



微晶石墨氧化—膨胀过程中微形貌与结构变化

孙红娟¹, 刘波¹, 彭同江², 段佳琪¹

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

摘要:为深度揭示微晶石墨氧化和膨胀过程中结构的变化规律,分别采用 SEM-EDS、XRD、Raman 和 FTIR 等测试分析手段对其产物结构进行表征研究.结果表明:微晶石墨经氧化后,层间域被撑大,结构层上接入大量的羟基、羧基和环氧基等亲水性含氧官能团.随氧化剂(KMnO₄)用量增加,产物层间距、结构缺陷和无序度逐渐增大.高温膨胀后,氧化微晶石墨被还原,结构中的部分吸附水和含氧官能团被除去,结构缺陷与无序度减小,部分 sp² 区域得到了恢复.膨胀微晶石墨颗粒含有丰富的网络型孔隙结构,孔径集中在 2~5 nm.

关键词:微晶石墨;氧化;膨胀;结构;矿物学.

中图分类号: P57

文章编号: 1000-2383(2018)05-1481-08

收稿日期: 2017-10-01

Micromorphology and Structure Changes of Microcrystalline Graphite during Process of Oxidation and Expansion

Sun Hongjuan¹, Liu Bo¹, Peng Tongjiang², Duan Jiaqi¹

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

Abstract: In order to reveal the structure changes of microcrystalline graphite in the process of oxidation and expansion, the products were characterized by means of SEM-EDS, XRD, Raman and FTIR in this study. The results show that the interlayer distance of microcrystalline graphite oxide is enlarged and many functional groups including hydroxyl, carboxyl and epoxy groups are bonded on the graphene layer in the oxidation process. In addition, with the increase of oxidant (KMnO₄), the space distance, structural defects and disorder of oxidized product increased gradually. After being expanded with high temperature, some of the oxygen-containing functional groups in the structure were removed, and the oxidized microcrystalline graphite was reduced partly. In addition, the structural defects and disorder degrees of expanded microcrystalline graphite reduced, and local sp² regions were recovered. The expanded microcrystalline graphite particles contained abundant network pore structures with pore sizes of 2-5 nm.

Key words: microcrystalline graphite; oxidation; expansion; structure; mineralogy.

石墨烯的发现及其快速发展,极大地提升了石墨的资源价值.石墨优异的理化性能,使其成为我国重要的战略矿物资源(She *et al.*, 2016; 方谦等, 2018).作为第二大类石墨资源,微晶石墨颗粒细小,

单晶尺寸<1 μm(鲜海洋等, 2015).相较于鳞片石墨,微晶石墨具有近各向同性的特点(Shen *et al.*, 2015),更易被加工为纳米石墨.

当前纳米石墨具有较为广泛的应用范围,可应

用于太阳能光热设备和气体传感器等领域(Blechta *et al.*, 2016; Malliga and Rajasekhar, 2017); 经氧化后可作为药物载体或有机污染吸附剂(Kim *et al.*, 2012; Zhang *et al.*, 2015); 经复合后可增强复合材料的导电性能和能源转换效率(Saji *et al.*, 2015; Wang *et al.*, 2017), 在蓄热和染料敏化太阳能电池等领域具有潜在应用前景(Pielichowska *et al.*, 2016; 许丽丽等, 2017). 相较于纳米石墨, 微晶石墨主要用于刹车片、碳素制品、润滑剂、耐火材料、粉末冶金和橡胶等加工, 其产品附加值低, 资源利用率低.

在国家政策日益重视石墨资源以及迫切需要提高微晶石墨产品附加值的背景下, 微晶石墨在纳米石墨器件、石墨烯和锂离子电池负极材料等方面的应用研究逐渐深入(Wang *et al.*, 2015; Xian *et al.*, 2015). 如 Strom *et al.* (2010) 利用叠氮基苯丙氨酸对微晶石墨进行剥离并功能化, 成功制备了厚度小于 5 层, 且每 13 个碳有 1 个苯丙氨酸取代基的功能化石墨烯. 为提高微晶石墨负极材料的比容量以及循环和倍率性能, Kim *et al.* (2014) 在硬碳颗粒上涂覆微晶石墨和沥青混合物, 经高温碳化后, 获得硬碳和微晶石墨核壳结构复合材料. 结果表明增加微晶石墨可提高填料密度, 且制备的复合材料表现出高容量、高初始库仑效率的充电/放电能力和良好的循环稳定性. 而 Park *et al.* (2013) 将微晶石墨和碳纳米纤维机械共混、碳化和石墨化后制备了分布较多的多孔隙结构的人工合成石墨基体, 结果表明该石墨基体具有较好的倍率性能, 其内部孔隙结构有利于提高石墨负极材料的库仑效率和循环性能. 为了缓解锂离子电池石墨类负极材料在嵌锂过程中电极的体积膨胀, 改善循环性能, 通常需要进行微膨胀处理(Jian *et al.*, 2012; Lin *et al.*, 2014). 鳞片石墨的膨胀技术较为成熟, 其研究成果较为丰富. 鳞片石墨制备的膨胀石墨密度极低, 虽然其比容量相比石墨原料有了显著提升, 但其膨胀体积仍然较大, 其体积能量密度往往较低, 影响了其进一步的应用. 微晶石墨因其颗粒细小, 单颗粒膨化体积变化较小, 因而经膨胀后在锂离子负极材料方面具有广阔的应用前景. 而当前人们对于膨胀微晶石墨的制备技术以及氧化、膨胀过程中微晶石墨的结构变化却鲜有研究.

