

新型沥青基 ACNT/C 纳米复合材料的制备与表征

李 志^{*,1} 巩前明¹ 张正宜¹ 梁 吉¹ 黄启忠² 黄伯云²

(¹ 清华大学机械工程系, 清华大学先进成形制造重点实验室, 北京 100084)

(² 中南大学粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083)

摘要: 以超长定向碳纳米管(ACNTs)阵列骨架, 中温煤焦油沥青为浸渍剂, 采用浸渍-炭化工艺经过一个循环制备了密度约为 $1.25 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 的沥青基定向碳纳米管/炭(ACNT/C)纳米复合材料。采用扫描电子显微镜(SEM)、偏光金相显微镜(PLM)、X 射线衍射(XRD)和 Raman 光谱分析对这种新型纳米炭材料进行了表征。结果表明 ACNT/C 中沥青炭为明显的各向异性组织, 以碳纳米管为核心形成了非常细密的流线型层片结构, 具有较高的晶化程度。采用热失重分析(TGA)方法考察了材料在空气中的热稳定性, 发现 ACNT/C 纳米复合材料在空气中的热失重初始温度比相同工艺条件下, 以碳纤维为骨架制备的密度相近的炭/炭(C/C)复合材料提高了 $50 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右。

关键词: 定向碳纳米管; 沥青; C/C 复合材料; 纳米复合材料

中图分类号: O613.71; TQ127.1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2006)10-1755-06

Fabrication and Characterization of a New Pitch-based ACNT/C Nanocomposites

LI Zhi^{*,1} GONG Qian-Ming¹ ZHANG Zheng-Yi¹ LIANG Ji¹ HUANG Qi-Zhong² HUANG Bai-Yun²

(¹Key Laboratory for Advanced Manufacturing by Materials Processing Technology,
Department of Mechanical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084)

(²State Key Lab for Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083)

Abstract: With long aligned carbon nanotubes (ACNTs) array prepared by chemical vapor deposition (CVD) method as reinforcements, and middle-temperature coal-tar pitch as matrix precursor, pitch-based aligned carbon nanotube/carbon (ACNT/C) nanocomposites were fabricated with traditional high-pressure impregnation-carbonization technology. The new nanocomposites (about $1.25 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ after one cycle) have been characterized by SEM, PLM, XRD, Raman and TGA. The PLM micrographs show that matrix pitch carbon has order orientation with typical anisotropic structure. The SEM micrographs reveal that pitch carbon grown surround carbon nanotube appears the flowing characteristics. The grain of the flow structure in ACNT/C nanocomposites is denser and neater than that in C/C composites prepared by the same process, which indicates a higher orientation degree of basal planes of the carbon in ACNT/C. XRD and Raman analysis also prove that ACNT/C nanocomposites hold better microstructure and crystallization. TGA results demonstrate that the initial weight loss temperature of ACNT/C nanocomposites is about $50 \text{ }^{\circ}\text{C}$ higher than that of C/C composites.

Key words: aligned carbon nanotubes; coal-tar pitch; carbon/carbon composites; nanocomposites

收稿日期: 2006-02-20。收修改稿日期: 2006-06-19。

国家自然科学基金资助项目(No.10332020)。

*通讯联系人。E-mail: lizhi01@mails.tsinghua.edu.cn

第一作者: 李志, 男, 27 岁, 博士研究生; 研究方向: 碳纳米管复合材料的制备和应用研究。

0 引言

碳纳米管(CNTs)是一种新型的高性能碳材料,其类似石墨层片的管壁结构和纳米量级的管径尺寸,使CNTs具有了优异的力学、电学和热学性能^[1-3]。自1991年发现以来^[4],关于CNTs的应用研究一直倍受关注,其中CNTs复合材料被认为是最有前景的研究领域之一。很多研究人员发现,CNTs虽然可以一定程度上提高基体的性能,但结果并不理想^[5-7],主要是由于CNTs在基体中难以均匀分散并形成良好的界面结合,这成为困扰CNTs复合材料发展的一个难题。定向碳纳米管(ACNTs)作为定向生长、分布均匀的CNTs,可以根据需要设计制成各种形状的ACNTs阵列^[8-10],在应用中能够充分发挥CNTs沿轴向特殊的结构和优异的性能,使其具有了广阔的应用潜力。

