

碳纳米管定向排列性能强化研究进展

王进¹, 郑丹¹, 谢公南²

(1. 河北工业大学能源与环境工程学院, 300401, 天津; 2. 西北工业大学航海学院, 710049, 西安)

摘要: 针对碳纳米管定向排列精度低、性能提升效果差的问题,对碳纳米管定向排列的控制方法进行了综述,总结碳纳米管定向排列在电学、力学和热学领域的应用进展。在全面回顾的基础上分析碳纳米管改善基体性能的机理,明确碳纳米管纤维桥接在基体增韧方面的作用,为碳纳米管分散性差、界面结合强度低等问题提供解决方法。通过综述发现,碳纳米管颗粒链的形成会促进碳纳米管性能的轴向拓展,对比力学和热学领域应用研究,碳纳米管在电学领域的改性应用对定向排列精度要求更高。通过对现有研究成果的客观描述及全面分析,指出传统排列方法不能成为碳纳米管精准应用的控制手段,总结出精准控制排列、三相界面结合及量产技术将成为碳纳米管研究的重点,为碳纳米管材料未来研究指明了方向。

关键词: 定向排列; 颗粒链; 控制方法; 纤维桥接; 碳纳米管

中图分类号: TK02 **文献标志码:** A

DOI: 10.7652/xjtubxb202202004 **文章编号:** 0253-987X(2022)02-0035-12



OSID 码

Research Progress on Performance Enhancement Based on Aligned Carbon Nanotubes

WANG Jin¹, ZHENG Dan¹, XIE Gongnan²

(1. School of Energy and Environmental Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300401, China;

2. School of Marine Science and Technology, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: In order to solve problems of low alignment accuracy and poor performance enhancement of carbon nanotubes, existing control methods for directional alignment of carbon nanotubes are reviewed, and application progresses of aligned carbon nanotubes in the fields of electricity, mechanics and thermology are summerized. Mechanism for improving matrix material properties of carbon nanotubes is analyzed based on the comprehensive review. The role of carbon nanotube fiber bridging in matrix toughening is clarified, which provides solutions to problems like poor dispersing performance and low interfacial combination strength of carbon nanotube. It is found that the formation of carbon nanotube particle chain promotes performance extension of carbon nanotube properties in axial direction. Compared with applications in mechanical and thermal fields, higher alignment accuracies are required in electricity for modified electrical properties of carbon nanotubes. Through an objective description and comprehensive analysis on the existing research results, it is concluded that traditional control methods cannot be applied in precise applications of carbon nanotubes. Three topics of carbon nanotube research should be focused, i. e., precise control of directional alignment, combination of three-phase interface, and

收稿日期: 2021-07-13。 作者简介: 王进(1982—),男,副教授;谢公南(通信作者),男,教授。 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52176067)。

网络出版时间: 2021-10-09

网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/61.1069.T.20211008.2045.006.html>

mass production technology. These results show the directions of future research of carbon nanotubes.

Keywords: directional alignment; particle chain; control method; fiber bridging; carbon nanotube

半导体产业的快速发展对新材料、新技术的需求越来越迫切。近年来,纳米技术已展现出其强大的性能优势。作为一种由石墨烯构成的卷曲管状的纳米材料,碳纳米管(CNTs)按石墨烯卷曲层数可分为单壁碳纳米管(SWCNTs)和多壁碳纳米管(MWCNTs)。得益于 CNTs 独特的结构,CNTs 展现出优异的电学^[1]、热学^[2]、力学^[3]性质,对电子、化工等领域的发展起到了重要的促进作用。

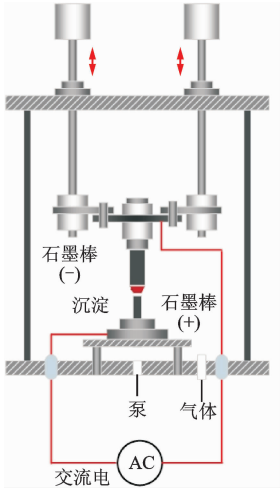
由于超高的长径比,CNTs 展现出各向异性的特质。CNTs 结构及排布的精准控制是其应用的重点,任何结构上的缺陷都会导致 CNTs 性能大幅下降。CNTs 之间的相互缠绕以及范德华力作用使其分散效果变差。同时,CNTs 与基体的界面结合性较差,使得 CNTs 应用更加困难。定向排列可改善 CNTs 的分散性,并强化其单一取向上的性能。CNTs 的定向排列研究已得到广泛关注,对定向精度及排列密度的调控是实现 CNTs 未来有序应用的主要要求^[4]。

本文以 CNTs 定向排列为研究重点,首先对 CNTs 定向排列方法进行总结分析,指出排列方法在定向精度改善及性能强化方面取得的新突破。然后,对 CNTs 定向排列应用研究进行全面综述,总结 CNTs 实现工业应用面临的主要困难及其解决方案,揭示 CNTs 的控制方法、定向精度、分散均匀性及界面结合性等实现定向排列应用关键问题的研究进展,为实现 CNTs 从实验室研究到产业化应用提供解决方案。

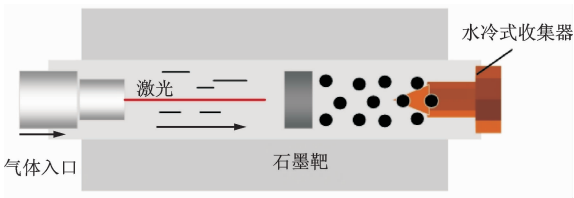
1 碳纳米管定向排列方法

CNTs 制备方法主要包括电弧放电法、激光蒸发法和化学气相沉积法,制备原理如图 1 所示。电弧放电法的制备参数不易调控且反应温度较高,通常难以实现对其精细结构的控制(图 1a)。激光蒸发法因为设备昂贵、操作过程复杂等原因,现已较少使用(图 1b)。化学气相沉积法是将含碳的化合物分解以提供碳源,然后在催化剂的作用下实现碳纳米管的生长(图 1c)。化学气相沉积法具有成本低、产量高、实验条件易于控制等优点,是最有希望实现高质量、大批量 CNTs 制备的重要手段^[5]。碳纳米

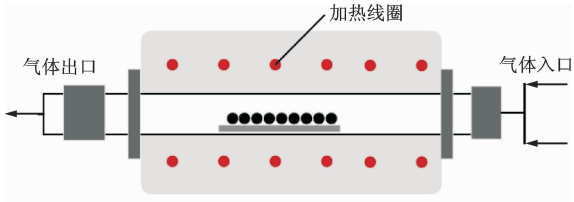
管的定向排列可通过一步原位碳纳米管定向排列方式和两步非原位定向排列方式实现^[6-7]。原位碳纳米管定向排列方式主要通过化学气相沉积法来实现 CNTs 指定方向上的自生长,两步非原位碳纳米管定向排列方式主要通过电场诱导、磁场诱导或剪切力诱导来控制现有 CNTs 定向分布。针对改善 CNTs 定向排列精度这一热点,目前学者们已开展了大量开创性工作。



