

文章编号: 1007-8827(2011)06-0429-06

炭化过程中的磁场作用对针状焦结构及导电性能的影响

孙 权, 王保成, 张怀平, 李香兰, 白英彬

(太原理工大学 材料科学与工程学院, 山西 太原 030024)

摘 要: 以中温煤沥青为原料,在载磁压力反应釜中进行热缩聚炭化合成针状焦;采用在线电阻测量法测定针状焦形成过程中磁场对电导的影响规律;通过偏光显微镜及X射线衍射仪对产物的形貌和组织结构进行表征。结果表明:外加磁场对于改善针状焦微结构具有显著的作用,并能有效提高针状焦的电导特性,减小制备过程对温度的依赖性;适宜的压力有利于热缩聚反应的进行,提高成焦的收率;磁场还可以通过塞曼效应对自由基产生影响,提高自由基有效利用率,加快聚合反应速率;在磁场与压力的协同作用下,针状焦的石墨化性能也获得大幅度提升。

关键词: 针状焦;磁场;电阻;自由基

中图分类号: TQ 522.65

文献标识码: A

1 前言

煤系针状焦因其特殊的微观结构,具有低热膨胀率、低烧蚀、高导电率、高抗氧化性、高比表面积等一系列优良性能,被广泛应用于电炉冶炼中超高功率石墨电极(UHP)的制造^[1]。目前我国在优质煤系针状焦的生产工艺上尚未有突破性的进展,需要大量进口美国和日本的针状焦原料。上世纪末我国开始自主研发煤系针状焦,研究内容主要着眼于工艺方面,即原料前处理、压力、温度、聚合时间、添加剂^[2-6,14]等因素的控制。虽然一些研究成果实现了工业化的应用,但是产品的各项物理指标,如结构有序性较差、热膨胀系数较大、真密度较小等仍然达不到制备超高功率石墨电极要求。随着电炉炼不锈钢用超高功率石墨电极的需求量激增,优质针状焦的国产化越来越迫切。近年来国内对煤系针状焦的相关研究在不断地深入进行,如外场作用煤沥青中间相可提高微观结构的各向异性等^[7]。在煤沥青中间相炭化过程中,体系中含有大量原生和次生芳香结构,这些芳香结构由于 sp^2 杂化的结果产生大量的离域 π 电子并在分子平面产生环形电流,进而产生磁矩^[8]。若将炭化体系置于磁场中,在磁力矩的作用下,芳香分子会倾向于有序排列,从而提高体系有序性,有助于碳质中间相的形成。Kovac等^[9]利用磁场对中间相分子的取向作用,获得了“洋葱”型结

构的中间相球体。研究还表明外加磁场能够加快速度聚合反应速度,并可提高聚合产物的分子量及有序性^[10-13]。

笔者采用在炭化过程中施加磁场,借助偏光显微镜和X射线衍射仪对针状焦试样进行相关分析,研究了磁场在炭化体系由各向同性基质向针状焦结构转变过程中的作用机理;并通过改变体系压力提供不同的炭化氛围,进一步验证了磁场在炭化过程中的作用。

2 实验

2.1 原料

实验选用原料为山西宏特化工有限公司提供的闪蒸法去除喹啉不溶物的中温煤沥青,基本性质如表1所示。

2.2 样品制备

称取120 g原料沥青于4个烧杯中,标为样品a、b、c、d,分别置于自制的反应釜中。样品a、b使用半密封反应体系,即忽略自升压在针状焦生产过程中的影响,以研究磁场在不同压力氛围下的作用。样品c、d则处于完全密封体系中,升温前向反应釜内通入氮气使其内压达到0.1 MPa,并保持热缩聚过程中压力在0.1 MPa ~ 0.2 MPa之间。热缩聚过程以一定的温度梯度加热(表2),并在预定温度恒

