

文章编号:1006-9941(2024)04-0422-13

## 碳纳米材料对含能材料降感研究进展

赵杨,金波,彭汝芳

(西南科技大学环境友好能源材料国家重点实验室,四川绵阳621010)

**摘要:** 为了充分利用碳纳米材料的性能优势,本文总结了碳纳米材料对含能材料降感的研究进展。分析了典型碳纳米材料,如石墨、碳纳米管、石墨烯及其衍生物和富勒烯及其衍生物对降低含能材料撞击感度、冲击波感度和摩擦感度的作用,并探讨了不同碳纳米材料的降感机制。最后对碳纳米材料在该领域的发展前景进行了展望,认为优化碳纳米材料与含能材料的复合材料制备工艺、深入理解碳纳米材料性质并进行功能化修饰、调控碳纳米材料与含能材料的界面相互作用以及进一步探究碳纳米材料的降感机制将是今后研究的重点工作。

**关键词:** 含能材料;降感;碳纳米材料;石墨烯;安全性

**中图分类号:** TJ55

**文献标志码:** A

**DOI:**10.11943/CJEM2023177

### 0 引言

含能材料的高能量与安全性一直是难以调和的矛盾体,冲击波感度、机械感度高等问题导致许多高能炸药的应用受限,感度已经成为当前衡量含能材料性能的一个重要指标<sup>[1-3]</sup>。含能材料感度机制的“热点”理论认为,含能材料在外界刺激下机械能转化为内能,导致含能材料局部温度过高并累积形成热点,然后以热点为核心向四周的炸药扩散,最后会由局部燃烧转变成爆轰,并且炸药燃烧波的速度基本上由热点的温度决定<sup>[4-5]</sup>。因此,减少热点的产生或者抑制热点的传播是降低含能材料感度的重要举措。为降低热点产生的概率,通常采取消除炸药晶体缺陷、提高炸药晶体质量和采用钝感剂对炸药晶体进行包覆等方法;为减少热点的传播,通常采取对炸药燃速进行调节的方法<sup>[6-7]</sup>。

当前,获得高能量、低感度含能材料的方式主要

有:(1)设计合成高能量密度、低感度的新型含能材料<sup>[8-9]</sup>,这种方法生产成本较高、设计较为困难并且耗时较长;(2)改变单质炸药和共晶炸药的晶体粒径和形貌<sup>[10-13]</sup>,但晶体调控对工艺要求较高,并且无法改变分子的结构和组成,因此降感效果有限;(3)加入功能助剂调控含能材料的性能,比如通过钝感剂修饰含能材料的颗粒表面,减少含能材料受到外界刺激时产生热点的可能性<sup>[14-17]</sup>,因其工艺相对简单、高效、普适性高而备受关注。

常见的钝感剂有1,3,5-三氨基-2,4,6-三硝基苯(TATB)、石蜡和硬脂酸(SA)等物质,普遍具有润滑性好、硬度低、柔软性强等特点,与含能材料混合后可以填充颗粒表面的缺陷,填补颗粒空隙,提高润滑性能从而减少摩擦。但传统钝感剂材料与含能材料的相容性以及含能材料颗粒的铺展系数和包覆界面调控等方面仍存在未完全解决的问题,新型钝感材料的开发也在不断进行,碳材料因其在含能材料领域的广泛应用和相对简单的工艺条件逐渐成为国内外众多学者的研究重点。早在黑火药时期,炭黑(碳材料)就以功能助剂的身份参与了含能材料的组成,众多研究显示碳材料的加入可以有效改善含能材料体系的性能,增加含能材料的安全性,并且调节含能材料体系的燃烧和爆轰性能<sup>[18]</sup>。而碳纳米材料更因其特殊的纳米尺寸具有很多区别于传统碳材料的特殊性能,比如较大的比

收稿日期:2023-08-24;修回日期:2023-11-01

网络出版日期:2023-11-10

基金项目:国家自然科学基金(22305196);西南科技大学博士研究基金资助(22zx7136)

作者简介:赵杨(1995-),女,特聘副教授,硕士生导师,主要从事含能材料和碳材料研究。e-mail:330218786@qq.com

通信联系人:金波(1982-),男,教授,博士生导师,主要从事含能材料研究。e-mail:jinbo0428@163.com

引用本文:赵杨,金波,彭汝芳.碳纳米材料对含能材料降感研究进展[J].含能材料,2024,32(4):422-434.

ZHAO Yang, JIN bo, PENG Ru-fang. Application of Carbon Nanomaterials in Desensitizing Technique of Energetic Materials[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2024, 32(4):422-434.

表面积、优良的化学稳定性以及几乎不与含能材料体系中的其他物质发生化学反应的化学惰性,因此,碳纳米材料在含能材料领域得到了更广泛的应用<sup>[19-21]</sup>。碳纳米材料不仅能直接用于含能材料改性,催化含能材料的分解和燃烧,提高体系的能量释放,改善含能材料的感度和机械力学特性;还能与含能材料复合制备出全新的碳纳米基复合材料,可以被用于含能材料降感、热解、点火、燃烧,以及火箭推进剂的催化和性能改进等领域<sup>[22]</sup>。

本文总结了近年来常见的碳纳米材料在含能材料降感技术中的应用研究,如石墨(G)、碳纳米管

(CNTs)、石墨烯及其衍生物、富勒烯及其衍生物,并展望了未来的发展趋势。

## 1 石墨及碳纳米管在含能材料降感技术中的应用

石墨和碳纳米管因其优异的性能在固体润滑、热导材料中发挥着重要的作用。由于两者结构的差异、与含能材料结合方式的不同,两者对含能材料的降感机理也存在一定差异,如表1所示。以下分别介绍石墨和碳纳米管在含能材料降感技术中的应用。

表1 石墨和碳纳米管对含能材料的降感效果

Table 1 Effects of graphite and carbon nanotubes on desensitization of energetic materials

samples	desensitization effects	mechanism of decreasing the sensitivity	ref.
CL-20/C	$H_{50}$ increased from 22.3 to 31.4 cm	interlayer slip and buffering of graphite consume external stimuli	23
AP/C	IS and FS of AP can be reduced by up to 21.2% and 12.5%	size of graphite affects the thermal conductivity	24
HMX/C	interface surface is relaxed and the interface friction is reduced	reduce hot spot generation in HMX	25-26
HMX/CNTs	IS, FS and SS of HMX were decreased by 73%, 29% and 74%	thermal conductivity of HMX is improved and elastic deformation can occur	27
RDX/CNTs	the effect of reducing sensation is low	the difficulty in controlling the orientation of CNTs resulted in the inability to exploit their axial thermal conductivity	28
thermite/CNTs	friction sensitivity and static inductance of the composite are reduced	the filling of energetic materials within CNTs took full advantage of the thermal conductivity of CNTs	29
$\text{Cu}(\text{N}_3)_2/\text{CNTs}$	sensitivity of $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$ is effectively reduced, and the energy output power is increased	after $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$ was encapsulated to CNTs, the interaction between $\text{Cu}^{2+}$ and $\text{N}^{3-}$ was weakened, forming an arc arrangement, and the impact sensitivity was decreased	30-33
CL-20/CNTs+rGO	$H_{50}$ increased from 17.3 to 68.7 cm	CNT can form a heat conduction channel between rGO and CL-20	34
GAP/CNT-OH	tensile strength reaches 10.4 MPa and the elongation at break is 380%	mechanical properties are improved by increasing the bonding capacity	35

Note:  $H_{50}$ -characteristic drop height, cm.  $U_{50}$ -critical ignition voltage, kV.  $E_{50}$ -critical ignition energy, J. IS-impact sensitivity. FS-friction sensitivity. SS-shock sensitivity.

### 1.1 石墨

石墨是一种由多层间距为 0.3 nm 的石墨烯片组成的具有层状结构的碳材料,分子结构如图1所示,具有极高的强度、刚度和沿基面的导热性,层与层之间通过微弱的范德华力结合,易于发生层间滑动,能够起到润滑的作用<sup>[36]</sup>。因其优异的性能,石墨在固体润滑、导电材料和国防工业等领域应用广泛,在含能材料中添加少量石墨,可以减少含能材料的颗粒间及与其他介质的摩擦,且将摩擦产生的热量集中于石墨层间,减少热点的产生<sup>[37-38]</sup>。

Manning 等<sup>[23]</sup>在惰性溶剂中将一定比例的石墨与推进剂填料进行混合获得石墨包覆的推进剂填料;

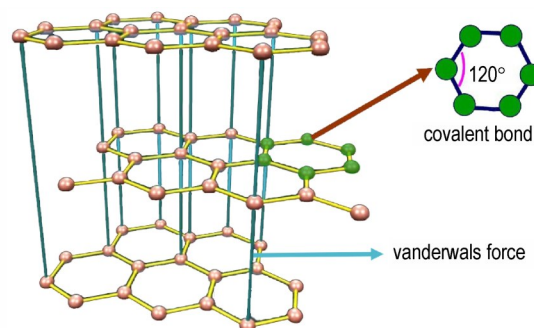


图1 石墨的结构示意图

Fig.1 Structure of graphite

感度测试结果说明,添加质量分数约 2% 的石墨后,六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)的热性落高从 22.3 cm

