

“十三五”国家重点出版物出版规划项目
材料科学研究与工程技术图书
石墨深加工技术与石墨烯材料系列

炭材料工艺基础

PROCESS FOUNDATION OF
CARBON MATERIAL

赵志凤 高 微 高丽敏 编著

哈尔滨工业大学出版社
HARBIN INSTITUTE OF TECHNOLOGY PRESS

“十三五”国家重点出版物出版规划项目
材料科学研究与工程技术图书
石墨深加工技术与石墨烯材料系列

炭材料工艺基础

PROCESS FOUNDATION OF
CARBON MATERIAL

赵志凤 高 微 高丽敏 编著

哈尔滨工业大学出版社
HARBIN INSTITUTE OF TECHNOLOGY PRESS

内 容 提 要

本书主要内容包括炭素材料的组织和结构,炭与石墨及金刚石的生成机理,炭石墨材料的分类与生产工艺流程;原料的煅烧,混合与混捏,炭石墨材料的成形、焙烧;炭石墨材料的密实化工艺及石墨化工艺。

本书可作为大专院校相关专业的教材,也可作为从事与炭素材料相关的技术和管理人员的参考书。

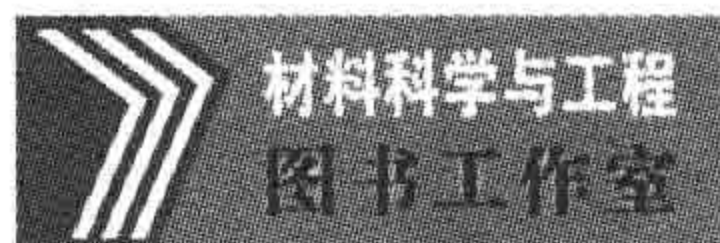
图书在版编目(CIP)数据

炭材料工艺基础/赵志凤,高微,高丽敏编著. —哈尔滨:
哈尔滨工业大学出版社,2017.7

ISBN 978-7-5603-5809-3

I. ①炭… II. ①赵…②高…③高… III. ①炭素材料-材料工艺
IV. ①TM242

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 003897 号



策划编辑 杨 桦 张秀华

责任编辑 何波玲

封面设计 卞秉利

出版发行 哈尔滨工业大学出版社

社 址 哈尔滨市南岗区复华四道街 10 号 邮编 150006

传 真 0451-86414749

网 址 <http://hitpress.hit.edu.cn>

印 刷 黑龙江艺德印刷有限责任公司

开 本 787mm×960mm 1/16 印张 22.5 字数 388 千字

版 次 2017 年 7 月第 1 版 2017 年 7 月第 1 次印刷

书 号 ISBN 978-7-5603-5809-3

定 价 58.00 元

(如因印装质量问题影响阅读,我社负责调换)

前 言

现代科学技术的飞速发展,对材料性能的要求不断提高,冶金、机电、核能和宇航工业的发展,对炭素工业的发展起到巨大的推动作用。目前,我国各类炭素产品的总产量已位居世界第一,但是产品性能和规格与世界发达国家相比还有一定的差距,特别是以石墨等为原料制造的大规格高性能的超细结构炭石墨制品。因此,我国要从炭素大国持续发展成为炭素强国,就要研究总结开创国内的生产技术,研究、消化、吸收国外的先进技术,用来指导我国的炭素生产,以提高我国炭素生产的技术和产品质量,实现高质量炭素产品的应用领域,同时提高我国炭素产品在国际市场的竞争力。

本书主要内容包括炭素材料的组织和结构,炭与石墨及金刚石的生成机理,炭石墨材料的分类与生产工艺流程;原料的煅烧,混合与混捏,炭石墨材料的成形、焙烧;炭石墨材料的密实化工艺及石墨化工艺。本书主要以炭和石墨制品的工艺过程为主线,深入论述各工序的工艺原理、设备构造、技术操作、新工艺和新设备。

本书可作为大专院校相关专业的教材,也可作为从事与炭素材料相关的工程技术和管理人员的参考书。

本书由黑龙江科技大学赵志凤、高微和高丽敏编写,具体编写分工如下:赵志凤副教授撰写第1~3章,高微讲师撰写第4~7章,高丽敏讲师撰写第8、9章。

限于作者水平,书中疏漏之处在所难免,敬请教师、学生和读者同行给予指正。

作 者

2017年1月

目 录

第 1 章 炭材料的结构和组织	1
1.1 碳的存在形式	1
1.2 碳原子的结构	3
1.3 碳的同素异构体及其晶体结构	6
1.4 炭石墨材料概述	19
1.5 炭石墨材料的结构	23
1.6 炭与石墨材料结构的 X 射线衍射测量	32
1.7 炭石墨材料的特性与应用	38
1.8 石墨提纯方法	44
第 2 章 炭及石墨的生成机理	48
2.1 炭的生成与炭化的分类	48
2.2 有机物炭化机理	54
2.3 沥青类中间相的生成与结构	63
2.4 无定形炭向石墨转化的机理	72
2.5 石墨向金刚石转化的机理	86
2.6 碳纳米管的生成机理	98
第 3 章 炭石墨材料的分类与生产工艺流程	106
3.1 炭石墨材料及制品的分类和炭素厂设计原则	106
3.2 炭石墨材料的生产工艺流程	109
3.3 碳纤维及碳纤维复合材料生产工艺流程	110
3.4 碳纤维的表面处理方法及上浆工艺	118
3.5 石墨层间化合物的合成方法	124

3.6	热解石墨的制备方法	127
第 4 章	原料的煅烧	129
4.1	概述	129
4.2	焦炭在煅烧时的变化	132
4.3	煅烧温度对焦炭的影响	139
第 5 章	混合与混捏	145
5.1	概述	145
5.2	黏结剂	151
5.3	混合与混捏工艺	159
5.4	热辊压	168
第 6 章	炭石墨材料的成形	170
6.1	概述	170
6.2	模压成形	177
6.3	挤压成形	187
6.4	振动成形	204
6.5	等静压成形	210
第 7 章	焙烧	217
7.1	概述	217
7.2	焙烧工艺	223
7.3	焙烧的影响因素	235
7.4	烧结机理	245
7.5	煤沥青的黏结性能	251
7.6	焙烧废品分析	255
第 8 章	炭石墨材料的密实化工艺	261
8.1	浸渍	261

