

DOI:10.11951/j.issn.1005-0299.20160325

石油沥青对煤焦油沥青焦结构和电性能的影响

邢国政, 王富孟, 张晓华, 靳利娥, 解小玲, 曹青

(太原理工大学 化学化工学院, 太原 030024)

摘要: 为了研究石油沥青(PP)作为煤沥青添加剂对沥青焦结构及导电性能的影响,将精制煤沥青(RCTP)与PP混合共炭化,同时在机械搅拌的作用下制焦,并对共炭化过程中PP和机械作用产生的影响机理进行了探讨和分析。采用偏光显微镜、X射线衍射仪、热重分析仪、比表面分析仪对所制半焦的结构进行了分析,利用电化学石英晶体微天平及电阻率仪对所制针状焦的性能进行了考察。结果表明:当PP质量分数为10%、搅拌速率为100 r/min、以间歇搅拌方式所制针状焦,其纤维组织占比达到了67.9%,电阻率降为 $676 \Omega \cdot \text{mm}^2/\text{m}$,即PP和机械搅拌二者联合作用存在下可显著增加中间相各向异性组织和纤维组织的含量,有利于改善半焦结构,使其结构更加趋于有序,所得针状焦电阻率也得到明显降低。

关键词: 煤沥青;石油沥青;中间相;机械作用;电阻率

中图分类号: TB324 文献标志码: A 文章编号: 1005-0299(2017)04-0044-06

Effect of petroleum pitch on the structure and electrical properties of coal tar pitch coke

XING Guozheng, WANG Fumeng, ZHANG Xiaohua, JIN Lie, XIE Xiaoling, CAO Qing

(Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: In order to study the effect of petroleum pitch (PP) as a coal tar pitch additive on the structure and electrical conductivity of pitch coke, the refined coal tar pitch (RCTP) was mixed with PP and co-carbonization, and the coke was prepared with the help of under mechanical agitation. Meanwhile at the same time, the influence mechanism of PP and mechanical action in the process of co-carbonization was elaborated, discussed and analyzed. The structure of the semi-coke was analyzed by polarizing microscope, X-ray diffraction, thermogravimetric analyzer and specific surface analyzer. The properties of the needle-like coke were studied by electrochemical quartz crystal microbalance and resistivity meter. The results showed that when the proportion of PP was 10% and the stirring speed was 100 rpm, the content of fiber was 67.9% and the resistivity was $676 \Omega \cdot \text{mm}^2/\text{m}$, for the case of 67.9 wt.% PP, and 100 rpm stirring speed. This suggested that namely, in the presence of both PP and mechanical agitation can significantly improve the, the content of mesophase anisotropic tissue and fibrous tissue can be significantly increased, and then facilitate the formation of homogeneous and the semi-coke structure is greatly improved. Meanwhile, the resistivity of obtained resulting needle-like coke can also be obviously reduced.

Keywords: coal tar pitch; petroleum pitch; mesophase; mechanical action; resistivity

同其他焦炭结构相比较,针状焦因其结构有序度高、密度大、电阻率小及机械强度高特点,

在核防护材料、电池电极材料、高功率或超高功率石墨电极等方面具有极其重要的应用价值^[1-3],因而许多研究者希望对其结构不断改进并降低其成本。由于中国煤炭资源远比石油资源丰富,焦化企业生产过程中得到的副产物煤沥青(CTP)具有含碳量高、价格低廉且易石墨化等性质,使得以煤沥青为原料通过改性或共炭化等手段有望成为制

收稿日期: 2016-09-30 网络出版时间: 2017-05-18

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51174144)。

作者简介: 邢国政(1990—),男,硕士研究生;

