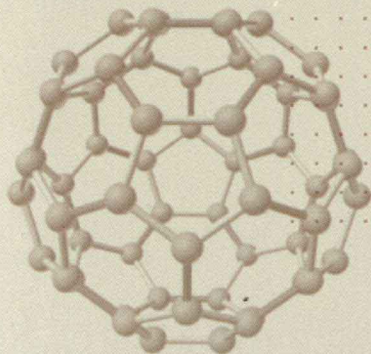
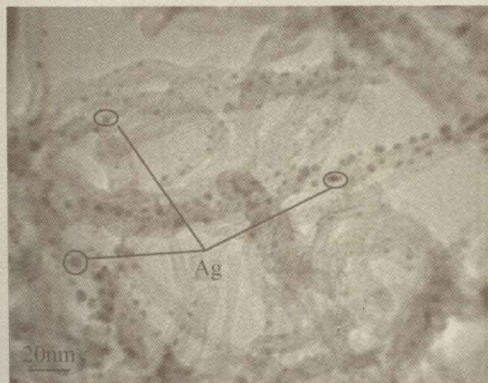
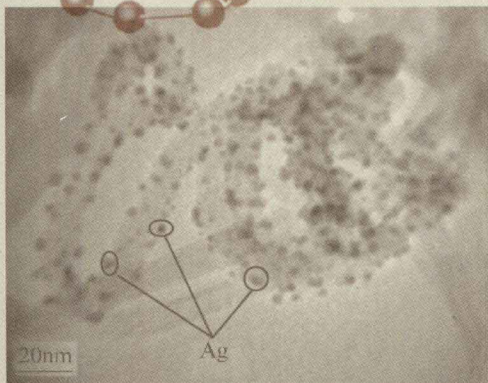
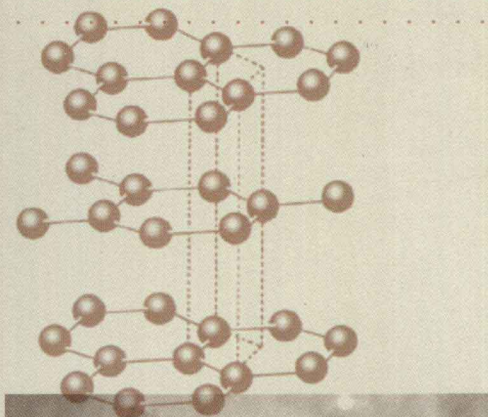


碳纳米管改性 及其复合材料

TANNANMIGUAN GAIXING
JIQI FUHE CAILIAO

辛菲 著



化学工业出版社

碳纳米管改性及其 复合材料

TANNAMIGUAN GAIXING JIQI FUHE CAILIAO

辛菲 著



化学工业出版社

· 北京 ·

早在 1952 年，前苏联科学家在透射电子显微镜下就曾观察到碳纳米管这种物质，不过这一重大发现并未得到重视。1991 年日本 NEC 的电镜学家饭岛澄男（Sumio Iijima）博士在用透射电子显微镜观察直流电弧法制备富勒烯时形成的阴极沉淀物时，发现了由几个石墨层形成的同心管状新结构，饭岛将其命名为碳纳米管。在这之后，碳纳米管进入了人们的视野。大量的科学家对碳纳米管的结构和性能进行了详尽的研究，这些研究证实了碳纳米管具有优异的力学性能、电学性能、光学性能、热学性能及生化性能，为碳纳米管的应用打下了基础。

在 20 世纪 90 年代，虽然碳纳米管已经引起了人们的广泛兴趣，但是由于其昂贵的价格使得碳纳米管的应用只是存在于实验室的研究上，而用量也在几十到几百毫克。随着碳纳米管制备技术的不断发展，碳纳米管的价格也逐步下降，现在只需几十元人民币就可以买到一克质量很好的碳纳米管，这为碳纳米管从实验室走向工业应用提供了可能。碳纳米管可以用在金属材料、陶瓷、有机聚合物材料方面。最初的应用只是简单地将碳纳米管加入到这些材料中制备成复合材料，但是随着技术的进步，碳纳米管改性技术在近 10 年发生了突飞猛进的发展。碳纳米管的改性技术可以分为共价键改性和非共价键改性，根据使用需要各有其优缺点。像点击化学之类的新颖化学合成方法也被用在碳纳米管的改性技术上，聚合物接枝碳纳米管也成为改性技术较为关注的重点。这些都为碳纳米管的应用提供了更好的机会。

