

文章编号: 1000-324X(2007)05-0985-06

膨胀石墨的尺寸效应

刘国钦, 赖 奇, 李玉峰

(攀枝花学院 石墨深加工市级重点实验室, 攀枝花 617000)

摘 要: 以不同产地、不同粒度的鳞片石墨为原料, 采用硫酸、硝酸、高锰酸钾的适当配比为氧化剂制备膨胀石墨, 发现石墨膨胀倍数从粒度 $>420\mu\text{m}$ 的 750mL/g 减小至 $95\sim 85\mu\text{m}$ 的 110mL/g . 电镜及压汞法观察膨胀石墨的形貌及微孔的特征, 表明膨胀石墨的孔隙大小随粒度减小而减小, 反映出膨胀石墨存在尺寸效应. 不同粒度的膨胀石墨的灰分、硫分和对机油的吸附能力不同, 与不同粒度膨胀石墨制备的柔性石墨板的抗拉强度也不同. 这种效应源自石墨的结晶程度的不同.

关 键 词: 膨胀石墨; 尺寸效应; 结晶度; 吸附能力; 抗拉强度

中图分类号: O635 **文献标识码:** A

Size Effect of Expanded Graphite

LIU Guo-Qin, LAI Qi, LI Yu-Feng

(Deep-processing Laboratory of Graphite, Panzhihua University, Panzhihua 617000, China)

Abstract: Expanded graphite (EG) was prepared by using natural flaky graphite as raw material which was from different producing area and with different particle sizes, and by using sulfuric acid, nitric acid, potassium permanganate mixture of certain compounding ratio as oxidant. The results show that the expansion ratio of EG decreases from 750mL/g when the particle size is larger than $420\mu\text{m}$ to 110mL/g when the particle size is $95\sim 85\mu\text{m}$. Observing and determining the pore structures in EG by using SEM and mercury porosimetry, it is found that the size of macrostructures and sub-microstructures decreases along with the decrease in particle sizes. The size effect mainly results from the difference in the crystallization degree of graphite, and it is reflected in the ash content, sulfur content, adsorptivity of EG, tensile strength of compressed EG sheet.

Key words: expanded graphite; size effect; crystallization degree; adsorptivity; tensile strength

1 引言

膨胀石墨 (简称 EG) 具有天然石墨的耐热、耐腐蚀、自润滑等优良特性, 还具有天然石墨不具备的轻质、柔软、能压缩、可回弹等性能, 因而被人们大量用作填料、密封垫、吸附剂和绝热材料等.

近年来, 对膨胀石墨的研究报道主要集中在两个方面: 一是探索影响膨胀石墨性能的因素^[1-3], 以期降低成本. 二是对膨胀石墨微观结构进行描述和分析, 建立膨胀石墨微观结构的模型, 并利用对膨胀石墨微观结构的认识来指导应用^[4-8]. 然而,

目前膨胀石墨的生产基本上都是针对大鳞片石墨的, 对细鳞片石墨的应用很少. 其主要原因是细鳞片膨胀石墨的理化性能低于大鳞片石墨. 而且, 对于粒度产生的影响也没有系统性的研究. 这对于石墨的生产与应用是不利的. 尤其大鳞片石墨可采量较小价格高, 而细鳞片石墨数量大、价格低. 针对这种情况, 本研究用不同粒度的石墨原料制备了膨胀石墨, 测定其膨胀倍数并用扫描电镜和 X 射线衍射对不同粒度膨胀石墨的差异进行了系统研究.

收稿日期: 2006-09-14, 收到修改稿日期: 2007-01-17

基金项目: 四川省应用基础研究项目 (2006J13-014); 攀枝花市科技计划项目

作者简介: 刘国钦 (1953-), 男, 教授. E-mail: hgq@mail.pzhu.edu.cn

2 实验

2.1 膨胀石墨的制备过程

选用山东及四川两个产地的石墨为原料, 其含碳量均在 89%~90% 之间. 将石墨原料按粒度筛分为 8 组, 其粒度范围分别为 (a¹) >420 μm 、(a)420~250 μm 、(b)250~177 μm 、(c)177~149 μm 、(d)149~125 μm 、(e)125~105 μm 、(f)105~95 μm 、(g)95~85 μm . 其中 >420 μm 选用山西石墨, (a¹)、(a) 与 (b) 三组选用山东产大鳞片石墨, (c)~(g) 组均选用四川产细鳞片石墨. 每组石墨原料进行同样的条件和过程作氧化处理, 即将石墨置入硫酸 (AR) 和硝酸 (AR) 的混合液 (体积比为 5:1) 中搅拌均匀, 10min 后加入 12% 的强氧化剂并搅拌均匀, 再间歇搅拌 50min, 完成氧化处理. 将氧化处理后的 8 组石墨分别进行脱酸、水洗到 pH 值为 7 后晾干^[9], 成为可膨胀石墨. 将 8 组不同粒度的可膨胀石墨放入马弗炉中于 950 $^{\circ}\text{C}$ 高温条件下膨胀 20s 形成膨胀石墨.