以碳纤维作为增强相的传统炭/炭(C/C)复合材料具有低密度、耐高温、抗腐蚀、热膨胀系数低、热冲击性能好、比强度高、耐疲劳性能好等一系列优点,尤其是它特殊的高温力学性能,使其成为理想的热结构材料^[11]。当前,C/C复合材料已经在军事和航天领域得到了成功的应用,并已逐渐扩展到航空(如飞机刹车片)、医疗(如人体器官)、体育器械等重要的民用领域^[12]。以沥青作为基体前驱体的液相浸渍法是制备C/C复合材料的一种重要方法,由于所用原材料价格低廉、制备周期短、成本低,沥青基C/C复合材料具有广阔的研究前景。

本文通过借鉴传统沥青基C/C复合材料的制备技术,以定向碳纳米管(ACNTs)阵列为骨架,采用浸渍-炭化工艺,制备出CNTs在沥青炭基体中均匀定向分散的新型纳米炭复合材料,并利用扫描电子显微镜(SEM),光学金相显微镜(PLM),Raman光谱以及热重分析(TGA)对这种纳米炭复合材料进行了初步的研究。

1 实验部分

1.1 ACNTs 阵列制备

ACNTs阵列采用CVD方法制备,通过控制工艺参数,可以获得厚度超过6 mm的超长ACNTs阵列。试验中以石英为衬底,二甲苯为碳源,二茂铁为催化剂。将二茂铁溶于二甲苯中(0.02 g·mL⁻¹),在反应过程中通过蠕动泵连续进给,流量控制为0.5 mL·min⁻¹。反应温度为780 ℃,并通过加热套将碳源

和催化剂溶液的气化温度保持在250 ℃左右,同时通入流量分别为300 mL·min⁻¹和2 200 mL·min⁻¹的H₂和Ar,此方法中ACNTs的生长速度约为20 μm·min⁻¹。

1.2 沥青基 ACNT/C 纳米复合材料制备

为了与ACNTs骨架进行对比,选取T700型碳纤维无纬布与少量网胎交替定向叠层,针刺成型制成碳纤维毡体,密度约为0.50 g·cm⁻³。基体前驱体原料选用太原钢铁公司的普通中温煤焦油沥青,软化点为95 ℃,元素成分如表1所示。分别以ACNTs阵列和碳纤维毡体为骨架,采用真空-压力(0.5 MPa)浸渍,高压炭化(1 000 ℃,100 MPa)工艺,经过1个循环,制得密度均为1.25 g·cm⁻³左右的ACNT/C纳米复合材料和C/C复合材料。

表 1 普通煤焦油沥青元素成分

Table 1 Elements in common coal-tar pitch

Element	C	H	N	O	S	Ash
Weight / %	92.32	4.90	0.99	0.927	0.66	0.203

1.3 样品表征

样品的形貌和微观结构分别采用POLYVARMET光学金相显微镜和LEO-1350型热场发射扫描电子显微镜进行观察。

在Renishaw RM2000型显微共焦激光拉曼光谱仪上进行样品的激光拉曼光谱微区分析,采用He-Ne激光器,波长为633 nm,拉曼位移范围为100~3 000 cm⁻¹,光谱分辨率为1 cm⁻¹,微区分析范围为1 μm。

在Philips APD-10型X射线衍射仪上测试计算样品的石墨化度和石墨微晶尺寸,采用Cu Kα₁靶,辐射波长(λ=0.154 16 nm),并用高纯Si作内标校核。石墨层片间距 d_{002} 和微晶尺寸 L_c 分别采用Bragg和Scherrer方程进行分析,石墨化度采用Maire-Merings方程进行分析^[13]。

在TA Instruments 2050型热重分析仪上进行样品的TGA,分析环境为空气氛围,气流速度为100 mL·min⁻¹,升温速率为20 ℃·min⁻¹,升温区间为30~900 ℃。

