文章编号:0253-9993(2013)07-1260-05

添加氧化石墨烯对煤沥青成焦行为的影响

蔡秋红,林起浪,陈智明,马志超

(福州大学 材料科学与工程学院,福建 福州 350108)

摘 要:采用 TEM 观察添加异氰酸苯酯改性的氧化石墨烯(*i*GONSs)的微观结构,采用 TGA 研究添 加*i*GONSs 前后煤沥青的热解行为,采用偏光显微镜研究添加*i*GONSs 前后煤沥青焦化产物的光学 组织,采用 XRD 研究添加*i*GONSs 对煤沥青焦化产物微晶结构的影响。研究表明,添加*i*GONSs 后,煤沥青的热分解温度变大,热失重率变小,其耐热性能变好;*i*GONSs 对煤沥青碳质中间相的形 成起到成核和抑制生长的作用,这使得最终焦化产物的光学各向异性单元尺寸变小;随着*i*GONSs 添加量的增加,焦化产物的微晶层间距增大,平均微晶高度和平均微晶宽度减小。

关键词:煤沥青;氧化石墨烯;焦化;光学组织

中图分类号:TQ522.65 文献标志码:A

Effect of graphene oxide nanosheets addition on the coking behavior of coal-tar pitch

CAI Qiu-hong, LIN Qi-lang, CHEN Zhi-ming, MA Zhi-chao

(College of Materials Science and Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China)

Abstract: Microstructure of the addition of phenyl isocyanate-modified graphene oxide nanosheets (iGONSs) was examined using transmission electron microscope (TEM) and physical adsorption analyzer, and thermal behaviors of the coal-tar pitch with different iGONSs contents were investigated by thermogravimetric analysis (TGA). In addition, the optical texture and micro-crystal structure of resultant coke of the coal-tar pitch with different iGONSs contents were characterized using reflected polarized light microscopy and X-ray diffraction (XRD), respectively. The results show that with the addition of iGONSs, the thermal stability of coal-tar pitch increases, the weight loss temperature and coke value are improved. The addition of iGONSs plays a role in both the nucleation and the growth inhibition of carbonaceous mesophase, leading to a decrease in the anisotropic domain size of resultant cokes. With the increase in the a-mount of iGONSs, the interlayer spacing of the coke increases, while its average crystallite height and average crystallite width decrease.

Key words: coal-tar pitch; graphene oxide nanosheets; coking; optical texture

煤沥青是炭材料生产中最重要、最基本的原料之 一^[1-4]。由于煤沥青具有资源丰富、价格低廉、含碳 量高、流动性好、易石墨化等优点,因此,煤沥青常用 来作为炭材料的前驱体^[5]。然而,未经改性的煤沥 青的残炭率较低,炭化过程容易形成较大的空隙和微 裂纹,造成炭材料密度下降、机械强度降低、抗氧化能 力差等问题,这极大限制了煤沥青在炭材料领域的应 用,为此需要对煤沥青进行改性处理。为了提高煤沥 青基炭材料的力学性能,国内外碳素研究人员在煤沥 青中添加炭黑、石墨粉、短切炭纤维、纳米碳管等增强 剂,取得了一定的效果^[6-7]。石墨烯是一种新型炭材 料(通常将厚度为单碳层的大平面碳共轭结构称为 单层石墨烯,厚度在 2 ~ 10 碳层的称为多层石墨 烯),其独特而完美的结构使它具有优异的电学、力

收稿日期:2012-05-29 责任编辑:张晓宁

基金项目:国家自然科学基金资助项目(50802015);福建省自然科学基金资助项目(2010J01280)

作者简介:蔡秋红(1987—),女,福建南安人,硕士研究生。E-mail:qiuhongcai@yahoo.cn。通讯作者:林起浪,Tel:0591-22866532,E-mail: linqilang@fzu.edu.cn

