

微晶石墨提纯及深加工产品综述

袁金明^{1,2,3}, 刘磊^{1,2}

1. 中国地质科学院郑州矿产综合利用研究所, 河南 郑州 450006;
2. 国家非金属矿资源综合利用工程技术研究中心, 河南 郑州 450006;
3. 中国地质科学院研究生院, 北京 100037

中图分类号: TD975⁺.2; TD985 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2025)02-0125-10
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2024.08.029

摘要 我国微晶石墨(隐晶质石墨)因为品位高、质量好的优势一直在国际微晶石墨市场中占有重要地位。然而由于长期理论和资金投入的欠缺使我国微晶石墨深加工技术在相关领域还存在空白, 导致国内大部分石墨矿企业还停留在对微晶石墨原矿直接利用或将原矿初加工成低附加值产品进行出售的阶段。近年来微晶石墨在锂离子电池负极材料和各向同性石墨材料等领域的应用潜力受到越来越多的关注。因而如何保护和科学利用微晶石墨这种宝贵的资源成为当下亟需解决的问题。以石墨的结构、性质及资源分布为起点, 回顾了微晶石墨各类提纯方法的原理及特点, 概述了各类提纯方法的研究状况。此外, 还介绍了微晶石墨在锂离子电池负极材料和各向同性石墨材料应用上的研究, 最后指出对微晶石墨的提纯和改性处理是实现微晶石墨深加工制备高附加值产品的关键。

关键词 微晶石墨; 提纯; 改性; 各向同性石墨; 锂离子电池负极材料

0 引言

随着现代科技的发展和许多高新技术行业的涌现, 石墨的应用领域日益扩大, 目前已经涵盖了能源、环境及信息等多个领域^[1-2]。由于石墨各类优异的物理化学性质, 并且伴随着科研工作者对石墨系统研究的深入和科学技术的进步, 石墨及其制品已经从广泛应用的机械、冶金、化工等传统领域逐步扩展到核能、新能源电池、航天军工、生物医药等多个国家战略性新兴产业领域, 是目前使用最广泛的非金属矿之一^[1,3]。作为一种不可再生资源, 石墨的战略重要性已不言而喻。美国、日本及欧洲的一些发达国家考虑到石墨的不可再生性、战略性及开采环境成本等因素, 已经把他们的石墨资源作为战略资源进行储备、限制开采, 转而向发展中国家低价进口石墨原料或初加工产品再精细加工成高附加值产品返销, 从中获取高额利润^[4-6]。

根据天然石墨结晶形态的不同, 在工业上可将石墨分为晶质石墨及隐晶质石墨两大类。其中结晶状态较好的晶质石墨又可细分为块状石墨和鳞片石墨,

而隐晶质石墨由于结晶状态不佳, 其晶体形态只有在电子显微镜下才可见, 并且肉眼观察其形貌似土状, 因此又被称为土状、无定形或微晶石墨^[1,7]。我国的晶质石墨多为鳞片石墨, 是含炭质的岩石经长期地质作用变质的矿物; 隐晶质石墨则是煤变质的矿物^[2]。

我国是石墨资源大国, 晶质石墨和微晶石墨均有产出。其中我国的微晶石墨产量、出口量均居世界首位, 而且因为品位高、质量好的优势更是直接影响国际微晶石墨的价格^[8-10]。然而长期以来, 我国对微晶石墨的理论研究欠缺和设备投资较小, 还没有形成一条完整和高效的微晶石墨加工产业链^[9], 国内大部分石墨矿企业还停留在对微晶石墨原矿直接利用或将原矿初加工成低附加值产品进行出售的阶段^[11-12], 这是对宝贵天然微晶石墨资源极大的浪费。近年来随着国家管理部门和相关产业界的重视, 天然微晶石墨的战略地位日益提高, 已成为科学技术研究的前沿、产业界和金融界的投资热点^[9]。本文从保护和科学利用微晶石墨资源的角度出发, 重点概述了微晶石墨的提纯与应用状况, 以期给相关行业内的人员提供一些参考。

收稿日期: 2024-09-19

基金项目: 中国地质调查项目(DD20221698); 自然资源部高层次科技创新人才工程项目(121106000000180039-2210)

作者简介: 袁金明(2001—), 男, 硕士研究生, E-mail: jmyuan22101@163.com。

通信作者: 刘磊(1984—), 男, 博士, 研究员, 主要从事战略非金属矿高效利用关键技术研究, E-mail: liulei_9910@163.com。

1 微晶石墨概述

1.1 微晶石墨的结构与性质

作为碳元素的一种同素异形体,石墨是一种典型的层状结构矿物。由于石墨层与层之间堆叠方式的不同,导致天然石墨存在两种不同类型的晶体结构^[13],其中一种是石墨层与层之间按 ABAB 的形式堆叠而成的六方晶系结构;另一种是层与层之间按 ABCABC 的形式堆叠而成的菱面晶系结构。石墨的两种晶体结构如图 1 所示。在石墨单层中,所有的碳原子排列方式呈蜂巢式六边形,每个碳原子以 sp^3 的杂化形式与周围三个碳原子以 σ 共价键相结合。同一层中相邻碳原子间的距离为 $1.42 \text{ \AA}$ ($1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm}$),该键长处于原子晶体键长范围内;由于同一层中每个碳原子还剩余一个未杂化的 p 轨道以肩并肩的形式相互重叠形成一个离域大 π 键,这使石墨具有金属一样的光泽且离域的 π 键电子可以像金属晶体中的自由电子一样在整个晶格中自由移动,所以就石墨单层而言,石墨既属于原子晶体又属于金属晶体。不同于单层结构中碳原子间的较强作用力,在 c 轴方向上,石墨的层与层之间仅靠较弱的范德华力垂直交错堆叠,层间距为 $3.35 \text{ \AA}$,因此就石墨层与层之间的作用力而言,石墨又属于分子晶体。

综上所述,石墨是一种兼具原子晶体、金属晶体和分子晶体特性的过渡型晶体,微观结构的多样性奠定了其丰富多彩的物理化学性质。正如 σ 键结构使石墨具有耐高温性和较强的化学稳定性;离域的大 π 键使其具有优异的导电导热性;层间较弱的分子间作用力又使其具有润滑性,同时也为石墨的改性及深加工应用开启了一扇大门^[6]。微晶石墨与晶质石墨的不同之处在于它们的石墨晶体尺寸大小和结合方式。微晶石墨的结晶状态较差,其结晶粒度小于 $1 \mu\text{m}$,而结晶状态较好的晶质石墨中,鳞片石墨的结晶粒度大

于 $1 \mu\text{m}$,块状石墨则大于 0.1 mm 。由于较差的结晶状态,微晶石墨的导电导热、抗氧化和润滑等性能均低于晶质石墨^[1]。尽管微晶石墨由于较差的结晶状态使其以上性能欠佳,但石墨晶体的结合方式也使其具有一些晶质石墨所不具备的特有性质。如不同于鳞片石墨由许多单层的石墨晶体叠加结合而呈现出各向异性,微晶石墨是许多随机取向的石墨微晶聚集体,这使得微晶石墨颗粒在一定尺度上表现出特有的各向同性^[14]。除此以外,Arnold 等人^[15]还在微晶石墨的点接触光谱中观察到与磁场有关的电子间隙现象,并通过点接触光谱揭示了微晶石墨的局部超导性。

1.2 微晶石墨资源分布

全球石墨资源具有分布广泛但储量分布又相对集中的特点。根据美国地质调查局《Mineral Commodity Summaries 2023》统计,截至 2022 年底,世界上已探明的可采石墨资源储量达到 3.3 亿 t,储量排名前三的国家依次为土耳其、巴西、中国。土耳其是世界石墨资源储量排名第一的国家,储量约为 9 000 万 t,但以隐晶质石墨为主,开发利用的价值较低^[16];巴西的石墨储量约为 7 400 万 t,以鳞片石墨资源为主;我国的石墨储量约为 5 200 万 t,晶质石墨和隐晶质石墨均有产出。

