

文章编号: 1000-324X(2008)03-0519-06

中间相沥青制备高密度高强度炭 / 石墨材料

宋永忠^{1,2}, 翟更太¹, 史景利¹, 李贵生¹, 郭全贵¹, 宋进仁¹, 刘 朗¹

(1. 中国科学院 山西煤炭化学研究所炭材料重点实验室, 太原 030001; 2. 中国科学院 研究生院, 北京 100049)

摘 要: 以在不同氧化温度下制备的氧化中间相沥青为原料制备了具有不同密度的炭 / 石墨材料, 根据对样品物理性能和微观结构的研究得出最佳的工艺条件. 以 150MPa 压制的坯体经过 2200°C 石墨化后得到具有高密度 (2.02g/cm³)、低孔率 (2.03%)、大体积收缩 (44.86%)、高的弯曲强度和压缩强度 (70.3 和 123.3MPa) 的样品. 该样品具有均匀致密的结构. 实验证明, 氧化中间相沥青是制备高性能炭石墨材料良好的前驱体.

关 键 词: 中间相沥青; 炭 / 石墨材料; 氧化; 机械性能

中图分类号: TB331 **文献标识码:** A

Carbon Materials of High Density and Strength Prepared from Oxidized Mesophase Pitch Grains

SONG Yong-Zhong^{1,2}, ZHAI Geng-Tai¹, SHI Jing-Li¹, LI Gui-Sheng¹, GUO Quan-Gui¹,
SONG Jin-Ren¹, LIU Lang¹

(1. Key Laboratory of Carbon Materials, Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001, China; 2. Graduate University of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Carbon grains for binderless molding were prepared by oxidization treatment of mesophase pitch at different temperatures, and carbon materials were prepared. The effects of oxidation temperature, molding pressure, and heat-treatment temperature on the physical properties of the carbon materials were investigated. Results indicate that increase in molding pressure significantly increases mechanical strength of the resulting carbon materials. The resultant carbon materials with homogeneous fine-mosaic texture, high density and strength are obtained when the grains are oxidized at 200°C. The high-performance carbon materials are obtained when the grains oxidized at 200°C, molded at 150MPa and then graphitized at 2200°C, whose density, porosity, bending strength, and compressive strength are 2.02g/cm³, 2.03%, 70.3MPa, 123.3MPa, respectively. Results show that oxidized mesophase pitch is a good precursor for preparing high-performance carbon materials.

Key words: mesophase pitch; carbon/graphite; oxidation; mechanical properties

1 引言

具有高密度、高强度的炭 / 石墨材料被广泛地应用在各种不同的领域, 作为电极、高温热交换器、火箭喉衬以及等离子体的第一壁材料等^[1,2]. 一般来说, 传统的炭 / 石墨材料可通过以下两种方法

制备得到. 一种方法是以焦粉为填料, 中温沥青为粘结剂, 然后将此两种原料分别破碎后混合均匀, 将此混合物在模压成块体后经过炭化再经过多次的浸渍 / 炭化循环, 最后石墨化得到目标材料^[3,4]. 用此方法制备炭 / 石墨材料有一些不足, 例如由于粘结剂和浸渍剂的低炭收率而造成材料具有较高

收稿日期: 2007-07-11, 收到修改稿日期: 2007-10-18

作者简介: 宋永忠 (1976-), 男, 博士研究生. E-mail: yzhsong2003@yahoo.com.cn

通讯联系人: 刘 朗, 研究员. E-mail: liulang@public.ty.sx.cn

的开孔率和低的力学性能, 为了提高目标材料的密度和强度必须采取多次浸渍和炭化的增密循环, 由此导致了制备周期冗长和制造成本高昂; 另一种方法是采用粉末热压或者热等静压方法一步制备成目标炭 / 石墨材料^[5,6], 而此工艺需要在高温、高压下实现, 对设备要求高, 难以实现大尺寸产品的制备, 而且制造成本高。

上世纪 70 年代初, 日本学者 Ogawa 等人利用具有自烧结性能的生焦为原料, 在不添加任何粘结剂的情况下, 直接制备出高性能炭 / 石墨材料^[7-9]。但市售生焦原料挥发份含量较低, 无法直接作为自烧结原料使用, 必须经长时间球磨, 利用所谓的“机械化学效应”提高其自烧结性后才能使用; 随后一些学者陆续使用自烧结性良好的中间相炭微球为原料制备高性能炭 / 石墨材料, 但原料成本昂贵, 限制了它的进一步发展^[10,11]。

