

石墨化竹炭的微观结构及其复合材料的制备与性能

杨荔¹, 刘洪波¹, 张东升², 邓丛静², 孙小生¹, 陈惠¹

(1. 湖南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410082; 2. 国家林业局 林产工业规划设计院, 北京 100010)

摘要: 采用SEM及XRD技术表征经2 800 °C石墨化处理的竹炭的微观结构; 以石墨化竹炭为导电骨料、酚醛树脂为粘结剂、炭黑为添加剂, 采用模压成型法制备石墨化竹炭/酚醛树脂复合材料; 考察石墨化竹炭的粒度、酚醛树脂用量、炭黑添加方式和用量、成型压力及固化温度等工艺因素对复合材料性能的影响。结果表明: 增大竹炭粉粒的粒径、增加炭黑用量和提高固化温度有利于提高复合材料的导电性, 但会不同程度地影响复合材料的力学性能、显气孔率和吸水率; 随着酚醛树脂用量的增加, 复合材料的抗弯强度提高, 导电性、吸水率和显气孔率下降; 提高成型压力可同时提高复合材料的性能; 制备竹炭/酚醛树脂复合材料的最佳工艺条件为竹炭粒度 $\leq 75 \mu\text{m}$ 、树脂用量30%(质量分数)、炭黑用量5%(质量分数)、成型压力280 MPa、固化温度180 °C。

关键词: 复合材料; 竹炭; 石墨化; 酚醛树脂

中图分类号: TB321

文献标志码: A

Microstructure of graphitized bamboo charcoal and preparation and properties of its composite

YANG Li¹, LIU Hong-bo¹, ZHANG Dong-sheng², DENG Cong-jing², SUN Xiao-sheng¹, CHEN Hui¹

(1. College of Material Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China;

2. Planning and Design Institute of Forest Products Industry, State Forestry Administration, Beijing 100010, China)

Abstract: The microstructure of bamboo charcoal graphitized at 2 800 °C was investigated by SEM and XRD. The bamboo charcoal/phenolic resin composite was prepared by compression molding technology, using bamboo charcoal graphitized at 2 800 °C as the conductive filler, phenolic resin as the binder and carbon black as the additive. The influences of the particle size of bamboo charcoal, resin content, adding way and content of carbon black, molding pressure and curing temperature on the properties of the composites were investigated. The results show that it is beneficial to improving the conductivity of the composites by increasing the particle size of bamboo charcoal, carbon black content and curing temperature, but the mechanical properties, porosity and absorption change more or less. With the increase of the content of phenolic resin, the flexural strength of the composite increases, in contrary, the conductivity, porosity and absorption decrease. Increasing the molding pressure can improve all properties of the composite simultaneously. The optimum particle size, resin content, carbon black content, molding pressure and curing temperature should be $\leq 75 \mu\text{m}$, 30% (mass fraction), 5% (mass fraction), 280 MPa and 180 °C, respectively.

Key words: composite; bamboo charcoal; graphitization; phenolic resin

大部分无机材料具有导电和导热性好、耐高温、机械强度高及化学稳定性好等优点^[1], 而高分子材料具有密度低、比强度和比模量低、耐蚀性能优良、粘结强度高、成型工艺简单及成本低等特点^[2], 因此,

将高分子材料良好的可加工性和无机材料的高导电性结合起来所制备的复合材料已广泛应用于化工、机械及电子等领域^[3-6]。常用的无机导电材料有炭黑、石墨、碳纤维和金、银、铜等金属及其氧化物、碳化物或合

基金项目: 国家“十一五”科技支撑计划资助项目(2006BAD19B06)

收稿日期: 2010-05-20; 修订日期: 2010-09-16

通信作者: 刘洪波, 教授; 电话: 0731-88664066; E-mail: hndxliuhongbo@yahoo.com.cn

金纤维、以及经金属化处理的无机粉末或无机纤维等;常用的高分子材料有酚醛树脂、环氧树脂、不饱和聚酯等热固性树脂以及聚酰胺、聚碳酸酯、聚苯硫醚和聚醚酮等热塑性树脂。

传统的炭石墨材料是以煤和石油等不可再生资源为原料的加工产物,如煤沥青、沥青焦和石油焦为主要原料,通过一系列工艺过程得到的一种无机导电材料。随着化石能源和资源的日益减少、价格高涨以及社会对环境保护的关注,人们已开始将制备炭石墨材料的眼光集中到可再生资源上^[1]。竹材作为一种资源丰富、更新速度快的可再生材料在替代石油及煤炭等不可再生矿产资源方面十分重要。竹材在高温下热解后得到的竹炭,具有细密多孔、比表面积大、吸附力强及导电性好等特点,在很多应用领域都受到了广泛关注^[7-10]。目前,已有采用竹炭制备复合材料的研究,如竹炭陶瓷多孔体、纳米炭/竹炭复合材料及竹炭泡沫塑料复合材料等^[11-12]。但用竹炭替代导电炭材料制备复合材料的研究鲜有报道,因此,对竹炭导电复合材料的研究具有重要的理论意义和应用价值。

