

铝柱撑蒙脱石基陶瓷/碳复合材料的制备及其性能

吴雪平^{1,2}, 何 青¹, 俞嘉睿¹, 余涛厚¹, 张先龙¹

(1. 合肥工业大学化学与化工学院, 合肥 230009; 2. 安徽省先进复合材料设计与应用工程研究中心, 合肥 230009)

摘 要: 以铝柱撑蒙脱石为模板、壳聚糖为碳源, 采用水热法制备铝柱撑蒙脱石/碳纳米复合材料, 然后热压得到铝柱撑蒙脱石基陶瓷/碳复合材料。通过 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜、万能材料试验机 and 矢量网络分析仪等研究了碳含量对复合材料的致密度、力学、导电性能和吸波性能的影响。结果表明: 铝柱撑蒙脱石/碳经热压烧结转变为莫来石/碳陶瓷材料, 碳在热压中进一步石墨化, 碳的引入提高了复合材料的导电性和韧性, 同时在材料内部形成了大量界面极化, 增强了复合材料的介电损耗, 使陶瓷材料由透波体转化为电磁波吸收材料。随着铝柱撑蒙脱石中碳质量分数的进一步增加, 复合材料内部微裂纹增多, 弯曲强度逐渐降低。在 1300 °C、20 MPa、保温 120 min 的条件下进行热压烧结, 蒙脱石与壳聚糖质量比为 32:1 时, 复合材料的断裂韧性最高, 比不添加碳的陶瓷提高了 11.41%; 当蒙脱石与壳聚糖质量比为 4:1 时, 复合材料的电导率最高, 达到 $17.53 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ 。吸波性能测试模拟计算结果表明: 所得材料在涂层厚度为 1.4 mm 时, 最小反射损耗 R_L 值达到 -44.93 dB; 当涂层厚度为 1.6 mm 时, 最小 R_L 值为 -36.28 dB, 有效吸收带宽为 5.0 GHz。

关键词: 铝柱撑蒙脱石; 壳聚糖; 陶瓷/碳; 力学性能; 吸波性能

中图分类号: TQ174.7 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)12-3121-12

网络出版时间: 2023-09-12



Preparation and Properties of Al-Pillared Montmorillonite/Carbon Nanocomposites

WU Xueping^{1,2}, HE Qing¹, YU Jiarui¹, YU Taohou¹, ZHANG Xianlong¹

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China; 2. Engineering Research Center of Advanced Composite Materials Design & Application of Anhui Province, Hefei 230009, China)

Abstract: Al-pillared montmorillonite/carbon nanocomposites were prepared by a hydrothermal method using Al-pillared montmorillonite as a template and chitosan as a carbon source, and then hot-pressed to obtain Al-pillared montmorillonite-based ceramic/carbon composites. The effect of carbon content on the densities, mechanics, electrical conductivity and wave absorption properties of the composites was investigated by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, universal material tests and vector network analysis. The results show that the Al-pillared montmorillonite/carbon is transformed into mullite/carbon ceramic material by hot-press sintering, and the carbon is further graphitized in the hot pressing. The introduction of carbon enhances the electrical conductivity and toughness of the composites, while a large amount of interfacial polarization is formed inside the material, which enhances the dielectric loss of the composites and transforms the ceramic material from a wave-transparent body to an electromagnetic wave absorbing material. The internal microcracks of the composites increase and the flexural strength gradually decreases with the further increase of carbon mass fraction in aluminum column-supported montmorillonite. The fracture toughness of the composite material is the maximum value when the mass ratio of montmorillonite to chitosan is 32 at 1300 °C, 20 MPa and 120 min of holding time, which is 11.41% greater than that of ceramics without carbon addition. The maximum electrical conductivity of the composite material is $17.53 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ when the mass ratio of montmorillonite to chitosan is 4. According to the simulation calculations through wave absorption performance tests, the minimum R_L value of the obtained material reaches -44.93 dB when the coating thickness is 1.4 mm. The minimum R_L value is -36.28 dB and the effective absorption bandwidth is 5.0 GHz when the coating thickness is 1.6 mm.

Keywords: alminum-pillared montmorillonite; chitosan; ceramic/carbon; mechanical properties; microwave absorbing property

收稿日期: 2023-07-11。 修订日期: 2023-07-29。

基金项目: 国家自然科学基金(51872070)。

第一作者: 吴雪平(1978—), 女, 博士, 教授。

通信作者: 张先龙(1978—), 男, 博士, 副教授。

Received date: 2023-07-11. Revised date: 2023-07-29.

First author: WU Xueping (1978—), female, Ph.D., Professor.

E-mail: xuepingw@ustc.edu.cn

Correspondent author: ZHANG Xianlong (1978—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: zhangxianlong@hfut.edu.cn

莫来石陶瓷具备导热系数低、高温稳定性好、低热膨胀系数、优异的抗高温蠕变性能等优异特性^[1-3]。但由于莫来石中铝含量较高,一般选用富铝黏土矿物如高岭石为原料^[4],通过球磨等^[5-6]方式使铝源(硝酸铝^[7]和氢氧化铝^[8]等)与黏土进行混合,人工合成莫来石。硝酸铝和氢氧化铝高温处理后发生分解生成的氧化铝与富硅液相发生反应,生成更多的莫来石相^[7-8]。Li 等^[9]用黏土和氧化铝为主要原料制备莫来石陶瓷,随着氧化铝加入量的增加和烧结温度的升高,莫来石化程度升高。Pedro 等^[10]通过在高岭石中引入氧化铝,经过高温烧结,来提升产物中莫来石的含量。Elsie 等^[11]以黏土和氧化铝为原料,采用火花等离子烧结制备莫来石,在较低的烧结温度和较短的保温时间下,获得了密度大、具有良好的物理力学性能的莫来石陶瓷材料。Valmir 等^[12]以高岭石和氧化铝等为原料,通过高温烧结得到了莫来石和堇青石陶瓷材料,其具有较低的复介电常数和损耗正切值,可以用于电气和电子系统。

蒙脱石(MT)是一种天然硅酸盐矿物,其自身为 2:1 型层状结构,在自然界中分布广泛,具有吸附性、耐高温性、离子交换性等特点^[13],在陶瓷^[14]、吸附剂^[15]、纳米复合材料^[16]等方面得到了广泛应用。蒙脱石的结构在经过热处理时会发生相变^[17],900 °C 转变为堇青石相,1 200 °C 转化为富硅方石英相和少量莫来石相。生成的方石英相随着温度的升高,会逐渐熔融为低黏度的液态玻璃相,对陶瓷材料的烧制成型带来不利的影响。同时,由于陶瓷材料中存在有一定的玻璃相,其力学性能也会因此而降低。

为了进一步提高蒙脱石基陶瓷的断裂韧性,并同时赋予其优良的功能性能,制备出结构功能一体化的蒙脱石基陶瓷,很多研究学者将碳纤维、石墨烯、碳纳米管等碳材料作为第二相增韧体引入陶瓷基体中^[18-20]。由于碳材料具有优良的力学性能、热导率和电导率,添加适量的碳材料有利于改变陶瓷材料的断裂机制:如增加陶瓷材料裂纹偏转和裂纹桥接、吸收大量的断裂能、改善陶瓷材料的断裂韧性、提升陶瓷材料的导热、导电和电磁屏蔽性能^[19-20]。Mustafa 等^[21]将 1.5% (质量分数)多壁碳纳米管(MWCNTs)加入到氧化铝陶瓷中,制备了 MWCNTs/氧化铝复合材料,发现 MWCNTs 嵌在氧化铝晶间处,多壁碳纳米管主要以桥接和拉拔的方式来转移载荷,达到增韧的效果,使 MWCNTs/氧化铝复合材料断裂韧性和弯曲强度分别增加了 66%和 58%。

Hajiaboutalebi 等^[22]采用低温微波烧结法制备了 SiC/CNTs 纳米复合材料,当添加 0.5% (体积分数)的 CNTs 时,复合材料的强度和韧性相对于纯 SiC 陶瓷提高了约 10%,导热系数和导电性都相应增加。

