DOI: 10.11883/1001-1455(2016)05-0715-06

利用液体炸药爆轰制备石墨烯薄片*

孙贵磊[1,3],闫鸿浩[2],李晓杰[2]
(1. 中国劳动关系学院安全工程系,北京 100048;
2. 大连理工大学工程力学系,辽宁 大连 116024;
3. 北京大学力学与空天技术系,北京 100871)

摘要: 强氧化性酸的环境下,石墨易形成石墨层间化合物(GICs),利用石墨这一特性,将天然石墨置于发烟硝酸中,并加入硝基甲烷,配制成液体炸药,使用塑料容器盛装后放入爆轰反应釜中引爆。收集爆轰产物,并利用 XRD、EDX、SEM、TEM、Raman 光谱、比表面积与孔隙度分析仪进行分析,结果显示:制备出的石墨烯具有良好的晶体特性并呈现极薄的片状结构,其比表面积达到天然石墨的 9.16 倍,平均厚度约为 14.73 nm。

关键词: 爆炸力学;石墨烯薄片;液体炸药;爆轰剥离;比表面积
中图分类号: O389 **国标学科代码**: 13035 **文献标志码**: A

自 2004 年石墨烯首次被制备,其独特的二维结构和优异的电学、光学、热学及机械性能使其迅速成为材料、化学、物理和工程领域的研究热点。大量研究表明,石墨烯及其衍生物在生物传感器、储氢材料、太阳能电池、半导体材料、纳米器件等领域具有重要的应用价值[1]。

目前,关于石墨烯的制备方法有很多种,从材料来源上大致可以分为两类,一类利用了石墨层间作用力相对层内原子间作用力较小的特点,将石墨层片进行剥离获取,如利用石墨为原料的机械剥离法[2]、利用膨胀石墨为原料的液相或气相剥离法及爆轰剥离法[3-5],该类方法所得产物的纯度高、缺陷少,且制备工艺简便快捷;另一类是通过化学方法合成,即通过将碳原子重新排列组合合成石墨烯,如碳化硅表面外延生长、氧化-还原法、化学气相沉积法等[6-8]。

爆轰制备技术最早应用于金刚石的制备合成,目前已应用于石墨[5]、纳米碳包金属[9-11]、纳米球状铜[12]、纳米氧化铝[13]、纳米氧化钛[14]、纳米氧化铁[15]、纳米锰酸锂[16]以及锰铁氧体(尖晶石)[17]的研究。爆轰制备技术具有工艺简单、效率高等特点,因而具有广阔的研究及应用前景。

1 实验材料与设备

实验材料:天然石墨、发烟硝酸(87%)、硝基甲烷。

实验设备:热处理炉、球形爆炸反应釜、起爆装置。

表征设备:XRD-6000、TEM(Tecnai 20)、SEM(FEI Quanta 200)、Raman 光谱仪(inVia)、SEM/EDX(JSM-5600LV)、NOVA-4000 比表面积与孔隙度分析仪(77 K,氮吸附)。

2 实验过程与产物表征

2.1 实验过程

将物质的量之比为 3∶3∶4 的石墨、发烟硝酸及硝基甲烷混合,过程如下:先将石墨与发烟 HNO_3 混合(用于制备 HNO_3 GICs),静置冷却后加入 CH_3NO_2,配置成液体炸药,混合时温度应保持在 273~293 K。之后将混合液体装入特定的塑料容器中,并将其置于爆轰反应釜的中心位置,密闭反应釜空

* **收稿日期**: 2015-07-01; **修回日期**: 2015-11-08
基金项目: 北京高等学校青年英才计划项目;中国劳动关系学院一般项目(13YY009)
第一作者: 孙贵磊(1980—),男,博士,副教授,sunguilei@126.com。

间,之后用雷管引爆混合液体后,收集爆轰产物。利用 XRD 与 EDX 分析爆轰前后石墨的成分变化,采用 SEM 与 TEM 技术对产物微观形貌及结构进行表征,通过 Raman 光谱对爆轰产物的结构进行分析,并根据孔吸附的结果对比前驱体与爆轰产物的比表面积。

