# 不同炭化条件下炭化物的结构与性能表征

黄 彪<sup>1</sup>,陈学榕<sup>1</sup>,江茂生<sup>1</sup>,高尚愚<sup>2</sup>

1. 福建农林大学材料工程学院, 福建福州 350002

2. 南京林业大学化工学院, 江苏南京 210037

摘要采用不同炭化工艺对杉木木屑进行热解,用拉曼光谱、X射线衍射技术对炭化物的微晶结构进行研究,揭示了其中的演变规律与形成特点。研究表明炭化条件对炭化物石墨化程度、微晶结构等影响较大,700 是关键的炭化温度。从炭化物的石墨状微晶的形成与生长来看,二步炭化法比一步法好;不加盖炭化法比加盖法好;氛围气为空气的比氮气好;保温时间长的试样石墨化程度高。

**主题词** 炭化物; X射线衍射; 拉曼光谱; 杉木间伐材; 炭化温度 **中图分类号**: S713 **文献标识码**: A **文章编号**: 1000-0593(2006)03-0455-05

过去木质炭化物大多作为燃料用,利用价值低。随着科 技发展,近年来木炭的新用途及作为新材料的研究开发十分 活跃。尽管在木材炭化理论方面很早就进行过研究,但随着 先进的检测仪器与分析手段的日益更新与发展,对木炭的研 究也进入了一个新时代<sup>[1,2]</sup>。

木炭、活性炭等所谓无定形碳,主要是由微细的石墨状 微晶构成的,利用 X 射线衍射(XRD)与拉曼光谱技术对炭中 石墨状微晶及碳原子之间键长的分布规律等进行研究,有利 于深入了解炭的结构、形成规律以及炭的结构与有关性能的 关系<sup>[36]</sup>。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料与实验仪器

实验材料:杉木间伐材木屑,根据拟定的实验方案,采 用二步炭化法等不同炭化方法制备炭化试样<sup>[7]</sup>。实验仪器: Philips公司的 X 'Pert-MPD X 射线粉末衍射仪;法国 J Y 公 司的 J Y-HR800 激光拉曼光谱仪。

#### 1.2 一步炭化法与二步炭化法

一步法的炭化最终温度分别为400,500,600,700, 800,900,1000 ; 二步法是将一步法500 下炭化所得产 物再进行第二次炭化。这是考虑到农村烧制出售的木炭,其 炭化温度一般在500 左右,为了使这些资源得以充分利 用,有必要对其进行研究。

### 1.3 加盖炭化法与不加盖炭化法

7

为了模拟民间沿用的焖烧炭化法,在炭化过程中采用了 在炭化容器上加盖的方法和不加盖的方法两种方法进行试

收稿日期: 2004-08-10,修订日期: 2004-12-20

基金项目:国家自然科学基金(30371140)和福建省自然科学基金(E0310024)资助项目 作者简介:黄 彪,1966年生,福建农林大学材料工程学院教授,博士

验。

- 2 结果与讨论
- 2.1 不同炭化条件下炭化物拉曼光谱的变化规律
  - 图1为不同炭化温度下,炭化物的拉曼光谱。从图可知,



prepared at various temperatures

所有炭化物都在1350 cm<sup>-1</sup>附近出现 D 峰, 在1590 cm<sup>-1</sup>附 近出现 G峰; 而在原料的光谱中也出现 G峰, 但 D 峰则没有 出现, 这点与竹材原料有所不同<sup>[7]</sup>。随着炭化温度提高, 出 现了 D 峰, 且温度愈高, 强度愈大。对非完整单晶石墨材料 (诸如木炭、活性炭等)的 D 峰强度, 表征材料中 SP<sup>2</sup> 碳组成 的六角网平面情况, 以及类石墨化边界碳原子数量等信息。 由 SP<sup>2</sup> 碳组成的集合体的规整性、大小及其相互连接方式, 随热处理温度等条件而变化。它们可能形成芳烃平面完全无 规则的乱层结构, 也可能形成网平面平行堆积的石墨状微晶 结构<sup>[8,9]</sup>。D 峰强度愈强, 说明炭化物的石墨状微晶数量及 处于石墨状微晶边缘的碳原子数量增加, 产物的炭化程度提 高。

