

纳米碳管对泡沫炭的超临界发泡行为及其力学性能的影响机制

鲍 英¹, 王春晓¹, 詹 亮¹, 王艳莉¹, 杨光智², 杨俊和², 凌立成¹

(1. 华东理工大学 化学工程联合国家重点实验室, 特种功能高分子材料及其相关技术教育部重点实验室, 上海 200237; 2. 上海理工大学 材料科学与工程学院, 上海 200093)

摘 要: 采用超声波-磁力搅拌的方法, 实现了纳米碳管(CNTs)在中间相沥青(MP)中的均匀分散, 并考察了 CNTs 对泡沫炭的超临界发泡行为及其压缩强度的影响。研究表明: 在超临界发泡过程中, 处于过饱和状态的甲苯将优先在 CNTs/MP 固-液界面处成核, 进而不断扩散、聚集、膨胀和发泡, 导致泡沫炭孔结构的均一性得以提高; 当在中间相沥青中均匀分散 3.5wt% 的 CNTs 后, 所制泡沫炭的压缩强度由 3.2MPa 提高到 4.7MPa, 升高了 46.9%; CNTs 良好的导热性能降低了基体碳在石墨化过程中的热应力差异, 使得微裂纹的数量减少, 并且其一维纳米结构使得石墨化泡沫炭的孔壁和韧带结构得以增强。

关 键 词: 泡沫炭; 纳米碳管; 超临界发泡

中图分类号: TQ127

文献标识码: A

Effect Mechanisms of Carbon Nanotubes on the Supercritical Foaming Behaviors and Mechanical Performance of Carbon Foam

BAO Ying¹, WANG Chun-Xiao¹, ZHAN Liang¹, WANG Yan-Li¹, YANG Guang-Zhi²,
YANG Jun-He², LING Li-Cheng¹

(1. State Key Laboratory of Chemical Engineering, Key Laboratory for Specially Functional Polymers and Related Technology of Ministry of Education, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China; 2. University of Shanghai for Science and Technology, School of Material Science and Engineering, Shanghai 200093, China)

Abstract: Carbon nanotubes (CNTs) were dispersed uniformly into mesophase pitch (MP) by the co-dispersion of ultrasonic and magnetic force stirring. Effects of CNTs on the supercritical foaming behaviors and mechanical performance of carbon foams were investigated. The results indicate that cell nuclei will form firstly at the CNT/MP interface in the supercritical foaming process, and then diffuse, aggregate, expanse and foam. CNTs can improve the homogeneity of pore structure due to the uniform dispersed CNT/MP interface. When MP is mixed with 3.5wt% CNTs, the compressive strength of graphitized foam increases from 3.2MPa to 4.7 MPa. In the graphitization process, the heat-stress different of carbon will decrease due to the high thermal conductivity of CNTs, leading to the decrease of the amount of microcracks. Meanwhile, the one-dimensional structure of CNTs reinforces the mechanical strength of pore walls and ligaments.

Key words: carbon foam; carbon nanotube; supercritical foaming

泡沫炭作为一种三维有序的蜂窝状碳质功能材料, 具有强度高、导热系数高、电导率高、密度低及热膨胀系数低等优异特性, 使其成为导热、导电、吸波材料领域的研究热点^[1-4], 预期将在航天航空、

电子、能源、催化等领域有着广泛的应用前景。泡沫炭的制备主要包括发泡、炭化和石墨化工艺, 其中, 发泡工艺是控制孔结构的关键, 而孔结构参数(包括孔形、孔径、孔径分布、泡孔密度、韧带结构、

收稿日期: 2010-12-13; 收到修改稿日期: 2011-03-08

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项基金(WA1014016); 国家自然科学基金(50730003, 50672025, 20806024, 51002051); 国家 863 重点项目(2008AA062302); 国家科技支撑计划项目(2009BAE72B04)
The Fundamental Research Funds for the Central Universities (WA1014016); National Natural Science Foundation of China (50730003, 50672025, 20806024, 51002051); 863 Program (2008AA062302); National Key Technology R&D Program (2009BAE72B04)

作者简介: 鲍 英(1962-), 女, 博士。

通讯作者: 詹 亮, 副教授. E-mail: zhanliang@ecust.edu.cn; 杨俊和, 教授. E-mail: jhyang@usst.edu.cn

