

碳纳米管 碳复合材料的研究

高晓晴^{1,2} 郭全贵¹ 史景利¹ 翟更太¹ 刘 朗¹

(1 中国科学院山西煤炭化学研究所炭材料重点实验室,太原 030001)

(2 中国科学院研究生院,北京 100039)

文 摘 以多壁碳纳米管和中间相沥青为原料制备了碳纳米管 碳复合材料,主要研究了碳管用量及热处理温度对材料制备的影响,考察了材料的弯曲强度、硬度和热、电传导性能。结果表明:随着热处理温度的增加,材料表现出较大的收缩和失重,碳管用量较少的样品失重、收缩更大,碳管用量 15% (质量分数)的样品经 2 500 处理后密度可达 1.90 g/cm³;复合材料表现了远高于基体碳的弯曲强度和硬度,然而热、电传导性能远远低于基体碳。

关键词 碳纳米管 碳复合材料,弯曲强度,硬度,热导率,电阻率

Research on Carbon Nanotube/Carbon Composites

Gao Xiaoqing^{1,2} Guo Quanguai¹ Shi Jingli¹ Zhai Gengtai¹ Liu Lang¹

(1 Key Laboratory of Carbon Materials, Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001)

(2 Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039)

Abstract Carbon nanotube (CNT) / carbon composites are prepared from raw materials of Multi-wall nanotubes and mesophase pitch. Physical variations of the bulk materials with heat treatment temperature (HTT) for different CNT wt% are studied. The bending strength and stiffness and thermal/electrical conductive properties of the composites are also studied. Results show that the composites have great weight loss and volumetric shrinkage with increasing HTT. Greater loss and shrinkage appears with less CNT wt%. The density of composites with 15% wt CNT is as high as 1.90 g/cm³ when temperature reaches 2 500. The composites exhibit higher bending strength and stiffness and lower thermal/electrical conduction than those of carbon matrix.

Key words Carbon nanotube/ Carbon composite, Bending strength, Stiffness, Thermal conductivity, Electrical resistivity

1 前言

碳纳米管的石墨网平面空心管状结构使之具有优异的力学、热、电磁学性能^[1~6],十几年来人们更多的精力放在碳纳米管的制备和提纯方面。随着碳纳米管制备技术的逐渐成熟,其应用就成为材料科学家们关注的焦点和研究的热点。目前碳纳米管作

为增强材料主要应用于高聚物、金属以及陶瓷中^[1,7~9]。由于存在分散及两相界面问题,其增强效果并不很理想。

在碳纳米管增强碳材料方面的研究报道还不是很多^[10],基于碳纤维和碳基体良好的相容性,本实验以多壁碳纳米管为增强体、中间相沥青为黏结剂

收稿日期:2004-10-18

基金项目:国家自然科学基金(10205023)