8.2	浸渍原理	265
8.3	浸渍工艺及其效果	274
8.4	表面处理与涂覆	283
第9章	石墨化工艺	292
9.1	石墨化的目的与方法	292
9.2	石墨化机理	293
9.3	石墨化的热力学与动力学分析	295
9.4	石墨化过程与石墨化程度	304
9.5	影响石墨化的因素	310
9.6	石墨化炉	315
9.7	石墨化工艺的制定原理	319
9.8	石墨化生产工艺操作	334
9.9	石墨化废品的类型及其产生原因	346
参考文献		350

第 1 章 炭材料的结构和组织

碳是一种化学元素,它广泛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。根据宇宙爆炸(Big Bang)学说,最初在宇宙间是充满高能量的光,大约 150 亿年前,这个巨大的能量块爆炸了,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),三个氦原子结合就生成了碳,元素符号为 C。

1.1 碳的存在形式

1.1.1 自然界碳的存在形式

自然界存在的碳,既有处于游离状态的,也有大量的化合物形式。世界上富碳的国家很多,像非洲、巴西和印度都有巨大的金刚石矿床,俄罗斯许多地区也有石墨矿。碳以单质和化合物形式广泛地分布在自然界,而石墨和金刚石以游离态的形式存在于自然界的含量极少。碳主要是以化合物的形式存在,碳是一种独特元素,几乎能形成无限数目的化合物,碳原子之间常常互相联结。碳的化合物以气体形式存在的有 CO_2 , CO 和 CH_4 等。以固体形式存在于岩石中的有碳酸钙、碳酸镁,还有的作为碳氢化合物存在于煤和石油中。煤主要是碳的化合物,煤的含碳量为 60% ~ 90% (质量分数),石油和沥青的含碳量为 80% ~ 90% (质量分数),木材的含碳量为 50% (质量分数)左右,这些都是含有 C, H, N, S 及其他元素的复杂的有机化合物。现已知的碳化合物就有 50 万种。

碳的单质存在形式有无定形炭、卡宾(Carbin,有的译为炔炭)、石墨、金刚石及 C_{60} 系列碳。所谓无定形炭是指碳原子不规则排列的非晶质物。卡宾、石墨、金刚石及 C_{60} 是碳原子规则排列的晶质物。然而,从无定形炭到完全的石墨晶体结构中还存在着许多中间结构,其结构极其复杂,至今人们尚未完全弄明白。因此,在结构上常常将无定形炭到完全石墨晶体结构的中间结构(含有微晶)的物质称为炭,为区别石墨和金刚石,将这些中间结构的炭材料称为炭素材料,它是一种多晶体。

1.1.2 炭材料发展简史

在20世纪80年代中期之前,人们只知道纯碳有两种同素异构体,即石墨和金刚石。石墨是人类最早认识的纯碳形态,天然石墨就是纯碳组成的矿物,它存在于古老的结晶岩中。石墨的名称最早是因它可以用来写字而得到的,后来陆续发现,它还可用于制备坩埚、铸模涂料、润滑剂、抛光剂、弧光灯、电池、碳纤维等,用途极为广泛。

金刚石(俗称钻石)自古以来就引起人们极大的关注,当时主要用来做饰品,金刚石的发现很早,公元前8世纪印度就发现了天然金刚石。天然金刚石资源稀少,大多存在于深度超过120 km的原生岩石中,开采十分困难,价格昂贵,难以在工业上广泛应用。直至1797年,英国人S·坦南特才揭示,金刚石是由纯碳组成的。经过100多年的努力,美国和瑞典相继在20世纪50年代制造出人造金刚石,并投入工业生产。金刚石从其形成而言,可分为天然金刚石和人造金刚石,天然金刚石与石墨和煤一样,是炭素物质在地壳内受高温、高压作用下而形成的。人造金刚石则是用石墨在高温高压(加触媒)作用下人工合成的,自20世纪50年代人工合成以来,由于它的硬度极大(是目前地球上最硬的物质,莫氏硬度为10),比热容低,导热性好,机械强度大,抗腐蚀性能好,具有优良的光学性能及半导体性能和高温稳定性能,因而在工业上获得广泛的应用。其品种不断增加,质量稳步提高,产量急剧上升。

C_{60} 是继20世纪60年代卡宾发现之后发现由纯碳组成的新型分子结构——球状碳分子。1985年,美国休斯敦赖斯大学的化学家查理·斯莫利(Richard smally)、吉姆·希思(Jim Heath)和哈里·克罗托(Harry Krot)等人用大功率激光轰击石墨靶做碳的汽化试验时,发现许多碳原子组成的分子都是由偶数碳原子组成的,没有奇数碳原子,其中一种是由60个碳原子组成的分子(C_{60} 分子),俗称巴基球或足球烯。

1988年,德国科学家沃尔冈·克拉奇梅、美国科学家唐纳德·赫夫曼宣布于1982年测定炭黑的吸收光谱时曾出现过特殊的“驼峰”(即后来发现的 C_{60})。

1989年,克罗托与乔纳森·黑尔用红外光谱分析证实在真空中加热炭黑时钟罩内凝结的炭黑中确实存在 C_{60} 这一物质,随后我国北京大学科学家也研制出了 C_{60} 。

