

Technology and Production Process of Carbon Materials Used in
Electrolytic Aluminium Industry

铝电解用炭素材料 技术与工艺

郎光辉 姜玉敬 编著



冶金工业出版社
Metallurgical Industry Press

铝电解用炭素材料 技术与工艺

郎光辉 姜玉敬 编著

北 京
冶 金 工 业 出 版 社
2012

内 容 提 要

本书针对我国铝电解用炭素材料生产的现状和整体水平,结合炭素材料生产的实际,全面系统地总结了我国铝电解用炭素材料制造技术,提出了具有较强针对性的解决方法,凸显了实用性、针对性,是从事炭素行业的科研、工程设计、生产管理、生产技术、生产岗位操作人员和大专院校师生学习、培训的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

铝电解用炭素材料技术与工艺/郎光辉,姜玉敬,编著
—北京:冶金工业出版社,2012.10
ISBN 978-7-5024-6036-5

I. ①铝… II. ①郎… ②姜… III. ①氧化铝电解—炭素材料 IV. ①TF821.032.7

中国版本图书馆CIP数据核字(2012)第241710号

出 版 人 谭学余

地 址 北京北河沿大街嵩祝院北巷39号,邮编100009

电 话 (010)64027926 电子信箱 yjcs@cnmip.com.cn

策划编辑 姜晓辉 责任编辑 姜晓辉 美术编辑 李 新

版式设计 孙跃红 责任校对 王贺兰 责任印制 张祺鑫

ISBN 978-7-5024-6036-5

冶金工业出版社出版发行;各地新华书店经销;三河市双峰印刷装订有限公司印刷
2012年10月第1版,2012年10月第1次印刷

169mm×239mm;18.75印张;364千字;289页

68.00元

冶金工业出版社投稿电话:(010)64027932 投稿信箱:tougao@cnmip.com.cn

冶金工业出版社发行部 电话:(010)64044283 传真:(010)64027893

冶金书店 地址:北京东四西大街46号(100010) 电话:(010)65289081(兼传真)

(本书如有印装质量问题,本社发行部负责退换)

前 言

铝电解用炭素材料是铝冶炼生产中不可或缺的重要材料之一。在采用电解法冶炼铝的过程中，炭阳极俗称铝电解生产过程中的“心脏”，而炭阴极俗称铝电解生产过程中的“肾脏”，可见铝电解用炭素材料对于铝冶炼生产的重要性。

虽然，我国铝电解用炭素工业起步较晚，但随着我国铝电解工业的发展，其生产技术也随着铝电解生产技术的不断进步而进步。无论是生产工艺技术、装备水平、环境治理，还是劳动生产率、产品质量、能耗指标等，都有很大的改进和提高。

我国铝产量已连续11年列世界各国第一位，我国铝电解用炭素制品产量也是连续11年列世界各国第一，且已成为世界上最大的铝电解用炭素制品出口国。然而，专门全面系统地介绍铝电解用炭素材料制造技术的著作甚少。这一现状必然影响到我国铝电解用炭素材料行业整体水平的提高，为全面提高我国铝电解用炭素材料制造业的整体水平，全面系统地总结我国铝电解用炭素制造技术，为广大的科研人员、工程设计人员、生产管理人员、大中专院校师生、生产技术人员和生产岗位操作人员提供参考，特编著此书，以飨广大同仁。

在本书的编著过程中，得到了索通发展股份有限公司的大力支持，张新海、刘瑞、包崇爱、林日福、赵青、姜海漪等同志为此书的编著也付出了辛勤劳动，在此，对他们表示衷心感谢！

由于作者学识所限，书中存在这样或那样的不足，敬请大家批评指正。

编 者
2012年6月于北京

目 录

| | |
|-----------------------------|----|
| 1 绪论 | 1 |
| 1.1 碳 | 1 |
| 1.1.1 碳的形成 | 1 |
| 1.1.2 碳的发现简史 | 1 |
| 1.1.3 碳元素的基本性质 | 1 |
| 1.1.4 碳的存在形式与用途 | 3 |
| 1.2 炭素材料 | 8 |
| 1.2.1 炭和碳的区别与使用 | 8 |
| 1.2.2 炭素材料的定义与分类 | 8 |
| 1.2.3 典型炭素材料的性质与用途 | 9 |
| 1.3 铝用炭素材料 | 12 |
| 1.3.1 铝用炭素材料的分类 | 12 |
| 1.3.2 铝电解用炭素阳极 | 13 |
| 1.3.3 铝电解用炭素阴极 | 17 |
| 1.4 铝电解用炭素材料在炼铝生产中的消耗 | 24 |
| 1.4.1 铝电解用炭素阳极消耗 | 25 |
| 1.4.2 铝电解用阴极的消耗 | 26 |
| 1.5 铝电解用炭素厂的建设与设计原则 | 27 |
| 2 铝电解用炭素制品的原料及物理化学性能 | 29 |
| 2.1 概述 | 29 |
| 2.2 铝电解用炭素制品的原料和辅助原料 | 29 |
| 2.2.1 石油焦 | 29 |
| 2.2.2 沥青焦 | 34 |
| 2.2.3 煤沥青 | 34 |
| 2.2.4 冶金焦 | 38 |
| 2.2.5 电煅煤 | 38 |
| 2.2.6 无烟煤 | 39 |

