

文章编号: 1000-324X(2003)03-0606-07

膨胀石墨孔结构的定量研究

王海宁, 郑永平, 康飞宇

(清华大学材料科学与工程系, 北京 100084)

摘 要: 利用压汞法和图像分析法研究了膨胀石墨的孔结构. 压汞法可测量膨胀石墨中微米量级以下的孔隙结构参数, 对微米量级以上的孔可以利用图像分析法进行测量. 膨胀石墨制备参数对膨胀石墨的孔结构有显著影响, 其中插层电量越大孔径尺寸越大, 孔径分布越宽; 膨化温度越高, 孔径尺寸越大, 孔径分布也越宽.

关键词: 膨胀石墨; 压汞法; 图像分析; 孔结构

中图分类号: O 613; O 635; P 578 **文献标识码:** A

1 引言

膨胀石墨是一种疏松多孔的颗粒状新型炭材料, 其重要的一类用途是作为生产柔性石墨的原料. 由于其具有耐高温、耐腐蚀、化学稳定性高等特性, 进一步制成柔性石墨后还具有高压缩率、高回弹率、低应力松弛率等性质, 作为一种优秀的密封材料得到了广泛的应用. 另一方面膨胀石墨具有大孔率高、比表面积大、表面活性高的特点, 具有吸附剂的基本特征, 对膨胀石墨吸附性能的研究充分显示膨胀石墨在某些条件下表现出了很好的吸附特性^[1~5], 尤其对非极性的大分子油类物质具有超大吸附量.

膨胀石墨的宏观吸附性在很大程度上是由其孔结构所决定的, 因此深入研究膨胀石墨的孔结构, 对研究膨胀石墨的吸附性能有着重要的指导作用. 但到目前为止对膨胀石墨孔结构的研究还只停留在表面的定性观察, 而对内部和表面孔结构的定量分析还鲜有报道.

近期 Inagaki^[6] 利用图像分析的方法对膨胀石墨内部孔结构进行了研究, 并着重分析了膨化时间对孔结构的影响, 但未涉及到诸如原料粒度、膨化温度、插层电量等重要工艺因素对孔结构的影响. 在本课题组前一段的工作中, 康飞宇^[7] 详细研究了制备工艺对膨胀石墨的宏观性质和孔结构参数的影响. 本文将在此基础上进一步利用图像分析和压汞法对膨胀石墨的内部孔结构进行系统的定量研究.

2 实验

实验所用的膨胀石墨样品以 99wt% 天然鳞片石墨为原料经电化学插层、水洗、干燥后, 再经高温膨化而得到. 电化学插层是利用自制的装置, 以 50 目含碳量为 99wt% 的天然鳞片石墨为阳极, 98% 浓硫酸作为插层剂进行插层反应; 膨化所使用膨化炉为普通箱式电阻

收稿日期: 2002-03-18, 收到修改稿日期: 2002-04-27

基金项目: 国家自然科学基金 (50172027)

作者简介: 王海宁 (1978-), 男, 硕士研究生. E-mail: wanghn00@mails.tsinghua.edu.cn

炉, 控温精度 $\pm 20^{\circ}\text{C}$. 1~5# 样品为通过调节插层电量制得的可膨石墨在 1000°C 下膨化 10s 得到的具有不同插层电量的膨胀石墨样品. 6~8# 样品为 4# 样品分别在不同温度下膨化得到. 各膨胀石墨样品的制备工艺参数及膨胀倍数如表 1 所示.

膨胀石墨的比表面积、孔容积、孔径分布等孔结构参数是利用美国 Quantachrome 公司的 Autoscan 33 型压汞孔度计测量得到的.

表 1 膨胀石墨制备参数及膨胀倍数

Table 1 Preparing conditions and expanded times of different EG samples

EG sample	Intercalation quantity/ Cg^{-1}	Expanding temperature/ $^{\circ}\text{C}$	Expanded times
1#	39.0	1000	90
2#	67.2	1000	120
3#	73.5	1000	160
4#	120.0	1000	210
5#	144.0	1000	270
6#	120.0	400	22
7#	120.0	600	100
8#	120.0	800	190

