

# 煤沥青改性中间相炭微球制备高密高强石墨的研究<sup>\*</sup>

刘洪波<sup>1,3†</sup>, 秦冬杰<sup>1</sup>, 陈惠<sup>1,3</sup>, 刘金平<sup>2,3</sup>, 杨程<sup>2,3</sup>, 侯冬冬<sup>1</sup>

(1. 湖南大学材料科学与工程学院, 湖南长沙 410082; 2. 湖南省长宇新型炭材料有限公司, 湖南宁乡 410600; 3. 湖南省高性能炭石墨材料工程技术中心, 湖南宁乡 410600)

**摘要:**为解决低粘结组分中间相炭微球(MCMB)自烧性较差的问题,采用热分析和扫描电镜等表征方法,研究了煤沥青种类对改性MCMB粉体烧结性能及其所制备的石墨材料性能的影响。结果表明,采用溶液混合法可在MCMB粉体( $D_{50}=23\ \mu\text{m}$ )表面均匀包覆一层煤沥青,并显著提高了低粘结组分MCMB粉体的烧结性能。以改性MCMB粉体为原料经等静压成型、焙烧和石墨化处理所制备的石墨材料均匀致密,抗折强度明显高于以未经改性处理的MCMB粉体为原料制备的石墨材料(22 MPa),并按改性用高温沥青、改质沥青和中温沥青的顺序依次升高,分别为27.7 MPa、42.7 MPa和56.9 MPa。

**关键词:**煤沥青;中间相炭微球;高密高强石墨材料;力学性能

**中图分类号:** TB332

**文献标志码:** A

## Research on High-density and High-strength Graphite Materials Prepared from Mesophase Microbeads Modified by Coal-tar Pitch

LIU Hongbo<sup>1,3†</sup>, QIN Dongjie<sup>1</sup>, CHEN Hui<sup>1,3</sup>, LIU Jinping<sup>2,3</sup>, YANG Cheng<sup>2,3</sup>, HOU Dongdong<sup>1</sup>

(1. College of Materials Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China;

2. Hunan Changyu New Carbon Materials Co. Ltd, Ningxiang 410600, China;

3. Hunan High Performance Carbon Graphite Material Engineering Technology Research Center, Ningxiang 410600, China)

**Abstract:** To deal with the problem of mesophase microbeads(MCMB) with a poor sinterability in less binder, thermal analysis and SEM were used to study the influence of different types of coal tar pitch on the sinterability of MCMB powder and performance of the graphite bulks. The results demonstrate that coal tar pitch can coat the surface of the MCMB( $D_{50}=23\ \mu\text{m}$ ) uniformly by dissolving the pitch and blending the mixture, so that the modified MCMB was obtained and the sinterability was improved. The graphite prepared from the modified MCMB was obtained by successive process of isostatic pressing, baking and graphitization, which had a dense and uniform micro-structure. And the flexural strength of the materials was obviously higher than those(22 MPa) made of unmodified MCMBs, and it increased to 27.7 MPa, 42.7 MPa and 56.9 MPa, corresponding to the sequence of high softening pitch, modified pitch and middle softening pitch, respectively.

**Key words:** coal tar pitch; MCMB; high-density and high-strength graphite materials; mechanical properties

<sup>\*</sup> 收稿日期:2017-02-12

基金项目:湖南省科技计划资助项目(2015GK1025)

作者简介:刘洪波(1958-),男,湖南郴州人,湖南大学教授

† 通讯联系人, E-mail: hndxlhb@163.com

中间相炭微球(MCMB)是采用特殊方式从沥青母体中分离出来的微米级(5~100 μm)各向异性小球体<sup>[1]</sup>,由于具有形状规则、堆积密度高、易石墨化等优点,已成为制备活性炭、催化剂载体、锂离子电池负极等高性能炭材料的优质前驱体<sup>[2]</sup>。此外,由于其一定的自烧结性,在制备高密度高强度石墨材料方面的应用也引起了研究者的广泛关注<sup>[3]</sup>。

