



“十二五”国家重点出版规划项目

高性能纤维技术丛书

碳纳米管纤维

Carbon Nanotube Fiber

李清文 吕卫帮 张骁骅 张永毅 编著



国防工业出版社
National Defense Industry Press



“十二五”国家重点出版规划项目

高性能纤维技术丛书

碳纳米管纤维

李清文 吕卫帮 张骁骅 张永毅 编著

国防工业出版社

· 北京 ·

内 容 简 介

碳纳米管纤维作为一种新型的碳基纤维材料,其独特的结构和优异的性能吸引了人们的广泛关注。本书系统介绍了碳纳米管纤维的研究进展,主要包括碳纳米管纤维的常用制备方法,碳纳米管纤维的多级结构/性能关系,碳纳米管纤维在功能器件、轻质线缆以及复合材料等领域的潜在应用。此外,本书对另一种纳米碳纤维——石墨烯基纤维——的研究进展也进行了简单介绍。

本书可供从事高性能纤维及复合材料研究与生产的科研人员和工程技术人员使用,也可供材料科学相关专业的高等院校师生和科研单位科研人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

碳纳米管纤维 / 李清文等编著. —北京:国防工业出版社, 2018. 7

(高性能纤维技术丛书)

ISBN 978 - 7 - 118 - 11574 - 1

I. ①碳… II. ①李… III. ①碳 - 纳米材料 - 研究
IV. ①TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2018)第 123168 号

※

国防工业出版社出版发行

(北京市海淀区紫竹院南路 23 号 邮政编码 100048)

国防工业出版社印刷厂印刷

新华书店经售

*

开本 710 × 1000 1/16 印张 18¼ 字数 357 千字

2018 年 7 月第 1 版第 1 次印刷 印数 1—2000 册 定价 88.00 元

(本书如有印装错误,我社负责调换)

国防书店:(010)88540777

发行邮购:(010)88540776

发行传真:(010)88540755

发行业务:(010)88540717

高性能纤维技术丛书

编审委员会

指导委员会

名誉主任 师昌绪

副主任 杜善义 季国标

委员 孙晋良 郁铭芳 蒋士成

姚 穆 俞建勇

编辑委员会

主任 俞建勇

副主任 徐 坚 岳清瑞 端小平 王玉萍

委员 (按姓氏笔画排序)

马千里 冯志海 李书乡 杨永岗

肖永栋 周 宏(执行委员) 徐樑华

谈昆仑 蒋志君 谢富原 廖寄乔

秘书 黄献聪 李常胜

序

Foreword

从 2000 年起,我开始关注和推动碳纤维国产化研究工作。究其原因,高性能碳纤维对于国防和经济建设必不可缺,且其基础研究、工程建设、工艺控制和质量管理等过程所涉及的科学技术、工程研究与应用开发难度非常大。当时,我国高性能碳纤维久攻不破,令人担忧,碳纤维国产化研究工作迫在眉睫。作为材料工作者,我认为我有责任来抓一下。

国家从 20 世纪 70 年代中期就开始支持碳纤维国产化技术研发,投入了大量的资源,但效果并不明显,以至于科技界对能否实现碳纤维国产化形成了一些悲观情绪。我意识到,要发展好中国的碳纤维技术,必须首先克服这些悲观情绪。于是,我请老三委(原国家科学技术委员会、原国家计划委员会、原国家国防科学技术工业委员会)的同志们共同研讨碳纤维国产化工作的经验教训和发展设想,并以此为基础,请中国科学院化学所徐坚副所长、北京化工大学徐樾华教授和国家新材料产业战略咨询委员会李克建副秘书长等同志,提出了重启碳纤维国产化技术研究的具体设想。2000 年,我向当时的国家领导人建议要加强碳纤维国产化工作,中央前后两任总书记均对此予以高度重视。由此,开启了碳纤维国产化技术研究的一个新阶段。