2.2 检测方法

膨胀石墨的膨胀倍数采用膨胀容积 $V(\text{mL/g})$ 来表示; 观察膨胀石墨的形貌采用扫描电镜 (JSM-5900LV 型); 用 X 射线衍射仪 (X'Pert Pro MPD) 检测膨胀石墨的微观结构; 膨胀石墨的孔参数采用压汞仪测定.

3 实验结果及讨论

3.1 不同粒度的膨胀石墨的膨胀倍数

不同粒度可膨胀石墨在相同制备条件下获得的膨胀石墨膨胀体积呈现如图 1 所示的趋势. 为了防止温度影响石墨的膨胀, 在 900 $^{\circ}\text{C}$ 及 1000 $^{\circ}\text{C}$ 又做了膨胀实验. 结果发现在以上两个温度条件下, 不同粒度石墨的膨胀趋势也是如图 1 所示. 这证实粒度越大的石墨在充分膨胀后, 其膨胀倍数越大. 即石墨在膨胀倍数上存在尺寸效应.

为了判断膨胀容积差异是粒径还是挥发分引起的, 对各可膨胀石墨样品做了挥发分的测定 (图 2), 其结果证实不同粒度原料制备的膨胀石墨膨胀容积差异与可膨胀石墨的挥发分基本不存在对应关系.

3.2 从膨胀石墨的结构来解释尺寸效应

由膨胀石墨的膨胀机理可知, 石墨的层间插入物汽化推开石墨片层使之形成多种孔隙结构是石墨膨胀的主要因素^[1-4]. 根据测试孔隙结构的仪器

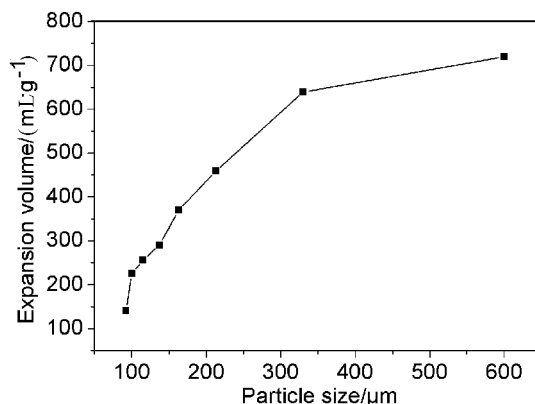


图 1 不同粒度膨胀石墨的膨胀倍数

Fig. 1 Expansion volume of EG with different particle sizes

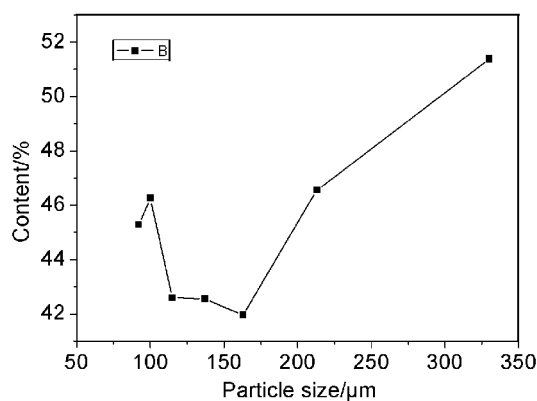


图 2 不同粒度膨胀石墨的挥发分

Fig. 2 Volatile matter of EG with different particle sizes

不同, 把膨胀石墨的结构分为三个层次: 一是微米量级层次, 这一层次可通过扫描电镜来观察; 二是纳米以上层次, 这一层次可通过压汞法或氮气吸附法来衡量; 三是纳米层次, 这层次可通过 X 射线衍射来表征.

从微米量级层次可把孔隙结构分为石墨蠕虫的缠绕空间、石墨蠕虫的 V 型裂开和网络型孔隙结构. 但就孔隙的大小而言, 可分为石墨蠕虫间的宏观结构 (缠绕空间)、石墨蠕虫内部的亚微观结构 (V 型裂开、网络型孔隙结构) 及微观结构 (原子层结构). 鳞片石墨的尺寸效应即体现在这些方面.