收稿日期:2011-03-25; 修回日期:2011-12-31

基金项目:国家自然科学基金(21043009)。

通讯作者:王保成,教授。Tel: +86-351-6010916, E-mail: w-baocheng@163.com

作者简介:孙 权(1984-),男,山西朔州人,硕士研究生,主要从事新型炭材料研究。

温一定时间以实现延迟焦化。样品 b、d 在热缩聚过程期间每隔 0.5 h 进行一次加磁操作,磁感应强度为 22 mT,持续时间为 10 s。反应结束后,关闭加热炉,冷却至室温,收集样品并称重记为 m_1 。而后放入坩埚内,用黏土封口,置于加热炉中在 1 300 ℃ 进行煅烧 1 h,冷却后得最终针状焦样品,称重 m_2 ,针状焦收率列于如表 3。

表 1 煤沥青基本性质

Table 1 The basic properties of coal-tar pitch

Softening point	TI	AC	MC	Volatile matter	Density
$t_{\text{tem.}}/^\circ\text{C}$	w/%	w/%	w/%	w/%	$\rho/\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$
72	20	0.4	5.0	60	1.129

* TI-Toluene insoluble; AC-Ash content; MC-Moisture content.

表 2 热缩聚过程中的温度梯度

Table 2 Temperature gradient in thermal polymerization

$t_{\text{tem.}}/^\circ\text{C}$	150	200	250	300	380	420	450	480	520
t_{time}/h	0.5	0.5	1.0	1.0	1.0	2.0	8.0	20.0	44.0

表 3 针状焦收率

Table 3 The yield of resultant needle cokes

Samples	m_1/g	m_2/g	Yield	$\omega/\%$
a	74.3	54.9	45.8	
b	78.7	59.2	49.3	
c	86.2	75.0	62.5	
d	94.2	88.4	73.7	

* Yield = $\frac{m_2}{120} \times 100\%$

2.3 表征分析

2.3.1 偏光显微镜

取煅烧过的块状焦料做金相镶嵌,并用 100 目到 3 100 目耐水砂纸逐级打磨,而后使用抛光机进行抛光,制得样品。采用上海蔡康制造的 XP—650C 型偏光显微镜进行观察测定,在放大倍数为 400 倍(目镜 10 倍,物镜 40 倍)的视野中选取具有代表性的区域并照相。

2.3.2 X 光衍射分析

X 射线衍射分析(XRD)采用丹东方圆 DX-2700 型 X 射线衍射仪进行测量,Cu-K α 辐射, $\lambda = 0.154\,178\text{ nm}$ 。管电压 40 kV,管电流 30 mA。扫描范围 15°~75°,步长为 0.05°,采样时间 0.15 s,样品颗粒尺寸小于 800 目(约为 19 μm)。

2.3.3 在线电阻测量

在热聚合过程中,通过万用表在线测定电阻随温度的变化情况。具体测试方法为:在原料沥青中

插放两电极片,用导线与反应釜外的万用表相连,整个实验过程中,每隔 5 min 记录一次阻值,对各温度段内测得的阻值取平均值作为该温度下的阻值。

3 结果与讨论

3.1 偏光显微分析

图 1 为样品 a、b、c、d 相应的偏光显微照片。由图可知,磁场及密封工艺对针状焦的结构有明显的影响:在非密封条件下制备的样品 a 和样品 b,两者均可见明显的光学各向异性组织,其尺寸大部分为 1 μm ~20 μm ,主要为镶嵌组织,其中样品 b 具有一定的方向性;相比之下,密封条件下制备的样品具有明显的流线型结构,镶嵌组织明显减少,样品 d 中镶嵌组织基本消失,而纤维组织朝同一方向规整排列,其尺寸在 100 μm 以上,长宽比大于 5,是典型的针状结构;样品 c 中纤维组织却发生严重扭曲,并且含有一定量的马赛克组织。说明密封形成一定的压力是生成针状纤维组织的重要条件,而磁场有利于纤维组织的定向排列。