| | | |
|--------|------------------|-----|
| 2.2.7 | 天然石墨 | 40 |
| 2.2.8 | 炭黑 | 42 |
| 2.2.9 | 石墨碎 | 42 |
| 2.2.10 | 煤焦油 | 43 |
| 2.2.11 | 蒽油 | 44 |
| 2.2.12 | 人造树脂 | 44 |
| 2.3 | 铝电解用炭素制品的物理化学性能 | 45 |
| 2.3.1 | 物理性能 | 45 |
| 2.3.2 | 化学性质 | 49 |
| 3 | 铝电解用预焙炭阳极制造技术与工艺 | 50 |
| 3.1 | 概述 | 50 |
| 3.1.1 | 铝电解用预焙炭阳极生产工艺流程 | 51 |
| 3.1.2 | 铝电解用炭阳极生产物料平衡 | 51 |
| 3.2 | 原料的配料与预破碎 | 53 |
| 3.2.1 | 原料的储备 | 53 |
| 3.2.2 | 原料的配料与预破碎 | 54 |
| 3.3 | 石油焦的煅烧 | 55 |
| 3.3.1 | 煅烧的目的 | 55 |
| 3.3.2 | 煅烧过程中的物理化学变化 | 57 |
| 3.3.3 | 煅烧工艺技术与设备 | 59 |
| 3.4 | 沥青熔化 | 77 |
| 3.4.1 | 连续快速沥青熔化工艺流程 | 78 |
| 3.4.2 | 熔化槽熔化沥青 | 78 |
| 3.4.3 | 黏结剂——沥青的选择 | 79 |
| 3.5 | 破碎和筛分 | 80 |
| 3.5.1 | 破碎和筛分工艺流程 | 80 |
| 3.5.2 | 破碎与破碎设备 | 82 |
| 3.5.3 | 制粉与制粉设备 | 86 |
| 3.5.4 | 筛分与筛分设备 | 95 |
| 3.5.5 | 中碎筛分系统的产量与控制 | 99 |
| 3.6 | 配料 | 101 |
| 3.6.1 | 配料方的编制与配料操作 | 101 |
| 3.6.2 | 骨粒度组成的选择 | 103 |
| 3.6.3 | 生产返回料的配料 | 104 |

| | |
|--------------------------------------|------------|
| 3.6.4 沥青配料 | 104 |
| 3.6.5 配料用设备与操作 | 105 |
| 3.7 混捏 | 106 |
| 3.7.1 混捏的目的与原理 | 106 |
| 3.7.2 混捏方法与设备 | 108 |
| 3.7.3 混捏工艺技术与影响混捏质量因素 | 114 |
| 3.8 成型工艺与设备 | 118 |
| 3.8.1 成型的目的与方法 | 118 |
| 3.8.2 振动成型设备与工艺 | 118 |
| 3.8.3 挤压成型设备与工艺 | 125 |
| 3.9 焙烧工艺技术 | 131 |
| 3.9.1 焙烧的工艺过程与目的 | 131 |
| 3.9.2 焙烧原理及过程 | 133 |
| 3.9.3 生阳极炭块在焙烧过程中的物理化学性能的变化 | 137 |
| 3.9.4 焙烧设备与工艺技术 | 141 |
| 3.9.5 影响阳极焙烧质量的因素 | 158 |
| 3.9.6 焙烧用填充料 | 162 |
| 3.9.7 焙烧阳极产生废品的原因分析 | 164 |
| 3.9.8 焙烧工序的节能与烟气净化 | 168 |
| 4 铝电解用阴极制造技术与工艺 | 176 |
| 4.1 概述 | 176 |
| 4.1.1 铝电解用炭素阴极材料发展简史及其作用 | 176 |
| 4.1.2 我国铝用阴极制品生产基本现状 | 177 |
| 4.2 铝电解用阴极材料的分类与评价 | 178 |
| 4.3 铝电解用炭素阴极生产用原料及工艺流程 | 180 |
| 4.3.1 铝电解用炭素阴极生产用原料 | 180 |
| 4.3.2 铝电解用炭素阴极生产工艺流程 | 180 |
| 4.4 原料煨烧 | 182 |
| 4.4.1 无烟煤煨烧的目的和方法 | 182 |
| 4.4.2 煨烧无烟煤过程中的物理化学变化 | 183 |
| 4.4.3 电煨烧炉 (electric calciner) | 184 |
| 4.5 原料的破碎、筛分、配料、混捏 | 187 |
| 4.6 阴极成型工艺与设备 | 188 |
| 4.6.1 挤压成型设备与工艺 | 189 |

