

研究论文(275—284)

天然石墨的组成和结构研究*

丛秋滋 欧阳明安 王毅 冯淑娉 薛群基

(中国科学院兰州化学物理研究所固体润滑开放研究实验室, 兰州 730000)

摘 要 本工作是中国国产天然石墨应用系列研究之一, 研究对象是不同牌号的商品石墨样品, 利用 X-射线衍射(XRD)和差热分析(DTA)等手段对其组成和结构进行了详细的研究。XRD 分析表明, 天然石墨中含有石墨碳(一种类石墨), 其它除六方石墨外, 还有适量的菱方石墨。XRD 分析还很好地解释了某些高碳石墨样品之DTA曲线的双峰现象——石墨样品中碳素组成和结构不同致使氧化峰值温度不同。分析测试发现, 石墨碳的氧化峰值温度比石墨的高约100℃, 而且氧化峰值温度是随粒度的增大而提高。本文还通过多个样品的结构测定, 归纳出一般石墨样品针对不同分析目的和层次所需采用的XRD分析方法。

关键词 天然石墨, X-射线衍射, 差热分析, 碳素组成, 结构测定

1. 前 言

天然石墨作为转炉耐火材料的耐火性能等均已有了研究报道^[1], 但其作为重要润滑材料的结构研究却还很少。为了更合理地开发和利用石墨资源, 本文对表1所列6种性能较好的石墨试样之组成和结构进行了试验研究。

文献^[1]认为, 中国鳞片石墨的结构十分完整, 非常接近于理想的石墨晶体结构, 且不含菱方石墨。然而本研究发现, 表1所列几个牌号的鳞片石墨中都有相当量的石墨碳和菱方

表1 试验用石墨试样的编号和牌号

试 样 号	石 墨 牌 号*	备 注
1	LG(-)100-99	南墅鳞片石墨
2	LG(-)200-99	南墅鳞片石墨
3	LG(-)325-99	南墅鳞片石墨
4	LZ(-)200-85	南墅鳞片石墨
5	F-1	南墅微粉石墨
6	上海1*	上海微粉石墨

* 牌号中的100、200和325均表示石墨粒度的筛目数, 99和85均表示石墨中碳的百分含量。

石墨存在, 而且石墨碳的氧化峰值温度比石墨的高约100℃, 这与文献^[2]的报道结果相符。

本研究利用D/Max-RB X-射线衍射仪和PTC-10A差热仪进行了石墨试样的组成成分

1990-12-24收到初稿, 1991-08-22收到修改稿。本文通讯联系人丛秋滋。

* 国家自然科学基金资助项目。

析、热分析和灰分的相组成分析, 以及石墨碳和菱方石墨的含量及六方石墨晶格参数的精确测定等, 并且还就石墨的择优取向进行了研究。

2. 试验结果与分析

2.1 一般X-射线衍射

图 1 示出了 6 种石墨试样的 X-射线衍射 (XRD) 谱。试验条件是: $\text{CuK}\alpha$ 辐射, 石墨晶体单色器, 摄谱功率为 $50\text{kV} \times 150\text{mA}$, 扫描速度 $2^\circ/\text{min}$, 铝试样框架。

由图 1 可见, 3*和 4* 试样均含有膨润土、云母和石英砂等矿物杂质, 其它高碳石墨所含微量杂质在此衍射谱上不可分辨; 1*—6* 试样除含有六方石墨 (H) 外, 还程度不同地含有菱方石墨 (R), 而碳的另一种同素异构体——石墨碳在这张谱图上却鉴别不出。

