文章编号:1007-9629(2021)05-1018-06

水性微纳米薄层石墨防腐涂料的制备

王姚¹,邓跃全¹,贾彬²,杨威¹,李果¹

(1. 西南科技大学 材料科学与工程学院, 四川 绵阳 621010;

2. 西南科技大学 微纳米颗粒应用研究科技国际合作实验室, 四川 绵阳 621010)

摘要:提出了一种采用膨胀-分散-砂磨体系来制备水性微纳米薄层石墨材料的新方法,并成功应用 于水性工业防腐涂料.采用冷场发射扫描电镜(FESEM)、原子力显微镜(AFM)及纳米粒度分析仪 对制得的水性微纳米薄层石墨材料形貌结构、宽度、厚度及粒径进行了表征,并通过耐水、耐盐水试 验,对水性微纳米薄层石墨防腐涂料的耐腐蚀性进行了评价.结果表明:所获得的水性微纳米薄层石 墨材料厚度为5~27 nm,宽度为5~50 µm,平均粒径在17 µm 左右;利用其制备的防腐涂料具有很好 的耐水性,在浸水720 h后仍与原样板几乎无异,远超48 h的行业标准要求;防腐涂料的挥发性有机 物(VOC)含量不大于10 g/L,远远小于行业标准中低于300 g/L的要求.

关键词:微纳米;薄层;石墨;水性防腐涂料

中图分类号:TU56 文献标志码:A

doi:10.3969/j.issn.1007-9629.2021.05.016

Preparation of Waterborne Micro-nano Thin Layer Graphite Anti-corrosive Coating

WANG Yao¹, DENG Yuequan¹, JIA Bin², YANG Wei¹, LI Guo¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang
 621010, China; 2. Micro-Nanoparticle Application Research Technology International Cooperation Laboratory,
 Southwest University of Science and Technology, Mianyang
 621010, China)

Abstract: A new method for the preparation of waterborne micro-nano thin layer graphite materials by expansion-dispersion-sanding was proposed and successfully applied to waterborne industrial anti-corrosive coating. The morphology, width, thickness and particle size of the prepared waterborne micro-nano thin layer graphite materials were characterized by field-emission scanning electron microscopy (FESEM), atomic force microscopy (AFM) and nano-particle size analyzer. The corrosion resistance of the waterborne micro-nano thin layer graphite anti-corrosive coating was evaluated by water and salt water resistance tests. The results show that the thickness and width of waterborne micro-nano thin layer graphite materials are 5 nm to 27 nm and 5 μ m to 50 μ m respectively, and the average particle diameter is about 17 μ m. The anti-corrosion property of coating prepared by waterborne micro-nano thin layer graphite materials is good, and the sample board is the same as the original board after soaking for 720 h, which far exceeds the standard requirement of 48 h. The volatile organic content (VOC) of the coating was less than 10 g/L, which is much lower than 300 g/L.

Key words: micro-nano; thin layer; graphite; waterborne anti-corrosive coating

石墨烯是一种新型石墨材料,自问世以来就备 受瞩目.它是一种由碳原子紧密堆积构成的二维晶

收稿日期:2019-08-29;修订日期:2019-10-18

基金项目:四川金和新型建材有限公司校企合作项目(18zh0382)

第一作者:王 姚(1995-),女,四川成都人,西南科技大学硕士生.E-mail: yaowang0112@126.com

通讯作者:邓跃全(1965—),男,四川绵阳人,西南科技大学教授,硕士生导师,硕士.E-mail: dengyuequan@126.com

体,碳原子之间以 sp2杂化轨道键合成蜂窝状的晶格,是目前世界上最薄,但硬度最强的纳米材料^[1-3]; 另外,其片状结构带来的良好屏蔽作用可以改善涂 层的耐腐蚀性能^[4-11].目前石墨烯的制备方法有多种,如机械剥离法、氧化还原法、外延生长法、气相 沉淀法等^[12-15],但成本都很高,市场价格为7000~ 20000元/kg,而且石墨的疏水性很强,不适用于水性 体系,这些问题严重制约了其推广应用.

油性防腐涂料虽然干燥性、耐水性能好,但会产 生大量的挥发性有机溶剂,造成环境严重污染,在多 个领域均被强制性禁止使用^[16-20].本文提出了一种采 用膨胀-分散-砂磨体系来制备水性微纳米尺寸薄层 石墨材料的新方法,通过设计改性助剂体系,制得分 散性良好的水性微纳米薄层石墨,并成功应用于水 性工业防腐涂料的制备.