近年来, 发展了一种采用具有自烧结性的氧化中间相沥青为原料制备高性能炭 / 石墨材料的新方法^[12], 中间相沥青来源广泛且氧化处理工艺较为成熟, 所以氧化中间相沥青已经成为制备高密度、高强度炭 / 石墨材料的最重要的候选原料之一^[13,14]。

本工作采用萘基中间相沥青为原料, 粉状原料在经适度氧化处理后压制成型, 再经过炭化石墨化制备成高密度、高强度炭 / 石墨材料, 对原料沥青的氧化条件、模压压力和热处理温度对目标材料的密度、失重、收缩、晶体结构、机械性能的影响进行了研究。

2 实验

2.1 原料

实验采用 Mitsubishi Gas Chemical Co. 生产的

萘基中间相沥青为原料。将沥青经过高能球磨得到粒度为 2.8~8.2 μm 的粉末, 然后将其置于一管式炉中在空气流 (流量为 35L/h) 中以 3°C/min 的升温速度升温到 160°C, 再以 0.5°C/min 的升温速度升至 180~260°C, 最后在此温度下恒温 60min 得到氧化中间相沥青。沥青和氧化沥青的基本物理和化学性能见表 1, 其中 MP 代表中间相沥青, 后面的数字代表氧化温度。

2.2 材料的制备

将 MP190、MP200、MP210 和 MP220 粉末置于一方形钢模内压制不同密度 (1.05~1.34g/cm³) 的样品。将这些样品置于一管式炭化炉中并在氩气保护下升至 600~1500°C 并恒温 1h 炭化。最后再将炭化后的样品在 2200°C 恒温 30min 后得到石墨化样品。

2.3 性能测试

材料的密度通过测量样品的表观尺寸、称重, 然后计算得到。样品的开孔率通过水煮法测定。材料的抗弯强度采用三点法在深圳新三思公司产的 TMT4303 电子万能材料试验机上进行测量。材料的断面形貌采用日本产 JSM-35C 型扫描电镜进行表征。材料的孔径分布采用美国 Micromeritics 公司生产的 AutoPore IV 9500 型压汞仪进行测量。

材料的微晶参数用德国产的 Bruker AXS D8 advance 型 X 射线衍射仪进行分析。为了消除点阵间距测定的误差, 在不同温度炭化和石墨化后的粉末样品中掺入了少量的标准硅进行校正^[15]。

3 结果和讨论

3.1 氧化沥青的基本性能

在不同氧化条件下制备的氧化沥青的一些基

表 1 原料中间相沥青和氧化中间相沥青的基本物理化学性能

Table 1 Oxidization temperature and general properties of the resultant grains

| | Oxidation temperature/°C | Volatile constituent/wt% | Carbon yield/% | H/C atom ratio | O /% | Solubility/wt% | | |
|-------|-----------------------------|-----------------------------|-------------------|-------------------|---------|-----------------|--------------------|-----------------|
| | | | | | | PI ^a | PS-TI ^b | TS ^c |
| MP | — | 21.46 | 91.58 | 0.64 | — | 61.98 | 16.12 | 21.90 |
| MP190 | 190 | 15.53 | 90.93 | 0.59 | 4.72 | 73.81 | 19.8 | 6.39 |
| MP200 | 200 | 15.89 | 90.26 | 0.56 | 7.29 | 83.46 | 14.57 | 1.97 |
| MP210 | 210 | 16.21 | 89.67 | 0.55 | 7.92 | — | — | — |
| MP220 | 220 | 16.86 | 89.18 | 0.54 | 8.91 | 94.04 | 4.88 | 1.08 |

^a Pyridine insoluble, ^b Toluene insoluble-pyridine soluble, ^c Toluene soluble

本性能见表 1. 从表中可以看出, 经过氧化处理, 沥青的吡啶可溶 - 甲苯不溶组分 (PS - TI) 和甲苯可溶组分 (TS) 降低, 随着氧化温度的升高, PS-TI 和 TS 不断降低, 而且氧化处理对 TS 组分的影响最为明显. 说明中间相沥青在氧化处理中发生了两种反应, 其一为裂解, 主要是一些侧链的小分子; 其二为交联, 主要针对大的芳香分子. 另外随着氧含量的增加, 原料的 H/C 比降低.

