

溶胶-喷雾法制备多壁碳纳米管增强氧化铝基复合材料及性能研究

谈松林 庄永起 易健宏

Preparation and properties of multi-walled carbon nanotube reinforced alumina composites by sol-spray method

Tan Song-Lin Zhuang Yong-Qi Yi Jian-Hong

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 018801 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20211043

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211043>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

# 溶胶-喷雾法制备多壁碳纳米管增强氧化铝基复合材料及性能研究\*

谈松林<sup>†</sup> 庄永起 易健宏

(云南昆明理工大学材料科学与工程学院, 昆明 650091)

(2021年6月1日收到; 2021年9月2日收到修改稿)

采用溶胶-喷雾制备了多壁碳纳米管增强氧化铝基球形复合粉体, 采用放电等离子真空快速烧结成型. SEM分析测试结果表明, 多壁碳纳米管在氧化铝基体中呈网络分布, 且主要位于晶界处, 少量呈穿晶分布. 复合材料性能分析测试结果表明, 当多壁碳纳米管的质量分数为0.5%时, 复合材料的维氏硬度相对纯的氧化铝提高了32.6%; 热扩散系数在不同测试温度下相对纯氧化铝的平均提高幅度为27.2%. 此外, 当多壁碳纳米管质量分数达到0.5%时复合材料呈导体, 根据渗流导电理论拟合得到实验制备复合材料的渗流阈值为0.32 wt.%, 说明多壁碳纳米管在氧化铝基体中分散良好.

**关键词:** 碳纳米管, 溶胶-喷雾法, 氧化铝, 复合材料

**PACS:** 88.30.rh, 81.05.Je, 74.25.fc, 78.67.Sc

**DOI:** 10.7498/aps.71.20211043

## 1 引言

碳纳米管 (carbon nanotubes, CNTs), 又称作巴基管, 自1991年日本科学家 Iijima 等<sup>[1,2]</sup> 在实验中发现以来, 与传统材料相比, CNTs 具有优异的机械性能和电、热性能, 使其成为工程应用、纳米电子及传感器等应用领域的理想选择之一. 将 CNTs 添加到聚合物、金属和陶瓷等基体中, 可增强基体的机械、导电、导热及光催化性能, 这已成为当今功能复合材料一个备受关注的重要研究方向<sup>[3,4]</sup>. 众所周知, 氧化铝 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 是一种被广泛应用的工程结构材料, 其具有优异的机械性能、热及化学稳定性能. 这使得氧化铝在高温、高压及酸碱等恶劣环境下有着十分广泛的应用, 如陶瓷轴承、电子基板到火花塞、从绝缘材料到磁流体动力

发电机等领域<sup>[5]</sup>. 然而, 在某些特殊应用中使用氧化铝作为功能部件 (如加热元件、电子点火器、电子元件的电磁和防静电屏蔽、燃料电池的电极、真空感应炉的坩埚和电气贯穿件) 都需要氧化铝基体具有更高的电导率和热导率<sup>[6-8]</sup>. 传统提高绝缘陶瓷材料的电、热性能的常用方法是在其中加入金属导电、导热增强相. 通常为了达到所需的导电、导热性能, 必须添加较多的增强相, 这又会大大削弱陶瓷基体的其他方面性能<sup>[9-11]</sup>. 相比之下, 具有卓越机械性能、电导率和热导率的 CNTs, 能够在增强陶瓷材料的功能性的同时还能提高陶瓷材料的机械性能, 是制备现代功能复合材料的一种理想的增强体而备受关注<sup>[12,13]</sup>. 有研究报道, 即使在低温下多壁碳纳米管 (multi-walled carbon nanotube, MWNTs) 仍然具备良好电导率. 此外, MWNTs 在有效提高聚合物电导率的同时还能改善其电磁干扰屏蔽性能<sup>[14]</sup>. 目前, 国内外关于 CNTs 增强复合

\* 国家自然科学基金 (批准号: 51741102)、云南省教育厅重大项目 (批准号: 2016CYH08) 和云南省科技厅创新团队 (批准号: 2017HC033) 资助的课题.

