

“十三五”国家重点出版物出版规划项目
材料科学研究与工程技术图书
石墨深加工技术与石墨烯材料系列

石墨深加工技术

GRAPHITE ADVANCED
PROCESSING TECHNOLOGY

王振廷 付长璟 编著

哈尔滨工业大学出版社
HARBIN INSTITUTE OF TECHNOLOGY PRESS

“十三五”国家重点出版物出版规划项目

材料科学研究与工程技术图书

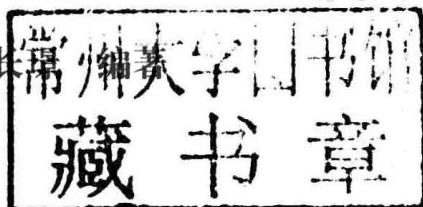
石墨深加工技术与石墨烯材料系列

石墨深加工技术

GRAPHITE ADVANCED
PROCESSING TECHNOLOGY

王振廷

付长



哈尔滨工业大学出版社
HARBIN INSTITUTE OF TECHNOLOGY PRESS

内 容 简 介

本书详细介绍了膨胀石墨、柔性石墨、隐晶质石墨和人造金刚石等石墨深加工产品的结构、制备方法、性能和应用,以及近年发展起来的石墨烯的基本性能及其应用。

本书是材料科学与工程领域与石墨材料及其深加工产品相关的科研人员、生产技术人员以及研究生的参考书。

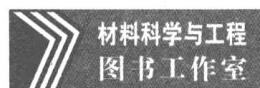
图书在版编目(CIP)数据

石墨深加工技术/王振廷,付长璟编著. —哈尔滨:
哈尔滨工业大学出版社,2017.6

ISBN 978-7-5603-5861-1

I. ①石… II. ①王…②付… III. ①石墨—加工
IV. ①0613.71 ②TB32

中国版本图书馆CIP数据核字(2016)第032470号



责任编辑 张秀华 杨 桦

封面设计 卞秉利

出版发行 哈尔滨工业大学出版社

社 址 哈尔滨市南岗区复华四道街10号 邮编 150006

传 真 0451-86414749

网 址 <http://hitpress.hit.edu.cn>

印 刷 哈尔滨市石桥印务有限公司

开 本 787mm×960mm 1/16 印张 10 字数 200千字

版 次 2017年6月第1版 2017年6月第1次印刷

书 号 ISBN 978-7-5603-5861-1

定 价 30.00元

(如因印装质量问题影响阅读,我社负责调换)

前 言

石墨是碳材料的一个重要分支,具有耐高温、耐腐蚀、导电、导热、润滑、表面能低、质量轻、炭化收率高等诸多优点,广泛应用于冶金、化工、机械、电子、航空航天、国防军工等领域。从目前石墨应用情况看,耐火材料占总消费量的 26%,铸造业占 15%,润滑剂占 14%,制动衬片占 13%,铅笔芯占 7%,其他如碳刷、电池、膨胀石墨等占 25%,这些传统产业经济附加值低,不具备重要的战略性应用价值。随着科技创新的不断进步,石墨的应用日趋广泛,石墨和多个产业特别是众多战略性新兴产业关联性越来越强,石墨新材料已经成为战略性新兴产业的重要组成部分。石墨高附加值的应用环节是各国发展的重中之重,新产品不断涌现。膨胀石墨、各向同性石墨、氟化石墨、锂离子电池用球形石墨、金属/石墨复合材料等已经广泛应用于节能环保、新能源、新一代信息技术、新能源汽车、高端装备制造、生物等众多战略性新兴产业,几乎所有的重要发展方向都离不开石墨。而以石墨烯为代表的石墨基础研究和应用研究也取得突破性进展,高纯石墨、核能石墨、氟化石墨、浸硅石墨、石墨衍生物/石墨复合物等产品已在国内外大量生产,并广泛应用于环保、核工业、电子及半导体等多个新兴产业。

本书以石墨深加工产品为主线,详细介绍膨胀石墨、柔性石墨、隐晶质石墨和人造金刚石等的结构、制备方法、性能和应用,以及近年发展起来的石墨烯的基本性能与应用。全书共分 8 章,第 1,3 章由丁丽丽编写;第 2 章由王振廷编写;第 4,5 章由王建永编写;第 6 章由陈永生编写;第 7,8 章由付长璟编写。全书由王振廷教授规划和定稿。

在本书编写过程中,作者参阅并引用了多部专著、教材和大量的相关文献,在此对相关专家、作者表示衷心感谢!

