

无烟煤伴生石墨制备类石墨烯/环氧树脂 复合材料及其导热性能研究

褚伍波^{1,2} 代文^{1,2} 吕乐¹ 陈亚鹏^{1,2} 李赫^{1*} 江南¹

(1.中国科学院宁波材料技术与工程研究所,海洋新材料与应用技术重点实验室,
浙江省海洋材料与防护技术重点实验室,宁波 315201;2.中国科学院大学,北京 100049)

摘要 作为一种天然矿物,无烟煤伴生石墨在材料领域的应用受限于其本身含有的灰分和结构缺陷。研究了在不使用各类化学方法去除无烟煤伴生石墨中的灰分、不对无烟煤伴生石墨进行高温石墨化处理的前提下,采用低温热处理法制备类石墨烯片,并通过拉曼光谱、透射电子显微镜、光学显微镜等分析手段鉴别不同热温度所制备的类石墨烯片的品质,发现 550℃ 热处理制备的类石墨烯片品质最佳;将 550℃ 热处理制备的类石墨烯片与环氧树脂复合得到类石墨烯/环氧树脂复合材料。研究表明,该复合材料具有良好的导热性能,在类石墨烯片添加量为 20%(质量分数)时,复合材料的热导率较纯环氧树脂提高 86.2%。

关键词 无烟煤伴生石墨,类石墨烯片,热处理,复合材料

Preparation of graphene-like/epoxy resin composite and its thermal conductivity

Chu Wubo^{1,2} Dai Wen^{1,2} Lv Le¹ Chen Yapeng^{1,2} Li He¹ Jiang Nan¹

(1.Key Laboratory of Marine Materials and Protective Technologies of Zhejiang Province,
Key Laboratory of Marine Materials and Related Technologies,Ningbo Institute of
Materials Technology and Engineering,Chinese Academy of Sciences,Ningbo 315201;
2.University of Chinese Academy of Sciences,Beijing 100049)

Abstract As a natural mineral,the application of anthracite associated graphite is limited by the ash content and defects when it is used as a material.A graphene-like material was obtained by heat treatment of anthracite associated graphite at low temperature without all kinds of chemical methods to remove ash from anthracite associated graphite or high temperature graphitization of anthracite associated graphite.The best quality graphene-like sheets were selected by Raman spectroscopy,TEM and optical microscopy to make a composite material with epoxy resin.The research showed that the thermal conductivity of the composite was 86.2% higher than that of pure epoxy resin when the weight fraction of graphene-like sheets was 20%.

Key words anthracite associated graphite,graphene-like sheet,heat treatment,composite

随着碳素材料制备技术的不断发展,煤炭在现代科技领域扮演的角色已经从单一的能源衍生为具有特殊结构的高性能碳材料(如石墨烯、碳纳米管等)的基础原料^[1-4],特别是无烟煤伴生石墨等一些石墨含量较高的煤种,因含有大量二维片层结构的碳,成为制备石墨烯和纳米石墨片等类石墨烯的理想原料。

利用无烟煤伴生石墨制备石墨烯和类石墨烯材料的过程中,首先要对原料进行机械剥离、高温石墨

化和化学提纯等前期处理^[5-9],再通过氧化还原法和插层法等制备方法获得石墨烯和类石墨烯材料^[10-13]。在前期处理中,高温石墨化需要消耗大量的能源,势必增加成本;化学提纯包括氢氟酸法和碱酸法等^[14-15],反应过程中难免使用氢氟酸或氢氧化钠等强酸强碱,不利于环境保护。这两大因素可能限制无烟煤伴生石墨制备石墨烯等二维碳材料产业的规模化发展。

本研究在不使用高温石墨化工艺和强酸、强碱

作者简介:褚伍波(1992-),男,硕士研究生,研究方向为碳素材料及应用。

联系人:李赫(1976-),男,博士,研究方向为物质微结构及物理化学特性分析。

等原料的前提下,采用低温热处理法制备了类石墨烯片,并通过拉曼光谱等手段分析超声处理前后的无烟煤伴生石墨与热处理制备的类石墨烯片的结构变化,通过研究热处理温度梯度,确定了最佳的热处理温度;将类石墨烯片与环氧树脂复合得到类石墨烯/环氧树脂复合材料,系统研究了类石墨烯片添加量不同时类石墨烯/环氧树脂复合材料的导热性能。