1.2 碳原子的结构

1.2.1 碳原子的结构特点

碳是各种元素中化合物最多的一种,估计有几百万种。碳是生命机体的要素,是人类生活和生产的物质基础。

尽管由碳构成的化合物很多,但元素碳本身存在的形式却不多。碳的同素异构体分为结晶碳与无定形炭。结晶碳有两种:金刚石、石墨。大多数的碳是介于结晶碳和无定形炭之间的过渡态炭。现代研究表明,自然界大多数元素都是它们几种不同的同位素(所谓同位素就是其原子核中质子数相同,而中子数不同的原子)的混合物,也就是说,这几种同位素具有相同的原子序数(z),而它们原子核中的中子数(N)都不同,原子核中的粒子总数等于 A 。其计算公式为

$$A = z + N \quad (1.1)$$

A 即为该原子的质量数。元素的相对原子质量是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。碳是元素周期表中第六号元素,相对原子质量为 12.011。碳原子由 98.9% (质量分数) 的 C 和少量同位素组成。在地壳中碳的含量为 0.032% (质量分数),占第 16 位。原子的光谱和化学性质,几乎完全取决于其原子序数(z),它是一个整数,碳元素的原子序数为 6,也就是说碳原子核电荷数为 6,因此,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。

碳的熔点为 3 500 °C,沸点为 4 827 °C;密度分为无定形炭为 1.88 g/cm³,石墨为 2.26 g/cm³,金刚石为 3.51 g/cm³。

碳在元素周期表中属第 IV A 族,位于非金属性最强的卤素和金属性最强的碱金属之间。它的价电子层结构为 $2s^2 2p^2$,在化学反应中它既不容易失去电子,也不容易得到电子,难以形成离子键,而形成的是特有的共价键。碳原子结构特点是最外层电子数为 4 个,它一定不会得失电子,只能共用电子,所以它是形成化合物最多的元素。

碳原子的 sp^3 杂化可以生成 4 个 σ 键,形成正四面体构型,例如金刚石、甲烷 CH_4 、四氯化碳 CCl_4 、乙烷 C_2H_6 等。

在甲烷分子中,C 原子 4 个 sp^3 杂化轨道与 4 个 H 原子生成 4 个 σ 共

价键,分子构型为正四面体结构。

碳原子的 sp^2 杂化生成 1 个 σ 键,2 个 π 键,平面三角形构型,例如石墨、 $COCl_2$ 、 C_2H_4 、 C_6H_6 等。

在 $COCl_2$ 分子中,C 原子以 3 个 sp^2 杂化轨道分别与 2 个 Cl 原子和 1 个 O 原子各生成 1 个 σ 共价键外,它的未参加杂化的那个 p 轨道中的未成对的 p 电子与 O 原子中的对称性相同的 1 个 p 轨道上的 p 电子生成了一个 π 共价键,所以在 C 和 O 原子之间是共价双键,分子构型为平面三角形。

1.2.2 有机物中碳原子的成键特点

任何有机化合物都含有碳元素,在有机化合物分子中,碳原子之间可以形成碳碳单键($C-C$)、碳碳双键($C=C$)和碳碳叁键($C\equiv C$)等,碳原子与氢原子之间只能形成碳氢单键($C-H$),碳原子与氧原子之间则可以形成碳氧单键($C-O$)或碳氧双键($C=O$)。但是,无论在什么情况下,碳原子总是形成 4 个共价键,这是有机物中碳原子成键的显著特点。通过甲烷、乙烯、乙炔的球棍模型(图 1.1)也可以明显地看到这一点。

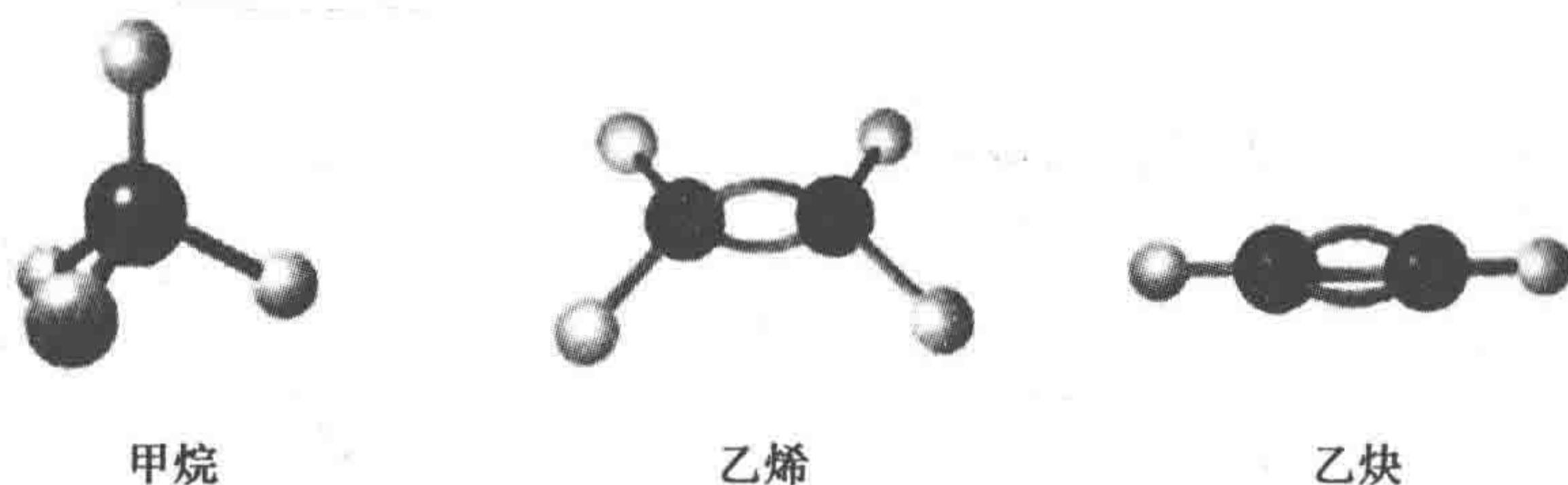


图 1.1 碳原子的球棍模型

从图 1.1 还可以看出,在空间结构上,当 1 个碳原子与其他 4 个原子连接时(例如甲烷),这个碳原子将采取四面体取向与之成键。当碳原子之间或碳原子与其他原子之间形成双键时(例如乙烯),形成该双键的原子以及与之直接相连的原子处于同一平面上。当碳原子之间或碳原子与其他原子之间形成叁键时(例如乙炔),形成该叁键的原子以及与之直接相连的原子处于同一直线上。

