

文章编号: 1006-9941(2005)05-0330-03

以水为保护介质爆轰法合成纳米石墨

姚惠生, 黄风雷, 仝毅

(北京理工大学爆炸与安全科学国家重点实验室, 北京 100081)

摘要: 介绍了以水为保护介质和冷却剂利用炸药爆轰制备纳米石墨的方法。该法简单易行, 操作安全、成本低, 石墨得率和纯度都很高, 颗粒分布集中, 用 TNT/RDX/石墨混合药柱制得的纳米石墨中位粒径达到 9.3 nm, 比表面达到 $1116.2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。

关键词: 爆炸力学; 纳米石墨; 水; 保护介质; 爆轰

中图分类号: O389

文献标识码: A

1 引言

纳米石墨粉体材料是一种高新技术材料, 可作为功能材料、添加剂、制导干扰剂、贮氢材料等, 广泛应用于国防和民用领域^[1]。现代化工业生产中制备微细石墨的常用方法是机械球磨法、气流粉碎法和射流对撞法^[2]。这些方法存在能耗大、效率低, 易于混入杂质, 粉碎效果不理想等缺点。爆轰法是目前大量制备纳米石墨的有效方法。早期制备过程是用非氧化性气体(如 CO_2 、 N_2 等)作为冷却和保护介质^[3], 虽然也能得到纳米石墨, 但充气过程较复杂, 而且频繁的爆炸作用不能保障容器的密封性, 这严重影响了纳米石墨的得率和纯度。为此, 本文介绍以 TNT、RDX 和石墨为原料, 以水为保护介质和冷却剂制备纳米石墨的方法。

2 实施步骤

第一步为合成阶段。采用注装或压装的方式将 TNT、RDX、石墨制成不同配比的药柱, 按图 1 所示原理进行组装。首先将电雷管、传爆药柱和原料药柱组装成爆轰序列, 放入装有保护介质的容器中, 然后悬挂于爆炸罐中, 引爆后, 等待产物充分沉降再排出废气, 收集容器内壁及底部的黑色粉末, 过 150 目筛, 除去固体杂物, 得到爆轰灰。

第二步为提纯阶段。用王水浸泡爆轰灰 24 h, 然后倾去上层酸液, 用蒸馏水充分洗涤至中性, 离心过滤、将沉淀物烘干, 得到的产物即为石墨粉。

3 结果分析

表 1 为两种装药配比的药柱在不同保护介质中爆

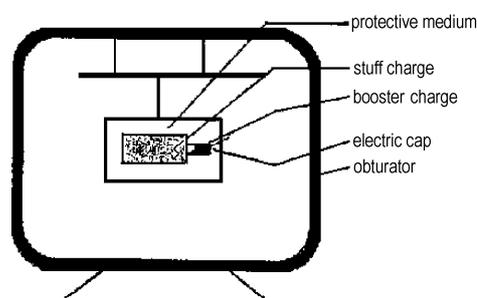


图 1 爆轰装置结构示意图

Fig. 1 The sketch diagram of detonation device

轰合成纳米石墨结果比较。前期研究结果^[4,5]表明, TNT 炸药爆炸后分解出游离的碳原子, 在高温高压的条件下结构重组, 形成石墨结构。在随后的降温过程中, 由于保护气氛的不同, 则冷却速度不一样, 冷却速度较快的, 则大部分石墨结构的碳被保存下来, 而冷却速度较慢的, 则有部分石墨结构被氧化变成气体, 故石墨量变少。在这两种惰性气氛中, CO_2 气体的吸热最大, 故生成的纳米石墨粉在其内的冷却速度最快, 所以纳米石墨粉的产率高。在 N_2 保护气氛中的冷却速度居中, 在真空条件下的冷却速度最小, 所以纳米石墨粉的产率在 N_2 中居中, 在真空条件下最少。而用水作为炸药爆轰法制备纳米石墨的保护介质, 由于水的比热大, 可以使爆轰产物迅速、均匀冷却, 爆轰分解出的游离碳快速进入石墨相稳定区, 从而提高纳米石墨的得率。

