

当今炭素材料的研究热点和发展趋势

李同起¹ 王俊山¹ 胡子君¹ 王成扬²

(1 航天材料及工艺研究所先进功能复合材料技术国防科技重点实验室,北京 100076)

(2 天津大学化工学院绿色合成与转化教育部重点实验室,天津 300072)

文 摘 在系统地分析了当今炭素材料研究的基础上,结合科学技术发展的方向提出了炭素科学的研究热点,认为多孔碳材料、纳米碳材料和碳基复合材料是当今炭素材料的研究热点,而由能源的开发与利用、环境的保护与治理和生命科学的发展所引出的新型应用领域则代表了未来几年乃至几十年的研究热点和发展趋势,这些炭素材料的应用则构成了当今炭素材料应用科学的主要研究内容。炭素材料的基础研究主要围绕着炭素材料的性能和应用展开。

关键词 炭素材料,应用,热点,炭素科学

Hot topics on Carbon Materials and Science

Li Tongqi¹ Wang Junshan¹ Hu Zijun¹ Wang Chengyang²

(1 National Key Laboratory of Advanced Functional Composite Materials,
Aerospace Research Institute of Materials and Processing Technology, Beijing 100076)

(2 Key Laboratory for Green Chemical Technology of State Education Ministry,
School of Chemical Engineering & Technology, Tianjin University, Tianjin 300072)

Abstract This article systematically analyzes the academic papers presented on main carbon-related journals and conferences. By correlating with the development tendency of the whole science and technology, it has advanced hot topics in carbon science, which are porous carbon material, carbon nanomaterial and carbon based composite. Their applications caused by the usage/exploitation of energy sources, the protection/reparation of environment and the advancement of life science denote the hot topics and development tendency of carbon science in future several years or even several tens years. Nowadays, the applications of these carbon materials constitute the main research contents of carbon materials. The basic studies in carbon science are carried out around the properties and applications of carbon materials.

Key words Carbon material, Application, Hot topic, Carbon science

1 前言

炭素材料是指以碳元素为主要成分构成的一类材料。碳元素在构筑材料时可以采取 sp^3 型(卡宾碳)、 sp^2 型(石墨、富勒烯、碳纳米管等)和 sp 型(金刚石及脂肪碳)三种成键方式,由其形成的炭素材

料形态各异、结构复杂、性能多样。单就一种成键方式(如 sp^2)形成的炭素材料而言,由于碳原子在三维空间排列的多样性,也形成了丰富的炭素材料家族,如富勒烯系列(C_{60} 、 C_{70} 等)、碳纳米管系列(单壁、双壁和多壁碳纳米管)等。在实际的炭素材料

收稿日期:2005-10-23

作者简介:李同起,1977年出生,博士,主要从事复合材料成型技术方面的研究

宇航材料工艺 2006年 第2期

— 1 —

中,上述几种成键方式的碳结构都或多或少的存在,这进一步增加了炭素材料结构和性能的复杂性。正是这些复杂性造成了炭素材料具有多种奇异的性能,如从其导电性能来看,可以从绝缘体变化到良导体;从导热性能来看,可以从绝热材料变化到良好的导热材料;从其颜色和硬度来看,可以从柔软的黑色石墨材料变化到硬度极大的透明金刚石材料,等等。近些年来研发的纳米碳材料,更因为它们具有传统炭素材料所不具有的性能而得到了广泛的重视。

从当前文献中反映出来的炭素领域的研究内容来看,多孔碳材料和环境应用方面的研究最多,清洁能源储存和纳米碳材料方面的研究次之,接下来是对结构碳材料和吸附炭素材料的研究。由于吸附和清洁能源存储所涉及的材料主要为多孔碳材料,因此多孔碳材料是当今炭素科学中研究的重要材料之一。多孔碳材料、纳米碳材料和含碳复合材料构成了当今炭素材料的三大应用研究领域。

2 炭素材料的三大研究热点

2.1 多孔碳材料

多孔碳材料包括活性炭、活性炭纤维、泡沫碳材料、碳分子筛及其他多孔的碳材料。这类碳材料目前发表的学术论文最多(约占论文总数的29.4%),成为了当今炭素领域中最重要研究热点。