2.2 产物表征

收集到的爆轰产物呈现黑色粉末状,粒径极为细小,通过表征设备所得结果分析如下。

2.2.1 XRD 分析

爆轰产物从反应釜内壁面收集,呈现黑色,其 X 射线衍射图谱如图 1 所示,图中纵坐标 I 表示衍射强度,横坐标 2θ 表示 X 射线衍射仪扫描整个衍射区域的角度。将图 1 与标准图谱中的 2h 型石墨衍射图谱进行对比,结果显示其特征峰(在图 1 中已标出的衍射峰)完全一致。在天然石墨的衍射图谱中,最强峰(002)峰和次强峰(004)峰在爆轰后峰值强度都减弱,而(100)、(102)、(103)峰的峰值强度却增强。数值显示,爆轰前后石墨的(002)峰衍射强度数值相差 72 倍;图 1 中,将天然石墨及爆轰产物的(002)峰按其衍射强度的原始数据显示于图 1 右侧,衍射强度对比非常明显,同理,爆轰产物的(004)峰也被大大削弱。

依据 X 射线衍射结果,利用 Scherrer 公式计算天然石墨及爆轰产物的半波宽与平均晶粒尺寸,将爆轰产物和天然石墨的参数列于表 1 中进行对比,表中,d_{002} 表示(002)方向晶面间距,即石墨层片间距,B_{002} 表示(002)峰的半波宽,D 表示平均晶粒尺寸。由表 1 可以看出,爆轰产物的平均晶粒尺寸为 14.73 nm,而天然石墨的平均晶粒尺寸为 39.95 nm。爆轰产物的平均晶粒尺寸大大减小,说明垂直于晶面方向的晶粒尺寸远小于天然石墨,即石墨层片已在爆轰过程中剥离。

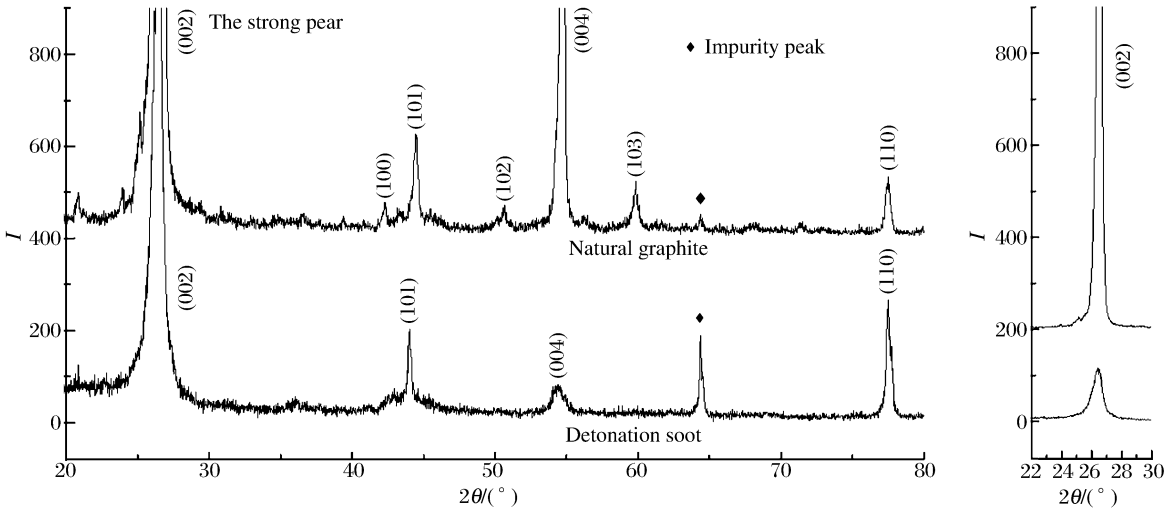

图 1 天然石墨与爆轰产物的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of natural graphite and detonation soot

表 1 利用 XRD 测得的天然石墨与爆轰产物的参数

Table 1 Parameters of natural graphite and detonation soot from XRD

样品	2θ/(°)	d_{002}/nm	B_{002}/pm	D/nm
爆轰产物	26.48	0.34	9.67	14.73
天然石墨	26.54	0.34	3.57	39.95

EDX 分析数据显示爆轰产物中 98.12%为碳元素,仅含有微量 Fe、Si 元素,因此,XRD 图谱中各峰值的变化并不是由于物质成分变化,而是因为粒径尺寸变化所致。实验中将发烟 HNO_3 与石墨进行混合后,由于石墨层间距(c 轴方向)较大,在强氧化性酸存在的条件下,使得 NO_3^- 插入石墨层间,形成受体型 GICs,并使石墨层间距进一步扩大。在引爆过程中,层间的 NO_3^- 迅速分解,生成大量气体,冲击