升至 31.4 cm,但同时会产生 3%左右的能量损失。石墨的片层数量和大小能够影响其导热率等性质,为了实现较好的降感效果需将其均匀包覆在炸药颗粒表面,起到绝热屏蔽作用,减少热点的产生和传播。郭效德等<sup>[24]</sup>采用不同粒径的石墨对高氯酸铵(AP)进行改性(AP与石墨的质量比为 200:1),证实纳米石墨和普通石墨可使 AP 的撞击感度分别降低 18.2%和 21.2%,摩擦感度分别降低 12.5%和 12.5%,降感效果远远优于相同条件下的炭黑。胡庆贤等<sup>[39]</sup>探究了石墨对奥克托金(HMX)和黑索今(RDX)基高聚物黏结炸药的降感作用,结果显示石墨能够将摩擦产生的热集中在石墨层,并且减少外力作用下炸药颗粒间以及炸药与周围介质间的摩擦。张朝阳<sup>[40]</sup>采用密度泛函理论和分子动力学计算研究了石墨对炸药机械刺激的降感机制,结果显示石墨的滑动势能(0~0.19 kJ·cm<sup>-3</sup>)远大于一般炸药在不爆轰情况下的压缩势能(如 HMX, 0~0.046 kJ·cm<sup>-3</sup>),表明机械刺激产生的部分动能可以很容易地转化为滑动势能,从而减少炸药形成热点的可能。龙瑶等<sup>[25-26]</sup>深入研究了 HMX/石墨界面的断裂和滑移过程以及能量的耗散方式,发现界面表面松弛和界面摩擦引起的断裂和滑动是 HMX 产生热点的主要原因。霸书红等<sup>[41]</sup>探究了石墨对烟火药剂的降感机理,结果显示石墨质量分数超过 2% 时即可明显降低烟火剂的撞击感度,将热点产生的热量迅速转移,并使高氯酸钾熔化吸热峰和分解放热峰消失。林聪妹等<sup>[42]</sup>则证实了石墨的导热性对降感作用的影响,高聚物黏结炸药(PBX)表面包覆质量分数 1% 的石墨可使其导热系数提高 27.66%,并且可使 PBX 的导热机制从串联模型向串并联模型共存转变。

综上所述,良好的润滑性和导热性是石墨具备降感效果的根本原因。在含能材料中加入石墨可以改变其吸热、放热过程,平衡体系内因外界作用产生的热量;还可以大大减小炸药颗粒间的摩擦力,抑制颗粒的边缘效应,使热点的产生和传播受阻。一般情况下,石墨的含量越高降感作用越明显,石墨的粒径对其降感作用的影响较小,石墨与含能材料颗粒之间的结合方式对其导热效果影响较大,外包覆的方式可以更好地产生导热通道。然而,石墨对高氯酸钾等物质的热分解没有催化作用,并且其引入可能会使含能材料损失一部分能量。

## 1.2 碳纳米管

碳纳米管(CNTs)是由石墨片卷曲形成的纳米级中空管状碳材料,具有优异的导电性、导热性和热稳定

性,可以通过掺杂、复合或者内嵌的方式应用于含能材料以调控其性能。例如,沈瑞琪等<sup>[43]</sup>发现 CNTs 可以有效降低 RDX 和太安(PETN)对激光的反射率和激光起爆能量。CNTs 的特性使其在含能材料改性和性能调控等领域具有广泛的应用前景,最常见的是作为钝感剂提高炸药的安全性。经过界面修饰的炸药在 CNTs 悬浊液中充分分散可以制备获得均匀包覆的复合材料,并通过实验证明了 CNTs 对多种炸药均具有良好的降感效果<sup>[44]</sup>。林聪妹等<sup>[45]</sup>用熔融共混法制备了多壁碳纳米管/氟橡胶(MWCNT/F2314)复合物,结果显示,在 80 °C、0.1 MPa 条件下,当 MWCNTs 的质量分数从 2% 增加到 20% 时,MWCNT/F2314 复合物的断裂形变率可减少 84.7%,机械强度得到大幅提升,并且包覆硝铵类炸药后可以大大提高其安全性。Ren 等<sup>[27]</sup>将重结晶后粒径更小的 HMX 与 CNTs 结合制备了 CNT/HMX 复合材料,改善了 HMX 的团聚问题,使其更牢固地结合在 CNTs 表面。通过对复合材料在感度测试中的受力进行分析,结果显示,HMX 在 CNTs 中的均匀分布使复合材料的导热系数提升至纯 HMX 的 27.3 倍,并且复合材料在外界刺激下发生的弹性形变能够减少热点的产生,HMX 纳米颗粒之间更小的空隙和更少的缺陷也增加了热点产生的阈值,使 HMX 的撞击感度、摩擦感度和冲击波感度分别降低了 73%,29% 和 74%。

为了探究热导率和独特中空管状结构对 CNTs 降感作用的影响,国内外学者开展了一系列研究。郭旭东<sup>[28]</sup>探究了热导率对 CNTs 在 RDX 中降感效果的影响,结果显示,CNTs/RDX 复合材料的热导率越高,RDX 表面的热释放速率越大,RDX 加热到临界发火温度所需时间越长,静电火花感度越低;复合材料热导率高于 0.25 W·m<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup> 时,热导率与撞击能量呈现出明显的正相关关系,热导率的增加有效地提高了 RDX 爆炸所需要的撞击能量。此外,虽然 CNTs 的轴向热导率较高,但制备过程中 CNTs 的取向及状态难以控制,减弱了 CNTs 的导热能力,所以 CNTs/RDX 复合材料的热导率并没有明显提升。CNTs 独特的结构特性或许限制了复合材料热导率的提升,但其优异的导电性和中空管状结构为定向填充含能材料提供了可能。Siegert 等<sup>[29]</sup>将 MnO<sub>x</sub> 填充至 CNTs 后制备了 MnO<sub>x</sub>@CNTs/铝热剂,显著降低了复合材料的摩擦感度(>360 N)和静电感度(3600 mJ)。高翠玲等<sup>[46]</sup>通过毛细凝聚作用将 RDX 填充至 CNTs 中制备得到了 RDX 纳米线填充的 CNTs 有序阵列,获得具有特定功能的微结构含能

材料。王燕兰等<sup>[30]</sup>和张程刚等<sup>[31]</sup>结合电化学沉积和叠氮化反应将叠氮化铜( $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$ )填充至CNTs中,试验结果显示 $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$ 的静电感度得到有效降低,并且利用CNTs的管道效应提高了 $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$ 的输出威力。胡艳等<sup>[32]</sup>通过改进的制备工艺在定向CNTs阵列中获得了 $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$ @CNTs复合含能薄膜,改善了 $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$ 在CNTs中容易团聚的问题。Yang等<sup>[33]</sup>探究了 $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$ 填充至CNTs后的降感机理,如图2所示, $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$ 封装至CNTs后,其中心 $\text{Cu}^{2+}$ 与 $\text{N}_3^-$ 的相互作用减弱,形成弧形排列,使 $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$ 的撞击感度下降。

由于CNTs具有较强的柔韧性,因此能够与其他降感材料复合应用。2018年,Wang<sup>[34]</sup>分别将还原氧化石墨烯(rGO)、CNTs和rGO+CNTs均匀包覆在CL-20表面,将CL-20的 $H_{50}$ 分别提高至65.8,50.3 cm和68.7 cm。实验结果显示,由于CNTs柔韧性较强,能够桥联相邻的rGO和CL-20,为复合炸药提供额外的热传导通道(如图3中红线所示),降低了炸药的撞

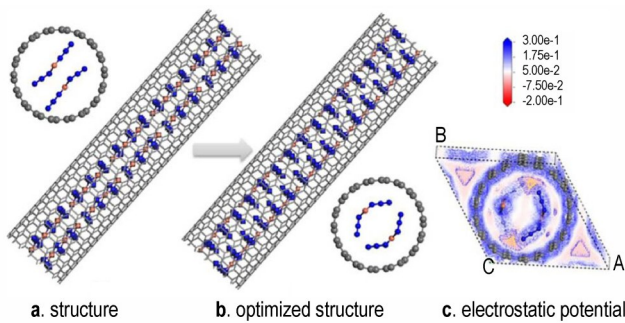


图2  $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$ /CNTs复合材料结构和静电势<sup>[33]</sup>

Fig.2 Structure and electrostatic potential of  $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$ /CNTs<sup>[33]</sup>

