



添加剂对煤基石墨微观结构的影响

于昭仪 谢卫宁 邱钿 逯启昌 姜海迪 何亚群

引用本文:

于昭仪, 谢卫宁, 邱钿, 等. 添加剂对煤基石墨微观结构的影响[J]. 煤炭科学技术, 2023, 51(5): 302–308.

YU Zhaoyi, XIE Weining, QIU Tian. Effect of additives on microstructure of coal-based graphite[J]. Coal Science and Technology, 2023, 51(5): 302–308.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13199/j.cnki.cst.2021-0966>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

添加剂对沙尔湖煤矿煤中钠挥发比的影响

Effect of additives on sodium release proportion in coal from Shaerhu Coal Mine

煤炭科学技术. 2017(9) [http://www.mtkxjs.com.cn/article/id/\\${suggestArticle.articleId}](http://www.mtkxjs.com.cn/article/id/${suggestArticle.articleId})

热接触变质煤制备石墨烯: 化学结构演化

Graphene produced by thermally-altered coal: chemical structure evolution

煤炭科学技术. 2021, 49(2): 238–244 <https://doi.org/10.13199/j.cnki.cst.2021.02.028>

京西煤制备氧化石墨烯分子结构模型的构建与优化

Model construction and optimization of molecule structure of coal-based grapheme oxide from Jingxi coal

煤炭科学技术. 2021, 49(6): 126–134 [http://www.mtkxjs.com.cn/article/id/\\${suggestArticle.articleId}](http://www.mtkxjs.com.cn/article/id/${suggestArticle.articleId})

煤基活性炭定向制备: 原理·方法·应用

Directional preparation of coal-based activated carbon: principles, approaches and applications

煤炭科学技术. 2021, 49(1): 100–127 <https://doi.org/10.13199/j.cnki.cst.2021.01.006>

压块工艺条件下配煤对活性炭孔结构的调控作用

Regulation effect of blending coal on pore structure of coal-based activated carbon prepared by briquetting method

煤炭科学技术. 2017(2) [http://www.mtkxjs.com.cn/article/id/\\${suggestArticle.articleId}](http://www.mtkxjs.com.cn/article/id/${suggestArticle.articleId})

硝酸改性对煤基电极材料结构及吸附性能的影响

Effect of nitric acid modification on structure and adsorption properties of coal-based electrode materials

煤炭科学技术. 2017(3) [http://www.mtkxjs.com.cn/article/id/\\${suggestArticle.articleId}](http://www.mtkxjs.com.cn/article/id/${suggestArticle.articleId})



关注微信公众号, 获得更多资讯信息



移动扫码阅读

于昭仪, 谢卫宁, 邱 钿, 等. 添加剂对煤基石墨微观结构的影响[J]. 煤炭科学技术, 2023, 51(5): 302–308.

YU Zhaoyi, XIE Weining, QIU Tian, *et al.* Effect of additives on microstructure of coal-based graphite[J]. Coal Science and Technology, 2023, 51(5): 302–308.

添加剂对煤基石墨微观结构的影响

于昭仪¹, 谢卫宁², 邱 钿², 逯启昌¹, 姜海迪¹, 何亚群¹

(1. 中国矿业大学 化工学院, 江苏 徐州 221116; 2. 中国矿业大学 现代分析与计算中心, 江苏 徐州 221116)

摘 要:以太西无烟煤为原料, 分别加入不同质量的二氧化硅、二氧化钛、氧化铁为添加剂, 采用高温石墨化处理制备煤基石墨。利用 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、激光共焦拉曼光谱仪(RAMAN)、全自动比表面积和孔径分析仪(BET)等手段表征煤基石墨微观结构。研究表明经 2 800 ℃ 高温热处理后, 所得煤基石墨的石墨化度均超过 89%, 显著改善了无烟煤无序的微晶结构, 实现了煤中 sp^2 杂化碳原子有序化重排; 在相同的添加剂混入水平下, 以二氧化钛为添加剂的煤基石墨的石墨化程度、堆砌高度相对较高, 层间距与理想石墨层间距差异最小, 碳材料有序度越高; 拉曼光谱显示不同添加剂作用下煤基石墨的有序度差异明显, 并同步受添加剂用量影响, 各添加剂中 TXSC3、TXTC2 和 TXIC3 煤基石墨的有序度最高; 扫描电镜下发现在 3 种添加剂条件下, 可分别制备出鳞片状, 球形以及 2 种形貌兼具的煤基石墨; 各煤基石墨的比表面积和孔径分布数据显示具有相似的低温氮气吸附-脱附等温线。

关键词: 太西无烟煤; 高温石墨化; 二氧化硅; 二氧化钛; 氧化铁; 煤基石墨

中图分类号: TD985

文献标志码: A

文章编号: 0253-2336(2023)05-0302-07

Effect of additives on microstructure of coal-based graphite

YU Zhaoyi¹, XIE Weining², QIU Tian², LU Qichang¹, JIANG Haidi¹, HE Yaqun¹

(1. School of Chemical Engineering, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China; 2. Advanced Analysis & Computation Center, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China)