作者简介:高晓晴,1977年出生,博士研究生,主要从事高导热 C/C复合材料的研制和开发工作

制备了多壁碳纳米管/碳复合材料,考察了样品制备过程中的物理变化及材料的弯曲强度、硬度和热、电传导性能,以期对碳纳米管的应用开辟新领域。

2 实验

2.1 原料

多壁碳纳米管(MWNT)由武汉科技大学提供,其形貌(图1)为相互缠绕的线团体,长径比较大,直径为20~40 nm。

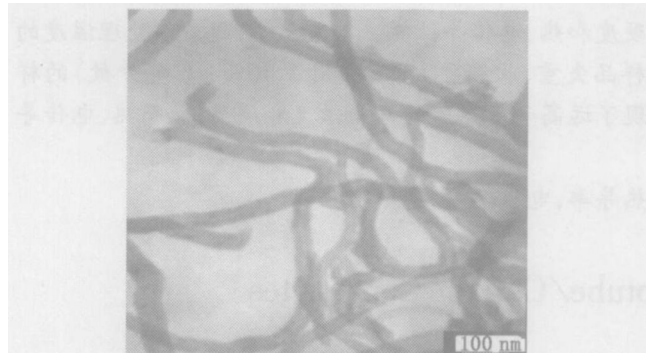


图1 多壁碳纳米管 TEM 形貌图

Fig 1 TEM micrograph of MWNTs

中间相沥青为日本三菱气体化学公司生产的AR中间相沥青,软化点280(针入法测得),挥发分(900, 7 min)28.4%,中间相含量100%。

2.2 材料制备

一维纳米材料的碳纳米管在基体中的分散程度直接影响着复合材料的最终性能,本实验是将碳管首先在乙醇溶液中超声波处理60 min,然后与中间相沥青共同超声波处理90 min,尔后经400℃热混捏30 min。分散后的混合物在320、50 MPa下热成型得30 mm ×(20~25) mm的生制品,然后经高温至2500℃处理。所制复合材料定义为C系列材料(后续数字为碳管质量分数)。为明确碳管在碳基体中的增强作用,以中间相沥青为原料制备的石墨材料的性能作为基体碳的性能。