本文作者以竹材为原料,在隔绝空气的状态下先后经过900和2 800 °C热处理得到石墨化竹炭,在采用SEM和XRD对经900 °C热处理的竹炭和经2 800 °C热处理的石墨化竹炭的微观结构进行对比分析的基础上以石墨化竹炭粉粒为导电骨料、酚醛树脂为粘结剂、炭黑为添加剂,采用模压成型法制备石墨化竹炭/酚醛树脂复合材料,系统研究石墨化竹炭粉粒度、酚醛树脂用量、炭黑用量和添加方式、成型压力及固化温度等工艺参数对复合材料、导电性、抗弯强度、显气孔率和吸水率的影响。

1 实验

1.1 原料及仪器设备

实验原料:竹材由衢州民心炭业有限公司生产;酚醛树脂由长沙志达绝缘化工有限公司生产,型号为2130,固含量为(70±2)%,黏度为400~600 mPa·s(20 °C)、pH 7.7~8.1、密度为1.20 g/cm³(20 °C);高导电炭黑由中橡集团炭黑化工设计研究院生产,型号为SL-36,碳含量大于99%,粒度小于20 μm。

仪器设备:实验所用仪器设备有KQ5200E超声波清洗器、CDE-220B料理机、YJ32-100四柱液压机、101A-2鼓风干燥箱、Siemens-D5000 X射线衍射仪、FEI-Quanta 200环境扫描电子显微镜和LWK-250型

微控电子拉力实验机等。

1.2 竹材的石墨化处理

将预先经过900 °C热处理的竹炭置于密封的石墨化炉内,在2 800 °C下进行石墨化处理一定时间后自然冷却至室温,即得石墨化竹炭,取出后进行筛分即得不同粒度的石墨化竹炭试样。

1.3 石墨化竹炭/酚醛树脂复合材料的制备

按一定的质量比将导电骨料(经2 800 °C热处理的石墨化竹炭)、添加剂(炭黑)和粘结剂(酚醛树脂)用超声分散法混合得到均匀分散的浆料,将其置于鼓风烘箱中于50 °C烘干一定时间,然后,将干料进行粉碎和过筛,再放入模具中在室温和恒定的压力(280 MPa)及1 min保压时间下压制成型,最后,按一定的升温制度进行固化处理并保温一定时间,冷却后即得到石墨化竹炭/酚醛树脂复合材料。

1.4 结构表征及性能测定

采用Siemens-D5000 X射线衍射仪分析竹炭的微观晶体结构;采用FEI-Quanta 200环境扫描电子显微镜观察石墨化竹炭粉粒及其复合材料的微观形貌;将石墨化竹炭/酚醛树脂复合材料加工成60 mm×5 mm×2 mm试样,采用LWK-250型微控电子拉力实验机和三点弯曲法测定各试样的抗弯强度;采用SX1934型数字式四探针测试仪测定复合材料试样的体积电阻率(ρ),其体积电导率 σ 与 ρ 的关系为 $\sigma=1/\rho$;复合材料的吸水率和显气孔率分别依据ASTM D570和ASTM C20标准进行测量。

2 结果与讨论

2.1 石墨化竹炭粉的表面形貌与晶体结构

图1所示为经900 °C热处理的竹炭与经2 800 °C热处理的石墨化竹炭粉粒的SEM像。由图1可见,经2 800 °C热处理的石墨化竹炭粉粒仍然存在由于挥发物逸出形成的较细微孔(见图1(b));与经900 °C热处理的竹炭相比,其微孔结构收缩程度增大,结构更为致密(见图1(a))。这一结构特征有利于提高竹炭/酚醛树脂复合材料的性能。

经900 °C热处理的竹炭与经2 800 °C热处理的石墨化竹炭的XRD谱如图2所示。由图2可见,热处理温度为900 °C的竹炭仅在衍射角 2θ 为22°附近可见强度

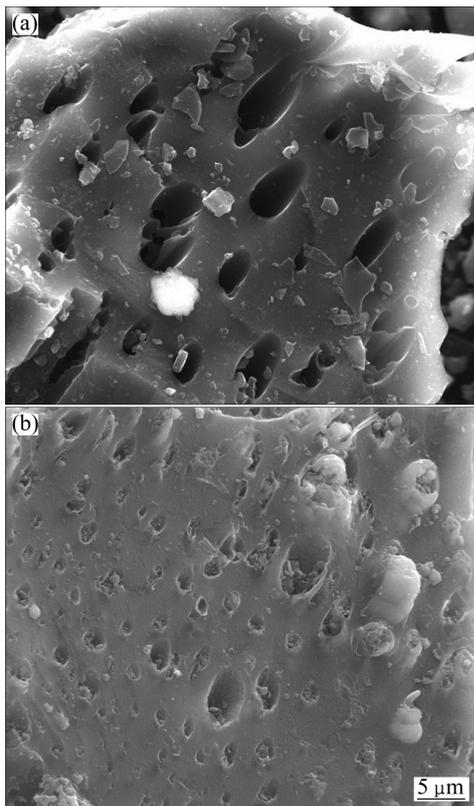


图1 不同热处理温度下竹炭粉粒的SEM像

Fig.1 SEM images of bamboo charcoal at different heat-treating temperatures: (a) 900 °C; (b) 2 800 °C

