

引用格式: 高凤, 张皓伟, 崔正威, 等. 炭材料致密化技术及其研究进展[J]. 中国材料进展, 2025, 44(12): 1069–1082.

GAO F, ZHANG H W, CUI Z W, *et al.* Research Progress on Densification Technology for Carbon Materials[J]. Materials China, 2025, 44(12): 1069–1082.

炭材料致密化技术及其研究进展

高 凤^{1,2}, 张皓伟², 崔正威², 袁观明^{1,2}, 许 斌²

(1. 武汉科技大学 省部共建耐火材料与冶金国家重点实验室, 湖北 武汉 430081)

(2. 武汉科技大学 湖北省煤转化与新型炭材料重点实验室, 湖北 武汉 430081)

摘 要: 炭材料种类繁多、结构特殊, 并且具有优良的导电导热性、化学稳定性以及优异的力学性能, 可用于导电剂、换热器和增强增韧材料等, 在传统材料、功能材料、高新技术、新能源和生态环境等领域起到了举足轻重和不可替代的作用。但是炭材料通常存在一定数量的孔隙、裂纹和缺陷等, 直接影响其物理性能和实际应用。致密化处理是常用的改善炭材料性能的手段, 可以有效减少炭材料内部孔隙和裂纹, 提高体积密度和致密程度, 并改善微晶结构及取向, 从而使其力学性能、导热性能和电学性能等得到大幅度提高。首先简单介绍了炭材料的种类、性质及应用, 然后对炭材料的晶体结构、理论密度和内部孔隙的形成与分类进行了归纳, 并强调了炭材料致密化的目的和原理; 系统总结了炭材料致密化的不同方法及技术, 包括热模压烧结致密、热致收缩致密、液相浸渍增密和气相渗透/沉积增密; 同时梳理了致密化的炭材料的新兴应用, 包括高性能炭纤维及其复合材料以及碳基能源存储材料; 最后对炭材料致密化的发展趋势和应用前景进行了展望。

关键词: 炭材料; 孔隙; 致密化; 结构; 性能

中图分类号: TQ127.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2025)12-1069-14

Research Progress on Densification Technology for Carbon Materials

GAO Feng^{1,2}, ZHANG Haowei², CUI Zhengwei², YUAN Guanming^{1,2}, XU Bin²

(1. State Key Laboratory of Refractories and Metallurgy, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China)

(2. Key Laboratory of Hubei Province for Coal Conversion and New Carbon Materials, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China)

Abstract: Carbon materials are unique due to their wide variety and special structure, possessing good electrical and thermal conductivity, chemical stability and excellent mechanical properties, and can be used as conductive agents, heat exchangers, reinforcing materials, *etc.*, thereby playing a pivotal and irreplaceable role in the traditional materials, functional materials, high and new technology, new energy and ecological environment and other fields. However, carbon materials usually exist a certain number of pores, cracks and structural defects, which directly affect their physical properties and practical applications. Densification is a commonly used means to improve the performance of carbon materials by effectively reducing the internal pores and cracks, increasing the bulk density and compact degree, and improving the microcrystalline structure and orientation, so as to result in a substantial improvement in their mechanical properties, thermal conductivity and electrical properties. The classification, properties and applications of carbon materials are firstly introduced in this paper, then the crystal structure, theoretical density and internal pores formation and category of carbon materials are reviewed, and the purpose and principle of carbon material densification are emphasized. Different methods and techniques of carbon material

densification are summarized systematically, including hot-mold sintering densification, thermal shrinkage densification, liquid impregnation densification and gas-phase infiltration/deposition densification. Meanwhile, the emerging applications of densified carbon materials are updated, including high-performance carbon fibers and their composites, as well as carbon-based energy storage. Finally, the development trend and application prospect of carbon material densification are forecasted.

Key words: carbon materials; porosity; densification; structure; properties

收稿日期: 2024-03-09 修回日期: 2024-11-04

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52072275)

第一作者: 高 凤, 女, 2001 年生, 硕士研究生

通讯作者: 崔正威, 男, 1978 年生, 高级实验师,

Email: farstar@163.com

袁观明, 男, 1978 年生, 教授, 博士生导师,

Email: yuanguanming@wust.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202403009

1 前言

从最初钻木取火时作为燃料的木炭,到现在蓬勃发展的新型炭材料,炭材料有着悠久的开发历史和广阔的发展前景。炭材料,是以碳元素为主体的固体材料的总称,主要是通过煤、石油、天然气等含碳物质(或化合物)在高温下燃烧或裂解制得^[1]。根据碳原子杂化方式的不同可将炭材料分为 sp 型(如卡宾炭)、 sp^2 型(如石墨、石墨烯、碳纳米管等)、 sp^3 型(如金刚石),碳原子在三维空间的排列具有多样性,可以形成结构和形态各异的炭材料^[2],如图 1a 所示。根据石墨化难易程度的不

同,炭材料又可分为易石墨化炭(天然石墨、热解石墨等)和难石墨化炭(木炭、玻璃炭等)^[3]。由于炭材料具有良好的热稳定性、优良的导电性、高比强度、耐磨耐蚀等特点,在化工生产、机械制造、冶金等领域都有广泛的应用。例如,石墨既可以耐高温、防腐蚀,又具备良好的导热性,常应用于换热器以及各种管道、管件等的制备。石墨烯具备良好的导电性、导热性以及力学性能,广泛应用于电子器件、电极材料、传感材料、复合材料等领域。碳纳米管因其良好的导电性和极高的机械强度,可以用于优良的导电剂、传感器和电极材料等。

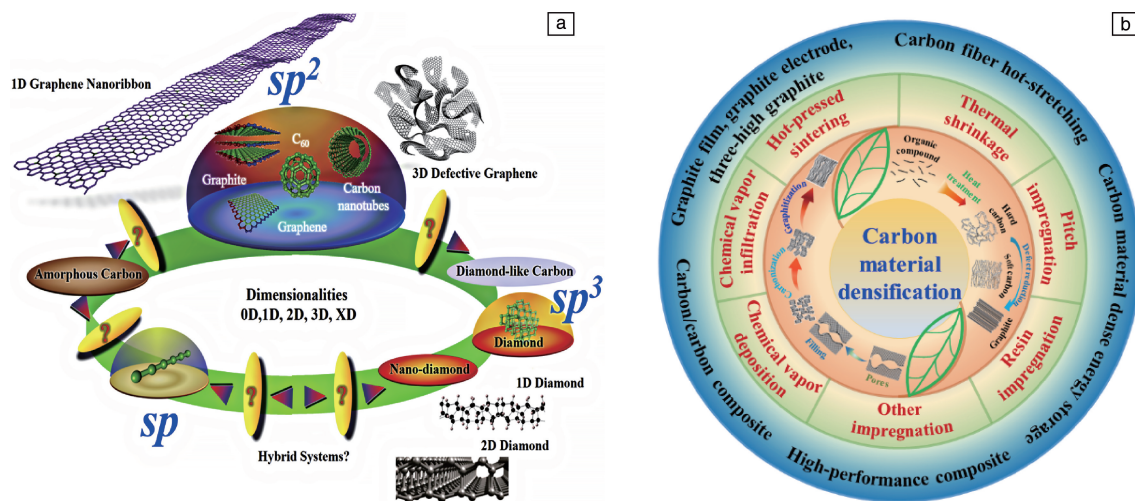


图 1 炭材料的原子杂化分类及结构模型(a)^[2]; 炭材料致密化技术及其应用(b)

Fig. 1 Classification of atomic hybridization and structure models of carbon materials (a)^[2]; densification technology and applications of carbon materials (b)

伴随着现代工业、国防军工、核能等领域对材料性能要求的不断提升,各国对高性能炭材料的需求不断增加^[4]。然而,由于炭材料(如人造石墨、石墨电极、碳基复合材料等)本身存在一定的宏观孔隙、微观裂纹及缺陷等,通常会影响到炭(石墨)制品的理化性能,如机械强度下降、抗热震能力降低、电阻率上升等,从而导致生产成本的增加和应用领域的限制^[5]。为了改善炭材料及其制品内部结构缺陷(特别是减少孔隙率),充分发挥其各方面的优异性能,需要采用合理的方法和工艺对其进行致密化处理。例如,采用煤沥青作为浸渍剂进行液相浸渍增密,可以提高石墨电极的体积密度和机械强度、降低电阻率,从而提升石墨电极的使用寿命和工作效率等^[6]。对于三高石墨而言,其体积密度远大于普通石墨电极,因此其制备过程需要经过多次(3~5次)煤沥青浸渍-焙烧工艺,从而达到高密度和高强度的特点^[7]。例如,Yuan等^[8]研究发现,采用沥青涂覆天然石墨再热模压炭化处理可以得到高密度、高取向和高导

热的石墨材料,该材料在热管理和光伏等领域具有潜在的应用前景。Karaş等^[9]通过热压工艺制备了低孔隙率炭纤维/聚合物复合材料,该材料具有较高的体积密度和机械强度。炭/炭(C/C)复合材料在用作晶硅炉的热场材料时,为避免碳化硅渗入炭材料内部造成开裂及腐蚀现象,选择甲烷作为碳源气体,采用化学气相沉积工艺于1100℃对其进行致密化处理,使材料的体积密度及抗折强度分别从1.94 g·cm⁻³和11.23 MPa提高至2.09 g·cm⁻³和22.93 MPa,可以满足热场材料的性能要求^[10,11]。Feng等^[12]利用聚芳乙炔树脂和高压浸渍-炭化技术制备了高密度C/C复合材料,具有优异的机械强度及抗烧蚀性能,在航空航天工业展现出巨大的应用潜力。

由此可见,采用致密化工艺及措施可以改善炭材料存在的本征缺陷(如孔隙、裂纹、拓扑缺陷等)和非本征缺陷(如杂质掺杂等),使其微观结构和宏观性质得到显著提升,从而具有更高的研究意义及应用价值^[13]。随

