文章编号:1000-5773(2012)06-0632-07

爆轰制备纳米石墨片的微观形成过程研究*

孙贵磊[1],李晓杰[2],闫鸿浩[2]

(1.中国劳动关系学院安全工程系,北京 100048;
2.大连理工大学工业装备分析国家重点实验室,辽宁大连 116023)

摘要:石墨的层状结构使外来物质可进入层间,形成插入层;插入层在爆轰条件下分解后可将石墨层片推开,形成纳米石墨薄片。通过建立石墨层间化合物有限元模型,利用 γ 拟合法获取层间化合物的相关参数,基于 Thomas-Fermi 方程推导出相邻石墨层片分离时的层间作用力与层间距的函数关系;通过 LS-DYNA 模拟了石墨层片的分离过程,并给出石墨层间距随时间的变化关系,从而阐明薄片状无粘连纳米石墨的形成过程。

关键词:纳米石墨片;制备机理;LS-DYNA;石墨层间作用力
中图分类号:O389 **文献标识码**:A

1 引 言

石墨具有独特的六角网状平面层状结构,层内相邻碳原子间以 sp^2 杂化,每个碳原子周围形成 3 个 σ 键,层面碳原子间是极强的大 π 键,具有与金属键一样的键能,结合能为 586 kJ/mol,在 σ 键的作用下形成坚固的网平面,这些网平面相互层叠成层状结构[1]。层间的结合由平面网层内平行于层面运动的 π 电子,以微弱的 van der Waals 力结合,该结合力只有 17 kJ/mol。石墨晶体的这种层状结构使得层间存在一定空隙,在一定条件下,某些反应物(如酸、碱、卤素)的原子(或单个分子)可在浓差推动力或电场力的作用下,“挤入”石墨层间,在层间扩散并与碳网平面形成石墨层间化合物(GICs)。GICs 在遇到高温时将会分解,产生一种沿石墨晶轴(c 轴)方向的推力,而对此轴向力与层间作用力定量化的研究较少[2-4]。

目前诸多文献局限于对 GICs 受热时的现象描述,如加热时迅速膨胀,但对具体的膨胀速度及膨胀产物尚无 GICs 分解与石墨层片剥离机理的深入报道。探讨 GICs 的分解过程,分析受热条件对爆轰产物的影响,进一步对 GICs 分解时的受力状况进行研究,不仅能解决纳米石墨薄片的形成机理,也可为 GICs 在工程领域及军事领域的广泛应用提供理论支持。此外,爆轰裂解 GICs 制备出的纳米石墨层片薄、面积大,并且石墨具有良好的导电和导热特性,因而纳米石墨片可用于导电复合材料、防静电涂料的添加剂;同时,在电磁屏蔽材料、高级导电油墨、高强度工程塑料及国防工业、航空航天工业、汽车工业、通讯产业及能源产业等领域都具有潜在的应用前景[5-7]。

2 实验与现象

由于硝酸本身是一种氧化剂,以气-固反应方式即可非常容易地完成插层[8],因而实验采用硝酸作为插层剂。

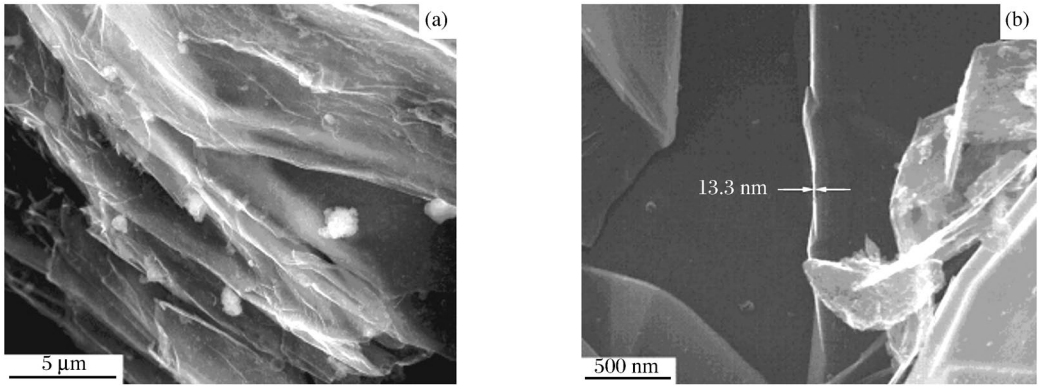
* **收稿日期**:2011-04-13;**修回日期**:2011-10-21
基金项目:中国劳动关系学院“中央高校基本科研业务费专项资金”资助项目(12zy001)
作者简介:孙贵磊(1980—),男,博士,副教授,主要从事爆轰合成及爆炸安全领域的研究. E-mail:sunguilei@126.com