2.2 石墨试样的热分析

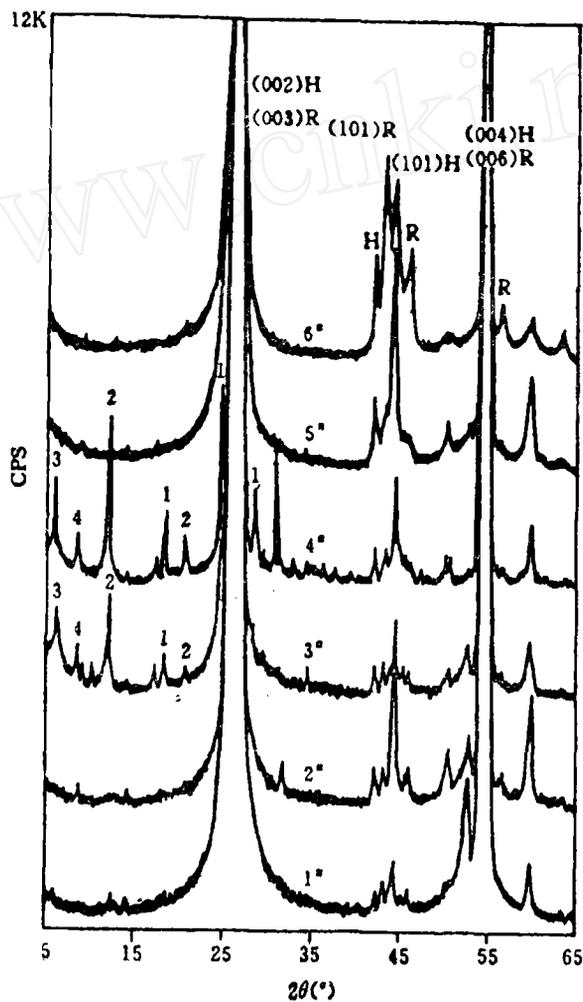


图 1 1*—6* 石墨试样的 XRD 谱
H—六方石墨; R—菱方石墨; 1—石英砂;
2—高岑土; 3—膨润土; 4—云母

对1*—6*石墨试样进行了差热分析(DTA),所采用的试验条件是:PTC-10A差热仪,参比物为 α - Al_2O_3 ,升温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$,走纸速度 $2.5\text{mm}/\text{min}$ 。各试样的热分析结果如表2所列,可见高碳试样(如1*、2*、5*、6*)的明显氧化开始温度均在 600°C 以下,且其DTA曲线呈现双峰(见图2),这意味着它们至少包含着两类热性质不同的碳素材料。从其相对峰面积之比可以看出,粒度大的1*和2*试样的高温侧峰强,低温侧峰弱;而微粉石墨5*和6*试样则是低温侧峰强,高温侧峰弱。X-射线衍射分析表明,高温峰对应于石墨碳,低温峰对应于石墨,故由图2所示可见石墨碳的氧化峰值温度比石墨的高约 100°C ,因而在热分析终止温度同为 900°C 的条件下,1*和2*试样的失重率都明显地比5*和6*试样的低(见表2);含碳量高的3*试样和含碳量低的4*试样的氧化峰值温度都比较高,这是由于它们所含非碳杂质较多,故其失重率很低。根据上述热分析结果认为,石墨试样的明显氧化开始温度和氧化峰值温度均随粒度的增大而提高[1]只是一种表面现象,而实质上则是随其所含石墨碳和非碳杂质等的增加而提高。

表2 6种石墨试样的一般分析和热分析结果

试样号	120℃时 含水量 (%)	830—960℃ 时含灰分量 (%)	明显氧化 开始温度 (℃)	氧化峰值温度(℃)		明显失重 开始温度 (℃)	失重率 (%)
				低温侧	高温侧		
1	0.043	0.80	598	693	798	676	33.9
2	0.051	1.30	555	690	740	653	42.8
3	0.140	4.82**	601	740		672	36.5
4	0.229	12.13	630	765		685	35.0
5	0.176	0.82	509	631	740	530	78.0
6	0.085	0.44	560	660	780	580	80.0

* 热分析终止温度为 900°C 。

** 3*试样的灰分含量以此值为准。

2.3 石墨中灰分的相组成分析

由图1可以看出,除3*和4*试样显示出明显的杂质峰外,其它试样的杂质峰均不可分辨。因此,将各试样在 830 — 960°C 下灼烧以除去碳素,残留物即为灰分(相对含量见表2),其XRD谱如图3—5所示。可以看出,1*和2*石墨试样的灰分组成相近,主要是氧化铁,其次均为含量不等的叶蜡石、针铁矿、石英砂及长石等;3*试样的灰分组成主要是石英砂,其次为氧化铁及少量长石和云母,4*试样的灰分除此之外还含有少量的透闪石,5*试样的灰分组成主要是氧化铁,其次为叶蜡石、长石及少量的石英砂和云母等,而6*试样的主要是石英砂和少量的氧化铁和叶蜡石。综上所述,石墨试样的杂质主要是粘土矿物、硅酸盐类及铁的氧化物等,这与成矿的地质条件和加工设备有关。