世界上微晶石墨矿床主要分布在土耳其、印度、韩国、墨西哥、奥地利和中国等国家,我国的微晶石墨以中、小型矿床为主,主要分布在内蒙古、湖南、广东、吉林、陕西、山东等省(自治区)^[17]。根据自然资源部发布的《2022 年全国矿产资源储量统计表》中的数据,我国石墨资源保有储量为 9 269.83 万 t,其中晶质石墨保有储量 8 100.80 万 t,微晶石墨保有储量 1 169.03 万 t,微晶石墨保有储量前三的省份依次为吉林、福建、湖南,其中吉林和湖南是我国微晶石墨主要矿区,目前已在湖南郴州和吉林磐石形成了我国两大微晶石墨生产基地^[16]。

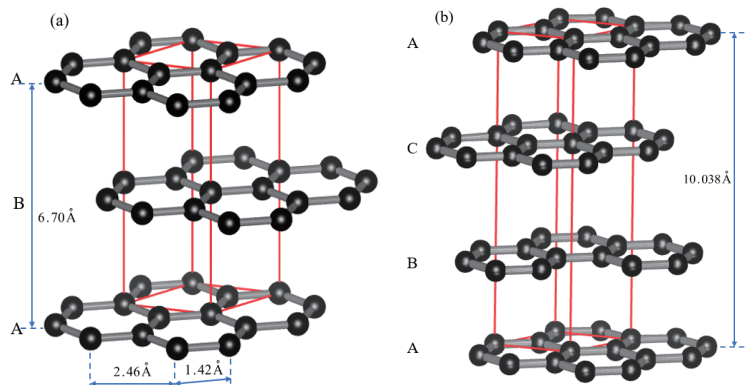


图 1 六方石墨(a)和菱方石墨(b)晶体结构

Fig. 1 Crystal structure of hexagonal (a) and rhombohedral (b) graphite

2 微晶石墨提纯

国内各地的微晶石墨原矿所含杂质成分主要为 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 CaO 、 SiO_2 、 MgO 等^[18], 这些杂质主要赋存在如高岭石、绿泥石、云母和石英等硅酸盐矿物中, 其次部分杂质通常还存在于方解石、黄铁矿、黄铜矿和褐铁矿等脉石矿物中^[19-20]。石墨的纯度越高, 其价值越高, 应用领域也越广^[21-22]。石墨的提纯就是采取有效的方法去除上述这些杂质从而提高石墨产品的价值及拓宽其应用领域。石墨目前的提纯方法浮选法、高温法和包括碱酸法、氢氟酸法、氯化焙烧法的化学纯化法。在这些提纯方法中, 采用浮选法获得的石墨精矿其品位只能达到一定范围(通常为 90%~95%), 这是存在部分杂质呈极细粒状与石墨颗粒致密结合导致石墨在磨矿过程中单体解离困难, 采用浮选法难以彻底去除这部分杂质的缘故^[19]。因此, 浮选法通常只作为石墨提纯的第一步, 为获得更高纯度的石墨产品则需要采用高温法或化学法对浮选精矿进行进一步的提纯。各类提纯方法的优缺点则汇总于表 1。

2.1 浮选法

晶质石墨结晶性好且与脉石矿物容易解离, 因而具有很好的可浮性^[26-27]。通常晶质石墨在经过浮选提纯后可得到固定碳含量约 90% 以上的石墨精矿, 且工业化的生产工艺和设备都相对更加成熟^[19]。相比于晶质石墨, 因为微晶石墨的晶体粒径很小(晶体粒径小于 $1\text{ }\mu\text{m}$)且石墨微粒常常与其他矿物致密结合并嵌布在黏土中^[28], 所以微晶石墨颗粒在其碎磨过程中单体解离困难, 这也是微晶石墨可选性差的重要原因之一。然而要得到纯度高的浮选精矿, 使有用矿物与脉石矿物充分解离是重中之重, 这势必需要较高的磨矿细度, 而微细粒矿物因为质量效应和表面效应^[29]决定了其难浮选的特性, 因此微晶石墨一般采用多段磨矿、多次选别、粗精矿再磨再选的浮选工艺来实现石墨晶体的逐步解离^[9], 从而提高石墨颗粒可浮性的同时避免一次性过磨现象。Weng 等^[30] 研究结果也表明, 多级

磨矿—浮选工艺有助于减少微晶石墨浮选过程中脉石矿物的夹带进而提高浮选分离效率。除了通过多段磨矿以尽可能实现单体解离来提高微晶石墨颗粒的可浮性外, 还需要通过适量添加合适的浮选药剂来强化石墨颗粒与脉石矿物间的可浮性差异才能达到浮选提纯微晶石墨的目的。微晶石墨浮选常用的捕收剂有煤油、柴油等非极性烃类油, 抑制剂有水玻璃和氟硅酸钠等, 起泡剂有松醇油和仲辛醇等, 有时还会根据不同微晶石墨原矿中所含脉石矿物的性质使用石灰、碳酸钠等 pH 调整剂和六偏磷酸钠等分散剂^[20, 31]。

微晶石墨常规的浮选工艺往往存在流程复杂、药剂消耗量偏大的不足, 为此有许多学者也进行了更为深入的研究, 目前已经出现了如浮选柱浮选、疏水聚团浮选和超声波、擦洗等预处理用于改善微晶石墨浮选提纯效果的相关研究。Wang 等^[32] 对比了仲辛醇和松醇油两种起泡剂对微晶石墨浮选的泡沫性能和浮选选择性的影响, 结果表明两种起泡剂的浮选选择性效果相当, 而仲辛醇产生的气泡尺寸更小, 泡沫层高度也略低。张团团等^[31] 和丁行标等^[33] 在对比浮选柱与浮选机用于微晶石墨浮选提纯的效果时发现, 浮选柱不仅可以获得更好的分选效果且可以使选别流程更加简便。在疏水聚团浮选方面, 为了获得高品质的隐晶质石墨选矿产品, 卢文光等^[34] 采用了一种新的微晶石墨浮选方法——疏水絮凝浮选法, 对湖南鲁塘地区含碳量为 88.24% 的原矿仅通过一次浮选便获得了含碳量为 95.87%、回收率达 97.41% 的石墨精矿。该方法是通过加入表面活性剂增加分散在矿浆中颗粒的表面疏水性及使用高强度搅拌克服颗粒间的能垒, 从而实现微细分散颗粒由于表面疏水性而发生聚团现象, 高强度搅拌同时还有碎裂聚团进而消除聚团中的杂质夹带物的作用, 由此可以使微细粒矿物的浮选分离过程得到优化。Ni 等^[35] 研究结果也表明, 与传统浮选相比, 高速剪切絮凝浮选不仅可以加快超微晶石墨的浮选速率, 还有助于提高微晶石墨浮选精矿的品位和回收率。此外, 通过抑制微晶石墨与脉石矿物

表 1 各类石墨提纯方法优缺点比较^[1, 18, 23-25]
Table 1 Comparison of the advantages and disadvantages of various graphite purification methods^[1, 18, 23-25]

提纯方法	优点	缺点
浮选法	能耗和试剂消耗最少, 成本最低	石墨精矿品位只能达到一定范围而很难获得高纯度的产品
高温法	产品质量高, 含碳量可达 99.995% 以上, 无毒无腐蚀, 对环境友好	须专门设计建造高温炉, 设备昂贵, 一次性投资大, 运行成本高
碱酸法	一次性投资少、产品品位高、工艺适应性强、设备常规且通用性强	需要高温煅烧导致能量消耗大, 反应时间长, 设备腐蚀严重, 石墨流失量大, 废水污染严重
氢氟酸法	工艺流程简单、产品品位高、成本相对较低、对石墨产品性能影响小	氢氟酸有剧毒和强腐蚀性, 在使用过程中必须采取严格的安全保护措施, 会产生难处理废水导致环保投入大
氯化焙烧法	焙烧温度较低使得能量消耗较高温法小; 具有高的提纯效率和回收率	氯气具有毒性和腐蚀性导致对设备操作要求高, 产生难处理废气污染环境

