

新材料与应用技术丛书

NEW MATERIALS AND APPLIED TECHNOLOGY

新型碳材料

沈曾民 主编



化学工业出版社

材料科学与工程出版中心

新材料与应用技术丛书

新型碳材料

沈曾民 主编

化学工业出版社

材料科学与工程出版中心

·北京·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

新型碳材料/沈曾民主编. —北京: 化学工业出版社, 2003. 7
(新材料与应用技术丛书)
ISBN 7-5025-4459-3

I. 新… II. 沈… III. 碳-材料科学
IV. TB321

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2003) 第 040491 号

新材料与应用技术丛书

新型碳材料

沈曾民 主编

责任编辑: 丁尚林

责任校对: 蒋宇

封面设计: 蒋艳君

*

化学工业出版社 出版发行

材料科学与工程出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京市彩桥印刷厂印刷

三河市延风装订厂装订

开本 850 毫米×1168 毫米 1/32 印张 15¼ 字数 410 千字

2003 年 7 月第 1 版 2003 年 7 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-4459-3/TQ·1722

定 价: 36.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

出版者的话

材料是社会技术进步的物质基础与先导。现代高技术的发展，更是紧密依赖于材料的发展。一种新材料的突破，无不孕育着一项新技术的诞生，甚至导致一个领域的技术革命。

新材料是指那些新出现或已在发展中的、具有传统材料所不具备的优异性能和特殊性能的材料。其范围主要是：电子信息、光电、超导材料；生物功能材料；能源材料和生态环境材料；高性能陶瓷材料及新型工程塑料；粉体、纳米、微孔材料和高纯金属及高纯材料；表面技术与涂层和薄膜材料；复合材料；智能材料；新结构功能助剂材料、优异性能的新型结构材料等。

新材料的应用范围非常广泛，发展前景十分广阔。当前，新材料产业已渗透到国民经济、国防建设和人民生活的各个领域，对电子信息、生物技术、航空航天等一大批高新技术产业的发展起着支撑和先导的作用，同时也推动着诸如机械、能源、化工、轻纺等传统产业的制造和产品结构的调整。因此，世界各国对新材料的研究、开发和产业化都给予了高度重视。我国也将新材料列为各重大科技开发和产业化计划重点支持的技术领域，这些计划的实施，已有力地推动了中国新材料产业的发展。

由于新材料是近几十年才快速发展起来的领域，国内这方面的图书较少，为了配合新材料的发展，满足我国广大读者的需要，我社组织国内有关专家编写了《新材料与应用技术丛书》。这套丛书包括以下几个分册：《新型电子薄膜材料》、《环境材料》、《现代功能材料及其应用》、《功能陶瓷材料》、《新型碳材料》、《新型高分子材料》、《绿色建筑材料》、《功能复合材料》、《功能橡胶及橡胶制品》、《储氢材料》、《光电子材料》和《稀土功能材料》等。

丛书力求充分体现“新材料”的特点，选择了一些科技含量

高、未来发展空间大、实现产业化基础较好的且对我国国民经济有重要支撑作用的新材料。内容上以材料性能和应用技术作为重点，具有一定的先进性、技术性和实用性，适当体现前瞻性。我们希望这套丛书的出版对于我国新材料领域的科研生产、应用推广和技术进步起到一些推动作用，从而提高新材料行业的整体发展水平。

化学工业出版社

2002年4月

前 言

新型碳材料具有密度小、强度大、刚度好、耐高温、抗化学腐蚀、抗辐射、抗疲劳、高导电、高导热、耐烧蚀、热膨胀小、生理相容性好等一系列优异的特性，是军民两用的新材料，备受各国政府和工业界的重视，其发展速度十分惊人，被誉为第四类工业材料。新型碳材料的发展和应用对提高军事实力和工业产品的竞争力都是至关重要的，已成为衡量一个国家科技水平、军事和经济实力的标志之一。