2.4 (002)衍射线

X-射线衍射分析证明,6种石墨试样中除非碳杂质外,都还含有石墨和石墨碳等同素异构体。

石墨碳的结构介于石墨的三维晶体结构与非石墨碳的乱层结构之间。非石墨碳是二维长程有序三维无序的碳材料,碳原子分布在六方网状平面上,其层间距为 3.440Å ,石墨的层间距是 3.354Å ;石墨碳的层间距介于两者之间,且随石墨化度的增加而减少[3,4]。

本文采用(002)衍射线的峰形分析来区分石墨和石墨碳结构。图6示出了1*—6*石墨试

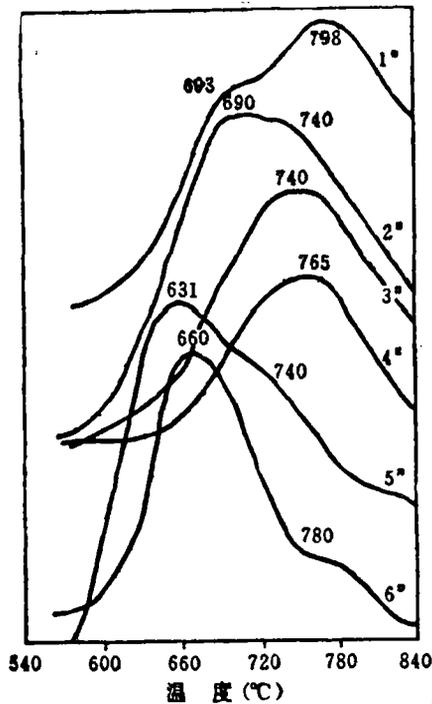


图 2 1*—6*石墨试样的DTA曲线

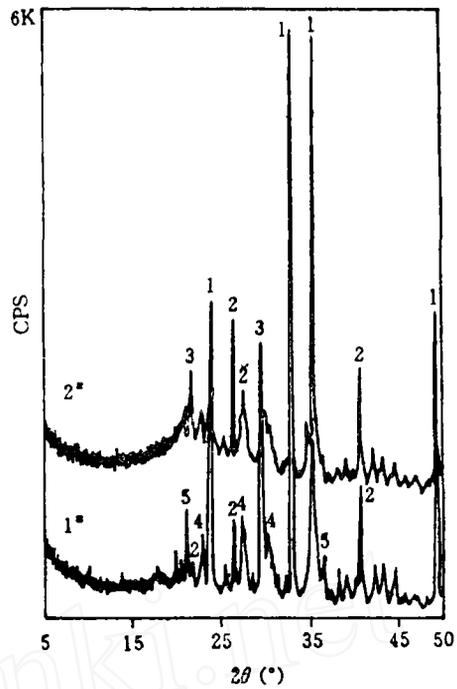


图 3 1* 和 2* 石墨试样灰分的XRD谱

1—氧化铁; 2—石英砂; 3—叶蜡石; 4—长石; 5—针铁矿

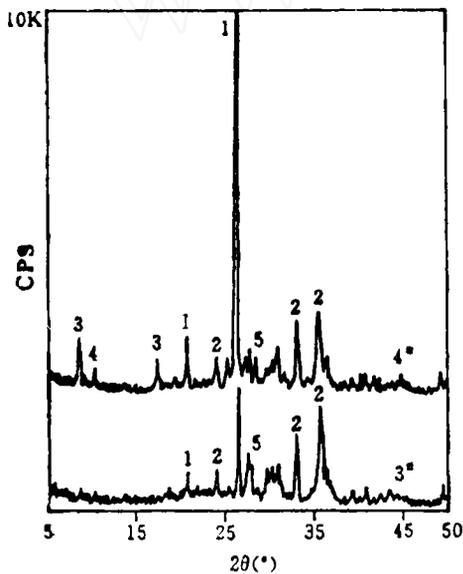


