

石墨烯在含能材料中应用的研究进展

姚生, 孟凡明*

安徽大学材料科学与工程学院, 安徽 合肥

收稿日期: 2022年11月18日; 录用日期: 2022年12月25日; 发布日期: 2022年12月30日

摘要

石墨烯由于其独特的结构和优异的导电性、导热性以及热催化性能等,受到世界各国科技工作者的重视,并被广泛研究。尤其是在含能材料领域,石墨烯有着广泛的应用前景。为了更好地了解石墨烯在含能材料中应用的研究现状,本文概述了石墨烯材料的结构与性能,重点阐述了石墨烯在高能炸药、火箭推进剂等含能材料方向的应用,并对其在含能材料领域的发展做了总结与展望。

关键词

石墨烯, 含能材料, 应用, 研究进展

Research Progress in the Application of Graphene in Energetic Materials

Sheng Yao, Fanming Meng*

School of Materials Science and Engineering, Anhui University, Hefei Anhui

Received: Nov. 18th, 2022; accepted: Dec. 25th, 2022; published: Dec. 30th, 2022

Abstract

Graphene has attracted the attention of scientists all over the world and has been widely studied due to its unique structure, excellent conductivity, thermal conductivity and thermal catalytic performance. Especially in the field of energetic materials, graphene has a broad application prospect. In order to better understand the research status of the application of graphene in energetic materials, this paper summarizes the structure and properties of graphene materials, focuses on the application of graphene in high-energy explosives, rocket propellants and other energetic materials, and summarizes and prospects its development in the field of energetic materials.

*通讯作者。

Keywords

Graphene, Energetic Materials, Application, Research Progress

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

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



Open Access

1. 引言

在 2004 年, 英国曼彻斯特大学的 Novoselov 等人利用机械剥离法成功分离出了稳定的石墨烯[1]。他们也因此获得了 2010 年的诺贝尔物理学奖。此后, 各国科学家对于石墨烯材料的研究越来越多, 同时, 有关石墨烯材料的相关论文和专利数量也快速增长[2]。在最近的 2017 年, 圣地亚哥的公司商业化地生产了集成石墨烯电子芯片, 并将其销售给了制药研究人员[3]。这些体现了石墨烯材料近些年来的蓬勃发展。含能材料是工业革命以来, 在军事和民用领域发挥重要作用的一类亚稳态物质[4]。含能材料通常由粘合剂、含氧可燃物、爆炸性官能团、氧化剂、功能添加剂等组成, 类似一个化学能的储存系统, 能够以热能和机械能的形式释放能量[5]。常见的可控含能材料有炸药、火药和推进剂等[6] [7]。石墨烯具有较大的比表面积、良好的导热导电性以及适中的化学活性, 作为功能添加剂负载纳米颗粒, 能够显著改善含能材料的力学性能和安全性[8] [9] [10] [11]。本文概述了石墨烯的结构与性能, 具体论述了石墨烯类物质在高能炸药、固体推进剂等含能材料中的应用及进展, 以此增强对该研究领域的认识和理解。

2. 石墨烯的结构与性能

2.1. 石墨烯的结构

石墨烯是由碳原子以 sp^2 杂化轨道排列组成的六角形呈蜂窝晶格状的二维(2D)碳纳米材料[12] [13] [14]。如图 1 所示, 是石墨烯的转化与结构图, 石墨烯中的每个碳原子有三个键, 与不同的相邻碳原子相关[15]。石墨烯的层数越少, 其表面的褶皱程度就会越大。由于褶皱的存在可以降低石墨烯的表面能, 从而使得石墨烯更加稳定。这也是单层石墨烯会比多层石墨烯表现得更加稳定的重要原因[16]。目前, 石墨烯的制备主要分为两类[17], 一类是“自上而下”法, 例如机械剥离法[1]、氧化还原法[15]等。另一类是“自下而上”法, 主要包括外延生长法[18]、化学气相沉积法[19]等。

2.2. 石墨烯的导电、导热性质

石墨烯具有非常稳定的化学结构, 它被认为是已知的最薄的和最强的材料[20] [21]。其独特二维片层结构和整个片层内的离域大 π 键, 使其表现出了优异的导电性[22]。石墨烯还同时具备高比表面积、高电导率以及良好电化学稳定性, 这使得石墨烯在制备电容器的正极材料中有着很好的应用[23]。石墨烯热导率最高可达 $5300 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 高于石墨块体和金刚石, 是已知材料中热导率的最高值, 这吸引了研究者的广泛关注[24]。孙明威等人[25]在 LED 路灯模组的研制中。引入石墨烯涂料与原有模组进行散热性能的对比如表 1 所示。实验中将原有的、性能一致的两块钣金散热器进行处理。其中一块钣金散热器进行涂抹石墨烯材料处理, 另一块钣金散热器进行氧化处理。在通电后记录各组温度和功率的数据, 数据结果如表 1 所示。

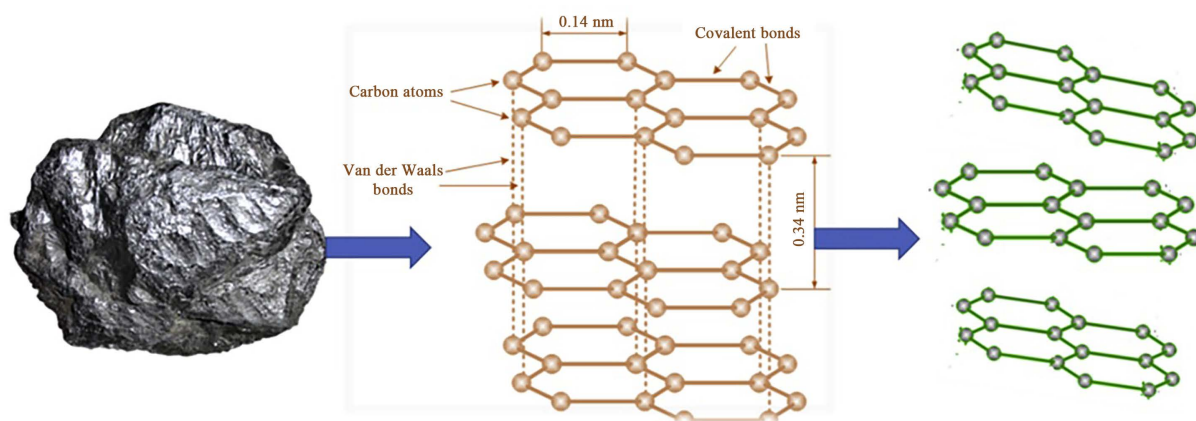


Figure 1. Structure and transformation process of graphene [15]

图 1. 石墨烯的结构与转化过程[15]

Table 1. Performance comparison table of sheet metal radiator

表 1. 钣金散热器各项性能对比表

测试项目	涂抹石墨烯材料散热器	氧化处理散热器
结点温度	51.0 °C/W	59.3 °C/W
基板热阻	11°C	11°C
基板温度 1	50.3°C	55.4°C
基板温度 2	50.2°C	53.4°C
整体功率	0.45 W	0.45 W

由表 1 可知：在 LED 路灯模组的钣金散热器上涂抹石墨烯后，LED 路灯模组的散热性能有了明显的改善。这进一步证明了石墨烯材料具有良好的导热性能。

2.3. 石墨烯重要衍生物及其性质

石墨烯的性能已经十分优越，但由于石墨烯没有带隙，且水溶性差，这在一定程度上限制了其在含能材料领域的应用。因此，制备石墨烯衍生物是解除这种限制、扩展石墨烯应用范围的有效途径[26] [27]。石墨烯的重要衍生物有氧化石墨烯、硝化石墨烯等[28] [29]。由于石墨烯类物质特定的结构与性能，使得这些衍生物被很好地用作复合材料的功能材料，以此来改善复合材料的性能[30] [31]。

2.3.1. 氧化石墨烯

氧化石墨烯(GO)的颜色通常为棕黄色。人们常常使用强氧化剂与石墨粉在强酸中反应来合成氧化石墨烯[32]。石墨烯的二维 π 共轭延展结构在氧化中被破坏，形成了 sp^3 和 sp^2 共存的结构。并且石墨烯氧化的程度越高，其 sp^2 结构的数量就会越少[24]。氧化石墨烯有着特殊的物理化学性质，其含有的官能团主要有羟基、羰基、环氧基、羧基等，氧化石墨烯作为重要的石墨烯衍生物目前已得到了广泛的应用[33]。