虽然氧化铝源和纳米碳材料的添加能够有效改善陶瓷材料的韧性、导电性、导热性以及电磁屏蔽性能^[20-21],但无论铝源还是碳材料与黏土的混合方式均为球磨机械混合,容易造成第二相材料在基体中出现分散不均和团聚等问题^[23]。Peng 等^[24]将碳纳米管(CNTs)加入 SiO₂ 陶瓷中,发现随着 CNTs 含量的增加,虽然复合材料的导电性能和电磁屏蔽性能得到有效改善,但是 CNTs 在陶瓷基体中发生团聚等现象。相较于单片 SiO₂ 陶瓷,复合材料的弯曲强度的下降约 15%。利用蒙脱石层间的 Na⁺、Ca²⁺等阳离子具有交换性这一特点,将羟基铝聚阳离子这种高铝含量的离子引入到蒙脱石的层间,可以得到铝柱撑蒙脱石(Al-MT)^[25]。热处理柱撑后的蒙脱石,蒙脱石层间的羟基铝聚阳离子会受热发生分解,在层间生成柱状氧化铝^[26],从而将氧化铝引入到蒙脱石的层间,生成更多的莫来石相,增强蒙脱石陶瓷材料的力学性能,同时也避免了使用球磨法加入铝源但分布不均这一问题。

本工作以廉价蒙脱石为原料,采用柱撑法将羟基铝聚阳离子引入到蒙脱石层中,制备铝柱撑蒙脱石。然后以铝柱撑蒙脱石和壳聚糖为原料,采用水热碳化法合成铝柱撑蒙脱石/碳(Al-MT/C)粉末,再通过热压烧结法获得铝柱撑蒙脱石基陶瓷/碳(HAM/C)结构功能一体化复合材料,其具有良好的力学性能、导电性能以及吸波性能,为黏土的高价值化利用开辟了新的途径。

1 实验

1.1 原材料

MT 购自石家庄鼎磊矿产贸易有限公司,其主要化学成分见表 1。氢氧化钠(NaOH)、六水氯化铝(AlCl₃·6H₂O)、氧化铝(Al₂O₃)、氢氧化铝(Al(OH)₃)、

表 1 MT 与 Al-MT 中的化学组成
Table 1 Chemical compositions of MT and Al-MT

Materials	w/%						n(Al)/n(Si)
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	MgO	Others	
MT	69.44	11.96	7.62	2.56	1.58	6.84	0.20
Al-MT	59.14	31.67	0.54	1.84	0.97	5.84	0.63

MT—Montmorillonite; Al-MT—Al-pillared montmorillonite; w—Mass fraction; n—Mole.

硝酸银(AgNO_3)和乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)均购自国药集团化学试剂有限公司,所有化学品均为分析级,使用时无需进一步纯化。

1.2 铝柱撑蒙脱石(Al-MT)的制备

采用文献[25–27]的方法制备铝柱撑蒙脱石(Al-MT)。表 1 为 MT 和 Al-MT 的主要化学成分。

1.3 水热法制备铝柱撑蒙脱石/碳(Al-MT/C)复合材料

Al-MT/C 的制备过程如图 1 所示。称取一定质

量比的 Al-MT 和壳聚糖粉末,放置于 140 mL 的蒸馏水中磁力搅拌 12 h 后,再将混合溶液倒置于 200 mL 的聚四氟乙烯反应釜中。然后水热反应 24 h (在 180 °C 的烘箱中),通过蒸馏水和乙醇反复交替离心洗涤水热产物,洗涤后的水热产物在 90 °C 的烘箱中干燥 12 h,再研磨、过筛得到 Al-MT/C。按照 Al-MT 与壳聚糖的质量比 32:1、16:1、8:1、4:1,相对于的 Al-MT/C 复合材料分别命名为样品 Al-MT/C-32、样品 Al-MT/C-16、样品 Al-MT/C-8、样品 Al-MT/C-4。

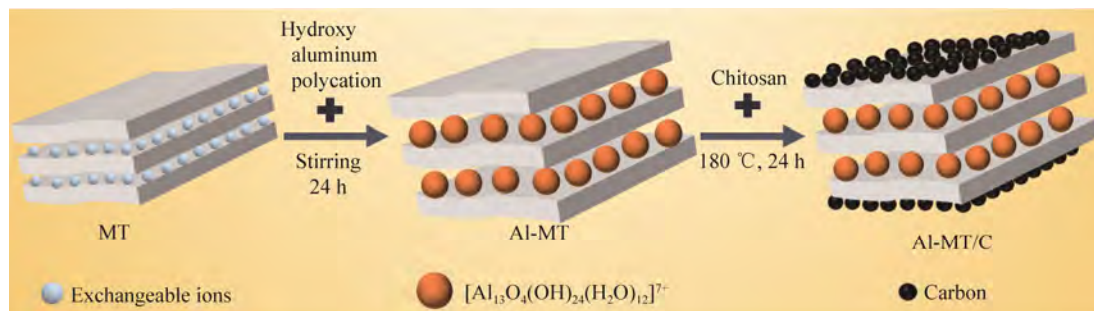


图 1 铝柱撑蒙脱石/碳(Al-MT/C)的制备过程

Fig. 1 Preparation process of Al-pillared montmorillonite/carbon (Al-MT/C)

1.4 铝柱撑蒙脱石基陶瓷/碳(HAM/C)复合材料的热压烧结制备

将 Al-MT/C 置于石墨模具中,放入热压烧结炉中,通入氩气。在 1300 °C、20 MPa、保温 120 min 条件下进行热压烧结;保温结束后,热压炉在冷却水循环下自然冷却,压力慢慢降低直至完全卸去,脱除模具后得到 HAM/C 复合材料。样品 Al-MT、样品 Al-MT/C-16、样品 Al-MT/C-8、样品 Al-MT/C-4 的热压产物分别命名为样品 HAM、样品 HAM/C-16、样品 HAM/C-8、样品 HAM/C-4。

1.5 样品表征

采用日本岛津公司的 XRF-1800 型 X 射线荧光光谱仪检测试样的化学组成。采用荷兰帕纳科公司的 PANalytical X-Pert PRO MPD 型 X 射线分析仪对样品进行物相分析。采用日本日立公司的 SU-8020 型场发射扫描电子显微镜观察试样的表面形貌。采用德国耐驰公司的 STA449F3 型同步热分析仪(TG-DSC)检测试样在热处理过程中的重量和结构变化,Ar 气氛,升温速率为 10 °C·min⁻¹。采用 Vario EL cube 型元素分析仪对样品中的 C、H、O 等元素的含量进行检测。采用 Archimedes 排水法测试试样的体积密度和气孔率。采用沈阳科晶自动化设备有限公司的 SYJ-200 型金刚石线切割机对陶瓷样品进行切割。采用日本岛津公司的 AGX-V100KN, FASTCAM

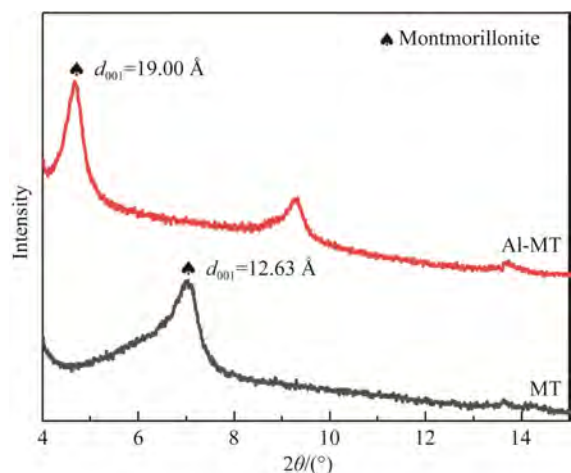
NOVA S16 型万能材料试验机测试试样的力学性能。三点弯曲法测试陶瓷试样的弯曲强度(样品尺寸为 36 mm×4 mm×3 mm,压头下降速率 0.5 mm·min⁻¹),单边切口梁法(SENB)测试陶瓷试样的断裂韧性(样品尺寸为 23 mm×4 mm×2 mm,切口深度为 2 mm,压头下降速率 0.05 mm·min⁻¹)。采用同轴法,将质量分数 60%的铝柱撑蒙脱石基陶瓷/碳复合材料粉末与石蜡均匀混合放在模具内压成内环直径 3.04 mm,外环直径为 7.00 mm 的圆环,利用矢量网络分析仪(VNA, agilent5244A, USA)获得石蜡复合材料在 2~18 GHz 频率范围内的电磁参数和吸波性能。