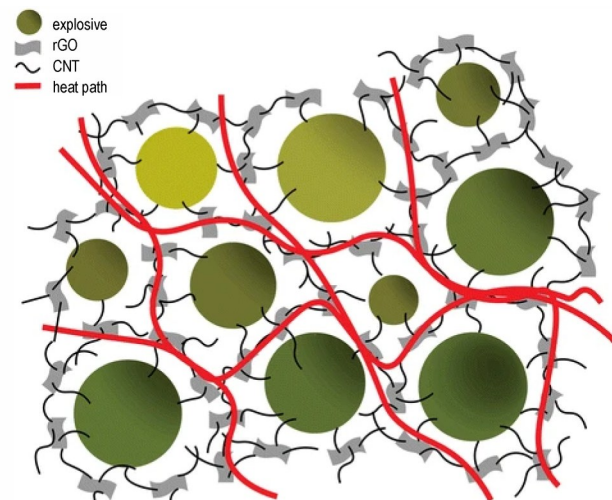


图3 CL-20/rGO+CNT热传递示意图<sup>[34]</sup>

Fig.3 Schematic diagram of thermal transfer of CL-20/rGO+CNT<sup>[34]</sup>

击感度,并且对炸药的爆炸能量影响不大。此外,为了探究CNTs对炸药安全性的影响,Zhang等<sup>[35]</sup>制备了改性羟基纳米管(CNT-OH)交联剂,通过实验证实CNT-OH能够显著增加叠氮甘油醚(GAP)和含能粘结剂(BAMO-AMMO)的伸展压强和伸长,并使其安全性获得显著提高。

综上所述,较大的比表面积、优良的导热性和较强的耐机械冲击性是CNTs具备降感效果的根本原因。其中,CNTs较大的比表面积有利于炸药颗粒的均匀分布;较强的耐机械冲击性使复合材料受到外界刺激时更易发生弹性形变;优良的导热性则会将炸药颗粒间碰撞产生的热量快速传导到周围环境,减少热点产生的概率。虽然特殊的中空管状结构使CNTs的轴向热导率和径向热导率存在较大差异,导致导热性受到复合材料制备过程中取向控制的影响,但是CNTs的管道效应又为定向填充含能材料提供了可能,通过封装工艺增加了含能材料的输出威力。

## 2 石墨烯及其衍生物在含能材料降感技术中的应用

石墨烯及其衍生物具有较大的比表面积、优异的导电和导热性能,能够缓解含能材料中热点的产生,并且影响其感度,如表2所示。近年来,研究学者对石墨烯纳米材料在含能材料中的制备和应用进行了广泛的研究,以下分别介绍石墨烯(Gr)、还原氧化石墨烯(rGO)、氧化石墨烯(GO)和硝基石墨烯(NGO)在含能材料降感技术中的应用。

### 2.1 石墨烯

石墨烯(Gr)是一种二维纳米材料,具有优异的热导率和机械性能,可以通过涂层包覆或封装材料用作含能材料的载体,减少含能材料受到外界刺激时产生热点的可能性,提高含能材料的安全性。郭旭东<sup>[28]</sup>对比了石墨、碳纳米管和石墨烯对RDX的降感效果,含量均为1%时,石墨烯对RDX的静电火花感度、撞击感度和摩擦感度的降感效果最好。为了探究石墨烯含量对其降感效应的影响,吴凯等<sup>[47]</sup>将纳米微颗粒石墨烯添加到RDX中,由于纳米级Gr的粒子间接触面积较大,含量越高摩擦时产生的热量越多,因此Gr含量为1%~5%时,Gr/RDX混合样品的摩擦感度降低,含量增加至7%后,摩擦感度反而增加。说明石墨烯的降感效应受到其与含能材料相容性较差的限制,由于Gr/RDX混合样品的异质性明显,所以Gr含量为1%

表2 石墨烯及其衍生物对含能材料的降感效果

Table 2 Effects of graphene and its derivatives on desensitization of energetic materials

samples	desensitization effects	mechanism of decreasing the sensitivity	ref.
RDX/Gr	FS decreased by 7% and $H_{50}$ increased by 11.3 cm	the ultra-fine particle size increases the friction surface area and the compatibility is poor	47
PBXs/GNPs	FS decreased by 83% and $H_{50}$ increased by 17 cm	the GNPs connection forms a heat flow path that enhances the thermal conductivity	48
DAP/Gr	FS decreased by 20% and $H_{50}$ increased above 120 cm	excellent lubrication performance	49
LP/GNPs	FS decreased by 20% and $H_{50}$ increased by 5.6 cm	excellent anti-static property	50
CL-20/GF	the sensitivity of the composite (IS: 4.5 J; FS: 252 N; ES: 0.72 J) is much lower than CL-20 (IS: 2.0 J; FS: 108 N; ES: 0.13 J)	multiple protective effects of 3D frame materials	51
CL-20/GO	$H_{50}$ rises to over 150 cm	improving the interface between GO and CL-20 can enhance the effect of reducing sensation	52-53
AlH <sub>3</sub> /GO	$E_{50}$ increased by 0.8 J (in situ self-assembly method) and 2.2 J (solvent-antisolvent method), respectively	the layered structure of GO has slippage and high thermal conductivity, which reduces the cumulative effect of hot spots	54
TAG-M/GO	the $T_p$ of TAG-Ni increased by 40.9 °C, and the $E_a$ by 97.6 kJ·mol <sup>-1</sup> . The critical impact of TAG-Cu can be increased by 73 J and FS can be increased to more than 360 N	the interaction of GO with the gas product delays the release of N <sub>2</sub> and improves its thermal stability	55-56
HMX/GO	FS decreased by 68% and $H_{50}$ increased by 22.2 cm	improving the interface between GO and HMX can enhance the effect of reducing sensitivity	57-59
B/KNO <sub>3</sub> @rGO	$H_{50}$ , $U_{50}$ and $E_{50}$ increased by 5.6 cm, 20 kV, and 3.0 J	high thermal conductivity of rGO	60
CL-20/rGO	the sensitivity of the composite (IS: 2.4 J; FS: 128 N) is much lower than CL-20 (IS: 0.7 J; FS: 48 N)	dilution-lubrication mechanism	61-62
HMX/NGO, CL-20/NGO	IS decreased by 16% and 75%, respectively	the energetic groups of NGO can supplement the energy loss caused by desensitizer	63

Note:  $H_{50}$ -characteristic drop height, cm.  $U_{50}$ -critical ignition voltage, kV.  $E_{50}$ -critical ignition energy, J. IS-impact sensitivity. FS-friction sensitivity. ES-spark sensitivity, J.

时,混合样品的撞击感度降低,而含量超过1%时,混合样品的撞击感度反而增加。何冠松<sup>[48]</sup>则探究了含量低于1%的石墨烯纳米片(GNPs)对PBXs的降感效果,GNPs含量为0.05%~0.15%时,PBXs的导热系数仅略有提高;含量为0.5%~1.0%时,GNPs之间的相互作用形成更有效的导热渗透网络,如图4所示,PBXs的导热率显著提升,撞击感和摩擦感度明显下降。

研究学者普遍认为,二维石墨烯层与层之间较弱的结合能是石墨烯优异的润滑性和降感作用的主要原因,其片层数量和较广的粒径分布使其具有丰富的形貌和结构,不仅影响了微观层面的分子摩擦,还可以提供多种与含能材料的结合方法。Liu等<sup>[49]</sup>采用机械混合法制备了1,2-苯二甲酸二烯丙酯(DAP)/Gr复合材料,Gr的引入使DAP的 $H_{50}$ 从112.3 cm提高到120 cm以上,静电火花感度从5.39 J提高到7.04 J。李志敏等<sup>[50]</sup>将二维GNPs包覆在苯乙烯酸铅(LP)表面制备了LP/GNPs复合材料,GNPs优异的防静电性能降低了含能材料的静电危害性,将LP的摩擦感度由

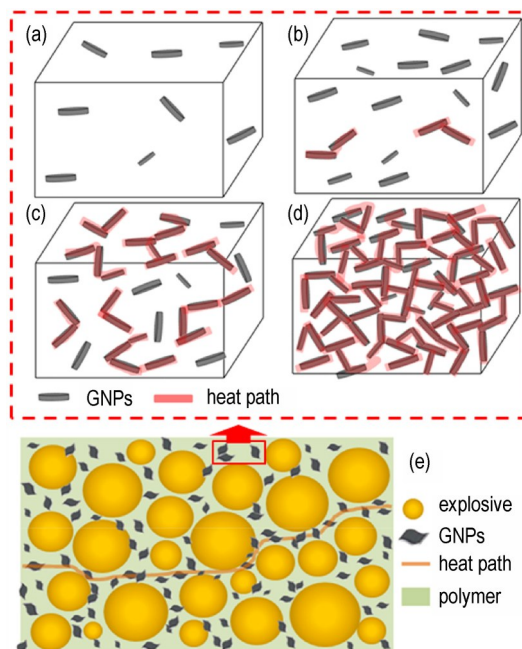


图4 PBXs的微观结构示意图:(a) PBX-0.05;(b) PBX-0.15;(c) PBX-0.5;(d) PBX-1;(e) PBX<sup>[48]</sup>

Fig. 4 Microstructure diagram of PBXs: (a) PBX-0.05, (b) PBX-0.15, (c) PBX-0.5, (d) PBX-1, (e) PBX<sup>[48]</sup>

