

膨胀石墨的制备工艺与应用

董永利¹, 周国江¹, 蕙贤¹, 袁福龙²

(1. 黑龙江科技学院 现代分析测试研究中心, 哈尔滨 150027; 2. 黑龙江大学 化学化工与材料学院功能无机材料化学省部共建教育部重点实验室, 哈尔滨 150080)

摘要: 对膨胀石墨的制备工艺、结构、性能及其应用研究进行了综述, 并对其发展趋势作了展望。主要介绍了以化学氧化法、电化学法、微波法、爆炸法和气相挥发法制备低温、无硫可膨胀石墨及复合膨胀石墨材料的工艺; 总结分析了膨胀石墨材料在密封、阻燃、润滑、环境、催化、军事、医学等领域的研究现状和应用前景。

关键词: 膨胀石墨; 制备工艺; 应用研究; 综述

中图分类号: TQ165 **文献标识码:** A

Preparation Technics and Application of Expanded Graphite

DONG Yong-li¹, ZHOU Guo-jiang¹, DING Hui-xian¹, YUAN Fu-long²

(1. Modern Research Center for Analysis and Testing, Heilongjiang Institute of Science and Technology, Harbin 150027, China; 2. Key Laboratory of Functional Inorganic Material Chemistry (Heilongjiang University), Ministry of Education, School of Chemistry and Materials, Heilongjiang University, Harbin 150080, China)

Abstract: The research of application, preparation technics, structure and properties for expanded graphite were summarized, and their developing trends were also expected in this paper. The preparation technics of low-temperature expansible graphite, non-sulfur expansible graphite and expanded graphite compound materials synthesized by chemical oxidation, electrochemistry, microwave, detonation or gaseous volatilization method were introduced mostly. The investigation actuality and application foreground of expanded graphite materials were summarized and analyzed in their applied fields of airproof, flame retardant, lubricant, environment, catalysis, military affairs and medicine.

Key words: expanded graphite; preparation technics; research of application; summarize

1 概述

石墨是一种重要的非金属矿物, 属于六方晶系, 具有特殊的层状结构。早在 19 世纪 60 年代初^[1], Brodie 将天然石墨与硫酸和硝酸等化学试剂作用后加热, 发现了膨胀石墨(Expanded Graphite, EG), 它是一种新型的原子、分子尺度上的碳素材料, 呈现出独特的物理、化学性能, 然而其应用则在百年之后才开始。近 20 年来, 众多国家相继展开了膨胀石墨的研究和开发, 取得了重大的科研突破。作为一种重要的无机非金属材料, 膨胀石墨材料广泛应用于环境、化工、冶金、动力机械、宇航及原子能工业, 显

示了强大的生命力和市场应用前景。

1.1 膨胀石墨的基本特性

膨胀石墨晶体仍然属于六方晶系, 其形状貌似蠕虫, 大小在零点几毫米到几毫米之间, 故又称为蠕虫石墨, 如图 1a^[2] 所示。膨胀后石墨的表观容积达 250~300 mL/g 或更大, 在内部具有大量独特的网络状微孔结构(见图 1b^[3])。膨胀石墨新型碳素材料不仅具备了天然石墨本身的耐热、耐腐蚀、耐辐射、导电、自润滑等优良特性, 而且还具备了天然石墨不具备的轻质、柔软、多孔、可压缩、回弹等性能, 特别是对膨胀石墨进行功能化修饰合成的新型复合膨胀石墨材料, 具有比碳纤维、石棉、橡胶等材料更加优异的性能和广泛的用途。用膨胀石墨制成的各种板、带、片等型材以及各种电子、机械器件已得到广泛的应用, 并表现出成本低、寿命长、效果好等优点。

1.2 膨胀石墨的制备原理

石墨晶体具有典型的层状结构, 在一个层面内其

收稿日期: 2010-05-28

基金项目: 科技部科技人员服务企业行动项目(2009GJB20038)