多孔碳材料之所以能够成为最重要的研究对象是与当今能源的存储和应用及环境净化要求的不断提高分不开的。随着科学技术的进步,人类对能源的利用和环境的恶化逐步得到了正确的认识,因此合理利用现有的能源并开发新的能源,同时改善我们赖以生存的环境是科技工作者们面临的重要课题。多孔碳材料由于具有优异的金属离子、气体和有机液体吸附存储特性,同时还具有良好的环境亲和性(无毒、无味、可回收等),因此可以被用作离子型能源与气体能源存储的载体和有毒金属离子、气体和液体的环境净化吸附剂^[1-3]。

从能源存储来看,多孔碳材料的主要应用领域为双电层电容器(EDLC, Electric double layer capacitor)的电极材料和清洁能源——氢气与天然气存储的载体。前者是利用多孔碳材料在外界电压下对金属离子的吸附来实现电能的存储,这种新型的电化学器件具有极高的循环寿命和较高的电化学存储容量^[1],具有良好的应用前景;后者则是依赖多孔碳材料对气体物质的直接吸附而实现的一种气体能源

浓缩化存储方法,这种方法可以在常温常压下实现高密度能量的存储,是实现气体能源安全存储和移动过程中应用的最可能的方法^[4-5],多孔碳材料在该方法中作为吸附载体具有其他材料不可替代的优点。

从环境净化来看,多孔碳材料的应用主要为水净化和气体净化两种。多孔碳材料对水中的金属离子和有机液体具有良好的选择性吸附效果,因此可以用作水的净化处理剂或直接用来实现对重金属(如金、铂等)和有机物的回收(如对海上泄漏原油的回收和对海水的净化)^[2]。而多孔碳材料对气体的选择性吸附则可以实现对气体的净化处理^[3],如对含硫和含氮氧化物的有毒尾气而言,多孔碳材料表现出了良好的选择性吸附特性。因此,可以应用于汽车尾气和工业废气经过的通道或管道中,对其进行净化处理。另外,合理控制多孔碳材料孔径大小和表面性质可以实现混合气体的分离,如利用碳分子筛可以将空气中的氧气和氮气分开,从而实现低能耗纯净气体的制备^[6]。

针对上述应用,研究者们围绕多孔碳材料开展了许多研究工作,包括新型多孔碳材料的制备^[7-8]、多孔碳材料的表面改性和表面涂层^[9]、多孔碳材料的孔径调节^[10]等。对多孔碳材料制备的研究主要集中在对前驱体和制备方法的研究,其中前驱体的研究主要指对不同碳源制备多孔材料的研究,如对沥青基碳、聚合物等;而对制备方法的研究除了原有的物理活化和化学活化基础上继续探讨它们的活化机理之外,研究者们还开发了可以控制多孔碳材料孔径大小的模板法^[11],利用该方法可以获得孔径均匀、大小可控的多孔材料;多孔碳材料的表面改性和涂层技术可以改变其表面性质,以使其更好地适应多种环境应用的要求,同时表面上引入催化剂还可以实现其对吸附物质的催化降解,达到吸附毒物和分解毒物的双重功能^[12];多孔碳材料的孔径大小和分布对其具体应用具有十分重要的作用,因此可以通过扩孔(如再活化方法)或堵孔(如沉积的方法)的方法实现多孔碳材料的孔径调节^[10]。

2.2 纳米碳材料

纳米碳材料指在一维或多维方向上尺寸处于纳米尺度范围内的碳材料,包括纳米碳管、富勒烯球、纳米纤维、纳米石墨片、炭黑等。在目前报道的学术论文中,有关纳米碳材料方面的论文占到了论文总

数的 14.9%,仅次于多孔碳材料,成为当今炭素科学的第二大热点研究材料。

自发现纳米碳管和富勒烯以来,研究者们对纳米碳材料的诸多性能给予了研究,包括储氢性能、电学性能、场发射性能和填充增强性能等。研究发现纳米碳材料具有传统碳材料所不具有的一些特殊性质,如场发射性能,使得这类特殊的碳材料受到了研究者们特别的关注。

