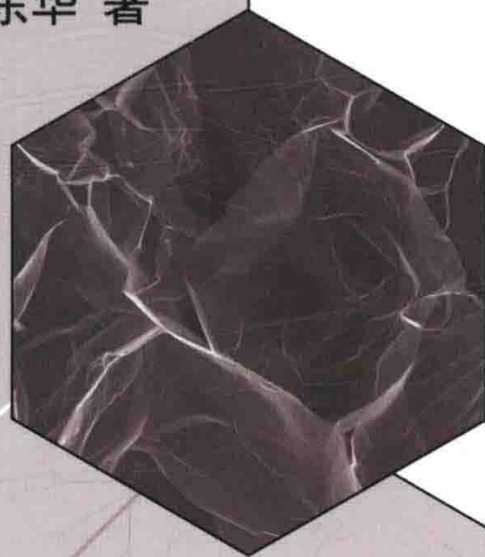


新型膨胀石墨基功能材料的 制备及结构与性能研究

XinXing PengZhang ShiMoJi GongNeng CaiLiao De
ZhiBei Ji JieGou Yu XingNeng YanJiu

岳学庆 王 华 卢东华 著



新型膨胀石墨基功能材料的 制备及结构与性能研究

岳学庆 王 华 卢东华 著

 燕山大学出版社

· 秦皇岛 ·

图书在版编目 (CIP) 数据

新型膨胀石墨基功能材料的制备及结构与性能研究 / 岳学庆, 王华, 卢东华著. —
秦皇岛: 燕山大学出版社, 2021.5

ISBN 978-7-5761-0209-3

I. ①新… II. ①岳… ②王… ③卢… III. ①石墨—功能材料—研究 IV. ①TB34

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2021) 第 151576 号

新型膨胀石墨基功能材料的制备及结构与性能研究

岳学庆 王 华 卢东华 著

出 版 人: 陈 玉

责任编辑: 朱红波

封面设计: 吴 波

出版发行:  燕山大学出版社
YANSHAN UNIVERSITY PRESS

地 址: 河北省秦皇岛市河北大街西段 438 号

邮政编码: 066004

电 话: 0335-8387555

印 刷: 英格拉姆印刷(固安)有限公司

经 销: 全国新华书店

开 本: 700mm×1000mm 1/16 印 张: 9 字 数: 136 千字

版 次: 2021 年 5 月第 1 版 印 次: 2021 年 5 月第 1 次印刷

书 号: ISBN 978-7-5761-0209-3

定 价: 36.00 元

版权所有 侵权必究

如发生印刷、装订质量问题, 读者可与出版社联系调换

联系电话: 0335-8387718

作者简介

岳学庆，副教授，燕山大学材料学专业博士，研究方向为膨胀石墨基功能材料，现就职于秦皇岛职业技术学院教务科研处。以第一作者身份发表SCI 7篇，北大核心论文10多篇，主持省级课题5项，授权专利5项，获秦皇岛市科技进步奖二等奖1项。

王华，讲师，天津工业大学环境工程专业毕业，研究方向为污水处理，现就职于秦皇岛职业技术学院机电工程系，以第一作者身份发表EI 4篇，北大核心论文4篇，主持省级课题3项，授权专利3项。

卢东华，工程师、实验师，佳木斯工学院机械制造工艺与装备专业毕业，研究方向为机械制造及自动化，现就职于秦皇岛职业技术学院机电工程系，以第三作者身份发表EI 1篇，主编出版教材1部，参编出版教材1部，指导学生参加全国技能大赛3次。