本书详细介绍了碳纳米管的起源、性能和制备方法，并对碳纳米管的改性技术进行了详尽的介绍。碳纳米管在聚合物中的应用也是本书的重点，分别按照聚烯烃，聚酯和其它类型聚合物的聚合物种类将碳纳米管在这些聚合物中的应用做了详细的介绍，包括复合材料的制备方法、材料各项性能的提高等。石墨，炭黑和石墨烯也在本书最后一章中简单进行了介绍。

目前，关于碳纳米管及其在聚合物中的应用情况的研究还在进行，有关其对聚合物性能的影响因素及原理都还没有十分透彻，随着科学技术的发展，书中的一些观点和提法需要不断更新。由于作者水平有限，书中可能会存在一些不足，恳请读者提出宝贵意见。

本书在写作过程中得到了新加坡南洋理工大学的李林教授，潘

前言

FOREWORD

碳纳米管改性及其复合材料 TANNAMIGUAN GAIXING JIQI FUHE CALIAO

永正博士等的帮助，对他们的帮助表示感谢。我还要感谢我的妻子和女儿对我的支持，她们对我工作的理解和支持对本书的写作起到了重要的作用。

本书的出版得到了国家 863 计划（2010AA065103）项目资助。在此表示感谢！

编者
2012 年 5 月

第 1 章 碳纳米管的制备与性能

1/

1.1 概述	2
1.2 碳纳米管的制备方法	5
1.2.1 电弧法	6
1.2.2 激光蒸发法	7
1.2.3 化学气相沉积法	8
1.3 碳纳米管的纯化方法	12
1.3.1 多壁碳纳米管的纯化方法	12
1.3.2 单壁碳纳米管的纯化方法	13
1.4 碳纳米管的性能	15
1.4.1 碳纳米管的力学性能	15
1.4.2 碳纳米管的电学性能	18
1.5 研究进展	20
参考文献	22

第 2 章 碳纳米管的改性技术

25/

2.1 概述	26
2.2 共价键改性	26
2.2.1 侧壁含羧基的碳纳米管	27
2.2.2 侧壁含羟基的碳纳米管	28
2.2.3 不同化合物对碳纳米管的改性	29
2.3 非共价键改性	29
2.3.1 表面活性剂改性碳纳米管	30
2.3.2 硅烷偶联剂改性碳纳米管	30
2.3.3 金属纳米颗粒改性碳纳米管	31
2.4 点击化学方法改性	31
2.4.1 点击化学	31
2.4.2 点击化学方法改性碳纳米管	32
2.5 聚合物改性碳纳米管	33
2.5.1 “接枝到表面”改性方法	34
2.5.2 “从表面接枝”改性方法	43
参考文献	54

第 3 章 聚合物/碳纳米管纳米复合材料的制备方法

57/

目 录

CONTENTS

碳纳米管改性及其复合材料

TANNANIGUAN GAIXING JIQI FUHE CALLIAO

3.1 概述	58
3.2 溶液混合法	58
3.3 熔融混合法	60
3.4 原位聚合法	64
参考文献	65

第4章 聚烯烃/碳纳米管复合材料

69

4.1 引言	70
4.2 聚丙烯(PP)/银纳米颗粒改性碳纳米管纳米复合材料	70
4.2.1 制备方法	70
4.2.2 材料性能	71
4.3 PP/硅烷偶联剂改性碳纳米管纳米复合材料	79
4.3.1 制备方法	79
4.3.2 材料性能	79
4.4 PP/TritonX-100 改性碳纳米管纳米复合材料	87
4.4.1 制备方法	87
4.4.2 材料性能	87
4.5 PP/SDS 改性碳纳米管纳米复合材料	94
4.5.1 制备方法	94
4.5.2 材料性能	94
4.6 聚苯乙烯(PS)/银纳米颗粒改性碳纳米管纳米复合材料	95
4.6.1 制备方法	95
4.6.2 材料性能	96
4.7 研究进展	98
参考文献	98