曹青(1964—),男,教授,博士生导师。

通信作者: 曹青, E-mail: qcao2000@163.com

取结构有序炭材料的重要途径^[4-5]。中间相沥青作为制备许多高级功能炭材料的前驱体^[6],对材料的结构和性能有着极大影响。已有研究表明,CTP在碳化过程中形成的中间相为一种向列型液晶组织^[7],该组织在外力作用下容易沿力的方向发生取向排列^[8-9]。Kovac等^[10]报道了在碳化过程中施加磁场,其液晶分子倾向与磁场作用的方向排列;Miyake等^[11]研究了熔融中间相沥青在直流电场中的行为,认为电场力可使中间相分子沿力场方向发生有序排列;课题组前期研究亦得到类似结果^[12]。不过,所加电场强度并非越大越好,存在一个最佳值,而且由于作用力程非常有限,结构有序度改善没有得到大幅提升。由于CTP主要组分为多环及稠环芳烃化合物,具有分子量大,黏度高,对具有平面结构的芳烃分子在发生有序化堆积和组装的过程中存在较大的空间位阻不利于大幅提升芳环有序堆积等弊端,同时因其为高分子化合物,传热和传质性均较差,加剧了局部二次或多次反应的发生,亦不利于有序结构炭材料的获得。

为了消除弊端,本文选择芳香度比煤沥青低、含有较多脂肪族侧链且化学活性较高的石油沥青为添加剂^[13],机械搅拌为导向力,系统研究其对焦结构和性能产生的影响,从而为改善焦结构和性能提供科学帮助。

1 实验

1.1 原料及试剂

CTP取自太原某焦化厂,石油沥青(PP)取自上海某炼化公司,其基本性质列于表1,所用甲苯、二甲苯、喹啉皆为分析纯。

表1 CTP和PP的基本性质

Table 1 Some properties of CTP and PP

Sample	$w(\text{TI}^1)/\%$	$w(\text{QIs}^2)/\%$	$\text{SP}^3/^\circ\text{C}$	$w(\text{CV}^4)/\%$
CTP	27.05	4.73	106	52.10
PP	3.13	0.68	73	26.73

¹Toluene insolubles;²First quinoline insolubles;³Softening point;⁴Coking value

1.2 过程

1.2.1 CTP精制

CTP精制是按照文献^[14]所述方法并联合抽滤法进行的。即将80目、40g的CTP置于500 mL的烧杯中,加入喹啉、甲苯和二甲苯各30、60和60 mL,搅拌30 min后,施加200~300 kV/m的电场处理45 min,然后将附有固体的电极棒移走后,真空抽滤以除去剩余的固体颗粒物,经减压蒸馏除去溶剂,所得固体即为RCTP。混合精制沥

青(RMP)是将一定质量的PP和RCTP按1:9的比例经熔融和搅拌而得。

1.2.2 碳化

碳化是在带有机机械搅拌装置的高压反应釜内进行的。即将150 g的RMP放入反应釜内,用氮气反复置换釜内空气后,将压力固定在0.5 MPa。当温度达到410 °C并保温2 h后,采用间隔和连续2种作用方式进行搅拌。间歇搅拌(IS)为每隔0.5 h进行一次搅拌操作,速率为100 r/min,时间为10 min,而连续搅拌(CS)为在相同的搅拌速率下持续搅拌2 h,具体过程如图1所示。

为书写方便,由RCTP制得的半焦简记为Char-RCTP,由RMP在间歇和连续2种搅拌方式下制得的半焦分别用Char-RMP-IS_x和Char-RMP-CS_x表示,其中,x为搅拌速率。生成的半焦在氮气气氛和温度为1 300 °C条件下煅烧2 h,经自然冷却至室温,即得针状焦,用NC表示,即由RCTP、Char-RMP-IS_x和Char-RMP-CS_x所得针状焦分别用NC-RCTP、NC-RMP-IS_x和NC-RMP-CS_x表示。

