

文章编号: 1000-324X(2005)06-1438-07

中间相沥青基泡沫炭的制备与结构表征

李同起, 王成扬

(天津大学化工学院绿色合成与转化教育部重点实验室, 天津 300072)

摘 要: 将石油系中间相沥青利用限定尺寸法发泡后获得了泡沫炭, 泡沫炭再经氧化、炭化和石墨化处理获得了具有良好孔结构的泡沫炭。利用 SEM 和 XRD 分析了泡沫炭的形态和结构。发现调整发泡模具中的自由空间可以控制泡沫炭的孔径; 炭化和石墨化后泡沫炭的孔径减小, 孔壁片层取向接近石墨; 泡沫炭的孔壁由平直孔壁和“Y”形孔壁结构构成, 前者内部片层取向优于后者。大孔径泡沫炭的孔壁具有更紧密的内部分子排列, 但其微晶尺寸较小。

关 键 词: 中间相沥青; 泡沫炭; 多孔材料; 易石墨化炭

中图分类号: TQ127 **文献标识码:** A

1 引言

中间相沥青基泡沫炭 (Mesophase Pitch-based Carbon Foam, MPCF) 是从中间相沥青中经发泡制得的一种新型多孔炭材料, 由于这种炭材料可以同时具有低密度、高强度、高导热、高导电、耐火、抗冲击、吸波、降噪、低热膨胀系数、耐化学腐蚀等优异性能^[1~6], 被应用在诸如航空航天器和卫星的热转移系统、火箭的抗冲击和减噪发射平台、化工厂的大型热交换器和计算机器件的小型排热器件、快速运行机动工具的端部防护层以及飞机、轮船等的耐火门窗等领域^[7,8], 因此中间相沥青基泡沫炭具有广阔的应用前景。

MPCF 的制备一般包括发泡和后处理两个过程, 其中发泡过程是控制其孔径大小和形状的重要步骤, 也是最终决定泡沫炭产品体积密度、强度、导电 / 导热等性能的关键步骤。以前文献 [3] 报道的发泡方法为加压法, 即在一定的温度和压力下使中间相沥青原料熔融, 然后通过调整压力的方法使沥青发泡产生多孔结构。而后处理过程是为进一步“固化”泡沫炭的孔结构和提高泡沫的强度, 同时赋予泡沫炭一定的导热 / 导电性能而进行的, 主要包括氧化、炭化和石墨化过程。

本文利用石油中间相沥青为原料, 以一种新型的限定尺寸方法制备 MPCF, 利用扫描电子显微镜 (SEM) 研究泡沫炭的形态和结构特征, 并用 X 射线衍射方法 (XRD) 分析泡沫炭的结构, 以期获得孔径可调、结构良好的炭化和石墨化泡沫炭产品。

2 实验部分

2.1 中间相沥青原料

收稿日期: 2004-11-03, 收到修改稿日期: 2004-12-16

基金项目: 国家自然科学基金 (50172034)

作者简介: 李同起 (1977-), 男, 博士研究生。E-mail: leekey@eyou.com

采用一种软化点为 305°C 、中间相含量 100% 的中间相沥青为原料, 该沥青是催化裂化石油油浆在 50L 反应釜中经过 430°C 的热缩聚反应制得的, 其甲苯不溶物含量为 98.3wt%, 喹啉不溶物含量为 85.7wt%。中间相沥青原料的溶解度数据表明该沥青中含有一定量的轻组分, 这些物质将成为形成泡沫炭的重要成分。

2.2 泡沫炭的制备和后处理

2.2.1 中间相沥青的发泡

将中间相沥青原料粉碎后过 180 目筛, 分别称取 4 和 5g 获得的沥青细粉置于一圆形不锈钢模具 ($\phi 30\text{mm} \times 25\text{mm}$, 如图 1 所示) 后振实, 上盖用一支撑物支起, 在模具内产生一定高度 (15.0 和 12.5mm) 的自由空间, 如图 1(b) 所示。将准备好的含料模具置于马弗炉中, 然后以约 $200^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至 460°C , 在该温度下恒温 30min 后停止加热, 马弗炉自然降至室温后获得泡沫炭, 记为 F1 和 F2。