2 结果与讨论

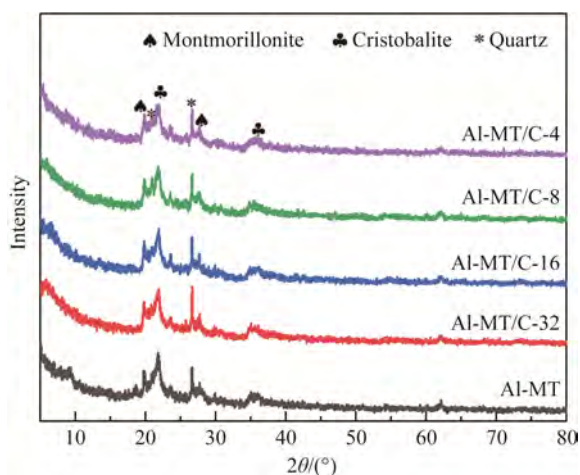
2.1 MT、Al-MT 和 Al-MT/C 的结构表征与形貌

图 2 为 MT、Al-MT 和 Al-MT/C 的 XRD 谱。由图 2a 可见, $d_{(001)}$ 的值由 MT 的 12.63 Å 增大到 Al-MT 的 19.00 Å,说明羟基铝聚阳离子与 MT 层间的离子发生交换,使得 MT 的层间距变大^[25, 27]。这表明,MT 层间的羟基铝聚阳离子在 300 °C 会发生脱水反应生成氧化铝^[26],说明可以通过柱撑法在 MT 层间间接引入氧化铝。由图 2b 可以看出,MT 在 2θ 为 6.5°、19.8°、30.6°、36.0°处出现特征衍射峰,并在 $2\theta=21.6^\circ$ 处出现方石英的衍射峰, $2\theta=26.6^\circ$ 处出现石英的衍射峰。水热后的 Al-MT/C 没有出现

新的衍射峰,与 Al-MT 的衍射峰大致相同,说明水热反应并不会破坏 MT 的结构,能够保持原有的结构特征。随着壳聚糖含量的增加,Al-MT/C 各衍射峰的强度逐渐降低,说明壳聚糖成功水热碳化在 Al-MT 中,负载的碳含量越高,其衍射峰强度越低。



(a) MT and Al-MT



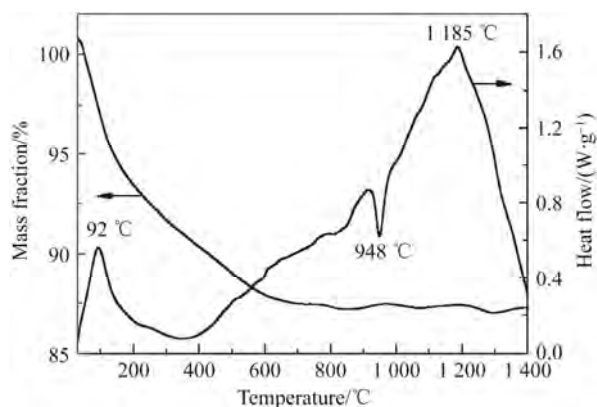
(b) Al-MT/C

图2 MT、Al-MT 和 Al-MT/C 的 XRD 谱

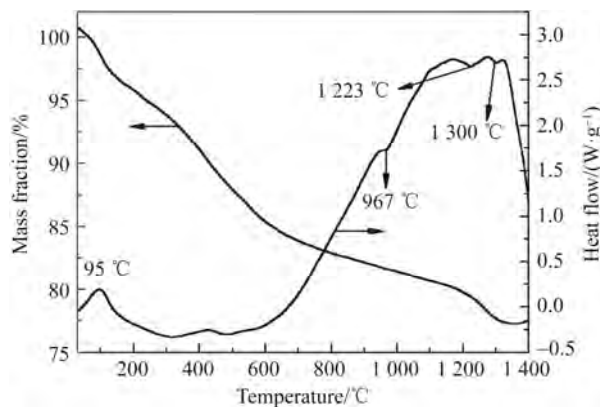
Fig. 2 XRD patterns of MT, Al-MT and Al-MT/C

图3为样品 Al-MT 和样品 Al-MT/C-4 的 TG-DSC 曲线。由图 3a 可以看出,样品 Al-MT 的质量随着温度的升高逐渐下降,最后趋于平缓。在 90 °C 左右发现第 1 个吸热峰,这个吸热峰代表层间水和吸附水的脱除;948 °C 左右的放热谷代表样品 Al-MT 的结构坍塌,并形成有序的无定形 SiO₂ 相和 γ-Al₂O₃ 相;随着温度的升高,样品 Al-MT 在 1 185 °C 处出现了吸热峰,这可能是由于样品 Al-MT 中的富硅液相含量较高,参与生成方石英相,该反应所需的热量高于生成初生莫来石所释放的热量。由图 3b 可以

看出,相较于 Al-MT,样品 Al-MT/C-4 的质量随着温度的升高不断减少,直至热处理过程结束。这是由于样品 Al-MT/C 中负载的碳在升温过程中持续碳化。样品 Al-MT/C-4 在 314 °C 左右存在 1 个新的放热峰,这是由于水热后的壳聚糖仍保留自身的长链结构,长链在 250~400 °C 时发生分解。由于石墨化碳的存在,抑制了无定形的 SiO₂ 转化为方石英,促进了无定形的 SiO₂ 与单独有序的 γ-Al₂O₃ 发生固相得到莫来石(3Al₂O₃·2SiO₂)相,从而在 1 223 °C 处出现莫来石相的放热谷,1 300 °C 处的放热谷是由于方石英相转化为玻璃相。



(a) Al-MT



(b) Al-MT/C-4

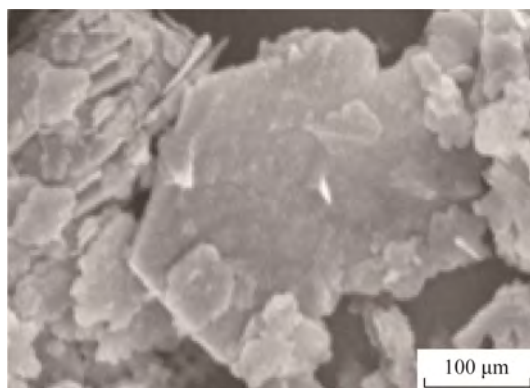
图3 样品 Al-MT 和样品 Al-MT/C-4 的 TG-DSC 曲线

Fig. 3 TG-DSC curves of Al-MT and Al-MT/C-4 samples

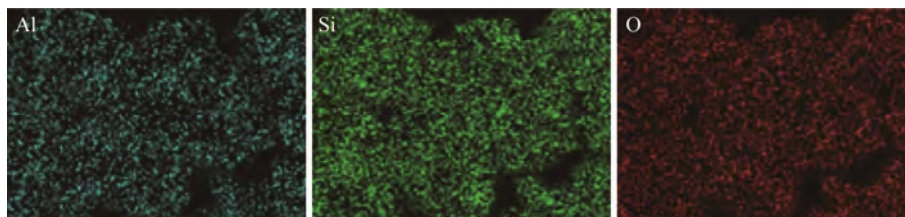
图4为样品 Al-MT 和样品 Al-MT/C-4 的 SEM 照片及 EDS 能谱。由图 4a 可以看出,样品 Al-MT 保持典型的片层状结构,主要含有 Al、Si、O 3 种元素。相较于样品 Al-MT,样品 Al-MT/C-4 的表面出现花状结构(见图 4c),这应该是因为在水热过程中的温度和压力同时作用下,导致样品 Al-MT 的层间距进一步增大,样品 Al-MT 的片层发生卷曲,从而呈现出花状结构,该种花状结构增大了样品 Al-MT

的比表面积, 有利于壳聚糖更多、更均匀的负载在 MT 的表面和层间。对比图 4a 和图 4c, 发现经过壳聚糖水热碳化后的样品 Al-MT 表面较为粗糙, 说明壳聚糖发生水热碳化后以纳米碳的形式负载于样品 Al-MT 表面。研究表明^[25, 28], 通过水热碳化反应可以使生物质发生碳化并均匀负载在黏土表面, 以制备黏土/碳纳米复合材料。从 EDS 图谱(图 4d)也可

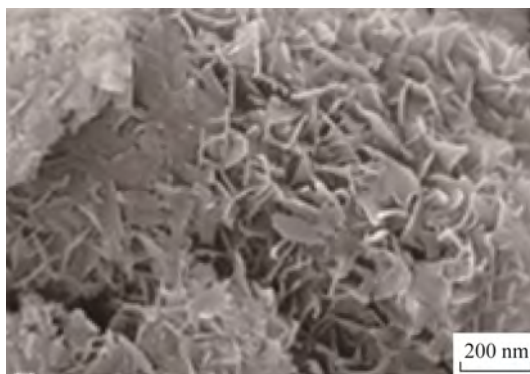
以看出, 样品 Al-MT/C 除了含有 Al、Si、O 3 种元素外, 还含有 C 元素。这从表 2 的元素分析也可以看出, 样品 Al-MT 中的 C、N 元素的含量很低, 可以忽略不计。随着样品 Al-MT 与壳聚糖质量比的增加, 样品 Al-MT/C 中的 C、N 元素含量也随之增加, 说明壳聚糖通过水热法均匀碳化并成功负载在样品 Al-MT 中。