2.1　加热实验

将物质的量比为 3∶3∶4 的石墨、硝酸、硝基甲烷进行混合,在此配比条件下石墨层间可形成均匀且完整的插层[8],将已完成插层的石墨放入 400 ℃的环境中快速加热,即可得到蠕虫状石墨,其扫描电镜(SEM)像如图 1(a)所示。

2.2　爆轰实验

将物质的量比为 3∶3∶4 的石墨、硝酸、硝基甲烷进行混合,在爆炸容器中用雷管引爆(硝酸与硝基甲烷形成液体炸药),从爆轰容器内壁收集爆轰产物,得到粒径为微米级、厚度在 10～50 nm 范围的片状石墨,层片间无粘连[9],其 SEM 像如图 1(b)所示。



(a) Heating soot　　(b) Detonation soot

图 1　加热实验产物与爆轰实验产物的 SEM 图像

Fig. 1　SEM images of heating soot and detonation soot

从两种实验的 SEM 图像可以看出,在两种实验条件下,虽然 GICs 受热后都迅速膨胀,但加热实验所得产物仅能沿 c 轴膨胀,不能实现片层之间的完全分离;而爆轰实验所得产物是片层分离的,无粘连现象存在。其根本原因在于,两种实验条件下对层间化合物的加热速度不同:在加热实验时石墨层间化合物在单位时间内的受热量小,膨胀速度慢,对石墨层片的冲击作用较小;而在爆轰实验时有瞬间的高温作用于石墨层片,使其在瞬间加热到数千摄氏度的高温,层间化合物瞬间分解,爆炸产生大量气体作用于石墨层片,并将其推开,形成纳米石墨薄片。

3　纳米石墨片形成机理分析

原材料混合后制得 GICs 的化学式为 $C_{24}^{+}\cdot NO_3^{-}\cdot 3HNO_3$[8]。从该化学式可看出,插层是通过 NO_3^{-} 及 HNO_3 进入石墨层间并与层片上的碳原子结合完成的。在爆轰实验中,GICs 发生分解反应,生成大量气体并释放出热量,且速度极快,属于微观形式下的爆炸。

根据炸药爆轰理论,需借助 LS-DYNA 分析石墨层片的分离过程,即建立 GICs 的有限元模型,并加载石墨层间作用力及层间化合物参数,通过模拟分析薄片的形成过程来研究纳米石墨薄片的制备机理。

3.1　GICs 有限元模型的建立

在石墨层间化合物 $C_{24}^{+}\cdot NO_3^{-}\cdot 3HNO_3$ 的结构中,一个 NO_3^{-} 只能与一个 C^{+} 结合成键,在发生分解反应时,参与反应的是 C^{+}、NO_3^{-} 和 HNO_3,因而发生分解反应的层间化合物的化学式应为 $C^{+}\cdot NO_3^{-}\cdot 3HNO_3$,如图 2 所示,该层间化合物的密度为 1.52 g/cm^3[9]。

从宏观状态上看石墨是薄片型,所对应的 GICs 单元模型尺寸如图 3 所示。但从实际比例模型看,石墨层占有一定的体积,而且因为电子层的相互作用,使理想石墨层片之间可以保持 0.335 4 nm 的距离不变。为计算方便,将理想状态下的石墨层片连同其电子层的作用区域,整体视为石墨层片所占有的

空间体积，即：在未发生插层反应时，石墨层片为一实体；当发生插层反应后，插层部分的体积可视为层间增大的体积。因此，在对 GICs 进行分析计算时，去除石墨层片所占有的体积后，剩余体积即为层间化合物所占有的体积。