网址: <http://www.press.ysu.edu.cn/>

传真: 0335-8387555

订购热线: 0335-8387718

投稿邮箱: yandapress@163.com

地址: 河北省秦皇岛市河北大街西段438号

 燕山大学出版社

前 言

膨胀石墨 (Expanded Graphite, 简称 EG) 是由天然石墨鳞片经插层、水洗、干燥、高温膨化得到的一种疏松多孔的蠕虫状物质。EG 除了具备天然石墨本身的耐冷热、耐腐蚀、自润滑、无毒等优良性能以外, 还具有天然石墨所没有的柔软、可挠性、压缩回弹性、吸附性、生态环境协调性、生物相容性、耐辐射性等特性。20 世纪 70 年代, EG 首先被压制成耐高温或防腐蚀介质的密封材料, 后来人们发现 EG 在许多领域具有实际的和潜在的应用前景, 如可作为各种弥散物质的载体, 以及被用于导电、润滑、储氢、吸附、电磁屏蔽、振动阻尼、绝热、电化学、应力传感器材料等。为进一步开发 EG 的应用领域, 本书介绍了三种新型膨胀石墨基功能材料, 其中包括在 EG 中负载光催化剂 ZnO, 获得 EG/ZnO 复合材料; 对 EG 其进行超声波振荡, 得到纳米石墨片; 对 EG 进行机械球磨, 获得碳纳米结构材料。分析这些材料的微观组织结构, 并研究 EG/ZnO 的吸附与降解性能, 纳米石墨片及碳纳米结构材料作为润滑油添加剂的摩擦性能。主要内容如下:

(1) 分别加热醋酸锌和水洗后的可膨胀石墨、醋酸锌和水洗并干燥后的可膨胀石墨、醋酸锌和 EG 的混合物, 制备三种 EG/ZnO 复合材料 (分别记为 EG/ZnO-1、EG/ZnO-2 和 EG/ZnO-3), 对于水中原油和甲基橙等有机污染物, 该材料结合了 EG 的吸附能力和 ZnO 的降解能力。研究发现, ZnO 的负载方法对其在 EG 中的分布、EG/ZnO 的结构以及对水面原油和水中甲基橙的吸附与降解性能具有显著影响。比较而言, EG/ZnO-3 对甲基橙的综合去除效率最高, UV 照射下 2 h 可将水中甲基橙完全去除, 而对原油的吸附能力仅为 26 g/g, 低于 EG/ZnO-1 和 EG/ZnO-2 的 50 g/g。与纯 EG 相比, UV 照射下吸附在 EG/ZnO-1 和 EG/ZnO-2 中原油的降解速度均较高, 其中, EG/ZnO-2 中原油的降解速度最高。

(2) 分别对天然石墨、可膨胀石墨、EG 进行插层-膨化, 制备三种 EG (分别记为 EG1、EG2 和 EG3), 并对其进行超声波振荡制备三种纳米石墨片 (分

别记为 GN1、GN2 和 GN3)，介绍纳米石墨片作为润滑油添加剂的摩擦学性能。研究发现，与 EG1 相比，EG2 和 EG3 蠕虫状颗粒上的网络孔发育更加完善。GN1、GN2 和 GN3 的平均粒径和厚度分别为 16 μm 和 25 nm，10 μm 和 11 nm，8 μm 和 4.5 nm。说明对可膨胀石墨和 EG 进行二次插层均可有效地降低纳米石墨片的尺寸，其中对 EG 进行二次插层的效果尤为明显。三种纳米石墨片作为润滑油添加剂均具有显著的减摩作用。

(3) 将可膨胀石墨分别在 600 $^{\circ}\text{C}$ 、800 $^{\circ}\text{C}$ 和 1000 $^{\circ}\text{C}$ 加热，制备三种 EG（分别记为 EG600、EG800 和 EG1000），并对 EG 进行机械球磨，制备碳纳米结构材料，介绍碳纳米结构材料作为润滑油添加剂的摩擦性能。研究发现，与天然石墨相比，在球磨期间 EG1000 和 EG600 沿 *c* 轴方向微晶尺寸的下降程度要小得多，其中 EG1000 微晶尺寸的下降程度最小。在球磨 EG1000 中可看到大量的石墨面内缺陷，这在大多数球磨天然石墨中很少观察到。球磨 EG 作为润滑油添加剂具有减摩作用，且减摩效果优于天然石墨和未球磨的 EG。

(4) 通过球磨 EG/金属（Fe 或 Ni）混合物发现提高可膨胀石墨的加热温度加速了 EG/金属体系在球磨期间的非晶化过程。对于 EG1000/金属混合物，球磨可生成无定形 EG/金属体系及金属碳化物。金属的添加可抑制 EG600 在球磨期间的非晶化过程，但加速了 EG1000 的这一过程。退火可提高球磨 EG600 的结晶度，且 Ni 的添加有助于这一过程。球磨 EG 部分地保持了原始 EG 的孔状结构，但球磨时添加 Ni 使 EG 原始孔状结构消失。球磨 EG/Ni 混合物作为润滑油添加具有减摩作用，且减摩效果与球磨 EG 的结晶度有关，提高结晶度可使减摩效果提高。