此后,国家发改委、科技部、国防科工局和解放军总装备部等相关部门相继立项支持国产碳纤维研发。伴随着改革开放后我国经济腾飞带来的科技实力的积累,到“十一五”初期,我国碳纤维技术和产业取得突破性进展。一批有情怀、有闯劲儿的企业家加入到这支队伍中来,他们不断投入巨资开展碳纤维工程技术的产业化研究,成为国产碳纤维产业建设的主力军;来自大专院校、科研院所的众多科研人员,不仅在实验室中专心研究相关基础科学问题,更乐于将所获得的研究成果转化为工程技术应用。正是在国家、企业和科技人员的共同努力下,历经近十五年的奋斗,碳纤维国产化技术研究取得了令人瞩目的成就。其标志:一是我国先进武器用 T300 碳纤维已经实现了国产化;二是我国碳纤维技术研究已经向最高端产品技术方向迈进并取得关键性突破;三是国产碳纤维的产业化制备与应用基础已初具规模;四是形成了多个知识基础坚实、视野开阔、分工协作、拼搏进取的“产学研用”一体化科研团队。因此,可以说,我国的碳纤维工程

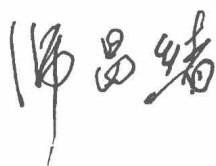
技术和产业化建设已经取得了决定性的突破!

同一时期,由于有着与碳纤维国产化取得突破相同的背景与缘由,芳纶、芳杂环纤维、高强高模聚乙烯纤维、聚酰亚胺纤维和聚对苯撑苯并二噁唑(PBO)纤维等高性能纤维的国产化工程技术和产业化建设均取得了突破,不仅满足了国防军工急需,而且在民用市场上开始占有一席之地,令人十分欣慰。

在国产高性能纤维基础科学研究、工程技术开发、产业化建设和推广应用等实践活动取得阶段性成就的时候,学者专家们总结他们所积累的研究成果、著书立说、共享知识、教诲后人,这是对我国高性能纤维国产化工作做出的又一项贡献,对此,我非常支持!

感谢国防工业出版社的领导和本套丛书的编辑,正是他们对国产高性能纤维技术的高度关心和对总结我国该领域发展历程中经验教训的执着热忱,才使得丛书的编著能够得到国内本领域最知名学者专家们的支持,才使得他们能从百忙之中静下心来总结著述,才使得全体参与人员和出版社有信心去争取国家出版基金的资助。

最后,我期望我国高性能纤维领域的全体同志们,能够更加努力地去攻克科学技术、工程建设和实际应用中的一个一个难关,不断地总结经验、汲取教训,不断地取得突破、积累知识,不断地提高性能、扩大应用,使国产高性能纤维达到世界先进水平。我坚信中国的高性能纤维技术一定能在世界强手的行列中占有一席之地。



2014年6月8日于北京

师昌绪先生因病于2014年11月10日逝世。师先生生前对本丛书的立项给予了极大支持,并欣然做此序。时隔三年,丛书的陆续出版也是对先生的最好纪念和感谢。——编者注

前言

Preface

随着高性能纤维复合材料在航天航空、国防装备、交通运输以及新能源等领域的扩展与应用,人们对高性能纤维的需求与日俱增。过去的半个世纪见证了碳纤维、芳纶纤维以及陶瓷纤维等一系列高性能纤维的快速发展。人们在努力提高传统纤维性能以及实现传统纤维工程化应用的同时,也在积极开展新型高性能纤维的开发工作。近些年来,碳纳米管纤维、石墨烯纤维以及蜘蛛丝纤维等纤维概念和原型的提出,丰富了人们对于高性能纤维的认识,拓宽了未来人们对高性能纤维的选择范围,逐步开启了后碳纤维时代。

碳纳米管纤维是由大量性能极其优异的碳纳米管定向组装而成的一维连续纤维材料,它的出现为实现碳纳米管在复合材料中的工程化应用提供了便利。现有的研究已经表明,碳纳米管纤维具有低密度、高强度、高韧性以及高导电/导热和耐高温等特性,引起了国内外学术界和工业界的广泛关注。例如,美国杜邦(DuPont)公司与美国 Nanocomp 公司合作,共同开发碳纳米管薄膜和纤维,相关材料被列为美国出口限制材料,其中碳纳米管薄膜已经在航天器上进行应用。荷兰帝人(Teijin)集团与美国赖斯(Rice)大学合作,共同开发基于液晶纺丝的碳纳米管纤维的工艺。此外,英国、澳大利亚、以色列、日本和韩国等国家的多个研究所和公司也相继展开了碳纳米管纤维的研究。我国碳纳米管纤维研究起步较早,是世界上最先制备出碳纳米管纤维的国家之一,清华大学、天津大学、华东理工大学、中国科学院物理研究所以及中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所等单位在这一领域都开展了相关研究,部分研究成果已处于世界领先水平。