2.3 性能测试和结构表征

样品质量分数 = 高温处理后样品质量 / 生制品质量; 样品体积收缩 = 1 - 样品高温处理后的体积 / 生制品体积; 样品密度由其体积和质量计算而得。

将制得的材料样品切成10 mm × 10 mm × (23~25) mm长方体,经超声波清洗并烘干后测试热导率、电阻率及弯曲强度。

热导率(λ)根据GB—3399—82(88)相对比较

法测得,所用仪器及测试方法见文献[11]电阻率用中国科学院山西煤炭化学所产GM-II型材料电阻率测定仪测定。

弯曲强度按B/T13465.2—2002不透性石墨材料弯曲强度实验方法;采用三点法在CMT4303微机控制电子万能试验机上测定。

硬度按GB/T4341—2001金属肖氏硬度测试方法,由HS-19A型肖氏硬度计测定。

碳管形貌及其与沥青混合状况由透射电镜观察。材料断面形貌由场发射扫描电镜观察。

3 结果与讨论

3.1 碳管与沥青分散状况

碳管用量愈大,分散也愈困难,30%(质量分数)碳管用量的混合物TEM照片(图2)可知碳管在沥青中分散相对均匀。

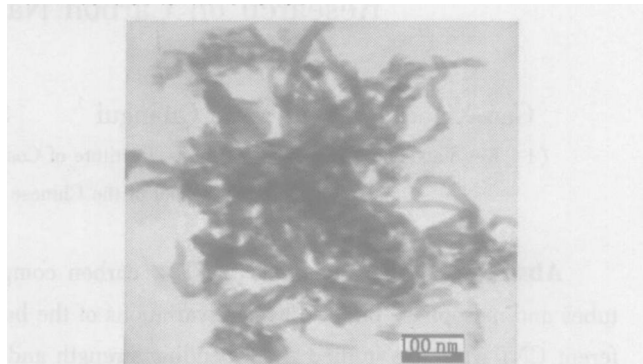


图2 混合物 TEM 形貌图

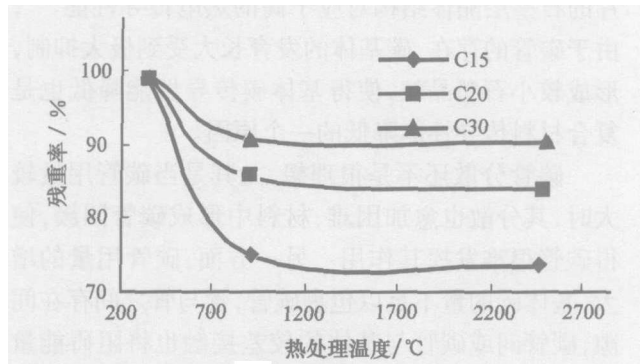
Fig 2 TEM micrograph of Mixture

3.2 碳纳米管/碳复合材料制备过程中的物理变化

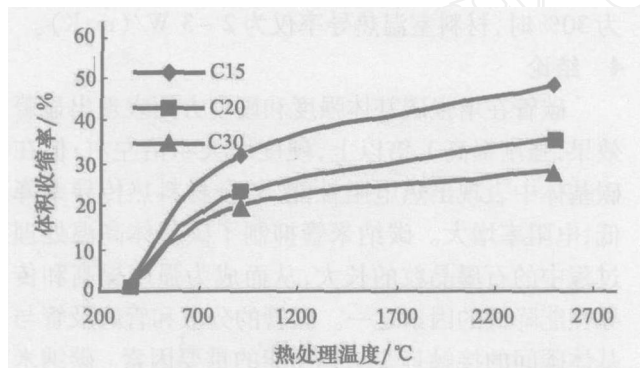
图3为材料质量、体积收缩及密度随热处理温度及碳管用量的变化。由图3(a)可知材料在900℃以内表现出较大失重(25%~9.5%),温度再升高时,失重较小。图4为AR中间相沥青850℃内的失重变化曲线,由图4可知中间相沥青分子链中含有一定量的小分子化合物,在碳化过程中会发生小分子链的断裂及挥发,失重率达30%,说明材料的失重主要来自于中间相沥青本身的质量减少。假定这一失重完全为沥青所造成,复合材料中沥青表现出较小的失重且随着碳管用量的增大失重减少(29%~13.6%),这可能是由于碳管具有大的表面能,表面碳原子与沥青分子结合,在一定程度上阻碍小分子的挥发,从而起到抑制沥青失重的作用。

由图3(b)可知,随热处理温度的升高,材料表

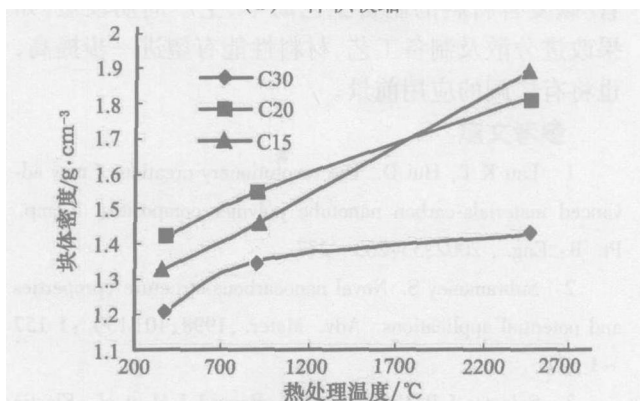
现出大的体积收缩。经 2 500 处理后体积收缩为 28% ~ 48% ,且沥青用量愈多,体积收缩也愈大。这主要由于沥青碳基体在高温处理过程中的存在较大收缩,会带动相互缠绕的线团结构的碳管一起收缩,从而造成复合材料整体较大的体积收缩。



