

碳纳米管薄膜的制备及性能研究

边 策 冯 钠 陈 茹* 郭 界 孟 双

(大连工业大学纺织与材料工程学院,大连 116034)

摘 要 采用抽滤法制备了一种厚度和纳米孔隙可控的碳纳米管薄膜,探讨优化了碳管种类、溶剂、表面活性剂、超声功率等制备工艺参数,并采用扫描电镜、导电测试仪等技术手段对膜材料的孔径尺寸、形貌特征、力学性能、导电性能等进行了测试表征。结果表明:以 TNM3 型碳纳米管为原料,以去离子水为溶剂,曲拉通为表面活性剂,在超声功率 350W 条件下制备的碳纳米管膜综合性能最佳。随着超声功率的增加,碳纳米管薄膜的平均孔径尺寸先递减,后又增大;当碳纳米管含量 0.55g/L 时,其拉伸强度、模量最高,分别为 3.1MPa、0.79MPa;体积电阻率为 $0.045\Omega\cdot\text{cm}$ 。

关键词 碳纳米管,薄膜,导电性,力学性能

Preparation and property of carbon nanotube film

Bian Ce Feng Na Chen Ru Guo Jie Meng Shuang

(School of Textile and Material Engineering, Dalian Polytechnic University, Dalian 116034)

Abstract Carbon nanotube films with the controllable thickness and nano pore were prepared by filtration method. The processing parameters such as the type of carbon nanotube, solvent, surfactant and ultrasonic power were discussed and optimized. The morphology and properties of specimen film including pore size, mechanical properties and electrical conductivity were characterized by SEM, conductive tester and other technologies. The results demonstrated that carbon nanotube film prepared from TNM3, deionized water as solvent, Triton as surfactant and ultrasonic power 350W exhibited the best comprehensive performance. With the increase of ultrasonic power, the average pore size of film decreased, and then increased. Meanwhile, the maximum tensile strength and modulus of film with the content of carbon nanotube 0.55g/L, were 3.1MPa, 0.79MPa respectively. The volume resistivity was $0.045\Omega\cdot\text{cm}$.

Key words carbon nanotube, film, electrical conductivity, mechanical property

碳纳米管(CNTs)被认为是聚合物复合材料的理想增强材料,其具有刚性、拉伸强度、阻尼性能、热性能、电性能和阻隔性能优良等特点^[1-4]。通常,研究人员直接将 CNTs 混入聚合物中,然后使用铸造或注射技术制备 CNTs 纳米复合材料^[5]。然而,在基体树脂中 CNTs 由于高的比表面积和范德华力的作用,会产生团聚现象。此外,它们的表面缺乏活性基团,因此 CNTs 与聚合物基体之间的界面粘合力弱。一些研究人员对 CNTs 进行表面改性,通过偶联剂处理、酸化、化学镀法等方法促进 CNTs 在聚合物基质中的分散,从而改善 CNTs 和聚合物基质的界面粘合力^[6-9]。虽然技术进步, CNTs 纳米复合材料的性能依然达不到预期。除了分散和界面问题外,还可以解释为复合材料中 CNTs 含量低。考虑到复合材料的“混合规则”,复合材料中 CNTs 含

量越高,可以得到更高的功效。但是,通过传统技术制备高 CNTs 含量($>10\%$, wt, 质量分数,下同)的复合材料是相当困难的^[10]。基于巴基纸(Buckypaper)的聚合物复合材料可以解决传统 CNTs/聚合物复合材料面临的一些问题。巴基纸是 CNTs 网络的宏观聚合体多孔结构。当采用树脂浸渍法时,避免了将 CNTs 分散在基质中,可以生产具有高 CNTs 含量的纳米复合材料。与传统制造的不连续 CNTs/聚合物复合材料技术相比,巴基纸/聚合物复合材料形成了 CNTs 网络。由于 CNTs 网络的应力,电子和声子可以更好转移,复合材料获得了更高的机械、电学和热性能,因此制备性能优良的巴基纸就非常有意义。

本研究系统考察了 CNTs 种类、溶剂、表面活性剂和超声功率等制备工艺参数对巴基纸性能的影响。

基金项目:国家质检总局科技计划项目(2014QK109)

