

基于 HRTEM 的炭黑芳香晶格条纹结构特性研究

王长安¹, 刘嘉森¹, 李阳², 罗茂芸¹, 杨成龙², 吴建国³, 车得福¹

(1. 西安交通大学动力工程多相流国家重点实验室, 710049, 西安;

2. 西安热工研究院有限公司, 710054, 西安; 3. 华能威海发电有限责任公司, 264206, 山东威海)

摘要: 为了深入开展碳质材料芳香结构相关的微观化学特性研究,掌握碳质材料化学生产与转化机理,基于高分辨率透射电镜技术(HRTEM)提出微晶结构定量分析方法,从 4 种来源不同的炭黑样品的 HRTEM 图像取芳香晶格条纹,并定量表征晶格条纹的长度、角度、曲率以及堆垛等特征参数。研究结果表明:同一样品不同区域、不同样品之间的微晶结构分布规律相似;随条纹长度递增,晶格条纹数量减少,短条纹居多;晶格角度、曲率分布分散;堆垛以单层为主,随堆垛层数递增,堆垛的数量减少;同一样品不同区域在同一条纹长度、角度及曲率范围内分布的晶格条纹数相差 1% 以内,微晶结构差异较小,不同样品之间相差可达 5% 以上,差异较为显著。所提的 HRTEM 微晶结构定量分析方法能够得到炭黑芳香晶格条纹微观结构分布特征,适用于包含多环芳香苯环结构的多种碳质材料,可为分子模型构建研究提供数据来源,对进一步认识碳质材料微晶结构特征及多环芳香结构演化有潜在的应用价值。

关键词: 微晶结构;晶格条纹;HRTEM 图像;堆垛分布;傅里叶变换

中图分类号: TK16 **文献标志码:** A

DOI: 10.7652/xjtuxb202208019 **文章编号:** 0253-987X(2022)08-0178-11



OSID 码

Characterization of Aromatic Lattice Fringe Structure of Soot Based on HRTEM

WANG Chang'an¹, LIU Jiamiao¹, LI Yang², LUO Maoyun¹,
YANG Chenglong², WU Jianguo³, CHE Defu¹

(1. State Key Laboratory of Multiphase Flow in Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;

2. Xi'an Thermal Power Research Institute Co., Ltd., Xi'an 710054, China;

3. Huaneng Weihai Power Generation Co., Ltd., Weihai, Shandong 264206, China)

Abstract: This paper proposes a method for quantitative analysis of the microcrystalline structure based on HRTEM to carry out in-depth research on the microchemical properties related to the aromatic structure of carbonaceous materials and to grasp the chemical production and transformation mechanism of carbonaceous materials. In this paper, aromatic lattice fringes are taken from HRTEM images of four carbon black samples from different sources and the characteristic parameters such as length, angle, curvature and stacking of aromatic lattice fringes are quantitatively characterized. The results show that the distribution patterns of microcrystalline structure are similar in different regions of the same sample and among different samples. The number of lattice fringes decreased with the increase of fringes length, with short fringes in the majority; angle and curvature distributions were scattered, stacking was mainly

收稿日期: 2022-03-06。 作者简介: 王长安(1986—),男,副教授,博士生导师。 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52176129);华能集团总部科技项目(HNKJ21-H32)。

网络出版时间: 2022-04-21

网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/61.1069.T.20220420.1757.004.html>

single-layer, and the number of stackings decreased with the increase of the number of stacking layers. The difference in the number of lattice fringes distributed in the same ranges of fringes length, angle and curvature in different areas of the same sample is less than 1%; the difference in microcrystalline structure is small, while the difference between different samples can be more significant, greater than 5%. With the quantitative analysis method based on HRTEM images proposed in the present study, the microstructure distribution characteristics of soot aromatic lattice fringes can be obtained. This method applies to a variety of carbonaceous materials with a polycyclic aromatic benzene ring structure, can provide a source of data for the study on molecular model construction, and has potential application value for further understanding the microcrystalline structural features of carbonaceous materials and the evolution of polycyclic aromatic structures.

Keywords: microcrystalline structure; lattice fringe; HRTEM images; stacking distribution; Fourier transform

碳质材料(如石墨、煤、焦、活性炭以及炭黑等)中含有大量芳香族化合物,与人类能量转化利用和工业生产过程密切相关。深入开展碳质材料芳香结构相关的微观化学特性研究,掌握芳香结构分布特征与局部区域有序度差异,对进一步认识碳质材料微晶结构特征及多环芳香结构演化具有重要意义^[1]。

高分辨率透射电镜技术(HRTEM)已经被广泛用于分析碳质材料微晶结构和芳香层片结构,成为表征碳质材料微观理化结构特征的重要工具之一^[1-2]。基于 HRTEM 的碳质材料芳香晶格条纹研究方法也已从定性分析发展到定量表征的新阶段^[3]。

传统的芳香晶格条纹识别多需人工测量统计,存在解译慢、周期长及误判率高等问题^[4],已有众多学者提出了各种方法从 HRTEM 图片中提取芳香晶格条纹。Yehliu 等^[5]通过 Matlab 程序语言编写了 HRTEM 图像骨架化程序,提取了碳质材料的微观芳香晶格条纹及特征参数。李霞等^[6]基于 FFT-IFFT 方法,结合 Matlab、Arcgis 和 AutoCAD 软件图像处理技术,获得了 3 种煤的 HRTEM 晶格条纹参数。康倩楠等^[7]利用 Matlab 程序语言开发了图形用户界面(GUI)程序,并以此从煤的 HRTEM 图像得到煤微观芳香晶格条纹结构图像和参数信息。雷蕾等^[1]利用 Matlab 软件对无烟煤 HRTEM 图像进行了半自动化处理,定量表征了获得的条纹长度、取向和堆垛分布。范晶等^[8]以伊敏煤为研究对象,利用 HRTEM 技术对热解产物的聚集态结构特征进行研究。Niekerk 等^[9]利用 ImageJ 和 Adobe Photoshop 软件通过对南非煤的 HRTEM 图像进行二值化处理,人工提取了煤的芳香晶格条纹。Mathews 团队随后提出了利用 Digital Micrograph