由于石墨蠕虫颗粒非常柔软而且极易变形, 因此要对内部孔结构进行观测而不破坏其原始的孔结构, 制备蠕虫的截面是非常重要的同时也是非常困难的工作. 这里借鉴了 Inagaki^[6] 的方法. 如图 1 所示, 首先在纸制底板上涂一层 0.5mm 厚的 AB 胶并将蠕虫水平放置粘于胶层上, 再将 $1\text{cm}\times 1\text{cm}$ 的薄纸片涂上 0.5mm 厚胶层, 小心地粘于石墨颗粒上并确保纸片与底板保持平行, 12h 后 AB 胶固化, 用镊子将纸片快速拉开, 便可制得蠕虫颗粒的纵向截面. 进一步利用扫描电镜对所得颗粒截面进行观测并对所得内部孔隙图像进行定量测量和分析. 相比固化法^[8], 本方法可以避免由于固体胶在凝固时体积改变而影响膨胀石墨的孔形状, 而且制造截面时采用撕开的方法, 从而在很大程度上避免了因切片对内部孔的破坏.

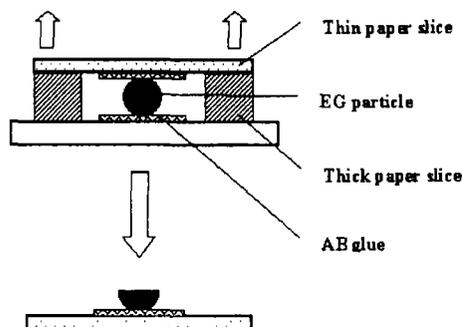


图 1 膨胀石墨纵向截面的制备

Fig. 1 Preparation of the cross section of EG particles

3 结果和讨论

3.1 膨胀石墨表面内部孔观察

图 2 所示为一典型石墨蠕虫的外观图像, 可以看到膨胀石墨是由多个“微胞”连接在一起组成, 典型的微胞呈现无规则的椭球形. 图 3 所示为一典型蠕虫纵向截面 SEM 图像, 放

大倍率为 500 倍. 膨胀石墨的内部孔隙大多近似于椭圆形, 这种孔隙是由于残余插层物高温气化导致相邻的石墨亚片层发生不均匀形变产生的^[9]. 为测量方便, 定义孔的短轴直径和长轴直径之比称为孔的扁率, 通过这三个参数可以对膨胀石墨内部孔的大小和形状做出定量描述. 另外由图 3 还可以看到膨胀石墨的内部孔长轴沿平行层面方向高度取向.

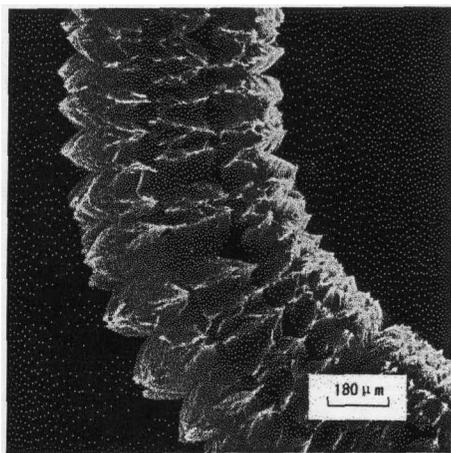


图 2 膨胀石墨外观形貌
Fig. 2 Outside morphology of EG

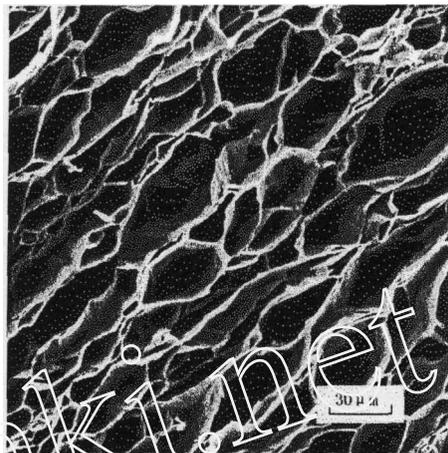


图 3 膨胀石墨内部孔结构
Fig. 3 Inner pore structure of EG

3.2 插层电量对孔结构的影响

(1) 压汞法测量孔结构参数

首先利用压汞法对不同插层电量制得的膨胀石墨样品进行了孔结构测试, 实验测得各样品的比表面积、孔容积、峰值孔径如表 2 所示.