氧化石墨烯(GO)的表面具有很多褶皱和起伏[34]。氧化石墨烯(GO)是功能化石墨烯的一种重要形式，可分散在水和其他极性溶剂中。由于氧化石墨烯含有羧基、羟基和环氧基等氧合基团，可以与各种有机分子进一步官能化，使其成为一种多功能的化学官能化平台[35]。通过不同方法制备和处理得到的氧化石墨烯在结构和性质上存在一定的差异，可以合成得到具有不同性能的氧化石墨烯复合功能材料[33]。如图 2 是一种常见的制备氧化石墨烯流程图[36]。

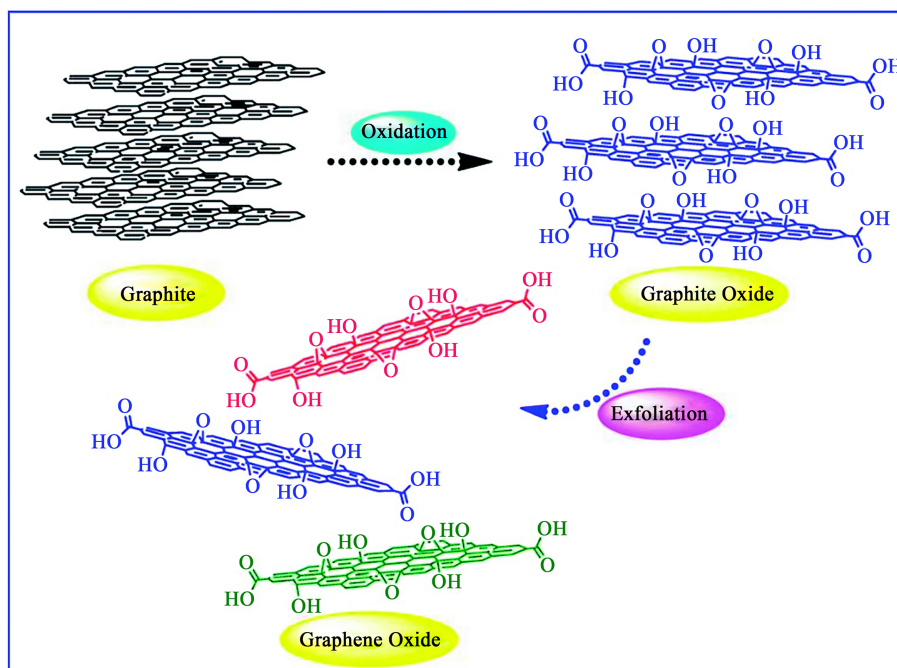


Figure 2. Preparation of graphene oxide [36]

图 2. 氧化石墨烯的制备[36]

2.3.2. 硝化石墨烯

硝化石墨烯是由氧化石墨烯(GO)再进一步硝化生成的石墨烯(NGO), 如图 3(a) [37]所示。NGO 在基面和边缘上含有 $-\text{NO}_2$ 基团, $-\text{NO}_2$ 基团是能量基团, 可以使 NGO 具有更好的能量表现[38]。NGO 通常为片层堆叠结构, 但是在硝化过程中, 晶格的完整性会遭到破坏, 这导致了 NGO 的表面张力分布不均、从而会使 NGO 的部分区域边缘发生卷曲, 当卷曲造成 NGO 片层内官能团相近时, 便会形成分子内氢键, 这进一步加重了弯曲程度, 甚至卷曲成管状[39]。如图 3(b)、图 3(c)所示, NGO 为片层堆叠结构, 且表面有起伏褶皱、边缘卷曲。

袁申[40]采用 TG-DSC 对含硝化石墨烯纳米复合含能材料进行热性能分析。从实验结果中发现: NGO 对硝化纤维素(NC)的热分解展现出了良好的催化性能, 加入不同质量比的 NGO 并不改变 NC 的化学结构。同时, NGO 对 NC 的表观分解热有着较好的催化效果, 提高了 NC 的热稳定性。此外, 在高氯酸铵(AP)的热分解过程中, 硝化石墨烯(NGO)也表现出了优异的热催化作用[41]。硝化石墨烯(NGO)的这些催化性质使得含硝化石墨烯的纳米复合材料在炸药性能的提升、火箭推进剂的改善等方面有着广阔的发展前景[42]。

3. 石墨烯在含能材料中的应用

3.1. 石墨烯在含能材料中催化方向的应用

石墨烯和其衍生物以独特的物理性质和可调变的表面化学性质在催化领域有巨大的应用潜力[43]。将石墨烯与纳米材料结合制成的纳米石墨烯基含能材料作为一种新型复合含能材料, 具有脱敏剂和燃烧催化剂的作用, 受到了含能研究者的广泛关注[44]。当前, 制备这种复合含能材料的方法有采用原子层沉积技术制备石墨烯纳米复合含能材料[45]、利用功能化石墨烯制备纳米含能材料[46]。石墨烯基复合材料正成为未来石墨烯产业发展的重要方向[47]。

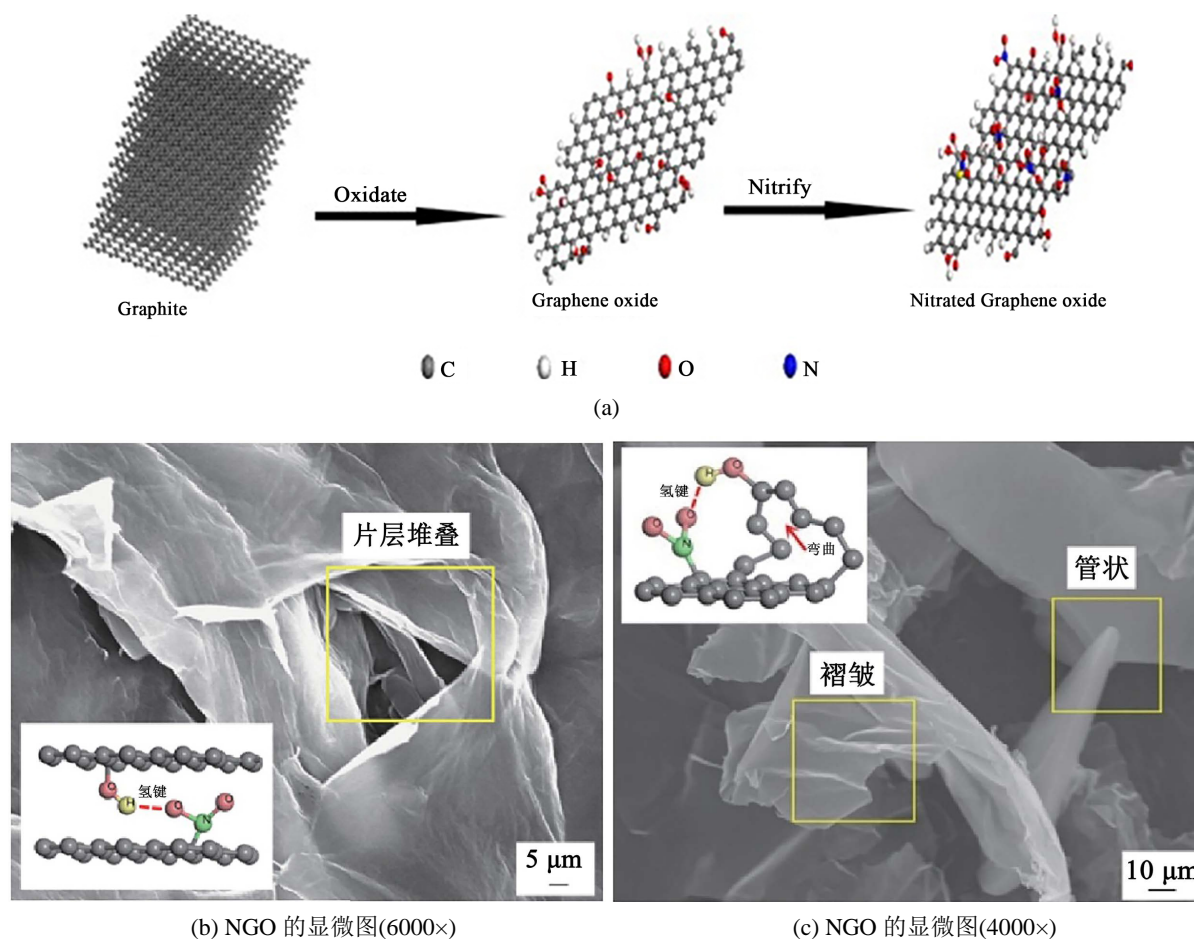


Figure 3. Schematic diagram of NGO conversion (a); Micrographs of NGO (b) (c) [39]

图 3. NGO 的转换示意图(a); NGO 的显微图(b) (c) [39]

