

DOI:10.14077/j.issn.1007-7812.2015.02.003

# GA/AN 纳米复合含能材料的制备与表征

兰元飞, 罗运军

(北京理工大学材料学院, 北京 100081)

**摘 要:**通过溶胶-凝胶法和超临界二氧化碳干燥法制备了石墨烯气凝胶/硝酸铵(GA/AN)纳米复合含能材料。采用元素分析(EA)、扫描电子显微镜(SEM)、N<sub>2</sub> 吸附测试和 X 射线衍射(XRD)对 GA/AN 纳米复合含能材料的形貌和结构进行了表征,用 TG 和 DSC 测试了其热分解性能。结果表明,在 GA/AN 纳米复合含能材料中,AN 以纳米尺寸存在于石墨烯气凝胶中,平均粒径为 71 nm,质量分数为 92.71%。石墨烯对 AN 的热分解具有促进作用,与纯 AN 相比,GA/AN 纳米复合含能材料的热分解温度提前 33.68℃,表观分解热增加了 532.78 J/g。

**关键词:**材料科学;GA/AN;硝酸铵;石墨烯气凝胶;纳米复合含能材料;溶胶-凝胶法;超临界二氧化碳干燥法  
**中图分类号:**TJ55; TQ560      **文献标志码:**A      **文章编号:**1007-7812(2015)02-0015-04

## Preparation and Characterization of Graphene Aerogel/Ammonium Nitrate Nano Composite Energetic Materials

LAN Yuan-fei, LUO Yun-jun

(School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

**Abstract:** The graphene aerogel/ ammonium nitrate (GA/AN) nano composite energetic material was prepared by the sol-gel method and supercritical CO<sub>2</sub> drying method. The morphology and structure of GA/AN nano composite energetic material were characterized by elemental analysis (EA), scanning electron microscope (SEM), nitrogen sorption tests and X-ray diffraction (XRD). The thermal decomposition behavior was investigated by TG and DSC. The results show that AN exists by nano size in the GA with an average particle size of 71 nm, mass fraction of 92.71%. GA exhibits the promoting effects in the thermal decomposition process of AN. Compared to pure AN, the decomposition peak temperature of GA/AN nano composite energetic material decreases by 33.68℃ and the apparent heat of decomposition increases by 532.78 J/g.

**Key words:** material science; GA/AN; ammonium nitrate; graphene aerogel; nano composite energetic material; sol-gel method; supercritical CO<sub>2</sub> drying method

## 引 言

硝酸铵(AN)是一种无机盐,由于其原料来源丰富、制造工艺简单、成本低廉、加工方便,在推进剂领域中得到广泛应用<sup>[1-2]</sup>。因其燃烧产物几乎全部是气体产物,且对环境友好,是氧化剂高氯酸铵的替代物之一<sup>[3-4]</sup>。但是 AN 推进剂能量低、燃速低,在一定程度上限制了其应用,而 AN 的热分解行为对推进剂的燃速有显著影响,如果能使 AN 的热分解温度提前,则能加速其热分解,从而提高推进剂的燃速。

石墨烯是碳原子紧密堆积成单层二维蜂窝状晶格结构的碳质材料<sup>[5-6]</sup>,具有超大的理论比表面积<sup>[7]</sup>、优异的导热性能<sup>[8]</sup>和力学性能<sup>[9]</sup>,已成为近年来的研究热点。李娜等<sup>[10-12]</sup>将石墨烯及其复合物作为燃烧催化剂以物理共混的形式添加到含能材料中,研究结果表明,石墨烯对含能材料的热分解具有催化作用。以石墨烯为基本结构单元的石墨烯气凝胶(GA)是一种具有低密度和高比表面积的多孔性纳米材料<sup>[13]</sup>。与石墨烯和含能材料物理共混相比,将 AN 和 GA 复合后,石墨烯与含能材料可以更好地相互接触,而且 AN 以纳米尺寸存在于

收稿日期:2014-09-26; 修回日期:2015-01-04

基金项目:基础产品创新计划火炸药科研专项(20140946032)