(a) 电弧放电法



(b) 激光蒸发法



(c) 化学气相沉积法

图 1 碳纳米管制备原理

Fig. 1 Preparation methods of carbon nanotubes

1.1 改进化学气相沉积法

目前,利用化学气相沉积法来制备 CNTs 阵列

的技术相对成熟,通过对制备过程参数的精准控制以及增设辅助技术(如电子束光刻技术和等离子体增强化学气相沉积技术等),会使 CNTs 制备可控性增强。目前垂直定向 CNTs 在热界面、场发射和传感器等方面的研究发展迅速^[7]。郭飞乾通过调节化学气相沉积过程中的还原起始温度,实现了管径、管壁数以及 CNTs 密度的控制;同时,通过调节化学气相沉积过程中的气压实现了垂直 CNTs 阵列与基底结合强度的区间控制($2.63\sim11.05\text{ N/cm}^2$)^[8]。

1.2 多种定向排列方法组合

为改善 CNTs 的对齐精度,部分学者将电场诱导、磁场诱导以及剪切力诱导等方法与其他设计结构进行组合应用,如在应用剪切力诱导方法时配合纳米通道实现 CNTs 的均匀分布。Dwyer 等借助凹槽模板和剪切力诱导协同作用实现了 CNTs 的选择性沉积和紧密排列^[9]。CNTs 沉积排列后,辅助模板可以在不破坏 CNTs 排列的条件下通过标准溶液进行去除。这种方法依赖于基底修饰,具有可扩展性,同时凹槽模板与剪切力诱导的双重作用提高了 CNTs 的对齐精度(图 2a)。Kim 等利用毛细管力驱动流体运动的方法,结合可逆纳米通道实现 SWCNTs 的一维排列^[10]。纳米通道与基底通过

静电吸引进行初始键合,在实现有序排列后纳米通道可有效移除(图 2c)。

相对于两步非原位碳纳米管定向排列方法,通过原位碳纳米管定向排列方法制备的 CNTs 阵列具有更高的排列精度,因而两类方式的组合可实现排列精度的提高以及取向方向的调控。例如,Orofeo 等提出了一种直接在 SiO₂/Si 基底上实现 SWCNTs 水平排列的新方法^[11]。通过各向异性刻蚀和热氧化在 Si(100)上形成凹槽模板,借助气流诱导和凹槽诱导促使直接生长的 CNTs 呈现水平排列状态。自生长的 CNTs 比借助外力诱导的 CNTs 具有更高的排列精度,气流辅助和沟道辅助方式均有助于提高排列密度和对准精度(图 2b)。

CNTs 对多种诱导方法的响应差异可被用于实现多方向定向排列控制。例如,Moaseri 等利用磁性 CNTs 与无磁性 CNTs 对磁场和电场的响应差异实现 CNTs 的取向控制,成功制备了二维增强环氧复合材料^[12]。Ma 等采用预拉伸法在硅橡胶衬底上制备不同取向的 CNTs 薄膜,用于制造柔性双向应变传感器^[13]。此类方法能够实现高密度、大面积 CNTs 阵列的精密制备,有望推动 CNTs 在纳米电子器件领域取得更大贡献。

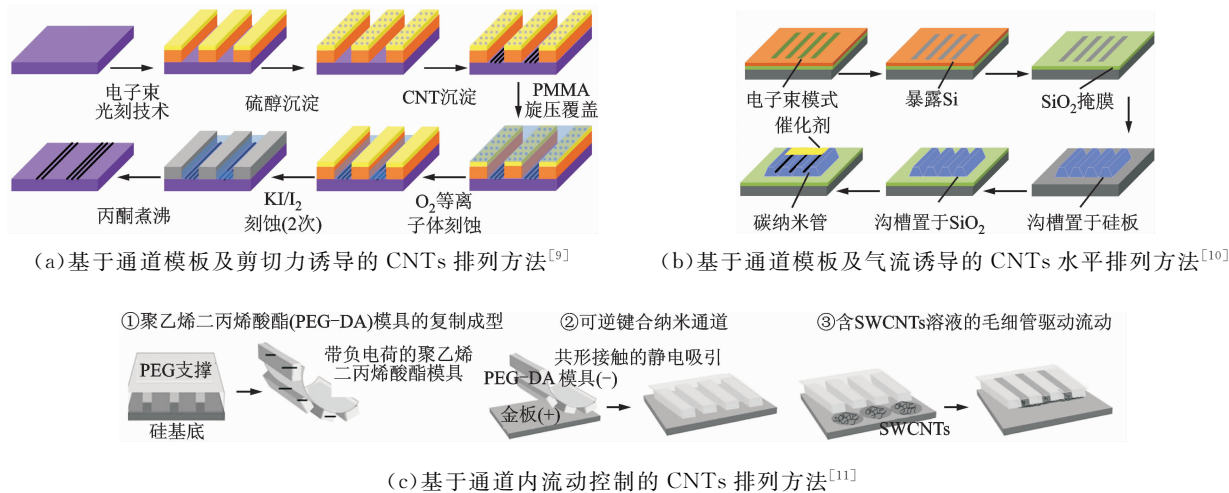


图 2 定向排列方法的组合应用

Fig. 2 Combined applications of directional alignment methods

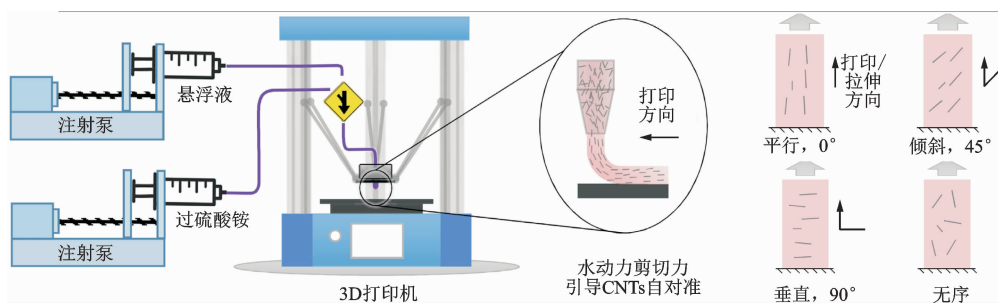
1.3 机器挤压技术

机器挤压技术为定向 CNTs 复合材料的快速制备以及批量生产提供了可能。Zhao 等基于剪切力诱导取向理论提出单轴定向 CNTs 水凝胶打印技术,实现定向 CNTs 水凝胶纳米复合材料的成功制备(图 3a)^[14]。在 CNTs 取向与加载方向一致的动态循环拉伸下,纳米复合材料样品的黏弹性最小

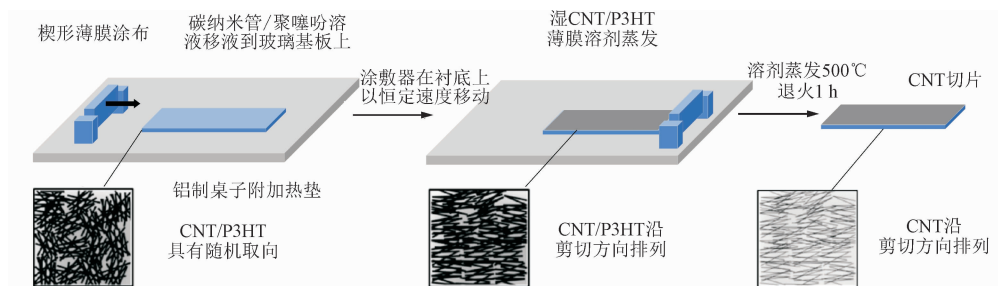
(非常接近超弹性)。这项技术及其成品有助于多种应用中的快速制造,如柔性电子或组织工程应用领域。Allen 等介绍了一种简单、可扩展、对准水平可控、密度可控、与不同基板兼容的 CNTs 对齐方式(图 3b)^[15]。含 SWCNTs 的有机凝胶在合适的剪切力作用下可实现 CNTs 的均匀取向。作为 CNTs 在有机凝胶中的分散剂,聚 3-己基噻吩(P3HT)需