第5章 聚酯/碳纳米管纳米复合材料

101

5.1 概述	102
5.2 聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)/碳纳米管纳米复合材料	102
5.2.1 制备方法	102
5.2.2 材料性能	103
5.3 PET/SDS 改性碳纳米管纳米复合材料	110
5.3.1 制备方法	110
5.3.2 材料性能	111
5.4 PET/聚乙二醇(PEG) 改性碳纳米管纳米复合材料	117

5.4.1 制备方法	117
5.4.2 材料性能	118
5.5 研究进展	118
参考文献	119

第 6 章 其它聚合物/碳纳米管纳米复合材料 121/

6.1 概述	122
6.2 聚氨酯/改性碳纳米管纳米复合材料	122
6.2.1 制备方法	122
6.2.2 材料性能	122
6.3 聚酰亚胺/改性碳纳米管纳米复合材料	125
6.3.1 制备方法	125
6.3.2 材料性能	126
6.4 环氧树脂/改性碳纳米管纳米复合材料	128
6.4.1 制备方法	128
6.4.2 材料性能	130
6.5 研究进展	131
参考文献	132

第 7 章 其它含碳填料 135/

7.1 石墨	136
7.1.1 石墨的结构	136
7.1.2 石墨的性质	136
7.1.3 石墨的用途	137
7.2 炭黑	138
7.2.1 炭黑的结构	139
7.2.2 炭黑的生产方法	139
7.2.3 炭黑的分类	140
7.2.4 炭黑的用途	140
7.3 石墨烯	141
7.3.1 石墨烯的结构	142
7.3.2 石墨烯的制备方法	144
7.3.3 石墨烯的性质	145
7.3.4 石墨烯的用途	147
参考文献	149

第1章

碳纳米管的制备与性能

Chapter 1

碳纳米管改性及其复合材料

TANNANIGUAN GAIXING JIQI FUHE CAILIAO

1.1 概述

碳是地球上最丰富的元素之一，具有多种同素异形体。如木炭、石墨、炭黑等被用来制作绘画、写作和印刷材料；焦炭和木炭是普遍使用的燃料；钻石在工业上被用来制作成切割工具，并且由于天然钻石的稀有和漂亮使得它成为价值高昂的珠宝。19世纪末随着电子工业的发展对石墨的需求日益加大，1896年美国人 Edward Acheson 成功合成出了人工石墨。20世纪50年代碳纤维的出现给工业界提供了一种新的超强材料，而通用电气公司对钻石的人工制造更使得钻石在工业上的大量应用成为可能。1985年，利用激光蒸发石墨，Kroto 等发现了 C_{60} ，受到美国著名建筑学家 Buckminster Fuller 穹形结构建筑的启发，Kroto 等将 C_{60} 的结构确定为由十二个五元环和二十个六元环组成的封闭笼形结构，并将其命名为 Buckminsterfullerene，而将这一类具有封闭笼形的分子统称为 Fullerene，也就是富勒烯（见图 1-1），而对于具体的分子则直接称“碳 XX”（XX 为原子数），如 C_{60} 称为碳六十， C_{70} 称为碳七十等。

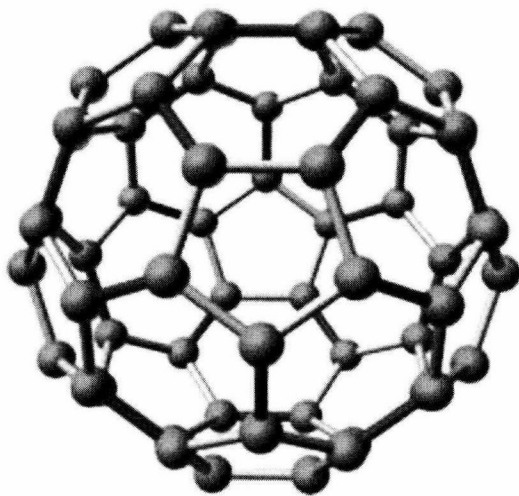


图 1-1 富勒烯的结构

1991年，日本 NEC 的电镜学家饭岛澄男（Sumio Iijima）博士在用透射电子显微镜观察直流电弧法制备富勒烯时形成的阴极沉淀物时，发现了由几个石墨层形成的同心管状新结构（见图 1-2），饭岛将其命名为碳纳米管。实际上早在 1952 年，前苏联科学家在透射电子显微镜

