

国家科学技术学术著作出版基金资助出版

清华大学学术专著

Modification and Application for Natural Graphite

# 天然石墨的改性与应用

康飞宇 著  
Kang Feiyu



清华大学出版社  
北京

## 内 容 简 介

本书基于 30 多年的科研工作,系统阐述了微晶石墨层间化合物插层技术,膨胀石墨和柔性石墨的膨化与压延工艺、增强技术、低硫技术和流延成型技术,石墨烯粉末制备的插层-氧化-剥离工艺和低温负压工艺,讨论了天然石墨深加工制品在锂离子电池、吸油及环保、隐身屏蔽、燃料电池双极板和核反应堆中的应用。

本书可供高等院校和科研院所材料科学等专业的师生阅读,也可供从事碳材料研究、生产和应用的科技人员参考。

本书封面贴有清华大学出版社防伪标签,无标签者不得销售。

版权所有,侵权必究。举报:010-62782989,beiqinquan@tup.tsinghua.edu.cn。

### 图书在版编目(CIP)数据

天然石墨的改性与应用/康飞宇著. —北京:清华大学出版社,2022.2  
(清华大学学术专著)

ISBN 978-7-302-60118-0

I. ①天… II. ①康… III. ①石墨烯—改性 IV. ①TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2022)第 018151 号

责任编辑:黎 强

封面设计:傅瑞学

责任校对:欧 洋

责任印制:丛怀宇

出版发行:清华大学出版社

网 址: <http://www.tup.com.cn>, <http://www.wqbook.com>

地 址:北京清华大学学研大厦 A 座 邮 编:100084

社 总 机:010-83470000 邮 购:010-62786544

投稿与读者服务:010-62776969, [c-service@tup.tsinghua.edu.cn](mailto:c-service@tup.tsinghua.edu.cn)

质量反馈:010-62772015, [zhiliang@tup.tsinghua.edu.cn](mailto:zhiliang@tup.tsinghua.edu.cn)

印 装 者:小森印刷(北京)有限公司

经 销:全国新华书店

开 本:155mm×235mm 印 张:21.25 字 数:359千字

版 次:2022年2月第1版

印 次:2022年2月第1次印刷

定 价:150.00元

---

产品编号:082500-01



## 作者简介

---



**康飞宇** 男，1962年出生于内蒙古自治区卓资县。现为清华大学材料学院暨清华大学深圳国际研究生院教授，博士研究生导师。

1981年考入清华大学，先后获得工学学士和硕士学位，随后留校任教。1993年公派香港科技大学学习并获得工学博士学位。1997年在日本北海道大学从事博士后研究。2001年成为清华大学教授。2010年受派前往清华大学深圳研究生院任教并担任常务副院长和院长。推动成立清华-伯克利深圳学院，并担任首任共同院长，现为清华大学深圳国际研究生院副院长。曾任国家重点基础研究发展计划（973计划）项目“微纳超结构碳材料的设计制备及高效能量存储”首席科学家。担任碳功能材料国家-地方联合工程实验室主任、广东省热管理工程与导热材料重点实验室主任、广东省先进电池与材料省部产学研联盟专家委员会主任委员、中国石墨烯产业技术创新战略联盟技术委员会主任、《新型碳材料》副主编、Carbon编委。作为共同主席两次组织碳材料领域最高水平的国际会议（Carbon 2002和Carbon 2011）、1次国际层间化合物会议、3次国际储能材料和8次石墨烯国际论坛等系列会议；发起并组织17次中日韩碳会议、17次海峡两岸碳材料研讨会。主持并完成国家“八五”和“十五”科技攻关等40余项课题，包括2项国家高技术研究发展计划（863计划）项目、2项国家自然科学基金重点项目。入选广东省首批能源与环境材料创新科研团队并担任学术带头人，享受国务院特殊津贴，被评为“广东特支计划”杰出人才及深圳市杰出人才，当选中国微纳米学会会士。





主要从事碳材料及其在能源与环境中的应用研究工作，解决了天然石墨及石墨烯应用于锂离子电池的关键技术问题。在石墨层间化合物合成技术，膨胀石墨和柔性石墨的膨化与压延工艺、增强技术、低硫技术和流延成型技术，石墨烯粉末制备的插层-氧化-剥离工艺和低温负压技术，天然石墨改性制品在锂离子电池、各向同性石墨制备、吸油环保、隐身屏蔽和燃料电池双极板中的应用技术，核石墨制备技术等方面开展了一系列深入研究。已发表各种学术论文600余篇，其中被SCI收录420篇，以通讯作者和第一作者收录281篇，2018—2021年连续入选中国大陆地区科睿唯安高被引科学家。与国内外学者合作出版《碳材料科学与工程——从基础到应用》《储能用碳基纳米材料》《Graphene: Preparations, Properties, Applications and Prospects》等中英文专著6部；拥有中国发明专利授权150件，美国、日本、韩国专利12件，已有32件专利实现了技术转移和应用。先后获得省部级自然科学一等奖2项（排名第1）、省部级发明一等奖（排名第1）及深圳市市长奖、第16届广东省何颖科技奖；1993年“阳极氧化法制备可膨胀石墨”项目获得国家技术发明奖（三等奖，排名第3），2017年“高性能锂离子电池用石墨和石墨烯材料”项目获得国家技术发明奖（二等奖，排名第1）。



## 序

我和康飞宇教授第一次见面是在美国举行的 Carbon'95 会议上,当时中国内地仅有 5 名代表参会,为了省钱,我俩一块住在加州大学(圣地亚哥)的学生宿舍里,有机会愉快地交流了好几天。那时的康老师已是清华大学教师,同时在香港科技大学攻读博士学位。从交流中得知他专门研究天然石墨的深加工与高效利用,在石墨层间化合物和膨胀石墨等研究方向上取得了诸多成果,比如利用电化学法合成石墨层间化合物,有的技术已经实现了产业化,其中“阳极氧化法生产优质可膨胀石墨”获得了 1993 年国家技术发明奖三等奖。我聆听了他在美国 Carbon'95 会议上作的电化学法合成氯化物-石墨层间化合物的口头报告,还知道他也参加了在西班牙举行的 Carbon'94 会议。

从美国回来后我们联系密切,除了共同参加新型炭材料会议外,还分别担任了《新型炭材料》杂志的主编、副主编。2002 年,我俩与凌立成教授共同组织了 Carbon'02 国际会议,这是国际碳年度大会第一次在美国和欧洲以外的国家举行。在北京清华大学举办的这次会议,使全世界碳科学家看到了中国的进步,特别是中国年轻学者对炭材料科学的倾心研究。后来,我们三人又在上海华东理工大学联合组织了 Carbon'11 国际会议,这次会议代表人数达到了 800 人规模,是 Carbon 会议历史上参会人数最多的一次。腾飞的中国、日新月异的上海让外国代表赞叹不已。

众所周知,我国拥有非常丰富的天然石墨资源,发展先进的石墨深加工技术才能改变低价出口原材料、高价进口半成品或高端制品的被动局面。康教授长期研究石墨层间化合物(GIC)的电化学合成技术,发现了氧化电位是控制 GIC 阶结构的关键因素,阐明了调控机制,在国际上率先提出以甲酸、 $ZnCl_2$  和  $FeCl_3$  溶液作为电解质和插层物质的电化学合成方法,研制出无硫、无毒和无腐蚀性的 GIC,实现了低硫分、低挥发分可膨胀石墨的技术转化、规模生产和批量出口,产品被广泛用作密封材料、吸附材料和导电剂。

由于天然石墨负极快速充电性能差、使用温度范围窄和循环寿命短,锂离子电池一直使用人造石墨作为负极。康教授在阐明天然石墨脱插机理的

基础上,发明了膨化程度可控的膨胀石墨和碳包覆微膨改性鳞片石墨负极材料的制备方法,制备出大倍率充放电性能优异、充放电膨胀率低的天然石墨负极材料;康教授及其团队还发明了石墨烯导电剂应用技术,克服了大电流下高离子位阻的瓶颈,提出了工业界通用的石墨烯导电剂使用原则,使导电剂用量大幅减少,电池体积能量密度显著提高。正是在康教授等人的不懈努力下,中国丰富的天然石墨得以成功应用于锂离子电池,他们为中国天然石墨研究和深加工技术的发展并赢得国际领先地位做出了重要贡献。

大约一年前,康教授告诉我他正在撰写一部学术专著,并拿出自己的大纲征求我的意见。我认为他们已有了很好的积累,在基础研究和产业化等方面都做了很好的工作,撰写学术专著正当其时。现在我有幸看到《天然石墨的改性与应用》的详细纲目和内容,十分兴奋。这本书系统和全面地反映了他的科研团队在天然石墨改性及其应用方面取得的研究成果,包括石墨层间化合物的合成技术,优质可膨胀石墨和柔性石墨的制备技术,天然石墨制备石墨烯粉末的新方法,天然石墨改性制品在锂离子电池、各向同性石墨制备、吸油环保、吸波屏蔽、热管理材料、燃料电池双极板的制备、核石墨材料等方面的应用等,我相信该专著的出版必将有助于提升我国炭材料学科的学术地位和影响力,也必然有助于我国在天然石墨的改性和应用方面开拓新的天地,甚至形成新的产业。

据我所知,康教授已经和他人合作编写出版了4部英文著作和2部中文著作,均为炭材料方面的专著,获得了广泛好评。我还得悉,《天然石墨的改性与应用》已经获得科技部“国家科学技术学术著作出版基金”的资助,这同样反映了这部学术著作的原创性和前沿性。因此,我热切期待着这部学术专著能够早日面世。

中国科学院院士

中国科学院金属研究所研究员

中国科学院深圳理工大学(筹)教授

中国科学院深圳先进技术研究院研究员



2021年11月于深圳

# 前 言

我国拥有极其丰富的天然石墨资源,储量约占全球 40% 以上。天然石墨是碳材料的重要组成部分,具有热膨胀系数小、导热系数大、耐高温、导电性、超高润滑性、可塑性、高的化学稳定性以及优良的抗热震性等特点。经过改性加工的石墨,可应用于电子、信息、新能源、环保、航天航空等产业。石墨烯的新发现又为新型石墨材料的研发提供了新的技术路线,预计未来 10 年整个碳材料领域和天然石墨产业的发展会有一个新的飞跃。

天然石墨的深加工或改性是指用物理或化学方法,使石墨获得新的结构、纯度、形貌,从而使其具有新的性能和功能的系列方法。在这些方法或技术中,石墨层间化合物技术最为关键。利用石墨层间化合物种类的多样性及插层/脱插过程的可控性,可以获得多种具有不同特殊功能的石墨基新材料,如膨胀石墨和柔性石墨等。另外,通过对石墨粉体粒径的控制、粉体颗粒的球形化及颗粒表面包覆形成核壳结构等,可以改变石墨粉体颗粒的表面状态、粒径、形貌及结构,进而获得新的功能材料,如锂离子电池用负极材料等。还可以通过插层-氧化-剥离工艺或低温负压工艺进行石墨烯的制备。可以说,天然石墨的改性技术是提高碳材料科学研究水平和推动我国石墨材料产业健康发展的关键所在。

本书是作者及所在团队 30 多年来在天然石墨的改性与应用技术方面进行的科研工作的基础上撰写的,力求系统地阐述天然石墨资源的现状、石墨层间化合物插层技术、膨胀石墨和柔性石墨的酸化技术、膨化与压延工艺、石墨增强技术、低硫技术和流延成型等技术,讨论石墨烯制备的插层-氧化-剥离工艺和低温负压工艺、天然石墨在锂离子电池中的应用技术、微晶石墨制备各向同性石墨的技术,介绍石墨改性产品在吸油及环保、隐身屏蔽、热管理工程、燃料电池双极板及核反应堆中的应用。为确保论述的全面和完整,还尽可能地展示了国内外其他学者所做的贡献。

在本书撰写过程中,我首先想到的是引领我进入天然石墨材料领域的刘秀瀛教授,1988—1992 年我们率先发明了阳极氧化法制备可膨胀石墨的

技术并在河北南官华凤石墨公司进行了中试和生产,该产品已出口美国且供不应求,课题组因此获得了1993年国家技术发明奖三等奖。课题组的沈万慈教授、顾家琳教授、黄正宏教授、王正德博士多年来一直通力合作,从国家“八五计划”开始坚持致力于天然石墨的深加工研究,承担了多项国家科技攻关任务和国家自然科学基金课题。在香港科技大学学习期间,自己继续专注于石墨层间化合物的合成、表征及应用研究,得到了导师冷扬教授和张统一教授的大力支持和悉心指导,尽管他们当时的研究领域并不是碳材料,但是考虑到我的专业知识积累,他们无条件地鼓励我在此方向开展深入研究,在Carbon等期刊上发表了多篇论文。1997年获得博士学位后,我在日本北海道大学稻垣道夫教授的研究组开始从事博士后研究,探索膨胀石墨吸附重油的应用技术,自此和稻垣教授建立并保持了20多年的合作关系,双方频繁互访并合作撰写学术著作和发表论文。课题组从1997年开始,在邱新平教授的指导下,率先开展天然石墨应用于锂离子电池负极的研究,博士生邹麟重点解决了鳞片石墨负极材料的循环寿命和快充问题,该项目后来和宁德时代等电池厂家合作完成,并实现了产业化应用。2000年,在国家“十五攻关计划”支持下,我们将天然石墨制备纳米石墨片技术在内蒙古包头晶元石墨公司投入产业化,该技术以开发高导电添加剂产品为主,有非常好的市场,为此我们获得了2006年中国建材科技发明奖一等奖。2004年,英国曼彻斯特大学盖姆教授等人发现石墨烯后,石墨烯研发风起云涌。自己开始和天津大学杨全红教授合作,课题组的李宝华教授、黄正宏教授、吕伟博士、贺艳兵博士等共同参与石墨烯的制备及其在锂离子电池中的应用研究,我们先后和内蒙古瑞盛、东莞鸿纳、深圳翔丰化等公司合作,经过多年努力实现了产业化,我们的研究成果“锂离子电池用石墨和石墨烯材料”因此获得了2017年国家技术发明奖二等奖,这是团队成员历经20多年潜心研究和产学研合作的结果。在研究过程中,博士研究生杜鸿达和周绍鑫对天然石墨制备的高导热材料做了非常细致的分析;博士研究生申克从研究生到博士后,坚持对天然微晶石墨进行详细深入的探索,在制备各向同性石墨材料方面取得了很好的成绩。在此,我谨对上述提到的师生还有众多无法一一提及的同事和研究生表示衷心的感谢,我还要感谢多年来一道进行产学研合作的各家企业的管理者和技术人员,没有大家坚持不懈的共同努力,就不会有上述成果,也不会有这本书。

在本书的撰写过程中,我还有幸得到国内外许多同行的支持和帮助,陈玉琴老师在资料的收集、整理和编写方面发挥了重要作用;在讨论书稿大纲



和确定编写内容方面,中国科学院金属研究所的成会明院士、北京化工大学的邱介山教授、天津大学的杨全红教授,还有科技部及国家自然科学基金管理委员会的专家等均提出了很有价值的意见。在此,谨对这些同行和专家表达诚挚的谢意!

尽管本书力求反映碳材料研究的最新进展,包括碳-石墨材料在环保和储能方面日新月异的应用等,但因为水平和精力有限,书中难免会有一些遗漏和错讹,敬请读者批评指正。

康飞宇

2021年8月于北京清华园



# 目 录

序 .....	I
前言 .....	III
<b>第 1 章 绪论</b> .....	1
1.1 碳石墨材料 .....	1
1.1.1 碳石墨材料发展简史 .....	1
1.1.2 我国碳石墨材料发展概况 .....	2
1.2 石墨用途 .....	5
1.2.1 石墨的本征特性 .....	5
1.2.2 石墨的主要性质及其应用领域 .....	8
1.3 发展趋势 .....	11
1.3.1 石墨应用领域的演进 .....	11
1.3.2 石墨加工及其制品的消费 .....	13
1.3.3 天然石墨深加工的市场取向和技术内涵 .....	14
参考文献 .....	20
<b>第 2 章 天然石墨</b> .....	26
2.1 资源 .....	26
2.1.1 鳞片石墨 .....	29
2.1.2 微晶石墨 .....	38
2.2 开采工艺 .....	41
2.2.1 露天开采 .....	41
2.2.2 井下开采 .....	42
2.2.3 石墨矿规模 .....	42

2.3	提纯技术	43
2.3.1	物理法	43
2.3.2	化学法	46
2.4	分级与粉碎	51
2.4.1	石墨分级法	51
2.4.2	石墨超细粉碎法	52
	参考文献	58
<b>第3章</b>	<b>石墨层间化合物</b>	<b>62</b>
3.1	分类	63
3.1.1	离子键型石墨层间化合物	64
3.1.2	共价键型石墨层间化合物	66
3.2	表征	68
3.2.1	阶结构	68
3.2.2	稳定性	73
3.3	用途	74
3.3.1	高导电石墨材料	75
3.3.2	电池材料	76
3.3.3	高效催化剂	78
3.3.4	氢的贮藏与浓缩以及同位素分离	79
3.3.5	制备膨胀石墨材料	80
3.3.6	其他方面的应用	81
3.4	制备	82
3.4.1	气相法	82
3.4.2	液相法	83
3.4.3	固相法	89
3.4.4	电化学法	89
3.4.5	其他方法	90
	参考文献	91
<b>第4章</b>	<b>膨胀石墨与柔性石墨</b>	<b>95</b>
4.1	发展简史	95

---

4.2	制备工艺	96
4.2.1	可膨胀石墨的制备	96
4.2.2	膨化与压延工艺	99
4.3	增强技术	101
4.3.1	纤维增强体的选择	102
4.3.2	纤维/柔性石墨复合材料的制备	103
4.3.3	纤维含量对柔性石墨复合材料抗拉强度的影响	103
4.3.4	纤维长度对柔性石墨复合材料抗拉强度的影响	104
4.4	低硫膨胀石墨的生产	105
4.4.1	低硫膨胀石墨	105
4.4.2	无硫膨胀石墨的生产	111
4.5	低温制备技术	114
4.6	流延成型技术	124
4.6.1	流延工艺及其特征	124
4.6.2	流延体系的组成	125
4.6.3	流延法制备高热导率定向石墨/高分子复合片层材料	127
4.7	膨胀石墨产品的应用	129
4.7.1	密封	129
4.7.2	散热	131
4.7.3	其他	132
	参考文献	132
<b>第5章</b>	<b>锂离子电池应用</b>	<b>138</b>
5.1	锂离子电池中的天然石墨材料	138
5.1.1	锂离子电池的构成及其工作原理	138
5.1.2	锂离子电池电极材料	139
5.1.3	天然石墨负极材料	140
5.2	天然石墨负极材料的制备技术	142
5.2.1	球形化技术	142
5.2.2	包覆技术	148
5.3	鳞片石墨负极材料	159
5.3.1	鳞片石墨的形貌与结构	159

5.3.2	鳞片石墨的电化学性能	160
5.3.3	鳞片石墨的微膨	164
5.3.4	鳞片石墨的微膨胀-炭包覆	168
5.4	微晶石墨负极材料	175
5.4.1	微膨天然微晶石墨的制备	176
5.4.2	微膨天然微晶石墨的形貌与充放电循环性能	176
5.4.3	浓硫酸插层-微膨天然微晶石墨的结构与电化学性能	179
5.5	硅碳复合负极材料	181
5.5.1	球磨法制备硅碳复合负极材料	182
5.5.2	CVD法制备硅碳复合负极材料	185
5.6	导电添加剂	188
5.6.1	导电石墨	188
5.6.2	石墨烯	191
5.6.3	石墨烯导电剂应用技术的开发	203
	参考文献	205
<b>第6章</b>	<b>石墨烯粉末的制备</b>	<b>212</b>
6.1	自由态二维碳原子晶体——石墨烯	212
6.2	石墨烯的研发简史	213
6.3	石墨烯粉体的制备	215
6.3.1	电化学法	215
6.3.2	低温负压法	222
	参考文献	233
<b>第7章</b>	<b>核石墨</b>	<b>239</b>
7.1	石墨家族的新成员——核石墨	239
7.2	核石墨的发展简史	240
7.3	核石墨的制备工艺	244
7.3.1	骨料	244
7.3.2	黏结剂	244
7.3.3	级配	245
7.3.4	混捏	246

7.3.5	成型	246
7.3.6	焙烧与浸渍	248
7.3.7	石墨化	249
7.4	天然微晶石墨基核石墨的制备	249
7.4.1	煤焦油沥青体系天然微晶石墨基核石墨的制备	249
7.4.2	乳化沥青体系天然微晶石墨基核石墨的制备	252
7.5	天然微晶石墨基核石墨的结构与性能	255
7.5.1	天然微晶石墨原矿	255
7.5.2	煤焦油沥青体系天然微晶石墨基核石墨的结构与性能	256
7.5.3	乳化沥青体系天然微晶石墨基核石墨的结构与性能	265
	参考文献	269
<b>第8章</b>	<b>石墨的其他用途</b>	<b>272</b>
8.1	石墨用于吸油及环保	272
8.1.1	膨胀石墨的吸油特性	273
8.1.2	膨胀石墨在环境污染治理中的应用	276
8.2	石墨用于烧伤治疗	283
8.2.1	膨胀石墨的医学性能	284
8.2.2	膨胀石墨的动物毒理学性能	286
8.2.3	动物烧伤模型试验	286
8.2.4	临床验证	286
8.3	石墨用于隐身屏蔽	287
8.3.1	膨胀石墨吸波材料	288
8.3.2	石墨烯吸波材料	296
8.4	燃料电池双极板	301
8.4.1	双极板分类	302
8.4.2	双极板材料的选择标准	303
8.4.3	柔性石墨双极板	303
	参考文献	312
	名词索引	318