要 500 °C 的高温才能彻底清除,且煅烧去除会限制

底物的多功能性,进而限制其复合物的应用领域。



(a) 定向 CNTs 水凝胶复合材料打印工艺^[14]



(b) 定向 CNTs 凝胶薄膜打印工艺^[15]

图3 碳纳米管定向排列打印技术

Fig. 3 Printing technology for directional alignment of carbon nanotubes

1.4 其他定向排列技术

尽管改进的化学气相沉积法及组合排列方法在一定程度上可实现 CNTs 的精准排列和密度可控,但在高尖端领域中任何不对齐的 CNTs 排列均会导致不正确的逻辑功能^[16]。液晶模板法早在 1992 年就被用于有序结构的合成^[17]。Selmani 和 Schipper 合成了携带有两个磷酸酯基的 Iptycene 分子,并将其溶解在向列相液晶中^[18]。Iptycene 分子在液晶中定向后将氧化铟锡基底置于液晶表面 24 h,磷酸酯基与氧化铟锡基底有效结合并锚定分子位置,去除液晶后,获得了含有对齐 Iptycenes 分子的氧化铟锡基底。功能化的氧化铟锡基底浸没在 CNTs 悬浮液中从而使 CNTs 沉积在基底表面,最终实现 CNTs 的排列(图 4a)。原子力显微镜图片显示,较长的纳米管与磷酸酯基有较大的相互作用,并被优先吸附到基底上。此方法在实现 CNTs 高精度取向排列的同时,实现了 CNTs 尺寸的选择。

DNA 纳米技术提供了一种纳米颗粒在特定位置的纳米级精度定位方法^[19]。Zhang 等利用球形核酸(SNA)介导方法实现了 CNTs 在 DNA“折纸”上指定位置的精准调控和排列(图 4b),发现在核酸和 CNTs 界面的 DNA 协同杂交可使定位效率提高 5 倍^[20]。这种球形核酸介导的方法在制造可伸缩

CNTs 阵列方面有巨大的潜力。

Liu 等通过结合多重分散分选和限制维度自动对准方法在 4 英寸(1 英寸=2.54 cm)硅片上实现了排列整齐、高纯度和高密度的 CNTs 阵列的制备,这些 CNTs 阵列满足了大规模数字集成电路制造的基本要求,实现了 CNTs 在高新尖端产业应用的重大突破(图 4c)^[21]。

1.5 排列方法讨论

目前多种排列方法大多只能针对一种重要性质进行改善,如排列密度、排列精度或批量生产等,往往不能实现高精度对齐碳纳米管的批量生产,即不能同时完成制备工艺的简化与高精度制备的可控。一种排列方法往往只能实现一个方向的取向,因而组合排列方法在实现排列精度提高的同时,具备多方向诱导的潜能,结果也证明这种方法的可行性和可靠性。但组合排列法往往要基于碳纳米管优良分散的基础上,同时操作条件需要合理的配置,才能最终实现均匀取向,故碳纳米管高效精准排列需要开展更深入的研究。

2 定向排列碳纳米管的应用

现有大量文献研究表明,CNTs 定向排列在传统领域得到了广泛应用,尤其是其力学、电学、热学

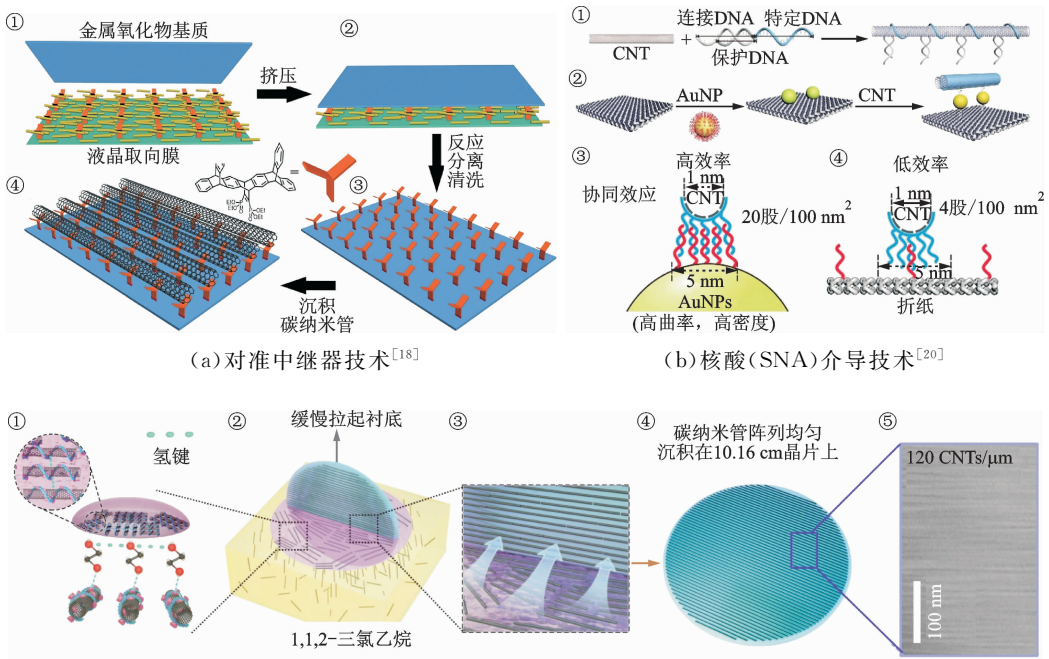


图 4 碳纳米管定向排列新技术

Fig. 4 Novel technologies for directional alignment of carbon nanotubes

性质的开发利用方面。

2.1 碳纳米管的力学性能改性应用

CNTs 作为添加物明显改善了材料的力学性能,涉及金属材料、复合材料、有机合成材料和无机非金属材料。

2.1.1 碳纳米管/金属材料 种类繁多的金属材料已成为人类社会发展的重要物质基础,因此实现金属材料性能的提升具有重大的研究意义。Say 等利用粉末冶金技术将 CNTs 添加到镁合金中以探究合金材料力学性能的变化,结果表明,CNTs 对 AZ61 系列镁合金力学性能的增强效果优于 AZ91 系列镁合金,复合 0.5% (质量分数) CNTs 的 AZ61 系列镁合金抗压强度提高了 24.1%^[22]。考虑到 CNTs 与金属材料的结合性是其应用于金属材料的难点,张乾等综述了 CNTs 镁基 (CNTs/Mg) 复合材料的制备工艺和近年来国内外学者在改善界面结合与 CNTs 化学镀层方面的研究成果,指出实现制备过程的优化及简化是未来发展趋势^[23]。

2.1.2 碳纳米管/复合材料 纤维增强塑料作为广泛应用于日常生活中的复合材料,一般指玻璃纤维增强不饱和聚酯、环氧树脂与酚醛树脂基体材料,也称之为玻璃钢。目前,纤维增强塑料广泛应用于航空、铁路、建筑、家具、建材、体育以及环卫工程等多个行业领域。Pothnis 等利用非均匀电场实现了

