



ISSN 1001-9731
CODEN GOCAEA

《CAJ-CD规范》执行优秀奖期刊
中国精品科技期刊

功能材料[®]

JOURNAL OF FUNCTIONAL MATERIALS



GONGNENG
CAILIAO

第七届中国功能材料及其应用学术会议

论文集 6 (共7册)

2010年10月 湖南 长沙

功能材料

论文集(第 6 分册)2010 年 10 月

目 次

石膏深加工改性及功能化的研究	赵 武,霍成立,刘明珠,等(001)
聚羧酸掺杂对 LiFePO_4 正极材料结构和性能的影响	倪 聪,莫祥银,俞琛捷,等(004)
环氧端基超支化聚(胺-酯)改性 E-51 环氧树脂复合材料的制备及性能	寇大凯,冯文平,张 龙(008)
电场对铝合金组织细化作用的研究进展	唐丽文,雷彬彬,曹敏敏,等(012)
氮气气氛在伴温磁场取向过程中对柔性各向异性 NdFeB 粘结磁体磁性能的影响	袁 多,孙爱芝,翟福强,等(015)
硅酮树脂包覆铁粉制备的软磁复合材料	吴 深,孙爱芝,李 强,等(018)
复合激发剂激发充填用新型胶结材料的研究	王 璿,孙爱芝,苏捷杰,等(021)
以 PEG 为表面活性剂溶胶-凝胶法合成 LiFePO_4 及其电化学性能研究	吴肇聪,黄瑞安,周晓玲,等(024)
钨青铜结构 $\text{Sr}_2\text{K}_{0.1}\text{Na}_{0.9}\text{Nb}_5\text{O}_{15-x}\text{LiSbO}_3$ 无铅压电陶瓷的制备和电性能研究	李召虎,杨祖培,魏灵灵(028)
BiFeO_3 对 $[(\text{K}_{0.458}\text{Na}_{0.542})_{0.96}\text{Li}_{0.04}](\text{Nb}_{0.85}\text{Ta}_{0.15})\text{O}_3$ 压电陶瓷结构和性能的影响	李 照,杨祖培(031)
体心四方二氧化钛的电子结构和光学性质计算	苏 锐,陈家胜,郭英杰,等(034)
掺铝氧化锌粉末及其陶瓷靶的制备与性能分析	张 静,张维佳,赵而敬,等(039)
碳化硼粉体的流延研究	刘莹莹,乔英杰,张贺新,等(042)
以聚多巴胺为分离层的复合纳滤膜制备与表征	李小林,朱利平,易 砖,等(045)
甲苯-2,4-二异氰酸酯对蒙脱土的表面修饰研究	马栋林,郭静威,李 建,等(049)
强磁场下磁性 Fe-Pt-B 薄带非晶合金的晶化行为研究	张 涛,张兴国,贾 非,等(053)
二维配聚物苯并咪唑锌/钴的合成及其荧光性能	张中强,刘占荣,王淑琼(057)
Preparation of fibrous porous metals used for phase-change heat transfer	ZHU Ji-lei, TANG Hui-ping, XI Zheng-ping, et al(061)
增塑剂对 Fe16Cr2Al 过滤管性能与结构的影响	迟煜嶝,荆 鹏,康新婷,等(065)
多孔材料在燃料电池中的应用	汪强兵,奚正平,汤慧萍,等(069)
化学气相沉积法制备六方 BN 纳米粉体	李俊生,张长瑞,李 斌,等(072)
溶胶-凝胶法合成 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 锂离子电池负极材料及其电化学性能研究	周晓玲,黄瑞安,吴肇聪,等(075)
锂离子正极材料 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 纳米颗粒的制备及其电化学性能	蒋燕萍,谢 键,余红明,等(079)
γ -ray induced synthesis of PVDF-g-SBMA zwitterionic copolymers and their use in modification of PVDF membranes	YU Jing-zhen, ZHU Li-ping, XU You-yi(083)
超高阻隔 GO/PVA 纳米复合膜的制备及性能研究	任鹏刚,黄华东,李忠明(088)
第一性原理方法研究晶格畸变对 CoMnZ ($\text{Z}=\text{P,As,Sb}$) 合金半金属性的影响	徐 奔,张 铭(092)
$\text{AuW}(16)$ 电触点材料的试制及 $\text{AuW}(16)$ 中金的回收	翟步英,潘 雄,李国纲,等(096)
同名极比较法在钨铼热电偶丝热电势检测中的应用	辛雪军,陈德茂,刘 奇,等(098)

有机二硫化物 DMcT 正极材料的电化学性能研究	吴保安,李国纲,汪建胜,等(101)
聚苯胺微/纳米材料超疏水表面的构建	董晓飞,王纪孝,王 志,等(104)
磁性材料在过载环境中的可靠性研究	周安若,邓能运,陈登明,等(107)
一种水性压敏胶喷墨墨水的研究	杜 鹏,李路海,赵 文,等(109)
铸膜溶剂对磺化聚芳醚砜酮质子交换膜性能影响	杜立广,贺高红,焉晓明,等(112)
酞菁钴敏化 BiVO_4 光催化剂的超声化学法制备与光催化性能	陈海锋,潘国祥,徐敏虹,等(115)
纳米晶镍叠层膜的微结构和结合强度的研究	于志明,牛云松(119)
涂剂法合成牙齿表面仿釉质涂层的研究	许学敏,冯祖德(122)
铜铟镓硒(CIGS)薄膜太阳能电池的研究进展	岳 恩,唐 龙,罗顺安,等(125)
磁控溅射法制备 $\text{La}_{0.25}\text{Ca}_{0.75}\text{MnO}_3/\text{SrNb}_{0.01}\text{Ti}_{0.99}\text{O}_3$ 异质 n-n 结的整流特性研究	郭宏瑞,张 铭,冯玉春,等(128)
高导电性、高溶解性聚苯胺纳米材料的电化学制备	张海瑞,王纪孝,王 志,等(131)
絮凝技术去除水中重金属离子的研究进展	徐艳艳,李 斌,郑 伟,等(135)
极化方向不敏感超材料吸波体仿真及实验验证	屈绍波,鲁 磊,马 华,等(140)
聚苯胺纳米片复杂结构的组装	赵彦钊,王纪孝,王 志,等(142)
单壁碳纳米管电泳沉积及场发射特性研究	刘 懿,李常杰(145)
新型阻燃剂对软质聚氨酯泡沫塑料阻燃性能的影响研究	阎家建,孙立艳,赵义平,等(147)
钼在反应球磨制备镁基储氢材料中的作用	张鸣林,杨敏建,张同环,等(149)
NdNi_2Ge_2 化合物的晶体结构和电磁性能	于洪飞,郭永权,吴小会,等(152)
Ag/PVA 纳米复合薄膜的制备与荧光特性	曾 桃,韩志钟,潘海波(155)
MDI 改性聚乳酸的合成及其耐水解稳定性研究	尚建疆,李德强,黄亚曦,等(158)
无机酸掺杂导电聚苯胺/凹凸棒复合材料的制备和性能研究	张建强,刘生丽,牛棱渊,等(161)
导热性 EP/M 复合材料的制备及其表征	冯辉霞,张国宏,刘静晨,等(164)
含氟聚酰亚胺/纳米二氧化硅复合薄膜的制备与性能研究	贺国文,李衡峰(167)
锂离子电池正极材料磷酸铁锂的钒掺杂改性研究	张俊喜,许明玉,颜立成,等(172)
Emulsion electrospinning of nanocrystalline cellulose reinforced polylactic acid nanofiber	WAN Yu-qin, GAO Wei-dong, LI Ying-jie, et al(176)
直流电化学沉积法制备磁性纳米线阵列的研究	管 文,龚俊锋,杨 森,等(180)
Ce 对 Ti-Ni 合金耐磨性的影响	刘爱莲,徐家文,蔡 伟(184)
缓冲层生长温度对量子点生长的影响	潘红星,王 芑,熊 飞,等(187)
氮气氛烧结 WC-TiC-Co 硬质合金时 Ti 在表面的富集现象研究	姜爱民,蒋显全,陈 昇(191)
纳米羟基磷灰石在生物医学领域中的研究进展及评述	丁 毅,金传伟,莫祥银,等(197)
原位颗粒增强 FeAl 基纳米复合材料的显微结构与力学性能	任 榕,吴玉程,汤文明,等(201)
纳米氧化铈/不饱和聚酯复合材料的制备及拉伸强度研究	钞占府,杜芳林(205)
特种声学填料对聚氨酯/氯化丁基共混胶性能影响	王 兵,陈 磊,马玉亮,等(208)
重调工艺对 PtRh30/PtRh6 热电偶热电特性的影响研究	李国纲,吴保安,汪建胜,等(212)
铝封接用无铅低温玻璃的研制	任越锋,冯 生,胡 水,等(216)
氧化锆 NO_x 传感器工作原理	罗顺安,岳 恩,唐 龙,等(219)
一种超高强度马氏体时效钢成分设计及组织分析的研究	张十庆,丁渝红,洛文波,等(223)
微波加热合成陀螺状氧化锌微纳米材料研究	董 斌,刘婷婷,巩海波,等(226)
以电纺尼龙 6 纳米纤维为载体的聚苯胺的制备与结构表征	易翠平,Keith Warriner(231)
Ta 缓冲层对超薄 NiCo 薄膜微结构和磁电特性的影响	王国松,张珊珊,甄 营,等(235)

