

战略性非金属矿产

石墨的矿物学属性、功能化与石墨新材料的应用*

孙红娟^{1,3,4}, 侯波^{1,3,4}, 彭同江^{1,2,3,4}

1. 西南科技大学 固体废物处理与资源化教育部重点实验室, 四川绵阳 621010;
2. 西南科技大学 分析测试中心, 四川 绵阳 621010;
3. 西南科技大学 矿物材料及应用研究所, 四川 绵阳 621010;
4. 西南科技大学 四川省非金属矿粉体改性与高质化利用技术工程实验室, 四川 绵阳 621010

中图分类号: TD975+.2; TB321 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2019)06-0008-06
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2019.06.002

摘要 基于石墨的成分、结构和化学键特性, 阐述了石墨独特的理化性能、功能化加工技术及新型石墨功能化产物和应用。重点讨论了膨胀石墨、石墨纳米片和石墨烯的制备工艺技术的研究进展, 以及石墨功能化产物在密封材料、吸附材料、储能材料、气体传感器及功能涂料等方面的应用研究现状。针对目前石墨功能材料产业发展现状, 亟需制定石墨新型功能材料的相应评价标准, 提升高端石墨材料的应用技术, 对石墨战略非金属矿产资源的发展具有重要意义。

关键词 石墨; 功能属性; 新材料; 发展需求

石墨是一种重要的非金属矿物资源, 具有优异的理化性能, 在钢铁、电子信息、航空航天、新能源、医学、新材料等国民经济先导性产业和高端制造产业中具有广泛的用途, 对战略性新兴产业发展十分重要, 被各国政府广泛重视。

在《全国矿产资源规划(2016—2020年)》中石墨被列为战略性非金属矿产, 在《“十三五”国家战略性新兴产业发展规划》《国家创新驱动发展战略纲要》和《中国制造2025》等规划中均涉及石墨及相关深加工产业, 包括石墨矿产的高质化利用、石墨烯产业化等。可以预见, 石墨高端材料及石墨烯前沿新材料的发展, 必将在推动我国战略新兴产业前进和支撑制造强国地位中发挥重要作用。

1 石墨的应用矿物学特征

石墨是由碳原子层堆叠构成的层状结构矿物。根据结构层的叠置层序和重复周期石墨有两种多型, 即ABAB两层一个重复周期的2H型和ABCABC三层一个重复周期的3R型(图1)。

石墨晶体结构中, 结构层内碳原子通过 σ 键(sp^2

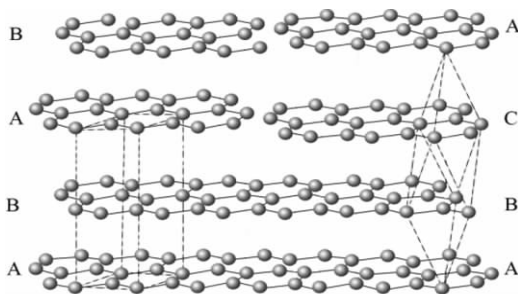


图1 石墨晶体结构(左2H型, 右3R型)
Fig. 1 Crystal structure of graphite (left 2H, right 3R)

杂化轨道的共价键)和离域性大 π 键(或金属键)联结; 结构层之间则是靠Van Der Waals作用力联结。结构层内碳原子的配位数为3, 呈六方网环状排列。结构层与层间域厚度之和为3.35 Å, 层内C-C键长仅为1.42 Å, 比金刚石的1.54 Å短。

石墨的单一元素组分、多键性化学成键和独特的层状结构特点, 使其具有丰富多样的理化性能。结构层内极强的 σ 键和离域性大 π 键, 使石墨具有优异的耐高温性能和热稳定性, 熔点高达3 850 °C, 于4 500 °C才气化, 7 000 °C超高温电弧下加热10 s质量损失

* 收稿日期: 2019-11-22

基金项目: 国家自然科学基金(41772036)