CNTs 在单向玻璃纤维增强塑料中的局部对准,并分析了 CNTs 局部取向对复合材料开孔扩张性能的影响(图 5)^[24]。

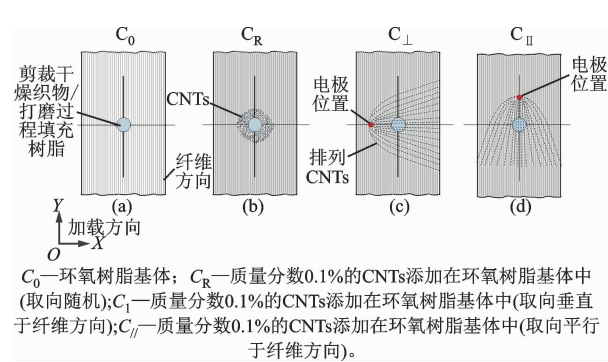


图 5 单向玻璃纤维增强聚合物复合材料试件配置^[24]

Fig. 5 Specimen configurations of reinforced polymer multi-scale composites with unidirectional glass fibers^[24]

当 CNTs 垂直于纤维轴时,复合材料的抗拉强度提高了约 27%。CNTs 通过损伤累积改变了裂纹的扩展,切孔周围的应变场减小,这是复合材料引入 CNTs 后裂纹强度提高的原因。相对于水平排列而言,CNTs 垂直排列于玻璃纤维更有助于提高纤维的强度。Gholami 等探究了添加 CNTs 及其排列对玻璃环氧纳米复合材料的影响,通过拉力测试发现,添加质量分数 0.3% 排列对准的 CNTs 可使

基材初始断裂性能提高 179%;未添加 CNTs 排列时破坏形式主要是黏结层内部破坏,添加 CNTs 并实现其在黏结层的排列后,破坏位点向黏接层与复合基体之间的界面转移,表明 CNTs 的添加和对准导致层间黏结增强^[25]。Yildiz 等将 CNTs 应用于纤维增强聚合物以减少层间富树脂区的分层裂纹。纤维增强聚合物中添加 CNTs 可以对其起到表面修饰、层间增韧和基体增韧的作用;对分散有 CNTs 的聚合物进行力学测试,发现其起始和扩展断裂韧性分别提高了 143% 和 113%;断口表面观察发现,拉拔 CNTs 所产生的桥接机制是层间力学性能显著改善的主要原因^[26]。

2.1.3 碳纳米管/有机合成材料 有机合成材料是对自然资源的一种补充,其中塑料在生活中应用最为广泛。CNTs 应用于有机合成材料主要是改善其拉伸性能及材料韧性。李长青等利用电场诱导 MWCNTs 在环氧树脂中有序排列,发现排列后的 MWCNTs/环氧树脂材料拉伸强度比随机排列复合材料高出 26.3%^[27]。He 等同样发现 CNTs 的添加促使环氧树脂增韧,多层树脂灌注工艺促使 CNTs 在树脂流动过程中沿厚度方向对齐并缝入纤维间隙,促使裂纹扩展过程中产生更多的纤维桥接^[28]。总结可知,CNTs 的增韧机制既包括基体本质增韧,也包括外部纤维桥接增韧,两者协同作用促使材料整体展现出更优异的韧性。

2.1.4 碳纳米管/无机非金属材料 CNTs 超长的纤维结构促使复合材料微观结构发生变化,同时作为纤维桥接使材料基元结合更加紧密。张迪等利用 CNTs 改善水泥材料韧性和强度,发现 CNTs 的加入改变了水泥材料的微观结构,有效地降低了水泥材料的平均孔径和氯离子在水泥基材料中的扩散,促进了水泥早期的水化过程;添加质量分数 0.03% 的碳纳米管可使水泥早期抗压强度提高 39%;同时 CNTs 作为纤维桥接结合水泥内部的 C-S-H 凝胶和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 晶浆体使结构更为密实^[29]。Liu 等研究表明,水泥早期强度的提高对流水倾斜裂隙注浆应用具有重要意义^[30]。

2.2 碳纳米管的电学性能改性应用

CNTs 可实现电子/离子轴向的快速迁移,具有优异的导电性及电化学稳定性,其电学性能与其取向程度密切相关。Lee 等采用实验和模拟相结合的方法揭示了 CNTs 在聚合物中取向程度对电学性能的影响,发现复合材料电阻率随着施加交流电压的增加而增加,与排列加载方向越一致,应变敏感性

越强^[31]。电极材料及导电薄膜是 CNTs 电学性质应用的研究重点。

2.2.1 电极材料 CNTs 材料可用来改善过渡族金属氧化物的导电性和循环稳定性,是高功率超级电容器的理想电极材料和载体。汪维波等制备了 $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{VNCNTs}$ (垂直碳纳米管)复合电极材料,利用 Mn_3O_4 较高的比电容、相对较宽的电化学窗口以改善超级电容器的电化学性能。VNCNTs 适合电解质离子迁移的定向排列结构,使其在优异的导电性能的基础上具备独特的力学性能;VNCNTs 不但改善了超级电容器性能,而且能为材料整体提供良好的支撑效果, Mn_3O_4 纳米颗粒均匀负载于 VNCNTs 表面可使电极材料比电容提高 34 倍^[32]。Rani 等采用溶剂热法制备了锡基金属有机骨架(Sn-MOF)与 CNTs 的复合材料(Sn-MOF@CNT),并应用于电化学传感器工作电极;利用 CNTs 超高的电导率和机械强度提高电极灵敏度及耐用性,CNTs 独特的力学性质在实现电子转移的基础上维持电极结构的完整性和稳定性,可有效抑制体积变化引起的结构塌陷^[33]。

2.2.2 导电薄膜 导电薄膜在柔性电子器件中具有广阔的应用前景,将 CNTs 应用于导电薄膜为电子传输提供了快速通道。Bodik 等将聚酰胺溶液喷涂在 CNT-Langmuir 薄膜上制备了含有 CNTs 排列层的聚酰胺纳米复合膜,结果表明,沿 CNT 取向方向的拉伸强度比垂直方向的拉伸强度高 12 倍,电导率从 10^{-15} S/cm 增加到 10^{-7} S/cm ^[34]。Noh 等利用交流电压演示了 SWCNTs 与羧甲基纤维素(CMC)的大尺度介电泳自校准过程,取向后的单壁 CNTs 转移到硝化纤维素(NC)衬底上,产生单向取向的 SWCNTs/NC 膜片,取向方向导电性约为另一方向的 3.3 倍,CNTs 的各向异性导致了复合材料各向异性的表现^[35]。

相对于独立存在的 CNTs,CNTs 链条具有更长的轴向长度,能实现电子在轴向方向上的更远传递。Dong 等利用磁场实现了磁性碳纳米管(MWCNT@ Fe_3O_4)在聚酰亚胺(PI)薄膜中的定向排列,在薄膜固化过程中施加永磁体弱磁场,使 PI 膜基体中形成 MWCNT@ Fe_3O_4 链状排列,显著提高了复合膜的介电性能^[36]。

国内在导电薄膜的制备方面研究还不够充分、不够全面。界面热阻是限制导电薄膜应用于基体材料的一个重要因素^[37],改善薄膜与基体的界面结合特性,复合材料的导电率有望进一步得到提高。