由图 2(a)可见, 在真空中(1-1[#]), 经混酸处理后, 除去部分杂峰, 但石墨峰尖锐, 底部宽化不显著。1-2[#]和 1-3[#]分别是在 CO_2 和 N_2 气体介质中, 从处理后的纳米石墨来看, 峰位置和峰数量相差无几, 杂峰较在真空中减少且石墨峰底部宽化明显。1-4[#]是试验得到的最好结果, 处理后只有石墨峰, 不含其它晶体的衍射峰。同样, 图 2(b)中, 改变装药配比, 也得到上述结果。这

收稿日期: 2004-08-30; 修回日期: 2004-11-17

作者简介: 姚惠生(1977-), 男, 博士。e-mail: yaohuisheng@bit.edu.cn

一方面说明提纯效果较好,另一方面表明水作保护介质对爆轰时生成石墨有利。

表 1 不同介质爆轰合成纳米石墨得率的比较

Table 1 Ultrafine graphites yields in different media

No.	charge ratio	protective media	weight of explosive/g	weight of black powder/g	UFG /g	yields of UFG/%
1-1 [#]	TNT/RDX	vacuum air	100	6	1.5	1.5
1-2 [#]	(95/5)	CO ₂		13	9.75	9.75
1-3 [#]		N ₂		8	6	6.0
1-4 [#]		water		26	22.8	22.8
2-1 [#]	TNT/RDX/	vacuum air	100	5	1.25	1.25
2-2 [#]	graphites	CO ₂		9	2.7	2.7
2-3 [#]	(80/5/15)	N ₂		11	3	3.0
2-4 [#]		water		37	32.5	32.5

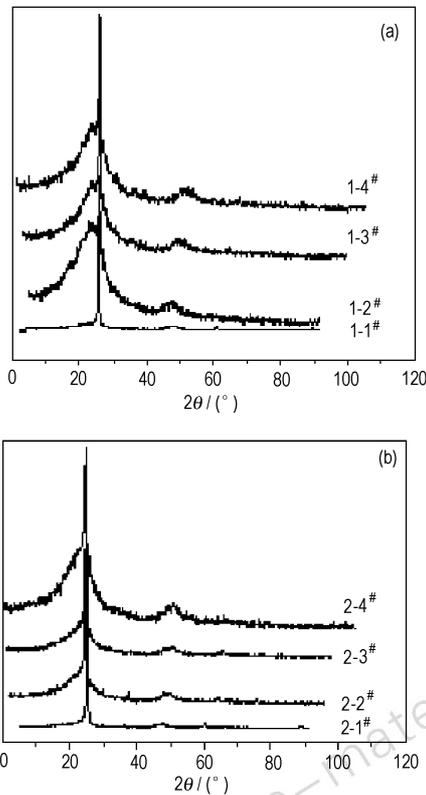


图 2 不同介质爆轰合成纳米石墨 X 射线衍射图谱的比较
Fig. 2 X-ray diffraction spectra of UFG in different media

由表 2 可看出,以水为保护介质,两种不同配比所得纳米石墨的中位径均在 9 nm 左右,爆轰法得到的纳米石墨都呈现纳米小尺寸,这是由于爆轰过程持续时间很短,石墨晶粒来不及充分生长而呈现纳米小尺寸。而且,在水介质中以 TNT/RDX/石墨装药,制得了比表面积 1000 m² · g⁻¹ 以上的纳米石墨。超微粒子的高表面活性使纳米石墨可望成为新一代优异的贮氢材料。由于每单位氮吸附比表面纳米石墨的贮放氢约为每单

位氮吸附比表面超级活性炭上贮放氢量的 3~4 倍^[6],因而高比表面积的纳米石墨可用来研究贮存氢。

透射电镜分析表明(见图 3),石墨的粒径均在 10 nm 左右,呈较规整的球形,有少量条形晶体,符合文献[7]的报道。纳米石墨具有球状外形,可作为理想的耐磨、减擦材料,在纳米尺度上实现“纳米微球”的滚动摩擦而大幅度降低摩擦系数,同时球形的纳米石墨在加工中不易划伤工件表面,可达到极高的光洁度。