学、热学和光学等特性^[8-10],是目前人类已知强度最高的物质,因此可作为纳米复合材料优良的增强剂^[11]。然而,未经改性的石墨烯即使经过长时间的超声处理也不能得到均匀分散,这限制了其进一步的应用和发展^[12]。

为了解决石墨烯的分散问题,需要对石墨烯进行 改性处理。氧化石墨烯是石墨烯的重要派生物,其结 构与石墨烯基本相同,经超声处理后能够很好地分散 在水中,但是难以分散在其他有机溶剂中,因此有必 要对其进行改性处理。经过异氰酸苯酯改性的氧化 石墨烯(*i*GONSs)可在溶剂(如 N,N-二甲基甲酰胺) 中形成稳定的悬浮液^[13]。考虑到煤沥青与纳米碳管 具有很好的物理化学相容性^[14],由于石墨烯与纳米 碳管具有相近的物理化学结构,并且煤沥青在 N,N-二甲基甲酰胺具有较高的溶解性。因此,采用液相分 散的方法可制备出分散性和稳定性较好的 *i*GONSs 改性煤沥青。基于石墨烯的优异特性,这种改性煤沥 青有望成为炭材料性能优良的前驱体。笔者研究了 添加 *i*GONSs 对煤沥青成焦行为的影响。

1 实 验

1.1 原料与试剂

煤沥青:软化点 86 ℃,喹啉不溶物含量 6.8%, 二甲基甲酰胺不溶物含量 83%,残炭率 50.1%,取自 武钢焦化厂;鳞片石墨:分析纯,青岛市天和石墨有限 公司;异氰酸苯酯、浓硫酸、盐酸、高锰酸钾、二氯甲 烷、N,N-二甲基甲酰胺均为市售分析纯。

1.2 *i*GONSs 的制备

采用 Hummers 法^[14] 制备氧化石墨, 然后采用 Stankovich 报道的方法^[15] 制备质量溶度为 1 mg/mL的*i*GONSs 悬浮液(溶剂为N,N-二甲基甲酰胺)。所制备的*i*GONSs 的C,H,N 元素的质量分数分别为54.81%, 3.19%, 3.29%。

1.3 煤沥青的改性

称取 20 g 煤沥青粉置于带搅拌器、回流冷凝管、 温度计的 500 mL 三口瓶中,按一定的质量分数加入 已制好的 *i*GONSs 悬浮液,采用油浴升温度至 120 ℃,采用减压蒸馏的方法蒸馏出溶剂 N,N-二甲 基甲酰胺后升温至 140 ℃,搅拌 10 min 后倒入 200 mL 的烧杯中,然后移入 200 ℃烘箱中真空脱气 泡 2 h,以充分脱除 N,N-二甲基甲酰胺,冷却至室温 后即为 *i*GONSs 改性的煤沥青。*i*GONSs 添加量为煤 沥青质量分数 0,0.5%,1.0%,1.5% 的改性煤沥青 分别标记为 PG₀,PG_{0.5},PG_{1.5},改性煤沥青样品 研磨至 60 目备用。取 2 g 左右的改性煤沥青样品放 入坩埚,然后置于氩气保护的气氛炉中以5℃/min 的速率升温至特定温度(450或800℃),并保温一段 时间后随炉冷却后取出。

1.4 性能测试

采用 JEM-2000EX 透射式电子显微镜对 iGONSs 进行微观结构分析,加速电压为200 kV。采用 Micrometrics ASAP2000 自动吸附仪在-196 ℃下测定 iGONSs 吸附-脱附等温线,测量之前样品在150 ℃下 真空脱气10h。采用BET法计算其总比表面积,采 用 BJH 法计算其平均孔径,并由相对压力 p/p。=0.99 时 N,吸附量计算其孔容积。采用 SDT-Q600 型热分 析仪研究添加 iGONSs 前后煤沥青的热解行为,操作 条件:N, 气氛中以10 ℃/min 的速率升温,N, 流量为 100 mL/min。采用 DDM-300C 型光学显微镜观察添 加 iGONSs 前后煤沥青焦化产物的光学结构,焦化产 物用环氧树脂固化后,经磨片、抛光后制得样片。采 用 Philip X'Pert 型衍射仪对 iGONSs 改性煤沥青的焦 化产物微晶结构进行分析,仪器参数:铜靶,管电压 40 kV,管电流 35 mA,扫描范围 20°~70°,步长为 0.033° 。微晶层间距 (d_{002}) 、平均微晶高度 (L_{c}) 、平 均微晶大小(L_a)的计算公式为