· IV · 目 录

| | |
|---|------------|
| 4.6.2 模压成型设备与工艺 | 190 |
| 4.6.3 振动成型设备与工艺 | 191 |
| 4.7 炭阴极焙烧与浸渍 | 193 |
| 4.7.1 焙烧 | 193 |
| 4.7.2 浸渍 | 193 |
| 4.8 石墨化 | 202 |
| 4.8.1 石墨化的目的 | 202 |
| 4.8.2 石墨化的基础理论 | 204 |
| 4.8.3 石墨化阴极生产工艺的发展 | 211 |
| 4.8.4 石墨化阴极生产的设备及工艺技术 | 212 |
| 4.9 铝电解用阴极块的加工 | 221 |
| 4.9.1 我国现行不同阴极块加工精度要求 | 222 |
| 4.9.2 我国现行阴极块加工技术 | 223 |
| 4.10 炭素阴极生产的环境保护 | 224 |
| 4.10.1 阴极生产中主要的污染源和污染物 | 225 |
| 4.10.2 炭素阴极厂设计采用的环境保护标准 | 225 |
| 4.10.3 环境保护措施 | 225 |
| 5 生产技术管理与检测技术 | 228 |
| 5.1 主要技术经济指标的计算方法 | 228 |
| 5.1.1 主要技术及消耗指标 | 228 |
| 5.1.2 质量指标 | 230 |
| 5.2 原材料及产品的取样技术规范 | 231 |
| 5.2.1 原煤、焦炭、无烟煤、石油焦、沥青焦、煤沥青、人造石墨、 重油、煤焦油 | 231 |
| 5.2.2 铝用炭素材料取样方法 (YS/T 62—2005) | 236 |
| 5.3 铝用炭素分析方法标准 | 237 |
| 5.3.1 铝用炭素原料分析方法 | 237 |
| 5.3.2 铝用炭素制品的分析方法 | 251 |
| 5.4 国际铝用炭素原料检测标准及 ISO 标准总汇 | 265 |
| 6 铝电解用阳极和阴极生产技术的进展及行业可持续发展 | 270 |
| 6.1 铝电解用阳极和阴极生产技术的进展 | 270 |
| 6.1.1 惰性阳极的研究问题 | 270 |
| 6.1.2 新型阳极的开发与应用 | 271 |

| | | |
|------------|---------------------------|-----|
| 6.1.3 | 石墨化阴极和高石墨质阴极及其应用 | 271 |
| 6.1.4 | 异型阴极炭块的开发与应用 | 273 |
| 6.1.5 | 复合阴极材料的开发与应 用 | 273 |
| 6.1.6 | 新型侧部材料的开发与应 用 | 275 |
| 6.1.7 | 新型加工设备的开发与应 用 | 277 |
| 6.1.8 | 资源综合利用新技术 | 277 |
| 6.2 | 铝电解用炭素材料行业存在的主要问题 | 280 |
| 6.2.1 | 资源问题 | 280 |
| 6.2.2 | 生产能耗问题 | 281 |
| 6.2.3 | 产品质量问题 | 281 |
| 6.2.4 | 工艺与装备水平问题 | 282 |
| 6.2.5 | 环保问题 | 282 |
| 6.2.6 | 资源综合利用问题 | 283 |
| 6.3 | 铝电解用炭素材料行业的可持续发展 | 283 |
| 6.3.1 | 原料资源的发展与解决 | 284 |
| 6.3.2 | 大力推广节能技术的应用并不断开发新技术 | 285 |
| 6.3.3 | 工艺技术与装备的改进技术 | 286 |
| 6.3.4 | 推广应用成熟环保技术和开发新的环保技术 | 287 |
| 参考文献 | | 288 |