2 结果与讨论

2.1 SEM 与 PLM 表征

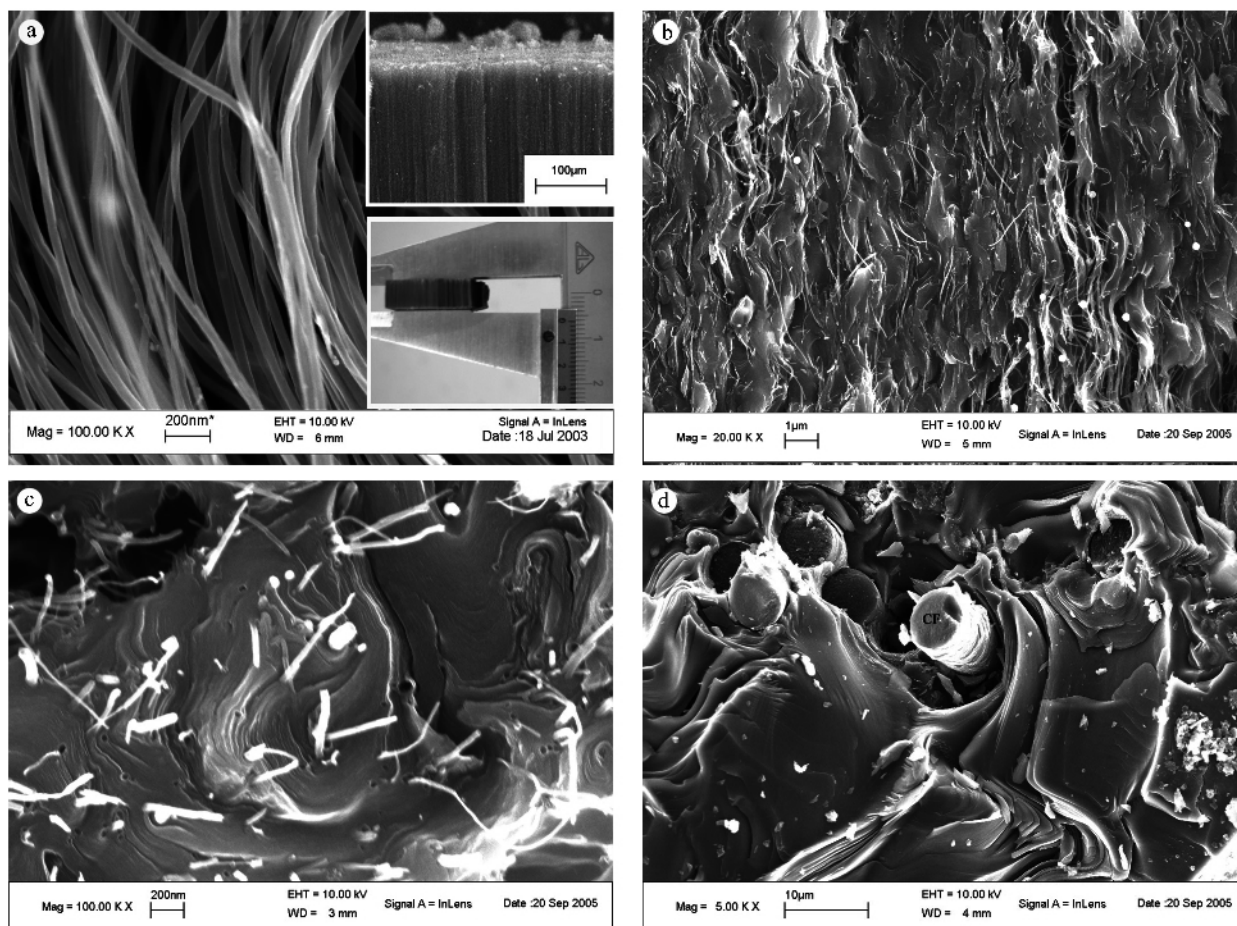
ACNTs沿着垂直于石英基底的方向定向生长,并形成规则块状阵列。采用前述制备工艺,5 h可以获得厚度达6.5 mm的超长定向碳纳米管阵列,可以

很容易地从石英衬底上剥离下来且不破坏其定向性。图 1a 为 ACNTs 阵列内部 SEM 形貌,右上方为低倍 SEM 形貌,可以看到 CNTs 表面洁净,定向性好,管径分布均匀,主要在 30~50 nm。ACNTs 阵列的宏观体积密度约为 $0.10 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,比表面积约为 $50 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,孔径分布以中孔为主。

ACNTs 阵列中 CNTs 之间有着几十到几百纳米的间距,这为沥青进入阵列提供了便利的通道。采用浸渍-炭化工艺制备的沥青基 ACNT/C 纳米复合材料的结构非常均匀,图 1b 为沥青基 ACNT/C 纳米复合材料沿 CNTs 生长方向的断口 SEM 形貌,ACNTs 骨架在致密化后仍保持着原来的形态,均匀连续的分布在沥青炭基体中,以致 ACNT/C 纳米复合材料也具有了明显的取向性。图 1c 为沥青基 ACNT/C 纳米复合材料沿 CNTs 轴向断口的 SEM 微观结构,材料在受力断裂时,没有明显 CNTs 拔脱现象,仅有 CNTs 的部分内壁发生了短程滑移,说明沥青炭和

