

引用格式:罗涛,谭晶,杨卫民,等. 热解-模板法制备石墨烯的分子动力学模拟探究[J]. 北京化工大学学报(自然科学版), 2020,47(4):39-44.

LUO Tao, TAN Jing, YANG WeiMin, et al. Reactive molecular dynamics simulation of graphene preparation by the pyrolysis-template method[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science), 2020,47(4):39-44.

# 热解-模板法制备石墨烯的分子动力学模拟探究

罗 涛 谭 晶 杨卫民 程礼盛\*

(北京化工大学 机电工程学院, 北京 100029)

**摘 要:**提出一种以废弃塑料热解产物为碳源,以石墨微片为模板,通过石墨微片的生长来制备石墨烯的设想。为了探索该设想的可行性和反应机理,以聚乙烯为例,采用反应分子动力学模拟方法从原子尺度对热解-模板法制备石墨烯的过程进行了研究。结果表明,在一定的温度条件下,聚乙烯分解产生具有高反应活性的乙烯基自由基和甲基自由基,这些自由基在降温过程中会接枝到石墨微片的边缘从而生长石墨烯。这说明以废弃塑料为碳源,加热分解后在石墨微片上生长石墨烯的设想具有可行性。分析了加热时间、冷却时间等条件对石墨烯生长过程的影响,可为实验制备石墨烯提供理论指导和参考。

**关键词:** 石墨烯; 聚合物; 模板; 分子动力学; ReaxFF

**中图分类号:** TQ127.1 **DOI:** 10.13543/j.bhxbzr.2020.04.006

## 引 言

石墨烯具有优异的性能,如良好的导热和导电性、强度高、化学性质稳定等,因而备受人们青睐,有关其高效制备是当前研究的热点。目前制备石墨烯的方法有机械剥离法、化学剥离法、化学气相沉积法(CVD)、电弧放电法、氧化还原法等<sup>[1]</sup>。这些方法均有各自的优点和不足,其中使用较多的是化学气相沉积法,该方法利用甲烷等气体在过渡金属衬底上高温催化裂解形成石墨烯,优点是可以制备大面积且均匀的石墨烯,但后续转移困难、工艺复杂、成本较高<sup>[2]</sup>。最近的研究结果表明,石墨烯本身就可以作为模板制备纳米材料。Lu等<sup>[3]</sup>使用石墨烯作为模板成功合成了片状纳米硅,得到的硅片复制了石墨烯的环状结构;Huang等<sup>[4]</sup>通过石墨烯模板法首次成功制备出六方排列的纳米金;吴天如<sup>[5]</sup>首先采用聚苯乙烯作为碳源,通过化学气相沉积法在金属衬底上制备

了大面积石墨烯。如果能以聚乙烯(PE)废弃塑料作为碳源,加热使其分解产生具有高反应活性的中间产物,直接在石墨微片模板边缘生长制备较大面积的石墨烯,则一方面能解决废弃塑料的处理问题,减少环境的污染;另一方面高质量的石墨烯可为企业增收,提高企业的经济效益。

近年来,随着计算机技术的快速发展,分子模拟技术的应用领域越来越广<sup>[6]</sup>,特别是 ReaxFF 等反应力场的发展,使得分子动力学模拟可以从原子水平上直观地反映分子的化学反应过程<sup>[7]</sup>。ReaxFF 反应力场在碳氢化合物的裂解研究中已经得到了大量应用<sup>[8-10]</sup>。因此,本文利用 ReaxFF 力场,借助反应分子动力学模拟,从原子水平上探索热解废弃塑料制备石墨烯这一方案的可行性和相关的反应机理。

## 1 PE 及石墨烯模板的模型与模拟过程

### 1.1 PE 及石墨烯模板的模型

聚乙烯安全无毒,高温加热时易分解,分解产物主要是乙烯,不含其他杂质原子,因此采用聚乙烯作为废弃塑料的实例进行模拟研究。PE 的分子量可高达几十万,但考虑到模拟计算的时间耗费,选用聚合度为 50 的 PE 进行模拟。PE 分子包含 302 个原