防覆冰磁性材料 $\text{LaFe}_{10.92}\text{Co}_{0.58}\text{Si}_{1.5}\text{C}_{0.2}$ 热效应的研究	陈 城, 叶荣昌, 龙 毅(238)
机械合金化制备 MoSi_2 及组织性能分析	张晓红, 王政平, 乔英杰(240)
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 空心微球的制备与气敏性能研究	叶夏雷, 宋玉哲, 刘 斌, 等(243)
多层复合吸波材料反射系数模型的推导	张晓红, 张 鸣, 乔英杰(247)
磷酸包覆铁粉基软磁复合材料的制备与性能研究	杨钰婷, 张深根, 田建军, 等(249)
低碳生态材料的开发之路	陈锦祥(252)
廉价高 Bs 超低铁损纳米晶软磁合金	涂国超, 计光胜, 吕 玮, 等(257)
2,6-二(对溴苯甲酰乙酰基)吡啶及其铜配合物的合成与发光研究	朱金良, 刘胜利, 禹良才, 等(265)
沉积气压对脉冲激光沉积 GaN 薄膜的场发射性能影响	宋志伟, 王如志, 赵 维, 等(268)
磁控溅射生长 Ge/Si 纳米岛的 AFM 和 Raman 光谱研究	鲁植全, 王 芑, 杨 杰, 等(272)
纳米 TiO_2 在水污染检测与治理中应用的研究进展	吴玉程(277)
量子点敏化太阳能电池研究进展	刘 铭, 杨君友, 冯双龙, 等(281)
金属间化合物 Fe_3Si 的性质研究	陈 站, 张晋敏, 朱培强, 等(285)
$\text{FePt-CdS}(\text{Mn})$ 纳米复合颗粒的制备与性质研究	薛 峰, 董巧燕, 王肖波, 等(289)
放电等离子烧结温度对 Ti-13Nb-13Zr 合金微观结构的影响	张玉勤, 黄海广, 师晓莉, 等(292)
电压条件对快速组装 TiO_2 纳米管阵列速率的影响研究	王 岩, 吴玉程, 秦永强, 等(295)
宽频微波吸收涂层的制备及其与红外隐身涂层的兼容性研究	蔡利海, 黄忠耀, 刘文言, 等(299)
铝基无机阻燃陶瓷涂层的研究	魏 莉, 孙 宇(302)
烧结钕铁硼磁体的微结构表征及其与磁性能的关系研究	游才印, 卢正欣, 乔 玉, 等(308)
超临界 CO_2 微乳液对高浓度离子注入光刻胶的清洗	韩婷婷, 李 波, 李玉香, 等(312)
钛铌钽酸铅晶体的介电与热释电行为研究	樊慧庆, 任鹏荣(316)
钝化工艺及绝缘包覆工艺对纳米晶软磁复合磁粉芯中高频段磁性能影响的研究	鲁 静, 姜少宁, 龙 毅(318)
一种环氧基约束阻尼材料的制备和性能研究	吴 赞, 秦 岩, 黄志雄, 等(322)
以 N,N-二甲基甲基丙烯酸乙酯为末端嵌段的长嵌段两亲性聚合物对聚醚砜膜的亲水化改性及其刺激-响应行为研究	易 砖, 徐又一, 朱利平, 等(325)
温差发电在燃气热水器上的应用研究	吴红霞, 赵建云, 漆小玲, 等(329)
Study on the hydraulic performance of concrete reinforced by CaCO_3 modified polypropylene fiber	PENG Gang, ZHENG Wei, CHEN Ying, et al(333)
用于半导体照明显示的单基质-单组分-单相-全色直接白光材料及器件	王达健(337)
ZnWO_4 纳米晶的水热法制备及发光性能	邢光建, 吴 迪, 赵 昶, 等(341)
pH 值对 LnPO_4 ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Ce}, \text{Nd}$) 结构和形貌的影响	马 君, 李 霞(345)
Eu^{3+} 掺杂 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 样品的双峰发射	严端廷, 王 丹, 刘玉学, 等(349)
三价镧掺杂七铝酸十二钙陶瓷的发光性质	祝汉成, 严端廷, 刘玉学, 等(351)
类金刚石应用于非晶硅薄膜太阳电池的研究进展	汪新智, 朱嘉琦, 何玉荣, 等(353)
沥青质基有序介孔碳的制备及电化学性能	王六平, 周 颖, 邱介山(359)
流延法纺粘非织造布复合膜及其力学性能研究	徐家福, 康卫民(362)
季铵盐纳米磁粒杀菌剂的研究	肖旭贤, 黄可龙, 杨 珉, 等(365)
电池隔膜用 ES 复合纤维非织造材料的磺化改性研究	曹识超, 王 洪, 靳向煜(368)
粉末 X 射线衍射法鉴定氨合成含钴熔铁催化剂晶体化合物	李瑞峰, 王 刚, 李 欣, 等(371)
离子束溅射自组装生长 Ge/Si 量子点浸润层的研究	张学贵, 王 芑, 杨 杰, 等(373)
燃烧合成法制备的多孔 NiTi 合金表面改性研究	李 强, 于景媛, 李春微, 等(377)

地聚物基无机涂层抗裂性能研究	隆忠良, 刘 震, 刘海锋, 等(382)
地聚物基多孔材料的制备研究	郁军丽, 刘乐平, 崔学民(385)
聚亚胺酮系列聚合物研究进展	张 林, 常冠军, 苗鲁宾, 等(388)
Mg 掺杂对 $Zn_{1-x}Mg_xO$ 薄膜结构和光电性质的影响	黄桂娟, 孔春阳, 秦国平, 等(393)
柠檬酸燃烧法制备 $NiO/Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$ 粉体及其性能表征	方海燕, 程继贵, 杨俊芳, 等(396)
$In : Ce : Cu : LiNbO_3$ 晶体蓝光双波长非挥发全息存储	徐 超, 冷雪松, 张春雷, 等(400)
癸酸/石蜡复合海泡石纤维相变储能材料的研究	郭振华, 贾亚可, 王 鑫(403)
碱对粉煤灰的活化及吸附性能的研究	郭振华, 王 鑫, 贾亚可(408)
新型荧光可逆调控纳米粒子的制备与表征	陈 建, 张培盛, 于贤勇, 等(412)
一步法制备荧光可调的多色纳米粒子	陈 建, 张培盛, 于贤勇, 等(415)
一种新型核壳金纳米棒的制备	黄昊文, 屈彩婷, 黄劭文, 等(417)
纳米银封堵介孔二氧化硅孔道过氧化氢调控分子输送释放	夏晓东, 黄昊文, 曾云龙, 等(419)
Modulated conductance of graphene oxide by the photoisomerization of azobenzene hybrids	 ZHANG Xue-quan FENG Yi-yu, FENG Wei(421)
铝碳化硅电子封装材料制备工艺研究	舒阳会, 韩高望, 刘韵妍, 等(424)
$CaZr_{0.9}In_{0.1}O_{3-\delta}$ 高温传质陶瓷的 H_2O 和 H_2 浓差电池电动势研究	孟建波, 蒙大桥, 罗文华, 等(428)
沥青混合材料复介电常数的测量	吕晨光, 曾葆青, 张 海, 等(431)
铁电材料在光电子技术领域的若干应用	商景林, 胡古今(434)
高强度深部调剖剂的合成	刘平德, 王洪关, 张 松, 等(437)
粒子材料特性和入射角度对冷喷涂涂层形成的影响	周新晶, 唐经文, 周 菁, 等(440)

石膏深加工改性及功能化的研究*

赵 武,霍成立,刘明珠,杨华明

(中南大学 资源加工与生物工程学院无机材料系,湖南 长沙 410083)

摘 要: 介绍了目前石膏在不同行业的综合利用现状,针对石膏制硫酸联产水泥,制备石膏晶须以及石膏改性增强聚合物的技术特性,进行石膏资源综合利用开发的探讨。从资源有效利用和提升资源利用价值的角度,指出了石膏资源的综合利用与技术开发的发展方向。

关键词: 石膏;资源;改性;应用;

中图分类号: TB39

文献标识码: A

1 引 言

石膏成份为钙的硫酸盐,分天然石膏和工业副产石膏两大类。天然石膏是我国资源量大且分布广泛的优势非金属矿产之一,产地涉及山东、山西、湖南、湖北、广东、四川、宁夏、甘肃等 23 个省区。中国石膏储量丰富,已探明储量有 1000 亿吨,居世界第一,目前已开采的天然石膏大约 2000 多万吨^[1]。天然石膏在矿物学上根据晶格类型及化学成份可分为石膏($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)和硬石膏(CaSO_4)两类。石膏、硬石膏经过加热或水化,二者可互相转化。硬石膏经水作用后,变为石膏,体积可增大 30% 以上。石膏加热可脱水,变为用途广泛的熟石膏。

工业副产石膏是指工业生产中由化学反应生成的以硫酸钙(含零至两个结晶水)为主要成分的副产品或废渣。主要来源于磷化工生产所排放的磷石膏、烟气脱硫产生的脱硫石膏、海盐生产形成的盐石膏、生产氟化氢产生的氟石膏和发酵法制柠檬酸所产生的柠檬酸石膏中,每年约有 4000 多万吨^[2,3]。

由于石膏制品具有质轻、快凝,对火灾、噪音、电磁辐射等有较强的抵御能力,并在节能、环保、生态平衡等方面有其独特的优势,因此,天然石膏被广泛应用于建筑及建材工业、化学工业、轻工业、农业、精密铸造、医疗等诸多领域。

近年来,随着国内外非金属深加工技术及市场的发展,石膏的应用领域正在不断拓宽和变化。与此对应,有关石膏的开发利用研究亦在不断深入,并取得了许多重要的理论研究成果以及新技术、新工艺和新产品。尽管如此,相对我国储量丰富的石膏资源来说,石膏的开发利用程度还是偏低的,尤其是天然优质石膏的深加工技术与国外差距较大,而且我国优质石膏资源短缺,仅占石膏储量的 8% 左右^[4]。因此,依据石膏资源的特点,使石膏资源得到充分合理利用,是我国石膏工业面临的一个重要课题。