68%降到48%,  $H_{50}$ 由12.1 cm上升到17.7 cm。与二维石墨烯相比,三维石墨烯泡沫具有连续互联的大孔结构,是一种理想框架材料,李志敏等<sup>[51]</sup>在多孔结构的石墨烯泡沫(GF)中通过原位重结晶法制备了CL-20/GF复合材料,复合材料的灵敏度( $IS$ : 4.5 J;  $FS$ : 252 N;  $ES$ : 0.72 J)远低于CL-20( $IS$ : 2.0 J;  $FS$ : 108 N;  $ES$ : 0.13 J),并且保持了较高的爆轰性能( $p$ : 44.1 GPa;  $D_v$ : 9687 m·s<sup>-1</sup>)。石墨烯的优良特性不仅使其在含能材料降感技术方面得到了广泛应用,也为制备各种性能优异的功能衍生石墨烯提供了条件。

## 2.2 氧化石墨烯

氧化石墨烯(GO)是石墨烯的氧化物,表面含有很多含氧官能团(-OH、-COOH、-O-),含氧基团的引入提供了更多的活性位置和较大的比表面积,并且可以通过调控含氧官能团的种类和数量调控GO各方面的性能,这表明GO是一种性能优异的钝感剂。Li等<sup>[64]</sup>采用溶剂-非溶剂法将质量分数为2%的GO包覆于HMX颗粒表面,使HMX的撞击感度由100%降至10%,摩擦感降由100%至32%,活化能提高23.5 kJ·mol<sup>-1</sup>。叶宝云等<sup>[52]</sup>采用机械法将质量分数为5%的GO引入CL-20,制备了GO/ $\epsilon$ -CL-20复合材料,使CL-20的 $H_{50}$ 由17.3 cm提高到超过150 cm。王晶禹等<sup>[65]</sup>通过水悬浮法将质量分数为4%的氟橡胶和质量分数为1%的GO引入HMX,使HMX的 $H_{50}$ 从19.6 cm提高到66.1 cm。李磊等<sup>[54]</sup>将GO包覆于三氢化铝(AlH<sub>3</sub>)表面,使AlH<sub>3</sub>的50%爆炸临界撞击能由7.3 J提高至11.7 J。严启龙等<sup>[55]</sup>通过将GO作为掺杂剂加入硝酸三胺胍金属配合物(TAG-Ni),探究了GO的稳定机制,如图5所示。GO与气体产物的相互作用使

TAG-Ni热分解反应中N<sub>2</sub>的释放大大延迟,极大地改善了配合物的热稳定性。

GO超薄的厚度赋予其优异的柔性,单层率一般可接近99%,是一种理想的包覆材料。但是含能材料的硝基和GO的羟基、羧基使其表面携带负电荷,导致GO与含能材料之间存在明显的静电斥力,削弱两者之间的相互作用,从而降低包覆和降感效果。因此,增强含能材料与GO之间的界面作用成为GO在含能材料降感技术应用中的研究重点,常见方法如下:

(1)炸药的表面改性。Geng等<sup>[66]</sup>采用静电自组装的方式将质量分数为0.23%的GO包覆在HMX表面,使HMX撞击感度从100%下降至30%, $E_{50}$ 从0.66 J提高到1.12 J,证明了静电自组装方法的有效性。黄琪等<sup>[53]</sup>利用聚乙烯亚胺(PEI)增强CL-20和GO之间的静电相互作用,通过静电自组装制备了复合材料CPG(图6a),感度测试显示,CPG的机械灵敏度( $IS$ : 2.4 J;  $FS$ : 112 N)远低于CL-20( $IS$ : 0.7 J;  $FS$ : 48 N)。严启龙等<sup>[67]</sup>采用聚多巴胺(PDA)作为界面层(图6b),改善了炸药表面的机械强度以及与其他材料的结合强度,使GO涂层更均匀地加入复合材料中,显著提高了炸药的分解活化能,增强了热稳定性。

(2)GO的功能化。严启龙等<sup>[61]</sup>采用三氨基胍(TAG)等富氮配体功能化氧化石墨烯,然后与金属离子配位获得GO-TAG-Cu(II)/Cu(I),将其临界撞击能由25 J提升至超过98 J,摩擦感度提高到超过360 N。随后,又采用硝酸铜功能化GO,然后与5,5'-偶氮-1,2,3,4-四唑(TEZ)制备了GO-Cu(II)-TEZ复合材料,复合材料具有优异的热稳定性( $T_p=455.9$  °C)和较低的静电火花感度( $I_m>98$  J)<sup>[56]</sup>。金波团队<sup>[57-59,68]</sup>探究了一系列功能化GO对炸药的降感作用,分别使用氨基、聚季铵盐和甲酸铵对GO进行功能化,制备了HMX/NH<sub>2</sub>-GO( $IS$ : 40 J;  $FS$ : 144 N)、CL-20/M550-GO( $IS$ : 35 J;  $FS$ : 288 N)和HMX/Am-GO( $IS$ : 40 J;  $FS$ : 192 N)复合材料,与HMX( $IS$ : 3.5~10 J;  $FS$ : 84~96 N)和CL-20( $IS$ : 3 J;  $FS$ : 60 N)相比感度显著下降,并且Am-GO的加入能够提高CL-20/HMX共晶的活化能,说明这些功能基团的引入可以降低GO表面的负电荷或者使其表面完全带有正电荷,从而改善GO与含能材料间的相互作用。根据文献<sup>[57-59,68]</sup>,HMX/NH<sub>2</sub>-GO,CL-20/M550-GO和HMX/Am-GO的形成机理示意图如图7所示。

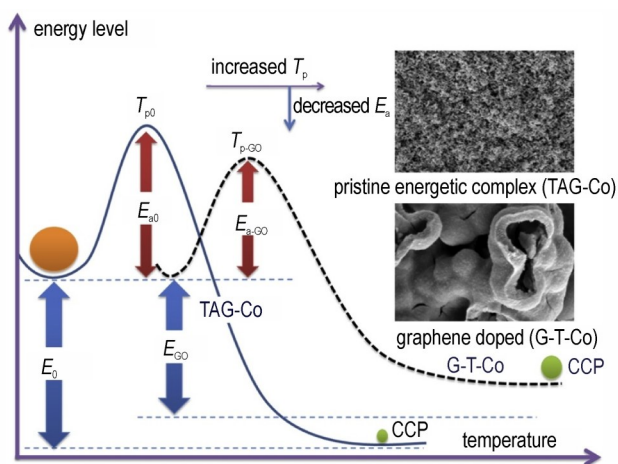


图5 GO稳定机制示意图<sup>[55]</sup>

Fig.5 Stabilization mechanism of GO<sup>[55]</sup>

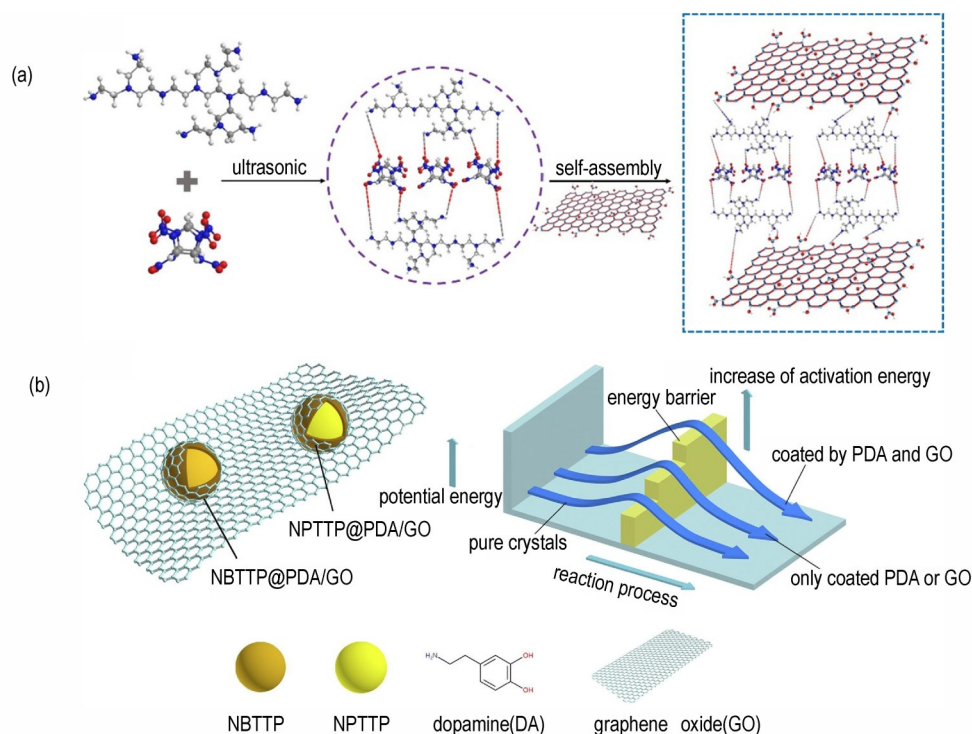


图6 (a) CL-20/PEI/GO 复合材料静电自组装电位形成过程<sup>[53]</sup>; (b) NBTPP@PDA/GO 和 NPTTP@PDA/GO 复合材料钝感机制示意图<sup>[67]</sup>

