

石墨烯晶种法制备有序针状焦及电化学性研究

解小玲^{1,2}, 曹青¹, 郭良辰¹, 钟存贵¹

(太原理工大学 1. 化学化工学院; 2. 材料科学与工程学院, 太原 030024)

摘要: 实验以石墨烯(Graphene, GE)为晶种, 精制煤沥青为原料, 通过程序控温, 对如何制备高含量的各向异性中间相条件进行了优化, 并将其用于制备半焦和针状焦研究。中间相和半焦的组织结构采用偏光显微镜进行了观察和分析, 针状焦用 X 射线衍射仪(XRD)和扫描电子显微镜(SEM)进行了观察, 并通过电化学工作站对半焦进行了电化学性质分析, 用循环伏安法对石墨微晶结构的有序性进行了分析。结果表明: 石墨烯的加入, 明显促进了中间相小球的形成, 显著提高了所制针状焦结构的有序性和电子的传输能力。其中, 当石墨烯加入量为原料的 0.2wt%时, 得到的中间相小球数量最多且大小均匀, 半焦结构的纤维流域状结构成为其主要的显微组织。在相同的情况下, 同未加石墨烯相比较, 石墨烯的存在使制备的针状焦石墨化度提高了 200%; 电荷迁移电阻减少 65.3%。

关键词: 煤沥青; 石墨稀; 中间相; 半焦; 针状焦

中图分类号: TQ532; TQ522 文献标识码: A

Preparation and Electrochemical Properties of Ordered Needle Coke with Graphene as an Inoculating Seed

XIE Xiao-Ling^{1,2}, CAO Qing¹, GUO Liang-Chen¹, ZHONG Cun-Gui¹

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China; 2. College of material science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: Anisotropic mesophase pitch of the highest content were produced by using graphene (GE) as structural directing agent, and refined coal tar pitch as the raw material, and which was applied to prepare semi-coke and needle coke thereafter with the utilization of temperature controlling program. The textures of mesophase pitch and semi-coke were investigated by polarizing microscope, and the structure and morphology of needle coke were analyzed by X-ray diffraction analyzer and scanning electronic microscope, respectively. Its electrochemical properties were observed by electrochemical workstation and the microcrystallite structure was analyzed by cyclic voltammetry. The results showed that addition of graphene obviously accelerated the formation of meso-sphere and enhanced structural orientation of needle coke and the electric transporting capability. Especially, nearly the same size and the largest number of meso-sphere in the pitch were obtained when the mass percentage of graphene in feedstock reached 0.2wt%; and lots of fibrous texture in semi-coke can be observed. At the same conditions, the existence of graphene made the degree of graphitization of needle coke increase by 200% and the charge transfer resistance decrease by 65.3%, as comparing with that without graphene.

Key words: coal pitch; graphene; mesophase; semi-coke; needle coke

收稿日期: 2013-12-17; 收到修改稿日期: 2014-01-29

基金项目: 国家自然科学基金(51174144); 山西省科学技术发展计划项目(20110321039-02)

National Natural Science Foundation of China (51174144); Key Scientific and Technological Projects in Shanxi Province (20110321039-02)

作者简介: 解小玲(1969-), 女, 博士研究生. E-mail: xiexl2003@126.com

通讯作者: 曹青, 教授. E-mail: qcao2000@163.com

针状焦的微观结构有序, 具有许多特殊性质, 如低热膨胀性、低烧蚀、高导电率等, 成为制造电炉冶炼中超高功率石墨电极的材料^[1-2]。理论上讲, 许多含碳量高的物质均有可能成为制备针状焦的原料, 然而从价格和来源是否丰富等因素考虑, 目前主要对深加工石油和煤沥青过程产生的下游副产品如石油焦和煤沥青等研究较多^[3-4]。日本已有煤系针状焦的生产技术, 而我国却一直没有掌握其核心技术和路线, 生产的针状焦质量较低, 目前优质针状焦大都从日本和美国进口, 因此研究针状焦具有重要意义。另外, 我国焦炭产量位居世界第一, 仅 2012 年就生产了 3.9 亿吨, 因而煤沥青产量远比石油沥青高。研究煤系针状焦更适合我国国情, 对其升值利用可延伸煤炭企业的产业链条, 改变焦化企业只焦少化或不化的局面。但是, 目前我国大部分研究主要集中在对中间相的研究^[5-6]。Cheng^[7]和 Qiao^[8]等分别通过加入乙烯、聚苯乙烯和 KOH 活化活性炭制备了针状焦, 但对针状焦性能提高方面的研究仅限于生产工艺的改变或加入不同改性剂方式, 工艺复杂并且效果不理想。