3.1.1. 石墨烯基纳米复合材料对 TKX-50 的热分解催化作用

5,5'-联四唑-1,1'-二氧二羟胺(TKX-50)是一种具有高爆速、低毒和相对低成本的炸药[48]。王华煜等[49]研究了 GO 对 TKX-50 热分解性能的影响。由图 4(a)可知, TKX-50 与 TKX-50/GO 的 TG 曲线相似, 加入 GO 并没有改变 TKX-50 的热分解机理。由图 4(b)可知, 在 10°C/min 的升温速率下, 三种 TKX-50/GO 相对于 TKX-50 原料的放热峰温分别降低了 12.0°C/12.5°C/12.2°C。而第二阶段的放热峰温向低温方向移动了 12.5°C 和 16.4°C, 当 GO 质量分数增加到了 5%时, 放热峰温不明显。这表明, GO 使复合材料的热分解峰提前, 促进了 TKX-50/GO 复合材料的热分解。

张建侃等[50]研究了催化剂对 TKX-50 这种新型高能离子盐的热分解性能的影响。他们用水热法制得了还原石墨烯(rGO)负载 Fe_2O_3 纳米颗粒的 h- Fe_2O_3 /rGO 复合物。如图 4(c)所示, 在制得的直径为 300 纳米的 Fe_2O_3 颗粒中, 纳米 Fe_2O_3 发生了大量聚集和堆叠。这极大地降低了 Fe_2O_3 纳米颗粒的催化作用。如图 4(d)所示, 还原石墨烯(rGO)负载 Fe_2O_3 纳米颗粒后, 产生的 h- Fe_2O_3 /rGO 复合物中的 Fe_2O_3 纳米颗粒相对分散。这种分散程度更高的石墨烯基纳米复合材料的催化性质将会更好。

3.1.2. 石墨烯在 CL-20 热分解过程中的高催化作用

CL-20 是一种具有良好轰爆性能的含能材料[51]。Zhang 等[52]采用水热法制备了氮掺杂石墨烯(NGO), 并考察了其对 CL-20 热分解的催化活性。

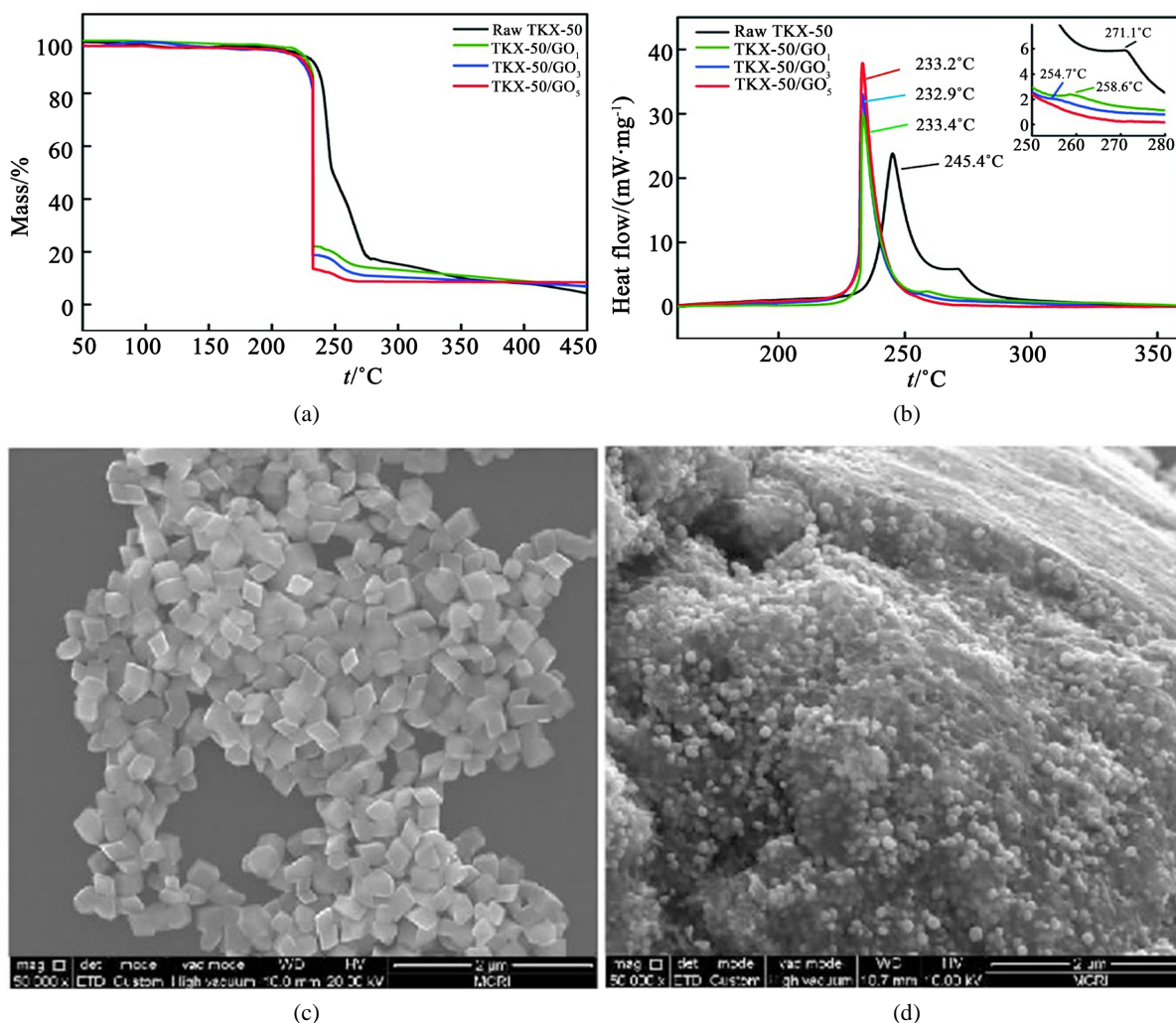


Figure 4. TG and DSC curves of TKX-50 and TKX-50/GO (a) (b) [49]; SEM images of Fe₂O₃ nanoparticles and h-Fe₂O₃/rGO (c)~(d) [50]

图 4. TKX-50 和 TKX-50/GO 的 TG 和 DSC 曲线(a) (b) [49]; Fe₂O₃ 纳米颗粒、h-Fe₂O₃/rGO 的扫描电镜图像(c)~(d) [50]

图 5(a)是 CL20、rGO/CL-20 和 NGO/CL-20 的 DSC 曲线, 图 5(b)是对应于其 TG-DTG 曲线中出现的
质量损失突变阶段, 由图可知: CL-20 的 DSC 曲线在 156.23 °C 处出现了一个很小的吸热峰, 峰值温度为
252.13 °C。NGO/CL-20 和 rGO/CL-20 的另外两个分解峰温度分别为 245.63 °C 和 246.82 °C。从图中可以观
察到 NGO/CL-20 和 rGO/CL-20 的结晶转化过程。与纯的 CL-20 相比, NGO 和还原氧化石墨烯对 CL-20
的热分解都有一定的催化作用。然而, NGO 的催化效果优于还原氧化石墨烯, 其解热峰值温度降低了
6.58 °C。实验表明, NGO 催化了 CL-20 的自加速分解反应。

3.2. 石墨烯在改善炸药性能方向的应用

3.2.1. 石墨烯对炸药稳定性的影响

热稳定性对于炸药的生产、运输和使用有着至关重要的作用。奥克托今(HMX), 是一种具有高爆炸
能量的复合炸药[53]。Li 等[54]通过研究发现: 在炸药当中引入氧化石墨烯(GO)可以显著增加 HMX 的活
化能, 使 HMX 的热稳定性得到提升。这一现象表明: 在炸药中引入石墨烯可以影响猛性炸药 HMX 的热
稳定性。