Fig.6 (a) Potential formation process of composite CL-20/PEI/GO via electrostatic self-assembly<sup>[53]</sup>, (b) Desensitization mechanism of NBTPP@PDA/GO and NPTTP@PDA/GO composites<sup>[67]</sup>

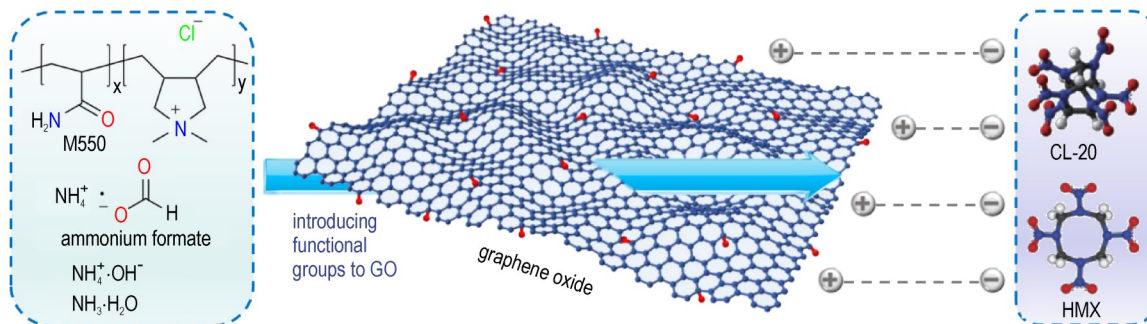


图7 HMX/NH<sub>2</sub>-GO, CL-20/M550-GO 和 HMX/Am-GO 的形成机理图

Fig.7 Mechanism of formation of HMX/NH<sub>2</sub>-GO, CL-20/M550-GO and HMX/Am-GO

### 2.3 其他石墨烯衍生物

将氧化石墨烯的官能团去除后可获得还原氧化石墨烯(rGO), rGO具有优异的导热能力, 可以将含能材料内部热量快速转移, 降低含能材料中的热点形成的概率。Ren等<sup>[69]</sup>对比了GO、G和rGO对CL-20的降感效果, 发现rGO的降感效果最佳, rGO的质量分数为0.5%时, 可使CL-20的撞击感度降至22%, 摩擦感度降至28%。王前等<sup>[60]</sup>将质量分数为5%的rGO添加到B/KNO<sub>3</sub>火药, 将B/KNO<sub>3</sub>的 $H_{50}$ 提高39.8%,  $U_{50}$ 从5 kV提高到25 kV。金波等<sup>[62,70]</sup>采用原位还原法制备了HMX复合材料(图8), 将质量分数为1%的

rGO和1%的G共同包覆于HMX表面制备了HMX/rGO/G复合材料, 使HMX的撞击感度从100%下降至8%, 摩擦感度从100%下降至0%; 将rGO包覆于CL-20表面制备了CL-20/rGO复合材料, 其机械感度( $IS: 2.4 J$ ;  $FS: 128 N$ )远低于CL-20( $IS: 0.7 J$ ;  $FS: 48 N$ )。层状rGO能够均匀包覆在HMX表面减少炸药颗粒间接触, 并且首先与外力刺激作用, 稀释外部刺激产生的热量, 并且层状结构易于滑动, 起到很好的润滑作用。

对石墨烯进行硝基修饰后可获得硝基石墨烯(NGO), Ren等<sup>[71]</sup>发现GO表面的环氧基和羟基极易与硝基反应, 从而生成NGO。相比GO, NGO具有较

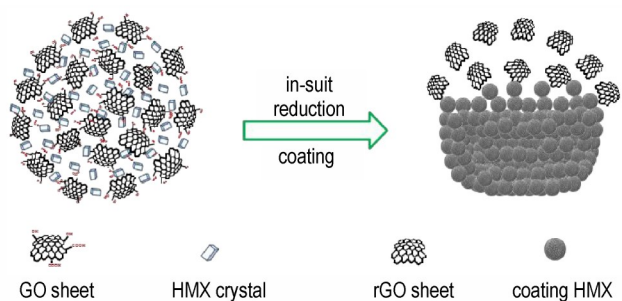


图8 原位还原法制备HMX/rGO/G复合材料<sup>[62]</sup>

Fig.8 Preparation of HMX/rGO/G composites by in-situ reduction<sup>[62]</sup>

高的疏水性和热稳定性,并且硝基改善了GO表面的电荷,呈现出更多褶皱区域,增加了接触面积,与含能材料之间的结合力较强。金波等<sup>[63]</sup>通过溶剂非溶剂法和溶剂挥发法将质量分数为3%的NGO分别包覆于HMX和CL-20表面,使HMX和CL-20的撞击感度分别降至16%和75%。此外,由于硝基基团的引入,NGO具有一定的能量,可以补充炸药因功能材料的掺入引起的能量损失。

综上所述,石墨烯对含能材料的降感作用可能来源于优异的导热性能以及石墨烯层与层之间较弱的结合能使其具备优异的润滑性,超薄的层厚度赋予其良好的柔性。石墨烯丰富的尺寸、形貌和易于功能化的特性还产生了大量性能各异的石墨烯及其衍生物,如石墨烯泡沫和硝基石墨烯等不仅可以降低炸药的感度,而且能够使其保持较高的爆轰性能,极大地拓展了石墨烯在含能材料降感技术中的应用。但是,含

能材料与石墨烯材料之间存在静电斥力的问题受到越来越多的关注,界面作用的增强或将成为今后的研究重点。

### 3 富勒烯及其衍生物在含能材料降感技术中的应用

富勒烯是一种具有独特共轭大π键的笼型结构碳材料,能够通过官能团修饰的方法调控富勒烯衍生物的性质,将含能基团引入富勒烯中可制备含能富勒烯衍生物,并且富勒烯衍生物对推进剂能够起到燃烧催化的作用,在含能材料领域取得了广泛的应用。金波团队对富勒烯及其衍生物在含能材料降感领域的应用进行了相应的研究,如表3所示。

金波等<sup>[72]</sup>分别将质量分数为1%的商品级C<sub>60</sub>、C<sub>60</sub>-CS<sub>2</sub>和C<sub>60</sub>-CS<sub>2</sub>/石油醚掺入HMX,发现富勒烯的晶体形貌显著影响了富勒烯对含能材料的降感作用,商品级富勒烯为棱柱状晶体,几乎没有降感作用;通过CS<sub>2</sub>重结晶的富勒烯是片层状晶体,能够使撞击感度降至90%,但是对摩擦感度没有影响;通过CS<sub>2</sub>/石油醚重结晶的富勒烯是不规则碎片晶体,降感效果最好,使HMX的撞击感度降至60%,摩擦感度降至70%。随后,以硝基苯甲醛、氨基酸和富勒烯为原料合成了一系列硝基富勒烯衍生物(NFPD)<sup>[63, 74]</sup>,结构如图9所示,NFPD具有较好的热稳定性,热分解峰值温度均高于350℃。探讨了4种衍生物对HMX的钝感效果,质量分数为1%的NFPD-1可使HMX的摩擦感度降至

表3 富勒烯及其衍生物对含能材料的降感效果

Table 3 Effects of fullerene and its derivatives on desensitization of energetic materials

samples	desensitization effects	mechanism of decreasing the sensitivity	ref.
HMX/C <sub>60</sub>	FS and IS decreased by 70% and 60%	the different crystal form of C <sub>60</sub> affect its friction mode	72
AlH <sub>3</sub> /fullerene	C <sub>60</sub> and C <sub>70</sub> increase the E <sub>a</sub> of AlH <sub>3</sub> by 8.3 and 7 kJ·mol <sup>-1</sup> , respectively	it reacts with the gaseous products of the thermal decomposition of AlH <sub>3</sub> to enhance its thermal stability	73
HMX/NFPD-1	FS and IS decreased by 48% and 50%	—	74
CL-20/NFPD	IS decreased by 20%	—	63

Note: IS-impact sensitivity. FS-friction sensitivity.