作者简介: 董永利(1980-), 男, 黑龙江兰西人, 助教, 硕士, E-mail: younglidong@yahoo.com.cn; 通讯作者: 袁福龙(1961-), 男, 辽宁新民人, 教授, 硕士研究生导师, 研究方向: 无机功能材料和环境催化材料

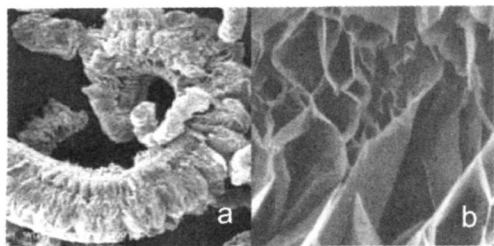


图 1 膨胀石墨的 SEM 照片

Fig. 1 SEM images of expanded graphite

碳原子间形成共价键,键能为 586 kJ/mol。而在层间,则以微弱的范德华力结合,键能仅为 16.7 kJ/mol。因此,可将其它种类的分子或原子插入其层间,形成石墨层间化合物。经高温热处理,层间插入的这些原子、分子或离子会因瞬间汽化、体积膨胀而产生推力,汽化的推力克服层与层之间微弱的范德华力沿 C 轴急速膨化,把石墨的层与层推开,使其层间距迅速增大,从而石墨的体积以数十倍、数百倍甚至上千倍地膨胀起来,形成具有轻质柔软、回弹性优良的物质——膨胀石墨。

2 膨胀石墨的制备工艺

目前,制备膨胀石墨的工艺方法均是基于插层-膨化这一基本原理,其中,化学氧化法和电化学法是最主要的方法,并且在工业上都得到了应用。此外,根据不同的插层剂引入方法以及膨化方式的差异,除化学氧化法、电化学法外,还有微波法、爆炸法和气相挥发等方法。

2.1 化学氧化法

化学氧化法是工业上应用最多和最成熟的方法。由于石墨是一种非极性材料,单独采用极性小的有机或无机酸难以插层,所以化学氧化法制备工艺中需采用氧化剂。化学氧化法一般是将天然鳞片石墨浸泡在氧化剂和插层剂的溶液中,在强氧化剂的作用下,石墨被氧化而使石墨层的中性网状平面大分子变成带有正电荷的平面大分子,由于带有正电荷的平面大分子层间同性正电荷的排斥作用,石墨层间距离加大,同时由于石墨失去电子形成碳正离子,阴离子插层剂进入石墨层间,与碳正离子结合形成石墨层间化合物,成为可膨胀石墨。化学氧化法使用的固体氧化剂有 KClO_4 、 KMnO_4 、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_7$ 等,液体氧化剂有 HNO_3 、 H_2SO_4 、 HClO_4 、 H_2O_2 等。固体氧化剂一般反应剧烈,有危险性,污染环境,且价格较高;液体氧化剂 HNO_3 、 H_2SO_4 等对操作环境要求较高并污染水体,而 H_2O_2 反应温和且污染小^[4]。

对于可膨胀石墨来说,膨胀容积和含硫量是两

个重要的产品指标,一般希望膨胀容积高,含硫量低。因此近年来,低硫可膨胀石墨,特别是无硫可膨胀石墨成为研究开发的重要方向。采用有机酸及有机溶剂作为辅助插层剂,减少主插层剂硫酸的用量,是降低可膨胀石墨产品及其膨胀石墨产品的含硫量的最有效办法^[5]。采用金属卤化物,特别是以三氯化铁作为辅助插层剂也成为降低膨胀石墨产品含硫量的方法之一。无硫可膨胀石墨的制备是采用硝酸、磷酸、高氯酸或它们的混合酸兼作氧化剂和插层剂,或同时还使用高锰酸钾、重铬酸钾等固体氧化剂,或同时使用甲酸、冰醋酸、乙酸酐和草酸等有机酸作为辅助插层剂^[6]。此外,由于多波段发烟剂和隐身屏蔽剂等军事领域的应用,低温可膨胀石墨(体积达到 200 倍以上)最近已成为可膨胀石墨研究开发的一个新方向。低温可膨胀石墨主要采用分解温度低的物质插入石墨片层间形成石墨插层物,则可达到低温膨胀的目的。王玲等^[7]采用 $\text{HNO}_3/\text{HBrO}_3/\text{KMnO}_4$ 氧化插层体系制备低温无硫可膨胀石墨,起始膨胀温度为 130 °C,600 °C 时膨胀容积为 350 mL/g。

