

文章编号:1006-9941(2022)07-0752-11

纳米碳在含能材料中的应用进展

王志超,全毅,黄风雷

(北京理工大学爆炸科学与技术国家重点实验室,北京 100081)

摘要: 纳米碳具有比表面积大、安全钝感、燃烧产物绿色无污染、与反应物接触面积大及易改性等优点,在调节高能炸药、推进剂、铝热剂等含能材料性能方面具有一定优势。本文总结了纳米碳对含能材料的分解特性、感度、力学性能、燃烧性能的影响,以及其用于含能材料检测、吸附、降解方面的应用进展。分析了典型纳米碳,如纳米金刚石、富勒烯、纳米碳纤维、碳纳米管和石墨烯在含能材料改性中的作用机理,并指出纳米碳在含能材料应用中存在的问题,提出未来的发展方向:(1)优化纳米碳制备工艺,解决纳米碳成本高、易团聚和批次差异较大等问题;(2)扩大纳米碳应用范围,探究洋葱碳等新型纳米碳结构以及改性纳米碳对含能材料性能的影响;(3)根据特定环境与纳米碳调节机理,优化纳米碳在含能材料性能提升中的应用条件。

关键词: 纳米碳;含能材料;铝热剂;推进剂;应用进展

中图分类号:TJ55

文献标志码:A

DOI:10.11943/CJEM2021058

1 引言

含能材料是一类含有爆炸性基团或含有氧化剂和可燃物、能独立进行化学反应并输出能量的化合物或混合物,为各类武器装备的高效毁伤提供能源和飞行动力的支持^[1-2]。武器弹药与航空航天等国防事业的快速发展,对含能材料的综合性能要求越来越高,如较高的能量密度、低易损、环境友好和能量释放的高度可控性等。通过在含能材料中掺杂少量的功能添加剂可以调控其能量输出、感度、力学特性等性能,主要功能添加剂包括纳米金属粉(纳米铜粉、铝粉和镍粉)^[3]、惰性材料(含氟聚合物、醋酸丁酸纤维素和石蜡)等^[4-5]。纳米金属粉的表面能高、粒度小和表面活性位多,容易发生化学反应和团聚,长时间的储存极易老化失活。惰性添加物虽然可以调节含能材料的感度等性能,但降低了能量密度,影响含能材料的能量输出。因而纳米碳材料的优异特性,引起了研究人员的注意。纳米

碳材料^[6-7]是指具有特定纳米尺寸和由纳米尺寸导致的显著功能属性的一系列碳材料,拥有优良的化学稳定性和耐腐蚀性,难以和含能材料中的其他组分发生反应,能在降低含能材料感度的同时,保证其长贮性能。此外,纳米碳材料具有较大的比表面积,掺杂到含能材料中可加快传质传热速率,提高其能量释放速率,充分发挥其高能量密度的优势^[8]。同时,纳米碳的燃烧产物不仅无污染,而且纳米碳吸附性强,可吸附有毒的含能材料,满足绿色发展的要求。纳米碳的这些优异性能成为国内外研究的热点^[9-11]。

为此,本文总结了近年来纳米碳在含能材料的相关应用研究,梳理了纳米碳在含能材料的分解(催化热分解与抑制自分解)、感度(降低感度与提高感度)、力学性能(拉伸强度、冲击强度、延伸率和储能模量等)、微量检测、吸附处理、燃烧性能等内容,展望了未来的发展趋势,以为为相关的研究提供参考。

2 纳米碳对含能材料分解的影响

2.1 纳米碳对高能炸药热分解的影响

环三亚甲基三硝胺(黑索今,RDX)、环四亚甲基四硝胺(奥克托今,HMX)和六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20,HNIW))等高能炸药具有能量密度大、晶体密

收稿日期:2021-03-22;修回日期:2021-05-03

网络出版日期:2022-01-10

作者简介:王志超(1996-),男,硕士研究生,主要从事含能材料特性及应用研究。e-mail:859300854@qq.com

通信联系人:全毅(1962-),男,教授,从事炸药特性及应用、冲击波化学与物理研究。e-mail:tongyi@bit.edu.cn

引用本文:王志超,全毅,黄风雷.纳米碳在含能材料中的应用进展[J].含能材料,2022,30(7):752-762.

WANG Zhi-chao, TONG Yi, HUANG Feng-lei. Progress in the Application of Nanocarbon in Energetic Materials[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2022, 30(7):752-762.

度高和释放能量速率快等优点,将其加入推进剂中可减小固体推进剂的体积,显著提高固体推进剂的推力与比冲等性能,这些高能炸药的热分解性能极大影响固体推进剂的燃烧性能^[12],因此,可在高能炸药中添加少量燃烧催化剂,调节高能炸药的热分解温度和表观活化能。由于纳米碳具有良好的导热性,可以提高热量在固体推进剂中的传递效率,促进体系的能量释放;具有易掺杂改性的特点,可产生更多的催化活性位点,对含能材料催化的方式多样、高效;能与氧化剂发生化学反应,且其产物对环境无污染,因此,纳米碳成为其中重要的燃烧催化剂。

Tong等^[13]将30 nm的爆轰纳米金刚石(DND)包覆在微米级RDX表面形成含能复合材料(NDRs),研究了不同纳米金刚石涂层量对NDRs热性能的影响,发现纳米金刚石的小尺寸效应、大的表面效应和高热导率的特性,提高了NDRs的反应活性和促进颗粒间的热传导,可以催化RDX的热分解。然而,当纳米金刚石的包覆量超过1/3时,过量的DND形成的壳体,阻碍NDRs的热分解和气体扩散。关会娟等^[14]利用富勒烯、浓硝酸和水合肼制成富勒烯肼硝酸盐,并将其添加到RDX与HMX中,研究了富勒烯肼硝酸盐对其热分解的影响,发现在不同升温速率(2.5、5.0、10.0、20.0 °C·min⁻¹)下,RDX和HMX的放热峰值温度、分解活化能降低,推断富勒烯肼硝酸盐的初始分解温度低于RDX和HMX,导致其首先分解,释放的能量加快了HMX与RDX的分解。Zhang等^[15]以尿素为氮源,通过水热法将氮原子掺杂进石墨烯(NGO)中,采用重结晶法制备NGO/CL-20含能复合材料。结果发现NGO使CL-20的表观活化能和热分解温度分别降低了22.79 kJ·mol⁻¹和6.58 °C,主要是氮原子的掺杂使石墨烯产生了更多的表面缺陷与活性位点,加快了CL-20的热分解。学者们在纳米碳种类及配比与高能炸药热分解性能之间的关系上开展了很多研究,而纳米碳作为一种热分解催化剂,在固体推进剂中活性保持时间以及与高能炸药形成复合含能材料后对其长贮安定性的研究很少,这是今后研究的重要内容。

2.2 纳米碳对氧化剂热分解性能的影响

氧化剂作为固体推进剂的重要组成部分,含量占80%以上^[16]。高氯酸铵(AP)是固体推进剂中广泛使用的氧化剂,其高温分解峰温、反应活化能对固体推进剂的总体性能有重要影响^[17]。为解决AP高温分解温度高以及两分解峰相距较远导致的放热不集中的问题,研究学者们利用纳米碳比表面积大的特性,将金属

或金属氧化物与纳米碳相结合,通过二者的协同作用降低AP的热分解温度与活化能,提高固体推进剂燃速及缩短点火延迟时间。孟胜皓等^[18]将混酸处理过的碳纳米管(CNTs)作为载体,采用溶胶-回流法令二氧化钛(TiO₂)包覆在碳纳米管表面,形成TiO₂/CNTs纳米复合粒子;加入TiO₂/CNTs后,AP在高温分解峰下降了52.5 °C。分析认为这是由于CNTs的比表面积大,不仅减少了纳米TiO₂粒子团聚,而且提升TiO₂与AP的接触面积,CNTs本身的优良导电性更是加快了电子的传输,产生了协同催化的效果。李丽等^[19]以镍基有机金属骨架(Ni-MOF)为前驱体,采用溶剂热法与高温煅烧法制备了核壳结构Ni@C纳米棒,研究Ni@C纳米棒对AP热分解催化性能的影响,结果发现完整致密且高度石墨化的碳壳可以有效阻碍金属镍的氧化,促使1000 °C高温下形成的Ni@C纳米棒增加了表观分解热、降低了高温分解峰峰温和反应活化能。Elbasaney等^[20]利用化学镀将Cu沉积在碳纳米纤维(CNFs)表面,再经过250 °C的高温煅烧形成CuO-CNFs复合物,如图1所示;研究发现CuO-CNFs复合材料具有良好的催化性能,加入CuO-CNFs后,AP的热分解峰由2个变为1个,总热量增加80%。