作用于相邻石墨层片将其推开，使其相互剥离，同时爆炸过程中，冲击破坏作用还将石墨层片破碎，使得爆轰产物相比天然石墨在 a 轴、c 轴方向的尺寸都大大减小，其中，作为特征峰的(002)、(004)峰，直接反映 c 轴方向晶粒的尺寸，爆轰后尺寸明显减小，衍射强度减弱，B 值增大，其特征峰严重宽化。基于相同原因，(100)、(102)、(103)3 个峰在爆轰产物中近乎于消失。

2.2.2　SEM 与 TEM 分析

利用 SEM 与 TEM 对爆轰产物进行表征，表征结果如图 2 所示，图 2(a)为天然石墨的 SEM 图，图中显示天然石墨的厚度及粒径较大，在肉眼可识别的范围；图 2(b)～(c)为爆轰产物的 SEM 图片，可以看出，爆轰产物呈现层片状，且厚度非常薄，图中所示薄片仅有 13.3 nm，这与表 1 中 Scherrer 公式所推导出 14.73 nm 的平均晶粒度基本相符，确定爆轰后石墨层已被剥离，形成非常薄的石墨层片，结合 XRD 的分析，可以确定爆轰产物为纯度较高的石墨烯；图 2(d)为爆轰产物的 TEM 图片，图中通过石墨层片可以看到背底网栅，表明所制备的石墨烯拥有极薄的厚度，这与 SEM 图(图 2(c))所得到的结果完全一致，同时图中也显示，所得石墨烯具有非常大的表面积，这一特性使所制备的石墨烯可应用于导电添加剂。