表 2 膨胀石墨压汞法测试结果

Table 2 Measurement results of mercury porosimetry of EG

EG sample	Specific surface area/ m^2g^{-1}	Pore volume/ cm^3g^{-1}	Peak pore radius R_p/nm	Average pore radius R_a/nm
1#	17.989	3.465	2091	385.3
2#	22.506	3.605	1748	319.7
3#	30.495	5.337	2269	323.8
4#	42.958	7.517	2177	348.9
5#	61.514	10.605	2051	325.6

由表 2 中数据可以看到随着插层电量的增加, 比表面积和孔容积也相应地逐渐增大. 这主要由于插层反应进行得越充分, 参与气化的残余化合物就越多, 气化产生的推动力也就越大, 从而更有利于膨胀石墨孔隙结构的形成. 另外压汞法所测 5 种膨胀石墨样品的孔径分布还表明各样品孔径分布的峰值孔径均位于 $2\mu\text{m}$ 附近, 而且 1~5# 样品孔径分布逐渐变宽, 这也表明了插层程度的增加不仅使孔径增大, 而且还使孔的数目大大增加.

(2) 内部孔结构的图像分析

表 3 为利用扫描电镜结合图像分析不同插层电量膨胀石墨样品的内部孔结构的测量结

果. 从表中可见, 随着插层电量从 39.0C/g 增加到 67.2、73.5、120.0、144.0C/g, 所得膨胀石墨内部孔的平均长轴直径从 25.47 μm 增加到 27.14、33.62、40.09、63.50 μm , 而平均短轴直径相应的从 12.55 μm 增加到 13.67、16.87、19.81、31.44 μm , 即内部孔径尺寸随插层电量的增加显著增大, 而且内部孔的平均扁率均在 0.5 左右, 这与前面的报道一致^[6].

表 3 内部孔尺寸测量结果

Table 3 Measurement results of inner pores of EG with different electricity consumption

EG sample	1#	2#	3#	4#	5#
Average longer axis/ μm	25.47	27.14	33.62	40.09	63.50
Average shorter axis/ μm	12.55	13.67	16.87	19.81	31.44
Average aspect ratio	0.493	0.504	0.502	0.494	0.495
Number of SEM photos	8	8	8	8	10
Number of pores	452	486	435	454	417

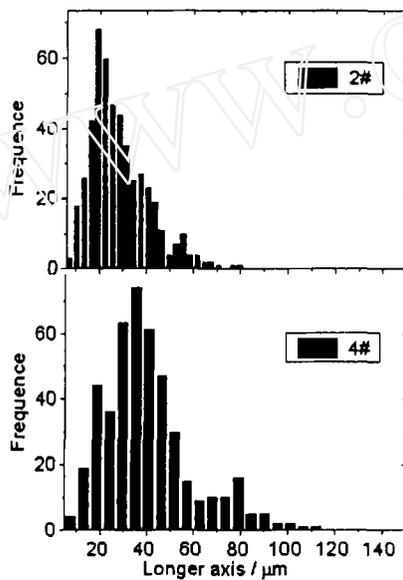


图 4 膨胀石墨内部孔长轴孔径分布
Fig. 4 Distributions of longer axis in EG

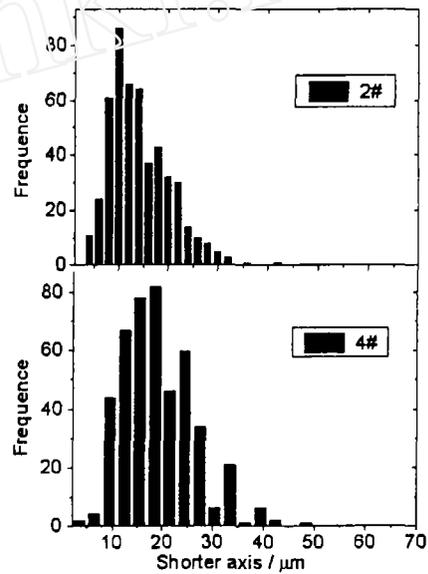


图 5 膨胀石墨内部孔短轴孔径分布
Fig. 5 Distributions of shorter axis in EG

对各样品的孔径分布统计的结果还表明, 随着插层电量的增加, 内部孔径分布也更广泛, 2 和 4# 样品的内部孔长短轴分布分别如图 4、5 所示. 这里使用图像分析所得到的平均孔径均在 10 μm 量级, 而表 3 中压汞法所测得平均孔径仅为 10⁻¹ μm 量级. 这里两者的差别是由于两种方法所测孔的孔径的范围不同. 根据 Washburn 方程^[10], 在常压下汞液便可进入孔径 >7 μm 的孔, 即膨胀石墨中半径在 7 μm 以上的孔不能通过压汞法测出.