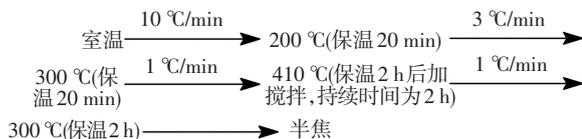


图1 碳化过程中温度控制程序

Fig.1 Control program of temperature used in the process of carbonization

1.2.3 分析和表征

中间相和半焦光学组织采用重庆奥特光学仪器有限公司BK-POLR型偏光光学显微镜观察;晶体结构采用日本理学D/max-2500型X射线衍射仪(XRD)分析,Si为内标,样品研至粉末,扫描范围 2θ 为 $10^\circ \sim 80^\circ$;热重行为采用WCT-2D型热分析仪(北京光学仪器厂)分析,氮气充当保护气,升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$;比表面积采用JW-BK122W型比表面仪(北京精微高博)分析;电阻率采用美国Keithley公司生产的2400型电阻率仪测定;对 Pb^{2+} 吸附能力采用电化学石英晶体微天平(EQCM)分析。

2 结果与讨论

2.1 机械搅拌对光学组织影响

搅拌速率及方式对半焦结构的影响见图2,不同类别的光学组织依据Brzozowska^[15]“十字交叉点”方法进行统计,结果列于表2。

对比图2(a)和2(b)可以看出,a样不仅各向

同性组织较多,而且各向异性组织中的镶嵌状与小片状组织所占比重也比较大.从表 2 可知,b 样的各向异性组织占比较 a 样增加了 14.5%,说明添加适量的石油沥青与煤沥青共碳化有利于各向异性组织含量的增加.加机械搅拌后,所得半焦样品的照片见图 2(c)~2(f).由图 2(c)~2(f)可以看出:同没加搅拌的 a 样及 b 样相比,它们的纤维

组织结构均有显著改善;连续搅拌和间歇搅拌对半焦结构的影响也不同.间歇搅拌所得半焦 f 纤维组织占比为 67.9%,而连续搅拌得到的半焦 e 纤维组织占比仅为 42.9%,较多的光学组织呈现无序状态.这是因为,连续作用会影响中间相组织生长过程平衡的建立,进而影响中间相沥青分子的有序堆积.

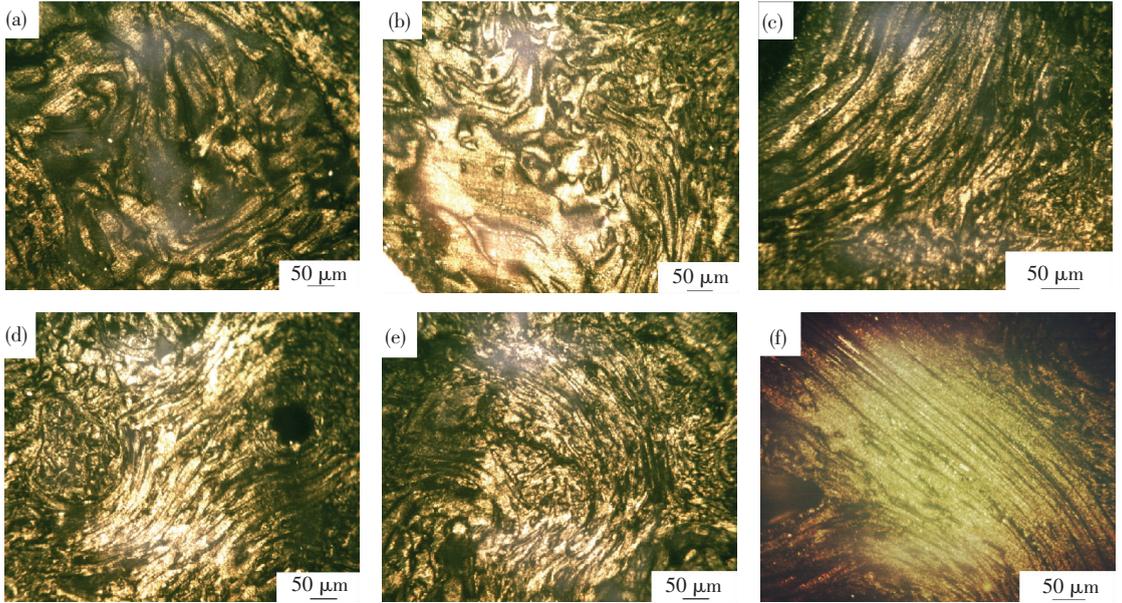


图 2 半焦的偏光显微镜照片

Fig.2 Polarizing microscope photograph of semi-coke: (a) Char-RCTP; (b) Char-RMP; (c) Char-RMP-IS50; (d) Char-RMP-IS150; (e) Char-RMP-CS100; (f) Char-RMP-IS100

