

文章编号 1000-5013(2003)02-0147-04

膨胀石墨的多层次结构

吴翠玲 翁文桂 陈国华

(华侨大学材料科学与工程学院, 福建 泉州 362011)

摘要 采用扫描电镜、透射电镜、X-射线衍射等手段, 研究膨胀石墨的内部结构特征. 提出并证实膨胀石墨是由大量纳米级厚度(30~80 nm)的微片组成. 该纳米微片又由更薄的纳米级薄片构成(1.0~5.0 nm), 且这些更细的薄片间存在间隙. 膨胀石墨的这种结构特征, 为聚合物/石墨纳米复合材料的制备提供了根据.

关键词 膨胀石墨, 纳米结构, 插层, 纳米复合

中图分类号 TB 332 O 655.4

文献标识码 A

膨胀石墨是鳞片石墨经过氧化剂氧化处理, 再经过高温膨胀而制备来的, 外观像蠕虫的松软石墨材料, 也称石墨蠕虫^[1]. 膨胀石墨在保持原来石墨的导电性的同时, 具有优良的耐高温性、耐腐蚀性、不渗透性、高表面活性、耐氧化性和可压缩性等性能. 它被广泛应用于密封材料、耐磨材料、防腐材料、导电材料和吸附材料, 也作为导电复合材料的填料. 人们对膨胀石墨的结构、性能及其应用的研究一直没有停止^[2,3]. 最近, 通过膨胀石墨与聚合物插层的途径制备聚合物/石墨纳米复合材料, 受到人们的极大关注^[4~7]. 膨胀石墨具有复杂的内部结构, 某些纳米结构特点未被完全揭示. 本文通过扫描电子显微镜、透射电子显微镜等手段, 研究了膨胀石墨的不同层次的结构特征, 为制备聚合物/石墨纳米复合材料提供依据.

1 实验部分

1.1 试验材料与试剂

天然鳞片石墨(直径为500 μm , 厚度为1.0~2.0 μm , 碳的质量分数大于0.99)、硫酸、硝酸、高锰酸钾, 均为化学纯.

1.2 膨胀石墨的制备

按文献[8]的方法, 将定量的硫酸、硝酸、高锰酸钾氧化剂和天然鳞片石墨(直径500 μm)置于干燥的反应器内, 控温搅拌反应约2 h. 将反应产物充分水洗至中性, 在60~100 $^{\circ}\text{C}$ 下烘干, 于1050 $^{\circ}\text{C}$ 下处理15 s. 其体积快速膨胀, 得到外观呈蠕虫形状的膨胀石墨(俗称石墨蠕虫). 经测试, 其膨胀率达到200~300倍.

收稿日期 2002-12-26 作者简介 吴翠玲(1958-), 女, 实验师

基金项目 国家自然科学基金资助项目(20174012)

1.3 仪器与设备

膨胀石墨表面结构,由 S 520 型或 LEO 530 扫描电子显微镜(SEM) 直接观察. 复合材料内部结构,由 JEM 100CX 透射电子显微镜(TEM) 超薄切片观察. X-射线粉末衍射测试,在 Rigaku DMax 2500 X 射线衍射仪上进行.

2 结果与讨论

2.1 石墨的结构及膨胀石墨的生成过程

石墨晶格是由碳元素组成的六角网平面层状结构,层平面上的碳原子以共价键结合,层与层之间以微弱的范德华力结合. 层间距为 0. 335 nm. 因此,许多化合物可以插入石墨层间,有些可与层内电子发生局部化学反应,形成层间化合物^[1]. 石墨与硫酸反应生成石墨硫酸盐层间化合物(GIC)为

$$n(\text{石墨}) + n\text{H}_2\text{SO}_4 + \frac{n}{2}(\text{O}) \rightarrow n(\text{石墨} \cdot \text{HSO}_4) + \frac{n}{2}\text{H}_2\text{O} \tag{1}$$

式(1)中的 O 为氧化物,石墨 · HSO₄ 为石墨硫酸盐层间化合物 GIC. 根据插层情况的不同,GIC 具有不同的形式,如图 1 所示. 图中 G 为一碳层,I 为一插入层,插层间的碳层数 n 称为阶数. 阶数越小,说明插层越充分. 化学法插层一般可方便得到 1~5 阶的 GIC^[1]. 石墨层间化合物经高温处理,发生急剧分解,石墨碳层沿 C 轴方向产生大幅膨胀. 石墨层间化合物只是在石墨层内局部形成. 因此,在其分解爆破时,石墨层内各处产生不均一的作用,某些部分撑开并胀大,而某些地方可能没有变化^[1]. 20 μm 厚度的鳞片可以膨胀到 4. 0~8. 0 mm. 膨胀石墨层片呈粘连结构,十分疏松,密度为 15. 0 × 10⁻⁴~25. 0 × 10⁻⁴ m³ · g⁻¹.

