

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2021.11.010

电化学方法制备碳纳米管/金属复合材料研究进展

张晓蕊¹, 郭佳², 丁连帅³, 李海霞⁴, 贾洪生⁴, 于喜彬⁵, 宋振兴^{1*}

(1. 天津科技大学理学院, 天津 300457; 2. 天津科技大学化工与材料学院, 天津 300457; 3. 天津瑞汀斯达紧固件制造有限公司, 天津 301900; 4. 哈尔滨银光电镀有限公司, 黑龙江 150086; 5. 天津华源线材制品有限公司, 天津 301606)

摘要: 综述了近年来碳纳米管/金属复合材料研究与应用现状, 分析了目前制备碳纳米管/金属复合材料过程中所面临的问题, 对碳纳米管/金属复合材料的发展进行了展望。

关键词: 碳纳米管; 复合材料; 研究进展

中图分类号: TQ153.3 **文献标识码:** A

Progress in Electrochemical Preparation of Carbon Nanotube / Metal Composites

ZHANG Xiaorui¹, GUO Jia², DING Lianshuai³, LI Haixia⁴, JIA Hongsheng⁴,
YU Xibin⁵, SONG Zhenxing^{1*}

(1. College of Science, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300457, China;
2. College of Chemical Engineering and Materials, Tianjin 300457, China;
3. Tianjin Ruitingsida Fastener Manufacturing Co. Ltd., Tianjin 301900, China;
4. Harbin Yinguang Electroplating Co. Ltd., Heilongjiang 150086, China;
5. Tianjin Huayuan Wire Products Co. Ltd., Tianjin 301606, China)

Abstract: The research and application status of carbon nanotube/metal composites in recent years are reviewed, the problems faced in the preparation of carbon nanotube/metal composites are analyzed, and the development of carbon nanotube/metal composites is prospected.

Keywords: carbon nanotubes; composite material; research progress

碳纳米管是一种由碳原子构成、具有螺旋结构的圆管, 是目前硬度最高、强度最好的人工合成碳材料^[1]。碳纳米管中碳-碳键之间以 sp^2 杂化为主, sp^2 杂化碳-碳键是强化学键, 这使得碳纳米管具有极高的机械强度^[2], 其杨氏模量大于 1 TPa, 抗拉强度高于 100 GPa, 质量比强度是钢的 400 倍以上。碳纳米管还具有优异的导电性能和传热性能, 使得碳纳米

管在电池、医疗、存储、功能材料等方面具有广泛的应用前景。碳纳米管还常用于与其他材料复合制成复合材料, 如碳纳米管/有机聚合物复合材料、碳纳米管/金属复合材料、碳纳米管/陶瓷材料的复合材料。这些复合材料性能优异, 均具有较大的发展潜力。特别是碳纳米管/金属复合材料表现出优异的力学性能、热膨胀系数和阻尼性能^[3], 碳纳米管作为

收稿日期: 2021-10-08

修回日期: 2021-11-01

作者简介: 张晓蕊(1999-), 女, 山东省聊城人, 硕士研究生, 邮箱: szxrdyx@163.com.

通信作者: 宋振兴(1981-), 博士, 硕士生导师, 主要从事电镀、新能源材料研发, 邮箱: szx@tust.edu.cn.