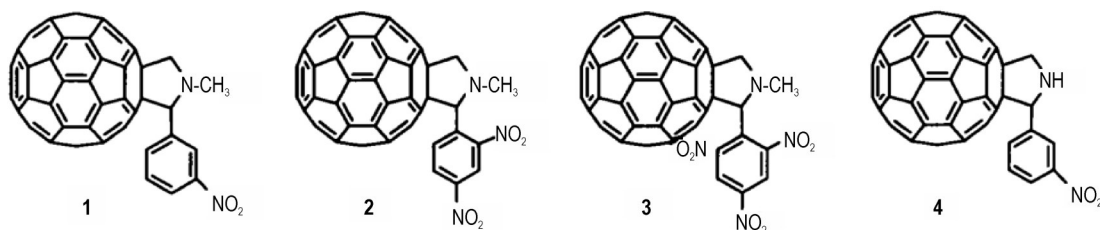


图9 硝基富勒烯衍生物(NFPD)的结构<sup>[74]</sup>

Fig.9 Structures of nitrocellulose (NFPD)<sup>[74]</sup>



48%, 撞击感度降至 50%。实验显示富勒烯衍生物的官能团对其降感效果具有显著影响, 如三硝基苯等含能官能团不仅无法降低炸药的感度, 并且热分解时会释放大量能量, 反而催化炸药的燃烧和分解。此外, 探究了不同的复合材料制备方式对 NFPD-1 降感效果的影响, 通过水悬浮法将 NFPD-1 包覆于 CL-20 和 HMX 表面分别制备 NFPD-1/CL-20 和 NFPD-1/HMX 复合材料, 感度测试结果说明质量分数为 1% 的 NFPD-1 最高可使 CL-20 和 HMX 的撞击感度分别降至 52% 和 88%, 质量分数为 4% 的 NFPD-1 最高可使 CL-20 的撞击感度降至 20%, 质量分数为 3% 的 NFPD-1 最高可使 HMX 的撞击感度降至 68%<sup>[63]</sup>。结果显示, NFPD-1 对 CL-20 的降感效果明显优于对 HMX 的降感效果, 而且水悬浮法可以使 NFPD-1 更均匀的包覆于含能材料表面, 从而更好的起到降感作用, 对含能材料摩擦感度和撞击感度的影响更大。

富勒烯独特的物理化学性质使其具备与氢气反应的能力, 因此成为了  $\text{AlH}_3$  的降感技术的候补材料。将质量分数为 10% 的  $\text{C}_{60}$ 、 $\text{C}_{70}$  分别包覆于  $\text{AlH}_3$  表面, 等温热分解实验结果说明  $\text{C}_{60}$  和  $\text{C}_{70}$  分别可使  $\text{AlH}_3$  的放气量减少  $0.40 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$  和  $1.02 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$ , 使活化降低  $0.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  和  $1.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ <sup>[75]</sup>。随后, 通过 Prato 反应和亲核取代反应合成了富勒烯对甲氧基芳胺吡咯烷衍生物、富勒烯对乙氧基芳胺吡咯烷衍生物和富勒烯对甲基苯胺衍生物, 分别可使  $\text{AlH}_3$  的放气量减少 0.50,  $0.42 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$  和  $0.31 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$ , 使活化能降低 1.6,  $2.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  和  $1.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。结合  $\text{AlH}_3$  的热分解机理, 富勒烯及其衍生物对  $\text{AlH}_3$  的降感机理可能是由于富勒烯及其衍生物能够快速与  $\text{AlH}_3$  受热释放的大量氢气发生反应, 减弱  $\text{AlH}_3$  表面形成孔隙和裂纹的可能性<sup>[73]</sup>。根据文献<sup>[73]</sup>, 富勒烯及其衍生物在  $\text{AlH}_3$  热分解过程中的反应示意图如图 10 所示。

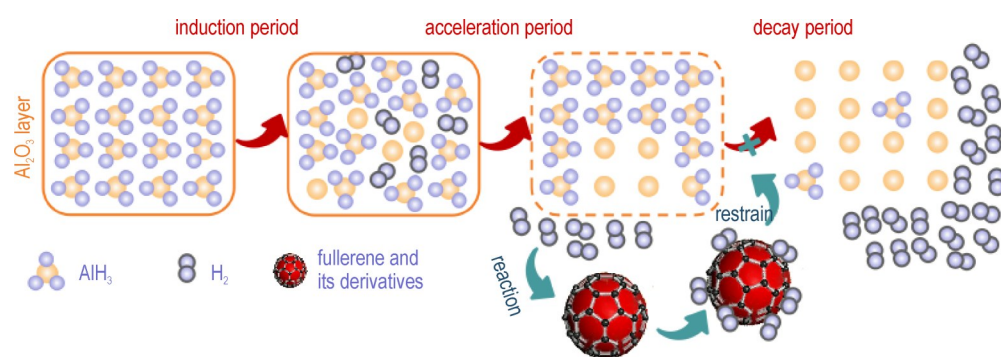


图 10 富勒烯及其衍生物在  $\text{AlH}_3$  热分解过程中的反应

Fig.10 Reaction of fullerene and its derivatives during thermal decomposition of  $\text{AlH}_3$

综上所述, 富勒烯对含能材料的降感机理可能依赖于其较强的润滑性, 富勒烯的晶体形貌以及复合材料的制备方式均对其降感作用产生明显影响; 并且由于其易于功能化的特点, 可以通过引入不同功能基团使富勒烯衍生物获得特殊的性能, 在增加能量、性能调控等方面也具备潜在应用价值。当前富勒烯降感材料的研究仍然处于初级阶段, 总体上人们对其认识比较初步, 许多深层科学问题如结构与性能的关系、降感机理等仍需进一步探索、发现和解决。

#### 4 结论与展望

(1) 碳材料是一种在含能材料领域历史悠久并得到广泛应用的功能助剂, 具有研究基础较深、相容性良好等应用优势, 而碳纳米材料因其独特的尺寸和结构具备更多优异的性能。良好的润滑性和导热性是碳

米材料对含能材料具备降感作用的根本原因, 优良的导热性有利于将含能材料颗粒间碰撞产生的热量传递到周围环境, 平衡体系内的热量, 减少热点的产生; 良好的润滑性有利于减小含能材料颗粒间的摩擦力, 阻碍热点不断向外传播。

(2) 碳纳米材料与含能材料的混合方式以及碳纳米材料的含量对其降感效果有显著影响。一般来说, 外包覆的方式能够更好地产生导热通道, 为了取得良好的钝感效果需要将碳纳米材料均匀包覆于含能材料颗粒表面。为了解决碳纳米材料易于团聚、颗粒不均匀和生产成本高等问题, 改进碳纳米材料的包覆技术、优化碳纳米材料的制备工艺十分必要。

(3) 为了优化和改良碳纳米材料钝感剂, 需要更好地掌握和理解碳纳米材料自身的性质, 对其表面进行改性获得功能化碳纳米材料, 比如引入含能基团, 在实现感度降低的同时减少因钝感剂的添加导致的能量

损失;对碳纳米材料进行功能化修饰,调控碳纳米材料与含能材料颗粒之间的界面作用,实现碳纳米材料对含能材料结合能力和降感效果的增强。

(4)尽管国内外学者对于不断提升碳纳米材料的降感作用和性能进行了很多研究,也获得了一定的规律,但许多深层科学问题如含能材料的起爆机理、碳纳米材料的降感机理、碳纳米材料结构与性能的关系等仍需进一步探索、发现和解决。未来钝感剂的发展有望帮助平衡含能材料的高能量与安全性,并且提高含能材料的综合性能。