微裂纹等)又是影响泡沫炭力学、导热、导电性能的主要因素^[5-9]。目前,研究者利用纳米碳管(CNTs)独特的一维纳米结构对泡沫炭进行复合增强^[10-12],但有关 CNTs 与碳质前驱体之间的均匀分散性及其对所制泡沫炭力学性能的影响机制研究较少。

近期,本课题组开展了超临界发泡法制备泡沫炭的应用基础研究,包括发泡工艺与泡沫炭孔结构之间的内在关系、超临界发泡机理等^[7,13],其中如何提高泡沫炭孔结构的均一性及其力学性能是该研究方向亟待解决的关键技术。本工作考察了在中间相沥青(MP)中均匀分散一定量的 CNTs 对泡沫炭的超临界发泡行为和孔结构的影响。

1 实验部分

1.1 原料

以萘系中间相沥青(Mitsubishi 公司)为原料(其具体性质如表 1 所示),并采用机械球磨方式,将 MP 粉碎至 50 μm 。

1.2 泡沫炭的制备

将市售 CNTs 置于适量的(0.06g/250mL)乙醇溶

液中,在 200W 超声仪(80~200W)中超声 2h,得到 CNTs 的胶体溶液。再采用超声波和磁力搅拌的方法,将 CNTs 与 MP 均匀分散,其中 CNTs 的含量为 1.5wt%~7.0wt%。将 10gMP(或 MP/CNT)置于高压反应釜(250mL)中,加入 200mL 甲苯,在 320 $^{\circ}\text{C}$ /10MPa 条件下恒温 1h,然后在 20s 内快速卸压至常压,得到发泡沥青。将发泡沥青置于氧化炉中,在空气气氛下以 0.5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 300 $^{\circ}\text{C}$ 并恒温 1.5h,再在 850 $^{\circ}\text{C}$ 炭化 2h。将泡沫炭在高纯氩气保护下以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升至 2800 $^{\circ}\text{C}$ 恒温 0.5h,得到石墨化泡沫炭。

1.3 分析表征

采用 FEI Quanta 200FEG 型号的场发射扫描电镜(SEM)和 FEI TECNAI G2 S-TWIN 型透射电镜(TEM)观测泡沫炭或 CNTs 的结构特征;泡沫炭的压缩强度测试在 Instron1185 材料试验机上进行。

2 结果与讨论

2.1 分散工艺对 CNTs 在 MP 中分散性的影响

图 1(a)为所用 CNTs 的透射电镜照片,由图可以

表 1 萘系中间相沥青的性质

Table 1 Properties of naphthalene based mesophase pitch

Sample	Softening point / $^{\circ}\text{C}$	Composition/wt%				
		HS	HI-TS	TI-PS	PI-QS	QI
MP	220	11.3	20.5	18.2	7.5	42.5

*HS: Heptane soluble; HI-TS: Heptane insoluble-toluene soluble; TI-PS: Toluene insoluble-pyridine soluble; PI-QS: Pyridine insoluble-quinoline soluble; QI: Quinoline insoluble

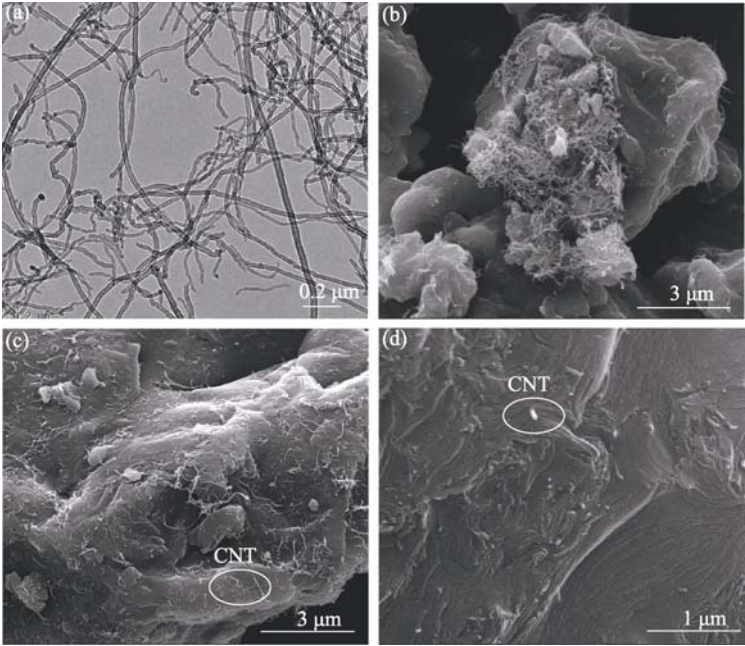


图 1 CNTs 的 TEM 照片(a)和不同 CNTs/MP 混合物(b,c,d)的 SEM 照片
Fig. 1 TEM image of CNTs (a) and SEM images of CNTs/MP mixtures (b,c,d)
(b: mixed with mechanical ball milling method; c: mixed with the co-dispersion of ultrasonic and magnetic force stirring; d: heating the CNTs/MP product (c) at 300 $^{\circ}\text{C}$)