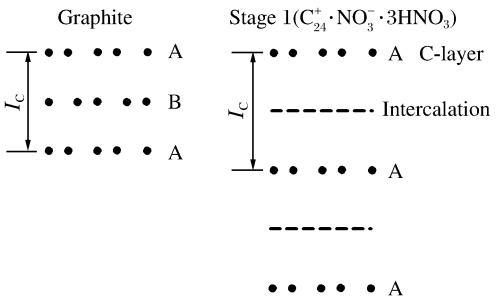


图 2 石墨与一阶石墨层间化合物的结构示意图

Fig. 2 Schematic structure of graphite and 1-stage GICs

设计思想：根据一阶 HNO_3 GICs 的体单元模型(见图 3)，建立 GICs 的单元有限元模型。图 4 为单元模型的横截面示意图，将石墨有限元模型的底层固定，在上层石墨上施加均布载荷，爆轰时，微型层间化合物炸药迅速受热分解产生大量气体，冲击作用于石墨层片。利用 LS-DYNA 模拟分析此过程时，需要获得 JWL 状态方程的相关参数，同时需要实时加载石墨层间作用力与层间距的函数，此处采用文献[10]中提供的 γ 拟合法，可获得 JWL 状态方程的状态参数，见表 1。

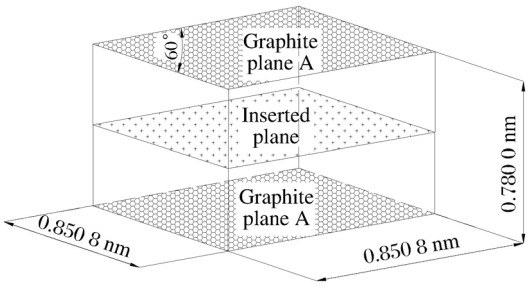


图 3 一阶 HNO_3 GICs 的体单元模型图

Fig. 3 Schematic of 1-stage HNO_3 GICs volume unit

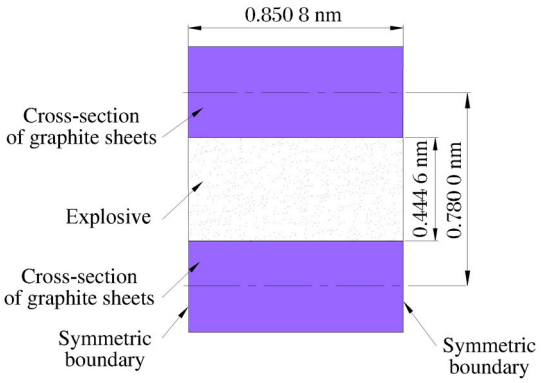


图 4 单元模型横截面示意图

Fig. 4 Schematic of unit model section

表 1 石墨层间化合物参数

Table 1 Parameters of GICs

ρ_0 /(g/cm^3)	D /(km/s)	p_{CJ} /(MPa)	β	K	G	σ_y	A	B	R_1	R_2	Ω	E_0	V_0
1.52	6.965	1.891	0.0	0.0	0.0	0.0	6.414 0	0.348 0	5.595 3	2.00	0.20	0.01	1.0

炸药类型确定后，相应的密度与爆速是不变的。在对运动过程进行分析时，几何尺寸增大后，边界条件保持不变。

微观上分子间距很小，能量交换也很快，采用宏观尺度下建立的模型来模拟微观尺度的受力运动情况，必然存在一的定缺陷，如能量的交换将导致炸药爆轰温度降低、推力减小，使计算出的相邻石墨层片的分离时间小于石墨层片实际的分离时间值，但此影响不会导致数量级上的误差；另外，模型中还忽略了层间物质与层片上碳原子之间的氧化反应问题，即没有考虑碳原子氧化后层间作用力减小的问题。鉴于目前可以达到的研究水平与条件，建模时只能忽略这两个方面的影响。利用 LS-DYNA 程序进行模拟，得出石墨层片裂解时的近似运动状况，可以从一定程度上反映石墨层间化合物分解的机理，以及石墨层片分离时的运动规律，因而该模拟过程是行之有效的。