2.2.2 泡沫炭的氧化、炭化和石墨化

把发泡获得的泡沫置于管式氧化炉中, 在 $1\text{m}^3/\text{h}$ 的空气气氛下以 $0.05^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 350°C , 恒温 1h 后以 $8^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的降温速率降温, 获得的氧化泡沫炭分别记为 OF1 和 OF2。把得到的氧化泡沫炭置于管式炭化炉中, 在高纯氮气保护下以 $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升至 1000°C , 恒温 1h 后自然冷却至室温, 获得炭化泡沫炭, 记作 CF1 和 CF2。将炭化泡沫炭置于石墨化炉中, 在高纯氩气保护下以 $100^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 2800°C 进行石墨化处理, 获得石墨化中间相沥青基泡沫炭, 记作 GF1 和 GF2。

2.3 分析手段

2.3.1 中间相沥青的热分析

中间相沥青的热失重 (TG) 测试在 Shimadzu TA-50 型热失重分析仪上进行。测试过程中以纯氮气保护, 气体流量为 $30\text{ mL}/\text{min}$ 。加热速率为 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 最高温度为 1000°C 。将热失重数据对时间求导后获得微分热失重 (DTG) 曲线。

2.3.2 泡沫炭的形貌观察

采用 Philips XL30 扫描电子显微镜 (SEM) 对泡沫炭的整体形貌进行观察, 并利用获得的 SEM 照片统计泡沫炭的平均孔径大小。

2.3.3 微结构分析

石墨化泡沫炭的微结构测试在 Rigaku D/max-7500 型 X 射线衍射仪上进行, 管电压为 40kV, 管电流为 100mA, 扫描范围 2θ 区间为 $10 \sim 90^{\circ}$, 步长为 0.04° 。基于 XRD 衍射图谱的泡沫炭微结构参数根据文献^[9]中给出的公式进行计算。

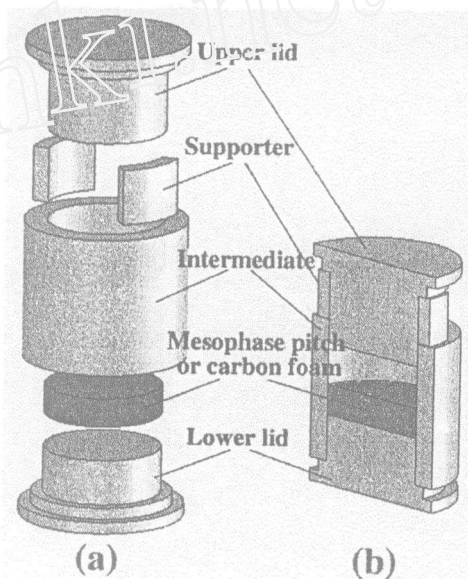


图 1 发泡模具示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the foaming mold

(a) Parts; (b) Cutaway view of the assembled mold

3 结果和讨论

3.1 原料沥青的热分析结果

图 2 给出了原料中间相沥青的热失重 (TG) 曲线和微分热失重 (DTG) 曲线, 图中标出了沥青的软化点 (305°C) 和发泡温度 (460°C) 的位置. 由 TG 曲线可以看出, 中间相沥青的明显热失重开始于 440°C, 高于软化点 135°C, 而低于发泡温度 20°C. 由图 DTG 曲线可知, 该中间相沥青的最大失重速率时对应的温度为 515°C. 因此, 选择 460°C 作为发泡温度既可以保证中间相沥青的熔融发泡, 又可以防止发泡过程中轻组分的过分挥发造成的发泡过度, 以便获得较高的泡沫炭收率和良好的泡沫孔结构.