和 Adobe Photoshop 软件获得 HRTEM 晶格条纹特征参数^[10],通过 Matlab 编程获得堆垛分布^[11]和晶格条纹弯曲结构特征参数^[12-13]的方法。随后,有相关学者^[14-15]借鉴了其方法开展 HRTEM 图像数据处理工作。任秀彬等^[16]利用 HRTEM 对神府煤进行分析获得微晶结构分布,并基于傅里叶变换-反傅里叶变换(FFT-IFFT)图像分析法进行了晶格条纹解析。王绍清等^[17]采用 Photoshop 和 ArcGIS 图像处理软件处理含树皮体煤 HRTEM 晶格边缘的芳香层片信息,研究了含树皮体煤的化学结构随变质程度的演变规律。张璐等^[18]利用 FFT-IFFT 图像分析法处理 HRTEM 图片获得微晶条纹图,再利用 ArcGIS 软件对微晶条纹图进行矢量化处理,随后通过画线提取晶格条纹,并在此基础上统计分析晶格条纹特征参数。王小令等^[3]利用 Digital Micrograph、MATLAB、ImageJ 等软件对曹村 2 号煤样的 HRTEM 显微图像进行 FFT-IFFT、图像均衡化及二值化等处理,并利用 ArcGIS、Python 等软件对不同区域的晶格条纹进行定量表征。华思维等^[19]通过 Photoshop 软件对 HRTEM 原始照片进行定量表征,得到了无烟煤芳香结构定量参数。

近年来,人工智能神经网络在芳香晶格条纹识别领域也得到了一定应用。李耀高^[20]提出基于神经网络的煤 HRTEM 图像处理技术,通过设计相应的卷积神经网络进行运算,获得了煤的 HRTEM 图像的最佳卷积神经网络模型。

本文以炭黑为例,基于 HRTEM 进行芳香晶格条纹结构特性定量分析,图像处理方法自动化水平高,操作流程简单易行,能够满足 HRTEM 图像快速精确处理需求。首先,本文基于 Photoshop 和

Digital Micrograph 图像处理软件提取 HRTEM 图像芳香结构晶格条纹,描述了具体的图像处理流程和方法,并以 4 种不同来源的炭黑样品进行微晶结构定量对比分析。其次,通过 Matlab 程序进行微晶结构堆垛特征定量对比研究。本文提出的 HRTEM 晶格条纹处理方法适用于各种具有微晶结构或芳香晶格条纹特征的碳质材料,HRTEM 图像处理与定量分析能够为碳质材料分子模型构建提供关键的芳香片层分布信息,为分子模拟研究提供可靠的数据支撑^[21]。

1 样品与方法

1.1 样品选取

本文提出的方法可以应用于存在微晶结构的各种碳质材料,包括炭黑、煤焦以及生物质焦等,本文以 4 种不同来源的炭黑作为代表性样品开展研究工作。4 种样品包含了 3 种来自不同燃烧条件的炭黑样品和 1 种商用炭黑,样品详细情况如下所述^[13]。

(1)PII 样品。炭黑样品来自总气流量为 42.3 L/min 的 Santoro 型燃烧器,通过热泳探针在含有 20% O₂ 的乙烯气体喷射扩散火焰中取炭黑样品。

(2)FT 样品。炭黑样品来自 McKenna 型燃烧器,当燃烧状况为化学当量比为 2.0、采用天然气基 Fischer-Tropsch 燃料时,通过沉积气溶胶取样探针从火焰后气体中收集炭黑样品。

(3)HRJ 样品。炭黑样品通过喷气发动机 (CFM56-2C1)在 100%推力下运行时排出的废气中收集,燃料为氢化处理再生燃料。

(4)M1300 样品。一种商用的炭黑样品,由 Cabot 公司提供。

本文研究选用的 4 种炭黑样品来源存在显著差异,但是从宏观外观难以观察到明显差异性,通过微观 HRTEM 图像的深入分析,期望能够定量区分不同样品微晶结构的差异,后期可以通过微晶结构差异化建模,构建具有特定理化特性的碳基分子模型,并开展后续分子模拟研究工作。

1.2 HRTEM 图像微晶结构定量分析流程

HRTEM 技术已经被广泛应用于各种材料微观结构特性分析,也包括了煤、焦、炭黑等碳质材料。通过 HRTEM 技术获得的碳基材料晶格条纹图像能够较为真实地观测到其内部的结构信息,用以分析碳基材料的微晶结构特性。

本文研究的 HRTEM 图像是用分辨率为 0.2 nm 的 200 keV 场发射透射电子显微镜 (JEOL EM-

2010F)采集,图像放大倍数为 500 000 倍。在电镜观测下的碳基固体厚度分布不均匀,一般情况下具有中间区域厚、边缘区域薄的分布特点。为了减少厚度对 HRTEM 图像分析的影响,选取碳基固体边缘部分进行微晶结构分析。在本文的定量分析中,为保证样品的代表性和数量要求,每个炭黑样品选取 6 或 7 张不同较薄炭黑固体边缘区域的清晰 HRTEM 图片进行微晶结构分析。

获得代表性的炭黑样品 HRTEM 图像后,本文采用的 HRTEM 图像微晶结构定量分析流程如图 1 所示,主要处理流程如下。

(1)将得到的 HRTEM 图像裁剪成正方形,并调整图像大小为 512×512 像素,如图 1 中 a 所示,这是由于后续傅里叶变换要求图像为正方形。

(2)本文选用 Digital Micrograph 软件对图像进行傅里叶变换,然后选择环形区域对其进行滤波过滤,过滤掉图像中的噪音信号,删除微晶结构中的杂质等无序部分,保留有序的微晶结构。随后进行反傅里叶变换处理,得到晶格条纹更加清晰的图像,如图 1 中 b、c 和 d 所示。

(3)将经过变换的图像导入图像处理软件 Adobe Photoshop,在 Photoshop 进行图像处理过程中需要用到定量图像分析插件程序 (Quantitative Image Analysis, QIA-64),QIA-64 是由 Reindeer Graphics 开发的可用于 Photoshop 图像处理和分析的专业插件程序。首先,将图像转化为灰度图 (如图 1 中 e 所示),并标记图像中一个像素格对应的长度 (如图 1 中 f 所示)。然后,调整图像的对比度,提高晶格条纹的识别度,使得晶格条纹的自动识别更加准确 (如图 1 中 g 所示)。

(4)通过调整阈值将图像转换为二元值图像,调整阈值以使图 1 中 h 中条纹既不粘连又不至于太短,即不能导致条纹重叠、合并或断裂,调整阈值后图像如图 1 中 i 所示,晶格条纹已从背景中分离出来。然后,再将二元值图像骨架化,并忽略条纹宽度,如图 1 中 k 所示。通常特别小的条纹是 HRTEM 成像过程中产生噪声^[6]的结果,而苯环的尺寸约为 0.3 nm 故本文图像处理中剔除了 <0.3 nm 的条纹,如图 1 中 l 所示。