湖南郴州是我国最大的微晶石墨矿产区, 供应能力占世界 90% 以上, 固定碳含量高, 质量好. 因此, 本文以湖南郴州微晶石墨为原料, 采用改进的 Hummers 法制备了氧化微晶石墨, 再经高温膨胀后获得膨胀微晶石墨, 并对微晶石墨在氧化和膨胀过程中结

构的变化规律进行研究. 本研究可为微晶石墨资源的开发利用提供新思路, 具有重要的现实意义.

1 实验与方法

1.1 原料与试剂

原料: 微晶石墨样品(HJC), 灰—黑色粉末, 采自湖南郴州, 粒度 $< 74 \mu\text{m}$. 其中 HJC 样品固定碳含量为 81.54%, 灰分为 14.35%, 挥发分为 4.11%. 灰分组成有: SiO_2 (7.85%), Al_2O_3 (3.95%), Fe_2O_3 (1.06%), CaO (0.41%), MgO (0.14%), K_2O (0.38%), Na_2O (0.14%), TiO_2 (0.21%), P_2O_5 (0.05%), MnO (0.01%), 其他(0.15%). 试剂: 盐酸(HCl, 36%~38%, AR); 氢氟酸(HF, 40%, AR); 浓硫酸(H_2SO_4 , 95%~98%, AR); 高锰酸钾(KMnO_4 , $\geq 95\%$, AR); 双氧水(H_2O_2 , 5%), 均为市售.

1.2 制备方法

采用超声—混酸法对样品 HJC 进行提纯, 获得高纯微晶石墨 HJC-C(段佳琪等, 2017). 采用改进的 Hummers 法对 HJC-C 样品进行氧化, 通过改变 KMnO_4 用量制得不同氧化程度的氧化微晶石墨, 再经高温膨胀后即得膨胀微晶石墨样品. 具体实验步骤如下:

(1) 冰水浴条件下, 将 3.000 0 g 高纯微晶石墨样品加入装有 45 mL 98% 浓硫酸的烧杯中, 然后缓慢地加入 1.200 0 g KMnO_4 , 控制反应温度在 10°C 以下, 并持续搅拌 30 min.

(2) 将步骤(1)中的反应体系转移至 35°C 水浴条件下继续搅拌 30 min.

(3) 向步骤(2)中的反应体系加入超纯水进行稀释, 并控制温度不超过 70°C , 当温度不再上升后加入一定量 5% H_2O_2 至反应体系无气体产生, 用超纯水洗涤样品至中性后, 将样品在 60°C 烘箱中烘 12 h 后得氧化微晶石墨样品.

(4) 将氧化微晶石墨样品置于带盖的石英坩埚中, 然后放入 900°C 高温炉中保持 60 s, 取出后待石英坩埚降至室温即得膨胀微晶石墨样品.

(5) 重复上述(1)~(3)操作, 通过改变 KMnO_4 用量, 分别为 2.400 0 g、3.600 0 g 和 4.800 0 g, 制得系列不同氧化程度的氧化微晶石墨样品, 编号为 HJC-C- n KP($n=0.4, 0.8, 1.2, 1.6, n$ 为氧化每克石墨所需的 KMnO_4 用量, g).

(6) 重复上述(4)操作, 获得系列膨胀微晶石墨

样品,编号分别为 HJC-C- n P.

1.3 测试表征方法

根据 GB/T 3521-2008 石墨化学分析方法依次对样品进行挥发分和灰分的测定;采用荷兰波长色散型 X 射线荧光光谱仪(XRF)对灰分进行化学成分测定;采用荷兰 PANalytical X'Pert PRO 型 X 射线衍射仪(XRD)对样品进行晶体结构的测定,测试条件:Cu 靶,管压 40 kV,管流 40 mA,狭缝系统:DS 1/2°,SS 0.04 rad,AAS 5.5 mm,扫描范围 5°~65°;采用德国 Zeiss Ultra 55 型场发射扫描电镜(FE-SEM)对样品进行显微形貌分析;采用美国 Nicolet 5700 型红外吸收光谱仪(FTIR)对样品进行含氧官能团的测定,KBr 压片法制样,扫描范围:4 000~400 cm^{-1} ;采用英国 Renishaw inVia 型光谱仪对样品进行 Raman 测试,Ar⁺ 激发源,激光波长为 514.5 nm,扫描范围 400~4 000 cm^{-1} .