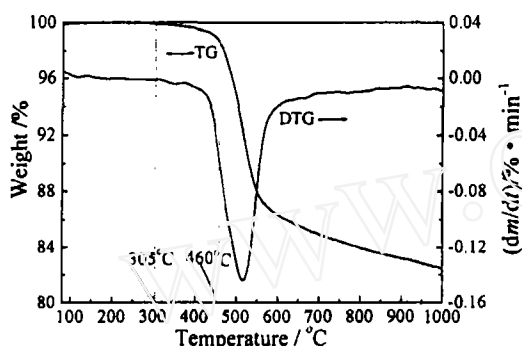


图 2 原料中间相沥青的热失重

Fig. 2 Thermal analysis curves

(a) Thermogravimetric analysis (TG) curve; (b) Differential TG (DTG) curve

3.2 不同处理阶段泡沫炭的收率和形态

表 1 给出了泡沫炭经过不同阶段处理后的收率, 其中括号中数据表示按原料沥青计算得到的收率. 由表 1 可以看出, 氧化后泡沫炭的质量稍有增加, 说明氧化处理过程中泡沫炭中的一些分子与氧发生了交联反应, 使一些氧原子结合到了泡沫炭上; 炭化过程中泡沫炭有较大的热失重, 说明较多的轻组分在这个阶段逸出, 这也可以由原料沥青的热失重曲线 (如图 2 所示) 得到预测; 石墨化过程中泡沫炭保持了较高的收率 (>97 wt%). 尽管两种泡沫炭经过石墨化处理后具有不同的收率, 但以原料

沥青计的总收率 (表 1 括号中数据所示) 几乎相同, 这说明石墨化泡沫炭的总收率与发泡过程中原料的添加量无关, 也与泡沫炭的孔径大小无关, 而与原料和后处理过程有关.

表 1 氧化、炭化和石墨化后泡沫炭的收率

Table 1 Yields of foams after oxidation, carbonization and graphitization treatment

Green foam	Y_O^b /wt%	Y_C^c /wt%	Y_G^d /wt%
F1	103.35	83.44 (86.24) ^a	97.26 (83.87) ^a
F2	102.91	82.85 (85.26) ^a	98.28 (83.79) ^a

a: The data in brackets are the ones calculated based on mesophase pitch; b: Oxidation yield; c: Carbonization yield; d: Graphitization yield

图 3~6 给出了两种泡沫炭在不同处理阶段的 SEM 照片. 由图 3 可以看出, 不同重量的原料沥青在同一发泡模具内经过相同的发泡条件 (温度和时间) 后获得的泡沫炭具有不同的孔径. 对于 F1, 其平均孔径为 700 μ m 左右, 而 F2 为 600 μ m 左右. 由于装料后 F2 的剩余模具空间 (即发泡自由空间) 比 F1 少, 发泡过程中泡沫的形成就会受到较大的限制, 其形成的孔径因而较小. 因此, 在保持模具内总空间一定的情况下, 可以通过调整模具内的加料量来控制泡沫炭的孔径大小. 在实验条件下获得的这两种泡沫炭的壁面均存在较多的孔洞, 说明泡沫炭中孔与孔之间基本上是连通的, 即为开孔结构.