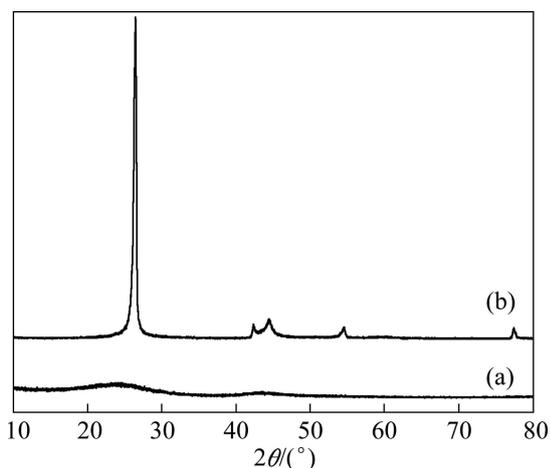


图2 不同热处理温度下竹炭粉粒的XRD谱

Fig.2 XRD patterns of bamboo charcoal powers at different heat-treating temperatures: (a) 900 °C; (b) 2 800 °C

很弱且弥散的衍射峰,表明热处理温度为900 °C的竹炭内部石墨微晶尺寸极小且发育极不完善,仍属于无定形炭(见图2(a));经2 800 °C热处理的石墨化竹炭在衍射角 2θ 为 26.4° 附近出现了强度很高且峰形尖锐属

于石墨(002)面的特征衍射峰(见图2(b)).根据其峰位可计算出这种石墨化竹炭的石墨化度为84.2%,表明经2 800 °C热处理的石墨化竹炭具有较高的石墨化程度。

2.2 石墨化竹炭粒度对复合材料性能的影响

在酚醛树脂用量为30%(质量分数)、炭黑添加量为5%(质量分数)、成型压力为280 MPa及固化温度为180 °C的工艺条件下制备石墨化竹炭/酚醛树脂复合材料,考察石墨化竹炭粒度对复合材料性能的影响,所得结果如表1所列。

表1 石墨化竹炭粒度对复合材料性能的影响

Table 1 Influences of particle size of bamboo charcoal on properties of composite

Particle size of bamboo charcoal/ μm	Conductivity/ $(\text{S}\cdot\text{cm}^{-1})$	Flexural strength/MPa	Porosity/%	Absorption/%
≤ 44	7.95	40.16	2.21	1.84
44~75	8.58	43.41	2.93	2.27
≤ 75	8.50	34.32	4.66	2.89
75~150	9.74	29.75	5.73	3.56
≥ 150	8.57	28.26	6.87	4.28

从表1可以看出,石墨化竹炭的粒度对竹炭/酚醛树脂复合材料的性能有较大的影响。随着竹炭粒径的增大,复合材料的电导率、显气孔率和吸水率增大,抗弯强度减小;且粒度越均匀,其电导率越高,吸水率和显气孔越低。竹炭粒径越大,在竹炭用量相同的情况下,竹炭颗粒数量减少,即竹炭颗粒之间的接触点减少,导致颗粒之间的接触电阻减小,且颗粒之间的界面散射作用越弱,因此,复合材料的电导率随石墨化竹炭粒度的增大而增大。且使用粒径分布为44~75 μm 和75~150 μm 的竹炭时,竹炭粉粒尺寸较均匀,竹炭粉粒与树脂混合更为均匀,制备的复合材料的孔隙较少^[13],使复合材料的导电性和抗弯强度提高的幅度较大。

复合材料的抗弯强度随着竹炭粒径的增大而降低,这主要是由于树脂浸润竹炭粉粒的表面及其存在界面吸附力,相同质量的竹炭粒度越大,竹炭的表面积越小,树脂与竹炭的接触面越小,树脂浸润得越不完全,即树脂与竹炭之间的结合力越小,因此,复合材料的抗弯强度下降。类似地,竹炭粒径越大,颗粒之间的接触点减少,复合材料的致密度降低,导致内部存在的孔隙增多,因此,复合材料的显气孔率和吸水率随着竹炭粒径的增大而增大。

2.3 酚醛树脂用量对复合材料性能的影响

以粒径 $\leq 75\ \mu\text{m}$ 的竹炭为导电骨料, 在炭黑用量为5%成型压力为280 MPa及固化温度为180 °C下制备的竹炭/酚醛树脂复合材料的性能与酚醛树脂用量的关系如图3和4所示。

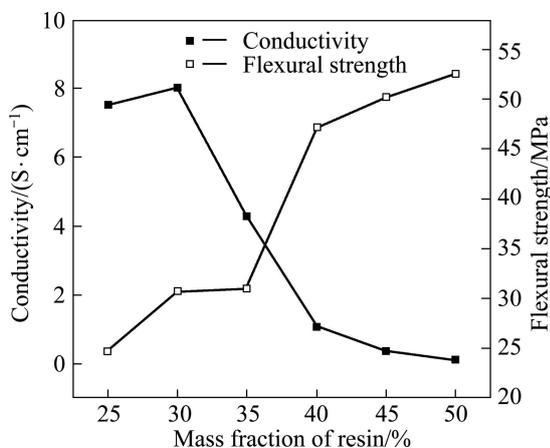


图3 树脂用量对复合材料导电性和抗弯强度的影响
Fig.3 Effect of resin content on conductivity and flexural strength of composite