增强相,提高了复合材料的热稳定性和耐磨率,降低了摩擦系数^[4]。因此,碳纳米管/金属复合材料越来越受到人们的关注。

1 碳纳米管/金属复合材料的类型

碳纳米管/金属复合材料目前主要有铝基、铜基、镁基、镍基、银基、锌基等类别,均远优于金属的性能。

1.1 碳纳米管/铝基(CNTs/Al)复合材料

铝及其合金材料因其优良的延展性、导热性及耐腐蚀性被广泛应用于航空航天、交通运输、海洋环境中。CNTs/Al复合材料在国防、自动化等领域有着广阔的应用前景。

国内外科学家在CNTs/Al复合材料的合成与性能方面做了很多研究,王雷^[5]等人制备出CNTs/Al复合材料并对其力学性能进行了研究,该复合材料与铝基体相比,抗拉强度和模量都有了很大的提高。曹林林^[6]等人提出了基于聚乙二醇(PEG)催化热解的简单方法,碳纳米管分散更加均匀,制得的CNTs/Al复合材料抗压强度与基体相比提高了两倍。Park^[7]等人发现Al基体与碳纳米管之间有效形成共价键非常重要,他们优化方法得到的CNTs/Al复合材料屈服强度提高了60%,抗拉强度提高了23%。胡贞平^[8]等人制备了CNTs/Al复合材料,其耐腐蚀性和致密性都大大提高。Kang^[9]等人研究发现,CNT在Al基体中均匀分散可得到辐射耐受性更好的CNTs/Al复合材料。

1.2 碳纳米管/铜基(CNTs/Cu)复合材料

铜及其合金导电导热性强、耐化学腐蚀性强,是电子、电气等工业领域的重要材料之一,在半导体集成电路、汽车散热器、动力电线电缆等方面应用广泛。制备性能更加优异的碳纳米管/铜基复合材料在能源、半导体、导电轨、汽车领域具有广泛的应用空间,吸引了越来越多的研究者的关注。

Ahmad^[10]等人采用粉末冶金法制备了CNTs/Cu复合材料,碳纳米管在铜基体中分散良好,复合材料导热性能显著提高,可用于制造高导热性元件,提高微芯片的散热性能,增大电子器件的效率。Dong^[11]等人研究发现,CNTs/Cu复合材料摩擦磨损性能相比于其它铜基复合材料更强,摩擦系数大大降低,碳纳米管含量在12%~15%效果最佳。Wei^[12]等人在碳纳米管表面装饰CuO纳米颗粒,内部装饰

Cu纳米颗粒,制备了CNTs/Cu复合材料,CuO与Cu基体之间良好的润湿性使得CNT分散均匀,内壁中的Cu纳米颗粒增强了界面剪切应力使复合材料的强度、延展性和导电性均有提高。Wang^[13]等人为了获得强度高且延展性大的CNTs/Cu复合材料,研究了烧结温度和碳纳米管含量对CNTs/Cu微观结构和力学性能的影响,碳纳米管含量为0.5%,烧结温度提高到1000℃时,得到的CNTs/Cu复合材料延伸率和抗拉强度均有了很大的提高。

1.3 碳纳米管/镁基(CNTs/Mg)复合材料

镁及其合金的比强度和比刚度比较高,在汽车零部件、飞机零部件、烟火、尤其涂料等领域应用范围很广,碳纳米管的加入可以增加镁及其合金的耐腐蚀性、抗拉强度和弹性模量等,得到的CNTs/Mg复合材料在交通、储氢材料等方面具有广阔的应用空间。

吴集才^[14]等人制备了CNTs/Mg复合材料,发现CNTs/Mg复合材料与镁基相比具有很好的耐腐蚀性,他们还研究了碳纳米管含量和球磨时间对CNTs/Mg复合材料耐腐蚀性的影响,随着碳纳米管含量增加,CNTs/Mg复合材料的耐腐蚀性逐渐增加,球磨时间16 h比球磨时间0.5 h的CNTs/Mg复合材料耐腐蚀性更高。于敏奎^[15]等人利用SPS工艺成功制备了CNTs/Mg复合材料,该复合材料在PH为中性的水溶液中的产氢速率比不含碳纳米管的镁基体快3300倍,碳纳米管在镁基体中的分散程度与产氢速率成正比,使得CNTs/Mg在便携式燃料电池中的应用具有很大的研究空间。在制备镁基体复合材料时,伴随强度、模量的增高,韧性往往降低,宋正祥^[16]等人在制备CNTs/Mg复合材料时,他们受珍珠层的启发,制备了CNTs/Mg仿生层状复合材料,检测发现该复合材料在强度提高的同时具有与镁基相似甚至更佳的延伸性,平衡了CNTs/Mg复合材料强度和韧性之间的冲突。