本书的研究内容是在张福成和张瑞军二位老师的悉心指导下完成的，在此向二位老师致以崇高的敬意和衷心的感谢！

由于作者水平有限，书中如有错讹之处，恳请专家、同行及广大读者多提宝贵意见。

目 录

第 1 章 绪论.....	1
1.1 EG 的制备.....	1
1.2 EG 的多孔结构.....	3
1.3 EG 的应用.....	4
1.3.1 新型高级密封材料.....	4
1.3.2 绝热阻燃材料.....	5
1.3.3 新型导电材料.....	5
1.3.4 吸附材料.....	6
1.3.5 润滑材料.....	7
1.3.6 发热材料.....	8
1.4 EG 复合材料.....	9
1.4.1 EG/光催化剂复合材料.....	9
1.4.2 EG 基低密度炭/炭复合材料.....	11
1.4.3 EG/聚合物复合材料	12
1.5 纳米石墨片的制备.....	13
1.5.1 爆炸法.....	13
1.5.2 超声波法.....	14
1.5.3 脉冲激光液相沉积法.....	14
1.5.4 电化学法.....	15
1.5.5 机械球磨法.....	15
1.6 球磨制备碳纳米结构材料.....	16
1.7 本书的选题背景及研究内容.....	17
第 2 章 实验方法与设计.....	21
2.1 样品的制备.....	21

2.1.1 EG 的制备.....	21
2.1.1.1 对天然石墨插层制备 EG.....	21
2.1.1.2 对可膨胀石墨插层制备 EG.....	22
2.1.1.3 对 EG 插层制备 EG.....	22
2.1.2 纳米石墨片的制备.....	23
2.1.3 EG/ZnO 的制备.....	24
2.1.4 球磨 EG 样品的制备.....	24
2.2 样品表征方法.....	26
2.3 样品性能测试.....	27
2.3.1 EG/ZnO 对水面原油的吸附与降解性能.....	27
2.3.2 EG/ZnO 对水中甲基橙的吸附与降解性能.....	27
2.3.3 摩擦性能测试.....	28
2.4 本章小结.....	30
第 3 章 膨胀石墨/ZnO 复合材料的制备及其吸附与降解性能...	31
3.1 EG/ZnO 复合材料的结构表征.....	31
3.1.1 SEM 分析.....	31
3.1.2 结构参数分析.....	33
3.2 EG/ZnO 复合材料的吸附与降解性能.....	35
3.2.1 三种 EG/ZnO 的吸附与降解性能对比.....	35
3.2.2 EG/ZnO 对甲基橙的吸附与降解性能.....	36
3.2.3 EG/ZnO 对吸附原油的降解性能.....	38
3.2.3.1 吸附与降解过程.....	38
3.2.3.2 红外光谱分析.....	39
3.2.3.3 紫外-可见吸收光谱分析.....	41
3.2.3.4 荧光光谱分析.....	42
3.2.3.5 油失重分析.....	43
3.3 本章小结.....	45

第 4 章 纳米石墨片的制备及其结构与摩擦性能	47
4.1 纳米石墨片的制备及结构表征.....	47
4.1.1 GN1 的制备及结构表征.....	47
4.1.2 GN2 的制备及结构表征.....	57
4.1.3 GN3 的制备及结构表征.....	64
4.2 纳米石墨片的摩擦性能.....	69
4.3 本章小结.....	70
第 5 章 球磨膨胀石墨的结构与摩擦性能	72
5.1 球磨的 EG 的结构表征.....	72
5.1.1 XRD 分析.....	72
5.1.2 HRTEM 分析.....	79
5.1.3 SEM 分析.....	81
5.2 球磨的 EG 的摩擦性能.....	84
5.3 本章小结.....	86
第 6 章 球磨膨胀石墨/金属的结构与摩擦性能	87
6.1 球磨 EG/Fe 的结构表征.....	87
6.1.1 XRD 分析.....	87
6.1.2 HRTEM 分析.....	91
6.2 球磨 EG/Ni 的结构表征.....	93
6.2.1 XRD 分析.....	93
6.2.2 TEM 分析.....	96
6.2.3 拉曼分析.....	96
6.3 球磨并退火 EG/Ni 的结构表征.....	98
6.3.1 XRD 分析.....	98
6.3.2 拉曼分析.....	101
6.3.3 SEM 分析.....	102
6.3.4 TEM 分析.....	107