3.2 制备工艺对材料性能的影响

3.2.1 原料的氧化温度对材料性能的影响

将不同氧化温度制备的原料在 150MPa 下模压成型, 并在 1200°C 下炭化后得到了目标样品. 用以不同温度氧化处理得到的氧化沥青原料制备的样品密度、孔率和失重率、体积和线收缩率、弯曲强度和模量值见图 1.

从图 1(a) 可以看出, 原料的氧化温度对生坯样品的密度有影响. 较低的和较高的氧化温度都会导致样品有相对较低的密度. 然而炭化后, 氧化温度对材料密度的影响更为明显: 用适当的温度氧化中间相沥青制备的样品具有较高的密度; 而采用过低或过高温度氧化得到的氧化沥青制备的样品则均具有相对较低的密度. 这些不同可能是因为, 在较低的氧化温度下, 原料沥青中仍含有有较

多的轻组分, 而这些轻组分会在炭化的过程中挥发而导致在样品中生成较多的孔洞, 从而得到较低密度的样品; 而经过过高温度的氧化处理, 原料的粘结能力可能会降低, 在炭化过程中会形成更多的微裂纹, 从而导致更低密度的样品. 经适当的氧化温度处理后的原料, 会得到孔率更低的样品 (10.4%) 并在炭化后有更小的失重率 (15.51%); 而在较低和较高温度处理后的原料则会使样品拥有更高孔率并且在炭化过程中有更多的重量损失 (见图 1(b)). 原料的氧化温度对样品在炭化过程中的收缩也会有较大的影响 (见图 1(c)). 用 200°C 氧化处理后的原料成型样品经 1200°C 炭化后的体积收缩达到 41.57%, 而分别用 180 或 260°C 氧化处理后的原料成型的样品在 1200°C 炭化后的体积收缩约为 34%. 由于采用不足和过高的氧化处理原料后得到的样品具有较低密度和较高开孔, 所以其机械强度也较差 (见图 1(d)).

3.2.2 模压压力对样品性能的影响

利用 200°C 氧化的沥青 MP200 为原料, 采用不同模压压力制备成各种密度的坯体, 经 1200°C 热处理得到炭化样品, 考察了模压压力对样品密度、孔率和弯曲强度的影响, 示于图 2.