作者简介: 孙红娟, 教授, 博导, 研究领域: 矿物学与矿物材料, E-mail: sunhongjuan@swust.edu.cn。

只有 0.8%, 是目前已知最耐高温的材料; 同时沿结构层方向具有极高力学强度, 经剥离后的石墨烯(单层石墨)本征强度和杨氏模量高达 125 GPa 和 1 060 GPa, 比钢铁高 100 倍, 是目前已知最为牢固的材料。结构层内的离域性大 π 键(金属键), 使石墨具有优异的导电性和导热性。导电性约为一般金属的 100 倍; 具有异常导热性, 即导热率随温度的升高而降低, 在极高的温度下则趋于绝热。具有良好的可见光吸收性, 黑色, 不透明; 良好的吸热性能, 每千克可以吸收 $(2.96 \sim 9.21) \times 10^7$ J 的热量, 散热性能则几乎与金属一样好。结构层之间的分子键, 使石墨具有优异的润滑性能和良好的剥离分散性, 其摩擦系数在润滑介质中小于 0.1, 可以沿结构层进行剥离, 制成石墨纳米片或由一层至多层碳原子结构层构成的石墨烯。同时, 石墨还具有优良的可塑性、涂敷性和中子减速性等^[1, 2]。

尽管石墨是一种非金属矿物材料, 但由于其特殊的成分、化学键和结构特点, 使其兼具金属及非金属材料的优良特性, 并具有良好的可加工性和可控改造

性, 所形成的不同性能石墨材料在各个领域均具有广泛的应用。

2 石墨的功能化加工

石墨新材料与功能化深度加工相关, 常采用的深度加工方法包括高纯提纯技术、氧化插层技术、膨胀处理技术、等静压技术及细化与纳米剥离技术等。以下仅举例加以讨论。

2.1 石墨的膨胀处理

膨胀石墨是由石墨通过电化学或化学氧化法制备的可膨胀石墨, 再经高温或微波处理制成的多孔材料^[3, 4]。膨胀石墨制备方法经过多年发展, 均基于插层-膨胀这一机理。插层过程为插层剂分子进入石墨层间形成石墨层间化合物, 膨胀过程为高温处理石墨层间化合物使其沿 C 轴方向快速扩张, 形成蠕虫状的膨胀石墨(图 2)。

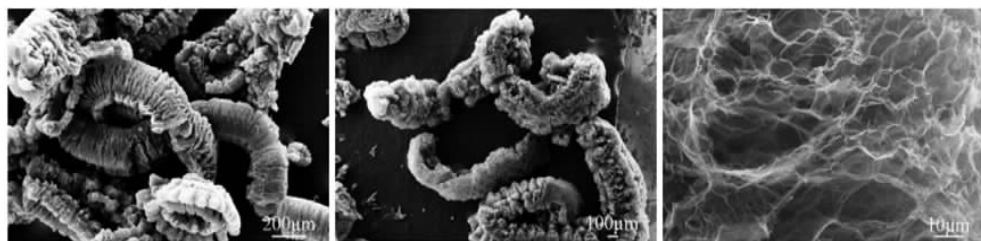


图 2 膨胀石墨 SEM 图

Fig. 2 SEM images of expanded graphite

2.1.1 化学氧化法

化学氧化法是通过氧化剂氧化石墨, 打开石墨层边缘, 插层剂在静电力作用下进入石墨层间, 形成石墨层间化合物即可膨胀石墨^[5]。传统方法常采用如 KMnO_4 、 KClO_4 、 CrO_3 、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、 HClO_4 、 HNO_3 等强氧化剂与浓硫酸混合, 再与鳞片石墨反应, 制备可膨胀石墨。

Li 等^[6]以鳞片石墨为原料, 醋酸酐为插层剂, 重铬酸钾为氧化剂, 制备了膨胀容积为 60 mL/g 的可膨胀石墨。Zhang 等^[7]将鳞片石墨、 H_2SO_4 、 KMnO_4 和 H_3PO_4 室温搅拌 3 min, 采用 350 W 微波辐照 30 s 快速制备膨胀石墨, 膨胀体积最高为 70 mL/g。罗立群等^[8]通过化学氧化法制备低温可膨胀石墨, 膨胀体积最高可达 480 mL/g。化学氧化法流程简单, 产品质量稳定, 但耗氧量较大, 产生大量难处理废水。