石墨蠕虫间的缠绕空间是石墨蠕虫缠绕而占据的空间位置, 是石墨膨胀生成 C 形、S 型或其它不规则形状的蠕虫石墨所围绕成的间隙空间. 由图 4 可看到粒度对缠绕空间的影响: 粒度减小, 膨胀石墨的缠绕空间变小.

石墨蠕虫的亚微观结构 (图 5) 包括 V 型裂开和网络型孔. V 型裂开指膨胀石墨蠕虫中的较大裂缝, 它们是可膨胀石墨的大片层 (亚层) 沿 C 轴

膨胀而成. 它们的空隙较长. 而网络型孔隙结构是指在膨胀石墨内部相邻的, 半开放性和封闭性的网络状结构单元. 膨胀石墨中网络型孔是 SEM 图像上所能见到的最小孔隙. 在扫描电镜中观察到粒度对膨胀石墨蠕虫的亚微观结构的影响是: 随粒度逐渐减小, 膨胀石墨的亚微观结构中孔隙随着减小.

由于压汞法对孔结构的测量范围大约在 50~7000nm 之间, 因此, 对于微米至纳米的层次, 采用压汞法来测定. 因压汞法需要对膨胀石墨进行压片, 从而导致宏观的缠绕空间结构完全消失, 因而其数据只能作为膨胀石墨内部结构的参考. 通过压汞法对不同粒度的膨胀石墨的浸入体积、比表面积和平均孔径测定的结果如表 1 所示.

表中的孔容积、孔表面积及平均的孔直径的数据呈现出一定的波动性, 但总体来讲, 不同粒度的

膨胀石墨孔容积总是在 4mL/g 左右, 孔隙表面积在 50m²/g 左右, 而平均孔径在 0.34μm 左右, 即不同粒度膨胀石墨的孔隙参数总是相似的. 这反映出膨胀石墨在压汞法的测量范围内, 孔的大小是相似的, 即尺寸效应是不明显的.

对于纳米层次主要采用 X 射线衍射来表征. 对比七组不同粒度的膨胀石墨样品 (a~g) 的 X 射线衍射的数据 (表 2) 可以看到: 七组样品的微晶间距在 0.3367~0.3440nm 之间, 且没有大的有规律性的变化. 因此, 不同粒度的膨胀石墨的 X 射线衍射显示的分子层间距基本上都是相同的, 不存在尺寸效应.