近年来,随着碳纳米管纤维的研究日趋深入,越来越多的科研工作者参与到碳纳米管纤维的研究开发中来。国际上关于碳纳米管纤维的基础研究与应用开发已有大量的文献报道,涉及碳纳米管纤维的设计、制备、性能表征以及应用开发。然而,到目前为止,尚没有一本全面介绍碳纳米管纤维从制备、性能到应用的专著。因此,编著本书的初衷之一就是要填补这一空白,让我国从事高性能纤维开发的研究者对碳纳米管纤维的研究进展有一个全面的认识。此外,作为一种新型的碳基纤维,碳纳米管纤维的发展还处在初始的研发阶段,离工程化应用还有相当长的路要走。近 10 年来,作者一直从事碳纳米管纤维基础研发和工程

化应用相关工作,因此编写本书的另一初衷是期望本书能够抛砖引玉,吸引更多的科研工作者加入到碳纳米管纤维的研究行列,提高碳纳米管纤维的性能,早日实现碳纳米管纤维在我国的产业化和工程化应用,同时也期望本书能够对其他新型高性能纤维的概念设计与制备研究人员提供参考。

本书的基本内容如下:第1章对碳纳米管纤维的基本情况介绍;第2章介绍碳纳米管结构、性能及可控制备技术;第3章到第5章分别介绍碳纳米管纤维常用的制备工艺,包括湿法纺丝技术、阵列纺丝技术和化学气相沉积纺丝技术等;第6章介绍碳纳米管纤维的力学性能及结构/性能关系;第7章介绍碳纳米管纤维在功能特性及在功能器件中的应用;第8章对碳纳米管纤维的电学性能及在轻量化导线中的应用进行介绍;第9章介绍碳纳米管及其纤维材料在复合材料中的应用;第10章对另一种新型的纳米碳纤维——石墨烯基纤维——进行简单综述介绍。

本书突出基础性、前沿性和先进性,力争用简单的语言将碳纳米管纤维的基本理论、制备工艺和潜在应用呈现给读者。若本书能对我国碳纳米管纤维以及其他新型纳米纤维领域研究和应用起到一定的指导和推动作用,作者将感到十分欣慰。本书撰写过程中得到了姚亚刚研究员、孟凡成博士、康黎星博士、杨名博士、巩文斌博士、邹菁云博士、胡东梅博士、蒋瑾、曲抒旋等同事和朋友的大力支持,在此表示诚挚的谢意!另外,由于水平有限,书中不妥之处在所难免,敬请读者批评指正。

作者

2017年10月

目录

Contents

第 1 章 碳纳米管纤维发展概论	001
1.1 高性能纤维及其复合材料	001
1.2 碳纳米管及其复合材料	002
1.2.1 碳纳米管	002
1.2.2 碳纳米管复合材料	003
1.3 碳纳米管薄膜及其复合材料	003
1.3.1 溶液法制备碳纳米管薄膜	004
1.3.2 化学气相沉积法制备碳纳米管薄膜	004
1.4 碳纳米管阵列及其复合材料	005
1.5 碳纳米管连续纤维及其复合材料	007
1.5.1 湿法制备碳纳米管纤维	008
1.5.2 阵列纺丝法制备碳纳米管纤维	010
1.5.3 化学气相沉积法制备碳纳米管纤维	010
1.6 总结	012
参考文献	013
第 2 章 碳纳米管结构、性能及可控制备技术	016
2.1 概述	016
2.2 碳纳米管的结构与性能	016
2.2.1 石墨烯的结构与性能	017
2.2.2 由石墨烯卷曲成碳纳米管	019
2.2.3 碳纳米管的力学性能	020
2.2.4 碳纳米管的电学性能	022
2.2.5 碳纳米管的热学性能	025
2.3 碳纳米管粉体的制备	026
2.3.1 电弧放电法	026

2.3.2	激光蒸发法	027
2.3.3	化学气相沉积法	027
2.4	碳纳米管水平阵列的制备	028
2.4.1	碳纳米管水平阵列的取向控制	029
2.4.2	碳纳米管水平阵列的结构控制	031
2.5	碳纳米管垂直阵列的制备	035
2.5.1	催化剂种类的影响	036
2.5.2	催化剂大小及分布的控制	037
2.5.3	生长环境对碳纳米管垂直阵列的影响	041
2.6	总结与展望	046
	参考文献	046