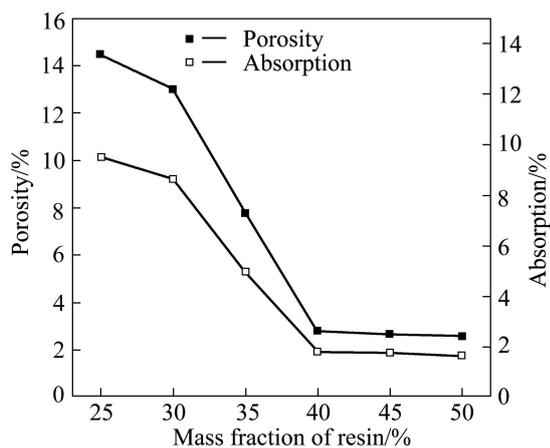


图4 树脂用量对复合材料显气孔率和吸水率的影响
Fig.4 Effect of resin content on porosity and absorption of composite

从图3可以看出, 随着酚醛树脂用量的增大, 竹炭/酚醛树脂复合材料的电导率呈先增大后减小的趋势。当粘结剂用量为30%时, 电导率达到最大值8.02 S/cm。这是由于竹炭粉颗粒本身也存在由于挥发物逸出形成的较细微孔, 当粘结剂用量偏低时, 粘结剂主要用于填充竹炭粉颗粒本身的孔隙和粉粒之间的空隙, 随着粘结剂用量的增大(<3%), 其孔隙也逐渐被粘结剂填满, 竹炭粉颗粒紧密地结合在一起, 电导率也随之增大。当粘结剂用量超过30%后, 粘结剂固化后在竹

炭颗粒间形成三维绝缘层, 随着粘结剂用量的增大, 所形成的绝缘层的厚度越大, 导电网络的密度越小, 载流子的迁移越困难^[14], 竹炭粉粒之间的电阻增大, 因此, 竹炭/酚醛树脂复合材料的电导率迅速下降。

随着粘结剂用量的增加, 复合材料的抗弯强度迅速增大。当粘结剂用量超过40%时, 抗弯强度的增加趋缓(见图3); 当粘结剂用量低于40%时, 粘结剂主要起填充孔隙的作用, 使竹炭粉粒结合在一起, 并形成贯穿的网络结构^[15]; 随着粘结剂用量的增大, 上述的孔隙逐渐被粘结剂填充, 所形成的网络结构更为致密, 复合材料的抗弯强度也迅速提高; 当粘结剂用量超过40%后, 吸附在竹炭表面粘结剂的厚度随粘结剂用量的增加而增大(见图5), 但对颗粒的增强作用不显著, 因此, 复合材料的抗弯强度提高的幅度不大。

当粘结剂用量低于40%时, 竹炭/酚醛树脂复合材料的显气孔率和吸水率随着粘结剂用量的增大而迅速下降; 当粘结剂用量超过40%后, 两者变化甚微(见图4)。与抗弯强度的影响类似, 当粘结剂用量较少时, 粘结剂主要用于填充孔隙, 随着粘结剂用量的增加, 孔隙的填充率迅速增加(见图5), 因此, 复合材料的显气孔率和吸水率迅速下降(见图4); 当粘结剂用量达到一定值(40%左右)时, 粘结剂主要吸附在竹炭的表面, 且其厚度随着粘结剂用量的增大而增大, 对降低显气

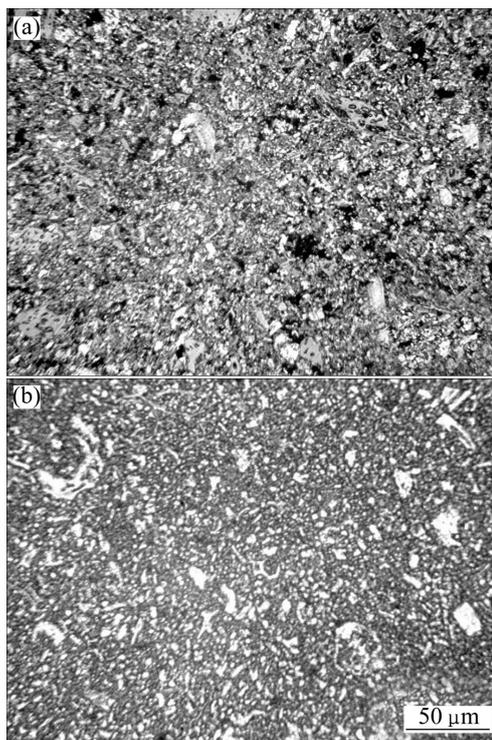


图5 不同树脂用量的复合材料的表面金相照片
Fig.5 Surface metallographs of composite bipolar plate with different mass fractions of resin: (a) 30%; (b) 50%