表 2 纳米石墨颗粒度及比表面积测定结果

Table 2 Particle size and surface area of ultrafine graphites

No.	d ₅₀ /nm	surface area /m ² · g ⁻¹	efficient density /g · cm ⁻³	aperture cubage /cm ³ · g ⁻¹	hole degree /%
1-4 [#]	9.6	426.2	1.89	1.1061	67.6
2-4 [#]	9.3	1116.2	1.72	2.4381	80.7

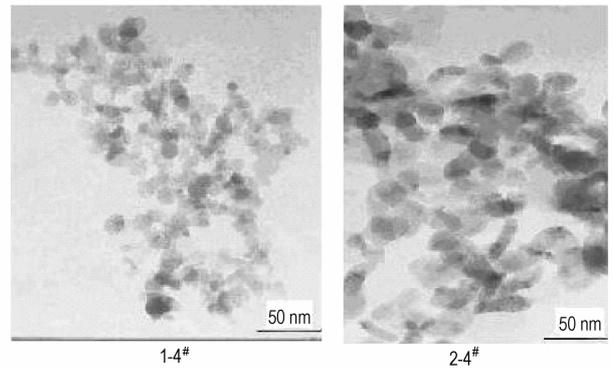


图 3 纳米石墨的透射电镜图
Fig. 3 TEM image of UFG

红外吸收光谱如图 4 所示。由图 4 可看出,1-4[#]样品的 3 个峰位置分别在 3409, 1639, 1166 cm⁻¹, 其中 3409 cm⁻¹处有一宽大的羟基吸收带,它来自纳米石墨表面吸附的水分子的拉伸振动,1639 cm⁻¹处的吸收带是水分子 HOH 的弯曲振动,1166 cm⁻¹处的吸收带是羟基配位化合物(MOH, M 可能为 Mg²⁺ 或 Ca²⁺)的弯曲振动。2-4[#]有 6 个峰,位置分别在 3418, 1642, 1462, 1406, 1237, 1099 cm⁻¹, 与 1-4[#]样品不同的是 1462, 1406 cm⁻¹处和 1237, 1099 cm⁻¹处的吸收带,前者是 C=O 基团的伸缩振动,后者是羟基配位化合物(MOH)的弯曲振动。

在上述两个样品的 FTIR 谱中,同一种基团的吸收峰位置有所不同,如羟基在两曲线中的吸收峰位分别为 3409 cm⁻¹和 3418 cm⁻¹,水分子 HOH 的弯曲振动分别对应 1639 cm⁻¹和 1642 cm⁻¹,这主要是由于相邻基团(如羰基)的影响造成的。

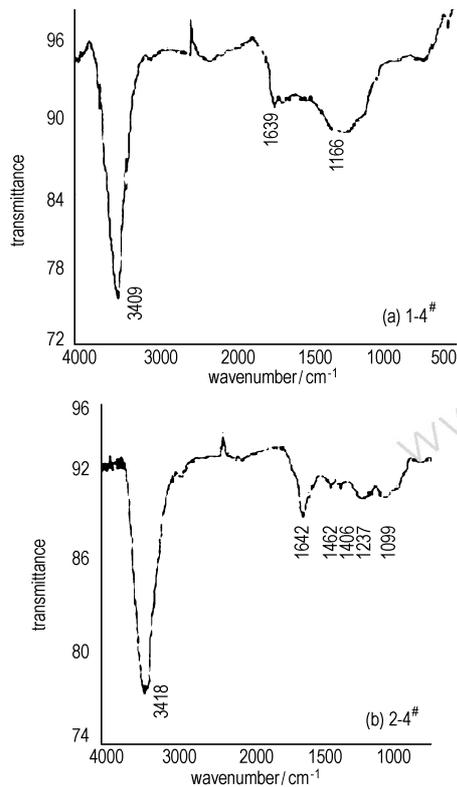


图4 纳米石墨的红外吸收光谱

Fig. 4 FTIR spectra of UFG

FTIR 分析表明,以水为保护介质制得的纳米石墨,其表面基团主要是水、羟基,2-4#中还有羰基,不同的装药对所得纳米石墨的基团数量和吸收峰位都有影响。

纳米石墨表面基团的存在使通过化学表面改性开发它的性质成为可能。需要进一步说明的是,仅通过 FTIR 对纳米石墨的特性进行研究是不全面的,还需结合核磁共振、色谱等手段进行综合分析。