2 石膏制硫酸联产水泥

用石膏制硫酸联产水泥是一项成熟的技术 1916 年德国建成了世界第一套以天然石膏制硫酸联产水泥的生产装置,其后相继在德国、波兰、奥地利及法、英等国建成了 20 多套石膏制硫酸联产水泥生产装置。上世纪 70 年代,为处理磷石膏,奥地利、英国、德国转向用磷石膏生产硫酸联产水泥,生产工艺有典型的穆劣-库内工艺(即 M-K 法石膏制硫酸联产水泥,干法中空回转窑工艺)和林茨-克鲁伯工艺(带预热器回转窑煅烧工艺),最大单线生产规模为 $350\text{t} \cdot \text{d}^{-1}$ 硫酸。

1991 年,山东鲁南金鹰化建集团总公司化工厂(原峰城磷肥厂)建成了利用天然二水石膏生产 $2\text{万t} \cdot \text{a}^{-1}$ 硫酸联产 $3\text{万t} \cdot \text{a}^{-1}$ 水泥装置(简称 2-3 工程),取得了较好的经济效益,并总结出石膏中 $w(\text{SO}_3) \geq 36\%$ 、 $w_s(\text{MgO}) \leq 2.5\%$,就能满足生产要求的宝贵经验^[5]。以石膏为主要原料配制的生料在回转窑内进行煅烧, CaSO_4 在还原剂焦炭的作用下进行分解,在 $900 \sim 1000^\circ\text{C}$ 时分解出中间产物 CaS ,在 $1000 \sim 1250^\circ\text{C}$ 时中间产物 CaS 再与 CaSO_4 反应生成 SO_2 和 CaO ,在 $1350 \sim 1450^\circ\text{C}$ 分解出的 CaO 与生料中的 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 ,生成水泥孰料,经冷却出窑;分解出的 SO_2 气体随同废气从窑尾排出,经过除尘洗涤干燥转化吸收后生产出硫酸^[6,7]。

基于以上优势,通过石膏制硫酸联产水泥的技术路线,不仅能缓解当前国内硫资源紧缺,大量依靠进口受国际市场控制的不利局面,又能够充分利用我国丰富的石膏资源。这对稳定我国硫酸市场,开辟硫酸生产的新原料路线具有重要意义。

3 石膏晶须的制备

硫酸钙晶须又称石膏晶须,包括二水、半水、无水硫酸钙晶须 3 种,石膏晶须是硫酸钙的纤维状单晶体,具有特定的横截面积、完整的外形和结构,其平均长径比通常在 $30 \sim 80$ 之间,平均长度为 $30 \sim 150\mu\text{m}$,平均直径为 $1 \sim 4\mu\text{m}$ ^[8],与其它短纤维相比,硫酸钙晶须具有耐高温(耐热性超过石棉,在 1800°C 下加热 2h 仅失重 0.75%,而同样条件下,石棉失重 13.77%)、耐酸碱性、抗化学腐蚀性、韧性好、电绝缘性好、强度高、易进行表面处理,主要用于树脂、橡胶、涂料、造纸中的增强剂或功能型填料,又可以用于摩擦材料、建筑材料、密封材料、保温及阻燃材料等。在复合材料增强、沥青改

* 基金项目:国家科技支撑计划资助项目(2008BAE60B06);中南大学米塔尔创新基金资助项目(08MX29)

收到稿件日期:2010-07-21

通讯作者:杨华明

作者简介:赵 武 (1985—),男,在读硕士。

性、增加涂料和油漆的附着力及耐温等方面具有广泛的用途,国内市场需求量近 200 万吨^[1],产品市场前景很好。晶须作为复合材料中最为重要的增强组分,得到美国、日本等工业发达国家的高度重视,石膏晶须是一种性能优良、价格低廉(比碳化硅、二氧化钛等纤维低得多),应该大力发展的绿色环保材料。由于石膏晶须的上述优点及广泛的用途,近些年来石膏晶须的制备及生产得到了广泛关注 and 深入的研究^[9-11]。

4 石膏增强聚合物复合材料

近年来随着填料粉体制备技术的不断发展,无机粉体在塑料、橡胶、胶粘剂等高分子材料工业及高聚物基复合材料领域中正越来越受到重视^[12-15]。石膏粉与树脂相比价格要低得多,而且石膏具有质轻、隔音、隔热阻燃等特点,并在节能、环保、生态平衡等方面有其独特的优势,所以把它用作树脂的填料具有研究与应用价值。另外,用石膏粉填充改性树脂除可以节省树脂、降低成本外,还可以改善制品的硬度、弹性模量、尺寸稳定性和热变形温度。因此石膏作为塑料新型的添加剂,补强剂和填料在市场上必有很大的潜力和竞争力。但石膏是亲水疏油性的,与基体树脂界面缺乏亲和性,往往导致冲击强度,拉伸强度等力学性能下降,加工性能变差大大限制了其应用。因此,首先要对石膏进行改性,改善石膏与聚合物的相容性及其在聚合物基体中的分散性。这主要是通过使用各种有机改性剂(主要是偶联剂)对石膏进行表面改性^[16-18],改善其与有机高聚物的相容性,改性后能作为添加剂、补强剂和填料广泛用于橡胶、塑料行业^[19,20]。

张晓莹^[21]等人使用硅烷偶联剂 WD-70 改性二水石膏粉填充树脂基人造大理石,研究结果表明,以硅烷偶联剂改性二水石膏粉作为人造大理石填料不但可以增强板材的弯曲强度,而且能很大程度上降低人造大理石的生产成本。杨森等人^[22]通过使用不同的改性剂,研究了硬石膏及其表面改性对聚丙烯(PP)复合材料的力学性能、球晶尺寸、熔点和结晶度的影响。结果表明:硬石膏能够增韧增强 PP,经铝酸酯偶联剂改性的硬石膏的增韧增强效果比不改性更加明显;硬石膏的加入使得球晶尺寸减小,数量增加;硬石膏的加入可提高复合材料的熔点,同样填充量下改性剂的使用会降低复合材料的熔点,提高 PP 的结晶度。

5 石膏基建筑材料

石膏是传统的三大无机胶凝材料之一,石膏作为建筑胶凝材料其制品在建材业得到了广泛的应用。目前石膏建材主要包括石膏砌块、石膏板(纸面石膏板、纤维石膏板、装饰石膏)、粉刷石膏几类。

石膏建材的生产过程比较简单,通常是以建筑石膏为主要原料,然后根据其制品的用途添加一些其他的辅料,再经过浇注、成型、干燥等工序。如:石膏砌块是以建筑石膏(β -半水石膏)或无水硬石膏为主要原料,根据不同型号和种类的要求,掺加适量水泥、珍珠岩、纤维、矿渣、粉煤灰、无机和有机增强剂、防水剂等

辅助原料,经浇注或压制成型、自然干燥等工艺制成的轻质隔墙块型材料;纸面石膏板是在建筑石膏中加入适量的轻质填料、纤维、发泡剂、缓凝剂等,加水拌成料浆,浇注在底层护面纸上,成型后覆以上层护面纸,经过凝固、切断、烘干而成的建筑板材^[23];粉刷石膏是以建筑石膏为主要成分,掺入少量工业废渣、多种外加剂而制成的气硬性胶凝材料,是一种建筑内墙及顶板表面的抹面材料。

石膏建材的生产过程不仅不涉及到环境污染问题而且能耗也较低,同时石膏建材具有质轻、防水、保温、调节湿度、隔音、抗震及制品结构平整、加工性能好、施工速度快等优点。因此石膏建材是一种绿色建材、安全建材、舒适建材。

由于石膏建材上述的种种优势,近年来对石膏建材的研究也得到广泛的关注。其中我国的石膏砌块研究已从单一的 β -半水石膏向硬石膏及化工副产品石膏发展,科研工作者在充分利用工业废料,提高制品强度及耐水性方面进行了大量的研究,并取得了一定的研究成果^[24]。目前我国的粉刷石膏主要是半水石膏为主的单相或混合相粉刷石膏^[25],但是用天然硬石膏制备粉刷石膏也得到了广泛的研究。中国石油大学的李汝奕^[26]等人,以天然硬石膏(Ⅱ型无水石膏)为主要原料,掺加复合激发剂进行改性处理,调节凝结时间及抗折、抗压强度,然后辅以适量复合保水剂、粉煤灰掺合料、引气剂等,磨细混匀后即得到抹灰用的粉刷石膏,经测试,粉刷石膏的各项技术性能指标均符合国家行业标准要求,强度、稳定性明显优于建筑石膏生产的粉刷石膏。石膏板的生产方面,国产化的年产 2000~3000 万 m^2 纸面石膏板生产线技术及装备已基本成熟,1000 万 m^2 /年以下的生产线陆续被淘汰,新建的生产线多在 2000~3000 万 m^2 /年,5000 万 m^2 /年的生产线一条已运行,一条在建,国内可统计的生产量已经超过 10 亿 m^2 /年^[27,28]。

6 结论与展望

随着国内外非金属矿深加工技术及市场的发展,我国对石膏的研究和应用也越来越广泛。近年来石膏工业得到了快速的发展并取得了很大的成就,目前石膏并不只局限应用于水泥工业、陶瓷工业等,它在建筑行业也得到了较为广泛的应用。这主要是石膏制品具有质轻、隔音、隔热阻燃等特点,并在节能、环保、生态平衡等方面有其独特的优势。尽管如此,相比于我国丰富的石膏资源储备,石膏的利用率并不高。目前我国正处于经济高速发展的阶段,能源紧张,资源匮乏,环境恶化的现实,要求我们必须在科学发展观的指导下,积极倡导建立环境友好型、资源节约型的两型社会,这对我国石膏工业提出了更高的要求,同时也为我国石膏工业的快速发展提供了很好的机遇。因此对于我国今后的石膏工业应努力做好以下几个方面:

(1) 加强石膏矿山的监督管理与技术开发。我国现有石膏开采矿山 500 多个,大多数是小型矿山未经过正规设计,缺乏科学的管理和采矿方法,造成滥采

滥挖,多占用土地,造成资源浪费,生态环境的破坏。

(2) 合理利用好石膏尾矿。石膏尾矿是石膏矿在开采石膏的过程中遗弃的废料,也称为膏渣。一般情况下,每开采 1t 石膏要遗弃 0.2~2t 膏渣,是石膏矿山的主要污染体。具不完全统计,目前全国尾矿累积堆积量超过 2000 万吨,主要集中在湖北、山东、山西和湖南四省,这些尾矿不仅侵占农田土地,而且污染环境,已严重制约石膏企业的发展,成为石膏矿急待解决的问题之一^[29]。因此合理利用石膏尾矿是石膏矿企业后续发展问题,具有明显的社会效益和经济效益。

(3) 积极研究开发硬石膏和工业副产石膏的深加工技术,努力拓宽硬石膏合工业副产石膏的应用范围。在我国天然石膏资源中硬石膏占 60%,工业副产石膏每年有 4000 多万吨,但是目前石膏资源的利用主要是天然二水石膏,其他如天然硬石膏、工业副产石膏的利用率则极低,这不仅造成资源的浪费,也未能实现资源的高附加值利用。合理开发和利用好硬石膏和工业副产石膏资源是今后提高我国石膏工业的一项重要课题。

(4) 结合石膏的自身优势,大力研究和开发功能性的石膏基材料,提高石膏的附加值。目前我国石膏主要应用于传统的水泥工业、陶瓷工业,以及制备一些普通的建材,附加值较低。因此研究开发轻质、高强、耐水、保温、吸声、防辐射的生态石膏复合墙体材料,开发超细、超纯改性的无水硫酸钙以及石膏晶须等增强材料对提高制品的附加值和石膏工业的地位会有巨大的作用。

参考文献:

- [1] 杨荣华. [J]. 无机盐工业, 2008, 40(4): 5-7.
- [2] 张儒全. [J]. 磷肥与复肥, 2009, 24(2): 61-62.
- [3] 胡术刚, 牛海丽, 吕宪俊. [J]. 混凝土, 2009, (5): 95-97.
- [4] 朱瀛波, 张翼, 张小伟, 等. [J]. 中国非金属矿工业导刊, 2006, (54): 32-35.
- [5] 丁汝斌, 于洪才, 吴虹鸥. [J]. 硫磷设计, 1996, (2): 7-13
- [6] 宁爱民. [J]. 硫磷设计与粉体工程, 2005, (6): 1-8.
- [7] 丁汝斌, 丁斌广. [J]. 硫酸工业, 2008, (6): 9-13.
- [8] 厉伟光, 徐玲玲, 戴俊. [J]. 人工晶体学报, 2005, 34(2): 323-327

- [9] 袁致涛, 王晓丽, 韩跃新, 等. [J]. 东北大学学报(自然科学版), 2008, 29(4): 573-576.
- [10] 凤晓华, 梁文懂, 管晶, 等. [J]. 应用化工, 2007, 36(2): 134-136.
- [11] 谭艳霞, 李沪萍, 罗康碧, 等. [J]. 化工科技, 2007, 15(3): 46-50.
- [12] 盖国胜, 彭晓, 胡平. [J]. 粉体技术, 1997, 3(2): 24-26.
- [13] Broughton W R, Lodeiro M J, Pilkington G D. [J]. Composites: Part A: Applied Science and Manufacturing, 2010, 41(4): 506-514.
- [14] He Ji-hui, Ma Wen-shi, Tan Shao-zao, et al. [J]. Applied Surface Science, 2005, 241(3): 279-286.
- [15] Murariu Marius, Silva Ferreira Amália Da, Pluta Mirosław, et al. [J]. European Polymer Journal, 2008, 44(11): 3842-3852.
- [16] 郑水林. 粉体表面改性[M]. 北京: 中国建材工业出版社, 2003.
- [17] 杨森, 周正发, 徐卫兵. [J]. 化学建材, 2007, 23(1): 12-14.
- [18] Bergaya F, Lagaly G. [J]. Applied Clay Science, 2001, 19(1-6): 1-3.
- [19] Jing Cao Dai, Ji Tai Huang. [J]. Applied Clay Science, 1999, 15(1-2): 51-65.
- [20] González J, Albano G, Ichazo M, et al. [J]. European Polymer Journal, 2002, 38(12): 2465-2475.
- [21] 张晓莹, 朱瀛波, 管俊芳, 等. [J]. 非金属矿, 2008, 31(6): 46-48.
- [22] 杨森, 王少会, 徐卫兵, 等. [J]. 塑料, 2007, 36(3): 1-5.
- [23] 苏芳, 赵宇龙, 盖国胜, 等. [J]. 山东建材, 2003, 24(2): 39-41.
- [24] 姜广辉, 徐亚中, 张凤芝, 等. [J]. 砖瓦世界, 2009, (12): 33-35.
- [25] 王锦华. [J]. 建材发展导向, 2006, 4(6): 41-44.
- [26] 李汝奕, 俞然刚, 陈金平. [J]. 新型建筑材料, 2007, 34(2): 12-14.
- [27] 凌晓晖, 欧跃海, 施存有, 等. [J]. 新型建筑材料, 2007, 34(8): 1-5.
- [28] 赵兴银, 杨修庭, 颜爱民, 等. [J]. 第四届全国石膏生产与应用技术交流大会论文集, 中国·武汉, 2009, 72-75.
- [29] 杨新亚. [J]. 中国矿业, 2006, 15(4): 37-38.

Studies on the deep processing, modification and functionalization of gypsum

ZHAO Wu, HUO Cheng-li, LIU Ming-zhu, YANG Hua-ming

(Department of Inorganic Materials, School of Resources Processing and Bioengineering Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: In this paper, the current situation of comprehensive utilization in various industries of gypsum resources in China was introduced. Discussion has been made for comprehensive utilization and technology exploration of gypsum resources, aiming at the technology for joint production of sulfuric acid and cement by gypsum, production of gypsum whisker, reinforcing polymer by the modified gypsum. From the view of efficient use of resources and enhancing the exploitation value of natural resources, the development direction for comprehensive utilization and technology exploration of gypsum resources was pointed out.

Key words: gypsum; resources; modification; application

聚羧酸掺杂对 LiFePO_4 正极材料结构和性能的影响*

倪 聪¹, 莫祥银², 俞琛捷², 丁 毅¹, 康彩荣¹

(1. 南京工业大学 材料科学与工程学院, 江苏 南京 210009;

2. 南京师范大学 分析测试中心, 江苏省生物功能材料重点实验室, 江苏 南京 210046)

摘 要: 为了改善磷酸铁锂的电化学性能, 以碳酸锂、草酸亚铁、磷酸氢二铵为原料, 聚羧酸为碳源, 用两步球磨高温固相法合成了锂离子电池正极 LiFePO_4/C 复合材料。讨论了聚羧酸含量对 LiFePO_4/C 的结构和性能的影响。一方面, 用 X 射线衍射、扫描电子显微镜/X 射线能谱仪等方法研究了聚羧酸掺杂对 LiFePO_4/C 晶体结构和表面形貌的影响。另一方面, 用电化学方法研究了聚羧酸掺杂对 LiFePO_4/C 的充放电性能和循环稳定性的影响。研究表明, 聚羧酸掺杂合成的 LiFePO_4/C 具有单一的橄榄石结构, 颗粒大小均匀, 具有良好的电化学性能和循环稳定性。其中, 掺杂聚羧酸量为 10% 的样品表现出最好的电化学性能, 在 0.1C 下首次放电比容量为 130.6mAh/g。

关键词: 锂离子电池; 正极材料; LiFePO_4 ; 聚羧酸; 掺杂

中图分类号: TM282

文献标识码: A

1 引 言

自从 Padhi 等^[1]发现磷酸铁锂能可逆地嵌入和脱嵌锂离子, 可充当锂离子电池正极材料以来, 磷酸铁锂引起了研究人员的广泛关注。磷酸铁锂具有比能量高, 放电电压高且平稳, 较好的循环性能, 无污染, 无记忆效应等优点, 是最具发展前景的锂离子电池正极材料之一。然而, 磷酸铁锂自身极低的电子电导率和锂离子扩散速率限制了其大规模的应用^[2]。目前改善磷酸铁锂电子电导率和锂离子扩散速率的方法主要有 3 种^[3]: (1) 在材料表面包覆一层电子电导率高的材料, 如碳或金属^[4-6]; (2) 在 LiFePO_4 的锂位或者铁位掺杂高价金属离子, 提高材料的本征电导率^[7]; (3) 合成粒径和形貌均匀的小尺寸颗粒, 缩短锂离子的嵌入/嵌出距离, 改善锂离子的扩散速率^[8,9]。

采用两步球磨固相法, 锂源选用碳酸锂, 铁源选用草酸亚铁, 磷源选用磷酸氢二铵, 以聚羧酸为碳源, 原料经过球磨混合后进行热处理得到 LiFePO_4/C 复合材料。

2 实 验

2.1 样品制备

按照化学计量比 $\text{Li}_2\text{CO}_3 : \text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} : (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 = 0.5 : 1 : 1$ 配料 3 份, 分别掺杂 0%、10% 和 20% 的聚羧酸, 在室温下以乙醇为球磨介质, 球料比为 10 : 1, 球磨时间为 10h, 得到混合原料。球磨后移至自制管式炉, 通氩气保护, 以一定升温速率加热到一定温度, 预烧温度 330℃ 保温 10h, 得到前驱体, 取出再次球磨 6h, 移至管式炉, 氩气保护于 650℃ 恒温 10h, 随炉冷却后得到样品 a、b、c。

