

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

## 新型 ACNT/C 纳米复合材料氧化性能的初步研究

李志<sup>1</sup> 巩前明<sup>1</sup> 梁吉<sup>1\*</sup> 黄启忠<sup>2</sup> 黄伯云<sup>2</sup><sup>1</sup>清华大学机械系, 清华大学先进成形制造重点实验室, 北京 100084; <sup>2</sup>中南大学粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083)

**摘要** 以定向碳纳米管阵列为骨架, 利用化学气相渗(CVI)工艺制备了新型的定向碳纳米管/炭(ACNT/C)纳米复合材料, 并对其氧化性能进行了初步的研究. SEM 形貌观察表明, 氧化后的 ACNT/C 纳米复合材料仍然保持着其基本的管状结构特点, 氧化由外层热解炭向内逐渐进行. 热失重分析 (TGA)检测结果表明, 密度为  $0.80 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  的 ACNT/C 纳米复合材料在空气中的热失重转变温度约为  $720 \text{ }^\circ\text{C}$ , 比相同工艺条件下制备的密度为  $1.5 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  的 C/C 复合材料提高了  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  左右. 静态空气等温氧化实验表明, ACNT/C 纳米复合材料在  $550 \text{ }^\circ\text{C}$  氧化过程中的化学反应速率明显低于 C/C 复合材料. 这主要是由于 ACNT/C 纳米复合材料具有稳定的界面和较高的晶化程度.

**关键词:** 定向碳纳米管, C/C 复合材料, 纳米复合材料, 氧化性能

**中图分类号:** O643, TQ127.1

## Study on Oxidation Properties of New ACNT/C Nanocomposites

LI, Zhi<sup>1</sup> GONG, Qian-Ming<sup>1</sup> LIANG, Ji<sup>1\*</sup> HUANG, Qi-Zhong<sup>2</sup> HUANG, Bai-Yun<sup>2</sup>

(<sup>1</sup>Key Laboratory for Advanced Manufacturing by Materials Processing Technology, Department of Mechanical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, P. R. China; <sup>2</sup>State Key Laboratory for Powder Metallurgy, Central South University, Hunan 410083, P. R. China)

**Abstract** Aligned carbon nanotube/carbon (ACNT/C) nanocomposites were fabricated by traditional chemical vapor infiltration (CVI) technology. The oxidation properties and mechanism of ACNT/C nanocomposites were investigated through SEM, Raman, thermogravimetric analysis (TGA) and static isothermal oxidation. TGA result shows that weight loss temperature of ACNT/C nanocomposites ( $0.80 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) is about  $720 \text{ }^\circ\text{C}$ , which is  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  higher than weight loss temperature of carbon/carbon(C/C) composites ( $1.5 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) prepared in the same process. Static isothermal oxidation results further demonstrate that chemical reaction speed of ACNT/C nanocomposites is lower than that of C/C composites obviously in air oxidation process at  $550 \text{ }^\circ\text{C}$ . SEM micrographs prove that ACNT/C nanocomposites still keep tubular structure in the oxidation process, and the oxidation reaction proceeds from outer layer to inner layer along the radial direction. ACNT/C nanocomposites exhibit good oxidation properties due to stable interface and higher graphitization level. The oxidation mechanism of the nanocomposites is discussed.

**Keywords:** ACNTs, C/C composites, Nanocomposites, Oxidation properties

碳纳米管(CNTs)自从 1991 年由 Iijima 首次发现以来<sup>[1]</sup>, 就以其独特的结构、优异的性能和巨大的应用前景, 引起了广泛的关注. CNTs 的理论模型是由单层或多层石墨层片卷曲而形成的两端封闭的一

维管状结构, 它具有优异的力学、电学、磁学和热学性能<sup>[2-5]</sup>. 特别是定向碳纳米管(ACNTs)的研究工作有力地促进了 CNTs 的应用进程<sup>[6-9]</sup>. 作为定向生长、分布均匀的 CNTs 阵列, 其生长长度可以达到几个

Received: August 29, 2005; Revised: October 27, 2005. \*Correspondent, E-mail: liangji@mail. tsinghua. edu. cn; Tel: 010-62782413.