2 结果与讨论

2.1 膨胀微晶石墨形貌与孔隙特征

图 1 为 HJC-C- n P 系列氧化微晶石墨样品经 900 °C 高温膨胀后产物的宏观形貌.由图可知,HJC-C-0.4KP 宏观形貌上无明显变化(图 1a);HJC-C-0.8KP 出现轻微的膨化,石英坩埚壁上粘附了少量膨胀微晶石墨(图 1b);HJC-C-1.2KP 和 HJC-C-1.6KP 均发生了明显的膨化现象,石英坩埚壁上粘附了大量膨胀微晶石墨(图 1c 和 1d),且随 KMnO_4 用量的增大,膨化现象更加明显和剧烈.

图 2 为膨胀微晶石墨样品 HJC-C-1.2P 和 HJC-C-1.6P 的 SEM 图.由图可知,当氧化程度较低时(HJC-C-1.2P),经高温处理后产物颗粒边缘因氧化和剥离而呈薄纱状的石墨薄片,未见明显孔结构.当氧化程度较高时(HJC-C-1.6P),经高温处理后产物的微观形貌中具有明显的 V 型开裂和丰富的网络型孔隙结构.这些孔隙的形成与结构层中含氧官能团、层间域中水分子及层间化合物在高温时迅速脱去所形成的气体压力有关(McAllister *et al.*,2007).

图 3 为样品 HJC-C-1.6P 的氮气脱吸附曲线(a)与 BJH 孔径分布曲线(b).由图可知,吸附曲线属于 IV 类吸附等温线,表现出介孔特征,孔径主要集中在 2~5 nm;随着氧化程度的增加,系列膨胀样品的比表面积逐渐增大(表 1).

2.2 微晶石墨氧化与膨胀过程中层间距变化

图 4a 为 HJC-C- n KP 系列氧化微晶石墨样品

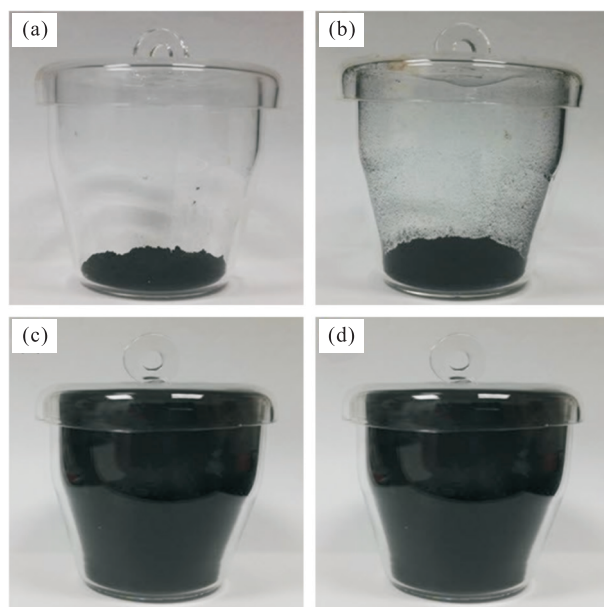


图 1 HJC-C- n KP 系列样品经高温膨胀后的照片

Fig.1 Pictures of HJC-C- n KP samples after high temperature expansion

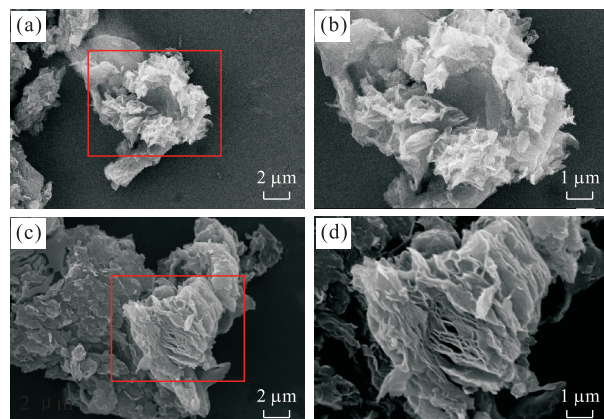


图 2 膨胀微晶石墨样品的 SEM 图

Fig.2 SEM of expanded microcrystalline graphite samples a.HJC-C-1.2P 样品的 SEM 图;b.HJC-C-1.2P 样品的 SEM 图选区放大图;c.HJC-C-1.6P 样品的 SEM 图;d.HJC-C-1.6P 样品的 SEM 图选区放大图

的 XRD 图.由图可知,氧化程度较低时($\text{KMnO}_4 \leq 0.8 \text{ g}$),产物中除了微晶石墨 d_{002} 特征衍射峰外,并未产生新的特征衍射.随着 KMnO_4 用量的增加, d_{002} 衍射峰强度降低,峰形宽化,但最大面网间距值增大,表明 H_2SO_4 或 HSO_4^- 已进入石墨层间(Pang *et al.*,2015).氧化达到一定程度($\text{KMnO}_4 = 1.2 \text{ g}$),产物结构中出现了新的特征衍射($d = 0.694 \text{ nm}$),表明在该氧化程度下产物出现了新的结构物相,即氧化微晶石墨.进一步增加 KMnO_4 用量时($\text{KMnO}_4 = 1.6 \text{ g}$),微晶石墨 d_{002} 特征衍射峰消