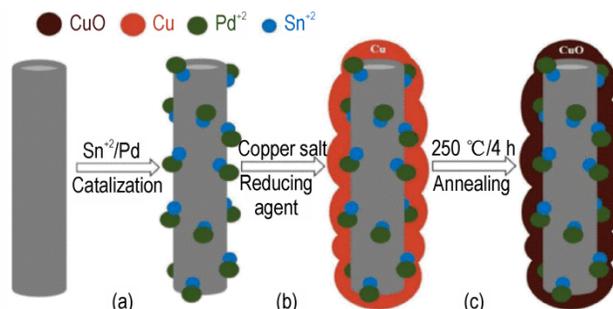


图1 (a)使用PdCl₂活化CNFs;(b)在活化CNFs的表面上沉积Cu;(c)在250 °C的温度下进行热处理^[20]

Fig.1 (a) CNFs activation using PdCl₂; (b) Cu deposition on activated CNFs; (c) annealing at 250 °C^[20]

以上研究可以看出,纳米碳具有比表面积大的特点,承载金属催化剂的同时减少金属催化剂粒子团聚,从而增加金属催化剂与氧化剂的接触面积,提升金属催化剂对氧化剂的催化效果;纳米碳包覆金属可有效阻止金属催化剂的氧化,防止金属催化剂因暴露过久失活,此外纳米碳的隧道效应,利于电子转移,产生协同催化的效果。现有研究总体上基于传统氧化剂(AP)的改进优化,对推进剂性能调节有限,且纳米碳的应用较为单一,未来应加强多种类型纳米碳在氧化剂中的探索与研究。

2.3 纳米碳对硝酸盐化合物自催化分解的抑制作用

富勒烯作为零维纳米碳,具有足球状的空心对称原子,燃烧过程中足球状结构被破坏,释放的高能量可以提高推进剂的比冲;拥有良好的抗氧化性、抗腐蚀性和抗压性,可以阻止药柱老化;同时富勒烯具有易改性,可以通过多种方法进行表面改性,扩大了应用范围。硝化棉和硝化甘油的能量高,是发射药、推进剂的主要原料,在含有以硝化纤维素(NC)与硝化甘油(NG)为代表硝酸盐化合物的推进剂中,长期储存会分解产生氮氧自由基,而这些氮氧自由基则会加速硝酸盐化合物的分解,增大推进剂在长时间储存中的燃烧甚至爆炸的危险^[21]。

为了解决硝酸盐化合物自催化分解这一问题,西南科技大学金波团队^[22-23]将富勒烯及其衍生物做为安定剂,为调控硝酸盐化合物自催化分解提供一种全新的方法,其间做了大量工作并取得了良好的效果。Zhao等^[24]将合成的五酰氧基苯基富勒烯衍生物(PAOP-C(60))作为NC的安定剂,认为PAOP-C(60)与NC热分解产生的氮氧自由基反应,抑制了NC的自催化分解。Chai等^[25]以六氯富勒烯作为前驱体合成多功能富勒烯衍生物(4,11,15,30-四芳胺基富勒烯丙基胍),通过甲基紫试验和等温失重试验表明,在清除氮氧自由基方面,多功能富勒烯衍生物明显优于传统的稳定剂二苯胺(DPA)。此外,富勒烯-丙二酰胺衍生物和苯胺-富勒烯也可以吸收NC分解过程中产生的氮氧自由基,进一步阻止NC的分解^[26-27]。

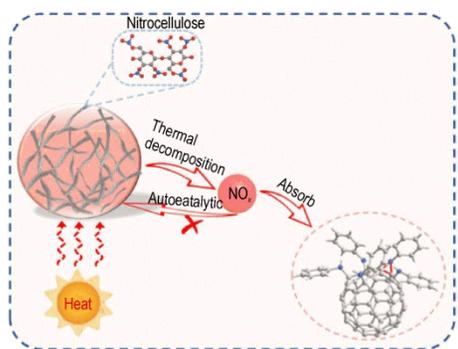


图2 多功能富勒烯衍生物的稳定机理^[25]

Fig.2 Stability mechanism of the multifunctional fullerene derivatives^[25]

可见富勒烯不仅可以促进含能材料的热分解过程,也可抑制含能材料自催化分解。研究人员将富勒烯及其衍生物应用到抑制硝化甘油等自催化分解研究中,加深对纳米碳在含能材料分解和燃烧中影响的理解,为后续揭示纳米碳在含能材料的催化分解机理提

供理论基础,并为拓展其他纳米碳的应用提供一个更加广阔的思路。

3 纳米碳对含能材料感度的调节作用

3.1 纳米碳对降低含能材料感度的作用

含能材料具有高能量密度的特点,较高的感度增加了其在生产、运输、贮存和战备过程中的危险性,给含能材料的广泛应用造成一定限制。因此,在维持其输出性能的前提下,对感度的调节就显得尤为重要。由于碳原子的化学惰性,纳米碳表现出良好的化学稳定性,可以作为钝感剂降低外力作用下含能材料颗粒间以及颗粒与周围介质的摩擦,使应力在含能材料中均匀分布,降低了含能材料的感度^[28]。零维纳米碳可以有效地填补含能材料粒子间空穴,降低空穴因绝热压缩形成热点的概率^[33];一维纳米碳具有更高的热导率,与含能材料形成的复合材料在受到冲击、摩擦等外部冲击后,可以将产生的热量迅速传导到周围环境中,避免热量积累^[37];石墨烯具有较高的拉伸强度,可以利用自身形变吸收外部施加的能量,并利用热导率高的特点促进局部热能扩散^[38]。

国内外开展了大量零维纳米碳对含能材料降感的研究。Bach等^[29]通过对纳米级石墨化炭黑进行化学改性(团聚大小200~300 nm),增加其表面的官能团和反应活性。将改性后的石墨化炭黑加入 WO_3/Al 中,使铝热剂的撞击感度(阈值 $>50 J$)与摩擦感度(阈值 $>360 N$)显著降低,并且发现添加质量分数为5%的石墨化炭黑对铝热剂的静电感度影响较小,认为静电感度降低与石墨化炭黑在铝热剂中产生的逾渗效应有关,而与石墨化炭黑的固有导电性无关。吴飞等^[30]以纳米石墨为钝感改性剂,采用气流冲击粉碎法制备了超细AP/纳米石墨复合粒子,发现添加纳米石墨可以使AP的撞击感度与摩擦感度分别降低了18.2%、12.5%。Pichot等^[31]将爆轰合成的纳米金刚石(ND)包覆 Bi_2O_3 粒子,与纳米铝粉混合后制备出 $Al/ND/Bi_2O_3$ 复合含能材料,发现纳米金刚石避免了 Bi_2O_3 与Al粉的直接接触,并通过纳米金刚石抗摩擦特性阻碍了摩擦应力在 Bi_2O_3 粒子与Al粉之间的传播,使 $Al/ND/Bi_2O_3$ 的摩擦感度的阈值大于100 N;研究证实添加质量分数为1.8%的纳米金刚石时使铝热剂的静电感度的阈值增加到20倍。Guillevic等^[32-33]分别采用喷雾闪蒸法和反溶剂结晶法,将纳米金刚石作为钝感剂引入RDX中,制备了以纳米金刚石为核、RDX为壳的核壳复合结构,发现两种不同方法制备的ND/RDX含能