作者简介:兰元飞(1990—),女,博士研究生,从事纳米复合含能材料的研究。

通讯作者:罗运军(1964—),男,教授,博士生导师,从事含能材料及高分子材料的研究。

GA 中,能更有效地催化 AN 的热分解,提高 AN 的燃速。

目前,国内外关于 GA/AN 纳米复合含能材料研究的报道较少,本研究通过溶胶-凝胶法和超临界二氧化碳干燥法制备了石墨烯气凝胶/硝酸铵(GA/AN)纳米复合含能材料,对其形貌和结构进行了表征,并对 GA/AN 纳米复合含能材料的热分解进行了研究,以期为其在推进剂中的应用提供参考。

## 1 实 验

### 1.1 试剂与仪器

石墨(粒径 $\leq 48\ \mu\text{m}$ ),分析纯,国药集团化学试剂有限公司;硫酸、过硫酸钾、高锰酸钾、过氧化氢、盐酸、抗坏血酸、乙酸乙酯和硫酸铵均为分析纯,北京化工厂;五氧化二磷,分析纯,北京精求化工有限责任公司;硝酸铵,分析纯,天津市福晨化学试剂厂。

SFE1000 型超临界流体萃取装置,美国 Thar 公司;Vario EL cube 型元素分析仪,德国 Elementar 公司;S-4800 型场发射扫描电子显微镜,日本 HITACHI 公司;ASAP2020 型物理吸附仪, Micromeritics 公司;X'Pert Pro MPD 型 X 射线衍射仪,荷兰 PANalytical 公司;TGA/DSC1 型 TG-DSC 热分析仪,瑞士 METTLER TOLEDO 公司,加热温度 30~600 $^{\circ}\text{C}$ ,升温速率 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ,氮气气氛。

### 1.2 样品的制备

#### 1.2.1 石墨烯水凝胶的制备

采用 Hummers<sup>[14]</sup>法制备氧化石墨烯。将浓硫酸加热到 90 $^{\circ}\text{C}$ ,分别加入 5 g 过硫酸钾、五氧化二磷和天然石墨粉。80 $^{\circ}\text{C}$ 下将混合物加热 4 h,用去离子水冲洗,抽滤后将产物干燥。将干燥后的产物放到烧瓶中,缓慢加入浓硫酸和高锰酸钾,35 $^{\circ}\text{C}$ 水浴下反应 2 h,再缓慢加入一定量的去离子水,搅拌下反应 2 h,反应结束后向混合物中加入质量分数 30% 的过氧化氢,再用质量分数 5% 的 HCl 溶液冲洗,最后用去离子水冲洗,直至溶液为中性。将氧化石墨烯溶液进行超声波处理,得到均一分散的氧化石墨烯溶液。在烧杯中加入 30 mL 氧化石墨烯水溶液(质量浓度为 5 mg/mL),再加入抗坏血酸,搅拌均匀后,在 40 $^{\circ}\text{C}$ 下静置 16 h 形成石墨烯水凝胶,用去离子水置换 1 周后待用。

#### 1.2.2 石墨烯气凝胶/硝酸铵(GA/AN)纳米复合含能材料的制备

将制备好的石墨烯水凝胶浸泡在硝酸铵饱和水溶液中,室温下浸泡 5 d,再用乙酸乙酯对含有硝

酸铵饱和水溶液的石墨烯水凝胶置换 3 d,最后经超临界 CO<sub>2</sub> 干燥后,得到石墨烯气凝胶/硝酸铵(GA/AN)纳米复合含能材料。为了与 GA/AN 纳米复合含能材料进行对比,将 AN 和石墨烯按比例混合,缓慢研磨均匀后得到 AN 和石墨烯的机械共混物。

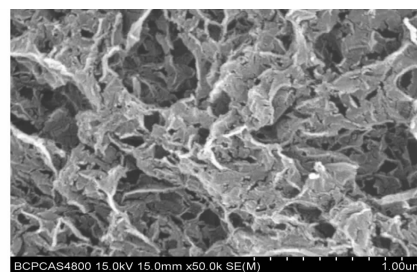
### 1.3 AN 含量测定

分别从 GA/AN 纳米复合含能材料块状样品内部上、中、下 3 处取样,通过元素分析测得 N 元素质量分数分别为 32.53%、32.28%和 32.18%,经计算后取其平均值作为样品的最终分析结果。结果表明,AN 的质量分数为 92.71%,说明复合含能材料中含有大量的 AN。