看出, CNTs 在纳米尺度上呈典型的一维空心结构, 直径在 40~50nm. 如果将 CNTs 直接与 MP 进行机械球磨 4h, 所制混合物的表面形貌如图 1(b)所示. 由图 1(b)可见, 只有极少数 CNTs 分散在 MP 颗粒的表面或嵌入到颗粒的内部, 但绝大部分 CNT 因彼此间的相互作用仍以团聚的形势分散在 MP 颗粒之间. 如果将 CNT 和 MP 分别置于乙醇溶液中, 先用超声波进行分散, 分别制得 CNTs/乙醇胶体和 MP 浆体; 再逐滴将 CNTs/乙醇胶体加入到 MP 浆体中, 并于 60℃下、以 1000 r/min 的转速进行磁力搅拌, 直至乙醇挥发完全, 得到如图 1(c)所示的 CNTs/MP 混合物. 该图表明 CNTs 都均匀地分散在 MP 颗粒的表面或部分嵌入到沥青颗粒内部. 如果将均匀分散的 CNTs/MP 混合物(图 1(c))在 300℃先熔融再冷却至室温, 发现 CNTs 都均匀地分散在 MP 的基体内部(图 1(d)).

2.2 CNTs 的分散状态对泡沫炭超临界发泡行为的影响

当以机械球磨法制得的 CNTs/MP 混合物为原料, 甲苯作发泡剂, 在 320℃/10MPa、卸压时间为 20s 条件下进行超临界发泡, 所制泡沫炭的表面形貌如图 2(a)所示, 由图可见, 该泡沫炭的孔径约 20 μm 左右, 较自发泡法所制泡沫炭的孔径(200~600 μm)要小. 当甲苯与中间相沥青在超临界条件下形成均相体系后, 一旦快速卸压, 溶解在中间相沥

青中的甲苯则因处于过饱和状态而与熔融沥青分相, 并逐渐聚集、膨胀, 形成泡孔. 由于绝大部分 CNTs 是以团聚的形势分散在 MP 颗粒之间, 当 10g CNTs/MP 混合物置于 200mL 甲苯后, CNTs 因密度较小会从 MP 颗粒表面脱离出来而分散在甲苯溶液中, 快速卸压后, 仍以团聚的形势分散在泡沫炭的孔壁上(图 2(b)). 如果对分散在孔壁表面的 CNTs 进一步观察, 发现 CNTs 的外部结构在卸压前后发生了很大的变化. 卸压前, CNTs 为典型的一维线形结构(图 1(a)), 而卸压后却类似纺锤形(图 2(c)). 由图 1(a)可见, CNTs 的两端均为开孔结构, 即在快速卸压前后, CNTs 在管内、管外不可能存在压力差, 在径向上不会发生膨胀. 图 2(d)表明, 在 CNTs 的表面或周围聚集很多纳米级的小颗粒, 这些小颗粒可能是溶解于超临界甲苯中的 MP 轻组分固化后的产物, 由于 CNTs 在纳米尺度上对纳米级小颗粒具有较强的吸附功能, 致使纳米小颗粒逐渐吸附于 CNTs 的表面. 另外, 一旦 CNTs 的两端被小颗粒堵住, 再膨胀时可能形成纺锤形.

