

碳纳米管增强复合材料研究进展

刘 政 赵 素

(江西理工大学, 赣州 341000)

文 摘 介绍了碳纳米管的结构、性能等特点, 综述了碳纳米管在金属基复合材料、聚合物基复合材料和陶瓷基复合材料中的应用研究情况, 并对今后碳纳米管复合材料的发展趋势进行了展望。

关键词 碳纳米管, 复合材料, 研究

Progress on Study of Carbon Nanotubes Reinforced Composites

Liu Zheng Zhao Su

(Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000)

Abstract The carbon nanotubes are considered as the ideal reinforcement for manufacturing composites with their super-strong mechanical properties and excellent physical and chemical properties. The characteristics of structure and properties of carbon nanotubes are introduced in this paper. The application and study of carbon nanotubes in metal matrix composite, polymer matrix composite and ceramic matrix composite are summarized, and the developing trend of carbon nanotubes reinforced composites is prospected.

Key words Carbon nanotubes, Composite, Study

1 引言

自从 1991 年日本的 Iijima^[1]发现碳纳米管以来,引起了人们极大的兴趣。碳纳米管是以碳原子中 sp^2 杂化为主,混合有 sp^3 杂化所构成的理想结构,碳纳米管可看成是片状石墨卷成的圆筒(由单层石墨片卷成的称为单壁碳纳米管,多层石墨片卷成的称为多壁碳纳米管),因此它必然具有石墨的本征特性,如耐热、耐腐蚀、耐热冲击、传热和导电性好、高温强度高、有自润滑性和生体相容性等综合性能。据估算,长度 $> 10 \text{ nm}$ 的碳纳米管,其热导率 $> 2.8 \text{ kW/m} \cdot \text{K}^{[2]}$,几乎和金刚石或蓝宝石有同样的导热能力。理论预测室温下甚至可达 $6 \text{ kW/m} \cdot \text{K}^{[3]}$ 。石墨单晶具有高度各向异性,其 c 轴方向(层间)线

膨胀系数较大; a 轴方向(面内)很小,常温下甚至为负值^[4]。碳纳米管受其几何形状的限制,垂直于管轴的膨胀几乎为零;其管壁与石墨基面类似,也呈同样的化学惰性;在真空中低于 2800 和大气中低于 750 都能稳定存在。碳纳米管的管壁中存在大量的拓扑学(几何图形)缺陷,故本质上比其它的石墨变体具有更大的反应活性。碳纳米管的端部因有五边形的缺陷以及由缺陷引起的维度弯曲,使其反应活性增加。在化学反应中用作电极时,呈现出更大的电荷传递速率^[5]。总之,碳纳米管具有独特的拓扑结构,以及比强度高、轴向膨胀系数低、独特的导热性能和导电性能等,是复合材料的理想增强相。

碳纳米管复合材料包括一维(纳米线、纳米棒)、

收稿日期: 2004 - 01 - 18; 修回日期: 2004 - 06 - 17

作者简介: 刘政, 1958 年出生, 教授, 主要从事金属基复合材料及功能材料的研究工作

二维(薄膜)和三维(块体)复合材料。如何充分利用碳纳米管优良的力学性能,将其作为增强体来大幅度提高材料的强度或韧性等,以及利用其良好的电学性能,将其作为改性体来大幅度提高材料的导电性等,都是目前碳纳米管复合材料的研究重点。

2 碳纳米管的结构及其性能

2.1 碳纳米管的结构

碳纳米管(CNTs)是一种主要由碳六边形(弯曲处为碳五边形或碳七边形)组成的单层或多层石墨片卷曲而成的无缝纳米管状壳层结构,相邻层间距与石墨的层间距相当,约为0.34 nm。碳纳米管的直径为零点几纳米至几十纳米,长度一般为几十纳米至微米级,也有超长碳纳米管,长度达2 mm^[6]。根据构成管壁碳原子的层数不同,可将其分为单壁碳纳米管(SWNTs)和多壁碳纳米管(MWNTs)。一般单壁碳纳米管的直径在0.4~2 nm,是理想的分子纤维。多壁碳纳米管的直径也不超过50 nm,长度则可达数微米至数毫米,因而具有很大的长径比,是准一维的量子线。由此而产生的量子物理效应对系统的物理和化学性质会产生一系列的影响。