人类自远古以来，每天都在使用碳材料，20 世纪前木炭、炭黑、焦炭、天然石墨、人造石墨等碳材料已被广泛应用，推动了陶瓷、冶金和印刷业的发展。它是古代灿烂文明和第一次产业革命蒸汽机诞生的主要支撑材料。20 世纪，随着国防工业和工、农业发展，特别是 50 年代美国与苏联两大国对太空开发进行了激烈竞争，这一需求促使了新型碳材料惊人的大发展，相继出现了碳（石墨）纤维及其复合材料、活性碳纤维、炭分子筛及炭微球等；高比强、高比模碳（石墨）纤维已成为开发耐烧蚀、结构和多功能复合材料理想的增强体，成功地用于宇航、航空、潜艇、原子能及其他民用工业，为人类探索太空架起了桥梁，使人们遨游太空的梦想变为现实；还促进了传统工业用材料的更新换代，大大提高了现有产品的质量，节省能源，降低成本，减少污染，提高了人们的生活品质。不言而喻，它也是第二次产业革命关键性支撑材料之一。特别值得注意的是，20 世纪末， C_{60} 、纳米碳管和炭合金的诞生，反映了碳科学的巨大进展。预计，纳米科技将给人类带来数不尽的新技术、新工艺和新产品，不断改变人们的生产和生活方式，将成为人类历史进程中新的里程碑。

当今人类已进入 21 世纪的信息时代，新型碳材料特别是纳米

碳管和纳米炭合金凭着它们奇特的性能吸引了全世界的科学家，进行创新性的研究开发，其发展速度迅猛惊人，应用前景不可估量，因此新型碳材料为人类创造美好的未来将贡献出巨大的力量。

本书由北京化工大学材料科学与工程学院碳纤维复合材料研究所沈曾民教授主编。本所部分教授、博士，大连理工大学邱介山教授，中国科学院理化技术研究所杨武保博士后参加了编写工作。各章编写人员如下：第1章 杨武保；第2章 沈曾民，田艳红（2.3.1及2.4），张西萍（2.5）；第3章 沈曾民，赵东林 [3.1.3（部分）及3.2.4.2]；第4章 张学军；第5章 薛锐生；第6章 张学军；第7章 邱介山；第8章 赵东林；第9章 杨小平；第10章 迟伟东。全书除由主编审阅、修改外，还有常维璞教授协助校对，迟伟东、张学军和刘辉协助打印。

北京化工大学碳纤维及复合材料研究所是国内新型碳材料的开发研制单位之一，希望借助本书将国内外新型碳材料的研究发展动向和编著者多年的科研成果介绍给读者，与大家进行交流，以利于促进我国碳素工业的发展和合作。由于新型碳材料具有多学科、结构多样性、用途特异、新品种层出不穷的特点，同时由于编著者水平有限，书中难免有不妥和错误之处，恳请专家和读者批评指正。

本书中介绍的研究成果是我们多年来在国防科工委、国家科委（863计划）、原化工部、教育部的大力支持下取得的。在本书编写过程中，还得到北京化工大学领导关怀和鼓励，以及有关单位和我的学生们的帮助和支持，在此一并表示诚挚的谢意。

沈曾民

2003年4月于北京化工大学

内 容 简 介

新型碳材料被誉为第四类工业材料，是当前材料科学中最有生命力的材料之一，因其独特的性能和广泛的实用性，备受各国政府和企业界的关注。本书编著者在参阅大量国内外文献和专利的基础上，并结合编著者多年碳材料科研工作的成果，全面介绍和论述了各种新型碳材料的制备原理和方法、反应机理、微观结构和性能以及其成功的和潜在的应用，有助于我国新型碳材料的研究和开发。

本书适合从事碳素、能源、环保、化工、石油、机械、建筑、运动器材及军工等科研人员、工程技术人员、高校师生及管理人员阅读与参考。

目 录

第 1 章 碳材料基础	1
1.1 碳的存在形式及生成	1
1.1.1 概述	1
1.1.2 煤及燃料	2
1.1.3 炭	3
1.1.4 金刚石与类金刚石	11
1.1.5 富勒烯和纳米碳管	16
1.2 碳的结构	19
1.2.1 碳的价键结构	19
1.2.2 碳的晶体结构	23
1.2.3 碳的相图	29
1.3 碳的性质	32
1.3.1 碳的化学性质	32
1.3.2 碳的机械性质	34
1.3.3 碳的电子性质	38
1.3.4 碳的热学性质	40
1.3.5 碳的磁学性质	42
1.3.6 碳的光学性质	43
1.3.7 碳的表面特征	48
参考文献	50
第 2 章 高性能碳(石墨)纤维	53
2.1 发展概况	54
2.2 碳纤维的名称和分类	61
2.3 制造方法	61
2.3.1 聚丙烯腈基碳(石墨)纤维	63
2.3.2 黏胶基炭和石墨纤维	89
2.3.3 沥青基碳(石墨)纤维	98