6.4 球磨 EG/Ni 的摩擦性能.....	108
6.5 本章小结.....	111
结论.....	113
本书主要创新点.....	115
参考文献.....	116

第 1 章 绪 论

我国是天然石墨 (Natural Graphite, 简称 NG) 资源第一大国 (世界上 2/3 的储量在我国), 但关于膨胀石墨 (Expanded Graphite, 简称 EG) 的研究却比国外晚许多。EG 是一种软质新型碳素材料, 它是 20 世纪 70 年代首先由美国联合碳化物公司开发, 压制成用于高温或防腐蚀介质的密封材料, 从此 EG 成为人们关注的焦点。人们相继发现了 EG 优良的导电、导磁、超导、储氢、吸附等性能; 并相应地开发应用于高导材料、超导材料、电池材料、催化剂材料、储氢材料、密封材料、吸附材料等领域。并于 1978 年将其引入我国, 开始了对 EG 大量的理论与实际应用方面的研究。

1.1 EG 的制备

众所周知, 石墨晶体是一种层状结构, 在一个层面内其碳原子以 sp^2 杂化轨道和邻近的三个碳原子形成共价键, 并排列成六角网状平面结构。平面内是作用很强的 σ 键, 结合力为 586 kJ/mol, 在 σ 键的作用下形成稠密而坚固的网平面, 这些网平面互相重叠成层间结构。石墨层间的结合是借助于 π 电子的结合力, 结合力很弱, 只有 17 kJ/mol, 层与层之间碳原子的距离为 0.335 4 nm, 较层面上碳原子之间的距离要大二倍多。这种强各向异性在其反应中很好地得到反映, 即攻击面内结合的那些反应难以进行, 而扩展层间使反应物质进入的反应 (插层) 容易进行。这种层间反应的生成物称为石墨层间化合物 (Graphite Intercalation Compounds, 简称 GIC)。在插层反应中总是伴随电荷的转移, 例如一些插入物 (如碱金属、Ca、Sm、K-Hg、KH 等) 进入后, 石墨层间化合物中的这些物质提供电子 (施主), 石墨接收电子 (受主), 这种 GIC 称为施主型。与之对应, 某些插入物 (如卤素、 $MgCl_2$ 、 $AlBr_3$ 、 CrO_3 、 HNO_3 、 H_2SO_4 、 $HClO_4$ 、HF) 进入后, 从石墨

中得到电子，这类 GIC 被称为受主型。另外一些插入物，如 F（形成氟化石墨）、O（OH）（形成氧化石墨或石墨酸），与石墨共价键结合，这类 GIC 被称为共价结合型。阶数结构是 GIC 的特性结构，它与插入物的种类及浓度有关，表示插入物将几层石墨层夹在其中进行叠层。

和其他层状材料类似，即天然硅酸盐（如蛭石）和过渡金属的硫族化物。膨化包括各层的分离，这种分离足以消除层间的结合力。为了这个目的，插层反应是必需的：加热 GIC 导致插层物蒸发，产生的气压使材料沿结晶轴方向剧烈膨化。根据加热速率和达到的最高温度，膨化可分为可逆的和不可逆的。可逆的如溴-石墨化合物，在冷却过程中，插层物的凝固导致膨化材料的坍塌。如果加热温度超过可逆的温度，高度的膨化使得材料体积可增加 300 倍^[1-6]。