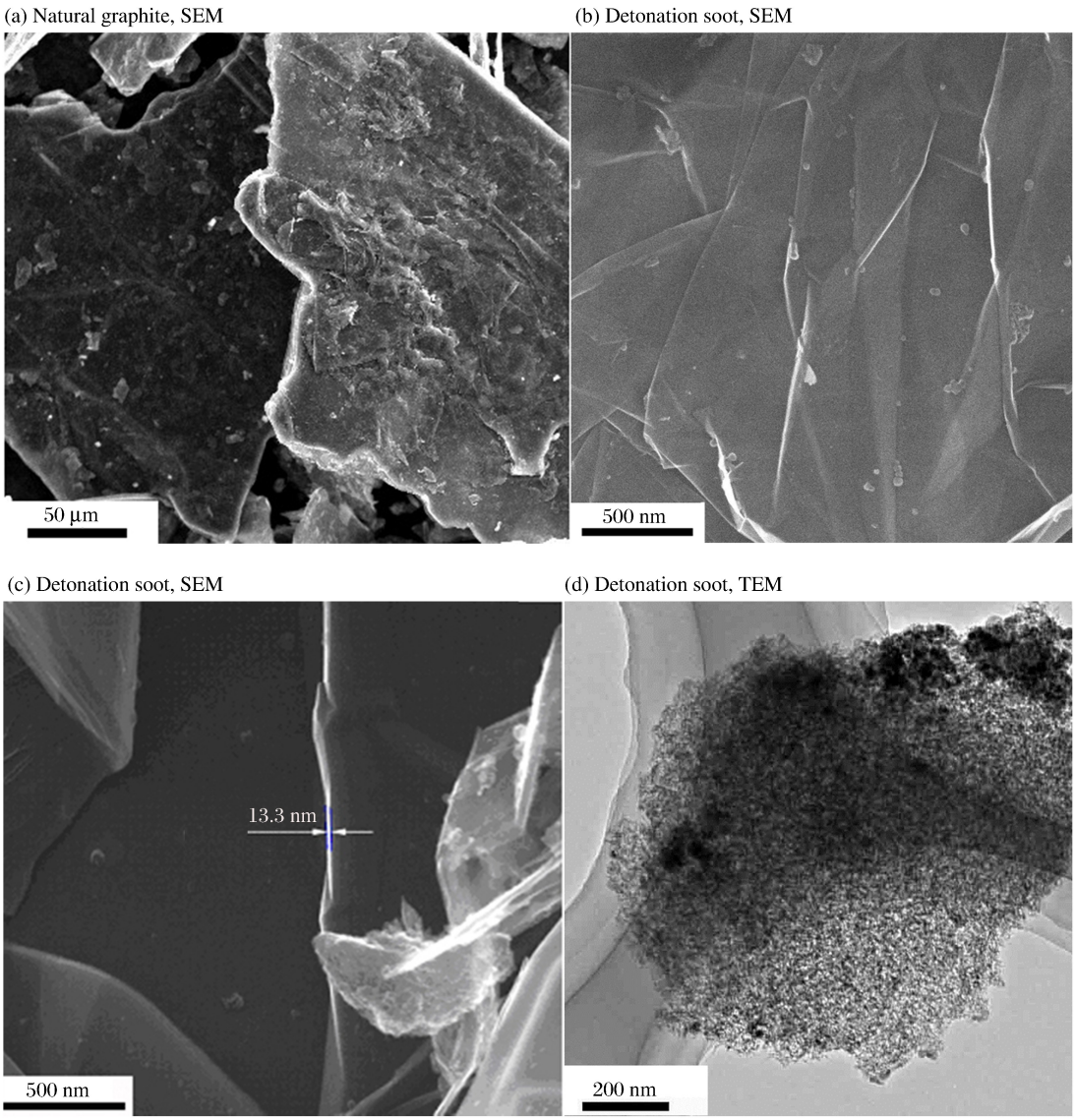

图 2　天然石墨与爆轰产物的 SEM 与 TEM 图

Fig. 2　SEM and TEM images of natural graphite and detonation soot

2.2.3 Raman 光谱分析

爆轰产物中碳的结构可以通过 Raman 光谱给出(图 3),纵坐标 I_R 表示 Raman 信号强度,横坐标 s_R 表示 Raman 频移。Raman 光谱中有两个明显的峰,分别是位于 1 576.56 cm^{-1} 处的 G-band 和位于 1 334.82 cm^{-1} 处的为 D-band。其中,G-band 主要是因为石墨基平面所有 sp^2 原子对的拉伸运动引起的,而 D-band 是粒子尺寸效应、晶格畸变等缺陷及无序等原因引起的[18]。所得到的 Raman 光谱(见图 3)中,G-band 强度较高,而 D-band 强度非常低,显示所制备的石墨烯晶体结构较好,同时也阐释了在对前驱体进行插层处理及爆轰剥离时,并未使爆轰产物中产生大量无定形碳。

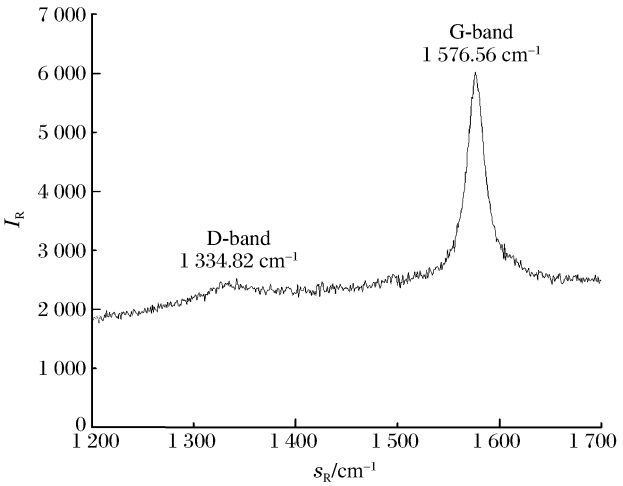

图 3 石墨烯的 Raman 光谱

Fig. 3 Raman spectrum of grapheme

2.2.4 吸附及比表面分析

采用比表面积与孔隙度分析仪分析天然石墨和爆轰产物石墨烯的比表面积、孔径分布,结果显示石墨烯、天然石墨的比表面积分别为 81.74、8.92 m^2/g,石墨烯的比表面积达到天然石墨的 9.16 倍,显示在相同条件下,作为爆轰产物的石墨烯具有更强的吸附脱附能力。图 4 给出了不同孔径对应的孔的表面积,其中,纵坐标 S_a 表示单位质量的表面积,横坐标 D_p 表示孔径。图 4 中可以看出,2～3 nm 的孔径对天然石墨的脱附量影响最大,而爆轰产物中,2～3 nm 的孔数量有所增加,脱附量的增加主要集中于 10 nm 以下,其中,对脱附量影响最大的为孔径 4 nm 左右的孔。由此可见,爆轰过程使得石墨层片剥离后形成石墨烯后,不仅使比表面积增大,而且改变了石墨孔吸附脱附能力的分布曲线,大量增加了 4 nm 左右孔径的孔的数量,使爆轰产物吸附脱附性能大大增强。