虽然仍有研究者们探讨利用煤或聚合物等原料制备纳米碳材料或探索新的制备方法^[13~14],但其制备技术在前几年的科学研究中基本上已经成熟,目前针对纳米碳材料的科学研究主要集中在纳米碳材料的规模化生产、特种纳米材料的净化、提纯、改性和具体的应用等方面^[15~17]。

当前研究最多的纳米碳材料仍是近些年来研究较热的纳米碳管,与之相关的论文数量占到了所有纳米碳材料相关论文的 60% 以上。由于制备纳米碳管时获得的制品中往往混有催化剂颗粒而使纯度较低,同时制得的纳米碳管中也常存在一些无定形碳和不同形态的碳管,如单壁管、双壁管、多壁管等,这使得他们在应用时受到一定限制。因此,目前很多研究针对纳米碳管的提纯和净化展开,其方法主要为酸处理和氧化方法,例如利用金属催化剂可被酸刻蚀的特性将催化剂颗粒除去^[15],利用不同类型纳米碳管抗氧化能力的不同对其进行氧化处理,得到单一类型的纳米碳管^[18]。纳米碳管的应用研究包括用作电子器件、电极材料(锂离子二次电池负极材料和 EDLC 的电极材料)、催化剂载体(如燃料电池中 Pt 催化剂的载体等)、填充物、气体传感器、气体存储、贵金属提取吸附剂等^[4~5,16,19~20]。在纳米碳管的这些应用中,作为填充物制备纳米复合材料是可能实现其大规模应用的一个研究方向,为此较多的研究涉及了纳米碳管添加复合材料和用作添加物时的表面改性,以使其更好地和基体相容,如将纳米碳管添加到天然橡胶中,其性能得到了全面的提高;利用氧化或接枝表面改性技术使纳米碳管在水性体系中得到了良好的分散性等^[21]。通过在线掺杂技术可以在纳米碳管中引入非碳杂原子,从而赋予纳米碳管新的特性。如在纳米碳管的内壁和外壁中分别引入 B 和 N 元素,从而改变不同碳层的电子导电特性^[22]。

随着纳米碳纤维的规模化生产,与之相关的一

些研究也增多起来,在最近一次国际炭素会议(Carbon2005)上交流的与其相关的论文占到了论文总量的 4%。研究内容主要为纳米碳纤维的活化研究、用作 EDLC 电极材料的研究、用作催化剂载体的研究、用作复合材料填料的研究和用作生物碳材料的研究等^[23~26]。

与纳米碳管和纳米碳纤维相比,有关富勒烯方面的研究则较少,其论文量仅占总论文交流量的 2% 左右,研究内容也比较分散,包括大规模制备技术的探讨、结构研究、生物碳方面的应用研究等^[27~28]。

由上述可以看出,随着纳米碳材料规模化生产技术的日趋成熟,有关纳米碳材料的研究方兴未艾,其研究正在向多个领域扩伸,尤其是现在人类对能源利用的高效化、安全化、可移动化和对新能源利用的要求不断增强,同时对环境污染的认识水平不断提高,使得有关纳米碳材料的研究逐渐向能源材料和环境治理材料方面发展。

2.3 复合材料

炭素科学中所研究的复合材料是指以炭素材料为基体,增强体、添加剂或涂层构成的复合材料,它是一类比较传统的炭素材料。在目前发表的炭素相关的论文中有关复合材料的论文占到了论文总量的 9%,是继多孔碳材料和纳米碳材料之后的第三大研究热点。

在所有有关复合材料的研究中,C/C 复合材料的数量约占到了所有复合材料有关论文数量的 56%,而 C 与陶瓷、聚合物等其他材料形成的复合材料的报道仅占 44% 左右,这与炭素材料之间具有良好的相容性而易于使制得复合材料具有较高的性能有关,而炭素材料与陶瓷、聚合物等材料的物理化学相容性较差,形成的复合材料的增强体和基体之间结合力较差,造成了复合材料的性能较差,从而在一定程度上限制了它们的应用。