(5)为了更加清晰地展示图像处理结果,最后进行加粗骨架处理 (如图 1 中 m 所示),随后可以进行图像的后处理。

(6)本文后处理有两个方面:一方面是图像展示的后处理,可以根据图像特征参数大小将图像转变

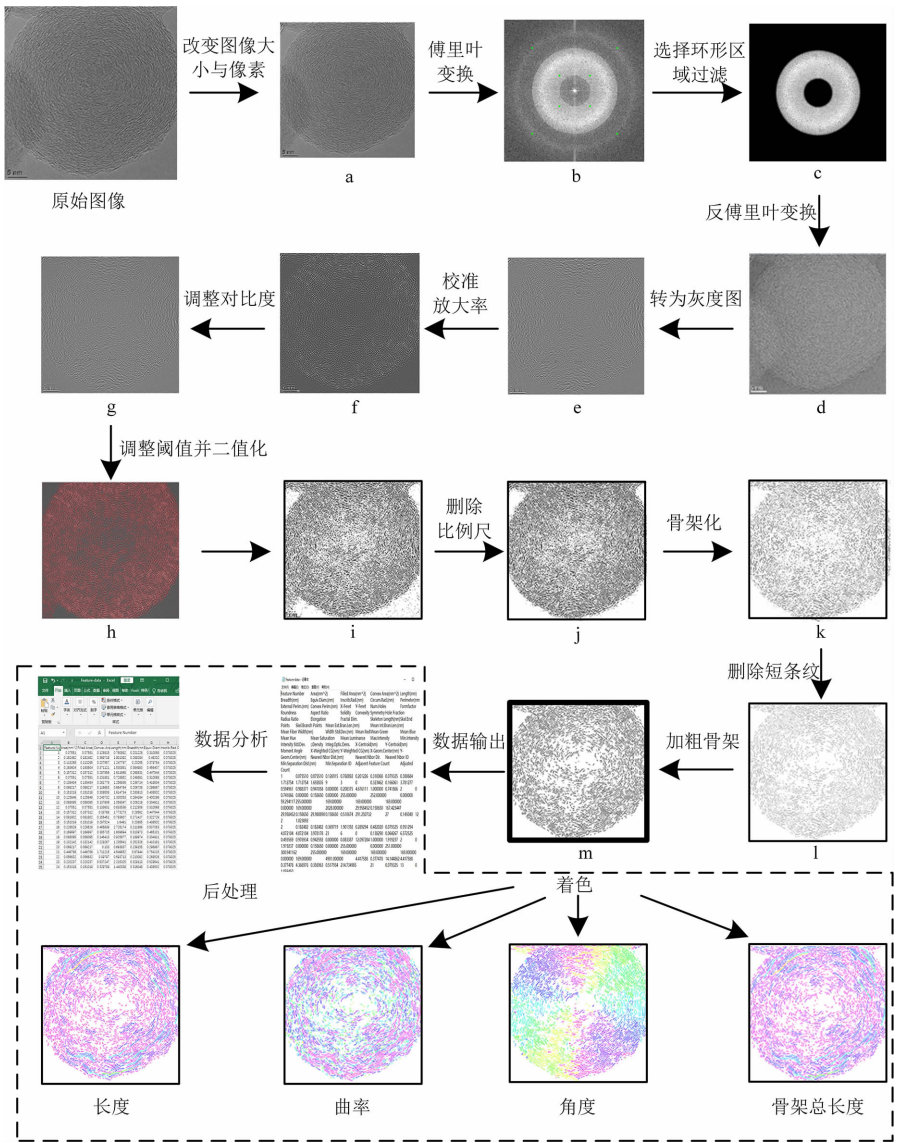


图 1 HRTEM 图像微晶结构定量分析流程示意图

Fig. 1 Flow diagram of quantitative analysis of microcrystalline structure in HRTEM images

为 RGB 彩色图像显色,直观地展示晶格条纹长度、曲率、角度等的二维分布;另一方面可以将处理后图像的定量数据导入文本文档(txt)数据文件,通过 Excel 表格打开后进行后续数据量化处理和分析。

1.3 堆垛结构特征定量分析方法

堆垛是芳香微晶分布的典型结构,虽然可以手动定量分析,但耗时长且容易受到研究者的主观影响,本文通过 Louw^[11]提出的 Matlab 程序方法,能够实现堆垛结构特征的半自动定量分析,最大程度地减少人为因素造成的误差。从 HRTEM 图像中提取到的晶格条纹的质心坐标、方向和长度等信息为 Matlab 程序识别、分析堆垛提供了基础数据。

通常,当条纹之间形成堆垛时,条纹之间应具有

合适的距离以及相似的方向。如图 2 所示,在堆垛分析中,不考虑条纹弯曲结构特性,晶格条纹可被近似为直线进行分析,将每个条纹与其他条纹进行比较,并根据以下条件识别堆垛。

- (1)中点距离(r_m)。两个条纹中点之间的直接距离。
- (2)垂直距离(r_{prep})。从参考条纹的中点到另一条纹的距离。以参考条纹的中点 M 为原点,作垂直于参考条纹的射线,该射线与另一条纹的交点为 Q ,而中点 M 与交点 Q 之间的距离即为两晶格条纹之间的垂直距离。
- (3)角度差(θ)。为了使条纹之间形成堆垛,它们之间应具有相似的方向,即两条纹方向的差异应小于一定的临界值。

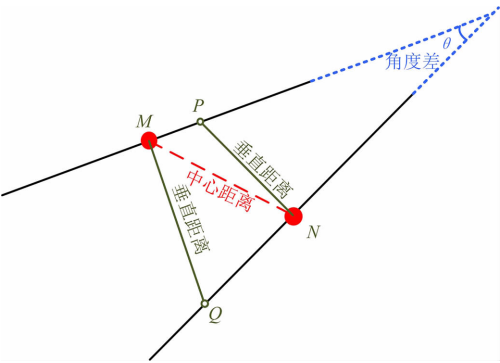


图 2 晶格条纹间的中点距离、垂直距离与角度差分析方法示意图

Fig. 2 Schematic diagram of analysis method of midpoint distance, vertical distance and angle difference between lattices fringes

根据 HRTEM 微晶结构定量分析所得的条纹质心坐标、角度、长度等信息,可逐一计算相邻条纹的中点距离、垂直距离与角度差,并与设定的临界值进行比较,当 3 个参数均小于所设定的临界值时,条纹之间可被识别为堆垛。本文在分析计算时定义,中点间距临界值为 6 nm,垂直距离临界值为 4 nm,角度差临界值为 15°。

