

文章编号:1674-2869(2018)04-0415-04

碳纳米管/地质聚合物复合材料的制备及性能研究

饶 曦,吴艳光,杜飞鹏*

武汉工程大学材料科学与工程学院,湖北 武汉 430205

摘 要:为了改善地质聚合物(GP)的电学性能,以酸化碳纳米管(CNTs)为增强剂、高岭土为原料、水玻璃和氢氧化钠为碱激发剂,制备了碳纳米管/地质聚合物复合材料(CNTs/GP)。采用红外光谱仪、扫描电子显微镜及X-射线衍射仪表征复合材料的组成和微结构;采用热重分析仪测试复合材料的热稳定性;采用抗压强度测试和四探针法研究CNTs对复合材料的抗压强度和电导率的影响。CNTs的添加未影响GP的凝胶相结构。但CNTs与基体之间差的相容性在复合材料里产生了大量孔隙,降低了复合材料的抗压强度。CNTs的添加显著改善了GP的导电性,当CNTs的质量分数为5%时,CNTs/GP的电导率为 8.6×10^{-6} S/cm。因此,适量添加CNTs,能使GP在保持较高的抗压强度的同时,具有较好的导电性能,可以应用于抗静电材料领域或电子元器件领域。

关键词:地质聚合物;碳纳米管;复合材料;抗压强度;电导率

中图分类号:TQ174.1 **文献标识码:**A **doi:**10.3969/j.issn.1674-2869.2018.04.013

Preparation and Properties of Carbon Nanotubes/Geopolymer Composites

RAO Xi, WU Yanguang, DU Feipeng*

School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China

Abstract: To improve the electrical properties of geopolymers (GP), carbon nanotubes/geopolymer composites (CNTs/GP) were prepared using kaolin as raw material, water glass/sodium hydroxide as alkali activator, and acidified carbon nanotubes (CNTs) as reinforcing agents. The composition and microstructures of the composites were characterized via infrared spectroscopy, scanning electron microscopy and X-ray diffraction. The thermal stability of the composites was investigated with the thermogravimetric analysis. And the influences of CNTs on the compression strength and electrical conductivity of the composites were investigated via compression strength testing and four-probe method. The results indicated that the addition of CNTs did not affect the gel-structure of the GP, while induced plenty of pores in the CNTs/GP due to the poor compatibility between CNTs and the matrix, thus reducing the compressive strength of the composites. Significantly, the addition of CNTs improved the electrical conductivity of GP. When the mass fraction of CNTs was 5%, the electrical conductivity of CNTs/GP was 8.6×10^{-6} S/cm. The addition of proper amount of CNTs made GP possess high antistatic performance and maintain high compressive strength. The composite could be applied in the field of antistatic materials or electronic components.

Keywords: geopolymer; carbon nanotubes; composites; compressive strength; electrical conductivity

地质聚合物(geopolymer, GP)是一种绿色胶凝材料,兼具有机高分子、陶瓷和水泥的特点^[1-2],但又表现出与上述材料不一样的性质,具有高强度、

早强快硬、耐高温、耐酸、可吸附有害毒物等性质^[3-5],同时原料来源丰富廉价、制备工艺简单环保、能耗低,因此可应用于冶金、矿山、化工、建材

收稿日期:2018-04-24

基金项目:国家自然科学基金(51373126)

作者简介:饶 曦,硕士研究生。E-mail:ratala@163.com

*通讯作者:杜飞鹏,博士,教授。E-mail:hsdfp@163.com

引文格式:饶曦,吴艳光,杜飞鹏.碳纳米管/地质聚合物复合材料的制备及性能研究[J].武汉工程大学学报,2018,40(4):415-418.