第3章 湿法制备碳纳米管纤维 052

3.1	概述	052
3.1.1	纺丝液	052
3.1.2	凝固浴	053
3.2	碳纳米管分散技术	054
3.2.1	碳纳米管分散机理	054
3.2.2	碳纳米管分散的影响因素	058
3.3	碳纳米管/聚合物复合纤维湿法纺丝	060
3.3.1	CNT/PVA 复合纤维	060
3.3.2	CNT/PEI 复合纤维	067
3.3.3	CNT/生物分子复合纤维	069
3.4	纯碳纳米管纤维湿法纺丝	072
3.4.1	选用盐溶液为凝固浴	072
3.4.2	选用小分子为凝固浴	073
3.4.3	选用有机溶剂为凝固浴	073
3.5	液晶纺丝	074
3.6	总结与展望	078
	参考文献	079

第4章 阵列纺丝法制备碳纳米管纤维 082

4.1	概述	082
4.2	可纺丝碳纳米管阵列的制备	083
4.3	基于可纺丝阵列纤维化技术及影响因素	088

4.3.1 碳纳米管薄膜制备..... 088

4.3.2 主要影响因素..... 089

4.4 阵列纺丝工艺设计 096

4.4.1 导轨式纺丝机..... 096

4.4.2 集成式阵列纺丝机..... 097

4.4.3 环锭纺式纺纱机..... 098

4.5 总结与展望 100

参考文献 101

第5章 化学气相沉积法制备碳纳米管纤维 104

5.1 概述 104

5.2 基于化学气相沉积的碳纳米管直接纺丝技术 104

5.2.1 化学气相沉积碳纳米管纤维纺丝技术的成型与发展..... 104

5.2.2 化学气相沉积碳纳米管纤维的生长机理..... 107

5.2.3 化学气相沉积碳纳米管纤维的结构与性质..... 112

5.2.4 化学气相沉积碳纳米管纤维的应用..... 119

5.2.5 浮动催化法化学气相沉积碳纳米管其他宏观体的
制备与应用..... 119

5.3 化学气相沉积直接纺丝碳纳米管纤维的工业化发展现状 122

5.4 总结与展望 126

参考文献 127

第6章 碳纳米管纤维的力学性能 129

6.1 概述 129

6.2 碳纳米管纤维力学性能理论与模拟分析 130

6.3 碳纳米管纤维力学性能实验分析 134

6.3.1 碳纳米管纤维的拉伸性能..... 134

6.3.2 碳纳米管纤维的压缩性能..... 140

6.4 总结与展望 143

参考文献 143

第7章 碳纳米管纤维多功能特性及应用 146

7.1 概述 146

7.2 碳纳米管纤维的组装结构特性 147

7.3 碳纳米管纤维的智能驱动响应行为 148

7.3.1	碳纳米管扭转驱动型人造肌纤维	149
7.3.2	碳纳米管弹簧的驱动性能	150
7.3.3	假捻纤维结构的电致驱动特性	152
7.3.4	碳纳米管纤维电-机-热耦合机制	153
7.4	碳纳米管纤维在线能源器件中的应用	156
7.4.1	全碳纳米管纤维电极的线状染料敏化太阳能电池	156
7.4.2	碳纳米管纤维作为对电极的太阳能电池	157
7.4.3	基于碳纳米管纤维的线状超级电容器	158
7.5	碳纳米管纤维在锂电池中的应用	159
7.6	碳纳米管纤维的生物传感特性	162
7.7	总结与展望	163
	参考文献	164

第8章 轻质碳纳米管导电纤维 167

8.1	概述	167
8.2	碳纳米管轻质导电纤维导电机理及电学性能	168
8.2.1	碳纳米管纤维的电学性能	168
8.2.2	碳纳米管纤维的导电机理	170
8.2.3	碳纳米管导线性能优化	173
8.3	碳纳米管-金属复合导电纤维	177
8.3.1	制备方法	177
8.3.2	碳纳米管-金属复合导电纤维的量产	179
8.3.3	碳纳米管-金属复合导电纤维的性能特点	181
8.3.4	碳纳米管-铜复合导电纤维性能的影响因素	188
8.4	碳纳米管轻质导线的应用	190
8.4.1	碳纳米管同轴电缆	190
8.4.2	柔性碳纳米管电加热器	194
8.5	总结与展望	197
	参考文献	197

