

[Article]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201305021

www.whxb.pku.edu.cn

干燥方式对高氯酸铵/石墨烯复合材料的结构和热分解行为的影响

王学宝¹ 李晋庆^{1,2} 罗运军^{1,*}¹北京理工大学材料学院, 北京 100081; ²中国兵器科学研究院, 北京 100089)

摘要: 通过溶胶-凝胶法制备了石墨烯水凝胶, 并将其与高氯酸铵(AP)复合, 然后分别采用自然干燥、冷冻干燥和超临界 CO₂干燥三种干燥方式制备了 AP/石墨烯复合材料, 并通过扫描电镜(SEM)、元素分析(EA)、X射线衍射(XRD)、差示扫描量热仪(DSC)和热重-红外联用技术(TG-FTIR)研究了不同干燥方式对其结构和热分解行为的影响。结果表明, 干燥方式对 AP/石墨烯复合材料的形貌具有明显影响, 其中通过超临界 CO₂干燥制备的 AP/石墨烯复合材料基本能保持与石墨烯气凝胶相似的外观和多孔结构。通过自然干燥、冷冻干燥和超临界 CO₂干燥制备的 AP/石墨烯复合材料中 AP 的质量分数分别为 89.97%、92.41%和 94.40%, 其中通过超临界 CO₂干燥制备的复合材料中 AP 的粒径尺寸为 69 nm。DSC 测试结果表明, 石墨烯对 AP 的热分解过程具有明显的促进作用, 能使 AP 的低温分解过程大大减弱, 高温分解峰温明显降低。三种干燥方式相比, 通过超临界 CO₂干燥制备的 AP/石墨烯复合材料中石墨烯的促进作用最明显。与纯 AP 相比, 其高温分解峰温降低了 83.7 °C, 表观分解热提高到 2110 J·g⁻¹。TG-FTIR 分析结果表明, AP/石墨烯复合材料的热分解过程中, AP 分解产生的氧化性产物与石墨烯发生了氧化反应, 生成了 CO₂。

关键词: 干燥方式; 石墨烯; 高氯酸铵; 溶胶-凝胶法; 热分解

中图分类号: O643

Effect of Drying Methods on the Structure and Thermal Decomposition Behavior of Ammonium Perchlorate/Graphene Composites

WANG Xue-Bao¹ LI Jin-Qing^{1,2} LUO Yun-Jun^{1,*}¹School of Material Science & Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, P. R. China;²Academy of Ordnance Science, Beijing 100089, P. R. China)

Abstract: Graphene hydrogels were prepared by the sol-gel method, and then used to prepare ammonium perchlorate (AP)/graphene composites by the incorporation of AP. The composites were dried naturally in air, freeze-dried, or dried with supercritical CO₂. Scanning electron microscopy (SEM), elemental analyses (EA), and X-ray diffraction (XRD) were used to characterize the structure of the AP/graphene composites dried using different methods. Furthermore, the thermal decomposition behavior of the AP/graphene composites was investigated by differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis/infrared spectroscopy (TG-FTIR). Drying method had an obvious influence on the morphology of the AP/graphene composites; only the AP/graphene composites dried with supercritical CO₂ showed similar three-dimensional networks and porous structure to graphene aerogels. Elemental analyses revealed that the AP contents in the AP/graphene composites prepared by drying naturally, freeze-drying, and supercritical CO₂ drying were 89.97%, 92.41%, and 94.40%, respectively. XRD results showed that AP was dispersed homogeneously on the nanoscale in the AP/graphene composites dried with supercritical CO₂ and the average particle diameter of AP was about 69 nm. DSC and TG-FTIR analyses indicated that graphene could promote the thermal decomposition of AP, particularly for the

Received: March 4, 2013; Revised: May 2, 2013; Published on Web: May 2, 2013.

*Corresponding author. Email: yjluo@bit.edu.cn; Tel: +86-10-68913698.

The project was supported by the Basic Research Foundation of Beijing Institute of Technology, China (20110942019).

北京理工大学基础研究基金(20110942019)资助项目

sample dried with supercritical CO₂. Independent of drying method, the low-temperature decomposition of the as-prepared AP/graphene composites was not observed and the high-temperature decomposition was accelerated. Compared to the other two drying methods, graphene in the AP/graphene composites dried with supercritical CO₂ showed most obvious promoting effects. The high-temperature decomposition temperature of the AP/graphene composites dried with supercritical CO₂ decreased by 83.7 °C compared with that of pure AP, and the total heat release reached 2110 J·g⁻¹. Moreover, graphene also took part in the oxidation reactions with oxidizing products, which was confirmed by the generation of CO₂.