# 第 1 章 绪 论

## 1.1 碳石墨材料

碳元素是自然界存在的与人类最密切相关的元素之一,具有独特的  $sp$ 、 $sp^2$ 、 $sp^3$  三种杂化形式,构筑了丰富多彩的碳石墨材料世界<sup>[1-5]</sup>。

传统的碳石墨材料包括:木炭、竹炭、活性炭、炭黑、焦炭、天然石墨、石墨电极、炭刷、炭棒、铅笔等。新型的碳石墨材料有:中间相沥青炭微球、针状焦、炭(石墨)纤维、碳基复合材料、柔性石墨、储能型碳石墨材料、金刚石和纳米碳石墨材料(富勒烯、碳纳米管、石墨烯、纳米金刚石、石墨炔)等。可以说没有任何元素能像碳元素这样以单一元素构成如此多类结构和性质不同的物质。

碳石墨材料几乎包括了地球上所有物质所具有的性质,如:最硬-最软、绝缘体-半导体-超导体、绝热-良导热、吸光-全透光等<sup>[1-5]</sup>。随着时代的变迁和科学的进步,人们不断地发现和利用碳石墨材料,从史前的木炭、近代工业的人造石墨和炭黑、当代的原子炉用高纯石墨和飞机用碳/碳复合材料刹车片、现今的锂离子二次电池材料和核反应堆用第一壁材料等。进入 21 世纪以来,富勒烯、碳纳米管、石墨烯等的迅速发展引起了全世界的广泛关注,其与碳基复合材料、碳纤维等构成了新型碳石墨材料的主要品种。随着新型碳石墨材料的研究逐渐深入及其制备工艺的不断完善,目前这些新材料正逐步走向产业化阶段,同时各个领域展现出良好的应用前景<sup>[1-12]</sup>。

### 1.1.1 碳石墨材料发展简史

碳石墨材料在人类发展史上有着十分重要的位置,几乎在地球上有了人类的同时,人们就与碳结下了不解之缘。远在上古时代,我们的祖先就知道利用炭可以取暖和烧制食物;早在原始公社时期人们就己用炭黑做彩陶的黑色颜料和精美黑陶的配料;还有在长沙发现的 2100 多年前的西汉古墓,其中棺椁尸体和大批随葬品之所以保存得较好,原因之一就是在外椁的周围填塞了木炭吸潮层,可见在那个时代,人们对木炭的吸附性能己有较深

的了解;最早的碳石墨制品是以天然石墨与黏土混合制成熔炼金属所用的坩埚和松烟石墨,至今已有数千年历史<sup>[6]</sup>。

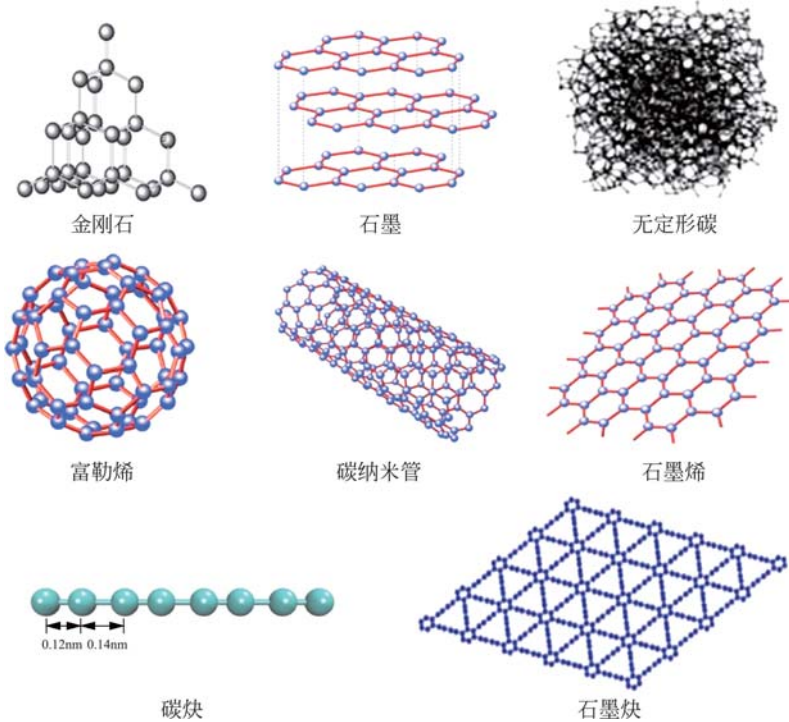
碳石墨材料的发展历史大致分为<sup>[2-6]</sup>:木炭时代(史前—1712年),石炭时代(1713—1866年),碳石墨制品的摇篮时代(1867—1895年),碳石墨制品的工业化时代(1896—1945年)和碳石墨制品发展时代(1946—1970年)。1960—1990年碳石墨材料迈入了新型碳石墨制品的发展时代,其中1960—1980年主要用有机物碳化方法制备碳石墨材料,以碳(石墨)纤维、热解石墨的发明为代表;1980年以后则主要以合成的手法制备新型碳石墨材料,以气相合成金刚石薄膜为代表。纳米碳石墨材料的发展始于1985年<sup>[2,13]</sup>,以富勒烯族、碳纳米管的合成为代表<sup>[2-4,10,13-14]</sup>。1989年著名科学杂志*Sicence*设置了年度“明星分子”,碳的两种同素异构体“金刚石”和“富勒烯”相继于1990年和1991年获此殊荣;1996年诺贝尔化学奖授予发现富勒烯的三位科学家。2004年英国学者 Geim 等将石墨烯从高定向热解石墨中成功剥离<sup>[15]</sup>,2010年度的诺贝尔物理学奖又授予了发现石墨烯的两位科学家。2010年中国科学院化学研究所李玉良等在铜表面上通过化学原位反应的方法成功地合成了大面积的石墨炔薄膜<sup>[16-18]</sup>,证实了  $sp$  与  $sp^2$  杂化态的碳的同素异构体——石墨炔可以通过人工合成获得<sup>[19-21]</sup>。

近30年来,人类进一步加快了对各种碳同素异构体(见图1-1)的研究和开发,从零维的富勒烯、一维的碳纳米管和卡宾、二维的石墨烯与石墨炔到三维的金刚石,尤其是各种低维碳纳米结构的陆续发现及其奇特物理化学性质的揭示,让很多人惊呼“碳时代”的来临<sup>[10,22]</sup>。与富勒烯、碳纳米管、卡宾和石墨炔相比,石墨烯展现了更快的发展速度<sup>[23]</sup>。

碳元素和碳石墨材料形式和性质的多样性,决定了碳和碳石墨材料仍有许多不为人们所知晓的领域,加之碳和碳石墨材料与其他元素或化合物等的复合和相互作用,无疑会使这类材料获得更大的发展。相信在未来相当长的一段时间内,碳的新相和聚合物碳同素异构体的设计、制造和研究将是物理化学领域引人关注的热点课题,而相应的新型碳石墨材料的研究与开发亦会具有无穷的生命力<sup>[4]</sup>。

### 1.1.2 我国碳石墨材料发展概况

我国碳石墨材料研究与生产起步于20世纪50年代初。在苏联的援助下,首先建设了以生产炼钢用石墨电极为主的吉林碳素厂和以生产电工用碳制品为主的哈尔滨电碳厂<sup>[4-5]</sup>。半个多世纪以来,我国碳素工业从无到

图 1-1 各种类型碳的同素异构体<sup>[18,24]</sup>

有,有了长足的发展,形成了以吉林碳素厂(现为中钢吉碳)、兰州碳素厂(现为方大碳素)、上海碳素厂(现为中钢集团新型材料有限公司)、哈尔滨电碳厂、自贡东方碳素厂等为主的碳素企业 400 余家<sup>[25]</sup>,石墨电极生产能力达 70 万 t/年<sup>[25]</sup>,是世界上最大的石墨电极生产国之一,电碳制品基本满足了国内经济建设的需要。但与先进国家相比,在规模、质量、工艺装备、管理、科研、应用开发等方面都存在较大差距。具体表现在:工艺配套、批量规模生产的企业少(只有 50 多家)<sup>[25]</sup>;品种少、档次低(我国石墨电极仍以普通电极和高功率电极为主,而国外已上升为超高功率电极);产品质量不稳定;工艺装备落后;产品更新缓慢等。

我国碳石墨材料的科研水平在整体上落后于美国、苏联、日本和欧盟等国家,但高于韩国、印度、巴西等国家。在某些重要领域我国紧随美、日等发达国家之后,差距并不十分明显,如:热解石墨、柔性石墨、结构功能型碳/碳复合材料、活性炭纤维等。进入 21 世纪以来,随着碳纳米管、石墨烯等纳

米碳石墨材料的兴起,我国在碳石墨材料领域面临新的发展机遇,相关研究在世界上占有重要地位,研究水平已达到世界先进水平。

特别是最近 10 年,我国石墨烯研发与应用的发展态势非常迅速。中国知识产权网(CNIPR)数据显示,截至 2014 年 7 月,中国有关石墨烯专利申请数量为 5442 件,处于世界首位,是第 2 名美国申请数量(2196 件)的 2.5 倍<sup>[26]</sup>。据德文特专利数据库披露,2015 年 4 月全球公开的石墨烯专利是 14000 件,截至 2016 年 12 月 6 日上升到 27000 件,几近翻了一番。中国的专利在 2015 年 4 月为 8000 件,到 2016 年年底约为 17000 件,占全世界的 60%,领先于韩国、美国和日本<sup>[27]</sup>。同期,由清华大学、中国科学院金属研究所、南京科孚纳米技术有限公司、中国科学院宁波材料技术与工程研究所、北京现代华清材料科技发展中心等核心单位发起,联合国内从事石墨烯研发、产业化的 22 家法人机构,在中国产学研合作促进会的支持下,于 2013 年成立了中国石墨烯产业技术创新战略联盟,旨在大力构建以企业为主体、市场为导向、产学研相结合的石墨烯产业技术创新体系,搭建公共科技服务平台和测试平台,进一步提升石墨烯产业链的整体创新水平,促进产学研用的紧密结合,推动我国石墨烯产业的发展。联盟成员包括 6 所高校,4 家中科院研究所,17 家企业,基本囊括了国内石墨烯研发及产业化的主流单位<sup>[28]</sup>。2015 年统计的企业增加至 300 余家,2016 年已达 400 多家。在推进石墨烯商业化应用方面,中国石墨烯产业技术创新战略联盟通过与各地方政府共同打造石墨烯产业园,使石墨烯产业在常州、青岛、无锡等地蓬勃发展。到 2018 年,我国已经建成石墨烯从研发到制造的全创新链条、全球领先的研发中心以及石墨烯应用工程技术中心,重点面向能源存储装置、功能涂料、改性橡胶、传感器和柔性电子等诸多应用领域开展商业化开发,可望形成年营收 1500 亿美元的石墨烯相关产品市场<sup>[27,29]</sup>。

目前,我国从事碳石墨材料研究的科研机构主要有中国科学院山西煤炭化学研究所、中国科学院金属研究所、中国科学院物理研究所、中国航发北京航空材料研究院、航天总公司西安航天复合材料研究所、航天材料及工艺研究所、西北工业大学、湖南大学、中南大学、清华大学、北京大学、武汉大学、中国科技大学、武汉科技大学、北京化工大学、天津大学、哈尔滨工业大学、陕西华兴航空机轮公司等。主要研究领域涉及当今碳石墨材料研究与开发的所有热点领域,如:中间相沥青炭(石墨)微球、碳(石墨)纤维、碳/碳复合材料、活性炭材料、微孔炭、石墨层间化合物、膨胀石墨、柔性石墨、核石墨、富勒烯族、碳纳米管、金刚石薄膜、石墨烯、石墨炔、生物碳材料和储能碳材料等。

## 1.2 石墨用途

石墨是一种结晶形碳,呈现铁黑色至深灰色,质软,有滑腻感;具有优异的耐高低温、抗腐蚀、抗辐射、导电、导热和自润滑等性能,素有“黑金”的美称。在钢铁工业、冶金铸造、耐火材料、密封材料、铅笔工业和导电材料(锂电池、燃料电池)等领域都有着广泛的应用,亦是核能、电子、航天航空、军事领域不可或缺的战略物资。

石墨通常分为天然石墨和合成石墨两类。其中,天然石墨是碳质元素结晶矿物,有晶质和隐晶质两种形态。晶质石墨多为鳞片石墨,是含碳质岩石经长期地质作用变质的矿物,具有很好的可浮选性、润滑性和可塑性。微晶石墨是煤变质的矿物,晶粒尺度微小( $<1\mu\text{m}$ ),也称无定形石墨、土状石墨或隐晶质石墨。合成石墨,亦称人造石墨,是工业上制备的碳石墨产品。

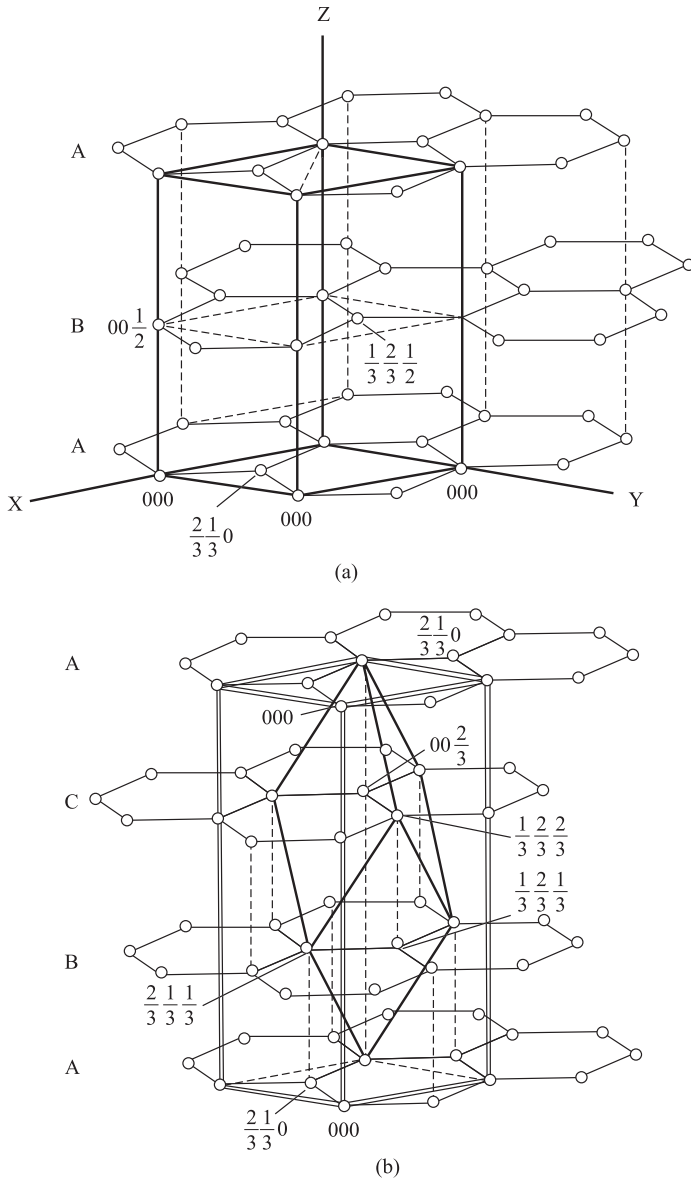
### 1.2.1 石墨的本征特性

石墨是碳元素最常见的结晶形态,由碳原子组成的六角网状平面规则堆砌而成,如图 1-2 所示。

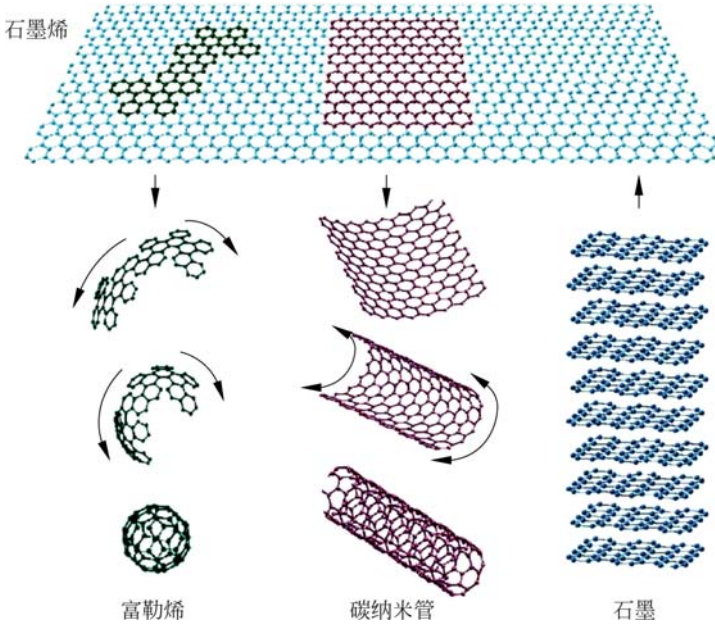
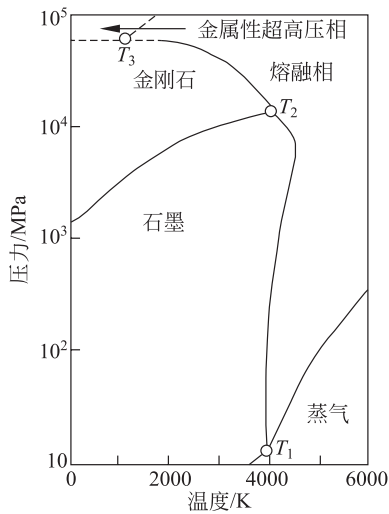
石墨具有明显的层状结构,单层的碳原子以  $sp^2$  杂化形成共价键,每一个碳原子以三个共价键与另外三个碳原子相连,原子间距为  $0.142\text{nm}$ ,属于原子晶体的键长范围,亦即单层石墨原子晶体,碳原子间结合很强,极难破坏,所以石墨的熔点高、化学性质稳定。由于石墨片层中的每一个碳原子各剩有一个  $p$  轨道,相互重叠,电子比较自由,相当于金属中的自由电子,因此石墨也具有金属晶体特征——优异的导热和导电性能,亦可归类于金属晶体。石墨的层与层之间相隔  $0.335\text{nm}$ ,距离较大,以较弱的范德华力结合,层与层之间很容易滑动,因而石墨具有优良润滑性能,说明石墨层与层之间属于分子晶体。正是这种石墨层与层之间的分子晶体结构开启了天然石墨的深加工大门,使得石墨层间化合物、膨胀石墨和石墨烯等新型碳材料面世。

石墨是碳的同素异构体之一,在一定的条件下可以与碳的其他同素异构体相互转化,如图 1-3 所示。

图 1-4 为碳的压力-温度相图(即碳相图),可以看出,碳的三相共存点:  $p_2=1.2\times 10^4\text{MPa}$ ,  $T_2=4100\text{K}$ ;  $p_1=12.5\pm 1.5\text{MPa}$ ,  $T_1=4020\pm 50\text{K}$ 。通常认为金刚石是高压稳定相,石墨是低压稳定相,碳炔的稳定相是熔融相<sup>[30]</sup>。在

图 1-2 石墨晶体结构<sup>[2]</sup>

(a) 六方石墨结构；(b) 菱方石墨结构

图 1-3 石墨与其他碳同素异构体的相互转化<sup>[5]</sup>图 1-4 碳的压力-温度相图<sup>[30]</sup>

高温下石墨也具有相当高的蒸气压(见表 1-1),但在常压下不能熔融只能升华。

表 1-1 碳的蒸气压<sup>[30]</sup>

温度/℃	蒸气压/kPa
2000	$8.00 \times 10^{-7}$
2250	$2.80 \times 10^{-5}$
2500	$5.07 \times 10^{-4}$
2750	$6.93 \times 10^{-3}$
4100	$1.01 \times 10^2$

石墨与其各种同素异构体,由于晶体结构的不同,各自的物理、化学性质也不同。尤其是富勒烯、碳纳米管和石墨烯等新型碳纳米结构材料向人们展示了一个更加神奇的碳世界,不仅丰富了人类对物质世界的认知,也直接推动了纳米科技的发展。

### 1.2.2 石墨的主要性质及其应用领域

由于石墨结构介于原子晶体、金属晶体和分子晶体之间,因此石墨具有诸多的特殊性质和广泛的应用领域。

#### 1. 石墨的主要性质

##### (1) 耐高温、抗热震性

石墨的熔点为  $3850 \pm 500^\circ\text{C}$ ,沸点为  $4250^\circ\text{C}$ ,热膨胀系数很小,温度突变时体积变化不大,不会产生裂纹。石墨强度随温度提高而加强,在  $2000^\circ\text{C}$  时,石墨强度提高 1 倍。