下就曾观察到碳纳米管这种物质，并把这一发现发表在了当时前苏联国内的刊物上，不过这一重大发现未被得到重视。其他一些研究人员之后也看到甚至制造出来了碳纳米管，但由于当时人类科学知识的局限，特别是对纳米技术和富勒烯尚不了解，因而并未认识到它是碳的一种新的重要形态。但是饭岛是第一个真正提出碳纳米管概念和结构的人，正是由于饭岛的工作推动了碳纳米管以至于整个纳米领域的蓬勃发展，因此，将碳纳米管的发现归功于饭岛也是不无道理的。

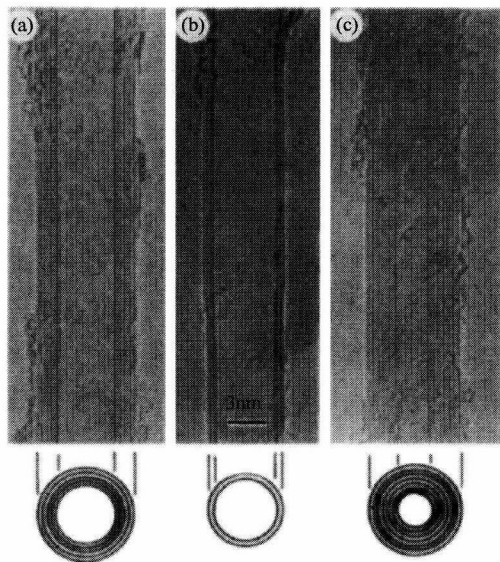


图 1-2 碳纳米管的 TEM 照片

此后，碳纳米管的研究发展迅速。根据 ISI Web of Knowledge 上的数据，关于碳纳米管的文章从 2000 年的 1162 篇发展到 2011 年的 14416 篇，平均每年增长约 1200 篇（见图 1-3）。这些发展一方面体现在利用碳纳米管的电学特性上，2001 年的一篇《Science》杂志的封面就是由碳纳米管构成的逻辑电路。另一方面体现在碳纳米管优异的力学性能上。用电子显微镜和扫描探针显微镜对碳纳米管所做的测试已经证明了碳纳米管是目前所知材料中最硬和最强的材料，再加上它自身的低密度（它的密度只有普通钢的 1/6，而强度却是钢的 100 倍），使得它被广泛应用在航空航天、运动器材、汽车等领域。

比较有趣的是科幻小说作家 Arthur C. Clarke 在他 1979 年出版的小说《天堂的喷泉》（the fountains of paradise）提到了一种地球-太空

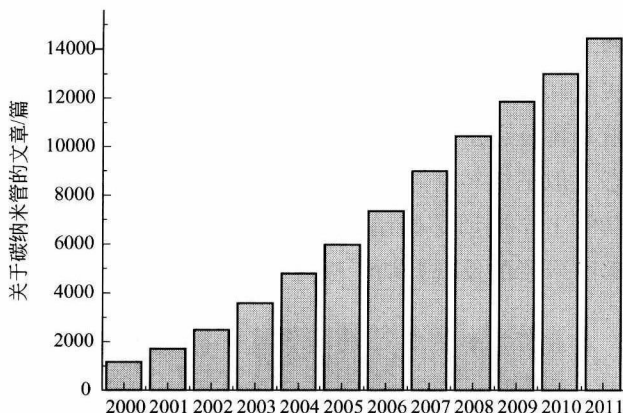


图 1-3 2000 年~2011 年发表的关于碳纳米管的文章数量

电梯，而碳纳米管是目前已知材料中唯一的一种可以从月球悬挂到地球而不会被自身重量所压坏的材料，1997 年 8 月的《American Scientist》杂志就是以碳纳米管为材料制作的太空电梯的模拟图作为杂志的封面。在这些领域中应用最多的是将碳纳米管作为一种增强填料加入到基体材料之中，碳纳米管复合材料的研究已经成为碳纳米管研究中的主要研究方向。

完美的碳纳米管可认为由单层或多层类石墨片卷曲而形成的无缝碳纳米管，两端通常为半球形的大富勒烯分子封住（见图 1-4）。碳纳米管根据石墨片层数分类，可分为单壁碳纳米管和多壁碳纳米管（见图 1-5）。1991 年饭岛发现的就是含有多层石墨层的多壁碳纳米管。1993 年，NEC 的饭岛和市桥（Toshinari Ichihashi）以及 IBM Almaden 研究中心的 Donald Bethune 和其同事分别独立合成出了单壁碳纳米管。单壁碳纳米管仅包含一层石墨烯，直径一般为 1~6nm。目前，发现的单壁碳纳米管直径最小可达到 0.4nm。当单壁碳纳米管的直径过小或过大会