因此, 膨胀石墨的尺寸效应体现在微米量级的宏观结构和亚微观结构上, 即体现在缠绕空间、V 型开裂和网状孔隙结构上. 其中最能体现尺寸效

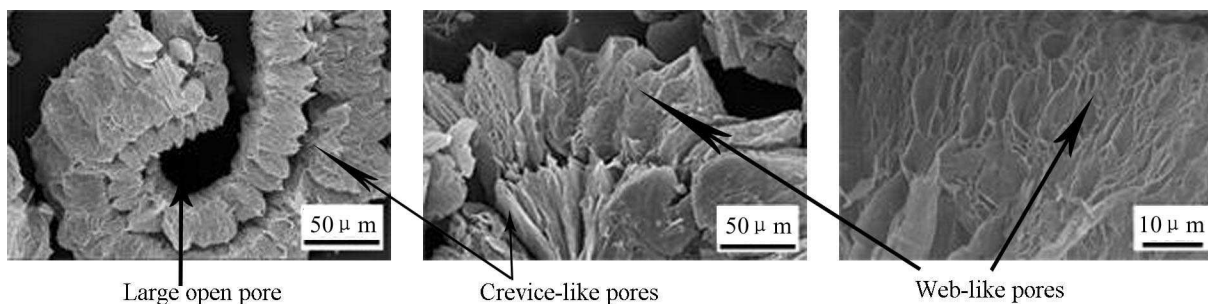


图 3 膨胀石墨的三种孔隙结构

Fig. 3 Three types of pore structures in EG

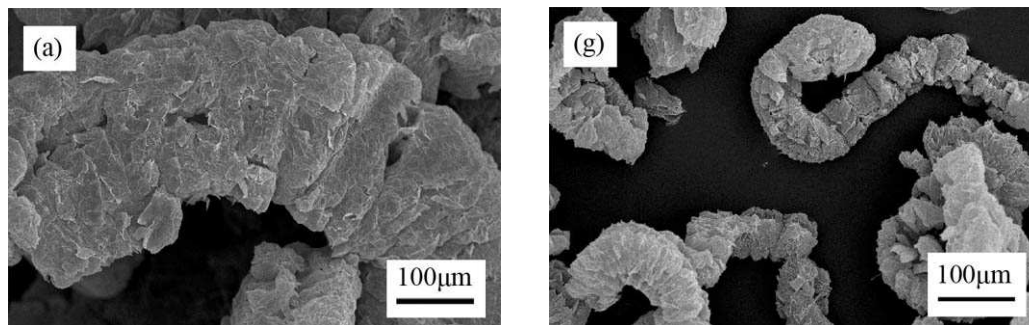


图 4 不同粒度的膨胀石墨的缠绕空间

Fig. 4 Large open place in EG with different granularity

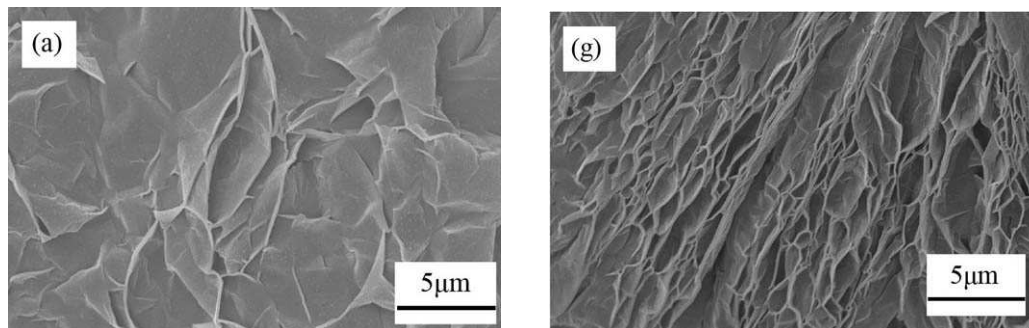


图 5 不同粒度的膨胀石墨的亚微观结构

Fig. 5 Sub-microstructures of EG with different particle sizes

表 1 不同粒度膨胀石墨的浸入体积、比表面积和平均孔径

Table 1 Total intrusion volume, total pore area, average pore diameter of EG with different particle sizes

Item	a ¹	a	b	c	d	e	f	g
Total intrusion volume/mL·g ⁻¹	3.8963	4.8575	4.2238	3.3463	4.2704	4.0639	4.1515	3.9548
Total pore area/m ² ·g ⁻¹	41.308	56.732	51.531	52.134	50.185	46.809	51.289	42.3111
Average pore diameter/μm	0.3773	0.3425	0.3279	0.2567	0.3404	0.3473	0.3238	0.3739

表 2 不同粒度膨胀石墨的 XRD 检测结果

Table 2 Result of XRD of EG with different particle sizes

Item	a	b	c	d	e	f	g
Microcrystalline spacing/nm	0.336	0.339	0.337	0.344	0.339	0.344	0.339

应的结构是膨胀石墨的缠绕空间。

3.3 尺寸效应存在的原因

基于含碳量相当的石墨鳞片越大, 其金属光泽越强的这一现象, 猜测石墨尺寸效应可能的原因是鳞片石墨的结晶程度不同, 而细鳞片石墨的结晶程度更差一些. 不同大小的鳞片石墨的结晶程度采用电镜观察的方法来进行比较.

图 6 为粒度不同的可膨胀石墨横截面的 SEM 照片, 由图可发现: 420~250μm 原料制备的可膨胀石墨的石墨层(非石墨分子层, 下同) 约 3~5μm,

为 95~85μm 的可膨胀石墨的石墨层为 0.1~1.0μm. 总的趋势是石墨层厚度随粒度的变小而减小. 这一观察在一定程度上证实了由于结晶程度的不同导致了尺寸效应.

4 尺寸效应的影响

4.1 尺寸效应对膨胀石墨质量的影响

石墨粒子粒度对膨胀石墨灰分 (1)、硫分 (2)、挥发分 (3) 影响的实验结果如图 7 所示. 由实验结果可知利用大鳞片石墨制备的膨胀石墨比利用细鳞片石墨制备的膨胀石墨的硫分和灰分含量高, 其变化趋势是随着粒度的减小而增加. 由于细鳞片石墨的结晶程度不够, 石墨层中的各类缺陷大大多于大鳞片石墨, 由于缺陷的存在, 使插层物质及氧化剂等细鳞片石墨中残存的几率增加, 导致这些物质的含量高于大鳞片石墨.