碳纳米管,特别是单壁碳纳米管,构成它的碳原子基本上都处在表面位置,故应具有较大的比表面积。理论计算表明,碳纳米管的比表面积可以在50~1315 m²/g的较大范围内变化^[7]。多壁碳纳米管由BET测定的比表面积为10~20 m²/g,此值比石墨大但比多孔活性碳小;单壁碳纳米管的比表面积值要比多壁碳纳米管大一个数量级。由于单壁碳纳米管中间有一光滑、平直的空管,故其密度相当低,仅为0.6 g/cm³,但其六角型管束的理论密度可达1.3~1.4 g/cm³^[8];多壁碳纳米管的密度随其结构,在1~2 g/cm³之间变化。

2.2 碳纳米管的性能

2.2.1 电学性能

碳纳米管的能隙(禁带宽度)随螺旋结构或直径变化,受量子物理效应影响,随网格构型(螺旋角)及直径不同,单壁碳纳米管中电子从价带进入导带的能隙可从接近零(类金属)连续变化至1(半导体),即其导电性可呈金属、半金属或半导体性,作为导体,碳纳米管的导电性可优于铜,因而碳纳米管的传导性可通过改变管中网格的结构和直径来改变。如果对其掺杂,还可进一步改变其导电特性。如对多壁碳纳米管

中的碳进行取代,在其结构中加入B和N,可使之形成具有金属特征电子态密度^[9]。

碳纳米管和石墨一样,由碳原子的六方网格形成,网格长度比其它原子形成的短,杂质难以将其置换,因此在电子传输时不会因杂质引起散射,故能形成弹道输运。碳纳米管在室温下电子的弹道输运类似于光子在光纤中无能量损失飞行^[10]。

单壁碳纳米管的电性能与气体环境有关,其它物质的进入可改变其电子带结构,从而使其电学性能产生较大的变化。如单壁碳纳米管的电阻取决于环境气氛中氧的浓度,氧在其上的吸附速度直接影响其电阻变化的快慢^[11]。

2.2.2 力学性能

碳纳米管由C—C共价键结合而成,理论计算和实验均表明碳纳米管具有极高的强度和韧性,多壁碳纳米管的弹性模量理论估计可高达5 TPa,实验测得MWNTs的弹性模量平均为1.8 TPa^[12],弯曲强度为14.2 GPa^[13]。由于碳纳米管是中空的笼状物并具有封闭的拓扑构型,能通过体积变化来呈现其弹性,故能承受大于40%的张力应变,而不会呈现脆性行为,塑性变形或键断裂。碳纳米管中的破坏能通过其中空部分的塌陷来完成,因此在复合材料中应用时,能利用碳纳米管来极大地吸收能量,增加韧性^[14]。碳纳米管的韧性高(在理论上最大延伸率可达20%)、密度低,且耐强酸强碱,在973 K以下,在空气中基本不发生变化,具有较好的热稳定性。

Slaveat等^[15]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。单壁碳纳米管以其十分完美的结构具有极高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。

3 碳纳米管/金属基复合材料

在碳纳米管增强复合材料中,金属基复合材料是重要的研究领域之一;已进行的研究包括CNTs/Fe、CNTs/Al、CNTs/Ni、CNTs/Cu等^[16~18]。复合方法一般有快速凝固法和粉末冶金法。马仁志等^[17]采用直接熔化方法合成CNTs/Fe复合材料。将电弧法制备的碳纳米管研磨成小于300目的粉体后,与200目的工业纯铁粉机械混合,采用高频感应炉在1450℃熔化并保温10 min,冷却后得到CNTs/Fe