在复合材料的研究中,其抗氧化性能的研究数量最多,这与炭素材料的本身性质和复合材料在氧化性气氛中应用的要求所决定的。炭素材料虽然具有一定的抗氧化烧蚀能力,但随着环境温度的提高和氧化剂氧化强度的增加,炭素材料的烧蚀速率明显提高^[29]。随着炭素材料逐渐被烧蚀,其力学性能势必会逐渐变差,缩短了它的服役寿命。同时,炭素复合材料由于具有优秀的力学性能和耐热性能,在

航空航天飞行器上得到了广泛的应用。为了解决在高温时的氧化烧蚀问题,现在采取的抗氧化技术主要是在复合材料表面引入抗氧化涂层^[30],而涂层材料主要为 SiC 和它与其他抗氧化物构成的复合涂层。炭素复合材料的另一个重要研究内容是讨论它的抗磨损性能,以提高复合材料的使用寿命,从而使炭素基复合材料可以被成功地应用于摩擦材料(如刹车片)的研究中^[31]。为了实现基体和增强体之间良好的结合和提高复合材料的整体性能,对增强体表面进行改性处理或利用化学气相渗透(CVI)技术对复合材料进行致密化处理,这也是当前复合材料研究中的重要课题。目前表面改性所采取的方法有等离子体处理、表面氟化处理等;而 CVI 致密化技术则在原有的基础上进行了不同方式的改进^[32-34]。

随着炭素科学中重点研究内容的转移,复合材料的研究也呈现出了新的研究趋势,即纳米材料增强复合材料和炭素材料增强其他材料形成新复合材料的研究增多。随着纳米碳材料规模化制备技术的日趋成熟,纳米碳材料的应用研究也正迅速发展起来,其中用于复合材料添加剂是其重要应用之一。研究发现纳米材料增强的复合材料大都表现出了较好的性能^[35],如以纳米碳管增强的天然橡胶表现出了很高的力学性能。炭素材料增强其他材质的基体形成的复合材料也可以具有某些特殊的性能,如将纳米石墨片加入树脂基体中构成的复合材料使其导电性能得到了很大的提高^[36],因此可以制备导电性树脂基复合材料。

3 炭素材料的主要研究方向

炭素材料主要研究方向为能源应用、环境治理和生物材料应用等几个方面。

3.1 能源开发和利用

从当前炭素相关的学术论文所反映的研究内容来看,炭素材料在能源方面的应用主要包括用作 EDLC 的电极材料、氢气和天然气的存储载体、燃料电池催化剂载体和双极板、锂离子二次电池的负极材料等。

在能源炭素材料的研究中,EDLC 电极材料的研究最多,其论文数量占到了论文总量的近 8%,是炭素材料应用型研究中最的一项内容。EDLC 是一种主要依赖电极材料与电解液界面处形成的双电层来实现储能的一种新型电化学器件,这种电容器

与普通电容器相比可以提供更高的比容量;与二次电池相比,它的比容量较低,但比功率一般大于 1 000 W/kg,是二次电池的两倍,并且寿命比二次电池高出一个数量级。EDLC 的另一个特点是充放电速率非常快,可以用作动力型电源的辅助电源设备^[1]。正是 EDLC 的这些优点使其成为当前的热点研究对象。EDLC 的电极材料主要为多孔性碳材料,如活性炭、碳气凝胶、纳米碳管等^[37-39]。其研究内容包括不同材质多孔碳材料^[7-8,40-42]、不同制备方法获得的多孔碳材料^[43-45]、不同孔径尺寸和孔径分布的多孔碳材料^[46-47]、多孔碳材料的表面性质^[9]、多孔碳材料颗粒大小的研究、元素掺杂型多孔碳材料^[48]等。另外,对多孔碳材料用作电极材料时的电解液体系等也给予了充分的研究。

与用作 EDLC 电极材料相比,炭素材料用作锂离子二次电池负极材料的研究则明显减少,相关论文的数量仅占论文总数的近 2%,这说明锂离子二次电池研究的颠峰已经过去。目前锂离子二次电池负极材料的大规模工业化生产和电池厂规模的逐步扩大化,也说明了锂离子二次电池负极材料的生产技术已日趋成熟。