复合材料的静电感度与机械感度显著降低。

碳纳米管(CNTs)和纳米碳纤维(CNFs)在含能材料降感的研究中应用较多的一维纳米碳,具有一维管状结构,适合于填充实验。Siegert等^[34]利用渗透法将 MnO_x ($x \approx 1.9$)填充到CNFs中,与Al粉混合后形成 $MnO_x@CNFs/Al$ 铝热剂;与 MnO_2/Al 铝热剂的摩擦感度(阈值 $<5N$)和静电感度(1 MJ)相比, $MnO_x@CNFs/Al$ 铝热剂的摩擦感度(阈值 $>360 N$)与静电感度(3600 MJ)大幅降低。为了解决叠氮化铜($Cu(N_3)_2$)的高感度问题,魏海等^[35]利用电化学沉积法制备了基于硅基底的 $Cu(N_3)_2@CNTs$ 复合含能薄膜,并且采用升降法进行 $Cu(N_3)_2@CNTs$ 复合含能薄膜的感度测试,发现 $Cu(N_3)_2@CNTs$ 静电感度($E_{50\%}=4.0 MJ$)与 $Cu(N_3)_2$ 的静电感度($E_{50\%}=0.2 MJ$)相比得到大幅降低。在实际操作中,将 $Cu(N_3)_2$ 填充到碳纳米管中困难重重,因此进行理论研究对在碳纳米管封装含能材料具有重要意义,Zhang等^[36]有关研究设计了 $Cu(N_3)_2/CNTs$ 复合材料,如图3所示。结果表明 $Cu(N_3)_2$ 被碳纳米管包覆后,中心铜离子与叠氮基的相互作用减弱,有效降低叠氮化铜对静水压的敏感性与冲击感度。除了填充,也可以利用含能材料对CNTs进行包覆。Li等^[37]采用酸性溶液对CNTs进行纯化处理以解决其团聚问题,通过重结晶法制备了HMX包覆碳纳米管复合材料,发现了碳纳米管的引入使HMX的机械感度、摩擦感度和冲击波感度分别降低了73%、29%和74%,显著提高了HMX的安全性。

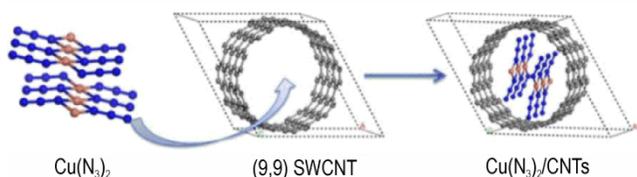


图3 $Cu(N_3)_2$ /单壁碳纳米管复合材料示意图^[36]
Fig.3 Schematic of the $Cu(N_3)_2/SCNTs$ composite^[36]

石墨烯作为功能添加剂也被用于调节含能材料的感度。Kappagantul^[38]将不同种类纳米碳添加至铝热剂中形成含能复合材料,研究落锤撞击对含能复合材料发火性能的影响,发现了石墨烯具有更高的热导率,可以将机械能转化的局部热能扩散出去,减少热点,降低含能复合材料的撞击感度。为了探究石墨烯(Gr)对RDX机械感度的影响,吴凯^[39]对不同含量的Gr/RDX混合药剂进行了机械感度测试,发现Gr含量由0%升至7%的过程中,机械感度先降低后增高,Gr含量为1%时对RDX的降感效果最好,分析认为这是由于受剪切力的作用削弱了Gr的团聚,此过程吸收了能

量,减少了热点的生成。

综合以上文献可以看出,含能材料降感的研究中,利用纳米碳导热性良好、粒子尺寸小、表面积大等特点对含能材料进行填充与包覆,抑制了热量在含能材料之间传递,可以有效地降低含能材料的机械感度、静电感度和冲击波感度。但是由于纳米碳所能提供能量有限,利用纳米碳降感时,既要保证含能材料较高的能量输出,又要适当降低其敏感性,避免发生意外爆炸,同时应用中能准确可靠起爆。

3.2 纳米碳对提高含能材料感度的作用

纳米碳可作为光敏物质,掺杂到含能材料中,可以吸收的光能转化为热能,增加浅色炸药与钝感炸药对激光的感度,大幅降低了药剂的激光发火阈值,提高激光引爆炸药的安全性与可靠性。碳纳米管具有优良的热学性质(声子沿轴向传导速度可到 $1000 m \cdot s^{-1}$)、光学性质(对红外辐射特别敏感)、光热转换效率高和燃料的特性,是一种理想的激光点火物质。

为了提升含能材料的光感度,降低含能材料的发火阈值和延迟时间,许多学者将碳纳米管等纳米碳掺杂到含能材料中开展研究。Manaa等^[40]于2005年首次报道采用闪光灯点燃碳纳米管,进一步引燃泰安(PETN),使RDX燃烧发生转爆轰,为纳米碳增强含能材料的感度带来了新的思路。王惠娥等^[41]将质量分数为1%碳纳米管与纳米炭黑分别添加至RDX中,利用光声光谱技术发现碳纳米管的掺杂,显著提高RDX的光感度,证明用CNFs掺杂比炭黑掺杂对RDX的影响效果更明显。此外Kim等^[42]发现引入多壁碳纳米管,可以使纳米Al/纳米CuO的发火阈值与延迟时间降低约40%和约50%。为提高某些次级炸药的加热效率和点火率,Konovalov等^[43]研究了在红外激光的持续照射下,纳米炭黑(平均直径31nm)和碳纳米管的光吸收特性,发现纳米炭黑具有良好的吸收性能。

以上研究表明,虽然纳米炭黑对红外激光的吸收特性优于碳纳米管,但是试验研究发现,碳纳米管对提升含能材料的光感度具有更好的效果。碳纳米管结构多样,未来应加强对碳纳米管的结构以及光学特性的研究,关注不同结构碳纳米管自身的吸收光谱,制备特定结构的碳纳米管用于与不同的光源匹配,增强含能材料的感度,进一步降低发火阈值与延迟时间。

4 纳米碳对含能材料力学性能的增强作用

石墨烯与碳纳米管具有优异的物理性质。在人类

目前发现的所有物质中,石墨烯是强度和硬度最高的材料,理论弹性模量高达 (1.0 ± 0.1) TPa,断裂强度为 (42 ± 4) $\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$;碳纳米管的拉伸强度为50~200 GPa,杨氏模量在太帕量级,与金刚石大致相当,其弹性应变最高可达12%^[44]。基于碳纳米管和石墨烯优异的力学性能,将碳纳米管和石墨烯引入高聚物粘结炸药(PBX)与推进剂中,可以增强PBX与推进剂的力学性能。

PBX是一种脆性含能材料,在应用的过程中经常遭受高低温以及各种载荷,此外PBX中的高聚物容易老化,对挠性炸药和塑性炸药的力学性能要求更高。为解决上述问题,中国工程物理研究院的He等^[45]将纳米碳(多壁碳纳米管、石墨烯和石墨烯纳米片)与聚多巴胺(PDA)结合起来,通过对纳米碳进行PDA包覆形成复合材料,将其引入PBX中,发现纳米碳/PDA复合材料可以改善PBX的拉伸和压缩强度以及抗蠕变性能。Lin等^[46]采用水悬浮液法将质量分数0.05%~0.5%石墨烯加入三氨基三硝基苯(TATB)基PBX中,证明了在加入少量石墨烯后TATB基PBX的储能模量、静态力学性能和抗蠕变性能均得到提高,而且在低压与高压的条件下,石墨烯改性的TATB基PBX的蠕变行为与石墨烯含量呈现不同的关系。在不降低其他性能的前提下,为增加PBX韧性,Li等^[47]通过超声处理将不同含量的石墨烯分散HMX基PBX中,研究了石墨烯含量对HMX基PBX断裂强度、伸长率和断裂韧性的影响,由于纳米石墨烯粒子在HMX基PBX中均匀分散和粘合剂基质的较高界面增强区,使粘结剂基体与纳米石墨烯断裂表面积增加,断裂能从 $32.5\text{ J}\cdot\text{m}^{-3}$ 从而提高到 $64.9\text{ J}\cdot\text{m}^{-3}$,提高了HMX基PBX的韧性,如图4所示。上述研究表明碳纳米管与石墨烯等纳米碳的掺杂对PBX的机械性能有较大增强作用,但是从实际应用的角度,PBX在长时间的贮存中本身的机械性能会有所下降,尚未见到有关已掺杂纳米碳的PBX在加速老化后,对其力学性能影响的报道,所以未来应该着重研究加速老化对纳米碳基PBX力学性能的影响。