和环保领域,应用前景非常广阔^[6-8]。在GP中添加增强填料,制备GP复合材料,改善GP的力学强度或赋予GP优异的热、电、磁等物理性能。为改善GP的力学性能,本课题组将SiC晶须或多聚磷酸盐添加到GP中,极大地改善了GP的抗压强度^[9-11]。

碳纳米管(carbon nanotubes, CNTs)具有优异的导电性能^[12-13],作为填料能有效改善基体的电导率^[14-16]。为了改善GP的电导率,增强其抗静电性能,在制备GP过程中添加CNTs,制备了碳纳米管/地质聚合物复合材料(carbon nanotubes/geopolymer composites, CNTs/GP),研究复合材料的组成与微结构,探讨了CNTs的添加量对GP的抗压强度、电导率的影响规律,添加CNTs后,在保持基体较高力学性能的同时,增强基体的导电性能。

1 实验部分

1.1 实验原料

以粒径为2.5 μm 的超细高岭土在700 $^{\circ}\text{C}$ 条件下煅烧3 h活化,焙烧后制备出偏高岭土,作为制备GP的原料;以水玻璃 $[\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2 (n=3.1\sim 3.4)]$ 和氢氧化钠作为配制碱激发剂的试剂;以混酸法制得的酸化CNTs作为GP的增强剂。

1.2 酸化CNTs的制备

将0.5 g原始多壁CNTs在 $V(\text{硝酸}):V(\text{硫酸})=3:1$ 的混酸中于80 $^{\circ}\text{C}$ 的条件下回流3 h,反应后的溶液冷却到室温,然后用大量去离子水洗涤、过滤、烘干、收集,得到酸化CNTs。

1.3 GP的制备

1.3.1 配置碱激发剂 将1 g氢氧化钠溶于1.5 mL蒸馏水中,形成均质溶液,然后再将7.27 g水玻璃加入配制好的氢氧化钠溶液中,搅拌超声15 min,混合均匀,静置24 h备用。

1.3.2 制备GP 在研钵中加入一定量的偏高岭土,按照偏高岭土与碱激发剂的质量比为1:1.2,将配置好的碱激发剂慢慢的倒入其中,加适量的水研磨至浆体均匀且具有一定的流动性。研磨30 min~45 min,将磨至均匀的浆体迅速注入20 mm×25 mm ($\phi \times h$)的中空聚四氟乙烯圆筒模具中,两端密封保存,养护条件为:室温养护1 d,40 $^{\circ}\text{C}$ 养护1 d,50 $^{\circ}\text{C}$ 养护4 d,60 $^{\circ}\text{C}$ 养护2 d,冷却至室温后打开密封即可脱模,得到纯GP。

1.4 CNTs/GP的制备

CNTs填充GP的制备过程与纯GP的制备过程类似:向流动性好的GP浆体中加入质量分数0%~5.0%的酸化CNTs,研磨混合30 min后,将浆体注

入20 mm×25 mm ($\phi \times h$)的中空聚四氟乙烯圆筒模具中,将两端加盖密封,按照纯GP的养护成型工艺进行养护;养护完成后,脱模。

1.5 表征

采用JEOL JSM-5510LV型扫描电子显微镜(scanning electron microscopy, SEM)观察产品断面的微结构;采用New D8-Advance/Bruker-AXS X-射线衍射(X-ray diffraction, XRD)仪表征样品的晶体结构;采用Nicolet Magna-IR 750型傅里叶变换红外光谱仪(Fourier transform infrared spectrometer, FT-IR)收集样品的组成信息;采用STA409PC热重分析仪(thermogravimetric analyzer, TGA)测试样品的热稳定性;采用WDW-50微机控制保温材料试验机测试样品的抗压强度;采用四探针法测试样品的电导率。

2 结果与讨论

2.1 组成与微结构

图1(a)为CNTs/GP的FT-IR图。从图1(a)中可以看出CNTs质量分数为0.1%, 1.0%和5.0%时, CNTs/GP的FT-IR曲线形状基本相同,说明3种复合材料所含基团种类相同。相应地,3 450 cm^{-1} 和1 650 cm^{-1} 分别是—OH的伸缩振动吸收峰和弯曲振动吸收峰,868 cm^{-1} 处为GP中Si—OH的弯曲振动吸收峰;724 cm^{-1} 处对应着—Al—O的伸缩振动峰。CNTs的加入未使GP的基团发生变化,因此CNTs并未参与地质聚合反应。

