

碳纳米管/高分子复合导电材料的研究进展

王安之^{1,2}, 吕满庚^{1*}

(1 中国科学院广州化学研究所, 广州 510650; 2 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要: 从碳纳米管的电性质出发, 对以它为填料的导电性复合材料的制备方法和研究进展进行了综述, 同时简单介绍了导电性复合材料电性质转变现象的理论分析模型, 最后对碳纳米管/高分子复合导电材料的研究前景作了一定探讨。

关键词: 碳纳米管; 复合材料; 导电材料

引言

通过掺入导电填料使绝缘的高分子材料获得导电性是一种简便而经济的制备导电材料的方法, 并且已经在电子、通信、热控、能源等行业中得到广泛的应用。从上个世纪 60 年代开始, 国际上就开始了复合导电高分子材料的研究, 并在 70 年代中期实现了工业化生产和应用, 发展速度异常迅猛。仅在美国, 复合导电高分子材料的需求量以每年 20%~30% 的速度递增, 而从事此方面研究开发的机构就有 200 多家。

常用来作为导电复合材料的基体材料一般是通用的塑料或者树脂, 如聚苯硫醚、聚乙烯、聚醋酸乙烯酯、聚酰胺、聚碳酸酯、聚氯乙烯、聚丙烯以及 ABS 塑料、环氧树脂、天然橡胶等。选用规则是综合考虑使用场合对机械性能、导电性能、耐久性等方面的要求, 以及产品的成型工艺、工程成本。导电填料的品种繁多, 以填料的属性对其区分, 则可分为碳系、金属系和金属氧化物系三类。经过长期的研究, 人们发现填料本身的几何状态和导电性质对复合材料的性能影响较大。自从 1991 年日本人 Iijima^[1] 在制取 C₆₀ 的实验中发现了碳纳米管(carbon nanotube, 简称为 CNT) 以来, CNT 以其优异的力学、电学和光学性能, 巨大的潜在应用价值得到全球科学家的广泛关注。

1 碳纳米管的性质

理想的碳纳米管可认为是由六角网格状石墨片层卷曲而成的无缝同心圆柱。按石墨层数目的不同, 碳纳米管可分为多壁碳纳米管(MWNT) 和单壁碳纳米管(SWNT)。碳纳米管具有管径小、长径比大的特点, 被视为准一维材料。SWNT 直径分布较小, 一般只有几个纳米。由于范德华力作用, SWNT 大多以集结成束的形态存在, 每束含几十到几百根 SWNT, 束的直径约几十个纳米。MWNT 内径与普通 SWNT 的直径相当, 外径随管壁层数的变化一般为几个到几十个纳米, 各层间距为 0.34nm^[2]。碳纳米管的轴向长度为微米至厘米量级。用长径比(aspect ratio) 来表示 CNT 的大小, 其值在 10³ 量级或者更大。

碳纳米管的另一个特征是它的手性, 可用特征矢量 $C_h = na + mb$ 来描述。C_h 是在平铺的六角网格状石墨晶片上, 连接碳纳米管上两个等价碳原子的向量。a 与 b 是石墨平面的结构矢量。参数 n, m 皆为整数。手性角 θ 是矢量 C_h 与 a 的夹角。

经量子化学计算, SWNT 的直径和手性能够决定它们是否具有导体或者半导体性质^[3,4]。扶手椅式

基金项目: 本项目得到中国科学院“百人计划”经费资助;

作者简介: 王安之(1981-), 中国科学院广州化学所在读硕士研究生, 主要从事纳米复合材料和聚合物功能材料的研究;

* 通信联系人, E-mail: mgli@gic.ac.cn.

SWNT(特征矢量 C_h 的参数 $n = m$, 手性角 $\theta = 30^\circ$) 具有导电性。其它的 CNT, 如锯齿型的特征矢量参数为 $(n, 0)$ 且手性角 $\theta = 0^\circ$, 只有当无量参数 $n - m = 3p$ (p 是整数), 才可能为导体; 当 $n - m \neq 3p$, SWNT 一般呈半导体性质。不过这些规律未考虑管径对键长和键角的影响。扫描隧道显微镜实验^[5,6]证实了上述结论。Allaouia 等也发现 SWNT 的手性可影响它的导电性, MWNT 的导电性则受各石墨层手性结构的综合影响^[7]。

