复 合 材 料 学 报
ACTA MATERIAE COMPOSITAE SINICA
第 18 卷 第 4 期 11 月 2001 年
Vol. 18 No. 4 November 2001

文章编号: 1000-3851(2001) 04-0001-05

碳纳米管的特性及其高性能的复合材料

陈卫祥[1], 陈文录[1], 徐铸德[1], 刘宗建[1], 涂江平[2], 张孝彬[2], 郭鹤桐[3]
(浙江大学 1.化学系, 2.材料科学与工程系, 杭州 310027; 3.天津大学 应用化学系,天津 300072)

摘 要: 碳纳米管具有超强的力学性能、极高的纵横比和独特的导电特性,是制备复合材料的理想形式。评述了目前碳纳米管复合材料的制备及其应用研究的动态。用化学镀方法制备的镍基碳纳米管复合镀层比传统的复合镀层具有更高的耐磨性能,结构为非晶态。讨论了复合镀制备金属基碳纳米管复合镀层的优越性及应用。用原位聚合法合成了导电聚苯胺-碳纳米管的复合材料,可以作为电池和电化学超级电容器的电极材料。

关键词: 碳纳米管; 复合材料; 复合镀; 电化学超级电容器
中图分类号: TB332 **文献标识码:** A

CHARACTERISTICS OF CARBON NANOTUBES AND HIGH-QUALITY COMPOSITES

CHEN Wei-xiang[1], CHEN Wen-lu[1], XU Zhu-de[1], LIU Zong-jian[1],
TU Jiang-ping[2], ZHANG Xiao-bin[2], GUO He-tong[3]
(1. Department of Chemistry, 2. Department of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027;
3. Department of Applied Chemistry, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: Carbon nanotubes (CNTs) possess significant advantages such as super-strong mechanical properties, very high aspect ratio, high chemical and thermal stability and unique electrical conductivity. CNTs are hence considered as the ultimate type for the novel composites. The development of the composites with CNTs was reviewed. Ni-based-CNTs composite coating was prepared by electroless plating, which had amorphous microstructure and exhibited much higher wear resistance over traditional composite coating. The advantages of composite plating to prepare metal-based CNTs were further discussed. In addition, a conducting polymer polyaniline-CNTs composite was synthesized by in situ chemical polymerization, which can be used as electrode material for rechargeable batteries and electrochemical supercapacitors.

Key words: carbon nanotubes; composites; composite plating; electrochemical supercapacitor

1991 年 Iijima[1] 发现的碳纳米管是最富特征的一维纳米材料,其长度为微米级,直径为纳米级,具有极高的纵横比和超强的力学性能[2, 3],其应用已涉及到纳米电子器件[4]、催化剂载体[5]、电极材料[6]、贮氢材料[7]和复合材料[8~10]等多方面。碳纳米管的众多优异性能使其在复合材料中起到了多方面的作用:超强的力学性能可以极大改善复合材料的强度和韧性;独特的导电和光电性能可以改善聚合物材料的电导率和制备新型的光电聚合物复合材料;其独特结构可以制备金属或金属氧化物填充的一维纳米复合材料。纳米碳管复合材料的研究已成为一个极为重要的领域,目前已在理论和实验上取得了多方面的研究成果。本文作者结合在碳纳米管的制备和复合材料应用方面的研究,评述了碳纳米管复合材料的研究进展。用化学复合镀方法制备的镍基复合镀层具有非晶态的结构,比传统复合镀层具有更好的耐磨性能。并讨论了复合镀技术制备金属基碳纳米管复合镀层的优越性及其应用。

1 碳纳米管的结构及其性能

纳米碳管是由纳米级的同轴碳管组成的碳分子,具有类似于石墨层状结构,可以分为单壁碳纳米管(SWNTs)和多壁碳纳米管(MWNTs)。组成纳米

收稿日期: 2000-06-03; 收修改稿日期: 2000-10-09
基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20003009, 50171063, 59872030); 浙江省自然科学基金资助项目(200053)
作者介绍: 陈卫祥(1965), 男, 博士, 副教授, 主要从事基于碳纳米管及无机类富勒烯纳米材料的合成及其在复合材料中的应用。