国家自然科学基金(10332020)资助项目

毫米,即使在宏观材料中也可以充分发挥 CNTs 沿轴向特殊的结构和优异的性能,使其具有广阔的应用前景. Ebbesen 等<sup>[10]</sup>对电弧法制备的多壁 CNTs 进行了热失重分析(TGA),发现CNTs由于其特殊的碳结构具有很好的抗氧化能力,在空气中高于 690 °C 左右的温度才快速失重.

当前,以碳纤维作为增强相的传统炭/炭(C/C)复合材料已经成为高温应用的首选材料,在惰性气氛或真空状态下,C/C 复合材料具有优异的力学性能和热学性能<sup>[11]</sup>.但 C/C 复合材料在超过 400 °C 的氧化气氛中就极易发生氧化,超过 500 °C 后,开始显著氧化,从而使其力学性能和热学性能迅速下降.

为了开发一种能够结合 ACNTs 和传统 C/C 复合材料优点的新型炭材料,本研究通过借鉴传统 C/C 复合材料的制备技术,以 ACNTs 为骨架,采用化学气相渗(CVI)致密化工艺,制备了新型的定向碳纳米管增强炭基体(ACNT/C)纳米复合材料,并通过 SEM、Raman、BET、TGA 以及静态空气等温氧化等方法,对其氧化性能、特征和机理进行了初步的研究.

## 1 实验部分

### 1.1 ACNTs 阵列的制备

ACNTs 阵列的制备采用 CVD 方法<sup>[12]</sup>.以石英玻璃为衬底,二甲苯为碳源,二茂铁为催化剂.将二茂铁溶解在二甲苯中(0.02 g·mL<sup>-1</sup>),在反应过程中通过蠕动泵连续进给,流量控制为 0.5 mL·min<sup>-1</sup>.反应温度为 780 °C,并通过加热套将碳源和催化剂溶液的气化温度保持在 250 °C 左右,同时通入流量分别为 300 mL·min<sup>-1</sup> 和 2200 mL·min<sup>-1</sup> 的 H<sub>2</sub> 和 Ar. CNTs 的生长速率约为 20 μm·min<sup>-1</sup>.

### 1.2 ACNT/C 纳米复合材料的制备

将 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,与 ACNTs 阵列骨架对比,碳纤维毡体与 ACNTs 阵列的密度分别约

为 0.50 和 0.10 g·cm<sup>-3</sup>.采用 CVI 工艺,以丙烯为碳源、高纯氮气为载气,在 950~1050 °C 下,沉积 80 h 作为一个周期.经过一个周期的致密化后,制得密度约为 0.80 g·cm<sup>-3</sup> 的 ACNT/C 纳米复合材料.相同工艺下,经过二个周期的致密化制得密度约为 1.50 g·cm<sup>-3</sup> 的 C/C 复合材料.

### 1.3 复合材料结构与氧化性能表征

样品的形貌和微观结构采用 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 100~3000 cm<sup>-1</sup>,光谱分辨率为 1 cm<sup>-1</sup>,微区分析范围为 1 μm.

在 Sorptomatic 1990 型分析仪上采用 BET 方法<sup>[13]</sup>通过高纯 N<sub>2</sub> 在 -196 °C 时的吸附等温曲线得到样品的比表面积(S<sub>BET</sub>),并采用 BJH 方法<sup>[14]</sup>进行孔结构分析,得到累计总面积(S<sub>BH</sub>)和总孔容(V<sub>BH</sub>).

在 TA Instruments 2050 型热重分析仪上进行样品的热失重分析(TGA),分析环境为空气氛围,气流速率为 100 mL·min<sup>-1</sup>,升温速率为 20 °C·min<sup>-1</sup>,升温区间为 30~900 °C.