宇航材料工艺 2005年 第1期

复合材料,其中碳纳米管含量为 8% (质量分数)。研究结果表明,在适当的淬火工艺下,CNTs/Fe复合材料的硬度可达 65 HRC,比相同工艺下普通铁碳合金的硬度平均高出 5~10 HRC;显微组织分析发现淬火马氏体中有规则晶体外形的白亮相存在,波谱分析结果证明它们是贫铁相。差热分析结果表明直到 1 400 的高温,碳纳米管都没有相变。通过高分辨透射电镜可观察到碳纳米管弥散分布在复合材料中,能稳定存在而起强化作用。董树荣等^[19]将催化热分解法制得的碳纳米管经表面化学镀镍处理后,与粒度约 0.07 mm 的铜粉进行球磨混合 60 min,经 355 MPa 冷压,850 真空烧结、轧制、真空退火制成 CNTs/Cu 复合材料。扫描电镜下观察发现碳纳米管的分布较均匀,彼此粘连较少,断口处存在纳米管的拔出和桥接。对试样进行磨损实验,结果表明碳纳米管的体积分数为 12%~15% 时,其润滑和抑制基体氧化的效果较好,复合材料的耐磨性能最佳。Xu C. L. 等^[20]采用热压工艺制备了 CNTs/Al 复合材料。结果表明,随着温度降低,复合材料呈现典型的金属性降低和电阻增大现象,但当温度降低到 80 K 左右时其电阻突然下降 90% 以上,呈现出超导特性,继续降低温度,电阻值不再改变。Li Y. B. 等^[21]用快速凝固工艺制备了 CNTs/Fe₈₀P₂₀ 复合材料,其 CNTs 的质量分数为 1%~2%。研究表明,CNTs 的加入,大大提高了复合材料的热稳定性和电阻,降低了其饱和磁力矩。研究还表明,2% CNTs/Fe₈₀P₂₀ 复合材料在 180 K 左右呈现反铁磁性改变。

由于碳纳米管的尺寸与金属晶格相比显得太大,无法进入,被排斥在晶界上。因而,当碳纳米管加入量超过一定值(一般为 3%)时,就在晶界上集聚成团,削弱晶格间连接力,反而降低基体的强度。另外,在复合过程中部分碳纳米管与高温液态金属化合形成金属碳化物,将碳纳米管与金属基体割裂开,在碳纳米管与金属基体之间形成一层脆性界面。这些问题都会影响复合材料的力学性能,因此在材料设计和制备时应选择合适的分布和合理的工艺。

多年来,美国 NASA 一直对碳纳米管很感兴趣,同时与许多的工业团体和大学密切合作,其中就包括 Rice 大学的 Richard Smalley 研究组。Houston, Texas 的 Lyndon B. Johnson 空间中心也在集中开发下一代航天飞机的高强度复合材料。NASA 正在寻

找新的技术,以利用碳纳米管来生产可充气的航天服、质量轻的航天飞机零部件和超高速碰撞屏蔽物。NASA 已认识到,向其它星际旅行的技术突破,应从分子和原子等级的技术突破开展。

4 碳纳米管 聚合物基复合材料

近年来,碳纳米管复合材料的研究重心已转移到碳纳米管 聚合物基复合材料方面,如在轻质高强度材料中,常使用碳纤维作为增强材料,但为了得到更高强度的复合材料,就需要有更小直径、更大长径比的纤维,所以碳纳米管将会带来更好的增强效果。如用原位复合法复合碳纳米管 聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA),碳纳米管在复合过程中参与 PMMA 的加成聚合反应,与 PMMA 形成牢固的结合界面,将 PMMA 的力学性能大幅度提高^[12]。在环氧树脂中加入 1% (质量分数)的碳纳米管就可使环氧树脂的玻璃化转变温度从 63 提高到 88,弹性模量提高 30%^[22]。由于碳纳米管具有很好的导电性能以及电致发光性能,因此可制备碳纳米管 聚合物功能复合材料。将少量的碳纳米管掺入到共轭发光聚合物中,使碳纳米管 聚合物的电导率提高了八个数量级^[23],用较小的电流密度可使之发出荧光。在复合材料中,碳纳米管具有纳米级散热器的作用,能防止由于光学和电学作用产生的大量热聚集,保持共轭体系稳定,用这种复合材料制成有机光二极管发射层,具有很好的电致发光性能,而且制成的场致发光显示器的稳定性比原聚合物的提高了五倍以上。将碳纳米管掺到环氧树脂中,尽管加入量仅为 0.1% (体积分数),但复合材料的电导率就可达到 10^{-2} S/m,可将其用作防静电材料^[24]。

若将经化学修饰的碳纳米管衍生物与聚合物共混纺制碳纳米管复合纤维,则该种复合纤维不仅具有导电或抗静电性,而且由于纺丝过程中聚合物流体使碳纳米管沿纤维轴向取向,从而起到纤维增强的作用,大大地提高了合成纤维的强度和模量,该类复合纤维可应用于特殊领域的防护服,穿着轻便舒适的防弹衣等。

碳纳米管具有弹性高、密度低、绝热性好、强度高、隐身性优越、红外吸收性好、疏水性强等优点,美国国防部高新技术研究工程局正在计划将碳纳米管与普通纤维混纺来制成防弹、保暖、隐身的军用装备。