的凝聚是提高疏水絮凝浮选分离效率的有效途径,为此 Liang 等^[36]通过调节 pH 及添加六偏磷酸钠有效抑制了微晶石墨与石英之间的异质团聚,从而提高了采用油团聚的方式从石英中分离出石墨精矿的效率。

煤油是石墨浮选的常用捕收剂,但因为在水中分散性差,使其在实际使用过程中存在消耗量大且浮选效果不佳。为了提高煤油在水中的分散性, Qiu 等人^[37]以将煤油乳化的方式制备了一种油包水型煤油乳液用作微晶石墨的浮选捕收剂,该新型捕收剂可以显著降低煤油的用量,且浮选得到的精矿指标更好。王承二等^[38]和 Peng 等^[39]还研究了乳化煤油粒度对隐晶石墨浮选效果的影响,发现乳化煤油粒度越小,微晶石墨浮选速率越快,浮选回收率也越高。除了使用液体乳化剂对煤油捕收剂进行乳化外, Gao^[40]和卜祥宁等^[41]还采用超细的固体颗粒 β -环糊精作为乳化剂乳化煤油制备了皮克林乳液用于改善微晶石墨的浮选效果。对于含泥多的入选物料,擦洗处理可以有效清洁有用矿物表面并减少脉石矿物夹带, Wang 等^[42-43]研究结果表明经擦洗处理的微晶石墨具有更好的浮选性能,且擦洗介质粒度组成是影响微晶石墨擦洗浮选的重要因素。

浮选法提纯微晶石墨虽然产品品位只能达到一定范围,但它作为初步提纯时成本较低的优势也很明显。微晶石墨常规的浮选工艺普遍流程较复杂、浮选药剂消耗量偏大,现有的研究表明,浮选柱的使用对于流程简化及捕收剂乳化对于减少药剂消耗量效果显著。然而对于较低品位的微晶石墨原矿,采用浮选法还是难以获得较高品位的精矿产品,今后可根据微晶石墨原矿石的性质尝试开发新型浮选设备、药剂或优化浮选工艺以尽可能提高精矿产品的纯度,从而减少后续提纯的处理量及成本。

2.2 高温法

石墨的熔点为 3850 ± 50 °C, 沸点为 4500 °C, 是自然界中熔沸点最高的物质之一,而硅酸盐矿物的沸点都在石英沸点(2750 °C)以下,因此石墨的沸点远高于石墨中所含硅酸盐杂质矿物的沸点。高温法正是根据石墨和杂质矿物沸点不同这一原理将石墨通入含惰性气体的纯化炉中加热到一定温度(通常在 2700 °C 左右)并维持一段时间后,沸点低的硅酸盐杂质矿物在高温下被气化排出而实现石墨纯化的^[4]。目前使用高温法提纯微晶石墨还鲜有报道,而用于鳞片石墨的提纯则相对较多。如梁刚等人^[44]采用感应加热的方式将纯度为 96.5% 的天然鳞片石墨提纯至 99.92%。

高温法使用的原料通常为经浮选提纯后的石墨精矿或经化学提纯后的高碳石墨,这两种原料的碳含量一般为 95%~99%。使用高温法提纯石墨的优点是

可得到含碳量高达 99.995% 的高品质石墨产品且无毒无腐蚀,缺陷是石墨高温提纯的电加热技术要求严格,这是因为石墨在热空气中升温到 450 °C 时就会开始被氧化,而且温度越高,石墨的损失越大,因此石墨高温提纯加热炉必须隔绝空气^[1,6]。除此以外,高昂的设备费用及运行成本也是制约高温法进一步广泛应用的重要因素。

2.3 化学提纯

石墨具有很好的化学惰性及稳定性,不溶于有机溶剂和无机溶剂,不与碱和除硝酸、浓硫酸等强氧化性的酸外的其他酸反应,这为使用化学法提纯石墨提供了一定的依据。化学法包括碱酸法、氢氟酸法和氯化焙烧法三类,其中碱酸法是目前石墨化学提纯的主要方法且具有比较成熟的工艺。

2.3.1 碱酸法

碱酸法包括碱熔与酸解两个过程,即石墨中的酸性杂质如硅酸盐、硅铝酸盐、石英等先与熔融状态下的碱性物质发生化学反应生成可溶性盐后再经水洗去除。此后,在碱熔过程中未和碱发生反应的杂质如金属氧化物等再与酸反应生成酸溶性化合物经水洗、过滤而实现石墨的最终提纯。碱熔过程中通常选用熔点小(熔点 318 °C)、碱性强、价格便宜的 NaOH 作为碱性物质,而酸解过程中所使用的酸可以是 HCl、H₂SO₄、HNO₃,或者由它们配制的混合酸,其中以 HCl 使用居多。

Wang 等^[45]对碱酸法进行了以碱浸出工艺代替原先碱熔过程的改进,采用先 NaOH 碱浸后 HCl 酸浸的碱酸浸出工艺对碳含量为 84.27% 的浮选精矿进行提纯,获得了碳含量在 90.88%~98.36% 范围内的最终精炼产品。与传统的碱熔—酸浸工艺相比,该碱酸浸出工艺省去了碱的高温煅烧,因而能耗和石墨的氧化损失更小。陈浩等人^[46]利用碱酸法,在焙烧温度 1000 °C、焙烧时间 20 min、NaOH 与石墨质量比为 0.75、盐酸浓度 0.6 mol/L、酸浸温度 40 °C、酸浸时间 60 min 的最佳工艺条件下,可将青海某微晶石墨的固定碳含量由 86.0% 提纯到 99.898%。Wang 等^[47]也用碱酸法将固定碳含量为 90.2% 的细微晶石墨浮选精矿提纯至 99.0%,并且研究发现提纯过程中碱焙烧和酸浸不会改变微晶石墨的层状结构和表面形貌。

碱酸法提纯石墨具有一次性投资少、工艺适应性强、设备简单且通用性强等优点,但同时也存在需要高温煅烧导致能耗高、工艺流程长、设备腐蚀严重及石墨损失量大等缺陷^[23,48]。

2.3.2 氢氟酸法

高浓度的氢氟酸是一种超强酸,具有极强的腐蚀

性。氢氟酸法提纯石墨正是利用氢氟酸能和石墨中包括硅酸盐和金属氧化物在内的几乎所有杂质发生反应生成溶于水的氟化物及挥发物而达到提纯的目的。

氢氟酸具有剧毒且易挥发, 会对环境产生严重污染, 这一直制约着氢氟酸法的广泛应用。现有研究发现, 将氢氟酸配合其他酸即混酸体系对石墨进行提纯, 不仅可以获得较好的提纯效果, 还可以有效地减少氢氟酸的用量。例如姜芳等人^[49]采用 HF-HCl 混酸法在最佳工艺条件下可将固定碳含量为 85% 的微晶石墨提纯到 99.36%; 洪泉等人^[50]采用 HF-HCl 溶液通过液相浸渍法可将固定碳含量为 87.8% 的微晶石墨提纯到 99.1%; 段佳琪等^[51]采用 HF-HCl 法结合超声波处理, 在液固体积质量比 5 mL/g、HF 体积分数 40%、常温反应 60 min、超声处理 10 min 的最佳工艺条件下, 将微晶石墨的固定碳含量由 81.54% 提高到 99.97%, 并且不改变微晶石墨的层状结构, 采用超声波处理不仅可以使微晶石墨与杂质进一步解离, 提高产品的固定碳含量, 还具有擦洗作用可以使石墨颗粒表面更加光滑。除了上述 HF-HCl 的混酸体系外, 还有学者^[52-53]采用可溶性的氟化盐代替氢氟酸与盐酸配合使用对微晶石墨进行提纯, 以尽可能减少氢氟酸直接使用对环境产生的影响。

使用氢氟酸法提纯石墨具有工艺流程简单、成本较低、对石墨产品性能影响小等优点, 但氢氟酸的剧毒及强腐蚀性也迫使其在使用过程中必须采取严格的安全保护措施, 同时氢氟酸的使用还会产生难处理废水, 带来环保投入大等问题。