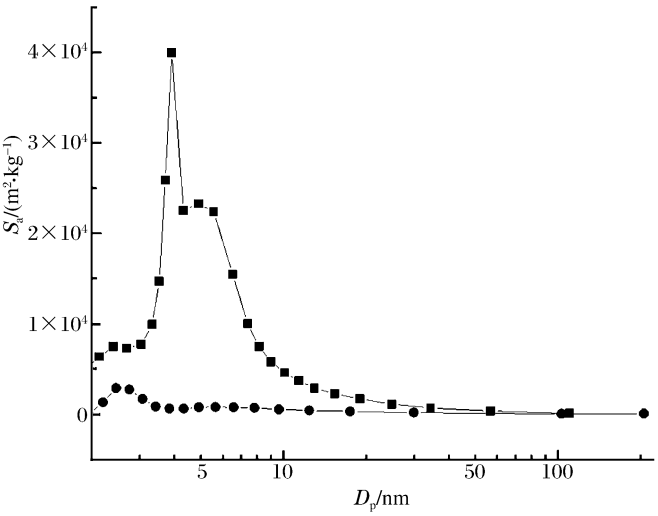

图 4 不同孔径及所对应的表面积

Fig. 4 Pore diameters and corresponding surface areas

3 结 论

(1)利用石墨在强氧化性酸的环境中可获得低阶插层的特点,以发烟硝酸与硝基甲烷为液体炸药组分,可以制备出具有完整的片状结构石墨烯薄片,薄片平均厚度约为 14.73 nm;

(2)利用强酸性液体炸药制备出的石墨烯薄片具有良好的晶体结构,液体炸药爆轰过程未增加无序碳的量;

(3)石墨烯的比表面积增大至天然石墨的 9.16 倍,其比表面积的增加主要源于直径低于 10 nm 的孔,其中 4 nm 左右孔的增加量最大;

(4)利用液体炸药制备石墨烯薄片,制备工艺简单、速度快、效率高、产物纯度高,但是需要专用的爆轰设备。

参考文献：

[1] Basua S, Bhattacharyyab P. Recent developments on graphene and graphene oxide based solid state gas sensors[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2012,173:1-21.

[2] 江莞，范宇驰，刘霞，等. 机械剥离法制备石墨烯及其在石墨烯/陶瓷复合材料制备中的应用[J]. 中国材料进展，2011,30(1):12-20.
Jiang Wan, Fan Yuchi, Liu Xia, et al. Preparation of graphene by mechanical exfoliation and its application in preparation of graphene/ceramic composites[J]. Materials China, 2011,30(1):12-20.

[3] Hernandez Y, Nicolosi V, Lotya M, et al. High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite [J]. Nature Nanotechnology, 2008,3(9):563-568.

[4] Qian Wen, Hao Rui, Hou Yanglong, et al. Solvothermal-assisted exfoliation process to produce graphene with high yield and high quality[J]. Nano Research, 2009,2(9):706-712.

[5] Sun Guilei, Li Xiaojie, Yan honghao. Detonation of expandable graphite to make micron powder[J]. New Carbon Material, 2007,22(3):242-246.

[6] Heer W A de , Berger C, Wu Xiaosong, et al. Epitaxial graphene[J]. Solid State Communications, 2007,143(1/2):92-100.

[7] Wang Zhijuan, Zhou Xiaozhu, Zhang Juan, et al. Direct electrochemical reduction of single-layer graphene oxide and subsequent functionalization with glucose oxidase[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2009,113(32): 14071-14075.

[8] Keun Soo Kim, Zhao Yue, Jang Houk, et al. Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes[J]. Nature, 2009,457(7230):706-710.

[9] Sun Guilei, Li Xiaojie, Wang Qiquan, et al. Synthesis of carbon-coated iron nanoparticles by detonation technique [J]. Materials Research Bulletin, 2010,45(5):519-522.

[10] Sun Guilei, Li Xiaojie, Yan Honghao, et al. A simple detonation method to synthesize carbon-coated cobalt[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009,473(1/2):212-214.

[11] Luo Ning, Li Xiaojie, Wang Xiaohong, et al. Synthesis and characterization of carbon-encapsulated iron/iron carbide nanoparticles by a detonation method[J]. Carbon, 2010,48(13):3858-3863.

[12] 孙贵磊. 球状纳米铜颗粒的爆轰法制备[J]. 爆炸与冲击，2012,32(3):273-277.
Sun Guilei. Spherical copper nano-particles prepared by a detonation technique[J]. Explosion and Shock Waves, 2012,32(3):273-277.