人们还发现碳纳米管的导电能力受到温度的影响^[8,10]。Fischer 等^[8]检测到 SWNT 具有良好的导电性, 其成束的电阻率可低至 $0.06 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ 。在低于特定温度 T^* 时, SWNTs 电阻随温度上升而降低; 但高于 T^* 时电阻值随之上升。例如单个 SWNT 束的 T^* 是 35K, 未取向的 SWNT 在伴生膜和压制膜中分别是 180K 和 210K。只含有两层石墨层的双层碳纳米管(DWNT) 其电性能与 SWNT 相近, 纯化前后 DWNT 的 T^* 分别是 110 和 55K^[9]。Dai 等^[10]发现 MWNT 的电阻一般随温度下降而上升, 显示了半导体的性质。室温下单根 MWNT 电阻率为 $8 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$, 要大于高取向度石墨的电阻。

碳纳米管的形变可带来电导值的变化。Tomblor 等^[11]发现 SWNT 的电导率可因形变而产生 2 个数量级的变化。紧束缚算法(the tight-binding calculation)表明在局部弯曲时, 扶手椅式 SWNT 的原子发生 sp^2 到 sp^3 的变化, 电导值随之降低。不过 Paulson 等^[12]发现 MWNT 的电阻值没有随形变而变化。经 Liu 等^[13]细致研究, 发现导电性 CNT($n - m = 3p$) 形变后电子能带产生一定的能隙, 从而变成半导体; 除非施力情况特殊, 才会保持导电性。而半导体性质的 CNT 形变后电子能隙保持, 不会变得具有导电性。

最近 Yang 等^[14]的研究发现 MWNT 电子的传输为漫散射而非弹道性传输。MWNT 的导电能力虽然具有各相异性, 但轴向的电导率与垂直轴方向的电导率相比, 不过是后者的 20 ~ 30 倍; 石墨的层内与层间电导率比值高达 $10^3 \sim 10^4$ 。而且 MWNT 不同层间的导电能力也远大于石墨的层间导电能力。Yang 认为是 MWNT 之间的联结造成了这样的结果, 由此他对 MWNT 横向导电机制提出一个新模型: 电子不仅能够单个 MWNT 内不同层间跃迁(层间距仅 $0.34 \sim 0.39 \text{ nm}$), 而且在 MWNT 最外层表面沿周长方向弹道性传输。对石墨来说, 电子跃迁是各石墨层间的主要导电方式。

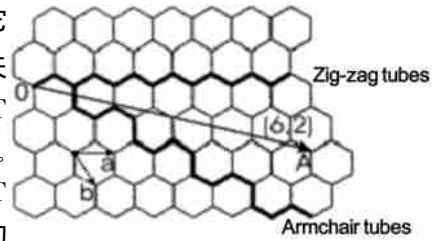


图 1 碳纳米管的手性矢量在石墨片层上的表示
Figure 1 A graphene sheet with chiral vectors of CNT

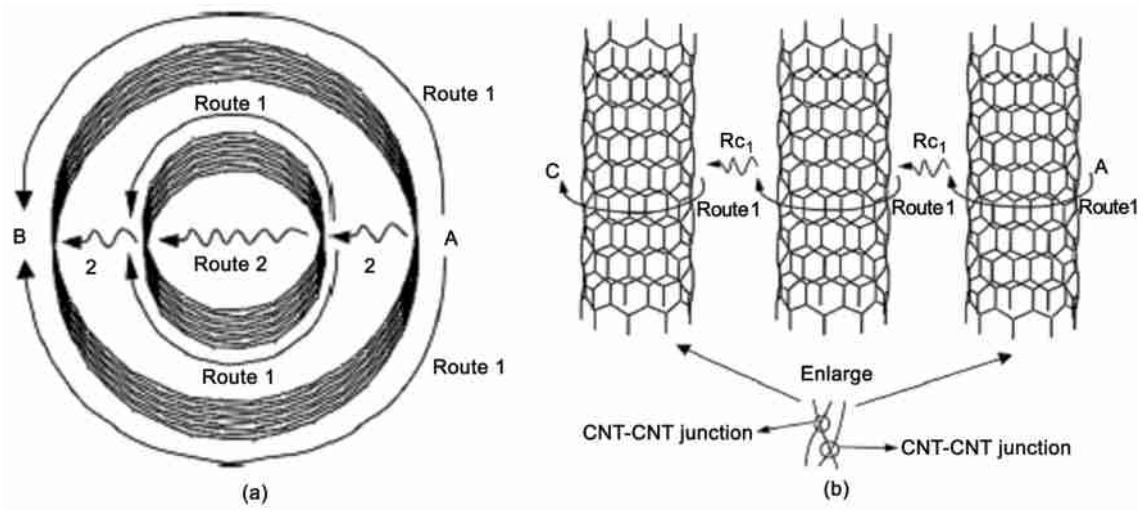


图 2 电子在 MWNT 内(a)和之间(b)横向传输示意图

Figure 2^[14] Schematic diagram of the electron transverse transport (a) within one MWNT and (b) in aligned MWNTs