5 碳纳米管 陶瓷基复合材料

近年来,碳纳米管在陶瓷基复合材料中亦获得一些应用。R. Z. Ma等人^[25]用热压法制备了碳纳米管/纳米碳化硅复合材料,该复合材料的致密度大于95%,其弯曲强度和断裂韧性比同样条件下制备的纳米碳化硅陶瓷材料提高了10%,其原因可能是碳纳米管在陶瓷基体中起到增强作用的同时,也起到了增韧作用。A. Peigney等^[26]采用在陶瓷粉体中原位合成法制备碳纳米管,并将碳纳米管与陶瓷粉末压制成块状复合材料。在复合材料中,可观察到大量的碳纳米管呈束状分布,并结成网状包围着陶瓷粉末,由于碳纳米管的柔韧性好,使陶瓷基复合材料的韧性明显改善。还有研究报道^[27],将碳纳米管与金属(Fe、Co或Fe-Co合金)粉末以及氧化物(Al_2O_3 、MgO或 $MgAl_2O_4$)粉末混合后,用热压法制备成复合材料。在这种复合材料中,碳纳米管均匀地分布在金属和氧化物晶粒的晶界上;经检测和比较,复合材料的导电性能、断裂强度和断裂韧性较基体(金属/氧化物)有明显的提高;这些增强效果都归结于碳纳米管自身的特性。

6 结束语

目前碳纳米管增强金属基复合材料的研究结果较为分散,已有的研究表明,碳纳米管在制备超力学性能的复合材料以及研究开发新一代复合材料等领域发挥了多方面的作用,同时也大幅度提高了金属的耐磨性能、陶瓷的韧性及聚合物的机械性能。大多数金属基复合材料在提高力学性能方面的进展不大,这可能是制备的复合材料中碳纳米管与金属之间界面结合强度较低所致,同时也可能与碳纳米管的尺寸、纯度、添加复合工艺等有关。而聚合物则因其与碳纳米管之间的界面结合力较强,使得目前碳纳米管在提高聚合物机械性能的研究方面已取得较大的进展。而碳纳米管本身的小尺度的特性,给其制备带来一定困难,也不利于碳纳米管力学优势的发挥。因此,进一步提高碳纳米管复合材料的力学性能,需系统研究碳纳米管的尺寸、纯度、缺陷、添加复合工艺及其对复合材料界面结合强度的影响,同时也要进一步改善碳纳米管的制备工艺,实现低成本大批量的生产,推进碳纳米管复合材料的应用。

参考文献

1 Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 1991; 354: 56 ~ 58

- 2 Che J W, Cagin T, Goddard W A. Thermal conductivity of carbon nanotubes. *Nanotechnology*, 2000; 11: 65 ~ 67
- 3 Collins P G, Hersam M. Current Saturation and electrical breakdown in multiwalled carbon nanotubes. *Phys Rev Lett*, 2001; 86: 3 128 ~ 3 131
- 4 王茂章,贺福. 碳纤维的制造、性质及其应用. 北京: 科学出版社, 1984: 6 ~ 22
- 5 Britto P G, Santhanam K S V, Rubio A et al. Improved charge transfer at carbon nanotubes electrodes. *Adv Mater*, 1998; 11: 154 ~ 157
- 6 Pan Z W, Xie S S. Very long carbon nanotubes. *Nature*, 1998; 394: 631 ~ 633
- 7 Peigey A, Laurent C, Flahaut et al. Specific surface area of carbon nanotubes and bundles of carbon nanotubes. *Carbon*, 2000; 39: 507 ~ 514
- 8 Gao G H, Goddard W A. Structure and electronic properties of nitrogen-containing carbon nanotubes. *Nanotechnology*, 1998; 9: 257 ~ 260
- 9 Carroll D L, Ajayan P M, Curran S et al. Local electronic structure in ordered aggregates of carbon nanotubes: Scanning tunneling microscopy/scanning tunneling spectroscopy study. *J. Mater. Res*, 1998; 13: 2 389 ~ 2 395
- 10 成会明. 纳米碳管制备、结构、物性及应用. 北京: 化学工业出版社, 2002: 17 ~ 27
- 11 Collins P G, Bradley K, Ishigami M et al. Extreme oxygen sensitivity of electronic properties of carbon nanotubes. *Science*, 2000; 287: 1 801 ~ 1 806
- 12 Treacy M M J, Ebbesen T W, Gibson J M. Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes. *Nature*, 1996; 381: 678 ~ 682
- 13 Wong W E, Sheehan P E, Lieber C M. Nanobeam mechanics: elasticity, strength, and toughness of nanorods and nanotubes. *Science*, 1997; 277: 1 971 ~ 1 975
- 14 Ruoff R S, Lorents D C. Mechanical and thermal properties of carbon nanotubes. *Carbon*, 1995; 33: 925 ~ 930
- 15 Salvetat J P, Kulik A J, Bonard J M et al. Elastic modulus of ordered and disordered multiwalled carbon nanotubes. *Adv Mater*, 1999; 11(2): 161 ~ 165
- 16 Barrera E V, Sims J, Callahan D L. Processing of fullerene-reinforced composites. *J. Mater. Res*, 1994; 9(10): 2 662 ~ 2 669
- 17 马仁志,朱艳秋,魏秉庆等. 铁-巴基管复合材料的研究. *复合材料学报*, 1997; 14(2): 92 ~ 96