2.2 材料表征

实验采用美国 Erkiecm-Er 型热重-差热仪 (TG/DTA) 对材料进行热反应分析; 采用日本理学公司的 D/Max2500VL/PC 型阳极转靶 X 射线衍射仪对样品进行物相晶体结构分析; 采用日本电子公司的 JSM-5610LV 扫描电子显微镜观察样品的形貌与微结构; 采用美国 Thermo Fisher 公司的 Vantage IV 型 X 射线能谱仪进行样品所含元素的成分分析。

2.3 电池组装与测试

采用涂片法制备电极, 以 NMP (N-methyl-2-pyrrolidinone) 为溶剂, 将原料按比例 (LiFePO_4 : 乙炔黑 : PVDF = 80 : 10 : 10) 经充分研磨混合成正极液涂在铝箔上, 真空烘箱中干燥 12h, 压片得到正极片, 以金属锂片为对电极片, 1mol/L $\text{LiPF}_6/\text{EC-DMC}$ (1 : 1) 为电解液, Celgard2400 为隔膜, 在氩气保护手套箱中组装成不锈钢模拟电池, 用蜡密封该电池。在 Arbin 电化学工作站进行恒流充放电性能测试, 测试条件: 2.5~4.2V, 以 0.1C 恒流充放电。

3 结果与讨论

3.1 TG/DTA 分析

图 1 为 LiFePO_4/C 前驱体在氩气保护条件下从室温到 800℃ 的 TG/DTA 曲线。从图 1 中可以看出, 在 100~400℃, TG 曲线呈现明显下降趋势, 在

* 基金项目: 国家重点基础研究发展计划 (973 计划) 资助项目 (6134501ZT01-004-02); 江苏省自然科学基金资助项目 (2007191SB90098); 德意志学术交流基金资助项目 (DAAD Section 423-China, Mongolia)

收到稿件日期: 2010-07-20

通讯作者: 莫祥银

作者简介: 倪 聪 (1986-), 男, 辽宁铁岭人, 在读硕士, 研究方向为电化学。

倪 聪 等:聚羧酸掺杂对 LiFePO_4 正极材料结构和性能的影响

307.2℃和 411.2℃存在放热峰,是由于前躯体在此温度范围内发生了分解反应,释放出了 NH_3 , CO_2 和 H_2O ,造成了明显的质量损失。400℃之后,曲线渐渐平缓,质量损失趋于平稳,在 632.7℃时出现放热峰,主要与 LiFePO_4/C 的形成有关。因此,本实验中将选择合成温度为 650℃。

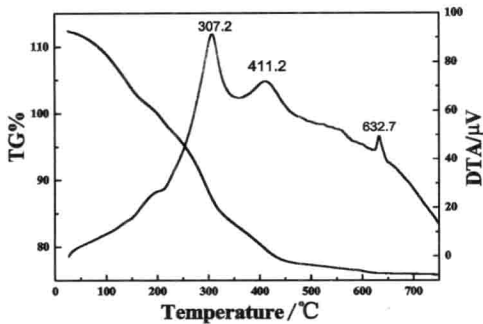


图 1 LiFePO_4/C 前躯体 TG/DTA 图

Fig 1 TG/DTA diagrams for LiFePO_4/C precursor with polycarboxylate

3.2 XRD 分析

图 2 为聚羧酸掺杂后合成样品的 XRD 晶相分析结果。从图 2 中可以看出,所制备的材料均有尖锐的衍射峰,样品衍射峰的位置与 JCPDS(40-1499)磷酸铁锂相一致,为单一的橄榄石结构。由于所制备的材料表面包覆聚羧酸形成的碳很少,因此在 XRD 图上没有观测到有关碳的衍射峰,碳的掺杂没有改变磷酸铁锂的橄榄石结构,说明材料中的碳为无定形碳。这也是碳掺杂对磷酸铁锂进行改性以提高其性能的理论基础。通过对比发现,掺杂碳的样品的特征衍射峰比没有掺杂的样品更加尖锐,而晶粒大小和峰的半高宽成反比,由此可见,掺杂碳的样品的粒径更小,结晶更加完整。这是因为掺杂的碳在提高电导率的同时也有有效的抑制了磷酸铁锂晶粒的生长。

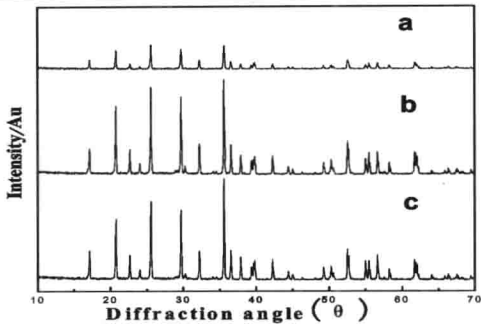


图 2 样品 LiFePO_4/C 的 XRD 图谱(a)0%;(b)10%;(c)20%

Fig 2 XRD patterns for LiFePO_4/C powders with different polycarboxylate. (a) 0wt%, (b) 10wt%, (c) 20wt%

3.3 SEM/EDS 分析

图 3 是掺杂聚羧酸后合成的 LiFePO_4/C (0%, 10%和 20%)的 SEM 图。从图中可以看出,未掺杂的磷酸铁锂颗粒分布不均匀且棱角分明,颗粒较大,部分区域呈块状。在掺杂了聚羧酸之后,磷酸铁锂颗粒的粒径明显减小,掺杂的碳分布在磷酸铁锂颗粒之间或包覆在颗粒表面。与未掺杂的样品相比,掺碳后的磷酸铁锂粒度分布更加均匀。从图中同样可以看出,与其它平行组相比,掺杂 10%的磷酸铁锂的粒径最小,分布最均匀。聚羧酸是一种性能优异的表面活性剂,对固态粉体能起到良好的分散作用。其作为碳源进行表面包覆,一方面,可以营造还原气氛,抑制 Fe^{2+} 的氧化;另一方面,可以包覆在磷酸铁锂颗粒表面,有效阻止磷酸铁锂晶体颗粒的长大。 LiFePO_4/C 复合材料的粒径越小,导电性越好,电化学迁移过程中 Li^+ 的扩散路径越短,电化学性能越优异。

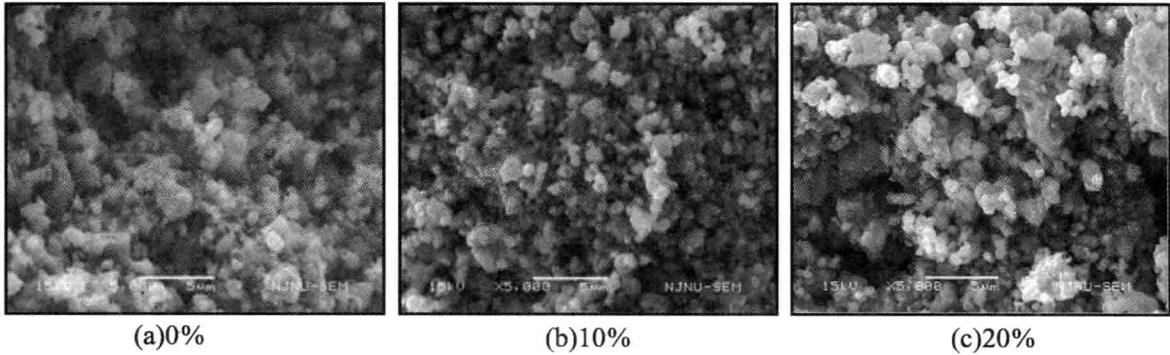


图 3 样品 LiFePO_4/C 的 SEM 图

Fig 3 SEM images of LiFePO_4/C powders with different polycarboxylate

图 4 是样品的 EDS 分析图谱。本实验利用 EDS 分析图谱对样品进行所含元素的定性分析。从图谱中可以看出,样品中的组成元素主要有 Fe、P、O 和 C。

因为能谱仪所测元素范围一般为 4Be-94Pu,对于磷酸铁锂材料中所含的轻元素 Li 不在能谱仪检测范围内,所以在谱图中没有能够得到体现。

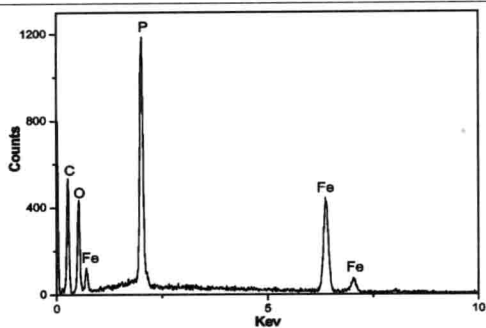


图 4 样品 EDS 分析图谱

Fig 4 EDS pattern of doped-LiFePO₄/C

3.4 电化学性能测试

图 5 为掺杂聚羧酸合成的样品在 0.1C 倍率下进行充放电测试的首次放电曲线。图中曲线 a 为没有掺碳的纯磷酸铁锂的首次放电曲线。从图中可以看出,未掺杂的磷酸铁锂的放电平台为 3.25~3.37V 之间,放电平台最短。同时放电电压变化比较大,首次放电比容量仅为 117mAh/g,与理论放电比容量的差距较大。和掺杂聚羧酸制得的磷酸铁锂的首次放电曲线相比,从图中可以看出,两个样品均在 3.3V 左右出现了放电平台,其中掺杂 10% 的放电平台在 3.25~3.30V 之间,放电平台最长;同时放电电压的变化非常平缓,首次放电比容量为 130.6mAh/g,与理论放电比容量最接近。20% 的的放电平台在 3.30~3.37V 之间,放电电压的变化比较平缓,首次放电比容量为 120mAh/g。