CNTs 之间形成了良好的界面结合。特别是 ACNT/C 纳米复合材料中的沥青炭以 CNTs 为中心形成非常细密的流线型层片结构。而相同条件下制备的 C/C 复合材料中沥青炭虽然也有部分流线型层片结构,但远没有 ACNT/C 中层片结构那么细致发达,并且其主体为无明显生长特征的块状结构,如图 1d 所示。这表明在 CNTs 的诱导作用下,ACNT/C 中炭层面的有序度明显高于 C/C。

ACNTs 阵列不同于传统碳纤维(CF, carbon fiber)毡体,而且 CNTs 特有的纳米尺寸和表面结构也不同于 CF,因此沥青基 ACNT/C 纳米复合材料的偏光形貌独具特色。图 2a 为 ACNT/C 沿 CNTs 轴向截面的偏光形貌,图 2b 为 ACNT/C 沿 CNTs 径向截面的偏光形貌,右上方为 C/C 沿 CF 径向截面的偏光形貌。在 CNTs 的诱导作用下,沥青经炭化后形成各向异性结构的基体炭,这些各向异性组织的分布非常均匀并具有明显的方向性,在偏光显微镜下,干



(a) ACNTs array; (b) pitch-based ACNT/C; (c) fracture face of pitch-based ACNT/C; (d) fracture face of pitch-based C/C

图 1 ACNTs 与沥青基 ACNT/C、C/C 复合材料的微观形貌

Fig.1 SEM micrographs of ACNTs, pitch-based ACNT/C nanocomposites and C/C composites

涉色彩丰富,不同干涉色的界限分明,表现出很高的光学活性。而 C/C 中基体炭的光学活性相对较差,干涉色之间的界限不清晰,各向异性的特征不明显。结合图 1 可知,尽管 CF 和 CNTs 都对基体炭的形成具有诱导作用,但 CNTs 的诱导能力明显强于 CF。纳米尺寸的 CNTs 在沥青炭化前期本身就可作为中间相的晶核,从而促使在整块材料内形成均匀分布的中间相微球,进而围绕 CNTs 移动、融并、生长为均匀的层片状炭结构。

沥青是由多环芳烃和小分子烃类所组成的混合物,在高温下的热解过程包括低分子量化合物挥发、聚合反应、分子结构的解离与重排($<400\text{ }^{\circ}\text{C}$)、形核与

长大($>400\text{ }^{\circ}\text{C}$)以及随后的脱氢等一系列过程,当炭化温度达到 $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,非碳原子已基本脱除,最后形成沥青炭^[14]。在沥青的热解反应过程中,会产生大量小分子挥发物,造成炭基体的收缩,并会出现气孔、孔洞、裂纹等缺陷。在一定压力下进行炭化可以减少缺陷的产生,提高成炭质量,但无法从根本上消除缺陷。图 3 为沥青基 ACNT/C 和 C/C 复合材料内部缺陷的 SEM 形貌。可以发现,ACNT/C 中的缺陷主要是气孔和孔洞,尺寸较小,而 C/C 中则存在很多大尺寸的裂纹和缺陷。当材料承受载荷时,这些缺陷就成为裂纹源,在应力集中作用下,裂纹迅速扩展,从而使材料的力学性能降低。