#### 参考文献:

- [1] BACHMANN W E, HORTON W J, JENNER E L, et al. Cyclic and linear nitramines formed by nitrolysis of hexamine [J]. *Journal of The American Chemical Society*, 1951, 73: 2769–2773.
- [2] FEUER H, SHEPHERD J W, SAVIDES C. The nitration of cyclic ketones with alkyl nitrates [J]. *Journal of The American Chemical Society*, 1956, 78: 4364–4367.
- [3] NIELSEN AT, NISSAN RA, VANDERAH DJ, et al. Polyazapolycyclics by condensation of aldehydes with amines. 2. Formation of 2, 4, 6, 8, 10, 12-hexabenzyl-2, 4, 6, 8, 10, 12-hexaazatetracyclo [5.5.0.05.9.03, 11] dodecanes from glyoxal and benzylamines [J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 1990, 55: 1459–1466.
- [4] BOWERS R C, ROMANS J B, ZISMAN W A. Mechanisms involved in impact sensitivity and desensitization of RDX [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Production Research Development*, 1973, 12(1): 2–13.
- [5] GREBENKIN K F. Comparative analysis of physical mechanisms of detonation initiation in HMX and in a low-sensitive explosive (TATB) [J]. *Combustion, Explosion and Shock Waves*, 2009, 45(1): 78–87.
- [6] 彭亚晶, 叶玉清. 含能材料起爆过程“热点”理论研究进展 [J]. *化学通报*, 2015, 78(8): 693–701.  
PENG Ya-jing, YE Yu-qing. Research progress of ‘hot-spot’ theory in energetic materials initiation [J]. *Chemistry Bulletin*, 2015, 78(8): 693–701.
- [7] 池俊杰, 邢校辉, 赵财, 等. 钝感剂在含能材料中的应用 [J]. *化学推进剂与高分子材料*, 2015, 1: 20–26.  
CHI Jun-jie, XING Xiao-hui, ZHAO Cai, et al. Application of desensitizers in energetic materials [J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2015, 1: 20–26.
- [8] CAO Yu-teeng, CAI Zi-wu, SHI Jun-hao, et al. A heat-resistant and insensitive energetic material based on the pyrazolo-triazine framework [J]. *Energetic Materials Frontiers*, 2022, 3(1): 26–31.
- [9] ZHU Teng, TANG Jie, YANG Hong-wei, et al. Constructing a framework with 1, 3, 4-oxadiazole and pyrazole for new high energy insensitive salts [J]. *Energetic Materials Frontiers*, 2023, 4(1): 24–29.
- [10] ZHANG Meng-hua, TAN Ying-xin, ZHAO Xu, et al. Seeking a novel energetic co-crystal strategy through the interfacial self-assembly of CL-20 and HMX nanocrystals [J]. *CrystEngComm*, 2020, 22: 61–67.
- [11] GHOSH M, SIKDER A K, BANERJEE S, et al. Preparation of reduced sensitivity co-crystals of cyclic nitramines using spray flash evaporation [J]. *Defence Technology*, 2020, 16 (1): 188–200.
- [12] BAO Ling-xiang, LV Peng-hao, TENG Fei, et al. Crystal structure and explosive performance of a new CL-20/benzaldehyde cocrystal [J]. *Journal of Molecular Structure*, 2020, 1215(5): 128267.
- [13] LI Hong-zhen, ZHOU Xiao-qing, XU Rong, et al. Anomalous sensitivity related to crystal characteristics of 2, 6-diamino-3, 5-dinitropyrazing-1-oxide (LLM-105) [J]. *Energetic Materials Frontiers*, 2020, 1(3–4): 178–185.
- [14] BIAN Hong-li, LI Lei, SHAO Zi-qiang, et al. Sensitive explosive loaded in porous cellulose for improved stability [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2020, 257: 123700.
- [15] 古勇军, 李强, 陈炜, 等. BAMO-THF原位聚合包覆硝酸胺炸药的制备及性能研究 [J]. *火炸药学报*, 2020, 43(6): 1–11.  
GU Yong-jun, LI Qiang, CHEN wei, et al. Study on nitroamine explosive coated by BAMO-THF through in-situ polymerization [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2020, 43(6): 1–11.
- [16] YANG Yue, LI Xiao-dong, SUN Yan-tao, et al. Preparation and characterization of HMX/EVA/hBNNSs micro-composites with improved thermal stability and reduced sensitivity [J]. *Defence Technology*, 2021, 17(2): 650–656.
- [17] 任浩婕. 乳液聚合法制备HMX基PBX及安全性能分析 [J]. *火工品*, 2019, 3: 39–42.  
REN Hao-jie. Preparation and safety performance analysis of HMX-based PBX via emulsion polymerization [J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 2019, 3: 39–42.
- [18] 杨斌, 盛涤伦, 陈利魁, 等. 爆破阀用炭黑/硝酸钾推进剂性能 [J]. *含能材料*, 2014, 22(3): 4.  
YANG Bin, SHENG Di-lun, CHEN Li-kui, et al. Performance of carbon black/potassium nitrate propellant for blasting valve [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2014, 22(3): 4.
- [19] SU D S, PERATHONER S, CENT G. Nanocarbons for the development of advanced catalysts [J]. *Chemical Reviews*, 2013, 113(8): 5782–5816.
- [20] ZHAO Meng-qiang, ZHANG Qiang, HUANG Jia-qi, et al. Hierarchical nanocomposites derived from nanocarbons and layered double hydroxides-properties, synthesis, and applications [J]. *Advanced Functional Materials*, 2012, 22(4): 675–694.
- [21] 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.
- [22] 王志超, 仝毅, 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.
- [23] MANNING T G, STRAUSS B. Reduction of energetic filler sensitivity in propellants through coating [P]. US: US6524706

- B1, 2003, 02, 05.
- [24] 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 Material (Hanneng Cailiao)*, 2016, 24(3): 261-268.
- [25] LONG Yao, LIU Yong-gang, NIE Fu-de, et al. Theoretical study of breaking and slipping processes for HMX/graphite interface[J]. *Applied Surface Science*, 2012, 258: 2384-2392.
- [26] LONG Yao, LIU Yong-gang, NIE Fu-de, et al. Force-Field derivation and atomistic simulation of HMX/Graphite interface and polycrystal systems [J]. *Communications in Theoretical Physics*, 2012, 57(1): 102-114.
- [27] LI Han-jian, REN Hui, JIAO Qing-jie, et al. Fabrication and properties of insensitive CNT/HMX energetic nanocomposites as ignition ingredients [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2016, 41(1): 126-135.
- [28] 郭旭东. 碳填料/RDX复合材料的导热与性能研究[D]. 绵阳: 中国工程物理研究院, 2018.  
GUO Xu-dong. Study on thermal conductivity and properties of carbon filler/RDX composites[D]. Mianyang: China Academy of Engineering Physics, 2018.
- [29] 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.
- [30] 王燕兰, 张方, 张蕾, 等. 原位反应法制备填充叠氮化铜的碳纳米管阵列[J]. 含能材料, 2016, 24(4): 386-392.  
WANG Yan-lan, ZHANG Fang, ZHANG Lei, et al. In-situ preparation of carbon nanotubes array confined with copper azide [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2016, 24(4): 386-392.
- [31] 张程刚, 胡艳, 郭锐, 等. 填充叠氮化铜的碳纳米管纳米材料的制备研究[J]. 爆破器材, 2017, 46(1): 1-5.  
ZHANG Cheng-gang, HU Yan, GUO Rui, et al. Preparation of copper azide filled carbon nanotubes[J]. *Explosive Materials*, 2017, 46(1): 1-5.
- [32] 魏海, 刘旭文, 胡艳, 等. 硅基Cu(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>@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 characterization of silicon based Cu(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>@CNTs composite energetic films [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2020, 28(6): 557-563.
- [33] ZHANG Guo-ying, HAN Ji-min, YANG Li, 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.
- [34] WANG Suang, AN Chong-wei, WANG Jing-yu, et al. Reduce the sensitivity of CL-20 by improving thermal conductivity through carbon nanomaterials[J]. *Nanoscale Research Letters*, 2018, 13(1): 85.
- [35] ZHANG Chi, LI Jie, LUO Yun-jun, et al. Preparation and property studies of carbon nanotubes covalent modified BAMO-AMMO energetic binders[J]. *Journal of Energetic Materials*, 2015, 33(4): 305-314.
- [36] GEIM A K, GRIGORIEVA I V. Van der Waals heterostructures [J]. *Nature*, 2013, 499(7459): 419-425.
- [37] SHI Peng-fei, LU Yang-yang, SUN Jun-hui, et al. Towards a deeper understanding of superlubricity on graphite governed by interfacial adhesion[J]. *Carbon*, 2022, 199(31): 479-485.
- [38] CHEN Xin-chun, LI Jin-jin. Superlubricity of carbon nanostructures[J]. *Carbon*, 2020, 158: 1-23.
- [39] 胡庆贤, 吕子剑. TATB、石蜡、石墨钝感作用的讨论[J]. 含能材料, 2004, 12(1): 26-29.  
HU Qing-xian, LV Zi-jian. Discussion on the passivity of TATB, paraffin and graphite [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2004, 12(1): 26-29.
- [40] ZHANG Chao-yang. Computational investigation on the desensitizing mechanism of graphite in explosives versus mechanical stimuli: Compression and glide [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2007, 111(22): 6208-6213.
- [41] 郝清伟, 霸书红, 孙振兴, 等. 环氧树脂和石墨对高氯酸钾类烟火药撞击感度的影响[J]. 含能材料, 2012, 20(3): 302-305.  
HAO Qing-wei, BA Shu-hong, SUN Zhen-xing, et al. Effect of epoxy resin and graphite on impact sensitivity of KClO<sub>4</sub>-type pyrotechnics composite [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2012, 20(3): 302-305.
- [42] 林聪妹, 刘佳辉, 何冠松, 等. 石墨对TATB基PBX导热性能的影响[J]. 含能材料, 2015, 23(11): 1119-1123.  
LIN Cong-mei, LIU Jia-hui, HE Guan-song, et al. Effect of graphite on thermal conduction properties of TATB-based polymer bonded explosives [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2015, 23(11): 1119-1123.
- [43] 徐娇, 吴立志, 沈瑞琪, 等. 掺杂和密闭透窗对炸药激光起爆感度的影响[J]. 火炸药学报, 2011, 34(1): 77-79.  
XU Jiang, WU Li-zhi, SHEN Rui-qi, et al. Effects of dopants and confined windows on laser initiation sensitivity of explosives [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2011, 34(1): 77-79.
- [44] 郭长平, 文韬, 翟恒, 等. 一种利用纳米碳材料包覆降低炸药机械和静电感度的方法: CN202210821481.7[P], 2022.  
GUO Chang-ping, WEN Tao, ZHAI Heng. A method for reducing the mechanical and electrostatic sensitivity of explosives by using nanocarbon material coating method: CN202210821481.7[P], 2022.
- [45] 林聪妹, 刘佳辉, 刘世俊, 等. DMA方法研究多壁碳纳米管/F2314复合材料的粘弹性能[J]. 含能材料, 2015, 23(2): 140-145.  
LIN Cong-mei, LIU Jia-hui, LIU Shi-jun, et al. Characterization viscoelastic properties of multi-walled carbon nanotubes/F2314 composites using DMA method [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2015, 23(2): 140-145.
- [46] 高翠玲, 刘旻棠, 黄辉, 等. 填充含能分子的碳纳米管有序阵列的构筑和表征[J]. 含能材料, 2004, 12: 534-536.  
GAO Cui-ling, LIU Min-tang, HUANG Hui, et al. Construction and characterization of ordered arrays of carbon nanotubes filled with energetic molecules [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2004, 12: 534-536.
- [47] 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. Influence of graphene on mechanical sensitivity and detonation performance of RDX [J]. *Journal of Safety Science and Technology*, 2020, 16(3): 88-92.
- [48] HE Guan-song, YANG Zhi-jian, ZHOU Xiao-yu, et al. Polymer bonded explosives (PBXs) with reduced thermal stress and sensitivity by thermal conductivity enhancement with gra-