在烃分子中,仅以单键方式成键的碳原子称为饱和碳原子,以双键或叁键方式成键的碳原子称为不饱和碳原子。图 1.2 中,1、2、3、4 号碳原子为不饱和碳原子,5 号碳原子为饱和碳原子,从该图中也可以看到不同类型碳原子在成键时的空间取向。

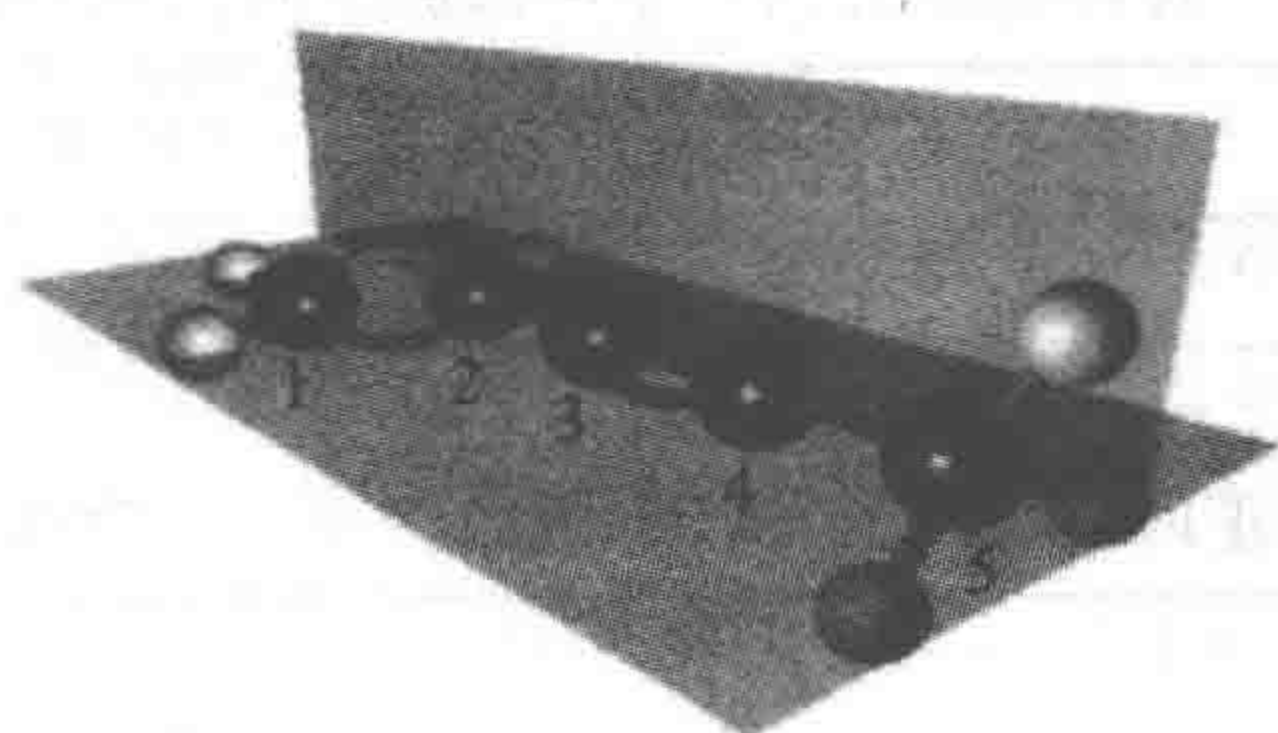


图 1.2 有机物中碳原子的成键取向

不同类型的碳原子在成键时为什么会出现不同的取向呢？可以通过杂化轨道理论加以解释。碳原子核外的 6 个电子中 2 个电子占据了 1s 轨道, 2 个电子占据了 2s 轨道, 2 个电子占据了 2p 轨道。碳原子处于能量最低状态时只有 2 个未成对电子。但是, 研究表明, 在有机化合物分子中, 碳原子总是能形成 4 个共价键, 使其最外层达到 8 个电子稳定结构。碳原子是如何形成 4 个共价键的呢？原来, 当碳原子与其他原子形成共价键时, 碳原子最外层的原子轨道会发生杂化, 使碳原子核外具有 4 个未成对电子, 因而能与其他原子形成 4 个共价键。杂化方式不同, 所形成分子的空间构型也不同。图 1.3 是碳原子的几种杂化轨道形状示意图。