1 绪 论

1.1 碳

1.1.1 碳的形成

碳是宇宙间较为稳定的一种化学元素，它存在于浩瀚的宇宙间和地球上。它的生成，可追溯到宇宙的起源与地球的形成，但宇宙的起源与地球的形成仍需人们不断地探索。根据目前人们较普遍认同的宇宙爆炸（Big Bang）学说，最初在宇宙间是充满高能的光，大约 150 亿年前，这个巨大的能量块突然产生爆炸，其温度下降，光开始转化为物质，最初生成基本粒子，其基本粒子又聚合生成氢（H）和氦（He），3 个氦原子结合就生成了碳。

碳是地球上万物生机必不可少的重要物质之一。有了碳，才有地球上不断诞生的万物。如果没有碳，包括人类在内的万物生机就不可能存在；人类开发利用碳更是体现了人类文明的进步与发展。

1.1.2 碳的发现简史

应该说，碳在史前就已被发现，它是人类接触到的最早的元素之一，也是人类最早利用的元素之一。自从人类在地球上诞生以后，人类就和碳有着直接接触，由于闪电和活火山等因素使植物、木材燃烧后残留下来木炭；动物被烧死以后，便会剩下骨碳；当人类在长期的进化过程中学会了使用火之后，碳就成为人类永久的“伙伴”。所以，碳是远古时代就已经被人类所知的元素。发现碳的精准日期是不可能查清楚的，但从拉瓦西（A. L. Lavoisier, 1743 ~ 1794，法国）1789 年编制的《元素表》中可以看出，碳是作为元素出现的。在古代的燃素理论的发展过程中碳起着重要的作用，根据这种理论，碳不是一种元素，而是一种纯粹的“燃素”，由于研究煤和其他化学物质的燃烧，拉瓦西首先提出碳是一种元素，元素符号为 C。

1.1.3 碳元素的基本性质

碳元素是元素周期表中的 IV_A 族元素，原子序数为 6，基态时，碳原子的电子层结构为 $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$ ，外层价电子构型为 $2s^2 2p_x^1 2p_y^1$ ，其中 2s 层上只有一个轨道，可容纳两个电子，但已有两个电子成对，故无成键能力。2p 层

上有 3 个轨道，而碳原子的 2p 层上只有两个轨道上各有一个未成对的价电子，对外只能形成两个共价键 (σ 键)。因此，基态碳原子是 2 价。由于 2s 和 2p 同属于一个电子壳层，它们的能级相差很小，当碳原子处于激发状态时，一个 2s 电子跃迁到 2p 轨道上，碳电子层结构就变成 $2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$ ，形成 4 个不成对的价电子，成为四价。也就是说碳原子核电荷数为 6，碳原子核内的质子数为 6，或者说中性碳原子的核外电子数为 6，碳原子价数为 2 价、3 价或 4 价。

元素的相对原子质量在它们的自然丰度中比较稳定的同位素的相对质量的平均值，碳元素的相对原子质量为 12.010，碳的同位素的相对原子质量和它们间的比例见表 1-1。

表 1-1 碳的同位素

| 碳元素 | | 原子序数 | K | L | M | |
|-----------------|--------|----------|----------|----------|-----------|--|
| | | 6 | 2 | 2 | 1 | |
| | | 原子价 | 2 | 3 | 4 | |
| 自然丰度/% | | 相对原子质量 | 半衰期 | 辐射 | | |
| ^{10}C | 98.892 | 10.02084 | 19.1s | B + 2.21 | | |
| ^{11}C | | 11.01499 | 20.5s | B + 0.97 | | |
| ^{12}C | | 12.00386 | | | | |
| ^{13}C | | 1.108 | 13.00756 | | | |
| ^{14}C | | | 14.00707 | 5700 年 | B - 0.155 | |
| ^{15}C | | | | 5.5 | | |

碳的一些基本性质见图 1-1 和表 1-2。

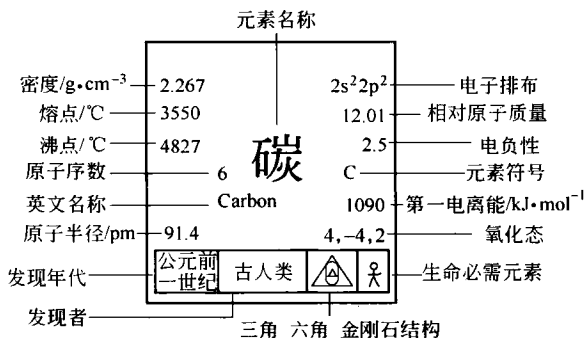


图 1-1 碳元素的一些基本性质

表 1-2 碳的一些基本性质

| 碳 | |
|--|----------------------------|
| 元素符号 | C |
| 原子序数 | 6 |
| 相对原子质量 | 12.01 |
| 价电子层结构 | $2s^2 2p^2$ |
| 主要氧化态 | + IV, + II, 0 (- II, - IV) |
| 共价半径/m | 77×10^{-12} |
| 离子半径/m M^{4+} | 15×10^{-12} |
| M^{3+} | |
| 第一电离能/ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ | 1086.5 |
| 电子亲和能/ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ | 121.9 |
| 电负性 (x_p) | 2.5 |