1.4 碳纳米管/银基(CNTs/Ag)复合材料

贵金属银具有良好的延展性和导电性能,在电子电器、摄影、化工等方面应用广泛。碳纳米管分散在银基中得到的CNTs/Ag复合材料兼具银的优异性质外,还具有很好的力学性能,在电化学检测、新型传感器等方面具有广阔的应用前景。

王飞^[17]等人使用化学沉积工艺和粉末冶金法等方法制备了CNTs/Ag复合材料,对该材料的硬度、

抗拉强度等性质进行的检测表明,该材料的抗拉强度和硬度与银相比,均有较大提高。Osman^[18]等人使用催化化学气相沉积法制备 CNTs/Ag 复合材料并制成电极,进行 SIA 模式下抗坏血酸的电位测定,结果表明该电极具有良好的传感性能,并且平衡建立快、灵敏度和重现性高、信号稳定。Billing^[19]等人使用碳纳米管和银纳米颗粒制备了 CNTs/Ag 杂化复合材料,将其用作传感器对水介质中的二氧化碳进行检测,发现该传感器对二氧化碳有显著响应,检测限为 52 nM。Sarma^[20]等人使用碳纳米管与银纳米颗粒制备了 CNTs/Ag 复合材料,然后将其制成薄膜传感器(TFS)的传感元件,发现其比纯银的灵敏度更高,是潜在的高效 TFS 传感材料,可作为金或铂等昂贵金属的低成本替代品。

1.5 碳纳米管/钛基(CNTs/Ti)复合材料

钛是一种密度小、强度大、耐蚀耐热性好的金属,作为性能优异的工程材料,在航天、医疗等方面应用广泛。CNTs/Ti 复合材料增大了钛的强度同时,弥补了钛在耐磨性和耐燃性等方面的不足,可广泛应用于在航空航天结构材料、汽车制造等方面。

Munir^[21]等人制备了碳纳米管质量分数为 0.5% 的 CNTs/Ti 复合材料,其具有较高的致密度并且力学性能显著增强。Wang^[22]等人制备了 CNTs/Ti 复合材料,发现该复合材料具有很高的导热性能和抗压强度,他们还探究了碳纳米管含量对该 CNTs/Ti 复合材料性能的影响,结果表明当碳纳米管重量分数为 0.4% 时,其抗压强度最高。杨立军^[23]等人使用电化学沉积法,碳纳米管在钛合金表面形成了保护层,得到的 CNTs/Ti 复合材料耐磨性能大大增加,硬度提高了 35% 左右。蔡珍^[24]等人使用碳纳米管和钛网利用电泳沉积法制备出了 CNTs/Ti 复合材料,发现该材料作为电极可以实现水中甲基橙的去除,并且该电极可以重复利用,在最佳条件下甲基橙去除率高达 99%。

1.6 碳纳米管/锌基(CNTs/Zn)复合材料

锌及其合金因强度高、耐腐蚀性强在航空航天、化学、生物医学、石化和海洋工业等方面应用广泛。CNTs/Zn 复合材料不仅使锌及其合金硬度高、耐腐蚀性强等优点更加突出,还具备很强的耐磨性,使得它在钢部件涂层方面有了更加良好的应用,可大大延长钢部件的使用寿命,Praveen^[25]等人还发现 CNTs/Zn 复合材料在海洋大气中取代镉和其他复合

材料涂层方面具有广阔的应用前景。

Liu^[26]等人原位形成 Zn/C8 使其与碳纳米管紧密结合然后进一步将锌转移至碳纳米管中制得 CNTs/Zn 复合材料,经过表征发现该复合材料中锌基与碳纳米管之间形成了强界面键,且该材料具有很好的抗拉强度和延展性。敖红梅^[27]制备了 CNTs/Zn 复合材料,具有很好的降解性和生物相容性,而且对该复合材料进行化学镀铜使得硬度和强度大大提升。刘越^[28]以镍作为催化剂,利用化学气相沉积法制备了碳纳米管/铝基混合增强体,然后进一步制得 (CNTs-Al)/Zn 复合材料,在对反应条件研究中发现当碳纳米管为 2.0 wt%、烧结温度为 580 °C、时间 6 h 时制备得到的 (CNTs-Al)/Zn 复合材料综合性能最好。