炭素材料用作能源材料的另一个重要研究方向是由燃料电池相关材料的研发所带动的。这些研究内容包括 H₂的安全化存储、高效催化剂载体和新型碳基双极板等。以 H₂为能源的燃料电池是新一代清洁型动力电源,目前面临的几个重要问题是 H₂的安全化存储、催化剂的高效利用和整体成本的降低。而这几个问题都可以通过对炭素材料的合理利用来加以解决,如利用多孔碳材料储氢可以避开压缩储氢的体积大和高危险的缺点^[4-5];利用纳米炭素材料作为催化剂的载体可以实现催化剂颗粒的高度分散,从而最大限度地提高催化性能;利用碳材料制成的双极板具有抗腐蚀、易加工等特点,如果利用一次成型技术直接模压成双极板^[49],还可以大大降低双极板的成本。

3.2 环境治理

目前约有 6.3% 的论文报道了炭素材料在有关环境治理方面的应用研究,其中水处理方面的研究占 2.6% 左右,而气相净化方面的研究占了约 3.7%。环境治理使用的炭素材料仍旧为多孔碳材料,但研究重点已偏向对多孔碳材料的改性和处理上,对多孔碳材料的表面性质、孔径大小进行调

节^[9-10];在碳材料表面引入催化剂的方法实现对污染物吸附和降解的双重功能^[12]等等。

3.3 生物医用材料

由于碳材料和生物体(包括人体)具有良好的生物相容性,因此碳材料成为制造生物材料的一类重要材料。由于碳材料的力学性能能够满足生物材料的要求,因此研究重点仍旧是对生物体相容性的进一步研究或生物体中细胞、神经元等在这些材料上的发育情况的研究^[50-51]。随着纳米碳材料科学的发展,生物碳材料研究的重点也有向纳米碳材料方向转移的趋势。在目前有关炭素材料用作生物材料的研究报道中,纳米碳材料的研究占到了近55%。

4 炭素材料的基础研究

当今炭素材料领域的基础研究包括前驱体在形成炭素材料过程中(包括碳化、活化等过程)的各种物理和化学作用、炭素材料的结构、性质和应用过程中涉及的分析测试方法以及一些相关的数学模拟处理等^[52-54]。炭素材料中的基础研究已经渗透到了应用研究过程中,不能把它们单独分割出来,基础研究和应用研究日趋成为一个有机整体。

5 结语

目前,炭素材料的应用研究表现出了两大特点:其一,能源的开发利用、环境的保护治理和生命科学的发展引发相关的炭素材料研究;其二,纳米材料规模化制备技术的日趋成熟造成纳米碳材料向多个应用领域逐步渗透。炭素材料中的基础理论研究也围绕这些新的变化趋势而展开,为之提供了一些新的理论、新的分析测试方法和新的实验手段。

参考文献

- 1 孟庆函,李开喜,凌立成. 碳基双电层电容器的结构、机理及研究进展. 化学通报, 2001; 11: 680~685
- 2 Nevskaiia DM, Castillejos-Lopez E, Munoz V et al Adsorption of aromatic compounds from water by treated carbon materials Environmental Science and Technology, 2004; 38(21): 5 786~5 796
- 3 Sano Y, Choi K H, Korai Y et al Adsorptive removal of sulfur and nitrogen species from a straight run gas oil over activated carbons for its deep hydrodesulfurization Applied Catalysis B: Environmental, 2004; 49(4): 219~225
- 4 De La Casa-Lillo MA, Lamari-Darkrim F, Cazorla-Amoros D et al Hydrogen storage in activated carbons and activated carbon fibers Journal of Physical Chemistry B, 2002; 106(42): 10 930~10 934