着现代工业的发展和科学技术的进步, 完全可以根据特定应用需求采用不同技术对炭材料进行增密和改性。因此, 本文较系统总结了炭材料致密化的缘由、目的及原理, 不同致密化方法和技术及其对炭材料结构和性能的影响, 并阐述了致密化在炭材料中的重要作用及其应用前景(图 1b)。

2 炭材料结构、密度及孔隙

2.1 炭材料的晶体结构及其调控

理想石墨的碳原子按 sp^2 杂化成键构成六角形平面碳网, 再通过范德华力作用以 ABAB 序列堆叠积层, 形成三维有序的层状晶体结构(图 2a)^[14], 该结构属于六方晶系构造; 非石墨化炭的碳网存在大量点阵缺陷、面内孔洞、扭曲变形和堆积无序, 石墨微晶排列杂乱, 表现

为短程有序二维结构(图 2b)^[14]。

炭材料通常由一定数量的石墨微晶有序或无序堆叠而成。其中, 有序的积层结构对应着致密度较好的晶体结构及取向, 有利于提升炭材料的导电性、导热性和力学性能等; 而无序结构则对应着多孔乱层无定形结构, 会降低这些物理性能。根据石墨微晶堆积和取向结构的不同, 可将炭材料分为石墨、易石墨化炭(软炭)和难石墨化炭(硬炭)等^[15], 软炭和硬炭的主要区别在于晶体尺寸、微晶取向和孔隙多少(图 3a)^[16, 17]。软炭内部石墨微晶取向较为有序, 且层间距(≤ 0.34 nm)较小^[18], 通常能够形成致密结构。与软炭相比, 硬炭的无序结构减小了层间范德华力, 层间距($0.36 \sim 0.38$ nm)较大^[19], 且石墨微晶取向杂乱无序, 造成炭材料形成大量的结构缺陷和孔隙, 孔隙率可达总体积的 20%~50%。

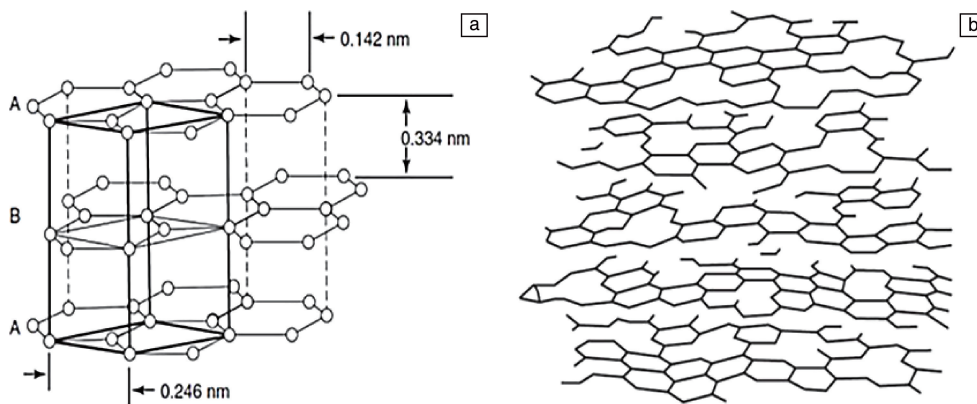


图 2 理想石墨晶体(a)和非石墨化炭(b)的结构模型^[14]

Fig. 2 Structure models of an ideal crystalline graphite(a) and nongraphitic carbon (b)^[14]

一般来说, 炭材料内部微晶结构与热处理温度、压力及时间等密切相关。在炭化和石墨化高温热处理过程中, 碳原子(分子)发生重排和结构转变, 通过热活化作用将热力学不稳定的碳原子由乱层结构转变为石墨晶体结构。因此, 随着炭化温度的升高, 石墨微晶不断生长发育, 其排列更趋于规整有序, 呈现出优异的择优取向, 晶体结构更加致密完整(图 3b 和 3c)^[20, 21]。同时, 在制备过程中施加压力可以促进炭材料石墨微晶的择优取向^[22]。例如, 高温热压成型处理可以使石墨微晶沿着与压力垂直的方向取向, 从而得到较高拉伸强度的炭材料^[23]。碳质前体分子的结构和性质对最终炭材料的微晶结构及其石墨化难易属性有较大影响, 选择易石墨化的碳质原料(如石油焦、沥青焦、煤沥青)有助于形成规整的微晶结构以及更有序的微晶取向^[24]。因此, 通过改变炭材料的制备工艺或者选择合适的碳质前驱原料, 可以获得不同晶体结构及取向的炭材料。石墨微晶取向度增加, 微晶缺陷和微孔数量减少, 对于炭材料力学性能、

导热性能和电学性能等的提升有重要意义。

2.2 炭材料的体积密度

密度是衡量材料致密程度的一个重要指标。炭材料的体积密度是指碳原子或分子在单位体积所占的质量, 根据碳原子杂化方式和空间结构等不同而有所差异(表 1)^[25-32]。从表中可以发现, 以 sp^2 杂化为主的炭材料种类较多。其中, 石墨烯和天然石墨具有较高的结晶度和有序的碳原子排列, 其体积密度接近石墨晶体的理论密度 $2.26 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ^[33, 34]; 而石墨电极、高密石墨、炭纤维及其 C/C 复合材料的体积密度相对较低, 约为 $1.50 \sim 2.20 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。此外, 炭材料的体积密度受制备方法、杂质含量、晶格缺陷、孔隙率等因素的影响, 导致与理论密度存在一定差异^[35]。由于炭材料的体积密度主要是由其密实化程度决定的, 与内部孔隙的几何尺寸及数量密切相关, 因此通过控制炭材料的孔隙结构和微晶取向(如图 3a 和 3b 所示)可以有效提高其体积密度^[16, 20]。因为炭材料的体积密度会影响其宏观物理性质, 密度越

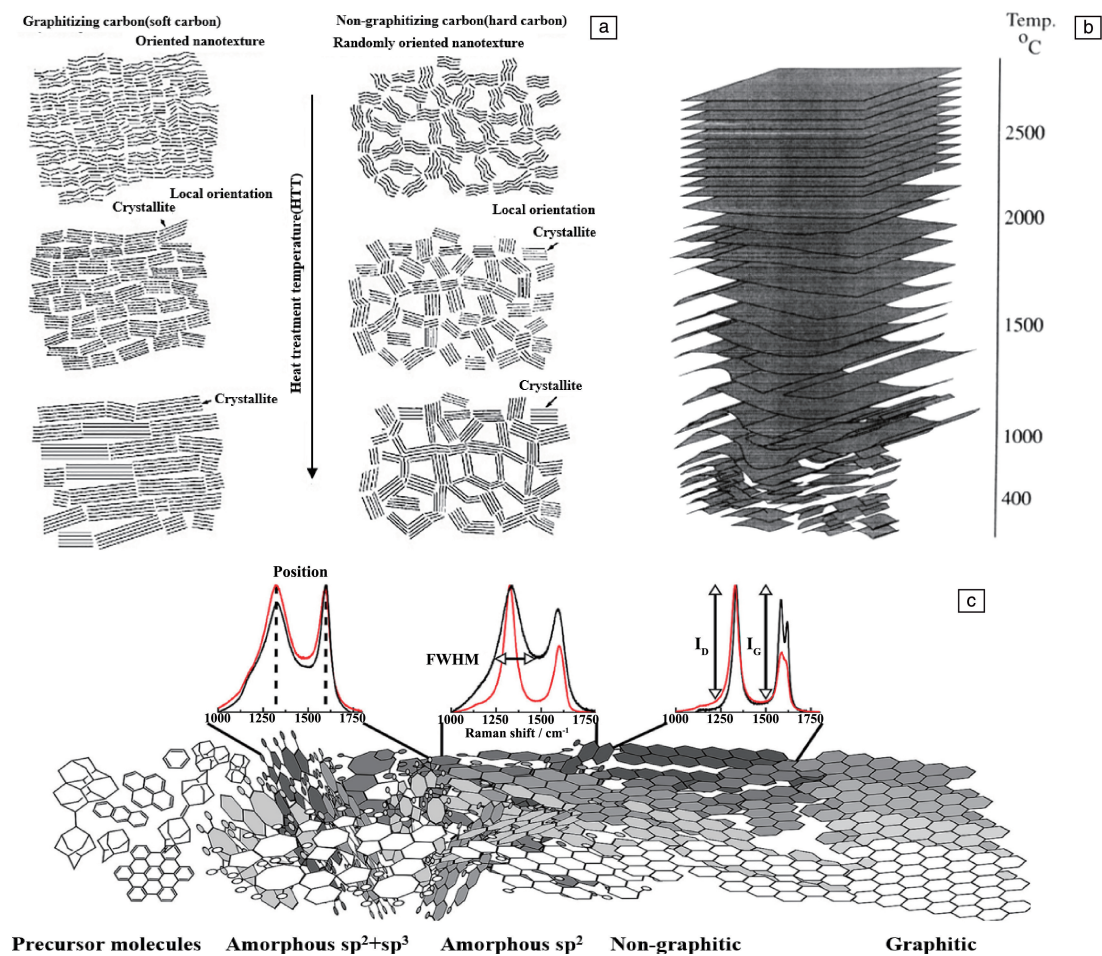


图 3 软/硬炭的结构模型及其微晶取向与孔隙形成 (a)^[16]；石墨微晶层片生长演化 Marsh-Griffiths 模型 (b)^[20]；石墨化与非石墨化炭热处理过程中的微晶结构转化 (c)^[21]

Fig. 3 Structure models of soft and hard carbons showing their microcrystalline orientation and pore formation (a)^[16]；Marsh-Griffiths model of graphite microcrystalline layers' growth and evolution (b)^[20]；microcrystalline structure transformation of graphitic and non-graphitic carbons during heat treatment (c)^[21]