目前,相比于 CNTs/Al 复合材料、CNTs/Ag 复合材料、CNTs/Cu 复合材料、CNTs/Mg 复合材料,对于 CNTs/Zn 复合材料的研究很少。主要原因可能是目前对于碳纳米管和锌界面之间的详细结构和机械性能的改善机制尚不清楚^[26],锌基与碳纳米管之间无法形成良好的界面结合。然而,从目前已经制得的 CNTs/Zn 复合材料来看,CNTs/Zn 复合材料确实具有优良的综合性能,具有很大的应用潜力,值得继续对 CNTs/Zn 复合材料进行研究和探索。

2 存在问题

目前,制备碳纳米管/金属复合材料过程中主要存在两个问题:碳纳米管在金属基体中分散的不够均匀,容易团聚;碳纳米管与金属基体界面的结合不够好。这两个问题的出现都容易使制得的碳纳米管/金属复合材料性能降低。

针对这两个问题,国内外科研工作者做了很多的工作。有人采用原位生长的方法,例如 Li^[29]等人用镍催化剂装饰的钛粉上原位合成碳纳米管,然后通过化学气相沉积法可得到碳纳米管分散均匀的 CNTs/Ti 复合粉末材料,这种方法得到的复合材料性能很高。李海鹏^[30]等人通过在碳纳米管表面的原位合成的方法制备了 CNTs/Mg 复合材料,他首先通过锂与氯化镁的固态置换反应在碳纳米管上原位合成了纳米级的 Mg 颗粒,然后采用粉末冶金法进一步制备得到 CNTs/Mg 复合材料,使用这种方法得到的复合材料不仅增强了碳纳米管和镁的界面结合,也实现了碳纳米管在镁基体中的均匀分散,该材料

的力学性能、硬度、极限抗拉强度与纯镁相比大大提高。

也有人开发了溶液辅助的湿式混合过程。例如Liu^[31]等人,利用两性离子表面活性剂将碳纳米管吸附在片状铝粉上,然后制备CNTs/Al复合材料,这种方法极大的增强了碳纳米管的均匀分布,显著提高了复合材料的抗拉强度。Kim^[32]等人发现酸化的碳纳米管与金属混在一起后会在表面产生含氧官能团,使得碳纳米管与金属结合的时候它们之间会形成很强的键,这有利于碳纳米管在金属基质中均匀分散也能增强碳纳米管与金属基体的界面结合。Zhang^[33]等人受到启发,将碳纳米管在98%硫酸溶液中浸泡24 h,然后使用酸化过的碳纳米管制备CNTs/Cu复合材料,经表征发现,酸处理过的复合材料碳纳米管分布均匀,界面结合良好,其抗拉强度比未酸化过的复合材料高17%。

3 展望

随着工业的快速发展,碳纳米管/金属复合材料作为一种综合性能优良的材料越来越能满足工程材料发展的需要,碳纳米管/金属复合材料逐渐成为国内外科学家的研究热点。目前,对该复合材料的研究也取得一定进展,但是仍然还不够深入,仍然具有很大的研究空间。要继续改善碳纳米管在金属基体中的分散均匀性问题和界面结合问题,得到制备简便、性价比高的碳纳米管/金属复合材料,这值得国内外工作者持续深入地研究。碳纳米管/金属复合材料兼备碳纳米管与金属的优点,力学性能和理化性能优良,若加强对该复合材料的研究,在未来的生产生活中,碳纳米管/金属复合材料定能大放异彩。