<sup>†</sup> 通信作者. E-mail: [tansonglin@icloud.com](mailto:tansonglin@icloud.com)

材料主要的研究方向为其力学性能增强, 对其电、热性能增强研究较少. 其制备方法也主要为传统球磨法、沉淀法、sol-gel 及原位法, 这些方法在一定程度上能够达到均匀分散 CNTs 的目的, 但最终的增强效果并不理想. 如 Momohjimoh 等采用超声-球磨法制备 2wt.%CNT/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合材料, 其电导率由 10<sup>-13</sup> S/cm 提高到 1.01 S/cm; Liu 等<sup>[15,16]</sup> 采用 3D 挤压打印技术制备的 CNT/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合材料, 其电导率达到 10<sup>-1</sup> s/m. 而 Lanfant 等制备的 CNTs 增强陶瓷基复合材料测得其电阻率并未显著降低; Zhan 等<sup>[17,18]</sup> 采用放电等离子烧结 (spark plasma sintering, SPS) 制备的单壁 CNT/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合材料, 测得复合材料的导热系数出现降低的现象. 大量研究表明 CNTs 增强复合材料性能的增强效果主要取决于三个方面: 1) CNTs 是长径比可高达 1000:1 一维纳米材料, 因此在制备过程极易发生团聚与再团聚现象而影响增强效果; 2) 复合材料制备过程中, 纯化、酸化、球磨及烧结过程中的高温、高压都可能破坏 CNTs 的结构从而影响增强效果; 3) CNTs 与基体较差的表面润湿性使得很难与其他材料形成有效的界面结合强度, 而最终影响增强效果<sup>[19-23]</sup>. 显然, 一种能够使 CNTs 在基体中均匀分散的制备方法是复合材料性能增强的关键因素之一.

本文采用溶胶和喷雾相结合方法制备了球形 MWNTs/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合粉体. 利用溶胶法的分子级混合和喷雾法的快速干燥成型, 达到抑制 CNTs 在粉体制备过程中再团聚现象的发生. 采用 SPS 快速成型技术, 研究分析了 MWNTs 对氧化铝陶瓷性能的影响.

## 2 实验部分

### 2.1 复合材料制备

实验用试剂为 Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O(AR) 和氨水, 碳纳米管为成都麦克林生产的水基 MWNTs(外径: 30-50 nm, 长度: 10—20 μm). 实验先将一定量的 Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O 溶入去离子水中, 并加入质量分数为  $x\%$  ( $x = 0.0, 0.1, 0.5, 1.0, 2.0, 4.0$ ) 的 MWNTs 超声分散 30 min, 在磁力搅拌的同时缓慢滴入氨水调节溶液 pH ≈ 7, 得到水合氢氧化铝和 MWNTs 前驱稀薄胶体混合溶液<sup>[24,25]</sup>. 将前驱溶液在 300 °C 下喷雾干燥得到水合氢氧化铝包

MWNTs 的球形复合粉体 (图 1(c) 和 1(d)), 该复合粉体在 900 °C 的氩气保护气氛中热处理 6 h 随炉冷却, 脱去水合氢氧化铝中的结晶水后得到 MWNTs/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 球形复合粉体 (图 1(e) 和 1(f)). 制得 MWNTs/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合粉体采用 SPS 快速烧结成型.