2 结果与讨论

2.1 单一样品不同区域 HRTEM 微晶结构定量分析

晶格条纹的长度、曲率与角度是重要参数,能够反映炭黑样品的微晶结构特征。为描述碳质材料局部区域的有序度差异,本文首先从晶格条纹长度、角度与曲率分布对 M1300 样品的两个代表性区域进行深入的定量研究。图 3 显示了 M1300 样品两个代

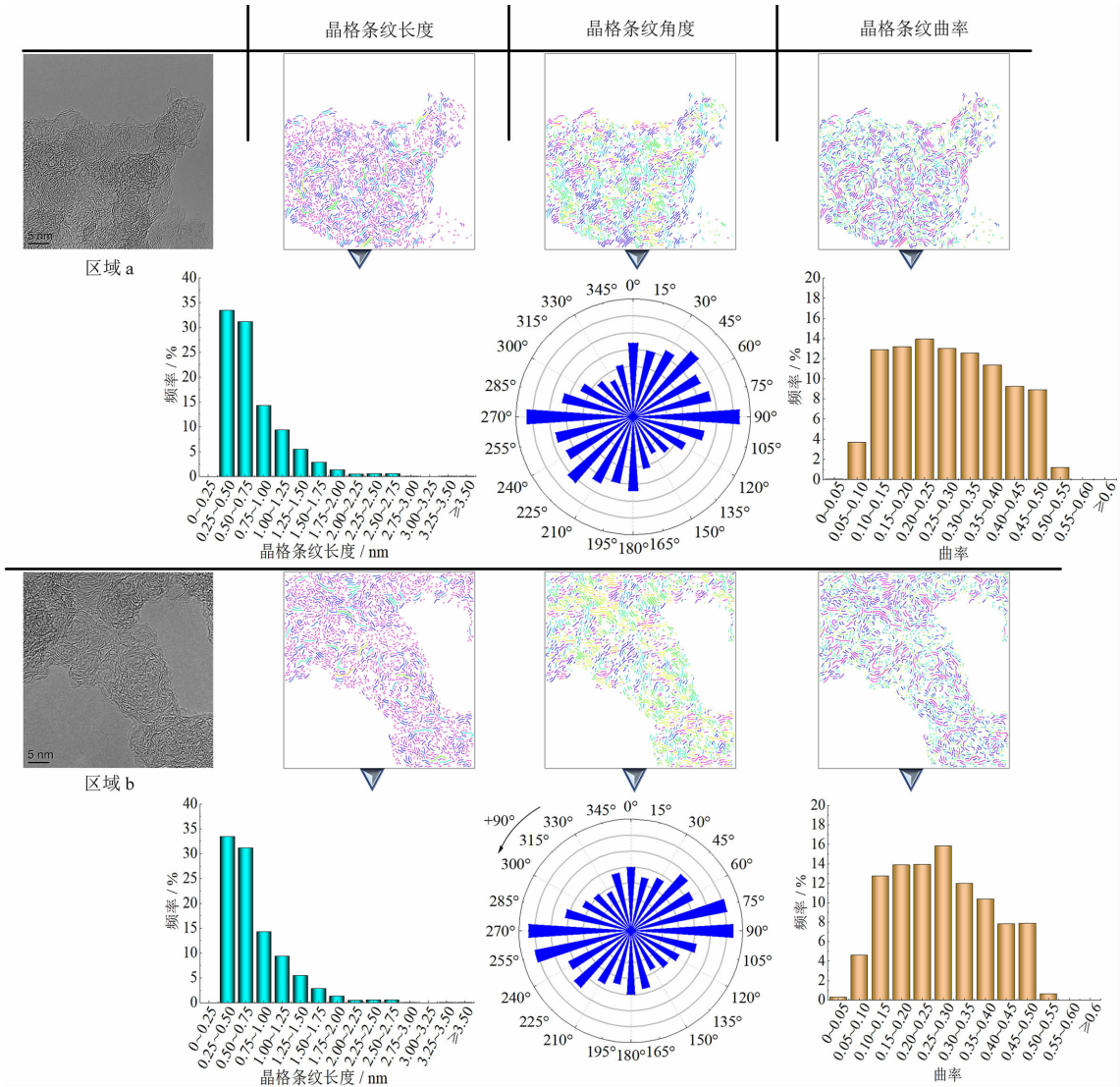


图 3 M1300 样品不同区域的 HRTEM 图像定量分析结果对比

Fig. 3 Comparison of quantitative analysis results of HRTEM images in different areas of sample M1300

表性区域的 HRTEM 图像以及晶格条纹长度、角度及曲率的 RGB 彩色图像与定量分布结果。

如图 3 所示,M1300 样品的两个区域均有 98% 以上的晶格条纹长度分布在 0.30~2.00 nm 范围,且随着条纹长度的递增,晶格条纹数量逐渐减少。区域 a、b 以短条纹为主,分别有 64.6% 与 63.4% 的晶格条纹集中分布在 0.30~0.75 nm 范围。区域 a 在 0.30~0.50 nm 与 0.50~0.75 nm 范围的晶格条纹数量相差较大,约相差 2.2%,而区域 b 相差约 1.4%。区域 a、b 在 0.75~1.25 nm 范围的晶格条纹数分别仅占其条纹总数的 23.7% 与 25.1%。两区域在同一长度范围内分布的晶格条纹相差约 1% 以内。

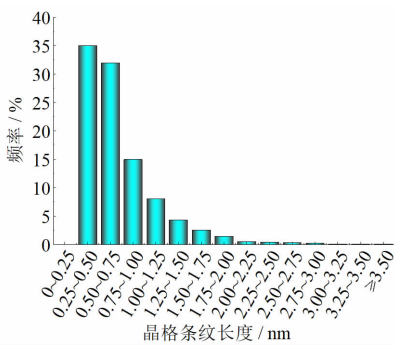
图 3 在对晶格条纹的角度数据进行处理时,按照 15° 的角度间隔进行统计,并采用玫瑰图将晶格条纹的角度分布直观展现出来。将图像作中心对称处理,能够使角度分布在整个玫瑰图。将区域 b 的角度旋转 90°,使得每个区域的晶格条纹角度最集中的方向均为 90°(以 90° 为中点的 15° 区间)。