固体推进剂药柱在长期贮存中,药柱受到自身重力的作用,药柱会产生一定的下沉与变形^[48]。此外,经过研究发现推进剂中主要氧化剂AP缓慢分解会形成酸性产物,这种酸性副产物与某些粘结剂发生反应,使推进剂产生裂纹与孔洞,进而影响影响推进剂的力学性能^[49]。在点火和燃烧过程中,推进剂颗粒在很短的时间内承受很高的压力和压力梯度。以上都对推进剂的力学性能提出了更高的要求。

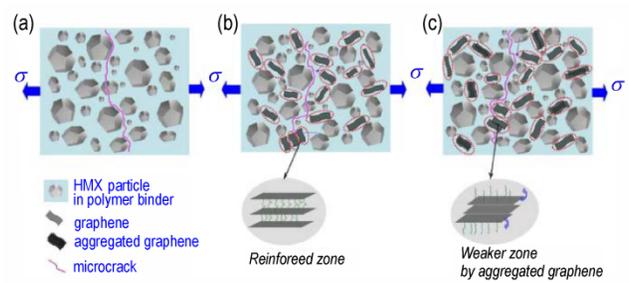


图4 含不同质量石墨烯的HMX-PBX微裂纹微观结构图解:(a)PBX-0;(b)PBX-0.2;(c)PBX-0.8^[47]

Fig.4 Microstructure schematic illustrations of microcrack in HMX based-PBX with various mass ratios of graphene:

(a)PBX-0;(b)PBX-0.2;(c)PBX-0.8^[47]

袁志锋等^[50]为探究CNTs的掺杂对Al-CMDB的影响,采用吸收-压延的方法将碳纳米管掺杂到双基推进剂(Al-CMDB)中,研究发现CNTs加入对Al-CMDB高低常温下的拉伸强度与延伸率均有增强,其中在 $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的Al-CMDB温度下延伸率由12.04%增加到17.9%。张正中等^[51]探究了在AP/CMDB推进剂中加入不同含量的CNTs后,对其抗冲强度的影响,由于CNTs具有高模量和高强度的特点,可以有效减少AP/CMDB推进剂中的裂纹扩展数量和增加裂纹扩展难度,发现了AP/CMDB的抗冲强度随着CNTs的含量增加而增加。多层堆叠石墨烯形成的石墨烯纳米片可以增强填料与基质之间的相互作用,Shen等^[52-53]在 $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 与 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的温度下将石墨烯纳米片与纳米碳纤维添加到NC-TEGDN(三甘醇二硝酸酯)-RDX中,研究了不同含量的石墨烯纳米片与纳米碳纤维对NC-TEGDN-RDX的压缩强度、拉伸强度和冲击强度的影响,结果表明含质量分数为0.5%石墨烯纳米片的NC-TEGDN-RDX的机械性能显著提高,但是在 $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时石墨烯纳米片对冲击强度的影响基本保持不变。含质量为0.25%CNFs的NC-TEGDN-RDX的分解焓没有因压缩和冲击强度的提高而降低,而拉伸强度略有下降。这是由于CNFs(质量分数在0.5%以下,其他情况产生团聚)在推进剂中均匀的随机分散,限制了横向和纵向的膨胀,同时在轴向或径向上增强了NC-TEGDN-RDX的力学性能。

上述研究表明,向推进剂中掺杂碳纳米管与石墨烯等纳米碳可以达到增强推进剂力学性能的目的。但是AP是一种内分泌干扰化学物质,对甲状腺正常功能造成影响,并且AP燃烧后,会产生大量氯化氢气体,对环境造成较大危害^[54];以硝化甘油为代表的多数硝酸酯炸药,蒸气压较高,可以通过呼吸道、皮肤和粘膜进

入人体,危害工作人员的健康。因此研究人员可以将目光聚焦于开发绿色低毒推进剂,未来应加强对绿色高能含能材料(硝酸羟胺胺基 HAN 和二硝基胺铵 AND 等)的研究,将纳米碳应用于绿色高能含能材料中,研究纳米碳对绿色高能含能材料性能的影响。

5 纳米碳用于微量炸药检测

以炸药为代表的含能材料在射击练习、废物处理与储存密封不当的过程中会产生大量的废水、废气、废渣,而炸药生物降解是一个长期的过程,炸药在降解的过程中很容易在土壤与地下水中积累,给当地的生态环境与人类健康造成巨大威胁^[55]。因此,如何对微量的炸药及其相关物质进行准确而有效的检测就显得至关重要。富勒烯、碳纳米管和石墨烯虽然形状、结构各不相同,但是在纳米尺度上都具有构建微型化电子器件基础的量子尺寸效应和隧道效应;富勒烯分子导电性优于铜,碳纳米管与石墨烯原子之间为 sp² 杂化,并且每个碳原子都有一个未成对电子,赋予了石墨烯与碳纳米管优良的导电性;纳米碳具有易掺杂的特点,将一些元素可以掺杂在纳米碳中(见表 1),增加纳米碳表面及边缘的缺陷活性位点,促进电子转移,利用功能化的纳米碳对电极进行改性可以提升传感器对含能物质的检测能力^[56]。以下研究表明,纳米碳对电极改性后,可以明显提升传感器的对炸药的检测能力。

表 1 纳米碳在含能材料的检测方面的应用

Table 1 Application of nanocarbons in the detection of energy-containing materials

nanocarbons materials	doping element	detection object	ref.
SWCNT	-	RDX	[57]
graphene	B	HMX	[58]
fullerene	Au	TNT	[59]
fullerene and SWCNT	Si	TNT	[60]
carbon nanotubes	Ni Co Mo Fe	TNT	[61]

分子印迹聚合物所修饰的碳糊电极难以测定 RDX 的含量,多壁碳纳米管的加入可以显著增加电极表面的 RDX 的吸附量,提升电极对 RDX 的识别能力与电极信号的强度^[57]。Xu 等^[58]通过水热法将硼掺杂到石墨烯中,利用含硼的石墨烯对玻璃碳电极进行改性,研究 HMX 在改性玻璃碳电极上的电化学反应,发现由于掺硼石墨烯(B-GE)具有比表面积大、电导率高的特点,以及对 HMX 强大的吸附作用,使该传感器对 HMX 的检测极限达到 0.83 μM。TNT 在军用炸药中

的应用较为广泛,用量较多。因此近年来纳米碳在 TNT 含量检测方面的应用成为近年来的研究热点。Shahdost-fard 等^[59]利用活化的富勒烯(C(60))对玻璃碳电极(GCE)进行改性得到 C(60)/GCE,之后采用电化学方法使 C(60)/GCE 表面生成纳米金粒子,形成 Au@nano-C(60)纳米复合材料,制备了适体感应器,如图 5 所示。研究发现,Au@nano-C(60)可增加改性电极的表面积、改善自适应传感器的性能,使传感器耗时少、成本低、无毒。Parlak 等^[60]使用密度泛函理论,研究分别掺杂单晶硅与双晶硅的富勒烯与单壁碳纳米管(SWCNT)对传感器的影响,结果发现,双晶硅掺杂后 C(60)可以用于 TNT 的吸附与检测,单晶硅掺杂的单壁碳纳米管的系统最灵敏。相关研究表明将掺硼金刚石/石墨烯纳米壁电极用于 TNT 与三硝基苯甲醚(TNA)的检测,具有检测速度快、灵敏度高、成本低、可重复和选择性强的优点,检测极限可达到 73 mg·L⁻¹^[61]。Stefano 等^[62]研究发现,多壁碳纳米管上的金属杂质与高的表面积都会改善 TNT 的电化学响应,将双壁碳纳米管与多壁碳纳米管进行对比,发现金属杂质是影响 TNT 电化学响应的主要因素。故可以将原始的纳米碳管对玻璃碳电极(GCE)进行改性,改性后的电极对 TNT 的检测能力达到微克级,可用于测定残留在各种物体表面上的 TNT。