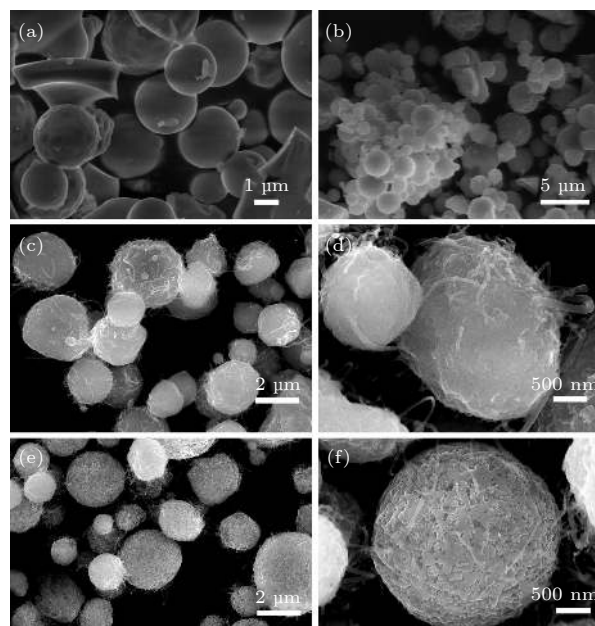


图 1 溶胶-喷雾制备的球形粉末 SEM 图 (a) 300 °C 喷雾后的水合氢氧化铝; (b) 900 °C 热处理后的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (c) (d) 300 °C 喷雾干燥后的 1% MWNT/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末; (e) (f) 为 (c) 氩气中 900 °C 热处理后的 1% MWNT/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末

Fig. 1. SEM of spherical powder prepared by sol-spray: (a) Hydrated aluminum hydroxide after spray drying at 300 °C; (b) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> after heat treatment at 900 °C; (c) and (d) 1% MWNT/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites powder after spray drying at 300 °C; (e) and (f) 1% MWNT/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites powder after heat treatment at 900 °C in argon.

### 2.2 实验方法及测试设备

实验用喷雾制粉设备为 BILON-600Y, 放电等离子烧结设备为日本 SLLABOX-650F. 采用日本电子株式会社 JSM-7800F 型场发射扫描电子显微镜及日本株式会社理学 Ultima IV 多功能粉末 X 射线衍射仪对样品微观形貌及物相进行分析. 维氏硬度测试设备为日本 FUTURE-TECHFLC-50V, 实验测试参数为载荷 2 kg, 保持时间 12 s, 重复 10 次取平均值<sup>[26]</sup>. 德国耐驰 LFA-457 型激光导热测试仪测试样品的热扩散系数, 测试温度范围为 50—500 °C. 电导率采用 ST2253 型数字式四探针测试仪测量, 正反直流电流测量 50 次取平均值.

### 3 结果及讨论

图1为溶胶-喷雾制备的纯 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 及1% MWNT/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合粉末的SEM图,粉末微观形貌呈比较规则球形,粒径约为 $2\ \mu\text{m}$ .在 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和MWNTs混合溶液中加入氨水反应生成水合氢氧化铝胶体,该胶体会吸附或包覆在MWNTs表面.将此前驱胶体在 $300\ ^\circ\text{C}$ 下喷雾干燥脱水,可得到水合氢氧化铝包覆MWNTs的球形颗粒(如图1(c)和1(d)).此种结构能够有效抑制MWNTs在后续热处理工艺中的再团聚现象发生,此时球形颗粒因水合氢氧化铝含有结晶水而表面光滑.图1(e)和1(f)为复合粉末在 $900\ ^\circ\text{C}$ 氩气中热处理后的SEM图,水合氢氧化铝失去结晶水后成了大量孔洞,表面变得凹凸不平.此时得到氧化铝包覆的MWNTs的球形结构更加稳定,而球形颗粒也有利于SPS的快速烧结.

图2为纯 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 及MWNT/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合材料断裂面的SEM图.相对于纯 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,MWNT/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合材料的晶粒尺寸明显得到细化,这因为MWNTs网络分布及与基体较差的润湿性抑制了氧化铝晶粒长大(图2(a)和2(b)).图2(b)-2(d)中,MWNTs比较均匀分布在 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 基体中,没有明显的团聚成团现象,且主要分布在晶界处.随着MWNTs质量分数的增大,在基体晶界处出现少量MWNTs积

