

硝酸酸化处理对 M C M B 碳材料性能的影响

陈 建, 张 伟, 夏立博

(四川理工学院材料与化学工程学院, 四川 自贡 643000)

摘 要: 根据现有制造高密度高强度碳材料的工艺流程, 以硝酸酸化处理中间相碳微球, 并用酸化处理过的微粉制备高密度高强度碳材料, 对样品进行性能测试。实验表明, 以硝酸溶液对中间相颗粒酸化后能提高样品的肖氏硬度和抗压强度。当硝酸酸化处理溶液浓度为 3mol/L 时, 可制备出密度 1.72g/cm³、抗压强度 104.9MPa 和肖氏硬度 82.6 的高密度碳材料。

关键词: 中间相碳微球; 硝酸酸化; 高密高强

中图分类号: TB321

文献标识码: A

M C M B (Mesocarbon Microbeads, 简称为 M C M B) 是随着中间相的发现、研究而发展起来的。它的发现很快为人们所重视, 其卓越的性能是其它很多的碳素材料不可替代的。它的用途十分广泛, 诸如核工业, 单晶硅多晶硅的生产、高性能液相色谱柱填料^[1]、高比表面积活性炭、催化剂载体、阳离子交换剂及锂离子二次电池电极等。在市场上具有越来越明显的地位。传统的炭石墨材料需要加入粘接剂后压制成形, 生产工艺复杂、周期长、电化学性能及力学性能都较差。M C M B 具有自烧结性, 其制品密度高、强度大、表面光滑和颗粒大小及分布易于控制、导电性好和易石墨化等优点^[2], 是新型炭材料的重要原料。而且它的球形度好、粒径小而均匀、平面分子结构规整且富含边缘基团, 是制备高比表面积活性炭的理想原料。由 M C M B 制备的高比表面积活性炭具有超高的比表面积、规整的颗粒形态和窄的孔径分布, 是一种新型的高比表面积活性炭材料。与传统制备方法相比具有工艺简单, 耗时短, 产品性能好等特点^[3,4]。

现有制造高密度高强度碳材料的工艺相比较, M C M B 其成型和烧结性能都优于现有工艺。无需添加粘接剂, 具有生产工艺流程简单, 生产周期短等优点, 即省时又环保^[5]。硝酸能改善中间相颗粒表面的树脂进行改性, 改善与颗粒之间的结合, 能提高复合材料的综合性能。

本实验是通过中间相 M C M B 的表面进行硝酸酸化处理, 用处理过的中间相颗粒制备试样。通过样品性能的变化, 来研究硝酸酸化处理对碳材料性能的影响, 寻求最佳的反应条件来制备碳材料。

1 实 验

1.1 实验药品

氢氧化钾 (分析纯); 无水乙醇 (分析纯); 中间相碳微球 (15 μ m - 20 μ m)。

1.2 实验设备

LS-POP(VI) 型粒径测试仪; 2XZ-1 型真空泵; JJ-1 型搅拌机; 8411 型电动振筛机; RZJ-(K)SW 型真空烧结炉; HS-19A 型肖氏硬度计; WDW II 万能试验机; NIKON EPIPHOT200 金相显微镜。

1.3 试验工艺流程

研磨中间相颗粒 \rightarrow 采用不同配比硝酸溶液酸化中间相碳微球 \rightarrow 压制成型 \rightarrow 毛坯焙烧 \rightarrow 石墨化处理 \rightarrow 性能检测。

实验采用不同浓度的硝酸溶液处理中间相细颗粒, 目的是选出最佳的处理中间相细颗粒的硝酸浓度。把研磨粒径合格的中间相细颗粒放入配制的硝酸水溶液中浸泡, 在浸泡的过程中要不停的搅拌, 浸泡 25 分钟即可。把用不同硝酸水溶液浸泡处理的中间相粉末在

110℃下烘干 2 小时, 冷却以后冷压成型。把冷压成型的毛坯放在电阻箱式电热炉中烧结, 烧结冷却后即得到由中间相粉末压制烧结的成品, 然后石墨化, 最后测定样品的抗压强度、肖氏硬度, 确定最优的实验方案。

2 结果与讨论

为了说明硝酸酸化对产品性能的改变, 首先测试同样条件下未经硝酸酸化处理的制品, 其性能为密度 $1.63\text{g}/\text{cm}^3$ 、抗压强度 95MPa 和肖氏硬度 78。

