨烯量子点在提升亚稳态分子间复合物放热性能中的应用

赵 骏^{1*}, 王 磊¹, 张放为²

¹上海交通大学电子信息与电气工程学院, 上海

²上海交通大学材料科学与工程学院, 上海

Email: ¹zhaojun1994@sjtu.edu.cn

收稿日期: 2018年11月16日; 录用日期: 2018年12月7日; 发布日期: 2018年12月14日

*通讯作者。

摘要

设计两步法,采用石墨烯量子点作为自组装媒介,并以异丙醇作为分散剂制备Al/CuO亚稳态分子间复合物。在有机体系中所制备的复合物其放热量明显高于在水体系中制备的对应样品,其原因来自于Al与CuO纳米颗粒通过有机体系自组装获得的更多的组分间接触面积。进一步地,通过使用乙酸对Al纳米颗粒外侧Al₂O₃氧化层进行刻蚀,复合物的反应放热量与瞬时热流率得到提高。

关键词

石墨烯量子点, 亚稳态分子间复合物, 放热性能

Copyright © 2018 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

亚稳态分子间复合物(metastable intermolecular composites, MICs)是一种由纳米尺度的还原剂(一般为Al、Mg、Ti等金属元素)与氧化剂(一般为金属氧化物)颗粒均匀混合而成的复合含能材料,并因其具有较高的能量密度与较快的放热速率而在军工或民用领域广受关注[1]。迄今为止,对MICs的研究多集中于通过设计新颖的制备方法针对复合材料的形貌结构进行优化,进而对其放热性能进行改进[2][3]。经过优化改性的MICs在放热量上显示出明显提升,但其反应放热速率通常较为缓慢,因而难以适用于诸如原位焊接等对需要复合材料快速释放大热量的应用领域[4]。针对此问题,静电自组装[5]、热蒸镀[6]以及3D结构模版构建法[7]被开发应用,通过实现复合物组分间最大程度的接触,从而提升材料的反应放热速率。然而,由于上述制备过程通常需要借助特殊的设备或方法,难以适应批量化生产的要求,因此距离实际应用仍有较大距离。因此设计开发一种简捷高效并可以实现亚稳态分子间复合物高放热量与快放热速率的制备方法是该领域的研究热点之一。

石墨烯是一种具有良好的导热性与导电性,并具有较高比表面积的二维材料。氧化石墨烯作为其衍生物在具有石墨烯的性质的同时,亦具有丰富的含氧官能团,并可以借此与金属或金属氧化物纳米颗粒表面形成静电或化学作用力,因此可用来组装MICs[8]。通过氧化石墨烯经历“光-费顿反应”而制备的石墨烯量子点(graphene quantum dots, GQDs)在具有上述性质的同时,其尺寸(约为10 nm)更匹配于纳米颗粒[9],因而被证明可用于制备MICs,并且在水体系中所制备MICs较之于相同条件下物理共混产物,放热量与放热速度得到明显提升[10]。然而,受限在水体系中,Al纳米颗粒存在的团聚现象与其表面氧化层的不断生成,所制备的MICs放热速率较为平缓,反应放热量也有待改善。

因此,本文设计两步法通过引入异丙醇作为有机体系,通过GQDs作为媒介自组装制备Al/GQDs/CuO MICs。所制备的MICs反应放热量与水体系制备的复合物相比有显著提升,并通过在有机体系中使用乙酸(acetic acid, HAc)对Al纳米颗粒表面进行刻蚀,复合材料的反应放热速率得到进一步提升。

2. 实验

2.1. 材料制备

MICs的自组装制备过程如图1所示。首先,将19.3 mg CuO纳米颗粒通过超声分散在150 mL去离

子水中得到其水分散液；将与 CuO 纳米颗粒质量比为 1:90 的 GQDs 加入到 CuO 纳米颗粒分散液中，充分搅拌 1 h，蒸发去除其水分并收集产物，得到 CuO/GQDs 复合物。

之后，将所制备的 CuO/GQDs 复合物与 6.2 mg Al 纳米颗粒分别分散在 100 mL 异丙醇中。随后将 CuO/GQDs 复合物的分散液逐滴加入到处于搅拌状态下的 Al 纳米颗粒异丙醇分散液中，充分搅拌共混 1 h 后，抽滤并干燥收集样品，得到 Al/GQDs/CuO MICs (三者质量比为 20:1:90)。