图1(b)为纯GP和CNTs/GP的XRD图谱。从图1(b)中可以看出,纯GP在 2θ 为20°~35°处呈现出弥散的驼峰区,这是典型的偏高岭土基GP特征峰^[9-11],证实无定型的GP胶凝材料存在。添加一定质量分数(1%和5%)的CNTs后,驼峰仍然存在该位置,说明CNTs的添加并未改变GP的晶型结构。而添加CNTs后, 2θ 在26°处呈现出一个小峰,此为CNTs的(002)晶面的特征峰,证实CNTs成功添加到GP基体中。

图2为纯GP和CNTs/GP块体样品断面的SEM图。从图2中可以看出,纯GP呈凝胶相,可以推测出该凝胶相是由活化后的高岭土颗粒经碱激发剂引发、水化作用后,在颗粒界面上发生链式聚合反应而相互黏结在一起的聚集结构。但是,由于地质聚合过程中水分的蒸发,有不少孔隙出现在GP微结构中。CNTs/GP的SEM图仍显示出大量的凝胶相存在于复合材料中,且仍为小颗粒经地质聚合而黏结在一起形成的聚集结构。因此,CNTs的

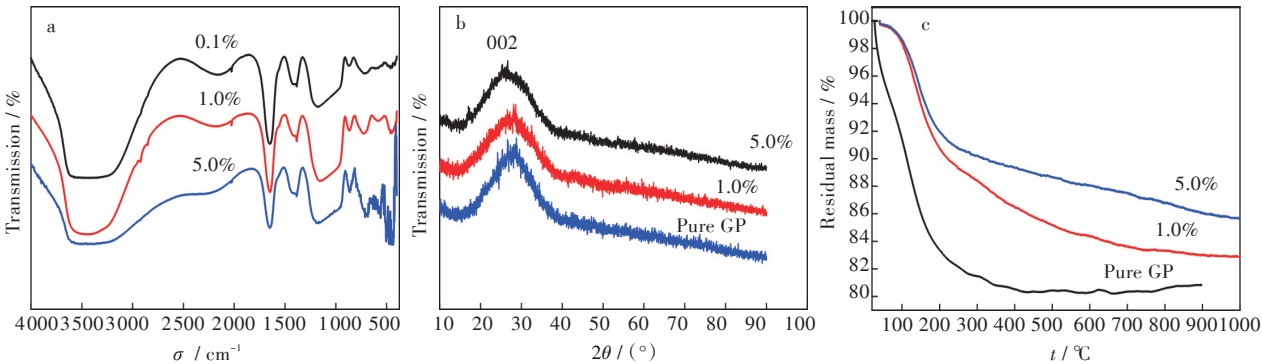


图1 不同CNTs质量分数的CNTs/GP:(a)FT-IR图,(b)XRD图,(c)TGA曲线

Fig. 1 (a) FT-IR spectra, (b) XRD patterns and (c) TGA curves of CNTs/GP with different mass fractions of CNTs

添加并未改变GP基体的凝胶相结构,CNTs仅仅分散在基体中,未与基体发生强相互作用。但是,从图中观察到,CNTs/GP微结构中孔隙尺寸变大,微空隙数目增多。CNTs表面呈化学惰性,与亲水性基体的相容性较差^[12-14],会导致界面黏结性差。尽管在本研究工作中,CNTs经过酸化处理,但是其亲水性仍不好,因此酸化的CNTs与GP前驱体共混时,差的相容性不利于CNTs的均匀分散,且CNTs与基体之间的弱界面黏结使界面上呈现出比纯GP更多的孔隙。

持稳定。而添加CNTs后,在低温区(26℃~100℃)质量损失比较少,仅有2%的质量损失,这说明CNTs和GP复合后,对基体具有一定的排水或疏水作用,引起基体吸水量大大减小。而在100℃~200℃之间失重的速率也有所减缓,说明CNTs的添加对物理吸附水具有一定的热稳定作用。且CNTs含量越高,这种增强热稳定性的效果越明显。另外,从图1(c)中可以看出,添加CNTs后,在400℃~800℃之间有一定量的质量损失,这部分质量损失主要是由CNTs的骨架分解所造成的。

