

无硫可膨胀石墨的制备及特征

安峰文, 罗立群*, 刘斌, 孙伟, 温欣宇, 田金星

- (1. 武汉理工大学资源与环境工程学院, 湖北 武汉 430070;
2. 矿物资源加工与环境湖北省重点实验室, 湖北 武汉 430070)

摘要:以内蒙古固定碳质量分数为98.86%的天然鳞片石墨为原料,高锰酸钾、硝酸与高氯酸的混酸为氧化插层剂,采用化学氧化法直接插层制备可膨胀石墨。探究混酸配比(质量比)及用量、高锰酸钾质量分数、反应温度、反应时间等因素对可膨胀石墨膨化效果的影响。最佳制备工艺条件为: $m(\text{石墨}):m(\text{高锰酸钾}):m(\text{混酸})$ 为1:0.10:4.5,混酸中硝酸的质量分数为8%,反应温度为40℃,反应时间为45 min,此条件下制得的可膨胀石墨的膨胀容积为410 mL/g。各阶段产物的XRD、FTIR、SEM分析表明,插层后碳层边缘呈现卷曲、张裂和剥离,层间距增大,膨胀后形成独特的“微胞”蠕虫状、贯通柳叶状、不规则多边形的三级孔隙结构。

关键词:可膨胀石墨;插层剂;化学氧化法;微孔特征

中图分类号:TD97;TQ127.1

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2017)04-0075-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2017.04.018

Preparation and characterization of sulfur-free expansible graphite

AN Feng-wen, LUO Li-qun*, LIU Bin, SUN Wei, WEN Xin-yu, TIAN Jin-xing

- (1. College of Resources and Environmental Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China;
2. Hubei Province Key Laboratory of Mineral Resources Processing and Environment, Wuhan 430070, China)

Abstract: The natural flake graphite with 98.86% of carbon content and plus 0.30 mm (plus 50 mesh) of size in Inner Mongolia Autonomous Region is taken as raw material. Sulfur-free expansible graphite is prepared then by chemical oxidization method with potassium permanganate, the mixture of nitric and perchloric acid as oxidant and intercalation agents. The effects of reaction conditions on the expansion volume are studied, including quantity of potassium permanganate, the ratio of mixed acid, reaction temperature and reaction time. The results show that the best expansion volume of expansible graphite is up to 410 mL/g under the following conditions: 1:0.10:4.5 mass ratio of graphite; potassium permanganate:mixed acid, 8% of nitric acid in the mixed acid, 40℃ of reaction temperature and 45 min of reaction time. The characteristics of each stage of the products are determined by XRD and SEM. The results show that graphite edges present curled, cracked and exfoliation and the interlayer distance is increased after intercalation. Exfoliated graphite has displayed three-stage unique micropore structures, in which ‘micro bubble’ like connected wormlike, willow leaf shape and micropore structure of irregular polygon are detected by XRD, FTIR and SEM techniques.

Key words: expansible graphite; intercalation agent; chemical oxidization method; micropore features

膨胀石墨作为石墨深加工的重要产品之一,因其独特的孔隙结构和优良的物理化学性质,在阻燃环保、电子散热、生物医学等领域应用广泛^[1-3]。天然鳞片石墨层内碳原子与周围碳原子以共价键结合,层与层之间以范德华力结合,通过物理或化学方法可使插层剂进入层间,形成石墨层间化合物,称为可膨胀石墨^[4]。再经瞬时高温处理,石墨层间化合物迅速气化,石墨层向外扩张膨胀,形成蠕虫状新物质,即膨胀石墨^[5-7]。

可膨胀石墨的制备依据插层剂进入石墨层间的方式和可膨胀石墨的膨化方式可分为化学氧化法、电化学法、爆炸法和气相扩散等^[8-10]。化学氧化法因设备要求简单,制备周期短,成本低,所得产品膨胀容积较大,是生产中应用最广泛且最成熟的方法^[11-13]。

膨胀石墨通常采用的硫酸会残留于可膨胀石墨中,影响后续制品质量且腐蚀设备。虽然文献[14-16]中使用非硫酸如浓硝酸或高氯酸插层剂制备无硫可膨胀石墨,但因其单独使用易过氧化或氧化不充分,导致插层离子流失或插层不完全,膨胀容积低,有的仅为143~275 mL/g;且制备过程中操作条件考察不完善,如水洗和烘干温度,影响无硫可膨胀石墨的综合效果。