表 2 不同光学组织的结构占比 %

Table 2 Percentage accounted by the different optical microtextures %

Sample	Isotropic	isometric			anisometric
		M	LM	ΣSD+D	ΣSF+CF+FF
a.Char-RCTP	41.6	12.3	10.4	27.0	8.7
b.Char-RMP	27.1	6.1	9.3	40.2	17.3
c.Char-RMP-IS50	23.6	4.4	2.5	16.2	53.3
d.Char-RMP-IS150	25.4	4.1	10.6	13.5	46.4
e.Char-RMP-CS100	30.2	5.6	8.7	12.6	42.9
f.Char-RMP-IS100	17.3	2.2	2.9	9.6	67.9

2.2 XRD 分析

图 3 给出了半焦 b、e 和 f 的 XRD 衍射谱图,可以看出,它们均在 25.9°左右出现了类石墨结构的 002 特征衍射峰.容易发现,间歇搅拌下所得的样品 f,不仅半峰宽窄,而且 002 衍射峰峰强度最强.

由布拉格公式 $2d\sin\theta = n\lambda$ 、晶胞参数计算式 $Lc = 0.89\lambda/B_{1/2}\cos\theta$ 及 $M = Lc/d_{002} + 1$ (λ 为 X 射线波长; $B_{1/2}$ 为衍射峰半峰宽, rad; θ 为衍射角, rad),可分别计算出晶面层间距 (d_{002})、平均堆砌

高度 (Lc) 和芳核片数 (M),由公式 $g = (0.3440 - d_{002}) / (0.3440 - 0.3354)$, (4) 可求得石墨化度 (g),结果列于表 3.

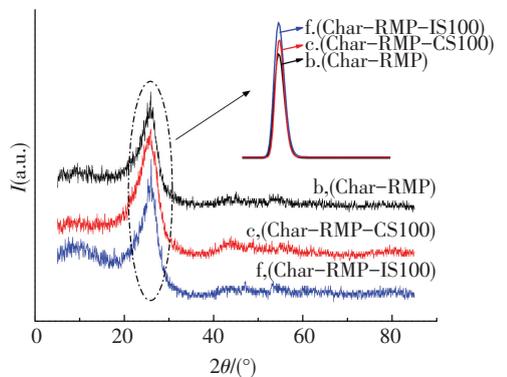


图 3 XRD 谱图及 002 衍射峰拟合曲线

Fig.3 XRD diffraction peaks and 002 fitting curve

表 3 半焦的微观结构参数

Table 3 Microstructural parameters of semi-cokes

Sample	2θ/(°)	d_{002}/nm	Lc/nm	M	$g/\%$
b	25.91	0.343 7	7.06	21.54	3.49
e	25.97	0.342 9	11.07	33.28	12.79
f	26.02	0.342 2	14.01	41.94	20.93

从表3可看出,半焦 b、e 和 f 的晶格结构有序度呈现出 $b < e < f$ 的规律.其中,间歇搅拌得到的样品 f 相比于不加搅拌的样品 b,石墨化度提高了 17.44%.因为搅拌力的导向作用使得芳香分子沿着力作用的方向排列和堆积,有利于提高样品 f 的芳香层片数及有序度.平均堆砌高度 L_c 和芳核片数 M 的增加,说明了搅拌作用力所产生的积极作用,结果也与偏光显微分析相一致.