2.1 硝酸酸化处理浓度对肖氏硬度的影响

分别测量酸化处理与未酸化处理的中间相细颗粒制备的样品肖氏硬度, 可以得到硝酸浓度与样品肖氏硬度的关系, 结果见表 1。

表 1 硝酸浓度与肖氏硬度的关系

硝酸浓度 (mol/L)	酸化后肖氏硬度
0	70.3
1	72.6
2	78.1
3	82.6
4	79.8
5	75.1
6	69.9

从表 1 可以看出, 经过酸化处理中间相细颗粒制备的样品肖氏硬度较未酸化处理的中间相细颗粒的肖氏硬度大。并且在硝酸浓度为 3mol/L 时, 肖氏硬度达到最大值 82.6。原因是在烧结过程中, 细颗粒表面的小分子发生缩聚, 使细颗粒粘接在一起, 中间相细颗粒具有较好的自烧结性能, 细颗粒均匀致密的团聚在一起, 使样品紧密, 所以样品的密度变大, 肖氏硬度同样跟着增大。

2.2 硝酸酸化处理浓度对试样抗压强度的影响

试样强度包括抗折强度和抗压强度, 这是两个非常重要的指标, 能最直接的反应试样的性能。对中间相颗粒进行硝酸酸化处理, 制备试样并进行检测, 得出了试样在不同硝酸浓度处理后样品的抗压强度见表 2。

表 2 硝酸浓度对抗压强度的影响

硝酸浓度 (mol/L)	抗压强度 (MPa)
0	85.6
1	90.3
2	95.8
3	104.9
4	90.4
5	86.8
6	84.9

从表 2 中可以看出, 随着硝酸酸化处理溶液浓度的增大, 样品的抗压强度先增大后减小。在硝酸浓度为 3mol/L 时, 抗压强度出现最大值 104.9MPa 。

2.3 硝酸浓度对密度的影响

密度是样品重要的指标, 能直接反应出样品的性能。分别测定利用硝酸酸化处理后粉体制备样品的密度, 可以得到密度与硝酸浓度的关系, 如图 1 所示。

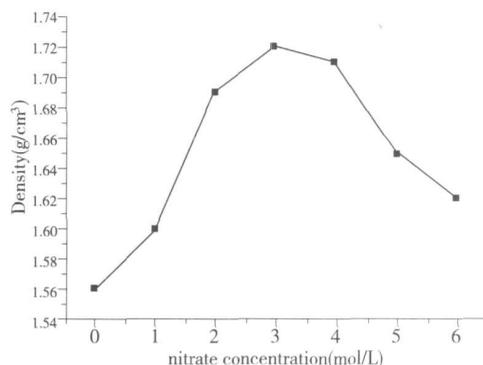


图 1 密度与硝酸浓度的关系

从图 1 可以看出随着硝酸酸化处理溶液浓度的增大, 样品的密度先增大后减小, 当硝酸浓度为 3mol/L 时, 有最大密度 $1.72\text{g}/\text{cm}^3$ 。

2.4 金相显微镜观察表面形貌

其表面形貌如图 2 所示。从图 2A 和图 2C 中可以看出中间相细颗粒的粒径较大, 表面粗糙, 细颗粒都是以单个球体存在, 颗粒之间存在较大的空隙, 他们只是在压力的作用下简单的堆砌在一起。图 2B 和图 2D 是把毛坯烧结成成品炭块的表面形貌照片, 可以看出中间相细颗粒粒径变小, 表面呈现一定的光泽, 颗粒之间已经不是简单的堆砌, 可以很清楚的看到颗粒之间的空隙已经被填满, 它们在烧结过程中, 表面小分子发生缩聚, 把单个颗粒逐个的连接在一起, 形成致密的碳材料。