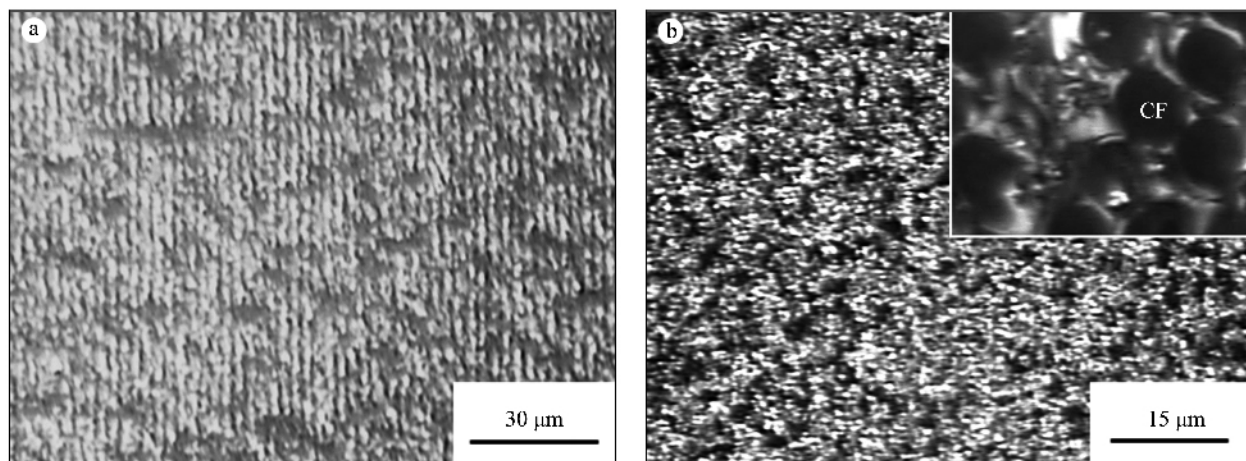


图 2 沥青基 ACNT/C 纳米复合材料不同方向的偏光形貌

Fig.2 Polarized-light micrographs of (a) ACNT/C; (b) ACNT/C and C/C composites

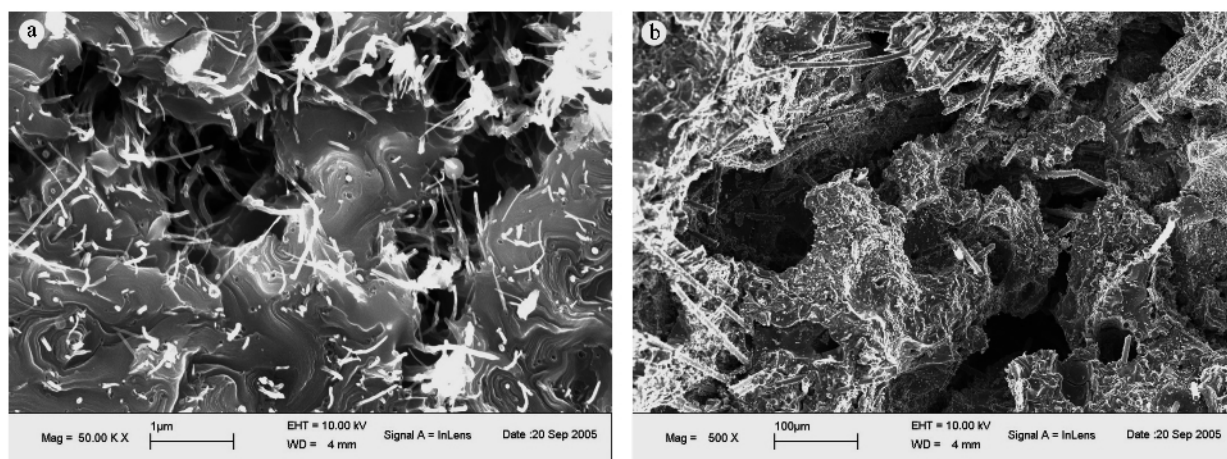


图 3 沥青基 ACNT/C 和 C/C 复合材料内部缺陷的 SEM 形貌

Fig.3 SEM micrographs of defects in pitch-based (a) ACNT/C and (b) C/C composites

2.2 Raman 光谱与 XRD 表征

采用 XRD 和 Raman 光谱进行炭结构分析,定性的探讨沥青基 ACNT/C 纳米复合材料的结构特

征。

图 4a 为 ACNTs、ACNT/C 及 C/C 复合材料的 XRD 图,3 种材料的特征峰(002)都较规则,与石墨

的(002)峰($2\theta=26.6^\circ$)位置接近。但比较三者(002)峰的重心位置可知,ACNT/C 与 ACNTs 的(002)峰重心位置相近,对应 2θ 角均大于 C/C 复合材料,所以 ACNT/C 与 C/C 相比具有更小的晶格尺寸和更高的石墨化度。此外,C/C 特征峰的半高宽最大,也说明 C/C 中碳原子堆积的有序度最低,其晶粒尺寸小于 ACNT/C 复合材料。