孔率和吸水率的贡献也不显著,因此,竹炭/酚醛树脂复合材料的显气孔率和吸水率变化不大。

上述结果表明,在满足一定抗弯强度和致密度的前提下,制备具有高导电性的竹炭/酚醛树脂复合材料的最佳粘结剂用量为30%左右。

2.4 炭黑添加方式及其用量对复合材料性能的影响

炭黑作为一种纳米级尺度的颗粒,由于其巨大的表面积、表面能及不规则的枝链状结构^[16],极易形成团聚体,从而对复合材料的性能产生较大的影响。在粘结剂用量为30%、炭黑用量为5%、成型压力为280 MPa及固化温度为180 °C的工艺条件下,考察炭黑添加方式对复合材料性能的影响,其结果如表2所列。

从表2可以看出,与炭黑直接添加在竹炭粉粒中的方式相比,采用炭黑先分散在树脂中的方式制备的复合材料的密度和电导率、抗弯强度分别增加了2%、20%和43%,吸水率和显气孔率有所下降。这是由于在相同炭黑用量的情况下,炭黑直接添加到竹炭粉粒时易发生炭黑团聚(见图6(a)),一定程度上阻碍了石墨化竹炭粉粒之间以及粉粒与树脂之间的结合,因此,复合材料的各项性能均较差。而将炭黑先分散在树脂中时,炭黑以单个炭黑颗粒或者较小的团聚体形式均匀地分散在竹炭表面,且团聚较少(见图6(b)),因此,采用炭黑先分散在树脂中的方式制备的复合材料,其性能有较大幅度的提高。

在炭黑先分散在树脂中的添加方式下,探讨炭黑用量对复合材料性能的影响,结果如图7和8所示。从图7和8可以看出,复合材料的电导率随炭黑用量的增加而增大,这是由于炭黑可以在竹炭粉粒之间搭建“导电桥”,炭黑用量越大,“导电桥”的密度越高,复合材料的电导率也越高。竹炭/酚醛树脂复合导电材料的抗弯强度随炭黑用量的增大呈先增大后减小的趋势。当炭黑用量较小时,炭黑以较小的团聚体甚至单个炭黑颗粒的形式均匀分散,主要填充在竹炭粉粒之间的空隙中(见图6(b)),由于炭黑是一种极性物质,与粘结剂的结合力较强,发生断裂时可阻止界面裂纹的扩展,添加少量炭黑可提高复合材料的抗弯强度;当炭黑含量过高时,即使采用炭黑先分散在树脂中的方式进行物料混合,细小的炭黑颗粒也会在酚醛树脂粘结剂中

以较大的团聚体形式存在(见图6(c)),团聚现象的发生减弱了粘结剂自身的强度及其与竹炭粉粒的界面结合能力,因此,复合材料的抗弯强度随着炭黑用量的增大而呈大幅度降低趋势。

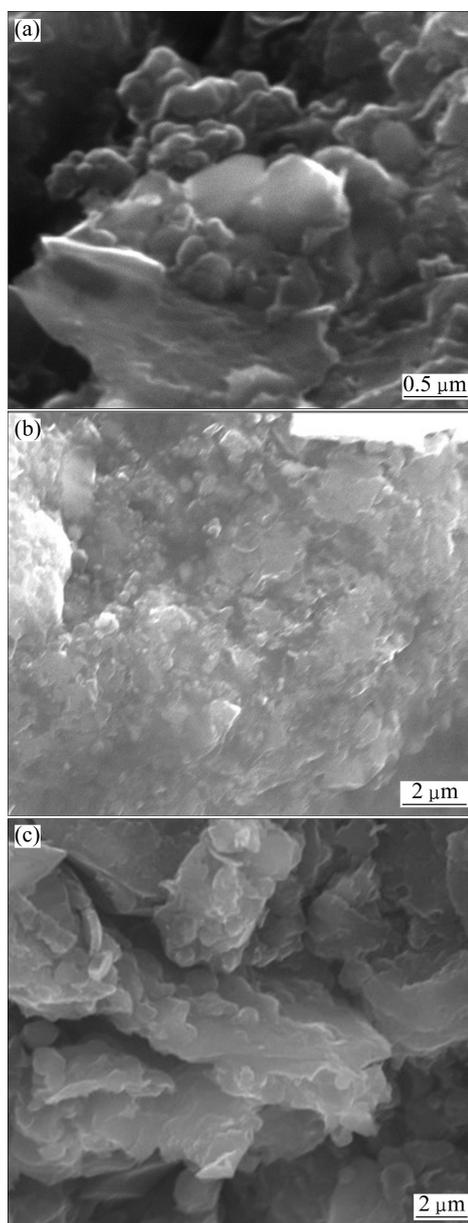


图6 不同炭黑用量及添加方式下复合材料的SEM像
Fig.6 SEM images of composites under different carbon black contents and adding ways: (a) Carbon black in filler, 5%; (b) Carbon black in resin, 5%; (c) Carbon black in resin, 12.5%

表2 炭黑添加方式对复合材料性能的影响

Table 2 Influence of adding way of carbon black on properties of composite

Adding way	Density/(g·cm ⁻³)	Conductivity/(S·cm ⁻¹)	Flexural strength/MPa	Porosity/%	Absorption/%
Adding in resin	1.55	8.27	38.71	4.49	2.74
Adding in filler	1.52	6.83	27.12	6.76	4.16