收稿日期: 2019-12-31

第一作者: 男, 1994 年生, 硕士生

\* 通信联系人

E-mail: ChengLS@mail.buct.edu.cn

子,链长约为 120 Å。所选用的石墨微片近似方形,边长约为 18 Å,包含 133 个碳原子,边缘有 31 个氢原子。PE 与石墨烯的分子模型如图 1 所示。

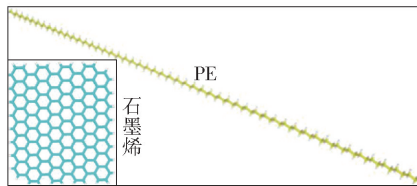


图 1 PE 与石墨微片的分子模型

Fig. 1 Molecular models of polyethylene and the graphite nanosheet

整个模拟体系包含 6 根 PE 链,3 片石墨微片,初始置于边长为 120 Å 的立方模拟盒子中。为了使 PE 与石墨微片能够较好地混合,开始时将石墨微片与 PE 以类似三明治夹层的形式置于模拟盒子中,如图 2 所示。石墨微片之间的初始距离为 30 Å。

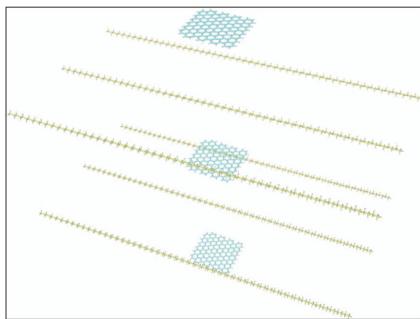


图 2 模拟体系的初始构型

Fig. 2 Initial configuration of the simulation system

对于含有高分子链等分子结构较复杂的反应体系,反应过程不仅与活化能等热力学性质有关,还在很大程度上受分子动力学影响。一般来说,从计算的角度来描述化学反应过程,需要用量子化学求解薛定谔方程;但计算量子化学难以考虑分子动力学方面因素对化学反应过程的影响,而且计算很费时,所能处理的体系尺度有限。因此,本文采用 ReaxFF 力场来描述 PE 和石墨微片的分子内和分子间相互作用。ReaxFF 力场最初由 van Duin 等<sup>[11]</sup>开发,目前已经覆盖了元素周期表的近 50 种元素,在燃烧、热解、爆炸、催化等多类体系得到成功应用<sup>[12]</sup>。ReaxFF 力场参数通过训练分子的量子化学数据得到,以半经验的方式来考虑分子在电子尺度的行为,因此不仅能够描述分子动力学,还可高效地描述化学反应过程<sup>[11]</sup>。ReaxFF

力场克服了量子化学计算效率低下和经典分子动力学不能描述化学反应的问题,在处理复杂的反应体系方面具有独特的优势。

与经典的分子力场不同,ReaxFF 采用键级和极化电荷来描述原子之间的结合与解离。在 ReaxFF 力场中,体系的总势能为

$$E_{\text{system}} = E_{\text{bond}} + E_{\text{over}} + E_{\text{angle}} + E_{\text{tors}} + E_{\text{vdWals}} + E_{\text{coulomb}} + E_{\text{specific}} \quad (1)$$

式中, $E_{\text{bond}}$ 为键能项,表示键伸缩相互作用,决定于原子间距; $E_{\text{over}}$ 为惩罚势能,用于避免原子形成超过其化合价的化学键; $E_{\text{angle}}$ 和 $E_{\text{tors}}$ 分别为键角弯曲和二面角扭曲势能; $E_{\text{vdWals}}$ 和 $E_{\text{coulomb}}$ 分别为原子间的色散能和电势能; $E_{\text{specific}}$ 为考虑体系的特定性质而加入的能量项,如氢键、孤对电子、共轭等。这些势能项的计算公式形式比较复杂,具体可参见 van Duin 等<sup>[11-12]</sup>的工作。