2.3 TG 分析

图4给出了半焦 b、e 和 f 的 TG 及 DTG 曲线.外推始点温度 (θ_{ei}) 即 TG 曲线的基线延长线与最大斜率点切线的交点温度,表征失重开始的温度^[16-17].容易看出,不加搅拌的 b 样起始失重的温度为最低 595 °C,搅拌后失重温度均有不同程度的增加,即 e 与 f 分别为 627 和 658 °C.在 900 °C 时相应的残炭率 (carbon yield) 分别为 84.85%、91.37% 和 95.30%,进一步说明机械搅拌所获得的半焦具有更好的热稳定性.

体系整体的芳香聚合度,从而使得半焦热稳定性提高.

表4 半焦的热重分析结果

Table 4 Results of thermogravimetric analysis of semi-coke

Sample	$\theta_{ei}/^{\circ}\text{C}$	$\theta_{max}/^{\circ}\text{C}$	carbon yield/%
b	595	734	84.85
e	627	775	91.37
f	658	793	95.30

2.4 比表面积 (BET) 及对 Pb^{2+} 的吸附性

中间相微晶的取向及晶粒尺寸对针状焦 BET 有一定影响^[18-19].因此,BET 值能间接反映出中间相组织在结构方面的信息.实验以 Pb^{2+} 为探针离子,结合电化学石英晶体微天平 (EQCM) 技术评价其结构的规整和有序度,其氮吸附及对 Pb^{2+} 吸附如图5所示,有关数据列于表5.

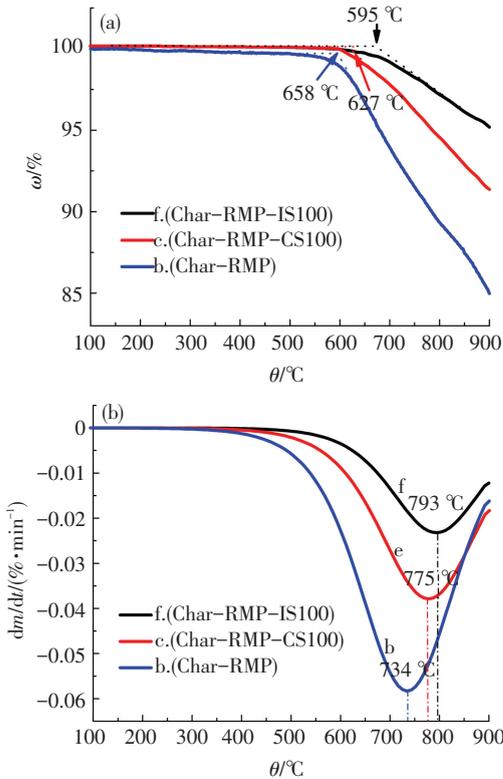


图4 TG 和 DTG 曲线

Fig.4 TG (a) and DTG (b) curves

为便于比较,将外推始点温度 (θ_{ei})、最大失重速率处温度 (θ_{max}) 和 900 °C 时对应的残炭率列于表4.搅拌作用的存在,不仅加快了小分子物质的逸出速度,而且减小了微晶颗粒间的传质阻力,缩短了颗粒之间的接触时间,增大了微晶分子之间的接触机会,有利于生成更多液晶组织,提高了

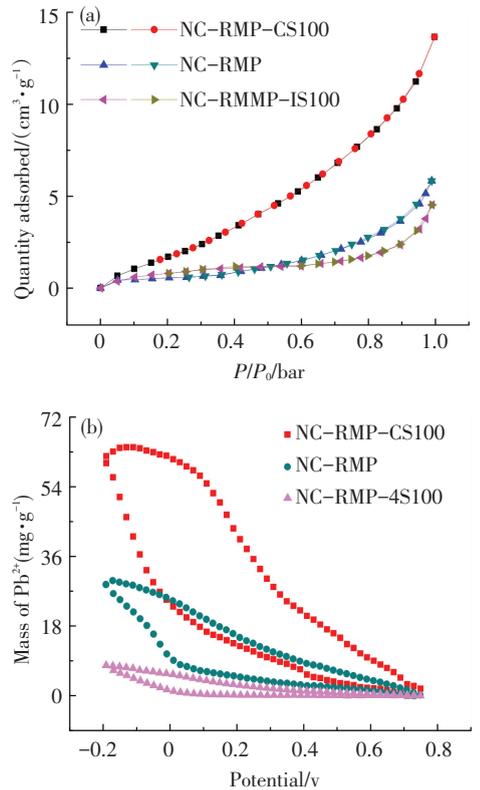


图5 氮吸附及 Pb^{2+} 吸附性能曲线

Fig.5 Adsorption performance curve of N_2 (a) and Pb^{2+} (b)