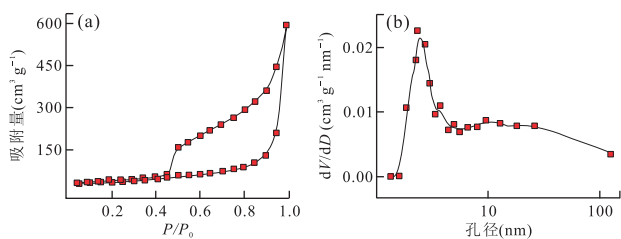


图 3 样品 HJC-C-1.6P 的氮气脱吸附曲线 (a) 与 BJH 孔径分布曲线 (b)

Fig.3 N_2 adsorption-desorption isotherms (a) and pore size distributions calculated by BJH method (b) of HJC-C-1.6P

表 1 各膨胀微晶石墨样品的比表面积和孔容

Table 1 The specific surface areas and pore capacity of expanded microcrystalline graphite samples

样品名称	BET 比表面积(m^2/g)	孔容(cm^3/g)	平均孔径(nm)
HJC-C-0.4P	59.88	—	—
HJC-C-0.8P	65.89	—	—
HJC-C-1.2P	137.53	—	—
HJC-C-1.6P	189.75	1.02	29.33

注：“—”表示未检测。

失,氧化微晶石墨特征衍射峰强度增强,且 d 值增加.这是因为微晶石墨片层经氧化后,氧化区域带负电,并协同片层未氧化区域的共轭体系排斥而使微晶石墨层间域增大,且进一步促进插层反应而导致 d 值增加(Ying *et al.*, 2008; Kuan *et al.*, 2012).且通过与文献(Wang *et al.*, 2015)的对比分析可知,相较于鳞片石墨,微晶石墨在较低 $KMnO_4$ 用量时即可被完全氧化.

图 4b 为 HJC-C- n P 系列膨胀微晶石墨样品的

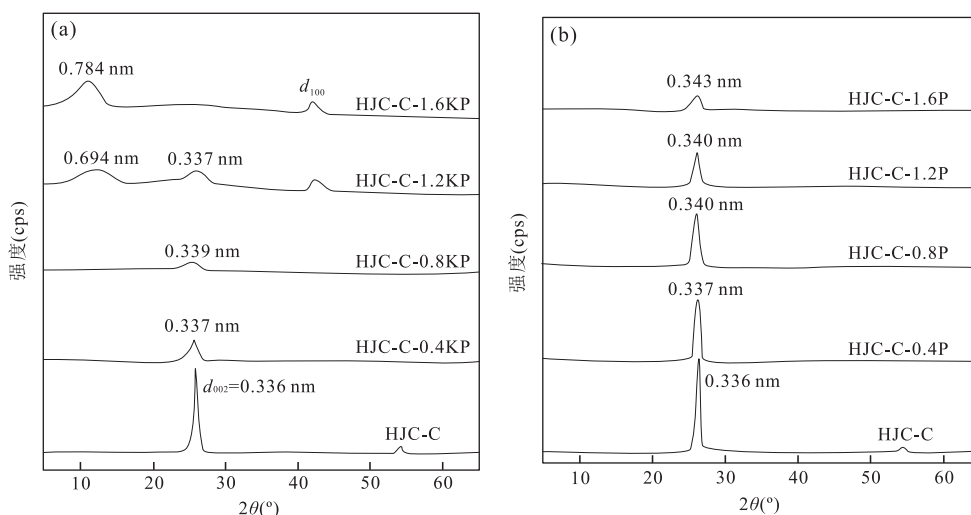


图 4 微晶石墨氧化(a)和膨胀(b)后产物 XRD 图

Fig.4 XRD of oxidized microcrystalline graphite samples (a) and expanded microcrystalline graphite samples (b)

XRD 图.由图可知,氧化程度较低时($KMnO_4 \leq 0.8 g$),膨胀后的产物主要衍射为微晶石墨 d_{002} 特征衍射峰,其晶形较为尖锐且强度较高.该低氧化程度条件下,微晶石墨未被或较少被氧化插层,从而导致石墨结构层层间域未被撑开,可膨胀性较低,从而表现出如图 1a 和图 1b 的膨胀效果.低氧化程度的微晶石墨其膨胀性较差,结构层剥离程度较低,从而导致其比表面积较小,增加幅度不大.当提高微晶石墨的氧化程度时,结构层被氧化,层间域被插层而增大,可膨胀性增加.经高温膨胀后,HJC-C-1.2KP 和 HJC-C-1.6KP 样品氧化微晶石墨特征衍射峰消失,微晶石墨 d_{002} 特征衍射峰重现,表明氧化微晶石墨样品在高温膨胀后结构片层上的含氧官能团被还原,位于层间域中的插层酸根离子、 H_2O 或化合物分解或挥发而导致微晶石墨被膨化,出现如图 1c 和图 1d 的宏观膨胀现象.由于膨胀后的微晶石墨微观结构中出现大量的孔结构(图 2),从而导致其比表面积的大幅度增加(表 1).相较于热膨胀前,HJC-C- n P 系列膨胀微晶石墨样品的 d_{002} 特征衍射峰的峰形对称性更好,半峰宽减小,表明该系列膨胀微晶石墨样品的片层堆叠更有序.