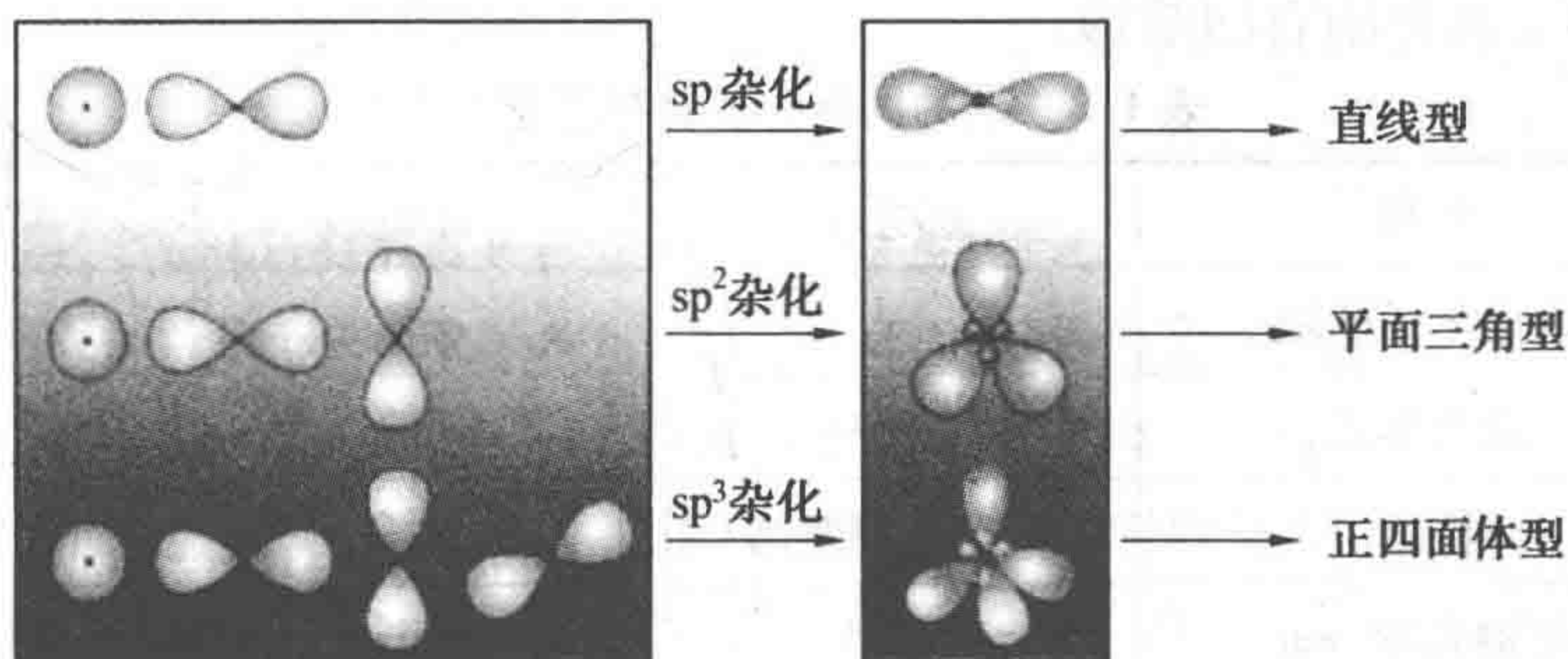


图 1.3 碳原子的几种杂化轨道形状示意图

通常情况下, 碳原子与碳原子之间、碳原子与氢原子之间形成的单键都是 σ 键; 碳原子与碳原子之间、碳原子与氧原子之间形成的双键中, 一个价键是 σ 键, 另一个是 π 键; 碳原子与碳原子之间形成的叁键中, 一个价键是 σ 键, 另两个是 π 键。苯分子中的化学键较为特殊, 碳原子与氢原子之间形成 σ 键, 而在碳原子与碳原子之间除了形成一个 σ 键以外, 6 个碳原子还共同形成大 π 键。表 1.1 为几种简单有机分子中碳原子轨道的杂化方式。

表 1.1 几种简单有机分子中碳原子轨道的杂化方式

有机分子	CH ₄	CH ₂ =CH ₂	CH≡CH	C ₆ H ₆
碳原子轨道 杂化方式	sp ³	sp ²	sp	sp ²
分子空间构型	正四面体	平面	直线	平面

1.3 碳的同素异构体及其晶体结构

碳的基本结构形式或碳的同素异构体有无定形炭、卡宾、石墨和金刚石,另外还有 C₆₀(足球烯)系列碳。无定形炭通过热处理可逐渐地转变成接近石墨结构,而无定形炭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。对其结构又有各种各样的说法,至今尚未完全明白,而大部分炭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压、高温处理可转变为正四面体结构的金刚石。碳的结构及性质基本上依赖于碳原子彼此的结构方式,以及晶体或微晶的聚集方式等各种因素。碳的同素异构体的性质与结构见表 1.2。下面分别讲述无定形炭与卡宾、石墨、C₆₀和金刚石的结构。

表 1.2 碳的同素异构体的性质和结构

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
价键长度/nm	0.154	0.142	0.120
密度/(g·cm ⁻³)	3.52	2.266	α:2.68 β:3.115
莫氏硬度	10	2 左右	
导电性	绝缘体	导体	半导体
比热容(25℃)/(J·g ⁻¹)	0.50	0.71	
燃烧热/(J·g ⁻¹)	32 963	32 866 左右	
颜色	无色透明	黑	银白

1.3.1 无定形炭与卡宾的结构

无定形炭是非晶态碳(或微晶质碳)的总称,通常把它作为纯碳的同素异构体的一种,其结构形式随原料的不同、炭化过程的不同而具有各种不同的结构。碳原子以 sp 杂化所形成的线形结构,键角为 180° 物质称为卡宾。严格地说,无定形炭不是真正的碳的一种同素异构体,卡宾才是碳的同素异构体。

加热分解有机化合物并通过炭化可得到无定形炭。有机化合物加热分解时,随着温度的上升发生缩聚作用,所有的原料不论为链状或芳族分子,都形成缩合苯环平面状分子交叉连接的聚合体。在 $400 \sim 700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的加热温度下,这个缩合苯环平面状分子的周围碳因为还连有氢和烃类,因此,严格地说,还不能看成是碳的范畴,称为缩合分子固体比较恰当。加热到 $800 \sim 900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,只有碳的六角环网状平面的聚合体及与此相连的 C—C 键的存在(酚醛树脂还残存有 $2\% \sim 3\%$ (质量分数)的氧,要加热到 $1\,300 \sim 1\,400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 才转变成 100% 的碳),这种状态的炭仍称为无定形炭,如各种焦炭、煤、纤维炭、木炭、炭黑等。这种状态的炭是六角网状平面的聚合体结构,有些认为有微晶结构,炭黑为球形层状结构。

卡宾为白色或银灰色的针状晶体，键型可能是线形聚合物链($\text{—C}\equiv\text{C—C}\equiv\text{C—}$)或者是聚合双键($=\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{C}=$)。卡宾属于六方晶系，其晶格常数如下：