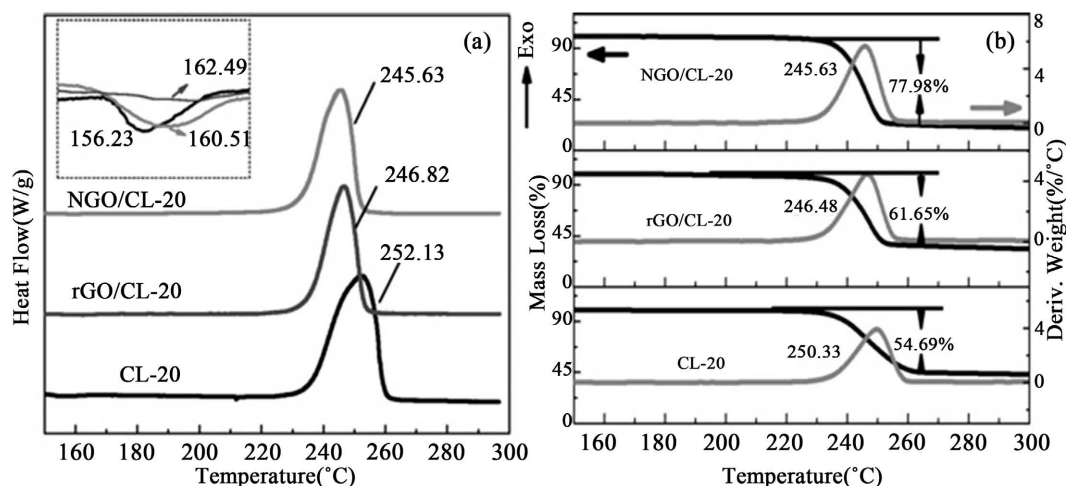


Figure 5. DSC curves of CL-20, rGO/CL-20 and NGO/CL-20 (a); TG-DTG curves of CL-20, rGO/CL-20 and NGO/CL-20 (b) [52]

图 5. CL-20、rGO/CL-20 和 NGO/CL-20 的 DSC 曲线(a); CL-20、rGO/CL-20 和 NGO/CL-20 的 TG-DTG 曲线(b) [52]

化合物 2,2-二硝基乙烯-1,1-二胺(FOX-7)在 20 年前被研究人员首次合成, FOX-7 具有较高的爆轰能量和速度,同时具有较低的摩擦敏感性,是一种具有巨大应用前景的含能材料[55]。Su [56]等通过改变直接接触表面的羟基和环氧基(OH:O)的比例来研究 FOX-7 与氧化石墨烯(GO)复合材料的界面相互作用。研究人员构建并优化了 7 个不同 OH:O 比例的 GO 模型。如表 2 所示,这种 FOX-7-GO 复合材料的结合能都处在 $-0.76\sim-1.00\text{ eV}\cdot\text{nm}^{-2}$ 。由于层间距离增大,这些复合材料的结合能都小于石墨烯-FOX-7 和 G-O-FOX-7 的结合能($-1.26\text{ eV}\cdot\text{nm}^{-2}$)。显然,在形成复合材料时,FOX-7 单分子层向氧化石墨烯发生了电荷转移。图 6 所示为 OH:O = 9:5 时 FOX-7-GO 复合材料优化后的结构和电荷密度差。从图中可以看出电荷再分配主要发生在界面区。与单羟基或环氧基氧化石墨烯不同,FOX-7-氧化石墨烯复合材料的氧化石墨烯界面区主要表现为电荷积聚,而 FOX-7 界面区主要表现为电荷损耗。由于界面结合能主要由界面氢键数和氧化石墨烯与 FOX-7 之间的电荷转移决定,故转移电荷量最大的 FOX-7-GO 复合材料($0.276|e|$, OH:O = 0:14)或氢键数最多的 FOX-7-GO 复合材料(4, OH:O = 14:0, 5:9)结合能更大,分别为 $-1.00, -0.96, -0.98\text{ eV}\cdot\text{nm}^{-2}$ 。

Table 2. Interface hydrogen bond number (N_{HB}) of FOX-7 monolayer in composites with different OH:O ratios, charge transfer from GO to FOX-7 monolayer (CT), binding energy (ΔE_{b}) and energy band gap (ΔE_{gap})

表 2. OH:O 比复合材料中 FOX-7 单层的界面氢键数(N_{HB})、GO 向 FOX-7 单层的电荷转移(CT)、结合能(ΔE_{b})和能带带隙(ΔE_{gap})

	OH:O	NHB	CT/e	$\Delta E_{\text{b}}/\text{eV}\cdot\text{nm}^{-2}$	$\Delta E_{\text{gap}}/\text{eV}$
FOX-7-G-OH	14:0	4	0.061	-0.96	2.444
	9:5	2	0.045	-0.75	2.403
	8:6	2	0.038	-0.76	2.481
	7:7	2	0.042	-0.86	2.459
	5:9	4	0.067	-0.98	2.387
	1:13	1	0.062	-0.83	2.317
	0:14	0	0.276	-1.00	2.371

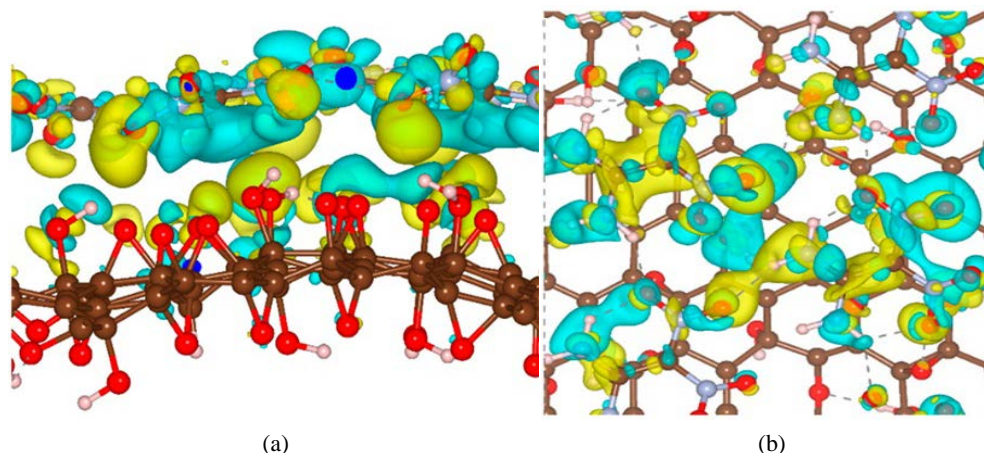


Figure 6. Charge density difference between side view (a) and top view (b) of FOX-7-GO composite with OH:O = 9:5 oxygen group. The grey, red and white spheres represent carbon, oxygen and hydrogen atoms respectively. Equal plane level set to 0.0015 bohr⁻³. Cyan: charge accumulation; Yellow: charge exhausted [56]

图 6. OH:O = 9:5 含氧基团 FOX-7-GO 复合材料的侧视图(a)和俯视图(b)的电荷密度差异。灰色、红色和白色的球分别代表碳、氧和氢原子。等面水平设置为 0.0015 bohr⁻³；青色：电荷积累；黄色：电荷耗尽[56]

根据灵敏度与化学计量学的相关性,在有机含能材料中,随着氧平衡的增加,灵敏度会随之变差。与大量的 FOX-7 相比,本实验的 FOX-7-GO 的氧平衡增加了 5%~10%,具体的增加量与 GO 模型中氧官能团的含量有关。这无疑表明,含能材料 FOX-7 在涂上氧化石墨烯层后灵敏度的降低。

3.2.2. 石墨烯对炸药力学性能的改善

石墨烯含能材料添加剂也是石墨烯的另一大应用方向[57]。尽管添加量很低,但由于它们结合了优异的性能,故能提高复合材料的多功能性能[58]。例如,石墨烯可提高聚合物的机械强度[59],这种性质使得石墨烯可以应用在改变炸药力学性能领域。

1,3,5-三氨基-2,4,6-三硝基苯(TATB)基高聚物粘结炸药(PBX)的内应力是造成炸药贮存开裂和低应力破坏的重要原因[60]。Lin 等[61]选择石墨烯和中性聚合粘合剂(NPBA)来改善(TATB)基聚合物结合炸药(PBXs)的蠕变性能。表 3 是在室温下对 PBXs 进行压缩和巴西试验的结果。实验结果表明:添加了 0.5 wt.% 石墨烯的 PBXs 的抗压强度和抗拉强度比未添加添加剂的 TATB 基 PBXs 分别提高了 5.1%和 29.2%。这说明,石墨烯的加入对压缩力学性能没有显著影响,但对拉伸性能有明显影响。加入 0.1% wt.%的 NPBA 可进一步提高复合材料的性能。该结果表明,含有石墨烯和 NPBA 的聚合物结合炸药(PBXs)具有最高的抗压和抗拉强度。

Lin 等[61]在 60°C 下做了恒定应力为 4 MPa、7 MPa 和 9 MPa 的蠕变试验。如图 7 所示,在较低的载荷(4 MPa)下,TATB 基 PBXs 的三点弯曲蠕变过程在实验设定时间(5400 s)内没有发生蠕变破裂,且填充石墨烯的 PBX-2 的变形明显小于 PBX-1。而添加了石墨烯和 NPBA 的 PBX-3 的蠕变应变则最小。在保持期结束时(5400 s 后),从图中可以看到,PBX-2 和 PBX-3 的应变分别比 PBX-1 小 40%和 57%。由此可以得出结论:填充石墨烯和 NPBA 的 PBXs 的抗蠕变性能大大超过了非填充 PBXs 的抗蠕变性能。这可以解释为石墨烯对聚合粘合剂链段运动的限制,以及 TATB 和聚合粘合剂与 NPBA 之间相互作用的结果。