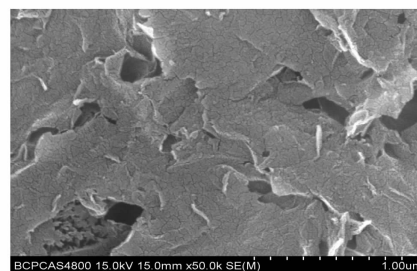
## 2 结果与讨论

### 2.1 微观形貌分析

GA 和 GA/AN 纳米复合含能材料的 SEM 照片见图 1。



(a) GA



(b) GA/AN 纳米复合含能材料

图 1 GA 和 GA/AN 纳米复合含能材料的 SEM 照片  
Fig. 1 SEM images of GA and GA/AN nano composite energetic material

由图 1(a)可见,GA 具有丰富的孔结构,骨架是褶皱状的石墨烯。由图 1(b)可见,GA/AN 纳米复合含能材料有部分孔结构,但是大部分石墨烯骨架上的孔隙完全被 AN 填充遮盖。

### 2.2 孔结构分析

采用 BET 氮气吸附法对空白 GA 和 GA/AN 纳米复合含能材料进行测试,得到标准状态下(STP)的吸附脱附等温曲线,如图 2 所示。

从图 2 可以看出,GA 和 GA/AN 纳米复合含能材料的 N<sub>2</sub> 吸附脱附等温曲线类型相同,均为 IU-

PAC 的 IV 型等温线, 迟滞环为 H3 型, 这说明填充 AN 以后, GA 孔的类型并没有发生改变, 仍然为片状粒子堆积形成的狭缝孔。另外, 在相同的相对压力下, GA/AN 纳米复合含能材料的 N<sub>2</sub> 吸附量要显著低于 GA 的 N<sub>2</sub> 吸附量, 这是由于 AN 占据了 GA 的大部分孔容积, 导致 N<sub>2</sub> 填充量减小。

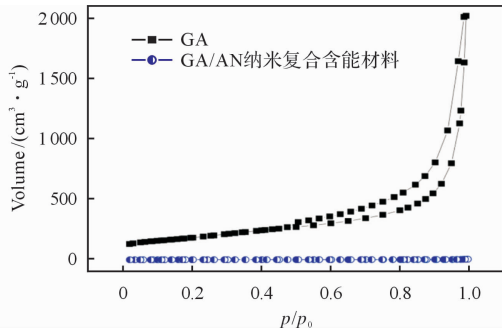


图 2 GA 和 GA/AN 纳米复合含能材料的 N<sub>2</sub> 吸附脱附等温曲线

Fig. 2 Nitrogen adsorption-desorption isotherms for GA and GA/AN nano composite energetic material

GA 和 GA/AN 纳米复合含能材料孔结构的相关参数见表 1。

表 1 GA 和 GA/AN 纳米复合含能材料孔结构的相关参数

Table 1 The parameters of pore structure of GA and GA/AN nano composite energetic material

样品	$S_{BET} / (m^2 \cdot g^{-1})$	$V_{tot} / (cm^3 \cdot g^{-1})$	$d_{ave} / nm$
GA	650.66	3.1241	19.21
GA/AN 纳米复合含能材料	3.17	0.0081	10.21

由表 1 可知, GA/AN 纳米复合含能材料的比表面积( $S_{BET}$ )、总孔容积( $V_{tot}$ )和平均孔径( $d_{ave}$ )均比 GA 的小。这说明 AN 填充到 GA 孔中以后, 引起 GA 的比表面积和孔容积显著减小。