2.3 碳纳米管的热学性能改性应用

CNTs 的应用可明显改善复合材料的导热性能^[38-40]。CNTs 的定向排列可以实现特定方向的高效热量传递,对制备高导热复合材料具有重要的参考价值。基于微观到宏观的跨尺度现象分析、准确有效数学模型的获得和对复合材料结构特征的合理预判,将成为 CNTs 复合材料热学性能研究的主要方向^[41]。张萌萌等总结了 CNTs 复合材料导热模型的研究成果^[42]。刘玉东等指出氧化石墨烯纳米薄片可以作为降低相变蓄冷材料过冷度的成核剂^[43]。Yu 等采用分子动力学模拟方法研究了 SWCNTs-熔盐体系的热性能和微观结构,并从微观角度揭示了提高热工性能的机理,研究表明 SWCNTs 的加入可以有效降低熔盐的熔点,从而控制熔盐的工作温度范围^[44]。现有研究成果很少讨论添加物的自身性质、添加物之间的相互作用以及复合材料传热机理,然而这些都是目前复合材料导热模型精确度不高的主要因素;同时,需要考虑操作条件对 CNTs 形貌和排列的影响,进而实现复合材料性能的准确预测。

磁场具有促使磁性颗粒衔接为链的能力,并可显著提高基体的热学性能^[45-46]。磁性 CNTs 在磁场诱导取向过程中偶尔会出现首尾衔接的状态(颗粒链形式),从而实现热量传递的快速延伸^[47]。陈伟等在弱磁场的作用下将磁性 CNTs 定向排列并固定于环氧树脂中,发现在磁场的作用下出现的 CNTs 颗粒链轴向长度可达 5 μm ,且当磁性 CNTs 的添加量(质量分数)为 0.3%时,损耗因子最高可达 1.16^[48]。Hong 等利用高速显微镜观察了含有磁敏金属氧化物的 CNTs 在基液中的排列现象,发现纳米颗粒变直并与磁场对齐形成不间断的纳米颗粒链,结果表明相对于微尺度对流,颗粒取向过程对热导率的增强效果起主导作用^[49]。合理的配置能

使颗粒有序排列形成完整的颗粒链,反之会导致颗粒团聚、体积增大和出现沉淀等现象。Liu 等研究了恒定磁场和交变磁场对磁性 CNTs 纳米排列以及导热系数的影响,发现恒定磁场的存在使得水-CNT/ Fe_3O_4 铁磁流体的导热系数先增大后减小,这是由于初始阶段磁场促使铁磁流体中 CNTs 链状结构形成,进而促进热量有效传导^[50]。随着恒定磁场暴露时间的推移,颗粒链变得更厚,从而导致颗粒沉淀及液体导热性降低。当应用交变磁场时,颗粒链变厚现象被抑制,铁磁流体的平均热导率得以提高。

2.4 碳纳米管改性应用对比分析

碳纳米管的加入对基体材料导电性、导热性、延展性、耐腐蚀性等方面均具有显著影响,相对于随机排布,有序排列碳纳米管在材料定向性能强化方面展示出更大的潜力。基于现有文献可知,碳纳米管的添加带来了多种性能的提升,如碳纳米管的添加可使基体材料抗拉性能提升 27%^[24],抗折强度提高 36%^[29],抗压强度提高 14%^[29],断裂韧性提高 143%^[26];添加碳纳米管同样可使材料导电率增加 4 个量级^[27],比电容提高 34 倍^[32],其自身优异的力学性能也为导电材料提供了有力支撑。相对于碳纳米管导热性能、力学性能的应用,碳纳米管电学性能的应用对于排列的要求更高,这与添加物改善材料性能或作为纤维桥接无关,而与碳纳米管自身作为电子输运通道有关。截至目前,尚没有一个完善的模型来预测碳纳米管复合材料的导热性能和力学性质,这与碳纳米管添加量、碳纳米管排布、与基体的结合性质等密切相关,同时改善碳纳米管与基体的结合性能也是优化复合材料性能的必然途径。总结碳纳米管添加对力学、电学、热学性质的影响可知,目前碳纳米管高尖端领域的应用主要体现在电学性质的应用。添加碳纳米管对于基体材料性能的改善效果见表 1。

表 1 添加碳纳米管对基体材料性能的影响

Table 1 Effects of CNTs addition on base materials

基体	碳纳米管质量分数/%	排列方法	性能影响	数据来源
AZ61 镁合金 AZ91 镁合金	0.1,0.2,0.5		CNTs 对 AZ61 系列复合材料强度提高的影响大于对 AZ91 系列复合材料	[22]
单向玻璃纤维增强塑料	0.1	电场诱导	垂直于纤维取向的 MWCNT 使切孔周围抗拉强度提高了 27%	[24]
玻璃-环氧纳米复合材料	0.3	电场诱导	起始断裂能量提高 179%,最大荷载提高 66%	[25]
玻璃纤维增强复合材料	0.04		断裂韧性提高 143%~150%	[26]
环氧树脂	0.025,2.5	电场诱导	导电率增加 4 个量级(质量分数 0.025%);拉伸强度提高 26.3%(质量分数 2.5%)	[27]

续表

基体	碳纳米管质量分数/%	排列方法	性能影响	数据来源
环氧树脂	0.1	流动控制	初始裂纹扩展速率提高了 53.6%,稳态裂纹扩展速率提高了 78.9%	[28]
水泥	0.03,0.05		抗折强度提高 36%(质量分数 0.05%),抗压强度提高 14%(质量分数 0.03%)	[29]
硝酸纤维素基板	1	电场诱导	碳纳米管取向电导率约为其他方向对齐的 3.3 倍	[35]
聚酰亚胺(PD)薄膜	0.4,1.6	磁场诱导	质量分数 1.6%的 CNTs 平行排列于薄膜,58 Hz 时,介电常数提高到 52.75,渗透阈值是随机排列薄膜的 6 倍 质量分数 0.4%的 CNTs 平行排列于薄膜的最佳拉伸强度为 70 MPa,断裂伸长率提高 5%,弹性模量提高 23%	[36]
环氧树脂	0.3,1.0,2.0	磁场诱导	垂直于 Fe ₃ O ₄ -MWCNTs 排列方向上导热率小于平行于颗粒排列方向上的导热率	[48]

3 面临的挑战及其解决途径

3.1 问题与挑战

CNTs 应用面临的主要问题如下:第一,对原位 CNTs 定向排列而言,CNTs 的生长温度过高(超过 600 ℃),与互补金属氧化物半导体器件制造工艺不兼容,CNTs 与基体之间因添加剂的存在形成额外界面热阻;第二,微加工工艺如光刻、化学和机械抛光均会影响 CNTs 生长的质量;第三,CNTs 之间的相互黏附和缠绕,不能发挥 CNTs 的最优性质;第四,CNTs 作为添加材料可改善基底材料性质,但不能与基底有效结合,导致复合材料性能无法提升,基底本质性质被破坏。

3.2 解决途径

确定 CNTs 应用问题的解决方案必须了解体系中基体、纳米材料和溶剂之间的相互作用^[51],这将极大地推动定向排列纳米复合材料的发展。针对制备工艺不兼容以及额外界面热阻问题,Siah 等提出了一种将 CNTs 的生长和制备从目标衬底中分离出来的方法^[52]。利用倒装键合的焊接技术实现了 VNCNTs 阵列的转移,该方法制备的 VNCNTs 阵列具有在互补金属氧化物半导体兼容温度下改善物理性质和电接触的优点,且不需要对目标衬底进行复杂的前处理,同时避免了额外界面热阻的产生。利用具有热压缩能力的校准工具,能够将 CNTs 阵列高度精确地转移到指定区域,从而将计算电阻控制在 10 Ω 以内。

考虑到分散剂对 CNTs 物理性能有重要影

响^[53],嵌段共聚物被认为是 MWCNTs 在溶液中的有效分散剂。针对 CNTs 分散性较差以及分散剂成本较高等问题,Zhou 等利用低成本均聚物解决了嵌段共聚物在大规模实际应用中成本较高的问题,为大规模 CNTs 分散体的制备提供了可行性(图 6a)^[54]。