1 实验部分

1.1 原料

无烟煤伴生石墨,大连海关测试中心;6105 型脂肪族环氧树脂,美国陶氏化学公司。

1.2 类石墨烯/环氧树脂复合材料的制备

类石墨烯片的制备:首先对无烟煤伴生石墨进行破碎、研磨、过 $10\mu\text{m}$ 标准筛,将筛分物置于去离子水中超声分散 1h;随后使用聚醚砜滤膜对上层悬浮液进行抽滤,并用无水乙醇冲刷滤饼数次,再放入 100°C 烘箱中干燥;将干燥后的无烟煤伴生石墨放入马弗炉,在 500°C 、 550°C 、 600°C 和 650°C 条件下热处理 2h,冷却后得到类石墨烯片。

类石墨烯/环氧树脂复合材料的制备:将 550°C 热处理得到的类石墨烯片分别按质量分数 0%, 5%, 10%, 15% 和 20% 的比例与脂肪族环氧树脂混合均匀,放在真空球中除泡 1h;将除泡后的样品放入烘箱,首先在 135°C 保温 2h,接着在 165°C 保温 14h,得到类石墨烯/环氧树脂复合材料。在相同实验条件下再制备 2 份类石墨烯/环氧树脂复合材料,备用。

1.3 分析测试

采用热重分析仪(TG, TG209 F3 型,德国 Netzsch 公司)对超声处理的无烟煤伴生石墨进行分析,空气气氛,升温速率 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 。采用共聚焦显微拉曼光谱仪(Renishaw inVia Reflex 型,英国 Renishaw 公司)对超声处理前后的无烟煤伴生石墨和热处理制备的类石墨烯片进行光学显微镜和拉曼光谱分析,显微镜倍数 50 倍,激光波长 532nm ,扫描时间 10s,扫描次数 3 次,扫描范围 $1000\sim 3000\text{cm}^{-1}$ 。采用透射电子显微镜(TEM, Tecnai F20 型,美国 FEI 公司)观察超声处理的无烟煤伴生石墨和 550°C 制备的类石墨烯片的微观形貌。采用激光导热仪(LFA 467 Nanoflash 型,德国 Netzsch 公司)分析类石墨烯/环氧树脂复合材料的热扩散系数,测试温度 25°C ,每个样品测试 3 点取平均值。采用分析天平(XS205 Dual Range 型,瑞士 Mettler

Toledo 公司)测量类石墨烯/环氧树脂复合材料的密度,每个样品测试 3 次取平均值。

2 结果与讨论

2.1 TG 分析

超声处理 1h 后抽滤悬浮液得到的无烟煤伴生石墨的 TG 曲线图见图 1。由图可以看出,在空气气氛下,无烟煤伴生石墨中的无定形碳等杂质在 500°C 之前分解不明显,在 500°C 之后开始快速分解,因此选择 500°C 作为热处理起始温度。

