

常温干燥法制备纳米炭粉

王同华*, 孟秀英, 施柳, 曲新春, 邱介山

(大连理工大学 精细化工国家重点实验室, 辽宁 大连 116012)

摘要: 以煤焦油沥青为原料, 浓硫酸和浓硝酸为氧化剂, 利用溶胶-凝胶方法制备水性中间相沥青. 将水性中间相沥青溶解于氨水中得到水相炭基凝胶, 经过乙醇与水交换后进行常温干燥和热处理制备纳米炭粉. 利用 FT-IR光谱、TG XRD和 TEM等分析手段对水性中间相沥青、纳米炭原粉以及纳米炭粉进行了表征. 结果表明: 采用常温干燥方法制备纳米炭粉是可行的, 制得的纳米炭粉粒度均匀、规则, 形状近似于球形, 平均粒径为 20 nm左右, 其炭结构为无序的乱层石墨结构. 在沥青与混酸氧化过程中, 主要发生硝化、氧化、磺化反应; 纳米炭原粉的热解过程分为脱醇脱水、预热解、强烈热分解和结构重排等四个阶段.

关键词: 纳米炭粉; 水性中间相沥青; 常温干燥

中图分类号: TQ127.1 **文献标识码:** A

0 引言

纳米炭粉是一种粒径介于 1~100 nm 的新型纳米炭材料, 可作为催化剂及催化剂载体^[1]、电极材料^[2,3]、吸附剂、吸波材料使用, 并可用于涂层、改善耐湿热性等. 因此, 纳米炭粉具有巨大、潜在的应用前景.

近年来, 由水性中间相凝胶法制备纳米炭粉的研究逐渐引起人们的关注^[4-9]. 利用炭质溶胶-凝胶法, 已制得含超细 Pt 颗粒的炭微珠^[10]、超细碳化硅^[11]、Zr(C, O, N) 固体溶液^[12]等. 文献^[13-14]分别采用石油生焦和煤焦油沥青为原料, 利用炭质溶胶-凝胶法制得水性中间相沥青 (AMP), 再通过超临界干燥法制得超细炭粉. 超临界干燥虽然具有降低干燥应力、预防凝胶碎裂的优点, 但它需要在高温、高压条件下操作, 存在反应条件苛刻、制备成本高、纳米颗粒不规则等不足. 常温干燥因在常温、常压下操作, 工艺过程简单、反应条件温和、制备成本低, 具有很大的发展前景. 本文以高温煤焦油沥青为原料, 采用溶胶-凝胶技术制备 AMP, 经常温干燥和热处理后制备纳米炭粉.

1 实验条件及方法

1.1 原料和化学试剂

原料采用鞍钢焦化厂生产的高温煤焦油沥

青, 软化点为 95~120℃, 使用前沥青粉碎至 80 目以下. 化学试剂为分析纯的浓 H₂SO₄ 和浓 HNO₃.

1.2 AMP 的制备

将浓 H₂SO₄ 浓 HNO₃ 以体积比为 3:7 混合 (取 30 mL 浓 H₂SO₄、70 mL 浓 HNO₃) 放入反应器中搅拌 0.5 h, 然后缓慢加入 5 g 高温沥青到混酸氧化体系中, 达到设定温度后反应一定的时间. 反应结束后将反应物倒入一定量的蒸馏水中静置 12 h. 倒入耐酸砂芯漏斗中过滤, 将滤饼水洗至 pH 为 2, 过滤后将滤饼倒入 100 mL 1 mol/L 的 NaOH 溶液中, 在一定温度下搅拌反应 5 h, 过滤收集滤液. 向滤液中加入 1 mol/L 的盐酸, 当 pH < 2.0 时得沉淀, 静置 12 h 后过滤, 将滤饼在 100℃ 烘干, 再洗涤至无 Cl⁻ (用 AgNO₃ 溶液检验), 烘干即得 AMP.

1.3 纳米炭粉的制备

将 3 g AMP 溶于 50 mL 浓氨水中, 于 75℃ 的水浴中搅拌 1 h, 自然冷却后, 得到凝胶化的炭基凝胶. 将炭基凝胶在常温下老化 24 h, 用无水乙醇对凝胶反复进行醇水交换, 然后进行常温干燥制得纳米炭原粉.