2004 年, Geim 研究小组^[9]采用胶带剥离法首次制备出稳定的石墨烯, 引发了人们对石墨烯材料的空前关注^[10-11]。石墨烯具有优异的材料性能, 单原子层石墨烯理论表面积可达 $2630 \text{ m}^2/\text{g}$ ^[12-13], 具有分数量子霍尔效应、量子霍尔磁性 and 载流子浓度极限下的最小量子电导率等性质^[14-15]。由于石墨烯中的碳原子以 sp^2 杂化方式连接而成的单原子层结构, 其理论厚度仅为 0.35 nm , 是目前最薄的二维晶体薄膜, 如果以此作为石墨化过程的诱导晶种, 则煤沥青中的类芳香烃物质很容易在已有的模板上继续生长, 从而有望形成理想的有序石墨层结构, 增强导电能力。鉴于此, 本工作通过异相成核过程机制, 对石墨烯存在下制备针状焦过程进行了系统研究。

1 实验方法

1.1 原料及试剂

中温煤沥青(CTP)元素组成见表 1。所用溶剂甲苯、二甲苯、喹啉皆为分析纯。石墨烯购自北京莹宇电子科技有限公司, 其主要参数见表 2。

1.2 实验过程

1.2.1 原料的精制及含有石墨烯沥青的制备

称取经粉碎和过筛(80 目, $\phi 187.5 \mu\text{m}$) 的中温沥青~40 g, 将其置于烧杯中, 将喹啉、甲苯和二甲苯按体积比为 1:2:2 比例加入烧杯中, 搅拌 3 min 后, 电泳处理, 所用电场强度为 200 kV/m , 时间为 45 min, 实验装置详见文献^[16]。在上述电泳之后的煤沥青溶液中加入 20 mL 喹啉并进行真空抽滤(真空度约 0.85 MPa), 除去剩余的固体颗粒物, 然后进行减压蒸馏以除去溶剂得精制煤沥青(FCTP), 其主要成分见表 1。实验过程中, 将不同量石墨烯加到熔融的 FCTP 中, 经搅拌均匀使其含有不同质量百分数石墨烯的 FCTP, 简写为 FCTP-GE。

1.2.2 中间相及半焦的制备

将含有石墨烯的精制煤沥青加至反应器后置于氮气保护的管式电阻炉中进行炭化和中间相制备。温度通过温控仪控制, 控温过程如图 1 所示。将中间相物质置于 470°C 炉体中, 加热至 600°C , 升温速率 $5^\circ\text{C}/\text{min}$, 保温 2 h 后, 冷却至室温, 取出制品得半焦。

1.2.3 针状焦的制备

将得到的半焦放入单管定碳炉中, 在氮气气氛下 1200°C 煅烧 9 h, 经自然冷却后得针状焦。

1.3 性能测试

采用重庆奥特光学仪器有限公司 BK-POL_R 型偏光学显微镜观察中间相及半焦纤维组织。采用日本理学 D/max-2500 型 X 射线衍射仪, 以 Si 作内标, 研磨试样至粉末, 采用 Cu $\text{K}\alpha$ 靶单色光辐射, Ni 滤波, 管电压为 40 kV , 管电流为 100 mA , 扫描范围 2θ 区间为 $10^\circ\sim 70^\circ$ 。用 JSM-6700 型场发射扫描电镜(SEM)观察产物表面形貌, 样品在真空镀膜仪中喷金 20 s, 在加速电压 10 kV 条件下进行检测。采用上海辰华仪器有限公司生产的 CHI600D 电化学工作站进行电化学测试, 用三电极体系进行测试, 饱和甘汞电极(SCE)为参比电极, 铂电极为辅助电极,