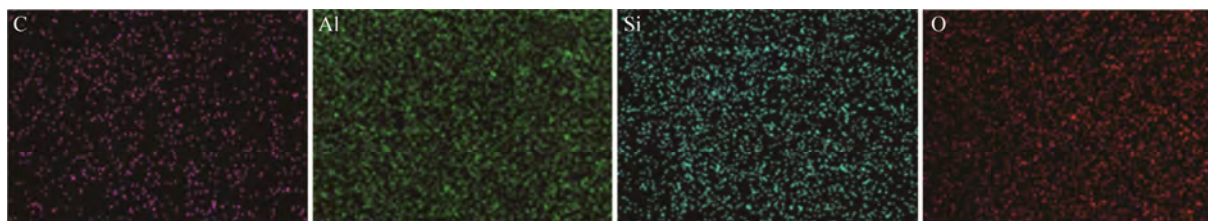
(a) SEM image of sample Al-MT



(b) EDS spectra of sample Al-MT in Fig. 4(a)



(c) SEM image of sample Al-MT/C-4



(d) EDS spectra of sample Al-MT/C-4 in Fig. 4(c)

图 4 样品 Al-MT 和样品 Al-MT/C-4 的 SEM 照片和 EDS 能谱
Fig. 4 SEM images and EDS spectra of Al-MT and Al-MT/C-4 samples

表 2 样品 Al-MT 和样品 Al-MT/C 的元素分析

Table 2 Elemental analysis of Al-MT and Al-MT/C samples

Sample No.	w/%		
	C	H	N
Al-MT	0.17	1.50	0.02
Al-MT/C-32	1.06	1.13	0.29
Al-MT/C-16	1.91	1.25	0.39
Al-MT/C-8	3.80	1.30	0.42
Al-MT/C-4	7.03	1.56	0.92

w is mass fraction.

2.2 HAM/C 复合材料的结构表征

图 5 为样品 Al-MT 和样品 Al-MT/C 在 1 300 °C 条件下的热压产物的 XRD 谱。由图 5 可以看出, 样品 Al-MT 和样品 Al-MT/C 中出现了莫来石相, 并在 $2\theta=21.5^\circ$ 处出现了方石英相。其中, 样品 Al-MT 在 1 300 °C 条件下的热压产物(HAM)中的莫来石相和方石英相的衍射峰强度最高, 随着样品 Al-MT 与壳聚糖质量比的增加, 莫来石相和方石英相的衍射峰逐渐减弱, 这是由于水热碳在热压后形成的石墨化碳包裹在陶瓷晶相表面, 降低了陶瓷晶相的衍射峰强度。

图 6 为 HAM/C 的断裂面 SEM 照片。由图 6a 可见, 样品 HAM 断裂面存在少量的孔隙和裂纹, 且出现典型的针棒状莫来石晶须。而对于样品 HAM/C 复合材料, 复合材料断裂面含有一定的孔隙, 这是由于在热压过程中, 水热碳会进一步碳化并产生气

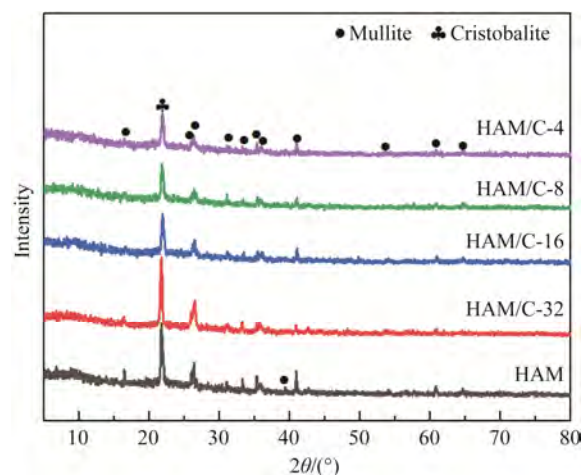


图 5 铝柱撑蒙脱石基陶瓷/碳(HAM/C)的 XRD 谱

Fig. 5 XRD patterns of Al-pillared montmorillonite-based ceramic/carbon (HAM/C)

体, 在陶瓷中形成一定的气孔。但当碳含量较低时, 样品 HAM/C-32、样品 HAM/C-16 的断裂面相对较为光滑, 没有出现明显的大孔隙, 并仅有少量的微裂纹(图 6b 和图 6c), 这是由于复合材料中的碳含量较少时, 石墨化过程中产生的气体较少, 生成的气孔也较少, 而在热压的作用下复合材料中的碳填充在气孔和莫来石晶须互相交错产生的孔隙中, 导致陶瓷中孔隙明显减少, 孔隙减少有助于提高陶瓷材料的力学性能^[29]。大量的裂纹会降低陶瓷材料的力学性能, 但存在少量且尺寸较小的微裂纹却有利于

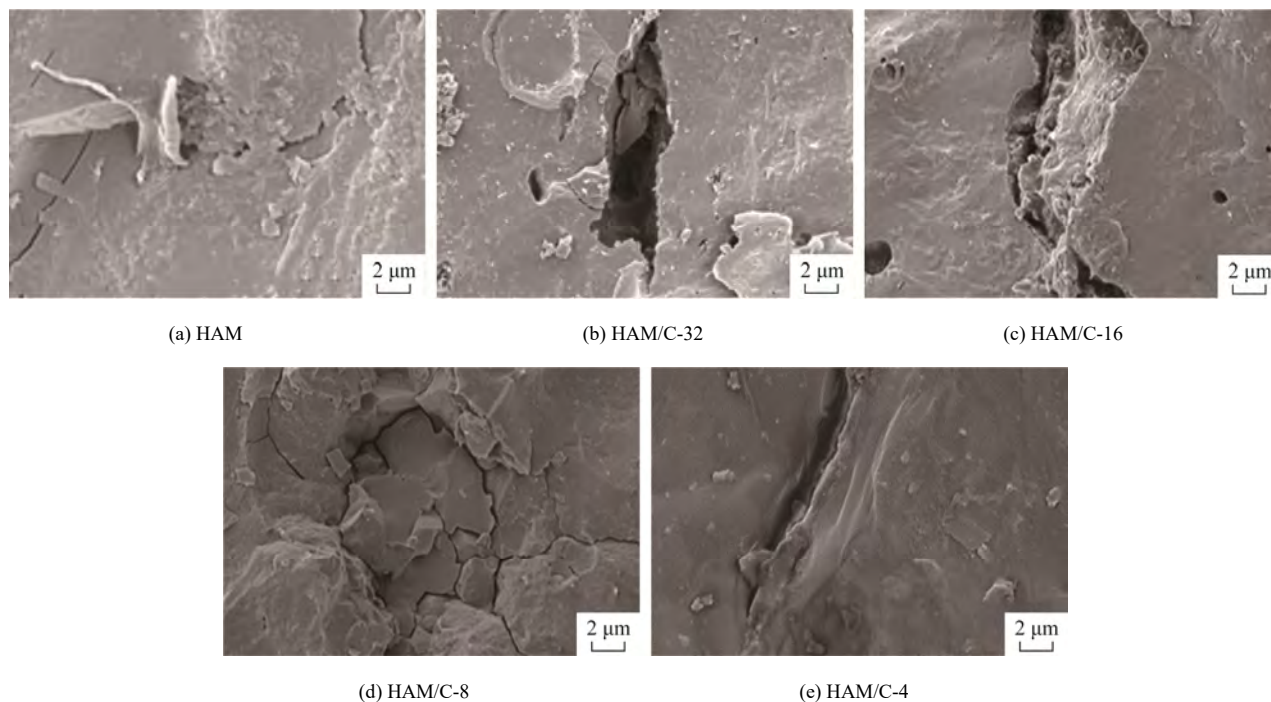


图 6 HAM/C 的断裂面 SEM 照片

Fig. 6 SEM images of fracture surface of HAM/C

增加陶瓷材料的断裂韧性, 因为微裂纹之间发生裂纹桥接, 在受到外加应力时, 裂纹会发生偏转并延长裂纹扩展路径, 消耗更多的断裂能, 从而增加陶瓷材料的断裂韧性^[30]。由图 6d 和图 6e 可以看出, 随着壳聚糖含量的增加, 复合材料中产生的孔隙逐渐增多, 且出现较大的裂纹。而大量孔隙和较大裂纹的存在会降低陶瓷材料的密度和致密程度, 缩短裂纹的扩展路径, 影响陶瓷材料的力学性能。