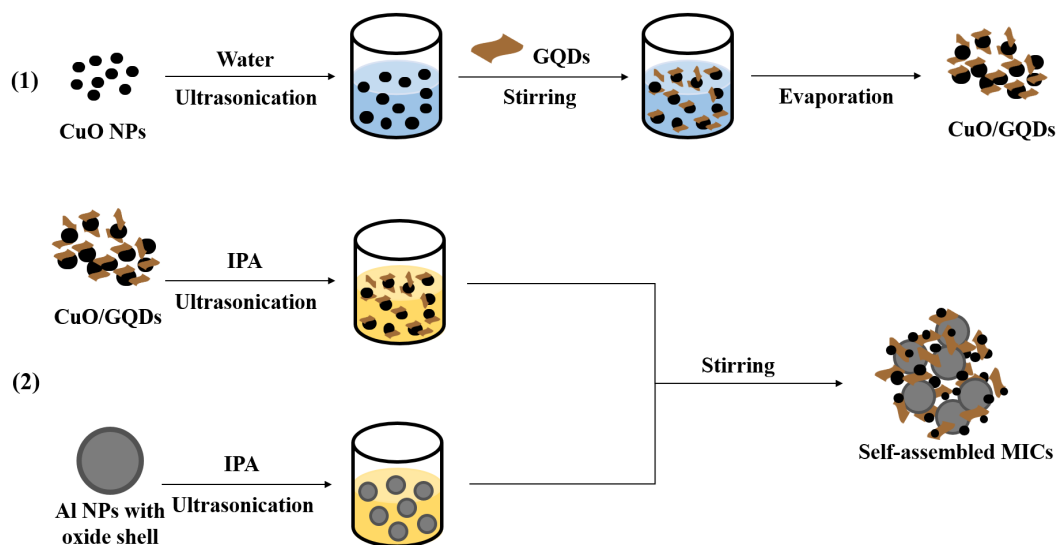


Figure 1. Schematic of the self-assembly procedure of MICs

图 1. MICs 的自组装过程示意图

对 Al 纳米颗粒表面 Al_2O_3 氧化层的刻蚀步骤在氮气保护下于异丙醇中进行。HAc 的使用量依据反应式 $\text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{HAc} \rightarrow 2\text{Al}(\text{HAc})_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ 的化学计量比，并定义等值比 (equivalence ratio) $x = (\text{HAc}/\text{Al}_2\text{O}_3)_{\text{actual}}/(\text{HAc}/\text{Al}_2\text{O}_3)_{\text{stoichiometric}}$ ，其中 x 的值为 1.0 时表示所用 HAc 的量满足理论上反应掉 Al 纳米颗粒中所含 Al_2O_3 的需求量。 x 的值为 0.5~2.5，代表 HAc 的用量由少量至过量呈现梯度变化。经 HAc 刻蚀后的 Al 纳米颗粒依照上述第二步制备复合材料，产物记作 $\text{Al}_x/\text{GQDs}/\text{CuOMICs}$ 。

2.2. 结构与性能表征

Al/GQDs/CuO MICs 的微观结构采用德国蔡司 Ultra 55 扫描电子显微镜与日本 JEOL JEM-2100F 透射电子显微镜进行观测；采用英国马尔文 NanoZS90 Zeta 电位测试仪测量纳米颗粒及复合物表面电荷状态；MICs 中组分间界面的 X 射线光电子谱采用日本岛津 Krotos AXIS-Ultra DLD 进行采集；采用布鲁克海文 NanoBrook Omni 动态光散射仪观测纳米颗粒在不同分散剂中的分散状态；采用德国耐驰 STA 449 F3 Jupiter 差示扫描量热仪在高纯氩气气氛下对 MICs 的热性能进行表征，测试温度区间为 25°C ~ 1000°C ，升温速率为 $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

3. 结果与讨论

3.1. Al/GQDs/CuO MICs 的形貌与化学组成分析

Al/GQDs/CuO MICs 的两步法自组装制备过程首先在水体系中制备得到 CuO/GQDs 复合物，其微观形貌如图 2(a)~(c)所示。可见 CuO 纳米颗粒的平均粒径为 40~60 nm，呈现均匀分散形貌，并且其透射电子显微镜照片(图 2(b))显示，直径约为 5 nm 的 GQDs 附着在 CuO 纳米颗粒表面。高分辨透射电子显微照