本书是在黑龙江省教育厅规划项目——大石墨背景下无机非金属材料专业人才培养模式改革与实践(项目编号:GBC1213105)和黑龙江省高

等教育教学改革项目——大工程背景下我省石墨深加工紧缺人才培养模式改革与实践(项目编号:GJZ201301060)的资助下完成的,在此对给予本书资金资助的黑龙省教育厅表示感谢!

由于作者水平有限,时间仓促,书中定有疏漏和不当之处,敬请读者批评指正。

作者

2015年8月

目 录

第 1 章 石墨	1
1.1 概述	1
1.1.1 天然石墨	2
1.1.2 人造石墨	3
1.2 石墨的基本性能	4
1.2.1 物理性能	4
1.2.2 化学性能	5
1.2.3 机械性能	5
1.3 石墨深加工制品的种类及应用	6
1.3.1 石墨制品的种类	6
1.3.2 石墨的修饰改性方法	7
1.3.3 石墨的应用	8
参考文献	9
第 2 章 膨胀石墨	11
2.1 概述	11
2.1.1 膨胀石墨的形成机理	11
2.1.2 GIC 制备原理	12
2.2 膨胀石墨的结构	13
2.3 膨胀石墨的物理化学性能	16
2.3.1 膨胀石墨的物理性能	16
2.3.2 膨胀石墨的化学性能	18
2.4 膨胀石墨的制备及生产工艺	29
2.4.1 可膨胀石墨的制备方法	29
2.4.2 膨胀石墨的制备方法	31
2.4.3 膨胀石墨的生产工艺	32
2.5 膨胀石墨的检测	34
2.5.1 杂质元素的种类	34
2.5.2 杂质元素的测定	35
2.6 膨胀石墨的应用	39

2.6.1	密封材料领域	39
2.6.2	环保材料领域	40
2.6.3	医用材料领域	41
2.6.4	军事材料领域	41
2.6.5	导电材料领域	42
2.6.6	催化载体	43
2.6.7	润滑材料	43
2.6.8	其他领域的应用	43
	参考文献	44
第3章	柔性石墨	46
3.1	柔性石墨的概述	46
3.2	密封材料	47
3.2.1	密封材料	47
3.2.2	密封材料性能	48
3.2.3	机械密封元件	48
3.2.4	填料密封元件	49
3.2.5	密封性能测试	50
3.2.6	柔性石墨密封材料的应用	51
3.3	燃料电池双极板	51
3.3.1	燃料电池双极板	51
3.3.2	性能要求	53
3.3.3	成型工艺	54
	参考文献	54
第4章	隐晶质石墨	56
4.1	球形石墨	56
4.2	各向同性石墨	58
4.2.1	各向同性石墨的基本性能	58
4.2.2	核能用石墨	59
4.2.3	模具用石墨	60
4.2.4	半导体用石墨	61
4.3	锂离子电池负极	62
	参考文献	63
第5章	改性石墨	64
5.1	概述	64

