

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2024.10.027

碳纳米管导热复合材料的制备研究进展

唐波¹, 相利学¹, 代旭明¹, 王二轲¹, 曹帅², 王瑛², 吴新锋^{1,3}

(1. 上海第二工业大学能源与材料学院, 上海 201209; 2. 上海海事大学海洋科学与工程学院, 上海 201306;

3. 杭州幄肯新材料科技有限公司, 杭州 311255)

摘要: 介绍了碳纳米管(CNT)导热复合材料的传热机理。综述了各类制备CNT导热复合材料的常用方法, 包括电场取向法、磁场取向法、3D打印法、静电纺丝法、化学镀法等。采用取向方法和3D传热网络的构筑, 使基体中的CNT形成导热通路或导热网络, 显著提高了复合材料的导热系数。分析了每种方法制备CNT导热复合材料的特点。最后, 对CNT导热复合材料的未来发展作出了展望。

关键词: 碳纳米管; 导热系数; 制备方法; 复合材料; 成型工艺

中图分类号: TB33 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2024)10-0187-06

Research progress in the preparation of carbon nanotube thermally conductive composites

TANG Bo¹, XIANG Lixue¹, DAI Xuming¹, WANG Erke¹, CAO Shuai², WANG Ying², WU Xinfeng^{1,3}

(1. Shanghai Second Polytechnic University, School of Energy and Materials, Shanghai 201209, China;

2. Shanghai Maritime University, School of Marine Science and Engineering, Shanghai 201306, China;

3. Hangzhou Tengken New Material Technology Co., Ltd., Hangzhou 311255, China)

Abstract : The heat transfer mechanism of carbon nanotube (CNT) thermal conductive composites was introduced. Various common methods for preparing CNT thermal conductive composites were reviewed, including electric field orientation method, magnetic field orientation method, 3D printing method, electrostatic spinning method and chemical plating method. The orientation methods and the construction of 3D heat transfer networks were used to form thermal conductive pathways or thermal conductive networks of CNT in the matrix, which significantly improved the thermal conductivity of the composites. The characteristics of each method for preparing CNT thermally conductive composites were analyzed. Finally, the future development of CNT thermally conductive composites was prospected.

Keywords : carbon nanotube ; thermal conductivity ; preparation method ; composite ; molding process

1 碳纳米管导热复合材料的分类

随着航空航天、高频电器和智能芯片等重要领域的发展, 这些领域所需的关键电子设备逐渐趋向于小型化和高功率化。工作频率的增大会导致设备内部产生并囤积大量热量, 大幅削减设备的使用寿命^[1-3]。高分子材料拥有良好的电气绝缘性、耐化学腐蚀性、可加工性能等, 是电子器件使用的主流基底材料之一。聚合物虽然综合性能较好, 但其导热系数极低, 远达不到散热的基本要求^[4-6]。目前, 填料填充法是提高聚合物的有效方法之一, 如可以在高分子材料中填充

碳材料(如碳纤维^[7-9]、碳纳米管^[10-12]、石墨烯^[13-14]、石墨^[15]), 陶瓷材料(如氧化铝^[16-17]、氮化硼^[18-19])和金属材料(如铜^[20-21]、镍^[22-23])等一系列高导热填料。碳纳米管(CNT)由于其独特的一维结构, 具有很多优异的性能。碳原子的六边形鞘被卷起并形成CNT, 较大的长径比赋予其良好的导电性和导热性, 且一维中空圆柱形结构增强了CNT的强度和柔性。在纳米技术领域中, 合成CNT的方式一般有三种: 电弧放电、激光烧蚀和化学气相沉积(CVD)^[24-26]。CNT具有极大的轴向热导率, 可以用于提高聚合物材料的导热性能, 在高热流

基金项目: 中国博士后科学基金(2017M611757), 上海市科技人才计划项目(19QB1402200), 上海市科委“科技创新行动计划”地方院校能力建设
项目(19040501800, 18DZ1113100), 上海高水平地方高校创新团队(海事安全与保障)项目, 半导体长晶高纯热场碳素材料青年创新团
队(TD2023016), 杭州市重点科研计划项目(2023SZZD0054)

通信作者: 吴新锋, 教授, 主要从事导热复合材料的研究

收稿日期: 2024-09-06

引用格式: 唐波, 相利学, 代旭明, 等. 碳纳米管导热复合材料的制备研究进展[J]. 工程塑料应用, 2024, 52(10): 187-192.