对 MCMB 进行改性处理是改善其自烧结性的主要途径。常用的改性方法是对 MCMB 进行预氧化处理调节 β 树脂的含量、粘度、含氧量来改善其自烧结性能<sup>[4-5]</sup>,但该方法仅适合于 β 树脂含量较高的 MCMB,且生产效率低、成本高;对 α 树脂含量较低、自烧结性较差的 MCMB 通常采用超细化<sup>[6-7]</sup>和添加粘结剂<sup>[8-9]</sup>等方法进行改性,但存在超细化处理较困难,粘结剂添加量较少且分散不均匀等问题,难以实现工业化生产。

为尽可能利用已实现规模化工业生产的低粘组份的 MCMB 粉体,解决低粘组份 MCMB 自烧结性较差的问题,本文提出了通过溶液混合法在 MCMB 粉体表面均匀包覆一层煤沥青,提高其自粘组份含量的设想,研究了煤沥青种类对改性 MCMB 粉体及其所制备的石墨材料结构和性能的影响,初步探讨了煤沥青种类对提高石墨材料体积密度和抗折强度的微观机制。

## 1 实验

### 1.1 原材料及化学试剂

中间相炭微球(MCMB):台湾中钢炭素化学股份有限公司提供,甲苯不溶物 99.2%(质量分数,下同),喹啉不溶物 96.3%,灰分 0.25%,挥发物 7.68%,粒径分布 D50 为 23 μm。

煤沥青:高温沥青 HS(软化点 280 °C,喹啉不溶物 25.0%,THF 不溶物 67.9%),济宁炭素有限公司生产;改质沥青 MP(软化点 104.5 °C,喹啉不溶物 17.8%,THF 不溶物 40.3%),武汉钢铁有限公司焦化厂生产;中温沥青 MS(软化点 90.8 °C,喹啉不溶物 5.7%,THF 不溶物 17.4%),上海宝钢化工有限公司生产。

四氢呋喃(THF):天津彩云飞化工公司生产,纯度 99.9%,沸程 65~66.5 °C。

### 1.2 煤沥青改性中间相炭微球的制备

采用溶液混合法制备煤沥青改性 MCMB:将煤沥青在摇摆式粉碎机(WJX-A250)中破碎成粉,准确称取一定质量的煤沥青粉,溶解在 300 mL 的 THF 溶剂中制成沥青的 THF 溶液。然后将 400 g

MCMB 粉体加入煤沥青的 THF 溶液中,通过机械搅拌形成均匀的混合物。实验发现当 THF 溶剂与 MCMB 粉体按(3~4):5 的体积比混合时可确保机械搅拌后形成均匀的糊状混合物,且混合物粘度较高,不会出现明显的溶液分层和 THF 不溶物沉降等影响混合均匀性的现象。

将混合物均匀铺展在不锈钢盘中,放入 110 °C 的干燥箱中脱溶剂 12 h。冷却至室温后,采用摇摆式粉碎机(WJX-A250)使改性后的 MCMB 颗粒分散,制得煤沥青改性的 MCMB 粉体(沥青含量为 10%)。为阐述方便,三种煤沥青改性的 MCMB 粉体及其制备的石墨样品分别简记为 HS-10、MP-10 和 MS-10。

### 1.3 高密高强石墨试样的制备

将煤沥青改性 MCMB 粉体装入 Φ70 mm 的橡胶模具中,密封后放入冷等静压机(LDJ-100/320-300,中国航空工业川西机器厂)中,加压至 150 MPa,脱模后即得直径 53~55 mm、高 97~98 mm 的圆柱形生坯样品。将生坯样品放入硅碳棒炉(RTX-14-13,天津电炉厂)中,以石墨粉为保护料在隔绝空气的条件下按照设定的升温曲线升温至 1 100 °C,进行焙烧(炭化)处理,保温 2 h 后随炉冷却至室温。最后将炭化样品放入工业艾奇逊石墨化炉(长宇新型炭材料有限公司)中,在 2 600 °C 下进行石墨化处理。

### 1.4 测试与表征

采用 STA-449C 综合热分析仪,保护气氛为 N<sub>2</sub>,以 10 °C/min 的速率升温至 1 200 °C,对比分析 MCMB 及改性后 MCMB 粉体的 TG/DTG。采用 FEI-Quanta200 型环境扫描电镜观察 MCMB、改性后 MCMB 粉体和石墨试样的表面形貌。