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

$$L_{\rm c} = 0.89\lambda / (\beta_{002} \cos \theta_{002})$$
 (2)

$$L_{\rm a} = 1.77\lambda / (\beta_{100} \cos \theta_{100}) \tag{3}$$

式中, $\lambda = 0.154 \text{ nm}$; θ 为衍射角; β_{002} , β_{100} 为各峰的半峰高。

2 结果与讨论

2.1 *i*GONSs 的结构分析

图 1(a)为所制备 *i*GONSs 的低倍率 TEM 图,可 以看出,*i*GONSs 呈现出褶皱的丝绸状物,这种氧化石 墨烯是由许多单层的石墨片层相互聚集从而形成的 比表面积较大的团聚体^[15]。图 1(b)为高分辨率下 *i*GONSs 边界侧面的 TEM 图,可以看出 *i*GONSs 是由 6~8 层的单层石墨片状结构所堆积成的,并且从其 电子衍射花样可以看到衍射圆环微弱且弥散,说明氧 化石墨剥离得比较充分,从而失去了其原来的长程有 序性,表现出非晶结构的特性。与其他的氧化石墨烯 比较,*i*GONSs 含有一定数量的与苯环相连接的氨基 甲酸酯官能团,这保证氧化石墨烯在溶剂 N,N-二甲 基甲酰胺中具有优良的分散性和稳定性^[15]。

图 2 为 *i*GONSs 的 N₂ 吸附-脱附等温线。根据 IUPAC 的分类,该吸附-脱附等温线属于典型的 IV 型吸附-脱附等温线。可以看出,在低的相对压力区 (*p*/*p*₀<0.1)有微弱的吸附量,表明 *i*GONSs 含有少部



图 2 iGONSs 的 N₂ 吸附-脱附等温线

Fig. 2 N2 adsorption-desorption isotherms of the *i*GONSs

分的微孔,而在高的相对压力区(*p*/*p*₀>0.9),吸附量随着相对压力的增大迅速增加,这种吸附发生在石墨 烯平面结构的外表面以及石墨烯堆积形成的大孔内 表面^[16]。另外,迟滞环的存在表明*i*GONSs 具有介孔 材料的特征。通过 BET 法和 BJH 法计算得*i*GONSs 的比表面积为 142.4 m²/g、总孔容为 0.58 cm³/g、平 均孔径为 16.2 nm,*i*GONSs 的这种结构有利于与煤 沥青形成较大的界面面积。

2.2 添加 iGONSs 前后煤沥青的热解行为

图 3 为添加 iGONSs 前后煤沥青的 TG/DTG 曲 线。从TG曲线可以看出,添加 iGONSs 前后煤沥青 的热解行为发生了一定的变化。通过 TG 曲线可求 出改性煤沥青的热分解起始和终止温度。未添加 iGONSs 的煤沥青(PG₀)的热分解起始温度为 240 ℃,热分解终止温度为 556 ℃,1 000 ℃时的残炭 率为 31.2%。随着 iGONSs 添加量的增加,改性煤沥 青的热分解起始温度提高,热分解终止温度降低,残 炭率增加。当 iGONSs 的添加量为煤沥青质量的 1.5% 时, iGONSs 改性煤沥青(PG15)的热分解起始 温度、热分解终止温度和残炭率分别为250,544 ℃和 35.0%。从 DTG 曲线可以看出,在 130~160 ℃有不 明显的失重峰,这可能是改性煤沥青中滞留的 N,N-二甲基甲酰胺挥发引起的,根据 TG 曲线可得知其挥 发量在 0.3% 以下。另外, iGONSs 的加入使得煤沥青 的质量变化速率变小,最大质量变化速率时的温度变 大。由上分析可知,*i*GONSs 的加入在一定程度上改变 煤沥青热解行为。由于氧化石墨烯具有较好的耐热性 和较大的比表面积^[17],*i*GONSs 含有一定量的氨基甲 酸酯官能团,这些特性使得*i*GONSs 可与煤沥青产生良 好的界面结合,从而形成耐热性较稳定的结构。



