

碳纳米管复合材料的应用及发展方向

侯新刚^{1,2*}, 李树军¹, 姜丽丽¹, 李传通¹, 姚夏妍¹

(1. 兰州理工大学材料科学与工程学院, 甘肃 兰州 730050;

2. 兰州理工大学省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室, 甘肃 兰州 730050)

摘要:综述了碳纳米管复合材料在传感器领域、电化学领域、光催化领域、吸波领域以及材料增强体领域方面的应用, 简述了目前研究的不足, 指出了碳纳米管复合材料未来的发展方向。

关键词:碳纳米管; 碳纳米管复合材料; 协同; 增强体

中图分类号: TB34

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)04-0061-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.04.014

Application progress of carbon nanotubes composites

HOU Xin-gang^{1,2*}, LI Shu-jun¹, JIANG Li-li¹, LI Chuan-tong¹, YAO Xia-yan¹

(1. College of Materials Science and Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China;

2. Province to Build Advanced Non-ferrous Metal Processing and Reuse State Key Laboratory, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

Abstract: The applications of carbon nanotube composite materials in optical sensors, electrochemical catalysis, absorbing area and reinforced material field are reviewed. The disadvantages of existing carbon nanotubes composites are briefly introduced. The development directions of carbon nanotubes composites in the future are proposed as well.

Key words: carbon nanotubes; carbon nanotube composite materials; synergy; reinforcement

碳纳米管(CNTs)是由片状石墨卷曲而成的中空管,具有石墨的本征特性(耐热、耐腐蚀、强度高、自润滑性等),具有极高的机械强度和理想的弹性、低的热膨胀系数、尺寸小,具有优异的热传导性和电导性能^[1-3]。碳纳米管自发现以来以其独特的结构和性能,受到了物理化学界和材料界的高度重视。与石墨烯相似,碳纳米管很难作为单一的材料进行生产和应用,而是利用其主要物理化学性能与其他材料进行复合,从而得到性能优良的复合材料^[4]。近年来,随着科学技术的发展,碳纳米管复合材料在传感器领域、电化学领域、光催化领域,以及吸波领域和材料增强体领域的应用越来越多,碳纳米管复合材料以其优异的纳米协同作用得到了长足的发展。

1 碳纳米管复合材料的应用

1.1 传感器领域的应用

近年来,许多研究人员一直致力于复合材料检测的传感器的研究,但大多数由于测量量程小以及数据分析复杂等原因没有得到大规模应用。碳纳米管的出现解决了上述问题。利用碳纳米管优良电子传导性能和较高的电流承载能力,能够形成电传

导网络对复合材料进行检测。研究表明,碳纳米管吸附气体后,在碳纳米管和吸附气体之间产生电子交换而显出不同的电学特性,因此,研究人员利用不同的碳纳米管复合材料来制备不同的传感器^[5]。

李利花等^[6]采用水热合成法在多壁碳纳米管(MWCNTs)上负载了RuO₂纳米颗粒,并以Nafio为固定剂将复合材料修饰于玻碳电极的表面,制备了一种新型无酶型葡萄糖传感器。该复合材料修饰的电极对葡萄糖响应电流明显,灵敏度高,反应时间短,具有较好的稳定性,能方便地检测糖尿病患者血液中葡萄糖的含量。万莉等^[7]结合三维编织复合材料制造工艺,利用碳纳米管传感器对三维编织复合材料试件缺陷进行检测,成功地实现了三维编织复合材料内部缺陷位置和大小的估计。孙建东等^[8]采用自组装原位生长制备基于聚苯胺/CNTs纳米复合物修饰叉指电极的葡萄糖生物传感器,首先采用自组装的方式制备CNTs修饰叉指电极,并对甲苯磺酸掺杂聚苯胺,原位在修饰电极表面生长聚苯胺,制备了PANI/CNTs修饰电极,然后将葡萄糖氧化酶固定在修饰电极表面制备了葡萄糖生物传感器,传感器性能评价结果表明,复合材料传感器响应灵敏度为62.17 μA,并具有良好的重现性和稳

定性。郑丽等^[9]、卢少微等^[10]研究了聚合物基复合材料中碳纳米管传感的应用,利用碳纳米管传感网络来监测结构应变损伤。碳纳米纸可以解决碳纳米管与树脂共混时的难分散、碳纳米管涂层纤维的协同变形和碳纳米线的全结构监测等问题,为碳纳米管传感工程化应用提供了条件。张晓星等^[11]提出了一种分子筛掺杂碳纳米管制备气敏传感器的方法,研究了不同掺杂比例的传感器对体积分数为 10^{-4} 的 SO_2 气体的气敏响应特性,并对反应机理进行了初步探讨。结果表明,复合材料传感器具有良好的重复性和稳定性,多次重复试验表明,传感器电阻变化率保持稳定,最终为实现 SF_6 气体绝缘设备中 SO_2 气体的在线监测奠定了试验基础。