##### (2) 化学稳定性

石墨在常温下有良好的化学稳定性,能耐酸、耐碱和耐有机溶剂的腐蚀。

##### (3) 导电、导热性

石墨的导热性超过钢、铁、铅等金属材料,导热系数随温度升高而降低,甚至在极高的温度下,石墨成绝热体。石墨晶体中离域的  $\pi$  键电子在晶格中能自由移动,可以被激发,使石墨具有较好的导电性。

##### (4) 润滑性

石墨的润滑性能取决于石墨鳞片的大小,鳞片越大,摩擦系数越小,润滑性能越好。

##### (5) 可塑性

石墨的韧性好,可碾压成很薄的薄片。

##### (6) 涂敷性

石墨涂敷在固体物质表面可形成薄膜,牢固黏附而起到保护作用。



## (7) 其他

石墨薄片具有挠性,有滑感,易污手。

## 2. 石墨的主要用途

基于诸多特有性质,石墨一直是传统工业中所必需的矿物原料,在钢铁、冶金、铸造、机械设备、化工等领域有着广泛的应用。随着科学技术的进步,石墨新材料在新能源、核工业、电子信息、航空航天等产业中的应用潜力逐渐被挖掘,被认为是新兴产业发展所必需的战略资源。

表 1-2 列出了石墨在各应用领域的主要用途。

表 1-2 石墨的主要用途<sup>[31]</sup>

石墨性能	应用领域	主要用途
润滑性	机械工业	用作飞机、轮船、火车等高速运转机械的润滑剂,石墨摩擦材料用于汽车制动衬垫
化学稳定性	原子能工业	用作核反应堆中的中子减速剂和防护材料
	国防工业	制造固体燃料火箭的喷嘴,导弹的鼻锥,宇宙航行设备的零件,隔热材料和防射线材料
	石油化学工业	用于制造各种抗腐蚀器皿和设备;石墨切割垫片被广泛用于管道、阀门、泵、压力容器、热交换器、冷凝器、发电机、空气压缩机、排气管、制冷机等
耐高温性 抗热震性	冶金工业	用于制造石墨坩埚、冶金炉的内衬等
	钢铁工业	用于耐火材料、钢铁增碳剂等
	航天工业	用作火箭发动机尾喷管喉衬,火箭、导弹的隔热、耐热材料
导电性	航天工业	人造卫星上的无线电链接和导电结构材料
	电气工业	用于生产石墨电极、电极碳棒、电池,石墨乳(石墨胶体)可用作电视机显像管涂料,制成的碳素制品可用于发电机、电动机、通信器材
	新能源	石墨负极材料用于太阳能电池、锂离子电池、超级电容等
导热性	机械工业	导热石墨片,石墨坩埚用于有色金属熔炼
可塑性	机械工业	石墨坩埚等各种模具以及复杂形状的制品

续表

石墨性能	应用领域	主要用途
涂敷性	轻工业	制造铅笔、墨汁、黑漆、油墨。涂敷在固体物质表面可形成薄膜,牢固黏附而起到保护作用
其他	节能环保	石墨吸附、过滤材料用于污水处理等;用于生产铅笔、墨粉、油墨、颜料等
	新材料	纳米石墨、石墨烯
	电子信息	用于计算机芯片、电子元件

### (1) 天然石墨用途

据统计<sup>[32]</sup>,2012年天然石墨的主要用途和占比如图1-5所示,55%的天然石墨用于耐火材料,5%的天然石墨用于制备刹车制动衬垫,用于润滑材料、铸造业的天然石墨均为3%,用于碳支架碳刷、粉末冶金和橡胶领域的天然石墨各为1%。用作其他材料,诸如汽油防爆添加剂、电池、钻井泥浆、电子电器设备,工业金刚石、磁带、机械制造、喷嘴、油漆和抛光剂、铅笔、蒸馏器、套筒、小型包装、焊接、炼钢增碳剂、活塞制备等的天然石墨约有31%。

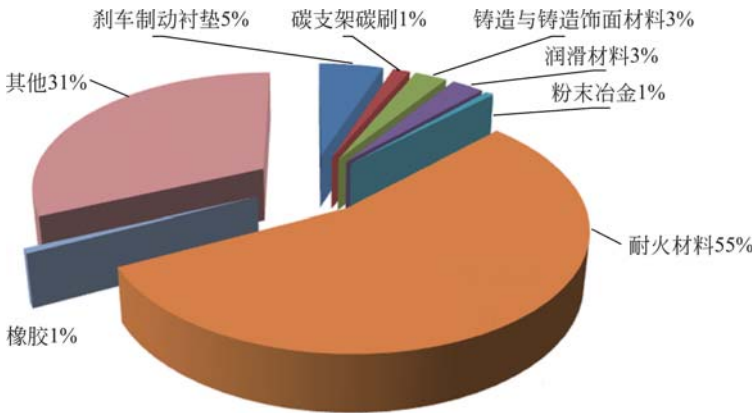


图 1-5 天然石墨的主要用途及占比<sup>[32]</sup>

### (2) 人造石墨用途

人造即人工合成石墨纯度高、性能稳定,广泛用于高温热结构材料,如航空航天等领域。据统计<sup>[29]</sup>,人造石墨主要用于石墨电极的制备,其用量约占总用量的61%;用于纤维编织物和未加工的石墨制件的合成石墨各为6%和5%;其余28%合成石墨则用于制作石墨坩埚、石墨容器、电动机碳电

刷、石墨加工部件、石墨器件、润滑材料、耐火材料、炼钢增碳剂、冶金添加剂、刹车制动衬垫、碳支架、人工心脏瓣膜等。图 1-6 展示了合成石墨的主要用途及占比。

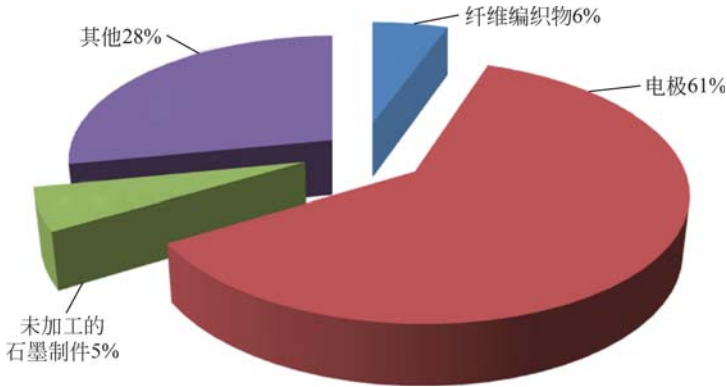


图 1-6 人工合成石墨的主要用途及占比<sup>[32]</sup>

## 1.3 发展趋势

### 1.3.1 石墨应用领域的演进

19 世纪以前,石墨主要用于耐火材料和颜料。随着人们对石墨耐高低温、抗腐蚀、抗辐射、导电、导热和自润滑等性能认识的深入,相继开发出导电石墨、超高功率石墨电极、核工业用石墨、高纯石墨、浸硅石墨、石墨纤维、石墨层间化合物、膨胀石墨、柔性石墨、纳米石墨片和石墨烯等新型石墨制品,使得石墨的应用领域越来越广泛。石墨的应用领域演进历程如图 1-7 所示。

随着科学技术的发展,新型石墨材料相继面世,尤其是石墨烯从石墨上的成功剥离<sup>[15]</sup>,引起了电子通信、锂离子电池、航天军工、生物医药、环保、太阳能、光电等新兴领域的密切关注,使得石墨再次闯入公众的视野,从而在全球引发了一场“石墨烯热”。欧盟宣布石墨烯入选“未来新兴旗舰技术项目”,并设立专项研发计划,未来 10 年内计划投资近 10 亿欧元<sup>[36]</sup>;日本将石墨作为重要战略性资源进行储备;美国将石墨列为高新技术产业的关键矿物原料,实行立法保护;我国发布了《石墨行业准入条件》<sup>[37]</sup>,明确提出石墨是战略性非金属矿产品。这些国内外战略规划的和政策的出台都

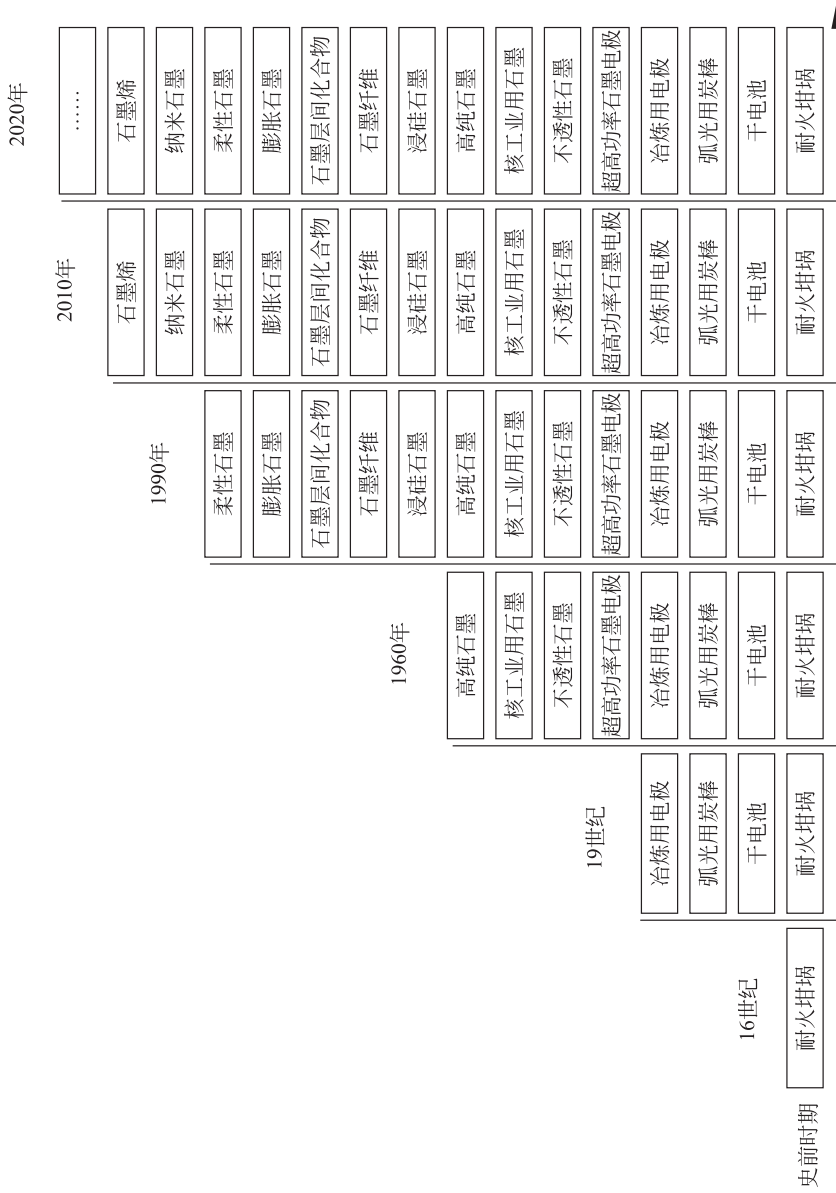


图1-7 石墨应用领域演进的历程<sup>[33-35]</sup>

是为了保护石墨资源、优化资源配置、提高资源综合利用率,引导石墨产业健康持续发展。

### 1.3.2 石墨加工及其制品的消费

石墨加工及其制品的消费与一个国家的工业发展及科学技术水平密切相关。20世纪90年代之前,欧美日等工业发达国家石墨消费量占全世界的八成。2000年以来,随着中国、印度、巴西等新兴国家工业的快速发展,石墨消费量逐渐增加。我国天然石墨消费结构与世界天然石墨消费结构基本相同,主要为耐火材料、冶金铸造、导电、润滑等领域,而在功能材料的生产与应用方面与先进国家相比有一定的差距。

根据2015年在宁波召开的“第四届中国石墨产业发展研讨会”会议讨论及与会专家的预测,目前我国石墨主要用于传统产业,占总用量的60%以上<sup>[38]</sup>。近年来,随着我国经济结构调整,石墨转向新能源新材料领域应用的趋势明显,包括高纯石墨、膨胀石墨、柔性石墨、氟化石墨、石墨烯等的消费量将大幅度增加,预计2020年石墨在这一领域的应用比例将超过25%<sup>[38]</sup>。

天然石墨的提纯和深加工技术是推进石墨材料产业健康科学发展的关键所在。科技部“八五”至“十二五”国家科技攻关、支撑计划在非金属矿、西部开发等项目中已分别列入了高纯石墨微粉、柔性石墨、膨胀石墨环保材料和天然石墨的深加工技术等项目,这些项目成果的推广应用大大提升了我国石墨提纯与深加工技术的水平,并促进了石墨产业的现代化<sup>[39-41]</sup>。

科技部在颁布“十二五”科技支撑项目“高纯石墨材料技术开发及其典型应用”<sup>[41]</sup>以后,开展了鳞片石墨基础原料绿色制备及典型示范、高纯鳞片石墨制备技术与应用、低硫高抗氧化性可膨胀石墨及高导热柔性石墨板制备技术开发与示范、新型负极材料制备技术及产业化研究、先进金属-鳞片石墨复合材料开发及示范等五项研究,建成了300万t/年鳞片石墨采矿、20万t/年大鳞片石墨、50万t/年细鳞片石墨、1000t/年3N级高纯鳞片石墨、300t/年4N级高纯鳞片石墨、1000t/年可膨胀石墨、60t/年高导热超薄柔性石墨板、1000t/年新型球形鳞片石墨及新型锂电池负极材料、20t/年金属-鳞片石墨复合材料共11条产业化示范线。这些成果大幅度提升了我国石墨深加工技术水平,使我国鳞片石墨产业技术的研发能力、生产技术水平等接近国际先进水平,为我国天然石墨产业战略性发展提供了重要支撑。这一支撑项目已于2016年通过专家验收<sup>[41]</sup>。

我国原来微晶石墨的深加工技术基本为空白。近来研究发现<sup>[39-40,42]</sup>,由于微晶石墨的晶体微小( $\leq 1\mu\text{m}$ ),每个石墨颗粒中有很多微晶无序堆积,使得石墨颗粒表现出各向同性。显然,微晶石墨亦是锂离子电池(特别是动力电池)负极材料和各向同性石墨的上好原料,在新能源、核能、军工等高新技术领域有重要应用价值。清华大学材料学院新型碳材料课题组在这方面进行了原创性的科技研究,正在与企业合作建设微晶石墨提纯和深加工产品的生产线<sup>[39]</sup>。

### 1.3.3 天然石墨深加工的市场取向和技术内涵

天然石墨深加工的市场取向主要在能源、环保、信息、交通、国防等新技术领域,如锂电池的电极材料和导电添加剂,燃料电池的双极板,膨胀石墨环保材料、柔性石墨密封材料,电子信息设备的涂层材料,军事装备的隐身材料等。

天然石墨深加工产品主要包括:高纯石墨、各向同性石墨、石墨层间化合物、氟化石墨、膨胀石墨与柔性石墨、石墨烯等。

#### 1. 高纯石墨

高纯石墨是指含碳量在99.9%~99.99%以上的石墨<sup>[43-44]</sup>。将石墨原料加工成石墨材料,从技术上首先必须对其提纯,而后再根据所应用的领域在粒度、形貌或性能上进行加工,例如锂离子电池石墨负极材料尽可能为球形粒子。

国标GB/3518—2008规定:高纯鳞片石墨的含碳量 $\geq 99.9\%$ ;国标GB/3519—2008规定:作为电池、特种碳材料原料的高纯微晶石墨含碳量应 $\geq 99.99\%$ 。石墨的纯度越高,应用价值越高<sup>[37-46]</sup>。高纯石墨亦是石墨层间化合物和石墨烯等高品质石墨深加工产品的原料。

石墨提纯是一个复杂的物理化学过程,其提纯方法主要有浮选法、碱酸法、氢氟酸法、氯化焙烧法、高温法<sup>[47]</sup>。其中石墨化学提纯方法(碱酸法、氯化焙烧法、氢氟酸法)普遍存在药剂用量大、环境污染严重的缺点。目前,国内已经拥有环保节能的先进碱酸法提纯和节能型高温提纯技术<sup>[39]</sup>,应针对资源特点,建设不同类型的规模化石墨提纯生产线,严格限制化学提纯中严重污染环境的氢氟酸的使用,使石墨化学提纯实现高效环保化。

#### 2. 各向同性石墨

各向同性石墨在各个方向的物理性质相近或相同,具有比普通石墨材

料更好的热稳定性、抗辐照性能以及更长的使用寿命。各向同性石墨广泛应用于太阳能电池光伏材料制造设备、电火花加工模具、高温气冷堆堆芯材料以及连续铸造结晶器、航空航天等领域。我国目前所需的各向同性石墨2/3依靠进口<sup>[39]</sup>。采用传统技术制备各向同性石墨技术复杂、成本高。

微晶石墨矿物颗粒由许多随机取向的微小晶体聚集而成,呈各向同性,是制备各向同性石墨的优质原料,而且能简化工艺、降低成本,清华大学课题组已经制备出工业尺寸的样品,各向同性参数达到1.04(要求最高的核石墨为1.05)<sup>[39,42,48-50]</sup>;鳞片石墨球形化后<sup>[51]</sup>,也具有制备各向同性石墨的潜在可能。清华大学等已经拥有自己原创的专利技术<sup>[48]</sup>,正在与企业合作实施产业化。

### 3. 石墨层间化合物

石墨层间化合物是一种利用物理或化学的方法使非碳质反应物(原子、分子、离子或粒子团)插入到石墨层间,形成的一种新型层状化合物<sup>[34,52]</sup>。石墨层间化合物不仅保持了石墨优异的理化性质,而且由于插入物质与碳层间的相互作用,又呈现出独特的物理与化学特性,如高导电性、电池性能、催化特性、膨胀性能和密封效应等,主要用作电池材料中的导电剂、高效催化剂、储氢材料、密封材料等。石墨层间化合物也是膨胀石墨的前驱体。

石墨层间化合物合成技术是石墨改性的一种特有技术。利用石墨晶层间结合力弱的特点,在石墨的碳原子网状平面之间掺入异类的离子、原子、分子等,即可形成各种不同的层间化合物,从而获得一些特殊性能的产品,如氟化石墨、膨胀石墨和柔性石墨等。

石墨层间化合物的制备方法主要有双室法、液相法、电化学法、溶剂法、熔融法,此外还有固体加压法、爆炸法和光化学法等。通常采用电化学法和 $\text{H}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{SO}_4$ 法<sup>[53]</sup>。

### 4. 氟化石墨

氟化石墨是通过碳和氟的直接反应合成的一种石墨层间化合物,其化学结构式可用 $(\text{CF}_x)_n$ 表示,其中F/C比( $x$ )为不定值,变化区间为 $0 < x < 1.25$ 。氟化石墨的性质随分子中 $x$ 值而不同,其中 $x=1\sim 1.25$ 称为高氟化度石墨, $x=0.5\sim 0.99$ 称为低氟化度石墨,氟化石墨的颜色随氟含量的增加,由灰黑色变为雪白色<sup>[38,54]</sup>。

氟化石墨层间的结合能低于石墨,尤其是高氟化度石墨,所以其润滑性能优于鳞片石墨和二硫化钼;氟化石墨极低的表面能又赋予其优异的憎水

性与憎油性<sup>[5]</sup>。可以说,氟化石墨是目前世界上最好的固体润滑剂和防水疏油剂,在国防等领域有重要应用<sup>[40]</sup>。

氟化石墨还是一种很好的高能电极材料,以氟化石墨作为正极材料的锂氟电池,能量密度高,输出电压高(3V),自放电极低,可长期稳定工作<sup>[40]</sup>。

氟化石墨也可用于各种材料的模压,还可作为模铸、胶合板成型、粉末成型、烧结精压、塑料等的金属模的脱模剂使用;还能作为研磨剂,用于光学中的研磨等<sup>[38,40,54]</sup>。

氟化石墨的合成方法主要有高温合成法(又称气相法)、低温合成法(又称固相法)和电解合成法。

### 5. 膨胀石墨与柔性石墨

膨胀石墨<sup>[52]</sup>是石墨层间化合物的一种衍生物,亦即天然鳞片石墨经化学或电化学插层处理、水洗和干燥后形成的一种可以在高温下膨胀的石墨,也叫做可膨胀石墨。可膨胀石墨在高温迅速受热时,由于层间插入物受热汽化产生的膨胀力可以克服层间结合的分子间力,可使石墨晶片沿 $c$ 轴方向膨胀数十倍到数百倍。膨化后的石墨呈蠕虫状,在形态上具有大量独特的网络状微孔结构,因此膨胀石墨又称石墨蠕虫。