1 试验

1.1 原料及试剂

可膨胀石墨(鳞片尺寸0.2 mm,晶体粒径0.1 mm), 青岛隆源碳材料有限公司,其膨胀机理为:利用高温将石 墨层间插层物(化合物)汽化,产生的膨胀力使石墨片 层发生分离并致其体积膨胀.可膨胀石墨的热分析如 图1所示(试验条件:25~1000℃,空气气氛).分析图 1的DSC曲线可以发现:该曲线在80~700℃区间有1 个较宽的吸热峰,这主要是可膨胀石墨层间化合物在 此过程中分解、汽化所致;膨胀从200℃左右开始,至 450℃以上汽化的白色雾状气体消失,体积不再增大, 说明膨胀在450℃以上完成;450~700℃范围有吸热 发生,分析认为是石墨与氧反应前的吸热过程;700℃ 以后,开始反应生成CO₂,放出热量,导致700~850℃ 区间内有1个放热峰.分析图1的TGA曲线可以发 现:可膨胀石墨失重分为2个阶段,在25~700℃区



图 1 可膨胀石墨的 DSC-TGA 图 Fig. 1 DSC-TGA image of expandable graphite

间,石墨失重率约30.2%,正好对应DSC曲线上的吸 热峰位置;在700~850℃区间,失去剩余的质量,与 DSC曲线上的放热峰对应^[21-22].

消泡剂(XHD103),自贡市鑫海达化工有限公司;成膜助剂(醇酯-12),广州雅创贸易有限公司;多 聚磷酸锌,威海宏业精细化工有限公司;羟乙基纤维 素,广州市润宏化工有限公司;增稠剂(ZC804),广州 市中万新材料有限公司;偶联剂(KH550),南京优普 化工有限公司;分散剂(DS-172),天津赫普菲乐新材 料有限公司;苯丙乳液,河南赛恩化工产品有限公 司;防腐剂(KS-275),济南卡松化工有限公司;铁红 粉(氧化铁红130),广州展飞化工科技有限公司;石 粉,四川雅安宝兴县宇涛实业有限责任公司;三聚磷 酸铝,山东千贝化工有限公司;钢板,市售;亚硝酸 钠,分析纯,市售.

1.2 仪器设备

SDT Q160热分析仪,美国 TA 仪器公司;JJ-1大 功率电动搅拌器,常州澳华仪器有限公司;箱式电阻 炉,沈阳市节能电炉厂;YL8022-C单相双值电容异 步电动机,天津市静海县陈兴电机厂;SDF400分散 砂磨机,莱州市成悦化工机械厂;JY20002电子天平, 上海舜宇恒平科学仪器有限公司;GZQ漆膜干燥时 间试验器,上海瞰翔仪器设备有限公司;90PLUS纳 米粒度分析仪,美国 Brookhaven公司;UItra55高分 辨冷场发射扫描电子显微镜(FESEM)分析系统,德 国 Carl zeissNTS GmbH;SPA-300HV 原子力显微 镜(AFM),日本精工公司;AN-YW-200盐雾试验设 备,深圳市安规检测设备有限公司.

1.3 试验方法

1.3.1 水性微纳米薄层石墨的制备

原料配比(质量分数,下同):水70.0%、成膜助剂2.0%、偶联剂1.0%、分散剂1.5%、可膨胀石墨 5.5%、羟乙基纤维素水溶液20.0%;此外,加入适量 消泡剂以完成消泡.

制备方法:首先称取一定量的可膨胀石墨放于 马弗炉中煅烧至450~500℃,直到无烟气冒出,完成 膨胀,取出膨胀石墨粉;然后根据原料配比,依次将 相应质量分数的膨胀石墨粉、成膜助剂、偶联剂、分 散剂、消泡剂、羟乙基纤维素水溶液与水混合,边加 边搅拌,高速分散至充分混匀,再用磨浆机磨制均 匀,得到水性微纳米薄层石墨浆体.