表 1 中温沥青(CTP)和精制煤沥青(FCTP)的元素分析
Table 1 Elemental analyses of coal tar pitch (CTP) and refined coal tar pitch (FCTP)

Sample	Elemental analyses/wt%					H/C	QI (I)
	C	H	O	N	S		
CTP	93.00	4.53	0.73	0.94	0.83	0.58	5.12
FCTP	73.61	5.63	19.83	0.80	0.13	1.12	0.01

表 2 石墨烯主要性质

Table 2 Main characteristics of graphene

Thickness/nm	Diameter/nm	Layers	Density/($\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	Specific area/($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	C / wt%	O / wt%
0.34-3.4	30-50	<10	0.07	178	97	3

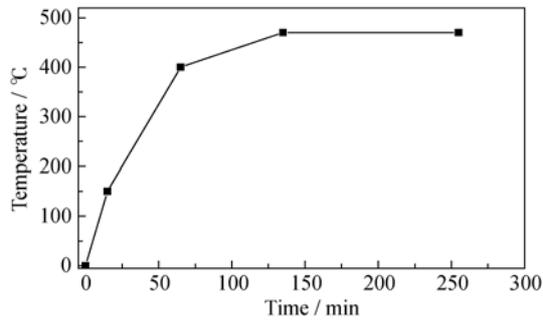


图1 制备中间相过程中控制的温度路线图

Fig. 1 Parameters of controlling temperature used in the mesophase preparation process

所制炭材料为工作电极。将研磨好的针状焦粉末(200目, $\phi 75 \mu\text{m}$)与聚四氟乙烯按质量比8:1的比例混合,以泡沫镍为集流体,压成 $\phi 1.32 \text{ cm} \times 1 \text{ mm}$ 的电极片。电解液为质量分数30wt%的氢氧化钾溶液。CV的电压扫描速度为2 mV/s。

2 结果讨论

2.1 石墨烯含量对中间相组织的影响

不同石墨烯含量对中间相组织结构的影响见图2。从图2可以看出,随着石墨烯加入量的增加,碳化所得到的中间相小球数量越来越多,而且小球半径也随之逐渐增大。当石墨烯含量为0.2wt%时,中间相小球的数量最多,小球最大并且均匀。仔细观察,可以明显看到每一个中间相小球就是一个球晶并且呈特有的黑十字现象^[17]。这是由于石墨烯在中间相形成过程中充当了异相核的作用。石墨烯含量增加到

0.3wt%时,中间相小球的数量虽然很多,但小球的半径有所减小,均匀度下降。因为当含量超过某一极限时球晶生长过快,抑制其长大,使得球晶的数量增大而半径变小。

2.2 石墨烯含量对半焦组织的影响

石墨烯含量对半焦组织结构的影响如图3所示。从图3可以看出,石墨烯含量在0.2wt%时,半焦在偏光显微镜下表现出很好的各向异性,并且纤维状的长径比较大。由于石墨烯含量在0.2wt%时生成较大、较多的微球,使得在继续加热条件下便于融合,在模板剂石墨烯的诱导下,易于生成理想的纤维结构。当含量达到0.3wt%时,虽然也呈现出很好的各向异性,但长径比稍差。这是由于微球的变小,表面能增大,不利于发生融合,从而较少了生成有序显微结构的机会,所以在生成半焦时显微结构的长径比减小。图4给出了不同针状焦样品的XRD图谱,可以看出,各样品在 26° 左右均有明显石墨结构 d_{002} 特征峰。对比试样的XRD图谱,可以发现加入石墨烯使得(002)衍射峰半峰宽变窄,衍射角稍有增大。其结构参数由布拉格公式(1)、谢乐公式(2)和式(3)分别计算得到,结果列于表3。

$$d_{002} = \lambda / 2 \sin \theta_{002} \quad (1)$$

$$L_c = K \lambda / \beta_{002} \cos \theta_{002} \quad (2)$$

石墨化度 $g = (0.3440 - d_{002}) / (0.3440 - 0.3354) \times 100 \text{ wt} \% \quad (3)$
 式中, λ 为X射线波长,取0.154 nm; θ 为衍射角, $^\circ$; β 为衍射峰半峰宽, nm; K 为校正因子($K_{002} = 0.94$); 0.3440表示未石墨化乱层结构碳的层间距, 0.3354表示理想石墨晶体的层间距。