碳管的 C-C 共价键是自然界最稳定的化学键,理论计算和实验表明纳米碳管具有极高的强度和极大的韧性。SWNTs 的杨氏模量理论估计可高达 5 TPa,实验测得 MWNTs 的杨氏模量平均为 1.8 TPa[2],弯曲强度为 14.2 GPa[3]。CNTs 的抗拉强度为钢的 100 倍,密度仅为钢的 1/6～1/7,且耐强酸强碱,在 973 K 以下温度,在空气中基本不发生变化,具有较好的热稳定性。

碳纳米管的制备主要有电弧放电、催化热解和激光蒸发等。电弧放电主要制备单壁碳纳米管,但其产率较低,成本较高。催化热解法主要制备多壁碳纳米管,具有设备简单,生长速度快,成本低等优点,适合于批量化生产。最近 Colormer 等[11]通过对催化剂的改进,采用化学气相沉积也可以制备单壁碳纳米管。目前对碳纳米管的生长机理还不是很清楚,但一般认为纳米级的金属催化剂微粒的存在对维持碳纳米管的生长是必需的。图 1 为化学气相沉积生长的碳纳米管透射电镜形貌。其结构为中空管状的,直径在 10～15 nm,为典型的多壁纳米碳管结构,其纯度可以达到 90 %～95 %。随着不同的合成条件,纳米碳管具有直的、螺旋的、竹节状等不同结构。图 2 是这些不同结构碳纳米管的 TEM 照片。Slavelat 等[9]研究发现碳纳米管的力学性能与其结构有关,结构规则的碳纳米管具有更好的力学性能,而结构的无序对其力学性能有较大的影响成。单壁碳纳米管以其十分完美的结构具有超强的力学性能和极大的纵横比,成为制备超强复合材料的极限形式。

高强度的微米级碳纤维复合材料已得到了广泛的实际应用,若要进一步在强度上取得新的突破,必须进一步减小碳纤维的直径提高纵横比。碳纳米管是最典型的一维纳米材料,具有极大的纵横比,其强度和纵横比是传统碳纤维的 10 倍以上。理论上碳纳米管制备超强力学性能的复合材料是完全可行的。同时由于碳纳米管的长度为微米级,对复合材料的加工性能没有任何影响,用碳纳米管增强的聚合物复合材料可以用传统的塑料加工技术形成各种形状。实验发现碳纳米管的电导率可以高达 1000～2000 S/cm,能够通过大的电流密度 10^6 A/cm^2 [12],极大地改善聚合物复合材料的导电性能。由于碳纳米管大的纵横比及相互之间形成的网络结构,在较低体积比时碳纳米管就可以极大地提高聚合物的电导率,而不影响聚合物的其他性能。