2.3.3 氯化焙烧法

氯化焙烧法是将一定量的石墨粉与常用的碳粉还原剂混合后先在特定的气氛和高温下进行焙烧, 此时, 在高温及还原剂作用下, 石墨中的硅酸盐或铝硅酸盐、石英等杂质会分解为简单的氧化物如 Al₂O₃、Fe₂O₃、CaO、SiO₂、MgO 等, 随后再通入氯气作为氯化剂, 此时这些熔沸点较高的氧化物会转变为熔沸点较低的氯化物或金属络合物(其中金属络合物主要由熔沸点较高的 MgCl₂、CaCl₂ 和其他三价金属氯化物形成^[54-55])而气化逸出, 从而实现去除石墨中杂质的目的。主要氧化物杂质的熔沸点及其对应的氯化物杂质熔沸点见表 2。

氯化焙烧法具有提纯效率高、回收率高及能耗低等优点, 因为存在工艺可控性差, 同时氯气的毒性、严重腐蚀性和易造成环境污染也使得该法的推广应用受到一定程度的限制。目前只有少量使用氯化焙烧法提纯鳞片石墨的研究, 如夏云凯^[55]采用氯化焙烧法将含碳量为 88.75% 的鳞片石墨提纯至 99.54%, 而该法用于微晶石墨提纯的研究还处于空白。

总之, 以上各类提纯方法都是优缺点并存, 在实

表 2 主要杂质元素的氧化物及对应氯化物的熔沸点^[1]
Table 2 Melting and boiling points of oxides of major impurity elements and corresponding chlorides^[1]

杂质元素	对应杂质	熔点/℃	沸点/℃
Si	SiO ₂	1 723	2 230
	SiCl ₄	-70	57.6
Al	Al ₂ O ₃	2050	2 980
	AlCl ₃	192.6	181.1
Fe	Fe ₂ O ₃	1 565	3 414
	FeCl ₃	306	315
Ca	CaO	2 572	2 580
	CaCl ₂	782	1 600
Mg	MgO	2 800	3 600
	MgCl ₂	712	1 412

际应用中应当先分析提纯原料中的杂质成分、含量及赋存状态后再根据所需产品的质量要求选择适当的提纯方法。

3 微晶石墨深加工产品

根据国标 GB/T 3519—2008, 微晶石墨分为代号为“WT”的“含铁微晶石墨”和代号为“W”的“无铁微晶石墨”。在产品其他技术指标达到要求的前提下, 固定碳含量 99.90% 的含铁微晶石墨主要用于电池领域和作为特种碳材料的原料, 固定碳含量 75.00% 的含铁微晶石墨主要应用于铅笔、焊条、石墨乳剂、石墨轴承、电池碳棒等行业; 无铁微晶石墨在各项技术指标达到要求的情况下主要用于铸造材料、耐火材料、染料和电极糊等领域, 其主要用途没有根据固定碳含量而加以严格区分。

我国天然微晶石墨质量好, 固定碳含量普遍在 60%~80%, 有的甚至高达 90% 以上, 因此有些天然微晶石墨原矿只需经过简单加工便可直接使用^[19, 56]。然而, 只经初加工的天然微晶石墨产品附加值低, 缺乏市场竞争优势, 由此对天然微晶石墨进行诸如提纯和改性的深加工便显得愈发重要。在天然石墨的加工上, 一方面由于鳞片大小对鳞片石墨的性能、用途及价值具有重要影响, 鳞片尺寸越大, 鳞片石墨的性能越好, 用途越广, 价值也越高^[57-58], 因而相比微晶石墨的提纯, 鳞片石墨在提纯过程中往往还兼顾对石墨鳞片的保护。另一方面, 由于天然微晶石墨的强度偏低导致其在提纯和改性过程中很容易粉碎, 这不仅加大了天然微晶石墨提纯过程中的难度, 也使得一些适合天然鳞片石墨的传统改性方法不一定适用于天然微晶石墨^[6]。

天然石墨的深加工产品主要有各向同性石墨、膨胀石墨和柔性石墨、石墨层间化合物、石墨烯等。鳞片石墨结晶状态好, 片层结构明显, 在制备以上深加

工产品方面具有显著优势,因而应用范围也较微晶石墨广。但随着研究的深入,微晶石墨的应用潜力也不断被挖掘,目前其深加工产品主要有高纯微晶石墨、微晶石墨烯、微晶石墨负极材料和各向同性微晶石墨等^[59]。微晶石墨的提纯在前文已述及,下面就微晶石墨另三种深加工产品相关的研究展开论述。

3.1 微晶石墨烯材料

有研究^[60-61]结果表明,小尺寸的微晶石墨烯不仅能够在溶剂中稳定存在,还具备良好的电化学性能,可用于电能存储及作为导电涂料等。不需要平面取向上的断裂,只需在c轴方向上剥离使得微晶石墨相比鳞片石墨在制备小尺寸石墨烯上优势明显^[62]。Xian等^[63]采用热剥离的方法制备了具有多孔结构、高比表面积和超级电容性能的微晶石墨烯纳米片。Huang等^[64]通过微珠作为研磨介质驱动高浓度微晶石墨晶体颗粒相互研磨,高效率、高产率地剥离为小尺寸的石墨烯,制备的小尺寸石墨烯作为锂离子电池导电添加剂可以很好地改善电池的电化学性能。Xie等^[65]采用液相氧化的方法直接将微晶石墨矿物制备成类石墨烯纳米片而不需要进行任何提纯处理。

涉及以天然石墨为原料制备石墨烯的方法主要有机械剥离法、氧化还原法及电化学法等^[1]。其中机械剥离法操作相对简单,但制备的石墨烯产品片层尺寸不易控制且耗时长,产率较低,限制了其量化生产;氧化还原法无需特殊实验设备因而应用广泛,但该方法对石墨结构层破坏严重,制备的石墨烯产品缺陷较多;电化学法具有操作简单且易重复、电解剥离效率高以及绿色环保等特点,被认为是最有可能实现石墨烯工业化生产的方法之一^[6]。尽管较差的结晶状态使微晶石墨相较于鳞片石墨在制备性能更加优异的石墨烯产品上处于劣势,但其具有的典型石墨层状结构也为以微晶石墨为原料制备石墨烯提供了可能,将来如何以微晶石墨为原料,大规模、高效率且高产率地制备性能良好的石墨烯产品将是实现微晶石墨高值化利用的一大重要方向。

3.2 锂离子电池负极材料

除了制备小尺寸石墨烯的优势外,晶体微小且随机取向的特点也使得天然微晶石墨成为制备锂离子电池负极材料和各向同性石墨的上好原料^[6, 66-69]。微晶石墨晶体结构单元微小且取向不同的特点有利于吸收在锂离子电池充放电循环过程中因锂离子反复嵌入和脱出而产生的形变能量,表现出较佳的结构稳定性和倍率性能,因而微晶石墨是锂离子电池负极材料的优质原料,具有很好的应用前景^[6, 68]。在微晶石墨作为锂离子电池材料的研究方面,Yang等^[70]对比了只经浮选提纯和“浮选+混酸”提纯的微晶石墨作为锂离子

电池负极材料的性能,发现经酸洗后的微晶石墨产品具有更大的层间距和更明显的层状结构,由酸洗样品制备的电极材料各项电化学性能也更好。天然微晶石墨中的杂质和碳缺陷通常被认为会阻碍其作为锂离子电池负极材料的实际应用,Endo等^[71]使用扫描隧道显微镜也在微晶石墨清洁样品表面观察到位错、空位、额外原子行等结构缺陷。然而,杂质和碳缺陷也被发现是化学气相沉积过程中催化Si沉积的活性位点,Liu^[72]和Huang等^[73]均利用化学气相沉积的方法制备出可用于生产高性能锂离子电池的微晶石墨基Si-C复合材料。