3.2 XRD 分析

图 2 给出了不同针状焦样品的 XRD 谱图,可以看出各样品在 26°左右均有明显的特征峰,对应其余各峰的位置,与 JCPDS 卡片 75-1621 号标本对照,确定各试样晶体结构均为 Graphite-2H 六方晶系。分别对各试样的 002 衍射峰做 PearsonVII 拟合($R^2 \geq 0.997$)及 100 峰放大,如图 3 所示。将试样 a 与 b,试样 c 与 d 分别做对比,可以发现磁场作用使得 002 衍射峰半峰宽(FWHM)变窄且衍射角红移,同时 100 衍射峰 FWHM 则增大,如表 4 所示。

由布拉格公式(1)和谢乐公式(2)分别计算得到微晶层间距 d 及晶粒度 D (平均微晶尺寸 L_a 和平均微晶堆砌高度 L_c)。

$$d_{002} = \frac{\lambda}{2\sin\theta_{002}}, \tag{1}$$

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta_{hkl}\cos\theta_{hkl}}, \tag{2}$$

式中: β 为半峰宽, K 为校正因子($K_{002}=0.89$, $K_{100}=1$)。

石墨化度(g)根据 Franklin 模式,由 Mering 和 Maire 公式(3)计算:即

$$g = \frac{0.3440 - d_{002}}{0.3440 - 0.3354}, \tag{3}$$

式中,0.3440 表示未石墨化乱层结构碳的层间距,0.3354 表示理想石墨晶体的层间距。

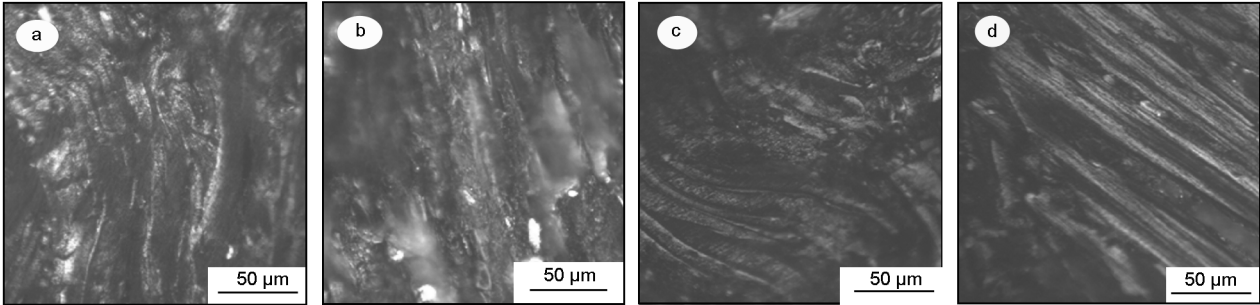


图 1 针状焦的偏光显微镜照片。(a,b) 半密封反应体系,(c,d) 密封反应体系,(b,d) 反应期间每隔 0.5 h 进行一次加磁
Fig. 1 Polarized optical images of needle cokes. (a,b) semi-closed reaction system, (c,d) closed reaction system, (b,d) carry out magnetic field one time at 0.5 h of interval during the reaction

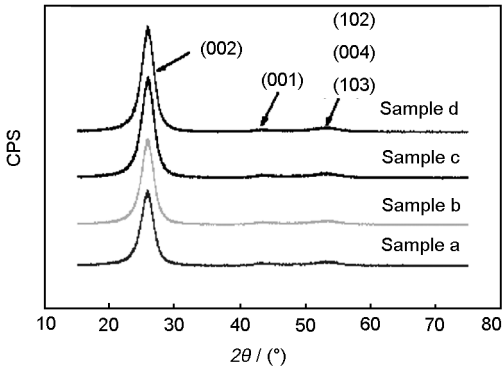


图 2 针状焦样品的 XRD 谱图
Fig. 2 XRD spectra of needle coke samples. (samples a,b,c and d denoted the same meaning as in Fig. 1)

