

文章编号: 1000-324X(2001)04-0715-05

## 煤矸石的纳米结构及其对合成 SiC 的影响

王晓刚<sup>1</sup>, 牟国栋<sup>1</sup>, 李晓池<sup>1</sup>, 陈维<sup>2</sup>, 陈寿田<sup>2</sup>

(1. 西安科技学院材料工程系, 西安 710054; 2. 西安交通大学电气绝缘国家重点实验室, 西安 710049)

**摘要:** 通过 AFM 研究, 发现硅质煤矸石的两种主要组成  $\text{SiO}_2$  和 C 具有纳米粒状结构和纳米层状结构.  $\text{SiO}_2$  纳米颗粒的尺寸为 3~20nm, C 质纳米颗粒的尺寸为 10~20nm. 纳米层厚为 5~80nm. 矸石中的  $\text{SiO}_2$  和 C 呈密接触状态. 用这种结构的煤矸石为原料, 在 1300°C 时就可合成  $\beta$ -SiC, 其合成温度明显低于人工混合物料同等条件下的合成温度, 而且产率也可大幅度提高.

**关键词:** 硅质煤矸石; 纳米结构; 原子力显微镜; 合成  $\beta$ -SiC

**中图分类号:** TQ174 **文献标识码:** A

### 1 引言

硅质煤矸石中富含  $\text{SiO}_2$  和 C 这两种物质, 具备了合成 SiC 的天然物源. 在用此类矸石作原料(补充少量煤粉)低温合成  $\beta$ -SiC 的实验研究中, 发现在 1300°C 时就可合成 SiC, 其合成温度比人工混合物料同等条件下的合成温度要低 100 多度. 并且还发现合成产率最高可达 92% 以上, 经提纯后纯度可达 99%, 比用人工细化的石英砂和碳黑或煤粉为原料的合成产率高<sup>[1]</sup>. 于是我们用差热分析、X 衍射和原子力显微镜 (Atomic Force Microscope, 简称 AFM) 分别对硅质煤矸石的天然结构进行了分析研究, 在原子力显微镜下首次发现此类煤矸石中  $\text{SiO}_2$  和 C 具有纳米粒状结构和纳米层状结构, 二者之间呈比较均匀的密接触状态. 这一发现, 不但找到了用硅质煤矸石和烟煤合成  $\beta$ -SiC 温度低、产率高的原因, 而且也为纳米结构煤矸石新的研究和应用提供了实验依据.

### 2 实验方法

#### 2.1 AFM 分析仪器及其样品制备

目前, 研究物质纳米结构的有效手段之一就是原子力显微镜<sup>[2,3]</sup>. 但用 AFM 对复矿物组成的天然矿床的研究成果很少, 对煤矸石的研究至今未见报道. 本文所用仪器为中国科学院化学所研制的 CSPM-930 型多功能扫描探针显微镜, 它是一种与光学显微镜结合的具有 STM、AFM、LFM 等多模式和多功能的应用仪器. 研究中利用它的 AFM 功能, 以动态工作模式, 针尖为微悬臂式针尖, 由  $\text{Si}_3\text{N}_4$  制成, 弹性系数为 0.1~10N/m 之间, 检测方式为激光偏转探测法, 参考电流为 0.74nA.

收稿日期: 2000-07-11, 收到修改稿日期: 2000-09-20

基金项目: 陕西省自然科学基金 (96C18); 陕西省教委重点科研项目 (99JK153)

作者简介: 王晓刚 (1956-), 博士, 副教授.

本文所用煤矸石来自山西大同侏罗纪煤系中. 将煤矸石分别沿其层理方向和垂直层理方向切成 1cm 见方的切片, 并细磨精抛光. 观察前用酒精对煤矸石表面清洗三遍以除去表面吸附的杂质微粒. 对平行煤矸石层理方向和垂直煤矸石层理方向的两个切片进行 AFM 研究.

## 2.2 SiC合成方法

### 2.2.1 硅质煤矸石的成分分析

此类煤矸石的化学分析结果如表 1 所示, 具备了合成 SiC 所需的 Si 源和 C 源, 其它杂质含量均比较小.