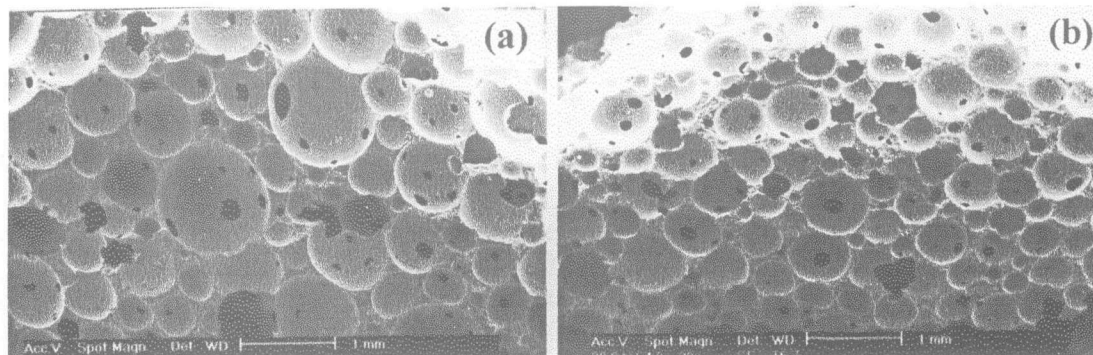


图 3 泡沫炭生料的 SEM 照片 (a) F1; (b) F2

Fig. 3 SEM micrographs of (a) F1 and (b) F2

由图 4 给出的氧化泡沫炭的 SEM 照片可以看出, 泡沫炭经过氧化处理后其孔径大小和形状没有明显的变化, 说明氧化处理在宏观上没有改变泡沫炭原有的立体孔结构。

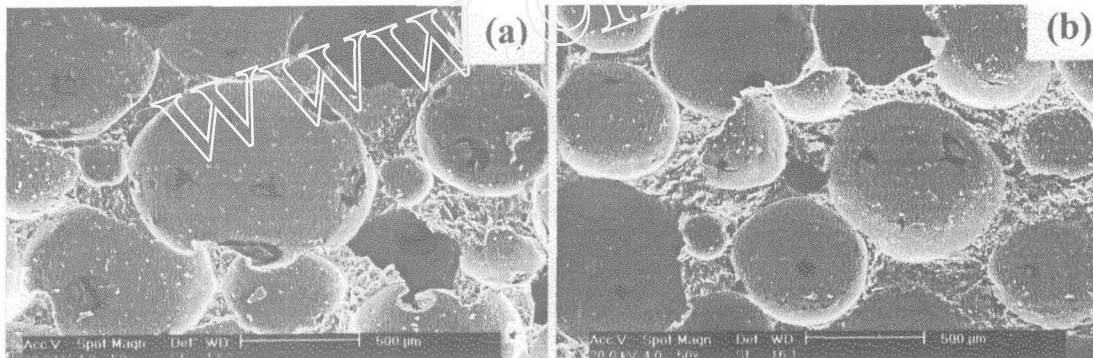


图 4 氧化泡沫炭的 SEM 照片 (a) OF1; (b) OF2

Fig. 4 SEM micrographs of (a) OF1 and (b) OF2

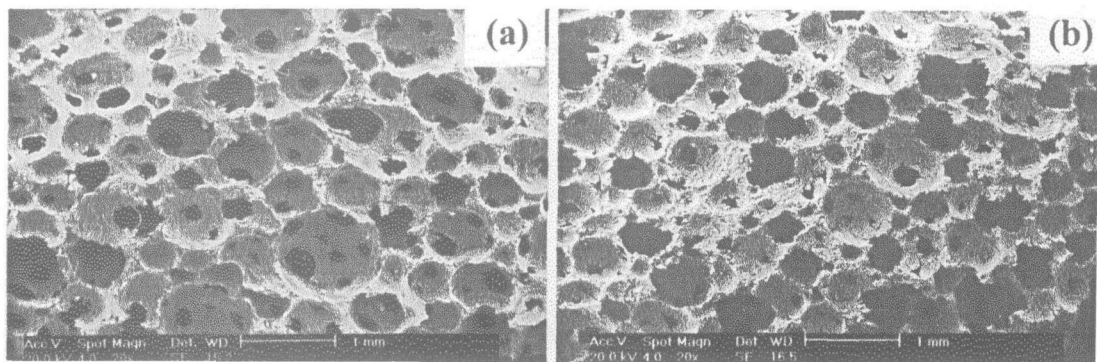


图 5 炭化泡沫炭的 SEM 照片 (a) CF1; (b) CF2

Fig. 5 SEM micrographs of (a) CF1 and (b) CF2

而经过 1000°C 炭化处理后, 泡沫炭的孔径减小、孔壁的开孔变大 (如图 5 所示), 这与炭化过程中有较多轻组分逸出 (如表 1 所示) 有关。同时, 孔壁的收缩造成了孔壁上孔洞的增大, 其结果必然是增大泡沫炭的开孔率。另外, 泡沫炭在炭化过程中没有发生泡沫孔的变形, 说明氧化处理有效地“固化”和保持了泡沫炭的多孔结构。不经过氧化而直接进行炭化

处理的泡沫炭在处理过程中又进一步发泡,形成的泡沫炭强度很差,没有应用价值.