在马弗炉中进行样品的静态氧化实验,系统为开放体系.样品切成尺寸为 10 mm×10 mm×5 mm 的块体,经表面抛光后浸入乙醇中超声波浴清洗干净,然后烘干、称量待用.

## 2 结果与讨论

### 2.1 ACNTs 及 ACNT/C 纳米复合材料形貌分析

ACNTs 阵列是碳纳米管沿着垂直于石英基底的方向定向生长,形成一定厚度的块状阵列.采用前文所述的制备工艺,可以制备厚度超过 6 mm 的超长 ACNTs 阵列,这种 ACNTs 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 阵列内部的 SEM 形貌.可以看到,CNTs 具

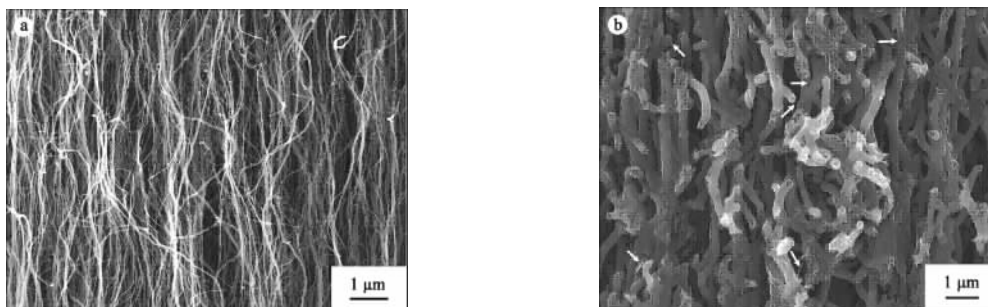


图 1 ACNTs(a)及 ACNT/C 纳米复合材料(b)的 SEM 形貌

Fig.1 SEM micrographs of (a) ACNTs and (b) ACNT/C nanocomposites

有很好的定向性,管身平直洁净,管径分布均匀,主要为30~50 nm.

图1b为ACNT/C纳米复合材料沿CNTs生长方向的断口SEM形貌,ACNTs骨架在经过CVI工艺致密化后仍基本保持原来的形态,热解炭以CNTs为中心,均匀连续地进行生长,以致ACNT/C纳米复合材料也具有明显的取向性.在受力断裂时,断口整齐,没有明显CNTs被拔脱的现象,只有少量CNTs的内层发生了短程滑移(如图中箭头所示),说明热解炭和CNTs之间具有很好的界面结合.

## 2.2 Raman 光谱分析

采用Raman光谱定性分析ACNT/C的炭结构特征,图2为ACNTs、ACNT/C和C/C三种材料的Raman光谱.一般具有 $sp^2$ 杂化轨道的炭材料至少存在两个一阶特征峰,分别分布在 $1330\text{ cm}^{-1}$ 左右(D峰)和 $1580\text{ cm}^{-1}$ 左右(G峰).其中D峰主要源于非晶态的乱层炭结构、晶粒的尺寸太小或者结构缺陷等原因.而G峰则主要是由石墨层片内的 $E_{2g}$ 对称振动模式导致,石墨层片结构越发达,则此峰越强.通常采用G峰积分强度和D峰积分强度的比值( $I/R$ )来衡量炭材料的晶化程度,该值与石墨晶体边界量(晶粒大小)有着确定的函数关系, $I/R$ 正比于网平面上石墨微晶的平均尺寸 $L_a$ ,存在经验公式 $L_a = 43.5/R^{15}$ . $I/R$ 值越大,说明材料的结晶越完善.经计算ACNTs、ACNT/C和C/C的 $I/R$ 值分别为1.86, 0.88和0.56.