片(high-resolution TEM, HRTEM)采集到复合材料的两种晶格条纹(图 2(c)), 其宽度为 2.12 Å 与 2.76 Å, 分别对应 GQDs 的(100)晶面与 CuO 的(110)晶面, 证实 CuO/GQDs 复合物的形成。随后, 将 CuO/GQDs 复合物于 Al 纳米颗粒在异丙醇中进行 MICs 的自组装, 其产物 Al/GQDs/CuO MICs 的形貌如图 2(d)~(f) 所示。由图 2(d)材料的扫描电子显微照片可知, CuO/GQDs 复合物均匀的环绕在平均直径为 80 nm 的 Al 纳米颗粒周围, 并且 Al 纳米颗粒亦表现为均匀分散, 并且, 通过高倍视野下的显微照片可进一步发现, CuO 与 Al 纳米颗粒间紧密接触呈现较好的自组装形貌。图 2(e)和图 2(f)的透射电子显微照片进一步显示, GQDs 出现在 Al 与 CuO 纳米颗粒的中间, 证实其作为自组装媒介, 将两种纳米颗粒紧密连接, 增大了二者的接触面积。

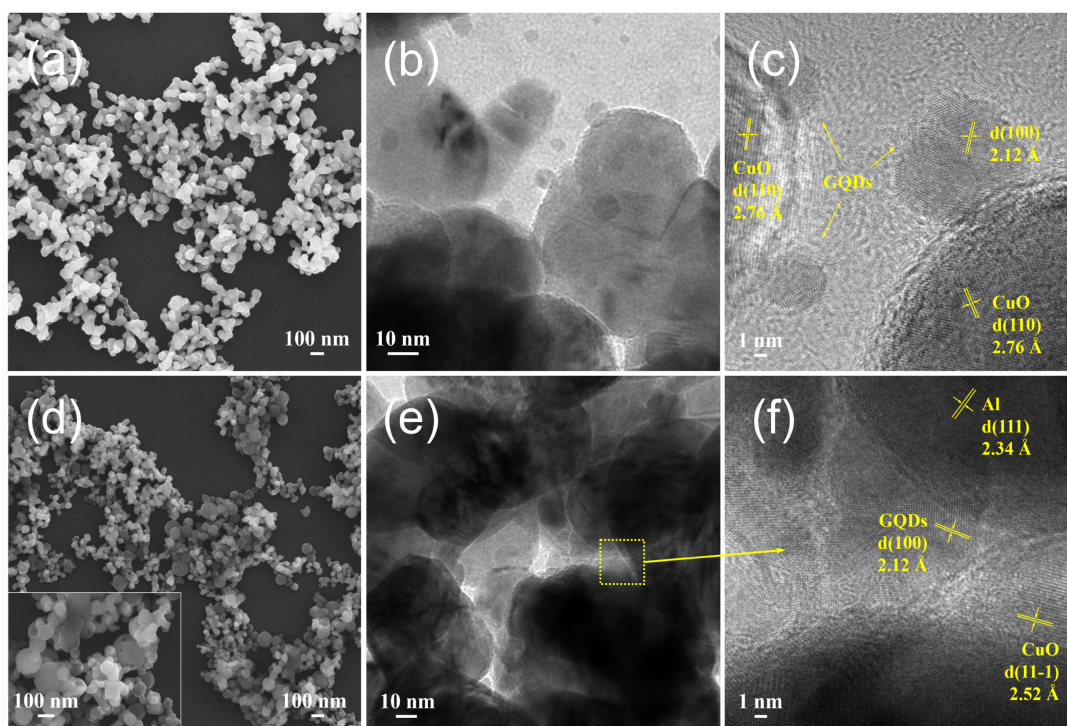


Figure 2. (a) SEM, (b) TEM and (c) HRTEM images of CuO/GQDs composites; (d) SEM, (e) TEM and (f) HRTEM images of Al/GQDs/CuO MICs

图 2. CuO/GQDs 复合物的(a) SEM、(b) TEM 与(c) HRTEM 图; Al/GQDs/CuO MICs 的(d) SEM、(e) TEM 与(f) HRTEM 图