HAM/C 断裂面的元素分析如表 3 所示。样品 HAM 中的 C、H、O 3 种元素的含量很低, 可以忽略不计。在高温热压过程中, Al-MT 层间水和结构羟基逐渐脱除, 导致样品 HAM 中的 H 元素接近消失。热压 Al-MT/C 时, 随着 Al-MT 中负载的碳含量的增加(见表 2), 样品 HAM/C 复合材料中的碳含量随之增加。相对于样品 Al-MT/C, 样品 HAM/C 复合材料中的 C、H、N 含量都有所降低, 这是由于在热压过程中, 样品 Al-MT/C 中碳会进一步碳化, 并产生 CO、CO₂ 等气体, 导致 C 含量的降低; 而样品 Al-MT/C 会逐渐脱除含 H 元素的水和结构羟基, 含 N 元素的挥发性胺, 导致 H 和 N 含量的降低^[31]。

表 3 HAM/C 的元素分析

Table 3 Elemental analysis of HAM/C w/%			
Sample No.	C	H	N
HAM	0.30	0.04	0.05
HAM/C-32	0.85	0.04	0.09
HAM/C-16	1.27	0.08	0.16
HAM/C-8	2.76	0.11	0.22
HAM/C-4	5.89	0.17	0.34

图 7 为 HAM/C 的 Raman 光谱。由图 7 可见: 样品 HAM 的 Raman 光谱在 1 000~2 000 cm⁻¹ 范围内没有出现吸收峰; 而不同比例的样品 HAM/C 在 1 000~2 000 cm⁻¹ 范围内出现 2 个明显的吸收峰, 这归因于复合材料中纳米碳的吸收峰。第 1 个位于 1 347 cm⁻¹ 处的峰是代表 C 原子晶格缺陷的 D 峰, 该峰值越大, 说明 C 原子晶格缺陷越多; 第 2 个位于 1 595 cm⁻¹ 处的峰是代表 C 原子 sp² 杂化的面内伸缩振动的 G 峰。I_D/I_G 指的是 D 峰与 G 峰的强度比, 该比值是用来判断碳材料石墨化程度和石墨结构完整化程度的重要指标^[32]。样品 HAM/C-32、样品 HAM/C-16、样品 HAM/C-8、样品 HAM/C-4 复合材料的 I_D/I_G 值分别为 1.178、1.110、1.002、0.901。随着碳含量的增加, HAM/C 复合材料的 I_D/I_G 值逐

渐减小, 说明复合材料中纳米碳含量的增加促进了碳的石墨化程度, 有利于在陶瓷材料中形成导电网络, 改善陶瓷材料的导电性能。

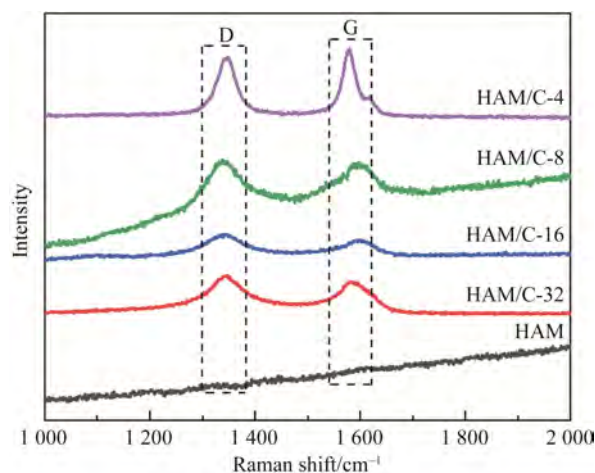
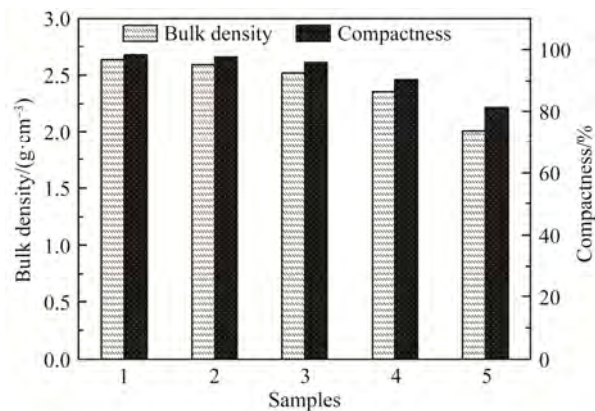


图 7 HAM/C 的 Raman 光谱

Fig. 7 Raman spectra of HAM/C

2.3 复合材料的力学性能

图 8 为 HAM/C 的密度和致密度结果。由图 8 可见, 样品 HAM 的密度为 2.64 g·cm⁻³。随着壳聚糖的含量增加, 样品 HAM/C 复合材料的密度逐渐降低, 这是由于碳的密度较小, 导致复合材料的整体密度有所下降^[33]。当样品 HAM/C 复合材料的碳含量较低时, 样品 HAM/C-32 和样品 HAM/C-16 复合材料的致密程度有少许增加, 这是因为在陶瓷基体中添加适量的碳材料能够抑制陶瓷晶相的异常长大, 并有效填补陶瓷材料中的孔隙, 从而提高陶瓷材料的致密度, 有利于改善陶瓷材料力学性能^[34]。随着复合材料中碳含量继续增加, 样品 HAM/C-8 和样品 HAM/C-4 复合材料的致密程度逐渐减小, 这



1—HAM; 2—HAM/C-32; 3—HAM/C-16; 4—HAM/C-8; 5—HAM/C-4.

图 8 HAM/C 的密度和致密度

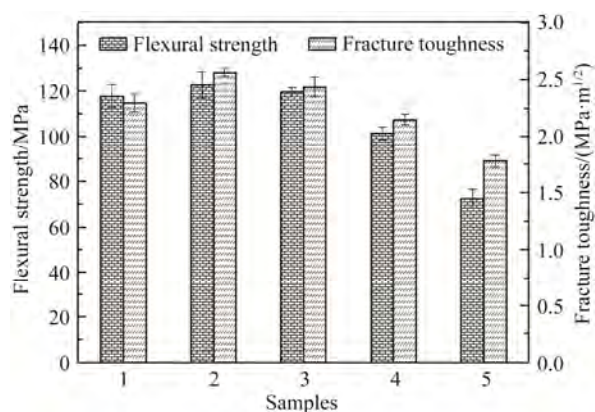
Fig. 8 Density and compactness of HAM/C

是由于复合材料碳含量较高时, 样品 HAM/C-8 和样品 HAM/C-4 复合材料中的气孔明显增多(如图 6d 和图 6e 所示), 且不利于复合材料中的莫来石晶体的正常生长。正如图 5 中 HAM/C 复合材料的 XRD 谱所示, 莫来石相的衍射峰强度随着碳含量的增加而逐渐降低, 从而导致样品 HAM/C-8 和样品 HAM/C-4 复合材料的致密程度明显降低。

HAM/C 的弯曲强度和断裂韧性如图 9 所示。相比于样品 HAM, 样品 HAM/C-32 复合材料的弯曲强度和断裂韧性达到最高, 分别提高了 4.12% 和 11.41%。随着碳含量增加, 样品 HAM/C 的弯曲强度和断裂韧性出现了不同程度的降低, 但样品 HAM/C-16 的弯曲强度和断裂韧性要优于 HAM。这是由于样品 HAM/C-16 的碳含量较低, 少量碳的存在增加了复合材料的致密程度, 有助于改善陶瓷材料的力学性能^[35]。样品 HAM/C 的表面出现了少量的微裂纹(图 6), 少量的微裂纹可以促使裂纹发生偏转和桥接, 吸收更多断裂能, 从而改善陶瓷材料的断裂韧性, 但过大或过多的裂纹会大大降低陶瓷材料的力学性能, 同时, 陶瓷材料中大量孔隙的存在也会损害其力学性能。因此, 样品 HAM/C-8 和样品 HAM/C-4 复合材料的弯曲强度和断裂韧性出现明显的降低。式(1)为 Ryshkewitsch 等研究的关于强度与孔隙率之间的关系公式^[36],

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-\beta P) \quad (1)$$

其中: σ_0 为致密材料的理论强度; σ 为实际强度; P 为气孔率; β 为关于材料结构和成分的结构因子。由式(1)可以看出, 材料的强度与孔隙度呈指数关系。



1—HAM; 2—HAM/C-32; 3—HAM/C-16; 4—HAM/C-8; 5—HAM/C-4.