笔者选用天然鳞片石墨为原料,以硝酸和高氯酸的混酸作无硫氧化插层剂,经化学氧化法直接插层制备可膨胀石墨,考察了制备过程的药剂配伍和操作因素,利用XRD、FTIR、SEM探讨了可膨胀石墨制备过程中各阶段产物的层间结构及表面形貌的变化。

收稿日期:2016-10-11

基金项目:国家科技支撑计划项目(2013BAE04B03)

作者简介:安峰文(1990-),男,硕士生,研究方向为矿物材料制备与应用,fengwenan@163.com;罗立群(1968-),男,博士,高级工程师,研究方向为矿物资源的高效利用与清洁生产,通讯联系人,lqluollq@hotmail.com。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

天然鳞片石墨原料来自内蒙古兴和,系选矿和提纯后的产品,粒度 +0.30 mm (+50 目),固定碳质量分数为 98.86%。所用试剂 KMnO_4 (质量分数 $\geq 99.5\%$)、 HNO_3 (质量分数为 65% ~ 68%)、高氯酸(质量分数为 70% ~ 72%)、 H_2O_2 (质量分数为 30%),均为分析纯。用 AB204-S 电子天平称样,精度为 0.001 g,插层时使用 HH-4 电热恒温水浴锅控温;固液分离用 LD-5 盘式真空过滤机抽滤,用 101-3AB 电热鼓风干燥箱烘样,用 SRJX 型箱式电阻炉加热测定膨胀容积。石墨原料多元素分析结果如表 1 所示,X 射线衍射分析图谱如图 1 所示。

表 1 石墨原料化学多元素分析结果 %

| 元素 | SiO_2 | Al_2O_3 | Fe_2O_3 | Na_2O | MgO | K_2O |
|------|----------------|-------------------------|-------------------------|-----------------------|--------------|----------------------|
| 质量分数 | 0.060 | 0.008 | 0.012 | 0.004 | 0.006 | 0.002 |
| 元素 | CaO | TiO_2 | Cl | 烧失量 | 固定碳 | |
| 质量分数 | 0.002 | 0.003 | 0.005 | 99.89 | 98.86 | |

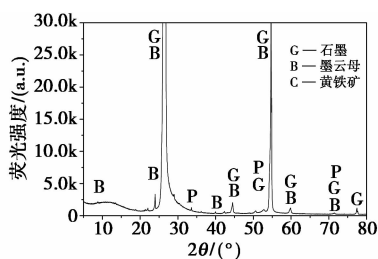


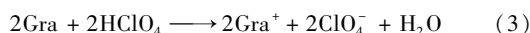
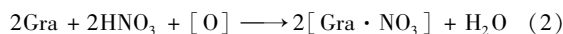
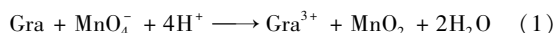
图 1 石墨原料 XRD 分析图谱

由表 1 可知,石墨原料固定碳的质量分数为 98.86%,属高碳石墨,杂质主要为硅、铝、铁;而钠、镁、钾、钙等质量分数较少。由 XRD 图谱可知,原料中主要矿物为石墨(Graphite),杂质有黑云母

(Biotite)、黄铁矿(Pyrite)。

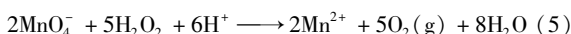
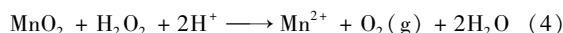
1.2 无硫可膨胀石墨制备原理

以高锰酸钾、硝酸和高氯酸作为制备可膨胀石墨的氧化剂以及插层剂,避免了含硫成分,可制得无硫可膨胀石墨。高锰酸钾可破坏石墨层间的范德华力,打开石墨层边缘,降低插层反应的活化能。硝酸分解的 NO_2 和硝酸中 NO_3^- 阴离子的大 π 键 π_3^4 都能够传递电子,促进氧化反应^[17]。理论上硝酸可轻易氧化石墨并进入石墨层间,但以硝酸作为氧化插层剂制备的可膨胀石墨插层不均匀。若只采用高锰酸钾则会大大增加可膨胀石墨的灰分,而加入硝酸可降低灰分。高氯酸为主插层剂,在高锰酸钾和硝酸辅助下插入石墨层间,形成石墨层间化合物。用高锰酸钾、硝酸和高氯酸制备可膨胀石墨的化学反应为:



其中,Gra 代表石墨。

由式(1)可知,高锰酸钾氧化石墨过程中生成难溶于水的 MnO_2 ,水洗过程中滴加少量过氧化氢不仅可以溶解 MnO_2 ,而且消耗剩余的高锰酸钾,使反应液脱色,减少水洗耗用量。过氧化氢与 MnO_2 和高锰酸钾的反应式为:



1.3 可膨胀石墨制备工艺与方法

以高锰酸钾和硝酸作氧化剂,高氯酸为插层剂,直接插层制备可膨胀石墨的试验流程如图 2 所示。

混酸由高氯酸和硝酸在室温下混合而成;准确称取 3.0 g 天然鳞片石墨、0.3 g 高锰酸钾;设定所需的反应温度和时间;反应过程中每隔 6 ~ 8min 搅

teins and peptides with nanoparticles [J]. ACS Nano, 2012, 6: 4585 - 4602.

[14] Deng Z J, Liang M, Toth I, et al. Molecular interaction of poly (acrylic acid) gold nanoparticles with human fibrinogen [J]. ACS Nano, 2012, 6: 8962 - 8969.

[15] Stöber W, Fink A, Bohn E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1968, 26: 62269.

[16] Hummel B C W. A modified spectrophotometric determination of chymotrypsin, trypsin, and thrombin [J]. Canadian Journal of Biochemistry and Physiology, 1959, 37(12): 1393 - 1399.

[17] Klein J. Probing the interactions of proteins and nanoparticles [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2007, 104: 2029 - 2030. ■

(上接第 74 页)

[9] Shemetov A A, Nabiev I, Sukhanova A. Molecular interaction of proteins and peptides with nanoparticles [J]. ACS Nano, 2011, 6: 4585 - 4602.

[10] Walkey C D, Chan W C. Understanding and controlling the interaction of nanomaterials with proteins in a physiological environment [J]. ChemInform, 2012, 41: 2780 - 2799.

[11] Salvati A, Pitek A S, Monopoli M P, et al. Transferrin-functionalized nanoparticles lose their targeting capabilities when a biomolecule corona adsorbs on the surface [J]. Nature Nanotechnology, 2013, 8: 137 - 143.

[12] Jansch M, Jindal A B, Sharmila B M, et al. Influence of particle shape on plasma protein adsorption and macrophage uptake [J]. Pharmazie, 2013, 68: 27 - 33.

[13] Shemetov A A, Nabiev I, Sukhanova A. Molecular interaction of pro-

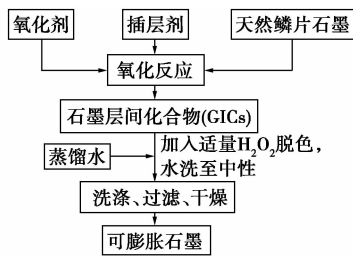


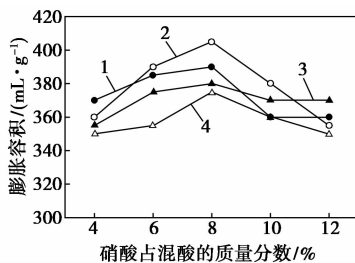
图2 化学氧化法制备可膨胀石墨工艺流程

拌1次,每次2 min;反应结束后,用蒸馏水洗至中性,抽滤并在60℃下干燥即得可膨胀石墨。按照国标GB 10698—89中所述的方法测定其膨胀容积,各阶段产物样品用XRD、SEM进行表征。

2 结果与讨论

2.1 混酸用量和配比对膨胀容积的影响

在硝酸和高氯酸混酸与石墨的质量比为3.5:1~6.5:1及混酸中硝酸的质量分数为4%~12%,反应温度为30℃,反应时间为45 min的条件下,考察混酸与石墨质量比和混酸中硝酸的质量分数对膨胀容积的影响,结果如图3所示。