表 1 煤矸石的化学分析结果

Table 1 Compositions of the gangue(%)

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O+Na <sub>2</sub> O	C
64.44	0.36	0.15	0.81	0.24	0.23	0.09	32

### 2.2.2 合成工艺条件

将煤矸石粉碎至 48 $\mu$ m. 依据反应式  $\text{SiO}_2 + 3\text{C} = \text{SiC} + 2\text{CO}$  中反应物量比关系进行物料配比, 用粒度为 30 $\mu$ m 煤粉 (固定碳含量为 87%) 补充矸石中不足之碳并使煤过量 8%. 将矸石粉与煤粉在球磨机中混合 2h, 然后加入质量分数为 5% 的聚乙稀醇粘合剂搅拌 1h, 在 5MPa 压力下压制成  $\phi 20\text{mm} \times 5\text{mm}$  试块. 将试块置于高温炉中, 在氮气气氛下合成 4h, 氮气流量为 1L/min, 合成温度为 1300~1600 $^{\circ}$ C.

### 2.2.3 合成产物测试

合成产物用日本理学公司的 Dmax/rA 型 X 衍射仪进行物相测试, 用化学分析方法进行含量测试. 产物在 700 $^{\circ}$ C 时除去多余的碳, 在 HF 中除去残余 SiO<sub>2</sub>, 即得绿色 SiC 微粉, 其粒度和比表面积用日本的 SR-CP3 粒度分析仪测定.

## 3 结果和讨论

### 3.1 硅质煤矸石的纳米结构特点

利用 AFM 分析方法, 在平行煤矸石层理方向的切片上, 发现煤矸石中 SiO<sub>2</sub> 和 C 具有纳米粒状结构. 在较小放大倍数的图像上 (图 1(a)), 可见 SiO<sub>2</sub> 和 C 为不规则团块状集合体, 集合体内部的 SiO<sub>2</sub> 和 C 颗粒呈雾状或类气态 (gas-like) 分布, 颗粒尺寸较模糊. 在大比例尺图像上, 则十分清楚地显示出 SiO<sub>2</sub> 和 C 质集合体是由尺度为 3~20nm 的球状或椭球状 SiO<sub>2</sub> 超微粒子和尺度为 10~20nm 的不规则 C 粒构成. SiO<sub>2</sub> 纳米粒子的平均大小约 3~5nm, 分布比较均匀且和 C 粒呈密接触态 (图 1(b)).

在垂直于煤矸石层理方向的切片上, 发现煤矸石具有纳米级层状结构. 该层状结构在形态上多呈楔形, 楔型层面间并不十分平行. 楔形层厚度为 300~650nm, 其间穿插有宽度为 60nm 左右的纳米级裂隙 (图 2(a)). 在更大分辨率图像上, 发现这种楔形是由尺度为 5~80nm 厚的不等厚纳米级超微层构成, 它们是由 SiO<sub>2</sub> 和 C 质的纳米级微层复合交替排列构成的 (图 2(b)).

煤矸石的 X 射线分析表明 (图 3), 在低角度衍射区 ( $2\theta < 35^{\circ}$ ) 有结晶形态不好的石英晶形出现, 而在高角度衍射区 ( $2\theta = 35 \sim 60^{\circ}$ ), SiO<sub>2</sub> 物质的衍射峰不尖锐, 半高宽大, 衍射峰强度很低. 说明 SiO<sub>2</sub> 结晶程度很不好. 差热分析结果 (图 4) 显示该煤矸石有多个不规则的放热峰出现. 所有这些均与文献 [4] 所描述的隐晶 - 非晶质蛋白石 ( $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , 为胶凝体)

矿物的特征比较吻合, 属于胶体成因. 即在煤矸石形成过程中, 湖水中的大量  $\text{SiO}_2$  溶胶下渗到尚未固结的含有大量微孔隙的泥炭中 (泥炭作为一种天然的有结构基质, 类似于模板法

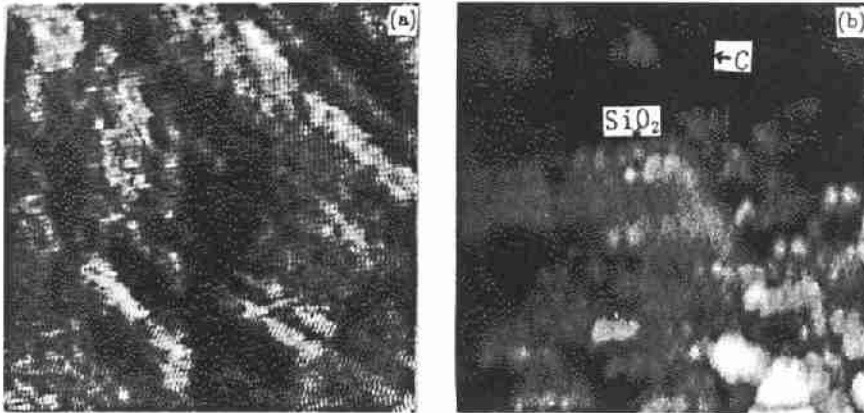


图 1 煤矸石纳米粒状结构的 AFM 图像

Fig. 1 AFM photographs of surfaces in parallel with bedding of the gangue  
(a) Scanning range 6143nm×7160nm; (b) Scanning range 81nm×100nm