表 1 不同炭材料的体积密度

Table 1 Bulk densities of different carbon materials

Carbon material	Hybridization type	Bulk density/ (g · cm ⁻³)	Ref.
Carbene	sp	α :2.68; β :3.13	[25]
Diamond	sp ³	3.52	[25]
Fullerene C ₆₀	sp ^{2+x}	1.72	[26]
Carbon nanotube	sp ^{2+x}	1.30~2.10	[27]
Graphene	sp ²	2.26	[28]
Natural graphite	sp ²	2.26	[25]
Graphite electrode	sp ^{2+x}	1.40~1.80	[29]
High-density graphite	sp ^{2+x}	1.70~2.00	[30]
Carbon fiber	sp ^{2+x}	1.70~2.20	[31]
C/C composite	sp ^{2+x}	1.50~2.10	[32]

高具有的机械强度和热稳定性能等越好，因此如何降低炭材料内部孔隙率具有重要研究意义。

2.3 炭材料孔隙的形成及分类

在高温无氧的炭化过程中，如图 4a 所示，有机物经加热逐步分解，引起轻质组分、挥发性物质及杂质的释放，去除非碳元素留下碳质固体材料，因此会在残余物（残炭）中留下气孔结构^[36]。此外，炭材料还有可能发生氧化和气化反应，生成气体并在材料内部留下孔洞。因此，炭材料的孔隙结构很大一部分取决于原料属性及炭化条件。基于碳质原料和制备工艺等的差异，所制炭材料具有不同的气孔率及残炭率，两者是衡量炭材料转化程度（收率）、孔隙结构和性能表现方面的重要指标。在炭材料设计和制备过程中，需要根据具体应用需求和目标进行气孔率及残炭率的控制和调节。其中，较低的气孔率（如玻璃炭）可以有效减少反应物质向炭材料内部孔

道的渗透,使炭材料具有较高的化学稳定性;同时可以降低应力集中从而具备优异的力学性能^[37]。另外,残炭率的高低可能影响炭材料孔隙结构、微观形态和尺寸,从而改变材料的机械强度和热稳定性能^[38]。高残炭率炭

材料内部气孔率较低,孔隙尺寸和体积比例较小,有利于应力的均匀分散,从而使材料的致密程度增大,机械强度提高。

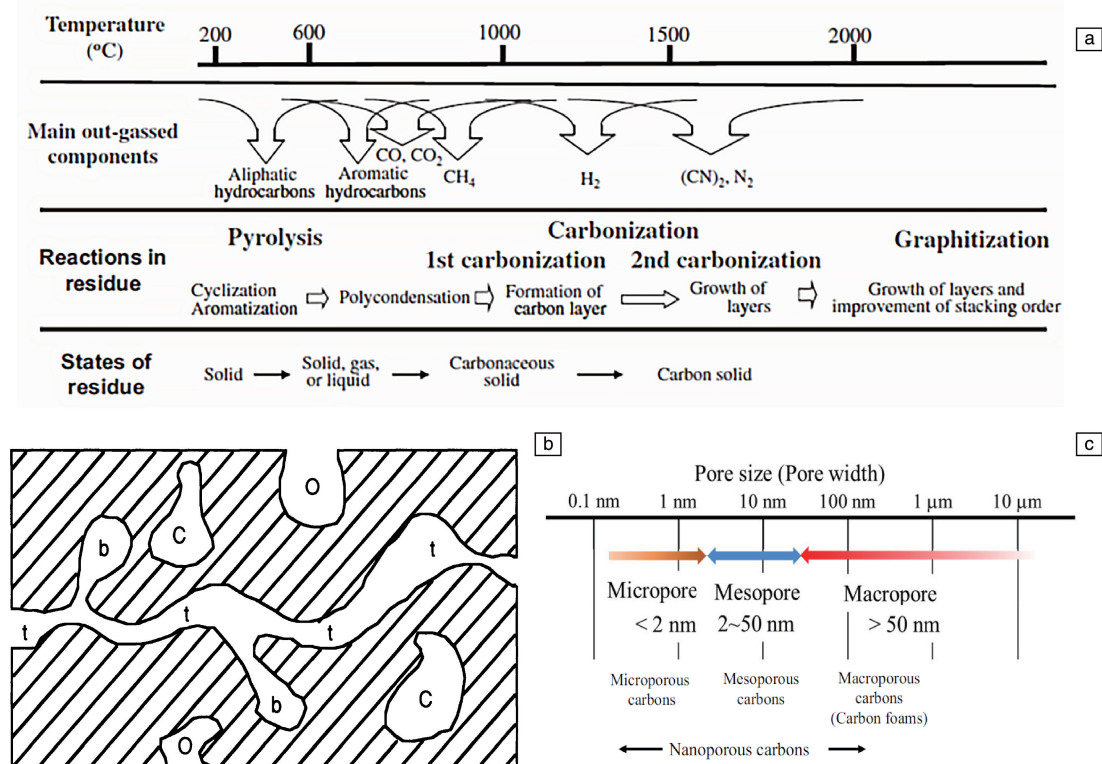


图 4 制备炭材料经由的炭化过程(a)^[36]; 孔隙分类: (b) 根据存在状态(O: 开孔, C: 闭孔, t: 贯通孔, b: 盲孔)^[39], (c) 根据尺寸大小^[41]

Fig. 4 Carbonization process of fabricating carbon materials (a)^[36]; pores classifications: (b) according to the existence state (O: open pores, C: closed pores, t: transport pores, b: blind pores)^[39], (c) according to the size of pores^[41]

按照孔隙形成方式的不同,炭材料孔结构大致可分为 3 种:一种是本征固有孔隙,与碳原子的杂化类型和空间几何结构有关,如富勒烯和碳纳米管的固有空腔(图 1a)以及骨料颗粒的内部孔隙^[2];二是炭材料制备过程中的热解孔隙,即在炭化过程中,由于碳质原料的热解及挥发性物质的逸出而形成的孔结构,这些孔隙尺寸一般较大,主要分布在炭材料的内部及表面;三是骨料颗粒之间的堆积孔隙以及碳质原料在高温转化与演变(如结构缺陷以及石墨烯片无序堆积等)过程中也会形成内部孔隙,这些孔隙一般较小(图 3a)^[16, 17]。根据孔隙存在状态的不同,孔结构又可分为开孔、闭孔、贯通孔、盲孔(图 4b)^[39]。Michio^[40]研究表明,当原料经历较快的炭化过程时,所得炭材料通常具有多孔结构,且为开放孔;如果炭化过程进行非常缓慢,所得炭材料往往会发生收缩,形成封闭孔;贯通孔及盲孔会在后续致密化过程中影响致密化效率,并最终被填充或形成闭孔。此外,按照孔

隙尺寸大小的不同,可将其分为微孔(<2 nm)、中孔(2~50 nm)和大孔(>50 nm),如图 4c 所示^[41]。不同类型孔隙的比例和孔径的大小及分布会直接影响炭材料的物理性能,孔径尺寸及比例越大,对炭材料的强度和刚度等力学性能影响越明显。

3 炭材料致密化的目的及原理

在炭材料制备过程中不可避免产生一定数量的孔隙和裂纹,通过致密化处理可以使材料内部气孔率降低,体积密度增加,微观缺陷减小,并且可以改善石墨微晶结构及取向,从而使炭材料获得优异的综合性能,应用范围更加广阔。例如,致密化处理可以有效减少内部孔隙,提高炭材料的密实程度,从而提高其强度和硬度,使其更加适用于一些对材料强度要求较高的场合^[42]。同时,也可以提高炭材料的热导率和电导率,这是因为致密化可以获得较大的微晶尺寸以及有序的微晶取向,能够减少声

子、电子的散射,从而增强其导热性和导电性^[43, 44]。此外,致密化还可以改善炭材料的化学稳定性和耐磨性,使其更适用于一些特殊化学环境和高磨损场合^[13]。

炭材料(如 C/C 复合材料)在生产过程中常常存在一定数量和比例的孔隙、裂纹及结构缺陷等(图 5a),这严重影响其力学性能和实际应用,需要致密化处理才能改善其综合性能^[14, 45]。在致密化过程中,通常利用填充材料的可流动性,使其充满坯体及预制体的孔隙,再经高温、高压等工艺操作,使其炭化沉积,并填满周围的孔隙,以获得结构致密、性能优良的炭材料。因此,不仅希望填充材料具有高碳原子比以实现高残炭率和高效填充,从而减少材料的致密循环次数,而且希望其不含或存在较少杂质原子(如氧原子),从而减少与炭材料反应

产生气体^[46, 47]。常用的填充材料包括沥青、树脂和热解炭等。图 5b 为沥青、树脂浸渍以及气体渗透热解形成热解炭填充孔隙并致密炭材料的机理示意图^[48]。沥青、树脂作为填充材料,可以通过流动浸渍和渗透的方式填满炭材料的内部孔隙,从而实现致密化^[49],而热解炭则是通过碳源气体的渗透和沉积作用,填充炭材料的内部孔隙,实现致密化的效果。三者热解过程中的致密化机制不同,填充进入孔隙中的沥青和树脂在热处理过程中发生分解并收缩,形成不同织构及取向的残炭(即软炭和硬炭),多分布在孔洞的中间位置;而热解炭一般是低分子气体高温热解沉积在孔洞周边(孔壁)。需要注意的是致密化过程中要防止孔隙(孔口狭窄)过早被堵塞而影响炭材料的进一步密实化。

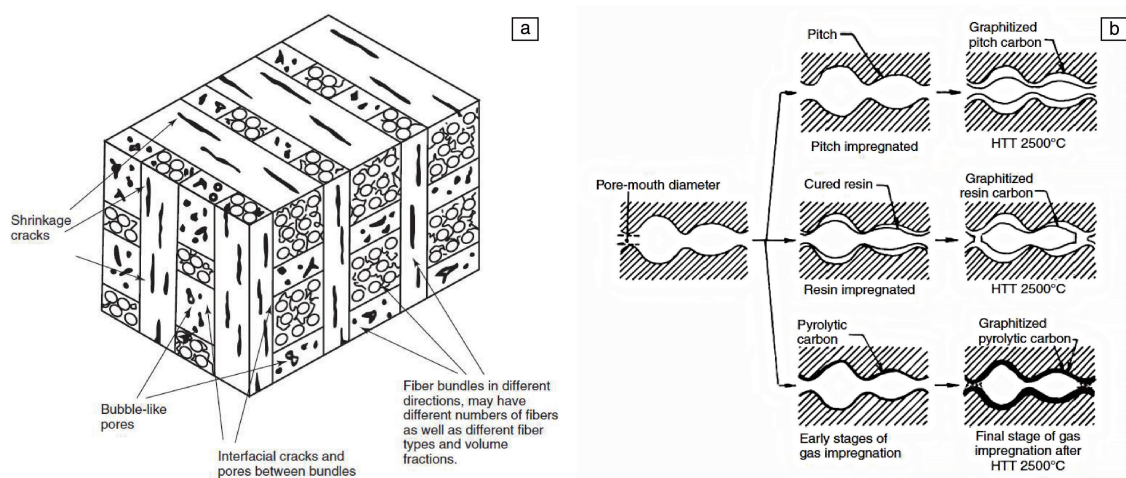


图 5 3D 正交 C/C 复合材料的结构示意图(a)^[14];液相浸渍和气相沉积填充/堵塞孔隙的机理示意图(b)^[48]