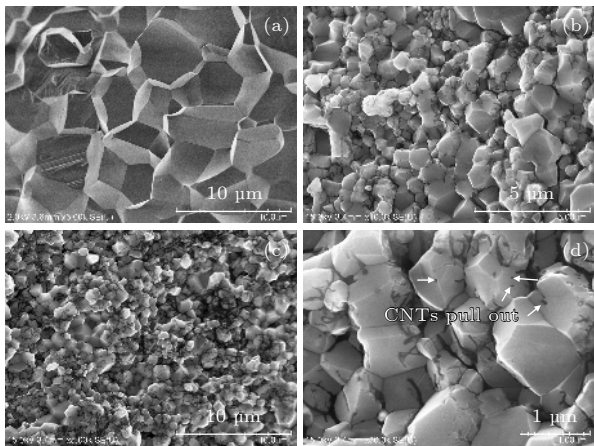


图2  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 及MWNT/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合材料断面SEM照片 (a)为纯氧化铝;(b)(d)MWNTs质量分数为0.5%;(c) MWNTs质量分数为1%

Fig. 2. SEM of fracture surface of pure alumina and MWNT/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  composites (a) pure alumina; (b) (d) 0.5% MWNT/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  composites; (c) 1% MWNT/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  composites.

聚现象(图2(c)).在图2(d)中,部分晶粒表面存在一些孔洞和沟槽,考虑到MWNTs与 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 基体较差的润湿性,其界面结合强度较弱,部分穿越晶粒的MWNTs在复合材料断裂时很容易被拔出或剥离,从而在晶粒表面留下沟槽或孔洞.

图3(a)为纯 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 及MWNT/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合材料的XRD图谱分析,复合材料的主相为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,并无其他杂相生成.图3(b)中随着MWNTs质量分数的增大,复合材料(104)衍射峰向高角度偏移,对应基体的晶格常数随MWNTs质量分数的增大而变小.分析其原因可能有以下两个方面所致:1) SPS是一种快速烧结成型方法,具有较快的升降温速率(其降温速率可达 $300\ \text{K}/\text{min}$ ).由于复合材料晶界处呈网络状分布着大量的CNTs,在急剧降温时强度较高的CNTs会对 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶粒产生较大压应力使得晶格常数变小;2)样品烧结在真空环境中,高温高压可能导致 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 中的部分氧原子与碳原子反应使得基体缺氧,从而晶格常数变小.

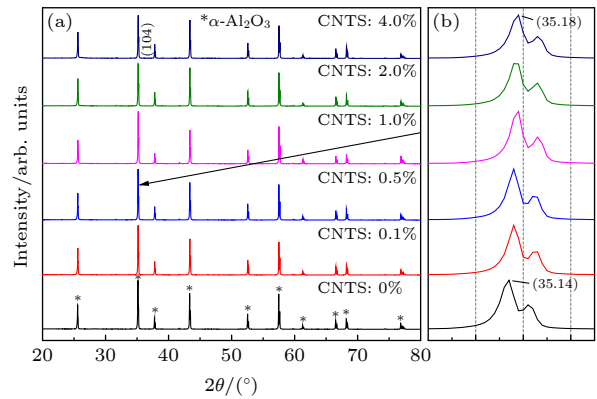


图3 不同质量分数MWNT/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合材料XRD图谱  
Fig. 3. XRD patterns of MWNT/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  composites with different mass fractions.

表1为MWNT/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合材料的烧结参数及性能测试结果.复合材料相对密度总体达到97%以上,随着MWNTs质量分数的增大呈下降趋势.改变烧结参数对复合材料的相对密度影响不大.当加入0.5%MWNTs时复合材料的维氏硬度最高,相对于纯 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 提高了32.6%.结合图2,此时复合材料中MWNTs较均匀分散且没有堆积现象发生,晶粒的有效细化及较高的相对密度使得复合材料维氏硬度得到大幅提高.MWNTs质量分数继续增大,此时在晶界处出现MWNTs的堆积现象,复合材料的孔隙率增加使得维氏硬度呈下降趋势.复合材料的电导率测试结果表明,当加入



表 1 MWNT/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合材料性能测试结果  
Table 1. Properties of MWNT/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite.