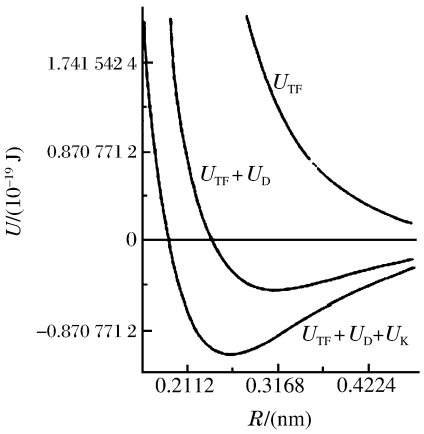
3.2　石墨层片间作用力的计算

Santos 等[11]研究了石墨层间能量后,根据碳原子电子层结构特点,使用"六电子模型"及 TF 方程进行计算,给出了石墨层间能量图,见图 5。图 5 中下面的两条曲线分别是利用 Dirac 修正项、Kirzhnits 修正项等对 U_{TF} 值修正后得到的曲线。而 Gaite 等[12]利用"一电子模型"和 TFD 方程,以积分的形式给出电子体系的能量

$$U=\int \mathrm{d}v\left[\frac{3\pi^2\hbar^2}{10m}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{2/3}\rho^{5/3}+\frac{E^2}{8\pi}-\frac{3e^2}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3}\rho^{4/3}\right] \tag{1}$$

式中:$\hbar$ 为普朗克常量,m 为电子质量,$-e$ 为带电量,ρ 为电荷密度,E 为电场强度。

由图 5 可以看出,对 U_{TF} 进行精确修正后的能量为 $U_{TF}+U_D+U_K$,由于修正主要是针对层间距 $R<0.1584$ nm 的精确修正[13],因而在 R 较大时其修正作用微弱。将精确修正后的能量($U_{TF}+U_D+U_K$)与 U_{TF} 进行比较后可以看出:当层间距 $R<0.3346$ nm 时,修正项起较大作用,修正效果明显;而当 $R>0.3346$ nm 时,3 条曲线的变化趋势基本一致,对数值的修正效果可忽略。本计算借鉴了 Gaite 所使用的"一电子模型",在只考虑动能和势能的情况下,利用 TF 方程计算能量,得出 $R>0.3346$ nm 时能量 U_{TF} 的表达式以及力常数 k 的表达式。



U_{TF}, TF energy; U_D, exchange (Dirac) energy; U_K, inhomogeneity (Kirzhnits) energy

图 5　由 TF 方程得到的层间结合能

Fig. 5　Interlayer binding energy from TF equation

为计算方便,推导过程采用原子单位(a. u.,即 $\hbar=m=e=1$)。根据文献[11],TF 方程的表达式为

$$\frac{\mathrm{d}^2\varphi}{\mathrm{d}x^2}=\frac{4e}{3\pi\hbar^3}(2me)^{3/2}\varphi^{3/2}$$

利用原子单位对上式化简,得

$$\frac{\mathrm{d}^2\varphi}{\mathrm{d}x^2}=\frac{8\sqrt{2}}{3\pi}\varphi^{3/2} \tag{2}$$

此处取 $R=\infty$ 处的电势为零,相应的 TF 能量 U_{TF} 为零。

设两层间的任意一点到最近平面的距离为 x,对计算中用到的量进行初始化。石墨层片电子的面密度为

$$\sigma=\frac{4}{3\sqrt{3}d^2}ne \tag{3}$$

式中:d 为层片内碳原子间共价键的键长(0.1418 nm)。对于"一电子模型",$n=1$。石墨层间的电子密度为

$$\rho=\frac{\sigma}{x}=\frac{2\sigma}{R} \tag{4}$$

对应于 GICs 有限元模型,根据电场理论以及经典 Poisson 方程,得到电场 E、电势能 Φ、电荷密度 ρ 在原子单位制下的关系为

$$\frac{\mathrm{d}\varphi}{\mathrm{d}x}=-E\ ,\ \frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}x}=-4\pi\rho\qquad \varphi,E,\rho\geqslant 0 \tag{5}$$