作者简介:边策(1993-),男,硕士研究生,主要研究方向为塑料改性加工。

联系人:陈茹(1977-),女,讲师,博士。

响,为 CNTs/聚合物复合材料的制备、改性及在溶液体系中的应用提供了基础数据和理论依据。

1 实验部分

1.1 原料

碳纳米管(CNTs,型号 TNM1、TNM2、TNM3和 TNM5),成都有机化学有限公司;雕牌洗洁精,纳爱斯集团;曲拉通 X-100(以下简称曲拉通),天津市光复科技发展有限公司;十二烷基苯磺酸钠(SDBS,化学纯),上海化学试剂有限公司;*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF);去离子水,自制。

1.2 制备

将研磨好的 CNTs 转移入烧瓶中,加入溶剂定容,其后超声分散 2h,对分散溶液进行真空抽滤,滤膜真空干燥后,除去滤纸,得到 CNTs 膜,分别记做 TNM1 纸、TNM2 纸、TNM3 纸和 TNM5 纸。

1.3 性能测试

采用电子单纤维强力仪(LLY-08E 型,莱州市电子仪器公司)测定样品的力学性能,拉伸速度为 1mm/min;采用实验室自制导电测试设备,将样品膜裁成长 4cm,宽 1cm 的样条,两端固定在测试电极上,通过稳压直流电源输入固定电压,记录流过样品的电流,考察样品的导电性,按式(1)计算样品的体积电阻率;采用孔径及比表面积分析仪(SSA-4200 型,北京彼奥德电子技术有限公司)对样品进行测试,得到 BP 孔隙信息;采用场发射扫描电镜(SEM,JSM-6460LV 型,日本电子株式会社)观察样品的表面形貌。

$$\rho = R * A / L \quad (1)$$

式中, ρ 为体积电阻率, $\Omega \cdot \text{cm}$; R 为体积电阻, Ω ; A 为横截面积, cm^2 ; L 为样品长度,cm。

2 结果与讨论

2.1 样品制备的影响因素

2.1.1 CNTs 种类的影响

为了考察 TNM1、TNM2、TNM3 和 TNM5 的成膜性情况,对它们进行 SEM 观察,结果见图 1,并对成膜后 CNTs 薄膜进行拍照,结果见图 2。

由图可知,在相同的实验条件下,TNM3 的长度为 10~30 μm ,外径为 10~20nm,纯度大于 95%,且能形成质量较好的 CNTs 薄膜,其余皆产生不同程度的团聚现象,导致成膜效果差。因此后续实验选用 TNM3 制备 CNTs 薄膜。