经过 2800°C 石墨化处理后,泡沫炭(如图 6 所示)没有明显的变化,只是孔壁上的孔洞略有扩大,进一步提高了泡沫炭的开孔率.经测试,石墨化泡沫炭 GF1 和 GF2 的孔隙率分别为 82.0% 和 80.0%,开孔率均 >99.0%. GF1 的开孔率 >GF2 说明发泡过程中具有较大自由空间的 F1 在处理 after 更易于为开孔结构.

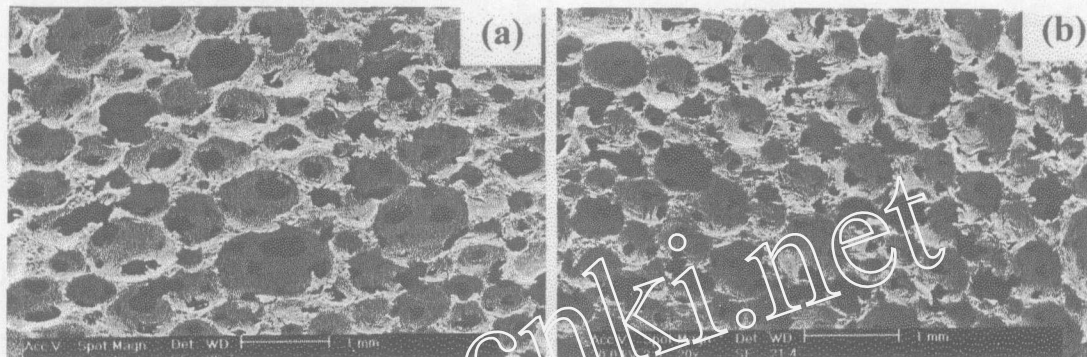


图 6 石墨化泡沫炭的 SEM 照片 (a) GF1; (b) GF2

Fig. 6 SEM micrographs of (a) GF1 and (b) GF2

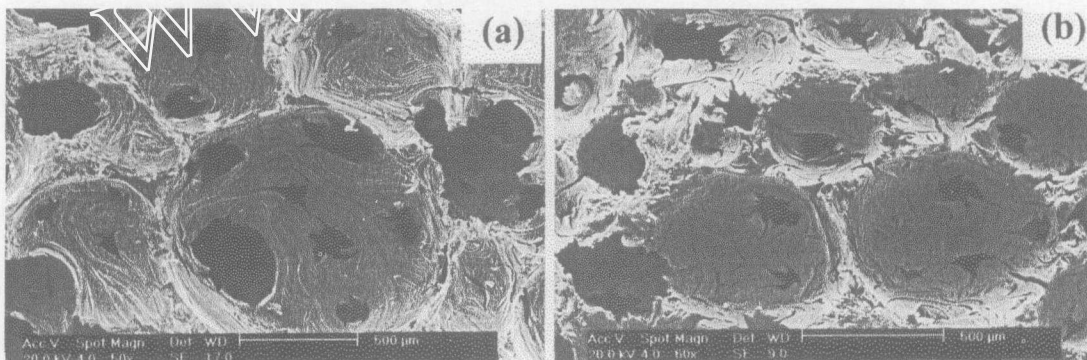


图 7 炭化泡沫炭的放大 SEM 照片 (a) CF1; (b) CF2

Fig. 7 SEM enlarged micrographs of carbonized foams, (a) CF1 and (b) CF2

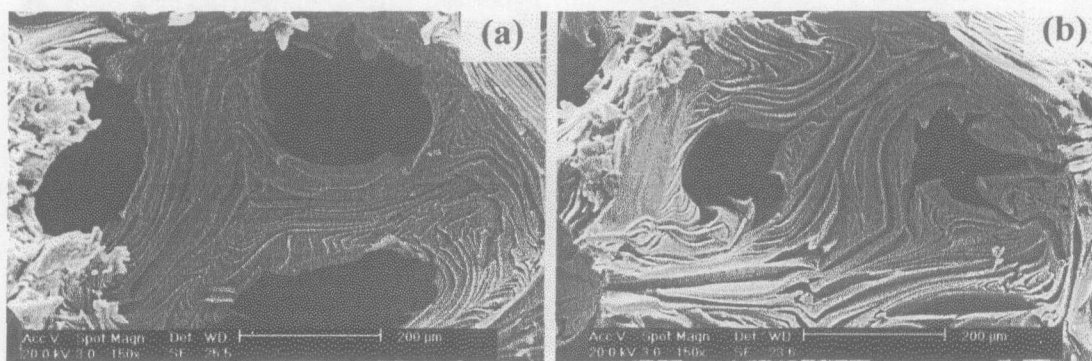


图 8 石墨化泡沫炭的放大 SEM 照片 (a) GF1; (b) GF2

Fig. 8 SEM enlarged micrographs of graphitized foams, (a) GF1 and (b) GF2

图 7 和 8 分别给出了炭化和石墨化泡沫炭的局部放大 SEM 照片.由图 7 所示的炭化泡沫炭照片可以看出, CF1 的孔壁具有比 CF2 更好的取向,且其孔壁开孔也较大.经过