2.3 抗压强度和电导率

图3(a)为纯GP和CNTs/GP的抗压强度。纯GP的抗压强度为36.2 MPa,远低于文献^[9-11]的纯GP的抗压强度,主要原因是由采用不同GP前驱体所造成的:在文献^[9-11]中采用了深度活化的超细偏高岭土,具有很强的反应活性;而本研究中采用的前驱体为高岭土,活化后的活性没有活化的偏高岭土高;通过比较两种前驱体获得的GP凝胶相结构SEM图,也可以看出本研究工作中凝胶相结构并不完善。添加CNTs后,CNTs/GP的抗压强度相对于纯GP呈下降趋势。CNTs质量分数为1.0%时,抗压强度为31.4 MPa;CNTs质量分数为5.0%时,抗压强度为11.8 MPa。抗压强度与CNTs团聚及复合材料的孔隙结构和孔隙数目有关,CNTs在基体中的质量分数增大,团聚趋势严重、不相容性产生的孔隙数目多,因此抗压强度下降。

图3(b)为CNTs/GP的电导率。纯GP是绝缘性的,电导率约为 1×10^{-10} S/cm。而当添加CNTs后,GP基体的电导率随CNTs含量的增大而增大,当CNTs质量分数为1.0%时,CNTs/GP的电导率为 6.4×10^{-6} S/cm;而当CNTs的质量分数为5.0%时,CNTs/GP的电导率为 8.2×10^{-6} S/cm。因此,CNTs的添加明显的改善了GP的导电性,合适比例的CNTs与GP复合,能使GP涂层或GP构件具有一定的抗静电性能,甚至导电。在后续研究中,通过对

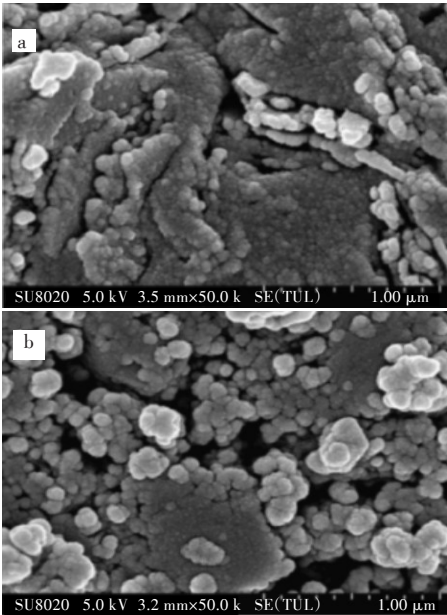


图2 (a)纯GP和(b)含0.1% CNTs的CNTs/GP的SEM图

Fig. 2 SEM images of (a) pure GP and (b) CNTs/GP with 0.1% mass fraction CNTs

2.2 热稳定性

图1(c)为纯GP和CNTs/GP的TGA曲线。从图1(c)中可以看出,纯GP含有大量的物理吸附水,从26℃到200℃时,吸附水引起的失重为18%,其中在26℃~100℃之间失重8%;在200℃~400℃时,为纯GP微结构里含有的羟基及结构水,这一阶段失重为2%;在400℃之后,纯GP质量保

CNTs的表面改性,进一步改善CNTs与基体之间的相容性和浸润性,将有利于CNTs在基体中的均匀分散、有利于CNTs与基体之间的界面黏结,以致有利于载流子的传输、赋予GP更优异的导电性。

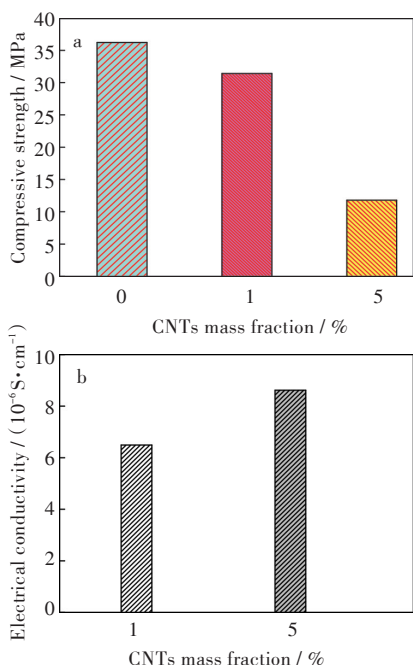


图3 不同CNTs含量的CNTs/GP:(a)抗压强度,(b)电导率

Fig. 3 CNTs/GP with different mass fractions of CNTs: (a) compressive strength, (b) electrical conductivity