CNTs 与基体的界面结合能力是影响 CNTs 复合材料性能的重要因素。CNTs 与柔性材料的复合往往会导致柔性材料弹性模量增加,因而失去其自身性能优势。贾铎等利用拖曳剪切力实现了 CNTs 在橡胶中的有序分散,随着 CNTs 添加量的增加,样品的弹性模量增加约 2 倍,橡胶复合材料转变为刚性材料^[55]。针对橡胶与碳纳米材料之间亲和力差、碳纳米材料周围聚合物基体的局部应力集中而导致的复合材料脆性问题,Goto 等对 CNTs 开展了等离子表面修饰研究,利用电场对包含滑环材料和等离子体表面改性的碳纳米纤维/CNTs 复合材料进行了有序排列,这些碳材料的电场取向产生了明显的协同效应,促进了热导率的增加,同时,这种复合材料在碳纤维含量为 50%时未表现出任何脆性,从而提供了一种柔性、高导热和高抗拉强度的复合弹性体的制备方法(图 6b)^[56]。

为改善 CNTs 与金属材料的界面附着力,Zhou 等利用纳米陶瓷颗粒对 CNTs 进行表面改性,通过静电自组装方法使少量的 Al₂O₃ 纳米粒子局部粘附在功能化的 CNTs 表面,从而促进了高浓度的 CNTs 在 Al 粉体上的吸附,阻碍了 CNTs 的团聚(图 6c)^[57]。高分辨率透射电子显微镜显示,Al₂O₃ 纳米粒子促进了纳米管内壁的大弹性屈曲,并与

CNTs 形成弯曲、稳定的接触,在 CNTs-Al 界面产 生了强锚定性能。

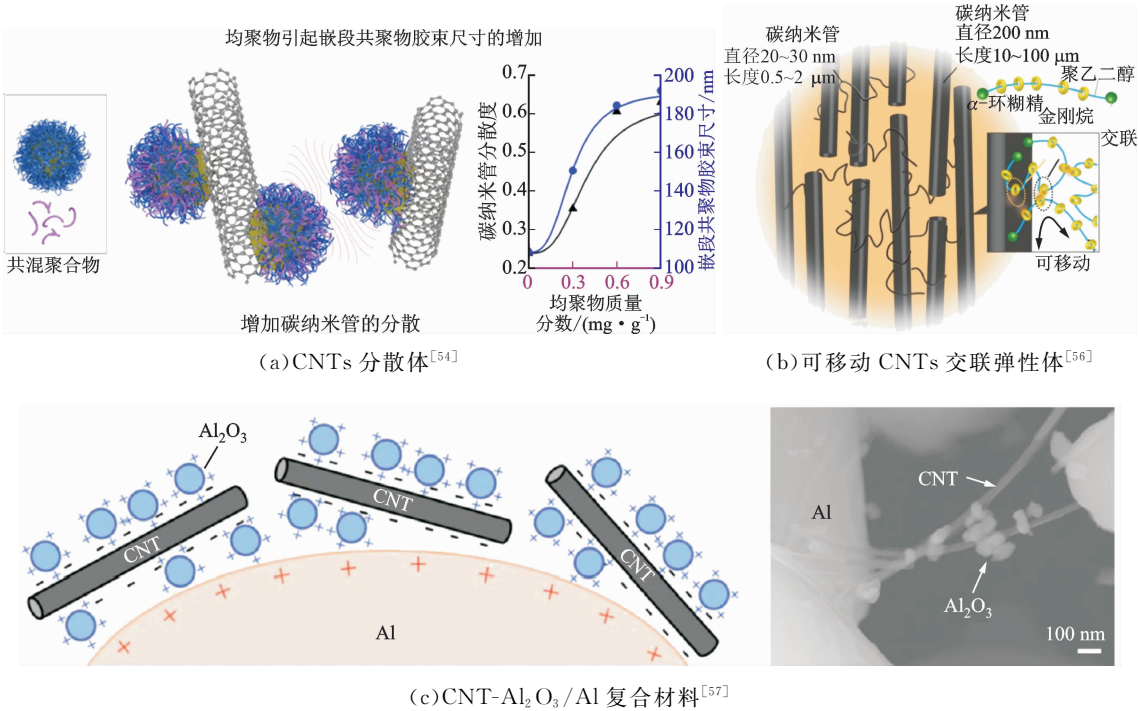


图 6 碳纳米管分散和界面结合强化技术

Fig. 6 Enhanced technologies for dispersion and interface bonding of carbon nanotubes

4 结论及展望

碳纳米管优异的物理性质是其应用探索的出发点和支撑点,而其性能的实现依托制备的可控性和调控精度。无论是基于传统方法的改进,还是多种方法的组合,或是新方法的探索开发,均在一定程度上实现了碳纳米管的可控制备,甚至基本满足了碳纳米管在多领域的应用要求。这些研究表明,碳纳米管的定向排列是其力学、热学和电学性质得以发挥的重要途径,碳纳米管与其他材料的组合尤其是定向排列碳纳米管,使得复合材料性能大幅提升。基于现有文献总结,获得主要结论如下。

(1)碳纳米管的添加增强了基体材料的力学性能,但其与基体材料的结合性能会限制其应用,添加碳纳米管可能会导致弹性材料转变为脆性材料,从而有悖添加碳纳米管的初衷,同时会破坏基体材料性质。因此,对于碳纳米管与基体材料的结合效果必须开展深入研究。

(2)碳纳米管改善电学性能往往作为电子的输运通道,这迫使碳纳米管在电学领域的应用需要高精度对齐。现有研究表明^[1]:碳纳米管的添加可使材料导电率增加 4 个量级,比电容提高 34 倍,但其性能远不及独立完美结构碳纳米管的导电性能(其

载流子迁移率高达 $100\,000\text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$)。

(3)导热性质改善是碳纳米管应用研究最为广泛的课题,而到目前为止,仍没有一个通用模型能准确预测复合材料的导热性能。在导热问题中,颗粒链有至关重要的作用,合适的颗粒链能够实现热量传递的延伸,而过厚的颗粒链不仅会导致传热恶化,还会破坏系统的稳定性。

目前,碳纳米管的研究多停留在实验室阶段,研究集中在复合材料宏观性能的改善,尚不能同时实现 CNTs 的批量生产和精准控制。基于目前研究成果而言,碳纳米管可以有效提高复合材料的宏观性质,但与其理论预期值相差太远,碳纳米管排列的精准控制、三相界面的完美结合、批量生产以及高尖端产业的突出应用是其未来发展的重点。实现完善性能结构的碳纳米管制备具有重大意义,利用定向方法实现取向控制是其发挥最佳理论性能的未来发展方向。

参考文献:

[1] DÜRKOP T, GETTY S A, COBAS E, et al. Extraordinary mobility in semiconducting carbon nanotubes [J]. Nano Letters, 2004, 4(1): 35-39.
[2] BERBER S, KWON Y K, TOMÁNEK D. Unusually