1.2 电化学方面的应用

大量研究表明,碳纳米管具有超高的导电性以及显著的机敏性,低掺量的碳纳米管就可以显著改善复合材料的导电性,并赋予材料一定的智能特性^[12]。为了得到性能优异的电极材料,一些课题组利用化学修饰电极(CME)设计了许多掺杂碳纳米管的复合材料应用于电极材料,不同的修饰方法使电极产生不同的变化,其应用价值非常巨大。

刘荣军等^[13]使用 MWCNTs 和 Nafion 溶液制备了 MWCNTs-Nafion 膜修饰的铂电极。研究结果表明,MWCNTs-Nafion 膜修饰的电极对铁氰化钾有显著的电化学增强作用,由于多壁碳纳米管的比表面积大,利用其与 Nafion 修饰的电极能增强电子传输效率,使测定的峰电流增大,从而提高灵敏度,有助于检测低浓度物质。闫瑞等^[14]以 TiO_2 纳米颗粒为

前体,采用碱性水热法制备出钛酸盐纳米管(TNTs)与 MWCNTs 的复合纳米材料(MWCNTs-TNT),结果表明, TiO_2 纳米颗粒完全转化为钛酸盐纳米管并且很好地与 MWCNTs 结合在一起,引入 MWCNTs 可改善钛酸盐纳米材料的导电性以及电化学性能。刘立虎等^[15]利用水热法合成的锂离子电池电极材料亚锰酸锂 LiMnO_2 ($o\text{-LiMnO}_2$) 中添加 CNTs 制备碳纳米管改性的 $o\text{-LiMnO}_2$ ($o\text{-LiMnO}_2/\text{CNTs}$) 复合材料。结果表明,反应体系中添加 CNTs 形成复合材料可降低 $o\text{-LiMnO}_2$ 颗粒粒径,提高导电率。

刘小艳等^[16]为改善水泥基复合材料的导电性,通过添加一定掺量的碳纳米管,制备了碳纳米管/水泥基复合材料。采用四电极伏安法和扫描电子显微镜测试复合材料的导电性和力敏特性。试验结果表明,试件的电阻相对变化率以及力敏灵敏度随碳纳米管掺量的增加而增大,显示出良好的力敏特性。

1.3 光催化领域的应用

近年来,由于大气中二氧化碳浓度的不断上升,温室效应不断加剧,因此,如何将大气中的 CO_2 转变为可用资源成为了研究的热点,将 CO_2 光催化转换成碳氢化合物燃料是 CO_2 资源综合利用的有效形式。由于碳纳米管具有优良的导电特性以及具有改善金属氧化物催化活性的作用,因此碳纳米管复合材料被证明是一种有效的提高光催化性能的材料之一^[17]。许多课题组基于对光催化材料的研究,开发出了许多碳纳米管复合材料的光催化剂。

李莉香等^[18]利用化学原位聚合法制备聚吡咯包覆碳纳米管,然后以硫酸亚铁铵盐为铁前驱体制

(上接第 60 页)

- [22] Shigetatsu S, Fukushima M, Nagao S. Oxidative degradation of 2,6-dibromophenol using anion-exchange resin supported supramolecular catalysts of iron(III)-5,10,15,20-tetrakis(*p*-hydroxyphenyl)porphyrin bound to humic acid prepared via formaldehyde and urea-formaldehyde polycondensation[J]. *Journal of Environmental Science and Health Part A*, 2010, 45:1536-1542.
- [23] Aggarwal A, Singh S, Drain C. Nanoaggregates of Mn(III) tetra-*p*-fluorophenylporphyrin: A greener approach for allylic oxidation of olefins[J]. *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 2011, 15:1258-1264.
- [24] Zhao M, Ou S, Wu C. Porous metal-organic frameworks for heterogeneous biomimetic catalysis[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2014, 47:1199-1207.
- [25] Jahan M, Bao Q, Loh K. Electrocatalytically active graphene-Porphyrin MOF composite for oxygen reduction reaction[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134:6707-6713.
- [26] Alkordi M, Liu Y, Larsen R, et al. Zeolite-like metal-organic frame-

works as platforms for applications: On metalloporphyrin-based catalysts[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130:12639-12641.