Abstract: The Taixi anthracite was used as the raw materials, and mixed with different masses of additives, namely silicon oxide, titanium oxide, and iron oxide, to prepare the coal-based graphite by high temperature graphitization. The microstructure of coal-based graphite was characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), laser confocal Raman spectroscopy (Raman) and Specific surface area and porosity analyzer. The results show that the graphitization degree of the coal-based graphite can reach over 89% after high temperature heat treatment at 2 800 °C, which significantly improves the microcrystalline structure of anthracite and achieves orderly rearrangement of sp^2 hybrid carbon atoms in the coal. Under the same additive mixing level, the graphitization degree and stacking height of coal-based graphite with titanium dioxide as additive are relatively high, the difference between the layer spacing and the ideal graphite layer spacing is the smallest, and the degree of ordering of carbon materials is the highest. The Raman spectroscopy results showed that the order degree of coal-based graphite prepared under different additives was significantly different, and the order degree of TXSC3, TXTC2 and TXIC3 coal-based graphite was the highest among the additives. Under the electron microscope, it is found that under the conditions of three additives, the scales, spherical and two shapes of coal-based graphite can be prepared separately. It can be seen from the specific surface area and pore size distribution data of coal-based graphite that they have similar low-temperature nitrogen adsorption-desorption isotherms.

Key words: Taixi anthracite; high temperature graphitization; silica oxide; titanium oxide; iron oxide; coal-based graphite

收稿日期: 2022-03-07

责任编辑: 黄小雨

DOI: 10.13199/j.cnki.cst.2021-0966

基金项目: 国家自然科学基金青年资助项目(51904295); 江苏省基础研究计划青年基金资助项目(BK20210506)

作者简介: 于昭仪(1996—), 女, 山东威海人, 硕士研究生。E-mail: 3221168130@qq.com

0 引 言

石墨作为一种高能晶体碳材料,由蜂窝状有序排列的碳原子堆叠而成,具有耐高温、抗热震、导电好、润滑佳、化学稳定性以及可塑性强等优异特性。目前军工、现代工业、航空航天、国防科技及高新技术等领域对石墨需求的迅速增加,石墨逐渐成为重要的战略资源^[1-3]。但随着天然石墨价格的提高,大规模的石墨资源利用受到成本的影响。因此,寻求一种来源广泛,成本低廉的原料用于制备天然石墨的替代品已迫在眉睫。煤炭作为含碳量仅次于石墨的天然矿产,资源丰富、价格低廉,含有大量与石墨类似的芳环结构,是制备石墨的优质原料^[4]。

太西无烟煤具有低灰、低硫、低磷、高化学活性、高固定碳含量等优点^[5],以其为前驱体,经高温热处理可使其微晶结构有序度提高^[6],并转变为煤基石墨,进而实现宝贵的矿产资源更加合理有效的利用^[7]。杨丽坤等^[8]和张亚婷等^[7]以太西无烟煤为原料,分别采用高温煅烧法和中频感应石墨化炉成功制备了煤基石墨,并以此为基础制备煤基石墨烯。邱钊^[9]以不同变质程度煤为原料,再经不同预处理和高温石墨化热处理后制备出具有不同微观形貌的煤基石墨,如鳞片状石墨、球形石墨、蜂窝状石墨和棒状石墨。虽然目前煤基石墨制备方法已较为成熟,但制备过程多直接以脱灰煤炭为原料的无干预无添加方式,添加剂对煤基石墨微观结构和性质影响的关注相对较少。BARANIEEKI 等^[10]将铁以及硅铁合金加入到石油焦中,发现 1 400 ℃ 开始石墨化,且石墨化速度得到大幅提高。ENGLE 等^[11]发现钛铝合金可以使石墨化产物的晶体结构更加完美,结构缺陷更少。笔者以太西无烟煤为原料,在将其进行脱灰处理后分别与硅钛铁氧化物进行一定比例的混合,借助多种现代仪器分析手段表征高温石墨化处理所制备煤基石墨的微观性质,探究添加剂种类和含量对煤基石墨微观性质的影响。

1 煤基石墨制备及微观性质表征方法

1.1 试验原料

SiO₂、TiO₂ 为购置于钢研纳克检测技术有限公司的标准物质;Fe₂O₃,分析纯;原料煤为太西低灰无烟煤,其工业分析(GB/T 212—2008)和元素分析(GB/T 476—2001)结果见表 1。

1.2 脱灰处理

煤中矿物质种类较多,且伴生状态复杂,会对其综合利用产生不利作用^[10],为削弱太西无烟煤中矿

表 1 煤样的工业分析及元素分析
Table 1 Proximate and ultimate analyses of Taixi anthracite

样品	工业分析/%			元素分析/%				
	V _{ad}	A _d	V _{daf}	C _{daf}	H _{daf}	O _{daf}	N _{daf}	S _{daf}
原煤	1.07	2.81	7.86	87.04	3.11	8.59	0.62	0.64
脱灰煤	1.18	2.06	9.03	86.84	3.17	8.87	0.49	0.63

物质对其石墨化过程及煤基石墨产品结构的影响,预先对煤样进行脱灰处理^[12-13]。本操作的具体步骤为将煤样粉碎至 200 目以下后称取 100 g 与 50 g 氢氧化钠混合均匀,在 150 ℃ 下煅烧 10 h,之后用去离子水洗涤至中性(去除过量的碱),然后置于真空干燥箱内保持 120 ℃,时间为 12 h,直至烘干。经干燥后的煤样加入质量分数为 10% 的盐酸溶液,并置于 60℃ 水浴锅中搅拌反应 2 h,抽滤洗涤至中性,经真空干燥后即可获得脱灰煤样品。该脱灰样品的工业分析和元素分析数据见表 1。经过脱灰处理后,灰分从初始值(2.81%)降到 2.06%,灰分脱除率为 26.7%,对矿物质起到一定脱除效果。脱灰前后煤样中硫元素的质量分数变化较小,说明煤样中的硫分主要以有机硫形式存在。此外,经酸碱脱灰处理后煤样的挥发分增加约 15%,表明脱灰处理破坏了部分煤外围大分子结构,产生一些小分子基团。