456

采用自动拟合程序对炭化物试样的拉曼光谱进行了 Gauss曲线拟合。图 2 为 900 试样的拟合结果,分别得到 试样 D 峰与 G峰的拉曼位移、半峰宽、R 值(R = I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub>,表 示拟合后 D 峰与 G峰两峰面积之比)等参数。





一般来说, D 峰和 G 峰的峰位是由石墨微晶或石墨状微 晶中碳网平面中 C — C 键的力学常数所决定的。现已确认, 生物质炭前驱体的低温炭化阶段所形成的石墨状微晶边缘存 在各种含氧官能团,在石墨状微晶的单层碳网平面之间可能 还存在醚键。这些官能团或键的存在都会影响碳网平面中的 离域 电子行为,从而增大或减少 C — C 键的力学常数的变 化,因此在拉曼光谱上体现为拉曼位移的上升或下降。由于 D 峰是由石墨状微晶的边缘以 SP<sup>2</sup> 杂化的碳原子所引起,而 G 峰是石墨状微晶中碳网平面中的对称结构中可平移矢量所 导致,因此,在碳网边缘及碳网之间的含氧官能团对两者的 拉曼位移的影响是不同的。炭化物的拉曼光谱中 D 峰和 G 峰的拉曼位移,是由石墨状微晶尺寸的发展及含氧官能团种 类及数量的变化共同作用的结果,这样就拉曼光谱可反映出 经过不同温度处理炭材料的石墨化程度<sup>[10]</sup>。

图 3 为炭化物 *R* 值随炭化温度而变化的情况。500 时 达到最高值,此后快速下降,说明炭化物中石墨状微晶尺寸 随热处理温度的提高而增大。因为温度在 500 时, *R* 值与 炭化物中石墨状微晶的平均大小,或者说与无缺陷区域成反 比关系,即与材料的石墨化程度成反比。至于 *R* 值在 400~ 500 之间呈增大趋势,可以认为此时试样炭化程度不高, 尚未出现较完整的石墨状微晶结构所致。700 后下降速度 逐渐减缓,说明 700 是炭化过程的较关键点。



Fig. 3 Variation of R ratio with carbonized temperature

 Table 1
 Variation of Raman spectra of Chinese fir charcoal prepared under various conditions at 900

At mosphere air	Heating rate / ( • min <sup>-1</sup> )	R (I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub> )
Air(two-step carbonization)	5	2.057
N2 (two-step carbonization)	5	2.096
N <sub>2</sub> (uncapped carbonization)	10	2. 327
N <sub>2</sub> (uncapped carbonization)	5	2. 385
Air (capped carbonization)	5	2. 298
N <sub>2</sub> (capped carbonization)	10	2. 508



Fig. 4 Variation of Raman spectra of Chinese fir charcoal prepared at 700 under different carbonization conditions

表1为900 下不同炭化条件下炭化物拉曼光谱的变化 情况,由表可知,二步法的 *R*值比一步法的小;氛围为空气 的 *R*值,无论是二步法还是一步法,均比氮气的小;不加盖 法样品 R值比加盖的小。因此,二步法对炭化物的石墨微晶 的形成与生长比一步炭化法好;不加盖炭化法对炭化物石墨 微晶的形成与生长比加盖法好;氛围气体为空气对炭化物石 墨微晶的形成与生长比氮气的好。

图 4 所示的是在 700 下不同保温时间下炭化物的拉曼 光谱,从图可知,保温时间长的样品的 D 峰高,其 R 值小, 说明其石墨化程度高,即其炭化程度高。

#### 2.2 炭化过程 XRD 的研究

第3期

图 5 为不同炭化温度下炭化物的 XRD。从图上可观察 到:400 时是一漫峰,无突出的晶体衍射峰,说明此时炭 化物无完整晶形结构,是无定形。500 时,在 26.6 附近出 现了一小峰,该峰是石墨微晶最显著的特征峰之一(石墨微 晶在 111 面衍射极大峰),说明在 500 时开始有少量石墨 状微晶。随温度升高,26.6 峰强度逐渐增大,说明 500 后 随温度升高,石墨状微晶生长、增大。这也证明了拉曼光谱 研究中的推测,即 400~500 时炭化程度不高,尚未出现石 墨状单晶结构,故而不符合拉曼光谱的 *R* 值与碳的网平面上 微晶的平均大小(即与材料石墨化程度)成反比的规律。