Key Words: Drying method; Graphene; Ammonium perchlorate; Sol-gel method; Thermal decomposition

1 引言

高氯酸铵(AP)是复合固体火箭推进剂的重要氧化剂,其燃烧和热分解性能与推进剂的燃烧性能密切相关。^{1,2}通过添加少量添加剂可以有效地调节AP的分解温度,显著增加AP的表观分解热。³⁻⁸在众多添加剂中,诸如炭黑、富勒烯和碳纳米管等碳材料因具有独特的结构和优异的综合性能,在对AP的热分解过程中表现出良好的促进作用,^{9,10}因而引起了人们的关注。

石墨烯是由单层碳原子组成的具有二维蜂窝状结构的新型碳材料,¹¹是构建其他维度碳材料的基本结构单元。¹²石墨烯具有超大的理论比表面积、优异的电学、热学和力学等性能,¹³⁻¹⁶近几年成为全世界范围内的一个研究热点。石墨烯干凝胶和石墨烯气凝胶等以石墨烯为基本结构单元的三维结构石墨烯材料是具有低密度、高比表面积和高度多孔性的纳米材料,¹⁷⁻¹⁹它们的制备一般是首先通过溶胶-凝胶法制备出石墨烯湿凝胶,然后经过冷冻干燥或者超临界CO₂干燥制得。由于石墨烯的优异性能以及三维结构石墨烯材料的特殊结构,使得三维结构石墨烯材料成为制备复合材料的理想载体。因此,将AP填充到三维结构石墨烯材料的孔隙内,制备出AP/石墨烯复合材料成为了可能。以这种方式实现AP与石墨烯的复合,可以有效减小AP的粒径,确保石墨烯与AP的充分接触,从而充分发挥石墨烯对AP热分解的促进作用。

本文以氧化石墨烯为前驱体,通过溶胶-凝胶法制备了石墨烯水凝胶,并通过溶液渗透过程将其与AP复合,然后分别采用自然干燥、冷冻干燥和超临界CO₂干燥三种干燥方式制备了AP/石墨烯复合材料,并用扫描电镜(SEM)、元素分析(EA)、X射线衍射(XRD)等对其结构进行了表征,同时研究了不同干燥方式对所制备的AP/石墨烯复合材料的热分解

行为的影响。

2 实验部分

2.1 主要原料

石墨:分析纯,粒径≤48 μm,国药集团化学试剂有限公司;硫酸、盐酸、过硫酸钾、五氧化二磷、高锰酸钾、抗坏血酸和乙酸乙酯:分析纯,北京化工厂;高氯酸铵:工业级,大连北方氯酸钾有限公司。

2.2 AP/石墨烯复合材料的制备

氧化石墨烯用改进的Hummers法²⁰制备。将一定质量的氧化石墨烯加入到去离子水中,搅拌后形成氧化石墨烯的悬浊液,然后超声波分散1.5–2.0 h,可得到氧化石墨烯的水溶液。在250 mL的烧杯中加入50 mL氧化石墨烯的水溶液(浓度为4 mg·mL⁻¹),然后加入1 g抗坏血酸,搅拌均匀后,在40 °C下静置16 h后形成石墨烯水凝胶。将石墨烯水凝胶用去离子水置换一周时间,以除去其中所含的过量抗坏血酸及其氧化产物。然后将石墨烯水凝胶放入AP的饱和溶液中,在85 °C下浸泡5 d后,分别采用三种干燥方式获得AP/石墨烯复合材料:(1)自然干燥;(2)冷冻干燥;(3)将含有饱和AP水溶液的石墨烯水凝胶用乙酸乙酯置换3 d,再通过超临界干燥CO₂干燥。

作为对比,还将AP与石墨烯(以抗坏血酸为还原剂制备)按比例混合,通过研磨法制备了三种AP与石墨烯的机械共混物。三种AP与石墨烯的机械共混物中AP的质量分数分别与通过自然干燥、冷冻干燥和超临界CO₂干燥制备的AP/石墨烯复合材料中AP的质量分数相同。

2.3 结构与性能表征

超临界流体萃取装置,美国Thar公司SFE1000型;场发射扫描电子显微镜,日本HITACHI S-4800型,样品经喷金后观察;元素分析仪,德国Elementar

公司 Vario MICRO CUBE 型, 分别从块状样品内部上、中、下三处具有代表性的部位取样, 分析结果的平均值作为样品的最终分析结果; X 射线衍射, 荷兰 PANalytical 公司 X'Pert Pro MPD 型, Cu K_{α} 靶 ($\lambda = 0.15406 \text{ nm}$), 测试电压和电流分别为 40 kV 和 40 mA, 将样品研磨为粉末状后测试; TG-DSC 热分析仪, 瑞士 METTLER TOLEDO TGA/DSC1 型, 加热范围 30–600 °C, 升温速率 10 °C·min⁻¹, 样品装在 Al₂O₃ 坩埚里, Ar 气氛, 流速 20 mL·min⁻¹; 与其联用的 FTIR 光谱仪为美国 Thermo Scientific Nicolet iS10 红外光谱仪, 联通加热管温度为 200 °C, 红外光谱仪气体池温度为 210 °C.