因此压汞法所测出膨胀石墨的孔结构参数只在一定程度上反应了微米量级以下的孔结构参数, 对于更大的孔隙则以本文所述的图像分析方法来表征更为合适. 文献 [8] 通过对膨胀石墨的孔结构进行了分级定义并认为孔径在微米量级以上的孔隙对孔容积的贡献最大,

并构成膨胀石墨独特的内部吸着空间,是膨胀石墨对油类物质具有超大吸附量的重要原因.

3.3 膨化温度对孔结构的影响

(1) 压汞法测量孔结构参数

表 4 为压汞法对不同温度下膨化所得膨胀石墨样品的测试结果. 由表中数据可见, 当温度从 400 上升到 600°C 时, 比表面和孔容迅速增加到 31.845m²/g 和 6.917mL/g, 而当温度高于 800°C 后, 比表面和孔容数值逐渐趋于稳定. 事实上当膨化温度较低时, 残余层间化合物气化过程进行缓和, 产生的气化推动力较小不利于膨胀石墨孔隙结构的形成, 因而比表面积和孔容积都较小; 而当膨化温度较高时, 残余层间化合物气化过程剧烈进行, 形成了大量空隙结构, 使比表面积和孔容积都达到了相当值. 另外由压汞法所测得不同温度膨化样品的孔径分布表明峰值孔径随温度的上升而增大, 这说明了膨化温度也是影响膨胀石墨孔结构的重要因素. 另外由 800、1000°C 两样品的峰值位置基本重合表明了当膨化温度较高时, 温度的继续上升并不能进一步提高气化推动力和膨化的剧烈程度, 从而对孔结构的形成影响也逐渐减小.

表 4 不同温度膨胀石墨压汞法测试结果

Table 4 Results of mercury porosimetry measurement at different expanding temperatures

EG sample	Expanding temperature/°C	Specific surface area/m ² g ⁻¹	Pore volume/cm ³ g ⁻¹	Peak pore radius R _p /nm	Average pore radius R _a /nm
6#	400	3.208	2.762	1616	171.4
7#	600	31.845	6.917	1905	320.6
8#	800	42.560	7.725	2370	332.6
4#	1000	42.958	7.517	2177	348.9

(2) 内部孔结构的图像分析

表 5 为利用图像分析对不同温度膨化所得膨胀石墨样品的内部孔结构的测量结果. 从表中可见, 随着膨化温度从 400°C 增加到 600、800、1000°C, 所得膨胀石墨内部孔的平均长轴直径分别从 8.99μm 增加到 9.30、34.35、40.09μm, 而平均短轴直径相应的从 3.89μm 增加到 4.43、16.86、19.81μm, 孔径尺寸随插层电量的增加显著增大. 内部孔的平均扁率随温度的上升从 400°C 的 0.433 增加到 0.494, 这表明在温度较低时膨化程度进行的很不充分, 使得形成的孔不但小而且形状呈扁椭圆形; 当温度上升气化推动力的增大使得膨化过程充分进行时, 平均扁率增加到 0.5 左右.

表 5 不同膨化温度样品内部孔尺寸测量结果

Table 5 Measurement results of inner pores in EG at different expanding temperatures

EG sample	6#	7#	8#	4#
Average longer axis/μm	8.99	9.30	34.35	40.09
Average shorter axis/μm	3.89	4.43	16.86	19.81
Average aspect ratio	0.433	0.476	0.491	0.494
Number of SEM photos	6	6	6	8
Number of pores	454	525	444	454

进一步利用直方图对不同温度膨化所得膨胀石墨的内部孔径统计还表明, 随着温度的上升以及膨化过程的充分进行, 膨胀石墨内部孔径的分布也更宽, 400 和 800°C 膨化所得样品内部孔长轴孔径分布分别如图 6、7 所示.