采用三点弯曲法在液压万能试验机 WE-100 上测量石墨试样的抗折强度。按国家标准 YB/T119-1997 测定石墨试样的体积密度,试样尺寸为:15 mm×15 mm×50 mm。石墨试样的体积收缩率 V 和质量损失率 α 计算公式如下:

$$V = \frac{V_0 - V_1}{V_0} \times 100\%$$

$$\alpha = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \times 100\%$$

式中:V<sub>0</sub>、m<sub>0</sub> 分别为石墨化前的体积和质量,V<sub>1</sub>、m<sub>1</sub> 分别为石墨化后的体积和质量。

## 2 结果和讨论

### 2.1 MCMB 改性前后的形貌特征

图 1 为 MCMB 粉体分别经三种煤沥青改性前

后的表面形貌,可见改性前的纯 MCMB 呈球状,表面较光滑且很少附着物,粒径范围为  $10\sim 30\ \mu\text{m}$ ,但大颗粒偏多不利于获得高性能的石墨块材;改性后的 MCMB 表面附着物较多,但基本保持了原来的球状形貌,只有个别颗粒被破坏.对比不同种类煤沥青改性的 MCMB 可以发现,高温沥青或改质沥青主要以铺展或超细微粒的形式附着在 MCMB 颗粒表面,少量以大颗粒的形式分散在 MCMB 颗粒之间(图 1(b)和(c));而中温沥青改性后的 MCMB 颗粒表面较粗糙,附着物的覆盖面积最大,中温沥青主要以铺展或超细微粒的形式附着在 MCMB 颗粒的表面,少量以超细微粒团聚体的形式分散在 MCMB 颗粒之间(图 1(d)).这显然是由于沥青的 THF 溶液中同时存在 THF 可溶物和 THF 不溶物所造成的,THF 可溶物主要铺展在 MCMB 表面而 THF 不溶物则以微粒的形式附着在 MCMB 颗粒的表面或分散在 MCMB 颗粒之间.

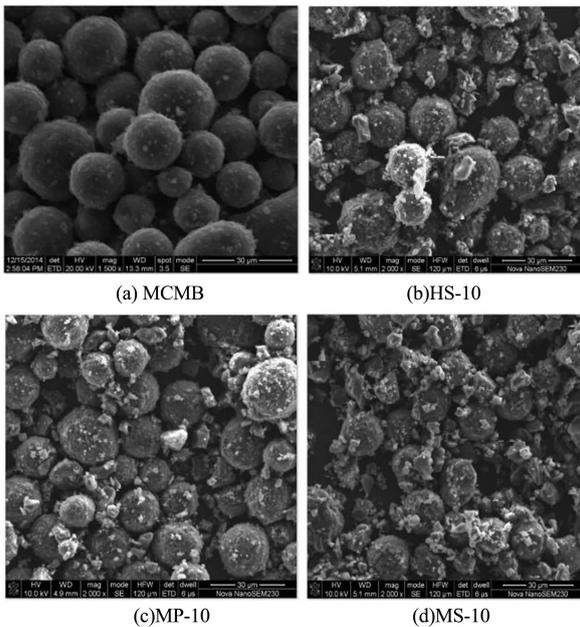


图 1 MCMB 及沥青改性 MCMB 粉体的 SEM 形貌  
Fig. 1 SEM of MCMB and MCMB modified by different pitches

仔细观察可以发现,附着在 MCMB 表面和分散在 MCMB 颗粒之间的沥青微粒的尺寸按高温沥青、改质沥青和中温沥青的顺序递减,而沥青微粒的数目则按高温沥青、改质沥青和中温沥青的顺序递增,与三种沥青中的 THF 不溶物、大分子含量和软化点由高到低的顺序一致<sup>[10]</sup>.

## 2.2 MCMB 改性前后的热失重行为

图 2 分别列出了三种沥青及三种沥青改性 MCMB 前后的 TG/DTG 曲线.可见,改性后 MCMB 的 TG 曲线位于纯 MCMB 的失重曲线之下,在

$1\ 100\ ^\circ\text{C}$  下的残炭率按高温沥青、改质沥青和中温沥青的顺序递减(图 2(b)),与三种纯沥青在  $1\ 100\ ^\circ\text{C}$  下的残炭率排序一致(图 2(a)).对比图 2(a)和图 2(b)可以发现,在  $200\ ^\circ\text{C}$  之前三种沥青均无明显失重,而三种沥青改性 MCMB 则出现明显的失重,这显然是 THF 溶剂未完全脱除所造成的.