2 碳纳米管与高分子基材的复合

类似于利用碳纳米管的力学性质来增强基材的机械性质, 通过与碳纳米管复合来制取导电性高分子

材料时,提高碳纳米管在聚合物基材中的分散均匀程度是至关重要的。超声波分散、机械搅拌、加入表面活性剂、对碳纳米管表面进行化学修饰等手段都曾被用于碳纳米管的分散。从碳纳米管与基材间的作用本质来看,以上手段可分为物理混合和化学复合两种。化学修饰法属于化学复合手段;其它的方法由于没有破坏碳管的结构,基材与碳管、或者基材通过表面活性剂与碳管以分子间作用力结合在一起,都属于物理混合手段。

2.1 物理混合方法

碳纳米管表面平整,性质稳定,化学活性低。制备碳纳米管复合材料最简单的方法就是将其与基材直接混合。在将碳管作为增强组分加入聚合物中时,很多研究表明简单的物理混合不能达到理想的分散效果,即使在微米量级上碳管也没有均匀的分散^[15],对材料的机械性能也没有很大的提升^[16]。不过,O'Connell等^[17]通过对聚乙烯吡咯烷酮(PVP)和碳纳米管的水溶液进行长时间的超声振荡处理,使碳纳米管表面上包裹了一层水溶性的线性高分子PVP,制得水溶性的SWNT,发现PVP破坏了SWNT之间的范德华作用力,不再形成束状结构。不过,Konstantin^[18]的研究表明,高能量超声振荡可导致碳管的断裂,从而影响碳管的力学或电性质。

Allaouia等^[19]将热分解气相沉积法制得的MWNT直接混于环氧树脂中,得到电渗流阈值是复合材料中CNT质量含量在0.5%(wt)~1%(wt)范围内。结果表明,相对于纯聚合物基质,MWNT含量为1%(wt)时即得到杨氏模量和屈服强度分别提高100%和200%的复合物,并得到满足抗静电要求的电阻率值。实验中他们发现直径和结构不一致的MWNT相互缠结,无规分布;此时提高CNT浓度不一定对提高材料的性能有效。

Kymakis^[20]的研究表明碳管在聚合物基材中的分散状况可影响两者之间的力学、电学性质传导。聚合物的玻璃化转变温度、碳管表面状况、表面活性剂和混合条件均对其分散有影响。表面活性剂有离子型的十二烷基磺酸钠——常与水溶性的PVA或聚碳酸酯配合使用。对于环氧树脂,非离子型的表面活性剂要与有机溶剂配合使用。电弧放电法制得的SWNT(纯度60%)与poly(3-octylthiophene)(P3OT)分别溶于氯仿然后用超声波振荡混合。制成100nm的薄膜测其电性质,随CNT浓度从0到20%(wt),电导率提高5个级数。

Martin等^[21]通过调节搅拌速度,制得一系列的复合物。通过对比复合物的性能,他们发现超高速搅拌不是必需的,适当的搅拌速度足以使MWNT均匀分散。碳管稳定分散的原因是其表面的负载电荷,所以加入反离子可降低碳管的分散程度。温度升高使碳管束的状态趋于一致,而团聚速度也加快。碳管本身的大小对它在基材中的分散程度产生影响:长径比大的碳管在基材中分散更均匀,更易形成导电通路;长径比小的CNT在基材中团聚速度明显快于前者,但在电渗流阈值附近它使复合材料的电导率的变化更大。Sandler^[22]用机械搅拌法使CNT与环氧树脂复合,得到0.0025%(wt)的超低电渗流阈值。利用渗流理论解释渗流阈值时,得到反映导电网络纬度的参数 t (在二维或者三维状况下分别是1.3或2.0)低于理论值。他指出: t 值的降低并不意味网络纬度的降低,而反应了碳管的聚集对导电网络形态的影响;在弱连接或断开的填料网络间电子受热激发跃迁也致使指数 t 变小^[23]。