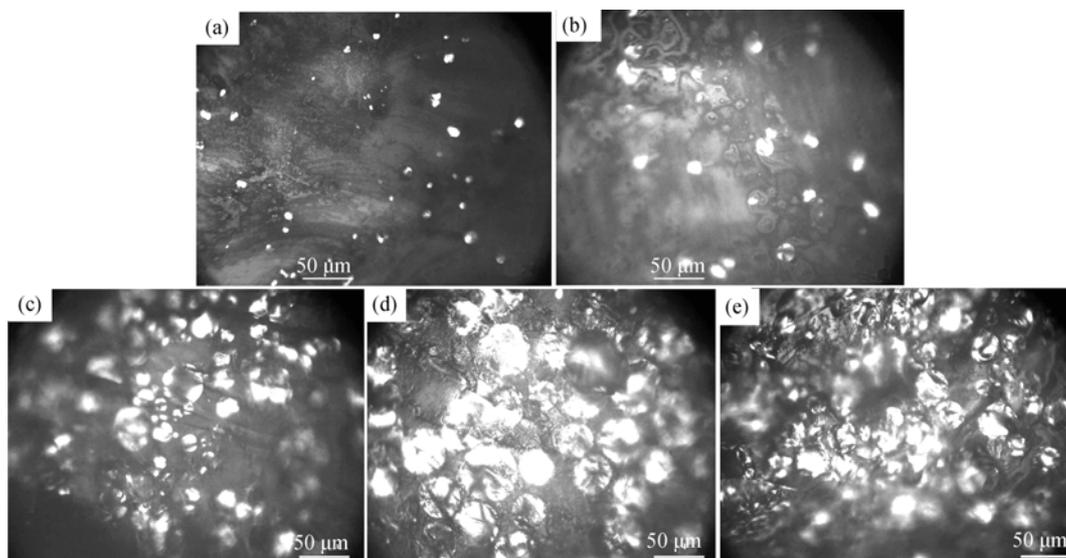


图2 不同石墨烯含量所得中间相煤沥青的偏光显微照片

Fig. 2 Polarized micrographs of the mesophase produced from FCTP-GE
 (a) Without GE; (b) 0.1wt% GE; (c) 0.15wt% GE; (d) 0.2wt% GE; (e) 0.3wt% GE