- [27] Feng D, Jiang H, Chen Y, et al. Metal-organic frameworks based on previously unknown Zr_8/Hf_8 cubic clusters[J]. *Inorganic Chemistry*, 2013, 52:12661-12667.
- [28] Guo X, Li Y, Shen D, et al. Metalloporphyrins immobilized on core-shell $\text{CeO}_2 @ \text{SiO}_2$ nanoparticles prepared by a double-coating method for oxidation of diphenyl methane[J]. *Applied Catalysis A-General*, 2012, 413/414:30-35.
- [29] Shen D, Ji L, Liu Z, et al. Ethylbenzene oxidation over hybrid metalloporphyrin@silica nanocomposite microspheres[J]. *Journal of Molecular Catalysis A-Chemical*, 2013, 379:15-20.
- [30] Santos J, Faria A, Amorim P, et al. Iron(III) porphyrin covalently supported onto magnetic amino-functionalized nanospheres as catalyst for hydrocarbon and herbicide oxidations[J]. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 2012, 23:1411-1420. ■

备出复合材料,通过对复合材料的热处理成功制备出铁基掺杂碳纳米管催化剂 FeNCNTs,分析结果表明,复合材料有利于增强吸附能力并且表现出优异的催化活性和稳定性。安洋等^[19]采用溶胶-凝胶溶剂热法制备不同负载量的碳纳米管——二氧化钛(CNTs-TiO₂)纳米复合材料,研究结果表明,CNTs-TiO₂在紫外和可见光下均有良好的光吸收性,并且随着CNTs含量的增加,CNTs-TiO₂对光的吸收性能和对亚甲基蓝吸收的光催化活性越好。上述结果表明,可以将CNTs-TiO₂纳米复合材料应用于降解工业废水污染物。

1.4 吸波领域的应用

碳纳米管具有吸波频谱范围广、吸收强度大等优点,但是单纯碳纳米管的复介电常数的实部和虚部都很大,难于与空气阻抗匹配,所以在碳纳米管中添加磁性材料使其形成复合吸波剂,从而增强材料与空气的阻抗匹配能力,同时也能增加吸波剂对电磁波的磁损耗,更有利于微波在该吸波介质中的衰减。目前有关碳纳米管/磁性材料复合吸波剂的研究较多^[20],吸波材料要求在较宽频带内对电磁波具有高的吸收率外,还要求它具有质量轻、耐高温、耐湿、抗腐蚀等性能,研究人员常根据具体内容将不同种类的吸收剂进行各种形式的复合以获得最佳吸波效果。

何亚飞等^[21]将碳纳米管、纳米氧化镧、微米金属Ni粉、微米氧化镱分散至环氧树脂,将该环氧树脂混合物填充复合材料夹层结构的夹层,来探究该复合材料结构的吸波性能。结果表明,该复合材料结构在吸波分贝和吸波带宽方面都有提升,具有良好的吸波性能。整体的吸波带宽达到11.96 GHz,占全部测试频率的80%。陈明东等^[22]采用钴铁氧体(CoFe₂O₄)与碳纳米管混合,得到不同碳纳米管质量分数的复合吸波材料。结果表明,碳纳米管含量对涂层的吸波性能影响相当明显,当碳纳米管的质量分数为20%时,厚度仅为1 mm的涂层,最大峰值就能达到-19.2 dB,小于-10 dB的有效带宽达3.1 GHz,碳纳米管质量分数为20%时,涂层的吸波性能最佳。

1.5 增强体领域的应用

碳纳米管以其独特的结构和优异的性能被认为是复合材料理想的增强相,其增强效果受其在基体中的分散性能、与基体的界面结合状态等诸多因素的影响,对增强复合材料的力学性能以及电学性能具有很大的发展潜力^[23-24]。