第9章 碳纳米管在复合材料中的应用 203

9.1	概述	203
9.2	碳纳米管粉末-聚合物复合材料	204
9.3	碳纳米管薄膜-聚合物复合材料	207
9.4	碳纳米管纤维-聚合物复合材料	214

9.5	碳纳米管阵列 – 聚合物复合材料	217
9.6	总结与展望	219
	参考文献	219
第 10 章	石墨烯基纤维及其应用	223
10.1	概述	223
10.2	石墨烯基纤维的制备方法	225
10.2.1	湿法纺丝	225
10.2.2	干法纺丝	230
10.2.3	干喷湿纺	231
10.2.4	电泳沉积	232
10.2.5	薄膜纺丝	233
10.3	石墨烯基纤维的性能及影响因素	235
10.3.1	力学	235
10.3.2	电学性能	240
10.3.3	导热性能	243
10.3.4	驱动响应	244
10.3.5	其他性能	245
10.4	石墨烯基纤维的应用	245
10.4.1	导线及可拉伸导体	245
10.4.2	能源器件	246
10.4.3	驱动器件	248
10.4.4	场发射器件	249
10.4.5	固相微萃取	249
10.4.6	催化还原	250
10.5	总结及展望	250
	参考文献	251

第 1 章

碳纳米管纤维发展概论

1.1 高性能纤维及其复合材料

发展轻质高性能(高比性能)材料是材料科技发展的永恒主题之一。与传统的金属与合金材料相比,纤维增强复合材料具有更高的比强度和比模量,在航天航空飞行器、新能源汽车、高速铁路列车、风力发电叶片、建筑桥梁以及体育用品等领域得到了非常广泛的应用。例如,当前全球最先进的波音 787 和空客 350 飞机中,复合材料的用量均达到了飞机重量的 50% 以上。

纤维增强材料是纤维增强复合材料的关键原材料之一。过去的—个世纪里,人们见证了玻璃纤维、碳纤维、芳纶纤维以及陶瓷纤维等从无到有、性能不断提升的快速发展历程。以碳纤维为例,在 1961 年至 1986 年短短 20 多年的时间内,碳纤维材料即从拉伸强度仅有几百兆帕的碳纤维原丝,发展到拉伸强度为 3.5GPa 的 T300 碳纤维,再到拉伸强度达到 6.37GPa 的 T1000G 碳纤维。近年来,日本东丽公司推出了拉伸强度为 7.0GPa 的 T1100G 碳纤维,美国赫氏公司也推出了强度为 6.96GPa 的 IM10 碳纤维。到目前为止,碳纤维是拉伸力学性能最好的工程纤维材料,是制备轻质高性能复合材料的首选增强相。纤维的不断进步,也推动了材料科学的不断发展以及军民装备性能的不不断提升。从结构上看,碳纤维是由大量纳米尺寸的石墨片层构成,其中石墨片层自身的拉伸强度可达 100GPa 以上^[1]。因此,虽然与其他工程材料相比,碳纤维具有非常优异的比强度和比模量,但是与其纳米石墨片层单元相比,碳纤维的拉伸力学性能尚有较大差距。此外,和金属材料相比,目前常用的高性能纤维及其复合材料的导电和导热性能相对较低,一定程度上限制了复合材料在更多领域中的应用。因此,开发更高力学性能且同时具备优异导电和导热等功能特性的先进纤维材料是目前材料科学发展的一个重要方向。