表5 针状焦的 BET 和对 Pb^{2+} 吸附量

Table 5 The BET and Pb^{2+} adsorption specific values of needle cokes

针状焦	BET/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Pb^{2+} 吸附量/ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	单位面积 Pb^{2+} 吸附量/($\text{mg} \cdot \text{m}^{-2}$)
NC-RMP-CS100	20.9	58.3	2.79
NC-RMP	12.8	27.5	2.15
NC-RMP-IS100	5.11	8.26	1.61

由图5及表5可以得出,连续搅拌作用下

NC-RMP-CS100的氮吸附容量最高,比表面积最大且为 $20.9 \text{ m}^2/\text{g}$,而间歇搅拌得到的 NC-RMP-IS100 氮吸附容量最低,比表面积最小,仅为 $5.11 \text{ m}^2/\text{g}$.与此相对应的 Pb^{2+} 吸附曲线,能更直观地看出 NC-RMP-CS100对 Pb^{2+} 的吸附量最大,达到了 $58.3 \text{ mg}/\text{g}$,而 NC-RMP 和 NC-RMP-IS100 对 Pb^{2+} 的吸附量分别为 27.5 和 $8.26 \text{ mg}/\text{g}$;进一步观察发现,随着 P/P_0 增大,NC-RMP-CS100 对氮的吸附几乎成线性增加,而 NC-RMP 和 NC-RMP-IS100 主要发生在 $0.6 \sim 1.0$,且增加的速率也比较缓慢,说明后者在结构上晶格缺陷较少,尤其是由间隙搅拌得到的 NC-RMP-IS100,其规整度或取向度最高。

2.5 电阻率

图 6 给出了不同条件下所制针状焦的电阻率,可以看出,NC-RCTP 的电阻率明显要高于其他样品.相同条件下,比 NC-RMP 高出约 $721 \Omega \cdot \text{mm}^2/\text{m}$.对均有搅拌作用的体系,其电阻率为 $\text{NC-RMP-IS100} < \text{NC-RMP-CS100}$,即间歇搅拌作用下得到的 NC-RMP-IS100 电阻率最低,为 $676 \Omega \cdot \text{mm}^2/\text{m}$,仅是 NC-RCTP 电阻率的 $1/3$,比 NC-RMP-CS100 的电阻率低 $470 \Omega \cdot \text{mm}^2/\text{m}$,进一步证实添加石油沥青并采用间歇机械搅拌能极大降低焦的电阻率。

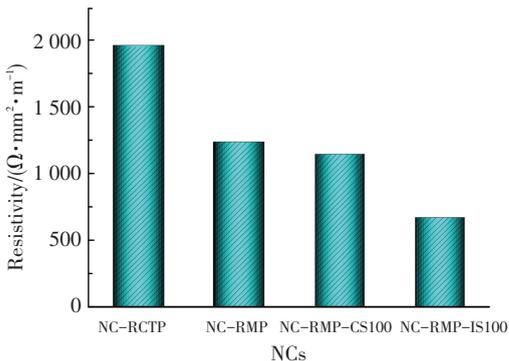


图 6 不同条件下针状焦样品电阻率

Fig.6 Resistivity of NCs under different conditions

2.6 机理分析

图 7 给出了机械搅拌对中间相微晶取向的诱导作用.由于中间相是煤沥青在碳化过程中通过大量多环缩合芳烃大分子层积所形成的一种表面积最小的液晶组织,具有一定流动性和对外力敏感的特性,因而外力促使这些具有共轭结构的稠环芳香平面分子发生取向排列,又因每一个共轭稠环芳香片层可以看做为一个导电单元^[20-21],因而堆积越有序,沿平面方向取向的片层,导电性越好.一方面,处于流体状态的液晶