2.2 电化学法

电化学法是基于可膨胀石墨在制备过程中存在电子授受的机理,同化学法相比,用电化学法制造可膨胀石墨,其氧化剂用量大为减少,而且电化学反应插入物在层间分布均匀,产品的可膨胀性能稳定,已成为新工艺探索的主要目标^[8]。将定量鳞片石墨装置成阳极,以硝酸铵等可分解盐溶液或 H_2SO_4 水溶液作为插层剂和电解液,用铅板、铂板或钛钉网作为阴极和阳极,用恒定电流进行电解,制得可膨胀石墨^[9-10]。在整个生产过程中没有强酸、强碱、强氧化剂的介入,不仅极大地降低了生产成本、延长设备的使用寿命,而且污染少,制备的产品含硫低或不含硫,其可操作性也明显增强。此种方法制备膨胀石墨工艺简单,对设备要求却很高,并且影响因素较多,有时环境温度的不稳定可导致产物膨胀体积的下降^[11]。

2.3 微波法

采用传统高温膨化法制备的膨胀石墨,升至高温需要一定的时间,且膨胀过程中电能的消耗较大。通过采用微波对石墨进行膨化处理,操作方便过程易控,具有高效和节能的优点^[12]。赖奇等采用微波加热法成功制备了膨胀石墨,考察了微波功率、膨胀时间以及石墨粒度对膨胀体积的影响,并且发现微波加热法制得的可膨胀石墨产品的含硫量比传统加热方法低^[13-14];沈俭一等使用微波加热法制备了磁性纳米金属钴-膨胀石墨复合材料(Co-EG),球形纳

米金属钴颗粒均匀分散在膨胀石墨内部独特的网络状微孔结构层面^[3]。

2.4 爆炸法

爆炸法制备膨胀石墨,通常采用 KClO_4 、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 HClO_4 等作为膨胀剂与石墨制成混合物或烟火药,加热或引燃后,利用烟火药低速爆炸时产生的热量,同时产生氧化相和插层物,从而使石墨发生“爆炸”式的膨化,制得膨胀石墨。当以 HClO_4 为膨胀剂时产物中只有膨胀石墨,而用金属盐作膨胀剂时产物中还会生成金属氧化物,使膨胀石墨表面得到改性^[15]。

2.5 气相扩散法

气相扩散法是将石墨和插层物分别置于真空密封管的两端,在插层物端加热,利用两端的温差形成必要的反应压差,使得插层物以小分子的状态进入鳞片石墨层间,从而制得石墨层间化合物。此种方法生产的产品阶层数可控制,但其生产成本较高^[16]。

3 膨胀石墨的应用研究

膨胀石墨及功能化的复合膨胀石墨材料应用领域非常广泛,可以用作柔性石墨、阻燃剂、吸油材料、多波段发烟剂、隐身屏蔽材料、催化剂、医用敷料、微生物载体及纳米导电填料等。近年来,人们在密封、阻燃、环境及军事等各领域对膨胀石墨进行了大量的应用研究,特别是密封材料领域的研究最为深入,这些应用研究对可膨胀石墨及其膨化而成的膨胀石墨应用领域的拓展和推广具有重要意义。

3.1 密封材料领域

膨胀石墨具有较大的比表面积和较高的表面活性,不需要任何黏结剂,也不必经烧结,就可压缩成型。经过模压或轧制而制成的石墨纸、卷材或板材,即称作柔性石墨^[17]。柔性石墨既保留了天然石墨的耐高温、抗腐蚀、密封性等一系列优良性能,又具有天然石墨所没有的柔软性、回弹性和低密度性能等,与传统密封材料(如石棉、橡胶、纤维素及其复合材料)相比,是一种性能更加优异的密封材料,可以用于石油化工、机械、冶金、原子能、电力等行业设施的密封,被誉为“密封之王”^[18]。