1.2 碳纳米管及其复合材料

1.2.1 碳纳米管

随着纳米科技的不断进步,人们正在努力按照自己的设想,通过自下而上的手段对原子或者分子进行组装,从而获得性能更加优异的纳米新材料。1991年,日本科学家 S. Iijima 教授在国际著名期刊《自然》上报道了碳的一种新型同素异形体——多壁碳纳米管(图 1-1(a)),即由多个碳纳米管套在一起组成的纳米直径的全碳管^[2]。随后在 1993 年, S. Iijima 等^[3] 和美国 IBM 公司的 D. S. Dethune 等^[4] 同时在《自然》期刊报道了只有单层的碳纳米管即单壁碳纳米管,如图 1-1(b)所示。在同一层碳纳米管中,相邻碳原子间通过较强的 sp^2 键连接。大量的理论分析、计算模拟以及实验表征均表明,这种独特碳-碳 sp^2 键赋予了碳纳米管极其优异的力学、电学和导热特性,以及优异的化学稳定性^[5-7]。例如:碳纳米管拉伸强度可高达 100GPa,为目前最好碳纤维拉伸强度的 10 倍以上;碳纳米管的拉伸模量达到 1000GPa 以上,为日本东丽公司碳纤维 T1100G 和美国赫氏公司 IM10 碳纤维拉伸模量的 3 倍以上。除此之外,碳纳米管的拉伸断裂应变约为 20%,远高于碳纤维的拉伸断裂应变(小于 2%)。因此和碳纤维相比,碳纳米管具有更高的强度、模量和断裂韧性。另外,碳纳米管的直径仅为几纳米,比碳纤维的直径小了 3 个数量级,这使得其比表面积(表面积与体积之

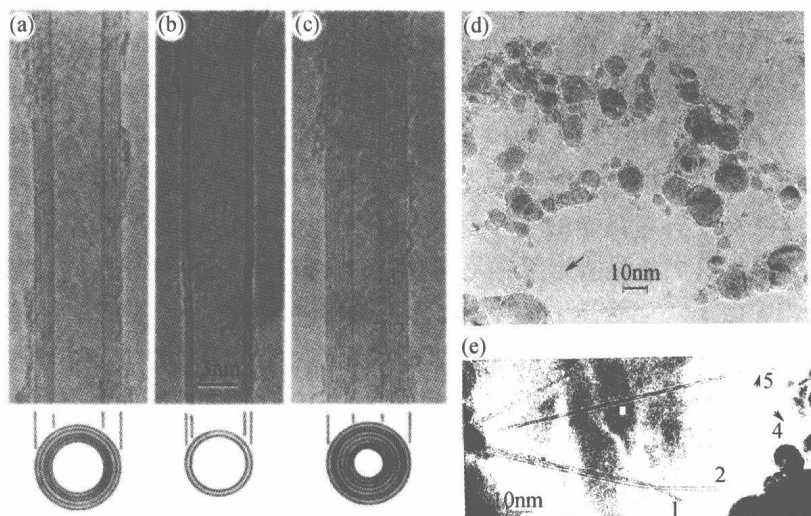


图 1-1 多壁碳纳米管^[2]和单壁碳纳米管^[3]

比)远大于碳纤维。这赋予了碳纳米管复合材料极其丰富的界面,人们可以通过界面的调控实现复合材料性能的优化。此外,碳纳米管的导电、导热性能远胜于碳纤维和玻璃纤维等高性能纤维。以碳纳米管为增强相制备复合材料,不仅可以获得较高的力学性能,而且可以赋予复合材料导电、导热等功能特性。因此,碳纳米管被公认为是碳纤维之后极具潜力的复合材料增强相,自1991年被发现起即吸引了世界各国政府、科学家、工程师和企业家等的广泛关注,并投入了大量的人力、物力和财力开发基于碳纳米管的轻质、高性能、多功能复合材料。

1.2.2 碳纳米管复合材料

在碳纳米管被报道之后,人们开发了电弧放电法、激光烧蚀法以及化学气相沉积法等多种实验手段制备碳纳米管^[8,9]。在最初的几年时间里,实验制备得到的碳纳米管大都以粉体形式出现,粉体中碳纳米管杂乱分布,互相缠绕在一起^[9]。考虑到碳纳米管极其优异的性能,人们很早就尝试将碳纳米管分散于树脂、金属和陶瓷等基体材料中,以期提高基体材料的力学、电学、热学以及耐磨等特性^[10]。大量的实验结果表明,由于碳纳米管管间较强的范德瓦耳斯力相互作用,碳纳米管的分散性随着含量的提高而降低。当碳纳米管含量较低时,可以均匀地分散于基体材料中,并且在一定碳纳米管含量范围内,复合材料的电导率、热导率、拉伸强度及拉伸模量均随着碳纳米管含量的提高而不断提高。当碳纳米管含量较高时,其在复合材料中易发生团聚,难以均匀分散,从而降低了其在复合材料中的增强效率;并且随着碳纳米管含量的不断增加,树脂基体的黏度提高,加工性能变差。此外,碳纳米管在基体材料中一般为随机分布,难以沿一个方向取向排列,因此很难在一个方向充分发挥碳纳米管优异的性能。提高碳纳米管的长度、在复合材料中的含量、取向度以及实现碳纳米管/基体界面的可控调节成为碳纳米管复合材料发展的关键。