2.3 微晶石墨氧化与膨胀过程中化学键变化

图 5 为微晶石墨氧化和膨胀后产物 FTIR 图.由图可知,微晶石墨经氧化膨胀后结构中出现了官能团的变化,其官能团类型及产生波数如表 2 所示.HJC-C- n KP 和 HJC-C- n P 系列样品中,位于 $3700 \sim 3000 cm^{-1}$ 的吸收带,与氧化微晶石墨结构中羟基和水的伸缩振动相关. $1739 cm^{-1}$ 附近的吸收峰归

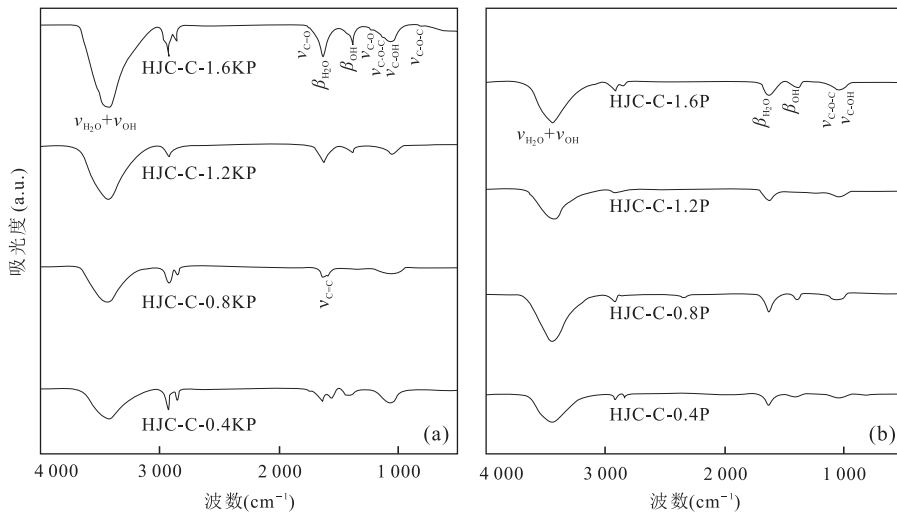


图 5 微晶石墨氧化(a)和膨胀(b)后产物 FTIR 图

Fig.5 FTIR of oxidized microcrystalline graphite samples (a) and expanded microcrystalline graphite samples (b)

表 2 样品的 FTIR 谱图中官能团类型及波数

Table 2 The type of functional group and the wavenumbers in the FTIR

官能团类型	C—OH		C=C	C=O	C—O	C—O—C	H ₂ O(OH)	
	ν	β	ν	ν	ν	ν	ν	β
波数(cm^{-1})	1 048, 1 090	1 384	1 578, 1 462	1 739	1 270	880, 1 120	3 434	1 631

属于氧化微晶石墨片层边缘羧基和羰基中的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动 (Zhang *et al.*, 2016); $1\ 631\ \text{cm}^{-1}$ 附近的吸收峰归属于水分子的 $-\text{OH}$ 弯曲振动; $1\ 578\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 462\ \text{cm}^{-1}$ 附近吸收峰由相邻碳原子间以 sp^2 化学键联结的 $\text{C}=\text{C}$ 的伸缩振动引起; $1\ 384\ \text{cm}^{-1}$ 附近吸收峰为氧化微晶石墨结构中的 $-\text{OH}$ 弯曲振动引起 (Bourlinos *et al.*, 2003); 而附近红外吸收由 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动引起 (Park *et al.*, 2008); $1\ 270\ \text{cm}^{-1}$ 附近吸收峰为羧基的 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动; $1\ 120\ \text{cm}^{-1}$ 和 $880\ \text{cm}^{-1}$ 附近的振动吸收分别由 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的伸缩振动和弯曲振动产生 (Acik *et al.*, 2011).

图 5a 为 HJC-C- n KP 系列氧化微晶石墨样品的 FTIR 图. 由图可知, 随着 KMnO_4 用量的增加, ν_{OH} 、 β_{OH} 和 $\nu_{\text{C-O-C}}$ 的振动吸收峰明显增强, 同时 $\nu_{\text{C=O}}$ 和 $\nu_{\text{C-O}}$ 也表现出增强的趋势; 但 $1\ 578\ \text{cm}^{-1}$ 附近 $\nu_{\text{C=C}}$ 的振动吸收峰逐渐减弱至基本消失. 由于微晶石墨在氧化的过程中, 随着氧化程度逐渐增高, 结构中含氧基团的量逐渐增加, 而 sp^2 杂化类型的碳原子数目逐渐减少 (冯明珠等, 2016), 即结构中存在的 $\text{C}=\text{C}$ 键逐渐减少, 进而导致与羟基、羧基和环氧基相关的含氧官能团的振动吸收峰逐渐增强, $\nu_{\text{C=C}}$ 所引起的红外吸收峰逐渐减弱, 以至于无法区分而消失.