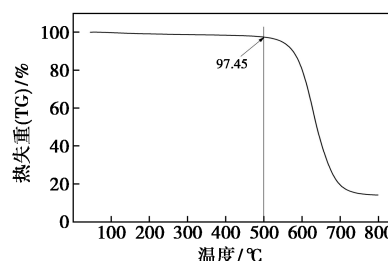


图 1 超声处理 1h 后抽滤悬浮液得到的无烟煤伴生石墨 TG 曲线图

2.2 光学显微镜分析

图 2 为超声处理前后无烟煤伴生石墨及热处理

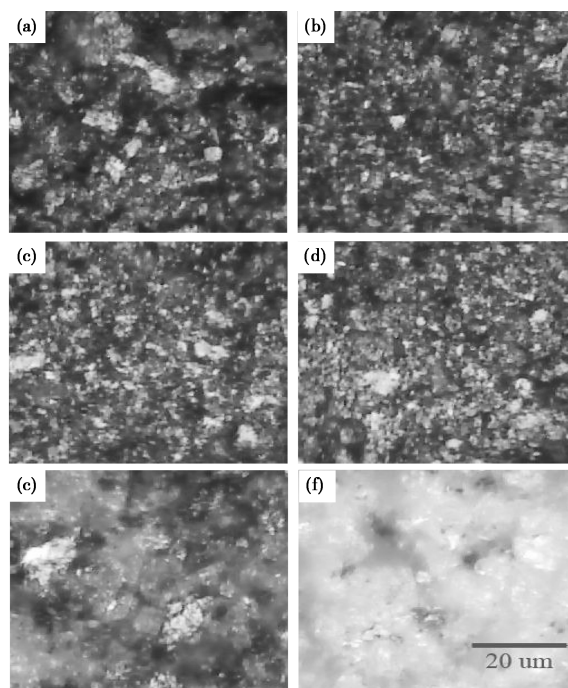


图 2 超声处理前后无烟煤伴生石墨及热处理制备的类石墨烯片的光学显微镜图

[(a)过 $10\mu\text{m}$ 标准筛的无烟煤伴生石墨;(b)超声处理 1h 后抽滤悬浮液得到的无烟煤伴生石墨;(c) 500°C 热处理 2h 制备的类石墨烯片;(d) 550°C 热处理 2h 制备的类石墨烯片;(e) 600°C 热处理 2h 制备的类石墨烯片;(f) 650°C 热处理 2h 制备的类石墨烯片]

制备的类石墨烯片的光学显微镜图。图 2(a)为过 $10\mu\text{m}$ 标准筛的无烟煤伴生石墨;图 2(b)为超声处理 1h 后抽滤悬浮液得到的无烟煤伴生石墨。从图 2(b)可以看出:超声处理后无烟煤伴生石墨颗粒比较小且均匀。从图 2(c)、图 2(d)可以看出:500℃、550℃条件下热处理 2h 制备的类石墨烯片形貌与超声处理后的无烟煤伴生石墨形貌[图 2(b)]大致相同;从图 2(e)看出:600℃热处理 2h 制备的类石墨烯片出现了乳白色的非石墨状物质;从图 2(f)看出:650℃热处理 2h 制备的类石墨烯片已很少出现黑色石墨状物质。

2.3 TEM 分析

超声处理的无烟煤伴生石墨及 550℃热处理制备的类石墨烯片 TEM 图见图 3。由图可知:超声处理的无烟煤伴生石墨和热处理制备的类石墨烯片的单片尺寸均在 200nm 左右;超声处理的无烟煤伴生石墨边缘光滑,经过 550℃热处理的类石墨烯片边缘呈锯齿状,说明在热处理过程中无烟煤伴生石墨片结构中的部分物质与空气中的氧气等气体发生了反应。一般而言,边缘由光滑变为曲折可能会增加材料的无序度。