基于这个现象,研究人员提出了一种 TATB 基 PBXs 微观结构呈现方案,如图 8 所示,石墨烯重叠在 PBXs 中,构成了一个三维网络。石墨烯作为阻滞位点,增加了非晶态区域的不动性。此外,石墨烯与聚合物基体之间良好的界面强度也有助于观察到抗蠕变性能的增强。

Table 3. Mechanical properties of TATB based PBXs
表 3. TATB 基 PBXs 的力学特性

样本	抗压强度 (MPa)	压缩模量 (GPa)	解理压缩伸长率(%)	抗拉强度 (MPa)	拉伸模量 (GPa)	解理拉伸伸长率(%)
PBX-1	25.81 ± 0.19	7.61 ± 0.17	1.96 ± 0.07	4.76 ± 0.05	5.41 ± 0.11	0.141 ± 0.003
PBX-2	27.12 ± 0.21	7.87 ± 0.32	2.60 ± 0.16	6.15 ± 0.20	8.27 ± 0.36	0.216 ± 0.013
PBX-3	29.21 ± 0.26	6.74 ± 0.26	2.34 ± 0.29	7.10 ± 0.08	8.60 ± 0.24	0.245 ± 0.005

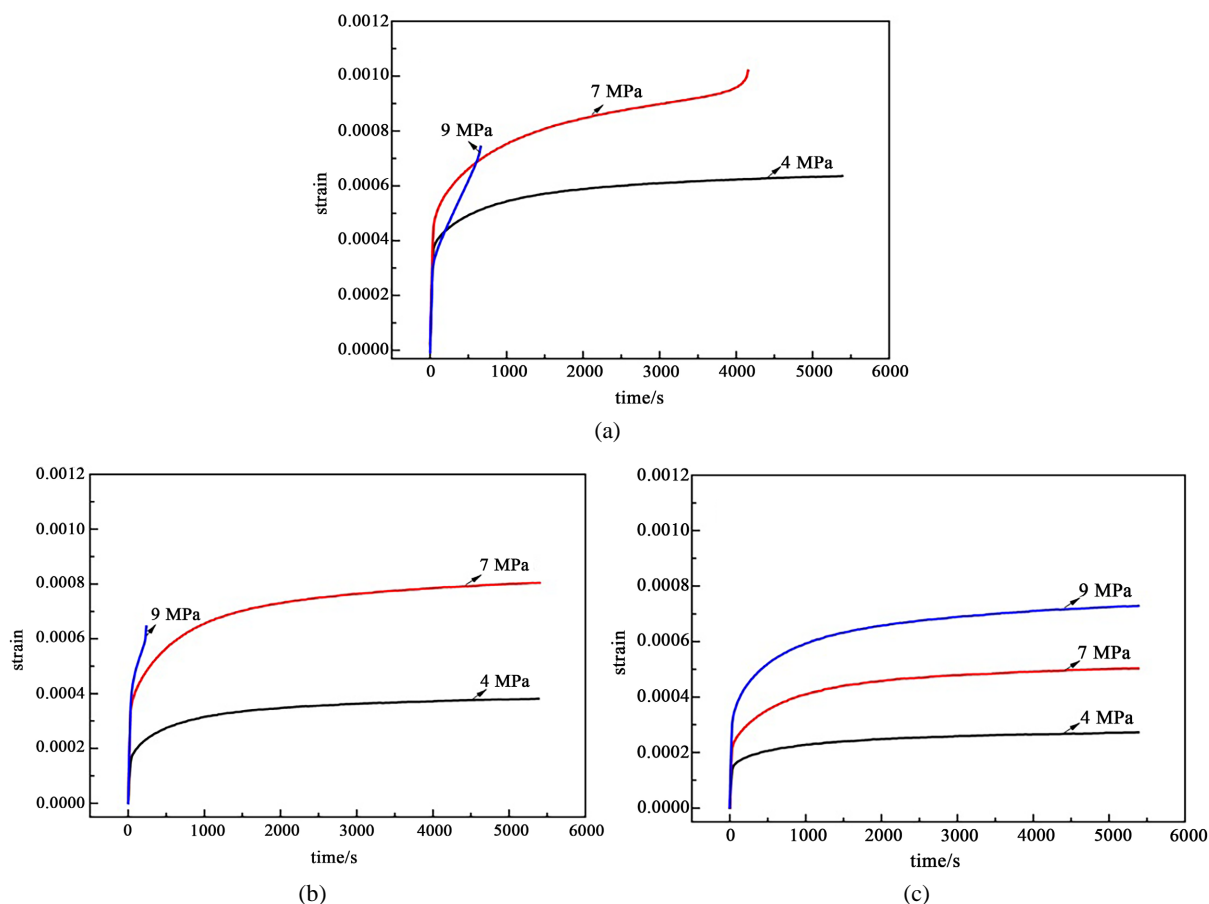


Figure 7. Time varying strain of TATB based PBXs under different stress at 60°C: (a) PBX-1; (b) PBX-2; (c) PBX-3 [61]
图 7. TATB 基 PBXs 在 60°C 不同应力作用下的时变性应变: (a) PBX-1; (b) PBX-2; (c) PBX-3 [61]

文献[61]的研究证实了石墨烯和聚合物黏结剂(NPBA)的引入可显著提升 TATB 基聚合物结合炸药 (PBXs) 的抗蠕变性以及抗拉、抗压强度。这一发现为石墨烯在改善炸药性能领域的应用提供了启发。

3.3. 石墨烯在改善推进剂方向的应用

复合固体推进剂是一种含能复合材料, 由聚合物粘结剂、固体氧化剂、心理燃烧剂和少量其他成分组成[62]。石墨烯基含能化合物是一种综合性能优异的多功能推进剂和炸药组分[44]。

成键等[63]研究了一种新型含能功能化氧化石墨烯(EFGO)对高氯酸铵(AP)热分解反应的催化活性。图 9(a)和图 9(b)是 EFGO 的 HRTEM 图, 由图可知 EFGO 片层具有透明性, 且表面具有一些褶皱, 局部发生了重叠。结合图 9(c)可知 EFGO 的质量分数分别为 2.5% 和 5% 时, EFGO/AP 的 LTD 和 HTD 的总表观分解放热量分别增加至 1026 和 2154 J/g, 相对纯 AP 分别提高 371 和 1499 J/g。当 EFGO 的质量分数

提高至 10% 时, 高温热分解阶段的峰热进一步升至 319.4°C, 相对纯 AP 提前了 113.4°C, 表观分解放热量进一步增至 3348 J/g, 相对纯 AP 提高 2693 J/g。

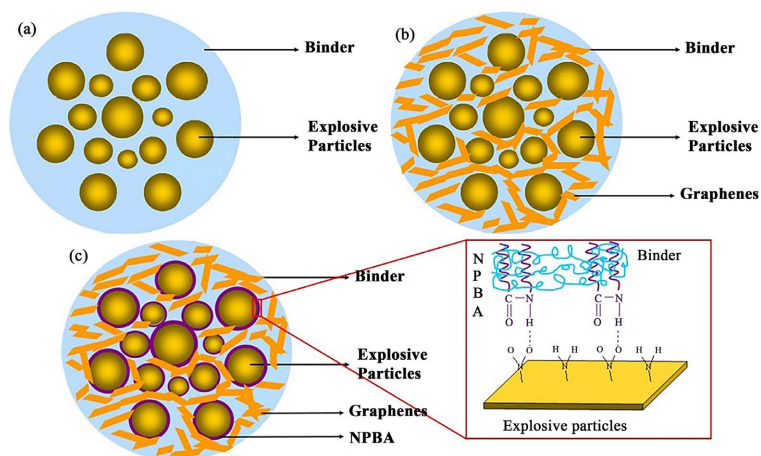


Figure 8. Microstructure scheme in PBXs: (a) PBX-1; (b) PBX-2; (c) PBX-3 [61]

图 8. PBXs 中的微观结构方案: (a) PBX-1; (b) PBX-2; (c) PBX-3 [61]