柔性石墨也存在一些不可忽视的弱点,如柔性石墨的多孔性、强度低、耐磨性差等,用它直接作为某些泵、汽缸、阀门的密封材料是不够理想的。因此,近年来,国内外的科研人员都在努力研究开发柔性石墨复合材料,以增强其应用性能^[17]。主要开展的柔性石墨复合材料研究有金属-柔性石墨复合材料^[19]、高分子-柔性石墨复合材料^[20]和无机物-柔性

石墨复合材料^[21]。

3.2 阻燃材料应用研究

聚乙烯、聚丙烯、聚氨酯等塑料在工业生产的各个领域有着广泛的应用,由于它们氧指数低,易燃且放热量大,极易引发大的火灾,因而,对这些材料的阻燃问题的处理就显得尤为重要^[22-24]。目前,阻燃材料呈低烟、少毒、无卤化的发展趋势,膨胀型阻燃剂被认为是实现阻燃剂无卤化的很有希望的途径之一。可膨胀石墨(EG)在高温下受热迅速膨胀,形成“蠕虫”状稳定的炭层且无毒,因而,其作为典型的物理膨胀阻燃剂已成为阻燃领域研究的热点。同时,由于其高效的阻燃效果,已经在热固性塑料中得到了很好的应用,研究表明,单独使用 EG 就可以有效地改善聚氨酯弹性体、聚氨酯泡沫、聚氨酯涂料的阻燃性能。但单独将 EG 加入到热塑性塑料中对提高阻燃效果并不理想,所以需要加入红磷、聚磷酸铵、氢氧化镁、金属氧化物等阻燃剂协同使用^[24-25]。此外,将可膨胀石墨的细颗粒加入到普通涂料中,可制得效果较好的阻燃防静电涂料^[26]。将可膨胀石墨加入到 APP/PER/MEL 防火涂料中,可有效改善膨胀炭层的微观结构,降低炭层的导热系数,使涂料的热稳定性得到大幅度提高^[27]。

3.3 膨胀石墨的润滑性能

膨胀石墨由于层间距离被拉大,从而提高了其原有的润滑性质。将吸满润滑油的膨胀石墨与四氟乙烯及聚缩醛混合可制成性能良好的耐摩减磨含油树脂材料。将膨胀石墨加入润滑脂中,可使其剪切强度、黏度和胶状体稳定性得到改善。膨胀石墨良好的极性吸附效应和高温掩蔽效应,使其在润滑油减摩抗磨方面产生了明显的增效作用^[18]。李春风等采用超声波对蠕虫石墨进行处理得到蠕虫石墨和纳米石墨薄片混合体的膨胀石墨润滑油添加剂,用氰基丙烯酸乙酯在 AN 10 油中对其进行原位改性,结果表明,膨胀石墨添加剂可有效地提高润滑油的抗磨性能及承载能力,并能降低摩擦因数^[28]。

3.4 膨胀石墨在环境领域的应用

膨胀石墨是一种疏松多孔的蠕虫状物质,在内部形成了大量的网络状孔结构,具有大的比表面积,高的表面活性和较强的吸附性能。近年来,将其作为环境材料的研究和应用得到了广泛的关注。膨胀石墨的孔结构主要以大孔、中孔为主,所以与活性炭、分子筛等微孔材料在吸附特性上有所不同,它更适于液相吸附。膨胀石墨具有疏水性和亲油性,可以在水中有选择性地除去非水性的组分,如从海上、河流、湖泊中除去浮油污染^[29]。膨胀石墨在吸油时能形成一定的“贮油空间”,可储存远大于其总孔容