碳的熔点为 3550°C (超过 3500°C 开始升华), 沸点 4200°C ; 密度: 无定形碳为 $1.88\text{g}/\text{cm}^3$ 、石墨为 $2.266\text{g}/\text{cm}^3$ 、金刚石为 $3.514\text{g}/\text{cm}^3$ 。

碳原子从基态到激发态, 要吸收 $676.2\text{kJ}/\text{mol}$ ($161.5\text{kcal}/\text{mol}$) 的能量, 但和不同的原子化合时, 需要的能量大小都不同。碳单键的结合能见表 1-3。

表 1-3 碳单键的结合能 (25°C) (kJ/mol)

| 元素 | C | F | H | O | N | Cl | Br | I |
|----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| C | 347.9 | 441.3 | 413.7 | 351.7 | 291.8 | 328.7 | 275.5 | 240.3 |

注: $1\text{cal} = 4.1868\text{J}$ 。

根据碳原子的杂化轨道可知, 碳原子不仅仅可以形成单键、双键和三键, 而且碳原子之间还可以形成长长的直链、环形链、支链等, 纵横交错, 变幻无穷, 再配合上氢、氧、硫、磷和金属原子, 就构成了种类繁多的碳化合物。

1.1.4 碳的存在形式与用途

1.1.4.1 碳的自然存在概况

碳在地壳中的丰度为 0.023% 。天然同位素 ^{12}C , 相对原子质量 12 (作为相对原子质量的基准), 同位素丰度 98.93% ; ^{13}C 相对原子质量 13.003354826 , 同位素丰度 1.07% 。此外, 自然界还存在 ^{14}C 放射性同位素, ^{14}C 系大气中的氮在高能宇宙射线的作用下生成的产物, 很稳定, 半衰期长达 5700 余年; ^{14}C 从大气中进入到动植物和有关介质中, 动植物死后因 ^{14}C 衰变又得不到补充。因此, 可根

据测定发掘出来的标本中 ^{14}C 的含量判断年代,称 ^{14}C 断代术。

碳在地壳中的含量并不多,但以单质和化合物形式广泛存在于自然界中。碳以单质状态的形式存在于自然界中有金刚石和石墨,但含量极少。碳主要是以化合态的形式存在,种类繁多、含量丰富。由于碳原子所具有的特性,几乎能与绝大多数金属和非金属原子形成无限数目的化合物,大气中有 CO_2 , CO_2 还在天然水中溶解,在地壳中有碳酸钙、碳酸镁、碳酸钡等各种碳酸盐,还有煤(煤炭的含碳量约为60%~90%)、石油(石油和沥青含碳量为80%~90%)和天然气等以碳氢化合物为主组成的混合物,动植物体中的脂肪、蛋白质、淀粉和纤维素也都是由含碳的化合物组成的。天然石墨、煤、石油和天然气均是远古时代因地球和其他天体的运动埋藏在地下的动植物体,在隔绝空气下并受地热和地压的长期作用而形成的。现已发现的碳化合物就有50万种。碳是有机化学的基础,还是生物体的主要组成元素之一,人体中碳含量高达23mg/g,是构成人体有机物的基本元素。

碳的单质存在形式有无定型碳、卡宾(carbin)、石墨、金刚石和 C_{60} 系列碳。所谓无定型碳,是碳原子不规则排列的非晶质物,卡宾、石墨、金刚石和 C_{60} 是碳原子规则排列的晶质物。

1.1.4.2 碳的同素异构体种类和结构性质

碳的同素异构体有无定型碳、卡宾、石墨、金刚石和 C_{60} 系列碳。无定型碳通过加热处理可逐渐地转变成接近石墨结构,从无定型碳到完全的石墨晶体结构之间又存在着许多中间结构,且极其复杂。对其结构众说纷纭,迄今没有定论,而大部分碳素材料都属于这种中间结构的范围。层面重叠结构的石墨通过高温高压处理可转变成正四面体结构的金刚石。碳的结构及性质取决于碳原子彼此的结构方式和晶体或微晶的聚集方式等各种因素。碳的同素异构体的种类和性质与结构分别见表1-4和表1-5。