组织沿力场作用的方向进行排列,能改善体系传质过程,使细纤维状液晶组织排列更加紧密和有序,缩短了各导电单元之间的距离,有利于提高电子传输效率^[22];另一方面,石油沥青的加入可大大降低体系粘度,亦有利于降低空间位阻的影响.因此,二者协同作用能极大改善中间相组织的取向性和有序度,提高芳香片层的共轭性,从而降低其电阻率。

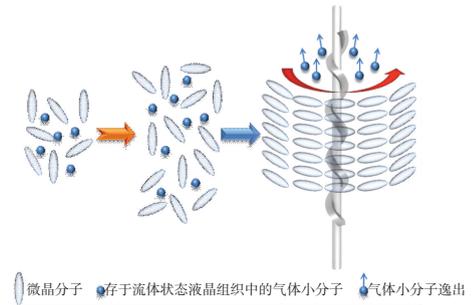


图 7 搅拌作用机理图

Fig.7 Stirring mechanism

3 结论

1) 加入质量分数 10% 的 PP 于 RCTP 中共碳化,可有效提高半焦中各向异性组织含量.其中,同未加 PP 相比,可提高 14.5%。

2) 在 RCTP 和 PP 共碳化过程中,机械作用对中间相液晶组织具有显著的导向作用,且搅拌方式会影响多环缩合芳烃分子的取向性,其中,间歇搅拌效果优于连续搅拌。

3) 间歇搅拌得到的针状焦,不仅碳化产率高,且导电性表现良好,这种结果可归因于搅拌极大改善了中间相液晶组织生长阶段的传质过程和本身具有流变性特点。

4) 比表面分析并结合电化学石英晶体微天平手段,得到针状焦的 BET 值及对 Pb^{2+} 吸附量,能反映其结构的晶格缺陷,进而证明结构的规整度与取向度。

参考文献:

- [1] KIM B J, KOTEGAWA T, EOM Y, et al. Enhancing the tensile strength of isotropic pitch-based carbon fibers by improving the stabilization and carbonization properties of precursor pitch [J]. Carbon, 2016, 99: 649-657.
- [2] GUL A, YARDIM M F. Preparation and characterization of mesophase pitch based carbon foam produced at low pressure [J]. Journal of Porous Materials, 2015, 22 (4): 851-857.
- [3] ZHAO Z, CANNON F S, NIETO-DELGADO C, et al.