将纳米炭原粉倒入瓷舟中放进炭化炉里, 在 N₂ 气氛下进行高温炭化. 炭化工艺条件: 氮气流速 150 mL/min, 升温速度 5℃/min, 达到 950℃ 后, 恒温 1 h, 自然冷却即得到纳米炭粉.

收稿日期: 2006-03-10; 修回日期: 2007-07-06.

作者简介: 王同华* (1957-), 男, 副教授, E-mail: wangth@chem.dlut.edu.cn

1.4 表 征

样品的红外光谱分析在 Nicolet-20DXB 型 FT-IR 红外光谱仪上进行,利用 KBr 压片处理法,测定 AMP 纳米炭原粉、纳米炭粉的红外光谱图,扫描范围 $400\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$.

纳米炭原粉的热失重 (TG) 分析在瑞士 Mehler-Toledo 公司的 TGA/SDT851 型热重分析仪上进行. 以 N_2 作为保护气, 流速 40 mL/min , 升温速度 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, 样品的装载量约为 15 mg .

纳米炭原粉和炭粉的 X-射线衍射 (XRD) 分析在日本理学 D/max-2400 型的 X-射线衍射仪上进行. 测量条件: Cu 靶辐射源, 石墨单色器, 管压 40 kV , 管流 100 mA , 扫描范围 $3^\circ\sim 60^\circ$, 扫描速率 $0.6^\circ/\text{min}$, 步长 0.02° .

纳米炭粉颗粒形貌及大小在日本 JEM-2000EX 型透射电子显微镜 (TEM) 上观察得到.

2 结果和讨论

2.1 红外光谱分析

由实验可知: 煤焦油沥青经混酸氧化后制得 AMP 收率为 $120\%\sim 130\%$. AMP 质量增加主要是由于氧化反应后杂原子含量增加. 为了考查这些增加的杂原子和特征官能团的存在方式及它们在炭化过程中的变化情况, 本文对得到的 AMP 纳米炭原粉和纳米炭粉进行了红外光谱分析, 其结果如图 1 所示.

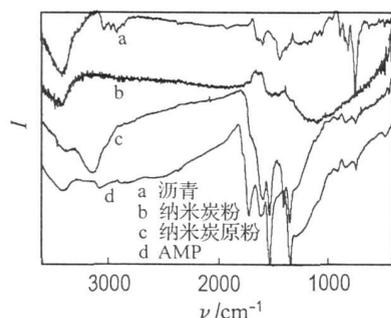


图 1 红外光谱

Fig. 1 FT-IR spectra

可以看出: 在原料沥青的谱图 a 中, $3\,300\sim 3\,500\text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰归属于羟基和氢键的伸缩振动; $3\,030\text{ cm}^{-1}$ 吸收峰归属于芳环 C-H 伸缩振动; $2\,900\sim 2\,970\text{ cm}^{-1}$ 及 $1\,440\text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰归属于烷烃或环烷烃的 $-\text{CH}_2$ 和 $-\text{CH}$ 伸缩振动和变形振动; $1\,600\text{ cm}^{-1}$ 附近的强吸收峰归属于芳环 $\text{C}=\text{C}$ 骨架伸缩振动; 而 $700\sim 860\text{ cm}^{-1}$ 振动

峰归属于取代芳环的 C-H 同位相面外弯曲振动. 由此可见, 原料高温沥青主要由芳香族化合物组成, 并含有烷烃侧链.

与原料高温沥青相比, 在 AMP 的谱图 d 中出现了新的吸收峰, 如在 $1\,530\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,342\text{ cm}^{-1}$ 处的强吸收峰分别归属于硝基的反对称伸缩振动和对称伸缩振动; 在 $1\,185\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,220\text{ cm}^{-1}$ 处是由羧基的 C-O 和 C-OH 伸缩振动引起的吸收峰; 而在 $1\,043\text{ cm}^{-1}$ 处出现的弱吸收峰则归属于磺酸的 S-O-S 的对称伸缩振动. 可见, 煤焦油沥青经混酸氧化等反应后, 其化学结构上增加了硝基、羟基、羧基、磺酸基等新官能团. 这表明沥青在与浓硫酸和浓硝酸的混酸反应中, 主要发生了氧化、硝化、磺化等反应, 其中氧化、硝化反应为主, 磺化反应为辅.