M1300 样品的两个区域的角度分布均较为分散,向各个方向延伸,但区域 a 的角度主要分布在 30°~90° 范围,有 50.5% 的晶格条纹分布在该角度范围。区域 b 有 51.8% 的晶格条纹分布在 45°~105° 范围。区域 a、b 分别有 12.8% 与 12.9% 的晶格条纹分布在 90°,占比最多。两个区域在 150° 分布的晶格条纹均是最少的,分别只有 4.9% 与 5.5%。两区域在同一角度范围分布的晶格条纹数相差 1% 以内。这表明同一炭黑不同区域的晶格条纹有不同的取向特征,但其主体取向较为一致。

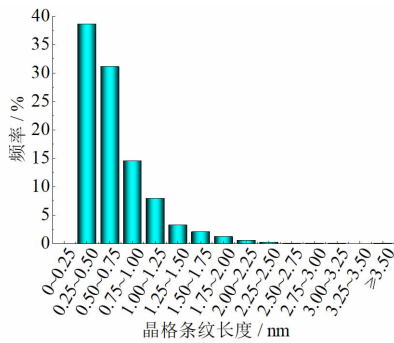
M1300 样品不同区域的曲率相对均匀地分布在 0.10~0.50 范围,分别分布有 95.1% 与 94.4% 的晶格条纹,可见大部分晶格条纹均呈现弯曲状态,可能是存在非六元环或晶格缺陷。但是,区域 a 分布更为均匀。区域 a 在 0.20~0.25 的曲率范围内分布的晶格条纹最多,占其条纹总数的 13.9%。区域 b 在 0.25~0.30 范围内分布的晶格条纹最多,占比为 15.9%,侧面反映出区域 b 的大多数晶格条纹弯曲程度大于区域 a。区域 a、b 除在 0.25~0.30 范围分布的晶格条纹相差约 3%,大部分曲率范围分布的晶格条纹相差 1% 以内。

2.2 样品种类对晶格条纹长度分布的影响分析

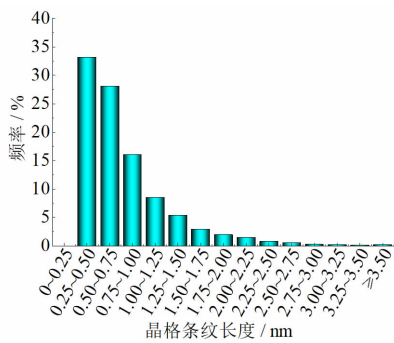
晶格条纹长度是表征碳质材料微晶结构的重要参数。图 4 为 PII、FT、HRJ 与 M1300 这 4 种炭黑样品经 HRTEM 定量分析所得的晶格条纹长度



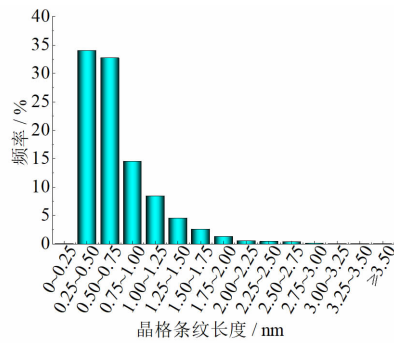
(a) PII



(b) FT



(c) HRJ



(d) M1300

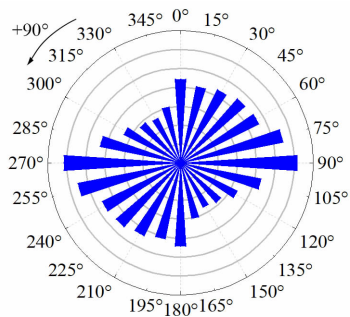
图 4 4 种不同炭黑样品的晶格条纹长度分布对比
Fig. 4 Comparison of the lattice fringes length distribution of four different soot samples

分布。

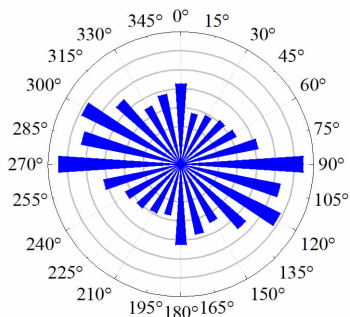
如图4所示,PII、FT、HRJ及M1300的晶格条纹长度分布规律相似:随着条纹长度的递增,晶格条纹数量逐渐减少。PII、FT及M1300分别在0.30~2.00 nm范围分布有98.3%、98.9%与98.3%的晶格条纹,而HRJ仅分布有96.2%的晶格条纹,明显低于其他样品。PII、FT、HRJ及M1300分别有66.9%、69.8%、61.3%与66.8%的晶格条纹分布在0.30~0.75 nm范围,可见HRJ在该长度范围分布的晶格条纹明显少于其他样品,FT的晶格条纹则更为集中的分布在该长度范围。4种样品在0.30~0.50 nm范围与0.50~0.75 nm范围分布的晶格条纹数之差分别为3.1%、7.5%、5.1%与1.3%,可见FT在两长度范围分布的晶格条纹数量相差较大,而M1300相差较小。4种样品在0.75~1.25 nm范围分布的晶格条纹分别有23.0%、22.6%、24.6%与23.0%,可见HRJ分布的晶格条纹数量明显多于其他样品,其长条纹相对较多,这可能是因为HRJ的芳香结构尺寸相对较大。

2.3 样品种类对晶格条纹角度分布的影响分析

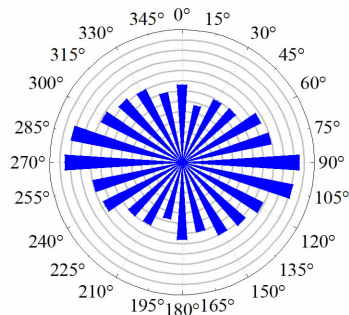
晶格条纹角度分布反映了碳质材料的晶格条纹取向,是表征碳基材料微晶结构有序度的重要指标之一。图5为PII、FT、HRJ及M1300这4种炭黑样品经HRTEM图像定量分析所得的条纹角度分布。



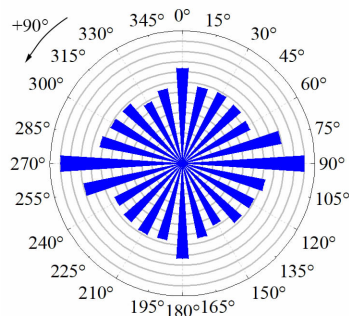
(a) PII



(b) FT



(c) HRJ



(d) M1300

图5 4种不同炭黑样品的晶格条纹角度分布对比

Fig. 5 Comparison of angle distribution of lattice fringes of four different soot samples