从图 2(a) 可以看出, 模压压力对生坯体的密

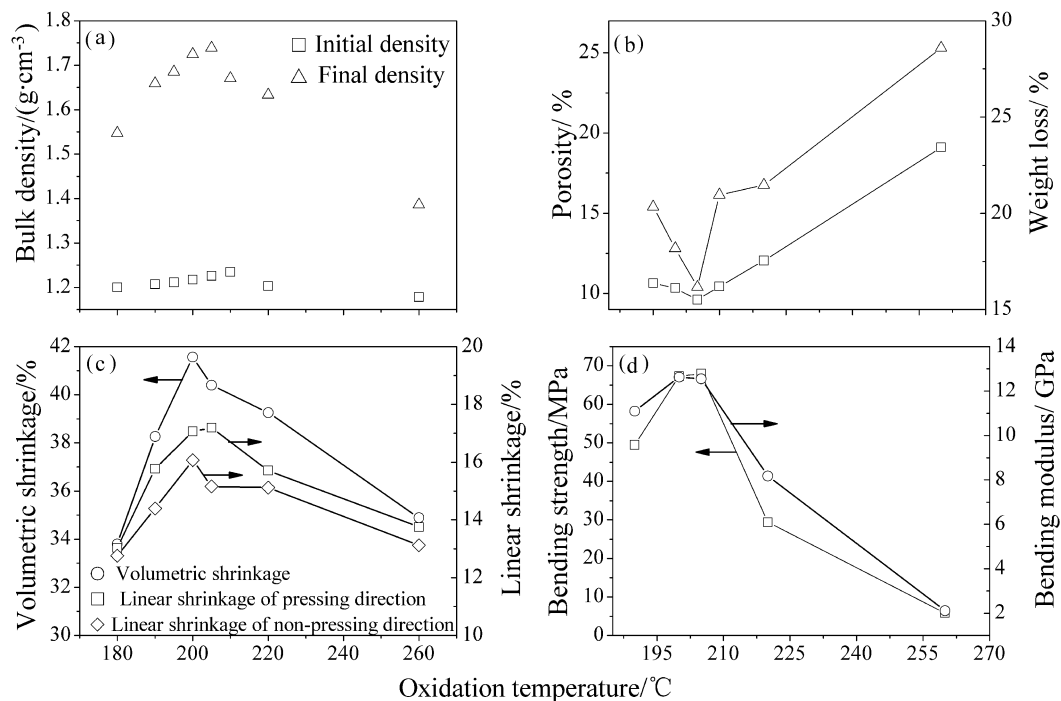


图 1 氧化温度对样品性能的影响

Fig. 1 Influences of oxidation temperature on physical properties of carbon materials

(a) Bulk density; (b) Porosity and weight loss; (c) Volumetric and linear shrinkage; (d) Bending strength and modulus

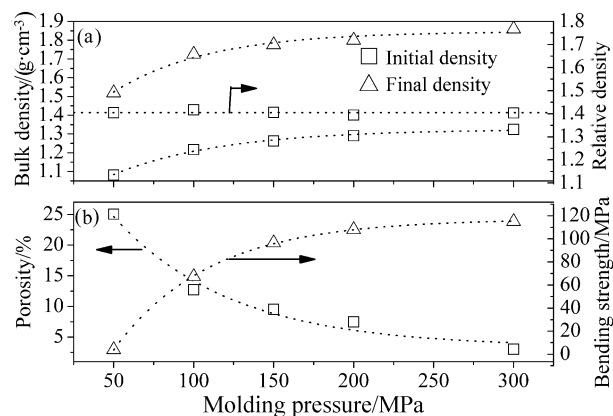


图2 模压压力对样品性能的影响

Fig. 2 Influences of molding pressure on the physical properties of carbon materials

(a) Bulk density; (b) Porosity and bending strength

度和炭制品密度的影响极为相似：即当模压压力低于 150MPa 时，两者随模压压力的增大而快速增加；而当模压压力大于 150MPa 时，样品密度随着压力的升高其增幅变小。从图 2 还可以看出，炭化样品密度与生坯制品密度的比值不随模压压力的变化而变化，二者的比值约为 1.41。说明此种样品在炭化过程中的收缩不随模压压力的变化而变化。从图 2(b) 可以看出，样品制备时的模压压力和

炭化后样品的孔率和弯曲强度有很大的相关性。当模压压力小于 100MPa 时，样品的孔率随着压力的增大而快速降低。当模压压力达到 300MPa 时，炭化后的样品的孔率降到 3.0%，而弯曲强度达到 115MPa。这个现象说明对于自烧结炭 / 石墨材料来说，低的孔率对应于高的机械强度。

3.2.3 热处理温度对样品性能的影响

将 MP200 在 150MPa 的压力下模压成型，考察热处理温度对样品的密度，失重率，孔率，收缩率，强度的影响，结果见图 3。样品的孔分布曲线见图 4。从图 3(a) 可以看出，材料的密度与热处理温度有很大的相关性，其快速增长发生在 600~1200°C 之间，当热处理温度达到 2200°C 时，样品的密度达到 2.02g/cm³。而样品的最大失重率也发生在 600~1200°C 之间，当热处理温度达到 2200°C 时，其失重率达到 23.42%。样品的孔率和平均孔径随着温度的升高呈现规整的线性下降趋势，当热处理温度达到 2200°C 时，样品的孔率和平均孔径分别减小到 2.03 % 和 92nm(图 3(b))。从这种现象可以推断出样品随热处理温度的升高其孔率下降的原因为样品孔径的缩小。另外从经过不同温度处理的样品的孔分布曲线(图 4) 可以看出，以氧化