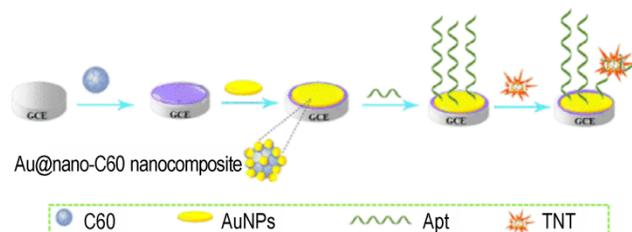


图 5 TNT 检测传感器的制备原理图^[59]

Fig.5 The schematic diagram of the preparation of the aptasensor for TNT detection^[59]

通过上述研究可知,纳米碳-杂原子纳米复合材料对电极改性后可大幅提升电极对含能材料的检测能力,但关于纳米碳复合材料对电极检测能力的增强作用机理尚不完全明确,因此着重探究纳米碳-杂原子纳米复合材料对电极的作用机理,为下一步制备新型高效通用型传感器提供指导。

6 纳米碳在含能材料其他方面的应用

6.1 纳米碳在环境保护方面应用

含能材料废水已经成为全球性的环境污染问

题^[63],采用纳米碳材料对含能材料进行吸附、降解成为国内外研究热点。在多壁碳纳米管(MCNTs)表面上制备纳米TiO₂,通过碳纳米管与TiO₂的协同作用,采用紫外灯可以达到对TNT进行光催化降解的目的。实验表明该方法可以有效的降解TNT废水^[64]。Choi等^[65]将食用糖作为纳米碳源,利用蔗糖高温脱氢制备假石墨碳(PGC)。PGC通过物理吸附(静电相互作用)对TNT与RDX进行吸附,最大吸附量分别为96.3 mg·g⁻¹与45.9 mg·g⁻¹。此种方法具有价格便宜、环保、可重复利用和易于规模化生产等优点。此外在纳米碳上构建官能团也可以实现对含能材料吸附。羟基就是其中的一种。通过分子力学软件设计含有羟基的双层石墨烯,结构如图6所示,其中双层石墨烯上的孔可以吸附石墨烯,添加的羟基与TNT表面的官能团相互作用的形成氢键,提升了对TNT的吸附能力^[66]。Holt等^[67]基于密度泛函理论,评估多种纳米碳(碳纳米管、石墨烯、碳纳米锥、C(20)、C(24)、C(60))对TNC(二次硝基芳香炸药)的吸附作用,发现除碳纳米管外,其他纳米碳表面对TNC的吸附在实验上是可行的。

综上所述,利用纳米碳对于猛炸药吸附与降解的研究方法比较全面,处理方法多样且效果较好,对于推动纳米碳在保护环境中的应用具有重要意义,但是环境中有害含能物质往往多种共存,除RDX、TNT等高能炸药外,AP、硝化甘油等其他含能材料同样对环境与人体有较大伤害,所以要关注纳米碳对多种含能材料的吸附与降解效果,并且将催化与吸附等多种手段相结合,增强纳米碳对含能材料的处理效果。

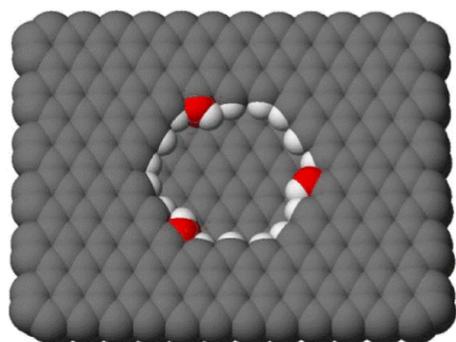


图6 含有3个羟基的双层石墨烯^[66]

Fig.6 Bi-layered graphene with three hydroxyl groups^[66]

6.2 纳米碳对铝热剂燃烧性能的调节

铝热剂经过200多年的发展,在性能与应用上已逐步成熟,铝热剂的主体是由铝粉和氧化性较强的金属或非金属氧化物所组成的混合物(如三氧化钼

(MoO₃)、聚四氟乙烯、氧化镍(NiO)和氧化铜CuO等)。在受到热或机械力的刺激后,铝热剂发生氧化还原反应能够释放大热量,有高密度和绝热火焰温度,被广泛应用于烟火剂、推进剂和高能炸药中^[68],其中铝热燃烧剂作为对易燃目标起纵火作用的含能药剂,被广泛应用于各种燃烧弹和燃烧器材。任慧等^[69]将纳米片状石墨(NGF)与CNTs掺杂到硼/三氧化钼(B/MoO₃)中,利用高速摄像机记录复合铝热剂的燃烧过程,实验发现在加入NGF与CNTs后,B/MoO₃的燃烧速率分别提升约91.2倍与510倍。证明了向铝热剂中加入纳米碳是改善其能量释放速率的有效途径。聚四氟乙烯(PTFE)导热系数(0.20~0.23 W·m⁻¹·K⁻¹)远低于纳米碳材料(MCNTs导热系数为2000~3000 W·m⁻¹·K⁻¹)^[70],因此PTFE/Al在燃烧过程中传热速率较低,导致含PETF的铝热剂存在燃烧速度低、点火延迟时间长等问题。Jun等^[71]利用碳纳米管和石墨烯来调节Al/PTFE的燃烧性能。燃烧试验表明,含质量分数为3%碳纳米管的Al/PTFE表现出优异的性能,燃烧速度由260 m·s⁻¹达到397 m·s⁻¹,点火延迟时间由0.57 ms减少到0.36 ms。Ke等^[72]通过调整烧结的温度与时间制备了以纳米氧化镍为核碳层(纳米级)为壳的核壳结构,将NiO@C引入Al中,共同组成三元纳米含能材料,燃烧试验表明纳米碳层产生的界面阻隔效应、碳层的高导热率以及纳米碳层产生气体共同调控点火延迟时间、燃烧时间与增压速率。

以上研究表明纳米碳材料的对铝热剂燃烧性能具有明显的调节作用。由于纳米级碳颗粒的自身结构有利于电子传递与热量传导,促进热量在铝热剂各组分之间传递,并且纳米碳比表面积大、粒子尺寸小等特点,使其可与反应物充分接触,提升能量释放速率,因此,经过特殊设计的纳米碳以适应铝热剂燃烧性能的提升将是以后值得关注的研究方向。

6.3 纳米碳在高能炸药的其他方面的应用

纳米碳材料除了可以应用于催化高能炸药的热分解、降低高能炸药的感度之外,还可以增强高能炸药的爆轰性能。为了获得较高的爆轰能量,Elbasuney等^[73]通过化学镀与退火方法将CuO包覆CNFs表面,并与纳米Al混合制成纳米铝热剂(CNFs@CuO/nano-Al)。研究发现将CNFs@CuO/nano-Al复合材料加入到熔融的TNT中可以显著的提升TNT的爆轰性能,经过混合后的TNT热输出增加了75%,冲击波的破坏效应增加了26%。这是因为CNFs表面包覆的CuO可以作为Al的氧化剂,发生铝热反应释放大热量

量,提高TNT的爆热,进而增强冲击波的破坏效应。研究人员通过理论计算发现,利用碳纳米管将含能分子封装后,分子拥有更好的能量稳定性,每个含能分子的总能量下降134~226 kJ,并且碳纳米管具有特殊的中空结构与良好的导热性,Jeon等^[74-75]将碳纳米管(CNTs)作为纳米容器,将压缩的硝基甲烷(NM)与起爆分子(HMX或RDX)封装在CNTs中,如图7所示。结果表明在升温期间,具有爆压与爆速的起爆分子首先被CNTs传递的热量破坏,其分解产生的中间体直接与NM反应,促进了NM快速分解,有效地改善了分子炸弹的性能,使分子炸弹拥有一定安全性的同时能够被适时的起爆,为利用纳米碳包覆含能材料调节而能量特性提供更加广泛的思路。