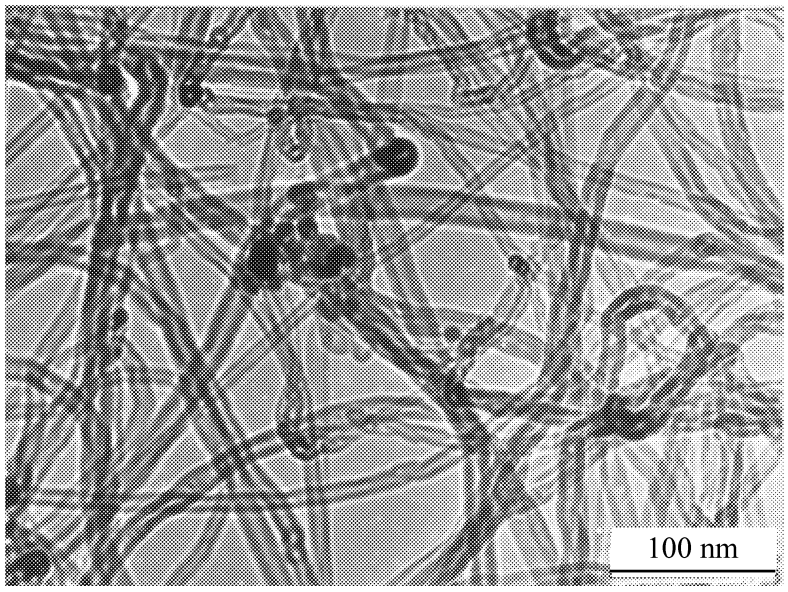

图 1　催化生长碳纳米管的 TEM 照片

Fig. 1　TEM image of carbon nanotubes prepared by CCVD

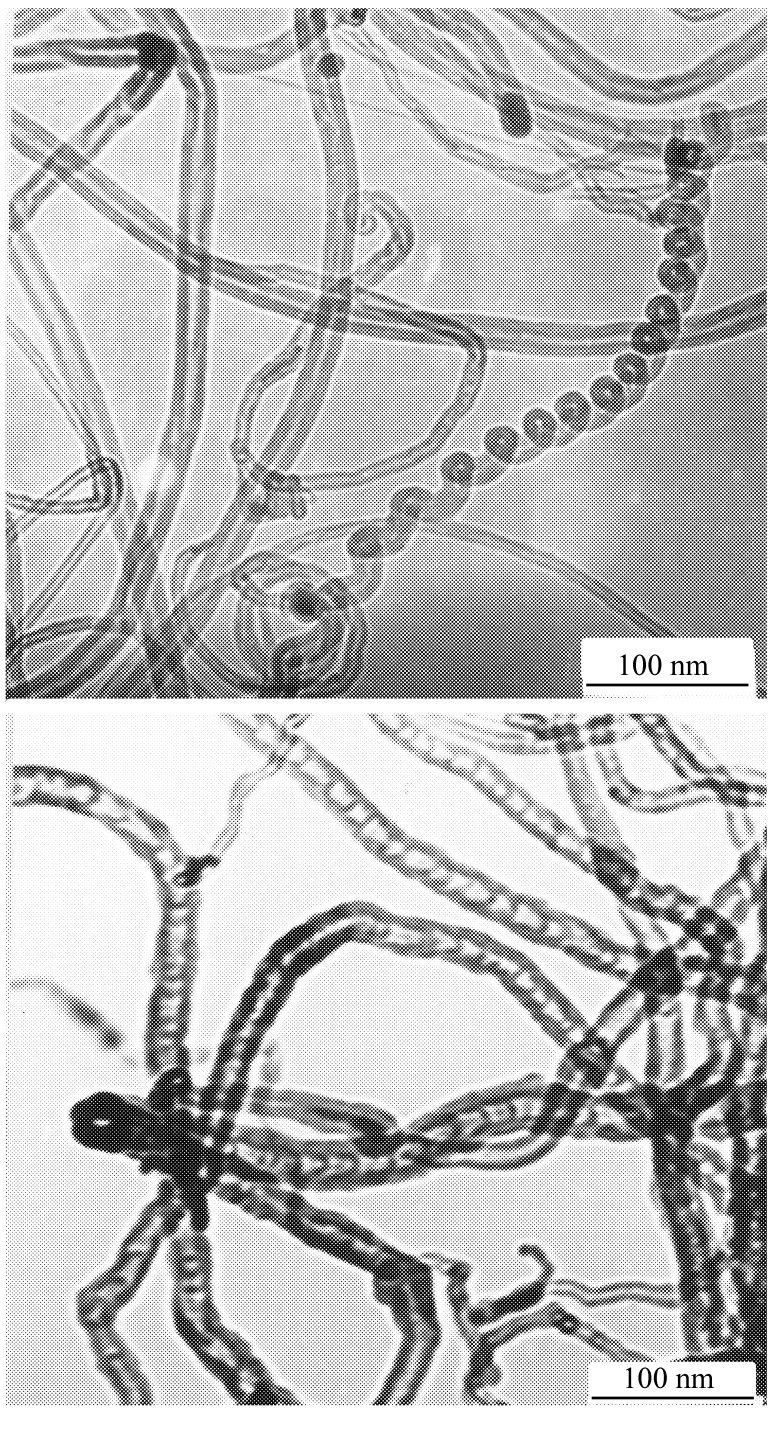

图 2　不同结构碳纳米管的 TEM 照片

Fig. 2　TEM image for carbon nanotubes with different microstructures

2 金属和陶瓷基的碳纳米管复合材料

研究表明碳纳米管可以改善金属材料的力学性能和提高陶瓷材料韧性。董树荣等[13]制备了含 10～14 vol.% 碳纳米管的铜基复合材料具有较好的摩擦性能。Kuzumaki 等[14]用热压-热挤出工艺制备了碳纳米管增强铝基复合材料，其强度比纯铝具有更好的热稳定性。Ma 等[15]用高温热压技术制备了纳米陶瓷 SiC-CNTs 复合材料，其弯曲强度和韧性比原来增加了 10 %。虽然金属基纳米碳管复合材料的研究取得了一定的效果，但在改善材料的力学性能方面进展有限。Xu 等[16]发现在传统的热加工制备铝-碳纳米管复合材料过程中，铝/碳纳米管的界面形成了 AlC 和 AlC_2 脆性碳化物。由于纳米碳管与金属在高温复合过程中形成的脆性界面削弱了界面的结合强度，降低了复合材料的力学性能。而对于高熔点金属和硬质合金碳纳米管复合材料，用传统的热加工方法制备更是困难。因此，纳米碳管与基体高强度结合是制备金属基纳米碳管超强复合材料的关键。