- Lignin/collagen hybrid biomaterials as binder substitute for specialty graphites and electrodes [J]. *Carbon*, 2016, 108:303-317.
- [4] LIN Q, SU W, XIE Y. Effect of rosin to coal-tar pitch on carbonization behavior and optical texture of resultant semi-cokes [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2009, 86(1):8-13.
- [5] MELENDI S, DIEZ M A, ALVAREZ R, et al. Plastic wastes, lube oils and carbochemical products as secondary feed stocks for blast-furnace coke production [J]. *Fuel Processing Technology*, 2011, 92(3):471-478.
- [6] 李新贵,黄美荣. 中介相沥青基碳纤维的力学性能[J]. *材料导报*, 1997, 11(1):46-49.
- LI Xingui, HUANG Meirong. Mechanical property of mesophase pitch-based carbon fiber[J]. *Materials Review*, 1997, 11(1):46-49.
- [7] BROOKS J D, TAYLOR G H. The formation of graphitizing carbons from the liquid phase [J]. *Carbon*, 1965, 3(2):185-193.
- [8] 何曼君,陈维孝,董西侠. 高分子物理修订版[M]. 上海: 复旦大学出版社, 2007:97-107.
- [9] MORIYAMA R, HAYASHI J, SUZUKI K, et al. Analysis and modeling of mesophase sphere generation, growth and coalescence upon heating of a coal tar pitch [J]. *Carbon*, 2002, 40(1):53-64.
- [10] KOVAC C A, LEWIS I C. Magnetic orientation studies of synthetic mesophase pitches [J]. *Carbon*, 1978, 16(6):433-437.
- [11] MIYAKE M, SATOH J, IZUMI T, et al. Application of electric field to pitch containing mesophase spherules [C]//International Symposium of Carbon. Tokyo: [s.n.], 1998:248-249.
- [12] 解小玲,曹青,张俊花. 电场对改性煤沥青中间相形成的影响[J]. *功能材料*, 2013, 44(1):28-31.
- XIE Xiaoling, CAO Qing, ZHANG Junhua. Effect of electric field on mesophase formation of modified coal [J]. *Functional Materials*, 2013, 44(1):28-31.
- [13] 李同起,王成扬. 影响碳质中间相形成和发展的因素-I. 原料和热缩聚条件[J]. *炭素技术*, 2007, 26(1):34-40.
- LI Tongqi, WANG Chengyang. Factors of influencing the formation and development of carbonaceous mesophase: I. raw materials and pyrolysis conditions [J]. *Carbon Techniques*, 2007, 26(1):34-40.
- [14] CAO Q, XIE X, LI J, et al. A novel method for removing quinoline insolubles and ash in coal tar pitch using electrostatic fields [J]. *Fuel*, 2012, 96:314-318.
- [15] BRZOZOWSKA T, ZIELINSKI J, MACHNIKOWSKI J. carbonization behaviour and optical texture of resultant cokes [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 1998, 48(1):45-58.
- [16] 刘杰,关华,宋东明. 包覆赤磷的制备及其热安定性研究 [J]. *材料科学与工艺*, 2016, 24(3):9-14.
- LIU Jie, GUAN Hua, SONG Dongming. Study on the preparation and thermal stability of microencapsulated [J]. *Materials Science and Technology*, 2016, 24(3):9-14.
- [17] ZHANG Ni, LIU Huiling, LI Junjing, et al. Preparation and properties of composite membrane of bisphenol A-based sulfonated poly (arylene ether sulfone) and phosphotungstic acid for proton exchange membranes [J]. *Journal of Harbin Institute of Technology*, 2010, 17(5):636-640.
- [18] 李劫,宋海申,李荐,等. 沥青调制温度对活性炭材料结构及电容特性的影响 [J]. *中国有色金属学报*, 2007, 17(3):481-486.
- LI Jie, SONG Haishen, LI Jian, et al. Effects of temperature modification of mesophase pitches on structure and electrochemical performance of activated carbons [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2007, 17(3):481-486.
- [19] KANEKO K, ISHII C, RUIKE M. Origin of superhigh surface area and microcrystalline graphitic structures of activated carbons [J]. *Carbon*, 1992, 30(7):1075-1088.
- [20] 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(1):1-5.
- LIANG Jizhao, YANG Shuanshuan. Conductive polymer matrix composites nonlinear conduction behavior and Mechanism (II) quantum mechanical tunneling theory [J]. *Shanghai Plastic*, 2010(1):1-5.
- [21] 孙权,王保成,张怀平,等. 碳化过程中的磁场作用对针状焦结构及导电性能的影响 [J]. *新型碳材料*, 2011, 26(6):429-434.
- SUN Quan, WANG Baocheng, ZHANG Huaiping, et al. Effect of magnetic field on the structure and electrical conductivity of needle coke in carbonization process [J]. *New Carbon Materials*, 2011, 26(6):429-434.
- [22] 张文龙,仲利东,吴月,等. 纳米 MgO 制备方法对 MgO/LDPE 纳米复合材料介电性能的影响 [J]. *材料科学与工艺*, 2014, 22(6):113-117.
- ZHANG Wenlong, ZHONG Lidong, WU Yue, et al. The influence of preparation methods of nano-MgO on MgO/LDPE nanocomposite dielectric properties [J]. *Materials Science and Technology*, 2014, 22(6):113-117.