



## EM-to-AM: 基于含能材料释能效应构筑先进材料策略

### 1. EM-to-AM 内涵

含能材料是武器装备的核心材料之一,是常规武器系统实现高效毁伤的能量载体,是核武器的初始化爆能量来源,也是武器远程投送和枪炮发射的动力源泉,同时含能材料在民用领域也有重要的应用,其主要用途是通过快速的氧化还原反应集中释放能量产生高温、高压、爆轰波等物理化学效应。除了这些传统的物理化学效应之外,含能材料分子在释能过程(分解、燃烧、爆炸)中会伴随复杂的化学反应,产生丰富而性质活泼的化学产物,如自由基、高动能碎片等中间产物。这些释能过程的研究在科学上可帮助理解含能材料本身的结构以及结构与性能的关系,同时在技术上催生了利用含能材料的释能效应来构筑先进材料,例如利用含能材料爆炸、爆燃反应合成先进碳材料,利用释能过程中产生的高活性中间体对先进材料进行修饰等。近年来,基于含能材料释能效应构筑先进材料的策略获得了越来越多的关注,在材料设计与制备方面体现出较为明显的优势,相关研究对于拓展含能材料的应用领域,提升含能材料学科影响力具有重要意义。鉴于此,本文将该策略作为观点进行分析,为论述方便,将利用含能材料进行先进材料合成和修饰的策略称为EM(Energetic Materials)-to-AM(Advanced Materials)。

### 2. EM-to-AM 策略构筑纳米碳材料

常规含能分子或含能体系大多含有碳元素,在燃烧或爆炸过程中,反应产物中的碳元素快速形成含碳产物(CO、CO<sub>2</sub>或者碳单质)。含能材料反应形成的高温高压环境,以及反应产物快速运动所经历的剧烈温度和压力梯度,使反应产物碳单质具有特殊的结构,通过调整含能材料配方或者控制释能方式,能够实现对制备的碳材料结构形态的调控。20世纪60年代,苏联全联盟技术物理研究所(VNIITF)首次用负氧平衡炸药进行了爆轰合成超分散金刚石的实验(Igor L Petrov, Olga A Shenderova. 16-History of Russian Patents on Detonation Nanodiamonds, Ultrananocrystalline Diamond Synthesis, Properties, and Applications [M]. Elsevier Inc., 2006: 559-588),随后美国、中国等先后也加入了利用爆炸法合成金刚石的行列(N Roy Greiner, D S Phillips, J D Johnson, et al. Diamonds in detonation soot[J]. Nature, 1988, 333: 440-442. 徐康,金增寿,魏发学,等. 炸药爆炸法制备超细金刚石粉末[J]. 含能材料, 1993, 1(3): 19-21. 徐康,金增寿,饶玉山. 纳米金刚石粉制备方法的改进——水下连续爆炸法[J]. 含能材料, 1996, 4(4): 175-181. 徐康,薛群基. 炸药爆炸法合成的纳米金刚石粉[J]. 化学进展, 1997, 9(2): 201-208. 金增寿,徐康. 炸药爆轰法制备纳米金刚石[J]. 含能材料, 1999, 7(1): 38-44.)。

除爆炸外,含能材料的爆燃或热分解也能用于纳米碳材料的构筑,作者所在的团队通过EM-to-AM策略,利用含能材料燃烧和热分解反应在可控合成碳纳米材料、半导体纳米材料表面修饰、三维纳米网络的结构调控等方面开展了大量研究工作,并将含能材料的应用直接或间接扩展到了纳米能源科学与技术、人工合

成、生物医学等领域。该团队利用聚四氟乙烯/铝 (PTFE/Al) 体系的爆燃反应一步大批量 (克级) 制备了高品质石墨烯量子点聚集体 (Yousong Liu, Bing Gao, Zhiqiang Qiao, et al. Gram-scale synthesis of graphene quantum dots from single carbon atoms growth via energetic material deflagration [J]. *Chemistry of Materials*, 2015, 27 (12): 4319–4327), 该方法实现量子点制备的关键在于反应生成的  $\text{SiF}_4$  弥散于反应区并快速将生成的碳颗粒带到低温区域, 阻止碳原子在量子点上的继续聚集和生长, 实现了碳材料尺寸的有效控制。另外, 在约束环境和异质原子引入的条件下, 研究人员设计了  $\text{NaN}_3$  与  $\text{C}_5\text{F}_5\text{N}$  的爆燃反应体系, 以材料体系中的 N、F 和 C 为原料, 在爆燃的瞬时高温高压环境中以  $\text{NaN}_3$  分解产生的 Na 小液滴为模板诱导生成了 N、F 共掺杂的空心碳纳米球。所得材料具有石墨化程度高、掺杂量可控的优点, 其氧还原反应性能可以与商用 Pt/C 电极相媲美 (Yousong Liu, Bing Huang, Shengjie Peng, et al. Deflagration synthesis of nitrogen/fluorine co-doped hollow carbon nanoparticles with excellent oxygen reduction performance [J]. *Inorg. Chem. Front.*, 2018, 5(6): 1307–1313)。