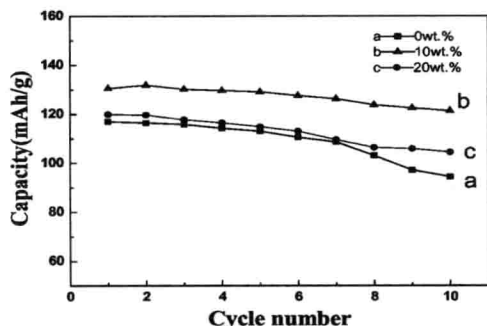


图 5 样品在 0.1C 下的首次放电曲线

Fig 5 Initial discharge curve of the samples at 0.1C

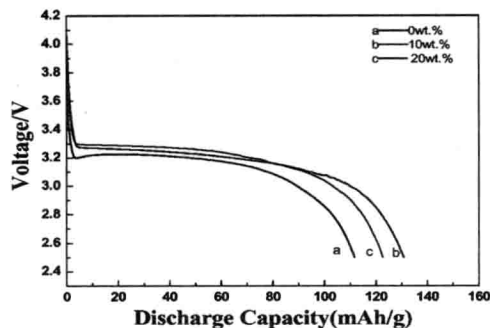


图 6 样品的循环曲线

Fig 6 Cycle curves of the samples

同时结合图 6 循环曲线可以看出,经 10 次循环

后,未掺杂的磷酸铁锂容量保持率为 80.8%,掺杂 20% 的磷酸铁锂容量保持率为 87.1%,而掺杂 10% 的磷酸铁锂容量保持率为 92.9%,容量仅损失 7.1%,表现出最好的电化学性能,这与前面的 XRD 和 SEM 形貌观察结果相一致。

以上结论充分说明,掺杂聚羧酸能提高磷酸铁锂的电化学性能,表面包覆的碳是良好的导电性材料,具有很好的传递电子的能力,提高了电子电导率。掺杂 10% (质量分数) 聚羧酸的磷酸铁锂的颗粒最小且分布较均匀,电化学性能良好,而没有掺杂的磷酸铁锂的颗粒最大,甚至呈块状,放电比容量低。大颗粒影响了锂的扩散,这是由于脱嵌锂过程是 LiFePO₄/FePO₄ 界面反应,锂离子扩散是反应的限制性步骤,在充放电过程中,锂离子的扩散有一个临界面积,当 LiFePO₄/FePO₄ 界面面积小于临界面积时,锂离子就不可能发生可逆的脱嵌,而在颗粒内部形成非活性中心,从而造成磷酸铁锂材料容量损失。颗粒尺寸越大,能可逆脱嵌锂离子的临界面积就越大,残留在颗粒内部的非活性中心就越大,活性材料损失就越大。

4 结 论

以碳酸锂、草酸亚铁和磷酸氢二铵为原料,聚羧酸为碳源,采用两步球磨固相法合成了 LiFePO₄/C 复合正极材料。掺杂聚羧酸量为 10% 的样品在 0.1C 下首次放电比容量为 130.6 mAh/g,且循环性能良好,10 次循环后容量保持率为 92.9%,性能均优于掺杂量为 0% 和 20% 的样品,表现出最好的电化学性能。添加聚羧酸可以改善磷酸铁锂的电化学性能,是一种很好的碳源。

参考文献:

- [1] Padhi A K, Nanjundaswamy K S, Goodenough J B. [J]. J Electrochem Soc, 1997, 144 (4): 1188-1194.
- [2] 倪 聪, 莫祥银, 俞琛捷, 等. [J]. 化工新型材料, 2010, 38 (5): 1-4.
- [3] 康彩荣, 沈丽娜, 丁 毅等. [J]. 无机盐工业, 2009, 2: 10-13.
- [4] Belharouak I, Johnson C, Amine K. [J]. Electrochemistry Communications, 2005, 7: 983-988.
- [5] 康彩荣, 莫祥银, 丁 毅等. [J]. 材料导报, 2009, 23 (5): 320-321, 333.
- [6] Park K S, Son J T, Chung H T, et al. [J]. Solid State Communications, 2004, 129: 311-314.
- [7] 康彩荣, 莫祥银, 丁 毅, 等. [J]. 功能材料, 2010, 41 (2): 208-210.
- [8] 康彩荣, 莫祥银, 丁 毅, 等. [J]. 电子显微学报, 2009,

[9] Lee S B, Cho S H, Cho S J, et al. [J]. Electrochemistry

Effect of doping polycarboxylate on structure and performance of LiFePO_4 cathode material

NI Cong¹, MO Xiang-yin², YU Chen-jie², DING Yi¹, KANG Cai-rong¹

(1. Nanjing University of Technology, College of Materials Science and Engineering, Nanjing 210009, China;

2. Nanjing Normal University, Analysis and Testing Center and Jiangsu Key Laboratory of Biofunctional Materials, Nanjing 210046, China)

Abstract: In order to improve the electrochemical performance of LiFePO_4 , LiFePO_4/C cathode material was synthesized for lithium rechargeable batteries by two step ball-milling and high temperature solid-state reaction, using Li_2CO_3 , $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ as raw materials and polycarboxylate as carbon source. Effect of different contents of polycarboxylate on the structure and performance of the samples was discussed. On the one hand, effect of polycarboxylate doping on crystal structure and surface morphology of LiFePO_4/C composite material was investigated by using X-ray diffraction, and scanning electron microscope/X-ray energy dispersive spectroscopy. On the other hand, electrochemical measurements were used to study effect of polycarboxylate doping on charge/discharge performance and cycle stability of LiFePO_4/C composite material. Results indicated that the prepared samples by doping polycarboxylate have single olivine structures and uniform particle sizes, and exhibited an excellent electrochemical performances and enhanced stabilities. Among them, product with polycarboxylate content of 10wt% showed the best specific discharge capacity and cycle performance, and its first specific discharge capacity was 130.6 mAh/g at 0.1C.

Key words: lithium rechargeable batteries; cathode material; lithium iron phosphate; polycarboxylate; doping

环氧端基超支化聚(胺-酯)改性 E-51 环氧树脂 复合材料的制备及性能*

寇大凯,冯文平,张 龙

(长春工业大学 吉林省石化资源与生物质综合利用工程实验室,吉林 长春 130012)

摘 要: 利用合成的 3~5 代环氧端基超支化聚(胺-酯)对 E-51 环氧树脂进行了改性研究,探讨了不同代数及不同含量的环氧端基超支化聚(胺-酯)对 E-51 环氧树脂力学性能及热学性能的影响规律,由于形成了“孔穴”结构,使材料的力学性能得到了提高,其中以第三代环氧端基超支化聚(胺-酯)为最好,当环氧树脂中第三代环氧端基超支化聚(胺-酯)的加入量为 7% 时,固化物体系的冲击强度提高了 96.79%,拉伸强度提高了 12.01%,但玻璃化转变温度和热分解温度稍有下降。

关键词: 环氧端基超支化聚(胺-酯);改性;E-51 环氧树脂;复合材料

中图分类号: O633

文献标识码: A

1 引 言

超支化聚合物作为最近崛起的一类新型的聚合物,是一种独特三维分子结构的高分子聚合物,由于其低粘度、反应活性高、相容性好,以及含有大量的功能端基,使其拥有许多不同于传统线形高分子的独特性质^[1-3]。端基环氧化的超支化聚合物兼具超支化的分子结构和环氧化物的特点,这种超支化环氧聚合物至少具有两大优点:(1)超支化聚合物本身的低粘度、多官能度及良好的溶解性和热稳定性等;(2)聚合物具有较高的环氧值,在聚合物改性应用中具有增韧作用和改善加工工艺性的效果,使得超支化环氧化合物有可能成为一种性能优异的新型功能材料^[4]。

环氧树脂(EP)作为三大通用热固性树脂之一,具有粘结性强、耐腐蚀性好、力学性能、化学稳定性、电器绝缘性,以及收缩率低、易加工成型、较好的应力传递和成本低廉等优点,广泛应用于涂料、胶黏剂、轻工、建筑、机械、航天航空、电子电气绝缘材料、先进复合材料基体等各个领域。但由于其固化后存在质脆、耐冲击性能差、容易开裂等缺点,限制了其在更广阔领域中的应用,为此对环氧树脂增韧的研究一直是其改性研究的核心问题^[5,6]。环氧树脂的传统增韧途径包括橡胶类弹性体增韧、热塑性树脂增韧、核壳结构聚合物增韧等,这些增韧手段能使其韧性得到很大的提高,但是拉

伸强度等力学模量有不同程度的下降^[7-9]。而超支化聚酯具有的低粘度,无链缠结及溶解性好等特性,为环氧树脂的增韧改性提供了一条新的途径^[9-12]。

采用自制的环氧端基超支化聚(胺-酯)^[13]与环氧树脂混和固化,制得了复合材料,并对复合材料的力学性能、热性能进行了研究。

2 实 验

2.1 试剂

双酚 A 型环氧树脂(E-51),巴陵石油化工有限公司;2-乙基-4-甲基咪唑,临海市凯乐化工厂;改性脂环胺固化剂,武汉森茂精细化工有限公司。

2.2 测试方法

2.2.1 冲击性能:摆锤式冲击试验机,承德材料试验机制造厂。

2.2.2 拉伸性能:拉伸速率 50mm/min,采用 ASTM-D638-99 标准样条。

2.2.3 扫描电镜:日本电子株式会社 JSM-5500LV 型扫描电子显微镜。

2.2.4 热性能:德国 NETZSCH 公司 STA 409PC 型 TG-DSC 联用仪,升温速率 10℃/min,Ar 流速为 30mL/min。

2.3 环氧端基超支化聚(胺-酯)的制备

参照文献^[13]制得 3~5 代环氧端基超支化聚(胺-酯),放置备用。

2.4 环氧端基超支化聚(胺-酯)与 E-51 环氧树脂复合材料的制备

将一定量的 E-51 环氧树脂倒入干燥的 250mL 三口烧瓶中,升温至 75~80℃,加入一定量的环氧端基超支化聚(胺-酯),反应 2h 后出料,得到均匀、半透明的环氧端基超支化聚(胺-酯)改性环氧树脂(E-51)混合物,3~5 代环氧端基超支化聚(胺-酯)的加入量分别为 3%、7%、10%、15%,再向混合物中加入计量量的改性脂环胺固化剂和促进剂 2-乙基-4-甲基咪唑,搅匀后在 50Pa 真空下脱气,将之倒入涂有脱模剂的模具中,在室温下固化 7d,所得材料用于各项性能测试。