膨胀石墨具有很强的吸附性能,可广泛用于从水中吸附与分离油类和有机大分子的环保工程。膨胀石墨吸附重油和其他石油类产品的技术开发,对解决石油开采、炼制加工、储运过程中产生的工业废水和可能出现的溢(漏)油事故所造成的对土壤、水环境和海洋的污染问题具有重要意义<sup>[52,55-56]</sup>。

膨胀石墨作为医用敷料,对治疗烧伤等疾病有显著疗效。膨胀石墨对创伤面的吸附能力比纱布高3~5倍。动物试验证明,这种敷料无急、慢性毒副作用,无致敏、致癌变作用,且不染色创面<sup>[52]</sup>。

膨胀石墨除保留了鳞片石墨的一些性质(如高的化学稳定性,耐高、低温,耐腐蚀,导电、导热)以及安全无毒外,还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,也不必再烧结,就可压缩成型。经过模压或轧制而制成的石墨纸,称作柔性石墨<sup>[57]</sup>。

柔性石墨是一种非常优异的密封材料,能够耐高温、抗腐蚀,可以用于化工、石油、电力等行业的高温流体管道和设备密封<sup>[57-59]</sup>。生产高性能柔性石墨对解决长期存在的机械密封件跑冒滴漏问题,提高装备运行效率、节



约能源、控制环境污染具有重要作用。

由于柔性石墨的氧化温度在  $450^{\circ}\text{C}$  以上<sup>[52]</sup>,在导热性上又具有很强的各向异性,近年来,将可膨胀石墨作为膨胀阻燃剂添加到树脂中使用<sup>[60-62]</sup>,当有火灾发生或树脂表面温度很高时,树脂中的可膨胀石墨将会迅速发生膨胀,因吸热降温和隔绝空气而达到灭火的目的。

## 6. 石墨烯

石墨烯是一种从石墨材料中剥离出的单层碳原子面材料,厚度只有  $0.335\text{nm}$ ,是世界上最薄的二维材料<sup>[15]</sup>。

石墨烯的碳原子排列雷同于单层石墨,是一种由碳原子以  $sp^2$  杂化轨道组成六角形呈蜂巢晶格的平面薄膜。这种特殊结构蕴含了丰富而新奇的物理现象,使石墨烯表现出许多优异性质,如:石墨烯的强度高达  $130\text{GPa}$ <sup>[63]</sup>,是钢的 100 多倍<sup>[64]</sup>;石墨烯的载流子迁移率达  $15000\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ <sup>[65]</sup>,是目前已知的具有最高迁移率的铍化钢材料的 2 倍,超过商用硅片迁移率的 10 倍以上<sup>[64]</sup>;在特定条件下(如低温骤冷等),其迁移率甚至可达  $2.5\times 10^5\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ <sup>[66]</sup>,热导率可达  $5000\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ,是金刚石的 3 倍<sup>[67]</sup>;还具有室温量子霍尔效应<sup>[68]</sup>及室温铁磁性<sup>[69]</sup>等特殊性质。

石墨烯晶片很容易使用常规加工技术,这就为制作各种纳米器件带来了极大的灵活性,如:在一片石墨烯上可能直接加工出各种半导体器件和互连线,从而获得具有重大应用价值的全碳集成电路;基于石墨烯优良的机械和光电性质,加之其特殊的单原子层平面二维结构及高比表面积,还可以制备石墨烯的各种柔性电子器件和功能复合材料等<sup>[64]</sup>。随着石墨烯研究的不断深入,其在电子、信息、能源、材料、化学、生物医药等领域都表现出许多令人振奋的性能和潜在的应用前景。

石墨烯的制备方法主要有物理剥离法(机械剥离法)和化学氧化还原法(主要为氧化石墨-还原法)。此外,还有外延生长法和化学气相沉积法等也可用于制备高质量和高纯度的石墨烯。

## 7. 其他产品

### (1) 胶体石墨

胶体石墨是将石墨粉( $<4\mu\text{m}$ )<sup>[70]</sup>按一定比例均匀地溶于水、油及其他有机溶剂中,形成黑色黏稠的胶状或胶态体的悬浮液体,亦称胶态石墨或石墨乳。

胶体石墨具有导电、抗静电、防腐、润滑、密封、屏蔽等特性,广泛用于导

电、电磁屏蔽、抗静电、锻造、润滑、防腐、密封、丝网印刷线路、彩色显示器件制造等领域,如:各种显像管不同部位的导电涂层需用大量石墨乳,机械行业润滑大量使用胶体石墨,内燃机使用石墨润滑脂可节约燃油 5% 等<sup>[39]</sup>。也就是说,胶体石墨是制备彩色显像管石墨乳、导电性涂料、精密锻造润滑剂、胶体石墨润滑剂、拉丝润滑剂、汽车发动机专用润滑剂、脱模润滑剂、粉末冶金脱模剂、蓄电池专用的碳膜电阻、导电干膜、橡塑添加剂等的原材料<sup>[36,40]</sup>。

由于胶体石墨是一种多相胶体,其中的分散相(石墨)须达到一定的细度,这也是制备胶体石墨的先决条件<sup>[71]</sup>。不同用途的胶体石墨对石墨细颗粒的纯度、粒子形态、粒度分布等的要求有所不同,因此在利用机械方法制备石墨细粒的过程中,需依据目标要求,综合考虑石墨的结构、性能、粉碎过程中的晶体结构变化及所选粉碎设备、粉碎方式、粉碎环境等因素。

## (2) 电池用石墨

电池用石墨主要包括锂离子电池的负极材料和高能碱性一次电池的正极导电材料。

目前商用锂离子电池中负极材料仍以循环性能优良的碳石墨材料为主,其中性能最好的是中间相炭微球,但价格昂贵。相比于成本较高且容量较小的中间相炭微球以及人造石墨,天然石墨因具有较低成本、较大可逆容量和低可逆脱嵌锂电位等特点,用于锂离子二次电池负极材料获得了广泛的关注,然而其首次充放电效率偏低和循环稳定性较差却限制了实际应用<sup>[72]</sup>。究其缘由,主要原因是:①锂离子从天然石墨负极嵌入和脱出时,会引起石墨晶胞体积约 10% 的膨胀和收缩效应<sup>[73]</sup>;②天然石墨的表面活性基团较多,易与电解质发生副反应而影响电池性能<sup>[40]</sup>。

针对天然石墨负极的体积效应以及表面活性基团的不利影响,研究者们采用先进粉体技术将石墨整形成 20 $\mu\text{m}$  左右的球形微粒,降低表面积,同时进行表面改性(氧化、还原、表面包膜以及物理法处理)<sup>[72-78]</sup>,降低表面活性,目前天然石墨负极材料已经达到实用水平,而价格只是中间相炭微球的 1/3~1/2,但在循环寿命上还不如中间相炭微球。微晶石墨充放电时胀缩较小,与中间相炭微球近似,有潜力优势。经过提纯、整形、改性的微晶石墨有望在性能上全面与中间相炭微球媲美<sup>[79-80]</sup>。

清华大学课题组<sup>[40,81]</sup>依据插层/脱插过程控制理论,控制石墨的插层/脱插处理,在石墨颗粒内预先形成微纳米空隙,预制晶格胀缩空间,以提高循环性能。此项技术的关键在于石墨的脱插速度缓慢可控,插入物气体的

逸出只在石墨内形成微米-纳米级孔隙,进而抑制其充放电胀缩效应。如,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -可膨胀石墨在  $100\sim 300^\circ\text{C}$  下进行  $12\sim 72\text{h}$  的缓和脱插处理,而后对脱插后的石墨微粉进行微粒表面改性和包覆处理,制成负极材料。这种负极材料,既有鳞片石墨的高容量,同时又具有良好循环性能<sup>[81]</sup>。

普通一次电池的正极导电材料采用导电炭黑,高能碱性电池的性能提高要求具有更好的导电性,通常采用  $<10\mu\text{m}$  的高纯石墨微粉<sup>[40]</sup>。亦可利用多孔石墨微粉对电解质的良好浸润能力,将其用作高能碱性电池的正极新型导电添加剂。由于多孔石墨微粉具有膨化形成的裂隙,在随后的高纯石墨微粉系统中更易粉碎成超薄片,甚至仅有几个原子层厚度,有利于在正极材料中形成导电网络,充分发挥沿碳原子层方向的高导电性<sup>[81]</sup>。另外,微膨胀石墨和阴离子插嵌型石墨也可作为正极导电材料<sup>[81-85]</sup>。

### (3) 浸硅石墨

浸硅石墨是将熔融的液态硅在高温高压条件下浸渍到石墨的开放性气孔中形成的一种具有牢固网状结构的硅/石墨复合材料。

浸硅石墨制备的技术关键是:①石墨的粒度和硅的纯度,通常石墨的粒径为  $10\mu\text{m}$ ,硅的纯度  $\geq 99.9\%$ ;②浸渍设备耐高温高压,硅的浸渍条件:  $1800^\circ\text{C}$ ,  $30\text{MPa}$ 。浸硅石墨,目前仅有德、美、俄能够生产<sup>[84]</sup>。

浸硅石墨与硅化石墨的区别是:硅化石墨是在真空条件下,利用毛细管现象使熔融的硅蒸气渗入石墨基体的气孔中,一般渗入深度不大于  $2\text{mm}$ ,渗入硅的分布也不均匀。由于浸硅石墨采用高温高压的方法,硅的浸入深度可达  $20\text{mm}$ ,熔融的硅可以浸入石墨的开放性气孔中,形成牢固的网状结构。

浸硅石墨是一种新型密封抗磨材料,具有高的抗压强度和抗压弹性,在高压下不产生变形(见表 1-3);耐高低温,可在  $-70\sim 1600^\circ\text{C}$  条件下工作,可长期使用于  $1000^\circ\text{C}$  以上高温环境;耐腐蚀性好,在常温下几乎耐所有酸碱的浸蚀(见表 1-4);抗热震性能极好,把浸硅石墨投入铜液中保持  $10\text{s}$ ,然后再放入冷水中,也不会产生破裂;抗磨性能优良,可与氮化硅媲美。

表 1-3 浸硅石墨的基本性质<sup>[86]</sup>

抗折强度/MPa	$\geq 70$
抗压强度/MPa	$\geq 300$
肖氏硬度 HS	$\geq 90$
体积密度/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\geq 1.8$

续表

抗冲击强度/ $\text{mJ} \cdot \text{mm}^{-2}$	$\geq 4$
抗压弹性模量/MPa	$\geq 6 \times 10^4$
开口气孔率/%	$\leq 2$

表 1-4 浸硅石墨的耐腐蚀性能<sup>[86]</sup>

介质	浓度/%	温度/ $^{\circ}\text{C}$	稳定性
$\text{H}_2\text{SO}_4$	95~98	160	稳定
HCl	20	沸腾	
HF	40	60	
$\text{HNO}_3$	10	60	
NaOH	30	沸腾	
$\text{H}_3\text{PO}_4$	85	300	

此外,石墨还是轻工业中生产玻璃和造纸的磨光剂和防锈剂,是制造铅笔、墨汁、黑漆、油墨和人造金刚石、钻石不可缺少的原料。同时,石墨也是一种很好的节能环保材料。随着现代科学技术和工业的发展,石墨的应用领域日益拓宽,已成为高科技领域中新型复合材料等的重要原料,在国民经济中发挥着重要的作用。

## 参考文献

- [1] 钱树安. 略论炭素科学的形成和进展 I. 总论[J]. 炭素, 1995(2): 1-3.
- [2] Inagaki M, Kang F Y. Carbon Materials Science and Engineering—From Fundamentals to Applications[M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2006.
- [3] Inagaki M, Kang F Y, Toyoda M, Konno H. Advanced Materials Science and Engineering of Carbon[M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2013.
- [4] 成会明. 新型碳材料的发展趋势[J]. 材料导报, 1998, 12(1): 5-9.
- [5] 李贺军, 张守阳. 新型碳材料[J]. 新型工业化, 2016, 6(1): 15-37.
- [6] 宋正芳. 碳石墨材料的发展展望[J]. 新型炭材料, 1897, 3(1): 1-7.
- [7] 徐世江, 康飞宇. 核工程中的炭和石墨材料[M]. 北京: 清华大学出版社, 2010.
- [8] 康飞宇. 国外特种碳-石墨材料的发展展望[C]. 见: 中国电子材料行业协会: 半导体、光伏产业用石墨、石英制品技术及市场研讨会论文集, 2010.
- [9] 康飞宇, 贺艳兵, 李宝华, 杜鸿达. 碳材料在能量储存与转化中的应用[J]. 新型炭材料, 2011, 26(4): 246-254.

- [10] 杨全红. 梦想照进现实——从富勒烯、碳纳米管到石墨烯[J]. 新型炭材料, 2011, 26(1): 1-4.
- [11] 刘旭光. 从碳材料到低碳社会——2012世界碳会议介绍[J]. 新型炭材料, 2012, 27(4): 315-318.
- [12] 张强. 碳材料的革新——记 Carbon 2015 国际碳会议[J]. 新型炭材料, 2015, 30(4): 1-4.
- [13] Kroto H W, Heath J R, O'brien S C, Curl R F, Smalley R E. C<sub>60</sub>: Buckminsterfullerene[J]. Nature, 1985, 318: 162-163.
- [14] Iijima S. Helical microtubules of graphite carbon[J]. Nature, 1991, 354: 56-58.
- [15] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S V, Grigorieva I V, Firsov A A. Electric field effect in atomically thin carbon films [J]. Science, 2004, 306: 666-669.
- [16] Li G X, Li Y L, Liu H B, Guo Y B, Lian Y J, Zhu D B. Architecture of graphdiyne nanoscale films[J]. Chemical Communications, 2010, 46(19): 3256-3258.
- [17] Li Y J, Xu L, Li H B, Li Y L. Graphdiyne and graphyne: from theoretical predictions to practical construction[J]. Chemical Society Reviews, 2014, 43(8): 2572-2586.
- [18] 李勇军, 李玉良. 二维高分子——新碳同素异形体石墨炔研究[J]. 高分子学报, 2015(2): 147-165.
- [19] Baughman R H, Eckhardt H, Kertesz M. Structure-property predictions for new planar forms of carbon: Layered phases containing sp<sup>2</sup> and sp atoms[J]. Journal of Chemical Physics, 1987, 87(11): 6687-6699.
- [20] Zhou J Y, Gao X, Liu R, Xie Z Q, Yang J, Zhang S Q, Zhang G M, Liu H B, Li Y L, Zhang J, Liu Z F. Synthesis of graphdiyne nanowalls using acetylenic coupling reaction[J]. Journal of the American Chemical Society, 2015, 137(24): 7596-7599.
- [21] 黄长水, 李玉良. 二维碳石墨炔的结构及其在能源领域的应用[J]. 物理化学学报, 2016, 32(6): 1314-1329.
- [22] Hirsch A. The era of carbon allotropes[J]. Nature Materials, 2010, 9(11): 868-871.
- [23] Editorial Material. The rise and rise of graphene [J]. Nature Nanotechnology, 2010, 5(11): 755.
- [24] Deng Y C, Cranford S W. Thermal conductivity of 1D carbon chains [J]. Computational Materials Science, 2017, 129: 226-230.
- [25] 褚小燕. 石墨电极产业的现状与发展[J]. 现代冶金, 2010, 38(1): 76-78.

- [26] 康永. 中国石墨烯产业发展政策动向及趋势[J]. 上海建材, 2015(2): 16-20. PHam.
- [27] 曾革. 石墨烯应用技术年终盘点[J]. 电子元件与材料, 2017, 36(1): 85-86.
- [28] 翟万江. 产学研用结合助推石墨烯产业创新发展——中国石墨烯产业技术创新战略联盟成立[J]. 中国科技产业, 2013(7): 48.
- [29] Xiao X Y, Li Y C, Liu Z P. Graphene commercialization[J]. Nature Reviews Materials, 2016, 15(7): 697-698.
- [30] 大谷杉郎, 真田雄三. 炭素化学学的基础[M]. 日本: 株式会社才 - ム社, 1980.
- [31] 郭佳欢. 石墨开发利用现状研究与供需展望[D]. 北京: 中国地质大学, 2016.
- [32] 传秀云. 石墨资源状况和产业发展前景[J]. 高科技与产业化, 2014(2): 50-55.
- [33] 高天明, 陈其慎, 于汶加, 沈镭. 中国天然石墨未来需求与发展展望[J]. 资源科学, 2015, 37(5): 1059-1067.
- [34] 康飞宇. 石墨层间化合物的研究与应用前景[J]. 新型炭材料, 1991, 6(3-4): 89-97.
- [35] 康飞宇. 柔性石墨的生产和发展[J]. 新型炭材料, 1993, 8(3): 15-17.
- [36] 张福良, 殷腾飞, 周楠, 靳松, 赵建辉. 我国石墨资源开发利用现状及优化路径选择[J]. 炭素技术, 2013, 32(6): A31-A35.
- [37] 中华人民共和国工业和信息化部. 石墨行业准入条件[EB/OL]. [http://www.gov.cn/gzdt/2012-12/09/content\\_2286038.html](http://www.gov.cn/gzdt/2012-12/09/content_2286038.html), 2012-11-21.
- [38] 饶娟, 张盼, 何帅, 李植淮, 马鸿文, 沈兆普, 苗世顶. 天然石墨利用现状及石墨制品综述[J]. 中国科学: 技术科学, 2017, 47(1): 13-31.
- [39] 沈万慈, 康飞宇, 黄正宏, 杜鸿达. 石墨产业的现状与发展[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2013(2): 1-3.
- [40] 沈万慈. 石墨产业的现代化与天然石墨的精细加工[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2005(6): 3-7.
- [41] 中华人民共和国科学技术部. “十二五”国家科技支撑计划“高纯石墨材料开发及其典型应用”项目通过验收[EB/OL]. [http://www.most.gov.cn/kjbgz/201611/t20161129\\_129257.htm](http://www.most.gov.cn/kjbgz/201611/t20161129_129257.htm), 2016-11-30
- [42] Shen K, Huang Z H Hu K X, Shen W C, Yu S Y, Yang J H, Yang G Z, Kang F Y. Advantages of natural micro-crystalline graphite filler over petroleum coke in isotropic graphite preparation[J]. Carbon, 2015, 90: 197-206.
- [43] 中华人民共和国国家标准. GB/3518—2008 鳞片石墨[S]. 2008-08-20.
- [44] 中华人民共和国国家标准. GB/3519—2008 微晶石墨[S]. 2008-08-20.
- [45] Zaghbi K, Song X, Guerfi A, Rioux R, Kinoshita K. Purification process of natural graphite as anode for Li-ion batteries: Chemical versus Thermal[J]. Journal of Power Sources, 2003, 119(SI): 8-15.

- [46] Yang Y K, Shie J R, Huang C H. Optimization of dry machining parameters for high-purity graphite in end-milling process [J]. *Materials and Manufacturing Processes*, 2006, 21(8): 832-837.
- [47] 罗立群, 谭旭升, 田金星. 石墨提纯工艺研究进展[J]. *化工进展*, 2014, 33(8): 2110-2116.
- [48] 沈万慈, 文中华, 王宁, 高欣明, 申克, 康飞宇, 郑永平, 黄正宏, 刘旋. 一种各向同性石墨制品及其制备方法[P]. CN101654239. 2010-02-24.
- [49] 王宁, 申克, 郑永平, 黄正宏, 沈万慈. 微晶石墨制备各向同性石墨的研究[J]. *中国非金属矿工业导刊*, 2011(2): 11-13.
- [50] 王宁. 用天然微晶石墨制备各向同性石墨的研究[D]. 北京: 清华大学, 2011.
- [51] 杨玉芬, 陈湘彪, 盖国胜, 沈万慈. 天然石墨球形化工艺研究[C]. 见: 中国颗粒学会 2004 年年会暨海峡两岸颗粒技术研讨会会议文集. 山东烟台, 2014.
- [52] 康飞宇. 石墨层间化合物和膨胀石墨[J]. *新型炭材料*, 2000, 15(4): 80-83.
- [53] Kang F Y, Leng Y, Zhang T Y. Influences of  $H_2O_2$  on synthesis of  $H_2SO_4$ -GICs [J]. *Journal of Physice and Chemistry of Solids*, 1996, 57(6-8): 889-892.
- [54] 于海迎, 吴红军, 杭磊, 王宝辉. 氟化石墨的合成及应用研究[J]. *化工时刊*, 2006, 20(1): 73-74.
- [55] Kang F Y, Zheng Y P, Zhao H, Wang H N, Wang L N, Shen W C, Inagaki M. Sorption of heavy oils and biomedical liquids into exfoliated graphite—Research in China[J]. *New Carbon Materials*, 2003, 18(3): 161-173.
- [56] 沈万慈, 王鲁宁, 郑永平, 陈希, 康飞宇. 一种油污吸附剂的制备及其回收再生方法[P]. CN1579615A. 2005-02-16.
- [57] Kang F Y, Leng Y, Zhang T Y, Mai Y W. Method of manufacturing flexible graphite[P]. US5 503 717. 1996-04-02.
- [58] 任京成, 沈万慈, 杨赞中, 袁伟. 柔性石墨材料和膨胀石墨材料的现状及发展趋势[J]. *非金属矿*, 1996, 11(4): 24-27.
- [59] 沈万慈. 柔性石墨——一个新产业的发展与展望[J]. *新型炭材料*, 1996, 11(4): 24-27.
- [60] 李棣云. 新型膨胀石墨灭火剂研制成功[J]. *中国消防*, 1986(2): 42-43.
- [61] 曹启馨, 寿月妹, 何邦荣. “原位”膨胀石墨灭火剂[J]. *中国核科技报告*, 1987: CNIC-00125, SINRE-0008.
- [62] 王静, 许苗军, 李斌. 聚磷酸铵/可膨胀石墨阻燃环氧树脂的性能[J]. *塑料*, 2015, 44(4): 72-75.
- [63] Lee C G, Wei X D, Kysar J W, Hone J. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene[J]. *Science*, 2008, 321: 385-388.