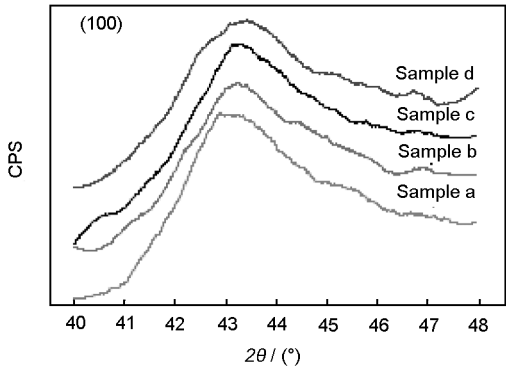
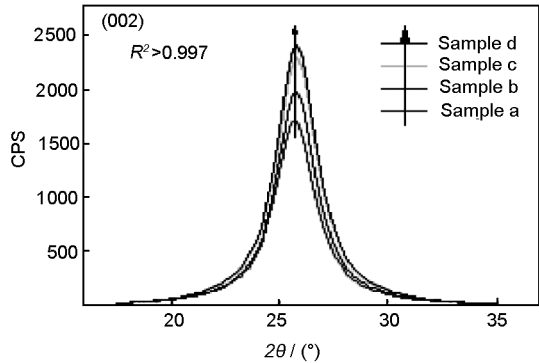


图 3 针状焦试样的 XRD 特征峰
Fig. 3 The characteristic peaks of XRD of needle coke samples. (samples a,b,c and d denoted the same meaning as in Fig. 1)

构的堆砌,也可以减小石墨化过程中芳香分子的调整阻力,从而使石墨化性能得以提升;此外,磁场作用对中间相的生长也有一定的影响,亦即,由于沥青向针状焦的转变过程中,前期主要发生的是自由基反应^[15],而磁场通过塞曼效应可以延长自由基寿命^[16],其中烷基取代基的增多能够提高系统流动性,改善中间相沥青的融并环境^[17],促进针状焦前

表 4 给出了具体的微观结构参数,研究表明:通过给炭化体系施加 22 mT 的磁感应强度的磁场,可以使得微晶层间距(d_{002})和平均微晶尺寸(L_a)均减小($b < a$; $d < c$),而平均堆砌高度 L_c 增加($b > a$; $d > c$)。同时,磁场作用还提升了样品的石墨化性能:在半密封条件下,石墨化度由 10.68% 提高到 16.71%,而当体系压力保持 0.1 MPa ~ 0.2 MPa 时,石墨化度增长了近一倍,由 21.22% 提升至 40.6%。

实验表明,无论是否存在自升压,磁场均能显著改善针状焦的微观结构。这是因为在原料沥青在热缩聚过程中会生成多种磁性各向异性物质^[8],在外界磁场的作用下,芳香分子呈现按垂直磁场方向发生有序排列的趋向,这种有序体系既有利于片层结

驱体的生长,最终发展为广域型结构,在气流的作用下产生纤维状纹理。

比较样品 b、d 的相关测试结果,可以认为要想获得微观结构优良的针状焦,适宜的压力是必不可少的。在密闭条件下,温度的升高使得轻组分小分子转化为气态逸出,增加体系压力可抑制轻组分的进一步逸出,这些存在于沥青液相中的轻组分亦可

表 4 针状焦微观结构参数

Table 4 Microstructural parameters of needle cokes

Samples * *	$\beta_{002} \cdot E^{-2} / \text{rad}$	$2\theta_{002} / (^\circ)$	$\beta_{100} \cdot E^{-2} / \text{rad}$	$2\theta_{100} / (^\circ)$	d_{002} / nm	D^* / nm		$g / \%$
						$L_a (100)$	$L_c (002)$	
a	3.29	25.97	4.51	43.20	0.343	3.678	4.280	10.68
b	3.20	26.01	4.53	43.25	0.342	3.661	4.401	16.71
c	3.27	26.04	4.50	43.28	0.342	3.686	4.307	21.22
d	3.26	26.17	4.60	42.90	0.340	3.601	4.321	40.64