## 1.2 模拟过程

### 1.2.1 体系平衡

所有模拟都采用 LAMMPS 分子动力学模拟软件包完成<sup>[13]</sup>。由于体系的初始构型受人为建模的影响,体系可能处于高能不稳定的状态,在模拟反应过程之前需要先对其进行平衡。首先,将体系能量最小化,然后用 Nose-Hoover 方法<sup>[14]</sup>热浴使体系温度保持在 300 K,运行 250 ps,步长为 0.5 fs。之后为了进一步确保体系达到平衡状态而非亚稳态,用等温等压系综在 1 个大气压下运行一个高温退火的过程:(1)将体系在 500 ps 内由 300 K 线性加热至 600 K;(2)保温 600 K,运行 250 ps;(3)温度由 600 K 降至 300 K,运行 750 ps;(4)在 300 K 的条件下保温 250 ps。整个高温退火过程如图 3 所示。体系的最终平衡构型如图 4 所示,立方体模拟盒子边长为 65 Å。

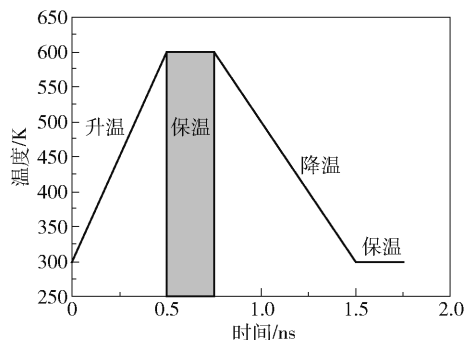


图 3 模拟退火过程

Fig. 3 Annealing of the system for equilibration

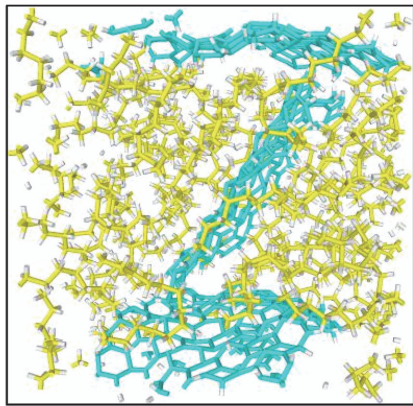


图4 退火后的模拟体系

Fig. 4 Simulation system after annealing

### 1.2.2 反应过程

将平衡后的体系模型改为反应力场,进行反应分子动力学模拟。杨晓丽等<sup>[15]</sup>指出传统化学气相沉积法制备石墨烯包含3个阶段,即退火、生长、冷却。因此模拟过程亦参照这几个步骤,整个模拟过程的温控如图5所示。为了避免由于切换力场而造成系统崩溃,反应初始阶段先在正则系综中用 Nose-Hoover 恒温热浴运行 25 ps,时间步长为 0.05 fs。在加热过程中,由 300 K 加热至目标温度  $T_i$  (如 2 500 K);之后在目标温度下保温一段时间;随即进行冷却过程。这3个过程所采用的都是正则系综,时间步长都为 0.1 fs。由于模拟体系的尺度远远小于实际体系,为了加快反应的进程,所设定的最高反应温度高于实际中的实验温度。

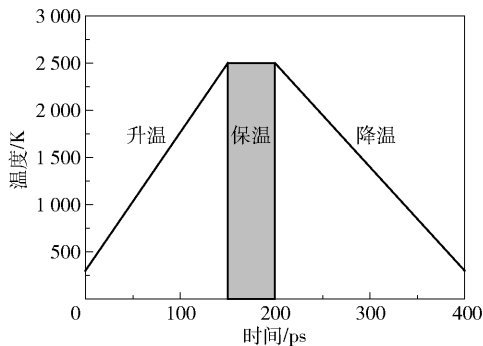


图5 模拟石墨微片生长的控温示意图

Fig. 5 Schematic diagram of temperature control during the growth of graphite nanosheets in the simulation

## 2 结果与讨论

### 2.1 产物种类分析

图6为体系主要产物的分子数随时间的变化曲

线。由图可见,当模拟时间为 150 ps 时(对应于图5中的温度约为 2 500 K),PE 分子链开始逐步分解成乙烯,随着温度的升高还伴随着丙烯及丁烯的生成。待 PE 大部分分解成乙烯之后,乙烯的数量随之下降,并伴随着氢气及甲烷数量的突然增加。此时石墨烯的碳原子数量也有所增加,说明有碳在石墨微片上生长。反应过程中有许多中间反应发生,从众多的中间反应中挑出几个较为重要的中间反应进行分析,如式(2)~(7)。可以看出,初始的 PE 分子链热解成了乙烯以及链状的烷烃、烯烃等;链状的烷烃和烯烃又会进一步热解成烯烃、炔烃和氢气;氢气会与初始的石墨微片发生加成,热解过程中产生的含碳自由基会接枝到石墨微片的边缘;接枝后的石墨微片会进一步脱除出氢气,石墨微片稳定后氢气的量也达到稳定。