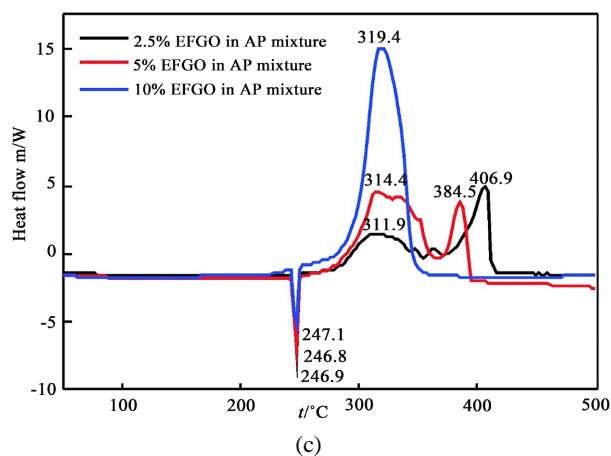
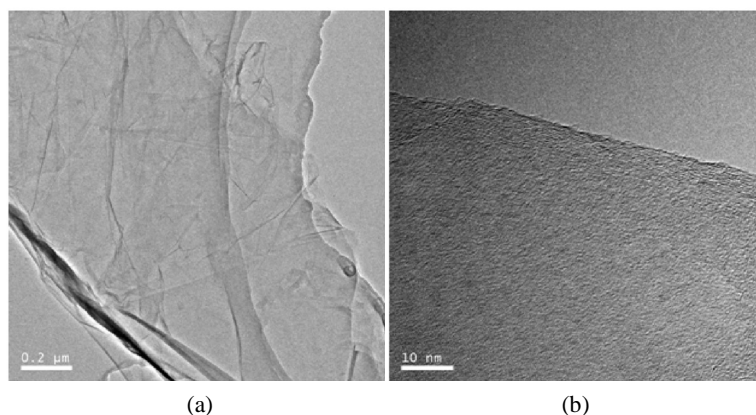


Figure 9. HRTEM diagram of EFGO (a) (b); DSC curves of EFGO/AP at 10°C/min heating rate (c) [63]

图 9. EFGO 的 HRTEM 图(a) (b); 升温速率 10°C/min 下 EFGO/AP 的 DSC 曲线(c) [63]

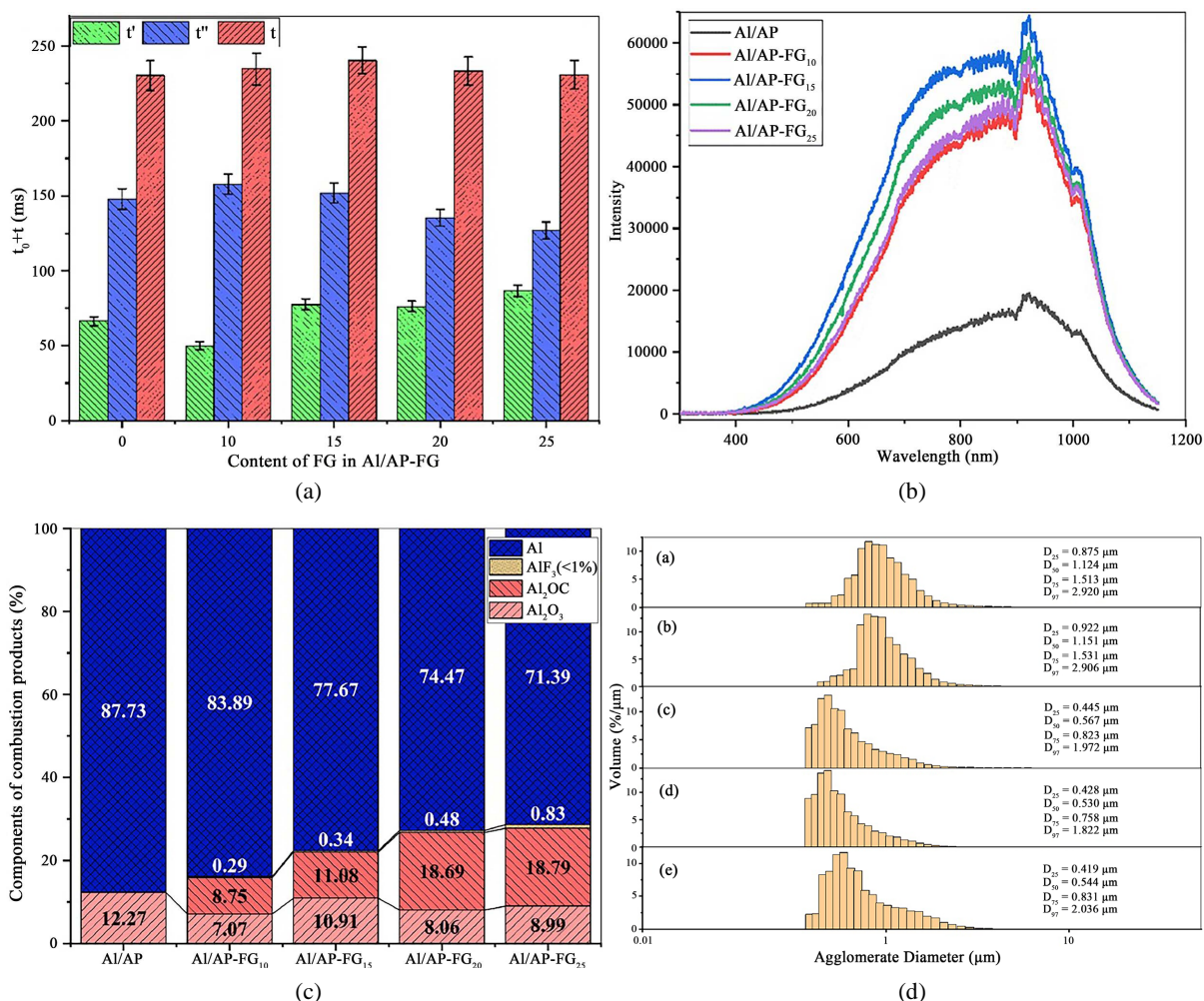


Figure 10. (a) Duration of combustion in the same stage (t), maximum flame duration (t') and stable combustion time (t''); (b) Maximum combustion intensity of different samples; (c) The combustion efficiency of Al in the condensed combustion products of different samples was calculated by semi quantitative analysis of XRD; (d) Particle size distribution diagram of condensed combustion products of different samples (a) Al/AP, (b) Al/AP-FG₁₀, (c) Al/AP-FG₁₅, (d) Al/AP-FG₂₀, (e) Al/AP-FG₂₅ [65]

图 10. (a) 不同阶段的燃烧持续时间(t)、最大火焰持续时间(t')和稳定燃烧时间(t''); (b) 不同样品的最大燃烧强度; (c) 通过 XRD 半定量分析, 计算了不同样品凝聚燃烧产物中 Al 的燃烧效率; (d) 不同样品(a) Al/AP, (b) Al/AP-FG₁₀, (c) Al/AP-FG₁₅, (d) Al/AP-FG₂₀, (e) Al/AP-FG₂₅ 的凝聚燃烧产物粒度分布图[65]

以上结果表明, 这种新型含能功能化氧化石墨烯(EFGO)可使 AP 热分解反应温度明显前移, 表观分解热量显著增大, EFGO 对高氯酸铵(AP)热分解反应具有较强的催化活性, 将其作为非金属含能催化剂应用于 AP 基固体推进剂具有潜在的应用前景。

铝粉是固体推进剂中应用广泛的一种燃料添加剂, 可以提高推进剂的能量密度, 提高火箭发动机的燃烧稳定性[64]。Zhu 等[65]研究了氟化石墨烯(FG)对纳米铝粉燃烧和团聚的影响。他们比较了几种不同 FG 含量样品在不同阶段的燃烧时间。图 10(a)表明: 对于 Al/AP 样品, t 、 t' 和 t'' 分别为 66、148 和 230 ms。当 FG 添加量为 10 wt.% 时, t' 减小而 t'' 增大, 即燃烧稳定时间增加。随着 FG 含量从 15 wt.% 增加到 25 wt.%, t' 逐渐增大, t'' 逐渐减小, 这与燃烧强度和能量释放率的增加有关。这些结果表明, FG 有利于提高燃料的燃烧稳定性和能量释放。图 10(b)为最大燃烧强度的发射光谱(取三次测量的平均值), 与 Al/AP 样品相比, 氟化石墨烯(FG)改性样品的最大燃烧光谱强度要高得多, 这说明 FG 可以显著改善 Al/AP 样品的燃