2.4 碳纤维的表面处理	133
2.4.1 碳纤维的表面结构与性能微观结构	134
2.4.2 碳纤维的表面处理技术	137
2.5 碳纤维用上胶剂	141
2.5.1 环氧类上胶剂	144
2.5.2 不饱和聚酯树脂上胶剂	144
2.5.3 其他类型树脂上胶剂	145
参考文献	146
第3章 气相生长碳纤维及纳米碳管	158
3.1 气相生长碳纤维	158
3.1.1 发展简史	158
3.1.2 制备方法	160
3.1.3 螺旋形 VGCF 的生长机理推测	171
3.1.4 VGCF 性能及应用	183
3.2 纳米碳管	184
3.2.1 发展简况	184
3.2.2 催化裂解法制备纳米碳管	187
3.2.3 纳米碳管生长机理的推测	193
3.2.4 纳米碳管的性能及应用	200
参考文献	219
第4章 富勒烯	225
4.1 前言	225
4.2 发展简史	225
4.3 C ₆₀ 制备和分离	227
4.3.1 制备方法	227
4.3.2 提取与分离	229
4.4 结构和性能	231
4.4.1 结构	231
4.4.2 性能	234
4.5 应用	236
4.6 结束语	237
参考文献	237
第5章 中间相炭微球	241

5.1 概述	241
5.2 中间相炭微球的制备	241
5.2.1 原料和添加剂	241
5.2.2 中间相炭微球的制备工艺	244
5.2.3 中间相小球的分离方法	247
5.3 中间相炭微球形成机理及其结构与性能	248
5.3.1 碳质中间相的形成机理	248
5.3.2 中间相炭微球的组成及结构	249
5.3.3 中间相炭微球的性质	251
5.4 中间相炭微球的应用	252
5.4.1 锂离子电池负极材料	252
5.4.2 复合材料	264
5.4.3 活性炭微球	268
5.4.4 高性能吸附材料	274
5.4.5 其他用途	275
5.5 结束语	275
参考文献	275
第6章 活性炭纤维	279
6.1 发展简史	279
6.2 制备工艺	281
6.2.1 不同原料的生产工艺	282
6.2.2 活化机理	286
6.3 结构与性能	289
6.3.1 ACF 的结构	289
6.3.2 ACF 的性能	296
6.4 应用	297
6.4.1 水净化	298
6.4.2 溶剂回收 ^[66]	298
6.4.3 空气净化	298
6.4.4 ACF 的其他用途	299
6.5 研究现状	299
6.5.1 ACF 的功能化	300
6.5.2 中孔 ACF	305

6.6 结束语	308
参考文献	309
第7章 碳分子筛	313
7.1 概述	313
7.2 碳分子筛的结构与性质	314
7.2.1 与活性炭的区别	314
7.2.2 与沸石类分子筛的区别	314
7.3 碳分子筛的分离原理	316
7.3.1 扩散速度不同	316
7.3.2 分子大小和极性不同	319
7.4 碳分子筛孔隙结构的研究方法	319
7.5 碳分子筛的制备	321
7.5.1 常用前驱体和原料	321
7.5.2 制备方法	321
7.6 碳分子筛的应用	341
7.6.1 用作变压吸附技术的吸附剂	341
7.6.2 用作催化剂的载体	347
7.6.3 用作气相色谱的担体	353
参考文献	354
第8章 碳合金	359
8.1 概述	359
8.2 碳合金及其分类	359
8.2.1 碳合金的定义	359
8.2.2 碳合金的分类	361
8.3 日本碳合金研究项目及组织	361
8.4 日本碳合金项目各研究组的研究理念	364
8.5 碳合金材料的研制及新功能开发	367
8.5.1 在分子和晶体级别上研制碳合金	367
8.5.2 在界面和微观结构水平上研制碳合金	368
8.5.3 表面和内部的合金化及碳合金的研制	369
8.5.4 碳材料新功能的开发	370
8.5.5 多孔碳合金材料的研制与开发	372
8.5.6 合金化方法开发新的复合体系	373