将样品的角度分布按照3.1小节方式处理得到图5,先进行中心对称处理,使角度分布在整个玫瑰图。将图5(a)与图5(d)的角度旋转90°,使得每个样品的晶格条纹角度最集中的方向为90°(以90°为中点的15°区间)。

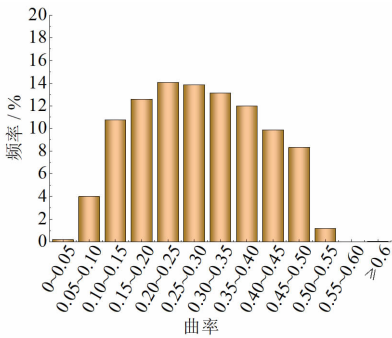
4种样品的晶格条纹角度分布均较为分散,向着各个方向延伸。PII、FT、HRJ及M1300在90°分别分布有12.4%、12.9%、11.6%与12.0%的晶格条纹,占比最高。PII与M1300在150°分布的晶格条纹是最少的,占比分别为5.3%和6.7%,FT与HRJ则在15°分别仅分布有5.5%和5.7%的晶格条纹。PII的晶格条纹主要分布在45°~105°范围,有50.4%的晶格条纹分布在该范围。FT的角度分布相对集中,晶格条纹主要集中在75°~135°范围,该范围的晶格条纹占比为52.9%。HRJ的晶格条纹角度主要集中在60°~120°范围,分布有49.3%的晶格条纹。M1300的晶格条纹角度则主要集中在0°与75°~120°范围,有47.4%晶格条纹分布在这两个角度范围。因此,不同炭黑的晶格条纹的取向特征有较大差异。

2.4 样品种类对晶格条纹曲率分布的影响分析

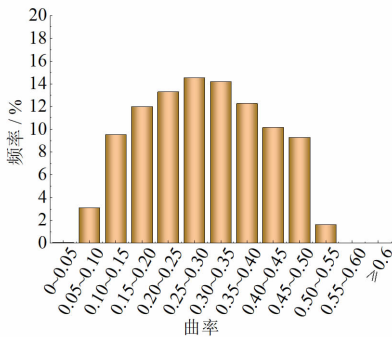
晶格条纹的曲率信息反映了其有序度和芳香结

构缺陷特征,图 6 为 PII、FT、HRJ 与 M1300 这 4 种炭黑样品经 HRTEM 图像定量分析所得的条纹曲率分布图。

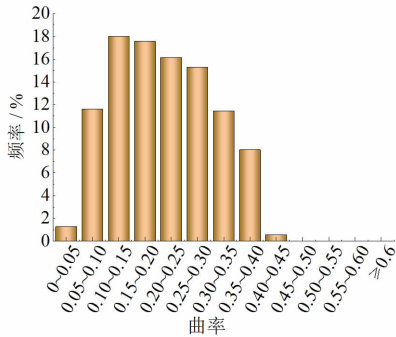
如图 6 所示,4 种样品的晶格条纹在各个曲率范围的分布相对均匀。PII、FT 及 M1300 的晶格条纹主要分布在 0.10~0.50 范围,占比分别为 94.6%、95.2%及 95.0%,而 HRJ 有 98.1%的晶格条纹分布于 0.05~0.40 范围。PII、FT 及 M1300 分别有 4.2%、3.2%及 3.98%的晶格条纹分布在 0.00~0.10 范围,而 HRJ 分布有 12.9%的晶格条纹,远高于其他样品。PII、FT 及 M1300 在>0.40 的曲率范围分别分布有 19.4%、21.0%与 18.9%的晶格条纹,而 HRJ 仅分布有 0.6%的晶格条纹。PII 有 14.1%的晶格条纹分布在 0.20~0.25 范围,是其分布最多的曲率范围。FT 和 M1300 均在 0.25~0.30 范围分布的晶格条纹最多,占比分别为 14.5%和 15.3%,而 HRJ 则在 0.10~0.15 范围分布有最多的晶格条纹,占比为 18.0%。可见,相比与其他样品,HRJ 的曲率分布更加集中且分布范围偏向坐标轴左侧,故 HRJ 绝大多数晶格条纹的曲率更小。因此,HRJ 的晶格条纹弯曲程度相对较小,而 PII、FT 及 M1300 的晶格条纹弯曲程度情况较为接近。



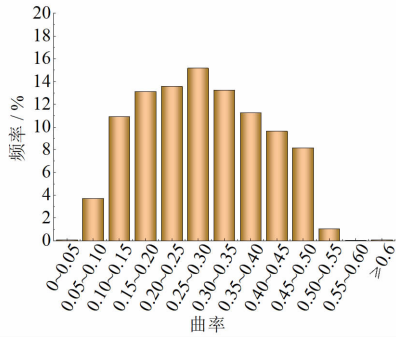
(a)PII



(b)FT



(c)HRJ



(d)M1300

图 6 4 种不同炭黑样品的晶格条纹曲率分布对比
Fig. 6 Comparison of curvature distribution of lattice fringes of four different soot samples

本文基于 HRTEM 提出的微晶结构定量分析方法能够有效地定量表征同一样品不同区域、不同样品之间的晶格条纹长度、角度、曲率分布规律与差异性。文献[6]基于 FFT-IFFT 方法并结合软件图像处理技术,也得到了煤的晶格条纹特征及归属,不过其方法需要手动提取二值化后的 HRTEM 图像,缺少定量分析结果对比,人为因素干扰稍大。因此,本文为深入研究炭黑样品微观结构特征与定量差异性提供了有力方法,自动化程度与精确度提高,在碳质材料微晶结构表征和分析方面有潜在的实际应用价值。

2.5 样品种类对堆垛分布的定量影响分析

堆垛是微晶分布的经典结构,也是评价碳质材料微晶结构有序度的又一重要指标,本文通过堆垛定量分析方法对比分析 PII、FT、HRJ 与 M1300 炭黑样品的堆垛分布规律,定量区分不同样品微晶结构的差异。图 7 为 PII、FT、HRJ 与 M1300 这 4 种炭黑样品经堆垛定量分析方法所得到的堆垛分布图。