Fig. 5 Schematic representation of the structure of a 3D orthogonal C/C composite (a)^[14]; mechanisms schematics of pore filling and blocking by liquid impregnation and gas impregnation (b)^[48]

4 炭材料致密化方法及技术

4.1 热模压烧结致密

热模压烧结的主要原理是通过高温和高压作用,使碳质颗粒原料之间的结合更加紧密,从而减少孔隙、提高致密程度和物理性能^[50]。在热模压烧结过程中,首先将碳质原料通过中低温热模压成型,形成膜状物或块状体,再经高温炭化和石墨化处理,得到致密石墨膜或石墨块。但是热模压工艺对模具材料的要求较高,在生产大尺寸或复杂形状的炭(石墨)制品时存在一定的局限性,而且得到的炭材料可能表现出明显的各向异性,即材料在不同方向上的物理和力学性能有所不同,这可能限制了炭材料在某些领域的使用。

通常在热模压过程中,随着温度的升高,样品内部从局部有序的无定形结构向高度有序的石墨结构转化(晶

体结构完善和碳层择优取向,层间距不断减小)^[51],形成织构均匀、缺陷较少、结构致密、取向度高的炭材料,并且有利于定向导热性和导电性的大幅度提升^[52]。例如,将聚酰亚胺(PI)薄膜于无氧、加压条件下,经炭化(1000 °C)和石墨化(3000 °C)处理可以得到结构致密(体积密度约为 $2.1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$)的PI石墨膜,具有优异的导热性能(面向热导率为 $800 \sim 1500 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$,与厚度有关)和导电性能(面内电阻率低至 $0.48 \mu\Omega \cdot \text{m}$)^[53-55]。此外,对于一些高性能(如高定向导热)石墨块的制备也常采用热模压烧结的方法。例如, Murakami 等^[56]将PI薄膜经裁剪层叠、加压(10 MPa)热处理至 3000 °C,可以得到高取向致密石墨块(图 6a),体积密度可达 $2.24 \sim 2.25 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,沿石墨层面方向的电导率达到 $2.0 \times 10^6 \sim 2.3 \times 10^6 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$,热导率超过 $1000 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$,接近高定向热解石墨的导电性和导热性。袁观明等^[57]将天然鳞片石墨和中间

相沥青经一次热模压(500 ℃、10 MPa)成型、再自然(无压)炭化(1000~1500 ℃)和石墨化(2800~3000 ℃)处理得到均匀致密的高定向石墨块(图 6b), 体积密度

约为 $2.0 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 3000 ℃ 石墨化样品石墨层面方向的热导率达到 $620 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 电阻率低至 $1.3 \mu\Omega \cdot \text{m}$, 具备优异的热物理综合性能。

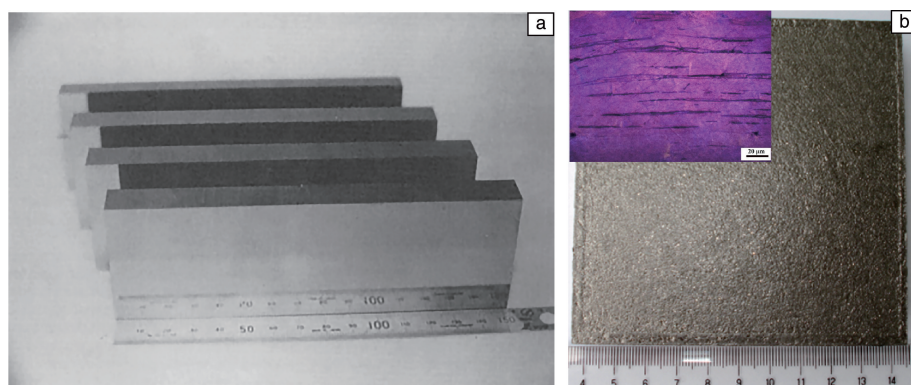


图 6 高定向石墨块的光学照片: (a) 聚酰亚胺^[56], (b) 天然鳞片石墨(插图: 截面偏光显微结构)^[57]

Fig. 6 Optical images of highly oriented graphite blocks: (a) polyimide^[56], (b) natural flake graphite (inset: polarized light micrograph of the cross-section)^[57]

4.2 热致收缩致密

一般来说, 材料经过高温加热会产生相应的体积变化(如受热膨胀、冷却收缩), 这是由于温度增加导致分子振动增加, 使其间距增加, 从而引起材料尺寸发生相应的变化^[58]。基于此原理, 通过热致收缩的方法可以有效提高炭材料的致密化程度。经高温热处理, 炭材料表面和内部的碳原子发生重排或迁移(图 4a)^[36], 表面和内部结构及均匀性产生变化。同时, 受高温热场作用, 碳原子结晶能力增强, 石墨微晶连续生长且更加有序, 引起层间距逐渐减小、微晶尺寸不断增大、结晶度及取向度增加, 微观缺陷减少, 使得炭材料体积密度增大, 从而达到致密化的目的, 有效提高了炭材料的机械强度和耐磨性。但过度的热处理会导致炭材料微观结构产生不利变化(如晶粒的生长、取向及收缩不均), 从而影响材料的各向同性。

制备密度和强度等要求较高的炭材料, 如高密高强石墨材料, 通常将碳质填料(石油焦、沥青焦)与粘结剂(煤沥青或热塑性树脂)混捏成“碳糊”, 再经模压、挤压或等静压成型, 然后将坯体进行常压或加压焙烧, 进而使坯体材料体积收缩、密度增大、强度提高。一次焙烧后样品体积密度的增加($0.3 \sim 0.5 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 相对生坯)较为关键, 与生坯体积收缩程度有关, 决定了后续浸渍-焙烧的次数。相对于常压焙烧, 加压焙烧可以提高粘结剂的残炭率, 并改善制品内部结构, 从而得到更高密度和强度的炭材料制品。工业生产的石墨电极和高密石墨的体积密度和微观结构差异较大, 如图 7 所示^[36, 59, 60], 这与焦粉骨料种类和尺寸以及材料成型方式和热处理技术等有关。日本炭素企业采用超细焦粉($<10 \mu\text{m}$)与沥青

混捏, 经等静压成型、多次浸渍-焙烧, 获得大尺寸各向同性高密石墨块(图 7b), 在电极材料、火箭喷嘴、电火花加工等领域广泛应用^[36]。Fang 等^[61]将碳微珠与 β 树脂混捏, 经等静压成型、再炭化(1000 ℃)及石墨化(2750 ℃), 得到较高密度($2.02 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$)的石墨块, 具有 40 MPa 的弯曲强度, 可用于制造高密度石墨制品及零部件。

4.3 液相浸渍增密

由于在焙烧过程中粘结剂(有机物)受热分解引起气体的逸出和自身体积收缩, 因此经热模压烧结或热致收缩得到的炭材料半成品(如一焙样品)往往具有多孔结构, 可以通过液相浸渍对它进行进一步增密处理。液相浸渍增密是一种最常见的炭材料致密化方法, 主要包括沥青浸渍、树脂浸渍以及金属及其化合物浸渍致密。在浸渍过程中, 通常将半成品浸渍在液态浸渍剂中, 采用合适的工艺(改变温度^[62]、压力^[63]、浸渍剂的种类及浓度^[49]等)使浸渍剂充分浸润渗透, 浸渍剂在热态条件下由液相转变为固相形成填充体系, 随后经热处理(炭化和石墨化)得到较为致密的残炭材料, 有效地提高了炭材料的体积密度和物理性能。同时可以进行多次浸渍-炭化处理使材料内部孔隙逐渐被填满, 直至达到所需致密程度和机械强度^[64]。

4.3.1 沥青浸渍

沥青(如石油沥青和煤沥青)成分复杂, 含有多种芳环和杂环物质, 具有低软化点、低粘度、高渗透性、高残炭率等特点, 能够有效填充炭材料的表面和内部孔隙。利用沥青的流动性及粘稠性, 可以在高温下流动渗透、填满孔隙并与炭材料发生相互作用, 在孔隙中逐渐形成

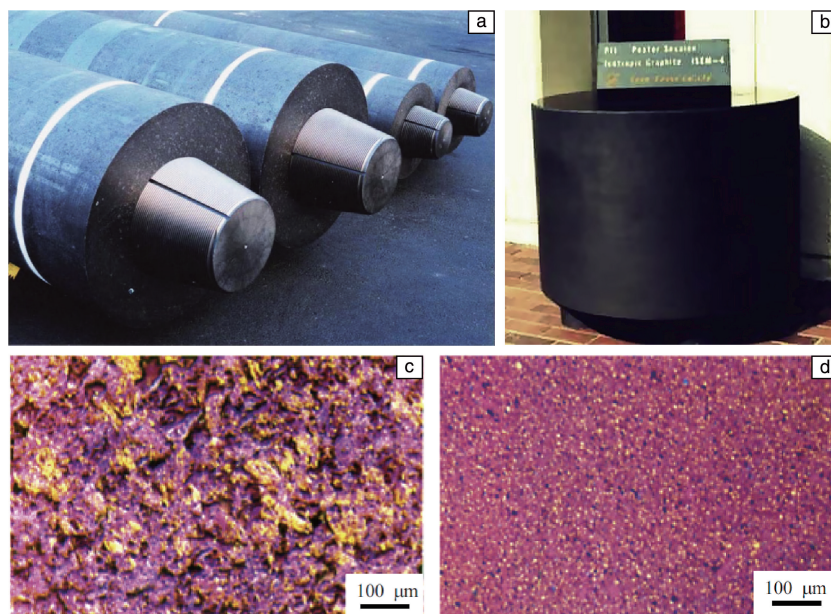


图 7 炼铁用大型石墨电极(a)^[59]和大尺寸各向同性高密石墨块(b)^[36]的照片;石墨电极(c)和各向同性石墨(d)的偏光照片^[60]