### 2.3 X 射线衍射分析

GA、AN 和 GA/AN 纳米复合含能材料的 XRD 衍射图见图 3。

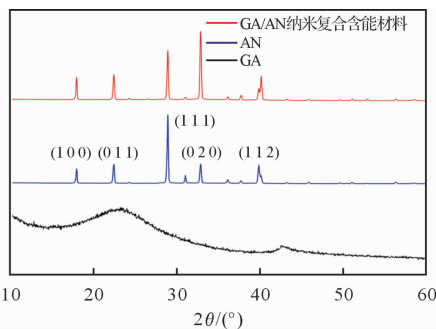


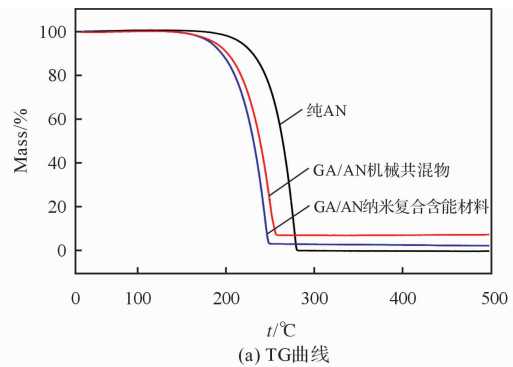
图 3 GA、AN 和 GA/AN 纳米复合含能材料的 XRD 衍射图

Fig. 3 XRD patterns of GA, AN and GA/AN nano composite energetic material

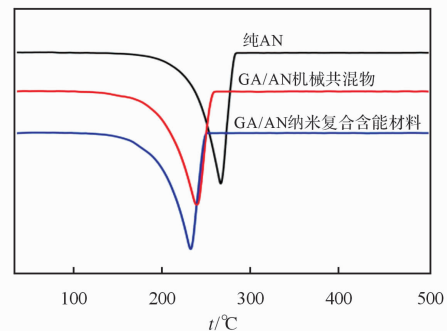
由图 3 可看出, AN 和 GA/AN 纳米复合含能材料都在相同的位置出现了明显的 AN 衍射峰, 说明 GA/AN 纳米复合含能材料中 AN 的晶型没有发生改变。同时 GA/AN 纳米复合含能材料的 XRD 衍射图中石墨烯的衍射峰变得不明显, 这是由于 GA/AN 纳米复合含能材料中 AN 含量增加, GA 含量相对较少的缘故。根据 (0 2 0) 衍射晶面, 用 Scherrer 公式计算得到 GA/AN 纳米复合含能材料中 AN 的平均粒径为 71 nm, 说明 AN 为纳米级。

### 2.4 热分析

纯 AN、GA/AN 机械共混物及 GA/AN 纳米复合含能材料的 TG、DTG 曲线见图 4。



(a) TG 曲线



(b) DTG 曲线

图 4 纯 AN、GA/AN 机械共混物及 GA/AN 纳米复合含能材料的 TG 和 DTG 曲线

Fig. 4 TG and DTG curves of pure AN, the mixture of AN and GA and GA/AN nano composite energetic material

由图 4 可知, 纯 AN、GA/AN 机械共混物和 GA/AN 纳米复合含能材料的分解都只有一个质量损失阶段。GA/AN 纳米复合含能材料的分解峰温为 240.16°C, 与纯 AN 的最大分解峰温 272.64°C 相比, 提前了 32.48°C, 与 GA/AN 机械共混物相比, 提前了 6.65°C, 说明 GA 对 AN 的热分解具有明显的促进作用。

纯 AN、GA/AN 机械共混物和 GA/AN 纳米复合含能材料的 DSC 曲线见图 5。

由图 5 可知, AN 的 DSC 曲线上先后出现了 3 个吸热峰。131.55°C 吸热峰是 AN 由四方晶体转变

为立方晶体的吸热峰,170.65℃吸热峰是 AN 的熔融吸热峰,278.38℃吸热峰是 AN 的分解吸热峰。251.53℃吸热峰是 GA/AN 机械共混物的分解吸热峰,与 AN 相比,降低 26.85℃。244.70℃吸热峰是 GA/AN 纳米复合含能材料的分解吸热峰,比 AN 的分解吸热峰温提前 33.68℃,与 GA/AN 机械共混物相比提前 6.83℃,这说明 GA 对 AN 的热分解有明显的促进作用,并且气凝胶形式将石墨烯与 AN 复合比二者简单机械混合具有更明显的促进作用。

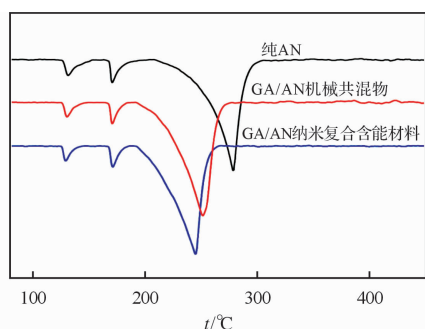


图 5 纯 AN、GA/AN 机械共混物及 GA/AN 纳米复合含能材料的 DSC 曲线

Fig. 5 DSC curves of pure AN, the mixture of AN and GA and GA/AN nano composite energetic material