* 收到稿件日期:2010-07-27

通讯作者:张 龙

作者简介:寇大凯 (1983-),男,吉林磐石人,在读硕士,师承张龙教授从事功能高分子材料合成及应用研究。

3 结果与讨论

3.1 环氧端基超支化聚(胺-酯)改性 E-51 环氧树脂复合材料的力学性能

3.1.1 冲击性能

用各种不同含量的 3~5 代环氧端基超支化聚(胺-酯)(HPAE)与 E-51 环氧树脂混合,再用改性脂环胺类固化剂固化,真空脱泡后倒入涂有脱模剂的模具中常温固化,各组样条的冲击试验数据曲线如图 1 所示。

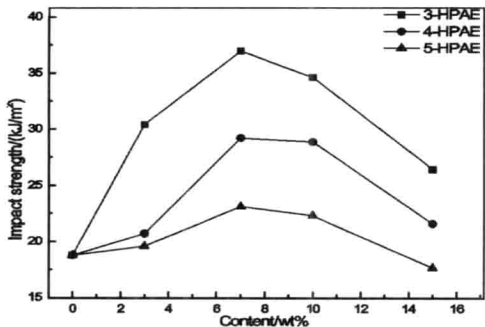


Fig 1 The effect of different content of the 3-5 HPAE on the impact strength of composites

从图 1 中可见,各代数 HBPE 的加入均使体系的冲击强度有所提高,表明了材料韧性的改善,其中低代数 HBPE 的改善效果较好。但随着各代数 HBPE 含量的增加,改善的效果也降低。其中当第 3 代和第 3 代 HBPE 加入的质量分数为 7% 时,固化体系的冲击强度分别提高了 96.79% 和 55.47%。而当第 5 代 HPAE 加入环氧树脂的百分含量为 15% 时,复合材料的冲击强度却下降,其原因可能为,合成的高代数 HBPE 分子由于分子量大,分子结构空间位阻大,结构生成不完整,属缺陷生长,在与环氧树脂混合中不利于生成较多的微小空腔,在载荷条件下不易于空穴化,分散过多载荷,导致增韧效果降低,而低代数 HPAE 分子由于分子量小,生成支化结构较完整,在与环氧树脂混合中有利于生成较多的微小空腔,在载荷条件下易于空穴化,分散过多载荷,因而获得了很好的增韧效果,此外,用 HBPE 改性环氧树脂的关键问题是材料相分离过程的调节,HBPE 加入量过少,材料相分离不明显,增韧效果也不佳,HBPE 加入量过多,又改变了环氧树脂自身原有的交联结构,也不利于材料的韧性提高,其 HBPE 加入量存在最佳值,本实验中 HBPE 的加入量为 7% 时增韧效果最好。

3.1.2 拉伸性能

用各种不同百分含量的 3~5 代环氧端基超支化聚(胺-酯)与 E-51 环氧树脂混合,加入改性脂环胺类固化剂,真空脱泡后倒入涂有脱模剂的模具中常温固化,各组样条的拉伸试验数据曲线如图 2 所示。

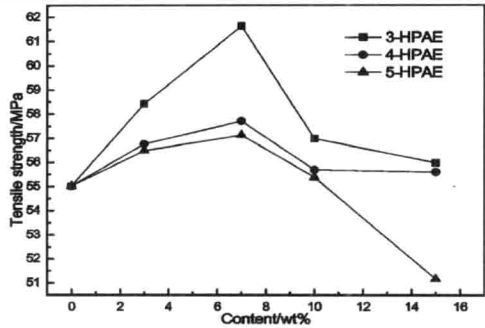
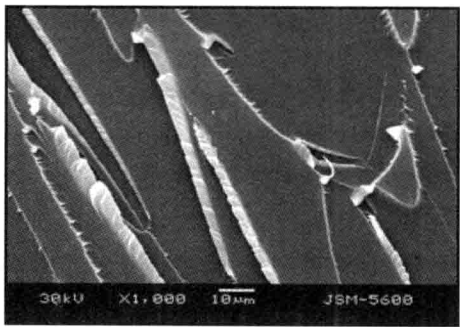


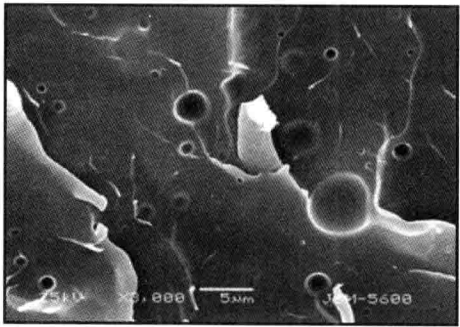
Fig 2 The effect of different content of the 3-5 HPAE on the tensile strength of composite

由图 2 可以看出,与冲击性能相似,各代数 HPAE 的加入可以改善环氧树脂体系的拉伸性能,且低代数的改善效果优于高代数 HPAE。其中,第三代和第四代 HPAE 添加的质量分数为 7% 时,可使体系的拉伸强度分别提高 12.01% 和 4.89%,但当各代 HPAE 添加的质量分数超过 7% 时,体系的拉伸强度均有较大降低。

3.2 环氧端基超支化聚(胺-酯)改性 E-51 环氧树脂复合材料的断面形貌



(A) Neat epoxy



(B) The composites with 7% epoxy-terminated hyperbranched poly(amine-ester)

图 3 纯环氧树脂及第三代环氧端基超支化聚(胺-酯)改性 E-51 环氧树脂的冲击断裂面的 SEM 图。

Fig 3 Fracture surface of composites after impact failure

由图 3 中可见,纯环氧树脂为光滑的脆性冲击断裂面,而环氧端基超支化聚(胺-酯)复合材料的断裂面却变得非常粗糙。超支化聚(胺-酯)分子中含有大量的活性端羟基,经过环氧化改性后,改变了超支化聚酯

的极性和溶解度参数,固化过程中能够顺利的析出第二相。由于环氧端基超支化聚(胺-酯)分子内存在微小空腔,当固化体系受到载荷时,环氧端基超支化聚(胺-酯)可以通过自身空穴化而吸收能量,并由于自身的形变而对裂纹的产生和扩展具有缓冲作用,从而提高体系的韧性。从图 3 可以明显看出,环氧端基超支化聚(胺-酯)的引入使得固化产物的冲击断面呈现出明显的脆韧转变,且断面呈现“孔穴”结构特征。环氧端基超支化聚(胺-酯)以微米级分散相(微分散相)的形式均匀分散在环氧树脂基体中,并且这种微分散相以化学键的形式与基体相连接,因此在材料受到外界载荷时,微分散相也会承担载荷并以上述机理提高材料的力学性能,直至材料被破坏时呈现拔出和突起的形态。使用第 3、4 代的环氧端基超支化聚(胺-酯)能得到较好的韧性改善效果,这可能与环氧端基超支化聚(胺-酯)本身的结构性能有关。如第 3、4 代环氧端基超支化聚(胺-酯)具有较完善的支化结构,分子内存在较多的微小空腔,在载荷条件下易于空穴化,而适当的外围环氧基团数量则可以使微分散相与基体之间形成合适的分散,这对复合材料的增韧也起了很大的促进作用。

3.3 环氧端基超支化聚(胺-酯)与 E-51 环氧树脂复合材料的热学性能

3.3.1 热失重分析

从图 4 可知,随着环氧端基超支化聚(胺-酯)的加入,材料的热稳定性有所降低,分解的起始温度向低温移动,大约从 361℃降低到 343℃左右。但对主体热分解性能影响不大。当加入 7%质量的环氧端基超支化聚(胺-酯)时,环氧树脂共混材料的热分解温度下降约 15~20℃。

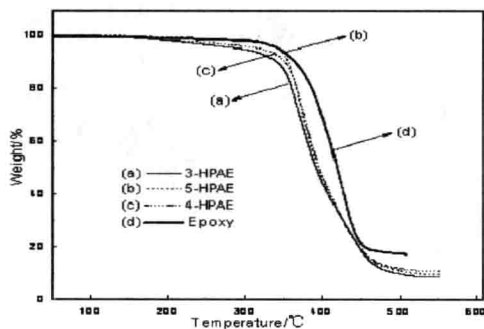


图 4 各代 7%含量的环氧端基超支化聚(胺-酯)改性环氧树脂复合材料的热失重曲线

Fig 4 TGA curves of the generations of epoxy-terminated hyperbranched poly(amine-ester)/epoxy resin cured