(a) 质量



(b) 体积收缩



(c) 块体密度

图 3 不同碳管含量的材料热处理过程中的物理变化

Fig 3 Physical variation of the blocks with HTT for different CNT wt%

与图 3 (a)、(b) 相对应结果是碳管用量为 15%、20%、30% 的复合材料,经过 2 500 处理密度

分别为 1. 90 g/cm³、1. 82 g/cm³、1. 43 g/cm³。

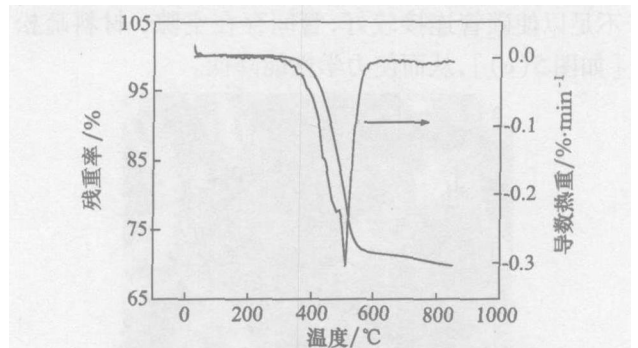


图 4 中间相沥青的热重和导数热重分析

Fig 4 TG and DTG of mesophase pitch

3.3 碳纳米管 碳复合材料的弯曲强度和硬度

碳纳米管 碳复合材料及基体碳的一些基本性能列于表 1。从表 1 看出经过 2 500 处理后的复合材料表现出较大的硬度和较高强度。相比碳基材料,最大硬度、最高强度分别提高了 4 倍和 1 倍以上,这说明碳管自身强度和硬度在材料中发挥了一定作用。

表 1 MWNT/C 复合材料的一些基本性能

Tab 1 Some physical properties of MWNT/C composites

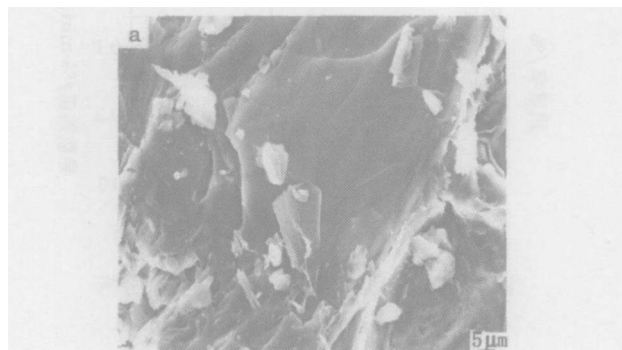
材料	肖氏硬度	弯曲强度 /MPa	热导率 ¹⁾ /W · (m · K) ⁻¹	电阻率 ¹⁾ /μ · m	块体密度 /g · cm ⁻³
C15	84	62.0	78	16.92	1.90
C20	95	66.5	66	17.84	1.82
C30	41	15.3	2~3	-	1.43
石墨	19	26.6	262	6.37	1.96

注: 1) 室温下垂直于压力方向材料的性能。

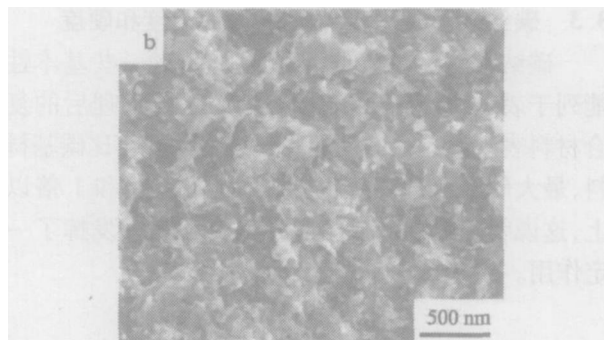
另外,从材料的场发射扫描电镜照片(图 5)可以看出,复合材料中的基体碳石墨化后形成较小的片层结构[图 5(b)、(c)],石墨材料中的碳形成较大的片层结构[图 5(a)],也就是说碳管的存在使得碳基体细晶化,而细晶化是提高材料强度的主要措施之一^[12],所以碳管阻碍基体碳高温下石墨晶粒长大也是材料增强的一个原因。

从表 1 也可以看出,随碳管用量的增大,弯曲强度和硬度的提高幅度不大,当碳管用量超过 20% 后其性能大幅降低。这一实验现象可解释如下:碳纳米管具有较大比表面积,需要大量基体碳的连接和