2.1.2 电化学法

电化学法是利用石墨所具有的导电性, 以无机溶

剂、熔融盐或酸溶液作为电解液, 石墨为电极的电化学体系, 通过阳极氧化, 电解液中的石墨层被氧化失去电子, 石墨片层荷正电, 因同性电荷相互排斥使得石墨片层间距增大, 酸根离子或其他极性插层离子在静电力和浓度差扩散的作用下进入层间, 形成可膨胀石墨^[9]。

陈庚^[10]以 H_2SO_4 和 H_3PO_4 为电解液, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 为氧化剂, 采用超声辅助电化学插层法制备了膨胀体积可达 350 mL/g 的可膨胀石墨。杨晓燕等^[11]以高锰酸钾为氧化剂, 在 H_2SO_4 电解液中制备了可膨胀石墨, 经 800 °C 处理后膨胀体积可达 248 mL/g。薛美玲等^[12]用电化学法制备的可膨胀石墨经高温膨化后膨胀体积达 205 mL/g。电化学法可以通过调节电流、电位等电化学参数控制可膨胀石墨的插层阶数, 该方法制备的可膨胀石墨具有含硫量低、成本低等优点, 但存在设备要求高、制备过程影响因素多的缺点。

2.1.3 化学插层-膨胀一步法

化学插层-膨胀一步法是采用特定的氧化剂, 在

强酸环境下,氧化剂对石墨片层边缘氧化的同时,也可插入石墨层间,并分解释放出气体将层间域撑大,使石墨沿 C 轴方向膨胀。Ting Liu 等^[13]将 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 与浓硫酸混合,再加入鳞片石墨混匀后置于培养皿中室温静置 12 h,获得膨胀体积达 225 mL/g 的膨胀石墨。

以上方法均基于石墨氧化-层间距增大-插层这一过程,但各有优缺点:化学氧化法生产工艺简单,但具有较大环境危害;电化学法所制备的产品质量高,但对生产设备要求较高;化学插层膨胀一步法生产效率高,生产工艺简便,但产品脱酸较难。

2.2 石墨的细化与纳米剥离分散

石墨通过物理或化学法细化、剥离分散可制备石墨胶体材料、纳米片与石墨烯。物理方法是通过机械力、溶剂的张力、气体的冲击力等破坏石墨片层间的相互作用力,以达到细化和沿结构层剥离石墨的目的。物理法包括微机械剥离法和液相剥离法。化学方法则是通过插层或氧化改变石墨的结构达到剥离分散目的。目前主要有机械剥离法、液相剥离法和氧化-还原法^[14]。

2.2.1 机械剥离法

机械剥离法是利用机械力作用对石墨进行细化和剥离获得石墨胶体材料(石墨乳)、纳米片或石墨烯。早在 2004 年 Geim 和 Novoselov 等人^[15]首次用微机械剥离法制备并获得了单层石墨烯。虽然微机械玻璃法能够获得尺寸比较大且缺陷比较少的单层或少层石墨烯,但是整个过程花费太多时间,导致产率也非常低,在实际应用中很难大规模使用。而湿法球磨所获得的石墨纳米片层数范围较宽,均匀性较差。

2.2.2 液相剥离法

石墨的液相剥离是在有机溶剂或添加表面活性剂的非极性溶剂中,借助超声波的作用获得石墨胶体材料和单层或寡层石墨烯的方法。熊晓彤等人^[16]分别以 1, 3-二甲基-2-咪唑啉酮、碳酸丙烯酯、环己酮液溶液、N-甲基吡咯烷酮为分散剂,超声剥离膨胀石墨制备单层和多层石墨烯,实验结果表明 N-甲基吡咯烷酮有机溶液下剥离制备得到的石墨烯稳定性最好,石墨烯分散液浓度达 0.15 mg/mL。