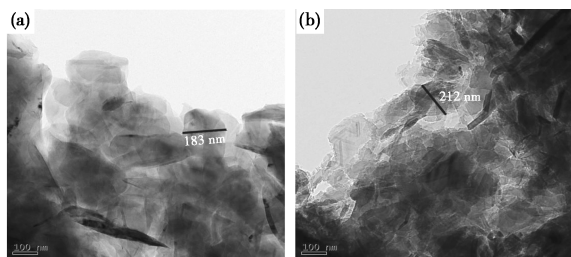


图 3 超声处理的无烟煤伴生石墨(a)及 550℃热处理制备的类石墨烯片(b)TEM 图

2.4 拉曼光谱分析

二维片层碳材料的拉曼特征峰主要包括位于一级模区域的 D 峰(1350cm^{-1} 附近)、G 峰(1580cm^{-1} 附近)和位于二级模区域的 2D 峰(2670cm^{-1} 附近),其中 D 峰反映的是 sp^2 杂化碳在环晶格格位的呼吸振动,其峰强、峰位置和半峰宽等与材料显微结构中的杂质或缺陷有关。例如:当材料内部杂质或缺陷增多时,D 峰的强度往往随之增大^[16-21]。此外,材料的显微尺寸也会对 D 峰产生明显影响。图 4 为超声处理前后无烟煤伴生石墨及热处理制备的类石墨烯片的拉曼特征光谱图。从图 4(a)可以看出:与过 $10\mu\text{m}$ 标准筛的无烟煤伴生石墨相比,超声处理 1h 抽滤悬浮液得到的无烟煤伴生石墨 D 峰强度明显降低;热处理制备的类石墨烯片 D 峰强度进一步降

低,且 D 峰的强度随着热处理温度的升高呈现持续下降趋势,热处理温度达到 600℃时 D 峰强度降到最低[见图 4(b)]。超声处理前后无烟煤伴生石墨样品 D 峰与 G 峰的强度比(I_D/I_G)、D 峰与 G 峰的面积比(A_D/A_G)见表 1。由表 1 可知:随着 D 峰强度的逐渐降低, I_D/I_G 和 A_D/A_G 同样呈现持续下降的趋势,这表明无烟煤伴生石墨经过超声处理能够有效提取出其中有序度较高的石墨,经过热处理之后制备的类石墨烯片有序度进一步提高,且热处理温度越高,类石墨烯片有序度越高。结合 TEM 图可知类石墨烯片有序度升高的原因在于其碳含量中的石墨含量升高。此外,从图 4(a)还可以看出,超声处理及温度低于 600℃的热处理无法使过 $10\mu\text{m}$ 标准筛的无烟煤伴生石墨 G 峰和 2D 峰的峰强、峰面积、峰位置等发生特征变化。图 4(b)为 600℃热处理 2h 制备的类石墨烯片中乳白色非石墨状物质的拉曼特征峰以及 650℃热处理 2h 制备的类石墨烯片的拉曼特征峰。从图可以看出,基线漂移严重,这很可能是激光照射区域非碳物质过多造成的。

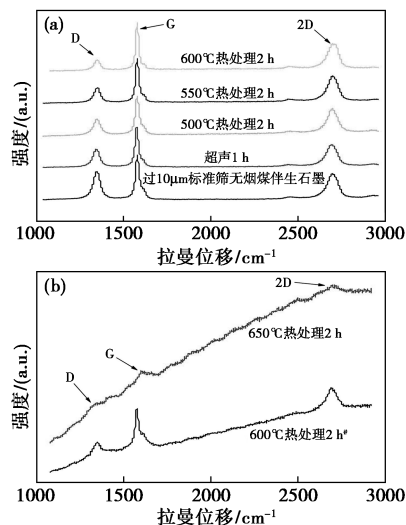


图 4 超声处理前后无烟煤伴生石墨(a)及热处理制备的类石墨烯片(b)的拉曼特征光谱图

表 1 超声处理前后无烟煤伴生石墨样品的 I_D/I_G 及 A_D/A_G

样品	I_D/I_G	A_D/A_G
过 $10\mu\text{m}$ 标准筛的无烟煤伴生石墨	0.55	0.80
超声 1h	0.48	0.73
500℃热处理 2h	0.36	0.58
550℃热处理 2h	0.34	0.53
600℃热处理 2h	0.31	0.35

综合光学显微镜分析、TEM 和拉曼光谱的表

征结果,确定 550℃ 为无烟煤伴生石墨制备类石墨烯的最佳温度,使用该温度下制备的类石墨烯片与环氧树脂复合得到类石墨烯/环氧树脂复合材料。

2.5 导热性能分析

类石墨烯/环氧树脂复合材料的导热性能利用公式(1)计算:

$$k = C_p \rho K \tag{1}$$

式中, k 为热导率, $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$; K 表示热扩散系数, mm^2/s ; C_p 表示比热容, $\text{J}/(\text{g}\cdot\text{K})$; ρ 为密度, g/cm^3 ; 其中类石墨烯片比热容为 $0.75\text{J}/(\text{g}\cdot\text{K})$,环氧树脂比热容为 $1.7\text{J}/(\text{g}\cdot\text{K})$ 。