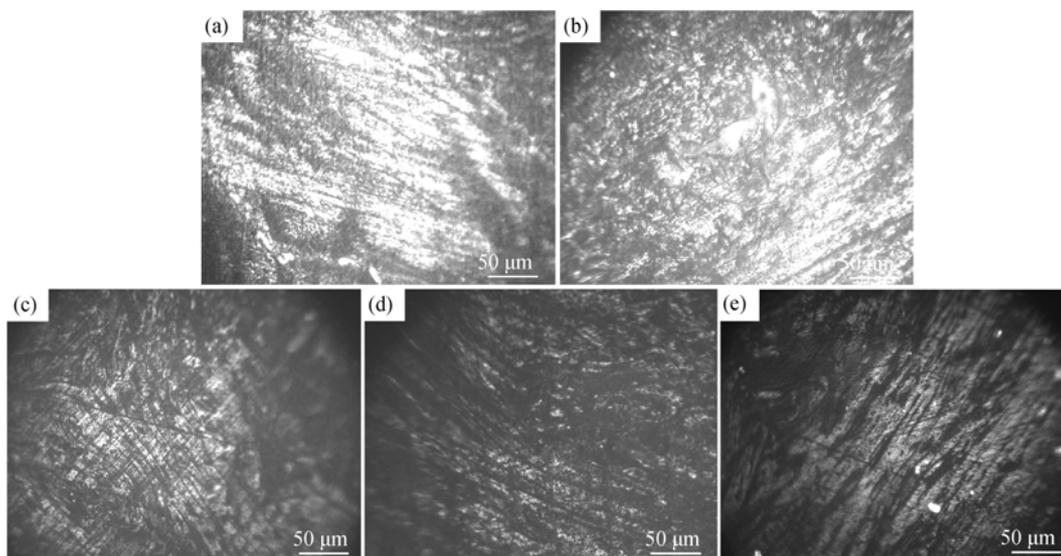


图 3 不同石墨烯含量所得半焦的偏光显微照片

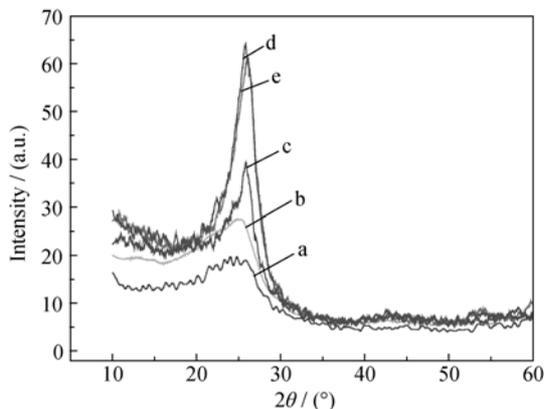
Fig. 3 Polarized micrographs of the semi-coke with different contents of graphene
(a) Without GE; (b) 0.1wt% GE; (c) 0.15wt% GE; (d) 0.2wt% GE; (e) 0.3wt% GE

图 4 不同石墨烯含量所得针状焦的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD patterns of the needle cokes with different contents of graphene

(a) Without GE; (b) 0.1wt% GE; (c) 0.15wt% GE; (d) 0.2wt% GE; (e) 0.3wt% GE

从图 4 中可以看出, 石墨烯含量小于 0.1wt% 时, 形成的衍射峰几乎是馒头峰, 半峰宽也很大, 说明煅烧后的针状焦结晶性很差, 即有序性不好。石墨烯含量在 0.15wt%~0.3wt% 时, 峰形尖锐, 说明形成了很好的晶体, 也即有序性增强。从表 3 中可以看出, 当石墨烯量增加到 0.2wt%, 微晶层间距逐渐减小, 而平均微晶堆积高度逐渐增大, 石墨化度进一步增大。这是由于在各向异性纤维状半焦生成过程中中间相含量越多越大, 进而使微纤间距减小而堆积高度增大。当石墨烯的添加量增加到 0.3wt% 时, 微晶堆积高度突然减小, 这是由于当石墨烯含量达到 0.3wt% 时, 中间相含量虽然增大, 但粒径变小, 使微纤成长过程中自由体积减少, 成长空间受限, 堆积高度减小。

表 3 针状焦样品的结构参数

Table 3 Structural parameters of needle cokes

Graphene/wt%	$2\theta/^\circ$	d_{002}/nm	B/nm	L_c/nm	$G/\%$
0	25.606	3.476	0.518	0.287	/
0.10	26.109	3.4102	0.513	0.319	34.65
0.15	26.195	3.399	0.487	0.345	47.67
0.20	27.269	3.2676	0.287	1.073	200.46
0.30	26.943	3.3065	0.477	0.491	155.23