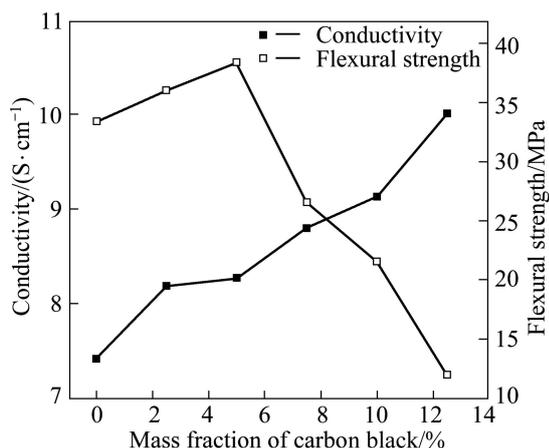


图 7 炭黑用量对复合材料导电性和抗弯强度的影响
 Fig.7 Effect of carbon black content on conductivity and flexural strength of composite

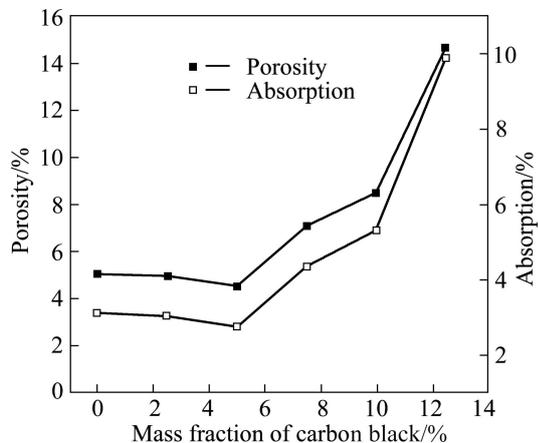


图 8 炭黑用量对复合材料显气孔率和吸水率的影响
 Fig.8 Effect of carbon black content on porosity and absorption of composite

复合材料的显气孔率和吸水率随着炭黑用量的增大先缓慢降低后迅速增大(见图8)。由于当炭黑用量较小时, 炭黑主要填充在竹炭粉粒之间的空隙中, 空隙的填充率随着炭黑用量的增大而增大, 因此, 复合材料的吸水率和显气孔率降低。当炭黑用量超过5%时, 由于炭黑容易发生团聚, 减弱了其与酚醛树脂及竹炭粉粒间的结合能力, 且竹炭粉粒间的空隙未被充分填充, 导致复合材料中空隙增多, 因此, 显气孔率和吸水率随炭黑用量的增大而迅速增大。

2.5 成型压力对复合材料性能的影响

以粒径≤75 μm的石墨化竹炭为导电骨料, 在酚醛树脂用量为30%、炭黑用量为5%及固化温度为180℃的条件下, 考察成型压力对石墨化竹炭/酚醛树脂复

合材料性能的影响, 结果如图9和10所示。

在模压成型过程中, 竹炭粉粒之间原有的空隙随着成型压力的增大而不断减少, 粉粒之间的结合更加紧密, 同时形成的导电通道增多^[17], 因此, 随着成型压力的增大, 竹炭/酚醛树脂复合材料的电导率和抗弯强度均大幅度增加, 其显气孔率和吸水率则迅速降低。

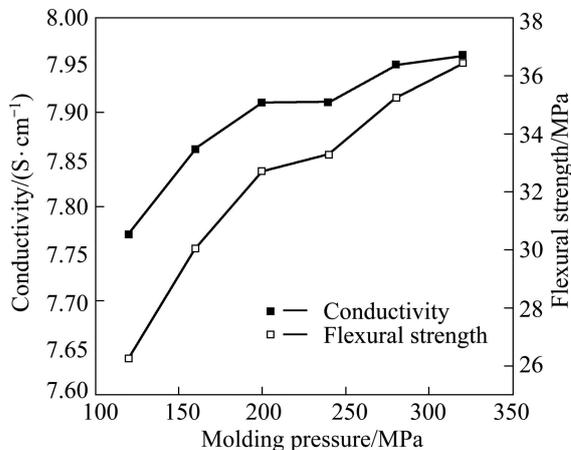


图 9 成型压力对复合材料电导率和抗弯强度的影响
 Fig.9 Effect of molding pressure on conductivity and flexural strength of composite

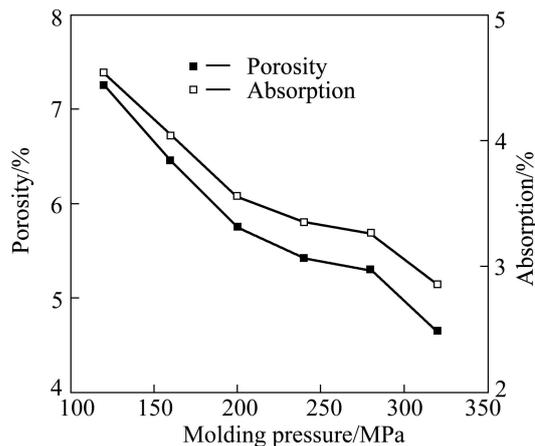


图 10 成型压力对复合材料显气孔率和吸水率的影响
 Fig.10 Effect of molding pressure on porosity and absorption of composite