1.3 碳纳米管薄膜及其复合材料

人们在不断追求碳纳米管结构可控制备与提高其产能的同时,也在不断尝试制备碳纳米管的宏观组装结构,主要包括碳纳米管纤维、碳纳米管薄膜与碳纳米管阵列等,如图1-2所示^[11]。利用这些宏观组装体来制备复合材料,有望实现复合材料中碳纳米管的高含量化和高取向化。

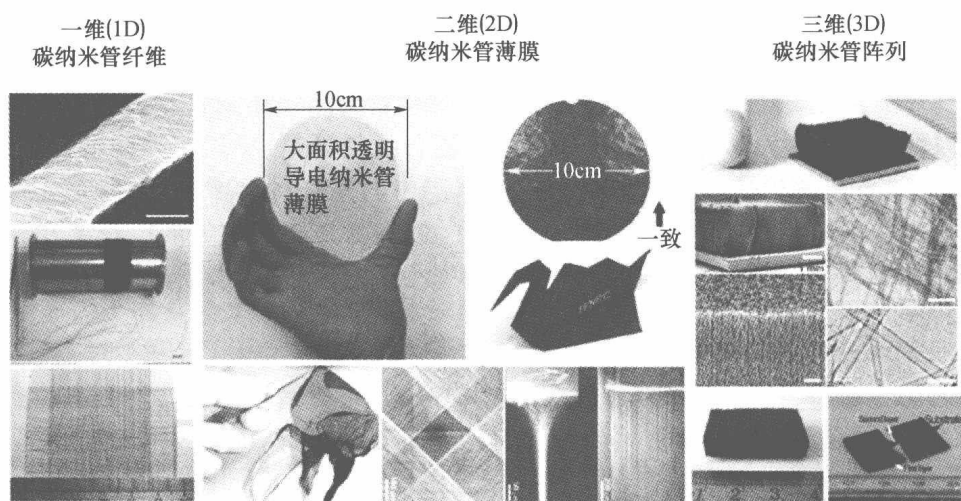


图 1-2 碳纳米管宏观组装结构:碳纳米管纤维、薄膜与阵列^[11]

1.3.1 溶液法制备碳纳米管薄膜

1995 年, W. A. Heer 等^[12]将由电弧法制备得到的碳纳米管与色谱纯级乙醇进行混合、超声处理,并离心除去大的碳纳米管团聚颗粒,随后将该碳纳米管分散液刮涂在多孔陶瓷板过滤板表面,从而获得了碳纳米管薄膜材料。1998 年, Smalley 等^[13]通过将碳纳米管薄膜在多孔的滤纸上进行抽滤,获得了碳纳米管随机分布的碳纳米管薄膜材料,并将这种材料命名为碳纳米管巴基纸。从结构上看,碳纳米管薄膜类似于传统的短切纤维毡。

1.3.2 化学气相沉积法制备碳纳米管薄膜

另外一种常用的碳纳米管薄膜制备方法是浮动催化化学气相沉积法。该方法由我国天津大学李亚利教授在英国剑桥大学 Alan Windle 教授课题组访学期间,于 2004 年在《科学》期刊上报道^[14]。该工艺主要步骤可以简述为将碳源、催化剂、促进剂等由载气带入高温的炉体,在炉体中碳源裂解,并在催化剂表面生长碳纳米管,大量的碳纳米管缠绕形成连续的网络结构,然后从炉体的另一端拉出形成碳纳米管薄膜材料^[14,15]。基于这一技术,国内外已经成立了多家公司进行碳纳米管薄膜及相关产品的研发。其中,美国 Nanocomp 公司^[16]成立于 2004 年,目前已具备了碳纳米管薄膜(图 1-3)的产业化制备能力,成为目前全球最大的碳纳米管薄膜供应商。该碳纳米管薄膜具有非常优异的导电性,美国宇航局(NASA)在 2011 年发射的木星探测飞船上利用此碳纳米管薄膜代替铝箔作为静电释放材料使用,以实现飞船结构的减重。以色列 Tortran 公司于 2007 年从剑桥大学引进该技术进行碳纳米管薄膜的产业化。国内碳纳米管薄膜的产业