1—混酸与石墨质量比为3.5:1;2—混酸与石墨质量比为4.5:1;
3—混酸与石墨质量比为5.5:1;4—混酸与石墨质量比为6.5:1

图3 混酸(硝酸和高氯酸)与石墨质量比和硝酸质量分数对膨胀容积的影响

由图3可知,混酸中硝酸质量分数为8%时,可膨胀石墨的膨胀容积总体较高,可达370~405 mL/g。当混酸中硝酸质量分数小于8%时,鳞片石墨没有充分氧化,高氯酸无法顺利插入石墨层间;硝酸质量分数高于8%时,膨胀容积则下降,这是由于硝酸过量将使石墨发生过氧化,并导致高氯酸比例少,插层不均匀。当硝酸质量分数为8%,混酸与石墨的质量比为4.5时,膨胀容积为405 mL/g,说明氧化插层反应最充分,插层效果最好。

2.2 KMnO_4 用量对膨胀容积的影响

固定混酸与石墨的质量比为4.5,混酸中硝酸质量分数为8%,考察高锰酸钾用量对膨化效果的影响,结果如图4所示。

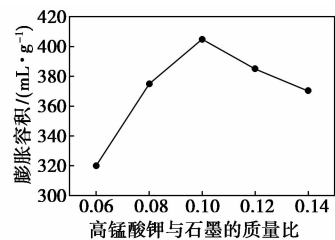
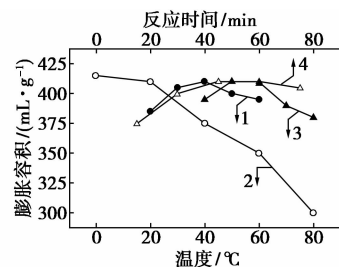


图4 高锰酸钾用量对膨胀容积的影响

由图4可知,当高锰酸钾与石墨的质量比小于0.10时,氧化剂用量偏少,无法充分打开石墨层边缘,因石墨层间距太小,插层剂无法进入层间,插层反应不充分。当高锰酸钾与石墨质量比为0.10时,可膨胀石墨膨化效果最好,膨胀容积可达405 mL/g。高锰酸钾与石墨质量比从0.10增至0.14时,膨胀容积降至370 mL/g,这是由于过量高锰酸钾不仅使鳞片石墨发生过氧化,而且影响后续水洗过程,均影响其膨化效果。故取高锰酸钾与石墨质量比为0.10。

2.3 操作条件对膨胀容积的影响

设定 $m(\text{石墨}):m(\text{高锰酸钾}):m(\text{混酸})$ 为1:0.10:4.5,混酸中硝酸质量分数为8%。考察反应温度、水洗温度、烘干温度及反应时间对可膨胀石墨膨化效果的影响,结果如图5所示。



1—反应温度;2—水洗温度;3—烘干温度;4—反应时间

图5 操作条件对膨胀容积的影响

由图5可知,随着反应温度增加,可膨胀石墨的膨胀容积先上升后下降。当温度从20℃升到60℃时,膨胀容积由385 mL/g升至410 mL/g,后降至395 mL/g。当反应温度为40℃时,膨化效果最好。这是由于反应温度较低时,反应物的活化程度较低,插层反应难以进行,膨化效果较差;而温度过高,试验中高氯酸和硝酸易挥发,降低插层剂浓度,同时,导致已插入石墨层间的插层剂溢出,影响膨化效果。因此反应温度为40℃时产品膨胀容积最高。

反应时间影响可膨胀石墨制备的周期和产能。由图5中可以看出,反应时间由15 min增至45 min时,产品膨胀容积从375 mL/g增至410 mL/g;继续延长反应时间,膨胀容积略有下降,75 min时膨胀容

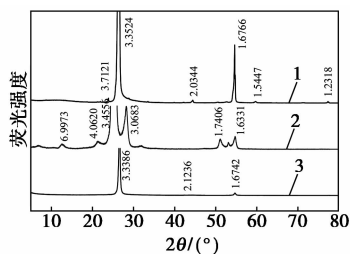
积降为 405 mL/g。这是由于反应时间过短,插层过程不充分;而后续随着反应时间的增加,膨胀容积不升反降,则是因为石墨层边缘发生过氧化,破坏石墨的层间结构,水洗时插层剂随液相从石墨层间脱嵌,使石墨层间插层剂减少,降低可膨胀石墨膨胀容积,因此,选取最佳反应时间为 45 min。