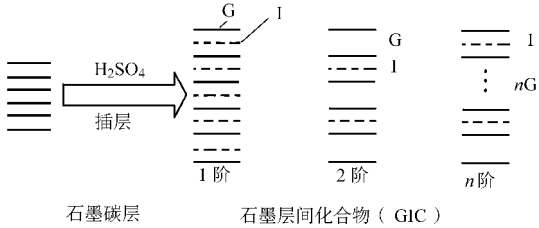


图 1 石墨的插层化合物结构示意图

2.2 膨胀石墨的外观结构

图 2 所示为膨胀石墨的低倍数扫描电镜照片,图 3 所示为其高倍数 SEM 图. 膨胀石墨的

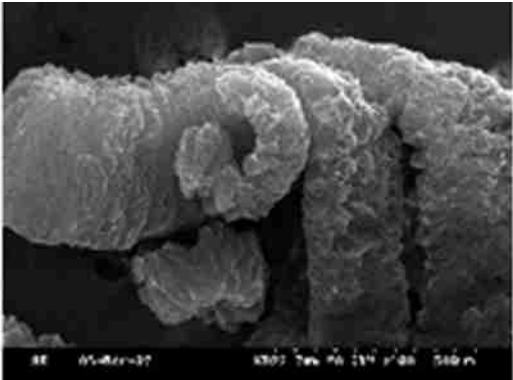


图 2 膨胀石墨外观的 SEM 图

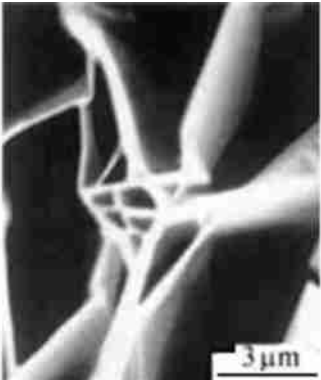


图 3 膨胀石墨表面孔隙结构的 SEM 图

外观如蠕虫状,由许多粘连、叠合的石墨鳞片构成.片间有许多蜂窝状的微细孔隙.其微片厚度

大致在 $100 \sim 300 \text{ nm}$ 之间, 孔隙的尺寸在 $10^{-3} \sim 10 \mu\text{m}$ 之间. 该空隙是由于石墨碳层间被高温膨胀爆破所致.

2.3 膨胀石墨的内部结构

从图 2, 3 膨胀石墨的外部结构可以看到, 膨胀石墨上鳞片的厚度都在 100 nm 以上, 在这些微小鳞片的截面上找不到任何缝隙. 这表明该层片内的碳层结构并未发生膨胀, 膨胀石墨层片厚度的最小尺寸在 100 nm 以上. 通过仔细的寻找, 也可以看到少量厚度在 100 nm 以下的薄片. 膨胀石墨上的鳞片厚度是否可能大部分以纳米厚度存在, 是我们感兴趣的问题. 为此, 我们将膨胀石墨折断后对它的内部截面进行扫描电镜观察, 可以发现其内表面上存在大量厚度在 $50 \sim 80 \text{ nm}$ 的薄片, 如图 4 所示. 因此, 蠕虫石墨表面的结构与其内部的结构是不同的. 实际上蠕虫内部含有大量的纳米厚度薄片. 表面未能观察到 100 nm 以下厚度的薄片, 可能是由于其在高温作用下融合的结果. 通过充分的粉碎, 将粉碎所得的粉末进行扫描电子显微观察发现, 所有的薄片厚度均在 100 nm 以下, 一般分布在 $30 \sim 80 \text{ nm}$, 如图 5 所示. 这充分说明, 膨胀石墨是由厚度在 100 nm 以下的微鳞片石墨组成的.



图 4 膨胀石墨内表面结构的 SEM 图

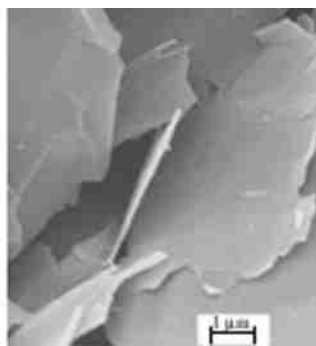


图 5 膨胀石墨碎片的 SEM 图

2.4 石墨微鳞片的结构

图 6, 7 所示为微鳞片的结构图. 根据膨胀石墨的形成机理, 膨胀石墨内的鳞片厚度可小至 $1.0 \sim 5.0 \text{ nm}$. 因为, 假设石墨单碳层厚度为 0.5 nm , 它形成 $2 \sim 5$ 阶 GIC 后进行膨胀, 所得