然而, 从实验结果也发现石墨粒子粒度对膨胀石墨挥发分的影响不明显. 这表明尺寸效应并不是在所有的膨胀石墨性质中均产生作用.

4.2 不同粒度的膨胀石墨的吸附性能

测试了不同粒度的膨胀石墨的吸附性能. 把 7 组相同质量的膨胀石墨 (m₁) 分别放入七只 250mL 量筒 (m₂) 中, 缓慢倒入过量的机油 (长春一汽油品特种油有限公司生产微型面包车专用机油), 放置 1 天后, 把玻璃烧杯用塑料薄膜包起倒置, 使杯口朝下, 再放置 5h, 然后把塑料薄膜换为细孔的滤网, 把油导出. 滴油的速率是由快到慢的, 当机油滴出的速率慢于 1 滴 /min 时, 即认为过量的油已被导出, 此时, 量筒中的膨胀石墨的吸附已达平

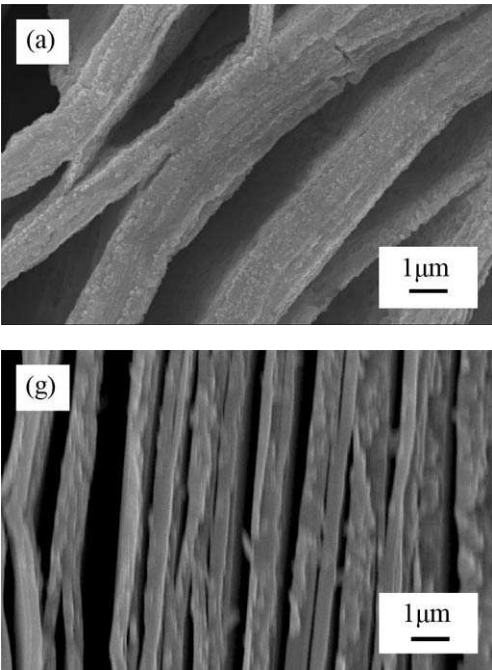


图 6 不同粒度的可膨胀石墨的 SEM 照片
Fig. 6 Crystallization degrees of expandable graphite with different particle sizes

衡. 再次称量量筒质量 (m_3), 膨胀石墨对机油的吸附量 (m) 即为 $m = m_3 - m_2 - m_1$. 则对油的吸附能力为 m/m_1 , 即 1g 膨胀石墨的吸油量. 其结果如图 8 所示. 由图 8 可看到, 不同粒度的膨胀石墨吸油量不同, 随石墨粒度的减小, 充分膨胀后的单位膨胀石墨吸附的机油量也减小. 这能通过膨胀石墨的尺寸效应来说明: 随石墨粒度的减小, 其孔隙结构也在减小, 因而对油的吸附能力在降低.

4.1 尺寸效应对石墨板材抗拉强度的影响

尺寸效应还与不同粒度的膨胀石墨制备的板材的抗拉强度有关. 先根据不同密度 (0.8, 1.1, 1.7g/mL) 要求, 用万能液压机将膨胀石墨板材预压成型, 然后采用对辊轧机精压板材, 使板材密度达到要求. 采用纸张拉力测试仪测量膨胀石墨板材的抗拉力, 用螺旋测微仪测量板材厚度, 游标卡尺测量宽度, 计算出石墨板材的抗拉强度. 测试结果见表 3.