- [64] 黄毅, 陈永胜. 石墨烯的功能化及其相关应用[J]. 中国科学 B 辑: 化学, 2009, 39(9): 887-896.
- [65] Chen J H, Jang C, Xiao S D, Ishigami M, Fuhrer M S. Intrinsic and extrinsic performance limits of graphene devices on SiO<sub>2</sub> [J]. Nature Nanotechnology, 2008, 3: 206-209.
- [66] Service R F. Carbon sheets an atom thick give rise to graphene dreams [J]. Science, 2009, 324: 875-877.
- [67] Balandin A A, Ghosh S, Bao W Z, Calizo I, Teweldebrhan D, Miao F, Lau C N. Superior thermal conductivity of single-layer graphene [J]. Nano Letters, 2008, 8: 902-907.
- [68] Novoselov K S, Jiang Z, Zhang Y, Morozov S V, Stormer H L, Zeitler U, Maan J C, Boebinger G S, Kim P, Geim A K. Room-temperature quantum hall effect in graphene [J]. Science, 2007, 315: 1379.
- [69] Wang Y, Huang Y, Song Y, Zhang X Y, Ma Y F, Liang J J, Chen Y S. Room temperature ferromagnetism of grapheme [J]. Nano Letters, 2009, 9: 220-224.
- [70] 《炭素材料》编委会. 中国冶金百科全书·炭素材料 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2004.
- [71] 金平, 洪飞, 刘王宣. 胶体石墨中石墨细颗粒的制备 [J]. 炭素技术, 2002(3): 34-36.
- [72] Fu L J, Liu H, Li C, Wu Y P, Rahm E, Holz R, Wu H Q. Surface modifications of electrode materials for lithium ion batteries [J]. Solid State Sciences, 2006, 8: 113-128.
- [73] Zou L, Kang F Y, Li X L, Zheng Y P, Shen W C, Zhang J. Investigations on the modified natural graphite as anode materials in lithium ion battery [J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2008, 69: 1265-1271.
- [74] 李宝华, 李开喜, 吕永根, 吕春祥, 凌立成. 改性石墨用于锂离子电池负极 [J]. 化学通报, 2003(7): 459-463.
- [75] 王国平, 张伯兰, 瞿美臻, 岳敏, 许晓落, 于作龙. 改性球形天然石墨锂离子电池负极材料的研究 [J]. 合成化学, 2005, 13(3): 249-253.
- [76] 孟祥德, 张俊红, 王妍妍, 刘海. 天然石墨负极的改性研究 [J]. 化学学报, 2012, 70(6): 812-816.
- [77] 时迎迎. 天然碳材料作为锂离子电池负极材料的研究 [D]. 北京: 清华大学, 2011.
- [78] Zou L, Kang F Y, Zheng Y P, Shen W C. Modified natural flake graphite with high cycle performance as anode material in lithium ion batteries [J]. Electrochimica Acta, 2009, 54: 3930-3934.



- [79] Wang X, Gai G S, Yang Y F, Shen W C. Preparation of natural microcrystalline graphite with high sphericity and narrow size distribution [J]. Powder Technology, 2008, 181: 51-56.
- [80] 康飞宇,贺艳兵,李宝华,杜鸿达. 碳材料在能量储存与转化中的应用[J]. 新型炭材料, 2011, 26(4): 246-254.
- [81] 邹麟,康飞宇,沈万慈,郑永平,任慧. 天然石墨的精细加工技术及其在高新技术上的应用[J]. 中国非会属矿工业导刊, 2008(增刊): 3-6.
- [82] 李然,张浩,张香兰,曹高萍. 嵌入型碳正极材料的研究进展[J]. 电源技术, 2012, 36(6): 915-917.
- [83] 王宏宇,郑程,高继超,赵立平,田圣峰,齐力. 基于阴离子插嵌石墨型正极的高比能电容器[C]. 见:第 17 届全国固态离子学学术会议暨新型能源材料与技术国际研讨会论文集,包头,2014-08-02.
- [84] 王栋梁,周志勇,李洪涛,平丽娜. 微膨胀石墨正极锂离子电容器性能研究[J]. 电力电容器与无功补偿, 2015, 36(5): 70-73.
- [85] 平丽娜,王成扬,陈明鸣,郑嘉明. 球形微膨胀石墨电极材料的制备及其表征[J]. 材料导报 B, 2012, 26(12): 53-56.
- [86] 邓祖柱. 新型碳石墨密封抗磨材料——浸硅石墨[C]. 见:第 22 届碳-石墨材料学术会议论文集, 2011: 65-67.

## 第2章 天然石墨

天然石墨是指自然界天然形成的石墨,一般以石墨片岩、石墨片麻岩、含石墨的片岩及变质页岩等矿石出现。天然石墨依其结晶形态分成晶质石墨(鳞片石墨)和隐晶质石墨(微晶石墨)两种类型。

石墨矿是公认的战略资源。石墨及其制品已经广泛应用于机械、冶金、石油化工、轻工、电子电器、国防军工、航天等多个领域<sup>[1]</sup>。

### 2.1 资源

据美国地质勘探局(United States Geological Survey, USGS)数据<sup>[2]</sup>,2013年探明的全球天然石墨储量约为1.3亿t,储量前三位的国家分别为中国、巴西与印度,石墨产量也是这三个国家居首(见表2-1)<sup>[3]</sup>,其中,我国的天然石墨储量约为5500万t,占全球储量的42%<sup>[4]</sup>。2013年全球天然石墨产量为119万t,我国生产81万t,占全球产量的68%<sup>[5]</sup>。

表 2-1 世界主要国家和地区石墨产量<sup>[6]</sup>

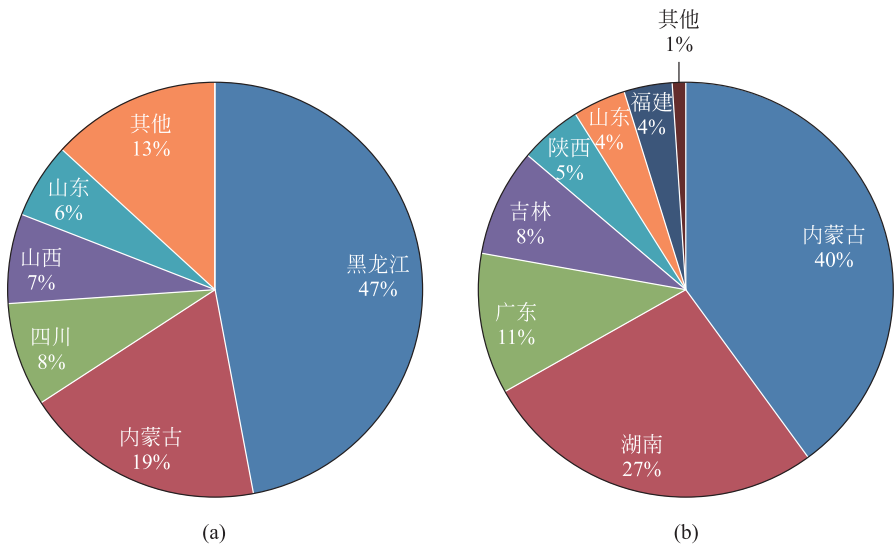
万 t/年

国家地区	2010年	2011年	2012年	2013年	2014年	2015年
中国	60.00	78.50	80.00	80.00	81.00	78.00
印度	13.00	15.00	15.00	15.00	16.00	17.00
巴西	7.60	7.30	7.50	7.30	11.00	8.00
马达加斯加	0.38	0.40	0.50	0.40	0.40	0.50
墨西哥	0.68	0.70	0.80	0.70	0.80	—
加拿大	2.00	2.50	2.60	2.00	2.50	3.00
朝鲜	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00
津巴布韦	0.50	0.50	—	—	0.60	0.60

续表

国家地区	2010 年	2011 年	2012 年	2013 年	2014 年	2015 年
俄罗斯	1.40	1.40	1.40	—	1.40	1.40
斯里兰卡	0.34	0.35	0.40	—	0.40	0.40
乌克兰	0.58	0.58	0.58	—	0.60	0.60
挪威	0.20	0.15	0.70	—	0.20	—
罗马尼亚	2.00	2.00	0.70	2.00	—	—
土耳其	—	—	—	1.00	0.50	0.60
其他	0.59	1.70	1.70	3.10	1.60	1.00
总计	113	115	115	115	120	114

我国天然石墨资源分布较为广泛,分布于全国 20 多个省(自治区)的上百个矿区<sup>[7]</sup>。晶质石墨以大、中型矿床为主,主要分布在黑龙江、内蒙古、四川、山西、山东等省(自治区),其中黑龙江和内蒙古是晶质石墨的主要蕴藏区,也是当前鳞片石墨的主要产区(见图 2-1(a)),典型矿床有黑龙江萝北县

图 2-1 中国天然石墨储量分布<sup>[8]</sup>

(a) 晶质石墨; (b) 隐晶质石墨

云山、勃利县佛岭、鸡西市柳毛等大型石墨矿床；隐晶质石墨以中、小型矿床为主，主要分布在内蒙古、湖南、广东、吉林、陕西、山东等省（自治区），其中吉林和湖南是中国隐晶质石墨主要矿区（见图 2-1(b)）。湖南省隐晶质石墨矿保有储量 B+C+D 级为 3375 万 t<sup>[6]</sup>，位于湘南的郴州市，著名的鲁塘石墨矿就坐落于此，该矿是中国微晶石墨的著名产地。

近年来，随着勘查力度的加大，我国在石墨探矿方面取得重大突破，比如黑龙江萝北县云山、鸡西市柳毛石墨矿取得重大进展，内蒙古发现了查汗木胡鲁特大型石墨矿，辽宁锦州市北镇发现了杜屯大型石墨矿，四川米仓山地区发现特大型晶质鳞片石墨等<sup>[8]</sup>。

石墨是不可再生资源。一些发达国家考虑到其不可再生性、战略性及开采环境成本等因素，把本国石墨资源作为战略资源给予储备，限制开采，转面向发展中国家低价进口。

近年来，虽然我国在石墨资源整合和深加工方面已经实施了一些措施，但仍存有石墨资源的滥采乱掘、采富弃贫、粗放经营、管理水平低下等现象，且比较普遍。特别是 20 世纪 90 年代国内乡镇企业的小石墨矿暴增，石墨产量激增，导致我国石墨原料生产过剩，长期低价大量出口优质鳞片石墨原料。若国内现有的近几百家石墨企业，照目前的开采方式和速度，最多 20 年国内石墨资源将消耗殆尽，届时我国将由“石墨大国”变成“石墨贫国”。如不改变现有石墨行业的格局，我国有可能重蹈“稀土资源”模式的覆辙<sup>[9]</sup>。

据海关公布的数据<sup>[6]</sup>，2010 年中国天然石墨产量约为 60 万 t，同期中国石墨出口量约为 58.55 万 t，进口量为 7.6 万吨。2013 年产量增至 80 万 t，进口量也较 2010 年增加了 20%。数据显示，中国出口呈现“量升价降”的趋势，从 2010 年的 4285 元/t 降至 2600 元/t 左右，进口的石墨制品根据用途不同，但价格均在 8 万~30 万元/t 不等。亦即，我们出口给别人的石墨经过加工，再返销给我们，价格陡增 30~150 倍。究其缘由，这是由于我国缺乏石墨深加工核心技术，先进的石墨加工技术被美国、日本、欧洲等垄断，如氟化石墨的技术只有美国和日本掌握，这是导致我国石墨资源“低出高进”，外国“以购代采”的状态长期存在的根源。资源大国却是深加工弱国，这与我国经济和科技的快速发展很不适应。当前和今后一个相当长的时

期,保护和科学利用石墨这种宝贵的战略资源,发展石墨深加工技术和产品是大有可为的一项事业。

### 2.1.1 鳞片石墨

鳞片石墨矿是自然界可浮性最好的矿物之一。鳞片石墨属天然晶质石墨,其外形似鱼鳞状,属六方晶系,呈层状结构,具有良好的耐高温、抗腐蚀、抗热震、抗辐射、强度高、韧性好、润滑、可塑以及导电、导热等性能。

#### 1. 鳞片石墨分类

依据国标 GB/T 3518—2008<sup>[10]</sup>,鳞片石墨按其固定碳含量的质量分数分为四类:高纯石墨、高碳石墨、中碳石墨和低碳石墨。各类鳞片石墨的固定碳范围和代号见表 2-2。

表 2-2 鳞片石墨的分类及代号<sup>[8]</sup>

名称	高纯石墨	高碳石墨	中碳石墨	低碳石墨
固定碳(C)/%	$C \geq 99.9$	$94.0 \leq C < 99.9$	$80.0 \leq C < 94.0$	$50.0 \leq C < 80.0$
代号	LC	LG	LZ	LD

#### 2. 鳞片石墨标记

鳞片石墨产品标记由分类代号、细度( $\mu\text{m}$ )、固定碳含量和鳞片石墨的国标号构成<sup>[8]</sup>。如:固定碳含量(质量分数)为 99.9%的高纯石墨,经筛孔直径 300 $\mu\text{m}$ 的试验筛进行筛分后的筛上物 $\geq 80.0\%$ ,标记为 LC300-99.9-GB/T 3518;固定碳含量(质量分数)为 93.0%的中碳石墨,经筛孔直径 150 $\mu\text{m}$ 的试验筛进行筛分后的筛下物 $\leq 20.0\%$ ,标记为 LZ(-)150-93.0-GB/T 3518。这里(-)指鳞片石墨经一定筛孔直径( $\mu\text{m}$ )试验筛筛分后的筛下物。

#### 3. 鳞片石墨的技术指标及其主要用途

##### (1) 高纯石墨

高纯石墨的技术指标及其主要用途见表 2-3。

##### (2) 高碳石墨

高碳石墨的技术指标及其主要用途见表 2-4。其中,无挥发分要求的石墨,固定碳含量的测定可以不测挥发分。

表 2-3 高纯石墨的技术指标及其主要用途<sup>[10]</sup>

鳞片石墨	固定碳 /%	水分 /%	筛余量 /%	主要用途
LC300-99.99	≥99.99	≤0.20	≥80.00	柔性石墨密封材料
LC(-)150-99.99			≤20.00	代替白金坩埚,用于化学熔融
LC(-)75-99.99				
LC(-)45-99.9				
LC500-99.9	≥99.90		≥80.00	柔性石墨密封材料
LC300-99.9			≤20.00	润滑剂基料
LC180-99.9				
LC(-)150-99.9				
LC(-)75-99.9				
LC(-)45-99.9				

表 2-4 高碳石墨的技术指标及其主要用途<sup>[10]</sup>

鳞片石墨	固定碳 /%	挥发分 /%	水分 /%	筛余量 /%	主要用途	
LG500-99	≥99.00	≤1.00	≤0.50	≥75.00	填充料	
LG300-99						
LG180-99						
LG150-99						
LG125-99						
LG100-99						
LG(-)150-99	≥99.00			≤20.00	≤20.00	润滑剂基料 涂料
LG(-)125-99						
LG(-)100-99						
LG(-)75-99						
LG(-)45-99						

续表

鳞片石墨	固定碳 /%	挥发分 /%	水分 /%	筛余量 /%	主要用途				
LG500-98	≥98.00	≤1.00		≥75.00	润滑剂基料 涂料				
LG300-98									
LG180-98									
LG150-98									
LG125-98									
LG100-98									
LG(-)150-98								≤20.00	
LG(-)125-98									
LG(-)100-98									
LG(-)75-98									
LG(-)45-98									
LG500-97	≥97.00	≤1.20	≤0.50	≥75.00	润滑剂基料 电刷原料				
LG300-97									
LG180-97									
LG150-97									
LG125-97									
LG100-97									
LG(-)150-97								≤20.00	
LG(-)125-97									
LG(-)100-97									
LG(-)75-97									
LG(-)45-97									
LG500-96	≥96.00			≥75.00	耐火材料 电碳制品 电池原料 铅笔原料				
LG300-96									
LG180-96									
LG150-96									
LG125-96									
LG100-96									

续表

鳞片石墨	固定碳 /%	挥发分 /%	水分 /%	筛余量 /%	主要用途				
LG(-)150-96	≥96.00	≤1.20	≤0.50	≤20.00	耐火材料 电碳制品 电池原料 铅笔原料				
LG(-)125-96									
LG(-)100-96									
LG(-)75-96									
LG(-)45-96									
LG500-95	≥95.00			≤1.20	≤0.50	≥75.00	电碳制品		
LG300-95									
LG180-95									
LG150-95									
LG125-95									
LG100-95									
LG(-)150-95	≥94.00			≤1.20	≤0.50	≤20.00	耐火材料 电碳制品 电池原料 铅笔原料		
LG(-)125-95									
LG(-)100-95									
LG(-)75-95									
LG(-)45-95									
LG500-94	≥94.00	≤1.20	≤0.50	≥75.00	电碳制品				
LG300-94									
LG180-94									
LG150-94									
LG125-94									
LG100-94									
LG(-)150-94				≤20.00		≤1.20	≤0.50	≤20.00	电碳制品
LG(-)125-94									
LG(-)100-94									
LG(-)75-94									
LG(-)45-94									



## (3) 中碳石墨

中碳石墨的技术指标及其主要用途见表 2-5。与高碳石墨类同,无挥发分要求的石墨,固定碳含量的测定可以不测挥发分。

表 2-5 中碳石墨的技术指标及其主要用途<sup>[10]</sup>

鳞片石墨	固定碳 /%	挥发分 /%	水分 /%	筛余量 /%	主要用途
LZ500-93	≥93.00			≥75.00	坩埚 耐火材料 染料
LZ300-93					
LZ180-93					
LZ150-93					
LZ125-93					
LZ100-93				≤20.00	
LZ(-)150-93					
LZ(-)125-93					
LZ(-)100-93					
LZ(-)75-93					
LZ(-)45-93				≥92.00	
LZ500-92					
LZ300-92					
LZ180-92					
LZ150-92					
LZ125-92	≤20.00				
LZ100-92					
LZ (-)150-92					
LZ (-)125-92					
LZ (-)100-92					
LZ (-)75-92	≥91.00				≥75.00
LZ (-)45-92					
LZ500-91					
LZ300-91	≥91.00			≥75.00	
LZ180-91					

续表

鳞片石墨	固定碳 /%	挥发分 /%	水分 /%	筛余量 /%	主要用途
LZ150-91					
LZ125-91					
LZ100-91					
LZ (-)150-91					
LZ (-)125-91				≤20.00	
LZ (-)100-91					
LZ (-)75-91					
LZ (-)45-91					
LZ500-90	≥90.00			≥75.00	坩埚 耐火材料
LZ300-90					
LZ180-90					
LZ150-90					
LZ125-90					
LZ100-90					
LZ (-)150-90				≤20.00	
LZ (-)125-90					
LZ (-)100-90					
LZ (-)75-90					
LZ (-)45-90					
LZ500-89	≥89.00	≤2.00	≤0.50	≥75.00	坩埚 耐火材料
LZ300-89					
LZ180-89					
LZ150-89					
LZ125-89					
LZ100-89					
LZ (-)150-89				≤20.00	
LZ (-)125-89					
LZ (-)100-89					
LZ (-)75-89					
LZ (-)45-89					
LZ (-)38-89					

续表

鳞片石墨	固定碳 /%	挥发分 /%	水分 /%	筛余量 /%	主要用途			
LZ500-88	≥88.00	≤2.00	≤0.50	≥75.0	坩埚 耐火材料			
LZ300-88								
LZ180-88								
LZ150-88								
LZ125-88								
LZ100-88								
LZ (-)150-88				≤20.0				铅笔原料 电池原料
LZ (-)125-88								
LZ (-)100-88								
LZ (-)75-88								
LZ (-)45-88								
LZ (-)38-88								
LZ500-87	≥87.00	≤2.50	≤0.50	≥75.0	坩埚、耐火材料			
LZ300-87	≥87.00					≥75.0	坩埚 耐火材料	
LZ180-87								
LZ150-87								
LZ125-87								
LZ100-87								
LZ (-)150-87								
LZ (-)125-87		≤2.50				铸造涂料		
LZ (-)100-87								
LZ (-)75-87								
LZ (-)45-87								
LZ (-)38-87								
LZ500-86			≥86.00					
LZ300-86								
LZ180-86								
LZ150-86								
LZ125-86								
LZ100-86								