表1-4 碳同素异构体的种类

| 键的种类 | 配位数 | 碳同素异构体 |
|-----------------|-----|--|
| sp | 2 | 卡宾(聚炔烃) |
| sp ² | 3 | 石墨(六方晶、菱面体晶)、富勒烯(C_{60} 、 C_{70} 、纳米管等) |
| sp ³ | 4 | 金刚石(立方晶、六方晶、菱面体晶)、金刚石多行体(6H、bc8)类金刚石碳(DLC)、I-碳 |
| 离子或金属的 | 6 | 单纯立方晶、 β -锡型 |
| | 8 | 体心立方晶 |
| | 12 | 面心立方晶、六方最密充填 |

表 1-5 碳的同素异构体性质和结构

| 名称 | 金刚石 | 石墨 | 卡宾 |
|--|----------|---------|----------------------------------|
| 杂化电子轨道 | sp^3 | sp^2 | sp |
| 键合形式 | 单键 | 双键 | 三键 |
| 构造 | 立体（正四面体） | 平面（六角网） | 线状 |
| 键长度/nm | 0.154 | 0.142 | 0.120 |
| 密度/ $g \cdot cm^{-3}$ | 3.52 | 2.266 | α : 2.68, β : 3.115 |
| 莫氏硬度 | 10 | 约 2 | |
| 导电性 | 绝缘体 | 导体 | 半导体 |
| 比热容 (25℃)/ $J \cdot (g \cdot ^\circ C)^{-1}$ | 0.50 | 0.71 | |
| 燃烧热/ $J \cdot (g \cdot ^\circ C)^{-1}$ | 32963 | 约 32866 | |
| 颜色 | 无色透明 | 黑 | 银白 |

1.1.4.3 碳的同素异型体结构与用途

在自然界中，碳具有 3 种同素异形体——金刚石、石墨、 C_{60} 。金刚石和石墨早已被人们所知。拉瓦西做了燃烧金刚石和石墨的实验后，发现这两种物质燃烧都产生了 CO_2 ，因而得出结论，金刚石和石墨中都含有相同的碳。 C_{60} 是在 1985 年由美国 Robert Curl、英国 Harold Kroto 等人发现的，它是由 60 个碳原子组成的一种近似球状的稳定的碳分子。

碳的 3 种同素异型体结构见图 1-2。

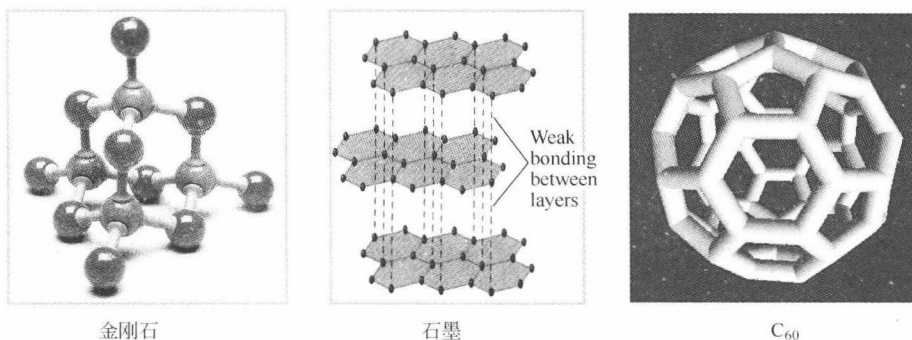


图 1-2 碳的 3 种同素异型体结构图

碳的 3 种同素异型体的性质见表 1-6。

表 1-6 碳的 3 种同素异型体的性质

| 性 质 | 金 刚 石 | 石 墨 | C ₆₀ |
|-----------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| C 原子构型 | 四面体 | 三角形平面 | 近似球面 |
| C—C—C 键角/(°) | 109.5 | 120 | 116 (平均) |
| 杂化轨道形式 | sp ³ | sp ² | sp ^{2.28} |
| 密度/g·cm ⁻³ | 3.514 | 2.266 | 1.678 |
| 每个 C 原子占据体积/nm ³ | 5.672 × 10 ⁻³ | 8.744 × 10 ⁻³ | 11.87 × 10 ⁻³ |
| C—C 键长/pm | 154.4 | 141.8 | 139.1 (6/6); 145.5 (6/5) |

(1) 金刚石。金刚石晶莹美丽，光彩夺目，是自然界最硬的矿石。在所有物质中，它的硬度最大，它的熔点最高达 3823K。由于金刚石晶体中 C—C 键很强，所有价电子都参与了共价键的形成，没有自由电子。所以，金刚石不仅硬度最大，熔点极高，而且不导电。室温下，金刚石对所有的化学试剂都显惰性，但在空气中加热到 1100K 左右时能燃烧生成 CO₂。