1.3 脱灰无烟煤制备煤基石墨

脱灰处理后的太西无烟煤与二氧化硅、二氧化钛和氧化铁混合,继而可以得到一系列不同添加剂含量的无烟煤样品,将其混合物分别标记为 TXS、TXT 和 TXI,尾号 1-6 代表样品配比(表 2)。将上述样品置于石墨坩埚内放入高温石墨化炉中,以 10 ℃/min 的升温速率升温至 2 800 ℃,保温时间为 3 h,自然冷却至室温(以高纯氩气作为保护气)后取出石墨罐中的煤基石墨产品,样品标号依次记做 TX-SC1 ~ TXSC6, TXTC1 ~ TXTC5, TXIC1 ~ TXIC6(注:

表 2 不同添加剂与脱灰煤样的质量配比
Table 2 Mixed ratios between different addition agents with demineralized coal

样品标号	样品组成	样品质量配比
TXS1	脱灰煤样：二氧化硅	9 : 1
TXS2	脱灰煤样：二氧化硅	8 : 2
TXS3	脱灰煤样：二氧化硅	7 : 3
TXS4	脱灰煤样：二氧化硅	6 : 4
TXS5	脱灰煤样：二氧化硅	5 : 5
TXS6	脱灰煤样：二氧化硅	4 : 6

因 TXTC6 样品量过少,未开展下述测试分析,表 2 中煤样配比为质量比)。

1.4 煤基石墨微观结构表征

采用 X 射线衍射仪对煤基石墨样品进行 XRD 测试,使用铜靶钾辐射($\lambda=0.154\ 18\ \text{nm}$),扫描速率为 $10^\circ/\text{min}$,扫描范围 $10^\circ\sim 80^\circ$,高纯硅作为内部标准。根据 XRD 测试结果,采用布拉格公式计算煤基石墨 002 面的层间距 d_{002} ,用谢乐公式(式(2),式(3))计算煤基石墨微晶的堆叠高度 L_c 和晶粒尺寸 L_a ,采用富兰克林公式(式(4))计算煤基石墨的石墨化度 $G^{[12-13]}$ 。

$$d_{002} = \frac{\lambda}{2\sin\theta} \quad (1)$$

$$L_c = k_2\lambda / [\beta_{002}\cos\theta_{002}] \quad (2)$$

$$L_a = k_1\lambda / [\beta_{100}\cos\theta_{100}] \quad (3)$$

$$G = \frac{0.344\ 0 - d_{002}}{0.344\ 0 - 0.335\ 4} \times 100\% \quad (4)$$

式中: λ 为 X 射线的波长; $k_2=0.94$, $k_1=1.84$, $\lambda=0.154\ 18\ \text{nm}$; β 为衍射峰半高宽; $0.344\ 0\ \text{nm}$ 为完全未石墨化的炭的层间距; $0.335\ 4\ \text{nm}$ 为理想单晶石墨的层间距。

通过激光共焦拉曼光谱仪获得了煤基石墨样品的拉曼光谱,Raman 光谱可提供石墨类碳材料的片层缺陷、堆叠以及微晶的横向和纵向尺寸等信息^[14-15],使用高光通量测量模式,632.8 nm(He-Ne 激光器,1.96 eV)激光激发测试;用扫描电镜,在高真空模式下获得煤基石墨样品的表面形貌;此外,孔隙结构也是煤基石墨微观结构的重要组成部分之一,以相对压力 $P/P_0=0.99$ 时的氮气吸附量为基准,计算各种煤基石墨的总孔体积,采用 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 模型,计算其比表面积^[16-17]。

2 不同添加剂作用下煤基石墨微观结构表征分析

2.1 各煤基石墨的 XRD 测试结果

图 1 可知,由不同添加剂种类和水平所制备的煤基石墨,在 2θ 为 26.5° 附近均呈现一个明显的宽峰,即在该衍射角所对应的石墨微晶结构 002 面形成了较为尖锐的峰型,表明所制备的煤基石墨出现了明显的晶体排列结构^[18],其峰型与高纯石墨基本一致,说明经过 $2\ 800^\circ\text{C}$ 石墨化后所得产物形成了规整的石墨微晶结构。此外在煤基石墨衍射图谱中并未发现含 Si 元素等其他杂质矿物的衍射峰。而采用了相同设备开展煤基石墨化研究的邱钿^[9]发现经高温石墨化的石墨罐上盖中出现了黑色坚硬且光亮的片状物质,经过分析其中含有石墨、碳化硅和硅,但在石