类石墨烯片添加量对类石墨烯/环氧树脂复合材料样品导热性能的影响见图 5。图 5(a)为类石墨烯/环氧树脂复合材料样品的热扩散系数曲线图。从图可以看出:在脂肪族环氧树脂中添加类石墨烯片能够提高环氧基材料的热扩散系数,且热扩散系数与类石墨烯片添加量呈正相关;当类石墨烯片添加量为 5%,10%,15%,20% (wt,质量分数,下同) 时,复合材料的热扩散系数分别为 $0.131\text{mm}^2/\text{s}$ 、 $0.163\text{mm}^2/\text{s}$ 、 $0.193\text{mm}^2/\text{s}$ 、 $0.214\text{mm}^2/\text{s}$,较纯环氧树脂分别提高 11%,38.1%,63.6% 和 81.4%。图 5(b)为类石墨烯/环氧树脂复合材料样品的密度曲线图。从图可知:复合材料样品的密度与类石墨烯片的添加量基本成线性正相关关系。图 5(c)为类石墨烯/环氧树脂复合材料样品的比热容曲线图。从图可知,复合材料样品的比热容与类石墨烯片的添加量呈线性负相关。图 5(d)为类石墨烯/环氧树脂复合材料样品的热导率曲线图。由图可知:复合材料样品的热导率随着类石墨烯片添加量的增加而升高,当类石墨烯片添加量为 5%,10%,15% 和 20% 时,复合材料样品的热导率分别为 $0.263\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 、 $0.331\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 、 $0.389\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 和 $0.445\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,较纯环氧树脂热导率 [$0.239\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$] 分别提高了 10%,38.5%,62.8% 和 86.2%。从图还可以看出:当类石墨烯片添加量为 5% 时,复合材料的热导率较纯环氧树脂提高较少;当类石墨烯片添加量大于 5% 时,复合材料的热导率呈明显上升趋势。出现这种现象的原因可能是类石墨烯/环氧树脂复合材料内部的导热通道随着类石墨烯片添加量的增加发生了变化:当添加量低于 5% 时,类石墨烯片大都处于孤岛状态,复合材料内部的导热通道主要由环氧树脂-类石墨烯片-环氧树脂主导,其热扩散系数虽然明显上升,但发挥作用的基本是类石墨烯片自身的高热扩散性

能;添加量高于 5% 时,大量类石墨烯片相互连接使环氧树脂-类石墨烯片-环氧树脂导热通道中的类石墨烯片占比提高,甚至有部分环氧树脂-类石墨烯片-类石墨烯片或类石墨烯片-类石墨烯片通道出现,从而大幅提高复合材料整体的导热性能。

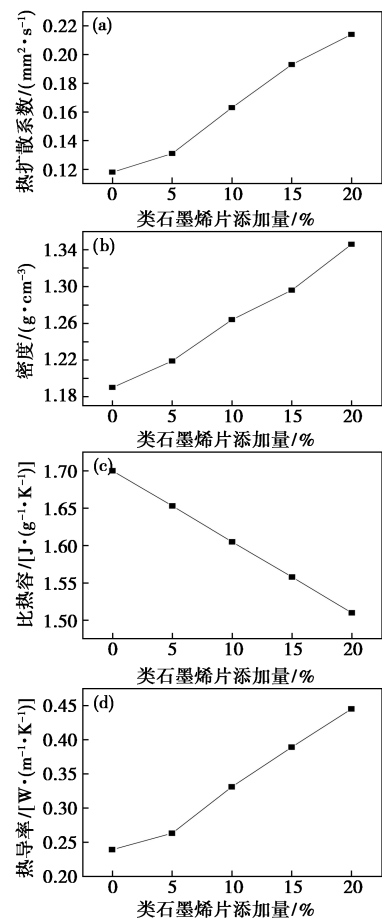


图 5 类石墨烯片添加量对类石墨烯/环氧树脂复合材料样品导热性能的影响
[(a)热扩散系数;(b)密度;(c)比热容;(d)热导率]