金刚石俗称钻石，除用作精美的装饰品外，工业上主要用于制造钻探用的钻头 and 磨削工具，价格昂贵。

(2) 石墨。石墨乌黑柔软，号称世界上最软的矿石。石墨的熔点为 3773K。在石墨晶体中，碳原子以 sp² 杂化轨道和邻近的 3 个碳原子形成共价单键，构成六角平面的网状结构，这些网状结构又连成片层结构。层中每个碳原子均剩余一个未参加 sp² 杂化的 p 轨道，其中有一个未成对的 p 电子，同一层中这种碳原子中的 m 电子形成一个 m 中心 m 电子的大 π 键。这些离域电子可以在整个碳原子平面层中活动，所以石墨具有层向良好的导电导热性质。石墨的层与层之间是以分子间力相结合。因此，石墨容易沿着与层平行的方向滑动、裂开。石墨质软具有润滑性。由于石墨层中有自由的电子存在，石墨的化学性质比金刚石稍显活泼。

由于石墨能导电，具有一定的化学惰性、耐高温、易于成型和机械加工，所以石墨被大量用来制作电极、高温热电偶、坩埚、电刷、润滑剂和铅笔芯等。

石墨具有层向良好的导电、导热性。石墨的层与层之间的距离较大 (335pm)，是以范德华力结合，很容易沿着与层平行的方向滑动、裂解。因此，石墨质软且具有润滑性。所以用它制作电极、高温热电偶、坩埚和冷凝器等化工设备，以及火箭发动机喷嘴、宇宙飞船、导弹的某些部件，在核反应堆中做中子减速剂及防射线材料等，石墨粉可用作润滑剂、颜料和铅笔芯，用途广泛。

自然界有金刚石和石墨矿，大量的工业用的石墨和金刚石是人工制造的。人造石墨是用石油、焦炭和煤焦油或沥青，经过成型烘干，并在真空电炉中加热到 3273K 左右得到的。

石墨是碳的热力学稳定变体 ($\Delta_f G_m^\ominus$ 和 $\Delta_f H_m^\ominus$ 均为 0)，所以在室温和常压下，将石墨转变为金刚石比较难（金刚石的 $\Delta_f G_m^\ominus = 2.9 \text{ kJ/mol}$ ， $\Delta_f H_m^\ominus = 1.9 \text{ kJ/mol}$ ）。但金刚石可以自发转变为石墨，其转变速率慢得几乎不发生。

鉴于金刚石的密度 (3.514 g/cm^3) 比石墨的密度 (2.266 g/cm^3) 大，在高压条件有利于使石墨转变为金刚石。工业上就是利用高温 (1273 K)、高压 ($5 \times 10^6 \sim 6 \times 10^6 \text{ kPa}$) 以 Co 或 Ni (或 Ni-Cr-Fe) 为催化剂生产人造金刚石。后来发现，利用甲烷热解所产生的碳原子，能够沉积在加热的表面上形成混有石墨的金刚石微晶。这是因为 CH_4 在热解过程中，产生的原子态氢对金刚石微晶的形成有重要作用。因为原子态氢与石墨反应生成碳氢化合物的速率比与金刚石的反应速率大，从而使混杂于金刚石中的石墨被除去。人工合成的金刚石薄膜已找到实际用途，例如用来提高易磨损表面的硬度以制造电子器件。人们还利用爆炸（原子弹地下爆炸）产生的压力由石墨制得金刚石微晶。

C_{60} 。人们发现 C_{60} 以后，又相继发现 C_{44} 、 C_{50} 、 C_{70} 、 C_{84} 、 C_{120} 、 C_{180} ... 纯碳组成的分子。这类由 n 个碳原子组成的分子，称为碳原子簇，其分子式以 C_n 表示 (n 一般小于 200)，它们都呈现封闭的多面体形的近似球体或近似椭球体。在种类繁多的碳原子簇中，以 C_{60} 研究的最为深入，因为它最稳定；通过 C_{60} 的结构研究表明： C_{60} 分子是一个直径为 $1000 \times 10^{-12} \text{ m}$ 的空心圆球，60 个碳原子围成直径为 $700 \times 10^{-12} \text{ m}$ 的球形骨架，球心到每个碳原子的平均距离为 $350 \times 10^{-12} \text{ m}$ ，圆球中心有一直径为 $360 \times 10^{-12} \text{ m}$ 的空腔，可容纳其他原子；在球面上有 60 个顶点（60 个 C 原子），由 60 个碳原子组成 12 个五元环面，20 个六元环面，90 条棱；在 C_{60} 分子中，每个碳原子以 sp^2 杂化轨道与相邻的 3 个碳原子相连，剩余的未参加杂化的一个 p 轨道在 C_{60} 球壳的外围和内腔形成球面大 π 键，从而具有芳香性，见图 1-2。