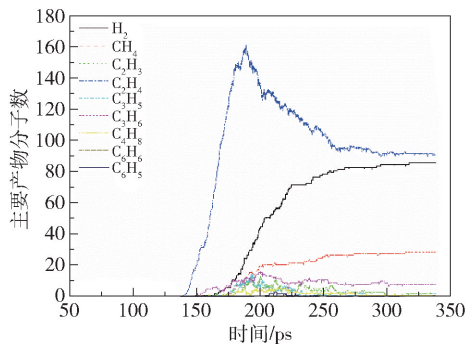
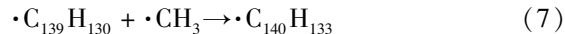
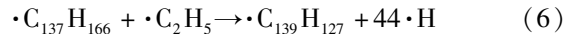
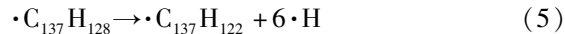
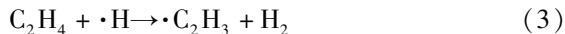
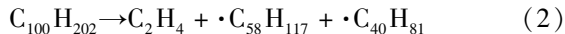


图6 体系主要产物分子数随时间的变化

Fig. 6 Variation in the main products of the system with time

图7为石墨微片在初始(0 ps)和生长过程中(200 ps)的分子结构。由图可知,PE 分子链发生断裂生成了乙烯基自由基和甲基自由基,这些自由基具有很高的反应活性,其中一部分接枝到了石墨微片层上,并且接枝上的碳原子中也有少量与原石墨烯的碳原子形成了类石墨烯的碳环。表1列出了反应前后石墨微片碳氢原子数量的变化。由初始石墨烯的结构可知,每在石墨烯的边缘接入1个乙烯基,石墨烯的分子式会增加两个碳和两个氢,这与表1



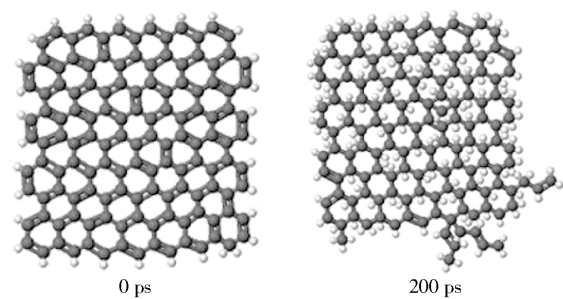


图7 石墨微片在 0 ps 和 200 ps 时的分子结构

Fig. 7 Molecular structures of graphite nanosheets at 0 ps and 200 ps

表 1 石墨微片碳氢分子式的变化

初始石墨微片	最终石墨微片
$C_{133}H_{31}$	$C_{137}H_{34}$
$C_{133}H_{31}$	$C_{135}H_{33}$
$C_{133}H_{31}$	$C_{146}H_{45}$

中石墨微片碳氢原子数量增加的比例是相近的。

2.2 不同反应条件对石墨微片生长的影响

模拟了不同的加热、保温及冷却时间下的情形，来研究这些因素对最终石墨烯生长的影响。假设初始的石墨微片的分子式为  $C_{x_1}H_{y_1}$ ，反应结束时的分子式为  $C_{x_2}H_{y_2}$ ，碳原子增长百分比  $\varphi$  的计算如式(8)所示，以石墨微片碳原子增长百分比的平均值即平均生长率来衡量生长效率。表 2 列出了不同的加热、保温及冷却时间下石墨微片的平均生长率。

$$\varphi = \frac{x_2 - x_1}{x_1} \times 100\%$$

(8)

表 2 不同加热、保温及冷却时间下石墨微片的生长率

Table 2 Growth rate of graphite microchips for different heating, holding and cooling times

组号	加热时间/ ps	保温时间/ ps	冷却时间/ ps	平均生长 率/%
1	150	0	150	4.77
2	150	50	150	38.59
3	150	50	200	18.55
4	100	50	200	15.03