2.6 固化温度对复合材料性能的影响

图11和12所示分别为复合材料的电导率、抗弯强度、显气孔率和吸水率随固化温度的变化关系。从图11和12可看出, 复合材料的电导率随固化温度的升高而增大, 抗弯强度先增大后减小, 而显气孔率和吸水率先减小后增大, 当温度达到180℃时, 复合材料的抗弯强度、显气孔率和吸水率分别达到39.6 MPa、2.32%和1.39%。且随着固化温度的升高, 由碳原子构

成的六元芳环的密度增加,弱导电的大 π 键的密度增加,树脂交联后由绝缘层变成了弱导电层,复合材料的电导率增大;随着固化温度的继续升高,树脂会进一步发生氧化还原反应^[18],形成的交联网络变得疏松,为载流子的迁移提供了更多的通道。因此,复合材料的电导率随固化温度的升高而持续增大。

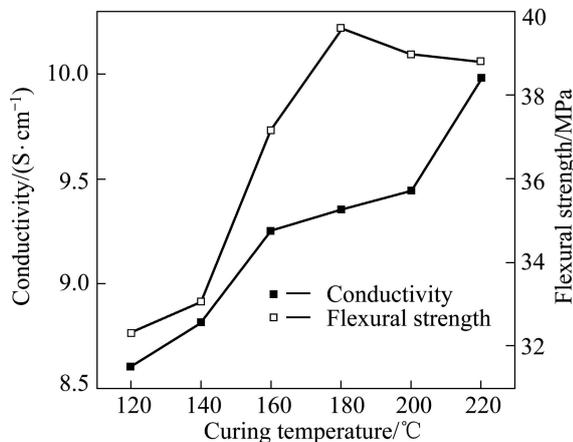


图11 固化温度对复合材料电导率和抗弯强度的影响

Fig.11 Effect of curing temperature on conductivity and flexural strength of composite

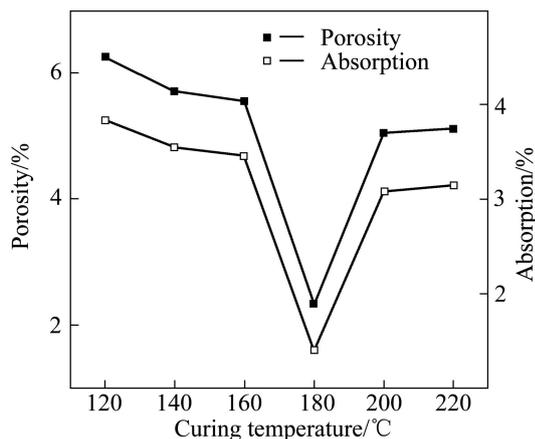


图12 固化温度对复合材料显气孔率和吸水率的影响

Fig.12 Effect of curing temperature on porosity and absorption of composite

随着固化温度的升高,复合材料的抗弯强度先增大后减小,显气孔率和吸水率呈先减小后增大的趋势。这是由于随着固化温度的升高,树脂的交联固化程度不断增加,形成的三维网络结构密度增大,复合材料的抗弯强度增加,其显气孔率和吸水率降低。当固化温度达到180℃时,树脂已固化完全,形成较完善的交联网络结构^[19],抗弯强度达到最大值,显气孔率和吸水率降低至最小;超过这一值后,随着固化温度的

提高,树脂在固化过程中生成的二苯基醚易分解成次甲基,并逸出甲醛,导致复合材料内部产生较多的气孔和内裂纹,因此,复合材料双极板复合材料的抗弯强度随着固化温度的升高而略有下降,显气孔率和吸水率则上升。

3 结论

1) 竹炭具有较好的石墨性能,经2800℃热处理竹炭的石墨化度可达84.2%。以石墨化竹炭为原料制备的竹炭/酚醛树脂复合材料的导电性和抗弯强度明显优于经900℃热处理的竹炭制备的复合材料的导电性和抗弯强度。

2) 增大石墨化竹炭粉粒的粒径、增加炭黑用量和提高固化温度可提高复合材料的导电性,但会不同程度地降低复合材料的抗弯强度;随着酚醛树脂用量的增加,复合材料的抗弯强度提高,导电性、显气孔率和吸水率下降;提高成型压力可同时提高复合材料的导电性和抗弯强度。

3) 制备石墨化竹炭/酚醛树脂复合材料的最佳工艺条件为:竹炭粒度 $\leq 75\ \mu\text{m}$,树脂用量30%,炭黑用量5%,成型压力280 MPa,固化温度180℃。

REFERENCES

- [1] 刘明军. 传统块状炭材料的发展概况[J]. 炭素技术, 2005, 24(4): 38-42.
LIU Ming-jun. Development status of traditional bulk carbon materials[J]. Carbon Techniques, 2005, 24(4): 38-42.
- [2] 黄发荣, 焦杨声. 酚醛树脂及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 4-10.
WANG Fa-rong, JIAO Yang-sheng. Phenolic resin and application[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003: 4-10.
- [3] LEI H, PITT W G, MCGRATH L K, HO C K. Resistivity measurements of carbon-polymer composites in chemical sensors: Impact of carbon concentration and geometry[J]. Sensors and Actuators B, 2004, 101(1/2): 122-132.
- [4] JUNG S C, LEE J E, CHANG S H. Design of inspecting machine for next generation LCD glass panel with high modulus carbon/epoxy composites[J]. Composite Structures, 2004, 66(1/4): 439-447.
- [5] DAI Kun, XU Xiang-bin, LI Zhong-ming. Electrically conductive carbon black (CB) filled in situ microfibrillar poly(ethylene terephthalate)(PET)/polyethylene (PE) composite with a selective CB distribution[J]. Polymer, 2007, 48: 849-859.
- [6] GAO L M, CHOU T W, THOSTENSON E T, GODARA A,