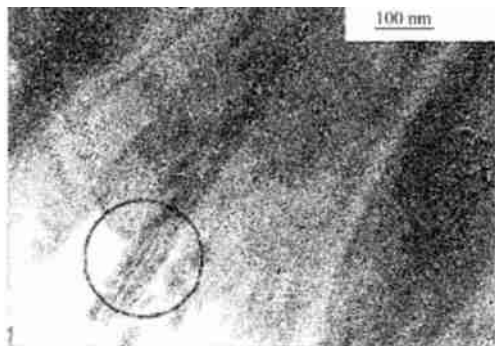


图 6 石墨微片内部结构的 TEM 图

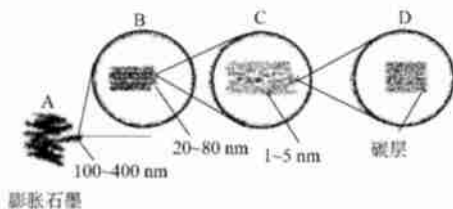


图 7 膨胀石墨多层次结构示意图

石墨薄片厚度将是 $1.0 \sim 2.5 \text{ nm}$ 的石墨薄片. 为了验证这一点, 通过包埋对鳞片的内部结构进行透射电镜观察. 图 6 为 TEM 图. 从中可以清楚地看出, 微鳞片是由更薄的薄片构成, 薄片

的厚度在 $1.0 \sim 5.0 \text{ nm}$, 微鳞片内还存在间隙. 通过比较膨胀石墨与普通石墨的 X-射线衍射结果可以得到, 膨胀石墨的(002) 峰值所体现的层间距参数没有发生明显的变化. 说明膨胀石墨的最小组成单元——碳晶层的结构没有发生变化, 其层间距仍然为 0.333 nm . 因此, 膨胀石墨的多层次结构可以用图 7 给予描述.

3 结束语

膨胀石墨是由大量厚度在 $30 \sim 80 \text{ nm}$ 的微小鳞片构成, 这些微小鳞片由更薄的石墨微片组成, 石墨微片间存在孔隙. 膨胀石墨的这种纳米结构特征对于制备石墨纳米片, 聚合物/石墨插层纳米复合材料提供了基础.

参 考 文 献

- 1 樊邦棠. 一种新颖工程材料——膨胀石墨[J]. 化学通报, 1987, (10): 34 ~ 39
- 2 侯仰龙, 韦永德. 金属卤化物石墨层间化合物结构与性能研究新进展[J]. 功能材料, 2000, 31(3): 237 ~ 240
- 3 传秀云. 石墨层间化合物 GICS 的形成机理探讨[J]. 新型炭材料, 2000, 15(1): 52 ~ 56
- 4 陈国华, 吴大军, 翁文桂等. 石墨与聚苯乙烯的纳米复合过程研究[J]. 高分子学报, 2001, (6): 803 ~ 806
- 5 Chen Guohua, Wu Dajun, Weng Wengui. Preparation of polymer/graphite conducting nanocomposite by intercalation polymerization[J]. J. Appl. Poly. Sci., 2001, 82(10): 2506 ~ 2513
- 6 Pan Yuxun, Yu Zhongzhen, Ou Yuchun. A new process of fabrication electrically conducting nylon6/graphite nanocomposites via intercalation polymerization[J]. J. Poly. Sci. Part (B): Physics., 2000, 38(12): 1626 ~ 1633
- 7 陈晓梅, 沈经纬. 马来酸酐接枝聚丙烯/石墨导电纳米复合材料的研究[J]. 高分子学报, 2002, (3): 331 ~ 335
- 8 刘金鹏, 宋克敏. 可膨胀石墨制备研究[J]. 功能材料, 1998, 29(6): 659 ~ 661
- 9 Yoshida A, Hishiyama Y, Inagaki M. Exfoliated graphite from various intercalation compounds[J]. Carbon, 1991, 29(8): 1227 ~ 1231

Multiple Layer Structure of Expanded Graphite

Wu Cuiling Weng Wengui Chen Guohua

(College of Mater. Sci. & Eng., Huaqiao Univ., 362011, Quanzhou, China)

Abstract Structural characteristics of expanded graphite was studied by SEM, TEM, XRD and some other means. The authors suggest and prove that expanded graphite is composed by massive microplates in thickness of nano order ($30 \sim 80 \text{ nm}$), and these nanosheets are composed by even more thinner nanosheets ($1.0 \sim 5.0 \text{ nm}$) with interspaces between them. The structural characteristics of expanded graphite may serve as a basis for preparing polymer/graphite nanocomposites.

Keywords expanded graphite, nanostructure, intercalation, nanocomposite