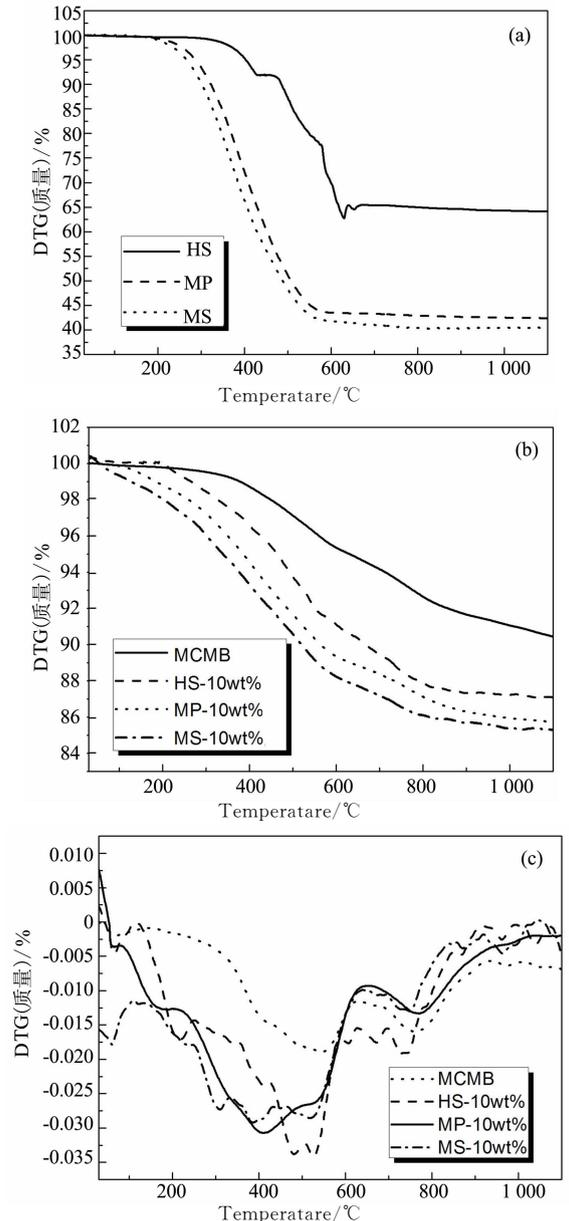


图 2 TG 及 DTG 分析  
Fig. 2 TG and DTG analyse

从图 2(c)可发现,纯 MCMB 与三种沥青改性 MCMB 的 DTG 曲线,均出现了两个失重峰.其中,  $600\ ^\circ\text{C}$  之前的失重峰按纯 MCMB、高温沥青、改质沥青和中温沥青改性的顺序逐渐向低温区偏移并有宽化趋势,  $600\ ^\circ\text{C}$  之后各试样的 DTG 曲线变化趋势和失重峰的位置基本一致.在  $600\ ^\circ\text{C}$  之前,由于残余 THF 溶剂的挥发或低分子有机物的分解反应强于聚

合反应,而低分子有机物的分子量及含量均随高温沥青、改质沥青和中温沥青的顺序依次增加,所以失重峰的位置向低温区移动并由于分子量分布变宽而导致失重峰宽化;当温度超过 600 °C 后,缩聚反应和结构重排起主要作用,在向碳平面网络转化过程中排出大量氢气和少量碳氧化物,形成第二个失重峰,由于经 600 °C 热处理后三种沥青的组分较接近,因此各试样的 DTG 曲线变化趋势和失重峰的位置基本一致。

### 2.3 沥青种类对石墨性能的影响

图 3 对比列出了分别以 MCMB 和三种沥青改性 MCMB 为原料制备的石墨试样的抗折强度、体积密度、体积收缩率和质量损失率。可见,以沥青改性 MCMB 为原料制备的石墨材料的抗折强度明显高于以纯 MCMB 为原料制备的石墨材料,且按高温沥青、改质沥青和中温沥青的顺序依次增加,分别为 27.7 MPa、42.7 MPa 和 56.9 MPa,以中温沥青改性 MCMB 为原料制备的石墨材料 MS-10 的抗折强度最高。