2.3 石墨烯含量对针状焦结构的影响

图 5 为由不同含量石墨烯的 FCTP 得到针状焦的 SEM 照片, 从图中看出, 没有石墨烯时所制针状焦微观结构短程也是无序的。随着石墨烯含量的增加, 有序性逐渐提高, 这不仅体现在同平面上有序性的增加, 层间密度有序性也得到明显增加, 从而减少了电子传输过程的阻力。对比图 5(d) 和 5(e), 可以发现, 当石墨烯含量为 0.3wt% 时得到的针状焦结构的纵向密度反而低于石墨烯含量为 0.2wt% 所得针状焦结构的纵向密度, 说明晶胞结构的生长速度不能太快, 应有一个合适的生长速度才能诱导成长程有序结构, 亦即存在一个合适的晶种石墨烯含量。因为石墨烯含量增加到一定程度, 异相成核速度增加, 然而球晶无法长大, 从而导致半焦和针状焦的有序性结构的生长受限。

2.4 电化学性能分析

图 6 给出了不同石墨烯含量所得针状焦的循环伏安曲线。从图中可以看出, 石墨烯含量大于 0.15wt% 的样品的电极材料循环伏安曲线呈现出比较规则的图形, 有较好的矩形度, 没有出现明显的

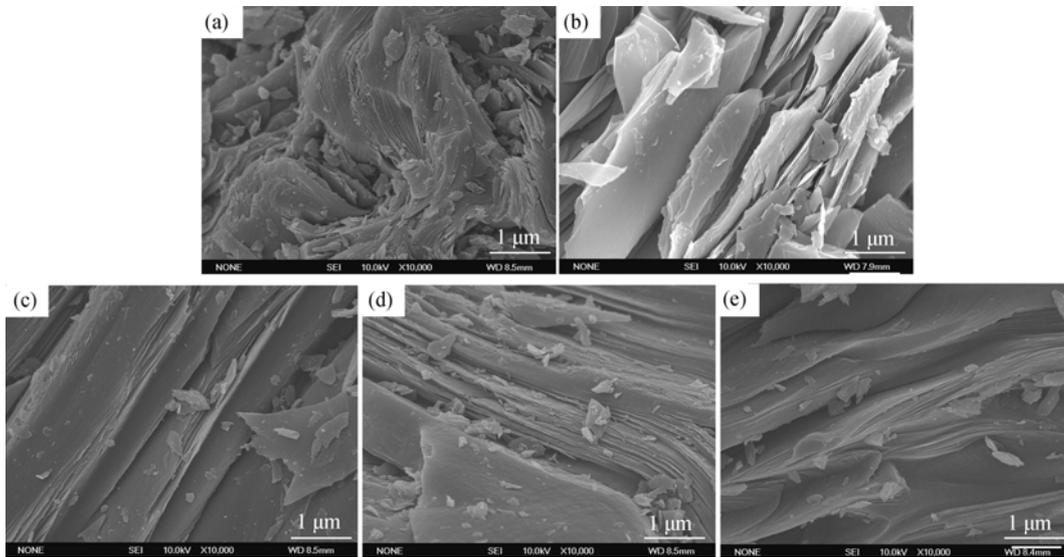


图 5 不同石墨烯含量所得针状焦的 SEM 照片

Fig. 5 SEM images of the needle coke obtained from FCTP with different contents of graphene
(a) Without GE; (b) 0.1wt% GE; (c) 0.15wt% GE; (d) 0.2wt% GE; (e) 0.3wt% GE

还原峰和氧化峰。随着石墨烯含量的增加, 电化学窗口逐渐增大。其中, 石墨烯含量为 0.2wt% 的针状焦试样的电容最大(包含的面积), 说明其电化学双层电容性最优。由电容 $C=U(\text{电压})/d(\text{双电层之间的距离})$ 可知, 电容增大的原因之一就是双电层之间距离的减小。这正好与 XRD 以及 SEM 观察到的 0.2wt% 石墨烯得到的针状焦晶体中层间距离最短结论相一致。另一方面, 长程有序的结果使离子便于在期间传输, 也可提高电容器性能^[18]。这间接说明, 通过测定晶体电容的变化规律也有可能用于说明微观结构的有序性变化规律。