Fig 5 X ray diffractograms of wood charcoal carbonized at various temperatures

表 2 为 500~900 的 XRD 参数的变化情况, 温度升高 到 800,900 时, 2 角愈来愈接近石墨微晶 26.611°, 同时 所对应的(111)面层间距也愈来愈接近石墨微晶, 进一步说 明在这些温度下炭化物已出现石墨状微晶。

由图 5 可看出随着温度升高,在 26 附近的衍射峰逐渐 变尖锐,即其半峰宽逐渐变小;说明其结晶区变大。因此温 度升高,石墨状微晶长大。

实验的所有炭化物样品的 XRD 衍射图在 23 附近均有 与无定形结构有关的较对称的 (002) 晶面衍射漫峰,炭化温 度升至 600 时,(002) 晶面的衍射漫峰有所宽化并向高角 度偏移,温度到 600 后,在 43.5 附近出现了与(100) 晶面 对应的强度微弱的衍射峰,温度到 700 后,该衍射峰虽小 但清晰可见(图 5 箭头所指位置),这可能是石墨状微晶生 长,碳网平面在二维方向显著增大的结果。在 700~900 范 围内,随炭化温度升高,各衍射漫峰对称性和强度都逐渐增 加,且 23 的衍射漫峰向高角度偏移,43.5 的衍射峰对称性 增强,说明微晶长大,碳结构更趋规整。

Table 2	Variation of	XRD of	wood	charcoal with
	carbonized t	emnerati	Tec	

	carbonized temperatures			
	温度/	层间距/nm	2 / ( 9	
$\overline{)}$	500	0. 332 54	26.7868	
	600	0. 342 35	26.6390	
	700	0. 333 64	26. 696 9	
		0. 303 57	29. 398 4	
	800	0. 334 75	26.6065	
		0. 303 70	29. 384 8	
	900	0. 334 59	26.6200	
		0. 304 18	29. 337 9	

另一方面,实验尚发现温度在 700 后,在 29.3 附近 出现了衍射峰(见图 5 和表 2),而且其他温度在 700 后的 样品(如二步法等)也都出现了这一衍射峰。



Fig 6 Effect of one step and two step carbonized way on XRD of charcoal at 700

图 6 为 700 下实验条件分别为氮气氛围气下二步法与 一步法所得炭化物的 X 射线衍射图谱,从图上可观察到:二 步法的样品在 26 附近及 29.3 附近的衍射峰强度比一步法 大,说明二步法更能促进炭化物的石墨状微晶的形成与生 长。

图 7 为 900 下装料容器加盖与不加盖所得炭化物的 XRD 图谱。不加盖时在 26 附近及 29.3 附近的衍射峰强度 比加盖的大。说明不加盖的方法更能促进炭化物石墨状微晶 的形成与生长。这一结果与拉曼光谱实验相符。

在所有样品的 XRD 图谱中均出现 23 和 43.5 的衍射漫 峰,这表明它们属于非晶态的无定形碳结构,其中的碳原子 是以乱层堆叠的石墨状微晶片层形式存在。

从以上分析可知,炭化条件对炭化物石墨化程度、微晶 结构等影响较大,且 700 是较关键的炭化温度,可以推断



Fig 7 Effect of capped and uncapped carbonized way on XRD of charcoal

炭化温度到 700 时,炭化物的化学结构便从主要是脂肪族 及含氧化合物所构成的状态开始转变成 SP<sup>2</sup> 碳组成的六角碳 网平面平行堆积的集合体状态。六角碳网平面层有序的生长 形成石墨状微晶,同时石墨状微晶进一步生长形成石墨状微 晶群应该在 700 之后。炭化条件对炭化物化学结构产生质 的变化主要是发生在 700 之前。700 之后,随炭化温度 的升高,微晶长大,碳结构更趋规整、有序。