的油类物质^[30]。吸附大量油后膨胀石墨可集结成块,浮在液面,便于回收,经可再生处理可循环使用。并且膨胀石墨由纯碳组成,无毒又具有化学惰性,所以在水中不会造成二次污染。此外,膨胀石墨还可用于工业油类和废水的除油除污以及除有害物质,如农药、染料等。除了在液相中进行选择性吸附,膨胀石墨对造成大气污染的工业废气及汽车尾气中 SO_x 和 NO_x 气体也有一定的脱除效果^[31]。付猛等以 CTAB 为改性剂对膨胀石墨进行表面修饰,制得的改性膨胀石墨在室温条件下对室内有害气体甲醛有较好的吸附性能^[32]。

3.5 膨胀石墨在军事领域的应用

毫米波探测器在军事上有广泛的应用,美国等西方国家已经拥有 3 mm、8 mm 制导武器。为了对抗毫米波制导武器的威胁,世界各国开展了干扰毫米波技术研究。乔小晶等用烟火药爆炸实现快速制备和分散膨胀石墨,瞬间爆炸形成的膨胀石墨分散在预定空域形成气溶胶干扰云团烟幕剂,测试表明其对 8 mm 波的衰减率较大^[15];关华等研究发现,膨胀石墨烟幕能够较好地衰减 3 mm 波和 8 mm 波辐射,因此可以利用可膨胀石墨发烟剂产生的烟幕来干扰毫米波雷达探测^[33]。此外,膨胀石墨微粉对红外波有很强的散射吸收特性,是很好的红外隐身材料^[26]。磁性金属-膨胀石墨复合材料在较宽的频率范围具有良好的电磁屏蔽效能,如 Co-EG 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-EG}$ 都是优良电磁波屏蔽材料,其中膨胀石墨起反射电磁辐射的作用,纳米磁性金属起吸收电磁辐射的作用^[3-34]。

3.6 膨胀石墨在电化学领域的应用

膨胀石墨既有优良导电性和吸附性,又有良好的化学稳定性。早在 1998 年就有文献提出了在正极中采用多孔石墨制成的碱性锌锰电池具有比同型号电池高出 50% 的放电性能^[35]。舒德春等在正极中加入了膨胀石墨,提高了正极粉料的导电率和吸液量,同时使正极的锰碳质量比提高,从而能增加电池容量,并且降低了电池的内阻,提高了电池的大功率放电性能^[36]。在可充锌锰电池的锌阳极中添加膨胀石墨还可以减小锌阳极充电时的极化,增强电极及电解液导电性,抑制阳极溶解和变形,延长电池寿命。另外,锂可以通过气、液、固态及锂盐电解法与石墨形成石墨层间化合物,其具有较低的电极电位和良好的嵌脱可逆性^[26]。郭春雨等在超声波振荡混合条件下制备膨胀石墨/活性炭复合材料,并组装成水系双电层电容器,在大电流放电条件下依然可以保持较高的比电容,且比电容下降率较低^[37]。此外,赵炜等以石蜡作为粘合剂制备了膨胀石墨电

极用于电化学法检测电活性氨基酸。该电极兼备电化学传感器和富集待测物分子,缩短了传质过程时间,并且电极对色氨酸具有良好的选择性^[38]。

3.7 膨胀石墨在催化领域的应用

可膨胀石墨对某些化学反应具有催化作用。研究发现^[39-40],可膨胀石墨对醋酸正丁酯、醋酸苜酯、富马酸二甲酯、季戊四醇双缩苯甲醛和丙烯酸甲酯的合成具有很高的催化能力。膨胀石墨有着丰富的孔洞结构,具有较大的比表面积,对有机污染物有良好的吸附,担载 TiO_2 或 ZnO 等可以制得复合膨胀石墨光催化材料,在吸附水中的油污、染料等有害物质的同时,实现光催化降解^[41-42]。

3.8 其它领域

膨胀石墨有良好的生物相容性、无毒、无味、无副作用等特点,是一类非常重要的生物医学材料。基于优良的吸附引流性能、透气透水性能、与创面较小的粘连性能、不染黑创面的性能和对多种细菌的吸附抑制性能,膨胀石墨复合材料可作为性能优良的创面外用敷料^[43]。膨胀石墨板材具有良好的导电导热性能,电热转换率高,且能产生远红外线,可以作为一种新型发热材料。利用膨胀石墨制备的石蜡/膨胀石墨、聚乙二醇/膨胀石墨等膨胀石墨基相变储能材料具有储能密度高、导热换热效率高、安全稳定、绿色环保等优点^[44]。