由于沥青氧化过程中苯环数量不会发生变化, 其他官能团特征峰可与其相比较, 可得出这些官能团在纳米炭原粉中含量的变化. 由纳米炭原粉的谱图 c 可以看出, 经溶胶-凝胶化和常温干燥后得到的纳米炭原粉, 其硝基的特征官能团强度与苯环特征峰相比, 振动强度 ($1\,530\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,342\text{ cm}^{-1}$) 明显减弱, 羟基、羧基等也有减弱的趋势. 这说明经氨水处理和常温干燥后, 硝基、羟基和羧基在纳米炭原粉中含量降低, 在干燥过程中主要脱除了硝基、羧基和羟基等特征官能团.

谱图 b 为经炭化得到的纳米炭粉的红外光谱, 经过 $950\text{ }^\circ\text{C}$ 高温热处理后, 纳米炭粉中杂原子和特征官能团已基本脱除.

2.2 热重分析

图 2 给出了纳米炭原粉在热解过程中的热失重积分和微分曲线. 可以看出, 纳米炭原粉的热解过程大致可分为四阶段: 第一阶段为脱醇、脱水阶段, 从室温到 $168\text{ }^\circ\text{C}$, 失重率为 13.2% , 微分曲线中出现最强峰, 其中 $86.5\text{ }^\circ\text{C}$ 时热解反应速率达到最大, 主要析出乙醇 ($78\text{ }^\circ\text{C}$) 和吸附的水; 第二阶段为预热解阶段, 从 $168\text{ }^\circ\text{C}$ 到 $285\text{ }^\circ\text{C}$, 在该阶段积分曲线较前一阶段略为平缓, 失重率为 8.0% , 其中 $226\text{ }^\circ\text{C}$ 时热解反应速率达到极值, 可归结为含氧官能团脱除所产生的 CO_2 和水等小气体分子的析出; 第三阶段为纳米炭原粉的强烈热分解阶段, 从 $285\text{ }^\circ\text{C}$ 开始到 $470\text{ }^\circ\text{C}$, 热失重曲线陡降, 纳米炭原粉的失重量增加, 失重率为 15.9% , 其中 $383\text{ }^\circ\text{C}$ 时热解反应速率最大, 表明此阶段发生强烈的热分解反应. 由红外谱图可知, 这一阶段不仅使硝基、羟基、羧基、磺酸基等特征官能团分解析出, 同时也伴随着热缩聚反应的进行, 形成

了炭的骨架结构. 第四阶段为炭结构重排阶段, 从 470°C 到 900°C , 失重率为 21.8%, 在 575°C 左右失重速率再次达到峰值, 这一阶段伴随着甲烷和氢等小气体分子的析出主要发生炭结构的重排, 形成了致密的乱层石墨结构的炭粉. 当热解温度达到 900°C 时, 纳米炭原粉的热解过程已基本完成, 总失重率为 58.9%.