烧性能。但随着 FG 含量的增加, 最大燃烧强度先增大后减小。强度顺序为 Al/AP-FG₁₅ > Al/AP-FG₂₀ > Al/AP-FG₂₅ > Al/AP-FG₁₀。因此, Al/AP 和 FG 存在一个最佳的比例, 即 Al/AP-FG₁₅, 此时, 氟化石墨烯改性纳米铝粉的燃烧强度最大。

图 10(c)是用 XRD 数据半定量分析了浓缩燃烧产物中主要成分的百分含量, 图 10(d)是不同样品(a) Al/AP, (b) Al/AP-FG₁₀, (c) Al/AP-FG₁₅, (d) Al/AP-FG₂₀, (e) Al/AP-FG₂₅ 的凝聚燃烧产物粒度分布图。结合 XRD 和粒径分析图 10(c)-(d)的结果可知, Al/AP-FG 样品可以显著提高燃烧效率, 减小 Al 团聚的尺寸, 从而降低两相流动损失, 提高比冲。

表 4 总结了石墨烯类物质在各种含能材料中的应用实例, 从表中可以看出, 石墨烯在高能材料热分解、提高炸药稳定性以及改善固体推进剂方向有着重要的应用。

Table 4. Application summary of various graphene in energetic materials

表 4. 各类石墨烯在含能材料中的应用汇总

石墨烯类物质	含能材料	应用	文献
GO	TKX-50	促进 TKX-50 热分解	[39]
rGO	TKX-50	促进 TKX-50 热分解	[40]
NGO	CL-20	促进 CL-20 热分解	[42]
GO	HMX	提高 HMX 炸药稳定性	[44]
GO	FOX-7	降低 FOX-7 炸药灵敏度	[46]
Gr	PBXs	提高 PBXs 炸药的抗蠕变性以及抗拉、抗压强度	[51]
EFGO	AP	作为 AP 基固体推进剂的含能催化剂	[53]
FG	AL/AP	提高纳米铝粉的燃烧效率和铝粉类固体推进剂的比冲	[55]

4. 总结与展望

本文概述了石墨烯的结构和制备方法, 以及应用于含能材料的导电性、导热性。基于这些性能, 石墨烯在含能材料热分解、改善高能炸药以及固体推进剂等领域有着重要的应用。接下来, 石墨烯在含能材料领域的应用可以从以下几个方向展开: 1) 研究石墨烯的催化作用机理, 以此减少石墨烯的引入对含能材料热分解过程中的负影响。2) 含能材料(如高能炸药)的应用环境较为复杂严峻, 深入研究石墨烯的微观结构, 将有助于石墨烯在特殊环境下维持自身的作用机理, 提高含能材料的安全稳定性。3) 将石墨烯与纳米材料结合, 研制更多的纳米石墨烯基含能材料, 以此来扩展石墨烯在含能材料领域的应用范围。

参考文献

- [1] Novoselov, K.S., Geim, A.K., *et al.* (2004) Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*, **306**, 666-669. <https://doi.org/10.1126/science.1102896>
- [2] Ren, S., Rong, P. and Yu, Q. (2018) Preparations, Properties and Applications of Graphene in Functional Devices: A Concise Review. *Ceramics International*, **44**, 11940-11955. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.04.089>
- [3] Sattar, T. (2019) Current Review on Synthesis, Composites and Multifunctional Properties of Graphene. *Topics in Current Chemistry*, **377**, Article No. 10. <https://doi.org/10.1007/s41061-019-0235-6>
- [4] Guo, Z.Q., Wang, Y., Zhang, Y.Z., *et al.* (2022) Energetic Host-Guest Inclusion Compounds: An Effective Design Paradigm for High-Energy Materials. *Crystengcomm*, **24**, 3667-3674. <https://doi.org/10.1039/D2CE00171C>
- [5] 程晨, 杜仕国. 新型燃烧型含能材料研究进展[J]. 兵器装备工程学报, 2019, 40(4): 109-114.
- [6] Wang, F.P., Du, G.Y., Liu, X.C., *et al.* (2022) Molecular Dynamics Application of Cocrystal Energetic Materials: A Review. *Nanotechnology Reviews*, **11**, 2141-2153. <https://doi.org/10.1515/ntrev-2022-0124>

- [7] Chaturvedi, S. and Dave, P.N. (2019) Solid Propellants: AP/HTPB Composite Propellants. *Arabian Journal of Chemistry*, **12**, 2061-2068. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.12.033>
- [8] 任荣, 管洪宇, 熊需海, 等. 石墨烯改性含能材料的制备方法及其性能研究进展[J]. 固体火箭技术, 2021, 44(6): 718-725.
- [9] 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.
- [10] Lan, Y.F., Li, X.Y., Li, G.P., *et al.* (2015) Sol-Gel Method to Prepare Graphene/Fe₂O₃ Aerogel and Its Catalytic Application for the Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate. *Journal of Nanoparticle Research*, **17**, Article No. 395. <https://doi.org/10.1007/s11051-015-3200-5>
- [11] Qu, Y.Y. and Babailov, S.P. (2018) Azo-Linked High-Nitrogen Energetic Materials. *Journal of Materials Chemistry A*, **6**, 1915-1940. <https://doi.org/10.1039/C7TA09593G>
- [12] Liang, A.Y., Jiang, X.S., Hong, X., *et al.* (2018) Recent Developments Concerning the Dispersion Methods and Mechanisms of Graphene. *Coatings*, **8**, Article 33. <https://doi.org/10.3390/coatings8010033>
- [13] 王剑桥, 雷卫宁, 薛子明, 等. 石墨烯增强金属基复合材料的制备及应用研究进展[J]. 材料工程, 2018, 46(12): 18-27.
- [14] Kim, B.K. (2012) Graphene and Graphene/Polymer Nanocomposites. *Express Polymer Letters*, **6**, 772. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2012.82>
- [15] Tiwari, S.K., Sahoo, S., Wang, N. and Huczko, A. (2020) Graphene Research and Their Outputs: Status and Prospect. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, **5**, 10-29. <https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2020.01.006>
- [16] 叶宝云. 石墨烯材料改性含能复合物的构筑及应用基础研究[D]: [博士学位论文]. 太原: 中北大学, 2018.
- [17] 曹宇臣, 郭鸣明. 石墨烯材料及其应用[J]. 石油化工, 2016, 45(10): 1149-1159.
- [18] Mattevi, C., Kim, H. and Chhowalla, M. (2011) A Review of Chemical Vapour Deposition of Graphene on Copper. *Journal of Materials Chemistry*, **21**, 3324-3334. <https://doi.org/10.1039/C0JM02126A>
- [19] Kim, K.S., Zhao, Y., Jang, H., *et al.* (2009) Large-Scale Pattern Growth of Graphene Films for Stretchable Transparent Electrodes. *Nature*, **457**, 706-710. <https://doi.org/10.1038/nature07719>
- [20] 白树林, 赵云红. 石墨烯热学性能及表征技术[J]. 力学进展, 2014, 44(1): 236-259.
- [21] 燕绍九, 陈翔, 洪起虎, 等. 石墨烯增强铝基纳米复合材料研究进展[J]. 航空材料学报, 2016, 36(3): 57-70.
- [22] 苏方远, 唐睿, 贺艳兵, 等. 用于锂离子电池的石墨烯导电剂: 缘起、现状及展望[J]. 科学通报, 2017, 62(32): 3743-3756.
- [23] 刘腾宇, 张熊, 安亚斌, 等. 石墨烯在锂离子电容器中的应用研究进展[J]. 储能科学与技术, 2020, 9(4): 1030-1043.
- [24] 宋厚甫, 康飞宇. 石墨烯导热研究进展[J]. 物理化学学报, 2022, 38(1): 87-102.
- [25] 孙明威, 李勇, 高广言, 等. 浅谈石墨烯材料在 LED 路灯模组中的应用及该模组的设计[J]. 电子制作, 2018(8): 21-22.
- [26] Razaq, A., Bibi, F., Zheng, X.X., *et al.* (2022) Review on Graphene-, Graphene Oxide-, Reduced Graphene Oxide-Based Flexible Composites: From Fabrication to Applications. *Materials*, **15**, Article No. 1012. <https://doi.org/10.3390/ma15031012>
- [27] 黄国家, 陈志刚, 李茂东, 等. 石墨烯和氧化石墨烯的表面功能化改性[J]. 化学学报, 2016, 74(10): 789-799.
- [28] 贾辉, 孔庆强, 李文斌, 等. 石墨烯及其衍生物在含能材料中的应用研究进展[J]. 固体火箭技术, 2022, 45(1): 26-35.
- [29] 朱宏文, 段正康, 张蕾, 等. 氧化石墨烯的制备及结构研究进展[J]. 材料科学与工艺, 2017, 25(6): 82-88.
- [30] Olabi, A.G., Abdelkareem, M.A., Wilberforce, T., *et al.* (2021) Application of Graphene in Energy Storage Device—A Review. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, **135**, Article ID: 110026. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110026>
- [31] 杨文彬, 张丽, 刘菁伟, 等. 石墨烯复合材料的制备及应用研究进展[J]. 材料工程, 2015, 43(3): 91-97.
- [32] 郭建强, 李炯利, 梁佳丰, 等. 氧化石墨烯的化学还原方法与机理研究进展[J]. 材料工程, 2020, 48(7): 24-35.
- [33] 张笑娟, 魏琦峰, 任秀莲. 氧化石墨烯的制备方法、结构、性质及应用研究进展[J]. 应用化工, 2022, 51(7): 2106-2112.
- [34] 王华煜, 吴靖丽, 许亚北, 等. 氧化石墨烯对 TKX-50 含能材料热性能的影响[J]. 中北大学学报, 2020, 41(3): 256-260.