TANG Bo, XIANG Lixue, DAI Xuming, et al. Research progress in the preparation of carbon nanotube thermally conductive composites[J].
Engineering Plastics Application, 2024, 52(10): 187-192.

密度电子器件、集成电路以及绿色轮胎等产品中具有显著的应用价值。为此,国内外学者针对CNT提高聚合物材料的导热性能开展了大量的研究。根据聚合物基体的不同,制备了各种类型的CNT导热复合材料,如CNT/环氧树脂(EP)复合材料、EP/聚芳醚砜酮复合材料、CNT/聚酰胺复合材料、CNT/聚乳酸(PLA)复合材料等。赵军帅等^[27]将CNT和空心玻璃微珠(HGS)添加到EP中,利用模压工艺制备碳纤维(CF)/EP复合材料。同时添加CNT和HGS可以有效降低CF/EP复合材料的密度,改善复合材料的力学性能,提高复合材料的导热性能。当CNT和HGS质量比为1:4时,复合材料的导热系数提高到0.692 W/(m·K)。王兵等^[28]采用溶液浸渍与热压相结合的方法制备了CNTs@CF/聚芳醚砜酮(PBPESK)复合材料。结果表明,CNTs的引入,使得复合材料中形成了导热通路,复合材料的导热系数提高到1.016 W/(m·K)。马琳等^[29]将酚醛树脂包覆的改性CNT填充到三元乙丙橡胶(EPDM)中,得到了CNT/EPDM复合材料,热导率最大可以达到0.693 W/(m·K)。研究发现,提高酚醛树脂与CNT用量比有利于提高复合材料的导热性能和物理性能。袁兆奎等^[30]通过控制不同CNT的含量,制备出了CNT补强丁腈橡胶复合材料。随着CNT用量的增加,胶料的热导率逐渐增大,这是因为CNT之间相互作用,在体系中形成了类似链状和网状的形态,称为导热网络。CNT提升EP的导热系数也有类似的研究。如周宇等^[31]以静电自组装的方式将改性的CNT和石墨相氮化碳(CNNs)制备成杂化填料CNT@CNNs,再将杂化填料填入到EP中用来制备高导热复合材料。结果表明,CNT吸附于CNNs表面形成“岛-桥”网络,在导热中发挥协同效应。当杂化填料的质量分数为27.8%时,CNT@CNNs/EP的热导率提升至0.995 4 W/(m·K)。此类CNT复合材料具有优良的导热性,可以应用于电子器件及汽车等领域。

2 碳纳米管导热复合材料的制备方法

复合材料导热系数的提高通常取决于填料的含量、形态或结构。填料的结构决定材料的性能。想要有效提高复合材料的热性能,需要填料在基体内部形成特定的结构。CNT可以作为聚合物的导热增强体,通过各种方法(如3D打印法^[32]、磁取向法^[33]、电取向法^[34]、静电纺丝法^[35]、化学镀法^[36]等)在聚合物基体中形成良好的取向结构或三维网络结构。这些导热网络会增强声子的传输作用,将产生的热量有效地散失出去。图1为制备CNT导热复合材料的各种方法。笔者总结常用的制备CNT导热复合材料的方法,通过这些方法制备的高导热CNT复合材料能够广泛地应用于电子电气、人体热管理穿戴、航空航天等领域。

2.1 电场取向法

电场取向法是在外加电场的作用下,采用电场力诱导高导热填料在基体中进行取向,进而形成导热通路的一种取向方法。Gao等^[37]等利用交流电场诱导功能化碳纳米管在橡胶中形成取向结构,制备了具有高导热能力的CNT/橡胶