图 4b 为 3 种材料的 Raman 光谱。一般而言,由 sp^2 杂化轨道构成的炭材料至少存在 2 个一阶特征峰,分别位于 1330 cm^{-1} 左右(D 峰)和 1580 cm^{-1} 左右(G 峰),其中 D 峰表征非晶态的乱层炭结构或者结构缺陷,G 峰表征石墨层片结构。对比 3 种材料的

Raman 光谱可以发现,虽然 ACNTs 在浸渍炭化后 G 峰强度明显降低,但与 C/C 的特征峰相比,ACNT/C 的 D 峰、G 峰峰形更为独立。此外, 2700 cm^{-1} 左右的二阶特征峰 D^* 峰也是反映炭材料晶格发育完善程度的特征峰^[15],并且更加敏感。 D^* 峰强度越大,越尖锐,则说明材料中炭结构的有序度越高。因此,结合 XRD 和 Raman 谱图分析可知,虽然 ACNT/C 中仍存在很多缺陷和不完善的石墨结构,但在沥青炭的成炭过程中,CNTs 特殊的结构和尺寸在一定程度上诱导了沥青炭的有序排列和生长,形成了相对完善的基体炭结构,使 ACNT/C 纳米复合材料的晶化程度明显高于相同工艺条件下制备的 C/C 复合材料。

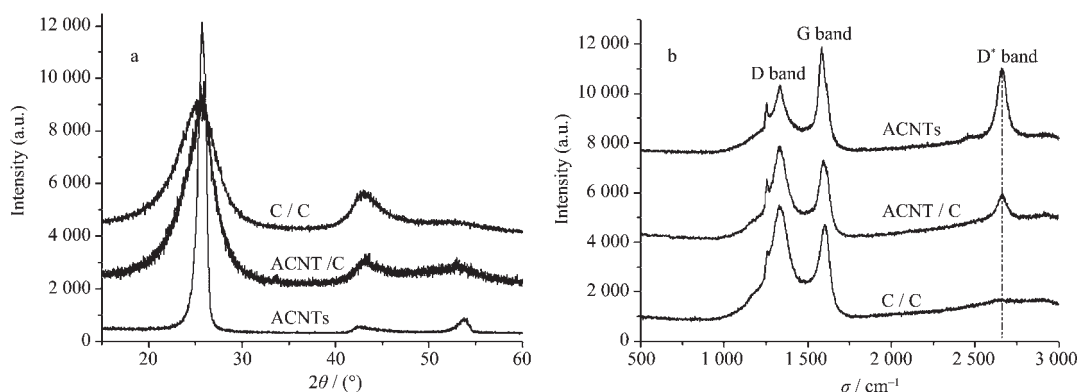


图 4 ACNTs、ACNT/C 及 C/C 复合材料的(a)XRD 图与(b)Raman 光谱图

Fig.4 (a) XRD patterns and (b) Raman spectra of ACNTs, pitch-based ACNT/C nanocomposites and C/C composites

2.3 TGA 表征

采用 TGA 考察了沥青基 ACNT/C 纳米复合材料在空气中的热稳定性能,分别取煤沥青、ACNTs、沥青基 ACNT/C 和 C/C 复合材料样品在空气氛围中进行热失重对比分析。

TGA 结果如图 5 所示。煤焦油沥青在空气氛围中的热稳定性能较差, $150\text{ }^\circ\text{C}$ 左右就开始失重,但直到 $280\text{ }^\circ\text{C}$ 失重都不太明显($<10\text{ wt}\%$),说明沥青在这个范围内加热不会过多的挥发。原始 ACNTs 在 $520\text{ }^\circ\text{C}$ 左右开始缓慢氧化,升温到 $590\text{ }^\circ\text{C}$ 左右时迅速氧化,这主要由于 ACNTs 为低密度、高比表面的阵列结构,有利于氧的充分接触和反应,特别是采用 CVD 方法制备的 ACNTs 管壁上存在很多缺陷和非晶炭,管壁内有大量铁催化剂,这些活性点诱发并加速了 ACNTs 的氧化。经过沥青浸渍炭化后的 ACNT/C 纳米复合材料的热失重转变温度达到 $680\text{ }^\circ\text{C}$ 左右,与相同工艺条件制备、相近密度的 C/C 复合材料相比,提高了约 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 左右,并且其氧化速率也明显慢于 C/C 复合材料。导致这两种复合材料热稳定性