以 MP 为碳质前驱体, 甲苯作发泡剂, 在 320℃/10MPa、卸压时间为 20s 条件下进行超临界发泡, 所制泡沫炭的表面形貌如图 3(a)所示, 由图可见, 该泡沫炭具有两种典型的孔, 其中, 孔径为 100~300 μm 、15~40 μm 的孔应分别归因于自发泡和超临界发泡机制. 但是从大孔的侧壁上可以明显看出因

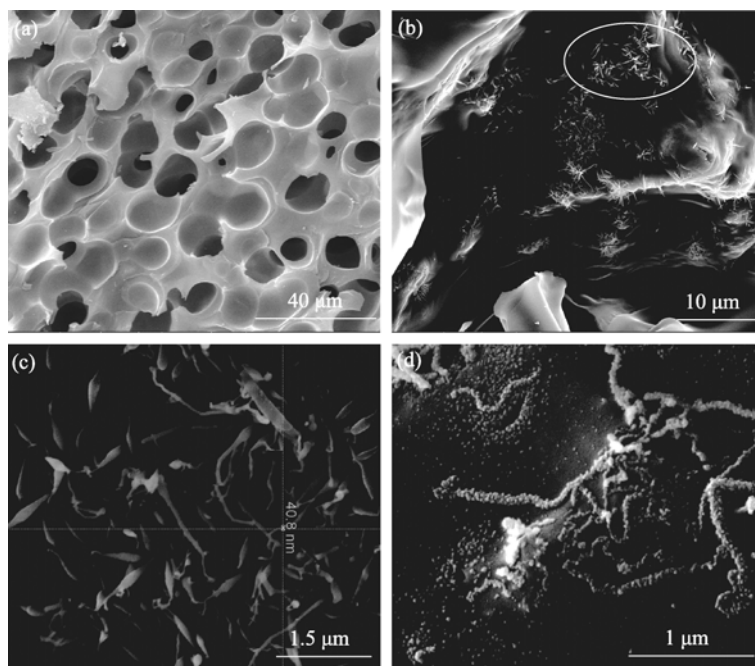


图2 以 CNTs/MP 为原料用机械球磨法制得的泡沫炭(a)及其孔壁上分散的 CNTs(b,c,d)的 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of carbon foam (a) derived from the CNTs/MP product mixed with mechanical, ball milling method and CNTs dispersed on the pore walls (b,c,d) (c),(d) are the partial enlargement of (b)

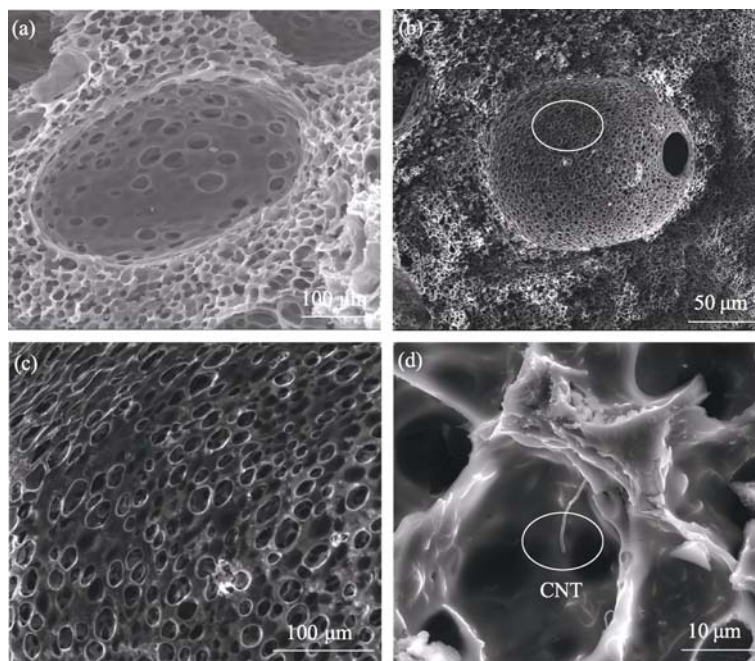


图 3 以 MP(a)和采用超声波磁力搅拌分散后 300℃ 熔融再降至室温制得到的 CNTs/MP(b,c,d)为原料制得泡沫炭的 SEM 照片
Fig. 3 SEM images of carbon foams derived from MP (a) and CNTs/MP product (b,c,d), the CNTs/MP were mixed with the co-dispersion of ultrasonic and magnetic force stirring and heated at 300℃; (c) the partial enlargement of (b)

超临界发泡所制泡沫炭的孔径、泡孔密度存在一定的差异. 当以图 1(d)制得的 CNTs/MP 混合物为原料, 按照上述相同工艺进行超临界发泡时, 所制泡沫炭 (图 3(b), (c)) 在孔径(20μm)的均一性、泡孔密度上均得到明显改善. 由图 1(d)可见, 添加的 CNTs 都均匀地分散在 MP 中, 显然, 在熔融状态下, 中间相沥青中会存在很多 CNT/MP 固-液界面, 而且理论上这些固-液界面处的 Gibbs 自由能最低. 当甲苯在超临界状态下一旦快速卸压, 因处于过饱和状态而优先在这些固-液界面处成核、聚集、膨胀和发泡, 这在一定程度上将改善泡沫炭孔结构的均一性. 图 3(d)表明, 在泡孔里存在 CNTs, 说明发泡之前确实存在 CNT/MP 固-液界面.