如图 7 所示,4 种样品都主要以单层条纹为主,有 88%以上的晶格条纹均以单层形式存在,只有较

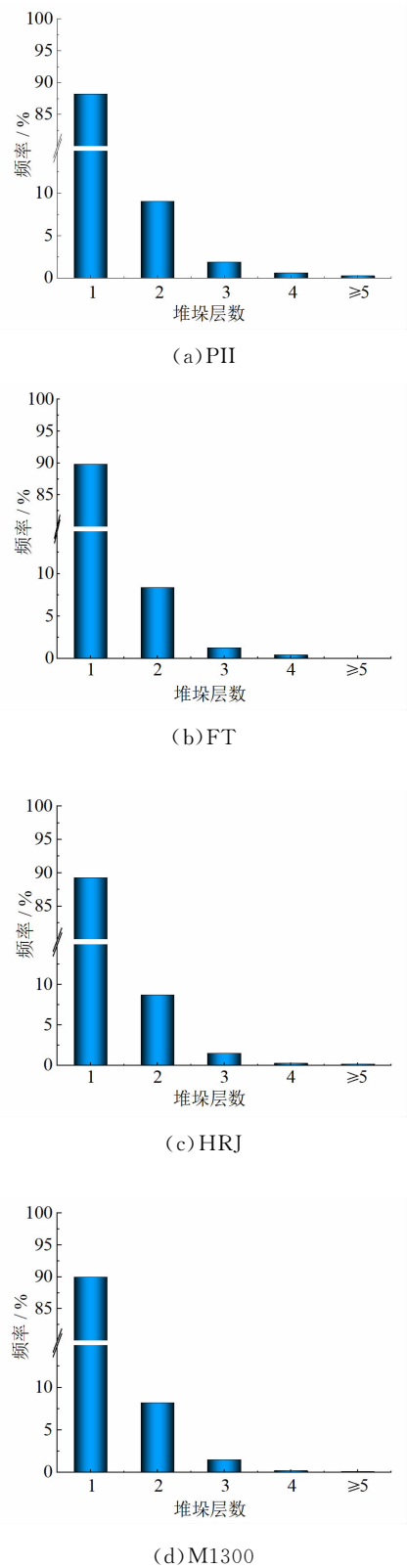


图 7 4 种不同炭黑样品的堆垛分布对比分析

Fig. 7 Comparative analysis of stacking distribution of four different soot samples

少的条纹形成了堆垛,且大多数堆垛以两层为主。4 种样品中,有 8.2%~9.0%的是两层堆垛,1.3%~

1.9%的是 3 层堆垛,0.2%~0.6%的是 4 层堆垛,0.03%~0.24%的是 5 层堆垛。可以看出,随着堆垛层数的增多,堆垛数量显著减少。PII 是形成的堆垛最多的炭黑样品,形成了 11.8%的堆垛,且不同层数的堆垛均是 4 种样品中最多的,FT 的 3 层及 5 层以上堆垛则相对少于其他样品的,M1300 的两层及四层堆垛是最少的。

通过本文提出的堆垛结构特征定量分析方法,利用 Matlab 程序将 HRTEM 图像中提取的晶格条纹特征信息用于识别堆垛结构,能够有效地定量表征同一样品不同区域、不同样品之间的堆垛分布规律与差异性,对深入研究碳质材料微观结构特征与定量差异性有潜在的应用价值。

本文提出的基于 HRTEM 的微晶结构定量分析方法适用于包含多环芳香苯环结构的多种碳质材料,例如石墨、炭黑、煤焦、煤等。本文以炭黑为例进行 HRTEM 定量研究,而 Zhang 等^[22]则对无烟煤进行 HRTEM 定量研究,得到了无烟煤的晶格条纹长度、角度分布,以及堆垛结构的分布。无烟煤有 35%~45%的晶格条纹分布在 0.50~0.75 nm 范围,占比最高,且与 0.25~0.50 nm 范围分布的晶格条纹数量相差较大。此外,煤与炭黑的堆垛分布规律呈现相似性,但不同的煤样晶格条纹的角度分布差异较大,有的分布分散,有的则较为集中,而炭黑晶格条纹的角度分布则均较为分散。煤样的种类繁多,不同煤种微晶结构可能存在明显差异,本文定量分析的方法应用于煤样时的效果与煤种有很大关系。

3 结 论

(1)炭黑样品 M1300 不同区域的晶格条纹长度呈现相似的分布规律:短条纹居多,随条纹长度递增,晶格条纹数量减少。不同区域的定量差异较小,各长度范围分布的晶格条纹相差 1%以内。晶格条纹主体取向一致,但不同区域晶格条纹集中分布的角度范围有所不同,分别为 30°~90°与 45°~105°范围。不同区域的曲率均较为分散地分布在 0.10~0.50 范围。但是,区域 b 在 0.25~0.30 范围内分布的晶格条纹最多,而区域 a 则在 0.20~0.25 范围分布有最多的晶格条纹。

(2)PII、FT、HRJ 及 M1300 这 4 种不同炭黑样品的晶格条纹均以短条纹为主,且随条纹长度递增,晶格条纹数量减少。HRJ 样品有 38.7%的晶格条纹分布在 >0.75 nm 的长度范围,其长条纹相对较

多。不同炭黑的晶格条纹的取向特征有较大差异:PII、FT、HRJ 及 M1300 的角度集中分布范围分别为 $45^{\circ}\sim 105^{\circ}$ 、 $75^{\circ}\sim 135^{\circ}$ 、 $60^{\circ}\sim 120^{\circ}$ 与 $75^{\circ}\sim 120^{\circ}$,但整体上角度分布均较为分散。4 种样品的曲率分布相对均匀,PII、FT 及 M1300 主要分布在 0.10~0.50 范围;HRJ 主要分布在 0.05~0.40 范围,曲率分布更为集中,其绝大多数的晶格条纹弯曲程度更小。不同炭黑样品均以单层晶格条纹为主,且随着堆垛层数的递增,堆垛的数量逐渐减少。其中,PII 是形成堆垛最多的炭黑样品,形成了 11.8% 的堆垛。

本文提出的 HRTEM 微晶结构定量分析方法与堆垛定量分析方法,能够得到碳质材料微观结构的定量特征信息和差异性数据,自动化程度高且最大程度地减少了人为因素造成的误差,为分子模型构建研究提供数据来源,对进一步认识碳质材料微晶结构特征及多环芳香结构演化有潜在的应用价值。

参考文献:

- [1] 雷蕾,相建华,曾凡桂,等.无烟煤微晶结构的高分辨率透射电镜分析[J].燃料化学学报,2021,49(6): 742-751.
LEI Lei, XIANG Jianhua, ZENG Fangui, et al. High resolution TEM image analysis of anthracite coal microcrystalline structure [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2021, 49(6): 742-751.
- [2] SHARMA A, KYOTANI T, TOMITA A. Direct observation of raw coals in lattice fringe mode using high-resolution transmission electron microscopy [J]. Energy & Fuels, 2000, 14(6): 1219-1225.
- [3] 王小令,李霞,曾凡桂,等.基于 HRTEM 的煤中不同聚集态结构表征[J].煤炭学报,2020,45(2): 749-759.
WANG Xiaoling, LI Xia, ZENG Fangui, et al. Characterization of different aggregate structures in coal based on HRTEM [J]. Journal of China Coal Society, 2020, 45(2): 749-759.
- [4] 王绍清,常方哲,陈昊,等.高变质煤 HRTEM 图像中芳香晶格条纹的 MASK R-CNN 识别[J].煤炭学报,2021,46(2): 591-601.
WANG Shaoqing, CHANG Fangzhe, CHEN Hao, et al. MASK R-CNN identification of aromatic lattice fringes in HRTEM images of high metamorphic coal [J]. Journal of China Coal Society, 2021, 46(2): 591-601.
- [5] YEHLIU K, VANDER WAL R L, BOEHMAN A L.