实践证明复合镀是制备高熔点金属碳纤维复合材料的最佳途径[17]，无疑它也是制备金属基-碳纳米管复合镀层和复合材料的有效方法。用复合镀(包括电沉积和化学镀)制备复合材料具有明显的优越性，首先复合镀一般在电解质水溶液中进行，温度不高于 100 ℃，可以克服热加工方法产生脆性界面的缺点，解决碳纳米管与金属基体之间的高强度结合问题。此外，复合镀技术可以制备多种金属及合金的碳纳米管复合镀层，而且通过控制镀液的成分和工艺条件，可以制得非晶态和纳米晶等不同微结构的金属基碳纳米管复合镀层。通过控制电沉积的时间可以很方便地控制复合镀层的厚度。最近，我们用化学复合镀技术制备了镍基-CNTs 复合镀层。图 3 的 XRD 测试表明其结构为非晶态。初步研究表明它比传统的 Ni-P-SiC 复合镀层具有更好的耐磨性。李文铸等[18]对这种碳纳米管化学复合镀层的摩擦实验发现其耐磨性为 Ni-P-SiC 复合镀层的 2～5 倍(表 1)，图 4 是 Ni-P-SiC 复合镀层在不同载荷下的摩擦系数，其值为 0.1～0.11，具有良好的自润滑性能[18]。这种高耐磨的金属基碳纳米管复合镀层在工业、航空航天和国防科技领域具有广泛的应用前景。

表 1 摩擦实验测试结果[18]

Table 1 The friction test results of different pairs[18]

Test No.	Rotation test ring	Static test block	Wear volume / mm^3
1	GCr15 steel	GCr15 steel	～10
2	Ni-P-CNTs	Ni-P	～0.2
3	Ni-P-CNTs	Ni-P-CNTs	～0.01
4	Ni-P-SiC	Ni-P	～0.4
5	Ni-P-SiC	Ni-P-SiC	～0.05