3 结果与讨论

3.1 干燥方式对 AP/石墨烯复合材料形貌的影响

图 1 分别是通过不同干燥方式制备的 AP/石墨烯复合材料的形貌和 SEM 图. 从图 1(a) 可以看到, 通过自然干燥制备的 AP/石墨烯复合材料体积收缩严重, 且其表面析出了大量 AP. 如图 1(c) 所示, 通过冷冻干燥制备的 AP/石墨烯复合材料结构非常疏松, 并有少量 AP 在表面析出. 这主要是冷冻干燥过程中, 水凝胶中的水形成冰晶, 体积膨胀, 对石墨烯水凝胶骨架的交联结构造成了一定的破坏导致的. 如图 1(e) 所示, 通过超临界 CO₂ 干燥制备的 AP/石墨烯复合材料基本能保持与石墨烯气凝胶相似的外

观.¹⁷

图 1(b) 是通过自然干燥制备的 AP/石墨烯复合材料的 SEM 图, 可以看到, 由于发生严重收缩, 石墨烯团聚在一起, 已经看不到孔结构的存在. 如图 1(d) 所示, 通过冷冻干燥制备的 AP/石墨烯复合材料中多孔结构同样不明显, 石墨烯骨架坍塌, 堆积在一起. 从图 1(f) 可以看到, 通过超临界 CO₂ 干燥制备的 AP/石墨烯复合材料具有与石墨烯气凝胶类似的多孔结构, 但是与后者的不同之处在于其石墨烯骨架上析出了大量的 AP.

3.2 干燥方式对 AP/石墨烯复合材料中 AP 含量的影响

AP/石墨烯复合材料中 AP 的含量可以通过元素分析得到. 由于 AP/石墨烯复合材料中只有 AP 含有 N 元素, 通过元素分析对 N 元素含量进行测定, 可以计算出 AP 的含量. 根据元素分析结果计算出通过自然干燥、冷冻干燥和超临界 CO₂ 干燥制备的 AP/石墨烯复合材料中 AP 的质量分数分别为 89.97%、92.41% 和 94.40%, 这说明无论哪种干燥方式制备的 AP/石墨烯复合材料内部均含有大量的 AP, 并且不同干燥方式制备的 AP/石墨烯复合材料中 AP 的含量略有差异. 不同干燥方式制备的 AP/石墨烯复合材料中 AP 含量的不同主要与干燥过程有关. 自然干燥过程中, 由于毛细管作用, AP 会随着石墨烯水凝胶中的水迁移到凝胶表面, 当水蒸发后 AP

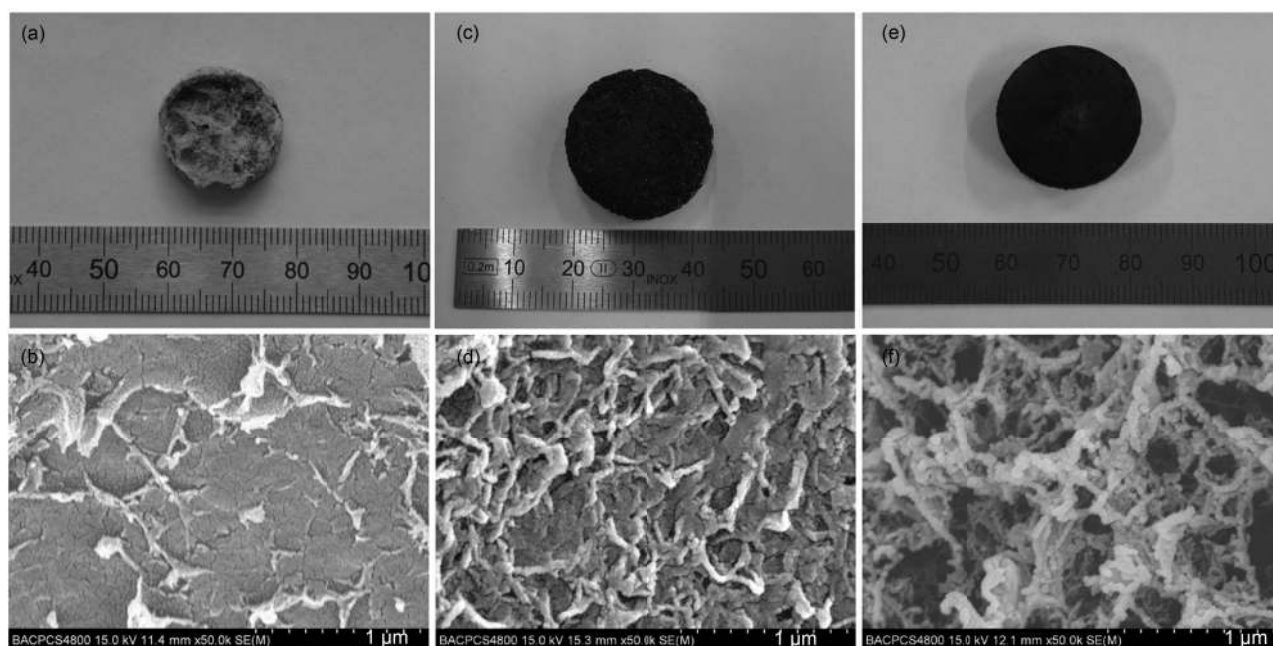


图 1 通过不同干燥方式制备的 AP/石墨烯复合材料的照片(a, c, e)和 SEM 图(b, d, f)

Fig.1 Photographs (a, c, e) and SEM images (b, d, f) of the AP/graphene composites prepared by different drying methods (a, b) drying naturally in atmosphere; (c, d) freeze drying; (e, f) supercritical CO₂ drying

留在了凝胶表面,因而造成部分 AP 在复合材料表面析出,而其内部的 AP 含量则减少. 冷冻干燥过程中,随着水气从升华界面逸出,水气会夹带少量干燥层中的 AP 微粒至石墨烯凝胶表面,造成 AP 向石墨烯凝胶表面的迁移,因而复合材料内部的 AP 也会减少. 超临界 CO₂ 干燥之前,要用乙酸乙酯置换石墨烯水凝胶中的水,由于 AP 在乙酸乙酯中的溶解度很小,这个过程中 AP 会在石墨烯凝胶内部析出,并留在石墨烯凝胶内部. 与其他两种干燥方式相比,通过超临界 CO₂ 干燥方式制备的 AP/石墨烯复合材料内部损失的 AP 相对较少.