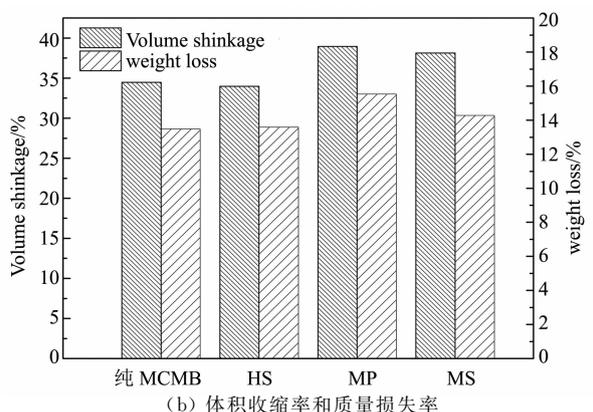
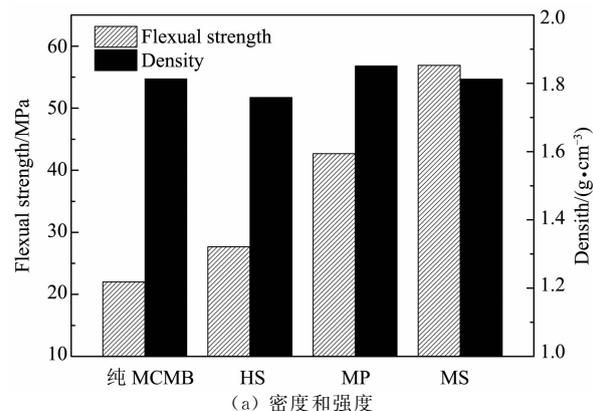


图 3 石墨试样的密度、强度、体积收缩率和质量损失率

Fig. 3 Flexural strength, density of graphites, Volume shrinkage and weight loss of graphites

石墨材料的抗折强度通常随体积密度的增加而增大<sup>[11]</sup>,但从图 3(a)可见,体积密度与抗折强度的变化趋势并不完全一致。以纯 MCMB 为原料制备的石墨材料抗折强度最低,但体积密度却稍高于高温沥青改性的石墨材料;中温沥青改性的石墨材料

体积密度稍低于改质沥青改性的石墨材料,抗折强度却明显高于改质沥青改性的石墨材料。

下面从影响石墨材料体积密度和抗折强度的因素入手,分析产生上述现象的原因。

比较图 3(a)(b)可见,以改质沥青和中温沥青改性 MCMB 为原料制备的石墨材料,质量损失率略高于以纯 MCMB 和高温沥青改性 MCMB 为原料制备的石墨材料,显然与所采用的改质沥青和中温沥青的热失重率高于高温沥青有关,但由于在改性 MCMB 原料中沥青含量偏低(10%),因此沥青种类对试样质量损失率的影响较小。

沥青种类对体积收缩率的影响却不同,在沥青含量相同的条件下,由于改质沥青和中温沥青在热处理过程中发生深度缩聚和结构重排所引起的体积收缩大于高温沥青,因此改质沥青和中温沥青改性的石墨材料表现出较高的体积收缩率。

石墨材料的体积密度与其热处理过程中的收缩率和质量损失率紧密相关,一般来说,热处理过程中体积收缩率越大、质量损失率越低的石墨材料,体积密度也越大。由于体积收缩率和质量损失率对体积密度的影响截然相反,而沥青种类对试样质量损失率的影响较小,因此体积收缩率较大的以改质沥青和中温沥青改性 MCMB 为原料制备的石墨材料,体积密度略高于体积收缩率较小的以纯 MCMB 和高温沥青改性 MCMB 为原料制备的石墨材料。

上述分析从四个石墨材料试样抛光面的表面形貌(图 4)也可以得到证实。由图 4 可见,以高温沥青改性 MCMB 为原料制备的石墨材料中存在较多的尺寸较大的孔洞,而以改质沥青和中温沥青改性 MCMB 为原料制备的石墨材料中孔洞数目和尺寸明显减小,组织结构更均匀致密。这显然与不同种类沥青的组分及其在 MCMB 表面的分散形式存在较大差别有关(如图 1 所示)。由于高温沥青改性 MCMB 粉体的颗粒之间存在较多分子量较大且残炭率较高的 THF 不溶物,对 MCMB 在成型和炭化时的颗粒重排和融并有较大的阻碍作用,因此所得石墨材料的体积收缩率较小,体积密度也较低。