任何 GIC 均趋于膨化，基于经济考虑，工业中常用硫酸为石墨的插层物，形成硫酸氢石墨盐。使用硫酸插层时需要加入强氧化剂，如硝酸、铬酸、过二硫化氢、高锰酸钾、过氧化氢等。目前，GIC 主要由化学氧化法和电解氧化法得到^[7-16]。GIC 经水洗、干燥后得到的产物叫可膨胀石墨，是一种残余 GIC，阶数为混合阶，从 10 到 20 阶。可膨胀石墨高温快速加热时（通常在 1000 °C 加热 20~30 s），层间插层物质气化，形成高压，产生的推动力克服石墨层间结合的分子力，使石墨片沿 *c* 轴方向膨胀数十倍到数百倍，形成了多孔、蠕虫状（手风琴状）的 EG。如此高的加热温度，层间插层物基本完全挥发。通常要求 EG 中酸含量不超过 300 ppm。然而对酸的跟踪测量比较麻烦，且有些场合对酸含量要求较严格，因此人们研究了使用无硫插层剂制备 EG^[17-24]。

值得注意的是，用于制备 EG 的天然鳞片石墨粒粒度不可过小，否则会使产生的气体从石墨边缘泄露，造成膨化不充分，从而影响到柔性石墨片的力学性能及 EG 吸油能力^[25-27]。但大鳞片石墨产量小且价格高，低粒度石墨数量大且成本低，因而研究用细鳞片石墨为原料制备 EG 的实际应用意义重大。目前可膨胀石墨常用的加热方式主要是火焰喷射和电炉。值得尝试的加热方式有感应、红外、微波、激光，甚至日光炉等。当前，较多的研究集中

在通过微波照射可膨胀石墨来制备 EG^[28-31]。一些学者^[32-33]发现微波可以直接加热 GIC，使之膨化，而不需要对 GIC 进行水洗和干燥处理。微波膨化的主要优点是开停方便，在室温下可以操作，升温时间短，是一种较有前途的膨化方法。

1.2 EG 的多孔结构

图 1-1 显示了 EG 的 SEM，可以看出，EG 是一种蠕虫状，如图 1-1 (a)，具有疏松多孔结构的物质。蠕虫状颗粒相互缠绕形成缠绕空间，如图 1-1 (b)。EG 的孔结构可按四级孔理论划分^[34-38]。

从宏观结构上来看，一个 EG 蠕虫状颗粒是由成百个小微胞排列组成。从图 1-1 (b) 可以看到几十个典型的微胞，微胞呈现无规则的椭球形，其尺寸在几十到几百个微米级别，微胞间的表面 V 形裂开（几十个微米左右），可以看作是 EG 的一级孔，这些 V 形孔与缠绕空间贯通。有关文献^[39]认为，膨化前的残余插层化合物中插入物多位于石墨晶体的周边和缺陷处，可膨胀石墨鳞片可细分为更小的片层有序区，在高温气化过程中，片层间的连接处首先被气流胀开，形成微胞之间的大的裂缝，而片层有序区内部，由于结构相对较为完善，结合相对更紧密，后续膨化形成微胞，可认为膨化前的一个片层有序区对应着膨化后的一个微胞。下面进一步研究微胞本身的结构。

图 1-1 (c) 是 EG 的剖面结构。可以看到，内部层面间的孔隙基本维持了层状原貌，残余插层物气化导致相邻的石墨亚片层（一个片层有序区内存在若干亚片层）同时发生不均匀变形形成了 EG 的二级孔，这种亚片层之间的孔隙相互贯通，呈柳叶状，尺寸在几十个微米量级。

图 1-1 (d) 是 EG 的层面结构。我们观察到的是形成二级孔的亚片层面本身，即膨化后的亚层面也有丰富的孔隙结构，在高倍下我们能看到层面内尺寸在 $1\mu\text{m}$ 到 $0.1\mu\text{m}$ 量级的孔，其形成来源于膨胀不均匀形成的起伏，与纵向观察到的孔有所不同，这种亚层面内部的孔隙，呈多边形，取向无规则，网络状互相连通，构成了 EG 的第三级孔。