六方(α): $\alpha_0 = 0.872 \text{ nm}$, $c_0 = 1.536 \text{ nm}$, 密度为 2.68 g/cm^3

六方(β): $\alpha_0 = 0.827 \text{ nm}$, $c_0 = 0.768 \text{ nm}$, 密度为 3.13 g/cm^3

作为碳的晶体结构,也有报道存在除上述介绍以外的碳结构。例如,1969 年在某陨石坑的片麻岩中发现了灰色或白色的比石墨更硬,较近似于金刚石的结晶,据报道其属六方晶系, $\alpha_0 = 0.894\ 8 \pm 0.000\ 9\ \text{nm}$, $c_0 = 1.407\ 8 \pm 0.001\ 7\ \text{nm}$, 同年有人将石墨加热至 2 550 K 以上时,在石墨结晶的顶端发现透明的白色结晶,据报道其结构与上述结晶基本相同。用激光照射碳,也可生成白色结晶,据报道其属六方晶体,晶格常数为 $\alpha_0 = 0.533 \pm 0.003\ \text{nm}$, $c_0 = 1.215 \pm 0.04\ \text{nm}$ 。总之,碳的晶体结构研究还处在不断地发现和发展中。

1.3.2 石墨的晶体结构

石墨晶体是一种层状晶格,它是碳原子以 sp^2 杂化组成的正六角环,在

其平面上连成巨大的网平面平行堆叠而成,从石墨的一个网平面是碳原子六角环(即苯环)的无限集结物这种观点来看,它们也可以看成为缩合稠环芳烃的巨大分子(层状分子),网平面内碳原子之间的结合是强中间型键(共价键和金属键的混合型键),碳原子间距为 0.142 1 nm,网平面间的结合为范德华键,其面间距为 0.335 4 nm。

当这些层状分子(网平面)平行堆叠起来形成石墨时,层与层之间的碳原子不是正对着的,而是依次错开六方格子对角线长的一半,以便使结构更加致密,这相似于密堆积球层相互错开半个球的情形。按各层错开的情况不同,理想石墨晶体可划分为六方晶系石墨和菱面体晶系石墨。其层面格子的重叠结构如图 1.4 所示。

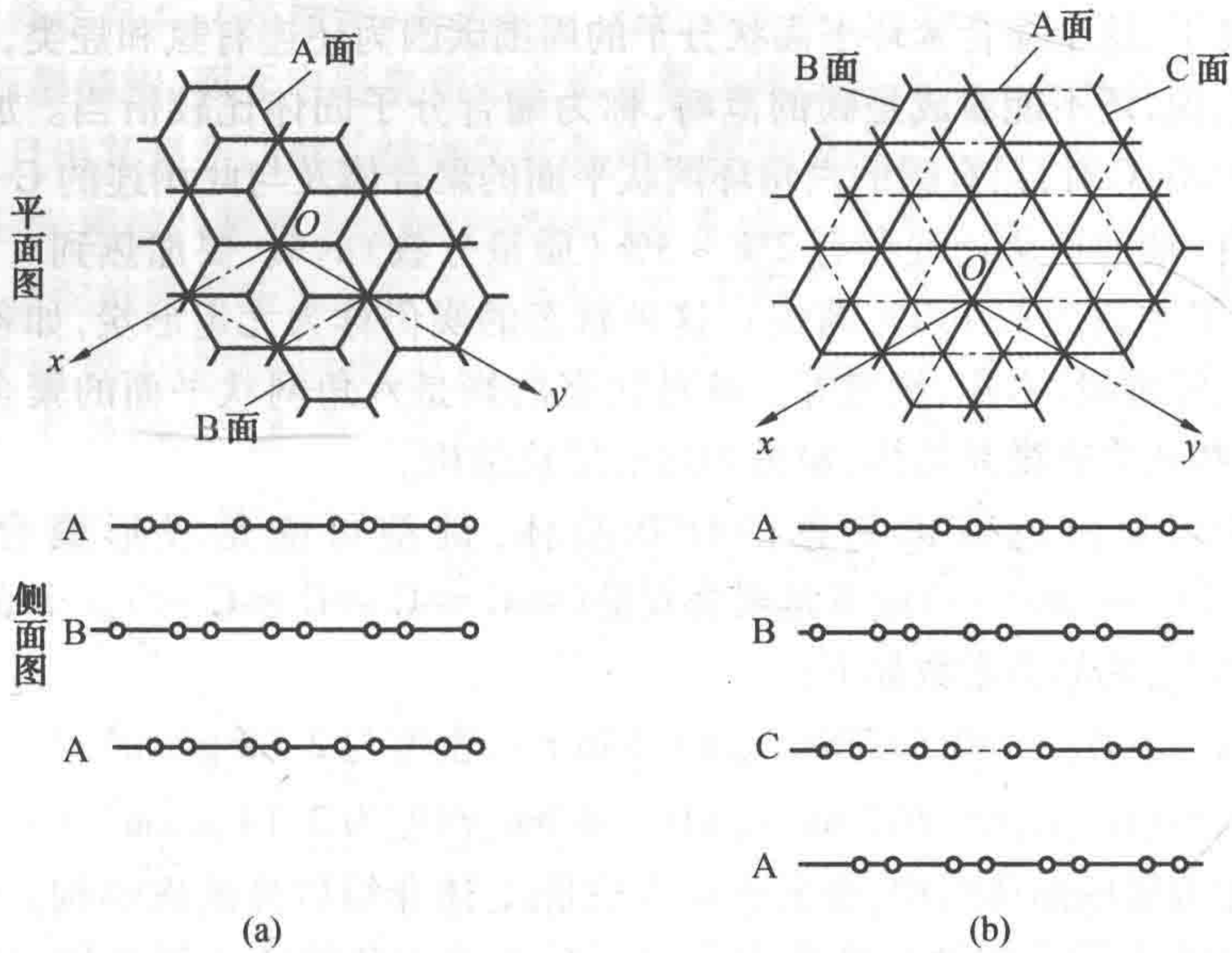


图 1.4 石墨晶体的层面格子的重叠结构

1. 六方晶系石墨结构

六方晶系石墨结构是碳元素在常温、常压以及很大的温度和压力范围内的平衡结构。如图 1.5 所示,碳原子构成的六角网格层面互相错开六角形对角线的一半而叠合,第二层对第一层平移(2/3,1/3),第三层恰好与第一层重合,呈 ABAB…序列。六方晶系石墨的结晶学参数如下:

空间群:P6₃/mmc

晶胞中碳原子数 z:4

等价位置:0,0,0;2/3,1/3,0;0,0,1/2;1/3,2/3,1/2

晶格常数: $a_0 = 0.246\ 1\ \text{nm}$, $c_0 = 0.670\ 8\ \text{nm}$

理论密度: $2.266\ \text{g/cm}^3$

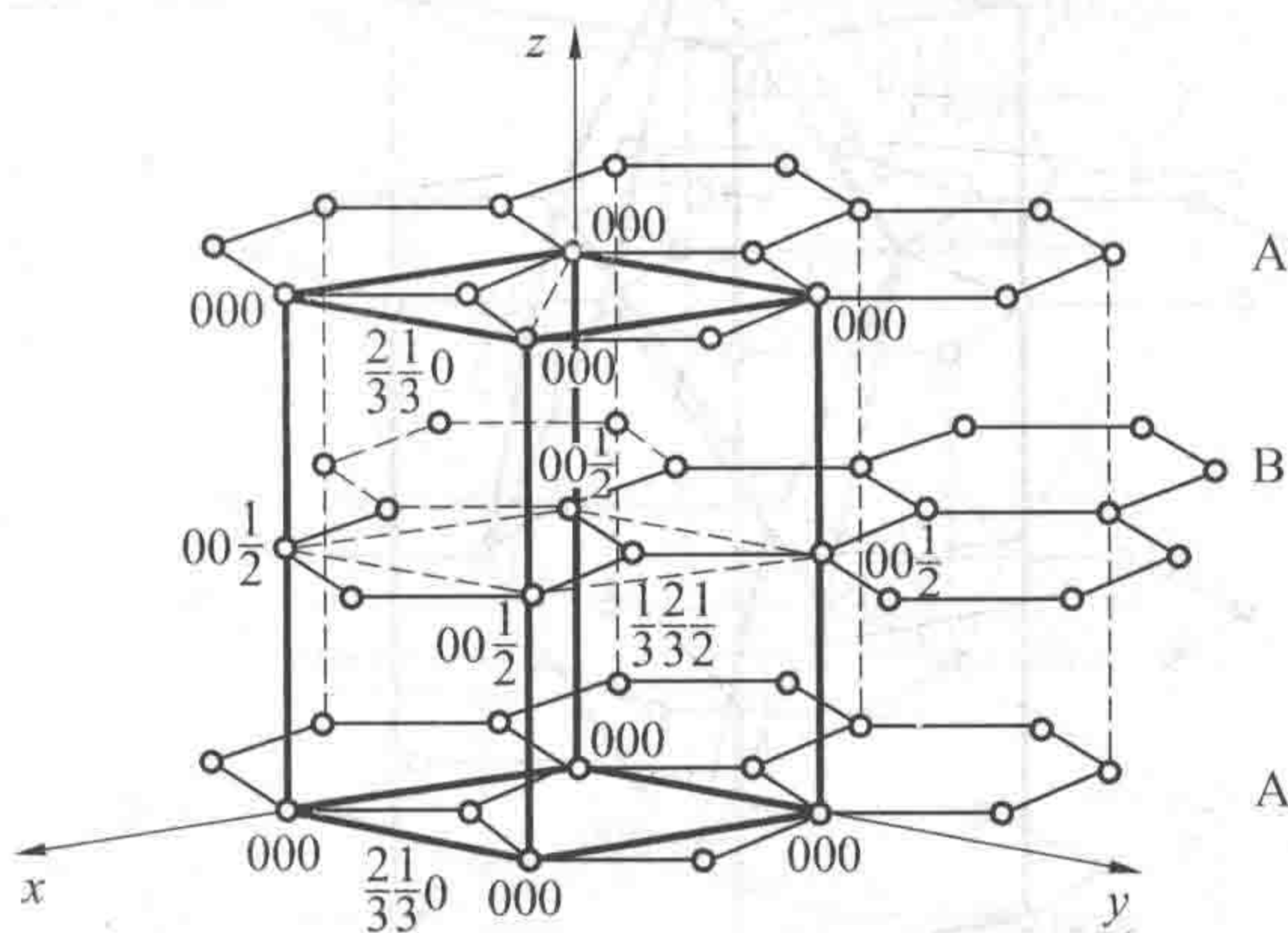


图 1.5 六方晶系石墨的晶体结构
(粗线表示其晶胞)

2. 菱面体晶系石墨结构

石墨除六方晶系结构外,还有菱面体晶体结构。菱面体晶系石墨的晶体结构如图 1.6 所示。碳原子的网平面的第二层对第一层移动 $(2/3, 1/3)$, 第三层进一步移动 $(1/3, 2/3)$, 第四层具有与第一层重合的结构, 即每三层重复一次, 其层面叠合呈 ABCABC... 序列。菱面体晶系石墨晶体可划分为两种晶胞。

①六方晶胞(图 1.6 中用细线表示), 其结晶参数如下:

晶胞中原子数 z : 6

等价位置: $0, 0, 0; \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, 0; \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{3}; \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{2}{3}; 0, 0, \frac{2}{3}; \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{2}{3}$

晶格常数: $a_0 = 0.246\ 12\ \text{nm}$, $c_0 = 1.00\ 62\ \text{nm}$

理论密度: $2.266\ \text{g/cm}^3$

②菱面体晶胞(图 1.6 中粗线表示), 其结晶参数如下:

空间群: $R\ \bar{3}m$ (旧符号 D_{3d}^5)

等价位置: $\pm\left(\frac{1}{6}, \frac{1}{6}, \frac{1}{6}\right)$

晶格常数: $a_0 = 0.364\ 2\ \text{nm}$

理论密度: $2.266\ 9\ \text{cm}^3$

大部分天然石墨和人造石墨为六方晶系晶体, 而其中只存在百分之几

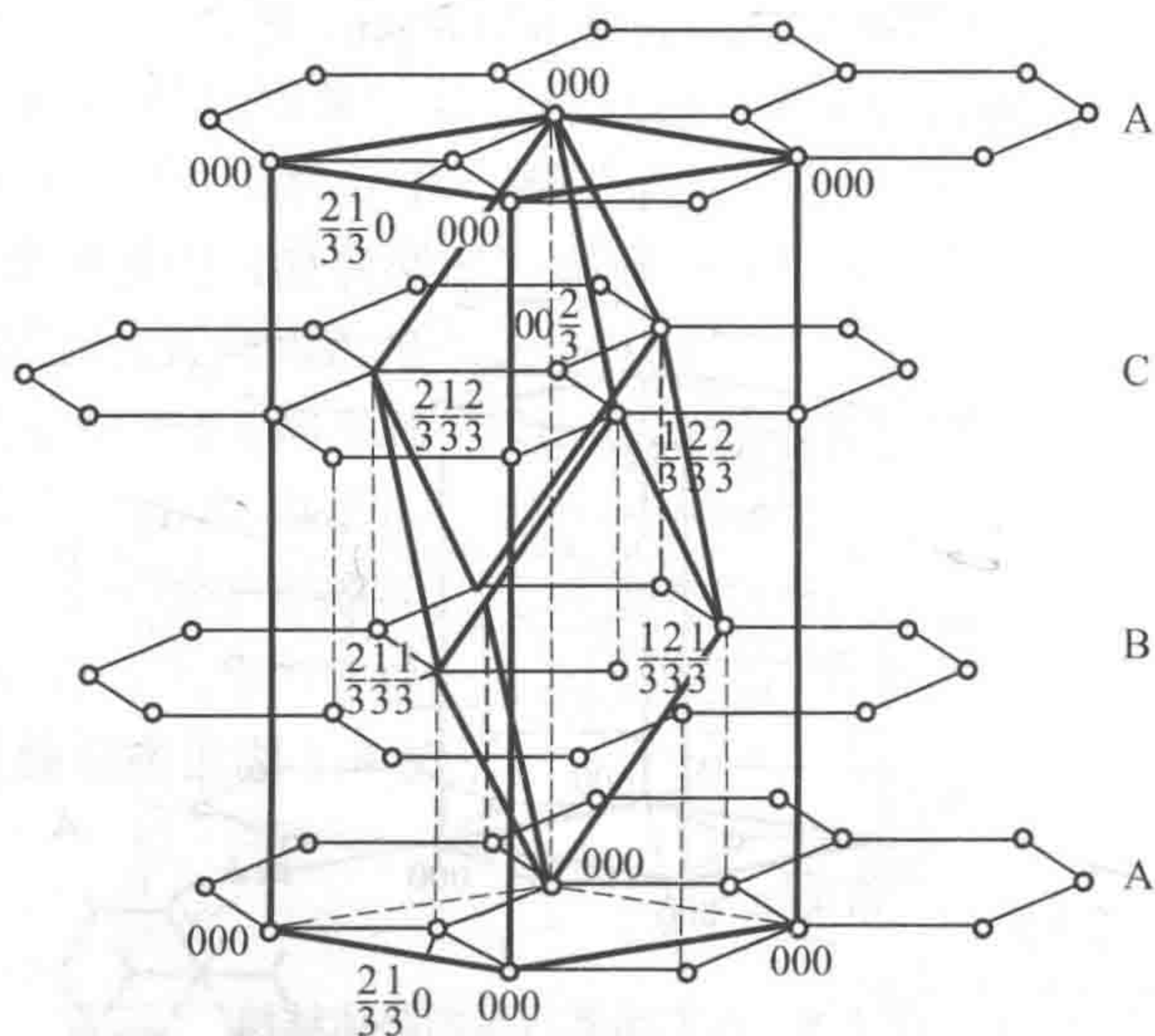


图 1.6 菱面体晶系石墨的晶体结构
(细线表示六方晶系晶胞,粗线表示菱面体晶系晶胞)

的菱面体晶系石墨结构。石墨经研磨后菱面体成分将增加,同时石墨的结构也受到破坏,出现结构缺陷。将这种受到破坏的石墨热处理至 2 000 ℃ 以上,由于 ABAB…结构较 ABCABC…结构稳定,故后者逐渐向前者转化,使体系处于更稳定的状态。因此菱面体晶系石墨是一种不稳定的带有缺陷的石墨结构。

图 1.7 表示构成石墨晶体结构的主体六方晶系时主要利用的是晶格面。在图 1.7 中,同时画出了经过石墨层面的平面中心的三个方面都可见的侧面图。并用白圈(。)表示碳原子的位置,标记各晶面指数(hkl)的直线是与纸面相垂直的平面, $d(hkl)$ 是各自的层面间距离。

从图 1.7 中可以更清楚地看出,经 X 射线衍射后所产生的衍射线(001),可由每层重叠得到。如(112)那样的衍射线,因其能够表示上下各层进行重叠的规律性,所以它是表示石墨结晶程度的一种重要指标。从这一意义上讲,也可把(hkl)衍射线称为三元衍射线。

由此看来,石墨晶体就是由这样的层面重叠构成,另外,由于碳原子在每层内以很强的共价键结合,而在每层之间则通过 π 电子以较弱的范德华力结合,所以,石墨晶体中存在高度的各向异性,在与层面平行的方向上表现出金属性,而在与层面垂直的方向上则显现出非金属性,并且各层之间的滑动产生润滑性。