4 结论

以水作为保护介质、利用炸药爆轰法制备的纳米石墨的得率比在气体介质中有显著提高,且纯度高;

FTIR 分析纳米石墨表面吸附有水,TEM 分析显示纳米石墨呈较规则的球形,有少量条形晶体;其颗粒度分布集中,中位径在 10 nm 左右,比表面积大;更重要的是以水为保护介质使操作连续、快速,提高了工作效率,替代了充气体的繁杂过程,适合大规模生产。

参考文献:

- [1] 姚惠生. 爆轰法超微石墨的制备及特性研究[D]. 北京: 北京理工大学, 2004.
YAO Hui-sheng. Preparation and characterization of ultrafine graphite synthesized by explosive detonation [D]. Beijing: Beijing Institute Technology, 2004.
- [2] 张小宁. 超细石墨粉体制备方法[P]. Pat. CN1244495A 2000.
ZHANG Xiao-ning. The synthesis method of extrafine graphite[P]. Pat. CN1244495A 2000.
- [3] 文潮, 关锦清, 孙德玉, 等. 纳米石墨粉制备技术的研究[J]. 北京理工大学学报(增刊), 2003, 23: 327-331.
WEN Chao, GUAN Jin-qing, SUN De-yu, et al. Experiments on the synthesis method of nano-graphite by explosive detonation method[J]. *Journal of Beijing Institute Technology(suppl.)*, 2003, 23: 327-331.
- [4] 陈权, 恽寿榕. 爆轰合成超细金刚石机理探讨[J]. 爆炸与冲击, 1996, 16(4): 326-332.
CHEN Quan, YUN Shou-rong. Exploration of the mechanism of synthesis ultradispersed diamond by detonation[J]. *Explosion and Shock Wave*, 1996, 16(4): 326-332.
- [5] 姚惠生, 全毅, 黄风雷. 装药直径对爆轰合成纳米石墨的影响[J]. 北京理工大学学报(增刊), 2003, 23: 337-341.
YAO Hui-sheng, TONG Yi, HUANG Feng-lei. The influence of charge diameter on the yield of ultrafine graphite formed during detonation[J]. *Journal of Beijing Institute Technology(suppl.)*, 2003, 23: 337-341.
- [6] 贺益胜. 纳米炭材料的贮放氢研究[D]. 北京: 防化研究院第一研究所, 2002. 44-45.
HE Yi-sheng. The hydrogen adsorption-desorption research of nano-structured carbon material[D]. Beijing: Primacy Graduate School of Defending Chemical Academy, 2002. 44-45.
- [7] Kuzentsov V L, Chuvilin A L. Effect of explosion condition on the structure of detonation soots: Ultradisperse diamond and onion carbon [J]. *Carbon*, 1994, 32(5): 873-882.

Preparation of Ultrafine Graphite by Explosive Detonation in Water Protective Medium

YAO Hui-sheng, HUANG Feng-lei, TONG Yi

(State Key Laboratory of Science of Explosion and Safety, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: Ultrafine Graphites (UFG) prepared by explosive detonation in the water protective medium was studied. The advantages of the technology using water as protective medium are convenient and safe and low cost technology. Moreover, UFGs have high purity and concentrate granule. UFGs obtained from TNT, RDX and graphite have the medium size of 9.3 nm and the surface area of 1116.2 m² · g⁻¹.

Key words: explosion mechanics; ultrafine graphite; water; protective medium; detonation