4 结语与展望

不同的插层工艺对于膨胀石墨的制备及其所表现出来的物理和化学性质有很大影响,应对其机理深入分析并研究诸如各反应物官能团、表面电位等因素对孔结构和表面性能的影响,实现制备过程中膨胀石墨的结构和表面性能的可控操作。复合膨胀石墨材料的研究,赋予了膨胀石墨新的功能和特性,极大的拓展了膨胀石墨材料的应用范围。今后,既要加强高品质、高性能膨胀石墨类材料的研究,又要对膨胀石墨在电、磁、热元件,聚合材料、生物化工和军事等方面的应用研究还要进一步深入,使其在这些领域获得实际推广和应用。

参考文献:

- [1] B. C. Brodie. Surle Poids Atomique du Graphite[J]. Ann. Chim. Phys. 1860, 59: 466-472.
- [2] 杨建国,吴承佩. 膨胀石墨的形貌结构与表面功能基团的 XPS 研究[J]. 材料科学与工程学报, 2007, 25(2): 294-297.
- [3] 邢晓玲,黄玉安,黄润生,等. 纳米金属钴/膨胀石墨复合材料的制备、表征及其电磁屏蔽性能[J]. 南京大学学报:自然科学版, 2009, 45(5): 570-575.
- [4] 林雪梅. 可膨胀石墨的化学氧化法制备研究进展[J]. 炭素,