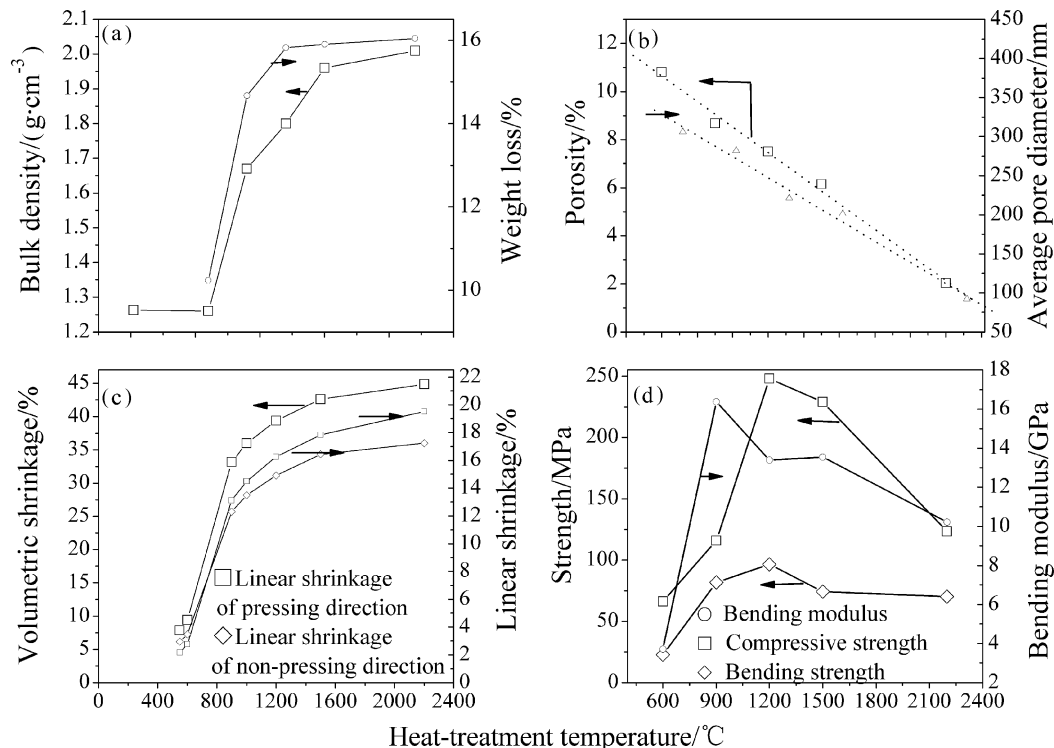


图3 热处理温度对样品性能的影响

Fig. 3 Influences of heat-treatment temperature on the physical properties of carbon and graphite materials

(a) Bulk density and weight loss; (b) Porosity and average pore diameter; (c) Volumetric and linear shrinkage; (d) Strength and modulus

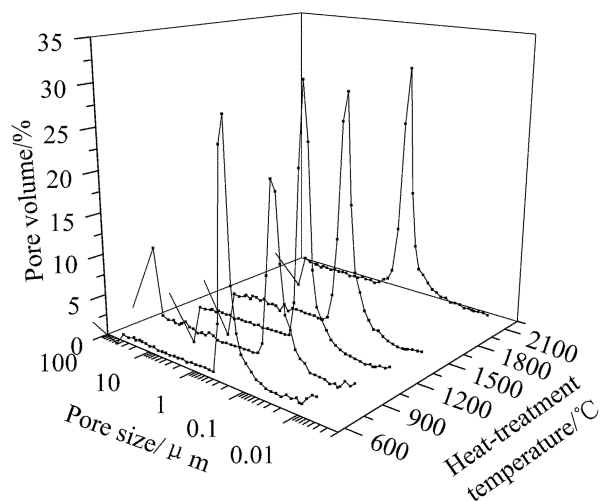


图 4 经过不同温度热处理的样品的孔径分布曲线

Fig. 4 Pore-size distribution of carbon and graphite materials heat-treated at different temperatures

中间相沥青为原料制备的材料孔径分布在很窄的范围内 (30~400nm), 证明此类材料具有均质的细微结构. 自烧结材料在炭化过程中巨大的尺寸收缩是其区别于传统炭材料制备方法的一个明显标志. 测试了以氧化沥青制备的生坯在不同处理温度下的体积收缩和线收缩, 其结果示于图 3(c). 从图中可以看出, 样品最大的体积收缩率发生在 900°C 以前, 之后缓慢地增加, 当热处理温度达到 2200°C 时, 其体积收缩率为 44.86%. 在热处理过程中, 样品的线收缩率显示出与体积收缩率相似的规律. 但对于径向和轴向的收缩存在着不同步的情况, 即当热处理温度低于 900°C 之前, 径向的收缩率要大于轴向的收缩率, 之后轴向的收缩率超过径向的收缩率. 这可能是在低温下由于在样品轴向因压制成型时残留的内应力释放而产生较径向更大膨胀而导致的. 以氧化中间相沥青为原料的样品在不同热处理阶段有着截然不同的机械性能, 从图 3(d) 可以看出, 经过 1200°C 处理的样品得到最高的弯曲强度和压缩强度, 分别达到 97 和 248MPa. 即使当热处理温度达到 2200°C 时, 其仍然具有很高的弯曲强度和压缩强度 (70.3 和 123.3MPa). 从这些数据可以看出, 以氧化中间相沥青为原料的自烧结炭 / 石墨材料具有高的力学性能.