5.2 氟化石墨	65
5.2.1 氟化石墨的制备	65
5.2.2 氟化石墨的性能	66
5.2.3 氟化石墨的应用	67
5.3 渗硅石墨	68
5.3.1 渗硅石墨的制备	69
5.3.2 渗硅石墨的性能	70
5.3.3 渗硅石墨的应用	71
5.4 石墨乳	72
5.4.1 锻造石墨乳	73
5.4.2 拉丝石墨乳	73
参考文献	74
第6章 人造金刚石	75
6.1 概述	75
6.2 金刚石的结构	78
6.3 金刚石的性能	79
6.4 金刚石的分类	81
6.5 石墨和金刚石的转化机理	83
6.6 加触媒促使石墨变为金刚石的机理	86
6.7 人造金刚石的合成工艺	96
6.8 金刚石薄膜发展前景	99
参考文献	101
第7章 石墨烯	103
7.1 石墨烯的结构	103
7.2 石墨烯的基本性能	105
7.3 石墨烯的制备方法	105
7.3.1 固相法	105
7.3.2 液相法	106
7.3.3 气相法	108
7.4 石墨烯的应用	110
7.4.1 电子器件	110
7.4.2 储能领域	110
7.4.3 复合材料领域	112
参考文献	113

第 8 章 石墨基复合材料	115
8.1 金属/石墨固体自润滑材料	115
8.1.1 石墨润滑剂的特性	115
8.1.2 金属/石墨固体自润滑材料的制备方法	116
8.1.3 金属/石墨固体自润滑材料的性能	117
8.1.4 金属/石墨固体自润滑材料的应用	119
8.2 铜/石墨复合材料	120
8.2.1 铜/石墨复合材料的构成与成分	120
8.2.2 铜/石墨复合材料的性能及应用	124
8.2.3 铜/石墨复合材料的电学特性	126
8.2.4 铜/石墨复合材料的摩擦学特性	130
8.3 高分子/石墨导电复合材料	141
8.3.1 聚合物/石墨纳米复合材料的制备方法	142
8.3.2 聚合物/石墨纳米复合材料的电学特性	143
8.3.3 聚合物/石墨纳米复合材料的抗静电性能	146
8.3.4 聚合物/石墨纳米复合材料的主要种类	148
参考文献	150
索引	151

第1章 石 墨

1.1 概 述

石墨是碳元素的一种同素异形体,它广泛存在于大理石、石英岩、片岩等变质岩中,是由富含有机质或炭质的沉积岩经区域变质作用形成的。

石墨矿在众多国家都已发现,但具有一定规模可供工业利用的矿床并不多,相对集中分布于少数国家中。晶质石墨矿主要蕴藏在中国、乌克兰、斯里兰卡、马达加斯加、巴西等国,其中马达加斯加盛产大鳞片石墨,斯里兰卡盛产高品位的致密块状石墨;隐晶质石墨矿主要分布于印度、韩国、墨西哥和奥地利等国。多数国家只产一种石墨,矿床规模以中小型居多,只有中国等四五个国家晶质和隐晶质石墨都有产出,大型矿床较多。我国具有非常丰富的天然石墨资源,已探明储量超过 1.7 亿吨,占全世界天然石墨已探明储量的三分之二以上。储量丰富保证了天然石墨的供应及价格,而且天然微晶石墨具有很好的各向同性。尤其是在黑龙江省分布有相当储量的优质石墨矿藏,在鹤岗、鸡西尤其是在萝北,其鳞片石墨的总探明储量高达 6 亿多吨,且品位很高。为高附加值石墨产品的进一步开发,奠定了坚实的物质基础。

石墨属于碳质元素结晶矿物,同层的碳原子在同一个平面上以 sp^2 杂化组成正六角环,伸展成片层结构,同层的碳原子间距为 0.142 1 nm,以强中间型键(共价键和金属键的混合键型)结合,石墨晶体层与层之间相隔 0.335 4 nm,距离较大,是以范德瓦耳斯力结合。鉴于其特殊的成键方式,现在普遍认为石墨是一种混合晶体。石墨属于导电体,其结晶格架为六边形层状结构,属六方晶系。图 1.1 为石墨的图片。