图 5b 为 HJC-C- n P 系列膨胀微晶石墨样品的

FTIR 图. 由图可知, 经高温膨胀后, ν_{OH} 和 $\nu_{\text{C=O}}$ 的振动吸收峰明显减弱或消失, 表明高温膨胀时氧化微晶石墨结构中的部分含氧官能团脱失, 导致氧化微晶石墨被还原. 且研究发现氧化微晶石墨氧化程度越低, 其还原程度越高, 但膨胀效果越差, 与 XRD 和 SEM 分析结果一致.

2.4 微晶石墨氧化与膨胀过程中结构缺陷与无序度变化

图 6 为微晶石墨氧化和膨胀后产物 Raman 图, 并通过 Lorentz 分峰拟合后获得了相关的谱学参数, 如表 3 所示. 图 6a 为 HJC-C- n KP 系列氧化微晶石墨样品的 Raman 图. 结合表 3 可知, 随着 KMnO_4 用量的增加, 氧化微晶石墨样品的 D 峰半峰宽从 $38.01\ \text{cm}^{-1}$ 增大至 $130.20\ \text{cm}^{-1}$, G 峰的半峰宽从 $22.00\ \text{cm}^{-1}$ 增大至 $74.78\ \text{cm}^{-1}$, 且 G 峰的峰位相对 HJC-C 样品 ($1\ 581.53\ \text{cm}^{-1}$) 发生了较大的红移, $I_{\text{D}}/I_{\text{G}}$ 值从 0.43 增大至 1.44, 表明随着氧化程度的增加, HJC-C- n KP 系列样品的结构缺陷与无序度亦逐渐增加.

图 6b 为 HJC-C- n P 系列膨胀微晶石墨样品的 Raman 图. 结合表 3 可知, 经高温膨胀后, 随 HJC-C- n KP 系列氧化微晶石墨样品氧化程度的增加, HJC-C- n P 系列样品的 D 峰半峰宽、G 峰半峰宽

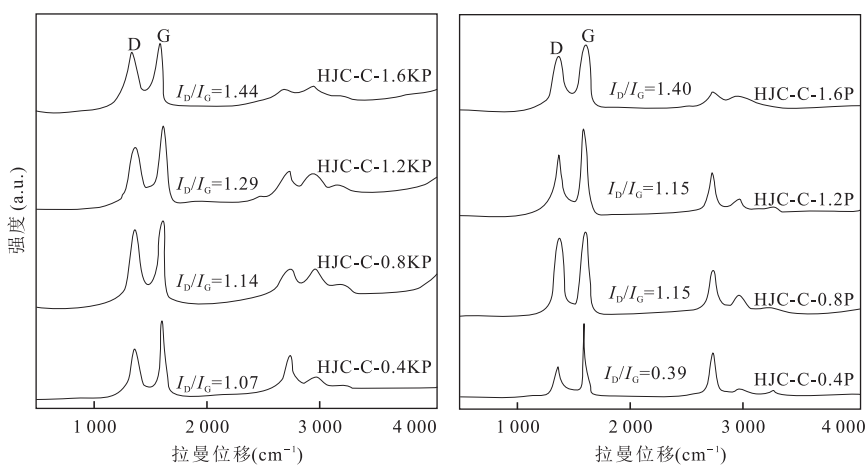


图 6 微晶石墨氧化(a)和膨胀(b)后产物 Raman 图

Fig.6 Raman diagrams of oxidized microcrystalline graphite samples (a) and expanded microcrystalline graphite samples (b)

表 3 HJC-C-*n*KP 系列和 HJC-C-*n*P 系列样品的 Raman 光谱参数Table 3 Raman spectral parameters of HJC-C-*n*KP and HJC-C-*n*P samples

样品编号	D 峰(cm^{-1})		G 峰(cm^{-1})		峰间距 (cm^{-1})	I_D/I_G
	峰位	半峰宽	峰位	半峰宽		
HJC-C	1 352.21	38.01	1 581.53	22.00	229.32	0.43
HJC-C-0.4KP	1 350.05	86.45	1 589.12	47.78	239.07	1.07
HJC-C-0.8KP	1 349.50	93.30	1 590.34	52.27	240.84	1.14
HJC-C-1.2KP	1 351.20	115.96	1 589.39	65.75	238.19	1.29
HJC-C-1.6KP	1 354.96	130.20	1 587.16	74.78	232.20	1.44
HJC-C-0.4P	1 356.43	70.79	1 583.27	30.92	226.84	0.88
HJC-C-0.8P	1 356.61	69.51	1 589.80	54.40	233.19	1.15
HJC-C-1.2P	1 355.10	89.74	1 586.34	54.18	231.24	1.15
HJC-C-1.6P	1 355.29	123.53	1 588.52	67.38	233.23	1.40

及 I_D/I_G 逐渐增加,表明 HJC-C-*n*P 系列样品的结构缺陷与 HJC-C-*n*KP 系列样品的氧化程度呈正相关关系。相较于 HJC-C-*n*KP 系列样品, HJC-C-*n*P 系列样品的 I_D/I_G 值在一定程度上减小,表明高温处理后产物结构中部分 sp^2 区域得到了恢复。