宇航材料工艺 2006年 第2期

- 5 Lozano-Castell D, Alcaniz-Monge J, De la Casa-Lillo MA et al Advances in the study of methane storage in porous carbonaceous materials Fuel, 2002; 81(14): 1 777~1 803
- 6 Baker F, Contescu C, Burchell T Use of carbon fiber composite molecular sieve for air separation In: Carbon 2005 - proceeding of international conference on carbon, Korean Carbon Society, Gyeongju, Korea, 2005: 217
- 7 Zhang T, Walawender W P, Fan L T et al Preparation of activated carbon from forest and agricultural residues through CO₂ activation Chemical Engineering Journal, 2004; 105(1~2): 53~59
- 8 Hayashi J, Yamamoto N, Horikawa T et al Preparation and characterization of high-specific-surface-area activated carbons from K₂CO₃-treated waste polyurethane Journal of Colloid and Interface Science, 2005; 281(2): 437~443
- 9 厉悦,李湘洲,刘敏. 改性活性炭的表面特性及其对苯酚的吸附性能. 林产化工通讯, 2004; 38(5): 14~17
- 10 Prasetyo I, Do D D. Pore structure alteration of porous carbon by catalytic coke deposition Carbon, 1999; 37: 1 909~1 918
- 11 Shi, Z G, Feng Y Q, Xu L et al A template method to control the shape and porosity of carbon materials Carbon, 2004; 42(8~9): 1 677~1 682
- 12 Tseng H H, Wey M Y, Liang Y S et al Catalytic removal of SO₂, NO and HCl from incineration flue gas over activated carbon-supported metal oxides Carbon, 2003; 41(5): 1 079~1 085
- 13 王茂章,李峰. 由煤或焦炭制备纳米碳质材料的新进展. 新型炭材料, 2005; 20(1): 71~82
- 14 Yao Y, Wang R, Wei D Z et al Investigation of carbon nanotube deposits and their formation conditions by an arc-plasma method in water Nanotechnology, 2004; 15(5): 555~558
- 15 侯鹏翔,白朔,成会明. 纳米碳管提纯的研究进展. 炭素技术, 2001; (4): 30~33
- 16 黄辉,张文魁,马淳安等. 纳米碳管的制备及其在化学电源中的应用. 化学通报, 2002; (2): 96~100
- 17 Kong H, Luo P, Gao C et al Polyelectrolyte-functionalized multiwalled carbon nanotubes: Preparation, characterization and layer-by-layer self-assembly Polymer, 2005; 46(8): 2 472~2 485
- 18 曹清,陈召勇,李言荣等. 碳纳米管纯化的研究进展, 2004; (9): 37~40
- 19 唐亚文,包建春,周益明等. 碳纳米管负载铂催化剂的制备及其对甲醇的电催化氧化研究. 无机化学学报, 2005; 8: 905~908
- 20 袁悦华,刘之景,李兴旺. 用掺杂法改进碳纳米管气敏传感器的机理. 仪表技术与传感器, 2004; (10): 7~9