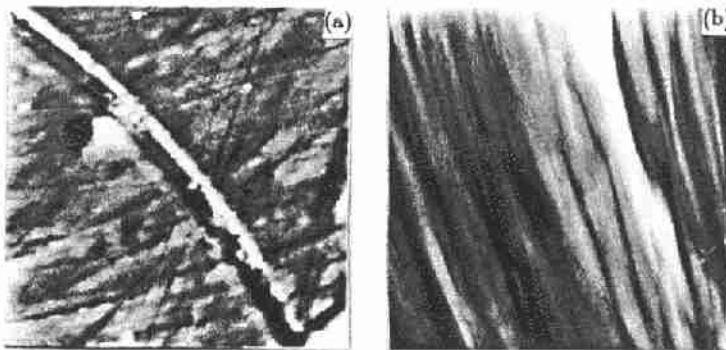


图 2 煤矸石纳米层状结构的 AFM 图像

Fig. 2 AFM photographs of surfaces in vertical with bedding of the gangue  
(a) Scanning range 2745nm×3360nm; (b) Scanning range 324nm×420nm

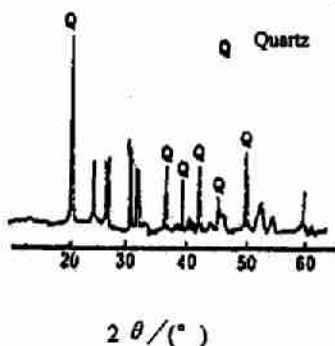


图 3 煤矸石的 XRD 谱

Fig. 3 XRD pattern of the gangue

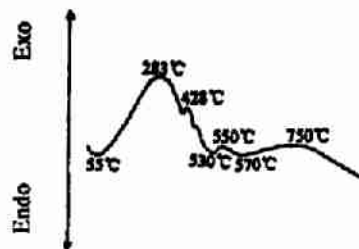


图 4 煤矸石的差热分析

Fig. 4 DTA analysis of the gangue

制备纳米材料中的“模板”<sup>[5]</sup>), 并与其中的植物溶胶一起聚沉, 形成凝胶状态, 被埋藏后经地质压实作用脱水老化, 转变成具有密接触特点的纳米结构煤矸石. 这种密接触是人工

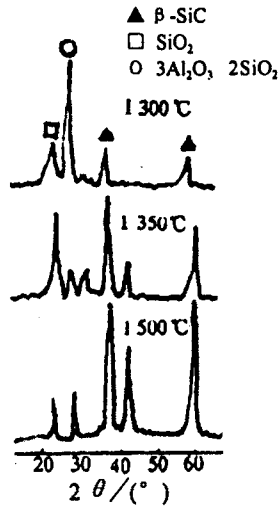


图 5 合成产物的 XRD 谱

Fig. 5 XRD patterns of products

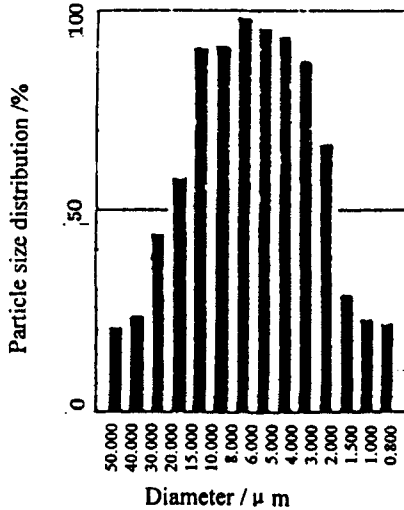


图 6 SiC 微粉的粒度分布曲线

Fig. 6 Particle size distribution of SiC powders

表 2 SiC 产物的粒度与比表面积测试

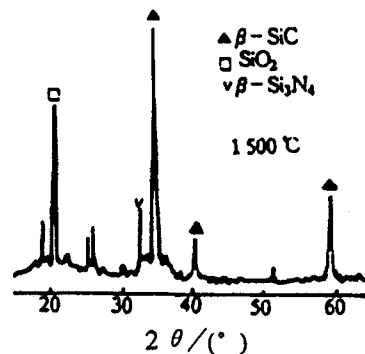
Table 2 Particle size and specific surface of SiC