史永贵等<sup>[2]</sup>在化学气相沉积法生长石墨烯的研究中发现:高温可以促进石墨烯在过渡金属表面的沉积,温度越高生长速率越快,但生长形貌各异;提高冷却速率可以获得大尺寸、高质量并具有原生

生长形貌的石墨烯。Geim 等<sup>[16]</sup>、Sun 等<sup>[17]</sup>和 Yan 等<sup>[18]</sup>研究了不同生长时间对石墨烯生长的影响,发现随着生长时间的延长,石墨烯的尺寸增加,从开始的小片石墨烯生长到最后连成大片;与此同时,随着时间延长石墨烯出现多层现象,即发生了层叠生长。表 2 的数据也表明,生长时间及冷却时间对石墨微片的生长有影响,且与上述研究结果相吻合。

将表 2 中不同工艺条件下最终的石墨烯尺寸进行对比,从第 3 组与第 4 组数据可以看出,加热时间越短,碳原子的平均生长率越低,可能是由于第 4 组加热时间过短,聚合物碳源还没来得及彻底分解;从第 1 组与第 2 组数据可知,高温保温阶段对石墨微片生长的影响非常大,可能是高温下保温更加有利于 PE 碳源的分解,以及分解后的小分子片段产物更容易与石墨微片模板相互接触碰撞,因而更有利于石墨烯的生长;对比第 2 组与第 3 组数据可知,当加热速率与冷却速率相同时,碳原子的平均生长率可以达到最大值。

3 结论

本文利用反应分子动力学模拟,以 PE 为例,研究了用加热分解废弃塑料的中间产物作为碳源,直接在石墨微片模板上生长石墨烯结构方案的可行性和机理,并分析了加热时间、保温时间和冷却时间对石墨微片生长率的影响。结果表明,当温度升高到一定值时,PE 碳源开始发生分解,且分解的产物多以乙烯及高反应活性的烷烃、烯烃自由基为主;降温过程中乙烯基自由基及甲基自由基会接枝到石墨微片的边缘,使其生长。由此得出结论:以废弃塑料为碳源,加热使其分解后在石墨微片上生长石墨烯的设想具有可行性。此外本文结果还表明,升温时间、降温时间和冷却时间对石墨微片上石墨烯的生长具有重要影响。

将来的研究重点是调控工艺条件,使碳源在石墨微片周边更多地生长成碳环,进而更高效地得到大片石墨烯。

参考文献:

[1] 王莉,王腾跃,何向明,等. 国内石墨烯技术及产业现状分析[J]. 新材料产业, 2016(5): 25-31.

WANG L, WANG T Y, HE X M, et al. Analysis of graphene technology and industrial status in China[J]. Ad-