通过 Zeta 电位与 X 射线光电子谱对 GQDs 与 Al 或 CuO 纳米颗粒间的具体作用进行研究。如表 1 中不同组分在不同分散剂中的 Zeta 电位测试结果所示, CuO 纳米颗粒与 GQDs 在水中分别带正电与负电, 因此静电作用力作为初始驱动力促进 GQDs 与 CuO 进行组装。进一步地, Al 纳米颗粒与 CuO/GQDs 复合物在异丙醇中表面所带电荷相反, 因此静电作用力同样驱使 CuO/GQDs 复合物与 Al 纳米颗粒进行自组装。而组分间的化学作用力则通过 X 射线光电子谱进行进一步研究。如图 3(a)所示, Al/GQDs/CuO MICs 的 C 1s 图谱中出现的四个分别位于 284.7 eV、286.0 eV、287.8 eV 与 288.7 eV 的信号峰, 分别归属于复合物中 C=C/C-C、C-O-Al、C=O 与 COOH 基团[9]。同时, 对 Al/GQDs/CuO MICs 的 O 1s 图谱进行拟合得到五个位于 530.7 eV、531.6 eV、532.6 eV、529.7 eV 与 531.5 eV 的信号峰, 其分别为 O=C、Al-O-C、C-O-C、O-Cu 与 O-Al [11]。通过对比发现, GQDs 所带的羟基(-OH)与 Al 纳米颗粒表面的 Al-O 键形成 Al-O-C 共价键, 而并未与 CuO 纳米颗粒形成任何化学作用力, 因此可以证实: GQDs 与 CuO 之间通过

静电作用力结合，而与 Al 纳米颗粒之间在静电作用力的基础上进一步形成共价键，加固了复合物间的界面接触。

Table 1. Zeta potential of counterparts in different dispersant
表 1. 不同组分在不同分散剂中的 Zeta 电位

Counterparts	Dispersant	Zeta potential/mV
GQDs	Water (Neutral)	-25.9
CuO NPs		13.6
CuO/GQDs		-15.3
CuO/GQDs	Isopropanol	-25.2
Al NPs		24.2

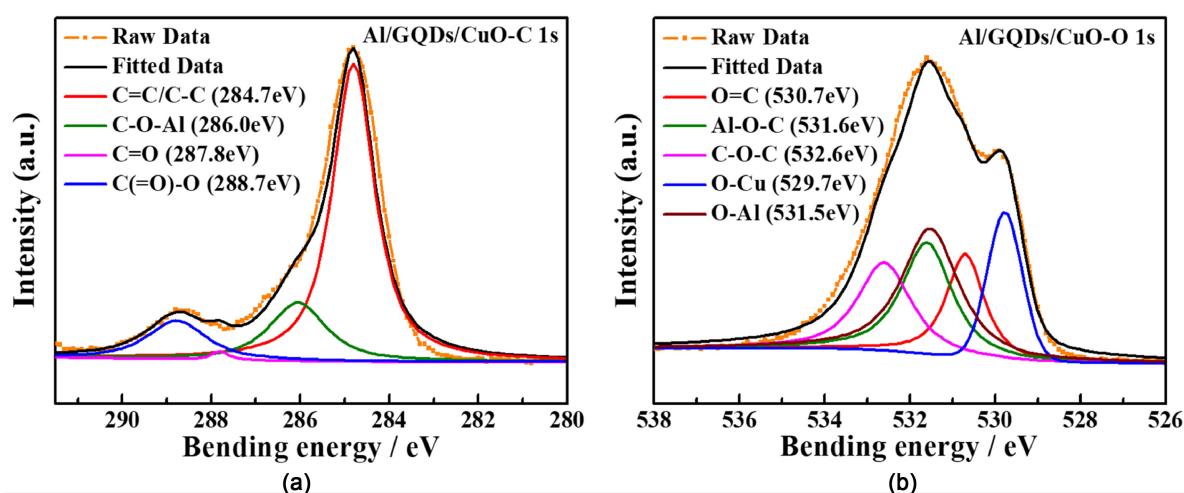


Figure 3. (a) C 1s and (b) O 1s XPS spectra of Al/GQDs/CuO MICs with Al:GQDs:CuO ratios of 20:1:90 (in weight)