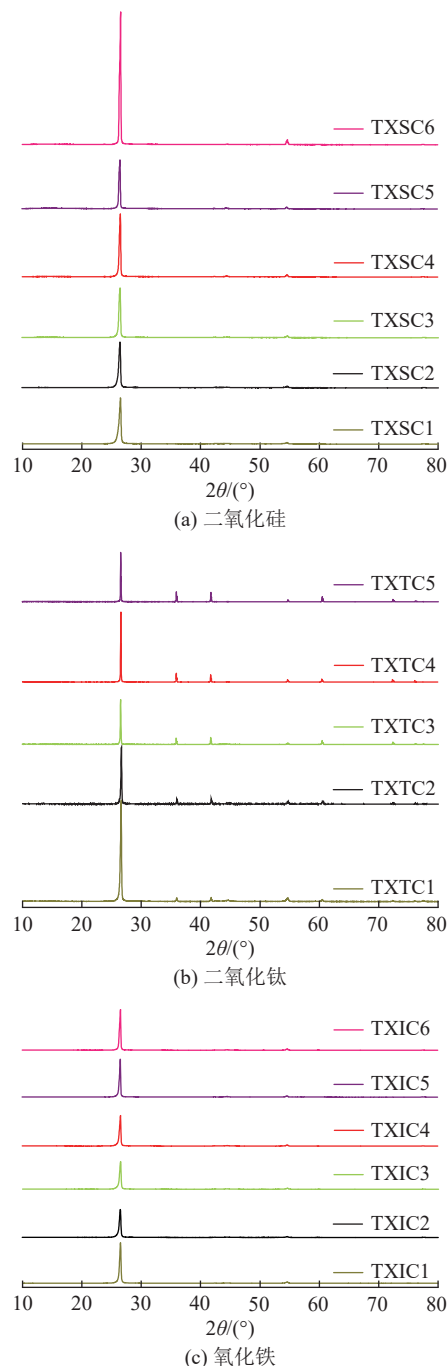


图 1 不同添加剂作用下煤基石墨的 X 射线衍射图
Fig.1 XRD patterns of different coal-based graphites treated by various additives

墨罐中的煤基石墨则未发现含硅元素的组分。此处也印证了经高温石墨化后石墨罐中的煤基石墨不含单质硅,石墨化过程未受到含硅组分的量。

为进一步分析各添加剂条件下煤基石墨产品的微晶结构,根据 XRD 测试结果,分别利用式(1)、式(2)、式(3)和式(4)计算各产物的芳香层间距 d_{002} 、堆砌高度 L_c 、晶粒尺寸 L_a 和石墨化度 G 等微晶结构参数,见表 3。对于 TXSC 系列煤基石墨而言,随着二氧化硅添加比例增加,煤基石墨的堆砌高度 L_c 逐渐

表 3 不同添加剂作用下煤基石墨微晶结构参数
Table 3 Microcrystalline structure parameters of different coal-based graphites treated by various additives

序号	$2\theta_{002}/^{\circ}\text{C}$	d_{002}/nm	L_c/nm	L_a/nm	$G/\%$
TXSC1	26.502	0.336 32	22.33	34.70	92.33
TXSC2	26.503	0.336 31	25.09	32.40	92.56
TXSC3	26.522	0.336 07	28.16	38.09	95.23
TXSC4	26.524	0.336 04	32.19	33.13	95.58
TXSC5	26.549	0.335 73	32.81	42.11	99.19
TXSC6	26.551	0.335 71	36.78	41.92	99.42
TXTC1	26.568	0.335 50	37.59	31.83	98.84
TXTC2	26.575	0.335 41	46.88	31.89	99.88
TXTC3	26.550	0.335 72	60.51	50.47	96.28
TXTC4	26.568	0.335 50	68.81	44.70	98.84
TXTC5	26.570	0.335 47	69.37	128.84	99.19
TXIC1	26.502	0.336 32	30.04	29.97	89.30
TXIC2	26.503	0.336 31	25.85	29.77	89.42
TXIC3	26.502	0.336 32	26.83	34.85	89.30
TXIC4	26.559	0.335 61	28.82	37.85	97.56
TXIC5	26.542	0.335 82	34.26	44.80	95.12
TXIC6	26.558	0.335 62	33.86	41.81	97.44

增大,层间距 d_{002} 则由 0.336 32 nm 逐渐降低至 0.335 71 nm,石墨化度由 92.33% 提高至 99.42%。所添加的二氧化硅有利于高温石墨化过程中脱灰无烟煤芳香片层结构发育进而形成石墨片层;伴随着石墨化时间延长,煤基石墨片层的堆砌逐渐有序化,最终转化为石墨化度较高的石墨微晶。而对于 TXTC 和 TXIC 系列煤基石墨而言,当添加量到达一定值时,其煤基石墨的石墨化度不再提高,甚至会有一定程度的降低。当添加剂位于同一水平时, TXTC 系列煤基石墨的石墨化程度 G 远高于 TXSC 和 TXIC,堆砌高度 L_c 较大且层间距 d_{002} 更接近天然石墨层间距,这是由于添加剂二氧化钛比二氧化硅和氧化铁可以更大程度降低反应体系活化能^[15],提高煤基石墨有序度,实现煤中有机大分子重排。TXSC、TXTC 和 TXIC 系列煤基石墨系列煤基石墨均有比天然石墨层间距($d_{002}=0.337 1\text{ nm}$)小的添加剂配比产物,并且一部分煤基石墨层间距 d_{002} 接近标准石墨矿物的层间距($d_{002}=0.335 4\text{ nm}$)。这表明煤基石墨化过程不仅有物理及空间结构的变化,还会涉及复杂的化学结构变化。

2.2 不同煤基石墨拉曼光谱分析

对于碳材料而言,拉曼光谱一级散射有 2 个特

征峰,分别是 D 峰($1\,350\text{ cm}^{-1}$ 附近,代表无序结构和缺陷程度^[19])和 G 峰(出现在 $1\,580\text{ cm}^{-1}$ 附近,代表有序结构和无缺陷石墨)。两者的强度之比(I_D/I_G)可表征碳材料有序度,也表示 sp^3 杂化碳原子与 sp^2 杂化碳原子的物质的量之比^[9]。各石墨化产物的拉曼光谱如图 2 所示,经计算,在所述石墨化试验中各石墨产物的 D 峰与 G 峰峰强之比 I_D/I_G 均小于 1,表明无烟煤在与不同物质配比并高温石墨化后所得煤基石墨中, sp^2 杂化碳原子数比 sp^3 杂化碳原子数多。受