取电场强度的边界为

$$E(0)=2\pi\sigma,\quad E\left(\frac{R}{2}\right)=0 \tag{6}$$

因此,(2)式可变为

$$\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}x}=-\frac{8\sqrt{2}}{3\pi}\varphi^{3/2}$$

将(5)式中的 $E=-\frac{\mathrm{d}\varphi}{\mathrm{d}x}$ 分别乘到上式两端,得到两端对 x 求导的方程

$$\frac{\mathrm{d}E^2}{\mathrm{d}x}=-\frac{16\sqrt{2}}{3\pi}\varphi^{3/2}\frac{\mathrm{d}\varphi}{\mathrm{d}x}$$

积分后

$$E^2+C=\frac{32\sqrt{2}}{15\pi}\varphi^{5/2}\qquad (C\text{ 为积分常数}) \tag{7}$$

联合(2)式、(5)式和(7)式可得

$$x=-\left(\frac{9\pi^2}{250}\right)^{1/5}\int(E^2+C)^{-3/5}\mathrm{d}E \tag{8}$$

因而石墨层间距 R 的值为

$$R=2\left(\frac{9\pi^2}{250}\right)^{1/5}\int_0^{E_0}(E^2+C)^{-3/5}\mathrm{d}E \tag{9}$$

(4)式前两项给出了单原子区域的能量

$$U_{\mathrm{TF}}(R)=\left(\frac{3}{10}\pi^2\right)\left(\frac{3}{\pi}\right)^{2/3}\int_0^{\frac{R}{2}}\rho^{5/3}\mathrm{d}x+\frac{1}{8\pi}\int_0^{\frac{R}{2}}E^2\mathrm{d}x \tag{10}$$

将 U_{TF} 对层间距($x=R$)求二阶导数,可得力常数 k 的计算公式

$$k\equiv\left(\frac{\mathrm{d}^2U_{\mathrm{TF}}}{\mathrm{d}x^2}\right)_{x=R_0} \tag{11}$$

联立(2)式～(6)式及(8)式～(10)式后,可得

$$k\equiv\left(\frac{3^{2/3}}{2}+\frac{4}{3}\right)\pi^{4/3}\sigma^{5/3}x^{-8/3}=2.373\pi^{4/3}\sigma^{5/3}x^{-8/3} \tag{12}$$

由此,对于"一电子模型",当石墨处于平衡位置 $R_0=0.3346$ nm 时,力常数 k_{TF} 为 $3.082\,384\times10^{15}$。

插层反应后,石墨层的间距大于原始石墨层的间距,随石墨层片间距的增大,层片间的作用力减小。参照文献中的实验数据(见表 2),利用"一电子模型"及 TF 方程对力常数进行计算时,力常数数值与实验数据吻合较好。

3.3 LS-DYNA 模拟分析

用 * MAT_HIGH_EXPLOSIVE_BURN 作为材料的基本模型,利用表 1 中的参数,通过施加载荷,找出一系列不同时间所对应的层间距的值;利用推导得出的力常数计算公式进行计算,得出此时上层石墨片上所受的层间作用力,取代原 k 文件中 * DEFINE_CURVE 命令下的设定值。多次重复以上工作,直至时间位移曲线形状稳定,对应数值不再发生变化,即得到石墨层间距随时间的变化关系,如图 6 所示。

表 2 实验值与计算值对比(原子单位)

Table 2 Comparison of experimental and calculated quantities (atomic units)

Method	Interlayer distance /(nm)	Force constant /(10^{15})
Empiric[12]	0.3355	3.0503
Experiment[13]	0.335 39±0.001 06	3.146 6±0.080 3
TF equation	0.3355	3.0824