石墨材料可分为天然石墨和人造石墨。

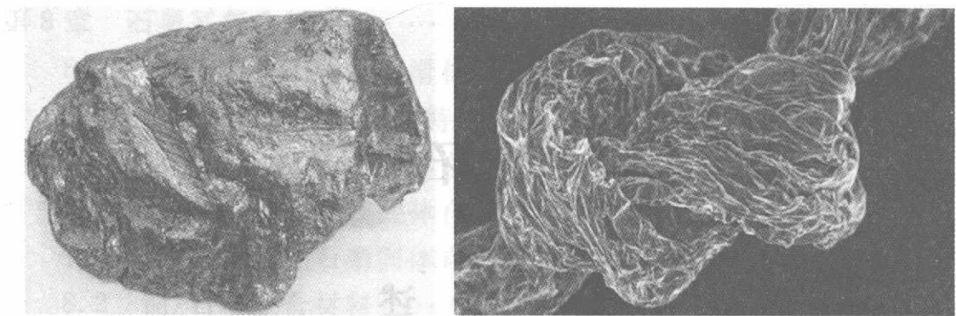


图 1.1 石墨的图片

1.1.1 天然石墨

图 1.2 为天然石墨的图片。在自然界中,石墨主要是以鳞片状和块状形式存在,分别称为鳞片状石墨和块状石墨。也有的呈现极细的粉末形式,称为无定形石墨。这是人们对这种微细石墨的习惯称呼。天然石墨^[1-6]和天然云母一样,即使粒径很微细,但在显微镜下观察,它总是保持很高的结晶态,因此常称之为隐晶形石墨。鳞片状石墨主要存在于片麻岩或大理岩等变质岩中,是由富碳沉积物变质形成。块状石墨主要存在于由岩浆固化而成的成层岩,如石灰石、板岩中,一般认为是由存在于矿脉成层岩构成的缝隙和洞穴之中的煤在高温和水热条件下转晶而形成。在变质岩中的微、细晶石墨也是由富碳沉积物变质而形成的。

石墨晶体由层形分子堆积而成,层内作用力很强,而层间作用力却很弱,因此石墨的许多物理化学性质具有显著的各向异性。在与层面平行的方向有完整的解理性,层间易于滑动,故石墨质地柔软,是良好的固体润滑剂。处于石墨层间的 π 键电子可沿平面方向自由流动,使石墨具有金属光泽以及良好的导电性和导热性。石墨在沿平面方向的电导率是垂直方向的 10 000 倍。此外,石墨晶体还具有高温稳定性(特别抗热冲击性)和良好的耐腐蚀性。

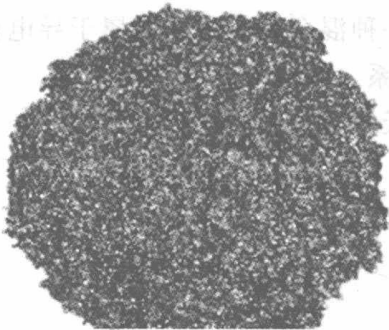


图 1.2 天然石墨的图片

1.1.2 人造石墨

图 1.3 为人造石墨的图片。人造石墨^[7,8]是将易石墨化的材料在高温等条件下处理,形成规则的石墨化片层结构。最常见的人造石墨是成型石墨,通过采用沥青焦、石油焦和天然鳞片石墨为原料,经过选料、煅烧、成型、焙烧等工序处理,最后再经车、磨等机械加工,成为所需要的规格。

人造石墨的具体工艺流程如下:

(1) 选料。

石墨的主要原料有:石油焦、沥青焦、无烟煤、石墨粉等,根据石墨产品的用途和性能要求,作适当的选择与配合。

(2) 煅烧。

原材料的煅烧是在隔绝空气的情况下进行热处理的,目的是驱除原材料中的挥发物和水分。煅烧结果:挥发物含量大大降低;体积收缩,气孔率降低,密度增大;电导率和热导率增大;抗氧化性能提高。

(3) 成型。

将煅烧过的原料粉碎,筛分,按一定比例配料,再加入一定比例的结合剂(沥青焦等),均匀混合后成型。成型方法有两种,一是挤压;二是模压。

(4) 焙烧。

成型后的生坯要放在焙烧炉内焙烧,目的是使石墨生产工艺流程在碳素粉末颗粒间形成焦炭,把它们紧密地连起来,构成具有一定机械强度和物理化学性能的整体。随着焙烧过程的进行,制品的体积收缩,其密度提高,电阻率显著降低,机械强度提高。