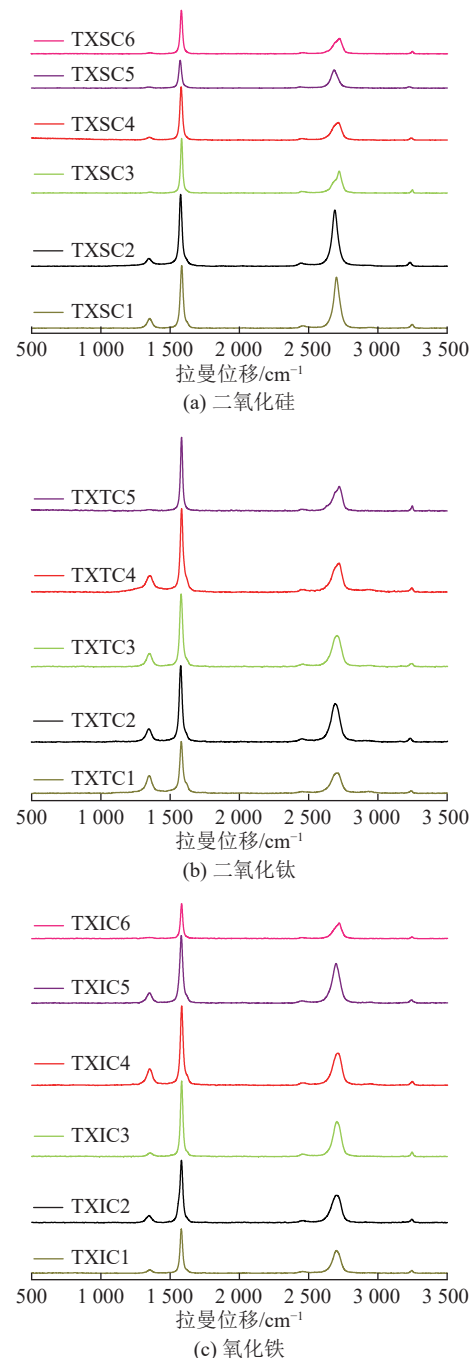


图 2 不同添加剂作用下煤基石墨的拉曼光谱图

Fig.2 Raman spectrum of different coal-based graphites treated by various additives

到煤炭自身结构缺陷及制备条件限制,在煤基石墨中还存在 sp^3 杂化碳原子;但已实现无烟煤有机结构重排,并制备得到煤基石墨。

由上图可知,以二氧化硅为添加剂合成的煤基石墨中, TXSC3 的 D 峰与 G 峰峰强之比 I_D/I_G 最小,此时其有序化度最高。在 TXTC 系列煤基石墨的拉曼图谱中, 1345 cm^{-1} 和 1578 cm^{-1} 处均出现较强的特征吸收峰,即 D 峰和 G 峰,表明煤基石墨结构中 sp^3 杂化碳原子未全部被还原成 sp^2 杂化碳原子^[20]。D 峰与 G 峰峰强之比 I_D/I_G 为 $\text{TXTC5} < \text{TXTC2} < \text{TXTC3} < \text{TXTC4} < \text{TXTC1}$, TXTC5 的峰强之比最小仅为 0.021,但此时二阶拉曼光谱 2D 峰即 2700 cm^{-1} 峰较弱,晶格的完善程度较差,因此在无烟煤与二氧化钛配比的情况下, TXTC2 煤基石墨有序度最高。由 TX-IC 拉曼光谱图可以看出, D 峰与 G 峰峰强之比 I_D/I_G 为 $\text{TXIC6} < \text{TXIC3} < \text{TXIC1} < \text{TXIC2} < \text{TXIC5} < \text{TXIC4}$,虽然 TXIC6 的峰强之比最小,但此时二阶拉曼光谱 2D 峰即 2700 cm^{-1} 峰较弱,晶格的完善程度较差,所以在与氧化铁配比的情况下, TXIC3 的结构有序度最高,此时 $I_D/I_G=0.052$,煤基石墨中 sp^2 杂化碳原子数比 sp^3 杂化碳原子数多,即大部分 sp^3 杂化碳原子经高温石墨化后被重排为 sp^2 杂化碳原子。

2.3 各煤基石墨的 SEM 结果分析

为表征添加剂种类对煤基石墨的微观形貌的影响,利用 SEM 对各添加剂作用下有序化度最高的产物,即 TXSC3、TXTC2 和 TXIC3 煤基石墨,并对其进行观测,结果如图 3 所示。

图 3a 表明 TXSC3 煤基石墨晶片定向排列且极为规则,晶片体积较大并且在局部形成了大量的鳞片状结构,这些石墨微晶片层大小不一,但发育较为完整,高度有序堆叠,具有一定取向性。由图 3b 可知,在 TXTC2 煤基石墨中发现一些球形结构的碳,进一步放大后显示该球形结构表面具有鳞状组织,这些鳞状组织结构完整,堆叠有序。图 3c 为 TXIC3 煤基石墨横截面的扫描电镜图像,经高温热处理后,视野中出现球状和局部有序鳞片状结构,且晶格结构较为完整。此外,在石墨微晶边缘出现少量微米级孔隙等结构缺陷,这可能是因为高温石墨化过程中无烟煤边缘的大分子结构被破坏而形成的小分子气体溢出所致。综上, TXSC 和 TXTC 煤基石墨微观结构分别以鳞片状和球状为主, TXIC 煤基石墨产品则兼具 2 种微观结构,表明无烟煤是石墨化过程是一个具有多种转化机制的复杂过程^[21]。