编号	样品名称及烧结参数	相对密度/%	维氏硬度/HV	电导率/(S·cm <sup>-1</sup> )
1#	0.0%WMNTs(3 min × 1450 °C × 40 MPa)	100	1436.7	10 <sup>-13</sup>
2#	0.1%WMNTs(3 min × 1450 °C × 40 MPa)	99.1	1523.7	—
3#	0.5%WMNTs(3 min × 1450 °C × 40 MPa)	98.7	1901.4	0.649
4#	1.0%WMNTs(3 min × 1450 °C × 40 MPa)	98.5	1733.6	0.838
5#	2.0%WMNTs(3 min × 1450 °C × 40 MPa)	98.0	1698.6	0.983
6#	4.0%WMNTs(3 min × 1450 °C × 40 MPa)	97.3	1233.2	1.144
改变烧结参数对性能影响				
7#	1.0%WMNTs(6 min × 1450 °C × 40 MPa)	98.5	1703.1	0.789
8#	1.0%WMNTs(9 min × 1450 °C × 40 MPa)	98.7	1687.5	0.917
9#	1.0%WMNTs(3 min × 1450 °C × 50 MPa)	98.8	1747.8	0.923
10#	1.0%WMNTs(3 min × 1500 °C × 40 MPa)	98.6	1673.1	0.768

MWNTs 质量分数为 0.5% 时, 复合材料开始呈导电性, 其电导率为 0.649 S/cm, 相对于纯的氧化铝电导率 (~10<sup>-13</sup> S/cm) 提高了 12 个数量级. 随着 MWNTs 质量分数的增大复合材料的电导率逐渐增加. 表 1 中, 当烧结温度为 1500 °C 时, 复合材料的电导率变小, 这是因为较高的烧结温度会部分破坏了 MWNTs 的结构, 使得复合材料电导率下降. 因此, 在制备 MWNTs 增强复合材料时, 采用尽可能较低的烧结温度有利于保证 MWNTs 结构完整性, 从而提高复合材料的性能.

导体增强绝缘体复合材料导电模型通常用渗流理论来解释, 根据复合材料中导电相质量分数的多少, 其导电机理分别可以用电子场发射、电子隧道效应和导电通路效应解释<sup>[27,28]</sup>. 在低质量分数时导电相颗粒之间的间距较大, 相互之间难以真正接触而形成导电通路, 此时在高温、高电压下仍可能激发电子发射或电子隧道效应而呈较弱的导电性. 当导电相的质量分数继续增加时, 导电相之间的间距逐渐减小, 存在一个临界浓度  $f_c$ , 当导电相的质量分数  $f_{wt} > f_c$  时, 导电颗粒之间会形成跨绝缘基体导电网络通路, 这时复合材料的电导率会呈指数增加表现为导体性质. 这个导电相的临界质量分数  $f_c$  即为渗流阈值, 在  $f_c$  之上, 复合材料的电导率呈指数级增加, 呈导体性质; 在  $f_c$  之下, 复合材料呈绝缘体性质. 显然, 具有较高长径比的 CNTs 更容易在基体中形成导电网络通路, 其渗流阈值也必定较小. 根据渗流理论模型, 复合材料的电导率可以用以下公式表示<sup>[29-31]</sup>:

$$\sigma_m = \sigma_c(f_{wt} - f_c)^t, \quad f_{wt} > f_c, \quad (1)$$

$$\sigma_m = \sigma_i(f_c - f_{wt})^{-s'}, \quad f_{wt} < f_c, \quad (2)$$

式中,  $\sigma_m$  为复合材料的直流电导率,  $\sigma_c$  和  $\sigma_i$  分别为导体和绝缘体的直流电导率,  $f_{wt}$  和  $f_c$  分别为 MWNTs 的质量分数和渗流阈值,  $t, s'$  为电导率指数. 图 4 为 (1) 式和 (2) 式根据表 1 中 1#—6# 样品电导率数据采用非线性最小二乘法的拟合结果, 实验制得复合材料的渗流阈值为  $f_c \approx 0.32\% \pm 0.02\%$ . 渗流阈值是复合材料由绝缘体-导体转变的临界值, 当导电相在基体中呈理想分布时, 存在一个理论渗流阈值  $f_c$ . 因此, 对于不同的制备方法得到的复合材料电导率, 其拟合得到的渗流阈值  $f_c$  也不尽相同. 但拟合  $f_c$  值大小, 可以很好地反映导电相在基体中的分散情况,  $f_c$  的值越小越接近理论渗流阈值, 说明导电相分散越均匀. 图 4 拟合结果印证了采用溶胶-喷雾制得复合材料中 MWNTs 在基体中具有良好的分散性.

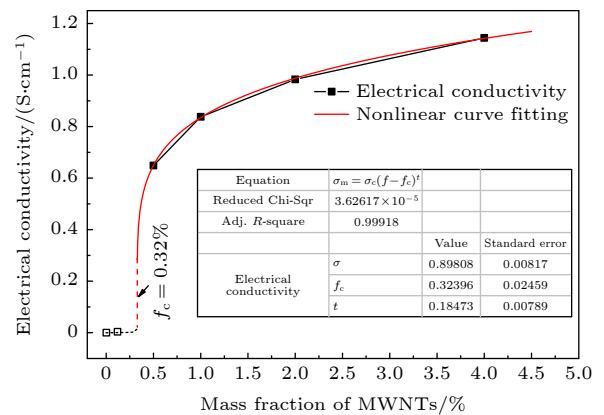


图 4 MWNT/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合材料 (1#—6#) 电导率拟合曲线  
Fig. 4. Fitting curve of the conductivity of MWNT/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite's(1#-6#).

图 5 为 1#—6#号 MWNT/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合材料热扩散系数与 MWNTs 质量分数之间的关系曲线. 结果表明, 随着 MWNTs 质量分数的增大, 复合材料的热扩散系数在不同温度下呈先增加后降低的规律. 当 MWNTs 质量分数为 0.5% 时, 不同测试温度下复合材料的热扩散系数均最高. 通常材料的热导机制主要为电子输运和声子振动, 在高温时还伴有光子的参与. 对于纯 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷材料其导热机制为声子振动, 加入 MWNTs 后其导热机制就变为声子振动和电子输运的复合导热模式. 图 5 中, 当加入 MWNTs 的质量分数为 0.1% 时 (小于 0.32%), MWNTs 彼此之间并未大量接触而形成十分有效电子导热通路, 此时复合材料仍以声子振动为主要导热机制, 相对纯 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 热扩散系数变化不大; 当 MWNTs 的质量分数为 0.5% 时 (高于 0.32%), 复合材料中 MWNTs 彼此之间大量接触形成有效电子导热通路, 此时导热机制为声子振动和电子输

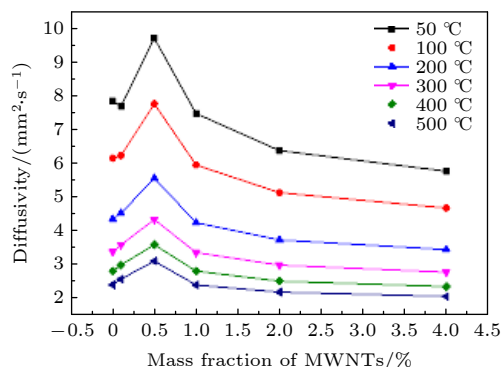


图 5 MWNT/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合材料 (1#-6#) 热导率与 MWNTs 质量分数关系曲线

Fig. 5. Curves between the thermal conductivity of composite materials(1#-6#) and the mass fraction of MWNTs.