水洗目的是除去残留石墨表面的氧化剂和插层剂,提升可膨胀石墨及其产品的稳定性。由图 5 可以看出,水洗温度为 0 ~ 20℃ 时,膨化效果良好,膨胀容积达到 410 ~ 415 mL/g;当水洗温度从 20℃ 升至 80℃ 时,膨胀容积从 410 mL/g 降到 300 mL/g。这是由于水洗温度较低时,石墨层间插入化合物更稳定;水洗温度升高其溶解度增大,并随水洗而脱离石墨层间,减少插入石墨层间的化合物,进而降低膨胀容积。

由图 5 可以看出,烘干温度为 50 ~ 60℃ 时,可膨胀石墨膨化效果最好。当温度低于 50℃ 时,可膨胀石墨层间和表面的水分没有挥发完全,瞬时热处理过程中,残留的水分会因蒸发而吸收部分热量,导致膨胀温度降低,影响膨化效果。烘干温度由 60℃ 升至 80℃,膨胀容积由 410 mL/g 降到 380 mL/g,这是因为硝酸和高氯酸的沸点为 78℃ 和 130℃,烘干温度过高,插入石墨层间的硝酸和高氯酸会部分分解,膨胀时能产生推力的汽态插层剂减少,使膨胀容积降低。所以,应综合考虑膨化效果和烘干时间,即在保证膨化效果前提下,尽量减少烘干过程所需时间,烘干温度选 60℃ 较理想。

2.4 不同阶段产物 XRD 分析

天然鳞片石墨原料、可膨胀石墨及膨胀石墨的 XRD 图谱如图 6 所示。



1—天然鳞片石墨;2—可膨胀石墨;3—膨胀石墨

图 6 可膨胀石墨制备过程中不同阶段产物 XRD 图谱

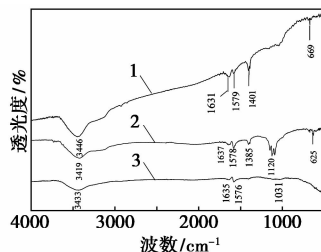
因鳞片石墨固定碳质量分数在 98.86% 时石墨的衍射峰强度最高。从图 6 可知,石墨的特征峰为 $2\theta = 26.57^\circ$ ($d = 3.3524$) 和 $2\theta = 54.70^\circ$ ($d = 1.6766$),可膨胀石墨的特征峰强度大幅下降,峰形

变宽;且已发生分裂,裂变为 $2\theta = 25.76^\circ$ ($d = 3.4556$) 和 $2\theta = 29.08^\circ$ ($d = 3.0683$)。由特征峰发生分裂及峰形和峰高的变化可知,插层剂已进入石墨层间,形成了石墨层间化合物。可膨胀石墨制备过程中,氧化剂破坏了石墨层间的 π 键,使石墨层间距增大,但是石墨层内 C 原子之间的 σ 键并未遭到破坏,故鳞片石墨与可膨胀石墨最强峰位置变化不大,分别在 $2\theta = 26.57^\circ$ 和 $2\theta = 25.76^\circ$ 处。

经高温膨化而成的膨胀石墨的原有晶体结构已破坏,衍射峰强度下降;膨胀石墨还保持石墨特有衍射峰,峰形相对于鳞片石墨原料和可膨胀石墨较窄。图谱上无其他物质的衍射峰,说明制备的膨胀石墨反应物残留很少,纯度较高^[12,18]。