参考文献

- [1] Xiang L, Bai Y, Algarni M, et al. Study on the strengthening mechanisms of Cu/CNT nano-composites[J]. Materials Science & Engineering A, 2015, 645: 347-356.
- [2] Zhang R, Zhang Y, Wei F. Horizontally aligned carbon nanotube arrays: growth mechanism, controlled synthesis, characterization, properties and applications[J]. Chemical Society Reviews, 2017, 46(12): 3661-3715.
- [3] Simoes S, F Viana, Reis M, et al. Improved dispersion of carbon nanotubes in aluminum nanocomposites[J]. Composite Structures, 2014, 108(2): 992-1000.
- [4] Chen W X. Tribological application of carbon nanotubes in a metalbased composite coating and composites[J]. Carbon, 2003, 41(2): 215 - 222
- [5] 王雷, 尹华, 徐润, 等. 原位碳纳米管/铝基复合材料的制备与力学性能[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2019, 24(1): 63-67+74.
Wang L, Yin H, Xu R, et al. Preparation and mechanical properties of in-situ carbon nanotube/aluminum composites[J]. Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy, 2019, 24(1): 63-67(in Chinese).
- [6] Cao L, Li Z, Fan G, et al. The growth of carbon nanotubes in aluminum powders by the catalytic pyrolysis of polyethylene glycol[J]. Carbon, 2012, 50(3): 1057-1062.
- [7] Park J G, Keum D H, Lee Y H. Strengthening mechanisms in carbon nanotube-reinforced aluminum composites[J]. Carbon, 2015, 95: 690-698.
- [8] 何湘柱, 胡贞平, 曹香雄, 等. 铝-碳纳米管复合镀层的电沉积[J]. 电镀与涂饰, 2015, 34(3): 117-120.
He X Z, Hu Z P, Cao X X, et al. Electrodeposition of aluminum carbon nanotube composite coatings [J]. Electroplating and Finishing, 2015, 34(3): 117-120 (in Chinese).
- [9] So K P, Chen D, Kushima A, et al. Dispersion of carbon nanotubes in aluminum improves radiation resistance[J]. Nano Energy, 2016, 22: 319-327.
- [10] Ahmad F, Aslam M, Raza M R, et al. Experimental investigation on thermal conduction of carbon nanotubes reinforced copper matrix composites[J]. Applied Mechanics & Materials, 2014, 564: 455-460.
- [11] Dong S R, Tu J P, Zhang X B. An investigation of the sliding wear behavior of Cu-matrix composite reinforced by carbon nanotubes[J]. Materials Science and Engineering: A, 2001, 313(1-2):83-87.
- [12] Wei X, Tao J, Hu Y, et al. Enhancement of mechanical properties and conductivity in carbon nanotubes (CNTs)/Cu matrix composite by surface and intratube decoration of CNTs[J]. Materials Science and Engineering A, 2021, 816: 141248.
- [13] Wang X, Guo B, Ni S, et al. Acquiring well balanced strength and ductility of Cu/CNTs composites with uniform dispersion of CNTs and strong interfacial bonding [J]. Materials Science & Engineering A, 2018, 733(aug. 22): 144-152.
- [14] 吴集才, 曾效舒, 周国华, 等. 碳纳米管/镁基复合材料在NaCl溶液中的抗腐蚀性能研究[J]. 材料热处理技术, 2011, 2: 96-99.
Wu J C, Zeng X S, Zhou G H, et al. Study on corrosion resistance of CNTs/magnesium composite in NaCl solu-