* D -Grain size * * Samples a,b,c,d denoted the same meaning as in Fig. 1

有效降低体系黏度,促进热缩聚反应的进行,并为针状焦前驱体中间相炭微球的生成、长大、融并提供有利条件。另外,这种自升压在气流拉焦工艺中也能提供较大的气流剪切力,有助于针状焦纤维状结构的形成。相反,在非密闭体系中却易生成抑制中间相发展的齐聚物^[18],直接影响最终针状焦的性能与产量。

3.3 电阻变化与热聚合进程的关系

图 4 反映了样品 c、d 在热缩聚过程中体系电阻的变化。在无磁场体系的加热初期,电阻急速下降,达到 300℃时趋于平缓。值得注意的是在 430℃左右,产生一电阻峰。相比之下,加磁体系中电阻在 220℃之前急速下降,220℃~290℃下降速率减缓,415℃左右又缓慢上升,到 450℃时电阻再次下降,最终半电阻为 4.09 kΩ,接近未加磁体系 19.3 kΩ 的五分之一。

分析电阻曲线可以认为:体系的电阻与反应进程有直接的关系,随着温度的升高,反应向形成有序结构的方向进行,电阻随之减小。加热初期,体系中存在的大量自由基开始发生趋于形成稠环芳香结构的自由基反应,由于生成的共轭结构具有导电特性,因此可以将每一个具有共轭结构的分子看作一个导电单元^[19]。图 5 给出了聚合过程中导电单元的变化过程。随着自由基反应的进行,导电单元不断增加,当这种导电单元达到一定浓度(逾渗阈值^[20-21]时(如图 5-b),导电单元间平均距离缩小;并在热运动的作用下,各单元发生碰撞的机率大大增加,电子可以依靠这种随机碰撞发生传递,从而形成半连续导电网络,体系导电率发生突变。当超过逾渗阈值后,新生成的导电单元虽然能进一步提高导电单元碰撞机率,但对整个体系的电导率的影响逐渐减小,因而电阻曲线斜率减小。此时随着温度的升高,已生成的共轭体系进一步缩合为多核稠环芳烃化合物(如图 5-c),芳香度的增加使得电子活化能降低, π 电子更易离域,导电单元在增大的同时其自身电阻也逐渐降低,更有利于形成导电通道,为体

系中自由电子沿着共轭分子实现传递提供了条件,使得整个体系电阻下降。

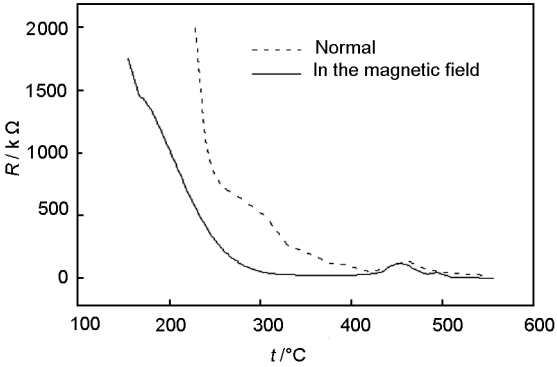


图 4 热聚合过程中样品电阻随温度的变化曲线
Fig. 4 Dependences of the resistance for samples on temperature in thermal polymerization

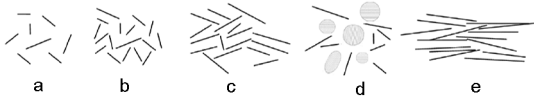


图 5 聚合过程中导电单元的变化示意图
Fig. 5 The development of conductive cells in thermal polymerization

随着稠环大分子的进一步缩合,整个系统变为两相体系,为了使整个体系能量最低,新相转变为表面积最小的球形(如图 5-d),导致共轭体系发生扭曲,折叠,从而使 π 电子离域受到限制,整体结构的导电性降低,电阻增加。随着生成中间相小球体的长大、融并, π 电子的离域空间越来越大,离域也变得越来越大,从而电阻再次出现下降。当小球长大不能维持球形时,形成中间相体, π 键的扭曲在热运动的作用下得以恢复(如图 5-e),电阻进一步下降。这也正是电阻曲线中 430℃左右出现电阻峰的原因所在。王红玉等^[22]在磁场作用下,以相同的原料将温度控制于 420℃左右生成了大量的炭微球结构,可进一步证实这种猜想。需要说明的是,此时体系内电子的传导依然依靠分子的碰撞实现,并未形成连续导电网络,因而电阻仍高达几千欧。