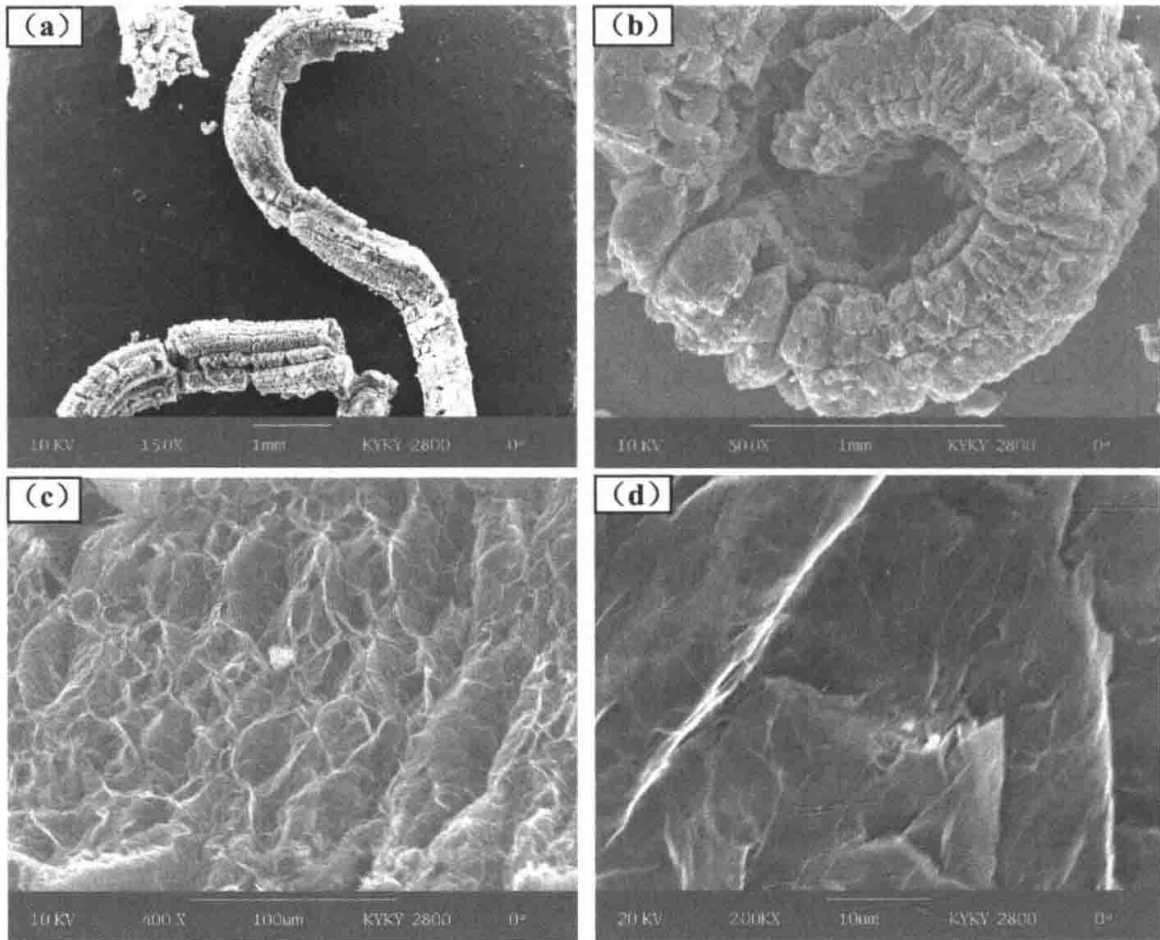


图 1-1 EG 的 SEM: (a) 蠕虫状颗粒; (b) 一级 V 形孔; (c) 二级孔; (d) 三级孔

1.3 EG 的应用

1.3.1 新型高级密封材料

EG 作为新型高级密封材料可取代石棉等传统密封材料^[40-48]。EG 是无毒、无害有很好的环境协调性的碳材料，用 EG 轧制或压制成箔（或板）制造的密封材料，称为柔性石墨。由于柔性石墨的气固两相结构使其具有良好的密封性能。柔性石墨密封材料的性能远比传统的石棉、橡胶及四氟乙烯、金属等密封材料优越。它广泛地应用在石油、化工、冶金机械、原子能工业的各种泵、阀门、压力容器、管道法兰等处的密封部件，解决了工业生产的

跑、冒、滴、漏等老大难问题。作为高级新型的密封材料应有较低的含硫量，以避免对所接触的金属的腐蚀作用。为满足现代高科技工程密封材料的高难要求，目前已从单纯用 EG 制成各类材料而逐渐发展为以 EG 为基质的多种复合材料。国外在 20 世纪 80 年代末期，就出现了高分子 EG 复合材料的专利。采用高分子 EG 复合材料制成的各种不同类型的密封材料，克服了单纯用 EG 制品在使用中存在的某些缺点，是当前国内外正在积极开发研究的一类新型材料。由于其制造工艺简便、成本低廉、性能优异，从而开拓了 EG 材料在各工业领域中应用的范畴。