C_{60} 族系的发现有着重要意义，从 C_{60} 被发现至今已二十多年， C_{60} 族系已经广泛地影响到物理学、化学、材料学、电子学、生物学、医药学各个领域，极大地丰富和提高了科学理论，同时也显示出巨大的潜在应用前景。

据报道，对 C_{60} 分子进行掺杂，使 C_{60} 分子在其笼内或笼外俘获其他原子或集团，形成类 C_{60} 的衍生物。例如 $\text{C}_{60}\text{F}_{60}$ ，就是对 C_{60} 分子充分氟化，给 C_{60} 球面上加上氟原子，把 C_{60} 球壳中的所有电子“锁住”，使它们不与其他分子结合。因此， $\text{C}_{60}\text{F}_{60}$ 表现出不容易黏在其他物质上，其润滑性比 C_{60} 要好，可做超级耐高温的润滑剂，被视为“分子滚珠”。再如，把 K、Cs、Ti 等金属原子掺进 C_{60} 分子的笼内，就能使其具有超导性能。用这种材料制成的电机，只需很少电量就能使转子不停地转动。再有， $\text{C}_{60}\text{H}_{60}$ 这些相对分子质量很大的碳氢化合物热值极高，可做火箭的燃料等。

人们发现 C_{60} 与碱金属作用形成的 A_xC_{60} ($\text{A} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ 等)，具有超导性

能,其超导临界温度 (T_c) 比金属合金超导体高 (例如 K_3C_{60} T_c 为 19K, $RbCs_2C_{60}$ T_c 为 33K), 而且 A_xC_{60} 是球状结构, 属三维超导。因此, 是很有发展前途的材料。 C_{60} 的化合物也可能作为新型催化剂和催化剂载体、超级润滑剂的材料, 还有可能在半导体、高能电池和药物等领域得到应用。

1.2 炭素材料

1.2.1 炭和碳的区别与使用

汉字非同于其他文字, 由于汉字的独特性; 以及长期以来人们对“炭”和“碳”字的区别与用法重视程度不足, 再加上某些所谓专家的不正确引导和解释, 造成了长期以来人们在使用炭和碳上较为混乱, 这在众多的文章、报告、书刊以及名称的使用上可以清楚地看到。从化学的角度上, 炭和碳是有着严格的本质区别和使用范畴的。为此, 有必要重新认识炭和碳的区别和使用。

凡是能完全体现碳元素性质的或碳原子性质的, 或者由碳原子或碳离子与其他离子或离子团组成的化合物的纯净物, 在表述上、名称上一律用带石旁的“碳”。如: 碳元素、碳原子、碳六十、纳米碳、碳同位素、碳化物、芳香碳、环烷碳、碳网平面、芳碳率、 α 碳、 β 碳、伯碳、端碳、二氧化碳、碳含量、碳素钢、碳链、碳环、碳水化合物、碳氢化合物、渗碳、碳酸钙、碳酸盐、无定型碳、碳单质、碳的其他化合物等等。

凡是不能完全体现碳元素性质的或碳原子性质的, 或者由碳原子或碳的化合物组成的混合物, 在表述上、名称上一律用“炭”。如: 木炭、煤炭、焦炭、活性炭、玻璃炭、热解炭、生物炭、炭砖、炭块、炭石墨材料、炭棒、炭杆、同性炭、炭纤维、炭黑、炭糊、炭素厂、炭素技术、炭素工艺、炭渣、炭素材料、炭素学会、炭素年会、炭电极、炭阳极、炭阴极、炭糊等等。

1.2.2 炭素材料的定义与分类

鉴于“炭”和“碳”在我国长期存在着用法上的混乱, 有必要对炭素材料的定义加以规范。

广义上, 炭素材料是所有纯碳材料和含碳的混合物的炭素物质的统称。

狭义上, 炭素材料是指选用石墨或者无定型碳作为主要固体原料, 辅以其他原料, 经过特定的生产工艺过程而得到的无机材料。在工业上, 一般都采用后者的概念。

炭素材料包括炭素原料和炭素制品两大类。

炭素原料主要有煤炭、焦炭、石油焦、沥青、煤沥青、石墨、金刚石、煤焦油等。

炭素制品种类繁多, 规格、型号和物理化学性能迥异, 用途也十分广泛。由