分析电阻曲线中各阶段所对应的温度也不难看

出,在磁场作用下,电阻突变发生在 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右;而未加磁场时,电阻的突变发生在 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。可见磁场作用下,引起电阻突变的自由基反应在相对较低的温度就可以发生,这主要是因为磁场可以提高体系中自由基利用率。事实上,聚合反应初期链引发所生成的一对初级自由基仍处于周围溶剂分子的包围中,受到“笼蔽效应”^[23]影响,只有当初级自由基扩散出这个溶剂“笼子”才能增加与单体发生链增长反应的机率。与此同时由于链终止反应的能垒极低,初级自由基可能还未扩散出笼子,就发生副反应而耦合成稳定化合物。可见自由基的链增长与链终止做为的一组竞争反应同时存在于体系中,而且自由基的有效利用率与扩散速率有直接的关系。在较低温度下,体系黏度较大,自由基扩散速率慢,笼内链终止影响明显,因而参与主反应的自由基比例较小,自由基利用率较低。从量子理论角度分析,自由基对产生后会分为三重态(T)和单重态(S),其中单重态趋于形成共价键结构,而三重态中由于电子自旋平行,因而不会耦合为共价键,它具有三个分态(T_+ 、 T_0 、 T_-),无磁场条件下,体系中会发生三重态自由基向单重态自由基的跃迁,进而形成共价键;当给体系施加磁场时三重态的中 T_+ 、 $T_- \rightarrow S$ 的跃迁速率大大减小^[24],使得自由基三重态中的 T_+ 、 T_- 能够较长时间的存在,这即为自由基逃离笼蔽效应提供了充足的时间,又减小了笼内副反应所占比率,因而可以在较低温度下发生相应的自由基反应,较早的达到电流逾渗阈值。由上所知,磁场还能够有效提高体系的有序性,这种有序结构可以显著缩小各导电单元间的距离,从而为电子的传导提供了有利条件,使得半焦电阻达到 $4.09\text{ k}\Omega$,接近未加磁体系 $19.3\text{ k}\Omega$ 的五分之一。

4 结论

(1) 稠环芳香结构在磁场中会产生定向排列,提高炭化体系的有序性。这种有序的反应体系有利于改善针状焦的微观结构,显著提高炭化产物的导电性能,并对提高产率也有一定的作用。在聚合反应初期,磁场还可以通过提高自由基利用率加快聚合反应速率,并降低聚合反应对温度的依赖性。

(2) 自升压可以大幅度提高针状焦收率,并且是针状焦形过过程中必不可少的环节,在改变体系黏度的同时更有利于热缩聚反应的进行,还能提供气流拉焦过程所需的剪切力,最终大幅度提高针状