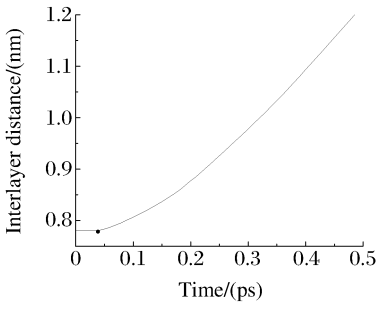


图 6 层片间距随时间的变化关系

Fig. 6 Relationship between time and interlayer distance

由图 6 可知,在 0.038 ps 之前,化学键断裂,层间化合物爆炸,冲击波开始作用于石墨层片上;随着爆炸产物

的进一步膨胀,冲击波作用于石墨层片,爆炸冲击作用大于石墨层片间的引力,使石墨层间距增大,层间距的增大使层间作用力进一步减小,在0.440 ps时间内层片间距可达到 1.14 nm,最终导致层间作用力消失,相邻石墨层片彻底剥离,制备出层片间无粘连的纳米厚度石墨薄片。

4　结　论

(1) 通过爆轰 GICs 制备纳米石墨薄片,完全不同于加热分解 GICs 的方式,根本原因在于当液体炸药被引爆后,HNO_3 插层的 GICs 被瞬间加热至高温,层间化合物化学键断裂并迅速分解而爆炸,在0.440 ps的时间内释放出大量气体并冲击作用于相邻石墨层片,石墨层片间距增大,层间作用力指数衰减,相邻石墨层片迅速分离,从而制备出层片间无粘连的纳米石墨薄片。

(2) 爆轰法制备纳米石墨薄片,采用 HNO_3 作为插层剂时,爆轰后完全分解生成气体,制备效果取决于外部炸药爆炸冲击及层间化合物爆炸冲击的双重破碎作用,使片层间无粘连,石墨片粒径小。

(3) 使用"一电子模型",利用 TF 方程计算能量,推导出的力常数 k 的表达式的计算值与实验值吻合较好。

References:

[1] Hugh O. Pierson. Handbook of Carbon, Graphite, Diamond, and Fullerenes: Properties, Processing, and Applications [M]. New Jersey: Noyes Publication, 1993: 23-37.

[2] Guan H, Pan G P, Zhou Z N, et al. Experimental study on millimeter wave attenuation properties of expansible graphite smoke composition [J]. Initiators & Pyrotechnics, 2004, 2: 1-3. (in Chinese)
关　华,潘功配,周遵宁,等. 可膨胀石墨发烟剂对毫米波衰减性能的实验研究 [J]. 火工品, 2004, 2: 1-3.

[3] Liu G Q, Yan M. The preparation of expanded graphite using fine flaky graphite [J]. New Carbon Materials, 2002, 17(2): 13-18. (in Chinese)
刘国钦,闫　珉. 利用细鳞片石墨制备膨胀石墨的研究 [J]. 新型炭材料, 2002, 17(2): 13-18.

[4] McAllister M J, Li J L, Adamson D H, et al. Single sheet functionalized graphene by oxidation and thermal expansion of graphite [J]. Chem Mater, 2007, 19: 4396-4404.

[5] Sun G L, Li X J, Qu Y D, et al. Preparation and characterization of graphite nanosheets from detonation technique [J]. Mater Lett, 2008, 62(4/5): 703-706.

[6] Sun G L, Li X J, Yan H H. Detonation of expandable graphite to make micron powder [J]. New Carbon Material, 2007, 22(3): 242-246.

[7] Sun G L, Wang Q Q. Methods of preparing graphite nanopowders [J]. Mater Rev, 2009, 23(12): 34-38.

[8] Enoki T, Suzuki M, Endo M. Graphite Intercalation Compounds and Applications [M]. New York: Oxford University, 2003: 38-40.

[9] Sun G L, Li X J, Yan H H, et al. Production of nanosized graphite powders from natural graphite by detonation [J]. Carbon, 2008, 46(3): 476-481.

[10] Zhao Z, Tao G, Du C X. Application research on JWL equation of state of detonation products [J]. Chinese Journal of High Pressure Physis, 2009, 23(4): 277-282. (in Chinese)
赵　铮,陶　钢,杜长星. 爆轰产物 JWL 状态方程应用研究 [J]. 高压物理学报, 2009, 23(4): 277-282.

[11] Santos E, Villagrá A. Thomas-Fermi calculation of the interlayer force in graphite [J]. Phys Rev B, 1972, 6(8): 3134-3141.

[12] Gaite E, Leal M, Santos E. Study of interplanar binding in graphite by extended Thomas-Fermi theory [J]. Phys Rev B, 1985, 31(12): 8226-8231.