3 结论

(1) 膨胀微晶石墨颗粒呈“蠕虫”状,含有大量的 V 型开裂和丰富的网络型孔隙结构,孔径集中在 2~5 nm。随着氧化程度的增加,膨胀微晶石墨的比表面积逐渐增大。

(2) 微晶石墨相较于鳞片石墨易于被氧化。

(3) 氧化插层阶段,随着 KMnO_4 用量的增加,微晶石墨片层逐渐被氧化,层间距增大,进入石墨层间的 H_2SO_4 或 HSO_4^- 逐渐增多,同时微晶石墨结

构层因氧化而接上羟基、羧基和环氧基等含氧官能团,进而导致结构缺陷与无序度逐渐增加。

(4) 高温膨胀后,氧化微晶石墨被还原,片层堆叠更有序,结构中的部分吸附水和含氧官能团被除去,结构缺陷与无序度有所减小,部分 sp^2 区域恢复。

致谢:感谢匿名审稿专家提出的宝贵意见和建议!

References

- Acik, M., Lee, G., Mattevi, C., et al., 2011. The Role of Oxygen during Thermal Reduction of Graphene Oxide Studied by Infrared Absorption Spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(40): 19761–19781. <https://doi.org/10.1021/jp2052618>
- Blechta, V., Mergl, M., Drogowska, K., et al., 2016. NO_2 Sensor with a Graphite Nanopowder Working Electrode. *Sensors & Actuators B: Chemical*, 226: 299–304. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.11.130>
- Bourlinos, A.B., Gournis, D., Petridis, D., et al., 2003. Graphite Oxide: Chemical Reduction to Graphite and Surface Modification with Primary Aliphatic Amines and Amino Acids. *Langmuir*, 19(15): 6050–6055. <https://doi.org/10.1021/la026525h>
- Duan, J.Q., Sun, H.J., Peng, T.J., 2017. Purification of Microcrystalline Graphite by Ultrasonic Treatment and Mixed Acid. *Non-Metallic Mines*, 40(1): 58–61 (in Chinese with English abstract).
- Fang, Q., Hong, H.L., Zhao, L.L., et al., 2018. Climatic Implication of Authigenic Minerals Formed during Pedogenic Weathering Processes. *Earth Science*, 43(3): 753–769 (in Chinese with English abstract). <https://doi.org/10.3799/dqkx.2018.905>
- Feng, M.Z., Peng, T.J., Sun, H.J., et al., 2016. Effect of Oxidation