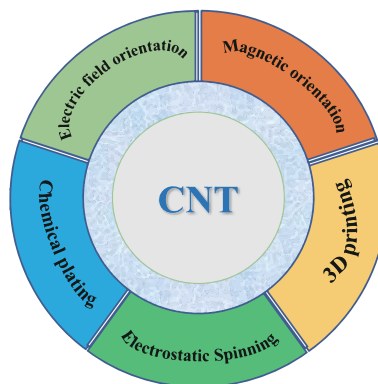


图1 制备CNT导热复合材料的方法

Fig. 1 Preparation methods of CNT thermally conductive composites

(NR)复合材料。具体制备流程为:(1)对多壁碳纳米管(MWCNT)进行化学功能化。制备一定比例的浓硝酸和浓硫酸的混合物,将CNT添加到酸中进行超声波清洗。然后滤出CNT,用去离子水连续冲洗直到呈化学中性。(2)将颗粒状的NR溶解在甲苯中,通过机械搅拌获得橡胶胶乳。通过超声将官能化CNT与甲苯混合,后将以上混合物在烧瓶中通过机械搅拌混合以获得稳定且均匀的胶乳。(3)将MWCNT/NR溶液倒入玻璃容器中,并在两个铝电极上设置130 V/cm,50 Hz的交流电场(AC)。乳胶中的甲苯可以挥发,橡胶可以交联。MWCNT中的偶极矩是由电场引起的,由于自由电子在MWCNT上的重新分布,电场产生了平移和旋转力。通过使MWCNT向电极移动的平移力和旋转力,使CNT产生沿电场排列的趋势。图2为电场取向法制备CNT/NR复合材料的流程示意图。研究发现,复合材料的导热系数随着CNT负载量的增加而增大。仅添加体积分数6%的CNT时,导热系数达到0.392 W/(m·K)。电场力的诱导作用不仅可以使CNT形成沿电场方向的取向结构,也有效地促进了其在基体中的分散。由于沿CNTs轴向热传导的各向异性和CNTs的分散性更好,经过电场排列的CNT复合材料的导热系数比随机排列的CNT复合材料的导热系数增加得更明显。电场诱导对复合材料中排列的CNT具有较好的取向和分散效果,由电场定向CNT的复合材料平均热导率比随机分散CNT的复合材料高8.67%。此外,通过电场定向排列,能够使得不同尺寸一维碳材料的取向产生协同效应。

为了解决CNT在聚酰亚胺(PI)基体中的无序分布和缺乏定向的问题,Ruan等^[38]通过电场诱导PI复合膜内功能化CNT的取向排列,制备了CNT/PI复合膜。当填料质量分数为15%时,室温下导热复合膜的热导率可达到4.02 W/(m·K)。4'-庚基-4-联苯甲腈(7CB)是具有电场响应性的正液晶之一,能沿电场方向快速产生排列。在碳纳米管表面组装7CB有望使CNT在电场作用下具有高对准性,从而实现低含量CNT下CNT-CNT热传导通路的高效构建。研究利用7CB对CNT表面进行功能化,然后在交变电场作用下与PI进行复合,合成了CNT/PI复合材料。试验发现,没有添加外电场时,CNT随机分布在PI基体中并部分团聚,不能形成有

效的CNT-CNT热传导途径,因此传热缓慢,热流分散无序。在交流电场作用下,导热CNT/PI复合膜中CNT沿着复合膜的平面内方向高度有序排列,在低负载量下实现了更多热传导路径的有效形成,提高了复合材料的导热系数。