[13] 李瑞勇，闫鸿浩，王小红，等. 粉状混合炸药爆轰合成纳米氧化铝实验研究[J]. 爆炸与冲击，2013,33(增刊):157-160.
Li Ruiyong, Yan Honghao, Wang Xiaohong, et al. Ultrafine aluminum oxide particles prepared by detonation of powder explosive mixtures[J]. Explosion and Shock Waves, 2013,33(suppl):157-160.

[14] 曲艳东，李晓杰，张越举，等. 硫酸亚钛爆轰制备纳米 TiO_2 粒子[J]. 功能材料，2006,11(37):1838-1840.
Qu Yandong, Li Xiaojie, Zhang Yueju, et al. Prepation of nanosized TiO_2 particles utilizing $Ti_2(SO_4)_3$ by detonation technique[J]. Journal of Functional Materials, 2006,11(37):1838-1840.

[15] 孙贵磊，闫鸿浩，李晓杰. 爆轰制备球形纳米 γ-Fe_2O_3 粉末[J]. 材料开发与应用，2006,21(5):5-7.
Sun Guilei, Yan Honghao, Li Xiaojie, et al. Synthesis of nanometer globuler γ-Fe_2O_3 powder through detonation [J]. Development and Application of Materials, 2006,21(5):5-7.

[16] Xie Xinghua, Li Xiaojie, Zhao Zheng, et al. Growth and morphology of nanometer $LiMn_2O_4$ powder[J]. Powder Technology, 2006,169(3):143-146.

[17] 王小红，李晓杰，张越举，等. 爆轰法制备纳米 $MnFe_2O_4$ 的实验研究[J]. 高压物理学报，2007,21(2):173-177.
Wang Xiaohong, Li Xiaojie, Zhang Yueju, et al. Experiment research of nano manganese ferrite powders prepared by detonation method[J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2007,21(2):173-177.

[18] He Chunnian, Zhao Naiqin, Shi Chunsheng, et al. A practical method for the production of hollow carbon onion particles[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2006,425(1):329-333.

Preparation of grapheme by detonation using liquid explosive

Sun Guilei[1,3], Yan Honghao[2], Li Xiaojie[2]

(1. *Department of Safety Engineering, China Institute of Industrial Relations, Beijing* 100048, *China*;
2. *Department of Engineering Mechanics, Dalian University of Technology, Dalian* 116024, *Liaoning*, *China*;
3. *Department of Mechanics & Aerospace Engineering, College of Engineering, Peking University, Beijing* 100871, *China*)

Abstract: Graphite intercalation compounds (GICs) can be obtained when graphite is placed in strong oxidizing acids. Using this characteristic, we prepare liquid explosive by putting natural graphite in strong HNO_3 and mixing it with CH_3NO_2. Then we poured the mixture into a plastic container and placed the container at the center of a detonation reactor to ignite the explosive mixture. After the detonation, we collected and analyzed the soot by XRD, EDX, SEM, TEM, Raman spectroscopy, the specific surface area and porosity analyzer. Results indicate that the prepared grapheme possesses perfect crystal properties and exhibits a structure of thin sheets, with a specific surface area 9.16 times that of natural graphite and an average thickness of about 14.73 nm.

Key words: mechanics of explosion; grapheme flakes; liquid explosive; detonation split; specific surface area

(责任编辑 曾月蓉)

本刊关于稿件、版权等的声明

在投稿、稿件处理、发表等过程中,作者需注意如下问题:

1. 稿件是作者独立取得的原创性研究成果,无抄袭,无一稿多投,未在国内外公开发表过。

2. 稿件无政治错误,不涉及保密和拟申请专利的内容,已经过作者单位保密审查。

3. 作者署名和排序无异议,单位署名和排序无争议,且无知识产权纠纷。在稿件处理过程中,如有作者或单位署名变更,需有全体作者亲笔签名和全部单位盖章同意的书面声明。

4. 稿件由编辑部组织审稿。自收稿之日时,编辑部将在 4 个月内反馈处理结果。若超过 4 个月未答复的,作者有权另行处理稿件,但需事先通知编辑部。

5. 对录用的稿件,在尊重稿件内容的基础上,编辑部有权作必要的修改和删减,按规定进行标准化和规范化。

6. 稿件录用后,稿件的所有出版权归编辑部。

7. 稿件发表后,编辑部赠送样刊,并一次性付给作者稿酬及版权转让费。

爆炸与冲击

2016 年 9 月 25 日