图 4 3* 和 4* 石墨试样灰分的XRD谱

1—石英砂; 2—氧化铁; 3—云母;
4—透闪石; 5—长石

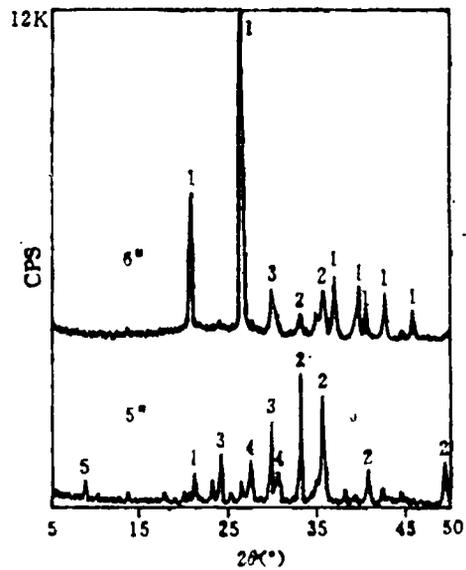


图 5 5* 和 6* 石墨试样灰分的XRD谱

1—石英砂; 2—氧化铁; 3—叶蜡石;
4—长石; 5—云母

样的(002)衍射线的慢扫描谱(参见图1中的(002)H+(003)R重叠峰)。制样条件是在原试样中均匀混入约20%(wt)的单晶硅粉作内标,采用铝试样框架,背面充填压制粉末样,以尽量避免由于取向效应影响衍射强度。由图6可见,1*和2*石墨试样都有极明显的双峰出现,5*和

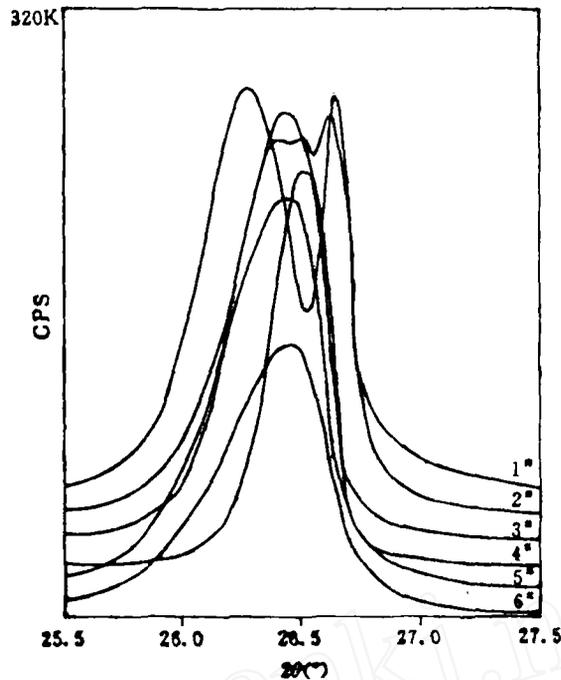


图 6 1°—6° 石墨试样的(002)反射峰剖面图

6° 试样的峰形不对称，在低衍射角侧有明显缓慢的坡度。用多重峰分离程序对图 6 中各谱进行了峰分离，图 7 所示是 1° 和 3° 石墨试样 (002) 衍射线峰形分析实例。