碳纳米纤维(CNF)和CNT共混是实现高导热性和高导电性的一种手段,因为CNT在纤维之间而不是聚合物层之间创建导电路径。Goto等^[39]使用聚己内酯接枝聚轮烷(PCL-g-PR)合成一种复合弹性体滑环(SR)材料,将CNF和CNT组成的混合填料与SR混合后置于交流电场中,利用一维碳材料在电场中的极化效应,在复合材料内形成了CNF和CNTs的单向导热路径。通过电场取向法成功制备出了具有高导热性的CNT/CNF/SR复合材料。为了研究CNF和CNT对导热性的协同作用,在填料总浓度保持在50%的情况下,制备了不同比例的CNF/CNT/SR复合材料。结果表明,含质量分数5% CNT的复合材料表现出最高的导热性,导热系数可以达到14.2 W/(m·K)。这种协同效应是由于CNT在复合材料中排列的CNF之间形成了导热路径。当CNT与CNF的比例恰当时,CNT与CNF创造的导热路径在数量上得到显著提高。这些导热路径降低了CNF和基体之间的界面热阻或体积,从而使热传递更顺畅。此外,研究发现,与施加直流电场时相比,在交流电场中形成的CNT网络结构更齐整,并且随着电场强度、电流频率的增大,CNT的定向效果更好。

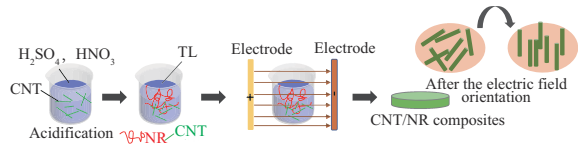


图2 电场取向法制备CNT/NR复合膜示意图
Fig. 2 Schematic diagram of CNT/NR composite film prepared by electric field orientation method

表1是电场取向法制备的各种CNT导热复合材料。电场取向法是较为通用的非原位技术。相比于许多取向方法,电场取向法的优点在于具有可扩展性,适用于广泛的应用,在实际的工业生产中可以实现大范围的导热填料的取向。但是对于电场的均匀度以及电力的使用较为依赖,所以其经济效益并未达到理想的状态。另外,需要注意到,交流电场(AC)通常导致比直流电场(DC)中的网络更趋于均匀。通过电场诱导的排列,CNT沿着基底的平面排列,而不是垂直于基底排列,这对制备具有各向异性的CNT/聚合物复合材料具有指导意义。

表1 电场取向法制备的各种CNT导热复合材料

Tab. 1 Various CNT thermally conductive composites prepared by electric field orientation method

Materials	Filler content	Thermal conductivity/[W·(m·K) ⁻¹]	references
CNT,NR	6 vol% CNT	0.392	[37]
CNT,PI	15 wt% CNT	4.02	[38]
CNT,CNF,SR	50 wt% fillers	14.2	[39]
CNT,ND,EP	/	0.427 3	[40]

2.2 磁场取向法

磁取向法是把磁性氧化铁附着到导热填料上使其磁化,通过外加磁场来促使填料沿磁场方向排布的一种常见取向方法。Liu等^[41]使用含有十二烷基苯磺酸钠表面活性剂(NaDDBS)的水溶液成功地将氧化铁纳米颗粒与单壁碳纳米管(SWCNT)结合。图3为磁场取向法制备CNT/EP复合材料示意图。通过施加磁场,具有束缚的Fe₂O₃颗粒的SWCNT可以在流体中以平行配置拉伸和排列。NaDDBS在水中分解成两部分:带有负电荷的磺酸基和带有正电荷的钠离子。在pH等于6.15时,Fe₂O₃纳米颗粒具有正电位,因此,Fe₂O₃纳米粒子与NaDDBS磺酸基团上的负电荷相互作用,并通过静电相互作用黏附在其上。NaDDBS包裹在SWCNT的表面,并有助于获得SWCNT在流体中的良好分散。SWCNT,NaDDBS和Fe₂O₃纳米颗粒这三种材料不同组分间相互连接。通过从两侧施加相等的磁场,具有束缚的Fe₂O₃颗粒的SWCNT可以在EO固化体系中平行配置拉伸和排列。

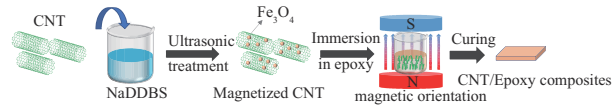


图3 磁场取向法制备CNT/EP复合材料示意图
Fig. 3 Schematic diagram of CNT/EP composites prepared by magnetic field orientation method