2.2 化学复合法

物理混合法的缺点是碳纳米管在复合材料中的分散是一种静态弱平衡,一旦材料的温度升高、分子热运动加剧,碳管的分散状态就会遭到破坏,而重新发生团聚。碳管进行化学修饰的前提是使它表面带静电或者是易于参加反应的基团(如—OH或—COOH)。碳纳米管的前处理一般采用氧化法,主要是利用氧化剂对碳纳米管的表面缺陷和两端极性突出部进攻,使之带上含氧基团。主要的氧化方法有气相氧化法、液相氧化法、固相氧化法和电化学氧化法。氧化程度和反应速率可通过控制氧化反应的时间和氧化剂的用量等参数来达到目的。氧化之后的碳纳米管与改性剂或者高分子单体反应,表面结构和状态得以改变,从而达到与基材均匀混合的目的。

Nogales等^[25]将氧化处理的SWNT与聚对苯二甲酸丁二酯原位共聚,制得电渗流阈值为0.2%(wt)的热固性复合物,显示了化学方法处理的CNT用于制备导电性复合材料的优越性。

Smith Jr 等^[29] NASA 的研究人员将氧化处理的 SWNT 用硅氧烷偶联剂与聚酰亚胺复合, 制得电渗流阈值在 0.03% (wt) 复合物, 不仅在很低的 SWNT 浓度达到抗静电目标的电阻值, 而且保证了材料的透光性和强韧性。

Yoon^[24] 将 CVD 法制得的 MWNT 在不同浓度的 HNO_3 和 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NH}_4\text{OH}$ 溶液中, 变化反应温度和时间进行氧化处理, 之后将氧化的 MWNT 与双酚 A 型环氧树脂复合。制得样品的红外光谱表明, 无论是酸还是碱处理, 都给 MWNT 的外壁和端帽部位带来含氧官能团; 而且氧化条件越强, MWNT 壁上带官能团越多。这些官能团消弱了碳纳米管之间的范德华力, 增强碳纳米管与环氧树脂间作用力。同时, TEM 图显示氧化条件越强, 碳纳米管的结构破坏越大。样品经过电导性检测, 证明碳纳米管被氧化后使材料电渗透阈值增大; 弱碱处理对碳纳米管的破坏要小, 相应的复合物电性能转变阈值低, 而电导率值更高。

3 导电性复合材料的理论解释

导电性复合材料是在绝缘高聚物中掺入导电性填料使材料整体表现出导电性能。这种性能由填料提供载流子来实现。导电机理可分解成导电网络形成和载流子传输方式两个方面内容。

导电网络形成机理有热力学理论^[28] 和 1972 年 Butch 提出的无限导电网链理论^[27]。无限导电网链理论认为在高聚物体系中, 导电性填料的浓度达到某一临界值后, 会“排队”形成一个无限导电网链。载流子经过这个网络从高聚物的此端到达彼端, 从而使绝缘体变成了半导体或者导体。体系的导电性取决于其中填料网络的连接质量。热力学理论认为, 高聚物与填料的界面效应对导电网络的形成影响巨大。在复合材料的制备中, 填料粒子的自由表面由于高聚物的不润湿接触, 积累了过量能量。随填料增加, 界面能过剩不断增大。因此, 导电填料的临界浓度是一个与体系界面能有关的参数。当体系界面能过剩达到一定程度, 导电粒子开始形成导电网络, 宏观上表现为体系的电导率突然上升。