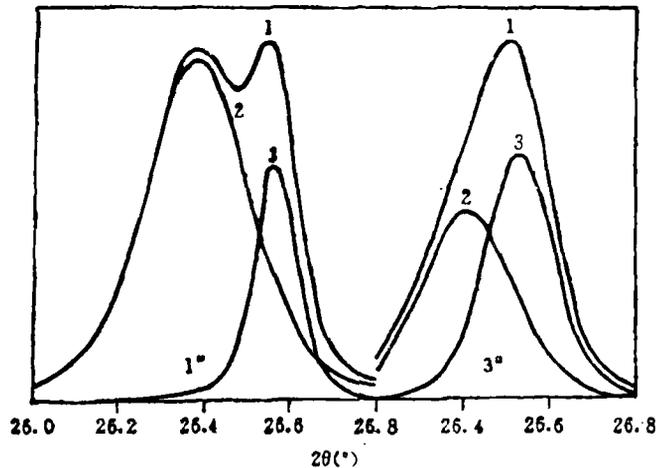


图 7 1° 和 3° 石墨试样(002)衍射线峰形分析

1—实测值拟合值；2—石墨碳；3—(002)H+(003)R

图 7 中曲线 1 表示实测值(包络线)与拟合值相合，曲线 2 和 3 下峰面积分别表示石墨碳和石墨(包括六方石墨和菱方石墨)的相对含量。与(002)等衍射线有关的数据列于表 3。表中层间距根据峰半宽中点角度值用布拉格公式算出； L_c 表示沿 C 轴方向晶粒或堆积层厚度，用谢乐公式算出：

$$L_c = \frac{0.9\lambda}{B \cdot \cos\theta} \quad (1)$$

式中， $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ (CuK α 辐射波长)， θ = 布拉格角， B = 峰半宽(弧度)。表 3 中的石 墨

化度可由下式^[1]算出:

$$g = \frac{3.440 - d_{002}}{3.440 - 3.354} \quad (2)$$

式中, 3.440是非石墨碳的层间距(\AA), 3.354是理想石墨单晶的层间距(\AA), d_{002} 是研究物质的实测层间距(\AA)。石墨碳含量简单地可由图7中曲线2下峰面积与曲线1下总峰面积的百分比表示。这里忽略了X-射线定量分析^[6]所用材料密度、吸收因素以及碳素材料取向上的差异, 而主要误差可能来自于石墨试样的择优取向。

粒度愈大, (002)层面择优平行于样品表面取向的倾向愈大。图8所示为1*—6*石墨试样(002)衍射线的透过反射谱^[7,8], 表明了(002)层面垂直于样品表面的分布状况。与图6所示(002)层面平行于样品表面的分布状况相比, 图8中各试样的峰强度下降很多, 且其强弱

表3 石墨试样的碳素组成分析

试样号	石 墨 碳		石墨(混合)层间距 (\AA)	石墨碳含量(%)	石墨碳的石墨化度(%)
	层间距(\AA)	L_c (\AA)			
1	3.378	315	3.355	77.1	72
2	3.376	341	3.360	82.1	74
3	3.375	361	3.360	51.2	76
4	3.387	360	3.368	20.3	62
5	3.379	318	3.360	26.6	71
6	3.386	273	3.367	28.9	63
平均	3.380	—	3.362	—	69

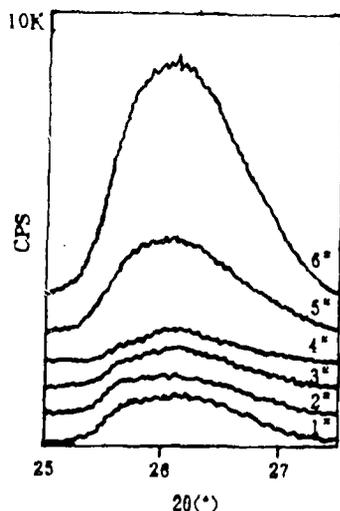


图8 1*—6*石墨试样(002)衍射线的透过反射谱

顺序刚好与图6中各谱的相反。这说明粒度愈大, (002)层面垂直于样品表面分布的几率愈小。尽管如此, 石墨碳(002)层面的取向和相对分布比率应当与石墨的(002)H或(003)R层面的相近, 因为粉末试样的制备完全是随机的。

2.5 (101)和(008)衍射线

菱方石墨是一种热力学不稳定的石墨变体, 其原子层以ABCABC模式堆垛, 常被看成是六方石墨(ABAB堆垛)的外延位错堆垛, 系由六方石墨的切应变或过分碾磨所致。菱方石墨加热到1600℃以上可以转变成六方结构^[6]。