此外,约 $2700\text{ cm}^{-1}$ 处存在二阶特征峰 $D^*$ 峰,该峰为D峰的倍频峰,其主要归因于次要散射或组合散射<sup>[16]</sup>.与G峰类似, $D^*$ 也是反映炭材料晶格发育完善程度的特征峰,并且更加敏感. $D^*$ 峰强度越大,越

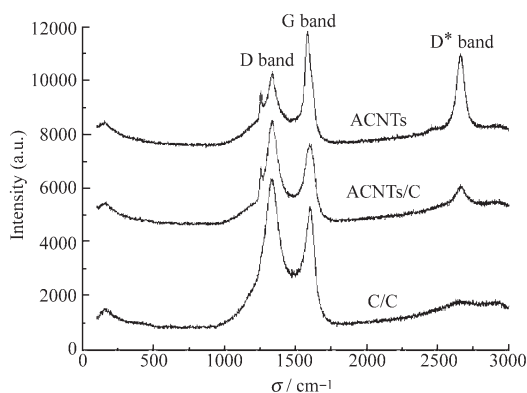


图2 ACNTs、ACNT/C和C/C的Raman图谱  
Fig.2 Raman spectra of ACNTs, ACNTs/C nanocomposites and C/C composites

表1 ACNTs、ACNT/C与C/C复合材料的密度、比表面积、累计面积和总孔容

Table 1 Density,  $S_{\text{BET}}$ ,  $S_{\text{BJH}}$  and  $V_{\text{BJH}}$  values from pore analysis of ACNTs, ACNT/C and C/C composites

Sample	$\rho/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$S_{\text{BJH}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{BJH}}/(\text{mL} \cdot \text{g}^{-1})$
ACNTs	0.10	51.806	31.652	0.246
ACNT/C nanocomposites	0.80	5.845	6.597	0.040
C/C composites	1.5	1.682	3.959	0.005

$S_{\text{BET}}$ : specific surface area obtained by the BET method;

$S_{\text{BJH}}$ : cumulative area maximum obtained by the BJH method;

$V_{\text{BJH}}$ : pore volume maximum obtained by the BJH method

尖锐,则说明材料中炭结构的有序度越高.结合 $I/R$ 值和 $D^*$ 峰的情况可知,ACNTs的晶化程度最高,而由于CNTs特殊的结构和尺寸有效地诱导了热解炭的完整结晶,ACNT/C的晶化程度明显高于相同工艺下的C/C材料.

## 2.3 孔结构分析

ACNTs、ACNT/C和C/C三种材料的孔结构分析结果如表1所示.ACNTs的孔径分布为典型的中孔结构,比表面积、累计面积和总孔容都远大于其它两种材料.而ACNT/C纳米复合材料的比表面积、累计面积和总孔容又明显大于C/C复合材料,几乎是其数倍.所以,如果在相同的条件下进行氧化,ACNT/C与氧气发生反应的表面和扩散通道应介于ACNTs和C/C之间.

## 2.4 TGA 分析

为初步考察该纳米材料的氧化性能,分别取ACNTs( $0.1\text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )、ACNT/C纳米复合材料( $0.80\text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )以及C/C复合材料( $1.5\text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )的样品在空气氛围中进行TGA测试.

TGA测试结果如图3所示,原始ACNTs首先

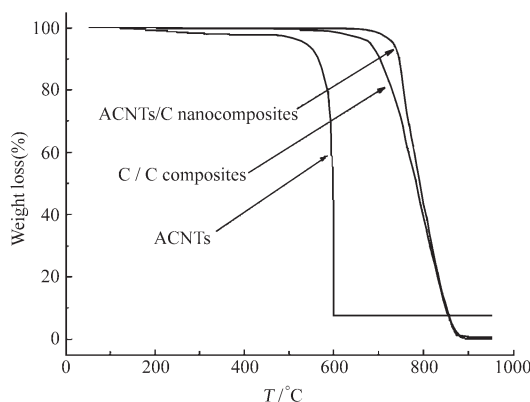


图3 ACNTs、ACNT/C及C/C的TGA曲线  
Fig.3 TGA curves of ACNTs, ACNT/C nanocomposites and C/C composites

出现缓慢失重,加热到 560 °C 左右开始迅速氧化. 经过一轮 CVI 致密化后密度为  $0.80 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  的 ACNT/C 纳米复合材料的热失重转变温度达到 720 °C 左右,与密度为  $1.5 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  的 C/C 复合材料相比,提高了约 50 °C 左右. 显然, ACNT/C 纳米复合材料具有更好的抗氧化能力. 结合表 1 的分析可知,导致这三种材料热失重性能差异的根本原因在于材料本身结构的区别.