- 21 Cho H G, Park C R. Solubility enhancement of SWNT in alcohol by surface functionalization using primer molecules In: Korean carbon society, proceeding of international conference on carbon, Carbon 2005, Gyeongju, 2005, Korea: Korean Carbon Society, 2005: 93
- 22 Yang Q H, Orikasa H, Hou P X et al Raman characteristics and electrical conductance of double coaxial carbon nanotubes with N-doped and B-doped multiwalls In: Korean carbon society, proceeding of international conference on carbon, Carbon 2005, Gyeongju, 2005, Korea: Korean Carbon Society, 2005: 97
- 23 Suárez-García F, Pérez-Mendoza M, Paredes J I et al A comparison of physical and chemical activation of vapor grown carbon nanofibers In: Korean carbon society, proceeding of international conference on carbon, Carbon 2005, Gyeongju, 2005, Korea: Korean Carbon Society, 2005: 219
- 24 Seo M K, Park S J. Electrochemical behaviors of PAH-based carbon nanofiber web electrodes for electric double layer capacitors In: Korean carbon society, proceeding of international conference on carbon, Carbon 2005, Gyeongju, 2005, Korea: Korean Carbon Society, 2005: 88
- 25 Lee J E, Kim J Y, Khang D et al Cytocompatibility of primary cultured neurons on aligned carbon nanofiber/nanotube patterns In: Korean carbon society, proceeding of international conference on carbon, Carbon 2005, Gyeongju, 2005, Korea: Korean Carbon Society, 2005: 140
- 26 Kuriger R J, Alam M K, Anderson D P et al Processing and characterization of aligned vapor grown carbon fiber reinforced polypropylene Composites - Part A: Applied Science and Manufacturing, 2002; 33 (1): 53 ~ 62
- 27 王晓敏,王海英,章海霞等. 煤制备洋葱状富勒烯的 HREM分析. 电子显微学报, 2004; 23 (2): 159 ~ 162
- 28 刘书芝,唐光诗. [60]富勒烯衍生物的对称性、碳笼结构与¹³C NMR谱. 化学进展, 2004; 16(4): 561 ~ 573
- 29 尹健,张红波,熊翔. 混合基体炭/炭复合材料的低温氧化行为. 粉末冶金材料科学与工程, 2004; (3): 265 ~ 267
- 30 Savage G Carbon-carbon composites London: Chapman & Hall, 1993: 193 ~ 224
- 31 张亚妮,徐永东,楼建军等. 碳/碳化硅复合材料摩擦磨损性能分析. 航空材料学报, 2005; 25 (2): 49 ~ 54
- 32 Tang Z, Qu D, Xiong J et al Effects of infiltration conditions on the densification behavior of carbon/carbon composites prepared by a directional-flow thermal gradient CVI process Carbon, 2003; 41 (14): 2 703 ~ 2 710
- 33 Luo R. Friction performance of C/C composites prepared using rapid directional diffused chemical vapor infiltration processes Carbon, 2002; 40 (8): 1 279 ~ 1 285
- 34 Delhaes P. Chemical vapor deposition and infiltration processes of carbon materials Carbon, 2002; 40 (5): 641 ~ 657
- 35 Kader M A, Choi D, Lee S K et al Morphology of conducting filler-reinforced nitrile rubber composites by electrostatic force microscopy Polymer Testing, 2005; 24 (3): 363 ~ 366
- 36 Donghwan C, Hiroyuki F, Lawrence TD. Graphite nanoplatelet/PETI5 polyimide composites In: Korean carbon society, proceeding of international conference on carbon, Carbon 2005, Gyeongju, 2005, Korea: Korean Carbon Society, 2005: 249
- 37 Gryglewicz G, Machnikowski J, Lorenc-Grabowska E et al Effect of pore size distribution of coal-based activated carbons on double layer capacitance Electrochimica Acta, 2005; 50 (5): 1 197 ~ 1 206
- 38 Jung M, Kim H G, Lee J K et al EDLC characteristics of CNTs grown on nanoporous alumina templates Electrochimica Acta, 2004; 50 (2 ~ 3): 857 ~ 862
- 39 Fang B, Wei Y Z, Maruyama K et al High capacity supercapacitors based on modified activated carbon aerogel Journal of Applied Electrochemistry, 2005; 35 (3): 229 ~ 233
- 40 Satya Sai P M, Krishnaiah K Development of the pore-size distribution in activated carbon produced from coconut shell char in a fluidized-bed reactor Industrial and Engineering Chemistry Research, 2005; 44 (1): 51 ~ 60
- 41 El-Sheikh A H, Newman A P, Al-Daffae H K et al Characterization of activated carbon prepared from a single cultivar of Jordanian olive stones by chemical and physicochemical techniques Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2004; 71 (1): 151 ~ 164
- 42 Caramuscio P, De Stefano L, Seggiani M et al Preparation of activated carbons from heavy-oil fly ashes Waste Management, 2003; 23 (4): 345 ~ 351
- 43 Yue Z, Economy J, Mangun C L. Preparation of fibrous porous materials by chemical activation 2 H₃PO₄ activation of polymer coated fibers Carbon, 2003; 41 (9): 1 809 ~ 1 817
- 44 Shen W, Zheng J, Qin Z et al Preparation of mesoporous carbon from commercial activated carbon with steam activation in the presence of cerium oxide Journal of Colloid and Interface Science, 2003; 264 (2): 467 ~ 473
- 45 Yang T, Lua A C Characteristics of activated carbons prepared from pistachio-nut shells by potassium hydroxide activation Microporous and Mesoporous Materials, 2003; 63 (1 ~ 3): 113 ~ 124

(下转第 55 页)