此外,采用真空抽滤法制备 CNTs 薄膜,前提是获得 CNTs 均匀分散的悬浮液,不同种类

CNTs 成膜性不同的原因仍需进一步研究。

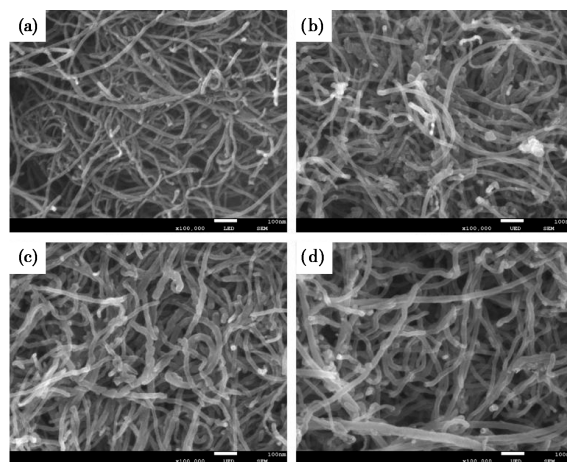


图 1 TNM1(a)、TNM2(b)、TNM3(c)和 TNM5(d)的 SEM 图

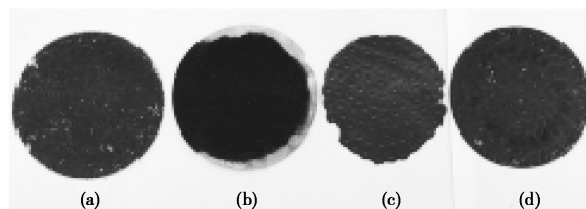


图 2 TNM1 纸(a)、TNM2 纸(b)、TNM3 纸(c)和 TNM5 纸(d)的示意图

2.1.2 溶剂种类的影响

选用 TNM3,探讨 3 种溶剂对 CNTs 成膜性的影响,其 SEM 结果见图 3。

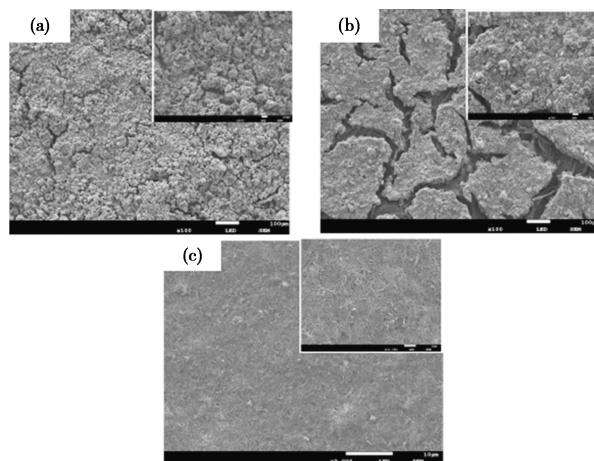


图 3 3 种溶剂对 CNTs 成膜性的影响
[(a)DMF;(b)乙醇;(c)去离子水;右上角插图为高倍放大图]

由图可见,DMF 作溶剂时,CNTs 薄膜表面有细小裂纹,且 CNTs 呈块状团聚,团聚体表面可清晰观测到 CNTs 纤维,说明 CNTs 分散状况差;而乙醇作溶剂时,CNTs 薄膜表面出现严重裂缝,且 CNTs 团聚严重;相比之下,由去离子水做溶剂时制备的 CNTs 薄膜表面致密、平整。因此,后续实验

选用去离子水作为溶剂。

2.1.3 表面活性剂的影响

选用 TNM3,以去离子水为溶剂,继续探讨 3 种表面活性剂(洗洁精、曲拉通和 SDBS)对 CNTs 成膜性的影响,结果见图 4。由图可见,经洗洁精处理后的 CNTs 薄膜表面粗糙,有大小不一的颗粒,可以看到明显的 CNTs 团聚体。经 SDBS 处理后的 CNTs 薄膜表面比较平滑,致密,且 CNTs 均匀分散,呈蓬松的网络状。相比之下,曲拉通处理后的 CNTs 薄膜,表面致密光滑,放大后的表面仍均匀致密,可以看到 CNTs 埋覆于表面活性剂基体中,呈均匀分散状态。故以下实验选择曲拉通作为表面活性剂作为实验。

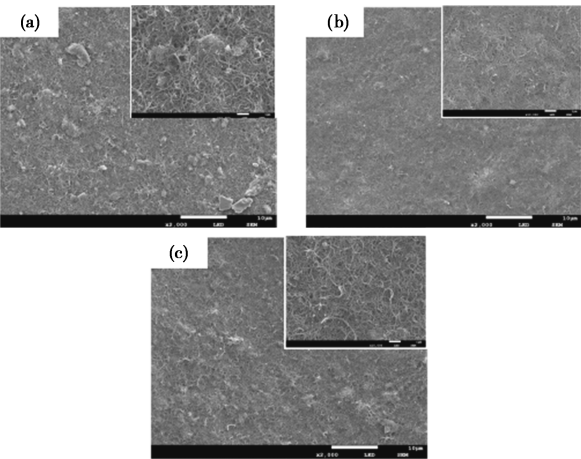


图 4 3 种表面活性剂对 CNTs 成膜性的影响
[(a)洗洁精;(b)曲拉通;(c)SDBS;右上角插图为高倍放大图]

2.1.4 超声功率的影响

选用 TNM3,以去离子水为溶剂,曲拉通为表面活性剂制备 CNTs 薄膜,考察超声功率(250、350 和 400W)对 CNTs 成膜性的影响,结果见图 5。由

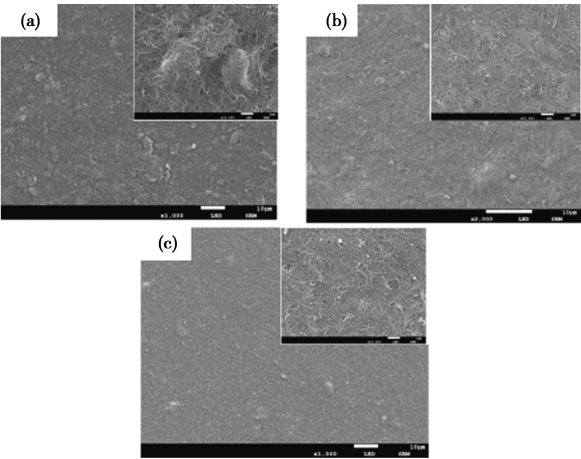


图 5 超声功率对 CNTs 成膜性的影响
[(a)250W;(b)350W;(c)400W;右上角插图为高倍放大图]