- 2005, (4): 44-48.
- [5] 李冀辉,刘巧云,黎梅,等.低硫可膨胀石墨的制备[J].精细化工,2003,20(6):341-342.
- [6] 赵正平.混酸系($\text{HNO}_3-\text{H}_3\text{PO}_4$)制备无硫可膨胀石墨[J].非金属矿,2002,25(4):26-28.
- [7] 王玲,宋克敏,张帅华,等.高倍率低温可膨胀石墨制备的研究[J].硅酸盐通报,2009,28(4):844-849.
- [8] 杨涌清,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.
- [9] 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.
- [10] 马烽,程立媛,杨晓勇.石墨层间化合物的合成及微波膨化工艺研究[J].山东轻工业学院学报,2009,23(3):13-16.
- [11] 朱继平,陈祖耀,韩德宏. $\text{KMnO}_4-\text{H}^+2\text{O}_2$ 联合氧化法制备可膨胀石墨[J].合肥工业大学学报:自然科学版,1998,21(1):131-134.
- [12] 张东,田胜利,肖德炎.微波法制备纳米多孔石墨[J].非金属矿,2004,(6):22-24.
- [13] 赖奇,李玉峰,王章勇,等.微波法制备膨胀石墨的研究[J].化工装备技术,2008,29(1):75-76.
- [14] 赖奇.微波膨胀对石墨性能的影响[J].非金属矿,2009,32(3):33-34.
- [15] 乔小晶,张同来,任慧,等.爆炸法制备膨胀石墨及其干扰性能[J].火炸药学报,2003,2(1):70-73.
- [16] 时虎,胡源.石墨层间化合物的合成和应用[J].炭素技术,2002,(2):29-32.
- [17] 林雪梅,潘功配.可膨胀石墨的应用研究进展[J].江苏化工,2005,33(6):13-16.
- [18] 邢玉梅,田军,杨生荣.膨胀石墨和柔性石墨的应用前景及发展趋势[J].润滑与密封,2001,(3):58-60.
- [19] 陈庆,由立臣,赵明炬,等.V形、W形不锈钢柔性石墨缠绕垫片的结构研究[J].化工机械,2003,30(1):10-13.
- [20] 陈逊,郝木明.四氟石墨复合填料的研制及应用[J].流体机械,2001,29(7):8-11.
- [21] 刘洪波,胡贵春,张红波.短切碳纤维增强柔性石墨复合材料的研究[J].非金属矿,1999,22(6):5-7.
- [22] 王苏娜,刘广建.聚乙烯阻燃改性研究进展[J].塑料,2002,(4):64-68.
- [23] 董金路,曹宏斌,张懿.可膨胀石墨阻燃发泡聚氨酯泡沫塑料的制备[J].高分子材料科学与工程,2009,25(6):128-131.
- [24] 张忠厚,阎春绵.膨胀石墨红磷复合阻燃聚丙烯的研究[J].郑州轻工业学院学报:自然科学版,2004,19(3):13-15.
- [25] 韩志东,张达威,董丽敏,等.磷酸铵与多聚磷酸铵插层可膨胀石墨的制备[J].无机化学学报,2007,27(2):286-290.
- [26] 赵正平.可膨胀石墨及其制品的应用及发展趋势[J].中国非金属矿工业导刊,2003,(1):7-9.
- [27] 李国新,梁国正,杨秦莉,等.可膨胀石墨改性APP/PER/MEL防火涂料的热降解研究[J].涂料工业,2006,36(11):11-14.
- [28] 李春风,罗新民,候滨.膨胀石墨的表面改性及作为润滑油添加剂的摩擦学性能[J].润滑与密封,2007,32(7):111-113.
- [29] 陈志刚,张勇,杨娟,等.膨胀石墨的制备、结构和应用[J].江苏大学学报:自然科学版,2005,26(3):248-252.
- [30] 李增新,王彤,孟韵,等.膨胀石墨在环境污染治理中的应用[J].环境工程学报,2007,1(2):69-72.
- [31] Guy Furdin. Exfoliation Process and Elaboration of New Carbonaceous materials[J]. Fuel, 1998, 77(6):479-485.
- [32] 付猛,王荣飞.膨胀石墨的表面修饰及其对甲醛吸附性能研究[J].功能材料,2009,40(8):1322-1325.
- [33] 关华,潘功配,姜力.膨胀石墨对3mm、8mm波衰减性能研究[J].红外与毫米波学报,2004,23(1):72-76.
- [34] 彭俊芳,康飞宇,黄正宏.填充氧化铁颗粒的石墨基复合材料[J].材料科学与工程,2002,20(4):469-472.
- [35] 夏熙,郭再萍.碱性锌锰电池的技术进步及发展潜力[J].电池,1998,28(6):243-250.
- [36] 舒德春,卢财鑫,蓝秀清.膨胀石墨在碱性 Zn/MnO_2 电池中的应用[J].电池,2003,33(6):361-362.
- [37] 郭春雨,王成扬,陈静远.膨胀石墨复合活性炭制备超级电容器电极[J].电源技术,2006,30(11):929-932.
- [38] 赵炜,孔泳,阚锦晴,等.膨胀石墨电极的制备及用于色氨酸电化学检测的研究[J].分析化学,2009,37(1):62-66.
- [39] 李冀辉,武戈,杨丽娜.可膨胀石墨催化合成季戊四醇双缩苯甲醛[J].化学世界,2004,(1):148-149.
- [40] 张英群,王春,刘卉闵,等.可膨胀石墨催化合成醋酸正丁酯研究[J].化学世界,2001,(5):259-260.
- [41] 王文颖,王丽琴,张瑞军,等.膨胀石墨- ZnO 复合材料的制备及其光催化降解原油的性能[J].化工环保,2007,27(4):367-370.
- [42] 杨媛媛,薛微,张云霞,等. $\text{TiO}_2/\text{膨胀石墨}$ 复合材料的制备及其对亚甲基蓝的光催化降解[J].化工新型材料,2007,35(10):1-3.
- [43] 沈万慈,曹乃珍.多孔石墨吸附材料的生物医学应用研究[J].新型碳材料,1998,(1):49-53.
- [44] 赵建国,郭全贵,刘朗,等.膨胀石墨基相变储能材料的研究[J].现代化工,2009,29(S1):243-245.