3.3 干燥方式对 AP/石墨烯复合材料中 AP 粒径的影响

图 2 是纯 AP 和通过不同干燥方式制备的 AP/石墨烯复合材料的 XRD 衍射图. 纯 AP 和通过不同干燥方式制备的 AP/石墨烯复合材料都在相同的位置出现明显的 AP 衍射峰,说明通过不同干燥方式制备的 AP/石墨烯复合材料中 AP 的晶型没有发生改变. 同时通过不同干燥方式制备的 AP/石墨烯复合材料的 XRD 衍射图中石墨烯的衍射峰均不明显,这是因为复合材料中含有大量 AP,石墨烯的含量相对较少的缘故. 根据 Scherrer 公式,通过自然干燥、冷冻干燥和超临界 CO₂ 干燥制备的 AP/石墨烯复合材料中 AP 的平均粒径分别为 160、162 和 69 nm (Scherrer 公式计算的晶粒尺寸范围在 1–100 nm 时较为准确,对于通过自然干燥和冷冻干燥制备的 AP/石墨烯复合材料中 AP 的粒径尺寸,此处仅粗略表明其大于 100 nm),说明以凝胶形式与石墨烯复合后,AP 的粒径均大幅减小,其中通过超临界 CO₂

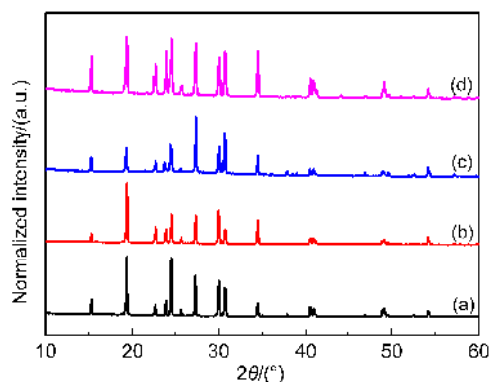


图 2 纯 AP(a)、自然干燥(b)、冷冻干燥(c)和超临界 CO₂ 干燥(d)制备的 AP/石墨烯复合材料的 XRD 图
Fig.2 XRD patterns of pure AP (a) and AP/graphene composites prepared by drying naturally in atmosphere (b), freeze drying (c), and supercritical CO₂ drying (d)

干燥制备的 AP/石墨烯复合材料中 AP 的粒径为纳米级.

3.4 干燥方式对 AP/石墨烯复合材料热分解行为的影响

图 3 是纯 AP、通过不同干燥方式制备的 AP/石墨烯复合材料和 AP 与石墨烯的机械共混物的 DSC 曲线. 从图 3 可以看到,在纯 AP 的 DSC 曲线上,245.0 °C 附近的吸热峰是 AP 的晶型转变吸热峰,此时 AP 由斜方晶型转变为立方晶型;297.0 °C 附近的放热峰是 AP 的低温分解峰;406.2 °C 附近的放热峰是 AP 的高温分解峰. 高温分解是 AP 热分解的主要分解过程,²¹ 此时 AP 完全分解. 从图 3 还可以看到,通过不同干燥方式制备的 AP/石墨烯复合材料和三种 AP 与石墨烯的机械共混物的 DSC 曲线上,AP 的晶型转变温度差别不大,但是它们的热分解过程发生了明显的变化. 与纯 AP 相比,通过自然干燥制备的 AP/石墨烯复合材料的低温分解峰变得非常微弱,出现在 293.3 °C,而高温分解峰则出现在 336.5 °C,降低了 69.7 °C. 在冷冻干燥和超临界 CO₂ 干燥制备的 AP/石墨烯复合材料的 DSC 曲线上,二者的低温分解峰完全消失,高温分解峰温分别降低了 84.2 和 83.7 °C. 而对于三种 AP 与石墨烯的机械共混物来说,三者的低温分解峰温比纯 AP 均略有升高,高温分解峰温分别降低了 36.0、42.1 和 66.9 °C. 这说明石墨烯对 AP 的高温分解过程具有明显的促进作用,能促使 AP 的高温分解提前进行,并且通过

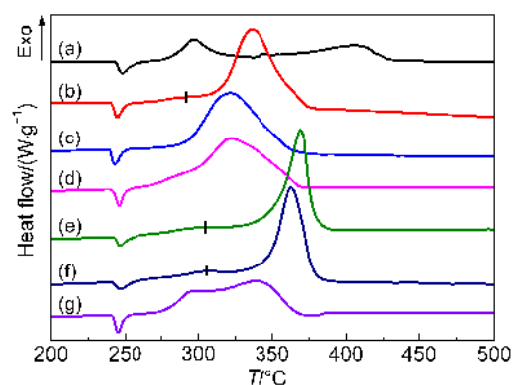


图 3 不同样品的 DSC 曲线

Fig.3 DSC curves of different samples

- (a) pure AP; (b) AP/graphene composites prepared by drying naturally in atmosphere; (c) AP/graphene composites prepared by freeze drying; (d) AP/graphene composites prepared by supercritical CO₂ drying; (e) mechanical mixtures of AP with graphene ($w_{AP}=89.97\%$); (f) mechanical mixtures of AP with graphene ($w_{AP}=92.41\%$); (g) mechanical mixtures of AP with graphene ($w_{AP}=94.40\%$). w_{AP} is the mass fraction of AP in the mechanical mixtures of AP with graphene