焦纤维结构所占比率。

参考文献

- [1] 李 强,李开喜,王芙蓉,等. 针状焦基活性炭的制备及其作为 EDLCs 电极材料的电化学性能[J]. 新型炭材料, 2005, 20(4): 335-342.
(LI Qiang, LI Kai-xi, WANG Fu-rong, et al. Preparation of high porosity carbon electrodes from raw needle coke and their characterization for EDLCs[J]. 2005, 20(4): 335-342.)
- [2] CHENG Xiang-lin, ZHA Qing-fang, ZHONG Jing-tao, et al. Needle coke formation derived from co-carbonization of ethylene tar pitch and polystyrene[J]. Fuel, 2009, 88: 2188-2192.
- [3] Krebs V, Elaloui M, Mareche J E, et al. Carbonization of coal-tar pitch under controlled atmosphere-Part I: Effect of temperature and pressure on the structural evolution of the formed green coke[J]. Carbon, 1995, 33(5): 641-651.
- [4] Rodeiguez-Reinoso F, Santana P, Romero Palazon E, et al. Delayed coking: industrial and laboratory aspects[J]. Carbon, 1998, 36(1): 105-116.
- [5] LI Tong-qi, WANG Cheng-yang, et al. Characteristics of meso-carbon microbeads generated from a coal tar pitch with addition of micro-alumina powder[J]. Fuel Processing Technology, 2005, 87(1): 77-83.
- [6] Machnikowski J, Machnikowska H, et al. Mesophase development in coal-tar pitch modified with various polymers[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2002, 65(2): 147-160.
- [7] ZHAO Shi-gui, WANG Bao-cheng, Sun Quan. Effect of physical disturbance on the structure of needle coke[J]. Chinese Physics B, 2010, 19(10): 108101(1)-108101(5).
- [8] 冯 瑞,金国钧. 凝聚态物理学(上卷)[M]. 北京: 高等教育出版社, 2003: 338-339.
(FENG Rui, JIN Guo-jun. Condensed Matter Physics[M]. Beijing: Higher Education Press, 2003: 338-339.)
- [9] Kovac C A, Lewis I C. Magnetic orientation studies of synthetic mesophase pitches[J]. Carbon, 1978, 16(6): 433-437.
- [10] 马 利,严 俊,甘孟瑜,等. 磁场及反应条件对十二烷基苯磺酸掺杂聚苯胺聚合成膜速率的影响[J]. 化学学报, 2008, 66(16): 1898-1902.
(MA Li, YAN Jun, GAN Meng-yu, et al. Effects of magnetic field and reaction conditions on film growth rate of polyaniline doped with dodecylbenzenesulfonic Acid[J]. Acta Chimica Sinica, 2008, 66(16): 1898-1902.)
- [11] Baq D S, Maiti S. Polymerization under magnetic field—II. Radical polymerization of acrylonitrile, styrene and methyl methacrylate[J]. Polymer, 1998, 39(3): 525-531.
- [12] Nafdey R A, Kelkar D S. Structure and electrical properties of polyaniline synthesized in presence of low magnetic field[J]. Current Applied Physics, 2009, 9(2): 289-295.
- [13] 赵世贵,王保成. 磁场作用下有序针状焦的制备[J]. 炭素技术. 2010, 29(1): 1-4.
(ZHAO Shi-gui, WANG Bao-cheng. Preparation of ordered