图可见,随超声功率增加,CNTs 薄膜的表面变得越来越均匀、致密,且光滑。说明,较高的超声功率有利于 CNTs 的均匀分散。但是过大的超声功率会导致 CNTs 的结构破坏和断裂,而且不利于制备工艺的节能环保。综上,说明当超声功率达到 350W 时,为最优工艺条件,以下实验均采用此功率。

2.2 孔径尺寸分析

为了得到 CNTs 薄膜的孔径尺寸及孔隙率,对样品进行氮气吸附脱附测试,结果见表 1。由表可见,从 A1 到 A4,样品的平均孔半径尺寸先递减,后又增大。但所有样品的平均孔半径尺寸在 10~20nm 之间,均为介孔材料。当超声功率为 350W 时,CNTs 薄膜的平均孔隙半径最小。据报道^[11]直径较大的 CNTs 平均孔径较大,较短的 CNTs 薄膜孔径分布宽度较宽。孔径分布很大程度上与制备方法是独立的,不依赖于溶剂和分散时间^[12]。

表 1 CNTs 薄膜的物理性质

样品	比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	平均孔隙 半径/nm	BJH 吸附/ nm	孔隙体积/ (mL·g ⁻¹)
A1	119.998	21.04	16.24	1.2622
A2	119.068	20.25	15.80	1.2055
A3	128.585	14.45	11.37	0.9291
A4	121.431	17.99	14.06	1.0925

注:以 TNM3 为原料,去离子水为溶剂,曲拉通为表面活性剂,250、300、350 和 400W 超声功率下所得样品分别记做 A1、A2、A3 和 A4。

2.3 力学性能分析

2.3.1 CNTs 悬浮液浓度对其力学性能的影响

实验经超声分散制备了一系列不同浓度的 CNTs 悬浮液,然后抽滤成膜。CNTs 浓度对 CNTs 薄膜力学性能的影响见图 6,随 CNTs 浓度增加,制备的 CNTs 薄膜厚度也随之增大。由图可见,CNTs 浓度为 0.55g/L 时,CNTs 薄膜的拉伸强度和杨氏模量均达到最大值,分别为 3.10 和 0.79MPa,比 0.40g/L 时分别提高了约 161%。这说明随 CNTs 浓度增加,CNTs 薄膜的厚度变大,抗拉伸强度显著提高。Zhang 等^[13]采用真空抽滤法制备的碳纸极限强度约 2.9MPa。

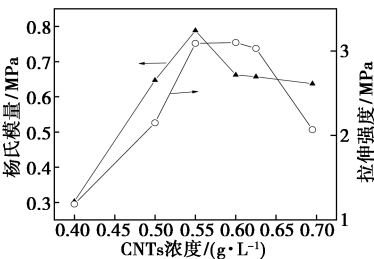


图 6 CNTs 浓度对 CNTs 薄膜力学性能的影响

2.3.2 超声功率对力学性能的影响

A1、A2、A3 和 A4 对 CNTs 薄膜力学性能的影响见图 7。由图可知,拉伸强度在功率为 350W 时达到最大值 3.10MPa,比 250W 时增加了 34.1%。杨氏模量在 300W 时达到最大值为 0.83MPa,比 250W 时增加了 3.50%。说明 CNTs 含量一定时,较低的超声功率不足以使 CNTs 分散均匀,所以制备的 CNTs 薄膜厚度不均匀,力学性能差;功率为 350W 时,CNTs 分散均匀,制备的 CNTs 薄膜表面光亮柔性好,性能优异;当超声功率过大时对其结构产生破坏,性能有所下降。

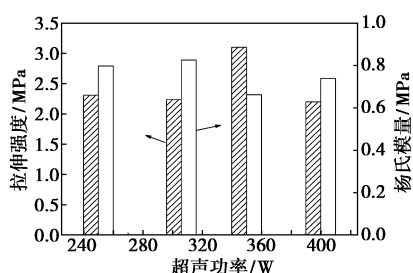


图 7 超声功率对 CNTs 薄膜力学性能的影响

2.4 导电性分析

CNTs 浓度对 CNTs 薄膜导电性的影响见图 8。由图可见,外加电压从 0 增加至 5V, CNTs 薄膜的电阻率曲线呈线性缓慢下降趋势。在 CNTs 浓度为 0.55g/L,外加电压 5V 时, CNTs 薄膜的体积电阻率达到最低 0.045Ω·cm。而 CNTs 浓度继续增加, CNTs 薄膜的体积电阻率反而上升,这可能是因为在相同的超声功率下, CNTs 浓度过高,难以均匀分散,影响了 CNTs 薄膜的导电性。