续表

鳞片石墨	固定碳 /%	挥发分 /%	水分 /%	筛余量 /%	主要用途		
LZ (-)150-86	≥86.00			≤20.0	铸造涂料		
LZ (-)125-86							
LZ (-)100-86							
LZ (-)75-86							
LZ (-)45-86							
LZ500-85	≥85.00					≥75.0	坩埚 耐火材料
LZ300-85							
LZ180-85							
LZ150-85							
LZ125-85							
LZ100-85							
LZ (-)150-85	≤20.0					铸造涂料	
LZ (-)125-85							
LZ (-)100-85							
LZ (-)75-85							
LZ (-)45-85							
LZ500-83	≥83.00			≤3.00	≤1.00	≥75.0	耐火材料
LZ300-83							
LZ180-83							
LZ150-83	≥83.00					≥75.0	耐火材料
LZ125-83							
LZ100-83							
LZ (-)150-83		≤20.0					铸造涂料
LZ (-)125-83							
LZ (-)100-83							
LZ (-)75-83							
LZ (-)45-83							

续表

鳞片石墨	固定碳 /%	挥发分 /%	水分 /%	筛余量 /%	主要用途
LZ500-80	≥80.00			≥75.0	耐火材料
LZ300-80					
LZ180-80					
LZ150-80					
LZ125-80					
LZ100-80				≤20.0	铸造涂料
LZ (-)150-80					
LZ (-)125-80					
LZ (-)100-80					
LZ (-)75-80					
LZ (-)45-80					

## (4) 低碳石墨

低碳石墨的技术指标及其主要用途见表 2-6。

表 2-6 低碳石墨的技术指标及其主要用途<sup>[10]</sup>

鳞片石墨	固定碳/%	水分/%	筛余量/%	主要用途
LD(-)150-75	≥75.00	≤1.00	≤20.0	铸造涂料
LD(-)75-75				
LD(-)150-70	≥70.00			
LD(-)75-70				
LD(-)150-65	≥65.00			
LD(-)75-65				
LD(-)150-60	≥60.00			
LD(-)75-60				
LD(-)150-55	≥55.00			
LD(-)75-55				
LD(-)150-50	≥50.00			
LD(-)75-50				

通常按照石墨鳞片的大小,也可将鳞片石墨分为大鳞片石墨和细鳞片石墨,大鳞片石墨指+50目(300 $\mu\text{m}$ )、+80目(180 $\mu\text{m}$ )和+100目(150 $\mu\text{m}$ )

的鳞片石墨;细鳞片石墨是 $>100$ 目( $<150\mu\text{m}$ )的鳞片石墨<sup>[11]</sup>。这里“+”指鳞片石墨经标准试验筛进行筛分后的筛上物。

相比之下,大鳞片石墨较细鳞片石墨的用途广,但资源少、价值高。具体表现在:

① 性能:大鳞片石墨的性能优于细鳞片石墨,如润滑性,石墨鳞片越大,摩擦系数越低,润滑性越好。

② 用途:制造坩埚及膨胀石墨等必须使用大鳞片石墨,细粒级的不能使用或者很难使用;作为石墨烯的制备原料,大鳞片石墨更有利于石墨烯的形成(剥离)。

③ 生产:大鳞片石墨除了在原矿中提取之外,现代的工业技术无法生产(合成)大鳞片石墨,加之鳞片一旦被破坏就无法恢复,而细鳞片通过大鳞片破碎即可得到。

④ 储量:大鳞片石墨的储量低,在选别过程中由于复杂的再磨流程又易造成石墨鳞片的破坏,产量较少,市场供不应求。

⑤ 价值:同样品位下,大鳞片石墨价格是细鳞片的若干倍。

可喜的是,近期在内蒙古阿拉善盟境内发现一座超大型大鳞片石墨矿——查汗木胡鲁石墨矿<sup>[10]</sup>,储量约703万t。经岩矿鉴定,全矿区石墨片度大于100目( $>150\mu\text{m}$ )以上的占99.8%。如此高比例的大鳞片石墨矿在全球也不多见,这将弥补我国大鳞片石墨资源的不足。

## 2.1.2 微晶石墨

微晶石墨,属隐晶质石墨,亦称土状石墨或无定形石墨。颜色呈灰黑或钢灰,有金属光泽,质软,具有滑感,易染手,化学性能稳定,有良好的传热导电性能,耐高温、耐酸碱、耐腐蚀、抗氧化,可塑性强,黏附力良好,广泛应用于铸造、涂抹、电池、碳素等众多行业。

### 1. 微晶石墨分类

依据国标 GB/T3519—2008<sup>[13]</sup>,微晶石墨按其“含铁”和“不含铁”分为两类。其中,“含铁微晶石墨”的代号为“WT”,“无铁微晶石墨”的代号为“W”。

### 2. 微晶石墨标记

微晶石墨产品标记由其分类代号、细度( $\mu\text{m}$ )、固定碳含量和微晶石墨的国标号构成<sup>[8]</sup>。如:固定碳含量(质量分数)为99%,经筛孔直径 $45\mu\text{m}$ 的试验筛筛分后筛上物 $\leq 15\%$ 的含铁微晶石墨,标记为 WT99-45-GB/T 3519;固定碳含量(质量分数)为90%,经筛孔直径 $45\mu\text{m}$ 的试验筛筛分后筛上

物 $\leq 10\%$ 的无铁微晶石墨,标记为 W90-45-GB/T 3519。

### 3. 微晶石墨的技术指标及其主要用途

#### (1) 含铁微晶石墨

含铁微晶石墨的技术指标及其主要用途见表 2-7。

表 2-7 含铁微晶石墨的技术指标及其主要用途<sup>[13]</sup>

微晶石墨	固定碳 /%	挥发分 /%	水分 /%	酸溶铁 /%	筛余量 /%	主要用途
WT99.99-45	$\geq 99.99$		$\leq 0.2$	$\leq 0.005$	$\leq 15$	电池 特种碳材料的原料
WT99.99-75						
WT99.9-45						
WT99.9-75						
WT99-45	$\geq 99.00$	$\leq 0.8$	$\leq 1.0$	$\leq 0.150$	$\leq 15$	铅笔 电池 焊条 石墨乳剂 石墨轴承的配料 电池碳棒的原料
WT99-75						
WT98-45	$\geq 98.00$	$\leq 1.0$				
WT98-75						
WT97-45	$\geq 97.00$	$\leq 1.5$	$\leq 1.5$	$\leq 0.400$		
WT97-75						
WT96-45	$\geq 96.00$					
WT96-75						
WT95-45	$\geq 95.00$	$\leq 2.0$	$\leq 1.5$	$\leq 0.700$		
WT95-75						
WT94-45	$\geq 94.00$					
WT94-75						
WT92-45	$\geq 92.00$					
WT92-75						
WT90-45	$\geq 90.00$	$\leq 2.0$	$\leq 2.0$	$\leq 10$		
WT90-75						
WT88-45	$\geq 88.00$				$\leq 3.3$	$\leq 0.800$
WT88-75						
WT85-45	$\geq 85.00$					
WT85-75						

续表

微晶石墨	固定碳 /%	挥发分 /%	水分 /%	酸溶铁 /%	筛余量 /%	主要用途
WT83-45	$\geq 83.00$	$\leq 3.6$	$\leq 2.0$	$\leq 0.800$	$\leq 10$	铅笔 电池 焊条 石墨乳剂 石墨轴承的配料 电池碳棒的原料
WT83-75						
WT80-45	$\geq 80.00$			$\leq 1.000$		
WT80-75						
WT78-45	$\geq 78.00$	$\leq 3.8$				
WT78-75						
WT75-45	$\geq 75.00$					
WT75-75						

## (2) 无铁微晶石墨

无铁微晶石墨的技术指标及其主要用途见表 2-8。

表 2-8 无铁微晶石墨的技术指标及其主要用途<sup>[13]</sup>

微晶石墨	固定碳 /%	挥发分 /%	水分 /%	筛余量 /%	主要用途
W90-45	$\geq 90.00$	$\leq 3.0$	$\leq 3.0$	$\leq 10$	铸造材料 耐火材料 染料 电极糊等
W90-75					
W88-45	$\geq 88.00$	$\leq 3.2$			
W88-75					
W85-45	$\geq 85.00$	$\leq 3.4$			
W85-75					
W83-45	$\geq 83.00$	$\leq 3.6$			
W83-75					
W80-45	$\geq 80.00$				
W80-75					
W80-150	$\geq 78.00$	$\leq 4.0$			
W78-45					
W78-75					
W78-150					



续表

微晶石墨	固定碳 /%	挥发分 /%	水分 /%	筛余量 /%	主要用途
W75-45	≥75.00	≤4.0	≤3.0	≤10	铸造材料 耐火材料 染料 电极糊等
W75-75					
W75-150					
W70-45	≥70.00	≤4.2			
W70-75					
W70-150					
W65-45	≥65.00	≤4.2			
W65-75					
W65-150					
W60-45	≥60.00	≤4.5			
W60-75					
W60-150					
W55-45	≥55.00	≤4.5			
W55-75					
W55-150					
W50-45	≥50.00	≤4.5			
W50-75					
W50-150					

#### 4. 微晶石墨的外观质量要求

微晶石墨中不得有肉眼可见的木屑、铁屑、石粒等杂物。

## 2.2 开采工艺

石墨矿的开采工艺取决于石墨矿床的形成与矿体的结构。我国石墨矿床开采技术条件一般较为简单,少部分为中等复杂。

### 2.2.1 露天开采

鳞片石墨(晶质石墨)矿床多形成于区域变质“中-深”变质岩系中,矿体呈层状、似层状或透镜状,矿石硬度中等,通常适于露天开采。如,我国的柳

毛石墨矿、南墅石墨矿、平度刘戈庄石墨矿、兴和石墨矿和湖北三岔垭石墨矿等均采用露天开采<sup>[14]</sup>。

晶质石墨矿床多数矿体大部分裸露于地表,可依山坡露天开采;少数晶质石墨矿床由于矿体处于当地侵蚀基准面以下,需采用凹陷露天开采;也有一些矿床受邻近地表水体的影响,开采技术条件相对要复杂一些。露天开采的采矿方法主要为组合台阶法。

多数晶质石墨矿床由于矿体内部夹石和顶板剥离量大,剥采比达 1:1~6:1。晶质石墨矿床风化带厚度一般小于 50m,原生矿石风化后,有利于采选,化学成分变化不大。

### 2.2.2 井下开采

微晶石墨(隐晶质石墨)矿多产生于接触变质煤系变质页岩中,矿体呈层状、似层状、带状及透镜状,矿石呈土状,松软、易碎、滑腻,多为井下(地下)开采,如,我国的鲁塘石墨矿、吉林磐石石墨矿等。

隐晶质石墨矿,矿体厚度小,形态复杂、质地松软,顶底板围岩的稳定性较差,开采巷道预计涌水量不大,矿床工程地质和水文地质条件中等,通常采用平硐和斜井开拓、分层崩落法开采<sup>[12]</sup>。

### 2.2.3 石墨矿规模

依据石墨矿开采的矿石量或精矿量,通常将石墨矿划分为大型、中型和小型。各种规模石墨矿的年开采量见表 2-9。

表 2-9 石墨矿开采规模<sup>[14]</sup>

万 t/年

类别		大型	中型	小型
晶质石墨	矿石量	>30	10~30	<10
	精矿量	>1.0	0.3~1.0	<0.3
隐晶质石墨	矿石量	>5	2~5	<2

表 2-9 中晶质石墨的“精矿”指的是开采的天然晶质石墨矿石经过一定段数的磨矿浮选工艺得到的高品位(高固定碳)石墨。

值得一提的是<sup>[15-16]</sup>:晶质石墨原矿(石)的品位(固定碳含量)较低,一般只有质量分数 3%~5%,最高不超过 20%~25%。但因其石墨颗粒表面疏水性较强,可浮性较好,经过一定段数的磨矿浮选,即可以得到高品位的晶质石墨(固定碳含量可达 90%以上)精矿。隐晶质石墨原矿的品位(固定

碳含量)较高,一般为60%~80%。由于隐晶质石墨晶体细小,石墨颗粒常常嵌布在黏土中,故矿石可选性较差,通常主要是经手选、破碎、磨矿得到产品。对于部分固定碳含量较低的隐晶质石墨矿石一般也采用浮选、化学提纯等方法进行处理。针对低固定碳含量的隐晶质石墨,近年也出现了一些新的工艺,如疏水絮凝浮选、选择性絮凝等。

## 2.3 提纯技术

石墨提纯是石墨制品应用的前提和基础,其纯度直接影响石墨制品的性能和应用。石墨纯度越高,应用价值越高<sup>[1,17-19]</sup>。不管是用于人造金刚石的原料、锂离子电池的阳极材料、燃料电池的双极材料,密封、导热的柔性石墨材料,还是用于航空航天、国防、核工业的特殊石墨材料,都要求石墨的纯度为含碳99%~99.99%,甚至更高<sup>[20-21]</sup>。

天然石墨所含杂质主要是钾、钠、镁、钙、铝等的硅酸盐矿物,石墨的提纯工艺,就是采取有效的手段除去这部分杂质<sup>[22-25]</sup>。石墨提纯方法主要有浮选法、高温法、碱酸法、氢氟酸法、氯化焙烧法,其中浮选法和高温法为物理法,碱酸法、氢氟酸法和氯化焙烧法为化学法。

### 2.3.1 物理法

#### 1. 浮选法

浮选是一种常用的矿物提纯方法。基于石墨良好的天然可浮性,基本上所有的石墨原矿都可以通过浮选的方法进行提纯,得到品位较高的石墨精矿。浮选石墨精矿的品位(固定碳含量)通常可达80%~90%,采用多段磨选,纯度可达98%左右<sup>[22]</sup>。

石墨原矿的浮选一般先使用正浮选法,然后再对正浮选精矿进行反浮选。晶质石墨原矿浮选常用捕收剂有煤油、柴油、重油、磺酸酯、硫酸酯、酚类和羧酸酯等,常用起泡剂是2<sup>#</sup>油、4<sup>#</sup>油、松醇油、醚醇和丁醚油等,调整剂为石灰和碳酸钠,抑制剂为水玻璃和石灰。隐晶质石墨原矿浮选的常用捕收剂为煤焦油,起泡剂是樟油和松油,调整剂为碳酸钠,抑制剂是水玻璃和氟硅酸钠。

图2-2是鸡西柳毛选矿厂浮选法提纯石墨精矿工艺流程。该工艺采用多段磨矿、多段选别、中矿顺序(或集中)返回的闭路流程。亦即,原矿经600mm×900mm颚式破碎机破碎后,采用D1650单缸液压中型和D1650

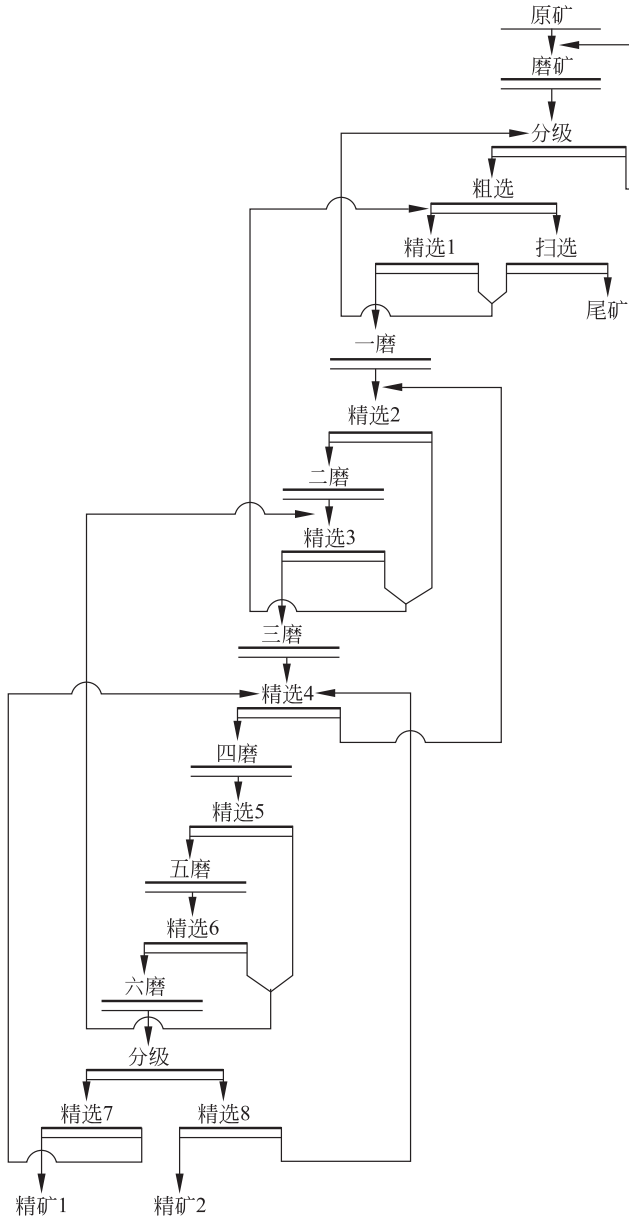


图 2-2 柳毛选矿厂浮选法提纯石墨精矿工艺流程<sup>[23]</sup>

单缸液压短头圆锥式破碎机进行中、细碎。粗磨采用  $D2100\text{mm} \times 3000\text{mm}$  格子型球磨机并与 FLG1200 分级机形成闭路。经浮选后的石墨粗精矿再

经6次再磨、8次精选,精矿经折带式真空过滤机过滤、 $D2.2m \times 23m$  间热式圆筒烘干机烘干和高方筛分级后得到最终产品。其中再磨分别采用  $D1000mm \times 3500mm$ 、 $D900mm \times 2200mm$ 、 $D900mm \times 3000mm$  球磨机,浮选采用A型、JJF型和XJK型浮选机。这里,原矿最大粒度550mm,入磨粒度20mm,入选粒度-100目( $<150\mu m$ )占70%,原矿品位14%~16%,精矿品位93%~95%,尾矿品位3%~4%,选矿回收率约75%。捕收剂为煤油,起泡剂为二号油。不同磨浮段的浮选矿浆浓度分别为:粗选矿浆浓度为15%左右,精选矿浆浓度为6%~10%,精选段数越靠后的矿浆浓度越低<sup>[23,26]</sup>。

浮选法提纯的石墨精矿,品位只能达到一定的范围,因为部分杂质呈极细粒状浸染在石墨鳞片中,即使细磨也不能完全使得单体解离,显然采用浮选法难以彻底除去这部分杂质<sup>[23]</sup>。因此,浮选法一般只作为石墨提纯的第一步,进一步提纯石墨的方法通常采用化学法或高温法。

## 2. 高温法

石墨是自然界中熔沸点最高的物质之一,熔点为 $3850^{\circ}\text{C} \pm 50^{\circ}\text{C}$ ,沸点为 $4500^{\circ}\text{C}$ ,而硅酸盐矿物的沸点都在 $2750^{\circ}\text{C}$ (石英沸点)以下,石墨的沸点远高于所含杂质硅酸盐的沸点。这一特性正是高温法提纯石墨的理论基础<sup>[22]</sup>。

石墨高温提纯成套设备主要包括以下部分:炉体、感应加热器、中频电源(晶闸管变频装置)、真空系统、测温及控温、液压进出料机构、水冷系统

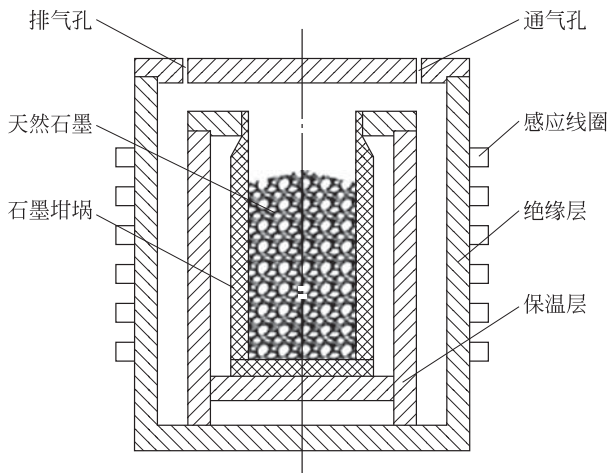


图 2-3 石墨高温提纯电感应加热器的结构<sup>[24]</sup>

等。该设备的关键技术是感应加热器的设计(见图 2-3),包括感应线圈、发热体、绝热保温炉衬、石墨坩埚等组成部分。感应加热器和电源的合理搭配,是加热、保温的关键。

高温法提纯石墨影响因素主要有:①原料石墨中的杂质。高温法常以浮选法或酸碱法提纯后含碳量达到 99% 及以上的石墨为原料,其中的杂质含量对高温法提纯的效果影响最大,原料杂质含量不同,所得产品的灰分就不同,含碳量高的石墨提纯效果更好。②石墨坩埚的含碳量。提纯所用石墨坩埚也是影响提纯效果的重要因素,坩埚灰分低于石墨灰分,有助于石墨中的灰分逸出。③电加热技术。石墨高温提纯加热炉须隔绝空气,否则石墨在热空气中升温到 450℃ 时就开始被氧化,温度越高,石墨的损失就越大。④石墨粒度对提纯效果也有一定的影响<sup>[27]</sup>。