李铮等^[25]利用高能球磨和冷压烧结工艺制备出碳纳米管增强Al5083复合材料,并对球磨过程中CNTs的演变及成型后复合材料的力学性能和形貌进行研究。结果表明,在CNTs质量分数为2%时,复合材料抗拉强度和屈服强度分别达到294、239 MPa,硬度达到95 HV5,复合材料的力学性能最好,通过观察复合材料的断口发现,随着碳纳米管含量的增加,复合材料的断口形貌从韧性断裂向脆性断裂转变。张飞霞等^[26]通过水热法成功制备出碳纳米管/MoS₂润滑油添加剂纳米复合材料,通过对摩擦机理的分析研究发现,纳米管增强的纳米复合材料的摩擦系数和相对磨损量均减小。龙文元等^[27]采用放电等离子烧结(SPS)技术,在烧结温度为1500℃,升温速率为150℃/min下,制备出了CNTs含量不同的纳米复合材料,结果表明,随着CNTs含量增加,复合材料密度下降,硬度增加,当CNTs的质量分数为2%时硬度最大达到66 HRC。陈玉华等^[28]以碳纳米管为增强相,采用搅拌摩擦加工法制备了镁基复合材料。通过对复合材料的显微组织及其断口形貌的研究,分析碳纳米管含量对其力学性能的影响。结果表明,增强相的加入使复合区的晶粒细化;复合区显微硬度随增强相添加量的增加呈上升趋势,而其抗拉强度呈先上升后下降趋势;断裂方式随着碳纳米管的含量增加由混合型过渡为脆性断裂。秘彤等^[29]研究碳纳米管/炭黑/天然橡胶复合材料的性能,结果表明,碳纳米管的加入能明显提高复合材料的拉伸应力,碳纳米管与炭黑并用对提高复合材料的导热性能具有一定的负协同效应。

2 碳纳米管复合材料的研究趋势

由以上综述可见,碳纳米管复合材料在催化剂、电化学、传感器、吸波材料以及增强体领域具有很大的应用空间,但是其在生命科学以及光能材料的研发方面应用比较少。除此以外,国内外许多研究机构对碳纳米管复合材料的研究还存在许多不足^[30],比如MWCNTs对复合材料的增强效应机理和协统机理研究还不明确,如何对材料的性能进行影响还不清楚。接下来在解决以上的关键问题的同时,应采用模拟与实践相结合的方式研究碳纳米管复合材料的宏观和微观的作用,建立多尺度的模型对材料的物理化学性能进行详细分析,研究其综合性能。

3 结语

碳纳米管以其独特的结构和性质已经成为了当

前研究的热点,许多研究人员将碳纳米管的优越性能应用于宏观的工程领域。目前碳纳米管复合材料的研究主要集中在纳米复合材料的制备以及在物理化学各领域的应用,但是碳纳米管复合材料在宏观工程领域的研究及应用较少,综合碳纳米管复合材料优良的物理化学性能,相信碳纳米管复合材料在宏观领域的应用将成为一个研究热点。