为了区分菱方石墨和六方石墨及其相对含量, 选取(101)衍射线(见图1), 采用与上述同样的制样和慢扫描方式取谱, 再施行峰分离程序。测得石墨中菱方石墨的百分含量如表4所列。可以看出, 6*微粉石墨试样中菱方石墨的含量为45.8%, 远比其他5种石墨试样的高。从这个角度来看, 1*—5*均为质量优良的石墨, 下述晶格参数的精确测量结果也说明了这一点。

为了精确测定六方石墨的层间距 d_{002} , 选用了高角度(008)衍射线[以Si(620)线为内标], 其慢扫描谱如图9所示。图中双峰为CuK α_1 和CuK α_2 双线辐射所致。各试样的实测 d_{002} 值见表4, Si校正后的平均值为3.3551 \AA , 这与单晶数据3.354 \AA ^[3,4]吻合得较好, 可见采用高角度(008)衍射线测定六方石墨的晶格参数, 可以避免菱方石墨等的干扰。

表4 1[#]—6[#]石墨试样部分晶格参数和菱方石墨含量的精确测量结果

试样号	晶 格 参 数 (Å)								菱方石 墨含量 (%)
	六 方 石 墨						菱 方 石 墨		
	d_{002}	L_c	d_{100}	L_{101}	d_{101}	L_{101}	d_{101}	L_{101}	
1	3.3548	913	2.1395	376	2.0387	340	2.092	291	20.8
2	3.3555	713	2.1390	416	2.0390	303	2.092	244	16.9
3	3.3656	660	2.1357	379	2.0373	285	2.090	241	20.0
4	3.3552	807	2.1368	400	2.0377	343	2.091	318	18.6
5	3.3556	531	2.1356	380	2.0367	253	2.088	121	23.4
6	3.3560	—	2.1342	371	2.0381	136	2.089	248	45.8
平均	3.3554	—	2.1368	—	2.0379	—	2.090	—	—
Si校正	3.3551	—	2.1330	—	2.0360	—	2.088	—	—

2.6 石墨择优取向研究

通常的 $\theta-2\theta$ 扫描方式所得XRD谱图的特点是只能反映平行于样品表面的那些晶平面的结构信息。一般说来,用这种扫描方式只需一张谱(如图3—5)便能反映所测无择优取向的细微(350目以下)粉末试样的全部结构信息,但对于有择优取向或颗粒较大的粉末样则不然。如图1所示的石墨试样,与标准谱图PDF 23-64(六方石墨)和PDF 26-1079(菱方石墨)比较,其(001)反射线极强,而(100)和(101)等 $hkl(h, k \neq 0)$ 反射线相对弱,说明石墨这样的层状结构试样有极强的择优取向。

如图10所示,为了观测垂直或倾斜于样品表面的晶体平面的结构状况,改变了样品相对于入射线的方向。图10(a)表示通常的 $\theta-2\theta$ 扫描的表面反射光路图,图10(b)表示透过反射光路图。改变样品表面与入射线 I_0 的夹角 α 并采用 2θ 扫描,便可摄得与样品平面垂直或成某