陈怀军<sup>[28]</sup>基于石墨本身沸点高,其中杂质沸点低的特性,发明了分段高温排杂提纯天然石墨的制备工艺:把含碳量 80% 左右的天然石墨置于温度 1500℃ 的提纯炉内,将低沸点的杂质气化排出;而后进入温度 2500~2800℃ 的提纯炉内,相应沸点温度的杂质又被气化排出一部分;最后进入温度 2800~3200℃ 的提纯炉内,同时通入适量的 HF 和 HCl 气体,通入的 HF 和 HCl 气体在高温下与高沸点的金属杂质进行置换反应而生成低沸点的氟化物和氯化物,气化排出。这样即可将天然石墨提纯到含碳量为 99.99%~99.9998%,甚至更高纯度。

高温法提纯石墨,产品质量高,含碳量可达 99.995% 以上,但电加热技术要求严格,设备昂贵、运行成本高(电费),只有国防、航天等对石墨产品纯度有特殊要求的场合才考虑采用该方法进行高纯石墨的小批量生产<sup>[24,27-29]</sup>。

### 2.3.2 化学法

化学法提纯石墨的原理是基于石墨的化学惰性大,稳定性好,不溶于有机溶剂和无机溶剂,不与碱酸反应(除硝酸、浓硫酸等强氧化性的酸外),耐高温(熔点 3652℃)。

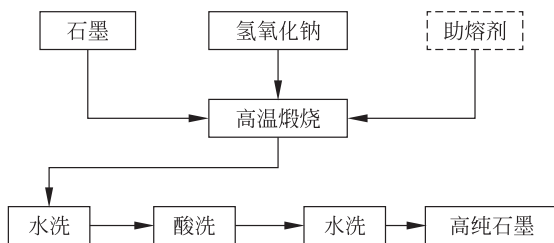
#### 1. 碱酸法

碱酸法是石墨化学提纯的主要方法,也是目前比较成熟的工艺方法。该方法包括 NaOH-HCl、NaOH-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、NaOH-HCl-HNO<sub>3</sub> 等体系,通常采用 NaOH-HCl 法。

碱酸法提纯石墨包括两个碱熔与酸解过程,其工艺流程如图 2-4 所示。

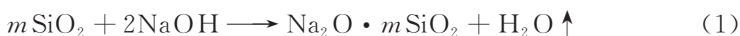
#### (1) 碱熔过程

将 NaOH 与石墨按照一定的比例混合,在 500~700℃ 的高温下,熔融

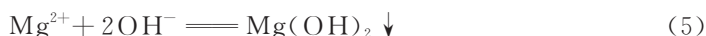
图 2-4 碱酸法工艺流程<sup>[24]</sup>

状态下的 NaOH(熔点 318℃, 沸点 1388℃)和石墨中酸性杂质发生化学反应,特别是含硅的杂质(如硅酸盐、硅铝酸盐、石英等),生成可溶性盐,再经洗涤去除。

碱熔过程的主要化学反应有<sup>[6,22]</sup>:



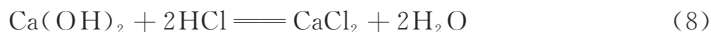
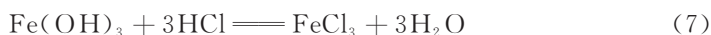
在合适的温度下,  $\text{Na}_2\text{O} \cdot m \text{SiO}_2$  可形成低  $m$  值可溶于水的硅酸钠,反应物用水洗涤就可达提纯之目的。



## (2) 酸解过程

在碱熔过程中没有和碱发生反应的杂质,如金属氧化物等,与酸(如 HCl 等)反应后形成酸溶性化合物进入液相,再经过滤、洗涤实现与石墨的分离<sup>[6,22,24,30]</sup>。

酸解过程一般在常温下进行,反应如下<sup>[6,22]</sup>:



研究表明:多种碱性物质均可以除去石墨杂质,碱性越强,提纯效果越好<sup>[31]</sup>。碱酸法多用熔点小、碱性强的 NaOH。酸解过程所用的酸可以是 HCl、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{HNO}_3$ ,或者是它们之间的混合使用,其中 HCl 应用较多。碱酸法的影响因素由大到小依次为<sup>[32]</sup>:碱熔温度、NaOH 与石墨的质量比、

NaOH 浓度、碱熔时间、HCl 用量。在碱熔过程中加入助熔剂偏硼酸钠,可极大地降低反应温度,由约 500℃降到 240℃<sup>[33]</sup>。

碱酸法是我国石墨提纯工业生产中应用最为广泛的方法,具有一次性投资少、提纯后石墨的品位较高(固定碳含量 $\geq 99\%$ )、工艺适应性强,以及设备简单、通用性强的特点。不足之处是采用碱酸法较难获得固定碳含量 99.9%以上的高纯石墨;且需要高温煅烧,能量消耗大,工艺流程长,设备腐蚀严重,石墨流失量大以及废水污染严重等<sup>[24,29]</sup>。

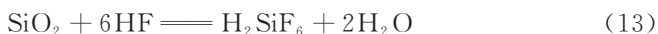
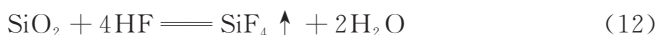
王化军等<sup>[34-35]</sup>针对碱酸法中制约石墨提纯效果的主要因素“焙烧温度较低(500~700℃),杂质反应不完全,杂质硅焙烧后生成的硅酸盐洗涤很难完全除去,继而会在酸浸时生成硅酸,形成硅胶,不易除去”进行工艺改进,首先提高焙烧温度至 1000℃,同时在焙烧后增加水浸工序,以改善硅的去除效果。改进后的碱酸法称为“加碱焙烧浸出法”,可获得固定碳含量 $\geq 99.9\%$ 的高品位石墨产品。在最佳条件下得到的石墨产品固定碳含量为 99.914%。最佳工艺参数为:①焙烧:NaOH/石墨质量比为 1,温度 1000℃,时间 20min;②水浸:温度 80℃,时间 60min;③酸浸:盐酸浓度 1mol/L,温度 50℃,时间 30min。

Zaghib 等<sup>[20]</sup>为了获取锂电池负极用的天然高纯石墨,开发出一种新的化学处理法:将质量分数均为 30%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 30%  $\text{NH}_x\text{F}_y$  的混合水溶液与石墨按照一定的比例混合,加热至 90℃,恒定 1~4h,而后过滤、洗涤,获得高纯石墨。其效果优于从 1500℃加热到 2400℃的热处理法,而且费用较低。

## 2. 氢氟酸法

任何硅酸盐都可以被氢氟酸溶解,这一性质使氢氟酸成为去除石墨中难溶矿物质的特效试剂。当原料石墨中的杂质硅酸盐类物质含量较高,采用碱酸法提纯的效果不佳时,即可采用氢氟酸法提纯。利用氢氟酸与石墨中的杂质硅酸盐类物质发生反应生成氟硅酸(或盐),随溶液排除,进而获得高纯度的石墨。

氢氟酸法提纯石墨过程的主要化学反应如下<sup>[6,22,24]</sup>:

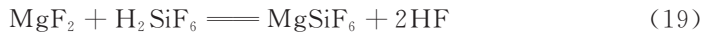




其中氢氟酸与杂质  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  等反应会产生沉淀,即



而反应(13)生成的  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  (氟硅酸),可去除  $\text{Ca}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Fe}$  等杂质元素,即



由于氢氟酸有剧毒,对环境污染严重,配合其他酸对石墨进行提纯,可以有效地减少氢氟酸用量。谢炜等<sup>[36]</sup>采用  $\text{HCl}/\text{HF}$  体积比为 1.5 的  $\text{HCl}-\text{HF}$  混合酸体系,在混合酸/石墨质量比为 2,  $60^\circ\text{C}$ , 3h 条件下提纯石墨,可使石墨含碳量由 83.08% 提高至 99.41%, 提纯效果明显。为了更有效地减少氢氟酸用量,张然等<sup>[37]</sup>采用  $\text{H}_2\text{SO}_4-\text{HF}$  混合酸分步提纯法,先用硫酸和石墨混合,溶解掉石墨中部分金属硅酸盐杂质,再用氢氟酸对剩余的杂质进行除去,可将 97% 高碳石墨提纯至含碳量 99.94% 高纯水平。最佳工艺条件: 第 1 步,将硫酸溶液与石墨试样按质量比 2.5 混合,在 200r/min 的速度搅拌下加热至  $90^\circ\text{C}$ , 反应 2h 后过滤,获得硫酸预处理石墨滤饼;第 2 步,将氢氟酸与硫酸预处理石墨滤饼按质量比 2.5 混合,常温下以 200r/min 的速度搅拌反应 2h 后过滤,所得石墨滤饼用蒸馏水洗至滤液  $\text{pH}=7$  后干燥,获得最终产品高纯石墨。卢都友等<sup>[38]</sup>在氢氟酸法提纯石墨工艺中引入热活化(即物理活化)条件,即先用氢氟酸和硫酸的混合酸对石墨进行一次酸浸除杂,然后将除杂后的石墨在  $700^\circ\text{C}$  高温煅烧活化 60min, 再对活化后的石墨进行二次酸浸除杂,可获得固定碳含量 99.98% 的高纯石墨,同时减少了 2/3 氢氟酸的用量。其中,一次酸浸条件: 液固比 3:1, 氢氟酸浓度 5%, 硫酸浓度 30%, 酸浸温度  $65^\circ\text{C}$ , 酸浸时间 2h; 二次酸浸条件: 液固比 3:1, 氢氟酸浓度 1%, 硫酸浓度 20%, 酸浸温度  $65^\circ\text{C}$ , 酸浸时间 2h。

氢氟酸法提纯石墨具有工艺流程简单、产品品位高、成本相对较低、对石墨产品性能影响小的优点。但是氢氟酸有剧毒,在使用过程中必须采取安全保护措施,对产生的废水必须经过处理后方能向外排放,否则将会对环境造成严重污染。

### 3. 氯化焙烧法

氯化焙烧法是将石墨粉和还原剂按一定的质量比混合,在特定气氛和

高温(1000~1130℃)下进行焙烧,而后通入氯化剂进行化学反应,使石墨中的有价金属转变成熔沸点较低的气相或凝聚相的氯化物及络合物而逸出,从而达到提纯石墨的目的。

氯化焙烧法提纯石墨过程中的主要化学反应有<sup>[6,24,39]</sup>:



石墨中的杂质在高温焙烧过程中还原剂的作用下分解为简单的氧化物,如 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$ 等,这些氧化物的熔沸点较高(见表 2-10);在高温下通入氯化剂,可使 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$ 等氧化物转变为氯化物(见表 2-11),其中氯化物 $\text{SiCl}_4$ 、 $\text{AlCl}_3$ 、 $\text{FeCl}_3$ 的熔沸点较低,气态逸出,使石墨的纯度提高。虽然 $\text{MgCl}_2$ 和 $\text{CaCl}_2$ 熔沸点相对较高,但在高温下往往会与其他三价金属氯化物形成熔沸点较低的金属络合物,如 $\text{CaFeCl}_4$ 、 $\text{NaAlCl}_4$ 、 $\text{KMgCl}_3$ 等<sup>[22,40]</sup>。另外, $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$ 在石墨杂质中所占比例较小,对提纯效果影响不大(见表 2-12)。夏云凯等<sup>[40]</sup>采用氯化焙烧法将柳毛石墨矿的鳞片石墨的含碳量从 88.75%提高至 99.54%。

表 2-10 主要氧化物杂质的熔沸点<sup>[6]</sup>

氧化物	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$
熔点/℃	1723	2050	1565	2572	2800
沸点/℃	2230	2980	3414	2580	3600

表 2-11 主要氯化物杂质的熔沸点<sup>[6]</sup>

氯化物	$\text{SiCl}_4$	$\text{AlCl}_3$	$\text{FeCl}_3$	$\text{CaCl}_2$	$\text{MgCl}_2$
熔点/℃	-70	192.6	306	782	712
沸点/℃	57.6	181.1	315	1600	1412

表 2-12 柳毛矿鳞片石墨氯化焙烧提纯前后氧化物杂质的含量<sup>[39]</sup>

氧化物	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{MnO}_2$	合计
原料石墨/%	6.01	4.02	0.51	0.07	0.10	0.52	0.02	11.25
纯化石墨/%	0.32	0.12	0.01	微	微	微	微	0.46

氯化焙烧法提纯石墨具有节能、提纯效率高(>98%)、回收率高等优点。但氯气的毒性、严重腐蚀性和污染环境等因素在一定程度上限制了氯化焙烧工艺的推广应用。

## 2.4 分级与粉碎

天然石墨是粉体材料,不同的用途对石墨的粒度、颗粒形状有不同的要求,如制备柔性石墨必须用直径 0.20mm 以上的大鳞片石墨;而电池用石墨材料则必须是 10~20 $\mu\text{m}$  的微粉,其中锂离子电池负极材料还须是球形微粉;石墨乳、军用烟幕弹则要求是几个微米的超细微粉等<sup>[41-45]</sup>。现有的粉体技术虽然能生产出不同粒度要求的石墨,但大都存在成品率低、对高纯粉体的二次污染等问题,需要大力发展新技术及专用新设备来满足精细加工的要求<sup>[41,45-46]</sup>。

### 2.4.1 石墨分级法

依据国标 GB/T 9441—2009《石墨铸铁金相检验》,采用光学显微镜对石墨的球化率及其大小进行分级。

#### 1. 球化分级

在光学显微镜下依据石墨为球状和团状的石墨个数所占石墨颗粒总数的百分比作为石墨的球化率。石墨的球化率分为 6 级,各球化级别对应的球化率见表 2-13。

表 2-13 石墨球化分级<sup>[47]</sup>

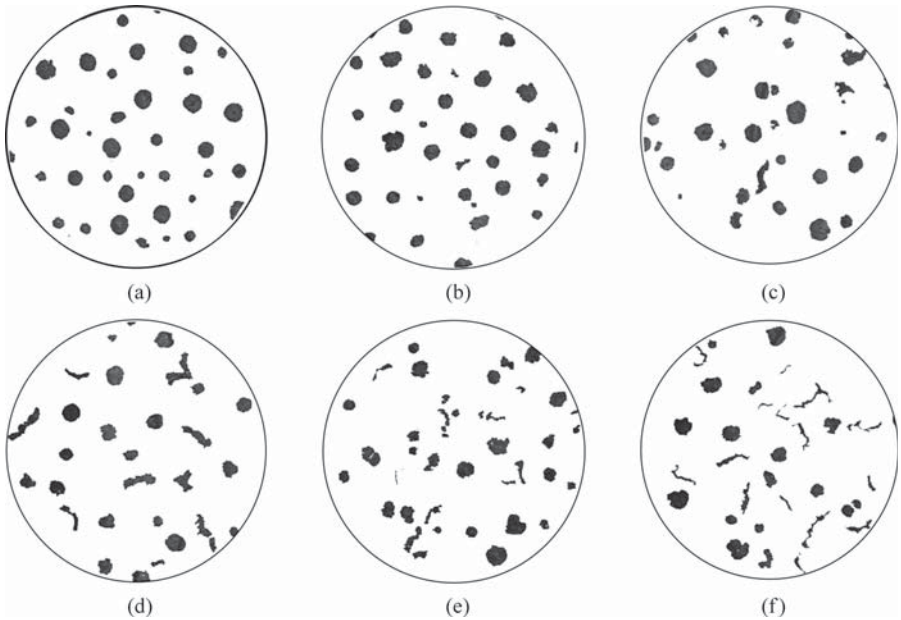
球化级别	1 级	2 级	3 级	4 级	5 级	6 级
球化率	$\geq 95\%$	90%	80%	70%	60%	50%

石墨球化率的计算:视场直径为 70mm,被视场周界切割的石墨颗粒不计数;放大倍数为 100 倍,少量 $<2\text{mm}$  的石墨颗粒不计数。若大多数石墨颗粒 $<2\text{mm}$  或 $>12\text{mm}$  时,则可适当放大或缩小倍数,视场内的石墨颗粒一般不少于 20 粒。

石墨球化分级方法:①抛光态下检验石墨的球化分级,首先观察整个受检面,选 3 个球化率差的视场,在放大 100 倍条件下,对照评级图(见图 2-5)目视评定。②采用图像分析仪,在抛光态下直接进行阈值分割提取石墨球,计算球化率:首先观察整个受检面,选 3 个球化率差的视场进行测量,取平均值。

#### 2. 石墨大小分级

石墨颗粒的大小分为六级,各级石墨颗粒大小见表 2-14。

图 2-5 石墨球化分级图(100 倍)<sup>[47]</sup>

(a) 1 级; (b) 2 级; (c) 3 级; (d) 4 级; (e) 5 级; (f) 6 级

表 2-14 石墨颗粒大小分级<sup>[47]</sup>

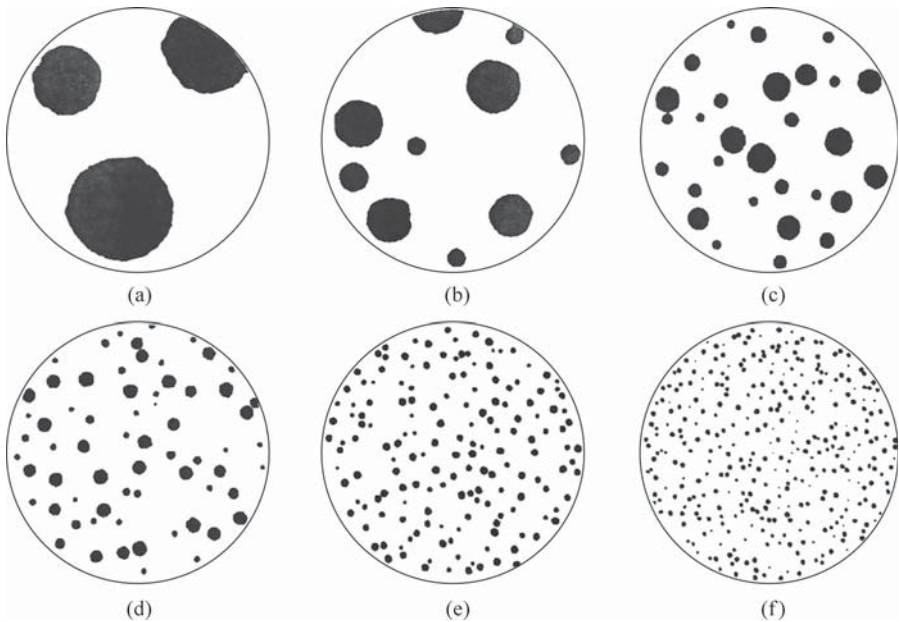
级别	3 级	4 级	5 级	6 级	7 级	8 级
长度 /mm	>0.25~ 0.5	>0.12~ 0.25	>0.06~ 0.12	>0.03~ 0.06	>0.015~ 0.03	≤0.015

注: 石墨大小在 3~5 级范围, 可在显微镜 100 倍数下评测; 石墨大小在 6~8 级范围, 显微镜的评测倍数可调整为 200 或 500 倍。

石墨颗粒大小分级方法: ①抛光态下检验石墨大小, 在放大倍数为 100 倍的条件下, 首先观察整个受检面, 选取有代表性视场, 计算直径大于最大石墨球半径的石墨球直径的平均值, 对应评级图(见图 2-6)进行评定。②采用图像分析仪, 在抛光态下直接进行阈值分割提取石墨球, 选取有代表性视场, 计算直径大于最大石墨球半径的石墨球直径的平均值。

#### 2.4.2 石墨超细粉碎法

石墨粒子的片状形貌是保证其导电、导热、润滑性能及用途的基础<sup>[48]</sup>,

图 2-6 石墨大小分级图(100 倍)<sup>[47]</sup>

(a) 3 级; (b) 4 级; (c) 5 级; (d) 6 级; (e) 7 级; (f) 8 级

在石墨超细粉碎过程中应该最大限度地保证石墨层状结晶结构不被破坏。石墨层面内的碳原子之间以较强的共价键结合而石墨晶体中层面之间的结合力是较弱的范德华力,距离相对较大,较之石墨六元碳环层面的破碎,更容易发生层面之间的错位和滑动<sup>[49]</sup>。为了保护石墨微粒子层状结构,粉碎设备应选择以剪切、研磨作用为主的粉碎方式,尽量避免冲击力<sup>[50-51]</sup>。

### 1. 石墨超细粉碎设备

用于石墨超细粉碎的设备主要有气流磨、振动磨、搅拌磨等。

#### (1) 气流磨

气流磨利用高速射流(300~500m/s)赋予被粉碎石墨颗粒极高能量,使颗粒之间通过自身的撞击、气流对物料的冲击剪切、摩擦而使物料得以粉碎<sup>[52]</sup>。气流磨以冲切粉碎为主,所获超细石墨粒子形状往往为不规则几何体。

气流磨的产品细度  $D_{97}$  一般可达 3~45 $\mu\text{m}$ <sup>[53]</sup>。产品粒度上限取决于混合气流中的固体含量,与单位能耗成反比。在固体含量较低时, $D_{97}$  可保持 3~10 $\mu\text{m}$ ;当固体含量较高时,增大到 20~30 $\mu\text{m}$ 。经过预先磨矿,降低