凝胶形式将石墨烯与AP复合比二者简单地机械共混具有更明显的促进作用。

根据AP热分解的质子转移理论,²¹ AP的低温分解是从质子由NH₄⁺转移到ClO₄⁻生成NH₃和HClO₄开始的。NH₃和HClO₄进入气相后,反应生成N₂O、H₂O、O₂和HCl等产物。由于低温反应阶段NH₃不能被完全氧化,未被氧化的NH₃会吸附到AP表面,导致低温分解结束。²² 随着温度的升高,NH₃从AP表面解吸,在气相中NH₃和HClO₄的氧化反应再次进行,此时AP的热分解进入高温分解阶段。

在AP/石墨烯复合材料和AP与石墨烯的机械共混物中,尽管石墨烯具有优异的导热、导电性能,有利于质子转移而生成NH₃和HClO₄,²³ 但由于石墨烯具有很大的比表面积,在AP低温分解开始时吸附生成的NH₃和HClO₄,从而延缓了二者进入气相并发生氧化反应,因而造成AP/石墨烯复合材料和AP与石墨烯的机械共混物的低温分解过程被抑制。只有达到较高温度时,NH₃和HClO₄才能解吸并在气相发生快速氧化还原反应。与三种AP与石墨烯的机械共混物相比,在通过不同干燥方式制备的AP/石墨烯复合材料中,AP是以纳米尺寸(或接近纳米尺寸)与石墨烯复合的,与石墨烯接触更加充分,更有利于质子的转移和热量的传导,因而石墨烯的促进作用更加明显。

不同干燥方式制备的AP/石墨烯复合材料和AP与石墨烯的机械共混物的表观分解热也有差异。如表1所示,AP的总表观分解热为621 J·g⁻¹,以不同比例与石墨烯混合后,三种AP与石墨烯的机械共混物的总表观分解热分别达到1987、1860和1786 J·g⁻¹,而自然干燥、冷冻干燥和超临界CO₂干燥制备的AP/石墨烯复合材料的总表观分解热分别达到2090、2048和2110 J·g⁻¹。AP与石墨烯复合后,表观分解热显著增加的主要原因是石墨烯与AP热分解产生的氧化性产物发生氧化反应,产生了大量的

热,致使总表观分解热增加。不同干燥方式制备的AP/石墨烯复合材料的表观分解热的差异主要是由干燥方式不同导致复合材料中AP的含量和粒径不同造成的,而前者直接导致了复合材料的氧平衡系数的不同。根据含能材料领域的氧平衡理论,当含能材料为零氧平衡时其分解放热量最大,而当含能材料为正氧平衡或负氧平衡时,其分解放热量均要下降。^{24,25} 根据元素分析结果,通过不同干燥方式制备的AP/石墨烯复合材料的氧平衡系数如表1所示。自然干燥法和冷冻干燥法制备的AP/石墨烯复合材料相比,前者更接近零氧平衡,因而放热量要更大一些。而就超临界CO₂干燥法制备的AP/石墨烯复合材料而言,因其中所含的AP处于纳米尺寸,AP与石墨烯的接触更充分,反应更加剧烈。因此,尽管其氧平衡系数偏离零氧平衡最多,但放热量仍然是三种AP/石墨烯复合材料中最大的。在三种AP与石墨烯的机械共混物中,石墨烯与AP的接触不如AP/石墨烯复合材料中充分,因而氧化反应放热量要小一些。

图4是纯AP、通过不同干燥方式制备的AP/石墨烯复合材料和AP与石墨烯的机械共混物的TG曲线。由图4可以看到,纯AP的整个热分解过程出现两个明显的质量损失阶段,分别对应其低温分解过程和高温分解过程。通过自然干燥制备的AP/石墨烯复合材料和三种AP与石墨烯的机械共混物的热分解过程也出现两个质量损失阶段,但是它们的低温分解过程的质量损失不明显,高温分解过程是它们质量损失的主要阶段。通过冷冻干燥和超临界CO₂干燥制备的AP/石墨烯复合材料的热分解过程只出现一个质量损失阶段,分别对应于二者的高温分解过程,这与DSC分析的结果是一致的。