- needle coke under magnetic field [J]. Carbon Techniques, 2010, 29(1): 1-4.)
- [14] 李同起,王成扬,郑嘉明,等. 非均相成核中间相炭微球的形成过程及其结构演变[J]. 新型炭材料, 2004, 19(4): 281-288.
(LI Tong-qi, WANG Cheng-yang, ZHENG Jia-ming, et al. Formation of MCMB through heterogeneous nucleation and the development of their structures [J]. New Carbon Materials, 2004, 19(4): 281-288.)
- [15] 蒋文忠. 炭素工艺学[M], 北京: 冶金工业出版社, 2009. 43-44.
(JIANG Wen-zhong. Carbon Technology [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2009: 43-44)
- [16] 马利,卢苇,甘孟瑜,等. 恒定磁场(0.4T)对聚苯胺微观取向结构的影响[J]. 化学学报, 2008, 66(10): 1259-1264.
(MA Li, LU Wei, GAN Meng-yu, et al. Effect of a constant magnetic field (0.4T) on orientation microstructure of polyaniline[J]. Acta Chimica Sinica, 2008, 66(10): 1259-1264.)
- [17] 程相林,查庆芳,李学军,等. 煤系中间相成形成过程中的共熔效应[J]. 新型炭材料, 2009, 24(1): 50-54.
(CHENG Xiang-lin, ZHA Qing-fang, LI Xue-jun, et al. A eutectic effect in the formation of coal based mesophase pitch[J]. New Carbon Materials, 2009, 24(1): 50-54.)
- [18] 张怀平,刘春林,吕春祥,等. 空气氧化法制备的煤焦油沥青的性质研究[J]. 新型炭材料, 2000, 15(3): 43-46.
(ZHANG Huai-ping, LIU Chun-lin, LV Chun-xiang, et al. Study on the properties of coal tar pitch prepared by air blowing [J]. New Carbon Materials, 2000, 15(3): 43-46.)
- [19] 梁基照,杨铨铨. 高分子基导电复合材料非线性导电行为及其机理(II)量子力学隧道效应理论[J]. 上海塑料, 2010, 149(1): 1-5.
(LIANG Ji-zhao, YANG Quan-quan. Nonlinear conductive behavior and mechanisms of conductive polymer composites: (II) quantum-mechanical tunnel effect theory [J]. Shanghai Plastics, 2010, 149(1): 1-5.)
- [20] 王建国,赵兰洁,苏楠楠. 单壁碳纳米管-聚合物复合导电薄膜的制备[J]. 新型炭材料, 2009, 24(1): 8-12.
(WANG Jian-guo, ZHAO Lan-jie, SU Nan-nan. Preparation of polymer-based conductive film filled with single-walled carbon nanotubes[J]. New Carbon Materials, 2009, 24(1): 8-12.)
- [21] 杨玲玲,钟志有,周金. 聚丙烯/炭黑复合材料的导电逾渗行为和 PTC 特性[J]. 塑料科技, 2011, 39(1): 54-57.
(YANG Ling-ling, Zhong Zhi-you, Zhou Jin. Conductive percolation behavior and PTC characteristics of polypropylene/carbon black composite [J]. Plastics Science and Technology, 2011, 39(1): 54-57.)
- [22] 王红玉,王保成,许并社. 磁场作用下中间相炭微球的制备及形成机理[J]. 煤炭转化, 2008, 31(3): 67-70.
(WANG Hong-yu, WANG Bao-cheng, XU Bing-she. Study on preparation and formation mechanism of MCMB effect on magnetic field[J]. Coal Conversion, 2008, 31(3): 67-70.)
- [23] 潘祖仁,于在璋. 自由基聚合[M], 北京: 化学工业出版社, 1983. 92-93.
(PAN Zu-ren, YU Zai-zhang. Radical Polymerization [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1983: 92-93.)
- [24] 姚宁,罗晓峰,陶绪泉. 自由基聚合反应中的磁场效应[J]. 石油化工, 1992, 21(4): 54-57.
(YAO Ning, LUO Xiao-feng, TAO Xu-quan. The effect of magnetic field in radical polymerization [J]. Petrochemical Technology, 1992, 21(4): 54-57.)

The influence of a magnetic field during carbonization on the microstructure and electrical conductivity of needle cokes

SUN Quan, WANG Bao-cheng, ZHANG Huai-ping, LI Xiang-lan, BAI Ying-bin

(College of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: The influence of a magnetic field during thermal polycondensation and carbonization of intermediate coal tar pitch on the electrical conductivity of the resulting needle cokes was explored using a pressure vessel under an external magnetic field. The microstructure of the cokes was analyzed by X-ray diffraction and polarized light microscopy. The electrical conductivity was measured during the coke forming process. Results indicated that aromatic molecules were ordered under the magnetic field during carbonization, leading to an improvement in the microcrystalline structure and an increase in the electrical conductivity of the cokes. Resistance-temperature curves also indicated that the magnetic field can accelerate the polymerization rate and reduce the dependence of the polymerization on temperature, which can be explained by the Zeeman effect.

Keywords: Needle coke; Magnetic field; Resistance; Free radical

Foundation item: National Natural Science Foundation of China(21043009).

Corresponding author: WANG Bao-cheng, Professor. Tel: +86-351-6010916, E-mail: w-baocheng@163.com

Author introduction: SUN Quan (1984-), male, Master Student, engage in the research of new carbon materials.