图 1.3 人造石墨的图片

1.2 石墨的基本性能

1.2.1 物理性能

石墨是碳的最稳定形态,石墨的莫氏硬度为 1~2,而密度为 2.23 g·cm⁻³。石墨质软,矿物晶体结构越完整越规则,质软的特性就越明显。

石墨具有耐高温性:石墨的熔点为 3 850±50 ℃,沸点为 4 250 ℃,即使经超高温电弧灼烧,石墨的质量损失也很小,热膨胀系数很小。石墨强度随温度提高而加强,在 2 000 ℃时,石墨强度提高一倍。

石墨具有导电和导热性:石墨的导电性比一般非金属矿物高一百倍,导热性超过钢、铁、铅等金属材料。石墨的导热系数随温度升高而降低,甚至在极高的温度下,石墨呈绝热体。

石墨具有润滑性:石墨的润滑性能取决于石墨鳞片的大小,鳞片越大,摩擦系数越小,润滑性能越好。石墨较好的自润滑性是由于其特殊的结构,石墨沿 c 轴方向为范德瓦耳斯力联结,极易沿(001)方向滑移。

石墨具有可塑性:石墨的韧性很好,可碾成很薄的薄片。

石墨具有抗热震性:石墨在高温下使用时能经受住温度的剧烈变化而不致破坏,温度突变时,石墨的体积变化不大,不会产生裂纹^[9]。

石墨易于沿结合力弱的晶层面剥离,这是制备膨胀石墨、胶体石墨以及提纯石墨的基础。石墨与大多数矿物不同,具有天然的疏水性能。表 1.1 为石墨的主要参数。

表 1.1 石墨的主要参数

化学成分	密度/ (g·cm ⁻³)	莫氏 硬度	形状	晶系	颜色	光泽	条痕
C	2.1~2.3	1~2	六角板状 鳞片状	六方	铁黑 钢灰	金属 光泽	光亮 黑色

石墨层与层之间的相对位置有两种排列形式,因而能够形成两种石墨晶体:一是六方晶系石墨;二是菱面体晶系石墨。六方晶系是六角环形网状体,层与层之间的结合呈 ABAB 重叠,即第一层的位置与第三层相对应,第二层的位置与第四层相对应。大多数天然石墨与人造石墨属于六方晶系结构。菱面体晶系石墨结构是六角环形网状体,层与层之间的结合呈 ABCABC 重叠,即层与层的排列每隔两层重复一次,第一层的位置与第四

层相对应,第二层的位置与第五层相对应。菱面体晶系石墨实际上是一种有缺陷的石墨。在结晶较完善的天然石墨中,呈 ABAB 结构的六方晶系石墨约占 80%,而呈 ABCABC 结构的菱面体晶系石墨约占 20%。在各种人造石墨中,呈 ABCABC 结构一般是很少的,基本都是 ABAB 结构,即六方晶系石墨,这是因为人造石墨是在高温下获得的。呈 ABCABC 结构的石墨加热到 3 000 ℃都可转换为 ABAB 结构^[10]。

表 1.2 为常见石墨的物理性质。

表 1.2 常见石墨的物理性质

种类	固定碳/%	挥发分/%	灰分/%	氧化温度/℃	与水润湿性
鳞片石墨	98.1	0.6	1.3	635	不好
人造石墨	99.7	0.2	0.1	605	不好
土状石墨	85.0	12.1	2.5	525	好

1.2.2 化学性能

石墨在常温下化学性质非常稳定,耐酸、耐碱和耐有机溶剂的腐蚀,不和氧化合,在很高温度下,亦不发生化学反应,熔点高达 3 800 ℃。

石墨化学性质稳定,只有王水、铬酸、浓硫酸及硝酸对石墨有侵蚀作用。在强氧化条件下,氧能侵入石墨晶格,生成氧化石墨,也称为石墨酸,其化学成分为 $C_6(OH)_3$ 或 $(C_8O_4H_8)_n$ 。氧化石墨受热后不稳定,加热到 150 ℃以上时,放出 CO_2 , CO , O_2 。缓慢加热到 850 ℃,又可以恢复到原来的性能,只是表层疏松无法复原。氧化石墨遇水后,晶格间能吸收水分而膨胀,并产生胶凝化,经过滤后可得到胶体溶液,这种凝胶体可制成氧化石墨膜。石墨在 500 ℃时开始氧化,700 ℃时水蒸气可对其产生侵蚀,900 ℃时 CO_2 也能对其产生侵蚀作用。