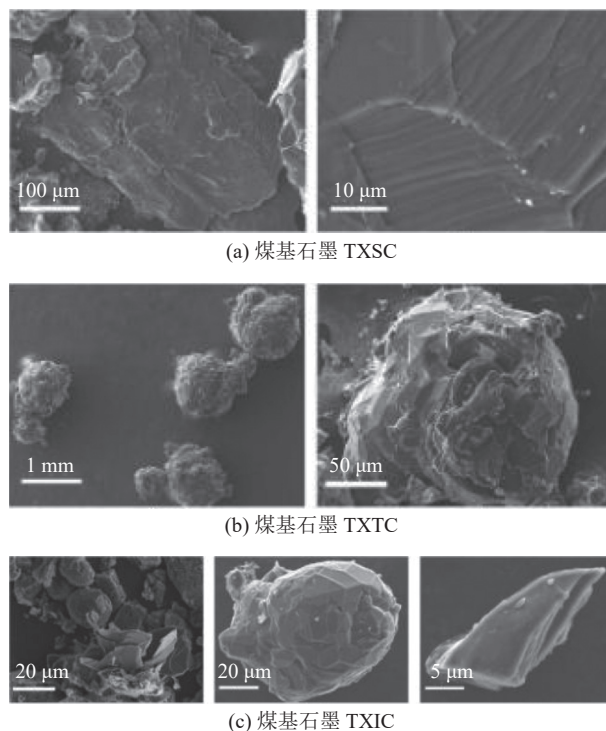


图 3 添加剂下煤基石墨的 SEM 图

Fig.3 SEM images of different coal-based graphites

2.4 各煤基石墨 BET 结果分析

对于煤基石墨材料而言,孔隙结构也是微观结构的重要部分之一。因此,采用低温氮气吸附法对煤基石墨材料进行测试,利用不同压力下的吸附量、吸附-脱附曲线等数据,研究煤基石墨的孔径分布,进一步分析低温氮气吸附合成煤基石墨材料的孔隙参数等特性。为便于说明,此处仅列出了 TXSC3、TXTC2 和 TXIC3 煤基石墨的吸附-脱附曲线和孔径分布图,如图 4a 和图 4b 所示。

如图 4a 所示,不同种类添加剂作用下的煤基石墨均具有相似的低温吸附-脱附等温线^[22],且滞回线明显。在低压区(相对压力 < 0.95)煤基石墨对氮气的吸附作用小于氮气间的相互作用,吸附量较少;在高压区(相对压力 > 0.95)氮气在煤基石墨孔隙中发生有孔填充,吸附量急剧增加。显而易见, TXSC 系列的孔结构对氮气的吸附量更大,吸附潜力相较 TX-IC 和 TXTC 更加可观。根据 IUPAC 的分类标准,煤基石墨的吸附平衡等温线为 III 型。由 BJH 模型计算得到的各煤基石墨的孔径分布如图 4b 所示,在不同种类及混合质量的添加剂作用下,煤基石墨的结构组成基本一致,均含有微孔,中孔和大孔结构,以 20~50 nm 中孔结构为主。各煤基石墨的比表面积和总孔体积见表 4。