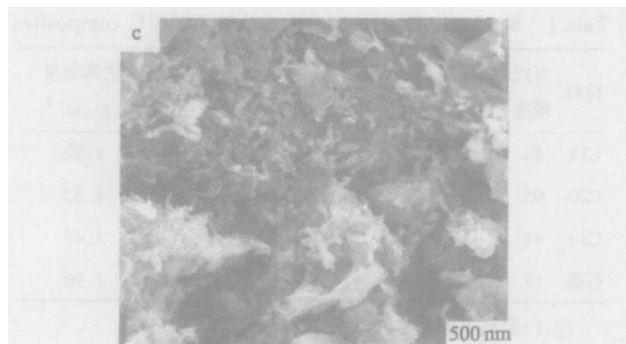
包覆才能发挥作用,当碳管用量增大时,碳基体的量不足以使碳管连接较好,管间存在空隙,材料疏松[如图 5(c)],从而使力学性能降低。



(a) 石墨



(b) C15



(c) C30

图 5 石墨和一些复合材料的断面 FSEM 图

Fig 5 FSEM micrograph of the fracture surface of graphite and some composites

3.4 碳纳米管 碳复合材料的热、电传导性能

由表 1 可知,碳纳米管 碳复合材料的热、电传导性能远远低于石墨材料,且随着碳管用量的增大,传导性能降低,也就是说碳管在基体中表现出阻碍热电传导的性能。

由于碳管尺寸较小,单根碳管的热、电传导性能不能够直接测量,科学家们根据理论和实验得出多

种不同的结果^[4~6],但一致认为碳管的传导性能仅沿管轴向,沿径向几乎不传导。由于碳管在材料中弯曲自由排布,热有可能顺着管传递在材料中形成涡流,使得能量不能传递出去,对这一解释我们将在以后的工作中给以证实。另外对于碳材料来讲,大片的石墨层晶体结构对应于高的热电传导性能^[13],由于碳管的存在,碳基体的发育长大受到极大抑制,形成较小石墨晶粒,使得基体碳传导性能降低也是复合材料传导性能降低的一个原因。

碳管分散还不是很理想,尤其是当碳管用量较大时,其分散也愈加困难,材料中形成碳管团簇,使得碳管很难发挥其作用。另一方面,碳管用量的增大,基体碳的量不足以包裹碳管,管与管之间存在间隙,碳管间或碳管与基体的较差接触也将阻碍能量的传递。从而使得材料传导性能降低,当碳管用量为 30% 时,材料室温热导率仅为 $2 \sim 3 \text{ W} / (\text{m} \cdot \text{K})$ 。

4 结论

碳管在增强碳基体强度和硬度方面表现出显著效果,强度提高 1 倍以上,硬度增大 4 倍左右;但在碳基体中表现出热电阻性能,复合材料热传导率降低,电阻率增大。碳纳米管抑制了碳基体高温处理过程中的石墨晶粒的长大,从而成为强度提高和传导性能降低的因素之一。碳管的分散和管间及管与基体碳间的接触是影响其性能的重要因素。碳纳米管 碳复合材料的制备工艺简单、生产周期较短,如果改进分散及制备工艺,材料性能有望进一步提高,也将有广阔的应用前景。

参考文献

- 1 Lau K T, Hui D. The revolutionary creation of new advanced materials-carbon nanotube polymer composites. *Comp. Pt B: Eng*, 2002; 33: 263 ~ 277
- 2 Subramoney S. Novel nanocarbons-structure, properties and potential applications. *Adv. Mater*, 1998; 10 (15): 1 157 ~ 1 171
- 3 Salvetat J P, Briggs G A D, Bonard J M et al. Elastic and shear moduli of single-walled carbon nanotube ropes. *Phys Rev Lett*, 1999; 82 (5): 944 ~ 947
- 4 Kim P, Shi L, Majumdar A et al. Thermal Transport measurements of individual multiwalled nanotubes. *Phys Rev Lett*, 2001; 87 (21): 2 155 021 ~ 2 155 024
- 5 Berber S, Kwon Y K, Tománek D. Unusually high thermal conductivity of carbon nanotubes. *Phys Rev Lett*, 2000;