图 3. Al/GQDs/CuO MICs (质量比 20:1:90)的(a) C 1s 与(b) O 1sX 射线光电子谱图

3.2. Al/GQDs/CuO MIC 的放热性能分析

通过差示扫描量热法(differential scanning calorimetry, DSC)对所制备 MICs 的放热性能进行研究。如图 4 所示, Al/GQDs/CuO MICs (Al:GQDs:CuO 质量比 20:1:90)的 DSC 曲线在 600°C 附近显示为单峰放热, 表明 Al 与 CuO 之间发生放热反应, 反应总放热量为 1942.1 Jg⁻¹。这一数值接近在水体系中所制备对应 MICs 放热量的二倍(1054 Jg⁻¹) [10]。其原因应归结于在异丙醇中, Al 纳米颗粒分散性的提高而使得其表面可用来与 GQDs 进行自组装的作用位点增多, 促进了 Al 与 CuO 纳米颗粒二者均匀紧密的接触。但是, Al/GQDs/CuO MICs 的峰值瞬时热流率仍较低, 意味着 Al 与 CuO 的反应速率较为平缓。由于在 Al 纳米颗粒的燃烧反应机理中, 其内部活性 Al 原子与外侧金属氧化物分解释放的气态氧透过 Al₂O₃ 钝化层进行的扩散过程是决定其反应引发快慢的决速步骤, 因此对 Al 纳米颗粒外层 Al₂O₃ 氧化层进行处理, 促进物质传递, 从而进一步提升反应速率。

通过 HAc 对 Al 纳米颗粒进行刻蚀, 并制备的系列 Al_x/GQDs/CuO MICs ($x = 0.5 \sim 2.5$, $x = 0$ 表示未经 HAc 处理的 Al 纳米颗粒), 其放热曲线如图 5(a)所示。可见, 当 x 的值为 1.0~2.5, 即 HAc 的使用量大于等于化学计量比需求量时, MICs 的 DSC 曲线较之 x 为 0 或 0.5 时更为尖锐, 并且呈现仅在 600°C 附近(Al 熔点之前)出现一个反应放热峰, 说明 MICs 中 Al 与 CuO 纳米颗粒均在固态情况下进行反应, 铝热反应

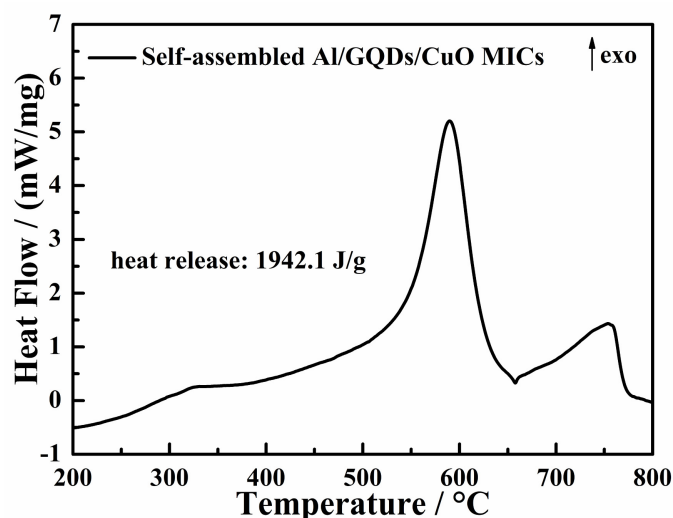


Figure 4. DSC curve of Al/GQDs/CuO MICs with Al:GQDs:CuO ratios of 20:1:90 (in weight)