TXSC 系列煤基石墨的比表面积和总孔容积明

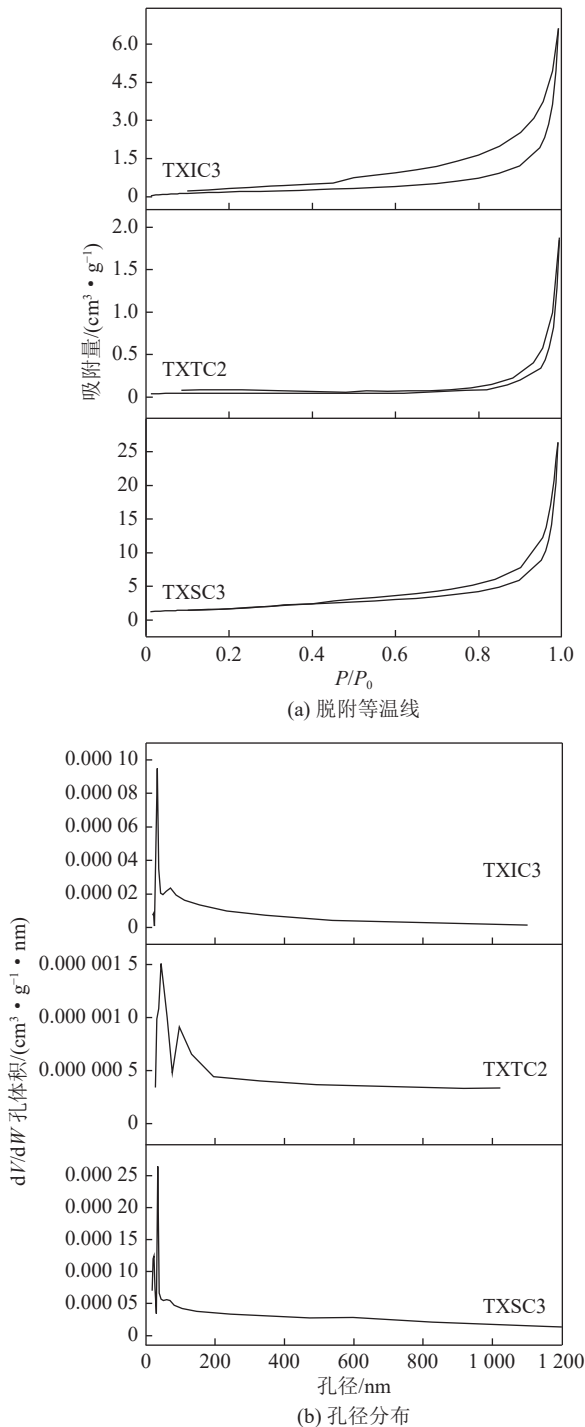


图 4 不同煤基石墨的低温氮气吸附-脱附等温线和孔径分布

Fig.4 Low-temperature nitrogen adsorption-desorption isotherms and pore size distribution of different coal-based graphites

显高于 TXIC 和 TXTC, 这是因为二氧化硅添加剂在石墨化处理过程中, 更易于形成高效的造孔过程, 从而形成较高的孔隙度^[9]。3 种系列的煤基石墨比表面积均呈先增后减的趋势, 当添加剂用量超过一定值时, 反而会抑制煤基石墨中孔结构形成。综上, 煤基石墨的孔隙结构作为一项宏观物理性质, 不同添

加剂对该指标的影响与石墨化度、有序度、芳香层间距等并未呈现对应关系。

表 4 各种煤基石墨的比表面积和总孔容积

Table 4 Specific surface area and total pore volume of different coal-based graphites

煤基石墨	比表面积/(m²·g⁻¹)	总孔容积/(cm³·g⁻¹)
TXSC1	0.919 3	0.002 572
TXSC2	4.171 2	0.009 728
TXSC3	6.190 9	0.013 652
TXSC4	5.767 5	0.012 41
TXSC5	4.578 7	0.009 602
TXSC6	1.595 6	0.003 966
TXIC1	0.502 7	0.001 044
TXIC2	0.750 8	0.002 065
TXIC3	0.775 4	0.003 039
TXIC4	1.514 5	0.003 481
TXIC5	1.430 8	0.004 281
TXIC6	0.113 5	0.001 769
TXTC1	0.507 9	0.001 06
TXTC2	0.864 3	0.000 27
TXTC3	0.306 9	0.000 691
TXTC4	0.016 8	0.000 575
TXTC5	0.248 2	0.000 481

3 结论和展望

1)TXSC 系列煤基石墨: 随着二氧化硅添加量的增加, 煤基石墨微晶片层结构发育良好, 高度有序堆叠, 石墨化度也随之提高, 此系列煤基石墨具有较大的比表面积和孔容积, 作为吸附材料使用的潜力较大。

2)TXTC 系列煤基石墨: 在相同添加剂用量前提下其石墨化程度远高于 TXSC 和 TXIC, 晶粒尺寸 L_a 和堆砌高度 L_c 较大, 且层间距 d_{002} 更接近天然石墨层间距; 微观结构呈球状, 且表面由大量鳞片状结构堆叠而成, 随着添加剂用量增加, 石墨化度及碳材料有序度呈现出先增后减的趋势。

3)TXIC 系列煤基石墨: 在相同添加剂用量前提下其石墨化程度相对较低, 微观形貌中出现了球状及鳞片状两种结构, 其中球状石墨相较于 TXTC 系列表面片状结构更加规整; 各添加剂用量所产生煤基石墨的比表面积和总孔容积均较小。

4)TXSC 系列煤基石墨作为吸附材料使用的潜力较大; TXTC 系列煤基石墨石墨化程度高, 石墨晶体成长的层错和位错少; TXIC 系列煤基石墨微观形

貌中出现了球状及鳞片状2种结构,其他性能方面较TXSC、TXTC系列优势不明显。

受研究条件限制,仅研究了不同添加剂种类和对比对无烟煤煤基石墨化产物微观结构的影响,未能深入关注无烟煤在石墨化过程中微观结构的演变;而不同的石墨化温度也会对石墨微晶形成过程和添加剂在石墨化过程中的变化迁移规律产生影响。后续作者将深化煤炭石墨化过程研究,为选择合理的煤基石墨制备工艺提供更全面的试验数据。

参考文献(References):