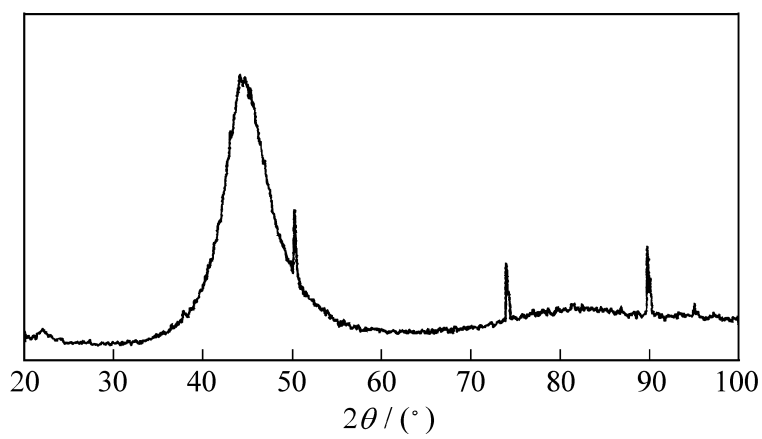

图 3 NiP-CNTs 复合镀层的 XRD

Fig. 3 XRD of TEM NiP-CNTs composite

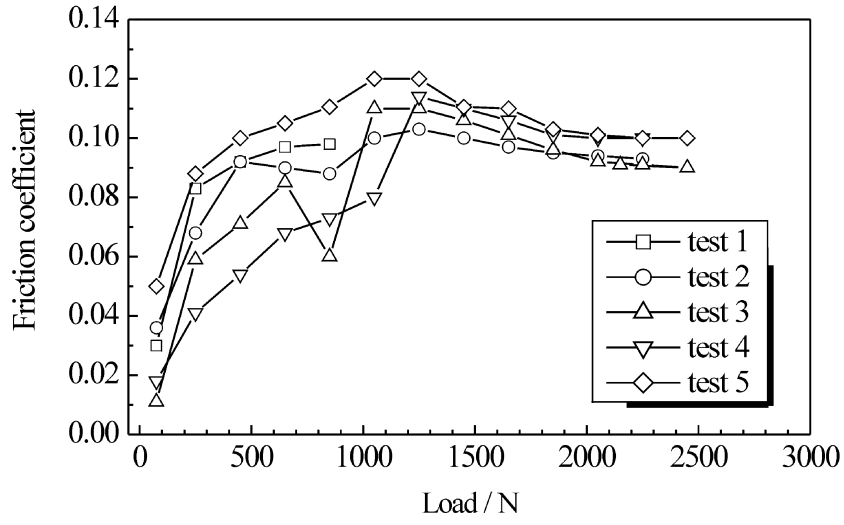

图 4 不同载荷下复合镀层的摩擦系数[18]

Fig. 4 Friction coefficients of composites coatings at different loads [18]

3 金属或金属氧化物填充碳纳米管复合材料

金属及其氧化物填充碳纳米管是一种新型的结构独特的一维纳米复合材料，可以作为纳米电子器件、传感器、新型催化剂和电极材料。其制备方法主要有直接电弧放电法、液相化学法和模板合成法。用含有金属催化剂的复合碳棒电弧放电，可以直接得到金属填充的碳纳米管[19,20]。其缺点是高温电弧放电时容易形成金属碳化物，含有大量的无定形碳，产率非常低。同时可供选择的填充金属催化剂种类较少。另一种方法是先打开碳纳米管，借助于毛细作