1.3.2 水性微纳米薄层石墨防腐涂料的制备

水性防腐涂料原料配比:水15.0%、成膜助剂 0.7%、苯丙乳液50.0%、铁红粉7.0%、多聚磷酸锌 3.0%、石粉 14.0%、亚硝酸钠 0.2%、三聚磷酸铝
5.0%、羟乙基纤维素水溶液 5.0%、增稠剂 0.1%~
0.3%、防腐剂 0.1%;此外,加入适量消泡剂和适量分 散剂以完成消泡和分散.

水性防腐涂料制备方法:首先加入水,然后依 次加入分散剂、消泡剂、成膜助剂,待搅拌均匀后加 入苯丙乳液,充分搅拌;再加入铁红粉、多聚磷酸 锌、石粉、亚硝酸钠、三聚磷酸铝,高速分散后,加入 羟乙基纤维素水溶液、增稠剂、防腐剂,搅拌均匀并 砂磨 0.5 h以上,用 0.125 mm 筛过滤,制得水性防 腐涂料.

水性微纳米薄层石墨防腐涂料制备方法:将制备水性防腐涂料所需原料配比中的水替换成水性微纳米薄层石墨浆体,其余步骤不变,制得水性微纳米薄层石墨防腐涂料.

1.3.3 防腐涂层试块的制备

使用切割机切割出若干 10.0 cm×10.0 cm× 0.4 cm的铁片,用砂纸打磨至表面光滑后,用水反复 清洗干净,置于烘箱中烘干后取出.将配制好的防 腐涂料均匀涂刷在铁片上,施涂1道后自然晾干,用 于检验干燥时间;施涂2道后自然晾干,用于耐水性 检验;施涂2底2面后自然晾干,用于耐盐水性检验. 每次施涂间隔24 h(见HG/T 4758—2014《水性丙 烯酸树脂涂料》).

1.3.4 涂膜性能测试

采用下列检测方法测定水性微纳米薄层石墨防 腐涂料的性能,本次性能试验主要聚焦在涂膜的耐

> Pat = 18.14 nm Pb1 = 22.6*

> > (a) Thickness of material

(b) Width of material

图 2 水性微纳米薄层石墨材料的FESEM图 Fig. 2 FESEM image of waterborne micro-nano thin layer graphite material

200 mm

由图2可见:水性微纳米薄层石墨片层近似透明, 说明其较薄,基本被分开,其厚度范围为5~27 nm.其 水性和耐盐水性检测.

(1)涂膜耐水性检验 按GB/T 1733—1993《漆 膜耐水性测定法》进行检验,按GB/T 1766—2008 《色漆和清漆 涂层老化的评级方法》进行结果评定. 在常温下,将铁片样板放入盛有蒸馏水或去离子水 的水槽中,并使样板的2/3处在液面以下,浸泡至少 24h后从水槽中取出;用滤纸吸干铁片样板表面,观 察并记录其是否有变色、失光、生锈、脱落、起泡等 现象.

(2)涂膜耐盐水性检验 按GB/T 9274—1988 《色漆和清漆 耐液体介质的测定》进行检验,按 GB/T 1766—2008进行结果评定.将铁片样板浸入 质量分数为3%的NaCl溶液中,并使铁片样板的2/3 处于液面以下,同样浸泡至少24h后取出;用滤纸擦 拭样板表面除去残余的液体,观察并记录其是否出 现变色、失光、生锈、脱落、起泡等现象.

1.3.5 表征方法

采用热分析仪对石墨粉进行热重分析;采用 高分辨冷场发射扫描电子显微镜(FESEM)、原子 力显微镜(AFM)来表征水性微纳米薄层石墨材料 的形貌结构、厚度和宽度,并采用激光粒度分析仪 对其粒径进行表征和分析.

2 结果和讨论

2.1 水性微纳米薄层石墨材料的表征与分析

对水性微纳米薄层石墨材料进行 FESEM、 AFM 及粒度分析,结果如图 2~4所示.



o thin layer graphite material

中图 2(a)的石墨片层厚度约 18 nm,宽度为 5~50 μm; 图 2(b)的石墨片层宽度为 7~10 μm.