6 Hone J, Whitney M, Zettl A. Thermal conductivity of single-walled nanotubes. *Synthetic Metals*, 1999; 103: 2 498 ~ 2 499

7 Andrew R, Weisenberger M C. Carbon nanotube polymer composites. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2004; 8(1): 31 ~ 37

8 Peigney A, Laurent C, Flahaut E et al. Carbon nanotube in novel ceramic matrix nanocomposites. *Ceramics International*, 2000; 26: 677 ~ 683

9 Dong S R, Tu J P, Zhang X B. An investigation of the sliding wear behaviour of Cu-matrix composite reinforced by carbon nanotubes. *Material Science Engineering A*, 2001; 313: 83 ~ 87

10 Gong Q M, Zhi L, Dan L et al. Fabrication and structure - a study of aligned carbon nanotube / carbon nanocomposites. *Solid State Communications*, 2004; 131(6): 399 ~ 404

11 宋永忠,邱海鹏,郭全贵等. 粘结剂含量对石墨材料电、热传导性能的影响. *新型炭材料*, 2002; 17(2): 56 ~ 60

12 贺福,王茂章. 碳纤维及其复合材料. 北京: 科学出版社, 1995: 26

13 日本炭素材料学会编,中国金属学会炭素材料专业委员会编译. 新炭素材料入门. 1999: 46 ~ 47

(编辑 任涛)

高压光电隔离传感器

高压光电隔离传感器是唯一的组件式高压隔离器件。采用无源低功耗厚膜电路,伏频变换的光脉冲调制,光纤传输和特种绝缘材料,以及电—光、光—电直接耦合等先进技术。电路设计先进,检测有独创之处。该传感器耐高压,耐高低温,精度高,是高可靠性组件。本传感器既能对高压隔离,又能精确地测量和控制电压信号。体积小、质量轻,性能稳定可靠,是雷达、电视发射机中不可缺少的电压测量和控制器件。该成果专家鉴定认为属国内首创,达到国际同类产品先进水平,广泛应用于高压测量系统中的电隔离、测量与控制。性能指标:被测电压范围:5~8.5 V(DC);工作电流:<5 mA;测量精度:±2%;耐压:40 kV(DC, 2 min);输出信号:0.1~100 kHz,电压>80 mV(p-p);环境温度:-55~85。

(上海传输线研究所,上海市逸仙路 25号 200437)

矿石地表堆浸技术

堆浸是将开采出的原矿或破碎到一定粒度的矿石或经制粒后的矿团,按一定几何尺寸堆积在铺设防渗漏垫层的堆场上,然后间歇地在堆顶自动喷淋、人工喷淋或堰矿灌注浸出剂,浸出剂流经矿石,通过毛细管和化学反应,将有用金属溶解,含有用金属的浸出液从堆底流出,由泵送至工厂进行处理回收有用金属。铀、铜、镍堆浸用稀硫酸作浸出剂。全采用稀氰化钠作浸出剂,其浸出反应在自然条件下进行,不剧烈、需较长时间。具有较好的选择性,浸出杂质少,试剂耗量小。铀的回收采用移动床离子交换或溶剂萃取,及氢氧化钠沉淀生产重铀酸钠产品;铜、镍的回收一般采用溶剂萃取和电解法;金铁回收采用活性炭或树脂吸附、解吸电解生产金锭的方法。工艺简单、投资少、成本低、投产快,是国际公认的先进水冶技术。本成果地表堆浸技术,浸出率达95%,渣品位为0.013%,酸耗约2.5%。本成果曾获国家部科技进步奖,主要技术指标属国内先进水平。本技术不需浸出和分离设备,工艺简单,与常规工艺相比,可节电50%~70%,试剂耗量降低50%~80%,水耗和废水减少90%,基建投资可节省50%。经济效益可观,有推广应用价值。

(核工业第六研究所,湖南衡阳市 48信箱 421001)

·李连清·