2.2.3 氧化-还原法

氧化还原法是石墨在强酸性体系中与强氧化剂反应,大 π 共轭结构被破坏,形成带有 $-\text{C}=\text{O}$ 、 $-\text{C}-$

OH 和 $-\text{COOH}$ 等含氧官能团的氧化石墨(图 3),之后通过剥离分散获得氧化石墨烯,再经还原获得还原氧化石墨烯的方法。制备氧化石墨的方法主要有 Brodie 法、Staudenmaier 法和 Hummers 法,分别以浓硫酸、浓 HNO_3 或它们的混合物为体系,强酸小分子可插入石墨层间,强氧化剂主要有 KMnO_4 、 KClO_4 等。Hummers 法及改进 Hummers 氧化法由于操作简单、安全性较高,氧化后对石墨层结构的破坏性较小,成为目前制备氧化石墨最常用的方法^[17]。

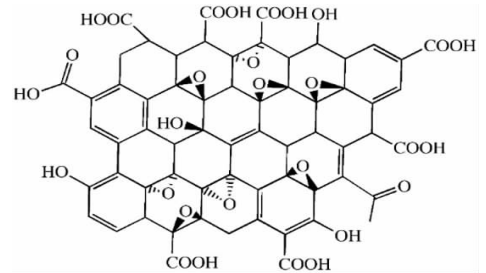


图 3 氧化石墨烯结构

Fig. 3 Structure of graphene oxide

杨勇辉等^[18]采用改进 Hummers 法对天然鳞片石墨进行氧化处理制备氧化石墨,经超声分散,通过控制体系水合肼用量、反应温度和反应时间,成功制备出片厚度为 1 nm 左右的单一稳定的氧化石墨烯溶液。

相比其他方法,氧化-还原法的特点优势突出,可以获得亲水性强、剥离效果好的功能化氧化石墨烯,并便于进一步功能化和复合处理;通过还原可获得较高质量的还原氧化石墨烯;制备成本低,适合石墨烯的大规模生产。但在石墨氧化过程中所产生的酸性废水难以处理。

3 石墨功能化产物的应用

石墨功能化材料包括各种电极材料、耐高温材料、太阳能转换材料、导电导热材料、等静压高强石墨材料、密封与摩擦材料、润滑材料、石墨乳类胶体材料及石墨纳米片和石墨烯等,应用领域涉及国民经济和工业领域的诸多行业,特别是在航空航天、新能源、电子信息等高新技术领域。以下仅举例加以讨论。

3.1 膨胀石墨

膨胀石墨作为一种功能碳材料,为片状、风琴状疏松多孔材料,并具有比表面积大、导电性好、柔韧性和可塑性好、耐高温、耐腐蚀、疏水性好和无毒无污染等特性,可广泛用于制造石墨纸(板)、石墨部(器)件

和各种复合材料,在冶金、机械、密封、催化、航天、军事、环保等领域有着广泛的应用。

3.1.1 密封材料

膨胀石墨压延成型的柔性石墨带、板、纸等通过编织、缠绕、模压等工艺制成各种柔性石墨密封制品,如:柔性石墨密封填料、柔性石墨缠绕垫片、柔性石墨密封圈、柔性石墨金属波齿复合垫片、柔性石墨填料环、石墨密封环等产品。另外,将膨胀石墨与树脂、硼、金属等材料复合可制备柔性石墨复合密封材料。

3.1.2 防火阻燃材料

膨胀石墨在防火阻燃材料方面应用较广泛。它的添加可显著改善聚乙烯/乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(EVA)^[19]、聚丙烯(PP)、热塑性聚氨酯(TPU)^[20]等材料的热稳定性及耐火性能。作为一种无机阻燃剂,可以形成有效的碳层,所产生的阻隔效果可以防止火焰区和燃烧基材之间的热传递,从而保护聚合物免于进一步燃烧并阻止聚合物的热解^[21]。

Henri Vahabi 等^[22]研究了含可膨胀石墨的环氧体系阻燃材料的阻燃性阈值,结果表明,膨胀石墨的剥落会在环氧树脂表面形成膨胀薄片,起到物理屏障的作用,有助于降低放热速率值,可使点燃时间增加一倍。邵志恒等^[23]研究了一种双组分改性环氧树脂防火涂料,发现适量添加膨胀石墨可形成良好的协同阻燃效果。