尽管天然微晶石墨作为锂离子电池负极材料的优势明显,但也存在首次循环不可逆容量大的缺陷,这是因为天然微晶石墨表面很不平整而使石墨颗粒具有更大的比表面积,这会导致在电池首次循环中不利于形成稳定的固体电解质界面膜,进而影响电池的首次效率^[6, 74]。此外,未经处理的石墨负极材料也普遍存在循环稳定性和大电流充放电特性不足的缺陷。为了制备更高品质的锂离子电池微晶石墨负极材料,学者们对微晶石墨在通过颗粒整形以降低比表面积和采用表面包覆来降低表面活性上做了许多研究。例如,在颗粒整形方面,Wang等^[75]采用先湿式搅拌改变形状再重力沉降和水力旋流器相结合进行分级的方式制备了高球形度、窄尺寸分布的天然微晶石墨颗粒;何明等人^[76]研究了制粉工艺对微晶石墨结构与电性能的影响,结果表明经特殊粉碎分级整形后的天然微晶石墨颗粒形状更加圆滑,表面更加光洁,电池的不可逆容量也更低。在表面包覆改性方面,肖海河等^[77]采用真空浸渍—炭化工艺对微晶石墨进行沥青炭包覆改性,结果表明微晶石墨用沥青炭包覆可以提高振实密度和降低比表面积,从而改善微晶石墨直接用于锂离子电池负极材料时存在不可逆容量高、首次库伦效率低等严重影响电池性能的问题。还有研究表明^[78-81],经树脂炭包覆的微晶石墨也可以改善其作为电池负极材料时的电化学性能。除了颗粒整形和包覆改性外,Sun等^[82]采用FeCl₃插层微晶石墨,并且发现FeCl₃插层的微晶石墨层间化合物具有无定形碳成分、褶皱的石墨层和各向同性取向结构,可以有效缓解锂离子在嵌入和脱插过程中引起的结构膨胀和抑制FeCl₃、LiCl活性物质的溶解,正是该石墨层间化合物作为锂离子电池负极材料时具有稳定循环性能、高可逆容量和高振实密度的原因所在。

随着提纯、粉体及改性技术的发展,微晶石墨用于锂离子电池负极材料的性能不断被优化,但微晶石墨作为锂离子电池负极材料时存在的首次循环不可逆容量大、循环稳定性和大电流充放电特性较差等缺陷依旧是当下需要解决的关键问题。

3.3 各向同性石墨材料

各向同性石墨材料是一种晶体随机取向的多晶石墨材料,由于其在各个方向上的物理性质相近或相同,使得它具有比普通石墨材料更好的热稳定性、抗辐照性能和更长的使用寿命,各向同性石墨材料已经成为一种不可或缺的重要基础材料,目前被广泛应用于太阳能电池光伏材料制造设备、电火花加工模具、高温气冷堆堆芯材料和连续铸造结晶器等方面^[83-84]。

天然微晶石墨颗粒本身具有多晶和近各向同性的结构,而且自身石墨化程度高,是制备各向同性石墨材料的极好原料^[6]。王宁等人^[14]以微晶石墨为骨料采用等静压成型法可以制备性能优良的各向同性石墨材料。Shen等^[85]对比了天然微晶石墨和石油焦作为填料在制备各向同性石墨上的差异,结果表明微晶石墨基比石油焦基各向同性石墨具有更高的石墨化程度和更低的热膨胀系数,在制备各向同性核石墨上表现出很大的应用潜力,他们^[86]还进一步发现微晶石墨普遍含有许多长度约为1~2 μm、宽度可达200 nm的微缝结构,这为微晶石墨提供了更强的适应c轴热膨胀的能力。He等^[87]也对比了分别以微晶石墨和沥青焦炭作为填料制备的超细晶各向同性石墨的结构与性能,其结果表明微晶石墨基超细晶各向同性石墨具有石墨化程度高、热导率高、各向同性好、热膨胀系数低和对熔融氟化物盐阻隔性好等优势。

得益于资源储量充足且价格相对低廉,同时具备近各向同性的特点,使得微晶石墨作为原料在制备各向同性石墨材料上优势明显且成品性能优异。但不可否认的是,微晶石墨用于制备各向同性石墨材料尚处于探索阶段,用于制备各向同性石墨的工艺尚不成熟,因而如何优化各向同性石墨制备工艺是实现其在该方面工业化的重要前提。

4 结语与展望

微晶石墨深加工技术由于长期理论研究和资金投入的欠缺一直是我国相关科研领域的一个空白。伴随着微晶石墨在锂离子电池负极材料和各向同性石墨材料等领域应用潜力的挖掘,微晶石墨资源也越来越被重视。要实现微晶石墨的高值化利用,对原矿进行提纯是前提。目前已有的提纯方法中:(1)浮选法虽然提纯产品只能达到一定范围,但它作为初步提纯时最节能且药剂消耗量低的优势也很明显,今后应根据微晶石墨原矿石的性质尝试开发新的设备、浮选药剂和工艺,在保障回收率的前提下尽可能提高产品的纯度。(2)化学提纯中的碱酸法和氢氟酸法能获得纯度较高的产品,但都存在药剂消耗量大且产生废水污染环境的问题,因而开发出高效且对环境友好的新药剂将大有裨益。此外若能采用联合工艺,即先在浮

选提纯时尽可能抛除大部分杂质从而减少化学提纯药剂消耗量,同时又结合化学提纯的优势保证一定的产品纯度,这也将是一个很有意义的方向。(3)高温法和氯化焙烧法因需要高温焙烧而存在对设备要求严格且能耗大的缺陷,今后开发耐高温、耐腐蚀的设备及设法提高反应效率、缩短反应时间以降低能耗是关键。最后,由于达到一定纯度的微晶石墨可能还无法满足有些应用的要求,而对微晶石墨进行如颗粒整形、表面包覆和微膨胀等改性处理不仅能改善产品的性能,还能扩展其应用领域,因此对微晶石墨进行改性处理,也将在科学利用这种宝贵资源的舞台上扮演重要角色。

参考文献:

- [1] 饶娟,张盼,何帅,等.天然石墨利用现状及石墨制品综述[J].中国科学(技术科学),2017,47(1):13-31.
RAO J, ZHANG P, HE S, et al. A review on the utilization of natural graphite and graphite-based materials[J]. Sci Sin Tech, 2017, 47(1): 13-31.
- [2] 沈万慈.石墨产业的现代化与天然石墨的精细加工[J].中国非金属矿工业导刊,2005(6):3-7.
SHEN W C. Modernization of the graphite industry and fine processing of natural graphite[J]. China Non-Metallic Minerals Industry, 2005(6): 3-7.
- [3] 尹丽文.世界石墨资源开发利用现状[J].国土资源情报,2011(6):29-32+23.
YIN L W. World graphite resources development and utilization status[J]. Land and Resources Information, 2011(6): 29-32+23.
- [4] 崔源声,李辉,徐德龙.世界天然石墨生产、消费与国际贸易[J].中国非金属矿工业导刊,2012(4):48-51.
CUI Y S, LI H, XU D L. Production, consumption and global trade of natural graphite[J]. China Non-Metallic Minerals Industry, 2012(4): 48-51.
- [5] 闫广实.石墨产业发展现状及对策研究[J].学理论,2013(24):78-79.
YAN G S. Research on the current situation of graphite industry development and countermeasures[J]. Theory Research, 2013(24): 78-79.
- [6] 康飞宇.天然石墨的改性与应用[M].北京:清华大学出版社,2022.
KANG F Y. Modification and application for natural graphite[M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2022.
- [7] 马芳源.石墨矿纳米气泡高效浮选及其机理研究[D].徐州:中国矿业大学,2021.
MA F Y. Study on high-efficiency nanobubble flotation of graphite ore and its mechanisms[D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2021.
- [8] LI A, MILLER A. China's amorphous graphite rebounds in Q2[J]. Industrial Minerals, 2013, 550: 17.
- [9] 李建新,黄启忠,曹晖.天然微晶石墨加工及应用技术现状[J].炭素技术,2021,40(1):9-14+8.
LI J X, HUANG Q Z, CAO H. Processing and application situation of amorphous graphite[J]. Carbon Techniques, 2021, 40(1): 9-14+8.
- [10] ROBERTS J. "For microcrystalline or amorphous graphite, supply security is a big concern"[J]. Industrial Minerals, 2012, 534: 1.
- [11] 吴柏君,张国范,欧乐明,等.隐晶质石墨浮选的试验研究[J].非金属矿,2015,38(1):63-65.
WU B J, ZHANG G F, OU L M, et al. Experimental research on flotation of microcrystalline graphite[J]. Non-Metallic Mines, 2015, 38(1): 63-65.
- [12] 周开洪,于伟,丁行标.隐晶质石墨浮选初步研究[J].矿业研究与