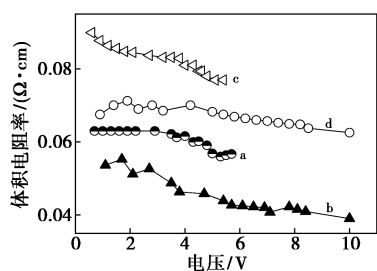


图 8 CNTs 浓度对 CNTs 薄膜导电性的影响

(a: 0.5g/L; b: 0.55g/L; c: 0.625g/L; d: 0.695g/L)

3 结论

(1)采用 TNM3,以去离子水为溶剂,曲拉通为表面活性剂,成功制得 CNTs 薄膜。

(2)随超声功率增加, CNTs 薄膜的平均孔径尺寸先递减,后又增大。

(3)CNTs 浓度为 0.55g/L,超声功率为 350W

时制备的碳纳米管薄膜综合性能最佳,其拉伸强度和杨氏模量分别为 3.1 和 0.79MPa。

(4)导电性研究表明,超声功率为 350W 时, CNTs 薄膜的体积电阻率最低,为 0.045Ω·cm。

由于 CNTs 薄膜的成型是依靠 CNTs 之间范德华力及管间缠绕,构成的疏松多孔薄片状结构,因此力学性能不佳,尚需进行进一步改性研究,以提高膜的力学性能。

(致谢:感谢大连工业大学青年测试基金的支持及分析测试中心各位老师的大力协助)

参考文献

- [1] Qu L, Zhao Y, Dai L. Carbon microfibers sheathed with aligned carbon nanotubes: towards multidimensional, multi-component, and multifunctional nanomaterials [J]. Small, 2006, 2(8-9): 1052-1059.
- [2] Moaisala A, Li Q, Kinloch I A, et al. Thermal and electrical conductivity of single- and multi-walled carbon nanotube-epoxy composites[J]. Composites Science & Technology, 2006, 66(10): 1285-1288.
- [3] 张丽丽, 丁慧敏, 张继堂, 等. 碳纳米管改性环氧树脂的导热和阻燃性能[J]. 应用化学, 2017, 34(1): 46-53.
- [4] 张昊, 蔡佩芝, 赵东林, 等. 碳纳米管增强环氧树脂基复合材料的制备及其力学性能[J]. 北京化工大学学报(自然科学版), 2011, 38(1): 62-67.
- [5] Thostenson E T, Li W Z, Wang D Z, et al. Carbon nanotube/carbon fiber hybrid multiscale composites[J]. Journal of Applied Physics, 2002, 91(9): 6034-6037.
- [6] Zhang Y, Li Q, Wang W, et al. Efficient and robust reactions for polyethylene covalently grafted carbon nanotubes[J]. Macromolecular Chemistry & Physics, 2016, 218(4): 1600449.
- [7] 张宇轩, 李禾, 王闯, 等. 混酸功能化方法对碳纳米管/环氧树脂复合材料导电性能的影响[J]. 绝缘材料, 2017(1): 23-27.
- [8] 贾璐, 刘意春, 谢明, 等. 碳纳米管/银氧化锡复合材料的制备及其性能研究[J]. 现代化工, 2017, 37(1): 104-107.
- [9] Niyogi S, Hamon M A, Hu H, et al. Chemistry of single-walled carbon nanotubes[J]. Accounts of Chemical Research, 2014, 35(12): 1105.
- [10] Wang Z, Liang Z, Wang B, et al. Processing and property investigation of single-walled carbon nanotube (SWNT) buckypaper/epoxy resin matrix nanocomposites [J]. Composites Part A Applied Science & Manufacturing, 2004, 35(10): 1225-1232.
- [11] Zhang J, Jiang D. Influence of geometries of multi-walled carbon nanotubes on the pore structures of Buckypaper[J]. Composites Part A Applied Science & Manufacturing, 2012, 43(43): 469-474.
- [12] Smajda R, Ákos Kukovecz, Kónya Z, et al. Structure and gas permeability of multi-wall carbon nanotube buckypapers[J]. Carbon, 2007, 45(6): 1176-1184.
- [13] Zhang J, Jiang D, Peng H X. A pressurized filtration technique for fabricating carbon nanotube buckypaper: structure, mechanical and conductive properties[J]. Microporous & Mesoporous Materials, 2014, 184(2): 127-133.

收稿日期: 2017-03-31