2.5 不同阶段产物 FTIR 特征

可膨胀石墨制备过程中不同阶段产物的 FTIR 图谱如图 7 所示。



1—天然鳞片石墨;2—可膨胀石墨;3—膨胀石墨

图 7 可膨胀石墨制备过程中不同阶段产物 FTIR 图谱

由图 7 的谱线 1 可知,波数为 3446 cm^{-1} 处强宽吸收峰属 O—H 伸缩振动峰;波数在 $1580 \sim 1700\text{ cm}^{-1}$ 为结晶水变角振动特征峰; 669 cm^{-1} 为 H_2O 的摇摆振动特征峰。与鳞片石墨相比,可膨胀石墨还出现了新吸收峰,如 625 cm^{-1} 处的吸收峰为 Cl—O 键吸收峰; 1200 cm^{-1} 左右的强吸收峰为 ClO_4^- ,该峰系插入石墨层间的高氯酸; 1385 cm^{-1} 为 NO_3^- 的特征吸收峰,表明 NO_3^- 、 ClO_4^- 已进入石墨层间并形成石墨层间化合物。对比图 7 中膨胀石墨与可膨胀石墨的谱峰可知,水的吸收峰强度明显降低, $900 \sim 1300\text{ cm}^{-1}$ 出现了很明显的大宽特征峰,这是多重峰的叠加,但强度较弱,说明插层剂如高氯酸仍少量存在于膨胀石墨中。

膨胀石墨红外光谱中其他吸收峰较少,表明所得膨胀石墨纯度较高,与其 XRD 图谱结果一致^[18]。

2.6 不同阶段产物 SEM 形貌

天然鳞片石墨、可膨胀石墨和膨胀石墨扫描电镜图如图 8 所示。由图 8(a) 可知,天然鳞片石墨为

层片状结构,片层间距较为紧密;而可膨胀石墨层间距相对于鳞片石墨明显增大,石墨层间边缘发生卷曲现象,碳层呈现一定程度张裂、剥离^[19],如图8(b)所示。

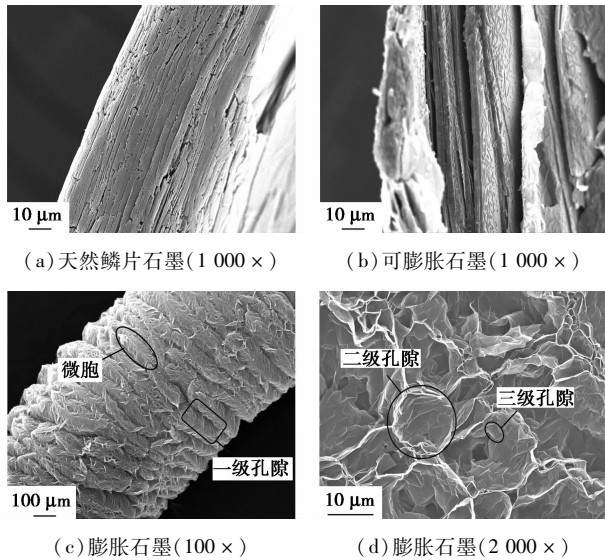


图8 膨胀石墨制备过程中不同阶段产物扫描电镜图

膨胀石墨由“微胞”构成并呈现蠕虫状形态,微胞之间V状开口构成膨胀石墨的第1级孔隙结构,尺寸在100 μm 左右,如图8(c)所示。微胞内亚片层呈不规则形变,由亚片层残留的插层剂及膨化过程受热不均匀引起,尺寸在几十 μm 左右,多呈相互贯通的柳叶状,构成膨胀石墨的第2级孔隙结构,如图8(d)所示。在亚片层内部,尺寸在0.1 μm 到几 μm 的不规则多边形构成膨胀石墨的第3级孔隙结构清晰可见^[20-23]。

3 结论

(1)以固定碳质量分数为98.86%的高碳天然鳞片石墨为原料,经氧化插层后可成功制备无硫可膨胀石墨,膨胀容积可达410 mL/g。

(2)制备过程最佳工艺条件为 $m(\text{石墨}):m(\text{高锰酸钾}):m(\text{混酸})$ 为1:0.10:4.5,混酸中硝酸质量分数为8%,反应温度为40 $^{\circ}\text{C}$,反应时间为45 min,水洗温度为0~20 $^{\circ}\text{C}$,烘干温度为60 $^{\circ}\text{C}$ 。该制备方法具有设备要求简单,制备周期短,节省药剂等优点。

(3)天然鳞片石墨制备可膨胀石墨过程中,石墨层间结构遭到破坏,碳层边缘出现卷曲、张裂和剥离,层间距增大。瞬时热处理后的膨胀石墨,宏观和微观结构均发生显著变化,形成独特的“微胞”蠕虫状、贯通柳叶状、不规则多边形的三级孔隙结构。