- 开发, 2012, 32(4): 58–59+80.
- ZHOU K H, YU W, DING X B. Preliminary study on the flotation of aphanitic graphite[J]. *Mining Research and Development*, 2012, 32(4): 58–59+80.
- [13] KWIECINSKA B, PETERSEN H I. Graphite, semi-graphite, natural coke, and natural char classification—ICCP system[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2004, 57(2): 99–116.
- [14] 王宁, 申克, 郑永平, 等. 微晶石墨制备各向同性石墨的研究[J]. *中国非金属矿工业导刊*, 2011(2): 11–13+27.
- WANG N, SHEN K, ZHENG Y P, et al. Study on preparation of isotropic graphite with natural amorphous graphite[J]. *China Non-Metallic Minerals Industry*, 2011(2): 11–13+27.
- [15] ARNOLD F, NYÉKI J, SAUNDERS J. Superconducting sweet-spot in microcrystalline graphite revealed by point-contact spectroscopy[J]. *JETP Letters*, 2018, 107(9): 577–578.
- [16] 左力艳, 张万益, 李状. 全球石墨资源产业现状分析与我国石墨行业发展建议[J]. *矿产保护与利用*, 2019, 39(6): 32–38.
- ZUO L Y, ZHANG W Y, LI Z. Current situation analysis of the global graphite resources industry and suggestions for China's graphite industry development[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2019, 39(6): 32–38.
- [17] 李超, 王登红, 赵鸿, 等. 中国石墨矿床成矿规律概要[J]. *矿床地质*, 2015, 34(6): 1223–1236.
- LI C, WANG D H, ZHAO H, et al. Minerogenetic regularity of graphite deposits in China[J]. *Mineral Deposits*, 2015, 34(6): 1223–1236.
- [18] 唐维, 匡加才, 谢炜, 等. 隐晶质石墨纯化研究进展[J]. *化学工程师*, 2012, 26(4): 30–33.
- TANG W, KUANG J C, XIE W, et al. Development of the methods of aphanitic graphite purification[J]. *Chemical Engineer*, 2012, 26(4): 30–33.
- [19] 李顺利. 微晶石墨提纯工艺研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2018.
- LI S L. The purification process research of microcrystalline graphite[D]. Changsha: Hu'nan University, 2018.
- [20] 宋昱晗. 微细鳞片石墨和隐晶质石墨选矿工艺特性差异研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2014.
- SONG Y H. Study on the difference of beneficiation process characteristic between fine flake graphite and aphanitic graphite[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2014.
- [21] ZAGHIB K, SONG X, GUERFI A, et al. Purification process of natural graphite as anode for Li-ion batteries: chemical versus thermal[J]. *Journal of Power Sources*, 2003, 119/120/121: 8–15.
- [22] 黄锋, 苏振平, 王三胜. 石墨提纯与石墨基碳材料改性方法研究进展[J/OL]. *矿产综合利用*, 1–21 [2024-01-10]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/51.1251.TD.20231109.1623.012.html>.
- HUANG F, SU Z P, WANG S S. Advances in graphite purification and graphite-based carbon material modification methods[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*: 1–21 [2024-01-10]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/51.1251.TD.20231109.1623.012.html>.
- [23] 罗立群, 谭旭升, 田金星. 石墨提纯工艺研究进展[J]. *化工进展*, 2014, 33(8): 2110–2116.
- LUO L Q, TAN X S, TIAN J X. Research progress of graphite purification[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2014, 33(8): 2110–2116.
- [24] 史淇森, 燕溪溪, 乔永民, 等. 微晶石墨提纯工艺研究进展[J]. *当代化工研究*, 2023(14): 16–18.
- SHI Q S, YAN X X, QIAO Y M, et al. Research progress of microcrystalline graphite purification process[J]. *Modern Chemical Research*, 2023(14): 16–18.
- [25] 张琳, 方建军, 赵敏捷, 等. 隐晶质石墨提纯研究进展[J]. *化工进展*, 2017, 36(1): 261–267.
- ZHANG L, FANG J J, ZHAO M J, et al. Development of aphanitic graphite purification[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2017, 36(1): 261–267.
- [26] CHEHREH CHELGANI S, RUDOLPH M, KRATZSCH R, et al. A review of graphite beneficiation techniques[J]. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 2015, 37(1): 58–68.
- [27] WAKAMATSU T, NUMATA Y. Flotation of graphite[J]. *Minerals Engineering*, 1991, 4(7): 975–982.
- [28] 夏云凯, 任子敏, 陈鸿仙, 等. 隐晶质石墨浮选新工艺研究及其工业应用实践[J]. *非金属矿*, 1996(3): 26–28.
- XIA Y K, REN Z M, CHEN H X, et al. Research on new flotation process of cryptocrystalline graphite and its industrial application practice[J]. *Non-Metallic Mines*, 1996(3): 26–28.
- [29] 陈军, 闵凡飞, 王辉. 微细粒矿物疏水聚团的研究现状及进展[J]. *矿物学报*, 2014, 34(2): 181–188.
- CHEN J, MIN F F, WANG H. A review: research status and progress on hydrophobic aggregation of the fine particles mineral[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 2014, 34(2): 181–188.
- [30] WENG X, LI H, SONG S, et al. Reducing the entrainment of gangue fines in low grade microcrystalline graphite ore flotation using multi-stage grinding-flotation process[J]. *Minerals*, 2017, 7(3): 38–49.
- [31] 张团团, 彭耀丽, 谢广元, 等. 隐晶质石墨旋流微泡浮选柱与浮选机试验研究[J]. *非金属矿*, 2017, 40(1): 7–9+12.
- ZHANG T T, PENG Y L, XIE G Y, et al. Experiment of flotation of microcrystalline graphite by cyclonic micro-bubble flotation column and flotator[J]. *Non-Metallic Mines*, 2017, 40(1): 7–9+12.
- [32] WANG X X, ZHANG J, MUHAMMAD B, et al. Effects of sec-octanol and terpineol on froth properties and flotation selectivity index for microcrystalline graphite[J]. *Minerals*, 2023, 13(9): 1231.
- [33] 丁行标, 于伟, 周开洪. 某隐晶质石墨浮选对比试验研究[J]. *矿山机械*, 2011, 39(11): 82–85.
- DING X B, YU W, ZHOU K H. Study on contrastive experiment for flotation of aphanitic graphite[J]. *Mining & Processing Equipment*, 2011, 39(11): 82–85.
- [34] 卢文光, 王祖訥. 一种选别隐晶质石墨的新方法[J]. *非金属矿*, 1994(1): 17–18.
- LU W G, WANG Z N. A new method for selecting cryptocrystalline graphite[J]. *Non-Metallic Mines*, 1994(1): 17–18.
- [35] CHAO N, ZHANG Q S, JIN M G, et al. Effect of high-speed shear flocculation on the flotation kinetics of ultrafine microcrystalline graphite[J]. *Powder Technology*, 2021, 396: 345–353.
- [36] LIANG L, ZHANG T, PENG Y, et al. Inhibiting heterocoagulation between microcrystalline graphite and quartz by pH modification and sodium hexametaphosphate[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2018, 553: 149–154.
- [37] QIU Y, MAO Z, SUN K, et al. Cost-efficient clean flotation of amorphous graphite using water-in-oil kerosene emulsion as a novel collector[J]. *Advanced Powder Technology*, 2022, 33(11): 103770.
- [38] 王承二, 彭伟军, 胡宇, 等. 乳化煤油粒度对隐晶质石墨浮选效果的影响[J]. *非金属矿*, 2015, 38(5): 48–49+53.
- WANG C E, PENG W J, HU Y, et al. Effect of the granularity of the emulsified kerosene on the flotation of amorphous graphite[J]. *Non-Metallic Mines*, 2015, 38(5): 48–49+53.
- [39] PENG W, WANG C, HU Y, et al. Effect of droplet size of the emulsified kerosene on the floatation of amorphous graphite[J]. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2016, 38(6): 889–894.
- [40] GAO J, BU X, ZHOU S, et al. Graphite flotation by β -cyclodextrin/kerosene pickering emulsion as a novel collector[J]. *Minerals Engineering*, 2022, 178: 107412.
- [41] 卜祥宁, 高继轩, 倪超, 等. β -环糊精/煤油皮克林乳液改善隐晶质石墨浮选效果的机理[J]. *煤炭学报*, 2023, 48(S1): 288–295.
- BU X N, GAO J X, NI C, et al. Mechanism of β -cyclodextrin/kerosene pickering lotion for improving the flotation effect of aphanitic graphite[J]. *Journal of China Coal Society*, 2023, 48(S1): 288–295.
- [42] WANG X, BU X, ALHESHBRI M, et al. Effect of scrubbing medium's particle size distribution and scrubbing time on scrubbing flotation performance and entrainment of microcrystalline graphite[J]. *International Journal of Coal Preparation and Utilization*, 2021, 42(10): 3032–3053.