图 9 HAM/C 的弯曲强度和断裂韧性

Fig. 9 Flexural strength and fracture toughness of HAM/C

2.4 复合材料的导电性能和吸波性能

表 4 为 HAM/C 电导率。由表 4 可以看出, 样

品 HAM 为绝缘体。样品 HAM/C 的电导率在绝缘体($10^{-7} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$)和金属($10^5 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$)之间, 呈现半导体特征。当样品 HAM/C 复合材料中碳含量较低时, 样品 HAM/C-32 和样品 HAM/C-16 复合材料的致密程度的增加对其电导率具有改善作用。随着 HAM/C 复合材料中的碳含量的增加, 其电导率逐渐增加, 样品 HAM/C-4 复合材料的电导率达到 $17.53 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ 。这是由于壳聚糖通过水热均匀碳化在 Al-MT 的表面和层间(图 4d), 再经过热压烧结在陶瓷基体中形成均匀分布的石墨化碳, 形成有效的导电网络, 从而提高样品 HAM/C 复合材料的导电性能。并且碳含量越高, 复合材料的电导率提升越显著^[37]。

表 4 HAM/C 的电导率

Table 4 Electrical conductivity of HAM/C

Smple No.	Electrical conductivity/($\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$)
HAM	0
HAM/C-32	0.091
HAM/C-16	1.260
HAM/C-8	4.380
HAM/C-4	17.530

图 10 为 HAM/C 在 2~18 GHz 范围内的电磁参数。复合材料的复介电常数实部(ϵ')和虚部(ϵ'')分别代表着材料内部电能的储能和耗散能力。由图 10a 和图 10b 可以看出, 样品 HAM/C-4 具有较高的复介电常数实部和虚部, 代表着其有着较强的电磁波损耗能力。复介电常数实部在 2~18 GHz 范围内呈现逐渐下降趋势, 而虚部在整个频率范围内趋于稳定, 变化较小, 复介电常数在整个频率范围内表现出频率依赖性, 这种现象是弥散行为, 经常出现在含碳材料中, 有利于提高微波吸收性能^[38]。由图 10d 和图 10e 可见, 复合材料的复磁导率的实部接近于 1, 而虚部接近于 0, 这是由于复合材料内部几乎不含有磁性组分, 没有磁损耗能力。除此之外, 由图 10c 和图 10e 可以看出, 样品 HAM/C-4 的介电损耗正切值($\tan \delta_e$)高于磁损耗正切值($\tan \delta_\mu$), 说明介电损耗在样品 HAM/C-4 对电磁波的吸收中占主导地位^[39], 主要包括界面极化以及电导损耗; 而磁损耗正切值接近于 0, 同样说明复合材料内部几乎无磁损耗能力。

HAM/C 的反射损耗如图 11 所示。从图 11a 可以看出, 样品 HAM 几乎不具有吸波性能, 其在涂层厚度为 2.9 mm 时, 最佳反射损耗 R_L 只有 -3.0 dB。从图 11b 可以看出, 相比于样品 HAM, 样品 HAM/C-16 的吸波性能有所提升, 在涂层厚度为 5.0 mm 时, 最

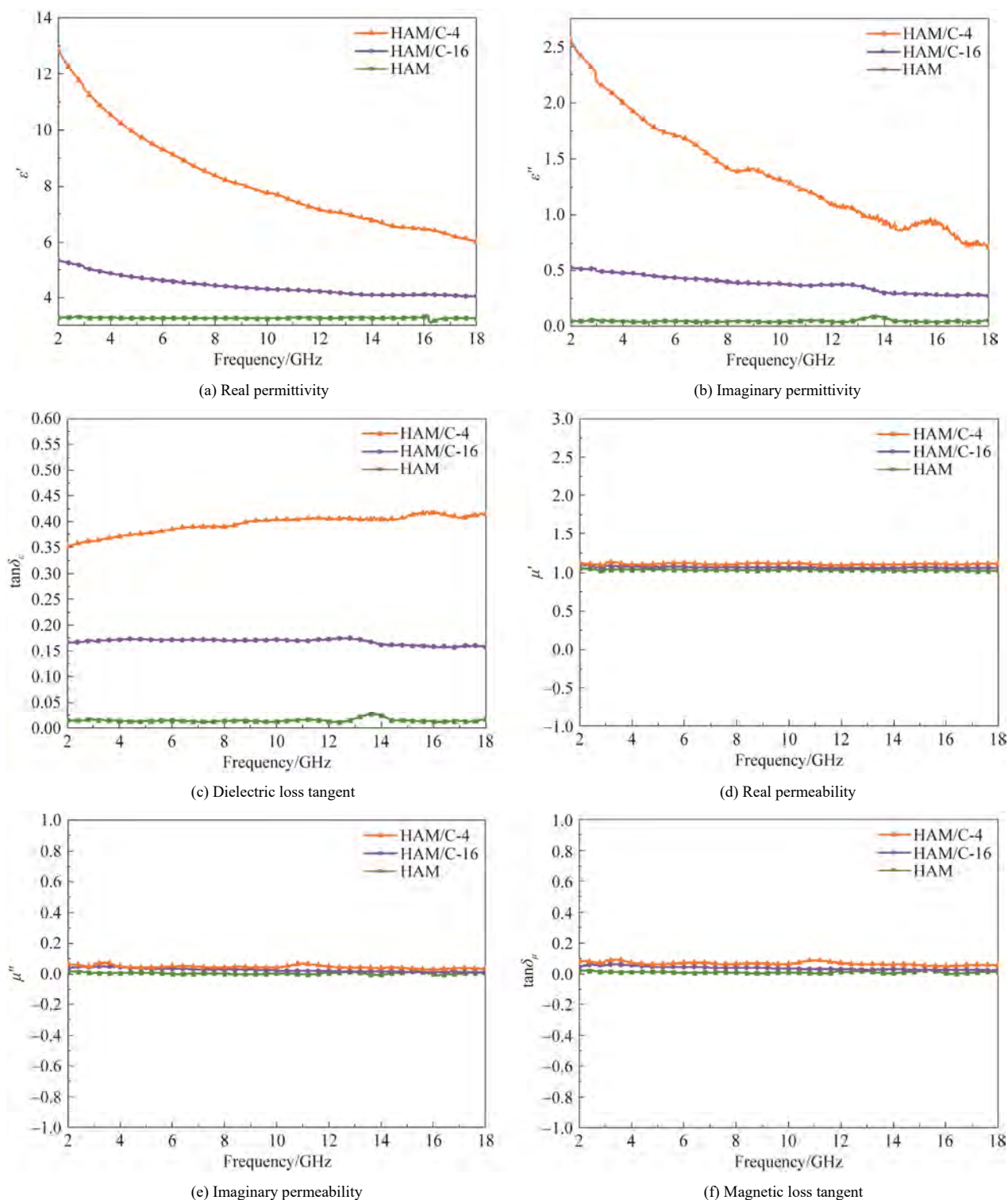


图 10 HAM, HAM/C-16 和 HAM/C-4 在 2~18 GHz 范围内的复介电常数、介电损耗正切值、复磁导率常数和磁损耗正切值
Fig. 10 Complex permittivity, dielectric loss tangent value, complex permeability and magnetic loss tangent value of HAM, HAM/C-16 and HAM/C-4

佳反射损耗 R_L 为 -10.85 dB, 但是吸波性能依然不理想。这是由于样品 HAM/C-16 的导电性较差, 无法提供良好的介电损耗。从图 11c 可以看出, 样品 HAM/C-4 有着优异的电磁波吸收性能。其在涂层厚

度为 1.4 mm 时, 最佳反射损耗 R_L 为 -44.93 dB, 而且在涂层厚度为 1.6 mm 时, 最大有效吸收带宽达到 5.0 GHz。这是由于复合材料较高的孔隙率有利于电磁波的进入; 同时碳均匀分布在复合材料中形成导