- vanced Materials Industry, 2016(5): 25–31. (in Chinese)
- [2] 史永贵, 王东, 张进成, 等. 化学气相沉积法生长石墨烯的研究[J]. 人工晶体学报, 2014, 43(7): 1620–1625.
- SHI Y G, WANG D, ZHANG J C, et al. Study on the growth of graphene by chemical vapor deposition method [J]. Journal of Synthetic Crystals, 2014, 43(7): 1620–1625. (in Chinese)
- [3] LU Z Y, ZHU J X, SIM D H, et al. Synthesis of ultra-thin silicon nanosheets by using graphene oxide as template [J]. Chemistry of Materials, 2011, 23(24): 5293–5295.
- [4] HUANG X, LI S Z, HUANG Y Z, et al. Synthesis of hexagonal close-packed gold nanostructures [J]. Nature Communications, 2011, 2: 292.
- [5] 吴天如. 化学气相沉积法生长高质量石墨烯及其光电性能研究[D]. 南京: 南京航空航天大学, 2012.
- WU T R. Investigation on fabrication and optoelectronic properties of high-quality graphene grown by CVD [D]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, 2012. (in Chinese)
- [6] 王春芳, 王靖方, 栗琳, 等. 分子模拟在生物化学中的应用实例 [J]. 原子与分子物理学报, 2007, 24(2): 316–320.
- WANG C F, WANG J F, LI L, et al. Examples of applying molecular modeling on chemistry and biology problems [J]. Journal of Atomic and Molecular Physics, 2007, 24(2): 316–320. (in Chinese)
- [7] 赵素, 李金富, 周尧和. 分子动力学模拟及其在材料科学中的应用 [J]. 材料导报, 2007, 21(4): 5–8, 25.
- ZHAO S, LI J F, ZHOU Y H. Molecular dynamics simulation and its application in the materials science [J]. Materials Reports, 2007, 21(4): 5–8, 25. (in Chinese)
- [8] 刘海, 董晓, 何远航. TNT 高温热解及含碳团簇形成的反应分子动力学模拟 [J]. 物理化学学报, 2014, 30(2): 232–240.
- LIU H, DONG X, HE Y H. Reactive molecular dynamics simulations of carbon-containing clusters formation during pyrolysis of TNT [J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2014, 30(2): 232–240. (in Chinese)
- [9] 苗瑞珍, 刘伟帅, 王建, 等. CL-20/DNB 共晶高温热解的 ReaxFF 反应分子动力学模拟 [J]. 含能材料, 2016, 24(2): 111–117.
- MIAO R Z, LIU W S, WANG J, et al. ReaxFF reactive molecular dynamics simulations of thermal decomposition under high temperature for CL-20/DNB cocrystal [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2016, 24(2): 111–117. (in Chinese)
- [10] 彭娟娟, 姚倩, 王静波, 等. RDX 及其衍生物高温热解的反应分子动力学模拟 [J]. 物理化学学报, 2017, 33(4): 745–754.
- PENG L J, YAO Q, WANG J B, et al. Pyrolysis of RDX and its derivatives via reactive molecular dynamics simulations [J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2017, 33(4): 745–754. (in Chinese)
- [11] VAN DUIN A C T, DASGUPTA S, LORANT F, et al. ReaxFF: a reactive force field for hydrocarbons [J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2001, 105(41): 9396–9409.
- [12] SENFTLE T P, HONG S, ISLAM M M, et al. The ReaxFF reactive force-field: development, applications and future directions [J]. npj Computational Materials, 2016, 2: 15011.
- [13] PLIMPTON S. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics [J]. Journal of Computational Physics, 1995, 117(1): 1–19.
- [14] ESPOSITO M, MONNAI T. Nonequilibrium thermodynamics and Nose-Hoover dynamics [J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2011, 115(18): 5144–5147.
- [15] 杨晓丽, 孟军华. 化学气相沉积法可控制备石墨烯薄膜和单晶畴 [J]. 微纳电子技术, 2018, 55(1): 63–68.
- YANG X L, MENG J H. Controlled preparation of the graphene film and single crystal domains by the chemical vapor deposition method [J]. Micronanoelectronic Technology, 2018, 55(1): 63–68. (in Chinese)
- [16] GEIM A K, NOVOSELOV K S. The rise of graphene [J]. Nature Materials, 2007, 6(3): 183–191.
- [17] SUN Z Z, YAN Z, YAO J, et al. Growth of graphene from solid carbon sources [J]. Nature, 2010, 468: 549–552.
- [18] YAN Z, LIN J, PENG Z W, et al. Toward the synthesis of wafer-scale single-crystal graphene on copper foils [J]. ACS Nano, 2012, 6(10): 9110–9117.

# Reactive molecular dynamics simulation of graphene preparation by the pyrolysis-template method

LUO Tao TAN Jing YANG WeiMin CHENG LiSheng\*

(College of Mechanical and Electrical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** The preparation of graphene is currently a hot topic. This work investigates the possibility of preparing graphene by growth on the edge of templating graphite nanosheets using the intermediate products of the pyrolysis of waste plastic as precursors. The practicability of this concept and the mechanism of the reactions were investigated on an atomistic scale by carrying out reactive molecular dynamics simulations with polyethylene as an example of the plastic. The results reveal that the pyrolysis of polyethylene produces intermediate vinyl radicals and methyl radicals, which are highly reactive and are able to attach to the edge of the templating graphite nanosheets to promote the growth of graphene. This suggests that the proposed synthesis route is practical. The influence of varying the heating and cooling times on the growth of graphene was also analyzed. This work can provide useful guidelines for the experimental preparation of graphene.

**Key words:** graphene; polymer; template; molecular dynamics; ReaxFF