3.1.3 吸附材料

膨胀石墨对油污、有机非极性分子等具有良好的吸附性能,在废水和油污处理领域具有很好的应用前景。

刘波等^[24]以微晶石墨为原料制备膨胀石墨,并研究对 Pb^{2+} 的吸附,结果表明,微晶膨胀石墨对 Pb^{2+} 的吸附量与初始浓度、pH、时间呈正相关,与温度呈负相关。Li 等^[25]分别以矿物油、植物油及动物油与膨胀石墨复合制备吸附材料,对比研究了三种材料对甲苯的吸附性能,结果表明,三种吸附剂吸附能力与甲苯的浓度呈线性关系,且温度对各材料吸附性能影响较大。

3.1.4 储能材料

膨胀石墨具有比表面积大、导电性好等特点,应用于电池可有效促进导电网络的形成。Wu 等^[26]以可膨胀石墨与三聚氰胺复合制备了氮掺杂石墨烯复合材料,测试结果表明该电极比电容高达 83.8 mF/cm^2 。

3.2 石墨纳米片与石墨烯

石墨烯被成功制备以来就备受各界关注。极大

的比表面积、极高的力学强度和载流子迁移率、室温霍尔效应、可调谐带隙及优良的导电和导热性能等使其在材料、能源、信息、现代制造、生物医学等各个领域的应用研究均取得了卓有成效的成果,被认为是一种未来革命性的材料。

3.2.1 石墨烯燃料电池

燃料电池是将化学能直接转换成电能的装置,理论上能量的转换率可达 100%,具有高效、污染小、只产生 CO_2 和 H_2O 等优点。但燃料电池成本高,主要原因在于催化剂,寻找比表面积大、催化活性好、稳定性好的催化剂载体是关键。

石墨烯作为燃料电池中贵金属的载体可有效阻止贵金属粒子的迁移、聚集,进而提高催化剂稳定性^[27]。王旭红等^[28]利用静电纺丝过程原位合成了石墨烯改性碳纤维支撑的 Pt-Sn 阳极催化剂,发现当石墨烯质量分数为 3% 时,催化剂表现出最佳的催化活性。Xiong 等^[29]制备的 Pt/N-石墨烯混合物, Pt 结晶纳米颗粒尺寸为 $1 \sim 4 \text{ nm}$,均匀分散在 N 掺杂的石墨烯片上,对甲醇电氧化显示出良好的催化活性。

3.2.2 石墨烯电池与超级电容器电极材料

石墨烯具有优异的导电性能、超大的比表面积和良好的电化学稳定性,使石墨烯在电池与超级电容器电极材料方面具有非常大的应用潜力。

锂离子电池是商用前途最好的储能装置,广泛用于汽车、飞机、轮船、船舶和电子设备,石墨烯复合材料可用作锂离子电池的新型电极材料^[30]。李津等^[31]用 MnO_2 与改进 Hummer 法制备的石墨烯复合制成 MnO_2 /石墨烯电极片,比电容可达 $237 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$,表现出良好的电化学性能。Xue 等^[32]以 FeS_2 微球与还原氧化石墨烯为原料,通过水热法合成的 FeS_2/rGO 锂电池阳极材料,具有良好的电化学循环稳定性和倍率性能,在 $890 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ (1.0 C) 的电流密度下进行 300 次循环后仍保持约 $970 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的优异容量。

超级电容器因具有比普通电容器更高的能量密度、比电容及功率密度,可广泛用于备用电源、替代电源和主电源等领域。汪建德等^[33, 34]在三维还原氧化石墨烯的制备基础上,研究了一步复合法及两步复合法制备的三维还原氧化石墨烯/聚苯胺复合材料的理化性能。两步复合法制备的复合材料在 $0.5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下比电容达 $712 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$,经过 1 000 次充放电循环后容量保持率可达 88%,能量密度达 $75 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