电网络,使得复合材料具有较高的导电性,提高了复合材料电导损耗。除此之外,复合材料存在着大

量的异质界面,使得复合材料可通过产生较高的界面极化而吸收电磁波。

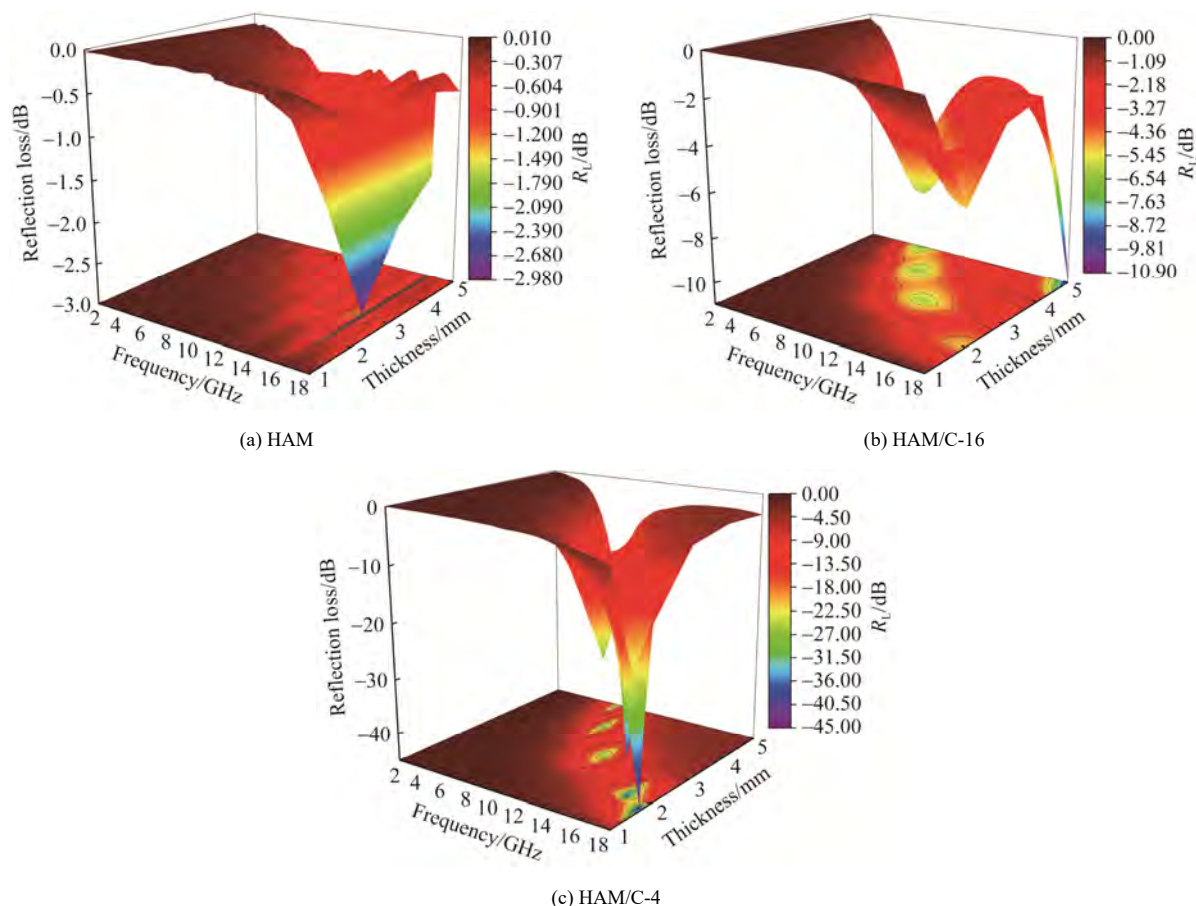


图 11 HAM、HAM/C-16 和 HAM/C-4 的反射损耗曲面投影图

Fig. 11 Reflection loss surface projection of HAM, HAM/C-16 and HAM/C-4

表 5 为不同黏土-生物质烧结得到的陶瓷/碳复合材料的力学性能、导电性能和吸波性能。由表 5 可知,通过热压 Al-MT/C 所制备出的陶瓷/复合材料的电导率虽低于黏土-炭黑^[40]和凹凸棒石-纤维素^[41]所制备的复合材料,但其力学性能要优于其它方法^[40–43]制备的陶瓷/碳复合材料,同时具有较为良好的吸波性能,这是由于在高温烧结过程中,水热碳发生石墨化,碳均匀分布在陶瓷基体中,填充了孔隙,促进了陶瓷的致密化,同时碳也会消除

和填充晶界,增加了界面结合能,有利于力学性能的提升。当碳含量较高时,碳均匀分布在复合材料基体中,形成了导电网络,同时产生大量的异质界面,这有利于增强复合材料的导电损耗和界面极化,赋予了复合材料良好的吸波性能。通过调节碳含量可以制备出性能可调控的复合材料,不同性能的复合材料可以在不同领域得到应用,如电池电极、化学传感器、导电薄膜、电热加热器、微波吸收材料等。

表 5 以黏土-生物质为原料烧结制备的陶瓷/碳复合材料的性能

Table 5 Properties of ceramic/carbon composites sintered from clay-biomass

Clay-biomass	w(Biomass)/%	Flexural strength/MPa	Fracture toughness/(MPa·m ^{1/2})	Electrical conductivity/(S·m ⁻¹)	Reflection loss/dB	Reference
Al-pillared montmorillonite-chitosan	20.0	72.51±4.23	1.79±0.05	17.53	-44.93	This work
Clay-carbon black	20.0	1.00		200.00		[40]
Attapulgite-cellulose	33.3	69.00±13.00	0.18±0.06	53.76		[41]
Clay-sawdust	30.0	11.10				[42]
Montmorillonite-glucose	19.5	10.00	0.38	0.50	-41.35	[43]

3 结论

采用柱撑法制备 Al-MT, 又以 Al-MT 为模板、壳聚糖为碳源, 通过水热反应制备铝柱撑蒙脱石/碳 (Al-MT/C)。在 1 300 °C、20 MPa 经热压烧结制备 HAM/C 复合材料。当 Al-MT 与壳聚糖的质量比为 32:1 时, 复合材料的弯曲强度和断裂韧性最高, 分别为 122.93 MPa 和 2.26 MPa·m^{1/2}, 分别提高了 4.12% 和 11.41%; 当 Al-MT 与壳聚糖的质量比为 4:1 时, 导电性能达到 17.53 S·m⁻¹, 这是由于 Al-MT 表面和层间的碳在热压过程中进一步碳化, 并均匀分散在复合材料中, 形成有效的导电网络, 改善复合材料的导电性能。对样品 HAM/C-4 测试其吸波性能, 发现其在 2~18 GHz 具有良好的吸波性能, 具体表现为在涂层厚度为 1.4 mm 时, 在 17.76 GHz 条件下对电磁波的最小反射损耗达 -44.93 dB, 而且在涂层厚度为 1.6 mm 时, 最大有效吸收带宽达到 5.0 GHz。

参考文献:

- [1] YUAN L, LIU Z L, YAN Z G, et al. Effect of mullite phase formed *in situ* on pore structure and properties of high-purity mullite fibrous ceramics[J]. *Ceram Int*, 2022, 48(3): 3578–3584.
- [2] ECEBAŞ N, DURSUN G M, YEŞİLOVA A H, et al. Gel casting of mullite for radome applications[J]. *Int J Appl Ceram Technol*, 2020, 17(1): 264–273.
- [3] BEHERA P S, BHATTACHARYA S. Effect of different alumina sources on phase formation and densification of single-phase mullite ceramic-Reference clay alumina system[J]. *Mater Today Commun*, 2021, 26: 101818.
- [4] OUYANG J, ZHOU Z, ZHANG Y, et al. High morphological stability and structural transition of halloysite (Hunan, China) in heat treatment[J]. *Appl Clay Sci*, 2014, 101: 16–22.
- [5] VISWABASKARAN V, GNANAM F D, BALASUBRAMANIAN M. Mullitisation behaviour of calcined clay–alumina mixtures[J]. *Ceram Int*, 2003, 29(5): 561–571.
- [6] EBADZADEH T. Formation of mullite from precursor powders: Sintering, microstructure and mechanical properties[J]. *Mater Sci Eng A*, 2003, 355(1–2): 56–61.
- [7] SAEIDABADI E K, EBADZADEH T, SALAHI E. Preparation of mullite from alumina/aluminum nitrate and Kaolin clay through spark plasma sintering process[J]. *Ceram Int*, 2018, 44(17): 21053–21066.
- [8] BELLA M L, HAMIDOUCE M, GREMILLARD L. Preparation of mullite-alumina composite by reaction sintering between Algerian Kaolin and amorphous aluminum hydroxide[J]. *Ceram Int*, 2021, 47(11): 16208–16220.
- [9] LI Y, FENG J J, WANG Y H, et al. Preparation of mullite ceramics with fly ash and clay by pickling process[J]. *Int J Appl Ceram Technol*, 2015, 12: E132–E137.
- [10] SÁNCHEZ-SOTO P J, ELICHE-QUESADA D, MARTÍNEZ-MARTÍNEZ S, et al. Study of a waste Kaolin as raw material for mullite ceramics and mullite refractories by reaction sintering[J]. *Materials*, 2022, 15(2): 583.
- [11] NSIAH-BAAFI E, ANDREWS A. Fabrication of mullite from lithomargic clay via spark plasma sintering[J]. *Ceram Int*, 2017, 43(16): 14277–14280.
- [12] DA SILVA V J, DE ALMEIDA E P, GONÇALVES W P, et al. Mineralogical and dielectric properties of mullite and cordierite ceramics produced using wastes[J]. *Ceram Int*, 2019, 45(4): 4692–4699.
- [13] 李勤, 陆现彩, 张立虎, 等. 蒙脱石层间阳离子交换的分子模拟[J]. *南京大学学报(自然科学)*, 2019, 55(6): 879–887.
- [14] LI Qin, LU Xiancai, ZHANG Lihu, et al. J Nanjing Univ Nat Sci (in Chinese), 2019, 55(6): 879–887.
- [15] CYGAN T, WOZNIAK J, PETRUS M, et al. The effect of microstructure evolution on mechanical properties in novel alumina-montmorillonite composites[J]. *Int J Refract Met Hard Mater*, 2019, 80: 195–203.
- [16] WU K, YE Q, WU R P, et al. Alkali metal-promoted aluminum-pillared montmorillonites: High-performance CO₂ adsorbents[J]. *J Solid State Chem*, 2020, 291: 121585.
- [17] XIONG J W, LIU Y H, YANG X H, et al. Thermal and mechanical properties of polyurethane/montmorillonite nanocomposites based on a novel reactive modifier[J]. *Polym Degrad Stab*, 2004, 86(3): 549–555.
- [18] MARTINEZ J M, VOLZONE C, GARRIDO L B. Thermal transformations up to 1 200 °C of Al-pillared montmorillonite precursors prepared by different OH–Al polymers[J]. *J Therm Anal Calorim*, 2017, 128(1): 61–69.
- [19] LONG L, XIAO P, LUO H, et al. Enhanced electromagnetic shielding property of c_f/mullite composites fabricated by spark plasma sintering[J]. *Ceram Int*, 2019, 45(15): 18988–18993.
- [20] MEI H, FAN Y T, YAN Y K, et al. Three-dimensional CNT lamellae reinforced SiC for enhanced mechanical and electromagnetic shielding properties[J]. *Ceram Int*, 2020, 46(16): 25008–25016.
- [21] ESLAMI-SHAHED H, NEKOUÉE K, EHSANI N. The effects of adding CNTs and GNPs on the microstructure and mechanical properties of hexagonal-boron nitride[J]. *Ceram Int*, 2020, 46(14): 22005–22014.
- [22] MUSTAFA T, HUANG J L, GAO J, et al. Nanoplates forced alignment of multi-walled carbon nanotubes in alumina composite with high strength and toughness[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2021, 41(11): 5541–5547.
- [23] HAJIABOUTALEBI M, RAJABI M, KHANALI O. Physical and mechanical properties of SiC–CNTs nano-composites produced by a rapid microwave process[J]. *J Mater Sci Mater Electron*, 2017, 28(12): 8986–8992.
- [24] BOUDRICHE L, CHAMAYOU A, CALVET R, et al. Influence of different dry milling processes on the properties of an attapulgite clay, contribution of inverse gas chromatography[J]. *Powder Technol*, 2014, 254: 352–363.
- [25] PENG B, TAKAI C K, RAZAVI-KHOSROSHAHI H, et al. Effect of CNTs on morphology and electromagnetic properties of non-firing CNTs/silica composite ceramics[J]. *Adv Powder Technol*, 2018, 29(8): 1865–1870.
- [26] LIU C C, CAI W Q, LIU L C. Hydrothermal carbonization synthesis of Al-pillared montmorillonite@carbon composites as high performing toluene adsorbents[J]. *Appl Clay Sci*, 2018, 162: 113–120.
- [27] 朱建喜, 何宏平, 杨丹, 等. 柱撑蒙脱石及其热处理产物孔性研究[J]. *无机材料学报*, 2004, 19(2): 324–328.
- [28] ZHU Jianxi, HE Hongping, YANG Dan, et al. *J Inorg Mater* (in Chinese), 2004, 19(2): 324–328.

- Chinese), 2004, 19(2): 324–328.
- [26] 朱建喜, 何宏平, 杨丹, 等. 柱撑蒙脱石及其热处理产物孔性研究[J]. 无机材料学报, 2004, 19(2): 324–328.
ZHU Jianxi, HE Hongping, YANG Dan, et al. J Inorg Mater (in Chinese), 2004, 19(2): 324–328.
- [27] 吴平霄, 张惠芬, 郭九皋, 等. 柱撑蒙脱石的微结构变化研究[J]. 无机材料学报, 1999, 14(1): 95–100.
WU Pingxiao, ZHANG Huifen, GUO Jiugao, et al. J Inorg Mater (in Chinese), 1999, 14(1): 95–100.
- [28] ZHANG J, LIU T F, LIU M X. Hydrothermal synthesis of halloysite nanotubes @carbon nanocomposites with good biocompatibility[J]. Microporous Mesoporous Mater, 2018, 266: 155–163.
- [29] AYGÜZER YAŞAR Z, DELUCCA V A, HABER R A. Effect of carbon source on the properties of dense α -SiC[J]. Mater Res Express, 2021, 8(12): 125601.
- [30] INAGE K, AKATSUKA K, IWASAKI K, et al. Effect of crystallinity and microstructure on mechanical properties of $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glass toughened by precipitation of hexagonal $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ crystals[J]. J Non Cryst Solids, 2020, 534: 119948.
- [31] PEREIRA F S, SILVA AGOSTINI D L, JOB A E, et al. Thermal studies of chitin-chitosan derivatives[J]. J Therm Anal Calorim, 2013, 114(1): 321–327.
- [32] QIAN W Z, LIU T, WEI F, et al. Quantitative Raman characterization of the mixed samples of the single and multi-wall carbon nanotubes[J]. Carbon, 2003, 41(9): 1851–1854.
- [33] PRAMONO A E, NURA M Z, WAHYUADI J, et al. Effect of sintering temperature on the relationship of electrical conductivity and porosity characteristics of carbon ceramic composites[J]. J Ceram Process Res, 2019, 20(4): 333–346.
- [34] XIE Q Y, WOSU S N. Spark plasma sintering of TaC and/or CNTs reinforced SiC CMCs[J]. J Compos Mater, 2016, 50(6): 739–749.
- [35] HU W. Surface densification of silica ceramic[J]. Key Eng Mater, 2014, 633: 69–72.
- [36] YANG H L, LI Y, LI Q G, et al. Preparation and properties of porous silicon nitride ceramics with polymethyl methacrylate as pore-forming agent[J]. Ceram Int, 2020, 46(10): 17122–17129.
- [37] PRAMONO A E, FIRDAUS M, RATRIOMASYO W, et al. Engineering of ceramic carbon composites made from coconut coir and organoclay for electrical and thermal conductive properties[J]. J Ceram Process Res, 2017, 18(10): 748–753.
- [38] WANG S, GONG H Y, ASHFAQ M Z, et al. Introducing MWCNTs conductive network in polymer-derived SiCN ceramics for broadband electromagnetic wave absorption[J]. Ceram Int, 2022, 48(16): 23989–24002.
- [39] LI G M, MAO L T, ZHU B S, et al. Novel ceramic-based microwave absorbents derived from gangue[J]. J Mater Chem C, 2020, 8: 14238–14245.
- [40] KANBARA T, YAMAMOTO T, IKAWA H, et al. Preparation and characterization of porous and electrically conducting carbon-clay composites[J]. J Mater Sci, 1989, 24(5): 1552–1558.
- [41] 张良. 粘土基陶瓷—碳复合材料的原位热压制备及其性能研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2015.
ZHANG Liang. *In-situ* hot pressing preparation and properties of clay-based ceramic-carbon composite (in Chinese, dissertation). Hefei: Hefei University of Technology, 2015.
- [42] NIGAY P M, NZIHO A, WHITE C E, et al. Structure and properties of clay ceramics for thermal energy storage[J]. J Am Ceram Soc, 2017, 100(10): 4748–4759.
- [43] 吴雪平, 徐元强, 王鑫, 等. 导电蒙脱石基陶瓷/碳复合材料的制备与性能[J]. 高校化学工程学报, 2022, 36(5): 748–756.
WU Xueping, XU Yuanqiang, WANG Xin, et al. J Chem Eng Chin Univ (in Chinese), 2022, 36(5): 748–756.