8.5.7 用合金化思想开发层间化合物	374
8.6 碳纳米管/过渡金属准一维复合材料的制备及其性能	374
8.7 纳米金属粒子/碳纳米管复合材料的制备	380
8.8 纳米金属粒子/纳米碳纤维复合材料的制备	381
8.9 小结	383
参考文献	383
第9章 碳纤维树脂基复合材料	385
9.1 概述	385
9.2 复合材料的基本知识	386
9.2.1 复合材料的发展历史	386
9.2.2 复合材料的定义、命名和分类	387
9.2.3 复合材料的命名 ^[1~5]	387
9.2.4 复合材料分类	388
9.2.5 复合材料的特性 ^[5~9]	389
9.3 碳纤维增强树脂基复合材料	389
9.3.1 概述	389
9.3.2 碳纤维增强热固性树脂	392
9.3.3 碳纤维增强热塑性复合材料 (CFRTP)	434
参考文献	447
第10章 碳/碳复合材料	449
10.1 概述	449
10.2 C/C复合材料的制造工艺	451
10.2.1 碳纤维的选择	451
10.2.2 胶黏剂的选择	451
10.2.3 坯体的预成型	452
10.3 致密化	455
10.3.1 化学气相沉积 (CVD) 法	455
10.3.2 化学气相浸渗法 (Chemical Vapor Impregnation, CVI)	458
10.3.3 液相浸渍法	461
10.4 C/C复合材料的抗氧化处理	465
10.4.1 内部抗氧化技术	465
10.4.2 C/C复合材料的抗氧化涂层技术	466
10.5 C/C复合材料的应用	469

10.5.1 C/C 复合材料在刹车盘上的应用	469
10.5.2 C/C 复合材料在耐烧蚀材料领域中的应用	469
10.5.3 C/C 复合材料在航空发动机上的应用	469
10.5.4 C/C 复合材料在工业制造领域的应用	470
10.5.5 C/C 复合材料在生物医学领域的应用	470
参考文献	470

第 1 章 碳材料基础

1.1 碳的存在形式及生成

1.1.1 概述

近年来，碳（石墨）纤维、人造金刚石薄膜、富勒烯碳、纳米碳管的出现大大丰富了碳材料科学的研究领域，随着我们对碳的物理、化学特性认识的深入以及现在工业发展的需求，除了煤用作家庭或工业燃料以外，碳的许多制品已经成为现代工业中不可缺少的基本材料，如，焦炭（冶金工业）、人造石墨（电极）、超纯石墨（核工业）、炭黑（轮胎、油墨）、热解石墨（航空、X 射线衍射、导电、耐热件）、碳（石墨）纤维（航空、航天、体育用品）、活性炭（净化过程）、合成金刚石（电子、切削和磨具工业）、天然金刚石（珠宝）等。碳的特征是如此丰富，以致对其进行全面介绍几乎是不可能的，我们这里也只能针对性的进行描述。

天地万物来源于宇宙进化，碳同样如此。根据“大爆炸”理论，在宇宙诞生、膨胀、冷却过程中，最初的能量转化为物质、基本粒子形成并进一步产生氢，接着氢凝聚、聚变形成氦，进而碳元素生成，在随后的热核聚变及其他元素的形成过程中，碳具有不可或缺的作用。在整个宇宙中，碳的丰度列第 6 位，超过 75% 的已知星际分子中含有碳。表 1-1 列出了星际中已知的含碳分子的形态。地球上碳的丰度列第 14 位，90% 的碳以碳酸钙的形式存在。同时，碳是地球生命的基础，存在于所有动植物中，它们的腐化、分解形成了富碳物质如天然气、石油、泥炭、煤、合金碳等。图 1-1 列出了地球上存在的碳及其每年间的移动量。地球上天然单质碳存在于金刚石、石墨、无烟煤矿中，但是天然优质金刚石、石墨矿非常稀少，大量的碳制品是人工合成的。另外，在陨石中也能够

发现单质碳^[3]。

表 1-1 宇宙中碳的形态^[1]