表 2 为 3 组类石墨烯/环氧树脂复合材料样品的热扩散系数、密度和热导率的方差数据。由表可知:在类石墨烯片添加量不同条件下,3 组复合材料的热扩散系数稳定,其方差在 10^{-4} 量级;复合材料

表 2 3 组类石墨烯/环氧树脂复合材料样品的热扩散系数、密度和热导率的方差数据

类石墨烯片 添加量/%	热扩散系数/ ($\text{mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$)	密度/ ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	热导率/ [$\text{W}\cdot(\text{mK})^{-1}$]
0	0	0	0
5	2022×10^{-4}	29489×10^{-4}	3774×10^{-4}
10	3581×10^{-4}	7756×10^{-4}	10940×10^{-4}
15	1800×10^{-4}	11822×10^{-4}	11516×10^{-4}
20	3756×10^{-4}	14967×10^{-4}	34796×10^{-4}

密度的离散程度较高,这也导致 3 组复合材料彼此间的热导率出现轻微离散。

3 结论

以无烟煤伴生石墨为原料,采用低温热处理法制备类石墨烯片,通过拉曼光谱等分析手段分析判断类石墨烯片的质量,得到最佳热处理温度,将高质量的类石墨烯片与环氧树脂复合得到类石墨片/环氧树脂复合材料。添加类石墨烯片的复合材料热导率明显高于纯环氧树脂,且热导率与类石墨烯片的添加量呈线性正相关,这表明无烟煤伴生石墨等天然碳基材料作为基础材料在导热材料领域具有潜在的应用价值。

参考文献

- [1] Seema Awasthi, Kalpana Awasthi, Ghosh A K, et al. Formation of single and multi-walled carbon nanotubes and graphene from Indian bituminous coal[J]. *Fuel*, 2015, 147: 35-42.
- [2] 张亚婷, 周安宁, 张晓欠, 等. 以太西无烟煤为前驱体制备煤基石墨烯的研究[J]. *煤炭转化*, 2013, 36(4): 57-61.
- [3] Savitskii D P. Preparation and characterization of colloidal dispersions of graphene-like structures from different ranks of coals[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2017, 45(8): 897-907.
- [4] Wilson M A, Patney H K, Kalman J. New developments in the formation of nanotubes from coal[J]. *Fuel*, 2002, 81: 5-14.
- [5] Uriel Sierra, Patricia Á lvarez, Clara Blanco, et al. New alternatives to graphite for producing graphene materials[J]. *Carbon*, 2015, 93: 812-818.
- [6] Pratima Meshram, Purohit B K, Sinha M K, et al. Demineralization of low grade coal-a review[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2015, 41: 745-761.
- [7] 杨丽坤, 蒲明峰. 太西无烟煤伴生石墨制备石墨烯的研究[J]. *煤炭加工与综合利用*, 2013(5): 58-60.
- [8] 赵雪淞, 王倩倩, 任瑞晨, 等. 无烟煤基微晶石墨鉴定试验研究

[J]. *硅酸盐通报*, 2016, 35(3): 933-937.