2.3 CNTs 对泡沫炭力学性能的影响

在 MP 中分散不同含量的 CNTs, 以甲苯作发泡剂, 在 320℃/10MPa、卸压时间为 20s 条件下进行超临界发泡、炭化、石墨化, 制得系列石墨化泡沫炭, 其中图 4 反应出 CNTs 的含量对石墨化泡沫炭压缩强度的影响规律. 由图可见, 随着 CNTs 含量的增加, 泡沫炭的压缩强度先增大后降低, 当 CNTs 的含量为 3.5wt% 时, 压缩强度由 3.2MPa 增加到 4.7MPa, 提高了 46.9%.

图 4 表明, 当添加的 CNTs 含量低于 3.5wt% 时, 复合 CNTs 能明显提高石墨化泡沫炭的压缩强度. 为了进一步考察 CNTs 对石墨化泡沫炭力学性能的

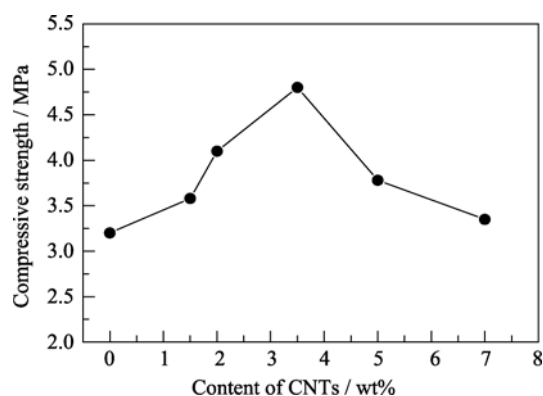


图 4 CNTs 的含量与石墨化泡沫炭压缩强度之间的关系
Fig. 4 Relationship between the content of CNTs and compressive strength of graphitized foam

影响机制, 本课题组对 CNTs 在石墨化泡沫炭中的存在状态进行了研究. 图 5(a)表明, CNTs 均匀地分散在石墨化泡沫炭的基体碳中, 此结果与图 1(d)相一致, 且微裂纹的数量和尺度较少; 而以 MP 为碳质前驱体, 按照相同工艺所制石墨化泡沫炭的孔壁上却存在很多宽度为 20~200nm 的狭缝(图 5(a)插图). 在石墨化过程中, 基体碳内部存在一定的热应力, 而泡孔的孔壁沿箭头(图 5(b))方向逐渐变厚, 造成热应力呈梯度分布, 进而导致热应力的释放速度不同, 最终造成石墨化泡沫炭孔壁表面出现纳米级狭缝(图 5(a)插图); 当在 MP 原料中分散一定量的 CNTs 后, 在石墨化过程中, CNTs 良好的导热性能

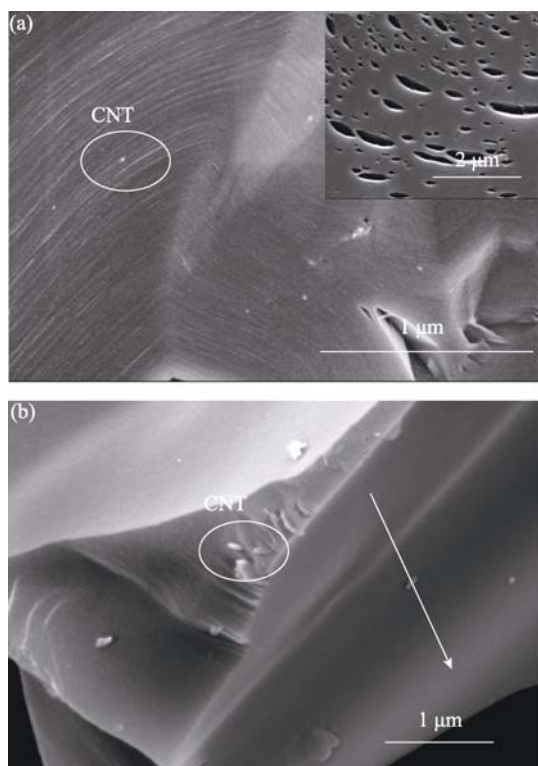


图 5 在泡沫炭孔壁(a)和韧带(b)处分散的 CNTs 的 SEM 照片
Fig. 5 SEM images of CNTs dispersed in the pore wall (a) and ligament (b) of carbon foam