用将相应的材料填充到碳纳米管的内孔[21]。对于低熔点熔融的金属液体可以使碳纳米管开口，由于毛细作用，液态的金属进入到碳纳米管的内孔中。Ajayan[22]用这种方法制备了铅填充碳纳米管一维复合材料。Ugrate 等[23]和 Chen 等[24]以类似的方法，用熔融的硝酸银和氧化钼制备了相应的填充型碳纳米管复合材料。Tsang 等[25]研究一种简单的溶液化学法制备金属及其氧化物填充碳纳米管的技术。用含有金属硝酸盐的硝酸溶液，在 140 ℃对碳纳米管进行回流处理，经干燥和适当热处理后，发现 80 %的碳纳米管已经开口，有 60 %～70 %的碳纳米管被填充了相应的金属氧化物。经高温氢气还原后，可以得到相应的金属填充碳纳米管复合材料。用这种方法可以高产率地制备 Fe、Co、Ni 等多种金属及其氧化物填充的碳纳米管复合材料。但这种方法不可避免地使碳纳米管的外层表面会附有金属或金属氧化物。最近，Kyotani 等[26]研究发展了一种模板法制备金属及其氧化物填充碳纳米管的技术。首先用模板技术合成开口的碳纳米管，利用毛细作用，将含有金属离子的溶液填充到碳纳米管中，然后用化学腐蚀除去模板，通过适当的热处理和还原处理可以得到相应的金属氧化物或金属填充的碳纳米管材料。模板技术的优点在于能够精确地控制碳纳米管的长度、直径和管壁的厚度，得到的碳纳米管几乎全部是开口的，无须再开口处理。而且避免了碳纳米管表面存在金属或金属氧化物的可能，成为真正的填充型碳纳米管一维纳米复合材料。

4　聚合物-碳纳米管复合材料

碳纳米管可以改善聚合物材料的导电性能和力学性能，制备新型的聚合物光电材料。Musa 等[27]制备的 Poly(3-octylthiophene)-MWNTs 复合膜，电导率提高了 5 个数量级，与导电性能有关的活化能从原来的～0.23 eV 降低到～0.1 eV。某些共轭聚合物与碳纳米管复合可以得到具有良好导电性能和光学特性的聚合物复合材料[28, 29]，其中 Poly(p-phenylyenevinylene-co-2, 5-dioctoxy-m-phenylenevinylene (PMPV) 和碳纳米管的复合已经被较多地研究。图 5[28]是碳纳米管的含量对 PMPV 复合材料电导率的影响，在碳纳米管含量为 7 %～11 %时，电导率有一个急剧的提高，大约增加了 8 个数量级。由于碳纳米管相互之间形成交叉网络结构，使聚合物复合材料的电导率有一个突然增加，表明碳纳米管

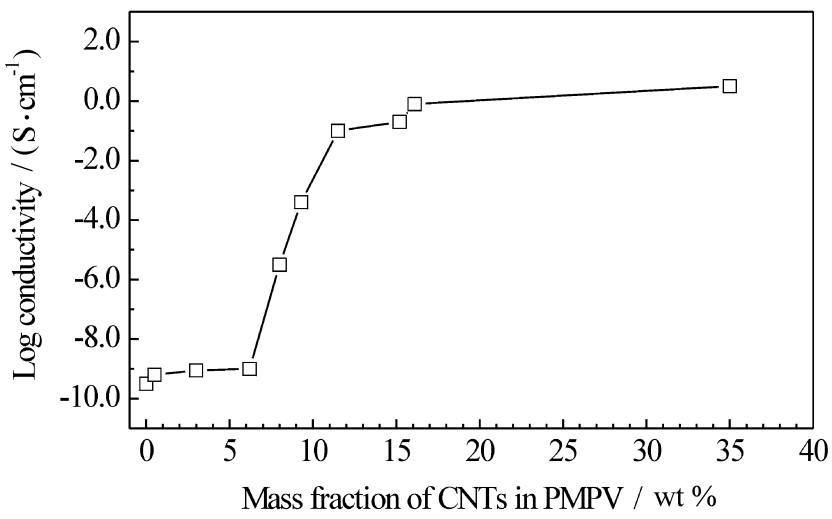

图 5　碳纲米管对聚合物复合材料电导率的影响[28]

Fig. 5　Effects of contents of carbon nanotubes in PMPV on the conductivity of the composites[28]

对电导率的影响具有渗透特性，其阀值大约为 8.5 %。Curran 等[30]以旋转涂膜技术制备了 SWNTs-PMPV 复合膜，发现 SWNT 加强了 PMPV 复合材料的荧光性能。Ago 等[31]用 MWNTs-poly(p-phenylene vinylene) (PPV) 复合材料研究制备了聚合物光电器件，由于 PPV 网络和碳纳米管的相互作用，改善了其量子效率，大约为标准 ITO 器件的 2 倍。