# 3 结 论

(1) 杉木间伐材炭化物的拉曼光谱在1 350 cm<sup>-1</sup>出现 D 峰,在1 590 cm<sup>-1</sup>出现 G峰。随温度升高,D 峰强度增强, 说明随温度升高,炭化物的石墨状微晶数量及处于石墨状微 晶边缘的碳原子数量增加,炭化物中六角碳网平面层生长增 大、有序度提高。

(2)炭化条件对炭化物微晶结构等影响较大,700 是 炭化的关键温度。

(3) 从炭化物 X 射线衍射图谱中可知,400 时的炭化物没形成晶形结构;500 时,出现了少量石墨状微晶;
800,900 的炭化物,在26 附近峰的2 角愈来愈接近石墨微晶,同时所对应的(111)面层间距也愈来愈接近石墨微晶。

(4)从炭化物的石墨状微晶的形成与生长来看,二步法 比一步法好;不加盖炭化法比加盖炭化法好;空气为氛围气 体比氮气好;保温时间长的试样石墨化程度高。

参考文献

- $[\ 1\ ]$  Kumar M , Gupta R C. Energy Sources , 1998 , 20(7) : 575.
- [2] HUANG Biao, GAO Shang yu(黄 彪, 高尚愚). New Carbon Materials(新型炭材料), 2004, 19(2): 151.
- [3] LI Fan-qing, ZUO Jian, LU Bin, et al (李凡庆, 左 健, 陆 斌, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 1997, 17(6): 7.
- [4] ZHANG Han-hui, JIANG Feng-ling, YANG Rong-sheng, et al (张汉辉, 江凤玲, 杨融生, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱 学与光谱分析), 2000, 20(6): 761.
- [5] Yamauchi S, Kurimoto Y. Journal of Wood Science, 2003, 49(3): 235.
- [6] YU Quar-zhi, SONGLiar-ke, CHI Yar-ling, et al (于全芝, 宋连科, 迟艳玲, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2004, 24(2): 248.
- [7] HUANG Biao (黄 彪). Doctoral Dissertation, Nanjing Forestry University (南京林业大学博士论文), 2004. 40.
- [8] Katagiri G, Ishida H, Ishitani A. Carbon, 1988, 26(4): 565.
- [9] Compagnini G, Puglisi O, Foti G. Carbon, 1997, 35(12): 1793.
- [10] Nakamizo M , Tamai K. Carbon , 1984 ,  $22\,(2)$  : 97.

# Structural and Property Characteristics of Chinese Fir Wood Charcoal Prepared under Various Conditions

HUANG Biao<sup>1</sup>, CHEN Xue-rong<sup>1</sup>, JIANG Mao-sheng<sup>1</sup>, GAO Shang-yu<sup>2</sup>

1. College of Material Engineering, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou 350002, China

2. College of Chemical Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China

**Abstract** By techniques of one-step and two-step carbonization, and capped and uncapped carbonization, the pyrolysis on the thinning wood of Chinese fir, one of the fastest growing tree species in south China, was carried out. With special focus on the variation of Raman spectra and X-ray diffraction analysis of carbonized materials under different carbonization conditions, comprehensive analyses of charcoals were conducted. Results show that, with temperature rising, the graphite-like microcrystal and carbon atoms at the edge of graphite-like microcrystal increase rapidly. As a result, the hexagon carbon plane structure in carbonized material keeps growing. Moreover, the experiments reveal that carbonization condition has great effects on the property and structure of carbonized material, and 700 is the critical temperature at which the qualitative change of carbonized material

occurs. Furthermore, formation and growth of graphite-like microcrystal in carbonized material, two-step method is more beneficial than one-step method, uncapped container carbonization method is better than the capped one, and using air as atmosphere gas is better than using  $N_2$ . Samples with longer holding time in the process of carbonization enjoy higher graphitization extent.