入磨粒度,可以得到平均粒度  $1\mu\text{m}$  左右的产品<sup>[54]</sup>。

气流磨通常为干式粉碎,其特点是产品的纯度高,可以省去石墨超细粉碎中的烘干工艺;不足之处是很难将石墨粉碎至亚微米级,一般粉碎水平仅停留在  $3\sim 7\mu\text{m}$ <sup>[46,52,54]</sup>。

### (2) 振动磨

振动磨利用研磨介质(球形或棒状)在高频振动的筒体内对物料进行剧烈冲击、强力研磨,使得物料粉碎<sup>[55]</sup>。与转筒球磨机相比,振动磨的主要特点是研磨介质填充率高,处理能力较大,粉碎效率高,破碎比大,产品粒度细,可获得平均粒径为  $1\mu\text{m}$ ,甚至小于  $1\mu\text{m}$  的超细粉体产品<sup>[54]</sup>;而且结构较简单、操作灵活方便,既可进行间歇干式或湿式粉碎,也可进行连续干式或湿式粉碎。此外,通过调节振动的振幅、频率、介质类型、配比和介质直径还可获得各种细度的产品。但由于振动磨以冲击研磨为主,所得的石墨粒子往往呈尖锐的角状<sup>[49]</sup>,不能保证石墨片状结构的完整性。因此,振动磨不宜用于石墨颗粒的超细粉碎。

### (3) 搅拌磨

搅拌磨是一种新型高效的超细粉碎设备,多用于湿法磨矿。搅拌磨通过搅拌器旋转,使得研磨介质产生冲击(研磨介质间相互冲击、搅拌装置对介质的撞击)、剪切(研磨介质转动产生剪切)和摩擦(研磨介质和物料间的摩擦),进而将物料粉碎。一般情况下,搅拌器的圆周速度为  $4\sim 20\text{m/s}$ <sup>[56]</sup>,研磨介质为球形物体。研磨介质的直径大小对研磨效率和产品粒径有直接影响。研磨介质的直径越大,产品的粒径也越大,产量越高;反之,介质的直径越小,产品粒度越细,产量越低。还有,研磨介质的莫氏硬度最好比被磨物料大 3 以上<sup>[56]</sup>,以增大研磨强度,提高粉碎效率。研究表明,经搅拌磨研磨的石墨粒子呈圆形薄片状<sup>[47]</sup>,说明搅拌磨在石墨颗粒的超细粉碎过程中对保护鳞片石墨片状形貌十分有利。亦即,搅拌磨适用于石墨的片状磨碎。

## 2. 石墨超细粉碎工艺

石墨超细粉碎工艺主要采用干法、湿法两种方式,其中干式超细法粉碎工艺是指在真空中或与石墨接触物质为空气或其他保护性气体的情况下研磨,而湿式粉碎工艺是向研磨罐内加入液体后研磨。一般小于  $10\mu\text{m}$  的石墨微粒采取干式粉碎工艺,小于  $1\mu\text{m}$  的石墨超微粒子采取湿式粉碎工艺<sup>[46,52,57-58]</sup>。

### (1) 干式超细粉碎工艺

气流磨通常为干式粉碎。刘俊志等<sup>[46]</sup>采用 CP-11 型超微气流粉碎分级机,研究了气流磨条件对某厂生产的天然高碳石墨(见表 2-15)粉碎分级

效果的影响。表 2-16 列出了不同气流磨条件下天然高碳石墨的粉碎分级的结果。

表 2-15 天然高碳石墨的粒径及累积分布<sup>[46]</sup>

石墨粒径 / $\mu\text{m}$	$\leq 10$	$\leq 20$	$\leq 30$	$\leq 40$	$\leq 50$	$\leq 70$	$\leq 80$	$\leq 90$	$\leq 115$
累积分布 /%	13.48	26.30	42.03	54.41	64.44	82.82	89.97	95.05	100

表 2-16 不同气流磨条件下天然高碳石墨的粉碎分级结果<sup>[46]</sup>

影响因素	气流磨条件				石墨粉碎分级效果/%			
	$p/\text{MPa}$	$f_1/\text{Hz}$	$f_2/\text{Hz}$	$K/\%$	$\leq 5\mu\text{m}$	$\leq 10\mu\text{m}$	$\leq 20\mu\text{m}$	$\leq 25\mu\text{m}$
工作压力	0.50	50	50	100	7.95	34.45	77.04	89.39
	0.55				8.56	34.41	76.79	89.11
	0.60				6.42	32.16	73.46	87.21
	0.65				6.43	33.44	73.63	87.23
	0.70				6.97	31.16	73.98	87.43
	0.75				7.44	33.67	76.12	88.65
二次进风开度	0.60	50	50	25	10.24	39.70	80.56	91.13
				50	8.40	32.34	74.98	87.85
				75	7.59	27.76	72.77	86.82
				100	6.42	25.16	73.46	87.21
分级机转速	0.60	50	75	30	6.40	28.45	73.25	87.22
				35	6.80	28.83	72.45	86.45
				40	7.44	33.76	76.92	89.28
				45	9.64	42.39	82.10	93.08
				50	9.60	41.98	83.28	92.91
				55	10.21	73.05	82.34	92.30
引风机转速	0.60	40	75	30	11.78	46.12	86.13	94.71
				35	9.63	42.62	84.19	93.77
				40	9.71	43.10	84.22	93.63
				45	7.74	37.82	81.61	92.20
				50	7.99	37.67	81.60	92.30

关联表 2-15 和表 2-16 可以看出：①将工作压力从 0.50MPa 逐步上升至 0.75MPa,所引起的流场变化,对石墨粉碎、分级效果影响不明显。②加大二次进风开度,可使石墨粉体粒径明显增加。③随分级机的转速加快,石墨粉体粒径逐渐减小。④调节引风机转速,可明显影响石墨粉体粒径。

亦即,在干法气流磨石墨颗粒超细粉碎过程中,在满足流场建立的前提下,工作压力为 0.50~0.75MPa 时,气流赋予石墨颗粒自身撞击力以及气流对石墨颗粒产生的冲击剪切力、摩擦力等变化,对石墨颗粒超细粉碎、分级的效果影响较小。由于在石墨超细粉碎分级的过程中,整个系统呈负压,通过调节二次进风口的开度,引入外界气流,可以控制经过分级机分级后沿壁面落下石墨粗粉的二次抬升、分散,进而改变石墨粉体的粒径;换言之,石墨粉体的粒径随二次进风口开度的加大而增加。石墨微粒的分级动力来自分级机叶轮的旋转形成的离心力场,在旋转流动的断面上任一位置的颗粒,可同时受到离心力和气流向心力的作用,因此通过调节分级机转速,也可改变石墨粉体的粒径;引风机转速越快,所产生的抽力越大,可将部分粒径较大的石墨粉体强制吸入收集器中,以致获得的石墨粉体的粒径越大。

## (2) 湿式超细粉碎工艺

冯其明等<sup>[57]</sup>运用正交实验分析法,研究了湿法搅拌磨超细粉碎鳞片石墨工艺条件对石墨粉体产品粒度的影响,并确定了最佳工艺参数。

所用石墨原料为四川攀枝花鳞片石墨,固定碳质量分数为 98.13%,粒度组成见表 2-17,最大粒径和中位粒径( $D_{50}$ )分别为  $100\mu\text{m}$  和  $45.68\mu\text{m}$ 。所用试剂为氨水、羧甲基纤维素钠(CMC)和聚丙烯酸钠。

表 2-17 原料鳞片石墨的粒度组成<sup>[57]</sup>

粒度范围/ $\mu\text{m}$	质量分数/%	累积质量分数/%
0~10	6.32	6.32
10~20	9.89	16.21
20~30	14.23	30.44
30~40	12.67	43.11
40~50	12.36	55.47
50~60	13.74	69.21
60~70	12.29	81.50
70~80	8.03	89.53
80~90	6.00	95.53
>90	4.47	100



采用长沙矿冶研究院 BJM-180 小型立式搅拌磨, 研磨介质为不锈钢球, 密度为  $7.6\text{g}/\text{cm}^3$ , 钢球直径有 5mm、7mm 和 9mm 三种。

依据湿法搅拌磨超细粉碎鳞片石墨工艺的四个主要影响因素: 研磨介质/石墨质量比(A)、钢球直径(B)、搅拌器转速(C)和分散剂(CMC)用量(D), 选择正交表  $L_9(3^4)$  安排实验, 因素水平表见表 2-18。其他因素条件确定为: 起始浆料浓度 35%(浆料中固体的质量分数), 浆料 pH 值  $10 \pm 0.5$ , 研磨时间 40h。考察目标:  $<1\mu\text{m}$  石墨微细粒子产率。正交实验分析及结果列于表 2-19。

表 2-18 因素水平表<sup>[57]</sup>

因素	参数	水平 1	水平 2	水平 3
A	研磨介质/石墨质量比	30	35	40
B	钢球直径/mm	5	7	9
C	搅拌速度/ $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$	200	250	300
D	分散剂用量/%	0.5	1.0	1.5

表 2-19 正交试验分析及结果<sup>[57]</sup>

试验号	因素				$<1\mu\text{m}$ 粒子产率/%
	A	B	C	D	
1	1	1	1	1	25.01
2	1	2	2	2	52.72
3	1	3	3	3	27.96
4	2	1	2	3	56.17
5	2	2	3	1	56.84
6	2	3	1	2	28.05
7	3	1	3	2	63.84
8	3	2	1	3	26.55
9	3	3	2	1	57.67
$k_1$	105.69	145.02	79.61	139.52	
$k_2$	141.06	136.11	166.56	144.61	
$k_3$	148.06	113.68	126.36	110.68	
$\bar{k}$	35.23	48.34	26.53	46.51	
$\bar{k}$	47.01	45.37	55.52	48.20	
$\bar{k}$	49.35	37.89	42.12	36.89	
R	14.12	10.45	17.70	11.31	

关联表 2-18 和表 2-19 可以看出：研磨介质/石墨质量比、钢球直径、搅拌器转速和分散剂用量四因素对石墨微细粒子产率的影响程度依次为搅拌器转速>研磨介质/石墨质量比>分散剂用量>钢球直径，即，湿法搅拌磨超细粉碎鳞片石墨工艺的最佳条件为  $A_3B_1C_2D_2$ 。

采用直径 5mm 的不锈钢球，在研磨介质/石墨质量比为 40 : 1、搅拌器转速为 250r/min、分散剂用量为 1%（质量分数）的最佳研磨工艺条件下，连续研磨 60h，所得石墨粉体中  $<1\mu\text{m}$  微粒子的质量分数为 72.07%， $<2\mu\text{m}$  微粒子的质量分数为 98.65%，中位粒径( $D_{50}$ )为  $0.71\mu\text{m}$ <sup>[51]</sup>。图 2-7 是最佳研磨工艺条件下湿法搅拌磨超细粉碎鳞片石墨的研磨曲线。

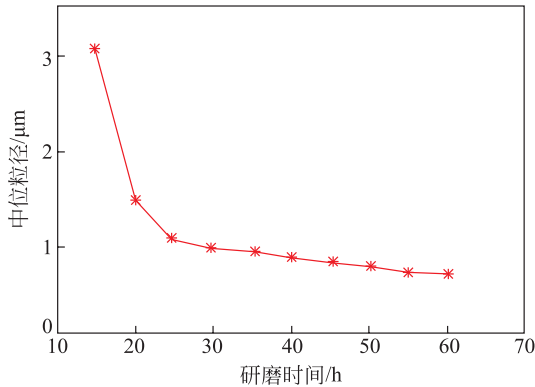


图 2-7 湿法搅拌磨超细粉碎鳞片石墨的研磨曲线<sup>[50]</sup>

## 参考文献

- [1] 沈万慈,康飞宇,黄正宏,杜鸿达. 石墨产业的现状与发展[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2013(2): 1-3.
- [2] Vesborg P C K, Jaramillo T F. Addressing the terawatt challenge: scalability in the supply of chemical elements for renewable energy[J]. RSC Advances, 2012(2): 7933-7947.
- [3] Scogings A. Global graphite market set for change[J]. Australia's Paydirt, 2016(1): 42-43.
- [4] 易丽文,崔荣国,林博磊. 全球石墨资源供需形势[C]. 见: 第二届中国石墨产业发展研讨会暨 2013 年石墨专业委员会年会论文集. 北京, 2013: 88-96.
- [5] 欧龙,张颢,蔡丽娟. 浅论中国石墨行业的现状及发展[J]. 经营者, 2015(2): 12.

- [6] 饶娟, 张盼, 何帅, 李植准, 马鸿文, 沈兆普, 苗世顶. 天然石墨利用现状及石墨制品综述[J]. 中国科学: 技术科学, 2017, 47(1): 13-31.
- [7] 申克. 以中间相炭微球和天然微晶石墨制备各向同性石墨[D]. 北京: 清华大学, 2013.
- [8] 董猛猛, 刘超, 赵汀, 安彤. 中国石墨资源现状及对策建议[J]. 资源与产业, 2017, 19(6): 49-56.
- [9] 朱日岭. 我国石墨资源或成下一个稀土: 20年内将耗尽[J]. 中国经济周刊(内蒙古报导), 2014-06-16.
- [10] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. GB/T 3518—2008 鳞片石墨[S]. 中华人民共和国标准. 2008.
- [11] 龙渊, 张国旺, 李自强, 肖骁. 保护石墨大鳞片的工艺研究进展[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2013(2): 44-47.
- [12] 刘艾瑛. 我国发现超大型大鳞片石墨矿[N]. 中国矿业报, 2015-02-01(001版).
- [13] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. GB/T 3519—2008 微晶石墨[S]. 中华人民共和国标准. 2008.
- [14] 中国矿业技术网-技术. 石墨的矿山开采[EB/OL]. [2012-08-03]. <http://www.cnkyjsw.com/news/show.php?itemid=2230>.
- [15] 劳德平. 鳞片石墨矿磨浮工艺试验研究[D]. 哈尔滨: 黑龙江科技大学, 2015.
- [16] 柳溪, 高惠民, 管俊芳. 石墨选矿技术现状与趋势[J]. 高科技与产业化, 2014(2): 68-73.
- [17] 肖奇, 张清岑, 刘建平. 某地隐晶质石墨高纯化试验研究[J]. 矿产综合利用, 2005(1): 3-6.
- [18] 石何武, 汤传斌. 石墨材料的生产及在光伏行业中的应用[C]. 见: 2012 半导体、光伏产业用碳-石墨技术及市场研讨会, 上海, 2012: 98-108.
- [19] 沈万慈. 石墨产业的现代化与天然石墨的精细加工[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2005(6): 3-7.
- [20] Zaghbi K, Song X, Guerfi A, Rioux R, Kinoshita K. Purification process of natural graphite as anode for Li-ion batteries: Chemical versus thermal[J]. Journal of Power Sources, 2003, 119-121: 8-15.
- [21] Yang Y K, Shie J R, Huang C H. Optimization of dry machining parameters for high-purity graphite in end-milling process[J]. Materials and Manufacturing Processes, 2006, 21(8): 832-837.
- [22] 葛鹏, 王化军, 解琳, 赵晶, 张强. 石墨提纯方法进展[J]. 金属矿山, 2010(10): 38-43.
- [23] 李哲. 鳞片石墨浮选特性及工艺研究[D]. 北京: 中国矿业大学, 2010.
- [24] 罗立群, 谭旭升, 田金星. 石墨提纯工艺研究进展[J]. 化工进展, 2014, 33(8): 2110-2116.

- [25] 王星, 胡立嵩, 夏林, 李键, 陈仁婧. 石墨资源概况与提纯方法研究[J]. 化工时刊, 2015, 29(2): 19-22.
- [26] 吕一波, 刘星, 陈俊涛, 姜伟. 柳毛石墨矿生产工艺的改造[J]. 矿产保护与利用, 1999(2): 17-19.
- [27] 张向军, 陈斌, 高欣明. 高温石墨化提纯晶质(鳞片)石墨[J]. 炭素技术, 2001(2): 39-40.
- [28] 陈怀军. 高温法提纯天然石墨的制备工艺[P]. 中国, CN101462716. 2009-06-24.
- [29] 谢刚, 李晓阳, 臧健, 阎江峰, 杨大锦, 俞小花, 于站良. 高纯石墨制备现状及进展[J]. 云南冶金, 2011, 40(1): 48-51.
- [30] Lu X J, Forssberg E. Preparation of high-purity and low-sulphur graphite from Woxna fine graphite concentrate by alkali roasting[J]. Minerals Engineering, 2002, 15(10): 755-757.
- [31] 葛鹏, 王化军, 张强. 药剂种类对焙烧碱酸法提纯石墨的影响[J]. 金属矿山, 2011(3): 95-98.
- [32] 李玉峰, 赖奇, 魏亚林, 刘志跃. 细鳞片石墨的提纯研究[J]. 化学工程师, 2007(7): 51-53.
- [33] 李常清, 韦永德. 液相化学法制取高纯石墨研究[J]. 非金属矿, 2002, 25(2): 35-36.
- [34] 葛鹏, 王化军, 赵晶, 解琳, 张强. 焙烧温度对加碱焙烧浸出法制备高纯石墨的影响[J]. 中国粉体技术, 2010, 16(2): 27-30.
- [35] 葛鹏, 王化军, 赵晶, 解琳, 张强. 加碱焙烧浸出法制备高纯石墨[J]. 新型炭材料, 2010, 25(1): 22-28.
- [36] 唐维, 匡加才, 谢炜, 徐华, 邓应军, 龙春光. 混合酸纯化对隐晶质石墨固定碳含量的影响[J]. 炭素技术, 2013, 32(1): A09-A12.
- [37] 张然, 余丽秀. 硫酸-氢氟酸分步提纯法制备高纯石墨研究[J]. 非金属矿, 2007, 30(3): 42-44.
- [38] 刘进卫, 卢都友, 严生, 王建伟, 黄世伟. 热活化对氢氟酸法制备高纯石墨的影响[J]. 炭素技术, 2013, 32(4): A35-A39.
- [39] 李继业, 姚绍德. 用氯化焙烧法生产高碳石墨的研究[J]. 中国矿业, 1996, 5(3): 45-48.
- [40] 夏云凯. 氯化焙烧法提纯天然鳞片石墨工艺研究[J]. 非金属矿, 1993(5): 21-24.
- [41] 沈万慈. 发展天然石墨加工新技术, 发挥石墨资源的战略作用[N]. 中国建材报, 2006-09-19(E09)
- [42] 苏玉长, 刘建永, 禹萍, 邹启凡. 粒度对石墨材料电化学性能的影响[J]. 电池工业, 2003, 8(3): 105-109.
- [43] 陈继涛, 周恒辉, 常文保, 慈云祥. 粒度对石墨负极材料嵌锂性能的影响[J]. 物理化学学报, 2003, 19(3): 278-282.

- [44] Zaghbi K, Brochu F, Guerfi A, Kinoshita K. Effect of particle size on lithium intercalation rates in natural graphite[J]. Journal of Power Sources, 2001, 103: 140-146.
- [45] 何明, 盖国胜, 刘旋, 董建, 沈万慈. 制粉工艺对微晶石磨结构与电性能的影响[J]. 电池, 2002, 32(4): 197-200.
- [46] 刘俊志, 叶坤, 秦天超, 张莲, 蒋新民. 天然高碳石墨粉碎-分级技术研究[J]. 非金属矿, 2000, 23(4): 29-30.
- [47] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. GB/T 9441—2009 球墨铸铁金相检验[S]. 中华人民共和国标准. 2009.
- [48] Michio Inagaki, Feiyu Kang. Carbon Materials Science and Engineering—From Fundamentals to Applications[M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2006.
- [49] 干路平, 程起林, 顾达. 石墨超细片状磨碎的机理及方法[J]. 化工生产与技术, 1999(2): 28-30.
- [50] 李冷, 曾宪滨. 石墨的粉碎机械力化学研究[J]. 武汉工业大学学报, 1996, 18(1): 50-53.
- [51] 陶珍东, 郑少华. 粉体工程与设备[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- [52] 石涛. 石墨的超细粉碎研究[D]. 长沙: 中南大学, 2004.
- [53] 刘长江, 杨云川. 气流磨粉碎颗粒分析[J]. 中国粉体技术, 2004(1): 31-33.
- [54] 文中流. 表面活性剂在石墨微粉粒度分析与超细粉碎中的应用[D]. 长沙: 湖南大学, 2012.
- [55] 刘伯元, 王绍华. 超细振动研磨机结构特点及其在粉体加工中的应用[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2002(2): 25-27.
- [56] 王清华, 李建平, 刘学信. 搅拌磨的研究现状及发展趋势[J]. 洁净煤技术, 2005, 11(3): 101-104.
- [57] 冯其明, 石涛, 张国旺, 张国范, 陈云. 鳞片石墨湿法超细磨工艺参数研究[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2003(6): 22-25.
- [58] 稻垣道夫. 炭素材料工学[M]. 日本: 日刊工业新闻社, 1985.