图 3(a)、(b)为不同扫描区域的水性微纳米薄层 石墨材料AFM图.由图可见:扫描区域内石墨层被分 开呈片状,表面较平整.图3(c)为水性微纳米薄层石墨材料 AFM扫描的剖面分析图,所选观察区域为6μm×6μm, 其中右图为该观察区域中所选横线位置样品的剖面 分析图,图中横坐标代表观察区域平面(X,Y)内横线 位置样品剖面的水平长度,纵坐标代表轮廓线的竖直 高度(Z),纵坐标Z₁代表第1条纹与轮廓线交点的竖直 高度,图中为20.65 nm;纵坐标Z₂代表第2条纹与轮廓 线交点的竖直高度,图中为37.90 nm;ΔZ为轮廓线竖 直方向的高度差,即所测石墨片层的厚度.由图3(c) 可见,所测石墨片层厚度约17 nm,这与FESEM分析 结果相符.

² 4 Size/µm 6

图 4 是水性微纳米薄层石墨材料的激光粒度分 布曲线.由图 4 可见:石墨材料呈单峰分布,峰型不对称,粒度范围较宽,为 5~60 μ m,平均粒径在 17 μ m 左 右,中值粒径 D_{50} 约 20 μ m,这意味着有 50%体积分数 的石墨材料粒径小于 20 μ m.

总体看来,所制备的水性微纳米薄层石墨材料平 均厚度约20 nm,平均宽度约20 µm,是一种优异的微



纳米薄层石墨材料,作为阻隔材料,具有突出的屏蔽 性能.

2.2 水性微纳米薄层石墨防腐涂料性能分析

以HG/T 4758—2014 中 [[型(常温自干型单组 分涂料)面漆指标为参照,分析水性微纳米薄层石墨 防腐涂料的各项性能,结果如表1所示.由表1可知, 2种水性防腐涂料在容器中的状态良好,其施工性、 漆膜外观、闪锈抑制性和耐盐水性等都符合HG/T 4758—2014行业标准的要求,突出的优点为:(1)加 有薄层石墨材料的水性防腐涂料具有优异的耐水 性,在浸水720h以上时,铁片样板仍然保持完好,远 超48h的行业标准要求,表明这种薄层石墨材料具 有极好的防水作用;(2)2种水性防腐涂料中的挥发 性有机物(VOC)含量均不大于10g/L,远远小于低 于300g/L的行业标准要求,水性环保.

	表1	水性微纳米薄层石墨防腐涂料的性能	
able 1	Properties of wat	erborne micro-nano thin laver granhite	anti-corrosive coating

Project	Index (HG/T 4758—2014)	Waterborne anti-corrosive coating	Waterborne micro-nano thin layer graphite anti-corrosive coating
State in the container	After mixing, there is no hard lump and is uniform	After mixing, there is no hard lump and is uniform	After mixing, there is no hard lump and is uniform
Volatile organic content (VOC)/($g \cdot L^{-1}$)	≪300	≪10	≪10
Constructability	Barrier-free	Barrier-free	Barrier-free
Flash rust inhibition	Normal	Normal	Normal
Appearance	Normal	Normal	Normal
Water resistance	No blistering, no shedding, and slight discoloration (24 h)	Blistering, no shedding, discoloration (>48 h)	No blistering, no shedding and no discoloration (>720 h)
Salt water resistance (3%NaCl)	No blistering, no rusting, and slight discoloration(96 h)	No abnormality	No abnormality
Salt spray resistance		No blistering, no rusting, no cracking and no peeling(96 h)	No blistering, no rusting, no cracking and no peeling(96 h)

2.3 机理分析

图 5 为水性防腐涂料和水性微纳米薄层石墨防 腐涂料的FESEM图.

由图 5(a)可见,涂膜中有角状的钛白粉和重钙 粉颗粒,直径约10 µm.由图5(b)可清晰观察到大量 的片状石墨叠存于涂膜中,叠放层数多,连接紧密, 这是由于具有纳米尺寸的石墨片状薄层能在固体加 入量较小的情况下(本涂料加入的微纳米薄层石墨 材料固含量为0.83%)产生巨大的表面积,能平铺形 成多层阻隔结构,腐蚀物必须经过漫长的路径才能 到达铁片表面,因而减小了产生腐蚀的概率,增强了 涂料的防水和防腐蚀性能.





graphite anti-corrosive coating

1 μm

图5 2种水性防腐涂料的FESEM图 Fig. 5 FESEM images of waterborne anti-corrosive coating and waterborne micro-nano thin layer graphite anti-corrosive coating

为了定量分析上述效果,假设一般粉体如重钙 颗粒为球状,在直径 d=10 µm 情况下,其表面积 $S_1 = 4\pi r^2 = 4 \times 3.14 \times 5^2 = 314 \,\mu\text{m}^2$; 体积 $V_1 =$ $\frac{4}{3}\pi r^{3} = \frac{4}{3} \times 3.14 \times 5^{3} = 523 \,\mu \mathrm{m}^{3};$ 厚度约20 nm、长 宽为 20 μ m 的微纳米薄层石墨片体积 $V_2 = 20 \times$ $20 \times 20 \times 10^{-3} = 8 \,\mu m^3$.