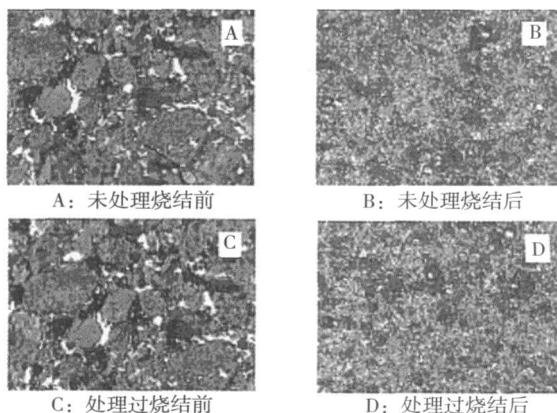


图 2 金相显微镜观察样品表面形貌

从图 2 可以看出, 处理过的样品比未处理过的致密, 更能增强试样的抗压强度和肖氏硬度。中间相细颗粒之所以会在烧结过程中发生缩聚连接, 是因为在细颗粒表面存在 β 树脂, β 树脂在中间相细颗粒表面主要是起粘接作用。从上述实验中我们可以推测出硝酸酸化处理能提高 β 树脂活性, 提高颗粒间的连接致密度, 从而提高复合材料的综合性能。

硝酸酸化处理能够提高试样密度及其抗压强度, 其原因可能在于, 石墨粉中的 C-C 键, 硝酸酸化处理时把硝基引入了碳基团中, 烧结过程中氧原子随着温度的升高参与反应而被排出, 而氮原子加入到 C-C 键中形成了 C=N 键, C=N 键相对于 C-C 键具有较高的键能以及较短的键长, 提高了颗粒间的连接致密度, 从而增强了试样的密度和抗压强度。

3 结束语

(1) 利用硝酸溶液对中间相细颗粒进行酸化处理, 硝酸浓度为 3 mol/L 时制备出样品性能最优, 肖氏硬度可达到 82.6。

(2) 随着硝酸酸化处理溶液浓度的增大, 试样制品的密度及抗压强度先增加后减小, 当硝酸溶液浓度为 3 mol/L 时, 样品的密度能达到 1.72 g/cm³, 抗压强度达到最大值 104.9 MPa。

(3) 硝酸酸化处理能改善中间相颗粒间 β 树脂与颗粒的结合效果。

参 考 文 献:

- [1] Yokono T, Nakahara M, Makino K, et al The method of preparation MCMB [J]. Mater Sci Lett 1988, 7: 864
- [2] 张平怀, 刘春林, 李开喜, 等. 首届海峡两岸碳材料研讨会论文集 [D]. 北京: 清华大学, 2000
- [3] 刘朗, 凌立成, 吕永根, 等. 一种 MCMB 的制备方法 [P]. 中国专利: CN1197833, 1997-04-27.
- [4] 许斌, 陈鹏. 中间相炭微珠 (MCMB) 的开发、性质和应用 [J]. 新型碳材料, 1996, 11(3): 4-8
- [5] Gao Y, Song H, Chen X. Preparation of C/C composite using mesocarbon microbeads as matrix [J]. J Mater Sci 2000, 35: 5437-5442

Influence on the Performance of MCMB Materials with Nitric Acid-treated

CHEN Jian, ZHANG Wei, Xia Li-bo

(School of Material and Chemical Engineering, Sichuan University of Science & Engineering, Zigong 643000, China)

Abstract According to the existing processes preparation of high-density and high-strength carbon material MCMBs were oxidized by nitric acid solution, and then got high-density and high-strength carbon material which used the MCMBs oxidized MCMBs samples are tested. The Shore hardness and strength of samples can be improved after using nitric acid particles to make them middle phase acid activated to deal with nitrate concentration solution 3 mol/L, may be prepared to meet density 1.72 g/cm³, compressive strength 104.9 MPa and Shore hardness 82.6 bending strength of high-density carbon material.

Keywords MCMB Nitric acid activation; high-density high-strength

(上接第 70 页)

Study on Preparation of Ammonium Polyphosphate Fire Retardants

CUI Yi-shun

(School of Material & Chemical Engineering, Sichuan University of Science & Engineering, Zigong 643000, China)

Abstract Ammonium polyphosphate fire retardants is prepared with ammonium dihydrogen phosphate and urea the way that is ammonium thermal legitimate. The effects of preparation conditions, such as reaction temperature, polymerization time, components proportion is studied with the single-factor test. The results showed that reaction temperature 300°C-320°C, polymerization time 150 min, and molar rate of monoammonium phosphate and urea 1:1, the products is best performance of fire retardant and the degree of polymerization is greater.

Keywords ammonium polyphosphate; fire retardants; technology conditions