EM-to-AM 策略制备碳纳米材料通常需要含能材料分解为含 C、N 的碎片, 然后以这些碎片为原料生长碳纳米材料。笔者所在团队改变了这一常规的制备路线。他们从含能材料分子结构出发, 设计了以层状 TATB 晶体中苯环结构为主要单元, 控制 TATB 分子部分分解并相互“聚合”生成 N 掺杂石墨烯量子点 (Rui Li, Yousong Liu, Zhaoqian Li, et al. Bottom-up fabrication of single-layered nitrogen-doped graphene quantum dots through iontermolecular carbonization arrayed in a 2D plane [J]. *Chem. Eur. J.*, 2016, 22(1): 272–278)。利用 TATB 在一定温度下的升华特性并借助模板, 可进一步制备形貌可控的空心碳纳米结构 (Rui Li, Xiaodong Li, Jin Chen, et al. Pyridinic-nitrogen highly doped nanotubular carbon arrays grown on a carbon cloth for high-performance and flexible supercapacitors [J]. *Nanoscale*, 2018, 10(8): 3981–3989)。

### 3. EM-to-AM 策略用于材料修饰和掺杂

含能材料在释能过程中可产生多种活性中间体, 中间体化学性质活泼, 极易与纳米材料表面的原子发生化学反应。因此, 通过合理设计, 可利用含能材料释能过程中产生的中间体对材料表面进行处理, 实现掺杂、局部还原等修饰。在这一思想的指导下, Liu 等人研究了  $\text{NaN}_3$  燃烧生成的 N 自由基用于  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{BiOCl}$  等半导体纳米材料的表面掺杂, 获得了实现氧化物半导体表面调控的自由基化学原理和方法 (Yousong Liu, Shuxin Ouyang, Wencan Guo, et al. Ultrafast one-step synthesis of N and  $\text{Ti}^{3+}$  codoped  $\text{TiO}_2$  nanosheets via energetic material deflagration [J]. *Nano Research*, 2018, 11(9): 4735–4743)。

### 4. EM-to-AM 策略用于纳米材料微结构调控

含能材料在释能过程中产生的诸多物理过程和效应也能用于先进材料领域, 包括高温高压、冲击波、气体释放、热效应等。早期的利用爆轰波压缩石墨制备超细金刚石即是该策略的典型应用。最近, 研究人员发现, 利用 EM 分解产生大量气体的现象, 可对电纺丝碳纳米纤维的孔结构进行调控; 同时利用其分解产生的热可实现纳米纤维的焊接和交联 (Jianping Ding, Hong-ping Zhang, Xiaodong Li, et al. Crosslinked carbon nanofiber films with hierarchical pores as flexible electrodes for high performance supercapacitors [J]. *Materials and Design*, 2018, 141: 17–25)。所制备的材料在储能、电催化、吸附等领域具有良好的应用前景。

## 5. 关于EM-to-AM策略的几点认识

(1)随着纳米科技的发展,EM-to-AM的内涵愈加丰富,方法愈加多样,研究对象愈加广泛。尤其在先进材料的可控合成方面有了长足发展,进一步从更高水平,如分子、原子层面进行先进材料的可控制备和修饰是未来EM-to-AM发展的趋势。

(2)EM-to-AM过程中,含能材料的释能反应是产生高活性碳源或者掺杂活性物质的起始步骤,需要结合实验和理论模拟,从微观层面深入研究含能材料分解、燃烧等反应机理,为EM-to-AM策略进行材料可控制备和修饰提供理论支撑。

(3)含能材料发生的分解、燃烧、爆炸等化学反应路径决定了其产物和释能水平,同时也可影响先进材料的制备和修饰结果。因此,从所制备的先进材料的性质可反推含能材料的分解过程,从而可为含能材料的释能过程提供指导。

杨光成, 李小东

中国工程物理研究院化工材料研究所

国家自然科学基金资助(11802276)

e-mail:ygcheng@caep.cn