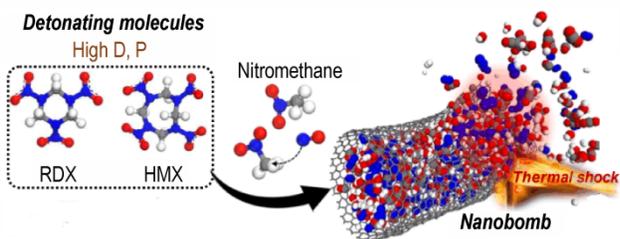


图7 纳米炸弹的制备示意图^[74]

Fig.7 Scheme for the preparation of a nanobomb^[74]

7 总结与展望

本文综述纳米碳在含能材料中的应用进展,总结纳米碳对炸药、推进剂和铝热剂等性能影响与作用机理。相比于传统的添加金属及其氧化物和石蜡等方法,添加纳米碳具有效果显著、绿色无污染、安全性高、调节方式多样且调控范围大等优势。

目前,许多国内外学者对纳米碳在含能材料领域的应用开展了大量的探索性研究工作,在取得丰富成果的同时尚存在以下问题:(1)目前纳米金刚石、富勒烯等纳米碳材料的制备过程复杂,成本高,价格昂贵,含能材料中添加纳米碳还多处于实验室研究阶段,未在武器装备中实现大范围应用。(2)纳米碳由于表面具有丰富的官能团,且拥有比较大的比表面积,因而容易团聚,在含能材料中分散性较差,导致纳米碳的优异特性无法充分发挥,严重限制纳米碳的应用。(3)应用于含能材料中的纳米碳的微观形貌与粒度还不能做到精确控制,使掺杂后的含能材料存在批次差异,重复性较差,给对比不同研究的实验数据带来一定干扰。

纳米碳在含能材料中的应用目前已积累较为丰富

的研究成果,日后的在含能材料中的发展不可小觑,今后的研究重点为:(1)拓展新的纳米碳及其复合物在含能材料的应用研究。随着纳米碳的种类不断扩大,将纳米碳线圈、洋葱碳和碳纳米锥等纳米碳应用于含能材料中,为调节含能材料的性能带来新的契机,同时利用化学或物理方法将纳米碳进行改性,将改性后的纳米碳掺杂进含能材料中,扩大纳米碳的应用范围。(2)为了满足含能材料在某种特定环境下的需求,进一步探究纳米碳与含能材料的结合方式以及对含能材料性能调节机理,根据纳米碳对含能材料的调节方式与作用机理,确定在最优性能下的各组分配比,使纳米碳的选择更有针对性。(3)通过优化纳米碳制造工艺,解决纳米石墨、纳米炭黑等纳米碳在含能材料中分散性较差的问题,降低纳米碳生产成本使其走出实验室,得以在国防和民用领域大量应用。

参考文献:

- [1] FREM D. Estimating the metal acceleration ability of high explosives[J]. *Defence Technology*, 2020, 16(1): 225-231.
- [2] ZHOU S P, ZHOU X Y, TANG G, et al. Differences of thermal decomposition behaviors and combustion properties between CL-20-based propellants and HMX-based solid propellants[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2020, 140(5): 2529-2540.
- [3] LIU L L, LI F S, TAN L H, et al. Effects of nanometer Ni, Cu, Al and NiCu powders on the thermal decomposition of ammonium perchlorate[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2004, 29(1): 34-38.
- [4] MENG J, LUO Y, NIU G, et al. Effect of additives on the interface binding strength of DNAN/HMX melt-cast explosives[J]. *Journal of Energetic Materials*, 2020, 38(4): 467-482.
- [5] LONG Y, CHEN J. Theoretical study of the interfacial force-field, thermodynamic property, and heat stress for plastic bonded explosives[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121(5): 2778-2788.
- [6] SU D S, PERATHONER S, CENTI G. Nanocarbons for the development of advanced catalysts[J]. *Chemical Reviews*, 2013, 113(8):5782-5816.
- [7] ZHAO M Q, ZHANG Q, HUANG J Q, et al. Hierarchical nanocomposites derived from nanocarbons and layered double hydroxides-properties, synthesis, and applications[J]. *Advanced Functional Materials*, 2012, 22(4): 675-694.
- [8] 任秀秀, 赵省向, 韩仲熙, 等. 纳米复合含能材料的制备方法、复合体系及其性能的研究进展[J]. *材料导报*, 2019, 33(23): 3939-3948.
REN Xiu-xiu, ZHAO Sheng-xiang, HAN Zhong-xi, et al. Research progress on preparation methods, composite system and its property of nano-composite energetic materials[J]. *Materials Reports*, 2019, 33(23):3939-3948.
- [9] WANG L X, YI C H, ZOU H L, et al. Adsorption of the insensitive explosive TATB on single-walled carbon nanotubes[J]. *Molecular Physics*, 2011, 109(14): 1841-1849.
- [10] HE G S, GONG F Y, LIU J H, et al. Improved mechanical