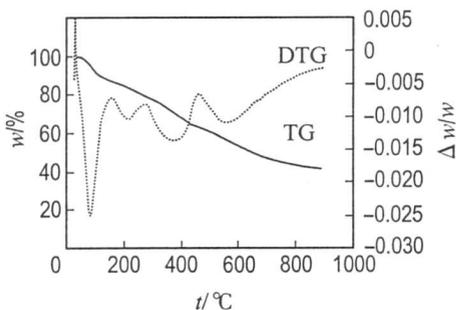


图 2 纳米炭原粉热失重曲线

Fig. 2 TG and DTG curves of primary nano-carbon powders

2.3 X-射线衍射分析

图 3 是纳米炭原粉和纳米炭粉的 XRD 图. 可以看出, 纳米炭原粉在 $2\theta = 25^{\circ}$ 有一个衍射峰, 较窄且比较对称. 该峰为石墨 002 面的特征衍射峰, d_{002} 值为 0.3472 nm. 比较石墨的 d_{002} 值 (0.3354 nm), 表明纳米炭原粉的炭结构属无定形炭结构. 而对纳米炭粉, 其 $2\theta = 25^{\circ}$ 的衍射峰明显变宽, 并发生向左偏移, d_{002} 值由 0.3472 nm 增加到 0.3723 nm. 表明纳米炭粉的炭结构变得更加无序. 同时, 纳米炭粉在 $2\theta = 43^{\circ}$ 附近出现了一个新峰, 该峰为石墨的 100 面特征衍射峰, 说明纳米炭粉中有结构有序石墨微晶的存在. 由此

可以推断, 纳米炭粉的炭结构是一个无序的乱层石墨结构.

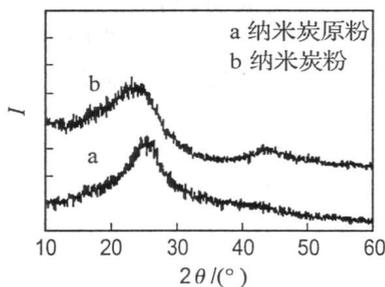


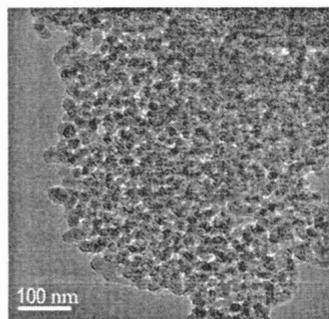
图 3 纳米炭原粉和纳米炭粉的 XRD 图

Fig. 3 XRD spectra of primary nano-carbon powders and nano-carbon powders

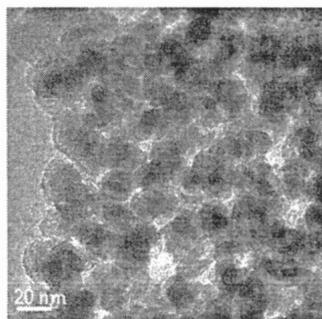
2.4 纳米炭粉的 TEM 分析

为了考查纳米炭粉的形状尺寸、表面形态和分散情况, 对其进行了透射电子显微镜 (TEM) 的观察和分析, 其结果如图 4 所示. 可以看出, 经 950°C 热处理得到的纳米炭粉颗粒比较均匀、规则, 形状近似于球形, 经尺寸放大观察发现, 纳米炭粉颗粒轮廓比较清晰, 平均粒径在 20 nm 左右, 分布比较均匀, 但颗粒团聚比较严重. 这主要是因为, 在炭化过程中, 纳米颗粒之间发生粘结、熔融所致. 为了避免颗粒之中发生粘结从而会影响纳米炭粉的最终结构形态, 目前本研究正在尝试采用预氧化手段降低纳米炭原粉的粘结性, 来提高纳米炭粉的分散性, 初步的结果表明, 采用预氧化方法对改善纳米炭粉的团聚有一定效果.

可见, 利用溶胶-凝胶技术制备的 AMP, 经常温干燥的方法可以制得颗粒均匀、近似球形的纳米炭粉.



(a) 低倍图像



(b) 高倍图像

图 4 纳米炭粉的 TEM 图像

Fig. 4 TEM photographs of nano-carbon powders

3 结 论

(1) 利用常温干燥法干燥凝胶制备纳米炭粉

是可行的, 得到的纳米颗粒具有疏松的外观结构和清晰的颗粒轮廓, 分布比较均匀, 颗粒大小在 20 nm 左右.