通过 X 射线衍射技术可以得出炭基材料在不同热处理温度下的平均微晶尺寸 [16,17]. 以 MP200 为原料经模压成型制备的样品经过不同温度热处理, 磨碎后加入少量的标准硅后的 XRD 谱图显示于图 5 中. 从图中可以看出该材料的微晶尺寸

与热处理温度表现出强烈的相关性. 当热处理温度低于 1500°C 时, 从样品比较宽的衍射峰可以得出在低温处理后, 其石墨化度较低且微晶尺寸比较小. 而当热处理温度达到 2200°C 时, 样品达到很高的石墨化度 (75.58%), 并具有很大的微晶尺寸 ($L_a=64.63\text{nm}$ 和 $L_c=28.95\text{nm}$).

样品微晶参数随热处理温度的变化示于图 6, 从图中可以看出, 氧化中间相沥青是典型的可石墨化炭.

3.3 样品的断面形貌

以 MP190、MP200 和 MP220 为原料均以 150MPa 的模压压力压制三种坯体, 经 1200°C 炭化后, 对炭化样品的断面形貌进行了分析 (见图 7).

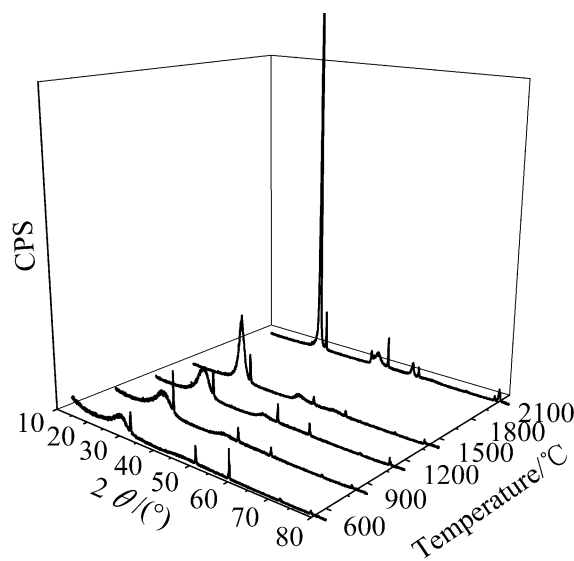


图 5 经不同温度热处理的样品的 XRD 图谱

Fig. 5 XRD patterns of carbon and graphite materials made from MP200 after heat treatment

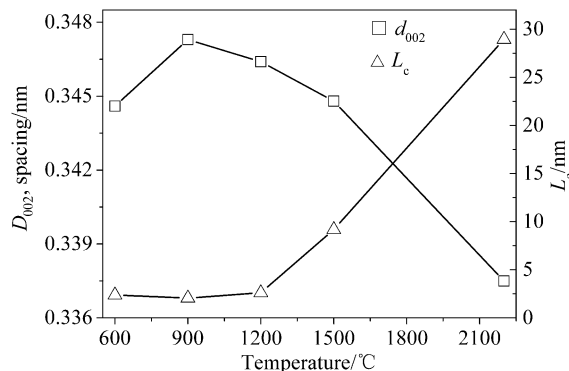


图 6 经不同温度热处理的样品的微晶参数

Fig. 6 Influences of heat-treatment temperature on the crystallographic parameters of carbon and graphite materials