宇航材料工艺 2006年 第 2期

(1)通过在织物中混编难熔金属丝或浸渍含难熔金属氧化物的酚醛树脂,后期通过沥青高压浸渍/炭化工艺,可以得到含有难熔金属碳化物的 C/C 复合材料。

(2)在制备过程中,难熔金属丝不仅可以与基体碳反应,而且可以与碳纤维直接发生化学反应,使部分碳纤维失去增强作用。

(3)由于难熔金属组分与 C/C 复合材料线膨胀系数差异,造成金属丝附近部分碳纤维或整束碳纤维以及难熔金属碳化物丝的断裂。

(4)通过浸渍混有难熔金属氧化物颗粒的酚醛树脂获得的 C/C 复合材料可以避免纤维束的断裂,但是难熔金属组分均匀分散不易实现。

(5)颗粒状难熔金属碳化物表面存在一层取向度较高的基体碳,与周围树脂碳形貌差异明显。

参考文献

- 1 李贺军. C/C 复合材料. 新型炭材料, 2001; 16(2): 79 ~ 80
- 2 崔红, 苏君明, 李瑞珍. 添加难熔金属碳化物提高 C/C 复合材料抗烧蚀性能的研究. 西北工业大学学报, 2000; 18

(4): 669 ~ 673

- 3 Tavema A R. Erosion resistant nosetip construction US Patent 4515847, 1985
- 4 苏君明. 高效高冲质比 C/C 喷管的应用与发展. 新型炭材料, 1996; 11(4): 18 ~ 23
- 5 郭正, 赵稼祥. C/C 复合材料的研究与发展. 宇航材料工艺, 1995; 25(5): 1 ~ 7
- 6 王国栋. 硬质合金生产原理. 北京: 冶金工业出版社, 1988: 73 ~ 90
- 7 拉柯夫斯基 B C, 安捷尔斯 H P. 硬质合金生产原理. 第一版. 北京: 冶金工业出版社, 1958: 33 ~ 46
- 8 国外硬质合金编写组编. 国外硬质合金. 第一版. 北京: 冶金工业出版社, 1976: 138 ~ 151
- 9 株洲硬质合金厂著. 硬质合金的生产. 北京: 冶金工业出版社, 1974: 78 ~ 80
- 10 株洲硬质合金厂著. 硬质合金的生产. 北京: 冶金工业出版社, 1974: 105 ~ 113
- 11 马庆芳, 方荣生, 项立成, 郭舜. 实用热物理性质手册. 北京: 中国农业机械出版社, 1986: 75 ~ 85

(编辑 李洪泉)

(上接第 6 页)

46 Lozano-Castello D, Cazorla-Amoros D, Linares-Solano A. Can highly activated carbons be prepared with a homogeneous micropore size distribution Fuel Processing Technology, 2002; 77 ~ 78: 325 ~ 330

47 Hu Z, Srinivasan MP, Ni Y. Preparation of mesoporous high-surface-area activated carbon Advanced Materials, 2000; 12(1): 62 ~ 65

48 Tseng, Hui-Hsin, Wey, Ming-Yen et al Catalytic removal of SO₂, NO and HCl from incineration flue gas over activated carbon-supported metal oxides Carbon, 2003; 41(5): 1 079 ~ 1 085

49 武涛, 郑永平, 黄正宏等. 柔性石墨双极板透气性的研究. 材料科学与工程学报, 2005; 23(2): 196 ~ 199

50 何振坤, 刘杰, 王绍堂. 碳纤维生物膜的形成机制. 碳纤维表面特性对微生物活性与增殖的影响. 新型炭材

料, 2003; 18(1): 43 ~ 47

51 侯向辉, 陈强, 喻春红等. 碳/碳复合材料的生物相容性及生物应用. 功能材料, 2000; (5): 460 ~ 463

52 李同起, 王成扬. 炭质中间相形成机理研究. 新型炭材料, 2005; 20(3): 278 ~ 285

53 Li T Q, Wang C Y, Liu X J. Application of SEM to detect the structure of mesocarbon microbeads Journal of Materials Science, 2005; 40(8): 2 055 ~ 2 057

54 Sunaga M, Ohba T, Suzuki T et al Nanostructure characterization of carbon materials with superwide pressure range adsorption technique with the aid of grand canonical monte carlo simulation Journal of Physical Chemistry B, 2004; 108(30): 10 651 ~ 10 657

(编辑 任涛)