(2) FT-IR 分析表明,在沥青的混酸氧化过程中主要发生了硝化、氧化和磺化反应。

(3) 热重分析表明,纳米炭原粉的热解过程大致分为四阶段,即脱醇脱水阶段、预热解阶段、强烈热分解阶段、炭结构重排阶段。其中在热解温度达到 86.5℃ 时,热解反应速率达到极值。当热解温度达到 900℃ 时,纳米炭原粉中的杂原子被基本脱除,总的热失重率为 58.9%。

(4) XRD 分析结果表明,纳米炭原粉以无定形炭的结构形式存在,经炭化得到的纳米炭粉具有无序的乱层石墨结构。

参考文献:

- [1] PREISS H, LISCHKE G, ECKELT R, *et al.* Preparation of carbon catalysts by hydrothermal treatment of a carbonaceous hydrogel [J]. **Carbon**, 1994, **32**(4): 587-592
- [2] ODA H, TATEISHI D, ESUMI K, *et al.* The formation of porous carbon materials from carbonaceous gel [J]. **Carbon**, 1994, **32**(2): 355-356
- [3] SUGII H, ESUMI K, HONDA H, *et al.* Characterization of carbonaceous gel beads prepared in presence of polymer using water in oil emulsion [J]. **Carbon**, 1995, **33**(6): 821-825
- [4] 熊新向,李轩科,杨栋梁.水性中间相制备的初步研究 [J]. 炭素技术,1998, **94**(2): 28-30
- [5] 李轩科,刘朗,沈士德.原料以及制备条件对水性中间相产率和性能的影响 [J]. 新型炭材料,2000, **15**(3): 57-60
- [6] 李轩科,刘朗,沈士德.由炭质溶胶-凝胶制备超细炭的研究 [J]. 新型炭材料,1999, **14**(3): 49-52
- [7] 吴卫泽,朱珍平,刘振宇.水性中间相沥青的制备研究 [J]. 新型炭材料,2001, **16**(2): 8-13
- [8] 余高奇,李轩科,刘秀然,等.混酸系(HNO₃/H₂SO₄)制备水性中间相 [J]. 炭素技术,2000(3): 22-24
- [9] 余高奇,李轩科,刘秀然,等.水性中间相的制备研究 (II) [J]. 炭素,2000(4): 28-32
- [10] ESUMI K, SUGII H, TATEISHI D, *et al.* Preparation of carbon microbeads containing platinum particles from aqua-mesophase [J]. **Carbon**, 1992, **30**(1): 121-122
- [11] PREISS H, BERGER L M, BRAUN M. Formation of black glasses and silicon carbide from binary carbonaceous silica hydrogels [J]. **Carbon**, 1995, **33**(12): 1739-1746
- [12] PREISS H, BERGER L, SZULZEWSKI K. Thermal treatment of binary carbonaceous/zirconia gels and formation of Zr(C, O, N) solid solution [J]. **Carbon**, 1996, **34**(1): 109-119
- [13] LI X K, LIU L, SHEN S D, *et al.* The research on ultrafine carbon powders prepared by sol-gel method using Raman spectra and XRD [J]. **New Carbon Mater**, 2000, **15**(3): 52-54
- [14] 吴卫泽,朱珍平,刘振宇.水相炭基溶胶-凝胶制备纳米炭粉的研究 [J]. 新型炭材料,2001, **16**(3): 12-16

Preparation of nano-carbon powders drying at room temperature

WANG Tong hua*, MENG Xiu-ying, SHI Liu, QU Xin-chun, QIU Jie-shan

(State Key Lab. of Fine Chem., Dalian Univ. of Technol., Dalian 116012, China)

Abstract The nano-carbon powders were prepared by sol-gel method, in which the coal tar pitch was first oxidized into aqua-mesophase pitch (AMP) by mixtures of concentrated sulfuric acid and nitric acid, and then the AMP was dissolved in aqueous solution of ammonia hydroxide to form the carbonaceous hydrogel, which was directly exchanged with ethanol to remove water and dried at room temperature. The AMP, the primary nano-carbon powders and their heat-treated products were characterized by FT-IR, TG, XRD and TEM method. The results show that the nano-carbon powders can successfully be prepared by drying at room temperature; the ball-like nano-carbon powders are well distributed with an average size of about 20 nm and have a turbostratic carbon structure. In the reaction of coal tar pitch with mixing acids, the reaction of nitration, oxidation and sulfonation was mainly involved. The pyrolysis process can be divided into four stages, including removal of ethanol and water, pre-pyrolysis, pyrolysis and rearrangement of carbon structure.

Key words nano-carbon powders; aqua-mesophase pitch; room temperature drying