针状焦电化学阻抗如图 7 所示。从图中可见, 高频区 b、c、d、e 的圆弧与 a 的圆弧比较相对较小, 说明其电荷迁移电阻比较小; 而中频区 45°斜线区域

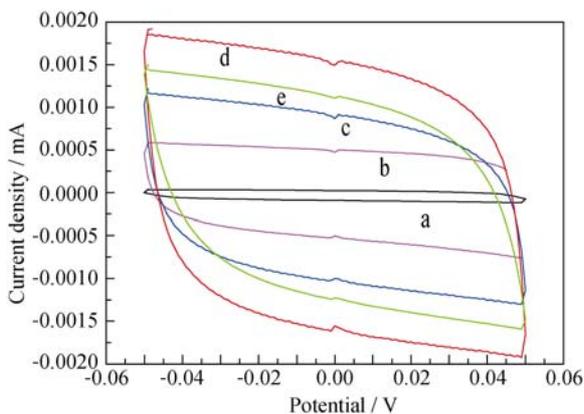


图 6 不同石墨烯含量所得针状焦的循环伏安图

Fig. 6 Cyclic voltammograms of the needle coke with different contents of graphene
(a) Without GE; (b) 0.1wt% GE; (c) 0.15wt% GE; (d) 0.2wt% GE; (e) 0.3wt% GE

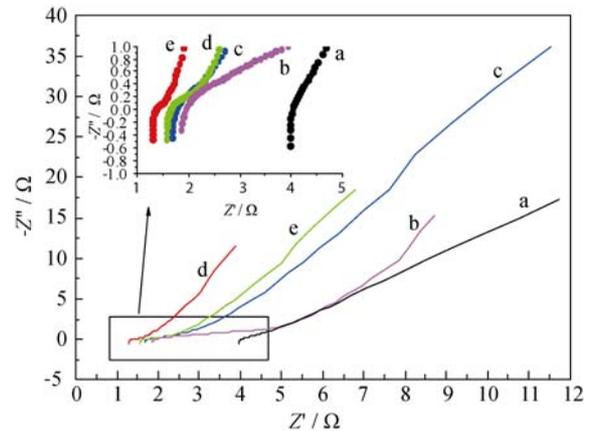


图 7 不同石墨烯含量所得针状焦的交流阻抗图

Fig. 7 EIS of the needle coke with different contents of graphene
(a) Without GE; (b) 0.1wt% GE; (c) 0.15wt% GE; (d) 0.2wt% GE; (e) 0.3wt% GE

的斜线越短代表材料内部的扩散阻力越小, 可以有效地降低颗粒间的接触内阻, 其中 d 线最短, 说明其扩散阻力最小, 材料表面传输电子速度最快。按照 Zhao 等^[19]方法, 可以计算出不同条件下针状焦的电阻。即加入石墨烯的量分别为 0、0.1wt%、0.15wt%、0.2wt% 和 0.3wt% 时, 针状焦在溶液中电荷迁移电阻分别为 4.175、2.187、1.975、1.45 和 1.882 Ω。即加入 0.2wt% 石墨烯得到的针状焦, 电荷迁移电阻减少了 65.3%。

3 结论

1) 以石墨烯作为晶种, 精制煤沥青为碳源, 在

优化条件下可制备出在结构上呈长程有序的针状焦。同未加诱导剂石墨烯相比,无论是半焦还是针状焦,其有序性得到显著改善,交流阻抗显著降低。

2) 随着石墨烯含量的增加,生成的中间相小球的数量和粒径在逐渐增多和变大,尤以石墨烯含量为 0.2wt% 时,生成的中间相含量最多和中间相小球粒径最大且均匀。石墨烯在炭化过程中起到了异相成核的作用。

3) 针状焦 XRD 结果表明,石墨烯含量为 0.2wt% 时,得到的针状焦 d_{002} 层间距、微晶平均堆砌高度及石墨化度分别为 3.2676 nm、1.073 nm 和 200.5%, 其有序性高,甚至优于理想石墨晶体的层间距 3.3554 nm。

4) 循环伏安和交流阻抗测试表明,石墨烯的加入能显著改善针状焦双层电容器的电容性,进一步说明石墨层层间距变小的事实。进一步支持了 XRD 分析中的 d_{002} 层间距减小的结果。其中,当石墨烯达到 0.2wt% 时,其双层电容性表现最显著,电荷迁移电阻减少 65.3%。