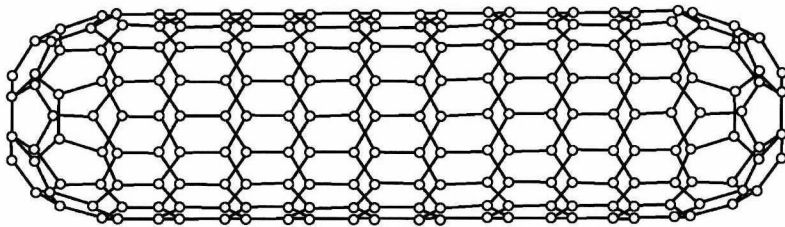


图 1-4 碳纳米管的结构

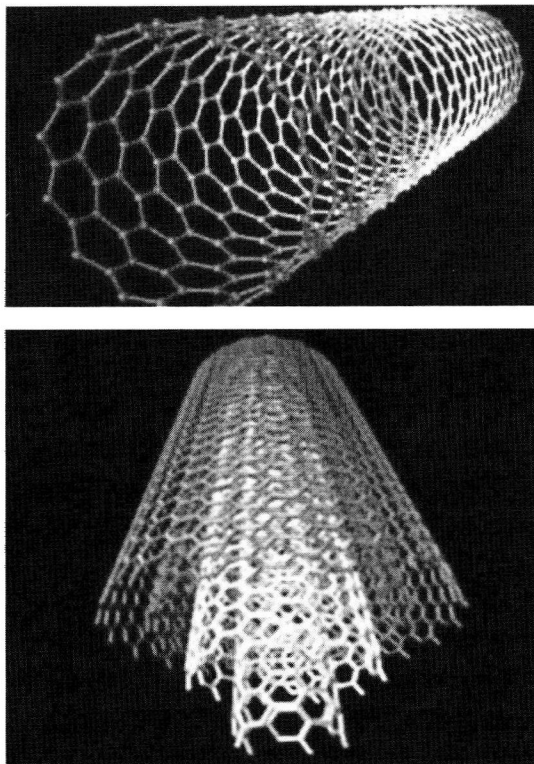


图 1-5 单壁碳纳米管（上）与多壁碳纳米管（下）

不稳定，会发生管壁的塌陷。多壁碳纳米管包含两层以上石墨烯片层，片间距离为 $0.34\sim 0.42\text{nm}$ ，略大于石墨的层间距 0.334nm 。多壁碳纳米管在开始形成的时候，层与层之间很容易成为陷阱中心而捕获各种缺陷，因而多壁碳纳米管的管壁上通常布满小洞样的缺陷。与多壁碳纳米管相比，单壁碳纳米管是由单层圆柱形石墨层构成，其直径的分布范围小、缺陷少、具有更高的均匀一致性，相对来说具有更好的力学性能和电学性能。

1.2 碳纳米管的制备方法

碳纳米管的制备是对其进行结构表征、性能测试以及进一步应用研究的前提和基础。只有成功的批量制备出高质量的碳纳米管，才能对其进行利用，也才会使碳纳米管的实际应用变成可能。最早人们是在直流电弧法制备富勒烯的产物中发现碳纳米管的，因此人们首先想到的是利用电弧放电法来制备碳纳米管。经过近二十年的发展，目前制备碳纳米

管的方法多种多样,如电弧法、激光蒸发法、化学气相沉积法(CVD)、热解聚合法、激光法、微孔模板法、电解合成法、溶液法、离子辐射法、等离子体法、火焰法等,其中电弧法、激光蒸发法、化学气相沉积法是目前碳纳米管主要的制备方法。本章主要就这三种方法进行介绍。