[13] Leal M, Santos E. Calculation of binding between layers in graphite by the Thomas-Fermi-Kirzhnits method [J]. Il Nuovo Cimento D, 1982, 1(5): 716-724.

Microscopic Mechanism Research on Graphite Nanosheets Preparation by Detonation Technique

SUN Gui-Lei[1], LI Xiao-Jie[2], YAN Hong-Hao[2]

(1. *Department of Safety Engineering, China Institute of Industrial Relations, Beijing* 100048, *China*;
2. *State Key Laboratory of Structural Analysis for Industrial Equipment, Dalian University of Technology, Dalian* 116023, *China*)

Abstract: According to the property that foreign materials can insert into graphite layers, nanometer graphite sheets with perfect performance can be prepared by detonation technique. This research, through establishing a finite element model of graphite intercalation compounds, obtained detonation parameters by fitting method, and revealed the functional relation between force and distance of the adjacent graphite interlayer with Thomas-Fermi equation. At last, the splitting process of adjacent graphite layer was simulated by LS-DYNA. Furthermore, the process of preparing graphite nanosheets by detonation technique was also described.

Key words: graphite nanosheets; preparation mechanism; LS-DYNA; binding force between graphite layers

向 审 稿 者 致 谢

2011 年 10 月到 2012 年 10 月，本刊承蒙高压物理及其相关学科领域的许多专家帮助，审阅了大量稿件，使本刊得以顺利出版发行。为此，编辑部特向下列各位审稿者致谢！

丁 宁 于 川 马天宝 马永昆 马桂存 王少龙 王玄玉 王礼立 王 成 王志军 王金相 王建灵
王建涛 王绍青 王 春 王 赵 王秋良 王彦平 王海福 王 翔 王 裴 文 潮 方棋洪 尹益辉
布 和 龙 源 卢永刚 卢芳云 卢新培 史 琳 宁 成 冯楚德 成丽蓉 朱万成 朱少平 朱志武
朱品文 朱 锡 庄 茁 刘小林 刘 伟 刘庆明 刘建湖 刘俊来 刘庭成 刘 彦 刘晓旸 刘海风
刘 景 刘福生 刘 曦 闫 华 江汉湖 汤文辉 许泽建 许 斌 孙久勋 孙 杰 孙金华 孙鹤鸿
苏文辉 杜志明 杜建国 巫绪涛 杨 扬 杨 军 杨英姿 杨 涛 杨瑞金 李木森 李 文 李 平
李生才 李永池 李国基 李学如 李晓杰 李疎松 束小建 肖鹤鸣 何长江 何远航 闵新民 汪长栓
沈兆武 沈 群 宋茂双 宋顺成 张凤国 张先锋 张 伟 张 奇 张晓立 张 鹏 张震宇 张德志
张德良 陈小伟 陈 刚 陈向荣 陈 军 陈良辰 陈栋泉 陈鹏万 范宝春 林柏泉 罗艾民 金庆华
周永胜 周听清 周 霖 庞宝君 郑海飞 房玉军 赵永涛 赵建福 郝爱民 荣吉利 胡永乐 胡时胜
胡晓棉 柏劲松 柳 森 战再吉 段卓平 施行觉 施尚春 洪延姬 洪时明 姚振汉 贺红亮 贺端威
班士良 索 涛 贾宪振 贾 斌 顾 民 顾晓辉 钱汉明 倪晓武 徐力方 徐松林 徐 森 徐 鹏
徐福锴 翁继东 高尔新 高春晓 郭长铭 郭常新 唐志平 涂宗财 陶 钢 陶俊林 姬广富 黄风雷
黄西成 黄建文 黄寅生 崔启良 银建中 章军锋 梁乃刚 梁龙河 隋 郁 彭其先 彭金华 董 刚
董 奇 蒋建伟 韩永斌 喻健良 傅 华 傅智敏 曾庆梅 谢兴华 楼建锋 虞吉林 解立峰 蔡建超
管公顺 廖小军 谭多望 谭荣清 谭柱华 谭柱华 樊尚春 潘功配 戴诚达

《高压物理学报》编辑部