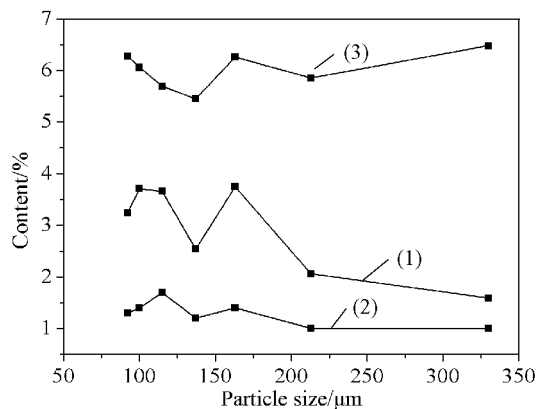


图 7 膨胀石墨的灰分 (1)、硫分 (2) 及挥发分 (3) 随粒度的变化趋势

Fig. 7 Quality index versus the particle size of EG

由表可知: 试样密度在 0.8、1.1 和 1.7g/mL 时, 四川产大粒度石墨 (420~177 μm) 制备的柔性石墨板材的抗拉强度均大于四川产小粒度石墨 (177~95 μm) 的板材. 而试样密度在 1.1g/mL 时, 山西产更大粒度 (>420 μm) 石墨制备的板材的抗拉强度为 63.5kg/cm², 大于相同试样密度下四川产的 420~177 μm 和 177~95 μm 的石墨板. 这只有当试样密度增加到 1.7g/mL 时, 山西产 >420 μm 的大粒度石墨制备的板材的抗拉强度才略低于四川产 420~177 μm 的板材. 即相同产地的大粒度石墨制备的板材的抗拉强度高于小粒度石墨制备的板材, 不同产地的石墨板材的抗拉强度随试样密度的增加而增大, 但增加的幅度不尽相同. 从抗拉强度的来源上讲, 主要是来自石墨内部基片间的物理机械锁合形成了石墨板的抗拉强度 [4,10], 石墨粒度越大, 石墨内部基片间的相互锁合量就越多, 自然抗拉强度就大. 但增加幅度的差异有待深入探讨.

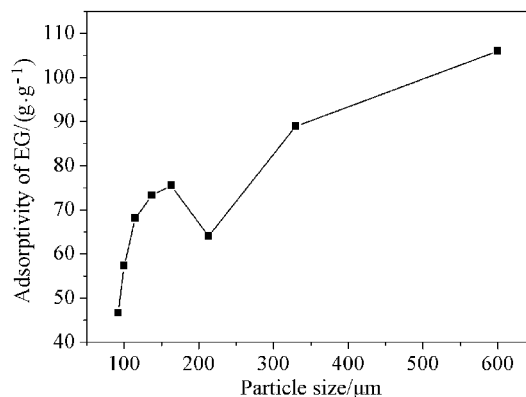


图 8 不同粒度膨胀石墨的吸油能力

Fig. 8 Adsorptivity of EG with different particle sizes

表 3 不同粒度石墨制备的柔性石墨板材的抗拉强度

Table 3 Tensile strength of compressed EG sheets with different particle sizes

Item	Producing area	Particle size/μm	Density/g·mL ⁻¹	Tensile strength/kg·cm ⁻²
1	Sichuan	420~177	0.8	35.6
1	Sichuan	177~95	0.8	31.0
2	Shanxi	>420	1.1	63.5
2	Sichuan	420~177	1.1	43.5
2	Sichuan	177~95	1.1	38.8
3	Shanxi	>420	1.7	82.1
3	Sichuan	420~177	1.7	91.7
3	Sichuan	177~95	1.7	75.8

5 结论

膨胀石墨存在尺寸效应. 在相同制备条件下, 粒度大的石墨膨胀倍数大; 大粒度膨胀石墨吸附性能强、灰分含量小、硫含量小; 大粒度膨胀石墨板材的抗拉强度大. 尺寸效应存在的原因来自于膨胀石墨的孔结构, 不同粒度石墨制备的膨胀石墨在微米量级时的孔结构类型基本相同, 但尺寸随粒度的变化呈现相应的变化, 粒度小的其孔尺寸也小, 反之亦然. 尺寸效应源自石墨的结晶程度的不同.

参考文献

[1] 曹乃珍, 沈万慈, 温诗铸, 等. 材料科学与工程, 1996, **14**

(4): 22-26.

[2] 杨东兴, 康飞宇, 郑永平. 炭素技术, 2000, (2): 6-10.

[3] 周伟, 董建, 兆恒, 等. 炭素技术, 2000, (4): 27-29.

[4] 顾家琳, 冷扬, 高勇, 等. 新型炭材料, 1999, **14** (4): 22-27.

[5] Kang Fei-yu, Zheng Yong-ping, Zhao Heng, *et al.* *New Carbon Materials*, 2003, **18** (3): 161-173.

[6] Michio Imagaki, Masahiro Toyoda, Kang Fei-yu, *et al.* *New Carbon Materials*, 2003, **18** (4): 241-249.

[7] 兆恒, 周伟, 曹乃珍, 等. 材料科学与工程, 2002, **20** (2): 153-159.

[8] 王海宁, 郑永平, 康飞宇, 等 (WANG Hai-Ning, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2003, **18** (3): 606-612.

[9] 刘国钦, 闫珉. 新型炭材料, 2002, **17** (2): 13-18.

[10] Dowell M B, Howard R A. *Carbon*, 1986, **24** (3): 311-323.