- tion [J]. Hot working process, 2011, 2: 96-99 (in Chinese).
- [15] Yu M K, Oh S K, Kim M J, et al. Carbon nanotube/magnesium composite as a hydrogen source[J]. Journal of Nanoscience & Nanotechnology, 2015, 15(11): 8837-8841.
- [16] Song Z, Hu X, Xiang Y. et al. Enhanced mechanical properties of CNTs/Mg biomimetic laminated composites [J]. Materials Science and Engineering A, 2021, 802(7): 140632.
- [17] 王飞, 刘捷, 张吉明, 等. 多壁碳纳米管增强银基复合材料的组织与性能(英文)[J]. 贵金属, 2018, 39(2): 43-48+53.
Wang F, Liu J, Zhang J M, et al. Microstructure and properties of silver matrix composite reinforced with multi-walled carbon nanotubes [J]. Precious metals, 2018, 39(2): 43-48(in Chinese).
- [18] Osman A M, Abulkibash A M, Atieh M A. Fabrication of a CNT/Ag potentiometric sensor for redox reactions via catalytic chemical vapor deposition[J]. Electrochemistry Communications, 2020, 119: 106806.
- [19] Singh, Narinder, Billing, et al. Fabrication of branched nanostructures for CNT@Ag nano-hybrids: application in CO₂ gas detection[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2017, 5(17): 4226-4235.
- [20] Sarma S, Singh S, Garg A. Laminated Ag and Ag/CNT nanocomposite films as sensing element for efficient thin film temperature sensors[J]. Measurement, 2020, 172: 108876.
- [21] Munir K S, Li Y, Qian M, et al. Identifying and understanding the effect of milling energy on the synthesis of carbon nanotubes reinforced titanium metal matrix composites[J]. Carbon, 2016, 99: 384-397.
- [22] Wang F C, Zhang Z H, Sun Y J, et al. Rapid and low temperature spark plasma sintering synthesis of novel carbon nanotube reinforced titanium matrix composites[J]. Carbon, 2015, 95: 396-407.
- [23] 杨立军, 文品, 石丹玉, 等. 钛基表面 CNTs/Ti 激光熔覆层的摩擦磨损研究[J]. 功能材料, 2021, 52(6): 6133-6137+6179.
Yang L J, Wen P, Shi D Y, et al. Electrodeposition of aluminum carbon nano-tube composite coating[J]. Functional Materials, 2021, 52(6): 6133-6137+6179 (in Chinese).
- [24] 蔡珍, 陈佳辉, 陈日耀, 等. 单壁碳纳米管钛网电极去除水中甲基橙的研究[J]. 福建师范大学学报(自然科学版), 2018, 34(6): 47-52.
Cai Z, Chen J H, Chen R Y, et al. Study of methyl orange removal from aqueous solution using SWCNTs@Ti net electrode [J]. Journal of Fujian Normal University (Natural Science Edition), 2018, 34(6): 47-52 (in Chinese).
- [25] Praveen B M, Venkatesha T V. Electrodeposition and properties of Zn-Ni-CNT composite coatings[J]. Journal of Alloys & Compounds, 2009, 482(1-2):53-57.
- [26] Yang L, Xing W A, Dz A, et al. Enhancing strength and ductility in carbon nanotubes reinforced zinc matrix composites by in-situ formation of ZnC8[J]. Materials Science and Engineering: A, 2020, 803:140512.
- [27] 敖红梅. 碳纳米管增强锌基复合材料的制备与性能研究[D]. 贵州: 贵州大学材料与冶金学院, 2020.
Ao H M. Study on Preparation and Properties of Carbon Nanotube Reinforced Zinc Matrix Composites[D]. Guizhou: School of Materials and Metallurgy, Guizhou University, 2020(in Chinese).
- [28] 刘越. 原位合成 CNTs 增强 Zn 基复合材料的制备与性能[D]. 湖南: 湘潭大学机械工程学院, 2019.
Liu Y. Preparation and properties of in-situ synthesized CNTs reinforced Zn matrix composites[D]. Hunan: School of Mechanical Engineering, Xiangtan University, 2019(in Chinese).
- [29] Li S, Cui J, Yang L, et al. In situ growth of carbon nanotubes on Ti powder for strengthening of Ti matrix composite via nanotube-particle dual morphology[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2020, 51(1): 5932-5944.
- [30] Li H, Dai X, Zhao L, et al. Microstructure and properties of carbon nanotubes-reinforced magnesium matrix composites fabricated via novel in situ synthesis process[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 785: 146-155.
- [31] Liu Z Y, Zhao K, Xiao B L. et al. Fabrication of CNT/Al composites with low damage to CNTs by a novel solution-assisted wet mixing combined with powder metallurgy processing[J]. Materials & Design, 2016, 97: 424-430.
- [32] Kim K T, Cha S I, Gemming T, et al. The role of interfacial oxygen atoms in the enhanced mechanical properties of carbon-nanotube-reinforced metal matrix nanocomposites[J]. Small, 2008, 4(11): 1936-1940.
- [33] Zhang W, X You, Fang D. et al. Influence of acid-treated time of carbon nanotubes on mechanical property in carbon nanotubes reinforced copper matrix composites[J]. Diamond and Related Materials, 2020, 109(13): 108069.