3.5 TG-FTIR分析

为了进一步研究AP/石墨烯复合材料的热分解行为,通过TG-FTIR联用技术分析了纯AP和通过

表1 不同样品的AP含量、氧平衡系数和DSC数据

Table 1 AP content, oxygen balance, and DSC data of different samples

Sample	w _{AP} /%	Oxygen balance/%	T _L /°C	T _H /°C	ΔH/(J·g ⁻¹)
pure AP	100.00	34.00	297.0	406.2	621
mechanical mixtures of AP with graphene (w _{AP} =89.97%)	89.97	3.79	304.0	370.2	1987
mechanical mixtures of AP with graphene (w _{AP} =92.41%)	92.41	11.15	305.8	364.1	1860
mechanical mixtures of AP with graphene (w _{AP} =94.40%)	94.40	17.14	297.3	339.3	1786
AP/graphene with drying naturally in atmosphere	89.97	3.79	293.3	336.5	2090
AP/graphene with freeze drying	92.41	11.15	-	322.0	2048
AP/graphene with supercritical CO ₂ drying	94.40	17.14	-	322.5	2110

w_{AP}: mass fraction of AP, T_L: low-temperature exothermic peak temperature, T_H: high-temperature exothermic peak temperature, ΔH: total heat release

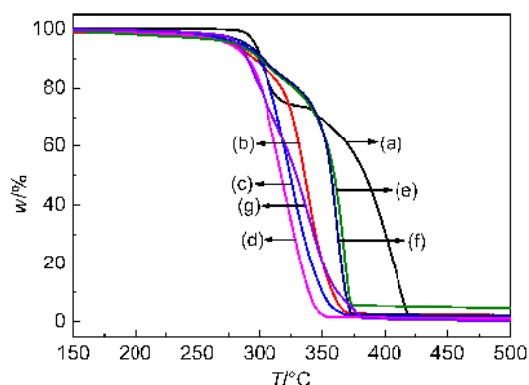


图4 不同样品的TG曲线

Fig.4 TG curves of different samples

- (a) pure AP; (b) AP/graphene composites prepared by drying naturally in atmosphere; (c) AP/graphene composites prepared by freeze drying; (d) AP/graphene composites prepared by supercritical CO₂ drying; (e) mechanical mixtures of AP with graphene ($w_{AP}=89.97\%$); (f) mechanical mixtures of AP with graphene ($w_{AP}=92.41\%$); (g) mechanical mixtures of AP with graphene ($w_{AP}=94.40\%$)

不同干燥方式制备的AP/石墨烯复合材料的热分解过程. 图5分别是纯AP和通过不同干燥方式制备的AP/石墨烯复合材料的热分解气相产物的三维TG-FTIR谱图. 从图5中可以看到, 纯AP的热分解产物主要出现在25–32 min和34–43 min, 并且其低温分解产物和高温分解产物相似, 主要是HCl

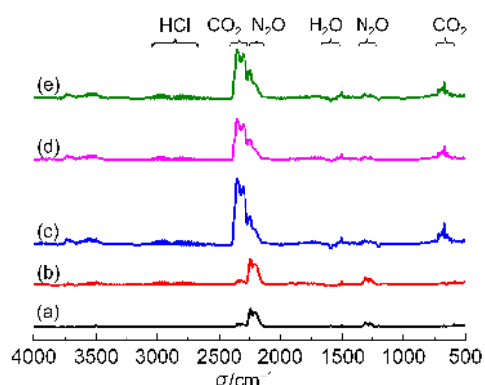
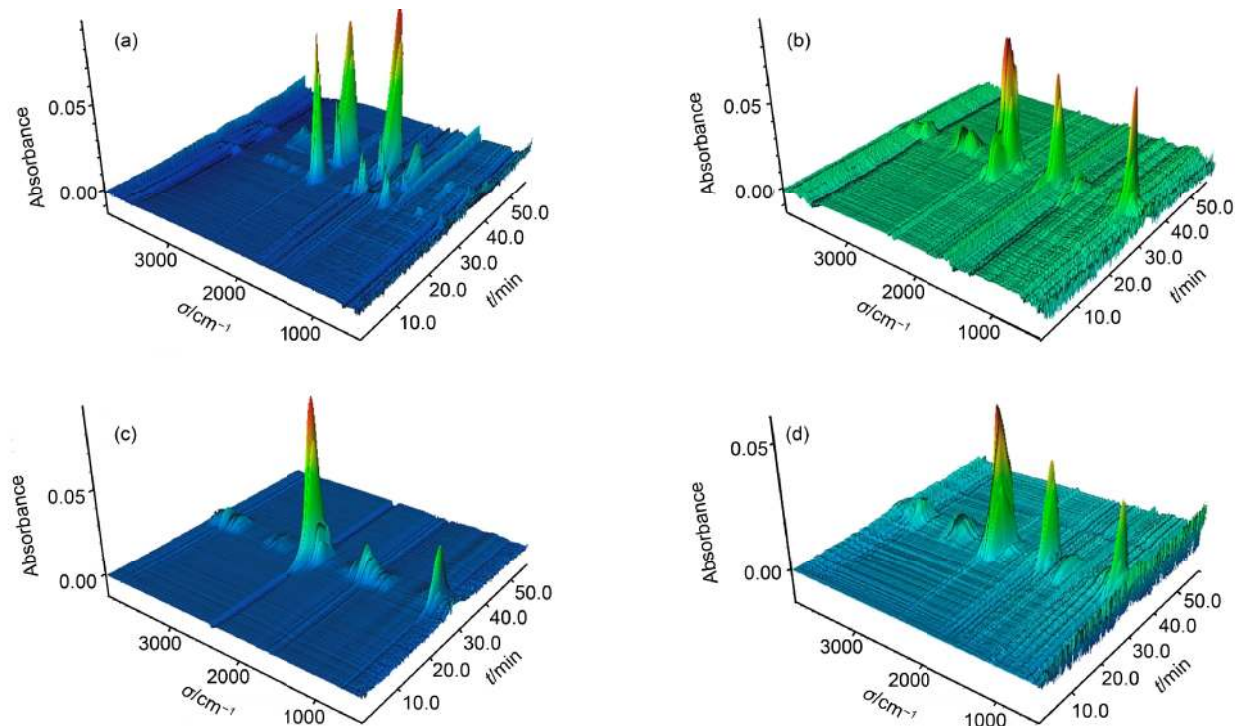