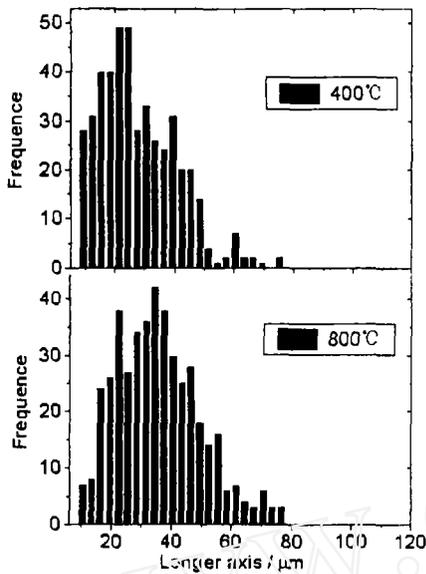


图 6 不同温度膨化样品内部孔长轴孔径分布
Fig. 6 Distributions of longer axis in EG with different expanding temperatures

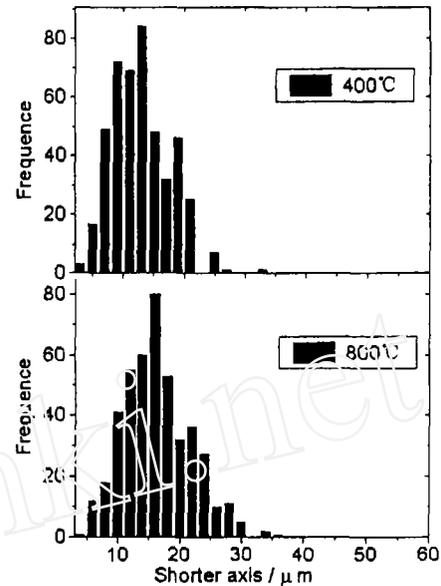


图 7 不同温度膨化样品内部孔短轴孔径分布
Fig. 7 Distributions of shorter axis in EG with different expanding temperatures

4 结论

对膨胀石墨的内部孔结构进行定量的分析, 较为系统地得到了膨胀石墨的制备工艺参数与孔结构参数之间的关系. 由实验结果可得以下结论:

1. 膨胀石墨内部的孔隙近似于椭圆形, 其长轴方向沿平行层面方向高度取向.
2. 膨胀石墨的膨胀体积、比表面积和孔容积均随插层电量和膨化温度的增加而增加, 当膨化温度高于 800°C 后, 孔结构参数趋于稳定.
3. 图像分析法可以测量膨胀石墨内部的大孔隙, 对膨胀石墨的吸附行为研究具有重要指导意义.
4. 膨胀石墨制备参数对膨胀石墨孔结构有显著影响, 其中插层电量越大内部孔尺寸越大, 孔径分布也越宽; 膨化温度越高, 内部孔尺寸和扁率越大, 孔径分布也越宽.

参考文献

- [1] Cao N Z, Shen W C, Wen S Z, et al. *Carbon 96 (Newcastle, UK)*: European Carbon Society, 1996. 114-115.
- [2] Toyoda M, Aizawa J, Inagaki M. *Desalination*, 1998, **115**: 1959-201.
- [3] Toyoda M, Aizawa J, Inagaki M. *Carbon*, 2000, **38**: 199-210.
- [4] Toyoda M, Moriya K, Inagaki M. *Desalination*, 2000, **128 (3)**: 205-211.

- [5] Toyoda M, Moriya K, Inagaki M. *Desalination*, 2000, **128** (3): 213-218.
[6] Inagaki M, Suwa T. *Carbon*, 2001, **39**: 915-920.
[7] Kang Fei-Yu, Zheng Y P, Wang H N. *Carbon*, in press.
[8] 周 伟, 兆 恒, 沈万慈. 炭素技术, 2000, 4: 26-28.
[9] 杨耿志. 炭素, 1994, 5: 1-5.
[10] 印友法, 朱翼汉. 炭素技术, 1993, 5: 20-27.

Quantitative Analysis of the Pore Structure of Expanded Graphite

WANG Hai-Ning, ZHENG Yong-Ping, KANG Fei-Yu

(Department of Material Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: The characteristics of porous structure of expanded graphite(EG) were studied by using mercury porosimetry and image analysis. Mercury porosimetry may be used to measure the porous structure parameters of the pores under the micrometer quantitative level, and the pores over micrometer quantitative level were studied by image analysis. The processing parameters have an important influence on the porous structure of EG, the more electricity consumption used, the larger pore size and the broader distribution of the pore size; on the other hand, the higher expanding temperature, the larger pore size and the broader distribution of the pore size.

Key words expanded graphite; mercury porosimetry; image analysis; pore structure