位 置	原子和分子	固 态
包围在红色巨星和渐进线巨型分支星的富碳星云	CO、C ₂ H ₂ 、复杂的烃类、气相多环芳烃	非石墨化碳、碳化硅
弥散的星际环境	C ⁺ 、简单双原子分子、气相多环芳烃和碳链	石墨、带有脂肪烃的含碳固体
稠密的星际空间	CO、复杂烃类	含碳的冰（CO、CO ₂ 、CH ₃ OH）、凝结的含碳粒子
初生陨石中的星际物质	气相多环芳烃	碳化物、石墨粒子、石墨化程度较差的碳、洋葱碳、纳米金刚石

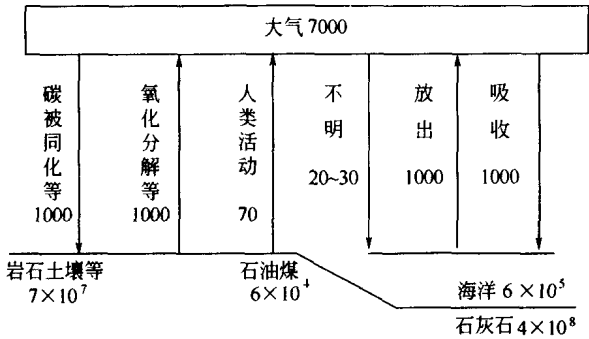


图 1-1 目前地球上存在的碳及其每年间的移动量^[2]

1.1.2 煤及燃料

煤和油页岩是由植物腐化、变质形成的易燃材料，除了碳之外，还含有氧、氢、硫、氮、多种金属元素等。其矿物组成与原始植物及生成的地质年代有关。按照含碳量的高低，可以分为泥煤、褐煤、烟煤及无烟煤。

除了开矿提炼直接作为燃料使用外，由于 20 世纪 70 年代的石油危机，液化煤技术得到了不断研究和发展，如今，3 种液化煤技术可以帮助我们顺利实现利用管道技术远距离输送煤，直接应用到

工业燃炉及柴油发动机中。第一种方法是加拿大和法国的两个科研小组在研究固体火箭推进器过程中分别独立发现的，该过程不对煤进行任何化学处理，由质量比 40%~55% 的纯碳、30%~35% 的水、6%~20% 的轻质燃油以及少量的起润湿作用的表面活性剂均匀混合形成。灰分比小于 0.24kg/M 时，可直接作为燃油应用于工业炉中，燃烧热为 24MJ/kg，单位热量花费小于轻质汽油^[4]。

另外两种方法都牵涉到对煤的化学处理，分别为地下和非原位汽化。前一种方法中，在煤层上面相距 50~200m 的地方开两个坑口直到煤层，注入高压水使煤层断裂，接着在其中一个口内通入反应气体纯氧或稀释氧，煤在地下不充分燃烧，从另外一个口收集最终反应气体。该方法的缺点是只有最初的反应产物能够被收集。非原位汽化法的原理与此相同，但是可以根据需要控制最终反应产物为脂肪族或芳香族碳氢化合物、是否有异类原子（N、O、S）等。

1.1.3 炭^[5]

1.1.3.1 焦炭和人造石墨

焦炭的最初定义为生产电石灯的矿渣（伦敦和巴黎的街道分别在 1808 年和 1815 年安装了电石灯），随后扩展到了对所有含碳物质高温裂解后得到的矿渣的定义，因此有石油焦炭、沥青焦炭等。含沥青的煤粉加湿后，在高温炉中缺氧加热到 700~1000℃，质量比的 20%~30% 变为气体排放出来，经过复杂的提纯工艺后，该气体主要组分为 H₂、CH₄、CO；剩余的矿渣中，90% 为碳，氢为 1%，氧、氮合起来为 4%，灰分 5%，其燃烧热为 29~33MJ/kg。冶金焦中碳含量更高、灰分含量更少，是从所谓硬炭中提炼出来的。作为石化产业副产品的焦炭和沥青由于灰分含量更少而更为珍贵。另外，必要时可以将焦炭在 1000~1400℃ 范围内煅烧以除去挥发性杂质。

早在 1896 年美国 Niagara 生产的 Acheson 石墨可以充分地说明碳石墨化或人造石墨的生产工艺。将砂子和焦炭粉或无烟煤混合置于两个难熔电极之间，通入数千安培电流 24h，杂质被排除，石墨微晶生成，然后将该产物研磨成粉，在一定压力下利用富碳结材