

研究简报

可膨胀石墨的制备

0613.71

靳通收· 马艳然[✓] 李 强

(河北大学化学系, 保定 071002)

本文研究了一种以天然石墨和混酸为原料, 高锰酸钾为氧化剂制备高膨胀容积可膨胀石墨的新方法。其最佳参数为: 混酸与石墨的重量比为 3:1; 高锰酸钾为石墨重量的 8%; 反应温度 25℃; 反应时间 0.5 h。制得的可膨胀石墨每克可膨胀体积为 375 毫升, 比传统方法制得的可膨胀石墨高出 175 ml/g。

关键词: 石墨 可膨胀石墨 混酸 高锰酸钾 制备

可膨胀石墨是一种重要的非金属材料, 它具有超导^[1,2]、储氢、催化化学反应及耐酸碱、耐高温、抗拉、抗压、抗辐射、柔曲弹性等优良性能。被广泛应用于石油、化工、轻工、冶金、电力、机械、航天、军事等领域。此外, 还应用于吸收江河湖海中油船泄油及吸收泄漏的无机强酸^[3]。制备可膨胀石墨多数方法是以天然石墨和浓硫酸为原料, 氯气^[4]、过硫酸盐^[5]、双氧水^[6]、硝酸^[7]为氧化剂。这些方法反应时间长(2-6h), 反应温度高(50~90℃), 膨胀容积仅为 200 ml/g, 含硫量高(3.0~4.0%)^[8]。本文以天然石墨和混酸为原料, 高锰酸钾为氧化剂, 室温反应 0.5 h, 膨胀容积高达 375 ml/g, 含硫量 0.96%。本方法具有反应速率快、温度低, 膨胀容积大, 含硫量低, 操作简单, 便于工业生产。

1 实验部分

1.1 原材料与试剂

高碳鳞片石墨(50目); 浓硫酸(98%); 浓硝酸(65~68%); 高锰酸钾(C.P.)。

1.2 实验方法

取一定量的混酸, 加入一定量的石墨, 于室温不断搅拌下加入高锰酸钾, 反应一定时间后离心分离, 稀碱液浸洗, 水洗至中性, 抽滤, 干燥, 得可膨胀石墨。

2 结果与讨论

2.1 高锰酸钾的用量对膨胀容积的影响

在室温下, 按硫酸与硝酸重量比为 2:1, 混酸与石墨的重量比为 3:1, 不同用量的高锰

收稿日期: 1996-09-09。 收修改稿日期: 1997-01-10。

* 通讯联系人。

第一作者: 靳通收, 男, 50岁, 副教授, 研究方向: 精细化学品的合成。

酸钾,反应 0.5 h,测得可膨胀石墨的容积如表 1。

表 1 高锰酸钾和石墨的重量比对膨胀容积的影响

Table 1 Influence of Weight Ratio of Potassium Permanganate and Graphite on Expanded Volume

weight ratio of potassium permanganate and graphite/%	5	6	7	8	9	10	11
expanded volume/ml · g ⁻¹	255	285	335	375	335	305	290

由表 1 看出,高锰酸钾用量少时,氧化较慢,石墨层间反应不充分。高锰酸钾用量多时,使石墨分子深度氧化,破坏了石墨的结构。高锰酸钾为石墨重量的 8% 时,效果最佳。

2.2 混酸的比对膨胀容积的影响

在室温下,取高锰酸钾为石墨重量的 8%,混酸与石墨重量比为 3:1,反应 0.5 h,混酸的不同比对膨胀容积的影响,实验结果见表 2。

表 2 硫酸和硝酸的比对膨胀容积的影响

Table 2 Influence of Weight Ratio of Sulfuric Acid and Nitric Acid on Expanded Volume

weight ratio of sulfuric acid and nitric acid	1:2	1:1	2:1	3:1	4:1	5:1	6:1	7:1
expanded volume/ml · g ⁻¹	155	240	375	340	325	300	290	280