碳材料表面发生氧化反应首先需要氧原子与碳原子进行有效碰撞,克服氧原子和碳原子之间的势能垒,达到了可以相互作用的距离. 而这个势能垒就是反应的活化能,在温度低于 500 °C 时,碳材料氧化反应的活化能很高,约为  $180 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ <sup>[17]</sup>,氧化反应缓慢. 随着温度的升高,原子的能量增加,有效碰撞次数相应增加,而活化能逐渐降低,尤其是在较高温度下,反应活化能的降低已非常明显<sup>[18]</sup>,因而氧化反应加速,材料的氧化失重速率提高.

由于实验中的 ACNTs 阵列采用 CVD 方法制备, CNTs 表面不可避免地存在很多缺陷和非晶炭,这些活性点与氧之间的势能垒很低,所以在空气氛围下很容易氧化,引起了 ACNTs 在 TGA 前期的缓慢失重. 而 ACNTs 具有较大的比表面积,同样也具有了较大的与氧气发生反应的活性表面和扩散通道,同时由于 CNTs 的吸附作用,在 CNTs 的表面会富集一定量的空气,从而导致了 560 °C 左右 ACNTs 在剧烈的化学反应下的迅速氧化.

ACNTs 经过一轮 CVI 致密化后,结构发生了很大变化. 热解炭在 CNTs 的诱导下,以 CNTs 为中心沿一定取向进行生长,晶化程度较高、缺陷较少,并且热解炭与 CNTs 的界面结合良好,所以密度仅为  $0.80 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  的 ACNT/C 纳米复合材料虽然有着

一定的比表面积和孔容,但由于结构稳定,与氧发生反应的活性点、活性表面以及扩散通道都大量减少,使材料表面与氧之间存在较高的势能垒,所以直到 700 °C 左右还表现出良好的抗氧化能力.

而在相同工艺下制备的 C/C 复合材料虽然有着比较高的密度,但由于热解炭和碳纤维之间通常结合不好,界面有明显的裂纹,该界面裂纹是两种组元的交界处,缺陷也更为集中,与氧之间的势能垒较低,因此常常是氧化最早的、最快的焦点位置. 此外, C/C 复合材料中热解炭的晶化程度不高,并且存在很多缺陷和裂纹,进一步提供了与氧气反应的活性表面和扩散通道,所以 C/C 复合材料尽管比表面积、累计面积和总孔容均比 ACNT/C 纳米复合材料的小得多,但其 TGA 热失重转变温度仍然比 ACNT/C 纳米复合材料低了 50 °C 左右.

## 2.5 静态氧化分析

碳与氧发生氧化反应在不同的温度范围时,影响反应速率的主要因素不同: (1) 当温度较低时,氧化速率主要取决于碳与氧的化学反应速率,称为反应控制区; (2) 当温度较高时,氧化速率主要取决于  $\text{O}_2$ 、CO 和  $\text{CO}_2$  在反应点附近的扩散情况,称为扩散控制区; (3) 当温度居中时,氧化速率同时受到上面两个因素的影响,称为过渡区.