- properties of highly explosive-filled polymer composites through graphene nanoplatelets [J]. *Polymer Composites*, 2018, 39(11): 3924–3934.
- [11] ISERT S, XIN L, XIE J, et al. The effect of decorated graphene addition on the burning rate of ammonium perchlorate composite propellants [J]. *Combustion and Flame*, 2017, 183: 322–329.
- [12] 曾见有, 赵宁宁, 张婷, 等. 石墨双炔/RDX复合物的热分解性能[J]. 火炸药学报, 2021, 44(4): 474–483.
ZENG Jian-you, ZHAO Ning-ning, ZHANG Ting, et al. Thermal decomposition performance of graphdiyne/RDX composites [J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2021, 44(4): 474–483.
- [13] TONG Y, LIU R, ZHANG T L. The effect of a detonation nanodiamond coating on the thermal decomposition properties of RDX explosives [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, 33(16): 17648–17657.
- [14] 关会娟, 金波, 彭汝芳, 等. 富勒烯肼硝酸盐的制备及其热分解性能[J]. 兵工学报, 2014, 35(11): 1756–1764.
GUAN Hui-juan, JIN Bo, PENG Ru-fang, et al. Preparation and thermal decomposition properties of fullerenehydrazine nitrates [J]. *Acta Armamentarii*, 2014, 35(11): 1756–1764.
- [15] ZHANG T, GUO Y, LI J C, et al. High catalytic activity of nitrogen-doped graphene on the thermal decomposition of CL-20 [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2018, 43 (12): 1263–1269.
- [16] ABDELHAFIZ M, YEHIA M, MOSTAFA H E, et al. Catalytic action of carbon nanotubes on ammonium perchlorate thermal behavior [J]. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 2020, 131(1): 353–366.
- [17] 周婷婷, 蔡福林, 伍波, 等. 蝶翅状纳米TiO₂的制备及其对AP热分解的催化性能[J]. 含能材料, 2020, 28(11): 1054–1060.
ZHOU Ting-ting, CAI Fu-lin, WU Bo, et al. Preparation of butterfly wing-shaped TiO₂ and its catalytic effects on the thermal decomposition of ammonium perchlorate [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2020, 28 (11): 1054–1060.
- [18] 孟胜皓, 杜仕国, 鲁彦玲, 等. TiO₂/CNTs复合粒子的制备及其对高氯酸铵热分解性能的影响[J]. 表面技术, 2018, 11(47): 60–65.
MENG Sheng-hao, DU Shi-guo, LU Yan-ling, et al. Preparation of TiO₂/CNTs composite particles and its effect on thermal decomposition of ammonium perchlorate [J]. *Surface Technology*, 2018, 11(47): 60–65.
- [19] 李丽, 柯香, 安亭, 等. 多孔核壳结构Ni@C纳米棒的制备及其对高氯酸铵热分解催化性能的影响[J]. 含能材料, 2019, 10(27): 867–874.
LI Li, KE Xiang, AN Ting, et al. Preparation of porous core-shell structure Ni@C nanorods and their effect on the thermal decomposition of ammonium perchlorate [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2019, 10 (27): 867–874.
- [20] ELBASUNEY S, GOBARA M, ZAKY M G, et al. Synthesis of CuO-distributed carbon nanofiber: Alternative hybrid for solid propellants [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2020, 31(11): 8212–8219.
- [21] ZHAO Y, JIN B, PENG R F, et al. Novel fullerene-based stabilizer for scavenging nitroxide radicals and its behavior during thermal decomposition of nitrocellulose [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 391: 121857.
- [22] LI G, JIN B, CHAI Z H, et al. Synthesis and crystal characterization of novel fulleropyrrolidines and their potential application as nitrocellulose-based propellants stabilizer [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2020, 172: 109061.
- [23] ZHAO Y, JIN B, DING L, et al. Regioselective synthesis of 4, 11, 15, 30-tetraalkoxyphenyl fullerene[1,2:2',3']dihydrobenzofurans and potential application as propellant stabilizer [J]. *Tetrahedron Letters*, 2020, 61(25): 152009.
- [24] ZHAO Y, JIN B, PENG R F, et al. Interaction of nitrocellulose with pentaacyloxyphenyl fullerene derivatives: Autocatalytic inhibition in thermal decomposition of nitrocellulose [J]. *Cellulose (London)*, 2020, 27(7): 3611–3622.
- [25] CHAI Z H, LUO L Q, JIN B, et al. Fullerene stabilizer 4, 11, 15, 30-tetraarylamino fullerenoarylaziridine: Regioselective synthesis, crystallographic characterization derivatives and potential application as propellant stabilizer [J]. *Chemicals & Chemistry*, 2020, 3(3): 3005–3014.
- [26] LUO L Q, HUANG Q, JIN B, et al. Study on the stability effect and mechanism of aniline-fullerene stabilizers on nitrocellulose based on the isothermal thermal decomposition [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2020, 178, 109221.
- [27] LI G, JIN B, CHAI Z H, et al. Synthesis and stabilization mechanism of novel stabilizers for fullerene-malonamide derivatives in nitrocellulose-based propellants [J]. *Polymer Testing*, 2020, 86: 106493.
- [28] WANG S, AN C W, WANG J Y, et al. Reduce the sensitivity of CL-20 by improving thermal conductivity through carbon nanomaterials [J]. *Nanoscale Research Letters*, 2018, 13 (1): 85.
- [29] BACH A, GIBOT P, VIDAL L, et al. Modulation of the reactivity of a WO₃/Al energetic material with graphitized carbon black as additive [J]. *Journal of energetic materials*, 2015, 33 (4): 260–276.
- [30] 吴飞, 郭效德, 焦宗平, 等. 超细高氯酸铵复合粒子的制备及性能研究[J]. 含能材料, 2016, 24(3): 261–268.
WU Fei, GUO Xiao-de, JIAO Zong-ping, et al. Preparation and properties of ultrafine ammonium perchlorate composite particles [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2016, 24(3): 261–268.
- [31] PICHOT V, COMET M, MIESCH J, et al. Nanodiamond for tuning the properties of energetic composites [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 300: 194–201.
- [32] GUILLEVIC M, PICHOT V, COOPER J, et al. Optimization of an antisolvent method for RDX recrystallization: influence on particle size and internal defects [J]. *Crystal Growth & Design*, 2019, 20(1): 130–138.
- [33] GUILLEVIC M, PICHOT V, FIOUX P, et al. Nanodiamond-based energetic core-shell composites: The route towards safer materials [J]. *Diamond and Related Materials*, 2019, 93: 150–158.
- [34] SIEGERT B, COMET M, MULLER O, et al. Reduced-Sensitivity nanothermites containing manganese oxide filled carbon nanofibers [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114 (46): 19562–19568.
- [35] 魏海, 刘旭文, 胡艳, 等. 硅基Cu(N₃)₂@CNTs复合含能薄膜的制备与表征[J]. 含能材料, 2020, 28(6): 557–563.
WEI Hai, LIU Xu-wen, HU Yan, et al. Preparation and charac-

- terization of silicon based $\text{Cu}(\text{N}_3)_2/\text{CNTs}$ composite energetic films [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2020, 28(6): 557-563.
- [36] ZHANG G Y, HAN J M, YANG L, et al. Theoretical study of the reduction in sensitivity of copper azide following encapsulation in carbon nanotubes [J]. *Journal of Molecular Modeling*, 2020, 26(4): 1-8.
- [37] LI H J, REN H, JIAO Q J, et al. Fabrication and properties of insensitive CNT/HMX energetic nanocomposites as ignition ingredients [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2016, 41(1): 126-135.
- [38] KAPPAGANTULA K, PANTOYA M L, HUNT E M. Impact ignition of aluminum-teflon based energetic materials impregnated with nano-structured carbon additives [J]. *Journal of Applied Physics*, 2012, 112(2): 1-13.
- [39] 吴凯. 石墨烯对RDX机械感度及爆轰性能的影响 [J]. *中国安全生产科学技术*, 2020, 16(3): 88-92.
WU Kai. Effect of graphene on mechanical sensitivity and detonation properties of RDX [J]. *Journal of Safety Science and Technology*, 2020, 16(3): 88-92.
- [40] MANAA M R, MITCHELL A R, GARZA R G, et al. Flash ignition and initiation of explosives-nanotubes mixture [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, 127(40): 13786-13787.
- [41] 王惠娥, 沈瑞琪, 叶迎华, 等. 碳纳米管和碳黑掺杂对RDX激光点火特性的影响 [J]. *爆破器材*, 2012, 41(6): 16-18.
WANG Hui-e, SHEN Rui-qi, YE Ying-hua, et al. Effect of carbon nanotubes and carbon black doping on the ignition characteristics of RDX laser [J]. *Explosive Materials*, 2012, 41(6): 16-18.
- [42] KIM J H, CHO M H, KIM K J, et al. Laser ignition and controlled explosion of nanoenergetic materials: The role of multi-walled carbon nanotubes [J]. *Carbon*, 2017, 118: 268-277.
- [43] KONOVALOV A N, YUDIN N V, KOLESOV V I, et al. Increasing the heating efficiency and ignition rate of certain secondary explosives with absorbing particles under continuous infrared laser radiation [J]. *Combustion and Flame*, 2019, 205: 407-414.
- [44] 杨旭纲, 吴琪琳. 纳米碳及其表征 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2016: 9-117.
YANG Xun-gang, WU Qi-lin. Nanocarbon and their characterization [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2017: 9-117.
- [45] HE G S, LIU J H, GONG F Y, et al. Bioinspired mechanical and thermal conductivity reinforcement of highly explosive-filled polymer composites [J]. *Composites Part A*, 2018, 107: 1-9.
- [46] LIN C M, HE G S, LIU J H, et al. Construction and non-linear viscoelastic properties of nano-structure polymer bonded [J]. *Composites Science and Technology*, 2018, 160: 152-160.
- [47] LI Y B, YANG Z J, LIU J H, et al. Enhancing fracture toughness of polymer-based functional energetic composites by filling nano-graphene in matrix [J]. *Polymer Composites*, 2019, 40(S2): E1151-E1161.
- [48] 王鑫, 卢洪义, 赵汝岩, 等. 振动载荷下固体推进剂粘接界面剪应力及损伤分布 [J]. *火炸药学报*, 2020, 43(5): 543-548.
WANG Xin, LU Hong-yi, ZHAO Lu-yan, et al. Study on shear and damage distribution at bonding interface of solid propellant under vibration load [J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2020, 43(5): 543-548.
- [49] 谭惠民. 固体推进剂化学与技术 [M]. 北京: 北京理工大学出版社, 2015: 171.
TAN Hui-min. The chemistry and technology of solid rocket propellant [M]. Beijing: Institute of Technology Press, 2015: 171.
- [50] 袁志锋, 赵凤起, 宋秀铎, 等. 碳纳米管(CNTs)对Al-CMDB推进剂燃烧性能及力学性能的影响 [J]. *含能材料*, 2018, 26(12): 1019-1024.
YUAN Zhi-feng, ZHAO Feng-qi, SONG Xiu-duo, et al. Effect of carbon nanotubes (CNTs) on combustion and mechanical properties of Al-CMDB propellants [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2018, 26(12): 1019-1024.
- [51] 张正中, 邓重清, 李吉祯, 等. 碳纳米管对AP/CMDB推进剂燃烧性能和力学性能的影响 [J]. *含能材料*, 2018, 26(9): 744-748.
ZHANG Zhong-zhong, DENG Chong-qing, LI Ji-zhen, et al. Effect of carbon nanotubes on combustion and mechanical properties of AP/CMDB propellants [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2018, 26(9): 744-748.
- [52] SHEN J P, LIU Z T, XU B, et al. Tuning the thermal, mechanical, and combustion properties of NC-TEGDN-RDX propellants via incorporation of graphene nanoplates [J]. *Journal of Energetic Materials*, 2019, 38(3): 326-335.
- [53] SHEN J P, LIU Z T, XU B, et al. Influence of carbon nanofibers on thermal and mechanical properties of NC-TEGDN-RDX triple-base gun propellants [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2019, 44(3): 355-361.
- [54] VO T T, PARRISH D A, SHREEVE J M. Tetranitroacetimidic acid: A high oxygen oxidizer and potential replacement for ammonium perchlorate [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(34): 11934-11937.
- [55] DING Y, FENG S S, KHAN M A, et al. Highly sensitivity electrochemical sensor based on ErGO/MWCNTs nanohybrid for 2, 4-dinitroanisole electroanalysis [J]. *Microchemical Journal*, 2019, 151: 104226.
- [56] DETTLAUF A, JAKÓBCZYK P, FICEK M, et al. Electrochemical determination of nitroaromatic explosives at boron-doped diamond/graphene nanowall electrodes: 2, 4, 6-Trinitrotoluene and 2, 4, 6-trinitroanisole in liquid effluents [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 387: 121672.
- [57] ALIZADEH T, ATASHI F, GANJALI M R. Molecularly imprinted polymer nano-sphere/multi-walled carbon nanotube coated glassy carbon electrode as an ultra-sensitive voltammetric sensor for picomolar level determination of RDX [J]. *Talanta*, 2019, 194: 415-421.
- [58] XU Y J, LEI W, HAN Z, et al. Boron-doped graphene for fast electrochemical Boron-doped graphene for fast electrochemical detection of HMX explosive [J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 216: 219-227.
- [59] SHAHDOST-FARD F, ROUSHANI M, AZADBAKHT A. Using Au@nano-C(60) nanocomposite as an enhanced sensing platform in modeling a TNT aptasensor [J]. *Analytical Biochemistry*, 2017, 534: 78-85.
- [60] PARLAK C, ALVER Ö. Single and double silicon decoration of fullerene C(60) and single walled carbon nanotubes for adsorption and detection of TNT [J]. *Journal of Molecular Structure*, 2019, 1198: 126881.