Guo等^[33]通过在CNT上沉积镍、薄片球磨(FBM)、磁取向处理(MAT)和火花等离子体烧结(PS)等多项处理工艺将复合材料的导热系数提高到339.8 W/(m·K),拉伸强度高达292 MPa,具有磁取向的Ni-CNTs/Cu纳米复合材料中的强化机制归因于通过Cu/CNTs界面载荷传递的纤维强化和通过CNT位错相互作用的应变硬化。研究得出,将多种处理工艺与磁取向技术进行结合,可以有效地得到排列更为完整的填料结构,从而影响复合材料的导热性能。Li等^[42]使用能够嵌入填料纳米结构中的核壳钴氧化物(Co@Co₃O₄)充当磁性材料,利用钴基金属有机骨架(ZIF-67)作为前驱体,原位生长出CNTs接枝石墨烯多面体,通过磁场作用,使得导热协同填料在EP中垂直定向,获得定向热传递路径。当负载填料体积分数为8.7%时,复合材料的热导率为2.11 W/(m·K)。Xu等^[43]采用水热法制备了由CNTs负载Fe₃O₄磁性纳米材料。Fe₃O₄纳米颗粒通过静电作用均匀吸附在CNTs侧壁上,在外部磁场作用下,磁化改性CNTs在NR中沿磁场方向取向。结果表明,CNTs取向程度与磁性粒子数量、磁场强度以及取向时间呈正相关关系。

磁取向技术目前较为成熟,且操作相对简单快捷。磁取向技术的优点在于,相对于其他取向技术,能够实现大规模的工业化生产,提高实际生产的经济效益。但目前还存在着许多问题,如填料表面附着大量磁性氧化铁会在磁诱导作用下产生堆积、磁场均匀度对于填料的影响等。另外,磁偏转的角度和各项磁处理参数的选取都仍需继续优化。

2.3 3D打印法

3D打印技术作为一种新型的快速成型方法,被广泛应用到CNT导热复合材料的制备中。Zhang等^[44]通过3D打印形成通过平面排列的MWCNT填充的PLA纳米复合材料。打印后的垂直(或穿过平面)排列结构在质量分数20% MWCNT含量下表现出约0.575 W/(m·K)的热导率,约为35℃下纯PLA[~0.098 W/(m·K)]的5.87倍。Zhang等^[44]首先将PLA颗粒持续搅拌溶解在二氯甲烷(DCM)溶液,直到完全溶解。然后,以不同比例加入MWCNT粉末,并充分搅拌。将该黏性溶液在室温下干燥以除去过量溶剂,获得MWCNT/PLA薄膜。切成小块后,在具有空气冷却和自重牵引的螺杆台式挤出机中挤出形成原料细丝。设定挤压温度及调整螺杆速度,获得了均匀光滑的纳米复合材料细丝。最后,装入3D打印机的喷嘴进行打印,制备了CNT/PLA导热复合材料。图4为3D打印法制备CNT/PLA导热复合材料的过程示意图。这类3D打印型导热复合材料可以用于热相关应用如散热器、热辐射器等,让发热元器件快速达到冷却。

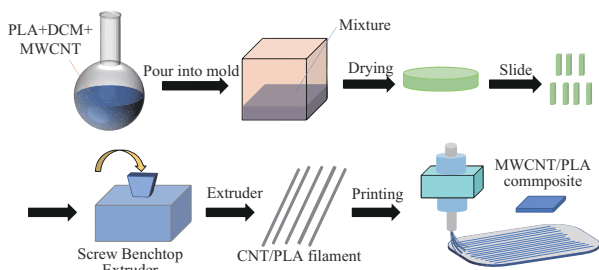


图4 3D打印法制备CNT/PLA导热复合材料示意图

Fig. 4 Schematic diagram of CNT/PLA thermally conductive composites prepared by 3D printing method