图6 不同样品在它们各自的低温或高温分解峰温时热分解气相产物的FTIR谱图

Fig.6 FTIR spectra of gaseous products for different samples at the low/high-temperature exothermic peak temperature

- (a) pure AP at the low-temperature exothermic peak temperature; (b) pure AP at the high-temperature exothermic peak temperature; AP/graphene composites prepared by (c) drying naturally in atmosphere, (d) freeze drying, and (e) supercritical CO₂ drying at their respective high-temperature exothermic peak temperature

(2640–3080 cm⁻¹), N₂O (1230–1350 cm⁻¹ 和 2120–2260 cm⁻¹)和少量H₂O (1540–1660 cm⁻¹). 对于通过不同干燥方式制备的AP/石墨烯复合材料来说, 它们的热分解产物主要出现在22–36 min. 在它们的

图5 纯AP(a)、自然干燥(b)、冷冻干燥(c)和超临界CO₂干燥(d)制备的AP/石墨烯复合材料热分解气相产物的三维TG-FTIR谱图Fig.5 Three dimensional TG-FTIR spectra of gaseous products in thermal decomposition of pure AP (a), and AP/graphene composites prepared by drying naturally in atmosphere (b), freeze drying (c), and supercritical CO₂ drying (d)

三维 TG-FTIR 谱图中,除了上述分解产物的特征峰外,均出现了 CO_2 ($610\text{--}730\text{ cm}^{-1}$ 和 $2270\text{--}2400\text{ cm}^{-1}$) 的特征峰。

图 6 是纯 AP 在其低温分解峰温和高温分解峰温时,以及通过不同干燥方式制备的 AP/石墨烯复合材料在它们各自的高温分解峰温时热分解气相产物的 FTIR 谱图。如图 6 所示,纯 AP 在其低温分解峰温和高温分解峰温时热分解气相产物的 FTIR 谱图上均出现了 HCl 、 N_2O 和 H_2O 的特征峰。而通过不同干燥方式制备的 AP/石墨烯复合材料在它们各自高温分解峰温时热分解气相产物的 FTIR 谱图上, N_2O 和 H_2O 的特征峰强度变弱,并且出现了明显的 CO_2 特征峰,这说明在热分解过程中石墨烯和 AP 分解产生的氧化性产物发生了氧化反应,生成了 CO_2 , 同时 N_2O 的产生被抑制。

4 结 论

(1) 以氧化石墨烯为前驱体,通过溶胶-凝胶法制备了石墨烯水凝胶,并通过溶液渗透过程将其与 AP 复合,然后分别采用自然干燥、冷冻干燥和超临界 CO_2 干燥三种干燥方式制备了 AP/石墨烯复合材料。

(2) 通过自然干燥制备的 AP/石墨烯复合材料收缩严重,表面有大量 AP 析出,石墨烯团聚严重;通过冷冻干燥制备的 AP/石墨烯复合材料结构非常疏松,石墨烯骨架坍塌,多孔结构不明显;而通过超临界 CO_2 干燥制备的 AP/石墨烯复合材料基本能保持与石墨烯气凝胶相似的外观和多孔结构。

(3) 元素分析和 X 射线衍射分析结果表明,通过自然干燥、冷冻干燥和超临界 CO_2 干燥制备的 AP/石墨烯复合材料中 AP 的质量分数分别为 89.97%、92.41% 和 94.40%,其中通过超临界 CO_2 干燥制备的 AP/石墨烯复合材料中 AP 的粒径尺寸为 69 nm。

(4) DSC 测试结果表明,将 AP 和石墨烯以凝胶形式复合后,石墨烯对 AP 的热分解过程表现出明显的促进作用。与纯 AP 相比,通过不同干燥方式制备的 AP/石墨烯复合材料的低温分解峰均大大削弱或者完全消失,高温分解峰温均显著降低。其中,通过超临界 CO_2 干燥制备的 AP/石墨烯复合材料中石墨烯的促进作用最明显,其高温分解峰温降低了 $83.7\text{ }^\circ\text{C}$,表观分解热提高到 $2110\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ 。TG-FTIR 分析结果表明,AP/石墨烯复合材料的热分解过程中,AP 分解产生的氧化性产物与石墨烯发生了氧化反

应,生成了 CO_2 ,并产生大量的热。

(5) 三种干燥方式相比,通过超临界 CO_2 干燥制备的 AP/石墨烯复合材料中,AP 的含量最高,且 AP 的粒径尺寸为纳米级。与纯 AP 相比,通过超临界 CO_2 干燥制备的 AP/石墨烯复合材料的高温分解峰明显提前,表观分解热的提高也最为显著。从综合性能上来说,三种干燥方式中超临界 CO_2 干燥是制备 AP/石墨烯复合材料最合适的干燥方式。