图 4. Al/GQDs/CuO MICs (质量比 20:1:90) 的 DSC 曲线

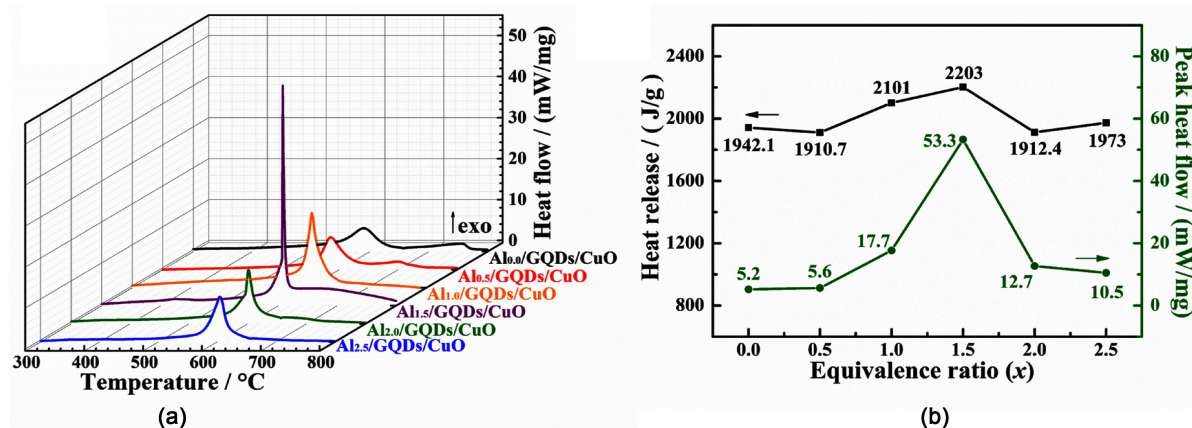


Figure 5. (a) DSC curves of Al_x /GQDs/CuO with the mass ratios of 20:1:90. (b) heat release and peak heat flow of these series MICs

图 5. (a) Al_x /GQDs/CuO MICs 的 DSC 曲线; (b) 反应放热量与峰值热流变化趋势图

以“固-固反应”的形式进行。如图 5(b) 所示, 随着 HAc 使用量的提高, Al_x /GQDs/CuO MICs 的放热量与峰值瞬时热流皆显示出上升的趋势, 而在 $x = 1.5$ 时达到峰值, $Al_{1.5}$ /GQDs/CuO MICs 的反应总放热量与峰值瞬时热流分别为 2203 Jg^{-1} 与 $53.3 \text{ mW}\cdot\text{mg}^{-1}$ 。这一现象说明, 随着 HAc 加入, MICs 的反应总放热量与反应放热速度都得到明显改善, 而其原因应归结为通过 HAc 对 Al 纳米颗粒表层 Al_2O_3 钝化层进行处理, 使得 Al 纳米颗粒内部的活性 Al 原子与外侧来自于金属氧化物分解产生的游离氧以较低的传质阻力透过氧化层进行扩散, 促进了放热反应的引发与进行。这一推测通过对 HAc 处理后的 Al 纳米颗粒形貌进行观测得到进一步地印证。如图 6 所示, 经过 HAc 处理后的 Al 纳米颗粒表面出现诸多缺陷与孔洞, 而通过这些氧化层上较为薄弱的位点, 活性 Al 原子与 CuO 分解释放的游离氧在一定温度下可以较为快速地透过氧化层进行扩散, 从而促进了反应的快速引发, 同时也提高了 Al 纳米颗粒的活性组分占比, 从而综合提升了材料的反应放热量与反应放热速率。同时, 过多的 HAc 会对活性 Al 内核进行腐蚀, 这也造成了在 HAc 用量过多时 (x 的值为 2.0 与 2.5), MICs 反应放热量与瞬时峰值热流会呈现下降趋势。