- phene nanoplatelets[J]. *Composites Science and Technology*, 2016, 131: 22-31.
- [49] LIU Yang, HU Li-shuang, GONG Shi-da, et al. Study of ammonium perchlorate-based molecular perovskite ( $\text{H}_2\text{DABCO}$ ) [ $\text{NH}_4(\text{ClO}_4)_3$ ]/Graphene energetic composite with insensitive performance[J]. *Central European Journal of Energetic Materials*, 2020, 17(3): 451-469.
- [50] LI Zhi-min, ZHOU Ming-rui, ZHANG Tpng-lai, et al. The facile synthesis of graphene nanoplatelet-lead styphnate composites and their depressed electrostatic hazards[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(41): 12710.
- [51] LI Zhi-min, WANG Yu, ZHANG Yan-qiang, et al. CL-20 hosted in graphene foam as a high energy material with low sensitivity[J]. *RSC Advance*, 2015, 5(120): 98925-98928.
- [52] YE Bao-yun, AN Chong-wei, ZHANG Yu-ruo, et al. One-step ball milling preparation of nanoscale CL-20/Graphene oxide for significantly reduced particle size and sensitivity[J]. *Nanoscale Research Letters*, 2018, 13(1): 42.
- [53] SONG Xiao-min, HUANG Qi, JIN Bo, et al. Fabrication and characterization of CL-20/PEI/GO composites with enhanced thermal stability and desensitization via electrostatic self-assembly-ScienceDirect [J]. *Applied Surface Science*, 2021, 558: 149933.
- [54] 李磊, 顾健, 黄丹椿, 等. 三氯化铝的氧化石墨烯包覆降感技术[J]. *固体火箭技术*, 2019, 42(1): 66-71.  
LI Lei, GU Jian, HUANG Dan-chun, et al. Desensitization of aluminum hydride( $\text{AlH}_3$ ) by graphene oxide[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2019, 42(1): 66-71.
- [55] CHEN Shu-wen, HE Wei, LUO Chun-jia, et al. Thermal behavior of graphene oxide and its stabilization effects on transition metal complexes of triaminoguanidine[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 368: 404-411.
- [56] COHEN A, YANG Y Z, YAN Q L, et al. Highly thermostable and insensitive energetic hybrid coordination polymers based on graphene oxide-Cu(II) complex [J]. *Chemistry of Materials*, 2016, 28(17): 6118-6126.
- [57] SONG Yu-lan, HUANG Qi, JIN Bo, et. Preparation and characterization of HMX/ $\text{NH}_2$ -GO composite with enhanced thermal safety and desensitization [J]. *Defence Technology*, 2022, 18(11): 2074-2082.
- [58] SONG Yu-lan, HUANG Qi, JIN Bo, et al. Electrostatic self-assembly desensitization of CL-20 by enhanced interface interaction[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 900: 163504.
- [59] SONG Yu-lan, HUANG Qi, ZHANG Jin-hao, et al. Interaction-enhanced coating of energetic material: A generally applicable method for the desensitization [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2022, 47(9): e202100256.
- [60] 王前, 刘洁, 任慧, 等. 还原氧化石墨烯对B/ $\text{KNO}_3$ 点火药撞击及静电感度的影响[J]. *含能材料*, 2018, 26(10): 875-880.  
WANG Qian, LIU Jie, REN Hui, et al. Effect of laws reduced graphene oxide on the impact sensitivity and electrostatic sensitivity of B/ $\text{KNO}_3$  ignition powder[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2018, 26(10): 875-880.
- [61] YAN Q L, COHEN A, PETRUTIK N, et al. Highly insensitive and thermostable energetic coordination nanomaterials based on functionalized graphene oxides [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(25): 9941-9948.
- [62] NIU Chun-huan, JIN Bo, PENG Ru-fang, et al. Preparation and characterization of insensitive HMX/rGO/G composites via in situ reduction of graphene oxide [J]. *RSC Advances*, 2017, 7(51): 32275-32281.
- [63] 牛春欢. 碳纳米材料对CL-20和HMX的降感性能研究[D]. 绵阳:西南科技大学, 2018, 05.  
NIU Chun-huan. The Research of Insensitive Performance for CL-20 and HMX with Carbon Nanomaterials[D]. Mianyang: Southwest University of Science and Technology, 2018, 05.
- [64] LI Rui, WANG Jun, SHEN Jin-peng, et al. Preparation and characterization of insensitive HMX/Graphene oxide composites [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2013, 38: 798-804.
- [65] WANG Jing-yu, YE Bao-yun, AN Chong-wei, et al. Preparation and properties of surface-coated HMX with viton and graphene oxide[J]. *Journal of Energetic Materials*, 2016, 34(3): 235-245.
- [66] LIU Tao, GENG Cheng-zhen, ZHENG Bao-hui, et al. Encapsulation of cyclotetramethylenetetranitramine (HMX) by electrostatically self-assembled graphene oxide for desensitization [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2017, 42(9): 1057-1065.
- [67] TAN Li, LU Xian-ming, LIU Ning, et al. Further enhancing thermal stability of thermostable energetic derivatives of dibenzotetraazapentene by polydopamine/graphene oxide coating [J]. *Applied Surface Science*, 2021, 543(30): 148825.
- [68] GUAN Jian, PENG Huan, SONG Yu-lan, et al. Thermal properties of CL-20/HMX-Am-GO composites [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2023, 48(7): e202200317.
- [69] YU Lan, REN Hui, GUO Xue-yong, et al. A novel  $\epsilon$ -HNIW-based insensitive high explosive incorporated with reduced graphene oxide[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2014, 117(3): 1187-1199.
- [70] SONG Xiao-min, HUANG Qi, JIN Bo, et al. Preparation of desensitizing CL-20/rGO composites by in-situ reduction [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2020, 45(8): 1293-1299.
- [71] GUAN Fa-yang, REN Hui, YU Lan, et al. Nitrated graphene oxide derived from graphite oxide: A promising energetic two-dimensional material[J]. *Nanomaterials*, 2020, 11(58): 1-12.
- [72] JIN Bo, PENG Ru-fang, CHU Shi-jin. Study of the desensitizing effect of different [60]fullerene crystals on cyclotetramethylenetetranitramine (HMX) [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2008, 33: 454-458.
- [73] 关键.  $\text{AlH}_3$ /吸氢剂的等温热分解行为及机理研究[D]. 绵阳:西南科技大学, 2022, 07.  
GUAN Jian. Isothermal thermal decomposition behavior and mechanism of  $\text{AlH}_3$ /Hydrogen absorbent [D]. Mianyang: Southwest University of Science and Technology, 2022, 07.
- [74] 彭汝芳. 硝基富勒烯衍生物的合成及应用研究[D]. 绵阳:中国工程物理研究院, 2009, 10.  
PENG Ru-fang. Study on the synthesis and their applications of nitro-fullerene derivatives[D]. Mianyang: China Academy of Engineering Physics, 2009, 10.
- [75] GUAN Jian, PENG Huan, JIN Bo, et al. Isothermal decomposition of  $\text{AlH}_3$ /hydrogen absorbents [J]. *Thermochimica Acta*, 2023, 724: 179502.

## Application of Carbon Nanomaterials in Desensitizing Technique of Energetic Materials

ZHAO Yang, JIN bo, PENG Ru-fang

(State Key Laboratory of Environment and Friendly Energy Materials, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621000)

**Abstract:** In order to utilize the performance advantages of carbon nanomaterials, this article summarizes the application of carbon nanomaterials in the desensitizing technology of energetic materials. The effects of typical carbon nanomaterials, such as graphite, carbon nanotubes, graphene and its derivatives, fullerene and its derivatives, on the reduction of impact, shock wave, and friction sensitivity of energetic materials, and explored the desensitization mechanism of different carbon nanomaterials was discussed. Finally, the development prospect of carbon nanomaterials in this field of desensitizing technique of energetic materials is forecasted. It is considered that optimizing the preparation process of carbon nanomaterials and energetic materials, deeply understanding the properties of carbon nanomaterials and conducting functional modification, regulating the interface interaction between carbon nanomaterials and energetic materials and further exploring the desensitization mechanism of carbon nanomaterial will be the focus of future research.

**Key words:** energetic materials; desensitizer; carbon nanomaterials; graphene; safety

**CLC number:** TJ55

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/CJEM2023177

**Grant support:** National Natural Science Foundation of China (22305196); Ph.D Research Foundation of Southwest University of Science and technology (22zx7136)

(责编:姜梅)