- ZHANG Z G, MEZZO L. Highly conductive polymer composites based on controlled agglomeration of carbon nanotubes[J]. *Carbon*, 2010, 48(9): 2649–2651.
- [7] LOU Ching-wen, LIN Ching-wen, LEI Chen-hwan, SU Kuan-hua, HSU Chan-hung, LIU Zheng-hong, LIN Jia-hong. PET/PP blend with bamboo charcoal to produce functional composites[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2007, 192/193: 428–433.
- [8] BYRBE C E, NAGLE D C. Carbonization of wood for advance materials applications[J]. *Carbon*, 1997, 35(2): 259–266.
- [9] ZHAO Ru-song, WANG Xia, LIN Jin-ming, YUAN Jin-peng. Using bamboo charcoal as solid-phase extraction adsorbent for the ultratrace-level determination of perfluorooctanoic acid in water samples by high-performance liquid chromatography–mass spectrometry[J]. *Anal Bioanal Chem*, 2008, 390(6): 1671–1676.
- [10] 戴嘉璐, 郭兴忠, 杨 辉, 涂志龙. 竹炭微结构的研究[J]. *材料科学与工程报*, 2007, 25(5): 743–745.
- DAI Jia-lu, GUO Xing-zhong, YANG Hui, TU Zhi-long. Study on the microstructure of bamboo charcoal[J]. *Journal of Materials Science and Engineering*, 2007, 25(5): 743–745.
- [11] 李霞镇, 徐 明, 任海青. 中国竹炭产业研究新进展及发展建议[J]. *木材加工机械*, 2007(6): 45–49.
- LI Xia-zhen, XU Ming, REN Hai-qing. New advance and suggestions of the bamboo charcoal industry in China[J]. *Woodworking Machinery*, 2007(6): 45–49.
- [12] 张江南, 吴 凌, 黄正宏, 康飞宇. 一维纳米炭/竹炭的制备及其对 Pb^{2+} 的吸附[J]. *离子交换与吸附*, 2009, 25(3): 193–199.
- ZHANG Jiang-nan, WU Ling, HUANG Zheng-hong, KANG Fei-yu. Synthesis of carbon nanotubes/bamboo charcoal composite and its adsorption performance for lead ions[J]. *Ion Exchange and Adsorption*, 2009, 25(3): 193–199.
- [13] CHEN Hui, LIU Hong-bo, LI Jian-xin, YANG Li, HE Yue-de. Characteristics and preparation of composite bipolar plates for PEM fuel cells[J]. *Journal of Composite Materials*, 2009, 43(7): 755–767.
- [14] 王彦明, 王威强, 李爱菊, 阴 强. 酚醛树脂/石墨模压成型复合材料双极板的制备与性能[J]. *机械工程材料*, 2006, 30(6): 34–36.
- WANG Yan-ming, WANG Wei-qiang, LI Ai-ju, YIN Qiang. Phenol formaldehyde resin/graphite composite bipolar plate prepared by pressure moulding[J]. *Materials for Mechanical Engineering*, 2006, 30(6): 34–36.
- [15] 钱 欣, 濮阳楠, 金扬福. 酚醛树脂/石墨导热塑料性能研究[J]. *工程塑料应用*, 1997, 25(3): 10–12.
- QIAN Xin, PU Yang-nan, JIN Yang-fu. Study on the properties of phenolic resin/graphite thermoplastics[J]. *Engineering Plastics Application*, 1997, 25(3): 10–12.
- [16] 季小勇, 李 惠, 欧进萍. 炭黑分散状态对炭黑/环氧树脂导电复合材料电阻率和力电性能的影响[J]. *复合材料学报*, 2009, 26(5): 39–46.
- JI Xiao-yong, LI Hui, OU Jin-ping. Influence of the dispersion of carbon black on the resistivity and electromechanical properties of carbon black filled epoxy matrix conductive composites[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2009, 26(5): 39–46.
- [17] CHEN Hui, LIU Hong-bo, YANG Li, LI Jian-xin, YANG Li. Study on the preparation and properties of novolac epoxy/graphite composite bipolar plate for PEMFC[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, 35(7): 3105–3109.
- [18] 唐路林, 李乃宁, 吴培熙. 高性能酚醛树脂及其应用技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008: 45–50.
- TANG Lu-lin, LI Nai-ning, WU Pei-xi. High performance phenolic resin and application[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2008: 45–50.
- [19] XIA Jin-tong, HU Zhong-liang, CHEN Zhen-hua. Preparation of carbon brushes with thermosetting resin binder[J]. *Trans Nonferrous Met Soc*, 2007, 17(6): 1379–1384.

(编辑 陈卫萍)