Fig. 7 Digital images of large graphite electrodes used for iron refining (a)^[59] and a large-sized isotropic high-density graphite block (b)^[36]; polarized light micrographs of graphite electrode (c) and isotropic graphite (d)^[60]

一层稠密的沥青膜,有效提高炭材料的致密度。此外,沥青渗透后固化形成的填充体系还可以通过加热再炭化的方式进一步提高致密度,从而增强炭制品的力学性能和化学稳定性^[65, 66]。尽管操作简单,但是整个浸渍和炭化过程涉及多个步骤,需要精确控制温度、压力和时间等参数,以确保材料性能的最大化。

通常将多孔材料浸渍在熔融的沥青中,经固化和炭化处理可以得到致密的炭材料^[67]。沥青的残炭率较高,常压炭化约为 50%,加压(100 MPa)炭化可达 90%。在热处理过程中,沥青会释放大量的的小分子气体(H_2O 、 CH_4 、 CO 、 CO_2 等),同时热缩聚形成的残炭在孔壁处收缩,再次产生开孔和闭孔。因此,浸渍—炭化过程中的温度、压力以及循环次数等对炭材料致密化效果的好坏起着关键作用。此外,对沥青进行改性(物理调配、热聚处理、化学改性等)以提高其流动性、渗透性和残炭率,可以改善致密化效果^[68, 69]。如果沥青的流动性和渗透性不佳,可能无法确保沥青均匀浸渍材料的内部孔隙,从而影响最终制品的性能,如沥青中高含量喹啉杂质会在多孔炭材料表面形成不透性滤饼,阻碍沥青向炭材料内部孔隙的渗透,从而降低浸渍效果。

4.3.2 树脂浸渍

树脂(热塑性树脂和热固性树脂)可以通过溶液浸渍、浸渍-热解和化学沉积等方式填充炭材料的内部孔隙,提高其致密程度^[70]。与沥青相比,树脂在常压和低

压下炭化时可获得较高残炭率,但易生成难石墨化的玻璃炭。一般来说,树脂具有低粘度和高残炭率的特点,但其渗透性较差,容易脱粘,与孔壁不接触,仅填充孔隙中心(图 5b),为完成孔隙的高效填充,多采用抽真空、加压操作^[71]。

通常,热固性树脂(如酚醛树脂、呋喃树脂等)具有较好的热稳定性。不同于热塑性树脂(如聚酰亚胺树脂、聚丙烯树脂等),热固性树脂浸渍后通过化学反应先发生固化(成型)、再形成三维网状结构,具有致密、硬化的特点,难以再次软化、溶解和变形,适用于需要高强度和耐腐蚀的领域(如玻璃炭)^[12]。因此,热固性树脂作为浸渍剂应用较为广泛,尤其是酚醛树脂凭借其高残炭率和热稳定性得到较好发展。例如, Song 等^[72]将热致收缩得到的石墨块先经 2 次沥青浸渍(260~270 ℃),再炭化(500~900 ℃)处理,材料体积密度从 1.67 增至 1.87 $g \cdot cm^{-3}$,再经 2 次酚醛树脂浸渍(70 ℃)—炭化(450 ℃)二次增密,最终体积密度达到 1.94 $g \cdot cm^{-3}$,并具备良好的密封性能和弯曲强度。李江鸿等^[73]研究发现,经化学气相沉积预增密的 C/C 复合材料再进行呋喃树脂浸渍—炭化(2300 ℃)二次增密,体积密度从 1.18 增至 1.85 $g \cdot cm^{-3}$,机械强度和耐磨性能得到了明显提升。

4.3.3 其它浸渍

除了沥青和树脂,金属及其化合物(氧化物、氯化物)也可用于炭材料的致密化,其致密原理和沥青、树脂

浸渍大体相同, 能够有效地填充炭材料的气孔, 以提高材料的密度、强度、硬度、耐磨性能、抗氧化性能等。主要采用一些熔点较低的金属($\text{Cu}^{[74]}$ 、 $\text{Al}^{[75]}$ 等)及其化合物(Al_2O_3 、 TiCl_4 等^[25])作为浸渍剂。金属及其化合物一般粘度较高, 且对炭材料的浸润渗透性较差, 浸渍时通常需要高温高压, 使其保持低粘度和液态状态^[76]。如 Wang 等^[77]在 950~1300 °C、30~32 MPa 条件下利用铜合金浸渍 C/C 复合材料, 并分别经 2000 和 2500 °C 热处理, 其体积密度分别为 2.27 和 2.45 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 且具备较高的石墨化度, 对于 C/C 复合材料力学性能和耐磨性能等的提升具有重要意义。

4.4 气相渗透/沉积增密

气相渗透(chemical vapor infiltration, CVI)/沉积增密(chemical vapor deposition, CVD)主要是利用碳源气体(甲烷、丙烯、乙炔等)的热解产物在材料内部或表面沉积成固态产物(热解炭), 以提高材料致密程度和物理性能的方法。对于多孔坯体及半成品、纤维编织体和其它致密化预处理得到的多种炭材料, 均可以采用 CVI 或 CVD 进行进一步增密处理, 填充材料内部更细小的孔隙, 提高体积密度, 制得高性能炭材料。

4.4.1 气相渗透

在 CVI 过程中, 碳源气体小分子通过扩散或对流进入炭材料内部, 在高温下发生裂解并释放碳原子, 这些碳原子重新排列并结合生成热解炭沉积在炭材料的孔隙中, 能够有效填充材料内部孔隙^[78, 79]。研究表明, 通过优化温度和压力可以有效地控制气体扩散速率及化学反应速率, 避免炭材料表面过早结壳形成大量闭孔, 导致气体无法进入内部孔隙, 造成材料织构的不均匀和不能进一步致密^[80, 81]。因此, 一般在低温、低压的条件下进行 CVI 处理, 并且 CVI 致密处理到一定程度, 内部气体扩散和反应速率会显著下降, 继续提高材料的致密度将变得较为困难。如 Zhang 等^[82]以石墨纤维束为原料、丙烯为碳源气体, 利用 CVI 工艺经炭化(1000 °C)和石墨化(3000 °C)处理, 得到体积密度为 1.60 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 的 C/C 复合材料, 为进一步提高材料的物理性能, 再次采用 CVI 工艺进行二次增密, 使复合材料的最终密度增至 1.72 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 观察发现热解炭沿纤维轴向高度取向, 有效提升了复合材料的热导率(轴向: 675 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 径向: 22.3 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), 并降低了材料的电阻率(轴向: 5.5 $\mu\Omega\cdot\text{m}$, 径向: 38.5 $\mu\Omega\cdot\text{m}$)。

4.4.2 气相沉积

不同于 CVI 工艺, CVD 主要是将通过化学反应生成的热解炭沉积在炭材料的表面, 形成一层薄膜或涂层, 从而填充和封闭表面孔隙, 有效提升材料的耐腐蚀性、不透性、机械强度和化学稳定性^[83, 84]。这种方法能够

有效提高炭材料的力学性能和耐高温性能, 适用于高温环境下炭材料的致密化。在工业上, 多采用 CVD 技术在 C/C 复合材料表面进行涂层功能化, 以增加其耐烧蚀性能和抗氧化性能。此外, 将 CVD 与其它致密化技术相结合, 更能有效地提高材料的致密度和理化性能。如张晓虎等^[85]研究发现采用树脂浸渍增密与 CVD(丙烯, 900 °C)二次增密相结合, 相比于单独使用致密工艺, 能够更大程度提高 C/C 复合材料的强度, 使复合材料的最终密度增至 1.60 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。Zhang 等^[86]以甲烷为反应前驱原料、氢气为载气、氩气为稀释气体, 采用 CVD(2100 °C, 12 kPa)对 C/C 复合材料的 SiC 涂层进行增韧致密。研究发现, 所得 SiC 涂层结构致密无裂纹, 并且使复合材料的抗氧化性能得到显著提升。

5 炭材料致密化的新兴发展

5.1 碳纤维热牵伸致密

聚丙烯腈基碳纤维通常呈现乱层石墨结构, 片状石墨微晶尺寸较小, 沿纤维轴向无序杂乱堆砌, 存在大量的微孔及介孔, 体积密度一般较低, 为 1.7~1.9 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 然而中间相沥青基碳纤维(如 K1100)内部片状石墨微晶尺寸较大, 沿纤维轴向有序堆砌, 致密程度较高(1.9~2.2 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$), 但仍然存在一定数量的孔隙, 其孔径分布如图 8a 所示^[87]。在炭化和石墨化阶段, 随温度的升高, 碳纤维体积收缩, 石墨微晶排列逐渐紧密, 无定形炭向石墨微晶转化, 缺陷不断减少(图 3b 和 3c)^[20, 21]。为获得高性能炭纤维, 可根据热致收缩原理, 采用合理可控的预氧化、炭化和石墨化工艺及热态牵伸过程, 提高炭纤维的体积密度和力学性能等^[88-90]。例如, 马全胜等^[88]研究发现聚丙烯腈基碳纤维经 900~1100 °C 的热处理, 体积密度从 1.66 增加至 1.82 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 并且晶体结构变得更加有序, 微晶沿纤维轴的取向明显改善, 对提升炭纤维的热导率以及电导率具有重要意义。Creene 等^[91]研究了石墨化时间(0.7~3600 s)及温度(2400, 2700, 3000 °C)对中间相沥青基碳纤维性能的影响, 发现随时间或温度的增加, 石墨化程度不断增加、纤维内部孔隙也逐渐消除, 使得炭纤维体积密度呈现上升趋势(其中一种纤维, 在 2700 °C 停留 58.7 s 密度增至 2.01 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)、电阻率减小、热导率增加。此外, Yan 等^[92]研究表明, 在中间相沥青基碳纤维热处理的过程中施加牵伸, 能有效地促进石墨微晶取向, 改善纤维内部结构, 有利于乱层石墨结构向三维有序石墨结构进一步转化, 如图 8b 所示, 有效提升了炭纤维致密程度, 从而对力学性能(抗拉强度、抗拉模量)和导电导热性能的提升起到促进作用^[93, 94]。Ozbek 等^[95]研究发现在热处理(3000 °C)过程中, 随着牵伸应力的逐渐增大(5~85 MPa), 聚丙烯