- [43] WANG X, BU X, NI C, et al. Effect of scrubbing medium's particle size on scrubbing flotation performance and mineralogical characteristics of microcrystalline graphite[J]. *Minerals Engineering*, 2021, 163: 106766.
- [44] 梁刚, 赵国刚, 王振廷. 感应加热制取高纯石墨研究[J]. *炭素技术*, 2013, 32(4): 44-46.
LIANG G, ZHAO G G, WANG Z T. The investigation of high purity graphite by induction heating[J]. *Carbon Techniques*, 2013, 32(4): 44-46.
- [45] WANG H, FENG Q, LIU K, et al. A novel technique for microcrystalline graphite beneficiation based on alkali-acid leaching process[J]. *Separation Science and Technology*, 2017, 53(6): 982-989.
- [46] 陈浩, 冯雅丽, 马英, 等. 微晶石墨高温焙烧制备高纯石墨研究[J]. *炭素技术*, 2017, 36(6): 60-64.
CHEN H, FENG Y L, MA Y, et al. Research on preparation of high purity graphite from amorphous graphite by high temperature[J]. *Carbon Techniques*, 2017, 36(6): 60-64.
- [47] WANG H, FENG Q, TANG X, et al. Preparation of high-purity graphite from a fine microcrystalline graphite concentrate: Effect of alkali roasting pre-treatment and acid leaching process[J]. *Separation Science and Technology*, 2016, 51(14): 2465-2472.
- [48] CHEN Q, LI Y. Study on purification and modification processing technology of microcrystalline graphite[J]. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 2021, 859: 012040.
- [49] 姜芳, 宾晓蓓, 涂秉峰, 等. 盐酸-氢氟酸法纯化制备微晶石墨研究[J]. *炭素技术*, 2014, 33(5): 23-25.
JIANG F, BIN X B, TU B F, et al. Hydrochloric acid-hydrofluoric acid purification method for the preparation of microcrystalline graphite[J]. *Carbon Techniques*, 2014, 33(5): 23-25.
- [50] 洪泉, 何月德, 刘洪波, 等. 纯化处理对天然微晶石墨电化学性能影响的研究[J]. *非金属矿*, 2010, 33(3): 45-48+51.
HONG Q, HE Y D, LIU H B, et al. Investigations on electrochemical performances of purified natural microcrystalline graphite[J]. *Non-Metallic Mines*, 2010, 33(3): 45-48+51.
- [51] 段佳琪, 孙红娟, 彭同江. 超声-混酸法提纯微晶石墨[J]. *非金属矿*, 2017, 40(1): 58-61.
DUAN J Q, SUN H J, PENG T J. Purification of microcrystalline graphite by ultrasonic treatment and mixed acid[J]. *Non-Metallic Mines*, 2017, 40(1): 58-61.
- [52] 匡加才, 徐华, 谢炜, 等. 氟化铵-盐酸法提纯隐晶质石墨工艺研究[J]. *材料导报*, 2013, 27(10): 9-12.
KUANG J C, XU H, XIE W, et al. Investigation of purification technology for aphanitic graphite by ammonium fluoride and hydrochloric acid[J]. *Materials Reports*, 2013, 27(10): 9-12.
- [53] XIE W, WANG Z, KUANG J, et al. Fixed carbon content and reaction mechanism of natural microcrystalline graphite purified by hydrochloric acid and sodium fluoride[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2016, 155: 45-54.
- [54] 葛鹏, 王化军, 解琳, 等. 石墨提纯方法进展[J]. *金属矿山*, 2010(10): 38-43.
GE P, WANG H J, XIE L, et al. Progress of the methods of graphite purification[J]. *Metal Mine*, 2010(10): 38-43.
- [55] 夏云凯. 氯化焙烧法提纯天然鳞片石墨工艺研究[J]. *非金属矿*, 1993(5): 21-24.
XIA Y K. Study on the purification process of natural flake graphite by chlorination roasting method[J]. *Non-Metallic Mines*, 1993(5): 21-24.
- [56] 童曦, 伍江涛, 范德波. 隐晶质石墨的性能特点及其应用研究进展[J]. *中国非金属矿工业导刊*, 2015(5): 1-4.
TONG X, WU J T, FAN D B. Characteristics and application research progress of cryptocrystalline graphite[J]. *China Non-Metallic Minerals Industry*, 2015(5): 1-4.
- [57] 刘磊, 孙华星, 郭理想, 等. 坦桑尼亚某晶质石墨大鳞片保护工艺研究[J]. *矿产保护与利用*, 2023, 43(3): 96-104.
LIU L, SUN H X, GUO L X, et al. Study on the protection process of a crystalline graphite macroscale in Tanzania[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2023, 43(3): 96-104.
- [58] 孙华星, 赵恒勤, 刘磊. 晶质石墨碎磨中鳞片保护的研究进展[J]. *矿产保护与利用*, 2021, 41(6): 20-26.
SUN H X, ZHAO H Q, LIU L. Advanced in the protection of crystalline graphite flake during grinding[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2021, 41(6): 20-26.
- [59] 杨森, 杨绍斌, 董伟, 等. 天然微晶石墨提纯工艺及可逆储锂性能[J]. *硅酸盐通报*, 2019, 38(4): 1148-1154.
YANG S, YANG S B, DONG W, et al. Purification process and reversible lithium storage performance of natural microcrystalline graphite[J]. *Bulletin of The Chinese Ceramic Society*, 2019, 38(4): 1148-1154.
- [60] WANG J, HUANG J, YAN R, et al. Graphene microsheets from natural microcrystalline graphite minerals: scalable synthesis and unusual energy storage†[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 3(6): 3144-3150.
- [61] XIAN H, PENG T, SUN H, WANG J. Preparation of graphene nanosheets from microcrystalline graphite by low-temperature exfoliated method and their supercapacitive behavior[J]. *Journal of Materials Science*, 2015, 50(11): 4025-4033.
- [62] LIN S F, LIU F X, CHEN G H. Effective production of nano-sized graphene via straight-forward exfoliation of microcrystalline graphite[J]. *RSC Advances*, 2014, 4(86): 45885-45889.
- [63] XIAN H, PENG T, SUN H, et al. Preparation, characterization and supercapacitive performance of graphene nanosheets from microcrystalline graphite[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2014, 26(1): 242-249.
- [64] HUANG L, LI H, WANG X, et al. High-efficiency, self-grinding exfoliation of small graphene nanosheets from microcrystalline graphite driven by microbead milling as conductive additives[J]. *Science China Materials*, 2022, 65(9): 2463-2471.
- [65] XIE W, ZHU X, XU S, et al. Cost-effective fabrication of graphene-like nanosheets from natural microcrystalline graphite minerals by liquid oxidation-reduction method[J]. *RSC Advances*, 2017, 7(51): 32008-32019.
- [66] 沈万慈, 康飞宇, 黄正宏, 等. 石墨产业的现状与发展[J]. *中国非金属矿工业导刊*, 2013(2): 1-3+43.
SHEN W C, KANG F Y, HUANG Z H, et al. Current situation and development of Chinese graphite industry[J]. *China Non-Metallic Minerals Industry*, 2013(2): 1-3+43.
- [67] 赵建民. 石墨深加工技术概况及应用[J]. *科学技术创新*, 2018(20): 185-186.
ZHAO J M. Graphite deep processing technology overview and application[J]. *Science and technology innovation*, 2018(20): 185-186.
- [68] ZOU L, KANG F, LI X, et al. Investigations on the modified natural graphite as anode materials in lithium ion battery[J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2008, 69(5/6): 1265-1271.
- [69] 李宽. 天然微晶石墨的浸润性及制备各向同性石墨的研究[D]. 北京: 清华大学, 2016.
LI K. Wettability of natural microcrystalline graphite and its application in isotropic graphite preparation[D]. Beijing: Tsinghua University, 2016.
- [70] YANG S, ZHANG S, DONG W, et al. Purification mechanism of microcrystalline graphite and lithium storage properties of purified graphite[J]. *Materials Research Express*, 2022, 9(2): 025505.
- [71] ENDO T, YAMADA H, SUMOMOGI T, et al. Atomic-resolution images of structural defects on microcrystalline graphite[J]. *Ultramicroscopy*, 1992, 42/43/44: 674-678.
- [72] LIU B, HUANG P, LIU M, et al. Utilization of impurities and carbon defects in natural microcrystalline graphite to prepare silicon-graphite composite anode for high-performance lithium-ion batteries[J]. *Journal of Materials Science*, 2021, 56(31): 17682-17693.
- [73] HUANG P, LIU B, ZHANG J, et al. Silicon/carbon composites based on natural microcrystalline graphite as anode for lithium-ion batteries[J]. *Ionics*, 2021, 27: 1957-1966.