粉体颗粒与石墨片体积比:
$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{523}{8} \approx 65.$$

相同体积的微纳米薄层石墨片表面积(忽略侧 面积) $S_2 = 20 \times 20 \times 2 \times 65 = 5.2 \times 10^4 \,\mu\text{m}^2$,则: $\frac{S_2}{S_1} = \frac{5.2 \times 10^4}{314} \approx 166.$

由此可见,本文所制备的微纳米薄层石墨材料表 面积比一般粉体颗粒表面积大100倍以上,从而大大增 加了涂膜的叠放层数,增强了其致密性,效果非常好.

3 结论

(1)水性微纳米薄层石墨材料的厚度范围为5~ 27 nm,宽度范围为5~50 μm,平均粒径在17 μm 左 右,中值粒径D₅₀约20 μm.

(2)所制备的水性微纳米薄层石墨防腐涂料的各 项性能都符合HG/T 4758-2014《水性丙烯酸树脂涂 料》行业标准的要求,其中耐水性能特别突出,在浸水 720 h 以上时,铁片样板仍然完好,挥发性有机物 (VOC)含量不大于10g/L,远远小于低于300g/L的 行业标准要求,水性环保.

(3)水性微纳米薄层石墨材料叠存于涂膜中,紧密 连接,其表面积比一般粉体颗粒表面积大100倍以上, 是一种很好的阻隔材料,大大增强了涂膜的致密性.

参考文献:

- [1] 张文毓.石墨烯在涂料领域中的应用进展[J].上海涂料, 2019,57(1):37-40.
 ZHANG Wenyu. Application progress of graphene in the field of coatings[J]. Shanghai Coatings, 2019, 57(1):37-40.(in Chinese)
- [2] 王清海,王秀娟,方健君,等.石墨烯在涂料中的应用[J].涂料 技术与文摘,2016(9):14-16.
 WANG Qinghai, WANG Xiujuan, FANG Jianjun, et al. Application of graphene in coatings[J]. Coatings Technology &. Abstracts, 2016(9): 14-16. (in Chinese)
- [3] 乔峰,朱海涛.石墨烯制备、表征及应用研究最新进展[J].化 工新型材料,2010,38(10):15-17.
 QIAO Feng, ZHU Haitao. New progress in preparation, characterization and application of graphene[J]. New Chemical Materials, 2010, 38(10): 15-17. (in Chinese)
- [4] 陈建华,李文戈,赵远涛,等.石墨烯在防腐防污涂料中的应用进展[J].表面技术,2019,48(6):89-97.
 CHEN Jianhua, LI Wenge, ZHAO Yuantao, et al. Application of graphene in anti-corrosive and anti-fouling Coating[J].
 Surface Technology, 2019, 48(6): 89-97. (in Chinese)
- [5] MAHMOUDI M, RAEISSI K, KARIMZADEH F, et al. A study on corrosion behavior of graphene oxide coating produced on stainless steel by electrophoretic deposition[J]. Surface & Coatings Technology, 2019,372: 327-342.
- [6] KIM H, ABDALA A A, MACOSKO C W. Graphene/polymer nanocomposites[J]. Macromolecules, 2015, 43(16):6515-6530.
- [7] 蓝席建,周福根,冯伟东.石墨烯导电海洋重防腐蚀涂料的研制[J].上海涂料,2014,52(12):17-20.
 LAN Xijian, ZHOU Fugen, FENG Weidong. Development of graphene conductive marine heavy anti-corrosion coatings
 [J]. Shanghai Coatings, 2014, 52(12): 17-20. (in Chinese)
- [8] 黄坤,曾宪光,裴嵩峰,等.石墨烯/环氧复合导电涂层的防腐 性能研究[J].涂料工业,2015,45(1):17-20.
 HUANG Kun, ZENG Xianguang, PEI Songfeng, et al. Research on anticorrosive performance of graphene/epoxy composite conductive coatings [J]. Paint & Coatings Industry, 2015, 45(1):17-20. (in Chinese)
- [9] CHANG C H , HUANG T C , PENG C W , et al. Novel anticorrosion coatings prepared from polyaniline/graphene composites[J]. Carbon, 2012, 50(14):5044-5051.
- [10] YUYH, LINYY, LINCH, etal. High-performance polystyrene/ graphene-based nanocomposites with excellent anti-corrosion properties[J]. Polymer Chemistry, 2013, 5(2):535-550.
- [11] LIU S, GU L, ZHAO H, et al. Corrosion resistance of graphene-reinforced waterborne epoxy coatings [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2015, 32: 425-431.
- PAN B L, XU G Q, ZHANG B W, et al. Preparation and tribological properties of polyamide 11/graphene coatings [J].
 Polymer-Plastics Technology and Engineering, 2012, 51