1.2.1 电弧法

1991年饭岛发现的碳纳米管就是采用电弧法得到的,之后在1993年通过改进电弧放电条件以及在石墨阳极中掺入过渡金属催化剂等方法成功采用电弧法制得了单壁碳纳米管。现在所用的电弧法是在真空室中充入一定量的惰性气体,用填充有铁、钴和镍单质或合金作为催化剂的较细的石墨棒作为阳极,而较粗的石墨棒作为阴极。电弧法在碳纳米管的生产方法中占据着重要的地位,由于该方法成本较低,因此具有大规模制备碳纳米管的潜力。由直流电弧法制备的碳纳米管石墨化程度比较高,管壁平直,结构比较完美,其缺点是制备得到的碳纳米管产物杂质中除了无定形碳以外,还有催化剂颗粒、纳米碳粒子、石墨碎片以及各种富勒烯,使得产物纯度较低。由于电弧法单壁碳纳米管产物产率较高,多壁碳纳米管产率较低,所以目前主要用于生产单壁碳纳米管。

早期的电弧法与制备富勒烯的方法类似,唯一的小区别是设备中两个石墨电极在电弧法中是相距一段很短的距离,而不是像制备富勒烯时是保持接触的。采用这种方法,在电弧放电的过程中,两石墨电极之间保持一定的间隙,随着反应的进行阳极石墨棒不断被消耗,最后在阴极上沉积出多壁碳纳米管。但是在最初的实验中,这种方法的产率非常低。直到1992年,由与饭岛在同一个实验室工作的 Thomas Ebbesen 和 Pulickel Ajayan 提高电弧室的氦气压力,使碳纳米管的产量达到了克量级,大幅度地提升了阴极上碳灰中碳纳米管的产量,而且其纯度也大大提高,才使得电弧法成为批量生产碳纳米管的主要方法之一。

比较典型的电弧法制备碳纳米管的生产装置是带有一个观察孔的不锈钢真空室,其结构如图 1-6 所示。真空室与带有真空泵的真空管线相连,另一边连有氦气供应线路。连续的氦气流通常在 1 个大气压的压力下进入真空室。电极是两个石墨棒,其中阳极的石墨棒直径大约是 6mm,阴极石墨棒的直径大约是 9mm。阴极石墨棒需要带有有效的水冷装置,而阳极石墨棒也需要不时的进行冷却。阳极石墨棒的位置可以在真空室外进行调节以使得两极石墨棒在产生电弧时保持恒定的间隙。

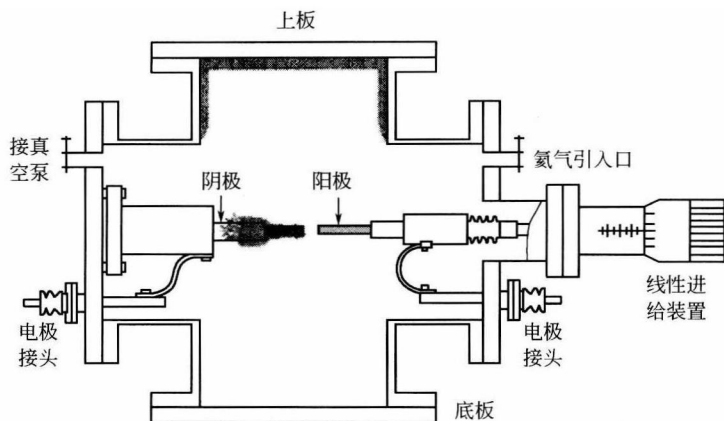


图 1-6 电弧法生产设备示意图

产生电弧所用的直流电压一般在 20V，电流根据使用的石墨棒的直径、间距、气压等条件来决定，通常是 50~100A。

其具体工艺是：在抽真空后，将一定压力的 He、Ar 等惰性气体或氢气充入真空室中。当压力恒定后，在两电极间加上电压，将阳极石墨棒缓慢地靠近阴极石墨棒直到产生电弧。电弧保持稳定后，将两极石墨棒的间隙保持在大约 1mm 左右，此时腔内温度高达 4000~6000℃，阳极石墨炭棒在电弧高温下蒸发，一般会每分钟消耗掉几毫米。碳原子在催化剂颗粒的催化作用下组合成碳纳米管，在阴极表面和反应室内腔沉积。在阳极石墨棒完全消耗掉后，关闭电源，待冷却到室温放气后打开真空室，将产物从阴极表面和反应室内腔刮下取出。电弧法的合成速度是非常快的，大约是 20~100mg/min，但是放电只能够持续几分钟。