- [74] WANG C, GAI G, YANG Y. Shape modification and size classification of microcrystalline graphite powder as anode material for lithium-ion batteries[J]. JOM, 2018, 70(8): 1392–1397.
- [75] WANG X, GAI G S, YANG Y F, et al. Preparation of natural microcrystalline graphite with high sphericity and narrow size distribution[J]. Powder Technology, 2008, 181(1): 51–56.
- [76] 何明, 盖国胜, 刘旋, 等. 制粉工艺对微晶石墨结构与电性能的影响[J]. 电池, 2002(4): 197–200.
HE M, GAI G S, LIU X, et al. Effect of milling means on structure and electrochemical properties of natural graphite[J]. Battery Bimonthly, 2002(4): 197–200.
- [77] 肖海河, 刘洪波, 何月德, 等. 沥青炭包覆微晶石墨用作锂离子电池负极材料的研究[J]. 功能材料, 2013, 44(19): 2759–2763.
XIAO H H, LIU H B, HE Y D, et al. Study on coal-tar pitch carbon coated microcrystalline graphite used as lithium ion batteries anode[J]. Journal of Functional Materials, 2013, 44(19): 2759–2763.
- [78] 何明, 刘旋, 陈湘彪, 等. 树脂碳包覆微晶石墨的制备及其电化学性能[J]. 电池, 2003(5): 281–284.
HE M, LIU X, CHEN X B, et al. Preparation and electrochemical properties of resin carbon-coated graphite[J]. Battery Bimonthly, 2003(5): 281–284.
- [79] 何月德, 刘洪波, 洪泉, 等. 酚醛树脂炭包覆对天然微晶石墨电化学性能的影响[J]. 功能材料, 2013, 44(16): 2397–2400+2405.
HE Y D, LIU H B, HONG Q, et al. Investigation on pyrolytic carbon-coated microcrystalline graphite as anode material for Li-ion batteries[J]. Journal of Functional Materials, 2013, 44(16): 2397–2400+2405.
- [80] 何月德, 刘洪波, 石磊, 等. 改性球形微晶石墨用作锂离子电池负极材料的研究[J]. 湖南大学学报(自然科学版), 2009, 36(11): 44–46+61.
HE Y D, LIU H B, SHI L, et al. Study on modified spherical microcrystalline graphite as anode material for Li-ion batteries[J]. Journal of Hunan University (Natural Sciences), 2009, 36(11): 44–46+61.
- [81] MA Y, ZHENG Y, XU M, et al. One-step binding and wrapping fragmented natural microcrystalline graphite via phenolic resin into secondary particles for high-performance lithium-ion battery anode[J]. JOM, 2023, 75(12): 5321–5330.
- [82] SUN Y, HAN F, ZHANG C, et al. FeCl₃ intercalated microcrystalline graphite enables high volumetric capacity and good cycle stability for lithium-ion batteries[J]. Energy Technology, 2019, 7(4).
- [83] 黄四信, 何永康, 马历乔, 等. 静压石墨的生产工艺、主要用途和国内市场分析[J]. 炭素技术, 2010, 29(5): 32–37.
HUANG S X, HE Y K, MA L Q. Production, applications and domestic market analysis for isostatically pressed graphites[J]. Carbon Techniques, 2010, 29(5): 32–37.
- [84] 王宁. 用天然微晶石墨制备各向同性石墨的研究[D]. 北京: 清华大学, 2011.
WANG N. Study on preparation of isotropic graphite with nature amorphous graphite[D]. Beijing: Tsinghua University, 2011.
- [85] SHEN K, HUANG Z H, HU K, et al. Advantages of natural microcrystalline graphite filler over petroleum coke in isotropic graphite preparation[J]. Carbon, 2015, 90: 197–206.
- [86] SHEN K, CAO X, HUANG Z H, et al. Microstructure and thermal expansion behavior of natural microcrystalline graphite[J]. Carbon, 2021, 177: 90–96.
- [87] HE Z, SONG J, WANG Z, et al. Comparison of ultrafine-grain isotropic graphite prepared from microcrystalline graphite and pitch coke[J]. Fuel, 2021, 290: 120055.

A Review on Microcrystalline Graphite Purification and Deep Processing Product

YUAN Jinming^{1,2,3}, LIU Lei^{1,2}

1. Zhengzhou Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, CAGS, Zhengzhou 450006, He'nan, China;

2. China National Engineering Research Center for Utilization of Industrial Minerals, Zhengzhou 450006, He'nan, China;

3. Graduate School of Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China

Abstract: China's microcrystalline graphite has been occupying an important position in the international microcrystalline graphite market because of the advantages of high grade and good quality. However, due to the lack of long-term theoretical research and capital investment, China's microcrystalline graphite deep-processing technology in the relevant fields is still relatively blank, which leads to most of the domestic graphite mining company still stays in the microcrystalline graphite ore direct utilization or primary processing of raw ore into low value-added products for sale stage. And in recent years, microcrystalline graphite in lithium-ion battery anode materials and anisotropic graphite materials and other areas of application potential mining has also made it receive more and more attention. Therefore, how to protect and scientifically utilize microcrystalline graphite as a valuable resource has become an urgent problem to be solved nowadays. Taking the structure, properties and resource distribution of graphite as a starting point, this paper reviews the principles and characteristics of various purification methods of microcrystalline graphite, and outlines the research status of various purification methods. In addition, the research on the application of microcrystalline graphite in anode materials for lithium-ion batteries and isotropic graphite materials is also introduced. Finally, it is pointed out that the purification and modification of microcrystalline graphite is the key to realize the deep processing of microcrystalline graphite to prepare high value-added products.

Keywords: microcrystalline graphite; purification; modification; isotropic graphite; lithium-ion battery anode materials

引用格式: 袁金明, 刘磊. 微晶石墨提纯及深加工产品综述[J]. 矿产保护与利用, 2025, 45(2): 125–134.

YUAN Jinming, LIU Lei. A review on microcrystalline graphite purification and deep processing product[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2025, 45(2): 125–134.