1.3.2 绝热阻燃材料

由于 EG 具有优良的绝热性能，它首先用于钢铁行业，具体过程是将可膨胀石墨投放在熔融的钢锭表面，可膨胀石墨受热膨化，生成的 EG 覆盖在钢锭周围，形成绝热层。由于可膨胀石墨在膨化过程中吸收热量，目前已被用于阻燃材料^[49-53]。如阻燃塑料：使用于热固化酚醛树脂中，可增强酚醛树脂受火膨胀绝热性；分散在聚氨酯泡沫中的石墨片的膨胀作用可阻止燃烧、减弱火势，也可起到隔热作用。阻燃涂料：美国近来提出了一种由纤维增强材料、EG、固体吸热材料、聚合物黏结剂等组成的阻燃涂料，可用于对纤维板、木板等进行阻燃涂覆。防火板材：由于 EG 密度很轻、晶形稳定，常用于添加于防火板材混合料中，用于增加防火板材的防火性能，减轻板材密度，增强板材隔热性能。与传统膨胀阻燃剂相比，EG 具有许多优点，如不产生大量烟气或腐蚀性气体，提高阻燃材料的加工温度，良好的隔热、防腐、耐候性。

1.3.3 新型导电材料

普通锌锰电池的电芯目前使用的大多为 20 世纪初期德国、美国等使用的乙炔黑，由于生产乙炔黑的工序多，要求严，所以价格昂贵，最关键的是它的导电性不够理想。用高纯 EG 代替乙炔黑材料制成干电池^[54]，其开路电

压、短路电流、负荷电压均高于用乙炔黑生产的电池，同时也改变了劳动条件，降低了生产成本。EG 也可应用在无汞高能电池——碱性氧化银高能电池中，此种电池的阴极材料是 AgO 或 Ag₂O，但不论是 AgO 或 Ag₂O，均为弱导电性物质，用它作为阴极的主要构成材料时必须加入适量的导电介质才能使阴极具有适宜的导电特性。目前普遍使用的是在 Ag₂O 阴极材料中加入 5%~15% 的土状石墨作为导电介质。如果改用 EG 这种新型的导电材料，则与土状石墨相比，用量少，导电性强，且制成的电池具有更高的脉冲特性，电压可提高 15%~30%，其根本原因在于含 EG 的 Ag₂O 阴极的层状结构；结构中的内联键使石墨颗粒之间相互联系并遍布整个阴极，而含有土状石墨的 Ag₂O 阴极则无此层状结构。

1.3.4 吸附材料

EG 对二氧化硫、水面浮油、乳化油、煤焦油、纺织染料等物质具有很强的吸附能力，它有希望可作为吸附材料用于环境污染治理^[55-75]。

(1) 治理大气污染：实验表明 EG 对二氧化硫具有明显的吸附作用，低温（室温）时，EG 对二氧化硫的吸附以物理吸附为主，此时靠石墨表面与二氧化硫之间的范德华力作用产生吸附，吸附量随时间成光滑曲线增加并趋于饱和吸附值。高温（500℃）时吸附原因是石墨 π 电子能量增加，化学吸附作用大为增加，吸附作用以化学吸附为主，且吸附量较低温时大为增加。该方法与传统工艺相比具有简单、可靠、成本低的优势，EG 可望为大气净化发挥更大作用。

(2) 治理水污染：近年来，由于频繁的油轮泄漏及油车倾覆事故，造成大量原油和重油流失，不但对自然环境造成严重污染，也给生产和生活带来不便。为解决这一问题，许多学者尝试用以 EG 为代表的新型多孔碳素吸油材料对泄漏油类进行回收。研究表明，EG 有良好的疏水亲油性，能有效吸附油水混合物中的油，其吸附能力明显高于活性炭。活性炭以中小孔为主，而 EG 以大孔为主，原油与重油的分子属于有机大分子，很难进入活性炭的