石墨材料的抗折强度不仅随体积密度的增加而增大,而且受 MCMB 颗粒间界面结合状态的影响较大<sup>[12]</sup>。图 5 为四个石墨试样断裂面的扫描电镜形貌,由图 5(a)可见,以纯 MCMB 为原料制备的石墨材料内部结构最疏松,MCMB 颗粒基本保持完整且边界清晰可见,断口中出现较多独立的球形凹坑,说明颗粒之间的粘结强度小于 MCMB 颗粒的内聚力,断裂过程中的裂纹扩展主要发生在粘结作用较弱的颗粒界面上,即沿晶断裂,因而表现出较低的抗折强度。

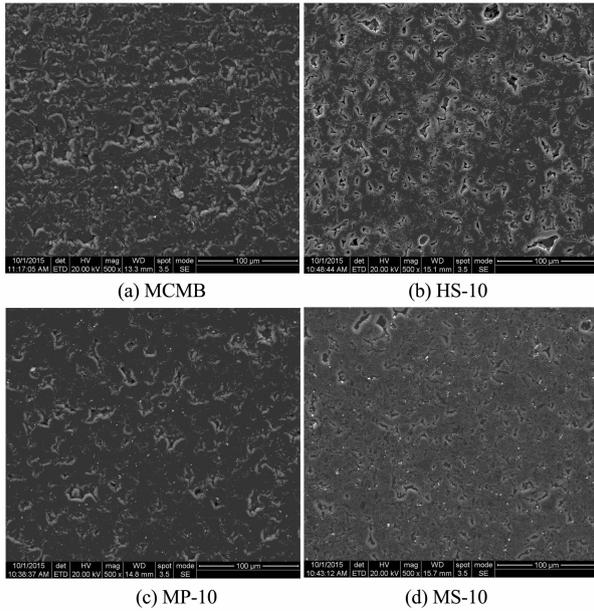


图4 石墨试样抛光面的表面形貌

Fig. 4 SEM of polished surface of different graphites

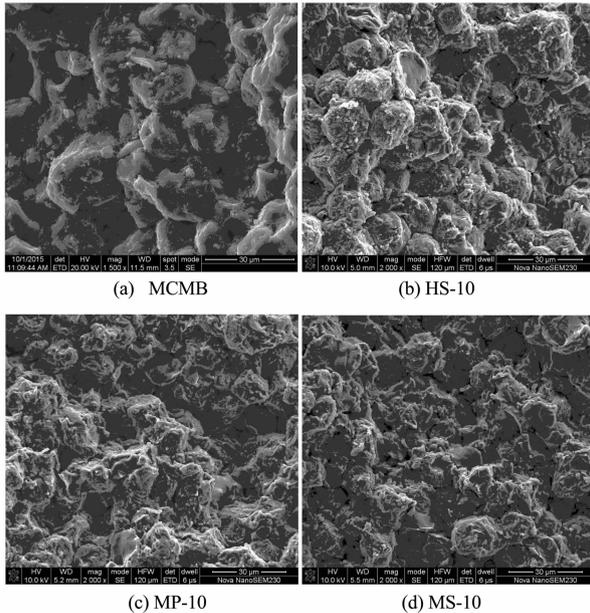


图5 石墨试样断口的形貌

Fig. 5 SEM of fracture surface of different graphites

按照图5(b)、(c)、(d)的顺序可见,分别以高温沥青、改质沥青和中温沥青改性MCMB为原料制备的石墨材料试样的断口中,MCMB颗粒之间的边界越来越模糊,出现劈裂断面的MCMB的数目也越来越多,说明部分MCMB颗粒与沥青炭化生成的粘结焦之间已形成较好的界面结合,颗粒之间的粘结强度已超过颗粒自身的强度,发生断裂时裂纹将优先沿MCMB颗粒扩展,即发生穿晶断裂。由于与粘结焦界面结合较好的MCMB颗粒数目按改性用高温沥青、改质沥青和中温沥青的顺序增大,因此三种石墨材料的抗折强度由低到高的顺序也为HS-10<MP-10<MS-10。