18 Barrera E V, Sims J, Callahan D L. Development of fullerene-reinforced aluminum. *J. Mater. Res.*, 1995; 10 (2): 366 ~ 371

19 董树荣,张孝彬. 纳米碳管增强铜基复合材料的滑动磨损特性研究. *摩擦学学报*, 1999; 19(1): 1 ~ 6

20 Xu C L, Wei B Q, Ma R Z et al. Fabrication of aluminum-carbon nanotube composites and their electrical properties. *Carbon*, 1999; 37(5): 855 ~ 861

21 Li Y B, Xu C L, Wei B Q, Ma R Z et al. Physical properties of Fe80P20 glass-carbon nanotubes composites. *J. Mater. Sci.*, 1999; 34 (21): 5 281 ~ 5 284

22 Gong X Y, Liu J, Baskaran S et al. Load transfer and deformation mechanisms in carbon nanotubes-polystyrene composites. *Chem. Mater.*, 2000; (12): 1 049 ~ 1 054

23 Curran S A, Ajayan P M, Blau W J et al. Controlled adsorption of carbon nanotubes on chemically modified electrode arrays. *Adv. Mater.*, 1998; (10): 1 091 ~ 1 095

24 Sandler J, Shaffer M S P, Prasse T et al. Development of a dispersion process for carbon nanotubes in an epoxy matrix and the resulting electrical properties. *Polymer*, 1999; 40: 5 967 ~ 5 971

25 Ma R Z, Wu J, Wei B Q et al. Processing and properties of carbon nanotubes-nano-SiC ceramic. *J. Mater. Sci.*, 1998; 33: 5 243 ~ 5 246

26 Peigney A, Laurent C, Rousset A. Synthesis and characterization of alumina matrix nanocomposites containing carbon nanotubes. *Key Engineering Materials*, 1997; 132 ~ 136: 743 ~ 746

27 Flahaut E, Peigney A, Laurent Ch et al. Carbon nanotube-metal-oxide nanocomposites: microstructure, electrical conductivity and mechanical properties. *Acta Materialia*, 2000; 48: 3 803 ~ 3 812

(编辑 任涛)

脉冲调速系统

本成果为直流脉宽调速器,以功率晶体管为开关元件,以直流脉宽调制方式组成的变流装置。主要用于数控机床、工业机器人及自动生产线,也可用于专业一体化设备及武器系统,是一个高性能国产化的伺服驱动系统。已用于螺纹磨床、卧式镗床等精密加工设备。可作各种仿型机床伺服系统的驱动电源。具有较宽的通频带,很好的伺服刚性和跟踪精度,十分优异的低速动态硬度。具备完善的过压、过流、过载、失速、超速等保护功能,运行安全可靠;对电网无不良影响,也不受电网质量影响。功率因数 $\cos > 0.9$,可取代电动机、发电机调速系统,节能效果显著。

输入电源:单相交流 220 V,三相交流 380 V;

输出电压:直流 0 ~ 110 V, 0 ~ 220 V;

最大输出电流:20 A, 50 A, 100 A, 120 A, 180 A;

过渡过程(启动、制动时间):0.7 s

控制方式:连续正、反转控制。

本成果曾获部级科技成果奖。价格为同类进口产品的 1/3 ~ 1/2。可节省贵重有色金属,并节电 50%以上,大大降低环境噪声污染,其经济、社会效益显著。

(航空成都发动机公司, 610067 成都 007信箱)

· 李连清 ·