- high thermal conductivity of carbon nanotubes [J]. Physical Review Letters, 2000, 84(20): 4613-4616.
- [3] ZHANG Rufan, WEN Qian, QIAN Weizhong, et al. Superstrong ultralong carbon nanotubes for mechanical energy storage [J]. Advanced Materials, 2011, 23(30): 3387-3391.
 - [4] 张小品, 邱松, 张兆春, 等. 基于溶液法的单壁碳纳米管水平取向排列研究进展 [J]. 材料导报, 2019, 33(3): 418-425.
ZHANG Xiaopin, QIU Song, ZHANG Zhaochun, et al. Latest research progress of horizontal alignment of single-walled carbon nanotubes based on solution method [J]. Materials Review, 2019, 33(3): 418-425.
 - [5] KONG Jing, CASSELL A M, DAI Hongjie. Chemical vapor deposition of methane for single-walled carbon nanotubes [J]. Chemical Physics Letters, 1998, 292(4/5/6): 567-574.
 - [6] BODIK M, KOVACOVA M, BANOVSKA S, et al. Uniaxial strengthening of the polyamide film by the aligned carbon nanotubes [J]. Materials Today Communications, 2020, 25: 101432.
 - [7] 李克训, 马江将, 赵亚丽, 等. 垂直定向碳纳米管的化学气相沉积法制备及其应用进展 [J]. 材料导报, 2016, 30(21): 27-32.
LI Kexun, MA Jiangjiang, ZHAO Yali, et al. Advances in fabrication and application of vertically aligned carbon nanotubes by chemical vapor deposition [J]. Materials Reports, 2016, 30(21): 27-32.
 - [8] 郭飞乾. 垂直定向排列碳纳米管阵列的结构调控及黏附性能研究 [D]. 南京: 南京航空航天大学, 2019: 1-56.
 - [9] DWYER J H, SURESH A, JINKINS K R, et al. Chemical and topographical patterns combined with solution shear for selective-area deposition of highly-aligned semiconducting carbon nanotubes [J]. Nanoscale Advances, 2021, 3: 1767-1775.
 - [10] KIM P, BAIK S, SUH K Y. Capillarity-driven fluidic alignment of single-walled carbon nanotubes in reversibly bonded nanochannels [J]. Small, 2008, 4(1): 92-95.
 - [11] OROFEO C M, AGO H, IKUTA T, et al. Growth of horizontally aligned single-walled carbon nanotubes on anisotropically etched silicon substrate [J]. Nanoscale, 2010, 2(9): 1708-1714.
 - [12] MOASERI E, FOTOUHI M, BAZUBANDI B, et al. Two-dimensional reinforcement of epoxy composites; alignment of multi-walled carbon nanotubes in two directions [J]. Advanced Composite Materials, 2020, 29(6): 547-557.
 - [13] MA Lifeng, LU Weibang. Carbon nanotube film based flexible bi-directional strain sensor for large deformation [J]. Materials Letters, 2020, 260: 126959.
 - [14] ZHAO Weiwei, HU Sanming, SHI Zhijun, et al. Mechanical characteristics of tunable uniaxial aligned carbon nanotubes induced by robotic extrusion technique for hydrogel nanocomposite [J]. Composites; Part A Applied Science and Manufacturing, 2020, 129: 105707.
 - [15] ALLEN R, FULLER G G, BAO Zhenan. Aligned SWNT films from low-yield stress gels and their transparent electrode performance [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2013, 5: 7244-7252.
 - [16] 石晓飞, 姜沁源, 李润, 等. 碳纳米管水平阵列的结构控制生长: 进展与展望 [J]. 化工学报, 2021, 72(1): 86-115.
SHI Xiaofei, JIANG Qinyuan, LI Run, et al. Synthesis and structure control of horizontally aligned carbon nanotubes: progress and perspectives [J]. CIESC Journal, 2021, 72(1): 86-115.
 - [17] KRESGE C T, LEONOWICZ M E, ROTH W J, et al. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism [J]. Nature, 1992, 359(6397): 710-712.
 - [18] SELMANI S, SCHIPPER D J. Orientation control of molecularly functionalized surfaces applied to the simultaneous alignment and sorting of carbon nanotubes [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2018, 57(9): 2399-2403.
 - [19] LIU Na, LIEDL T. DNA-assembled advanced plasmonic architectures [J]. Chemical Reviews, 2018, 118(6): 3032-3053.
 - [20] ZHANG Yueyue, MAO Xiuhai, LI Fan, et al. Nanoparticle-assisted alignment of carbon nanotubes on DNA origami [J]. Angewandte Chemie, 2020, 132(12): 4922-4926.
 - [21] LIU Lijun, HAN Jie, XU Lin, et al. Aligned, high-density semiconducting carbon nanotube arrays for high-performance electronics [J]. Science, 2020, 368(6493): 850-856.
 - [22] SAY Y, GULER O, DIKICI B. Carbon nanotube (CNT) reinforced magnesium matrix composites: the effect of CNT ratio on their mechanical properties and corrosion resistance [J]. Materials Science and Engineering; A, 2020, 798: 139636.
 - [23] 张乾, 齐乐华, 李贺军. 碳纳米管增强镁基复合材料

- 制备及界面研究进展 [J]. 材料科学与工艺, 2020, 28(3): 76-88.
- ZHANG Qian, QI Lehua, LI Hejun. Research progress on manufacture processes and interface of CNTs/Mg composites: a review [J]. Materials Science and Technology, 2020, 28(3): 76-88.
- [24] POTHNIS J R, KALYANASUNDARAM D, GURURAJA S. Enhancement of open hole tensile strength via alignment of carbon nanotubes infused in glass fiber-epoxy-CNT multi-scale composites [J]. Composites: Part A Applied Science and Manufacturing, 2021, 140: 106155.
- [25] GHOLAMI R, KHORAMISHAD H, DA SILVA L F M. Glass fiber-reinforced polymer nanocomposite adhesive joints reinforced with aligned carbon nanofillers [J]. Composite Structures, 2020, 253: 112814.
- [26] YILDIZ K, GÜRKANİ, TURGUT F, et al. Fracture toughness enhancement of fuzzy CNT-glass fiber reinforced composites with a combined reinforcing strategy [J]. Composites Communications, 2020, 21: 100423.
- [27] 李长青, 董怀斌. 电场诱导多壁碳纳米管有序排列对多壁碳纳米管/环氧树脂复合材料性能的影响 [J]. 复合材料学报, 2018, 35(9): 2387-2396.
- LI Changqing, DONG Huaibin. Effect of aligned multiwalled carbon nanotubes induced by electric field on properties of multiwalled carbon nanotubes/epoxy resin composite [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(9): 2387-2396.
- [28] HE Yonglyu, ZHANG Jianwei, YAO Liaojun, et al. A multi-layer resin film infusion process to control CNTs distribution and alignment for improving CFRP interlaminar fracture toughness [J]. Composite Structures, 2021, 260: 113510.
- [29] 张迪, 陆富龙, 梁颖晶. 碳纳米管对水泥力学性能及耐久性的影响研究 [J]. 混凝土, 2019(11): 10-14, 22.
- ZHANG Di, LIU Fulong, LIANG Yingjing. Effect of carbon nano-tubes on macro mechanical properties and durability of cement [J]. Concrete, 2019(11): 10-14, 22.
- [30] LIU Yaohui, ZHANG Lei, YANG Ping, et al. Experimental investigation on sealing efficiency of CNT composite grouts in inclined fractures with flowing water [J]. Construction and Building Materials, 2021, 270: 121494.
- [31] LEE B M, HUANG Z, LOH K J. Effect of carbon nanotube alignment on nanocomposite sensing performance [J]. Materials Research Express, 2020, 7(4): 046406.
- [32] 汪维波, 孙干, 赵斌. Mn_3O_4 /垂直排列碳纳米管复合电极材料的制备及其电化学性能 [J]. 机械工程材料, 2020, 44(5): 6-11.
- WANG Weibo, SUN Gan, ZHAO Bin. Preparation of Mn_3O_4 /vertically aligned carbon nanotube composite electrode material and its electrochemical performance [J]. Materials for Mechanical Engineering, 2020, 44(5): 6-11.
- [33] RANI S, SHARMA B, MALHOTRA R, et al. Sn-MOF@CNT nanocomposite: an efficient electrochemical sensor for detection of Hydrogen peroxide [J]. Environmental Research, 2020, 191: 110005.
- [34] BODIK M, MAXIAN O, HAGARA J, et al. Langmuir-scheaffer technique as a method for controlled alignment of 1D materials [J]. Langmuir, 2020, 36(16): 4540-4547.
- [35] NOH S, SONG Y. Macro-aligned carbon nanotube—polymer matrix by dielectrophoresis and transferring process [J]. Journal of Materials Research and Technology, 2020, 9(3): 4550-4557.
- [36] DONG Mochen, TONG Zhe, QI Penghao, et al. Enhanced electrical/dielectrical properties of MWCNT@ Fe_3O_4 /polyimide flexible composite film aligned by magnetic field [J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2021, 32(1): 524-542.
- [37] 靳宇. 超顺排碳纳米管增强铜基复合材料的制备与组织性能分析 [D]. 北京: 清华大学, 2015: 1-37.
- [38] WANG Hui, JI Ritian, QU Feng, et al. Three-dimensional pore-scale study of the directional heat transfer in a high thermal conductivity carbon/carbon composite protection system [J]. Aerospace Science and Technology, 2021, 112: 106609.
- [39] YUSUPOV K, HEDMAN D, TSAPENKO A P, et al. Enhancing the thermoelectric performance of single-walled carbon nanotube-conducting polymer nanocomposites [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 845: 156354.
- [40] HASSANZADEH-AGHDAM M K, MAHMOODI M J, SAFI M. Effect of adding carbon nanotubes on the thermal conductivity of steel fiber-reinforced concrete [J]. Composites: Part B Engineering, 2019, 174: 106972.
- [41] 董怀斌, 李长青, 邹霞辉. 电场诱导碳纳米管在聚合物中定向有序排列的研究进展 [J]. 材料导报, 2018, 32(3): 427-433, 442.
- DONG Huaibin, LI Changqing, ZOU Xiahui. Research progress of orientation and alignment of carbon