表 2 5% MWNT/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合材料和纯 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 热扩散系数

Table 2. Thermal diffusivity of 0.5% MWNT/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite and pure Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

测试温度/°C	纯Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 热扩散系数/(mm <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> )	0.5% MWNT /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 热扩散系数/(mm <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> )	热扩散系数提高幅度/%
50	7.85	9.71	23.7
100	6.15	7.77	26.2
200	4.35	5.56	27.8
300	3.38	4.34	28.4
400	2.81	3.59	28.0
500	2.40	3.10	29.3
平均值			27.2

运两部分, 因而复合材料热扩散系数大幅提高; 当 MWNTs 质量分数继续增大, 在晶界处逐渐出现 MWNTs 堆积现象 (图 2(c)), 这增加了复合材料中的空隙率, 降低了基体声子导热效率, 从而使得复合材料热扩散系数逐渐降低. 此外, 总体上随着测试温度的升高复合材料的热扩散系数均呈下降趋势. 表 2 为纯 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 0.5% MWNT/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合材料在不同温度下的热扩散系数变化. 相对于纯 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.5% MWNT/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合材料热扩散系数平均提高幅度为 27.2%, 这部分提高是 MWNTs 加入的增强效果.

## 4 结 论

采用溶胶-喷雾法制备了 MWNT/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 球形复合粉体, 该方法适合大批量制粉需求. SPS 低温快速烧结成型, 有利于保证 CNTs 结构完整性. 分析测试结果表明 MWNTs 在基体中分散良好, 结构完整. 当 MWNTs 的质量分数为 0.5% 时, MWNTs 在基体中分散均匀, 晶界处无堆积现象发生, 此时复合材料的性能相对最优, 其相对密度高达 98.7%; 相对纯氧化铝, 复合材料的维氏硬度提高了 32.6%, 热扩散系数平均提高幅度为 27.2%. 根据渗流导电公式拟合得到实验制备复合材料的渗流阈值为  $f_c \approx 0.32\% \pm 0.02\%$ , 这也说明 MWNTs 在基体中分散良好. 本文采用溶胶-喷雾法制备了 MWNT/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合材料, 对其相关物理性能及增强机制进行了研究分析, 但是对于复合材料的微观界面结构分析较少. 未来研究工作可以聚焦于 CNTs 与基体的界面结合强度方面, 如添加过渡层 SiO<sub>2</sub> 或 ZrO 增强 CNTs 与基体的界面结合强度. 另外, 更低质量分数 CNTs 在陶瓷基体中电子场致发生和隧道效应也是今后一个有趣的研究方向之一.

## 参考文献

- [1] Iijima, Sumio 1991 *Nature* **354** 56
- [2] Ke C, Jia C C, Li W S 2013 *Appl. Phys. A* **110** 269
- [3] Chan K F, Zaid M, Mamat M S, Liza S, Yaakob Y 2021 *Crystals* **11** 457
- [4] Park S S, Moorthy M S, Ha C S 2014 *Korean J. Chem. Eng.* **31** 1707
- [5] Hassan R U, Shahzad F, Abbas N, Hussain, S 2019 *J. Mater. Sci-Mater El.* **30** 6304
- [6] Kang Y R, He X J, Yin Z E, Li Y L 2018 *Acta Mater.*