在使用电弧法制备碳纳米管时，很多因素都对最终产物的产率和纯度存在影响，其中最重要的是惰性气体的压力及电弧放电时电流的大小。如前文所提过的，增大氦气的压力有助于产量和纯度的提高。电流也应该是在保持稳定电弧的情况下越小越好，因为过高的电流会使碳纳米管烧结成束，严重的会变成不含碳纳米管的坚硬碳层。其它的条件如对电极石墨棒的冷却，惰性气体的选择也是应该注意的问题。

1.2.2 激光蒸发法

1995 年 Smalley 研究小组首先采用激光蒸发法在 1200℃ 下用激光蒸发石墨棒得到了纯度达 70%、直径均匀的单壁碳纳米管束。X 射线衍射和电子显微镜检测结果表明单壁碳纳米管具有统一的直径，并通过

范德华力自组织集结成束状结构，每根管束包含 100~500 根单壁碳纳米管。激光蒸发法制备碳纳米管的设备如图 1-7 所示。

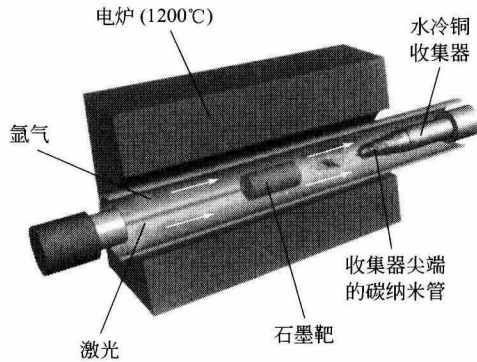


图 1-7 激光蒸发法设备示意图

其具体工艺是：以高纯的 Fe、Co、Ni 等过渡金属及其合金与石墨进行混合，经高压压制成片状石墨靶材，将石墨靶置于高温炉中并升温到 1200℃，在惰性气体（He）环境下，用脉冲强激光轰击石墨靶的表面，使碳原子和金属催化剂从石墨靶上蒸发，碳原子团簇在催化剂的作用下在气相中形成碳纳米管，同时利用载气将产物带到另一端的水冷铜收集器上得以收集。

可以通过改变石墨靶上催化剂的种类和组合、电炉的温度、载气流量和激光的辐射能量获得不同纯度、结构、形态、直径和层数的碳纳米管。激光蒸发法可以制得晶化程度和纯度都较高，管径很小的单壁碳纳米管。但是由于采用激光进行制备，所以设备复杂、昂贵，成本较高，而且产量较低，不太适于大规模生产。

尽管激光蒸发法的高成本制约了它的广泛使用，但是数个科学小组仍然不断对这种方法进行完善和改进，增加其制备单壁碳纳米管的产量。1999 年，Iijima 的小组使用 1kW 的 CO₂ 激光轰击含有 Co/Ni 的石墨靶制备单壁碳纳米管，发现即使在室温下也可以获得单壁碳纳米管，但是温度升高到 1100~1200℃ 可以大幅度的提高碳纳米管的产率；激光脉冲间隔时间越短，碳纳米管产率越高，而碳纳米管的结构并不受脉冲间隔时间的影响。

1.2.3 化学气相沉积法

电弧法和激光蒸发法虽然可以获得质量优良的碳纳米管，但是它们都存在产量较低的问题，不太适宜批量化生产。化学气相沉积法

(CVD) 则可以大批量的生产碳纳米管。化学气相沉积法早在 20 世纪 70 年代就已经出现了, Baker 的小组在采用金属 Ni 催化剂热解乙炔气体制备碳纤维方面做出了突出的工作。他们发现在铁催化剂存在的情况下, 最大沉积速率发生在 550℃。Oberlin 等也发现了管状的碳纳米管结构, 由于当时还没有提出碳纳米管的概念, 所以称它为中空纤维。但是, 他们的研究成果对催化分解烃类化合物来制备碳纳米管是一个很好的启示。这也是 Iijima 提出碳纳米管这一概念后, 化学气相沉积法制备碳纳米管能成为广大科学家研究的热点的一个重要原因。化学气相沉淀法主要用于生产多壁碳纳米管。