- Degree on Structure and Cation Exchange Capacity of Graphite Oxide. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 32(3): 427—433 (in Chinese with English abstract).
- Jian, Z. M., Liu, H. B., Kuang, J. C., et al., 2012. Natural Flake Graphite Modified by Mild Oxidation and Carbon Coating Treatment as Anode Material for Lithium Ion Batteries. *Procedia Engineering*, 27: 55—62. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2011.12.424>
- Kim, H. M., Kim, K. M., Lee, K. H., et al., 2012. Nano-Bio Interaction between Graphite Oxide Nanoparticles and Human Blood Components. *European Journal of Inorganic Chemistry*, (32): 5343—5349. <https://doi.org/10.1002/ejic.201200587>
- Kim, K. J., Lee, T. S., Kim, H. G., et al., 2014. A Hard Carbon/Microcrystalline Graphite/Carbon Composite with a Core-Shell Structure as Novel Anode Materials for Lithium-Ion Batteries. *Electrochimica Acta*, 135(22): 27—34. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.04.171>
- Kuan, C. F., Tsai, K. C., Chen, C. H., et al., 2012. Preparation of Expandable Graphite via H₂O₂-Hydrothermal Process and Its Effect on Properties of High-Density Polyethylene Composites. *Polymer Composites*, 33(6): 872—880. <https://doi.org/10.1002/pc.22224>
- Lin, Y. X., Huang, Z. H., Yu, X. L., et al., 2014. Mildly Expanded Graphite for Anode Materials of Lithium Ion Battery Synthesized with Perchloric Acid. *Electrochimica Acta*, 116(2): 170—174. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.11.057>
- Malliga, T. V., Rajasekhar, R. V. J., 2017. Preparation and Characterization of Nanographite- and CuO-Based Absorber and Performance Evaluation of Solar Air-Heating Collector. *Journal of Thermal Analysis & Calorimetry*, 129(1): 233—240. <https://doi.org/10.1007/s10973-017-6155-1>
- McAllister, M. J., Li, J. L., Adamson, D. H., et al., 2007. Single Sheet Functionalized Graphene by Oxidation and Thermal Expansion of Graphite. *Chemistry of Materials*, 19(18): 4396—4404. <https://doi.org/10.1021/cm0630800>
- Pang, X. Y., Tian, Y., Weng, M. Q., 2015. Preparation of Expandable Graphite with Silicate Assistant Intercalation and Its Effect on Flame Retardancy of Ethylene Vinyl Acetate Composite. *Polymer Composites*, 36(8): 1407—1416. <https://doi.org/10.1002/pc.23047>
- Park, S., Lee, K. S., Bozoklu, G., et al., 2008. Graphene Oxide Papers Modified by Divalent Ions—Enhancing Mechanical Properties via Chemical Cross-Linking. *ACS Nano*, 2(3): 572—578. <https://doi.org/10.1021/nn700349a>
- Park, T. H., Yeo, J. S., Seo, M. H., et al., 2013. Enhancing the Rate Performance of Graphite Anodes through Addition of Natural Graphite/Carbon Nanofibers in Lithium-Ion Batteries. *Electrochimica Acta*, 93: 236—240. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.12.124>
- Pielichowska, K., Bieda, J., Szatkowski, P., 2016. Polyurethane/Graphite Nano-Platelet Composites for Thermal Energy Storage. *Renewable Energy*, 91: 456—465. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2016.01.076>
- Saji, J., Khare, A., Mahapatra, S. P., 2015. Impedance and Dielectric Spectroscopy of Nano-Graphite Reinforced Silicon Elastomer Nanocomposites. *Fibers & Polymers*, 16(4): 883—893. <https://doi.org/10.1007/s12221-015-0883-2>
- She, Z., Yang, F., Liu, W., et al., 2016. The Termination and Aftermath of the Lomagundi-Jatuli Carbon Isotope Excursions in the Paleoproterozoic Hutuo Group, North China. *Journal of Earth Science*, 27(2): 297—316. <https://doi.org/10.1007/s12583-015-0654-4>
- Shen, K., Huang, Z. H., Hu, K. X., et al., 2015. Advantages of Natural Microcrystalline Graphite Filler over Petroleum Coke in Isotropic Graphite Preparation. *Carbon*, 90: 197—206. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.03.068>
- Strom, T. A., Dillon, E. P., Hamilton, C. E., et al., 2010. Nitrene Addition to Exfoliated Graphene: A One-Step Route to Highly Functionalized Graphene. *Chemical Communications*, 46(23): 4097—4099. <https://doi.org/10.1039/C001488E>
- Wang, J., Huang, J., Yan, R., et al., 2015. Graphene Microsheets from Natural Microcrystalline Graphite Minerals: Scalable Synthesis and Unusual Energy Storage. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(6): 3144—3150. <https://doi.org/10.1039/C4TA06332E>
- Wang, J. J., Li, G. Z., Feng, L. J., et al., 2017. Nano-Graphite Controlling Properties of Novel Composites with Damping-Absorption Functions and Storage-Loss Behaviors: Nano-Graphite/Pzt-Pmn-Pnn/Rtv. *Current Applied Physics*, 17(2): 130—136. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2016.11.019>
- Xian, H. Y., Peng, T. J., Sun, H. J., et al., 2015. Mineralogical Characteristics of Some Typical Graphite Samples in China. *Acta Mineralogica Sinica*, 35(3): 395—405 (in Chinese with English abstract).
- Xian, H. Y., Peng, T. J., Sun, H. J., et al., 2015. Preparation, Characterization and Supercapacitive Performance of Graphene Nanosheets from Microcrystalline Graphite. *Journal of Materials Science Materials in Electronics*, 26(1): 242—249. <https://doi.org/10.1007/s10854-014-2391-3>
- Xu, L. L., Jin, Z. M., Mei, S. H., 2017. Deformation-DIA Coupled with Synchrotron X-Ray Diffraction and Its Appli-

cations to Deformation Experiments of Minerals at High Temperature and High Pressure. *Earth Science*, 42(6): 974–989 (in Chinese with English abstract). <https://doi.org/10.3799/dqkx.2017.078>

Ying, Z.R., Lin, X.M., Qi, Y., et al., 2008. Preparation and Characterization of Low-Temperature Expandable Graphite. *Materials Research Bulletin*, 43(10): 2677–2686. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2007.10.027>

Zhang, B., Li, F., Wu, T., et al., 2015. Adsorption of P-Nitrophenol from Aqueous Solutions Using Nanographite Oxide. *Colloids & Surfaces A: Physicochemical & Engineering Aspects*, 464: 78–88. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2014.10.020>

Zhang, F.S., Zhao, Q., Yan, X., et al., 2016. Rapid Preparation of Expanded Graphite by Microwave Irradiation for the Extraction of Triazine Herbicides in Milk Samples.

Food Chemistry, 197: 943–949. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.11.056>

附中文参考文献

段佳琪, 孙红娟, 彭同江, 2017. 超声-混酸法提纯微晶石墨. *非金属矿*, 40(1): 58–61.

方谦, 洪汉烈, 赵璐璐, 等, 2018. 风化成土过程中自生矿物的气候指示意义. *地球科学*, 43(3): 753–769.

冯明珠, 彭同江, 孙红娟, 等, 2016. 氧化程度对氧化石墨结构与阳离子交换容量的影响. *无机化学学报*, 32(3): 427–433.

鲜海洋, 彭同江, 孙红娟, 等, 2015. 我国若干典型石墨矿山石墨的矿物学特征. *矿物学报*, 35(3): 395–405.

许丽丽, 金振民, Mei, S.H., 2017. D-DIA 装置与同步辐射源结合技术及其在矿物高温高压变形实验中的应用. *地球科学*, 42(6): 974–989.