一般认为,硝酸铵的热分解是由质子转移所引发的,先分解生成  $\text{NH}_3(\text{g})$  和  $\text{HNO}_3(\text{g})$ 。在 AN 的热分解过程中,石墨烯对 AN 热分解的促进作用主要表现在 3 个方面:(1)在石墨烯气凝胶中,AN 以纳米尺寸存在,反应活性高;(2)石墨烯可提供良好的电子转移通道,有利于质子转移生成  $\text{NH}_3(\text{g})$  和  $\text{HNO}_3(\text{g})$ ;(3)石墨烯的良好导热性能使热量在 AN 颗粒中迅速传导,促进热分解发生。

石墨烯对 AN 的分解热也有影响,AN、GA/AN 机械共混物及 GA/AN 纳米复合含能材料的分解热见表 2。

表 2 不同样品的 AN 含量和分解热

Table 2 Content of AN and heat of decomposition for different samples

样品	$w(\text{AN})/\%$	$\Delta H/(\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$
AN	100.00	1048.62
GA/AN 机械共混物	92.71	1300.52
GA/AN 纳米复合含能材料	92.71	1581.40

由表 2 可知,纯 AN 的分解热为 1048.62J/g,GA/AN 机械共混物的分解热与之相比增加了 251.9J/g,而 GA/AN 纳米复合含能材料的分解热更大,与 GA/AN 机械共混物相比增加 280.88J/g,与纯 AN 的分解热相比增加 532.78J/g。

### 3 结 论

(1)采用溶胶-凝胶法和超临界二氧化碳干燥法制备了 GA/AN 纳米复合含能材料,AN 以纳米尺寸存在于纳米复合含能材料中,AN 的质量分数为 92.71%,平均粒径为 71 nm。

(2)AN 与 GA 纳米复合后,与纯 AN 相比,热分解峰温提前 33.68℃,分解热增加 532.78J/g,与 GA/AN 机械共混物相比,热分解峰温提前 6.83℃,分解热增加 280.88J/g,说明石墨烯对 AN 的热分解过程具有明显的催化作用。

#### 参考文献:

- [1] Oommen C, Jain S R. Ammonium nitrate: a promising rocket propellant oxidizer[J]. Journal of Hazardous Materials, 1999, 67(3): 253-281.
- [2] 张旭东,李建民,杨荣杰,等. 相稳定硝酸铵表面改性及在推进剂中的应用[J]. 火炸药学报, 2009, 32(1): 5-8.  
ZHANG Xu-dong, LI Jian-min, YANG Rong-jie, et al. Surface modification of phase stabilized ammonium nitrate and its application in solid composite propellants[J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2009, 32(1): 5-8.
- [3] Sinditskii V P, Egorshv V Y, Levshenkov A I, et al. Ammonium nitrate: combustion mechanism and the role of additives[J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2005, 30(4): 269-280.
- [4] Kohga M, Okamoto K. Thermal decomposition behaviors and burning characteristics of ammonium nitrate/polytetrahydrofuran/glycerin composite propellant[J]. Combustion and Flame, 2011, 158(3): 573-582.
- [5] Geim A K, Novoselov K S. The rise of graphene[J]. Nature Materials, 2007, 6(3): 183-191.
- [6] 王学宝,李晋庆,罗运军. 高氯酸铵/石墨烯纳米复合材料的制备及热分解行为[J]. 火炸药学报, 2012, 35(6): 76-80.  
WANG Xue-bao, LI Jin-qing, LUO Yun-jun. Preparation and thermal decomposition behaviour of ammonium perchlorate/graphene aerogel nanocomposites[J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2012, 35(6): 76-80.
- [7] Stoller M D, Park S, Zhu Y W, et al. Graphene-based ultracapacitors[J]. Nano Letters, 2008, 8(10): 3498-3502.
- [8] Balandin A A, Ghosh S, BAO W Z, et al. Superior thermal conductivity of single-layer graphene [J]. Nano Letters, 2008, 8(3): 902-907.

(下转第 38 页)

98.29%, 无硫酸污染, 显示了良好的工业应用前景。

(3) 10%  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ /树脂酸性催化剂的加入可进一步提高  $\text{N}_2\text{O}_5/\text{HNO}_3$  的硝解能力, CL-20 收率提高至 87.35%, 纯度 98.23%, 催化剂的回收率达到 99.15%。