根据 TGA 测量曲线的变化情况,分别选取 550 和 750 °C 进行了静态空气等温氧化实验, ACNT/C 纳米复合材料与 C/C 复合材料的残留质量随氧化时间的变化如图 4 所示,显然两种材料具有不同的氧化活性. 在 550 °C 的环境下, ACNT/C 纳米复合材料的氧化速率明显小于 C/C 复合材料,结合二者的密度和孔分析可知, ACNT/C 纳米复合材料的扩散通道远多于 C/C 复合材料,但在低温段却表现出了

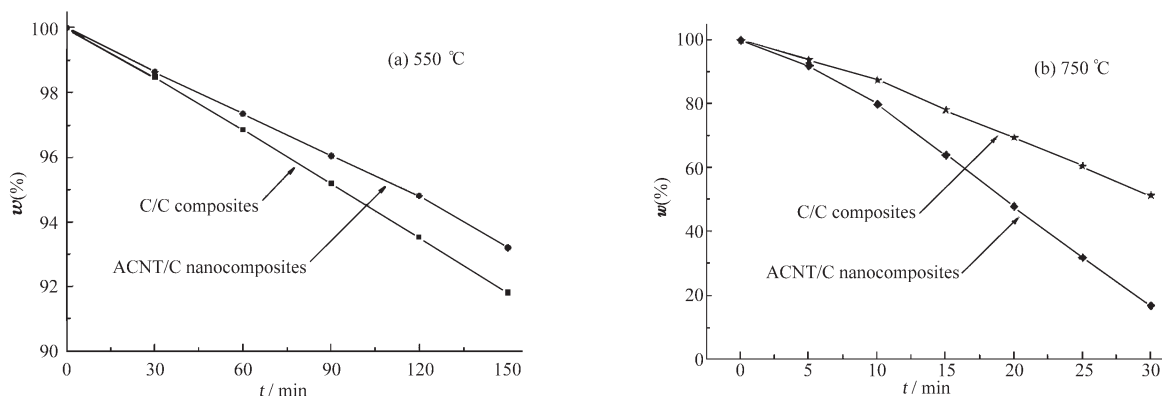


图 4 ACNT/C 与 C/C 复合材料在空气中静态等温氧化曲线

Fig.4 Static isothermal oxidation curves of ACNT/C nanocomposites and C/C composites in air

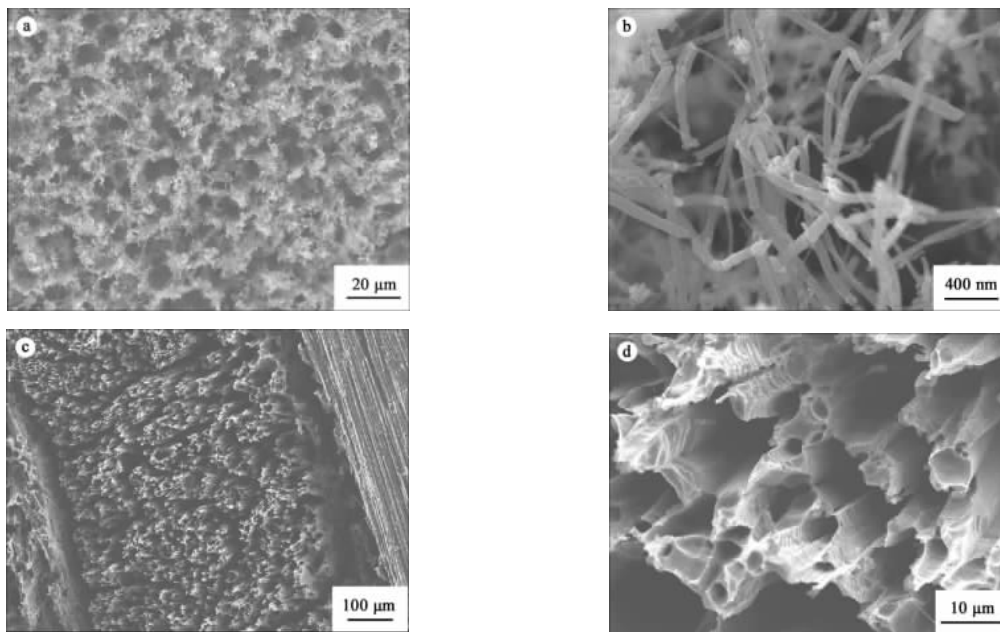


图 5 ACNT/C 与 C/C 复合材料的 SEM 形貌

Fig.5 SEM micrographs of ACNT/C nanocomposites and C/C composites

(a) oxidation surface of ACNT/C; (b) oxidation microstructure of ACNT/C; (c) oxidation surface of C/C; (d) oxidation microstructure of C/C