能差异的根本原因可能在于材料本身结构的差别。C/C 复合材料中沥青炭与碳纤维的界面结合通常不好,存在明显的裂纹,使缺陷更为集中,这些界面常常是氧化最早、最快的焦点位置。与 C/C 相比,ACNT/C 中沥青炭与 CNTs 的界面结合良好,并且沥青

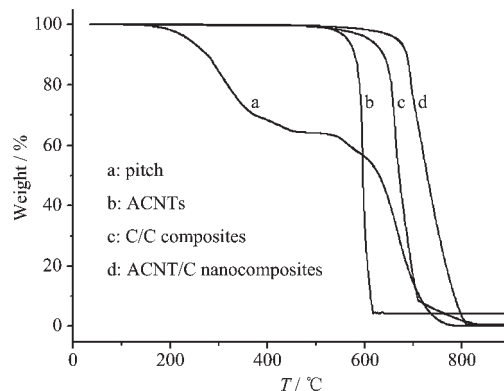


图 5 沥青、ACNTs、沥青基 ACNT/C 纳米复合材料和 C/C 复合材料的 TGA 曲线

Fig.5 TGA curves of pitch, ACNTs, pitch-based ACNT/C nanocomposites and C/C composites

炭在 CNTs 的诱导作用下,围绕 CNTs 以一定取向排列生长,晶化程度更高、缺陷更少,所以 ACNT/C 纳米复合材料的结构更为稳定,与氧发生反应的活性点减少,从而表现出更为出色的热稳定性能。

3 结 论

以 CVD 方法制备的超长 ACNTs 阵列为骨架,中温煤焦油沥青为浸渍剂,采用浸渍-炭化工艺经过一个循环制备了密度约为 $1.25 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 的沥青基 ACNT/C 纳米复合材料。研究表明,ACNT/C 中沥青炭为明显的各向异性组织,以碳纳米管为核心形成了非常细密的流线型层片结构。ACNT/C 中炭结构的有序度明显高于相同工艺条件下制备的 C/C 复合材料,这可能归因于纳米尺寸的 CNTs 在沥青炭化过程中对大分子物质有序排列的诱导作用。ACNT/C 在空气中的热失重转变温度在 680°C 左右,比相近密度、相同工艺下的 C/C 高 50°C 左右,ACNT/C 纳米复合材料优异的热稳定性能预示着它可能具有广阔的应用前景。

参考文献:

- [1] Treacy M J, Ebbesen T W, Gilson J M. *Nature*, **1996**,**381**: 678~680
- [2] Wong E W, Sheehan P E, Lieber C M. *Science*, **1997**,**277**: 1971~1975
- [3] Hamada N, Sawada S I, Oshiyama A. *Phys. Rev. Lett.*, **1992**,**68**(10):1579~1581
- [4] Iijima S. *Nature*, **1991**,**354**:56~57
- [5] Wagner H D, Lourie O, Feldman Y, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **1998**,**72**(2):188~190
- [6] Peigney A, Laurent C, Flahaut E, et al. *Ceramics International*, **2000**,**26**(6):667~683
- [7] Xu C L, Wei B Q, Ma R Z, et al. *Carbon*, **1999**,**37**(5):855~858
- [8] Ren Z F, Huang Z P, Xu J W, et al. *Science*, **1998**,**282**:1105~1107
- [9] Andrews R, Jacques D, Rao A M, et al. *Chem. Phys. Lett.*, **1999**,**303**(526):467~474
- [10] BAI Xiao-Dong(拜晓东), WANG Ye(王 野), WU Jian-Jun(吴建军), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2005**,**21**(3):304~308
- [11] Savage G. *Carbon-Carbon Composites*. London: Chapman & Hall, **1993**.323~343
- [12] HE Fu(贺 福), WANG Mao-Zhang(王茂章). *Carbon Fiber and Composites(碳纤维及其复合材料)*. Beijing: Science Press, **1995**.
- [13] Dasgupta K, Sathiyamoorthy D. *Mater. Sci. Technol.*, **2003**,**19**:995~1002
- [14] SUN Yue-Min(孙乐民), LI He-Jun(李贺军), ZHANG Shou-Yang(张守阳). *Wuji Cailiao Xuebao(J. Inorg. Mater.)*, **2000**,**15**(6):1111~1116
- [15] Nemanich R J, Solin S A. *Physical Review B*, **1979**,**20**:392~401