- Compos. Sin.* **35** 150 (in Chinese) [康艳茹, 何禧佳, 殷正娥, 李亚利 2018 *复合材料学报* **35** 150]
- [7] Ngo I L, Jeon S, Chan B 2016 *Int J Heat Mass Tran.* **98** 219
- [8] Li C, Liang T, Lu W, Tang C, Hu X, Cao M 2004 *Compos. Sci. Technol.* **64** 2089
- [9] Lee T H, Cho S H, Lee T G 2018 *J. Am. Ceram. Soc.* **101** 3156
- [10] Chung, D D L. 2001 *Carbon* **39** 279
- [11] Singh M A, Sarma D K, Hanzel O, Sedláček J, Šajgalík P 2017 *J. Eur. Ceram. Soc.* **37** 3107
- [12] Nan C W, Shi Z, Lin Y 2003 *Chem. Phys. Lett.* **375** 666
- [13] Lanfant B, Leconte Y, Debski N, Bonnefont G, Bernard F 2018 *Ceram. Int.* **45** 2566
- [14] Kaiser A B, G Düsberg, Roth S 1998 *Phys. Rev. B* **57** 1418
- [15] Momohjimoh I, Saheb N, Hussein M A, Laoui T, Aqeeli N. 2020 *Ceram. Int.* **46** 16008
- [16] Lanfant B, Leconte Y, Debski N, Pinault M, Mayne M, Herlin N 2014 *Tech. Connect. World* Washington, June 15–18 2014 p131.
- [17] Liu C, Ding J 2020 *Procedia Manufacturing* **48** 763
- [18] Zhan G D, Mukherjee A K 2010 *Int. J. Appl. Ceram. Tec.* **1** 161
- [19] Saheb N, Hayat U 2017 *Ceram. Int.* **43** 5715
- [20] Lee K, Chan B M, Park S B, Hong S H 2011 *J. Am. Ceram. Soc.* **94** 3774
- [21] Kumari L, Zhang T, Du G H, Li W Z, Wang Q W, Datye A Wu K H 2009 *Ceram. Int.* **35** 1775
- [22] Estili M, Sakka Y 2014 *Sci. Technol. Adv. Mat.* **15** 064902
- [23] Zhang S C, Fahrenholtz W G, Hilmas G E, Yadlowsky E J 2010 *J. Eur. Ceram. Soc.* **30** 1373
- [24] Barinov S M, Fateeva L V, Yurashev S V, Ballóková E, Rudnayová E 2002 *Powder Metall. Prog.* **22** 61
- [25] Lin J, Fan G, Li Z, Kai X, Di Z, Chen Z, Humphries S, Heness G, Yeung W Y Z 2011 *Carbon* **49** 1965
- [26] Damavandi B Y, Xia Y, Ahmad I, Zhu Y 2017 *Veruscript Functional Nanomaterials* **41** 1
- [27] Groffman P M, Baron J S, Blett T, Gold A, Goodman I, Gunderson L H, Levinson B M, Palmer M A, Paerl H W, Peterson G D 2006 *Ecosystems* **9** 1
- [28] S M 1994 *Applications of Percolation Theory*(Los Angeles: CRC Press) pp53–57.
- [29] Bergman D J 1980 *Phys. Rev. Lett.* **44** 1285
- [30] Liu Y, Lin, Y, Shi Z, Nan, C W, Shen Z J 2005 *J. Am. Ceram. Soc.* **88** 1337
- [31] Meir Y 2012 *Physica A* **302** 391

## Preparation and properties of multi-walled carbon nanotube reinforced alumina composites by sol- spray method\*

Tan Song-Lin<sup>†</sup> Zhuang Yong-Qi Yi Jian-Hong

(Faculty of Materials Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650091, China)

( Received 1 June 2021; revised manuscript received 2 September 2021 )

### Abstract

The spherical composite powders of multi-walled carbon nanotubes reinforced alumina are prepared by sol-spray. The results show that the multi-walled carbon nanotubes are well dispersed in the composites. The analyses of the composite properties show that most of the multi-walled carbon nanotubes are distributed in a network at the grain boundaries, and a small number of them are distributed in the grains. When the mass fraction of multi-walled carbon nanotubes accounts for 0.5%, the Vickers hardness of the composite increases by 32.6% relative to pure alumina; the thermal diffusion coefficient increased averagely by 27.2% with respect to pure alumina at different temperatures. The composites are conductive at 0.5% of multi-walled carbon nanotubes, and the percolation threshold of the composites prepared by this method is 0.32wt.% based on the fitting of the percolation conductivity theory, indicating that the multi-walled carbon nanotubes are well dispersed in the alumina matrix.

**Keywords:** carbon nanotubes, sol-spray, alumina, composites

**PACS:** 88.30.rh, 81.05.Je, 74.25.fc, 78.67.Sc

**DOI:** 10.7498/aps.71.20211043

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51741102), the Major projects of Yunnan Provincial Department of Education (Grant No. 2016CYH08) and Innovation team of Yunnan Provincial Science and Technology Department (Grant No. 2017HC033).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [tansonglin@icloud.com](mailto:tansonglin@icloud.com)