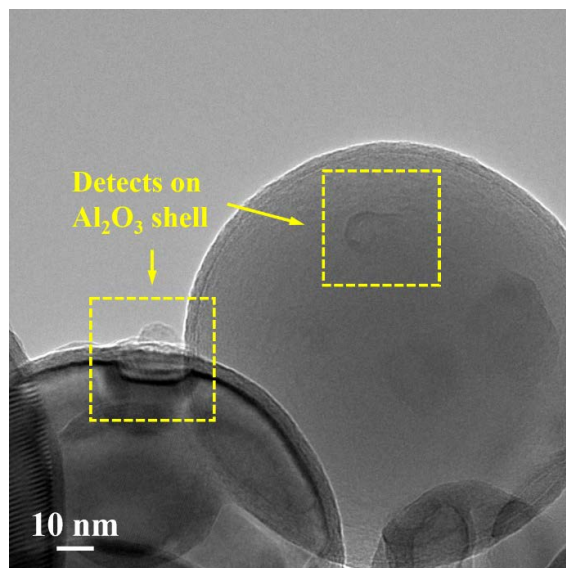


Figure 6. TEM image of as-etched Al nanoparticles
图 6. HAc 刻蚀后的 Al 纳米颗粒的透射电子显微照片

4. 结论

本文设计 GQDs 引导的两步法自组制备 Al/GQDs/CuO MICs。GQDs 与纳米颗粒之间通过静电作用力或以形成共价键的方式进行连结，促进 Al 与 CuO 纳米颗粒二者间的相互接触。同时，在有机体系中自组制备的 Al/GQDs/CuO MICs 反应放热量较之于在水体系中制备的对应材料有显著提升，其原因归结于在异丙醇中 Al 纳米颗粒所具有的更好的分散性，从而实现的更为紧密的自组形貌。此外，通过对 Al 纳米颗粒表面氧化层进行刻蚀，MICs 的反应放热量与放热速率得到进一步提高。综合考虑制备方法的简捷高效性与所制备 MICs 良好的放热性能，GQDs 引导的自组制备方法有望实现高性能 MICs 在实际领域的应用。

参考文献

- [1] Zhou, X., Torabi, M., Lu, J., *et al.* (2014) Nanostructured Energetic Composites: Synthesis, Ignition/Combustion Modeling, and Applications. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **6**, 3058-3074. <https://doi.org/10.1021/am4058138>
- [2] Zheng, Z., Zhang, W., Yu, C., *et al.* (2018) Integration of the 3DOM Al/Co₃O₄ Nanothermite Film with a Semiconductor Bridge to Realize a High-Output Micro-Energetic Igniter. *RSC Advance*, **8**, 2552-2560. <https://doi.org/10.1039/C7RA11293A>
- [3] Zakiyyan, N., Wang, A., Thiruvengadathan, R., *et al.* (2018) Combustion of Aluminum Nanoparticles and Exfoliated 2D Molybdenum Trioxide Composites. *Combustion and Flame*, **187**, 1-10. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2017.08.027>
- [4] Kelly, D.G., Beland, P., Brousseau, P., *et al.* (2017) Formation of Additive-Containing Nanothermites and Modifications to Their Friction Sensitivity. *Journal of Energetic Materials*, **35**, 331-345. <https://doi.org/10.1080/07370652.2016.1193072>
- [5] Kim, S.H. and Zachariah, M.R. (2004) Enhancing the Rate of Energy Release from Nanoenergetic Materials by Electrostatically Enhanced Assembly. *Advanced Materials*, **16**, 1821-1825. <https://doi.org/10.1002/adma.200306436>
- [6] Petrantonì, M., Rossi, C., Conédéra, V., *et al.* (2010) Synthesis Process of Nanowired Al/CuO Thermite. *Journal of Physics & Chemistry of Solids*, **71**, 80-83. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2009.07.020>
- [7] Zhang, W., Yin, B., Shen, R., *et al.* (2013) Significantly Enhanced Energy Output from 3D Ordered Macroporous Structured Fe₂O₃/Al Nanothermite Film. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **5**, 239-242. <https://doi.org/10.1021/am302815y>
- [8] Thiruvengadathan, R., Chung, S.W., Basuray, S., *et al.* (2014) A Versatile Self-Assembly Approach toward High Per-

formance Nanoenergetic Composite Using Functionalized Graphene. *Langmuir*, **30**, 6556-6564.

<https://doi.org/10.1021/la500573e>

- [9] Zhou, X., Zhang, Y., Wang, C., *et al.* (2012) Photo-Fenton Reaction of Graphene Oxide: A New Strategy to Prepare Graphene Quantum Dots for DNA Cleavage. *ACS Nano*, **6**, 6592-6599. <https://doi.org/10.1021/nm301629v>
- [10] Tao, Y., Zhang, J., Yang, Y., *et al.* (2017) Metastable Intermolecular Composites of Al and CuO Nanoparticles Assembled with Graphene Quantum Dots. *RSC Advance*, **7**, 1718-1723. <https://doi.org/10.1039/C6RA25972C>
- [11] Yan, N., Qin, L., Hao, H., *et al.* (2017) Iron Oxide/Aluminum/Graphene Energetic Nanocomposites Synthesized by Atomic Layer Deposition: Enhanced Energy Release and Reduced Electrostatic Ignition Hazard. *Applied Surface Science*, **408**, 51-59. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.02.169>

知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2160-7613, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: ms@hanspub.org