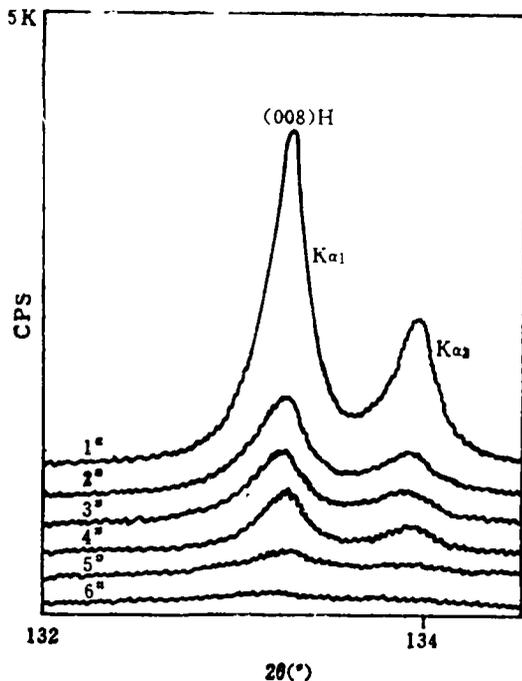


图9 1[#]—6[#]石墨试样的(002)衍射线

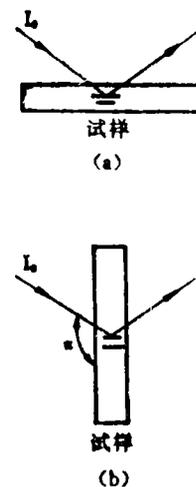


图10 X-射线光路图
(a) 表面反射 (XRD);
(b) 透过反射

一角度的晶体平面的结构信息。丛秋滋曾为此给出了一个简单的公式^[9]以求出各晶平面与样品表面的夹角或方位角 ϕ ：

$$\phi = \alpha - \theta_{hkl} \quad (3)$$

式中， θ_{hkl} 表示各反射的布拉格角。

图11所示为5*石墨试样的3种扫描谱图。其中，a为 $\theta-2\theta$ 扫描(参见图1中的5*谱)，b和c分别是 $\alpha = 5.83^\circ$ 和 113.3° 时的 2θ 扫描。对于(002)反射线， $\theta_{hkl} = 13.3^\circ$ ，故由式(3)可得 ϕ_{002} 分别为 45° (图11b)和 90° (图11c)，亦即图11b和c中(002)反射晶平面与样品表面的夹角分别为 45° 和 90° 。同样也可算出其它各反射晶平面与样品表面的夹角。与图11a相比，图11b和c中001线弱而 hkl ($h, k \neq 0$)线强，这进一步证实了001晶平面是平行于样品表面择优取向，而 hkl 等则是垂直于样品表面择优取向。图12为3*和4*石墨试样的透过反射谱，与图1的3*和4*谱相比，低角度侧的粘土矿物及石英砂等杂质峰均不见显示，但在 $2\theta = 25^\circ$ 和 35° 附近却出现了宽化的新峰，这可能是一种微晶方石英。由此可见，3*和4*石墨样品中的膨润土等是以小晶粒的形式分布在各层面间(即解理面)，且其晶平面也趋于择优地平行于层状平面，而在垂直于层面方向上则只有其它微晶杂质存在。