- [9] 马历乔, 向左良. 无烟煤石墨化的研究[J]. *炭素技术*, 2004, 23(2): 40-43.
- [10] 张伟娜, 何伟, 张新荔. 石墨烯的制备方法及其应用特性[J]. *化工新材料*, 2010, 38(增刊): 15-18.
- [11] Sushanta K B, Sudipto Chakraborty, Meikap B C. Chemical demineralization of high ash Indian coal by using alkali and acid solutions[J]. *Fuel*, 2017, 196: 102-109.
- [12] Hareema Saleem, Mobeen Haneef, Hina Y A. Synthesis route of reduced graphene oxide via thermal reduction of chemically exfoliated graphene oxide[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2018, 204: 1-7.
- [13] 高源, 陈国华. 聚合物/石墨烯复合材料制备研究新进展及其产业化现状[J]. *高分子学报*, 2014(10): 1314-1327.
- [14] 袁韵茹, 张凌燕, 邱杨率, 等. 莫桑比克大鳞片石墨化学提纯试验研究[J]. *硅酸盐通报*, 2017, 36(8): 2600-2606.
- [15] 张琳, 方建军, 赵敏捷, 等. 隐晶质石墨提纯研究进展[J]. *化工进展*, 2017, 36(1): 261-267.
- [16] Liliane Bokobza, Jean-Luc Bruneel, Michel Couzi. Raman spectroscopy as a tool for the analysis of carbon-based materials (highly oriented pyrolytic graphite, multilayer graphene and multiwall carbon nanotubes) and of some of their elastomeric composites[J]. *Vibrational Spectroscopy*, 2014, 74: 57-63.
- [17] Ulyanova E V, Molchanov A N, Prokhorov I Y, et al. Fine structure of Raman spectra in coals of different rank[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2014, 121: 37-43.
- [18] Gerd Rantitsch, Wolfgang Lämmerer, Evelin Fisslthaler, et al. On the discrimination of semi-graphite and graphite by Raman spectroscopy[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2016, 159: 48-56.
- [19] Tuinstra F, Koenig J L. Raman spectrum of graphite[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1970, 3(53): 1126-1130.
- [20] Irena Kostovaa, Laura Tormob, Elena Crespo-Feoc, et al. Study of coal and graphite specimens by means of Raman and cathodoluminescence[J]. *Spectrochimica Acta Part A*, 2012, 91: 67-74.
- [21] 赵博, 杨永忠, 刘丽婷, 等. 拉曼光谱技术在煤分析中的应用进展[J]. *洁净煤技术*, 2015, 21(3): 79-82.

收稿日期: 2018-02-26

修稿日期: 2019-03-13

—————
(上接第 67 页)

- [5] 陈铃. 硅橡胶/纳米石墨薄片复合材料在压力场作用下电导非线性研究[D]. 泉州: 华侨大学, 2007.
- [6] 林森, 孙仕勇, 申珂璇. 石墨烯及其纳米复合材料的制备与应用研究[J]. *人工晶体学报*, 2017, 46(6): 1117-1121.
- [7] 褚文娟. 高强 TPEE/TPU 塑料合金的制备及结构与性能研究[D]. 北京: 北京工业大学, 2010.
- [8] Vicentini D S, Barra G M O, Bertolino J R, et al. Polyaniline/thermoplastic polyurethane blends: preparation and evaluation of electrical conductivity[J]. *European Polymer Journal*, 2007, 43(10): 4565-4572.
- [9] 黄建业. 聚氨酯/多壁碳纳米管定向微纳纤维丝压敏特性研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2012.
- [10] 樊志敏, 郑玉婴, 刘先斌, 等. 功能氧化石墨烯/热塑性聚氨酯复合材料薄膜的制备及阻隔性能[J]. *复合材料学报*, 2015, 32(3): 705-711.

- [11] Shin M K, Oh J, Lima M, et al. Elastomeric conductive composites based on carbon nanotube forests[J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(24): 2663-2667.
- [12] Hou Y, Wang D, Zhang X M, et al. Positive piezoresistive behavior of electrically conductive alkyl-functionalized graphene/polydimethylsilicone nanocomposites[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2013, 1(3): 515-521.
- [13] 马文石, 邓帮君. 纳米功能化石墨烯/室温硫化硅橡胶复合材料的制备与表征[J]. *复合材料学报*, 2011, 28(4): 40-45.
- [14] 江美娟. 碳纳米管/硅橡胶复合材料介电与压阻性能研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2009.
- [15] Sheng P, Sichel E K, Gittleman J I. Fluctuation-induced tunneling conduction in carbon-polyvinylchloride composites[J]. *Physical Review Letters*, 1978, 40(18): 1197-1202.

收稿日期: 2018-03-06

修稿日期: 2019-03-25