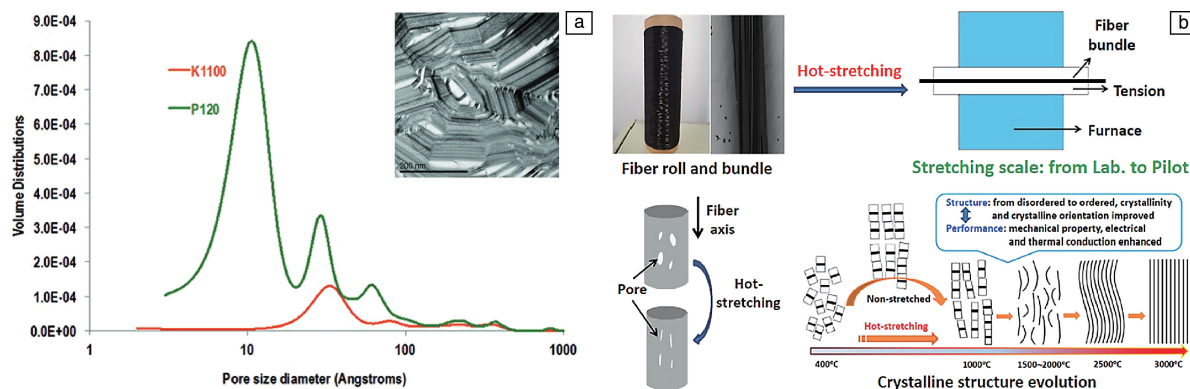


图 8 P120 和 K1100 碳纤维的孔径分布(插图: K1100 纤维截面的 TEM 照片)(a)^[87]; 热拉伸作用下炭化过程中中间相沥青基碳纤维内部微孔和石墨微晶的结构演化示意图(b)^[92]

Fig. 8 Pore size distributions in P120 and K1100 carbonfibers (inset: TEM image of the cross-section of K1100 fiber) (a)^[87]; structure evolutionary diagrams of internal micropores and graphite microcrystals in mesophase pitch-based carbon fibers during carbonization process with the action of hot-stretching (b)^[92]

腈基碳纤维的体积密度不断提升(大约提升 2.2%),力学性能也随之改善。碳纤维的热拉伸致密是一个需要精密控制的复杂工艺过程,而且需要在高温热态下实施,难度一般较大。

5.2 高性能复合材料致密策略

与其他工程材料相比,复合材料具有显著的综合性能优势,已成为诸多行业的重要材料^[96]。高性能复合材料通常是由高性能纤维(如碳纤维)作为增强材料,与树脂、石墨等基体材料共同组成^[97]。除了通过液相浸渍、气相沉积/渗透等传统致密工艺提高复合材料的综合性能以外,国内外研究者提出通过改变纤维截面形貌以及提高纤维填充率等手段获得高致密度复合材料。通过改变

复合材料内部组元的微观形貌、结构、织构和排布等,从而改善其力学性能、导热性能以及电学性能等。例如, Nakka 等^[98]研究表明,纤维截面呈现非圆形(如带形、三角形、椭圆形、Y 形、C 形)往往会使纤维与基体材料的接触增加,意味着纤维和基体结合更加紧密,能够有效地提升复合材料的物理性能。尤其是带状截面纤维,其轴向晶体结构及微晶取向明显优于圆形纤维,并且纤维沿轴向排列更加紧密,具有更高的填充率(~90%,图 9a~9d),有利于电子、声子沿纤维轴向传递^[99, 100]。袁观明等^[101]将带状与圆形中间相沥青基碳纤维相比较发现,前者具备长程有序的晶体结构,且晶体尺寸较大,表现出更加优异的导电性能、导热性能以及力学性能。

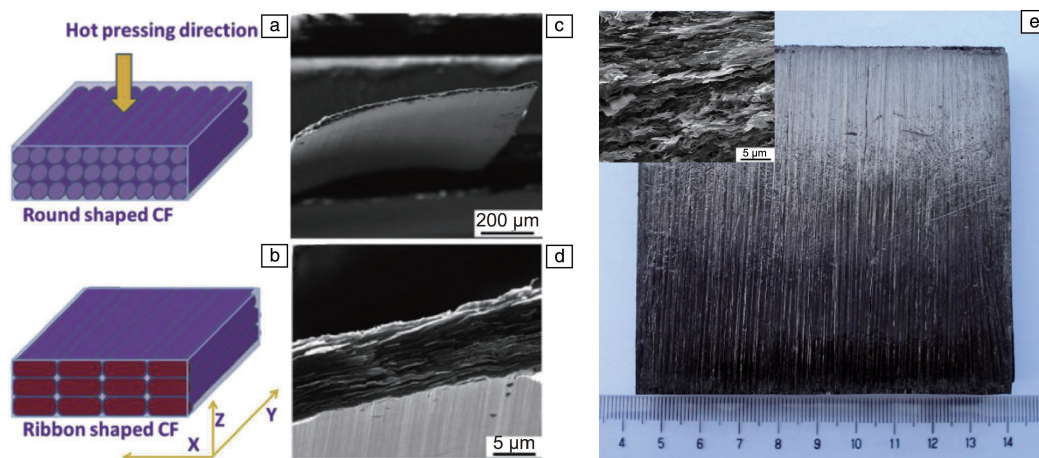


图 9 圆形截面(a)和带状截面(b)纤维增强一维 C/C 复合材料的结构示意图,高取向带状碳纤维截面 SEM 照片(c, d)^[99, 100]; 一维带状纤维/C 复合材料的光学照片(插图:复合材料截面微观结构)(e)^[102]

Fig. 9 Illustration of 1D carbon fiber-reinforced composites prepared from round- (a) and ribbon-shaped (b) carbon fibers, transversal SEM images of ribbon-shaped carbon fibers with high crystal orientation (c, d)^[99, 100]; optical image of 1D ribbon-shaped fiber/carbon composite (inset: SEM image of the cross-section of composite) (e)^[102]

纤维填充率的提高无疑可以增加复合材料的体积密度和力学性能。Yuan 等^[102]采用中间相沥青涂覆带状纤维,经~500℃热压成型、再炭化和石墨化处理制备了一维C/C复合材料(图9e),当热处理温度达到3000℃时,复合材料的体积密度高达 $1.86\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,轴向导电性(电阻率为 $1.6\text{ }\mu\Omega\cdot\text{m}$)以及导热性(热导率为 $896\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)均得到大幅度改善。Shim 等^[103]以碳纤维和环氧树脂为原料,经预浸渍-热压固化得到碳纤维复合材料,研究发现C形和中空形碳纤维扩大了与基体间的接触面积,所制复合材料表现出的导热性能及力学强度均高于圆形碳纤维增强复合材料,并且具有更高的各向异性。

5.3 炭材料致密储能

随着人们对绿色先进能源的关注和需求,锂(钠)离子电池、超级电容器等储能元件成为当前的研究热点^[104, 105]。炭材料作为电极材料发展迅速,尤其是石墨、石墨烯、硬炭等,凭借其导电性良好、化学性质稳定以及有序(无序)的可调结构在电化学领域得到广泛应用^[15]。为了解决炭材料体积密度低所引起的体积比容量受限问题,提出了“致密储能”新概念,即通过对炭材料的致密化处理,提高体积比容量、强化碳基组元导电网络,从而改善其电化学性能^[106]。但是电极材料密度提升的同时,往往会引起材料内部孔隙的减少,进而导致离子运输受到限制。因此,较高密度和足够孔隙率的适当平衡对于保证碳基储能材料良好的体积比容量至关重要。对于电极材料的致密化处理,常采用机械压缩、自组装等操作提升其致密程度及其电学性能^[107, 108]。例如, Murali 等^[109]对微波膨胀氧化石墨电极进行机械压缩,当施加10 t的力时,电极材料密度从 $0.34\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 增加至 $0.61\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,相应电容器的体积电容和体积能量密度分别从 $54\text{ F}\cdot\text{cm}^{-3}$ 和 $82.8\text{ J}\cdot\text{cm}^{-3}$ 增加至 $96\text{ F}\cdot\text{cm}^{-3}$ 和 $147.6\text{ J}\cdot\text{cm}^{-3}$;施加20 t的力时,体积密度、体积电容和体积能量密度进一步提高。Wang 等^[110]为避免机械压缩引起石墨烯电极孔隙的过度收缩,通过氧化石墨烯的活化和还原,使其产生大量褶皱及网络孔道,电极体积密度达到 $1.13\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,具有 $354.96\text{ J}\cdot\text{cm}^{-3}$ 的高体积能量密度。Hu 等^[111]采用自组装的方法将不同氧化石墨烯进行组装调控,形成致密石墨烯薄膜(厚度为 $35\text{ }\mu\text{m}$),并应用于锌离子电池的阴极,其堆积密度高达 $0.95\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,质量和体积能量密度分别为 $427.32\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $407.16\text{ J}\cdot\text{cm}^{-3}$,超过大多数基于石墨烯的锌离子电池。