2800°C 的石墨化处理, 泡沫炭的孔壁片层取向均有明显的提高 (如图 8 所示), GF1 的取向仍好于 GF2。泡沫炭孔壁片层的取向接近石墨片层结构, 且泡沫炭的宏观各向同性结构避免了石墨的异性特征, 从而使得这种泡沫炭在三维方向都将具有良好的导电和导热特性。由图 7 和 8 还可以看出, 泡沫炭的平直孔壁连接在一起, 把三个相邻的孔隔开形成“Y”形孔壁结。越靠近孔壁结, 其内部片层取向越差, 即平直孔壁内分子的取向度大于孔壁结内分子的取向度。

3.3 炭化和石墨化泡沫炭的微结构分析

图 9 给出了石墨化泡沫炭的 XRD 图谱, 表 2 给出了根据图谱计算得到的微结构参数。

由图可以看出, 两种泡沫炭的 XRD 图谱与石墨类似, 说明它们均为易石墨化炭材料, 从图谱看不出它们之间的差别。由表 2 所示的微结构参数可知, 大孔泡沫炭 (GF1) 比小孔泡沫炭 (GF2) 的石墨化度高, 说明 GF1 中分子片层间的间距比 GF2 要小, 即 F1 的孔壁结构比 GF2 的孔壁结构更紧密。而 GF1 的 N 、 L_c 、 $L_{a_{101}}$ 和 $L_{a_{100}}$ 均小于 GF2, 说明虽然 GF1 孔壁的石墨化程度较高, 但其内部微晶尺寸较小, 这可能是由于发泡过程中 F1 的发泡程度大 (由其孔径较大可得到证明) 造成的孔壁较薄而不利于微晶长大的缘故。

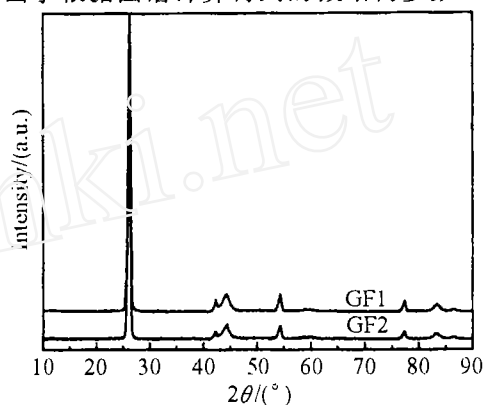


图 9 石墨化泡沫炭的 X 射线衍射图谱
Fig. 9 X-ray diffraction patterns of graphitized foams

表 2 石墨化泡沫炭的微结构参数

Table 2 Microstructure parameters of graphitized foams

Sample	$G^a/\%$	L_c^b/nm	$L_{a_{101}}^c/\text{nm}$	$L_{a_{100}}^d/\text{nm}$	N^e
GF1	79.4	34.0	26.7	18.9	100
GF2	71.4	35.9	29.3	21.7	103