2.3 添加 iGONSs 前后煤沥青焦化产物的光学组织

图 4 为改性煤沥青经 450 ℃处理 2 h 所得产物 的光学结构。可以看出,随着 iGONSs 的加入,煤沥 青热解产物的光学组织发生了很大的变化。PG。存 在大量不规则球形的中间相小球体(粒径5~ 50 μm),这时所形成的中间相因聚合体系黏度的增 加开始不具备在表面张力的作用下形成球形的条件; PG₀₅形成大量粒径约为15 μm 的中间相小球体,并 且其球形度保持较好; PG1.0 经450 ℃处理2h后形 成更多数量的中间相小球体,但是其粒径变小(约 5 μm); PG1, 形成中间相小球体的数量增加, 其粒径 进一步变小(约1 µm)。由以上分析可知,随着 iGONSs 添加量的增加,煤沥青热解产物中间相小球 的数量增加,粒径变小,说明添加 iGONSs 对煤沥青 中间相的形成起到成核和抑制生长的作用。一般而 言,中间相小球的形成要经过成核、生长和融并3个 过程,固体颗粒(如炭黑、石墨粉、纳米碳管等)的加 入不仅能起到成核剂作用,而且在一定程度上抑制体 中间相的形成。iGONSs 具有大平面碳共轭结构的特 征,可为中间相小球的形成提供良好的成核点。然 而, iGONSs 由于具有较大的比表面积,并且可与煤沥 青产生良好的界面结合,将导致煤沥青复合体系的流 变性能变差,这不利于煤沥青中间相的发展,另外, iGONSs 的大平面碳共轭结构也阻碍了中间相小球之 间的融并。

图 5 为 *i*GONSs 改性煤沥青经 800 ℃处理 1 h 所 得焦化产物的光学结构。可以看出,*i*GONSs 的加入 对煤沥青焦化产物的光学结构有很大的影响。PG₀ 经 800 ℃ 处理 1 h 后,其光学结构是超镶嵌组织;







Fig. 4 Optical micrographs of products obtained form coal-tar pitch with different iGONSs contents carbonized at 450 °C for 2 h





Fig. 5 Optical micrographs of cokes obtained form coal-tar pitch with different iGONSs contents carbonized at 800 °C for 1 h

PG_{0.5}的光学结构是由大部分的超镶嵌组织和小部分的细粒组织组成的复合体;PG_{1.0}的光学结构是由大部分的细粒组织和小部分的超镶嵌组织组成的复合体;PG_{1.5}的光学结构是细粒组织。由以上分析可知,随着*i*GONSs添加量的增加,煤沥青焦化产物的光学 各何异性单元尺寸变小,其晶粒得到细化。上述光学 结构的形成与煤沥青的特性和*i*GONSs的加入密切 相关:一方面,煤沥青具有较宽的分子量分布,在热聚 合过程中容易因反应活性不同,导致中间相晶核的生 长速度不一致^[18-19];另一方面,*i*GONSs 不仅可起到 成核剂作用,促进中间相小球的形成,而且使煤沥青 中间相的生长环境变差,不利于中间相小球的生长, 从而形成光学各何异性单元尺寸较小的细粒组织。