Keywords Charcoal; X-ray diffraction; Raman spectroscopy; Thinning wood of Chinese fir; Carbonization temperature

(Received Aug. 10, 2004; accepted Dec. 20, 2004)

# 《光谱学与光谱分析》投稿简则

《光谱学与光谱分析》是由中国科协主管,中国光学学会主办,钢铁研究总院、中国科学院物理研究所、北京大学、清华大学 共同承办的专业学术期刊。国内外公开发行,从 2004 年起为月刊,大 16 开本, 2006 年仍为月刊,每期 192 页。《光谱学与光谱 分析》主要报道我国光谱学与光谱分析领域内具有创新性科研成果,及时反映国内外光谱学与光谱分析的进展和动态;发现并 培育人才;推动和促进光谱学与光谱分析的发展。为科教兴国服务。读者对象为从事光谱学与光谱分析的科研人员、教学人 员、分析测试人员和科研管理干部。

### 栏目设置和要求

1. 研究报告 要求具有创新性的研究成果,一般文章以 8000字(包括图表、参考文献、作者姓名、单位和中文、英文摘要, 下同)为宜。

2.研究简报 要求在前人研究的基础上有重大改进或阶段性研究成果,一般不超过 5000 字。

3. 评述与进展 要求评述国内外本专业的发展前沿和进展动态,一般不超过10000字。

4. 新仪器装置 要求介绍新型光谱仪器的研制、开发、使用性能和应用,一般不超过 5000 字。

5. 来稿摘登 要求测试手段及方法有改进并有应用交流价值,一般以3000~4000字为宜。

#### 稿件要求

投稿者请经本刊编委(或历届编委)一人或本专业知名专家推荐,并附单位保密审查意见及作者署名顺序,主要作者介绍。文章有重大经济效益或有创新者,请说明,同时注明受国家自然科学基金或省部级基金资助情况。

2. 来稿要观点明确、数据真实可靠、层次分明、言简意明、重点突出。来稿必须字迹清晰(含各种符号和外文字母大写、小写、正体、斜体;希腊字母、拉丁字母;上角、下角标位置应标清楚)。中文摘要以 300 字为宜,英文摘要以 1500 字符为宜;另附主题词。要求来稿应达到"齐、清、定",中文、英文文字通顺,方可接受送审。

3. 来稿请用 A4 复印纸单面打印(用 4 号字,行距一倍),一式两份和其他相关材料,通过邮局挂号寄到本刊。等待通知再 行修改,严禁"一稿两投"、"一稿多投",一经发现,取消三年投稿资格。

4. 文中插图要求完整,图中坐标、线条、单位、符号、图注等应标注准确、完整。图幅大小:单栏图 7. 5cm(宽) ×6cm (高);双栏图:14cm(宽) ×6cm(高);图中数字、图题、表题全部用中文、英文对照,图中数字、中文、英文全用 6 号字。在文中留 出该图大小一致的空白(另请备一份合格的图附在文章的后边)。

5. 文中出现的单位必须按"中华人民共和国计量标准 "及有关 GB 标准规定缮写。物理量符号一律用斜体 ,单位符号和词 头用正体字母。

6. 名词术语,请参照全国科学技术名词规定缮写。

7. 参考文献,采用顺序编码制,只列主要文献;内部资料、私人通讯、未经公开发表的一律不能引用。日文、俄文等非英文 文献,请用英文表述;中文文献和中文图书采用中、英文对照表述,文献缮写格式请参照本刊。

8. 请在投稿第一页左下角写明投稿联系人的电话、手机和 E-mail,以便及时联系。

稿件处理

 自收到稿件之日起,一个月内作者会收到编辑部的录用通知。请根据录用通知中所提出的要求认真修改,希望修改稿 在 40 天内寄回编辑部,若二个月内编辑部没收到修改稿;将视为自行撤稿处理。

2. 有重大创新并有基金资助者可优先发表;不录用的稿件,编辑部将尽快通知作者,底稿一律不退,请自留底稿。

3. 来稿一经发表将酌致稿酬并送样书两本,本人文章两份抽页。

4. 遵照"中华人民共和国著作权法",投稿作者须明确表示,该文版权(含各种媒体的版权)授权给光谱学与光谱分析期刊 社。国内外各大文献检索系统摘录本刊刊出的论文;凡不同意被检索刊物无稿酬摘引者,请在投稿时事先声明,否则,本刊一律 认为已获作者授权认可。

5. 来稿请寄:100081 北京市海淀区魏公村学院南路 76 号,光谱学与光谱分析期刊社

电话:010-62182998 或 62181070

传真:010-62181070

2

E-mail: chngpxygpfx @vip. sina.com; mengzh1018 @vip. sina.com

网址: http://gpxygpfx.periodicals.net.cn