a: Graphitization degree, $G = (0.3440 - d_{002})/(0.3440 - 0.3354)$; b: Average stacking height of crystallite in direction of c axis, $L_c = 0.89\lambda/(\beta_{002} \cdot \cos\theta_{002})$, $\lambda = 0.15418\text{nm}$; c and d: Average size of crystallite, $L_{a_{101}} = 1.84\lambda/(\beta_{100} \cdot \cos\theta_{101})$, $l=0$ and 1 , $\lambda = 0.15418\text{nm}$; e: Average carbon layer number in the direction of c axis, $N = L_c/d_{002} + 1$

4 结论

利用限定尺寸法对中间相沥青发泡后获得了泡沫炭, 再把泡沫炭进行氧化、炭化和石墨化处理得到了结构良好的炭化和石墨化泡沫炭。通过对获得的泡沫炭的形貌、结构等特征进行分析后得出如下结论。

1. 对实验中使用的中间相沥青而言, 460°C 发泡 30min 可以获得孔径比较均一且有大量开孔的泡沫炭。调整发泡过程中模具自由空间的大小可以控制生成泡沫炭的孔径。
2. 氧化处理可以有效地交联泡沫炭中的分子, 使泡沫炭在进一步的炭化处理过程中保

持泡沫炭原有的孔结构。泡沫炭中的小分子物质在炭化处理过程中大部分逸出,造成了泡沫炭的孔收缩且孔壁的层状炭结构明显。石墨化处理可以进一步促进泡沫炭内部结构的调整,使其结构接近石墨的片层结构。

3. 泡沫孔壁由“Y”的孔壁结和平直孔壁构成。孔壁结中心的分子取向不如平直孔壁内的分子取向有序。经过炭化和石墨化后,两种不同孔径的泡沫炭具有不同的孔壁分子取向程度,大孔泡沫炭的取向度较高,但其内部的平均微晶尺寸较小。

参考文献

- [1] Gallego N C, Klett J W. *Carbon*, 2003, **41**: 1461-1466.
- [2] Klett J W, McMillan A D, Gallego N C, *et al.* *Carbon*, 2004, **42**: 1849-1852.
- [3] Klett J W. Process for making carbon foam. US, Patent, 6033503, 2000.
- [4] Klett J, Hardy R, Romine E, *et al.* *Carbon*, 2000, **38**: 953-973.
- [5] Watanabe F, Mochida I. *Tanso*, 2004, **212**: 99-105.
- [6] Li K, Luan Z Q. *New Carbon Materials*, 2004, **49**(1): 77-78.
- [7] Griffith G. *Industrial Heating*, 2002, **000**(11): -E3-E3.
- [8] Umemoto K, Saito S. *Physical Review B*, 2001, **64**(19): 193409-1-3.
- [9] Li T Q, Wang C Y, Liu X J, *et al.* *Chinese Science Bulletin*, 2004, **49**(11): 1105-1110.

Preparation and Structure Characterization of Mesophase Pitch-based Carbon Foam

LI Tong-Qi, WANG Cheng-Yang

(Key Laboratory for Green Chemical Technology of State Education Ministry, School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin 300072, China)

Abstract: Green foams were prepared from a petroleum-derived mesophase pitch by using the size-restriction foaming method and the foams were further oxidized, carbonized and graphitized, consequently carbon foams with excellent cell structure were obtained. SEM and XRD were used to observe the morphologies and analyze the structures of foams. The results show that the cell size can be altered by controlling the free space in mold. During carbonization and consequently graphitization of foams, cell diameter reduces and the orientation of molecules in cell walls improves, approaching that of graphite. The walls of foam cells are built up by even ones and “Y” type junctions. The former has better molecular orientation than the latter. It is also found that the foam with large cells will have more close-grained molecular arrangement, but the crystallites in them are smaller.

Key words mesophase pitch; carbon foam; porous material; graphitizable carbon material