- [1] 王绍清,沙吉顿,张浩,等.热接触变质煤制备石墨烯:化学结构演化[J].煤炭科学技术,2021,49(2):238-244.
WANG Shaoqing, SHA Jidun, ZHANG Hao, *et al.* Graphene produced by thermally-altered coal: chemical structure evolution[J]. Coal Science and Technology, 2021, 49(2): 238-244.
- [2] CHUAN Xiuyun. Microstructure design of graphite in nanoscale[J]. Journal of Inorganic Materials, 2017, 32(11): 1121-1127.
- [3] SIERRA U, ALVAREZ P, BLANCO C, *et al.* Cokes of different origin as precursors of graphene oxide[J]. Fuel, 2016, 166: 400-403.
- [4] 传秀云,鲍莹.煤制备新型先进炭材料的应用研究[J].煤炭学报,2013,38(S1):187-193.
CHUAN Xiuyun, BAO Ying. Application of coal as raw materials in preparing new advanced carbon materials[J]. Journal of China Coal Society, 2013, 38(S1): 187-193.
- [5] 唐跃刚,陈鹏翔,李瑞青,等.京西煤制备氧化石墨烯分子结构模型的构建与优化[J].煤炭科学技术,2021,49(6):126-134.
TANG Yuegang, CHEN Pengxiang, LI Ruiqing, *et al.* Model construction and optimization of molecule structure of coal-based grapheme oxide from Jingxi coal[J]. Coal Science and Technology, 2021, 49(6): 126-134.
- [6] 李宝华,李开喜,吕春祥,等.煤基炭材料结构的初步考察[J].煤炭转化,2001,24(4):8-70.
LI Baohua, LI Kaixi, LYU Chunxiang, *et al.* Preliminary investigation on the structure of coal-based carbon materials[J]. Coal Conversion, 2001, 24(4): 8-70.
- [7] 张亚婷,周安宁,张晓欠,等.以太西无烟煤为前驱体制备煤基石墨烯的研究[J].煤炭转化,2013,36(4):57-61.
ZHANG Yating, ZHOU Anning, ZHANG Xiaoqian, *et al.* Study on the preparation of coal-based graphene with Taixi anthracite as the precursor[J]. Coal Conversion, 2013, 36(4): 57-61.
- [8] 杨丽坤,蒲明峰.太西无烟煤基石墨制备石墨烯的研究[J].煤炭加工与综合利用,2013,5:58-60.
YANG Likun, PU Mingfeng. Study on the preparation of graphene from Taixi anthracite-based graphite[J]. Coal Processing & Comprehensive Utilization, 2013, 5: 58-60.
- [9] 邱钿.煤的石墨化过程及煤系矿物变迁规律研究[D].徐州:中国矿业大学,2019.
QIU Tian. Study on graphitization process of coal and the change law of coal minerals[D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2019.
- [10] BARANIECKI C, PINCHBECK P H, PICKERING F B. Some aspects of graphitization induced by iron and ferro-silicon additions[J]. Carbon, 1969, 7(2): 213-224.
- [11] ENGLE G. Low-temperature graphitization of cokes and binder-filler artifacts[J]. Carbon, 1972, 10(4): 409-415.
- [12] 肖劲,李发闯,邓松云,等.酸碱脱灰对煤结构及其热解特性的影响[J].中南大学学报(自然科学版),2016,47(1):14-18.
XIAO Jin, LI Fachuang, DENG Songyun, *et al.* Influence of demineralization on structure and pyrolysis characteristics of coal with acid-alkali method[J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2016, 47(1): 14-18.
- [13] 唐跃刚,徐靖杰,郇璇,等.云南小发路无烟煤基石墨烯制备与谱学表征[J].煤炭学报,2020,45(2):740-747.
TANG Yuegang, XU Jingjie, HUAN Xuan, *et al.* Preparation and spectroscopic characterization of coal-based graphene from anthracite in Xiaofalu, Yunnan, China[J]. Journal of China Coal Society, 2020, 45(2): 740-747.
- [14] 张亚婷,张晓欠,刘国阳,等.神府煤制备超细石墨粉[J].化工学报,2015,66(4):1514-1520.
ZHANG Yating, ZHANG Xiaoqian, LIU Guoyang, *et al.* Graphitization of Shenfu coal[J]. CIESC Journal, 2015, 66(4): 1514-1520.
- [15] 刘钦甫,袁亮,李阔,等.不同变质程度煤系石墨结构特征[J].地球科学,2018,43(5):1663-1669.
LIU Qinpu, YUAN Liang, LI Kuo, *et al.* Structure characteristics of different metamorphic grade coal-based graphites[J]. Earth Science, 2018, 43(5): 1663-1669.
- [16] BAYSAL M, Y R MA, Yildizb, *et al.* Structure of some western Anatolia coals investigated by FTIR, Raman, ¹³C solid state NMR spectroscopy and X-ray diffraction[J]. International Journal of Coal Geology, 2016, 163(1): 166-176.
- [17] 孙红娟,彭同江.石墨氧化-还原法制备石墨烯材料[M].北京:科学出版社,2015.
- [18] 陈亮维,张明泉,杨楠,等.用X射线衍射法研究无烟煤的石墨化转变[J].煤炭工程,2007,4:72-74.
CHEN Liangwei, ZHANG Mingquan, YANG Nan, *et al.* Research on graphitization conversion of anthracite coal with X-ray diffraction method[J]. Coal Engineering, 2007, 4: 72-74.
- [19] WANG Y, SERRANO S, SANTIAGO-AVILÉS J J. Raman characterization of carbon nanofibers prepared using electrospinning[J]. Synthetic Metals, 2003, 138(3): 423-427.
- [20] 张亚婷.煤基石墨烯的制备、修饰及应用研究[D].西安:西安科技大学,2015.
ZHANG Yating. Study on preparation, modification and application of coal-based graphite[D]. Xi'an: Xi'an University of Science and Technology, 2015.
- [21] QIU T, YANG J G, BAI X J. Investigation on microstructural changes of Anthracite during Graphitization and effect of Silica content on product crystal structure[J]. Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, 2021, 43(7): 769-782.
- [22] 邢宝林,张传涛,谌伦建,等.高性能煤基石墨负极材料的制备及其储锂特性研究[J].中国矿业大学学报,2019,48(5):1133-1142.
XING Baolin, ZHANG Chuantao, CHEN Lunjian, *et al.* Preparation of high performance coal-based graphite anode materials and their lithium storage properties[J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2019, 48(5): 1133-1142.