6 结 语

本文较为系统地总结了炭材料致密化的目的、原理、方法、技术及应用。炭材料作为结构材料和功能材料具

有极高的应用价值,但是存在一定的孔隙和缺陷,这将影响其综合性能和规模应用。因此,在炭材料生产中引入致密化技术,可以提高材料的致密程度和体积密度,从而有效提升材料的力学性能、导热性能和导电性能等;通过致密化处理可以有效改善炭材料的孔隙结构、微晶结构及取向等,进一步优化其物理和化学性能。经过多年的积累和发展,目前炭材料致密化技术种类齐全、覆盖面广,主要包括热模压烧结致密、热致收缩致密、液态浸渍增密、气相渗透/沉积增密等,在石墨电极、三高石墨、C/C复合材料、储能电极材料等领域得到了广阔的发展,所制备的高性能炭材料及其制品广泛应用在冶炼、半导体、光伏、核能、航空、航天等传统和高新技术领域。致密化的核心在于先进技术的合理选择或将多种致密方法耦合联用,这为高性能炭材料以及其它先进材料的制备、改性和应用提供了新思路。然而,目前使用的致密化技术大多需要高温高压操作条件,仍存在能耗较高、周期较长、成本较大等问题,开发高效、节能、绿色的致密化技术至关重要。

随着“中国制造2025”计划目标的逐步实施及完成,炭材料制备及生产技术不断升级,其应用领域不断扩大,如今面临全新的更高要求。伴随高新材料的科学发展和对先进制备技术和基础理论的不断探索,炭材料致密化技术不仅能够更高效地提升材料的综合性能,还能够在保证产品质量的同时,更加注重高端技术和新兴工艺的容易实施、智能控制、机器学习、绿色制造和规模生产。未来将会涌现更多高性能和多功能炭材料,新兴致密化技术将为炭材料产业高质量、高效益、低成本和可持续发展注入新活力。

参考文献 References

- [1] 冯士展,冷昌宇,王鲁香,等. 洁净煤技术[J], 2023, 29(2): 14-39.
FENG S Z, LENG C Y, WANG L X, *et al.* Clean Coal Technology [J], 2023, 29(2): 14-39.
- [2] BIANCO A, CHEN Y S, CHEN Y, *et al.* Carbon[J], 2018, 132: 785-801.
- [3] FITZER E, KÖCHLING K H, BÖHM H P, *et al.* Pure and Applied Chemistry[J], 1995, 67(3): 473-506.
- [4] 李贺军,张守阳. 新型工业化[J], 2016, 6(1): 15-37.
LI H J, ZHANG S Y. The Journal of New Industrialization [J], 2016, 6(1): 15-37.
- [5] JANG D, LEE M E, CHOI J, *et al.* Carbon[J], 2022, 186: 644-677.
- [6] ZHAO H L, ZUO H B, WANG J X, *et al.* Journal of Energy Storage[J], 2024, 98: 113125.
- [7] 徐庆鑫,和晓才,李怀仁,等. 矿冶[J], 2015, 24(6): 52-56.

- XU Q X, HE X C, LI H R, *et al.* Mining and Metallurgy[J], 2015, 24(6): 52–56.
- [8] YUAN G M, LI X K, DONG Z J, *et al.* Carbon[J], 2012, 50(1): 175–182.
- [9] KARAŞ B, SMITH P J, FAIRCLOUGH J P A, *et al.* Additive Manufacturing[J], 2022, 58: 103044.
- [10] 周社柱, 白泉, 张军彦, 等. 炭素技术[J], 2021, 40(6): 60–63.
- ZHOU S Z, BAI X, ZHANG J Y, *et al.* Carbon Techniques[J], 2021, 40(6): 60–63.
- [11] 施伟, 谭毅, 郝建洁, 等. 无机材料学报[J], 2017, 32(7): 744–750.
- SHI W, TAN Y, HAO J J, *et al.* Journal of Inorganic Materials[J], 2017, 32(7): 744–750.
- [12] FENG J X, HU P, CHENG Y, *et al.* Journal of Materials Science & Technology[J], 2024, 182: 198–209.
- [13] ZHAN H, CHEN Y W, SHI Q Q, *et al.* Carbon[J], 2022, 186: 205–214.
- [14] RAND B. Composites: Carbon Matrix[M]//BASSANI G F, LIEDL G L, WYDER P. Encyclopedia of Condensed Matter Physics. Oxford: Elsevier Ltd., 2005: 178–192.
- [15] 李烁, 赵哲鹏, 崔正威, 等. 化工学报[J], 2023, 74(12): 4792–4809.
- LI S, ZHAO Z P, CUI Z W, *et al.* CIESC Journal[J], 2023, 74(12): 4792–4809.
- [16] MICHIO I, KANG F. Materials Science and Engineering of Carbon: Fundamentals[M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2014.
- [17] MOCHIDA I, KU C H, KORAI Y. Carbon[J], 2001, 39(3): 399–410.
- [18] 于宝军, 周江, 李慧芳, 等. 电源技术[J], 2022, 46(1): 22–25.
- YU B J, ZHOU J, LI H F, *et al.* Chinese Journal of Power Sources[J], 2022, 46(1): 22–25.
- [19] 陈涛, 吴吉昊, 车晓刚, 等. 洁净煤技术[J], 2023, 29(2): 92–98.
- CHEN T, WU J H, CHE X G, *et al.* Clean Coal Technology[J], 2023, 29(2): 92–98.
- [20] MARSH H, GRIFFITHS J. Extended Abstracts of International Symposium on Carbon [C]. Toyohashi: Carbon Society of Japan, 1982: 81.
- [21] SCHUEPFER D B, BADACZEWSKI F, GUERRA-CASTRO J M, *et al.* Carbon[J], 2020, 161: 359–372.
- [22] ZHANG Y F, LUO R Y. New Carbon Materials[J], 2012, 27(1): 42–48.
- [23] WERKEN N V D, KOIRALA P, GHORBANI J, *et al.* Additive Manufacturing[J], 2021, 37: 101634.
- [24] LIU H C, ZHU S, CHANG Y Z, *et al.* New Carbon Materials[J], 2023, 38(3): 459–473.
- [25] 蒋文忠. 炭素工艺学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2009.
- JIANG W Z. Carbon Technology[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2009.
- [26] MCENANEY B. Carbons and Graphites, Mechanical Properties of [M]//BUSCHOW K H J, CAHN R W, FLEMINGS M C. Encyclopedia of Materials: Science and Technology(Second Edition). Elsevier, 2001: 967–975.
- [27] LEKAWA-RAUS A, PATMORE J, KURZEPA L, *et al.* Advanced Functional Materials[J], 2014, 24(24): 3661–3682.
- [28] POP E, VARSHNEY V, ROY A K. MRS Bulletin[J], 2012, 37(12): 1273–1281.
- [29] HAN H, PARK H, KIL K C, *et al.* Electrochimica Acta[J], 2015, 166: 367–371.
- [30] MIREA R. Processes[J], 2023, 11(12): 3318.
- [31] XIN G Q, YAO T K, SUN H T. Science[J], 2015, 349: 1083–1087.
- [32] LI K Z, LI H J, JIANG K Y, *et al.* Science in China[J], 2000, 43(1): 77–85.
- [33] WANG J Z, GU S J, YU H, *et al.* Carbon[J], 2024, 217: 118630.
- [34] 文芳, 彭小坡, 李爽, 等. 中国材料进展[J], 2022, 41(3): 215–221.
- WEN F, PENG X P, LI S, *et al.* Materials China[J], 2022, 41(3): 215–221.
- [35] LIU Z J, GUO Q G, SHI J G, *et al.* Carbon[J], 2008, 46(3): 414–421.
- [36] MICHIO I, KANG F. Advanced Materials Science and Engineering of Carbon[M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2013.
- [37] 樊凯, 卢雪峰, 吕凯明, 等. 材料导报[J], 2019, 33(13): 2184–2190.
- FAN K, LU X F, LV K M, *et al.* Materials Reports[J], 2019, 33(13): 2184–2190.
- [38] 刘玉库, 周磊, 刘甲秋, 等. 纤维复合材料[J], 2024, 41(1): 58–64.
- LIU Y K, ZHOU L, LIU J Q, *et al.* Fiber Composites[J], 2024, 41(1): 58–64.
- [39] MARSH H. Introduction to Carbon Science[M]. London: Butterworths, 1989.
- [40] MICHIO I. New Carbon Materials[J], 2009, 24(3): 193–232.
- [41] MICHIO I, HIROYUKI I, KANG F. Porous Carbons: Synthesis and Applications[M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2023.
- [42] LEE J, LEE D M, JUNG Y, *et al.* Nature Communications[J], 2019, 10(1): 2962.
- [43] 崔正威, 袁观明, 董志军, 等. 中国材料进展[J], 2020, 39(6): 450–457.
- CUI Z W, YUAN G M, DONG Z J, *et al.* Materials China[J], 2020, 39(6): 450–457.
- [44] 王华燕, 陈慧鑫, 张桥保, 等. 中国材料进展[J], 2021, 40(8): 596–606.
- WANG H Y, CHEN H X, ZHANG Q B, *et al.* Materials China[J],