更为优异的抗氧化能力, 主要是由于该温度下碳与氧的化学反应速率是控制两种材料氧化速率的主要因素, 而 ACNT/C 纳米复合材料由于晶化程度较高, 缺陷少, 界面稳定, 所以相应的活性点、活性表面少, 从而弥补了扩散通道多的不足. 而在 750 °C 的环境下, ACNT/C 纳米复合材料和 C/C 复合材料的氧化速率分为两个阶段, 氧化失重率小于 20% 为第一阶段, 二者的氧化速率均随时间不断变大; 其后为第二阶段, 氧化速率基本恒定 (在实验所测试的范围之内). 但在这两个阶段 ACNT/C 纳米复合材料的氧化速率均明显大于 C/C 复合材料, 这主要是由于在该温度下扩散过程成为影响两种材料氧化速率的主要因素. 而这也很好地解释了 TGA 实验中 ACNT/C 纳米复合材料和 C/C 复合材料在高温部分的曲线变化.

## 2.6 氧化机理分析

图 5 是 ACNT/C 纳米复合材料和 C/C 复合材料在空气中 750 °C 静态氧化 30 min 后的 SEM 形貌. 比较图 5a 和图 5c 可以发现, 两种材料的氧化表面都出现了大量的孔洞, 并且分布都很均匀. 再比较图 5b 和图 5d 可以发现, 两种材料氧化的微观形貌差异很大, 说明氧化反应进程对材料的结构具有一定的选择性. ACNT/C 纳米复合材料仍然保持着其基本的管状结构特点, 只是 CNTs 外围的热解炭层明

显减薄, 甚至有少量只剩下了 CNTs. 由于实验中采用的碳纤维是普通碳纤维, 其晶化程度远比热解炭要差, 所以 C/C 复合材料基本上失去了结构骨架, 碳纤维已经被氧化殆尽, 热解炭出现大量管状中空, 并且表面有明显氧化侵蚀的形貌.

根据图 5 和 TGA 测试可知, ACNT/C 纳米复合材料的氧化是沿着两个方向进行的, 而 C/C 复合材料的氧化则是沿着三个方向进行的. 由于 CNTs 和热解炭界面结合良好, 几乎没有明显的界面, 而 CNTs 的晶化程度又较高, 所以 ACNT/C 纳米复合材料的氧化首先从外部的热解炭开始, 沿径向由外向内逐渐氧化, 同时沿材料的轴向由端部向内部不断氧化. 而在相同工艺下制备的 C/C 复合材料, 由于热解炭和碳纤维、热解炭和热解炭之间通常存在明显的界面和裂纹, 于是成为氧化的优先位置, 所以 C/C 复合材料的氧化是沿着裂纹/界面扩展、径向由外向内和轴向由端面向内部三个方向进行的. 外层热解炭、内层热解炭和碳纤维由于界面裂纹的存在同时进行氧化, 其中碳纤维和内层热解炭的氧化速率要快于外层热解炭.