3.3.2 DSC 分析

采用 TG-DSC 联用仪对各代环氧端基超支化聚(胺-酯)改性的环氧树脂复合材料的玻璃化温度进行

测定,所得结果示于图 5 中。

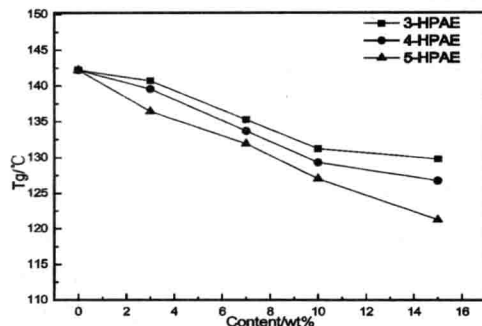


Fig 5 Tg curves of the generations of epoxy-terminated hyperbranched poly(amine-ester)/epoxy resin cured

从图 5 可以看出,随着环氧端基超支化聚(胺-酯)含量的增加,环氧树脂共混材料的玻璃化转变温度有所下降,当环氧端基超支化聚(胺-酯)的含量增加到 7wt%时,各代固化物的玻璃化温度下降 7~10℃。原因主要是因为超支化聚酯不具有刚性结构,随着环氧端基超支化聚(胺-酯)在环氧树脂基体中含量的增加而导致玻璃化温度 Tg 的下降。

4 结 论

采用自制的 3~5 代环氧端基超支化聚(胺-酯)用于改性 E-51 环氧树脂,利用 TG-DSC、SEM、拉伸冲击等对固化后的复合材料进行了研究,得到如下结论:

(1) 环氧端基超支化聚(胺-酯)增加了复合材料的冲击强度,提高了材料的韧性。其中第三代环氧端基超支化聚(胺-酯)的加入量为 7%时,固化体系的冲击强度提高了 96.79%,拉伸强度提高了 12.01%。

(2) 环氧端基超支化聚(胺-酯)与 E-51 环氧树脂之间的相容性非常好,固化后环氧端基超支化聚(胺-酯)在环氧树脂基体中得到了很好的分散,且断面呈现“孔穴”结构特征。

(3) 环氧端基超支化聚(胺-酯)的加入对 E-51 环氧树脂复合材料的热学性能产生一定影响,使得材料的热分解温度下降了 15~20℃,玻璃化温度下降了 7~10℃。

参考文献:

- [1] Crivello J V, Yang B. [J]. J Macromol Sci Pure Appl Chem, 1994, A 31(5):517-519.
- [2] Tomalia D A, Baker H, Dewald J. [J]. Macromolecules, 1986, 19(9):2466-2452.
- [3] Frechet J M J. [J]. Science, 1994, 263:1710-1719.
- [4] 夏 敏,罗运军,等. [J]. 工程塑料应用, 2006, 34(5):69-71.
- [5] 付东升,朱光明,韩娟妮. [J]. 中国胶粘剂, 2003, 12(3):51-54.

- [6] 白云起,薛丽梅,刘云夫. [J]. 化学与黏合, 2007, 29(4): 289-292. [11] Ratna D, Simon G P. [J]. Polymer, 2001, 42: 8833-8839.
- [7] 石胜伟,曹有名. [J]. 现代化工, 1999, 19(6): 15-17. [12] Mezzenga R, Boogh L, Manson J E. [J]. Compos. Sci. Technology, 2001, 61: 787-795.
- [8] Ozturk A, Kaynsk C, Tincer T. [J]. Eur Polym J Manson, 2001, 37(12): 2353-2363. [13] 张 龙, 寇大凯. 一种环氧端基超支化聚(胺-酯)及制法 [P]. CN101665568, 2010.
- [9] 朱 超, 李丽娟. [J]. 工程塑料应用, 2006, 35(1): 78-81.
- [10] Boogh L, Pettersson B, Manson J E. [J]. Polymer, 1999,

The preparation and properties of the E-51 epoxy resin modified by epoxy-terminated hyperbranched poly (amine-ester)

KOU Da-kai, FENG Wen-ping, ZHANG Long

(Jilin Provincial Engineering Laboratory for the Complex utilization of Biomass and Petroresources, Changchun University of Technology, Changchun 130012, China)

Abstract: The epoxy resin composites are prepared by adding the 3-5 generations of epoxy-terminated hyperbranched poly (amine-ester) into the E-51 epoxy resin. The effect of epoxy-terminated hyperbranched poly (amine-ester) with different generations and content on the properties of the composites was investigated. Due to the formation of the "hole" structure, the mechanical properties of the composites has been improved, in which the third generation of epoxy-terminated hyperbranched poly (amine-ester) shows the best effects. The impact strength and tensile strength were increased by 96.79% and 12.01% respectively when 7wt% epoxy-terminated hyperbranched poly (amine-ester) was added, while glass transition temperature and decomposition temperature of the composites were decreased slightly.

Key words: epoxy-terminated hyperbranched poly (amine-ester); modification; E-51 epoxy resin; composites

电场对铝合金组织细化作用的研究进展*

唐丽文, 雷彬彬, 曹敏敏, 周志明, 胡 洋

(重庆理工大学 材料科学与工程学院, 重庆 400050)

摘 要: 综述了当前国内外有关电场在铝合金凝固过程中的应用现状, 归纳和总结了电场对铝合金产生细化作用的主要机制, 对电场细化组织作用的应用和进一步研究进行了展望。

关键词: 电场; 铝合金; 细化作用; 作用机制

中图分类号: TG146.1+1

文献标识码: A

1 引 言

细小等轴晶粒的凝固组织具有优良的力学性能和加工性能, 因此, 金属组织细化方法是金属材料研究中十分重要的领域之一。在合金凝固过程中施加电场则是最近几年发展起来的又一电磁细化新技术, 该技术具有无污染、操作方便、效果显著等优点^[1]。金属和合金的凝固过程中施加电场作用的研究在国外始于 20 世纪 60 年代初。而近年来, 随着我国不断引进和开发先进技术, 金属细化组织新技术已受到人们的广泛关注。

与传统合金相比, 铝合金由于具有抗拉强度高、线膨胀系数小、耐磨、耐蚀、尺寸稳定性好、铸造和切削性能优良等特点, 成为汽车、摩托车发动机和内燃机活塞及压缩机连杆、齿轮、轴承、缸体等的理想材料。使用铝合金不仅可以满足车辆制造业轻量化、智能化、节能环保的要求, 而且可以提高车辆零部件的使用寿命, 具有良好的经济效益。尽管铝合金在一定程度上得到了应用, 但由于未经细化处理的合金在循环应力作用下会产生应力集中, 极大地降低合金的力学性能。通过电场处理技术对铝合金进行细化处理, 以改变合金粗大的组织, 提高合金的使用性能。因此主要综述了国内外有关电场在金属凝固过程中的应用状况, 归纳了电场细化组织的机制, 以其对电场下铝合金的组织细化的研究提供参考。

2 研究进展

2.1 直流/交流电场对金属及铝合金材料凝固过程的细化作用

80 年代, Misra^[2]应用直流电场对低熔点二元 Pb-Sb-Sn 共晶合金的凝固过程进行处理, 使直流电流一直通过凝固中的熔体直到凝固结束。结果发现, 样品的凝固组织发生了明显变化: 晶粒明显得到细化, 且细

化而均匀的第二相弥散地分布在基体上。同时, 他还指出交流电场也具有同样的细化效果。1985 年他又在低熔点的共晶合金 Pb-Sb-Sn 合金的凝固过程中通以直流电流, 得到了在整个基体上没有第二相分布的均匀且细化了的共晶组织。这说明电场对形核和长大两方面都有作用。Misra^[3]认为这是由于电迁移效果增加了界面溶质浓度及焦耳热使得界面扰动发生重熔, 增加了界面的稳定性, 从而导致了共晶组织的细化。

Prodhan^[4]研究了连续电流对纯 Al 凝固行为的影响, 结果表明直流和交流电场都有助于铸件组织的细化, 在 5A(直流)和 3A(交流)的电流作用下, 铸件具有最好的细化组织和排气性, 并且直流和交流电场对凝固冷却曲线都有一定影响, 与无电场时相比, 凝固温度都是降低的。Pfann^[5]首先证明了利用较小的直流电场可以在合金凝固时细化铸件显微组织, 证实了电迁移现象的存在。Pfann 认为电场的影响由于电流提高了原子的迁移速率, 凝固形核速率及增加过冷度而引起的。

顾根大^[6]研究了电流作用下 Al-33%Cu 和 Al-12.7%Si 两种共晶合金的单向凝固行为, 发现电流使 Al-Cu 共晶合金生长界面易于呈胞状生长, 使胞状共晶团数量增加, 尺寸细小。电流强烈改变 Al-Si 共晶生长形态, 使之以亚共晶方式生长, 使共晶硅片间距明显减小。李辉等人^[7]将 Al-10%Si 亚共晶合金在电流密度为 0.35~1.40A/cm² 下通电处理 50min, 结果使亚共晶铝硅合金过冷度加大, 初生 α -Al 由树枝状变成颗粒状。徐雁允等人^[8]用直流电场作用于 Al-Cu 共晶合金使其凝固, 结果发现 Al-CuAl₂ 共晶层的片间距随着电流密度的增加反而减少。

2.2 脉冲电场对金属及铝合金材料凝固过程的细化作用

20 世纪 90 年代初, Nakada 等^[9]提出了另一种新的凝固方法: 使金属熔体在脉冲电场中凝固。如果在凝固初期施加脉冲电流或脉冲电压, 就会引起凝固组织的改变。通过对脉冲电场作用下 Pb-Sn 合金凝固过程的研究发现, 脉冲电场可使宏观组织从富 Sn 的树枝状粗大晶粒变成由富 Sn 的球状颗粒组成的细小晶粒, 且使显微组织中的先共晶相也从枝晶状变成了颗粒

* 收到稿件日期: 2010-07-09

通讯作者: 唐丽文

作者简介: 唐丽文 (1968—), 女, 高级工程师, 主要从事有色合金材料制备及性能研究。