使得热应力的释放速度加快,在一定程度上降低了基体碳中的热应力差异,从而导致微裂纹的数量较少.另外,由图 5(b)可以看出,部分 CNTs 分散在泡沫炭的韧带中,这些微纳米结构的 CNTs,一方面能抑制微裂纹的产生,另一方面所形成网络结构使得石墨化泡沫炭的孔壁和韧带得以增强.

需要指出的是,当 CNTs 含量超过 3.5wt%时,随着 CNTs 含量的增大,石墨化泡沫炭的压缩强度反而降低,该结果应与超临界发泡机制有关.据对图 3(d)的分析,在超临界发泡条件下,添加的 CNTs 会形成 CNT/MP 固-液界面,且在快速卸压瞬间,处于过饱和状态的甲苯将优先在这些固-液界面处成核.显然,当单位面积的 CNTs 超过一定量后, CNTs 含量越大,单位面积的 CNT/MP 固-液界面越多,最终导致泡沫炭的泡孔密度越大,进而造成泡沫炭的压缩强度降低.

3 结论

考察了纳米碳管与中间相沥青的分散技术及其

对泡沫炭的超临界发泡行为和力学性能的影响,并得到如下结论: 1)采用超声波和磁力搅拌的方法,可以实现 CNTs 在中间相沥青中的均匀分散; 2)当在中间相沥青中均匀分散 3.5wt%的 CNTs 后,所制泡沫炭的孔结构均一性得以提高,微裂纹的数量减少,压缩强度达 4.7MPa.

参考文献:

- [1] Hammel E, Tang X, Trampert M, *et al.* Carbon nanofibers for composite applications. *Carbon*, 2004, **42**(5/6):1153–1158.
- [2] Ge M, Shen Z M, Chi W D, *et al.* Anisotropy of mesophase pitch-derived carbon foams. *Carbon*, 2007, **45**(1): 141–145.
- [3] Wang M X, Wang C Y, Li T Q, *et al.* Preparation of mesophase-pitch-based carbon foams at low pressures. *Carbon*, 2008, **46**(1): 84–91.
- [4] Li S Z, Song Y Z, Song Y, *et al.* Carbon foams with high compressive strength derived from mixtures of mesocarbon microbeads and mesophase pitch. *Carbon*, 2007, **45**(10): 2092–2097.
- [5] Liu M X, Gan L H, Zhao F Q, *et al.* Carbon foams prepared by an oil-in-water emulsion method. *Carbon*, 2007, **45**(13): 2710–2712.
- [6] 李娟, 王灿, 詹亮, 等(LI Juan, *et al.*). 预氧化对中间相沥青泡沫炭结构和性能的影响机制研究. *无机材料学报*(Journal of Inorganic Materials), 2009, **24**(2): 315–319.
- [7] Li J, Wang C, Zhan L, *et al.* Carbon foams prepared by supercritical foaming method. *Carbon*, 2009, **47**(4):1204–1206.
- [8] Lafdi K, Mesalhy O, Elgafy A. Graphite foams infiltrated with phase change materials as alternative materials for space and terrestrial thermal energy storage applications. *Carbon*, 2008, **46**(1): 159–168.
- [9] Gallego N C, Burchell T D, Kell T J W. Irradiation effects on graphite foam. *Carbon*, 2006, **44**(8): 618–628.
- [10] Beechem T, Lafdi K, Elgafy A. Bubble growth mechanism in carbon foams. *Carbon*, 2005, **43**(5): 1055–1064.
- [11] Beechem T, Lafdi K. Novel high strength graphitic foams. *Carbon*, 2006, **44**(8): 1548–1559.
- [12] Leroy C M, Carn F, Backov R, *et al.* Multiwalled-carbon-nanotube-based carbon foams. *Carbon*, 2007, **45**(11): 2317–2320.
- [13] Li J, Wang C, Zhan L, *et al.* Carbon foams prepared by supercritical toluene. *Journal of Porous Materials*, 2010, **17**(6): 685–691.