(11):1163-1166.

- [13] YANG W, CHEN G, SHIZ, et al. Epitaxial growth of singledomain graphene on hexagonal boron nitride[J]. Nature Materials, 2013, 12(9):792-797.
- [14] 姜威,陆佳.浅谈石墨烯的制备及应用[J].化学工程师,2019, 33(5):78-80.
 JIANG Wei, LU Jia. Progress in preparation and application of graphene[J]. Chemical Engineer, 2019, 33(5):78-80. (in
- Chinese)
 [15] 陈泽宇,闫娜,王再红.石墨烯制备方法的分析探讨[J].蓄电 池,2019,56(3):110-113,119.
 CHEN Zeyu, YAN Na, WANG Zaihong. Analysis and study on the preparation method of graphene[J]. Chinese LABAT Man, 2019,56(3):110-113,119. (in Chinese)
- [16] ZHONG F, HE Y, WANG P Q, et al. Self-assembled graphene oxide-graphene hybrids for enhancing the corrosion resistance of waterborne epoxy coating [J]. Applied Surface Science, 2019, 488: 801-812.
- [17] 季东,赵红冉,丁纪恒,等.石墨烯水分散液:增强水性环氧涂料的耐蚀性[J].功能材料,2019,50(4):4130-4135.
 JI Dong, ZHAO Hongran, DING Jiheng, et al. Graphene water dispersion: Enhancing the corrosion resistance of waterborne epoxy coatings [J]. Journal of Functional Materials, 2019, 50(4): 4130-4135. (in Chinese)
- [18] 邹静.氧化石墨烯改性水性环氧防腐涂料的制备及性能研究
 [J].化学工程师,2019,33(2):1-4.
 ZOU Jing. Preparation and properties of graphene oxide modified waterborne epoxy anticorrosive coatings[J]. Chemical Engineer, 2019, 33(2): 1-4. (in Chinese)
- [19] 刘海波.水性石墨烯防腐涂料的制备与机理[J].云南化工, 2018,45(7):74-75.
 LIU Haibo. Preparation and mechanism of waterborne graphene anticorrosive coatings[J]. Yunnan Chemical Technolo-
- gy, 2018, 45(7): 74-75. (in Chinese)
 [20] 张艳,戴雷,黄友元,等.石墨烯水性复合防腐涂料的研究进展[J].表面技术,2017,46(10):42-49.
 ZHANG Yan, DAI Lei, HUANG Youyuan, et al. Research on graphene-based waterborne composite anticorrosive coatings
 [J]. Surface Technology, 2017, 46(10): 42-49. (in Chinese)
- [21] 叶飞.可膨胀石墨膨胀模型及其反应动力学研究[D].南京: 南京理工大学,2015.
 YE Fei. Study on the expansion model and reaction kinetics of expandable graphite[D]. Nanjing : Nanjing University of Science & Technology, 2015. (in Chinese)
- [22] 陈文亮,滕东晓,马元,等.膨胀石墨材料的研究进展及其应用综述[J].科技创新导报,2019,16(6):111-114.
 CHEN Wenliang, TENG Dongxiao, MA Yuan, et al.Review of research progress and application of expanded graphite materials[J]. Science and Technology Innovation Herald, 2019, 16 (6): 111-114. (in Chinese)