致谢: 作者感谢北京理工大学材料学院张学同教授在石墨烯水凝胶和气凝胶制备方面给予的热心指导。

References

- (1) Zhou, L. M.; Liu, H. Y.; Li, F. S. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2006**, 22 (5), 627. [周龙梅, 刘宏英, 李凤生. 物理化学学报, **2006**, 22 (5), 627.] doi: 10.3866/PKU.WHXB20060521
- (2) Liu, H. B.; Jiao, Q. Z.; Zhao, Y.; Li, H. S.; Sun, C. B.; Li, X. F.; Wu, H. Y. *Mater. Lett.* **2010**, 64, 1698. doi: 10.1016/j.matlet.2010.04.061
- (3) Liu, L. L.; Li, F. S.; Tan, L. H.; Min, L.; Yi, Y. *Propellants Explos. Pyrotech.* **2004**, 29, 34.
- (4) Kapoor, I. P. S.; Srivastava, P.; Singh, G. *Propellants Explos. Pyrotech.* **2009**, 34, 351. doi: 10.1002/prop.v34:4
- (5) Luo, X. L.; Han, Y. F.; Yang, D. S.; Chen, Y. S. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2012**, 28 (2), 297. [罗小林, 韩银凤, 杨德锁, 陈亚苻. 物理化学学报, **2012**, 28 (2), 297.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201112012
- (6) Chandru, R. A.; Patra, S.; Oommen, C.; Munichandraiah, N.; Raghunandan, B. N. *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 6536. doi: 10.1039/c2jm16169a
- (7) Li, N.; Cao, M. H.; Wu, Q. Y.; Hu, C. W. *CrystEngComm* **2012**, 14, 428. doi: 10.1039/c1ce05858d
- (8) Chaturvedi, S.; Dave, P. N. *J. Exp. Nanosci.* **2012**, 7 (2), 205. doi: 10.1080/17458080.2010.517571
- (9) Han, X.; Sun, Y. L.; Wang, T. F.; Lin, Z. K.; Li, S. F.; Zhao, F. Q.; Liu, Z. R.; Yi, J. H.; Ren, X. E. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2008**, 91, 551. doi: 10.1007/s10973-007-8290-6
- (10) Reshmi, S.; Catherine, K. B.; Nair, C. P. R. *Int. J. Nanotechnol.* **2011**, 8 (10-12), 979.
- (11) Compton, O. C.; Nguyen, S. T. *Small* **2010**, 6, 711. doi: 10.1002/sml.v6:6
- (12) Geim, A. K.; Novoselov, K. S. *Nat. Mater.* **2007**, 6, 183. doi: 10.1038/nmat1849
- (13) Stoller, M. D.; Park, S. J.; Zhu, Y. W.; An, J. H.; Ruoff, R. S. *Nano Lett.* **2008**, 8 (10), 3498. doi: 10.1021/nl802558y
- (14) Du, X.; Skachko, I.; Barker, A.; Andrei, E. Y. *Nat. Nanotechnol.* **2008**, 3 (8), 491. doi: 10.1038/nnano.2008.199
- (15) Lee, C.; Wei, X. D.; Kysar, J. W.; Hone, J. *Science* **2008**, 321, 385. doi: 10.1126/science.1157996

- (16) Balandin, A. A.; Ghosh, S.; Bao, W. Z.; Calizo, I.; Teweldebrhan, D.; Miao, F.; Lau, C. N. *Nano Lett.* **2008**, *8* (3), 902. doi: 10.1021/nl0731872
- (17) Zhang, X. T.; Sui, Z. Y.; Xu, B.; Yue, S. F.; Luo, Y. J.; Zhan, W. C.; Liu, B. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 6494. doi: 10.1039/c1jm10239g
- (18) Xu, Y. X.; Sheng, K. X.; Li, C.; Shi, G. Q. *ACS Nano* **2010**, *4* (7), 4324. doi: 10.1021/nn101187z
- (19) Chen, W. F.; Yan, L. F. *Nanoscale* **2011**, *3*, 3132. doi: 10.1039/c1nr10355e
- (20) Hummers, W. S.; Offeman, R. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 1339. doi: 10.1021/ja01539a017
- (21) Boldyrev, V. V. *Thermochim. Acta* **2006**, *443*, 1. doi: 10.1016/j.tca.2005.11.038
- (22) Fan, X. Z.; Li, J. Z.; Fu, X. L.; Wang, H. *Acta Chim. Sin.* **2009**, *67* (1), 39. [樊学忠, 李吉祯, 付小龙, 王 晗. 化学学报, **2009**, *67* (1), 39.]
- (23) Li, N.; Geng, Z. F.; Cao, M. H.; Ren, L.; Zhao, X. Y.; Liu, B.; Tian, Y.; Hu, C. W. *Carbon* **2013**, *54*, 124. doi: 10.1016/j.carbon.2012.11.009
- (24) Lu, M.; Lü, C. X. *Journal of Nanjing University of Science and Technology* **2002**, *26*, 72. [陆 明, 吕春绪. 南京理工大学学报, **2002**, *26*, 72.]
- (25) Cooper, P. W. *Explosives Engineering*; Wiley-VCH: Albuquerque NM, 1996; pp 24–26.