2.4 添加 *i*GONSs 的煤沥青焦化产物的微晶结构

图 6 为添加不同含量 *i*GONSs 的改性煤沥青经 800 ℃处理1 h 所得焦化产物的 XRD 谱图。可知,添 加 *i*GONSs 前后煤沥青的焦化产物的微晶结构发生 了较大的变化,均出现石墨微晶结构所产生的特征衍 射,即衍射峰(002)和(100),但是其 XRD 谱呈现出 明显的不对称,说明煤沥青和 *i*GONSs 改性煤沥青焦 化产物的晶体结构不完善。(002)晶面衍射峰和 (100)晶面衍射峰随着 *i*GONSs 含量的增加而逐渐变 得漫散和模糊,表明其焦化产物的结构随着 *i*GONSs 含量的增加,有序性和规整性逐渐减小。依据式 (1)~(3)计算 *i*GONSs 改性煤沥青焦化物的微晶结 构参数,结果见表 1。可知,随着 *i*GONSs 含量的增 加,其微晶层间距 *d*₀₀₂ 增大,平均微晶高度 *L*_c 减小, 平均微晶宽度 *L*_a 减小。



图 6 添加 *i*GONSs 前后的煤沥青经 800 ℃处理 1 h 后焦化产物的 XRD 谱图

Fig. 6 XRD pattern of cokes obtained from coal-tar pitch with different *i*GONSs contents carbonized at 800 ℃ for 1 h

3 结 论

(1)添加 iGONSs 前后煤沥青的热解行为发生了

Table 1 Microstructure parameters of cokes obtain from coal-tar pitch with different <i>i</i> GONSs contents							
样品	2θ ₀₀₂ /(°)	$eta_{002}/(^{\circ})$	d_{002} /nm	$L_{\rm C}/\rm{nm}$	$2 heta_{100}/(^\circ)$	$oldsymbol{eta}_{100}/(^{\circ})$	$L_{\rm a}/{\rm nm}$
PG_0	25.59	4.75	0.3477	1.695	43.52	5.32	3.005
PG _{0.5}	25.48	4.96	0.349 2	1.623	43.37	5.56	2.880
PG _{1.0}	25.38	4.98	0.350 5	1.616	43.28	5.91	2.843
PG _{1.5}	25.30	5.01	0.351 6	1.606	43.18	6.03	2.654

表 1 iGONSs 改性煤沥青焦化产物的微晶结构参数

很大的变化。随着 iGONSs 添加量的增加,改性煤沥 青的热分解起始温度和残炭率增加,热分解终止温度 降低。

(2) iGONSs 对煤沥青碳质中间相的形成起到成 核和抑制生长的作用。随着 iGONSs 添加量的增加, 煤沥青热解产物中间相小球的数量增加,粒径变小。

(3)添加少量的 iGONSs 对煤沥青焦化产物的光 学组织有显著的影响。随着 iGONSs 添加量的增加, 沥青焦化产物的光学各向异性单元尺寸变小,晶粒得 到细化。

(4)添加 iGONSs 对煤沥青焦化产物的微晶结构 有很大的影响。随着 iGONSs 添加量的增加,煤沥青 焦化焦化产物的微晶层间距增大,平均微晶高度和平 均微晶宽度减小。

参考文献:

- 罗道成,刘俊峰,郑李辉,等.煤焦油软沥青中多环芳烃的分离 [1] 及其成分分析[J]. 煤炭学报,2011,36(11):1901-1905. Luo Daocheng, Liu Junfeng, Zheng Lihui, et al. Separation of polycyclic aromatic hydrocarbons in soft pitch from coal tar and its compositions analysis[J]. Journal of China Coal Society, 2011, 36(11): 1901-1905.
- [2] Brzozowska T, Zielinski J, Machnikowski J. Effect of polymeric additives to coal tar pitch on carbonization behaviour and optical texture of resultant cokes [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 1998, 48(1): 45-58.
- [3] Mochida I, Korai Y, Ku C H, et al. Chemistry of synthesis, structure, preparation and application of aromatic-derived mesophase pitch [J]. Carbon, 2002, 38(2): 305-328.
- [4] Marsh H, Martinez-Escandell M, Rodriguez-Reinoso F. Semicokes from pitch pyrolysis; mechanisms and kinetics [J]. Carbon, 1999, 37 (3):363-390.
- [5] 林起浪,李铁虎.对甲基苯甲醛改性煤沥青的流变行为[J].煤 炭学报,2007,32(10):1075-1078. Lin Qilang, Li Tiehu. Rheogical behavior of coal-tar pitch modified with p-methyl benzaldehyde [J]. Journal of China Coal Society, 2007,32(10):1075-1078.
- [6] Blanco C, Santamaría R, Bermejo J, et al. Pitch-based carbon composites with granular reinforcements for frictional applications [J].

Carbon, 2000, 38(7): 1043-1051.

- [7] Chen YL, Li TH, Fang CQ, et al. In situ preparation and mechanical properties of CNTs/MCMBs composites [J]. Composites Part B: Engineering, 2013, 47: 290-297.
- [8] Fang M, Wang K G, Lu H B, el al. Covalent bonded polymer-graphene nanocomposites [J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2010, 48(19); 4262-4267.
- Verdejo R, Bujans F B, Rodriguez-Perez M A, et al. Functionalized [9] graphene sheet filled silicone foam nanocomposites [J]. Journal of Materials Chemistry, 2008, 18(19): 2221-2226.
- [10] Gomez-Navarro C, Weitz R T, Bittner A M, et al. Electronic transport properties of individual chemically reduced graphene oxide sheets [J]. Nano Letters, 2007, 7(11): 3499-3503.
- Xu Y X, Hong W J, Bai H, et al. Strong and ductile poly(vinyl al-[11] cohol)/graphene oxide composite films with a layered structure [J]. Carbon, 2009, 47(15): 3538-3543.
- [12] Stankovich S, Dikin D A, Dommett G H B, et al. Graphene-based composite materials [J]. Nature, 2006, 442; 282-286.
- Andrews R, Jacgues D, Rao A M, et al. Nanotube composite carbon [13] fibers[J]. Applied Physics Letters, 1999, 75(9):1329-1331.
- [14] Hummers W S, Offeman J R E. Preparation of Graphitic Oxide[J]. Journal of American Chemical Society, 1958, 80(6):1339-1339.
- [15] Stankovich S, Dikin D A, Piner R D. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide [J]. Carbon, 2007, 45(7): 1558-1565.
- [16] Shen B S, Ding J J, Yan X B, et al. Influence of different buffer gases on synthesis of few-layered grapheme by arc discharge method [J]. Applied Surface Science, 2012, 258(10): 4523-4531.
- [17] Wang W P, Pan C Y. Synthesis and characterizations of poly(ethylene oxide) methyl ether grafted on the expanded graphite with isocyanate groups [J]. European Polymer Journal, 2004, 40(3):543-548
- 黄蕴青,林起浪,马志超,等.添加稻壳木质素/SiO,复合物对 [18] 煤沥青成焦行为的影响[J].煤炭学报,2012,37(2):336-339. Huang Yunqing, Lin Qilang, Ma Zhichao, et al. Effect of lignin/silica hybrid addition on the coking behavior of coal-tar pitch [J]. Journal of China Coal Society, 2012, 37(2): 336-339.
- 李凤娟,李铁虎,庄 强,等.添加碳纳米管对中间相炭微球制 [19] 备的影响[J].煤炭学报,2010,35(4):676-679. Li Fengjuan, Li Tiehu, Zhuang Qiang, et al. Effect of carbon nanotubes addition on the preparation of mesocarbon microbeads [J]. Journal of China Coal Society, 2010, 35(4):676-679.