载流子在导电网络中的传输有导电通道、量子隧道导电和场致发射^[29] 三种机理解释。导电通道机理是指复合材料中导电填料能够相互接触形成导电通道网链, 而使材料得以导电。在填料较多的条件下, 主要是导电通道起主要作用。复合材料的直流电导率 (σ) 与填料浓度的关系用标度定律^[30] 来描述是 $\sigma = \sigma_0 (p - p_c)^t$ 。 σ_0 实质是填料的本征电导率, 由于填料与基材存在接触电阻而使 σ_0 值有所偏差。 t 是临界参数, 与填料的形状有关。 p_c 是材料电导率突变点处的填料浓度值。用此机理可基本解释碳纳米管与高分子基材的复合情况。但不同实验者用不同模型来模拟电性质转变, 得到的临界参数 t 值不同, 他们的模型都没有普适性。许多模型没有考虑到基材和填料自身性质的影响, 因此对此方面的研究还需进一步完善。量子隧道效应和场致发射机理认为复合材料导电不是靠导电粒子直接接触导电, 而是由于热振动或者内部电场作用使载流子在粒子间迁移而形成电流。在低填料含量、低外加电压下, 导电粒子间距较大, 尚未形成导电通路, 此时隧道效应起主要作用; 在低填料含量、高外加电压下, 体系内部电场很强, 载流子将有很大的几率穿过高聚物界面层而跃迁到相邻粒子上产生电流, 即场致发射机理起主要作用。粒子间隙所带来的势能障碍值会随温度升高而降低。以公式表示热致隧导模型是: 直流电导率 $\sigma = \sigma_0 \exp [T_1 / (T + T_0)]$ 。这种模型在解释一些实验数据时实用性较好, 经进一步修正后有望成为解释导电性复合材料比较普适的理论模型。

4 展望

碳纳米管作为填料能有效地改进聚合物的电学性能和机械性能。尤其对于聚合物来讲, 提高其导电性可以解决聚合物材料介电常数大、易带静电等问题。目前这方面的研究焦点集中在基材的选取、碳纳米管的分散、材料的制备方法等方面。总之, 目的都是为在尽量低的电渗流阈值下, 使复合材料的电性能和机械、光学性能得到最优结合。对碳纳米管性质的开发和应用, 采用聚合物修饰方法初步显示出优越性。提高碳纳米管溶解性能使之在许多具体加工过程中的操控成为可能。

不过, 这些工作尚有一些不足。如复合材料的制备方法大部分仍然沿用旧工艺。这些工艺对解决微

米量级、甚至尺度更大的填料合适,但对纳米量级的碳纳米管来说仍显不足。为制备组成均一、稳定分布的碳纳米管复合材料,制备工艺还需进一步改进。电化学方法用于制备碳纳米管/聚合物复合材料已经显示出一定的优势,相关的研究工作需要进一步拓深。化学修饰法对提高碳纳米管在聚合物基材中的溶解大有裨益,但碳纳米管的导电性会不会由此造成损害尚属未知。这个问题应该在广泛使用化学方法处理碳纳米管之前优先解决。复合材料中碳纳米管和聚合物之间的相互作用机理还未有成熟的理论来解释,这个方面将需要投入大量的工作。另外,对复合材料的应用开发依然处在传统阶段,仍局限于碳纳米管或聚合物性能的改善及其应用,复合材料能否出现的新的性能尚待进一步探索。以上各个方面的工作对研究人员来说不仅是挑战,也是大有可为之处。

参考文献:

- [1] Iijima S. *Nature*, 1991, 354: 56 ~ 58.
- [2] Li W Z, Xie S S, Qian X, et al. *Science*, 1996, 274: 1701 ~ 1703.
- [3] Mintmire J W, Dunlap B I, White C T. *Phys Rev Lett*, 1992, 68: 631 ~ 634.
- [4] Saito R, Fujita M, Dresselhaus G, Dresselhaus M S. *Appl Phys Lett*, 1992, 60: 2204 ~ 2206.
- [5] Wilder J W G, et al. *Nature*, 1998, 391: 59 ~ 62.
- [6] Odom T W, et al. *Nature*, 1998, 391: 62 ~ 64.
- [7] Allauia A, et al. *Compos Sci and Technol*, 2002, 62: 1993 ~ 1998.
- [8] Fischer J E, Dai H, Thess A, Lee R, Hanjani N M, Dehaas D L, et al. *Phys Rev B*, 1997, 55: R4921 ~ 4924.
- [9] Wei J Q, et al. *Carbon*, 2003, 41: 2495 ~ 2500.
- [10] Dai H J, Wong E W, Lieber C M. *Science*, 1996, 272: 523 ~ 526.
- [11] Tomblor T W, Zhou C W, Alexseyev L, et al. *Nature*, 2000, 405(6788): 769 ~ 772.
- [12] Paulson S, Falvo M R, Snider N, et al. *Appl Phys Lett*, 1999, 75(19): 2936 ~ 2938.
- [13] Liu B, et al. *J Mech Phys Solids*, 2004, 52: 1 ~ 26.
- [14] Yang D J, et al. *Phys Lett A*, 2004, 329: 207 ~ 213.
- [15] Sandler J et al. *Polymer*, 1999, 40, 5967 ~ 5971.
- [16] Schadler L S, et al. *Appl Phys Lett*, 1998, 73: 3842.
- [17] O'connell M J, Boul P, Ericson L M, et al. *Chem Phys Lett*, 2001, 342: 265 ~ 271.
- [18] Shelimov K B, Eseraliev R O, Rinzler A G, et al. *Chem Phys Lett*, 1998, 282: 429 ~ 434.
- [19] Alhouia A, et al. *Compos Sci and Technol*, 2002, 62: 1993 ~ 1998.
- [20] Kymakis E, et al. *Synth Met*, 2002, 127: 59 ~ 62.
- [21] Martin C A, et al. *Compos Sci and Technol*, 2004, 64: 2309 ~ 2316.
- [22] Sandler J K W, et al. *Polymer*, 2003, 44: 5893 ~ 5899.
- [23] Reghu M, et al. *Phys Rev B*, 1994, 50(19): 13931 ~ 13941.
- [24] Kim Y J, et al. *Carbon*, 2005, 43: 23 ~ 30.
- [25] Nogales A, Broza G, Roslaniec Z, et al. *Macromolecules*, 2004, 37: 7669 ~ 7672.
- [26] Smith Jr J G, Connell J W, Debozier D W, et al. *Polymer*, 2004, 45: 825 ~ 836.
- [27] 连宁, 范顺宝. *电子工艺技术*, 1990, 5: 33 ~ 34.
- [28] 张雄伟, 黄锐. *功能材料*, 1994, 25(6): 494.
- [29] Sherg P. *Phys Rev B*, 1980, 21: 2180 ~ 2195.
- [30] Stauffer D, Ahamoy A. *Introduction to the percolation theory*. London: Taylor and Francis, 1991. p. 1 ~ 14, 73 ~ 86.

Progress in Carbon Nanotube/Polymer Conductive Composites

WANG An-zhi^{1,2}, LÜ Man-geng¹

(1. *Guangzhou Institute of Chemistry, the Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510650, China;*

2. *Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)*

Abstract: Based on the electrical properties of carbon nanotubes (CNTs), this article reviews the progress about the CNTs as filler in the conductive composites. And the theories used to explain the electrical transformation of the conductive composites are briefly introduced. The possible trends in CNTs/polymer conductive composites are also discussed.

Key words: Carbon nanotube; Conductive; Composites

(上接第 11 页)

- [21] Jung D H, Cho S Y, Peck D H, et al. *J Power Sources*, 2003, 118: 205.
- [22] Kim J D, Hamma I. *Electrochimica Acta*, 2003, 48: 3633.
- [23] Katayama S, Kubo Y, Yamada N. *J Am Ceram Soc*, 2002, 85: 1157.
- [24] Nunes S P, Ruffmann B, Rikowski E, et al. *J Membr Sci*, 2002, 203: 215.
- [25] Kreuer K D. *J Membr Sci*, 2001, 185: 29.
- [26] Kreuer K D, Hampele M, Dolde K, et al. *Solid State Ionics*, 1988, 28/30: 589.
- [27] Staiti P, Minutoli M. *J Power Sources*, 2001, 94: 9.
- [28] 李磊, 许莉, 王宇新. *高等学校化学学报*, 2004, 2: 388.
- [29] Ponce M L, Prado L, Ruffmann B, et al. *J Membr Sci*, 2003, 217: 5.
- [30] Adjemian K T, Srinivasan S, Benziger J, et al. *J Power Sources*, 2002, 109: 356.
- [31] Honma I, Nomura S, Nakajima H. *J Membr Sci*, 2001, 185: 83.
- [32] Chang J H, Park J H, Park G G, et al. *J Power Sources*, 2003, 124: 18.

Interface Characterization and Preparation of Organic-inorganic Composite Proton Exchange Membranes

ZHANG Gao-wen, ZHOU Zhen-tao

(*Material College, South China University of Technology, Guangzhou, Guangdong 510640, China*)

Abstract: Development of organic-inorganic composite proton exchange membranes is an important research aspect for proton exchange membrane in fuel cell. In this paper, the preparation methods of organic-inorganic composite proton exchange membranes are reviewed, and the interface characterization between the two components is analyzed. The research prospect of the composite membranes is also briefly pointed out.

Key words: Organic-inorganic composite membrane; Proton exchange membrane; Interface characterization; Fuel cell