参考文献

- [1] Modesti M, Lorenzetti A, Simioni F, *et al.* Expandable graphite as an intumescent flame retardant in polyisocyanurate-polyurethane foams[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2002, 77(2): 195-202.
- [2] 罗永勤, 武国亮, 牛彪, 等. 膨胀石墨的制备工艺及应用研究进展[J]. *化工生产与技术*, 2015, 22(5): 29-34, 28.
- [3] Li S, Tian S, Du C, *et al.* Vaseline-loaded expanded graphite as a new adsorbent for toluene [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, 162(2): 546-551.
- [4] 郭丽华. 石墨层间化合物的结构及合成技术[J]. *哈尔滨师范大学自然科学学报*, 2005, 21(3): 68-72.
- [5] Wissler M. Graphite and carbon powders for electrochemical applications[J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 156(2): 142-150.
- [6] Chen Y P, Li S Y, Luo R Y, *et al.* Optimization of initial redox potential in the preparation of expandable graphite by chemical oxidation[J]. *New Carbon Materials*, 2013, 28(6): 435-441.
- [7] Xiling C, Keming S, Jihui L, *et al.* Preparation of lower-sulfur content and expandable graphite[J]. *Carbon*, 1996, 34(12): 1599-1600.
- [8] 董永利, 周国江, 丁慧贤, 等. 膨胀石墨的制备工艺与应用[J]. *黑龙江水专学报*, 2010, 37(3): 59-63.
- [9] Li J, Li J, Li M. Ultrasound irradiation prepare sulfur-free and lower exfoliate-temperature expandable graphite [J]. *Materials Letters*, 2008, 62(14): 2047-2049.
- [10] Li J, Li J, Li M. Preparation of expandable graphite with ultrasound irradiation[J]. *Materials Letters*, 2007, 61(28): 5070-5073.
- [11] Inagaki M, Tashiro R, Washino Y I, *et al.* Exfoliation process of graphite via intercalation compounds with sulfuric acid[J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2004, 65(2/3): 133-137.
- [12] Ying Z, Lin X, Qi Y, *et al.* Preparation and characterization of low-temperature expandable graphite[J]. *Materials Research Bulletin*, 2008, 43(10): 2677-2686.
- [13] 周丹凤. 低温可膨胀石墨的制备研究[D]. 武汉: 武汉理工大学资源与环境工程学院, 2012.
- [14] 涂文懋, 邹琴, 潘群, 等. 一种细鳞片无硫可膨胀石墨的制备方法: CN, 201110366267. 9[P]. 2012-06-13.
- [15] 贺君, 李飞, 杨育林, 等. 一种无硫可膨胀石墨的制备方法: CN, 201510992663. 0[P]. 2016-04-20.
- [16] 孙天一, 赵志伟, 刘杰, 等. 一种无硫纳米石墨的制备方法: CN, 201510991528. 4[P]. 2016-04-06.
- [17] 陈小伟. 低污染可膨胀石墨的制备及稳定性研究[D]. 青岛: 青岛大学化学化工与环境科学学院, 2009.
- [18] 魏旭, 李红莉, 王雄彪, 等. 高倍率可膨胀石墨的制备及表征[J]. *广州化工*, 2014, 42(6): 76-78, 121.
- [19] 赵纪金, 李晓霞, 郭翔宇, 等. 分步插层法制备高倍膨胀石墨及其微观结构[J]. *光学精密工程*, 2014, 22(5): 1267-1273.
- [20] 祝叶, 夏新兴. 膨胀石墨的制备及结构研究[J]. *陕西科技大学学报(自然科学版)*, 2011, 29(1): 29-31.
- [21] Wang Q, Li Y, Sang S, *et al.* Effect of the reactivity and porous structure of expanded graphite (EG) on microstructure and properties of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ refractories[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 645: 388-397.
- [22] Afanasov I M, Shornikova O N, Kirilenko D A, *et al.* Graphite structural transformations during intercalation by HNO_3 and exfoliation [J]. *Carbon*, 2010, 48(6): 1862-1865.
- [23] Celzard A, Maréché J F, Furdin G. Modelling of exfoliated graphite [J]. *Progress in Materials Science*, 2005, 50(1): 93-179. ■