- nanotubes in polymer implemented by applying electric field [J]. *Materials Review*, 2018, 32(3): 427-433, 442.
- [42] 张萌萌, 贾广跃, 熊丽萍, 等. 碳纳米管/聚合物复合材料的导热模型进展 [J]. *精细化工*, 2020, 37(6): 1081-1087, 1106.
- ZHANG Mengmeng, JIA Guangyue, XIONG Liping, et al. Progress on thermal conductivity models of carbon nanotube polymer composites [J]. *Fine Chemicals*, 2020, 37(6): 1081-1087, 1106.
- [43] 刘玉东, 胡鹏飞, 刘玉民, 等. 氧化石墨烯纳米流体过冷度及非均匀成核条件研究 [J]. *西安交通大学学报*, 2014, 48(7): 17-22.
- LIU Yudong, HU Pengfei, LIU Yumin, et al. Supercooling degree and heterogeneous nucleation condition of graphene oxide nanofluids [J]. *Journal of Xi'an Jiaotong University*, 2014, 48(7): 17-22.
- [44] YU Yinsheng, ZHAO Chenyang, TAO Yubing, et al. Superior thermal energy storage performance of NaCl-SWCNT composite phase change materials: a molecular dynamics approach [J]. *Applied Energy*, 2021, 290: 116799.
- [45] WANG Jin, LI Guolong, ZHU Hengxuan, et al. Experimental investigation on convective heat transfer of ferrofluids inside a pipe under various magnet orientations [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2019, 132: 407-419.
- [46] ZHENG Dan, YANG Jiawang, WANG Jin, et al. Analyses of thermal performance and pressure drop in a plate heat exchanger filled with ferrofluids under a magnetic field [J]. *Fuel*, 2021, 293: 120432.
- [47] 杜晨辉, 安立宝, 赵树忠. 碳纳米管互连技术的研究进展 [J]. *现代化工*, 2018, 38(12): 19-23, 25.
- DU Chenhui, AN Libao, ZHAO Shuzhong. Research advances in carbon nanotube interconnect technology [J]. *Modern Chemical Industry*, 2018, 38(12): 19-23, 25.
- [48] 陈伟, 郑亚萍. Fe_3O_4 -MWCNTs 在环氧树脂中的定向排列 [J]. *复合材料学报*, 2013, 30(6): 54-59.
- CHEN Wei, ZHENG Yaping. Alignment of Fe_3O_4 -MWCNTs in epoxy resin [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2013, 30(6): 54-59.
- [49] HONG Haiping, LUAN Xinning, HORTON M, et al. Alignment of carbon nanotubes comprising magnetically sensitive metal oxides in heat transfer nanofluids [J]. *Thermochimica Acta*, 2011, 525(1/2): 87-92.
- [50] LIU W I, ALSARRAF J, SHAHSAVAR A, et al. Impact of oscillating magnetic field on the thermal-conductivity of water- Fe_3O_4 and water- Fe_3O_4 /CNT ferrofluids: experimental study [J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2019, 484: 258-265.
- [51] 高钰麟, 李艳梅, 张海燕. 碳纳米管与有机小分子官能团相互作用的分子动力学研究 [J]. *原子与分子物理学报*, 2020, 37(5): 707-711.
- GAO Yulin, LI Yanmei, ZHANG Haiyan. Molecular dynamics study on the interaction of carbon nanotubes with organic small molecular functional groups [J]. *Journal of Atomic and Molecular Physics*, 2020, 37(5): 707-711.
- [52] SIAH C F, LUM L Y X, WANG Jianxiong, et al. Development of a CMOS-compatible carbon nanotube array transfer method [J]. *Micromachines*, 2021, 12(1): 95.
- [53] WANG Jin, LI Guolong, LI Tan, et al. Effect of various surfactants on stability and thermophysical properties of nanofluids [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2021, 143(6): 4057-4070.
- [54] ZHOU Yingying, FIRKOWSKA-BODEN I, ARRAS M M L, et al. Polystyrene homopolymer enhances dispersion of MWCNTs stabilized in solution by a PS-*b*-P2VP copolymer [J]. *Langmuir*, 2021, 37(1): 391-399.
- [55] 贾铎, 涂兴平. 定向碳纳米管填充橡胶复合材料的制备 [J]. *云南化工*, 2019, 46(8): 162-163.
- JIA Duo, TU Xingping. Fabrication of aligned carbon nanotube-filled rubber composite [J]. *Yunnan Chemical Technology*, 2019, 46(8): 162-163.
- [56] GOTO T, ITO T, MAYUMI K, et al. Movable cross-linked elastomer with aligned carbon nanotube/nanofiber as high thermally conductive tough flexible composite [J]. *Composites Science and Technology*, 2020, 190: 108009.
- [57] ZHOU Weiwei, YANG Peng, FAN Yuchi, et al. Simultaneous enhancement of dispersion and interfacial adhesion in Al matrix composites reinforced with nanoceramic-decorated carbon nanotubes [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2021, 804: 140784.

(编辑 亢列梅)