由表 2 看出,混酸配比为 2:1 时,膨胀容积最佳。若硝酸比例较大时,会使混酸中水含量较多,溶剂化作用增加。造成水分子与硫酸分子和硫酸氢根离子结合为水合分子和水合离子,使硫酸分子和硫酸氢根离子体积增大,它们难于插入石墨层间。当硫酸比例高时,硝酸含量较低,硝酸插入量较少,膨胀容积也不大。因此,混酸配比适宜膨胀容积才最佳。

2.3 反应时间对膨胀容积的影响

混酸配比为 2:1,高锰酸钾为石墨重量的 8%,于 25℃ 下,不同反应时间对膨胀容积的影响,实验结果见表 3。

表 3 反应时间对膨胀容积的影响

Table 3 Influence of Reaction Time on Expanded Volume

reaction time/min.	10	20	30	40	50	60
expanded volume/ml · g ⁻¹	280	340	375	350	320	290

由表 3 看出,时间短反应不充分,当反应到一定时间时,膨胀容积最大。但随着反应时间增加,形成的石墨层间化合物受氧化剂氧化而遭破坏,使膨胀容积降低。

2.4 反应温度对膨胀容积的影响

选择上面的最佳条件,不同反应温度对膨胀容积的影响,实验结果见表 4。

表 4 温度对膨胀容积的影响

Table 4 Influence of Reaction Temperature on Expanded Volume

reaction temperature/℃	10	15	25	35	45	55
expanded volume/ml · g ⁻¹	300	320	375	350	335	320

可膨胀石墨的生成为一放热反应,升高温度对正反应不利,还会造成硝酸的挥发。但反

应还得需要一定的活化能,只有在一定的温度下,才能使反应分子活化,参与反应。因此,本方法最佳反应温度为 25℃。

2.5 产品性能测定

按 GB10698-89 中方法进行各项指标测定,结果为:膨胀容积 375 ml/g;挥发分(%)≤14;灰分(%)≤1.0;水分(%)≤1.5;含硫量(%)≤0.96。

在一定条件下,将可膨胀石墨再制成柔性石墨,测其物理性能,结果为:密度 1.1 g/cm³;抗拉强度 6.5~7.5 MPa;抗压强度 113 MPa;回弹率 33%;含硫量 835 ppm。而文献^[1]报道的柔性石墨含硫量高达 2000~3000ppm。以上数据表明,这种可膨胀石墨制得的柔性石墨含硫量低,并具有优良的力学性能和抗氧性能。

参 考 文 献

- [1] Ohare, D.; Evans, J. S. O. *Inorg. Chem.* 1993, 14, 155.
- [2] 王茂章,中国化学会第六届华北地区化学会学术论文摘要集,太原,1994,8.
- [3] Ilya, M.; Gedaliah, S.; Enrico, S. *Eur. Pat.*, 435,776(1991).
- [4] Avdeen, V. V.; Padeeva, N. E. et al *U. S. S. R.*, 1,594,865(1994).
- [5] 宋克敏、路文义、武凤林等,无机材料学报,1994,455.
- [6] Vacav, V.; Vojtech, H. *Czech. CS.* 255,979(1988).
- [7] Kojiro, I. *Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP*, 07, 157(1995).
- [8] 李儒臣, CN, 1,068,152A(1993).

PREPARATION OF EXPANSIBLE GRAPHITE

Jin Tongshou Ma Yanran Li Qiang

(Department of Chemistry, Hebei University, Baoding 071002)

This paper reported a new method for preparing expansible graphite. The high expanded volume graphite was prepared in mixed acids solution using potassium permanganate as a oxidizing agent at room temperature. Its optimal parameters are as follows; weight ratio of mixed acid and graphite, 3:1; weight ratio of potassium permanganate and graphite, 8%; reaction time, 0.5h; reaction temperature, 25℃. The expanded volume of the expansible graphite is 375 ml · g⁻¹, its expanded volume is 175 ml · g⁻¹ more than one prepared by the traditional method.

Keywords: expansible graphite mixed acid potassium permanganate graphite
Preparation