### 3 结论

1)以THF为溶剂,采用溶液混合法可在MCMB粉体表面均匀包覆一层煤沥青并显著改善低粘结组分MCMB粉体的烧结性能,提高石墨材料的致密度和力学性能。

2)沥青中的THF不溶物以超细微粒的形式附着在MCMB颗粒表面,或以超细微粒团聚体的形式分散在MCMB颗粒之间,其在沥青中的含量对成型和炭化时MCMB的颗粒重排和融并有较大影响。

3)在沥青含量为10%、成型压力为150 MPa、石墨化温度为2600℃的工艺条件下,以中温沥青改性MCMB粉体为原料可制备出抗折强度达56.9 MPa的石墨材料。

### 参考文献

- [1] 高长超,李铁虎,程有亮,等. 中间相炭微球的研究进展[J]. 炭素技术,2012,31(2):28-32.  
GAO C C, LI T H, CHENG Y L, *et al.* Research progress of mesocarbon microbeads[J]. Carbon Techniques, 2012, 31(2):28-32. (In Chinese)
- [2] 李同起,王成扬. 中间相炭微球的研究进展[J]. 炭素技术,2002,21(3):22-27.  
LI T Q, WANG C Y. Research progress of mesocarbon microbeads[J]. Carbon Techniques, 2002,21(3):22-27. (In Chinese)
- [3] 陈庆峰,刘琳,王建洋. 高密度各向同性炭材料的制备及应用概述[J]. 炭素,2012,21(2):24-28.  
CHEN Q F, LIU L, WANG J Y, *et al.* Preparation and application of high density isotropic carbon[J]. Carbon, 2012, (2):24-28. (In Chinese)
- [4] FANJUL F, GRANDA M, SANTAMARIA R, *et al.* Assessment of the oxidative stabilization of carbonaceous mesophase by thermal analysis techniques[J]. J Anal Appl Pyrol, 2001, s58/59:911-926.
- [5] 高燕,宋怀河,陈晓红. 氧化处理对煤沥青基中间相炭微球自烧结炭块性能的影响[J]. 新型炭材料,2002,17(4):13-17.  
GAO Y, SONG H H, CHEN X H. Effect of oxidation treatment on the properties of coal tar pitch mesophase microspheres self sintered carbon block[J]. New Carbon Materials, 2002, 17(4):13-17. (In Chinese)
- [6] LI T Q, HU Z J, WANG J S, *et al.* Comparative study of the modification of coal tar pitch for higher-density isotropic carbon bulks[J]. Chinese Journal of Aeronautics,2006,19:187-191.
- [7] XIA H Y, WANG J P, HUANG B, *et al.* The influence of ball-milling on improving the performance of mesocarbon microbeads based carbonblocks[J]. Materials Science and Engineering A, 2011, 529(1):282-288.
- [8] WANG Y G, CHANG Y C, ISHIDA S, *et al.* Stabilization and carbonization properties of mesocarbon microbeads (MCMB) prepared from a synthetic naphthalene isotropic pitch[J]. Carbon, 1999,37(6):969-976.
- [9] FANG M D, TSENG W L, JOW J J, *et al.* Improving the self-sintering of mesocarbon-microbeads for the manufacture of high performance graphite-parts[J]. Carbon, 2012,50(3):906-913.
- [10] 张丽芳,宋进仁,要立中,等. 不同煤焦油沥青与吡啶硼烷反应性能的比较[J]. 新型炭材料,2001,16(2):40-44.  
ZHANG L F, SONG J R, YAO L Z, *et al.* Study of reactivity between different coal tar pitches and pyridine-borane[J]. New Carbon Materials, 2001, 16(2):40-44. (In Chinese)
- [11] 卢秀荣,王成扬,范启明. 超细粉末特性及其成型工艺对烧结性能的影响[J]. 新型炭材料,2004,19(2):109-113.  
LU X R, WANG C Y, FAN Q M. The influence of characteristics of ultra-fine MCMB powders and molding conditions on the properties of sintered bodies[J]. New Carbon Materials, 2004, 19(2):109-113. (In Chinese)
- [12] SHEN K, HUANG Z H, YANG J H, *et al.* Effect of oxidative stabilization on the sintering of mesocarbon microbeads and a study of their carbonization[J]. Carbon, 2011,49(10):3200-3211.