3.2.3 石墨烯电化学传感器

石墨烯作为敏感材料具有比表面积大、灵敏度

高、响应时间快、电化学电位窗口宽、电子传递速率快、生物相容性好等优异性能^[35],在电化学传感器中具有非常好的应用前景。

Wan等^[36]在基板上以还原氧化石墨烯电化学沉积修饰 CGNs 制备气敏传感器,在 0.42% ~ 21% 范围内进行了氧检测校准,具有良好的灵敏度和线性度。氧化石墨烯含有羟基、羧基、环氧基等含氧官能团赋予了传感器较强的气体吸附性和敏感性等。研究表明,不同氧化程度的氧化石墨、氧化石墨烯及和不通还原程度还原氧化石墨烯对湿度、乙醇、氨气、甲烷、氢气均具有不同的敏感性能。较高氧化程度及低还原程度的氧化石墨(烯)因含氧官能团数量较多,表现出更好的气体敏感特性^[1]。

3.2.4 石墨烯涂料

石墨烯凭借其优异的导电、耐腐蚀及热学和力学性能等,已在导电、防静电、发热、散热、防腐、密水密气、阻燃等功能性涂料中得到了应用,并取得了令人瞩目的成果。

何文龙等^[37]采用石墨烯和丙烯酸树脂乳液制备了水性导电涂料,具有良好的电导率和电磁屏蔽效果。薛鹏等人^[38]采用原位改性石墨烯制备防腐涂料,当改性石墨烯掺量为 0.3% 时,可以大幅提高环氧防腐涂料的防腐性能和综合理化性能,可应用于海洋工程装备的金属防腐;当改性石墨烯掺量为 0.4% 时,涂料具有较好的导静电性能,可达到油罐车、输油管道等导静电和防腐的要求。

4 结语

我国石墨资源丰富,2018 年我国已探明的晶质石墨资源储量为 4.37 亿 t。经过多年发展,在高纯石墨、石墨负极材料等高端石墨材料方面已取得较大进展,但石墨基功能材料的技术开发及应用仍处于初级阶段,多数新型功能材料生产技术及产品仍处于实验室研发阶段,亟需实现产品化、产业化。

当前,石墨的质量评价等相关标准滞后,严重影响石墨负极材料、高纯石墨及石墨烯产业的发展。石墨深度加工产品,包括石墨烯及其复合功能材料缺乏相关评价标准,各个企业生产的材料产品指标差异较大,阻碍了石墨功能材料的研发和推广应用。因此,加快石墨资源及新型功能材料的相关标准的完善与制定,提升石墨高端材料的制备技术,对我国石墨产业发展具有重要意义。

石墨及其深度加工产品,包括膨胀石墨、石墨纳

米片、石墨烯及其复合材料等可广泛应用于航空航天、军工、电子、交通、生物等领域,以石墨烯为代表的石墨功能材料在电子信息、生物医药等方面有望产生颠覆性的产业创新和变革,极大推动重大技术的发展和产品的更新换代。石墨新型功能材料的广泛应用有可能改变现有工业结构和生产力布局,在机械制造、光纤通讯、电缆传输、桥梁房屋建筑、高科技领域、人工智能和 3D 打印等领域广泛应用,并对国家整个工业格局产生重大影响。

参考文献:

- [1] 孙红娟,彭同江. 石墨氧化-还原法制备石墨烯材料 [M]. 北京:科学出版社, 2015.
- [2] 潘兆鲁,万朴. 应用矿物学 [M]. 武汉:武汉工业大学出版社, 1993.
- [3] Guojiang Z, Xiaotong F, Guangchao L. Preparation of sulfur-free exfoliated graphite in the graphite HClO₄-CH₃COOH systems [J]. Adv Materials research, 2015, 1094:61-67.
- [4] Jihui-Li, Huiyang-Da, Qian-Liu, et al. Preparation of sulfur-free expanded graphite with 320μm mesh of flake graphite [J]. Materials Letters, 2006, 60(29-30): 3927-3930.
- [5] 鲜海洋,彭同江,孙红娟. 氧化程度对微细鳞片可膨胀石墨结构及膨胀性的影响 [J]. 无机化学学报, 2014, 30(11): 2537-2543.
- [6] Jihui-Li H-D, Qian-Liu S-L. Preparation of sulfur-free expanded graphite with 320 μm mesh of flake graphite [J]. Materials Letters, 2006, 60(29-30): 3927-3930.
- [7] Zhang F, Zhao Q, Yan X, et al. Rapid preparation of expanded graphite by microwave irradiation for the extraction of triazine herbicides in milk samples [J]. Food Chemistry, 2016, 197:943-949.
- [8] 罗立群,刘斌,王召,等. 低温可膨胀石墨的制备及插层过程特性 [J]. 化工进展, 2017, 36(10): 3778-3785.
- [9] 杨永清,王佳德,陈二龙. 可膨胀石墨电化学法制备及其研究 [J]. 纤维复合材料, 1998(2): 22-23, 48.
- [10] 陈庚. 新型电化学氧化法制备可膨胀石墨 [J]. 炭素技术, 2019, 38(2): 12-15.
- [11] 杨晓燕,关明,夏云生,等. 电化学法制膨胀石墨的改进 [J]. 精细化工, 2000, 17(1): 72-74.
- [12] 薛美玲,于永良,任志华,等. 电化学法制造膨胀石墨的再改进 [J]. 精细化工, 2002, 19(10): 567-570.
- [13] Liu T, Zhang R, Zhang X, et al. One-step room-temperature preparation of expanded graphite [J]. Carbon, 2017, 119:544-547.
- [14] 肖勇,马卫东,孙志勇,等. 石墨烯制备与应用研究进展 [J]. 功能材料与器件学报, 2017(5): 125-131.
- [15] KS N, AK G, SV M, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films [J]. Science (New York, NY), 2004, 306(5696): 666.
- [16] 熊晓桐,黄碧青,魏先福,等. 石墨烯的制备方法 [J]. 包装工程, 2017, 38(13): 20-24.
- [17] 迟彩霞,乔秀丽,赵东江,等. 氧化-还原法制备石墨烯 [J]. 化学世界, 2016, 57(4): 251-256.
- [18] 杨勇辉,孙红娟,彭同江. 石墨烯的氧化还原法制备及结构表征 [J]. 无机化学学报, 2010, 26(11): 2083-2090.
- [19] Tang M, Fei Q, Man C, et al. Synergistic effects of ammonium polyphosphate and red phosphorus with expandable graphite on flamma-