参考文献:

- [1] KAWANO Y, FUKUDA T, KAWARADA T, *et al.* Suppression of puffing during the graphitization of pitch needle coke by boric acid. *Carbon*, 1999, **37(4)**: 555–560.
- [2] PRADA V, GRANDA M, BERMEJO J, *et al.* Preparation of novel pitches by tar air-blowing. *Carbon*, 1999, **37(1)**: 97–106.
- [3] PARK C W, YOON S H, OH S M. An EVS (electrochemical voltage spectroscopy) study for the comparison of graphitization behaviors of two petroleum needle cokes. *Carbon*, 2000, **38(9)**: 1261–1269.
- [4] LU C L, XU S P, GAN Y X. Effect of pre-carbonization of petroleum cokes on chemical activation process with KOH. *Carbon*, 2005, **43(11)**: 2295–2301.
- [5] YANG Y J, LIN Q L, HUANG Y Q, *et al.* Efficient preparation of mesocarbon microbeads by pyrolysis of coal-tar pitch in the presence of rosin. *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 2011, **91(2)**: 310–315.
- [6] LIN Q L, TANG H Y, LI C H, *et al.* Carbonization behavior of coal-tar pitch modified with lignin/silica hybrid and optical texture of resultant semi-cokes. *J. Anal. Appl. Pyro.*, 2011, **90(1)**: 1–6.
- [7] CHENG X L, ZHA Q F, ZHONG J T, *et al.* Needle coke formation derived from co-carbonization of ethylene tar pitch and polystyrene. *Fuel*, 2009, **88(11)**: 2188–2192.
- [8] QIAO W M, YOON S H, MOCHIDA I. KOH activation of needle coke to develop activated carbons for high-performance EDLC. *Energy Fuel*, 2006, **20(4)**: 1680–1684.
- [9] NOVOSELOV K S, GEIM A K, MOROZOV S V, *et al.* Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 2004, **306(5696)**: 666–669.
- [10] NAM J A, NAHAIN A A, KIM S M, *et al.* Successful stabilization of functionalized hybrid graphene for high-performance antimicrobial activity. *Acta Biomaterialia*, 2013, **9(8)**: 7996–8003.
- [11] WANG C Y, MALLELA J, GARAPATI U S, *et al.* A chitosan-modified graphene nanogel for noninvasive controlled drug release. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine*, 2013, **9(7)**: 903–911.
- [12] BOLOTIN K I, SIKES K, JIANG Z, *et al.* Ultrahigh electron mobility in suspended grapheme. *Solid State Commun.*, 2008, **146(9/10)**: 351–355.
- [13] MOROZOV S V, NOVOSELOV K S, KATSNELSON M I, *et al.* Giant intrinsic carrier mobilities in graphene and its bilayer. *Phys. Rev. Lett.*, 2008, **100(1)**: 016602–1–4.
- [14] ZIEGLER K. Minimal conductivity of graphene nonuniversal values from the Kubo formula. *Phys. Rev. B*, 2007, **75(23)**: 233407–1–4.
- [15] NAIR R, BLAKE P, GRIGORENKO A, *et al.* Fine structure constant defines visual transparency of graphene. *Science*, 2008, **320(5881)**: 1308.
- [16] CAO Q, XIE X L, LI J P, *et al.* A novel method for removing quinoline insolubles and ash in coal tar pitch using electrostatic fields. *Fuel*, 2012, **96(1)**: 314–318.
- [17] 何曼君, 张红东. 高分子物理. 上海: 复旦大学出版社, 2007: 38–51.
- [18] ZHU YANWU, MURALI SHANTHI, STOLLER MERYL D, *et al.* Carbon-based supercapacitors produced by activation of grapheme. *Science*, 2011, **332(24)**: 1537–1541.
- [19] ZHAO Y, LI P, WANG X B. Influence of initial biofilm growth on electrochemical behavior in dual-chambered mediator microbial fuel cell. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2012, **40(8)**: 967–972.