- [61] DETTLAUF A, JAKÓBCZYK P, FICEK M, et al. Electrochemical determination of nitroaromatic explosives at boron-doped diamond/graphene nanowall electrodes: 2, 4, 6-Trinitrotoluene and 2, 4, 6-trinitroanisole in liquid effluents[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 387: 121672.
- [62] STEFANO J S, LIMA A P, NASENTES C, et al. Electrochemical detection of 2, 4, 6-trinitrotoluene on carbon nanotube modified electrode: Effect of acid functionalization[J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2020(24): 121–129.
- [63] ARIYARATHNA T, VLAHOS P, SMITH R W, et al. Biodegradation and mineralization of isotopically labeled TNT and RDX in anaerobic marine sediments[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2017, 36(5): 1170–1180.
- [64] 杜仕国, 闫军, 汪明球. 纳米 TiO₂/碳纳米管复合颗粒的制备及光催化降解 TNT 废水[J]. 含能材料, 2014(6): 862–866. DU Shi-guo, YAN Jun, WANG Ming-qiu. Preparation of TiO₂/carbon nanotube composite particles and photocatalytic degradation of TNT wastewater[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2014(6): 862–866.
- [65] CHOI J, KODURU J R, LINGAMDINNE L P, et al. Effective adsorptive removal of 2, 4, 6-trinitrotoluene and hexahydro-1, 3, 5-trinitro-1, 3, 5-triazine by pseudographitic carbon: Kinetics, equilibrium and thermodynamics[J]. *Environmental Chemistry*, 2018, 15(2): 100–112.
- [66] HOLT R S, RYBOLT T R. Modeling enhanced adsorption of explosive molecules on a hydroxylated graphene pore[J]. *Graphene*, 2019, 8(1): 94577.
- [67] HOLT R S, RYBOLT T R. Modeling enhanced adsorption of explosive molecules on a hydroxylated graphene pore[J]. *Graphene*, 2019, 8(1): 1–18.
- [68] 卢国权, 刘旭辉, 魏延明, 等. 基于纳米铝热剂的 MEMS 固体微推力器点火实验研究[J]. 推进技术, 2019, 40(4): 945–952. LU Guo-quan, LIU Xu-hui, WEI Yan-ming, et al. Experimental study on ignition of MEMS microthruster based on nanothermite solid propellant[J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2019, 40(4): 945–952.
- [69] 刘洁, 李含健, 任慧, 等. 纳米碳材料对含硼铝热剂燃烧性能的影响[J]. 兵工学报, 2019, 40(1): 42–48. LIU Jie, LI Han-jian, REN Hui, et al. Effect of carbon nanocomposites on the combustion properties of boron-containing thermite[J]. *Acta Armamentarii*, 2019, 40(1): 42–48.
- [70] PAN C, KOU K C, ZHANG Y, et al. Enhanced through-plane thermal conductivity of PTFE composites with hybrid fillers of hexagonal boron nitride platelets and aluminum nitride particles[J]. *Composites Part B Engineering*, 2018, 153(15): 1–8.
- [71] JUN W, ZENG C C, ZHAN C H, et al. Tuning the reactivity and combustion characteristics of PTFE/Al through carbon nanotubes and graphene[J]. *Thermochemica Acta*, 2019, 676: 276–281.
- [72] KE X, GOU B W, LIU X L, et al. Tuning the reactivity of Al/NiO@C nanoenergetic materials through building an interfacial carbon barrier layer[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(38): 35394–35403.
- [73] ELBASUNEY S, ZAKY M G, SAHU R P, et al. Novel superthermite nanocomposite hybrid material based on CuO coated carbon nanofibers for advanced energetic systems[J]. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 2019, 29(3): 851–858.
- [74] JEON W C, LEE J H J, KIM J C, et al. Reaction kinetics of mixture of nitromethane and detonator confined in carbon nanotube[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2020, 83: 64–71.
- [75] LEE J H, KIM J C, JEON W C, et al. Explosion study of nitromethane confined in carbon nanotube nanocontainer via reactive molecular dynamics[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121(12): 6415–6423

Progress in the Application of Nanocarbon in Energetic Materials

WANG Zhi-chao, TONG Yi, HUANG Feng-lei

(State Key Laboratory of Explosion Science and Technology, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: Meriting in green and pollution-free combustion products, large specific surface area, insensitive-safety, large contact area with reactants and easy modification, nanocarbon has been widely focused on tuning the performances of energetic materials (EMs) such as high explosives, propellants and thermites. This work reviews the effects of nanocarbon on the decomposition characteristics, sensitivity, mechanical performances and combustion properties of EMs. In addition, it discloses the progresses in the detection, adsorption and degradation of EMs conducted by nanocarbon. The interaction mechanisms of typical nanocarbon materials (nano-diamond, fullerene, nanocarbon fiber, carbon nanotube and graphene) in EMs have been analyzed. Within this review, issues, challenges and promising research directions existing in the application of nanocarbon in EMs are highlighted and presented. (1) Optimizing the high-cost preparation processes of nano carbon. Easy agglomeration and large batch differences of nanocarbon. (2) Expanding the application scope of nanocarbon. Exploring the effects of new-type nanocarbon such as onion carbon and modified nanocarbon on the properties of energetic materials. (3) According to the specific environment and nanocarbon regulation mechanism, the application conditions of nanocarbon in improving the properties of energetic materials are optimized. It is expected that nanocarbon materials will provide a forum for future advancement in the modifications of multifunctional EMs.

Key words: nanocarbon; energetic materials; thermite; propellant; application progress

CLC number: TJ55

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2021058

(责编: 姜梅)