Particle size range/ $\mu\text{m}$	Accumulate content/%	Mean particle size/ $\mu\text{m}$	Specific surface/ $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$
50-40	1.8		
40-30	4.9		
30-20	11.3		
20-15	11.9	6.29	0.527
15-10	32.4		
10-5	58.5		
<5	100		

混合所无法达到的。

### 3.2 煤矸石纳米结构对 SiC 合成的影响

优化工艺条件下的合成结果如图 5 所示, 在 1300°C 时有 SiC 生成, 1350°C 时就已有大量 SiC 生成, 1500°C 时 SiC 平均产率可达 86%, 最高产率达 92% 以上。而且衍射峰尖锐, 半高宽比较窄, 说明 SiC 晶体结晶性良好。合成的 SiC 平均粒径为 6.29 $\mu\text{m}$ , 比表面积为 0.527 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ (图 6、表 2), 提纯后其微粉纯度可达 99%, 为理想的 SiC 微粉。而用同样粒度的 SiO<sub>2</sub> 粉 (SiO<sub>2</sub> 含量为和同种煤粉作原料, 在 1350°C 时没有 SiC 生成, 1500°C 时平均产率仅为 56%, 最高产率 <70%(图 7)。可见, 煤矸石的纳米结构和 SiO<sub>2</sub> 与 C 质之间的密接触, 更有利于界面反应和粒间扩散作用的进行, 使其具有很好的反应活性, 是合成 SiC 理想的天然原料。

图 7 人工混合 SiO<sub>2</sub> 粉和煤粉合成结果的 XRD 谱Fig. 7 XRD pattern of the synthetic products from mixing SiO<sub>2</sub> and coal powders

## 4 结论

1. 利用 AFM 具有高分辨率的优点, 发现组成硅质煤矸石的两种主要物质  $\text{SiO}_2$  和 C 具有纳米粒状结构和纳米层状结构. 粒状结构中  $\text{SiO}_2$  纳米颗粒形态为球状或椭球状, 尺度为 3~20nm. C 质颗粒形态不规则, 颗粒尺度多在 10~20nm 之间. 纳米层状结构系由厚度为 5~80nm 的不等厚微层构成, 纳米层并不象宏观的沉积层那样彼此平行, 而是呈小角度相交. 纳米层间还穿插分布有纳米级失水收缩裂隙. 纳米  $\text{SiO}_2$  和 C 呈密接触状态.

2. 利用纳米结构的煤矸石为原料在 1300°C 时可合成 SiC, 比人工混合的 Si、C 质原料合成时的温度低 100 多度, 在 1500°C 时的合成产率比人工混合原料的合成产率有大幅度提高. 说明煤矸石的纳米结构和  $\text{SiO}_2$  与 C 之间的密接触使其具有很好的反应活性, 是合成 SiC 理想的天然原料.

## 参考文献

- [1] 王晓刚, 陈 维, 陈寿田, 等. 煤炭学报, 1998, 23 (3): 327-331.
- [2] Binning G, Quate C F, Genber C. *Physical Review Letters*, 1986, 56 (9): 930-933.
- [3] Meyer E, Heinzelmann H, Gnutter P, et al. *Appl. phys. Lett.*, 1989, 55 (16): 1624-1626.
- [4] 刘宝措. 沉积岩石学. 北京: 地质出版社, 1980. 225-232.
- [5] Herron N. *J. Phys. chem.*, 1991, 95: 525-529.

## Gangue Nanostructure and Effect of the Structure on Synthesizing SiC

WANG Xiao-Gang<sup>1</sup>, MU Guo-Dong<sup>1</sup>, LI Xiao-Chi<sup>1</sup>, CHEN Wei<sup>2</sup>, CHEN Shou-Tian<sup>2</sup>

(1. Xi'an University of Science & Technology, Xi'an 710054, China; 2. State Key Lab of Electrical Insulation for Power Equipment, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710054, China)

**Abstract:** The nanoparticle structure and nanolayer structure of  $\text{SiO}_2$  and C in a silicious gangue were found by Atomic Force Microscope. The size of nanoparticle  $\text{SiO}_2$  is 3~20nm, the size of nanoparticle C is 10~20nm and the thick of nanolayer is 5~80nm in the gangue.  $\text{SiO}_2$  and C in the gangue are contacted tightly each other.  $\beta$ -SiC ultrafine powder was synthesized at 1300°C with the gangue. The temperature is lower obviously than that synthesizing SiC with other raw materials mixed under the same conditions. And SiC yield can also be increased greatly.

**Key words** silicious gangue; nanostructure; atomic force microscope; synthesizing  $\beta$ -SiC