化学气相沉积法是以过渡金属铁、钴和镍单质或它们一种或几种物质的化合物作为催化剂, 以含碳气体或液体, 如乙炔、乙烯、甲烷、苯、乙醇、一氧化碳等作为碳源, 在高温下 (500~1300℃) 进行催化分解, 或者直接热分解含铁、钴或镍的含碳化合物, 如二茂铁和五羰基铁等, 以过渡金属催化剂的纳米级颗粒作为生长碳纳米管的“种子”来制备碳纳米管。化学气相沉淀法制备碳纳米管反应条件较为苛刻, 需对反应温度、催化剂及气体流量比进行优化; 制备的多壁碳纳米管结晶度不高, 存在许多缺陷。化学气相沉积法是在高温条件下使含碳气体或液体分解从而为碳纳米管生长提供所需要的碳源, 这一点与电弧法中使用单质碳作为碳源不同。常用的催化剂为过渡金属元素及其化合物, 这是因为过渡金属元素在与碳形成碳化物时自由能变化接近零, 即碳原子与这些金属原子结合或分开时能量变化很小。因此在碳纳米管生长过程中, 碳在催化剂颗粒内部扩散以及从催化剂颗粒内析出时所需要的能量变化很小, 因而提供了有利于气相生长碳纳米管的基本动力学条件。

化学气相沉积法是最有可能实现碳纳米管大量制备的有效方法, 具有反应温度较低, 条件温和; 设备简单, 一般不需要其它辅助系统; 产量大, 更容易实现连续化; 产物收集方便, 设备稳定可靠等优点。但是缺点为制备的碳纳米管常常含有大量缺陷, 其产物石墨化程度不如通过电弧法和激光蒸发法制备的碳纳米管。目前化学气相沉积法装置主要可以分为固定床, 沸腾催化床, 喷淋催化床和双温区流动催化床这四类。

化学气相沉积法典型的固定床反应装置示意图如图 1-8 所示, 是化学气相沉积法最初的反应装置, 一般采用石英管作为反应室。其具体工艺是: 当对催化剂进行活化处理后, 在一定温度 (500~1300℃) 下, 通入一定比例的含碳气体 (如甲烷、乙炔、苯等) 与载气 (通常为氩

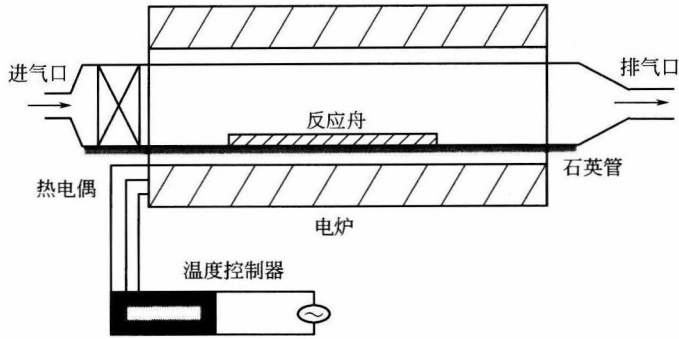


图 1-8 化学气相沉积法固定床装置示意图

气)。含碳气体在过渡金属 Fe、Co、Ni 等催化剂作用下进行催化分解，经过扩散和析出，生长出碳纳米管。

固定床反应装置中反应气体与催化剂接触面小、产量低。因此通过将固定床改成流化床，可使催化剂在炉内充分流动起来，增大催化剂有效利用表面积，增加有效催化剂量（见图 1-9）。当原料气体以一定的流速通过立式催化床中的气体分散板时，最初放置在气体分散板上的催化剂颗粒会被流过的气体吹散并保持在气流中，类似于液体的沸腾状态，这也是这种装置命名的来源。这种装置中由于催化剂颗粒一直保持运动状态，可以避免催化剂在高温下聚集成较大的颗粒，并能长时间

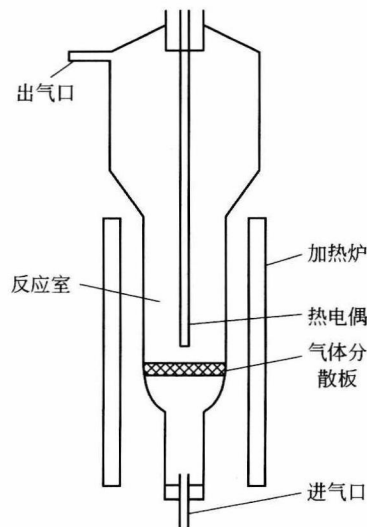


图 1-9 沸腾催化床示意图