表 1.3 为不同温度下石墨的氧化情况。

表 1.3 不同温度下石墨的氧化情况

材料	高纯石墨			普通石墨		
温度/℃	500	600	700	500	600	700
损失 1%所需时间/h	20	7	0.6	6	0.75	0.2
损失 6%所需时间/h		25	1.8		2.5	0.7

1.2.3 机械性能

机械性能主要有:弹性、塑性、刚度、时效敏感性、强度、硬度、冲击韧性、疲劳强度和断裂韧性等。传统石墨材料在许多条件苛刻的应用领域中

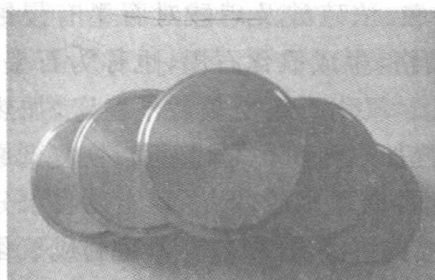
(如恶劣条件下的机械端面密封),表面抗氧化能力差、整体强度低,这是其不可避免的弱点,也是限制它被广泛应用的主要因素。于是用涂层或表面改性等方法提高其机械强度和抗氧化能力的研究成为各国炭材料研究的热门课题。

石墨的机械性能主要以压缩强度与拉伸强度为代表,压缩强度与板材的初始密度关系不大,仅与试样厚度有关。试样越厚,则数值越低,反之则高。

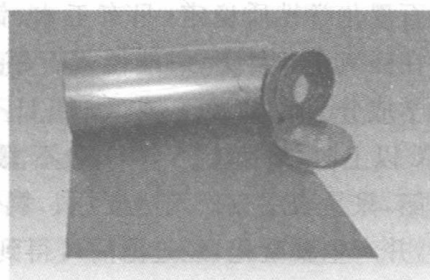
1.3 石墨深加工制品的种类及应用

1.3.1 石墨制品的种类

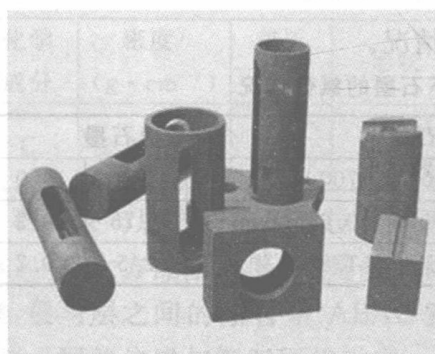
石墨制品主要分为:优质石墨制品、高密石墨制品、高强石墨制品、高纯石墨制品、高功率石墨电极、石墨坩埚制品、石墨舟皿制品、石墨模具制品、石墨炉管制品、石墨棒制品、石墨发热体制品、石墨密封件制品、石墨衬板制品、石墨软毡制品、石墨绳制品、石墨布制品等^[11-15]。图 1.4 为几种石墨制品的图片。



(a) 石墨电池



(b) 石墨软毡



(c) 石墨模具



(d) 石墨坩埚

图 1.4 几种石墨制品的图片

1.3.2 石墨的修饰改性方法

石墨材料的研究主要集中在对其表面的修饰和改性上,通常是采用化学和物理的方法提高石墨的性能。对石墨的表面改性和修饰主要有:粒径控制、高温热处理、表面氧化、包覆、气相沉积、掺杂改性等方法。下面简要介绍几种:

1. 粒径控制

可以采用喷射研磨(JM)和涡轮研磨(TM)的方法制备不同粒度分布的天然石墨。随着平均粒径的减小,有利于石墨电量的提高。而研磨方法的改变对石墨材料性质并无明显影响^[16]。

2. 高温热处理

在空气环境下对石墨进行高温热处理后,石墨材料的石墨化程度得到了一定程度的提高,层状结构的排列更加有序。空气气氛在高温下对石墨表面进行了弱的氧化处理。由于温度和氧化剂等因素,氧化程度比较低,氧化不均匀。石墨表面活性较高的区域,如缺陷等,更容易参与反应,并形成含氧基团。高温热处理能有效去除活性较高的缺陷,使石墨表面的化学反应活性趋于一致^[16]。

3. 表面氧化

石墨的表面氧化方法主要分为气相氧化法和液相氧化法。气相氧化法的优点是,可以利用几乎零成本的空气对石墨材料在适当温度下进行氧化。气相氧化法的缺点是,氧化只能发生在空气接触到的石墨颗粒的表面,如果大规模生产必须解决气-固两相成分接触的问题^[3]。

液相氧化法是在液相中完成氧化过程的。液相氧化法由于氧化性液体与石墨颗粒能够完全接触,可以通过控制氧化剂的浓度来调整氧化的程度,制备的产品均匀性和稳定性较好,同时方法简单、对设备要求不高,适用于工业化生产。但氧化不能剧烈,如果石墨被过度氧化,就会产生相反的效果。

此外,氟化法也能对石墨进行改性^[3]。

4. 包覆法

包覆法制备复合型材料对人造石墨进行改性,“核-壳”模型包覆法以石墨类材料作为“核芯”,在其表面包覆一种无定型的炭材料的“壳”,能避免石墨类炭材料的缺点,具备复合材料的优点。采用的包覆前驱体包括酚醛树脂、环氧树脂、沥青、焦炭、聚乙烯醇等,采用的方法主要有液相包覆、喷射成形、气相沉积和混合粉碎等方法^[3]。

5. 掺杂改性

向石墨中引入某些金属元素或非金属元素,改善石墨材料的性能,比如掺杂 B,N,P,K,S,Cu,Fe 等。掺杂改性的关键在于如何将掺杂的纳米级元素均匀地镶嵌在石墨颗粒中,实现有效接触^[2]。

1.3.3 石墨的应用

石墨分为隐晶质(土状)石墨和晶质(鳞片)石墨。隐晶质石墨主要用于制作碳晶棒,应用于钢铁行业及铸造行业。晶质石墨主要应用于冶金、机械、石油、化工、电子、军工、国防、航天等领域。我国石墨消费的领域主要有,耐火材料为 10%,炼钢工业为 30%,铸造业为 30%,铅笔芯制造为 10%,导电材料为 10%,密封材料为 10%。此外显像管石墨乳,节能减磨添加剂等的应用在发展中,其消费份额还不足 1%^[17]。

下面介绍石墨的几种主要应用:

(1) 耐火材料。

在冶炼工业中,用石墨制造石墨坩埚、作钢锭的保护剂、作冶炼炉内衬的镁碳砖。

(2) 导电材料。

在电器工业中,石墨用作电极、电刷、电棒、碳纳米管以及电视机显像管的涂料等。

(3) 耐磨材料和润滑剂。

在许多机械设备中用石墨作耐磨和润滑材料,可以在温度为 $-200 \sim 2\,000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 内以 $100\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 的速度滑动,不用或少用润滑油。

(4) 密封材料。

用柔性石墨制作离心泵、水轮机、汽轮机和输送腐蚀性介质或设备的活塞环垫圈、密封圈等。

(5) 耐腐蚀材料。

用石墨制作的器皿、管道和设备,可耐各种腐蚀性气体和液体的腐蚀,广泛用于石油、化工、湿法冶金等领域的设备中。

(6) 隔热、耐高温、防辐射材料。

石墨可作为核反应堆中中子减速剂,以及火箭的喷嘴、导弹的鼻锥、宇航设备零件、隔热材料、防射线材料等^[10]。