3 结 语

在GP前驱体中添加适量的CNTs,成功地在GP基体中引入了CNTs,制备了CNTs/GP。CNTs的添加仅使其分散到GP中,并未改变GP的凝胶相结构,也未参与到GP的地质聚合反应中,且CNTs的添加有利于加强GP在低温区的热稳定性。GP的电导率随着CNTs含量的增大而增大,添加一定量的CNTs使GP从电绝缘态转变为半导体态或导电态,有助于扩展GP的应用领域和应用范围。但是,由于CNTs与GP的相容性差,造成界面黏结力弱、空隙增多等缺陷,降低了GP的抗压强度,因此后续研究中,需对CNTs表面进一步改性,增强其与基体间的黏结,达到同时改善力学性能和电学性能的目的。

参考文献:

- [1] GRAYTEE A, SANJAYAN J G, NAZARI A. Development of a high strength fly ash-based geopolymer in short time by using microwave curing [J]. *Ceramics International*, 2018, 44(7): 8216–8222.
- [2] WANG H Q, YAN C J, LI D, et al. In situ transformation of geopolymer gels to self-supporting NAX zeolite monoliths with excellent compressive strength [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2018, 261: 164–169.
- [3] OHNO M, LI V C. An integrated design method of engineered geopolymer composite [J]. *Cement and Concrete Composites*, 2018, 88: 73–85.
- [4] TCHADJIE L N, EKOLU S O. Enhancing the reactivity of aluminosilicate materials toward geopolymer synthesis [J]. *Journal of Materials Science*, 2018, 53(7): 4709–4733.
- [5] BAGCI C, KUTYLA G P, KRIVEN W M. Fully reacted high strength geopolymer made with diatomite as a fumed silica alternative [J]. *Ceramics International*, 2017, 43(17): 14784–14790.
- [6] HUSEIEN G F, MIRZA J, ISMAIL M, et al. Geopolymer mortars as sustainable repair material: a comprehensive review [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017, 80: 54–74.
- [7] 念琬珊, 黄爱菊, 衣丽娇. 地质聚合物混凝土的力学性质研究 [J]. *建筑技术*, 2017, 48(10): 1045–1047.
- [8] 吴小缓, 张杨, 袁鹏, 等. 地质聚合物的研究进展与应用 [J]. *硅酸盐通报*, 2016, 35(12): 4032–4037.
- [9] 谢岁岁, 饶曦, 张芳, 等. 增强型地质聚合物的制备 [J]. *武汉工程大学学报*, 2016, 38(5): 458–460, 516.
- [10] DU F P, XIE S S, ZHANG F, et al. Microstructure and compressive properties of silicon carbide reinforced geopolymer [J]. *Composites Part B: Engineering*, 2016, 105: 93–100.
- [11] WU Y G, XIE S S, ZHANG Y F, et al. Superhigh strength of geopolymer with the addition of polyphosphate [J]. *Ceramics International*, 2018, 44(2): 2578–2583.
- [12] 杜飞鹏, 王晶晶, 叶恩洲, 等. 窄分布Ag纳米粒子担载碳纳米管检测过氧化氢 [J]. *武汉工程大学学报*, 2011, 32(10): 61–64.
- [13] 魏端丽, 熊惠之, 朱珍妮, 等. 二氧化锰/碳纳米管/聚吡咯复合材料的制备及性能 [J]. *武汉工程大学学报*, 2017, 39(2): 164–168.
- [14] DU F P, LI J J, FU P, et al. Enhanced thermal conductivity of poly (l-lactide) composites with synergistic effect of aluminum nitride and modified multi-walled carbon nanotubes [J]. *Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 2016, 24(10): 667–673.
- [15] DU F P, YE E Z, YANG W, et al. Electroactive shape memory polymer based on optimized multi-walled carbon nanotubes/polyvinyl alcohol nanocomposites [J]. *Composites Part B: Engineering*, 2015, 68: 170–175.
- [16] DU F P, TANG C Y, XIE X L, et al. Carbon nanotube enhanced gripping in polymer-based actuators [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(17): 7223–7226.