- [35] Costa, M.C.F., Marangoni, V.S., Ng, P.R., *et al.* (2021) Accelerated Synthesis of Graphene Oxide from Graphene. *Nanomaterials*, **11**, Article No. 551. <https://doi.org/10.3390/nano11020551>
- [36] Wang, Y., Li, S.S., Yang, H.Y., *et al.* (2020) Progress in the Functional Modification of Graphene/Graphene Oxide: A Review. *RSC Advances*, **10**, 15328-15345. <https://doi.org/10.1039/D0RA01068E>
- [37] Zhang, W.W., Luo, Q.P., Duan, X.H., *et al.* (2014) Nitrated Graphene Oxide and Its Catalytic Activity in Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate. *Materials Research Bulletin*, **50**, 73-78. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2013.10.023>
- [38] Yuan, S., Li, Z.Q., Luo, Q.P., *et al.* (2020) Preparation and Thermal Decomposition Properties of Nitrated Graphene Oxide (NGO)/RDX Nano-Energetic Composites. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **139**, 1671-1679. <https://doi.org/10.1007/s10973-019-08613-x>
- [39] 管发扬, 于兰, 任慧, 等. 硝化石墨烯制备及对高氯酸铵热分解的催化作用[J]. 兵工学报, 2020, 41(7): 1324-1329.
- [40] 袁申. 含硝化石墨烯(NGO)的纳米复合含能材料制备及性能研究[D]: [硕士学位论文]. 绵阳: 西南科技大学, 2014.
- [41] 张文文. 硝化石墨烯的制备及其对 AP 的催化性能研究[D]: [硕士学位论文]. 绵阳: 西南科技大学, 2014.
- [42] 张明, 赵凤起, 杨燕京, 等. 石墨烯基材料对含能材料性能影响的研究进展[J]. 含能材料, 2018, 12(9): 1074-1082.
- [43] 吕洋, 毛璟博, 王帆, 等. 石墨烯材料在催化剂中应用功能综述[J]. 工业催化, 2021, 29(5): 1-9.
- [44] Fu, X.L., Zhu, Y.H., Li, J.Z., *et al.* (2021) Preparation, Characterization and Application of Nano-Graphene-Based Energetic Materials. *Nanomaterials*, **11**, Article No. 17. <https://doi.org/10.3390/nano11092374>
- [45] 闫宁, 冯昊, 秦利军, 等. 一种采用原子层沉积技术制备石墨烯纳米复合含能材料的方法[P]. 中国, 201610228290. 2016-04-13.
- [46] 扬叶, 熊文慧, 张文超, 等. 一种利用功能化石墨烯制备纳米含能材料及其方法[P]. 中国, 201610743386. 2016-08-26.
- [47] 李渝, 胡志波, 文兴青, 等. 石墨烯材料制备技术与创新及发展趋势[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2021(2): 19-23.
- [48] Wang, J.F., Chen, S.S., Jin, S.H., *et al.* (2018) The Primary Decomposition Product of TKX-50 under Adiabatic Condition and Its Thermal Decomposition. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **134**, 2049-2055. <https://doi.org/10.1007/s10973-018-7820-8>
- [49] 王华煜, 曹雄, 吴靖丽, 等. TKX-50/GO 复合含能材料的制备及热分解特性[J]. 火炸药学报, 2020, 43(6): 631-635.
- [50] 张建侃, 赵凤起, 徐司雨, 等. 两种 Fe₂O₃@rGO 纳米复合物的制备及其对 TKX-50 热分解的影响[J]. 含能材料, 2017, 25(7): 564-569.
- [51] Duan, B.H., Shu, Y.J., Liu, N., *et al.* (2018) Direct Insight into the Formation Driving Force, Sensitivity and Detonation Performance of the Observed CL-20-Based Energetic Cocrystals. *CrystEngComm*, **20**, 5790-5800. <https://doi.org/10.1039/C8CE01132J>
- [52] Zhang, T., Guo, Y., Li, J.C., *et al.* (2018) High Catalytic Activity of Nitrogen-Doped Graphene on the Thermal Decomposition of CL-20. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, **43**, 1263-1269. <https://doi.org/10.1002/prep.201800014>
- [53] Li, Y.B., Pan, L.P., Yang, Z.J., *et al.* (2017) The Effect of Wax Coating, Aluminum and Ammonium Perchlorate on Impact Sensitivity of HMX. *Defence Technology*, **13**, 422-427. <https://doi.org/10.1016/j.dt.2017.05.022>
- [54] Li, R., Wang, J., Shen, J.P., *et al.* (2013) Preparation and Characterization of Insensitive HMX/Graphene Oxide Composites. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, **38**, 798-804. <https://doi.org/10.1002/prep.201200199>
- [55] Simkova, L. and Ludvik, J. (2020) Electrochemically Triggered Degradation of Energetic Material FOX-7 (2,2-dinitroethene-1,1-diamine)—Structural, Redox, and Spectrometric Characterization in Solution. *Journal of Physical Organic Chemistry*, **33**, e4046. <https://doi.org/10.1002/poc.4046>
- [56] Su, Y., Sun, Y.Z. and Zhao, J.J. (2019) Interaction Mechanisms of Insensitive Explosive FOX-7 and Graphene Oxides from *Ab Initio* Calculations. *Nanomaterials*, **9**, Article No. 10. <https://doi.org/10.3390/nano9091290>
- [57] 兰元飞, 李霄羽, 罗运军. 石墨烯在含能材料中的应用研究进展[J]. 火炸药学报, 2015, 38(1): 1-7.
- [58] Wang, F., Wang, H.Y. and Mao, J. (2019) Aligned-Graphene Composites: A Review. *Journal of Materials Science*, **54**, 36-61. <https://doi.org/10.1007/s10853-018-2849-4>
- [59] Lee, S.J., Yoon, S.J. and Jeon, I.-Y. (2022) Graphene/Polymer Nanocomposites: Preparation, Mechanical Properties, and Application. *Polymers*, **14**, Article No. 4733. <https://doi.org/10.3390/polym14214733>

- [60] 徐尧, 王虹, 李建, 等. 中子衍射法测量 TATB 基 PBX 单轴压缩的内应力研究[J]. 含能材料, 2017, 25(10): 860-865.
- [61] Lin, C., He, G., Liu, J., *et al.* (2017) Enhanced Non-Linear Viscoelastic Properties of Polymer Bonded Explosives Based on Graphene and a Neutral Polymeric Bonding Agent. *Central European Journal of Energetic Materials*, **14**, 788-805. <https://doi.org/10.22211/cejem/78753>
- [62] Liu, Y.H., Zheng, J., Zhang, X., *et al.* (2021) Recent Advances on Graphene Microstructure Engineering for Propellant-Related Applications. *Journal of Applied Polymer Science*, **138**, Article No. 50474. <https://doi.org/10.1002/app.50474>
- [63] 成健, 沈心怡, 王睿, 等. 含能功能化氧化石墨烯的制备、热分解行为及其对 AP 热分解的催化作用[J]. 火炸药学报, 2020, 43(2): 180-187.
- [64] Ao, W., Liu, P.J., Liu, H., *et al.* (2020) Tuning the Agglomeration and Combustion Characteristics of Aluminized Propellants via a New Functionalized Fluoropolymer. *Chemical Engineering Journal*, **382**, Article ID: 122987. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122987>
- [65] Zhu, B.Z., Zhang, S.Y., Sun, Y.L., *et al.* (2021) Fluorinated Graphene Improving Thermal Reaction and Combustion Characteristics of Nano-Aluminum Powder. *Thermochimica Acta*, **705**, Article ID: 179038. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2021.179038>