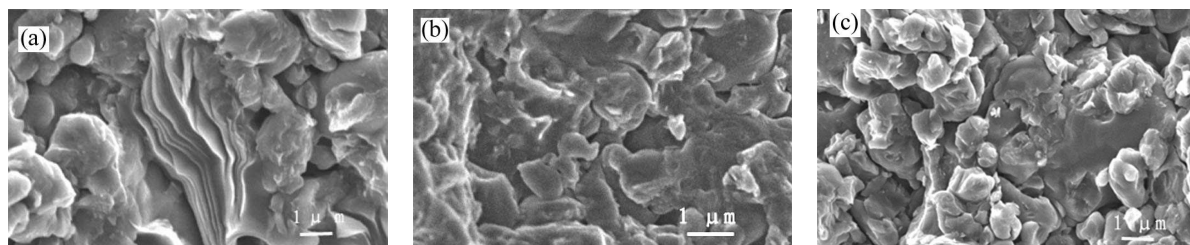


图 7 以不同氧化温度处理的原料制备的样品的断面 SEM 照片

Fig. 7 SEM images of the fractured surfaces of the carbon materials made from MP raw materials oxidized at different temperatures and carbonized at 1200°C

(a) 190°C; (b) 200°C; (c) 220°C

从图 7(a) 可以看出, 以 MP190 为原料制备的样品断面存在部分流动结构, 并且有大量的空洞存在于样品中. 这种现象可能是在炭化的过程中大量的气体逸出造成的. 而从图 7(b) 可以看到, 以 MP200 为原料制备的样品经过炭化后的整个断面具有均匀密实的结构. 而当较高的氧化温度 (220°C) 时, 在样品的断面上可以观察到许多裂纹, 而且原料颗粒的边界清晰可见, 说明 MP220 原料具有较差的粘结性能 (见图 7(c))

4 结论

以在不同氧化温度下制备的氧化中间相沥青为原料, 制备了具有不同密度的炭 / 石墨材料, 本工作对氧化条件、模压压力和热处理温度对样品密度、孔率、孔分布、失重、收缩、微晶参数、力学性能和断面形貌的影响进行了研究. 研究表明, 在合适的温度下氧化处理的中间相沥青粉末, 利用较高的成型压力成型后的坯体经过合适的热处理温度处理而得到的材料具有均匀致密的结构, 较高的密度, 低的开孔率和高力学强度. 在 200°C 下氧化得到的中间相粉末, 在 300MPa 的压力下模压成型后, 经过 1200°C 热处理得到的样品的密度、开孔率、抗弯强度分别达到了 1.86 g/cm³, 3.0% 和 115MPa. 因此, 采用适当的制备工艺得到的氧化中间相沥青基自烧炭 / 石墨材料具有较高的性能指标, 由此可以认为氧化中间相沥青是

制备高性能炭 / 石墨材料的良好前驱体.

参考文献

- [1] Fitzer E. *Carbon*, 1987, **25** (2): 163–190.
- [2] Blazewicz S, Blocki J, Chlopek J, *et al.* *Carbon*, 1996, **34** (11): 1393–1399.
- [3] Miyazaki K, Hagio T, Kobayashi K. *J. Mater. Sci.*, 1981, **16**: 752–762.
- [4] Gao X, Liu L, Guo Q, *et al.* *Comp. Sci. Technol.*, 2007, **67**: 525–529.
- [5] Tong Q, Shi J, Song Y, *et al.* *Carbon*, 2004, **42**: 2495–2500.
- [6] Qiu H, Song Y, Liu L, *et al.* *Carbon*, 2003, **41**: 973–978.
- [7] Ogawa I, Kobayashi K, Honda H. *Tanso*, 1978, **93**: 57–62.
- [8] Mochida I, Korai Y, Fujitsu H, *et al.* *J. Mater. Sci.*, 1982, **17**: 525–532.
- [9] Ogawa I, Hagio T, Yoshida H, *et al.* *Tanso*, 1982, **109**: 41–45.
- [10] Wang Y G, Korai Y, Mochida I. *Carbon*, 1999, **37**: 1049–1057.
- [11] Song Y, Zhai G, Li G, *et al.* *Carbon*, 2004, **42**: 1427–1433.
- [12] Mochida I, Fujiura R, Kojima T, *et al.* *Carbon*, 1994, **32** (5): 961–969.
- [13] Asano K, Tamura H, Nezu Y, *et al.* US Patent 4293533, 1997.
- [14] 马兆昆, 史景利, 刘 朗, 等 (MA Zhao-Kun, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2006, **21** (5): 1167–1172.
- [15] Iwashita N, Park C R, Fujimoto H, *et al.* *Carbon*, 2004, **42**: 705–714.
- [16] Hoffmann W R, Hüttinger K J. *Carbon*, 1993, **31**: 263–268.
- [17] Zhou C, McGinn P J. *Carbon*, 2006, **44** (9): 1673–1681.