导电聚合物在电致变色和电极材料等方面具有广泛的应用。Champagne 等[32]以纳米孔的聚碳酸脂为模板，用化学和电化学方法合成了管状的聚比咯 PPY 和聚苯胺 PANi，直径 20 nm 的管状的 PPY 的电导率高达 375 S/cm. Fan 等[33]以碳纳米管为模板，采用原位聚合制备了管状的 PPY-CNTs 复合材料，对于改善 PPY 的电导率和热稳定性具有一定的作用。最近，我们采用相似的方法制备了 PANi-MWNTs 导电聚合物复合材料，发现碳纳米管不仅提高了 PANi 的电导率，而且提高了化学合成的产率。这种新型的导电聚合物复合材料可以作为电池和电化学超级电容器的电极材料。

另一方面，以聚合物碳纳米管复合材料为基础，研究碳纳米管的力学性能及其强化机制也是这方面研究的重要内容。Schadler[34]用拉伸和压缩实验研究了 MWNTs-环氧树脂复合材料的力学性能，发现压缩时弹性模量高于拉伸时的弹性模量，表明在压缩条件下复合材料的载荷传递效力大于拉伸实验时的。根据 Raman 光谱研究认为：在拉伸时只有 MWNTs 的外层对应力传递起到了作用，而在压缩条件下碳纳米管的内外层对应力传递都有贡献。Wagner 等[35]研究了聚合物复合膜中 MWNTs 在拉伸下的断裂行为，测得聚合物/碳纳米管界面的应力传递能力达到 500 MPa 以上，至少比传统的碳纤

维增强复合材料应力传递能力高出 10 倍。最近 Lourie[36] 研究了环氧树脂中碳纳米管的应力传递行为，发现了环氧树脂中相邻碳纳米管的断裂簇，认为复合材料的应力传递和失效行为与复合材料的构成和界面的本性有着密切的关系。TEM 分析发现当环氧树脂聚合物中相邻定向排列的碳纳米管随机断裂时，周围的应力将传递到附近的碳纳米管上，形成碳纳米管的断裂簇。同时，碳纳米管/聚合物界面可能存在相互化学作用。传统的复合材料应力集中概念和基体有效作用半径理论必须作一定的修改，以适合碳纳米管聚合物复合材料[37~40]。目前关于聚合物碳纳米管的应力传递机制和失效机理还不是很清楚，需要在理论和实验上作进一步详细的研究。

5 结 论

碳纳米管具有超强力学性能，极高的纵横比，高的化学和热稳定性，良好的导电性能及其独特的一维纳米结构所特有的纳米效应，使其在制备超强力学性能的复合材料以及研究开发新一代的具有导电和光电性能的聚合物复合材料等领域发挥了多方面的作用。高性能的碳纳米管复合材料的研究已成为碳纳米管的一个极为重要的应用研究方向，具有重要的基础理论研究意义和广泛的应用前景。美国航空航天中心目前正在研究开发下一代航空航天飞机的超强碳纳米管复合材料，该项目具有重要的战略意义。

我们在采用催化化学气相沉积批量生产碳纳米管的基础上，用复合镀技术制备了具有高耐磨性的镍基碳纳米管复合镀层，它在化工、机械、汽车等工业和航空航天技术方面具有广阔的应用前景。复合镀制备碳纳米管复合镀层及复合材料比传统的热加工技术具有明显的优越性。碳纳米管复合材料的研究工作刚刚起步，关于碳纳米管复合材料的制备技术、强化机制和界面的相互作用机理等内容还需要在理论和实践上做大量细致的研究工作。

参考文献:

[1] Iijima S. Nature, 1991, 354: 56.

[2] Treacy M M J, Ebbesen T W, Gibson J M. Nature, 1996, 381: 678.

[3] Wong W E, Sheehan P E, Lieber C M. Science, 1997, 277: 1971.

[4] Collins P G, Zettle A, Bando H, et al. Science, 1997, 278: 100.