Development of an HRTEM image analysis method to quantify carbon nanostructure [J]. Combustion and Flame, 2011, 158(9): 1837-1851.

- [6] 李霞,曾凡桂,司加康,等.不同变质程度煤的高分辨率透射电镜分析[J].燃料化学学报,2016,44(3): 279-286.
LI Xia, ZENG Fangui, SI Jiakang, et al. High resolution TEM image analysis of coals with different metamorphic degrees [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2016, 44(3): 279-286.
- [7] 康倩楠,张志强.基于 HRTEM 的煤分子芳香片层结构表征[J].煤炭转化,2017,40(5): 1-6.
KANG Qiannan, ZHANG Zhiqiang. Characterization based on HRTEM for coal molecular aromatic sheets structure [J]. Coal Conversion, 2017, 40(5): 1-6.
- [8] 范晶,李美芬,曾凡桂,等.聚集态结构热模拟演化特征 HRTEM 分析:以内蒙古伊敏煤为例[J].煤炭学报,2021,46(6): 1978-1984.
FAN Jing, LI Meifen, ZENG Fangui, et al. High resolution TEM image analysis of the aggregate structural characteristics under heat treatment: a case study of Yimin coal [J]. Journal of China Coal Society, 2021, 46(6): 1978-1984.
- [9] NIEKERK D V, MATHEWS J P. Molecular representations of Permian-aged vitrinite-rich and inertinite-rich South African coals [J]. Fuel, 2010, 89(1): 73-82.
- [10] MATHEWS J P, FERNANDEZ-ALSO V, DANIEL JONES A, et al. Determining the molecular weight distribution of Pocahontas No. 3 low-volatile bituminous coal utilizing HRTEM and laser desorption ionization mass spectra data [J]. Fuel, 2010, 89(7): 1461-1469.
- [11] LOUW E. Structure and combustion reactivity of inertinite-rich and vitrinite rich South African coal chars: quantification of the structural factors contributing to reactivity differences [D]. University Park, PA, USA: The Pennsylvania State University, 2013.
- [12] WANG Changan, HUDDLE T, LESTER E H, et al. Quantifying curvature in high-resolution transmission electron microscopy lattice fringe micrographs of coals [J]. Energy & Fuels, 2016, 30(4): 2694-2704.
- [13] WANG Changan, HUDDLE T, HUANG C H, et al. Improved quantification of curvature in high-resolution transmission electron microscopy lattice fringe micrographs of soots [J]. Carbon, 2017, 117: 174-181.
- [14] LI Jiuqing, QIN Yong, CHEN Yilin, et al. HRTEM observation of morphological and structural evolution

- of aromatic fringes during the transition from coal to graphite [J]. *Carbon*, 2022, 187: 133-144.
- [15] LI Hongtao, ZHANG Hang, LI Kejiang, et al. Catalytic graphitization of coke carbon by iron: understanding the evolution of carbon structure, morphology and lattice fringes [J]. *Fuel*, 2020, 279: 118531.
- [16] 任秀彬, 辛文辉, 张亚婷, 等. 基于 HRTEM 的低阶烟煤微晶结构研究 [J]. *煤炭学报*, 2015, 40(S1): 242-246.
- REN Xiubin, XIN Wenhui, ZHANG Yating, et al. Structural alignment of low rank coal using HRTEM technique [J]. *Journal of China Coal Society*, 2015, 40(S1): 242-246.
- [17] 王绍清, 陈昊, 张小梅, 等. 不同煤级含树皮体煤 HRTEM 特征研究 [J]. *煤炭技术*, 2017, 36(12): 266-268.
- WANG Shaoqing, CHEN Hao, ZHANG Xiaomei, et al. HRTEM characteristics of different ranks with coals rich in Barkinite [J]. *Coal Technology*, 2017, 36(12): 266-268.
- [18] 张璐, 王传格, 曾凡桂, 等. 不同变质程度煤的 FTIR 和 HRTEM 及 TG 分析 [J]. *煤炭转化*, 2020, 43(5): 10-17.
- ZHANG Lu, WANG Chuange, ZENG Fangui, et al. FTIR, HRTEM and TG analysis of coals with different metamorphic degrees [J]. *Coal Conversion*, 2020, 43(5): 10-17.
- [19] 华思维, 杨文斌, 闫金超, 等. 基于 HRTEM 新景矿无烟煤的化学结构特征研究 [J]. *中国煤炭地质*, 2021, 33(11): 4-10.
- HUA Siwei, YANG Wenbin, YAN Jinchao, et al. Study on anthracite chemical constitution features through HRTEM in Xinjing coalmine [J]. *Coal Geology of China*, 2021, 33(11): 4-10.
- [20] 李耀高. 基于神经网络的煤 HRTEM 图像处理技术 [J]. *煤炭技术*, 2019, 38(8): 167-170.
- LI Yaogao. HRTEM image processing technology of coal based on neural network [J]. *Coal Technology*, 2019, 38(8): 167-170.
- [21] 王长安, WATSON J K, LOUW E, 等. 耦合堆垛与孔径分布的高碱金属煤焦分子建模方法 [J]. *西安交通大学学报*, 2017, 51(9): 1-10.
- WANG Changan, WATSON J K, LOUW E, et al. A construction strategy of molecular model based on coupling stack and pore size distribution for high-sodium coal char [J]. *Journal of Xi'an Jiaotong University*, 2017, 51(9): 1-10.
- [22] ZHANG Yu, HU Sherong, ZHONG Qifan, et al. A large-scale molecular model of Fenghuangshan anthracite coal [J]. *Fuel*, 2021, 295: 120616.

(编辑 陶晴 亢列梅)