参考文献

- [1] Choi H J, Min B H, Shin J H, *et al.* Strengthening in nanostructured 2024 aluminum alloy and its composites containing carbon nanotubes[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2011, 42(10):1438-1444.
- [2] Yoo S J, Han S H, Kim W J. Strength and strain hardening of aluminum matrix composites with randomly dispersed nanometer-length fragmented carbon nanotubes[J]. *Scripta Materialia*, 2013, 68(9):711-714.
- [3] Morsi K, Esawi A M K, Lanka S, *et al.* Spark plasma extrusion (SPE) of ball-milled aluminum and carbon nanotube reinforced aluminum composites[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2010, 41(2):322-326.
- [4] 任成, 王小军, 李永祥, 等. 石墨烯复合材料的研究及其应用[J]. *现代化工*, 2015, 35(1):32-35.
- [5] Wang Xiaojing, Zhang Xiaoxing, Sun Caixin, *et al.* Surface modification of multi-walled carbon nanotubes by dielectric barrier discharge in atmospheric pressure and the analysis on gas sensitive characteristics[J]. *High Voltage Engineering*, 2012, 38(1):223-228.
- [6] 李利花, 蔡自由. RuO₂/MWNTs 纳米复合材料用于无酶型葡萄糖传感器的研究[J]. *广州化学*, 2015, (11):48-52+59.
- [7] 万莉, 马永军, 李静东. 基于碳纳米传感器的复合材料内部缺陷测量及误差估计[J]. *合成材料老化与应用*, 2015, (1):88-95.
- [8] 孙建东, 马振华, 姚晓霞, 等. 基于自组装原位生长法制备聚苯胺/CNTs 纳米复合物修饰叉指电极的葡萄糖生物传感器[J]. *天津工业大学学报*, 2015, 01:17-21.
- [9] 郑丽, 赵锦航, 牛小方, 等. 纳米材料过氧化物模拟酶在比色分析及电化学传感器中的应用[J]. *材料导报*, 2015, (3):115-120, 129.
- [10] 卢少微, 冯春林, 聂鹏, 等. 碳纳米管用于聚合物基复合材料健康监测的研究进展[J]. *航空材料学报*, 2015, (2):12-20.
- [11] 张晓星, 罗晨晨, 唐炬. 用于 SO₂ 气体检测的 4A 型分子筛掺杂碳纳米管气敏传感器研制[J]. *高电压技术*, 2015, (1):146-151.
- [12] Alloui D, Bai S, Cheng H M, *et al.* Mechanical and electrical properties of a MWNT/epoxy composite[J]. *Composite science and Technology*, 2002, 62:1993-1998.
- [13] 刘荣军, 刘学斌, 罗志辉, 等. 多壁碳纳米管-Nafion 膜修饰铂电极的电化学性质[J]. *分析测试学报*, 2015, (2):205-209.
- [14] 闫瑞, 朱杰, 刘小强. 多壁碳纳米管-钛酸盐纳米管复合纳米材料的制备及其生物电化学性能[J]. *化学研究*, 2015, (1):70-73.
- [15] 刘立虎, 陈述林, 刘凡, 等. 水热法制备锂电池正极材料 o-LiMnO₂ 及其碳纳米管改性[J]. *无机化学学报*, 2015, (4):703-709.
- [16] 刘小艳, 刘岩, 明维, 等. 碳纳米管/水泥基复合材料导电性与力敏特性研究[J]. *粉煤灰综合利用*, 2015, (2):6-9.
- [17] Sun Hongqi, Wang Shaobin. Research advances in the synthesis of nanocarbon-based photocatalysts and their application for photocatalytic conversion of carbon dioxide to hydrocarbon fuels[J]. *Energy Fuels*, 2013, 28(1):22-36.
- [18] 李莉香, 赵宏伟, 许微微, 等. 铁基氮掺杂碳纳米管制备及其电催化性能[J]. *物理化学学报*, 2015, (3):498-504.
- [19] 安洋, 杨柳, 彭邦华, 等. 碳纳米管-二氧化钛纳米复合材料的制备、表征及其光催化性能[J]. *石河子大学学报:自然科学版*, 2014, (5):583-588.
- [20] Lu Shaowei, Xu Weikai, Xiong Xuhai, *et al.* Preparation, magnetism and microwave adsorption performance of ultrathin Fe₃O₄/carbon nanotube sandwich buckypaper[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, 606:171-176.
- [21] 何亚飞, 郝立峰, 杨帆, 等. 碳纳米管/金属 Ni/稀土氧化物复合材料用于增强夹层结构的吸波性能[J]. *玻璃钢/复合材料*, 2015, (1):18-22.
- [22] 陈明东, 揭晓华, 於黄忠, 等. 碳纳米管/钴铁氧体复合材料的吸波性能及其优化[J]. *人工晶体学报*, 2015, (2):487-492.
- [23] Bradbury C R. Hardness of multi wall carbon nanotubes reinforced aluminium matrix composites[J]. *J Alloys Compd*, 2014, 585:362-365.
- [24] Peng T, Chang I. Mechanical alloying of multi-walled carbon nanotubes reinforced aluminum composites powder[J]. *Powder Technol*, 2014, 266:7-10.
- [25] 李铮, 蔡晓兰, 周蕾, 等. CNTs 含量对 CNTs/Al5083 复合材料力学性能的影响[J]. *金属热处理*, 2015, (1):175-177.
- [26] 张飞霞, 李长生, 张毅, 等. 还原氧化石墨烯/MoS₂ 与碳纳米管/MoS₂ 作为润滑油添加剂的摩擦学性能研究[J]. *人工晶体学报*, 2015, (3):801-807.
- [27] 龙文元, 熊伟, 尧军平, 等. 离子烧结制备 CNTs 增强 Nb/Nb₅Si₃ 复合材料[J]. *特种铸造及有色合金*, 2015, (2):119-123.
- [28] 陈玉华, 刘东亚, 余亮, 等. 搅拌摩擦加工法制备碳纳米管增强镁基复合材料的组织与性能[J]. *南昌航空大学学报:自然科学版*, 2015, (1):49-54.
- [29] 秘彤, 卢咏来, 路树萍, 等. 碳纳米管/炭黑/天然橡胶复合材料的性能研究[J]. *橡胶工业*, 2015, (4):197-201.
- [30] 莫松, 李成虎, 黄俊, 等. 碳纤维/碳纳米管增强基体多尺度混杂复合材料的研究现状和趋势[J]. *化工新型材料*, 2015, (2):1-3. ■