- bility and thermal properties of HDPE/EVA blends [J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2016, 27(1): 52–60.
- [20] Yang X, Man C, Xin N, et al. Influences of coupling agent on thermal properties, flammability and mechanical properties of polypropylene/thermoplastic polyurethanes composites filled with expanded graphite [J]. *Journal of Thermal Analysis & Calorimetry*, 2014, 115(1): 689–695.
- [21] Huang J, Tang Q, Liao W, et al. Green preparation of expandable graphite and its application in flame-resistance polymer elastomer [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2017, 56(18): 5253–5261.
- [22] Vahabi H, Saeb M R, Formela K, et al. Flame retardant epoxy/halloysite nanotubes nanocomposite coatings: Exploring low-concentration threshold for flammability compared to expandable graphite as superior fire retardant [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2018, 119: 8–14.
- [23] 邵志恒, 庄勋港, 许一婷, 等. 改性环氧树脂超薄膨胀型防火涂料 [J]. *消防科学与技术*, 2017, 36(11): 1574–1577.
- [24] 刘波, 孙红娟, 彭同江, 等. 膨胀微晶石墨的制备及对 Pb²⁺ 的吸附行为 [J]. *矿产保护与利用*, 2018, 217(5): 73–78, 84.
- [25] Li S, Tian S, Feng Y, et al. A comparative investigation on absorption performances of three expanded graphite-based complex materials for toluene [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 183(1): 506–511.
- [26] Wu Y, Liu X, Xia D, et al. Synthesis of few-layer N-doped graphene from expandable graphite with melamine and its application in supercapacitors [J]. *Chinese Chemical Letters*, 2019. DOI:10.1016/j.ccl.2019.04.055.
- [27] 陈莹莹, 宓一鸣, 阮勤超, 等. 石墨烯的制备及应用的研究进展 [J]. *硅酸盐通报*, 2015, 34(3): 755–763.
- [28] 王旭红, 惠洋, 顾渊铠, 等. 石墨烯改性碳纤维基 Pt-Sn 直接燃料乙醇电池阳极催化剂 [J]. *硅酸盐学报*, 2017, 45(4): 483–489.
- [29] Xiong B, Zhou Y, O'Hayre R, et al. Facile single-step ammonia heat-treatment and quenching process for the synthesis of improved Pt/N-graphene catalysts [J]. *Applied Surface Science*, 2013, 266(2): 433–439.
- [30] Ray S. Applications of graphene and graphene-oxide based nanomaterials [J]. *Mrs Bulletin*, 2016, 41(2): 165.
- [31] 李津, 刘晓来, 赵东林. 二氧化锰改性石墨烯电极材料的电化学性能 [J]. *电池工业*, 2011, 16(3): 164–167.
- [32] Xue H, Yu D Y W, Qing J, et al. Pyrite FeS₂ Microspheres wrapped by reduced graphene oxide as high-performance lithium-ion battery anodes [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(15): 7945–7949.
- [33] 汪建德, 彭同江, 鲜海洋, 等. 三维还原氧化石墨烯/聚苯胺复合材料的制备及其超级电容性能 [J]. *物理化学学报*, 2015, 31(1): 90–98.
- [34] 汪建德, 彭同江, 孙红娟, 等. 水热反应温度对三维还原氧化石墨烯的形貌、结构和超级电容性能的影响 [J]. *物理化学学报*, 2014, 30(11): 2077–2084.
- [35] 范军领. 石墨烯传感器的研究进展 [J]. *材料导报*, 2012, 26(7): 31–35.
- [36] Hao Wan Y G, Jiadi Sun, Tao Liang, et al. High sensitive reduced graphene oxide-based room temperature ionic liquid electrochemical gas sensor with carbon-gold nanocomposites amplification [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2019, 299: 126952.
- [37] 何文龙, 王立, 戴艺强, 等. 基于石墨烯的水性导电涂料的制备及其电磁屏蔽性能的研究 [J]. *中国涂料*, 2017, 32: 2.
- [38] 薛鹏, 倪维良, 胡秀东, 等. 原位改性石墨烯在防腐涂料中的应用 [J]. *涂料工业*, 2017, 47(3): 72–75.

Mineralogical Properties, Functionalization of Graphite and Development Demand of New Material Industry

SUN Hongjuan^{1,3,4}, HOUBO^{1,3,4}, PENG Tongjiang^{1,2,3,4}

1. Key Laboratory of Ministry of Education for Solid Waste Treatment and Resource Recycle, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China;

2. Center of Forecasting and Analysis, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China;

3. Institute of Mineral Materials and Applications, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China;

4. Sichuan Engineering Lab of Nonmetallic Mineral Powder Modification & High-quality Utilization, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China

Abstract: According to the composition, structure and chemical bond characteristic of graphite, the unique physical and chemical properties, functional processing technology, new functional products and applications of graphite were described. In this paper, the research progress of the preparation technology of expanded graphite, graphite nano-flakes and graphene, and the application of graphite functionalized products in sealing materials, adsorption materials, batteries and energy storage materials, gas sensors and functional coatings were discussed. In view of the current situation of the development of graphite functional materials industry, it is urgent to formulate the corresponding evaluation standards of new graphite functional materials and improve the application technology of high-end graphite materials, which is of great significance to the development of graphite strategic non-metallic mineral resources.

Key words: graphite; functional properties; new materials; development needs

引用格式: 孙红娟, 侯波, 彭同江. 石墨的矿物学属性、功能化与石墨新材料的应用 [J]. *矿产保护与利用*, 2019, 39(6): 8–13.

Sun HJ, Hou B and Peng TJ. Mineralogical Properties, Functionalization of graphite and development demand of new material industry [J]. *Conservation and utilization of mineral resources*, 2019, 39(6): 8–13.

官方网站: <http://kcbh.cbpt.cnki.net>

E-mail: kcbh@chinajournal.net.cn