- 2021, 40(8): 596–606.
- [45] RAND B. Mechanical Properties[M]//DELHAES P. Graphite and Precursors. London: CRC Press, 2001.
- [46] WHITE J L, SHEAFFER P M. Carbon[J], 1989, 27(5): 697–707.
- [47] BORREGO E I, ATHUKORALE S, GORLA S, *et al.* Composites Part B: Engineering[J], 2022, 242: 110080.
- [48] FITZER E. Carbon[J], 1987, 25(2): 163–190.
- [49] KLU ČÁKOVÁ M. Composites Science and Technology[J], 2004, 64(7/8): 1041–1047.
- [50] LI W L, LI X K, SHEN K, *et al.* New Carbon Materials[J], 2021, 36(5): 971–978.
- [51] BOURGERETTE C, OBERLIN A, INAGAKI M. Journal of Materials Research[J], 1992, 7(5): 1158–1173.
- [52] 翁梦蔓, 余文涛, 卢小闯, 等. 绝缘材料[J], 2021, 54(2): 1–8.
- WONG M M, YU W T, LU X C, *et al.* Insulating Materials[J], 2021, 54(2): 1–8.
- [53] HISHIYAMA Y, YOSHIDA A, KABURAGI Y, *et al.* Carbon[J], 1992, 30(3): 333–337.
- [54] 袁观明, 李轩科, 董志军, 等. 功能材料[J], 2015, 46(17): 17097–17101.
- YUAN G M, LI X K, DONG Z J, *et al.* Journal of Functional Materials[J], 2015, 46(17): 17097–17101.
- [55] 蔡云飞, 陈子豪, 张腾飞, 等. 装备环境工程[J], 2022, 19(8): 110–119.
- CAI Y F, CHEN Z H, ZHANG T F, *et al.* Equipment Environmental Engineering[J], 2022, 19(8): 110–119.
- [56] MURAKAMI M, NISHIKI N, NAKAMURA K, *et al.* Carbon[J], 1992, 30(2): 255–262.
- [57] 袁观明, 薛政, 崔正威, 等. 无机材料学报[J], 2017, 32(6): 587–595.
- YUAN G M, XUE Z, CUI Z W, *et al.* Journal of Inorganic Materials[J], 2017, 32(6): 587–595.
- [58] 马全胜, 高爱君, 童元建, 等. 新型炭材料[J], 2016, 31(5): 550–554.
- MA Q S, GAO A J, TONG Y J, *et al.* New Carbon Materials[J], 2016, 31(5): 550–554.
- [59] MICHIO I. New Carbons: Control of Structure and Functions[M]. Oxford: Elsevier Science Ltd., 2000.
- [60] KAZUYUKI T, SEIYA T, FEIYU K, *et al.* Graphene: Preparations, Properties, Applications and Prospects[M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2020.
- [61] FANG M D, TSENG W L, JOW J J, *et al.* Carbon[J], 2012, 50(3): 906–913.
- [62] 余林, 徐永东, 张立同, 等. 玻璃钢/复合材料[J], 2007(4): 26–29.
- YU L, XU Y D, ZHANG L T, *et al.* Fiber Reinforced Plastics/Composites[J], 2007(4): 26–29.
- [63] SHARMA S, PATEL R H. Composites Part B: Engineering[J], 2019, 174: 106943.
- [64] GRANDA M, PATRICK J W, WALKER A, *et al.* Carbon[J], 1998, 36(7/8): 943–952.
- [65] ALY-HASSAN M S, HATTA H, WAKAYAMA S, *et al.* Carbon[J], 2003, 41(5): 1069–1078.
- [66] LEE K J, CHENG H Z, CHEN J S. Wear[J], 2006, 260(1/2): 99–108.
- [67] LIEDTKE V, HÜTTINGER K J. Carbon[J], 1996, 34(9): 1067–1079.
- [68] 李汝振, 宋永一, 宋艳新, 等. 炭素技术[J], 2024, 43(3): 15–22.
- LI R Z, SONG Y Y, SONG Y X, *et al.* Carbon Techniques[J], 2024, 43(3): 15–22.
- [69] 康盼, 方家, 颜前军, 等. 功能材料[J], 2023, 54(11): 11157–11163.
- KANG P, FANG J, YAN Q J, *et al.* Journal of Functional Materials[J], 2023, 54(11): 11157–11163.
- [70] KO T H. Polymer Composites[J], 1993, 14(3): 247–256.
- [71] ABALI F, SHIVAKUMAR K, HAMIDI N, *et al.* Carbon[J], 2003, 41(5): 893–901.
- [72] SONG Y Z, ZHAI G T, SONG J R, *et al.* Carbon[J], 2006, 44(13): 2793–2796.
- [73] 李江鸿, 巩前明, 熊翔, 等. 粉末冶金技术[J], 2002, 20(6): 323–328.
- LI J H, GONG Q M, XIONG X, *et al.* Powder Metallurgy Technique[J], 2002, 20(6): 323–328.
- [74] KANG K J, YU B, DENG G Y, *et al.* Ceramics International[J], 2023, 49(18): 30008–30018.
- [75] GOTO H, UCHIJO K. Wear[J], 2005, 259(1–6): 613–619.
- [76] 池淑芬, 刘强, 张燕妮, 等. 炭素[J], 2003, 1: 23–26.
- CHI S F, LIU Q, ZHANG Y N, *et al.* Carbon[J], 2003, 1: 23–26.
- [77] WANG P, WEI F C, ZHAO Z W, *et al.* Tribology International[J], 2021, 164: 107209.
- [78] 谢志勇, 黄启忠, 苏哲安, 等. 新型炭材料[J], 2005, 20(2): 171–177.
- XIE Z Y, HUANG Q Z, SU Z A, *et al.* New Carbon Materials[J], 2005, 20(2): 171–177.
- [79] REN J J, LI K Z, ZHANG S Y, *et al.* Materials & Design[J], 2015, 65: 174–178.
- [80] 李建立, 苏哲安, 张明瑜, 等. 无机材料学报[J], 2011, 26(7): 711–714.
- LI J L, SU Z A, ZHANG M Y, *et al.* Journal of Inorganic Materials[J], 2011, 26(7): 711–714.
- [81] 李艳, 崔红, 赵新来, 等. 硅酸盐学报[J], 2017, 45(7): 1031–1036.
- LI Y, CUI H, ZHAO X L, *et al.* Journal of the Chinese Ceramic Society[J], 2017, 45(7): 1031–1036.

- [82] ZHANG X, LI X K, YUAN G M, *et al.* Carbon[J], 2017, 114: 59–69.
- [83] DELHAES P. Carbon[J], 2002, 40(5): 641–657.
- [84] SU J M, XIAO Z C, LIU Y Q, *et al.* New Carbon Materials[J], 2010, 25(5): 329–334.
- [85] 张晓虎, 李崇俊, 崔红, 等. 新型炭材料[J], 2001, 16(4): 36–39.
- ZHANG X H, LI C J, CUI H, *et al.* New Carbon Materials[J], 2001, 16(4): 36–39.
- [86] ZHANG Y L, REN J C, TIAN S, *et al.* Applied Surface Science[J], 2014, 311: 208–213.
- [87] OZCAN S, VAUTARD F, NASKAR A K. Designing the Structure of Carbon Fibers for Optimal Mechanical Properties[M]//NASKAR A K, HOFFMAN W P. Polymer Precursor-Derived Carbon. ACS Symposium Series: American Chemical Society, 2014.
- [88] 颜凤, 李保六, 唐万莲, 等. 炭素技术[J], 2021, 40(5): 14–21.
- YAN F, LI B L, TANG W L, *et al.* Carbon Techniques[J], 2021, 40(5): 14–21.
- [89] 李磊, 沈志刚, 王建宁, 等. 合成纤维[J], 2023, 52(6): 37–43.
- LI L, SHEN Z G, WANG J N, *et al.* Synthetic Fiber in China[J], 2023, 52(6): 37–43.
- [90] 韩宝帅, 薛祥, 赵志勇, 等. 材料工程[J], 2018, 46(11): 37–44.
- HAN B S, XUE X, ZHAO Z Y, *et al.* Journal of Materials Engineering[J], 2018, 46(11): 37–44.
- [91] GREENE M L, SCHWARTZ R W, TRELEAVEN J W. Carbon[J], 2002, 40(8): 1217–1226.
- [92] YAN F, LONG X Y, CUI Z W, *et al.* Carbon[J], 2022, 197: 52–64.
- [93] YU M F, LOURIE O, DYER M J, *et al.* Science[J], 2000, 287(5453): 637–640.
- [94] WANG Q, DAI J F, LI W X, *et al.* Composites Science and Technology[J], 2008, 68(7/8): 1644–1648.
- [95] OZBEK S, ISAAC D H. Carbon[J], 2000, 38(14): 2007–2016.
- [96] HATTA H, GOTO K, SATO T, *et al.* Advanced Composite Materials[J], 2012, 12(2/3): 237–259.
- [97] MUHAMMED F, LAVAGGI T, ADVANI S, *et al.* Journal of Materials Science[J], 2021, 56: 17877–17914.
- [98] NAKKA R, KUMAR A P, HARURSAMPATH D, *et al.* Composite Structures[J], 2023, 321: 117321.
- [99] YUAN G M, LI X K, DONG Z J, *et al.* Carbon[J], 2014, 68: 426–439.
- [100] FENG W, QIN M M, FENG Y Y. Carbon[J], 2016, 109: 575–597.
- [101] 袁观明, 李轩科, 董志军, 等. 功能材料[J], 2011, 42(10): 1806–1809.
- YUAN G M, LI X K, DONG Z J, *et al.* Journal of Functional Materials[J], 2011, 42(10): 1806–1809.
- [102] YUAN G M, LI X K, DONG Z J, *et al.* Carbon[J], 2014, 68: 413–425.
- [103] SHIM H B, SEO M K, PARK S J. Journal of Materials Science[J], 2002, 37: 1881–1885.
- [104] HAN J, LI H, KONG D, *et al.* ACS Energy Letters[J], 2020, 5(6): 1986–1995.
- [105] LI P, LI H, HAN D, *et al.* Advanced Science[J], 2019, 6(14): 1802355.
- [106] 韩俊伟, 肖菁, 陶莹, 等. 储能科学与技术[J], 2022, 11(6): 1865–1873.
- HAN J W, XIAO J, TAO Y, *et al.* Energy Storage Science and Technology[J], 2022, 11(6): 1865–1873.
- [107] WU S, ZHU Y. Science China Materials[J], 2017, 60(1): 25–38.
- [108] 李泓. 科学通报[J], 2021, 66(26): 3367–3369.
- LI H. Chinese Science Bulletin[J], 2021, 66(26): 3367–3369.
- [109] MURALI S, QUARLES N, ZHANG L L, *et al.* Nano Energy[J], 2013, 2(5): 764–768.
- [110] WANG Y Z, CHEN J, QIN H S, *et al.* Journal of Energy Chemistry[J], 2022, 71: 478–487.
- [111] HU L, BO L W, WANG N Z, *et al.* Chemical Engineering Journal[J], 2024, 479: 147570.