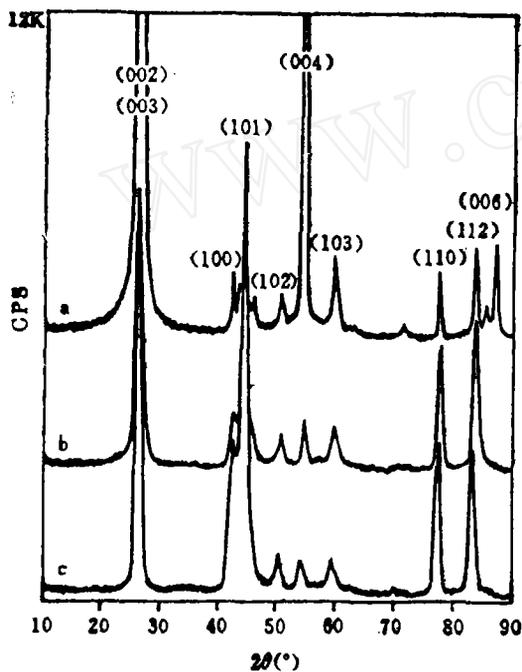


图11 5*石墨试样3种扫描谱的比较
a—表面反射谱(同图1中5*谱); b—倾斜
样品表面 45° 角反射谱; c—透过反射谱

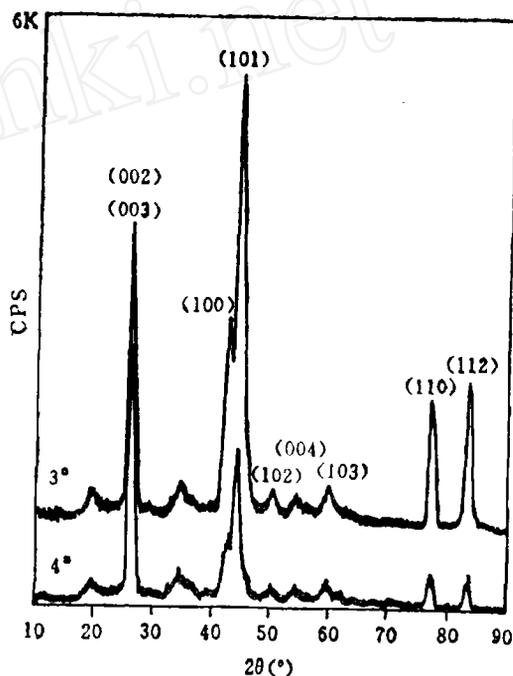


图12 3*和4*石墨试样的透过反射谱

3. 结 论

非石墨碳和晶体石墨的层间距分别为 3.440 \AA 和 3.354 \AA ，本试验测得六方石墨的层间距为 3.3554 \AA ，石墨碳的层间距为 3.380 \AA ，石墨化度平均为69%，因而石墨碳具有介于非石

墨碳和石墨之间的一种类石墨结构，其层间距随结晶化度的增加而减小。石墨碳的氧化峰值温度比石墨的高约100℃。石墨碳的含量随粒度的增大而增加。石墨中程度不同地含有菱方石墨，而且粒度愈细菱方石墨的含量愈多。

针对不同的分析层次采用了不同的衍射线或XRD分析方法：用一般分析方法求出石墨中灰分的含量，再用通常的XRD分析方法定出灰分的相组成及其大致分布；选用(002)衍射线区分石墨碳和石墨（包括菱方石墨）并求出其相对含量，选用(101)衍射线确定了菱方石墨和六方石墨的相对含量，选用(008)衍射线精确测定了六方石墨的晶格参数；用X-射线透过反射方法研究了石墨试样的择优取向。这些方法可以推广到一般石墨试样的分析中。

参 考 文 献

- [1] 林彬蔚, 郭海珠, 硅酸盐通报, 4(1987)16.
- [2] M.И.罗盖林, E.Ф.查雷赫著〔苏〕, 兰州碳素厂研究所技术情报组译, 碳素和石墨材料手册, 1975, p.42.
- [3] Franklin, R.E., *Acta Cryst.*, 4(1951)253.
- [4] Nacon, G.E., *Acta Cryst.*, 4(1951)558.
- [5] Whiston, C., *X-ray Methods*, Published on Behalf of ACOL, London(1987), p.113.
- [6] 炭素材料关系の用語の統一について——经纬とInternational Committee の提案——, 炭素(日), 137(1989)104.
- [7] Alexander, L.E., *X-ray Diffraction Methods in Polymer Science* (1969), Printed in USA, p.76.
- [8] Peiser, H.S., Rooksby, H.P., Wilson, A.J.C. (ed.), *X-ray Diffraction Method by Polycrystalline Materials* (1955) London, p.159.
- [9] Cong, Q.Z., *Proceedings of Second China-Japan Symposium on Thin Films* (Guangzhou, China 1989) p.36-44.

A Study on the Composition and Structure of Chinese Natural Graphites

Cong Qiuzi Ouyang Mingan Wang Yi Feng Shuyu Xue Qunji
(*Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics,
Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China*)

Abstract The composition and structure of the commercial natural graphites was studied by means of X-ray diffraction (XRD) and differential thermal analysis (DTA) in this paper. The results showed that the commercial natural graphite is consisted of the rhombohedral graphite, and graphitic carbons except for the hexagonal graphite, and is contaminated with non-carbon materials, such as clay, silicates and oxides.

In XRD patterns of the graphite specimens, the (002) line profile was separated to distinguish the graphite and the graphitic carbons, and the (101) line profile was separated to find the relative content of the rhombohedral graphite in the graphite, by the multipeak-separation procedure; while the precise measurement of the inter-layer spacing in the hexagonal graphite was performed with the (008) line. On the other hand, the double peak of the DTA curves for high-carbon graphite specimens was interpreted by XRD analysis. It was indicated that the highest-peak oxidation temperature of the graphitic carbons was about 100°C higher than that of the graphite, and the peak oxidation temperature increased with increasing of the grain size of the graphite specimens.

Key words natural graphite, X-ray diffraction (XRD), differential thermal analysis (DTA), carbon composition, structure examination