[5] Che G L, Lakshmi B B, Fisher E R, et al. Nature, 1998, 393: 346.

[6] Frackowiak E, Gautier S, Gaucher H, et al. Carbon, 1999, 37 - 61.

[7] Dillon A C, Jones K M, Bekkedahl T A, et al. Nature, 1997, 386: 372.

[8] Files B S, Mayeaux B M. Adv Mater & Proc, 1999, 146(4): 47.

[9] Salvetat J P, Bonard J M, Thomson N H, et al. Appl Phys A, 1999, 69(3): 255.

[10] Calvert P. Nature, 1999, 399: 210.

[11] Colormer J F, Stephan C, Lefrant S, et al. Chem Phys Lett, 2000, 317: 83.

[12] Kaneto K, Tsuruta M T, Sakai G, et al. Synth Met, 1999, 103: 2543.

[13] 董树荣，张孝彬. 摩擦研究学报，1999，19：1.

[14] Kuzumaki T, Miyazawa K, Ichinose H, Ito K. J Mater Res, 1998, 13(9): 2445.

[15] Ma R Z, Wu J, Wei B Q, et al. J Mater Sci, 1998, 33: 5243.

[16] Xu C L, Wei B Q, Ma R Z. et al. Carbon, 1999, 37, 855.

[17] 郭鹤桐，张三元. 复合镀层 [M]. 天津：天津大学出版社，1991.

[18] Li W Z, Zhou Y S, Li Y J, et al. Proceeding of Japan-China Bilaterals on Symp Adv Mater Eng. Japan: University of Tokyo, 1999. 70.

[19] Rouff R S, Lorents D C, Chan B, et al. Science, 1993, 259: 346.

[20] Seraphin S, Zhou D, Jiao J, et al. Nature, 1993, 362: 503.

[21] Pederson M R, Broughton J Q. Phys Rev Lett, 1992, 69: 2689.

[22] Ajayan P M, Iijima S. Nature, 1993, 361: 333.

[23] Ugrate U, Chatelain A, Heer W A. Science, 1996, 274: 1897.

[24] Chen Y K, Green M L H, Tsang S C. J Chem Soc Chem Commun, 1996, (24) 2489.

[25] Tsang S C, Chen Y K, Harries P J F, et al. Nature, 1994, 372 (10): 159.

[26] Kyotani T, Pradhan B K, Tomita A. Bull Chem Soc Jpn, 1999, 72: 1957.

[27] Musa I, Baxendale M, Amaratunga G A J, et al. Synth Met, 1999, 102: 1250.

[28] Coleman J N, Curran S, Dalton A B, et al. Phys Review B, 1998, 58: R7942.

[29] Dalton A B, Byrne H J, Coleman J N, et al. Synth Met, 1999, 102: 1176.

[30] Curran S, Davey A P, Coleman J N, et al. Synth Met, 1999, 103: 2559.

[31] Ago H, Petritsch K, Shaffer M S P, et al. Adv Mater, 1999, 11(15): 1281.

[32] Demoustier C S, Duchet J, Legras R. Synth Met, 1999, 101: 20.

[33] Fan J, Wan M, Zhu D, et al. J Appl Polymer Sci, 1999, 74: 2605.

[34] Schadler L S, Giannaris S C, Ajayan P M. App Phy Lett, 1998, 73(26): 3842.

[35] Wagner H D, Lourie O, Feldman Y, Tenne R. Appl Phys Lett, 1998, 42: 188.

[36] Lourie O, Wanger H D. Composite Sci and Tech, 1999, 59: 975.

[37] Wanger H D, Steenbakkers L W. J Mater Sci, 1989, 24: 3956.

[38] Wanger H D, Lourie O, Feldman Y, et al. Appl Phys Lett, 1998, 72: 188.

[39] Lourie O, Wanger H D. J Mater Res, 1998, 13: 2418.

[40] Lourie O, Cox D M, Wanger H D. Phys Rev Lett, 1998, 81: 1638.