## 3 结论

以定向碳纳米管阵列为骨架, 利用 CVI 工艺制备了新型的 ACNT/C 纳米复合材料. 由于 CNTs 特

殊的结构和尺寸有效地诱导了解炭的完整结晶,使 ACNT/C 纳米复合材料具有了稳定的界面和较高的晶化程度. 研究表明, 该材料具有出色的氧化性能. 密度仅为 $0.80 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 的 ACNT/C 纳米复合材料在空气中的热失重转变温度约为 $720 \text{ }^\circ\text{C}$ , 比相同工艺条件下制备的密度为 $1.5 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 的 C/C 复合材料提高了约 $50 \text{ }^\circ\text{C}$ . 在较低温度下, ACNT/C 纳米复合材料的氧化速率明显低于 C/C 复合材料, 氧化主要受化学反应控制, 而在较高温度下, ACNT/C 纳米复合材料的氧化速率明显高于 C/C 复合材料, 氧化主要受扩散过程控制. 在氧化过程中, ACNT/C 纳米复合材料的氧化首先发生在外层热解炭, 然后沿径向由外向内逐渐氧化, 始终保持其基本的管状结构特点.

### References

- 1 Iijima, S. *Nature*, **1991**, **354**: 56
- 2 Treacy, M. J.; Ebbesen, T. W.; Gilson, J. M. *Nature*, **1996**, **381**: 678
- 3 Wong, E. W.; Sheelan, P. E.; Lieber, C. M. *Science*, **1997**, **277**: 1971
- 4 Hamada, N.; Sawada, S. I.; Oshiyama, A. *Phys. Rev. Lett.*, **1992**, **68** (10): 1579
- 5 Mintmire, J. W.; Dunlap, B. I.; White, C. T. *Phys. Rev. Lett.*, **1992**, **68** (5): 631
- 6 Ren, Z. F.; Huang, Z. P.; Xu, J. W.; Wang, J. H.; Bush, P.; Siegal, M. P.; Provencio, P. N. *Science*, **1998**, **282**: 1105
- 7 Andrews, R.; Jacques, D.; Rao, A. M.; Derbyshire, F.; Qian, D.; Fan, X.; Dickey, E. C.; Chen, J. *Chem. Phys. Lett.*, **1999**, **303** (5-6): 467
- 8 Wang, S. G.; Wang, J. H.; Wang, C. X.; Ma, Z. B.; Man, W. D. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2003**, **19**(9): 864 [王升高, 汪建华, 王传新, 马志彬, 满卫东. 物理化学学报(*Wuli Huaxue Xuebao*), **2003**, **19**(9): 864]
- 9 Zhang, Q. F.; Yu, J.; Song, J. H.; Zhang, G. M.; Zhang, Z. X.; Xue, Z. Q.; Wu, J. L. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2004**, **20**(4): 409 [张琦锋, 于洁, 宋教花, 张耿民, 张兆祥, 薛增泉, 吴锦雷. 物理化学学报(*Wuli Huaxue Xuebao*), **2004**, **20**(4): 409]
- 10 Ebbesen, T. W.; Ajayan, P. M.; Hiura, H.; Tanigaki, K. *Nature*, **1994**, **367**: 519
- 11 Savage, G. Carbon-carbon composites. London: Chapman & Hall, 1993
- 12 Bai, X. D.; Li, D.; Du, D.; Zhang, H. J.; Chen, L. F.; Liang, J. *Carbon*, **2004**, **42** (10): 2125
- 13 Gregg, S. J.; Sing, K. S. W. Adsorption, surface area and porosity. Trans. Gao, J. C. Beijing: Chemical Industry Press, 1989: 43-70 [吸附、比表面与空隙率. 高敬琮译. 北京: 化学工业出版社, 1989: 43-70]
- 14 Barrett, E. P.; Joyner, L. G.; Halenda, P. *J. Am. Chem. Soc.*, **1951**, **73**: 373
- 15 Tuinstra, F.; Koenig, J. L. *J. Chem. Phys.*, **1970**, **53**(3): 1126
- 16 Nemanich, R. J.; Solin, S. A. *Physical Review B*, **1979**, **20**: 392
- 17 Fromhold, A. T. *J. Phys. Soc.*, **1980**, **48**: 2022
- 18 Mckee, D. W. *Carbon*, **1986**, **24**: 737