#### 参考文献:

- [1] Talawar M B, Sivabalan R, Polke B G, et al. Establishment of process technology for the manufacture of dinitrogen pentoxide and its utility for the synthesis of most powerful explosive of today-CL-20[J]. *Hazardous Materials*, 2005, 124(1-3): 153-164.
- [2] 欧育湘, 徐永江, 陈江涛, 等. 高张力笼形氮杂环化合物的合成[J]. *高等学校化学学报*, 1999, 20(4): 561-564.
- OU Yu-xiang, XU Yong-jiang, CHEN Jiang-tao, et al. Synthesis of cage heterocyclic compounds with high strain[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 1999, 20(4): 561-564.
- [3] 张袁斌, 陈文靖, 叶志文.  $\text{N}_2\text{O}_5/\text{HNO}_3$  体系硝解三-(N-乙酰基)六氢均三嗪制备 RDX[J]. *爆破器材*, 2012, 41(4): 9-11.
- ZHANG Yuan-bin, CHEN Wen-jing, YE Zhi-wen. Preparation of RDX by nitrolysis of 1, 3, 5-triacetyl Hexahydro-1, 3, 5-triazine with  $\text{N}_2\text{O}_5/\text{HNO}_3$ [J]. *Explosive Materials*, 2012, 41(4): 9-11.
- [4] Moodie R B, Sanderson A J, Willmer R. Products of aromatic nitrations of some chloronitrobenzenes and substituted benzoic acids in solutions of dinitrogen pentoxide and of nitronium salts in nitric acid[J]. *Journal of the Chemical Society, Perkin Trans II*, 1991, 22(32): 645-650.
- [5] 葛忠学, 李高明, 洪峰, 等. 绿色硝化技术合成 HMX 的小试工艺研究[J]. *火炸药学报*, 2002, 25(1): 45-47.
- GE Zhong-xue, LI Gao-ming, HONG Feng, et al. Study on the lab. synthesis of HMX using dinitrogen pentoxide as the nitrating agent[J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2002, 25(1): 45-47.
- [6] 吕春绪.  $\text{N}_2\text{O}_5$  绿色硝化研究及其新进展[J]. *含能材料*, 2010, 18(6): 611-617.
- Lü Chun-xu. Clean nitrating agent dinitrogen pentoxide and its application in nitration[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2010, 18(6): 611-617.
- [7] QIAN Hua, YE Zhi-Wen, Lv Chun-Xu. An efficient and facile synthesis of HNIW [J]. *Letters in Organic Chemistry*. 2007, 4: 482-485.
- [8] 钱华, 吕春绪, 叶志文. 绿色硝解合成六硝基六氮杂异伍兹烷[J]. *火炸药学报*, 2006, 29(3): 52-53.
- QIAN Hua, LV Chun-xu, YE Zhi-wen. Synthesis of CL-20 by clean nitration[J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2006, 29(3): 52-53.
- [9] 钱华, 叶志文, 吕春绪.  $\text{N}_2\text{O}_5/\text{HNO}_3$  硝化硝解 TAIW 制备 CL-20[J]. *应用化学*, 2008, 25(3): 378-380.
- QIAN Hua, YE Zhi-wen, LV Chun-xu. nitration and nitrolysis of TAIW with  $\text{N}_2\text{O}_5/\text{HNO}_3$  to synthesize CL-20 [J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2008, 25(3): 378-380.
- [9] ZHU Yan-wu, Murali S, CAI Wei-wei, et al. Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications[J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(35): 3906-3924.
- [10] LI Na, CAO Min-hua, WU Qing-yin, et al. A facile one-step method to produce Ni/graphene nanocomposites and their application to the thermal decomposition of ammonium perchlorate [J]. *Cryst Eng Comm*, 2012, 14(2): 428-434.
- [11] ZHANG Wen-wen, LUO Qing-ping, DUAN Xiao-hui, et al. Nitrated graphene oxide and its catalytic activity in thermal decomposition of ammonium perchlorate[J]. *Materials Research Bulletin*, 2014, 50: 73-78.
- [12] YUAN Yuan, JIANG Wei, WANG Yu-jiao, et al. Hydrothermal preparation of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /graphene nanocomposite and its enhanced catalytic activity on the thermal decomposition of ammonium perchlorate[J]. *Applied Surface Science*, 2014, 303: 354-359.
- [13] ZHANG Xue-tong, SUI Zhu-yin, XU Bin, et al. Mechanically strong and highly conductive graphene aerogel and its use as electrodes for electrochemical power sources[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(18): 6494-6497.
- [14] Hummers J W S, Offeman R E. Preparation of graphitic oxide[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1958, 80(6): 1339-1339.

(上接第 18 页)