Bozkurt^[45]等在聚醚醚酮(PEEK)基体中掺入杂化填料CNT和氮化硼(BN),以长丝形式制造并成功3D打印制备出了CNT/BN/PEEK复合材料。在熔体处理之前,所有PEEK颗粒在150℃条件下过夜,以去除积聚的水分子。从挤压过程中得到的复合材料通过喷嘴以长丝形式用于3D打印,采用同向旋转双螺杆挤出机制备导热CNT/BN/PEEK复合材料。当填料为质量分数1% CNT和质量分数30%的BN时,复合材料的导热系数达到了1.62 W/(m·K)。CNT与BN作为杂交填料,与PEEK合成的导热3D打印原丝是一种行之有效的办法。试验发现,填料杂化不仅减少了填料负载,降低了复合材料的黏度,而且提高了复合材料的热管理能力。目前3D打印制备的高导热复合材料可以应用于电池热管理、电子封装、热界面散热、航天航空等领域。

表2为3D打印法制备的各种CNT导热复合材料。表2中复合材料的导热系数为0.575~1.62 W/(m·K),相比于原基体,导热能力都有所改善。3D打印法作为一种新兴的增材制造方法,可以有效地控制导热填料的取向结构,甚至可以制备出三维网络结构,这对导热复合材料来说是非常有利

表2 3D打印法制备的各种CNT导热复合材料

Tab. 2 Various CNT thermally conductive composites prepared by 3D printing method

Materials	Filler content	Thermal conductivity/[W·(m·K) ⁻¹]	references
CNT, PLA	20 wt% MWCNT	0.575	[44]
CNT, PEEK	1 wt% CNT, 30 wt% BN	1.62	[45]
CNT, EP	5.8 vol% CNT	0.98	[46]
CNT, PPS	0.9 wt % CNT	0.26	[47]
CNT, PA	5 wt % MWCNT	0.33	[48]
CNT, PA12	2 wt % MWCNT	1.09	[49]
CNT, PLA	12 wt% MWCNT	0.32	[50]

Notes: PPS is polyphenyl thioether; PA is polyamide; PA12 is polyamide12.

的。相比于其他成型方法,可以根据需求制备不同的形状和结构,操作简单可行。在低添加量时就可以形成导热通路,凸显出高效导热性及环保性。但如何改善原丝中CNT的分散性是未来需要解决的问题。

2.4 静电纺丝法

静电纺丝技术有利于填料在纳米纤维中的定向排列,用于增强面内热传导。将聚合物溶液或熔体带上几千至上万伏高压静电,带电的聚合物液滴在电场力的作用下在细管的锥顶点被加速。加速到一定程度,聚合物液滴克服表面张力形成喷射射流。可以制成形成类似织造布状的纤维毡材料。Chen等^[51]以TPU和酸化MWCNT为基础,通过静电纺丝和超声锚定方法制备了一系列具有高导热性的柔性纤维膜。图5为静电纺丝法制备CNT/聚氨酯(TPU)复合膜示意图。首先,将MWCNT加入到硫酸和硝酸的混合溶液(体积比3:1)中,重复离心混合物并用去离子水洗涤,直到pH接近7。用醋酸纤维素膜过滤悬浮液,烘干获得酸化CNT。将TPU基质溶解在溶剂DMF中,并加入酸化CNT填料,并通过机械搅拌分散以获得相应的静电纺丝原液。将制备的静电纺丝原液装入塑料注射器中,并以一定的进料速率通过金属喷嘴进料。施加电压及设置温度,将纺丝收集在铝箔上,铝箔附着在转鼓上。然后在烘箱烘干获得CNT/TPU纤维复合膜。当添加质量分数10%的MWCNT时,复合材料的导热系数为3.6 W/(m·K),热导率得到了极大的改善。

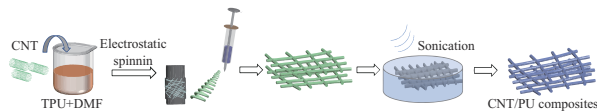


图5 静电纺丝法制备CNT/TPU复合膜示意图

Fig. 5 Schematic diagram of CNT/TPU composite film prepared by electrostatic spinning method

目前静电纺丝表现出低生产率和安全隐患,这促进了从复合材料溶液中挤出纤维的新型离心纺丝技术的发展。表3为静电纺丝法制备的各种CNT导热复合材料。Zhang等^[52]采用离心纺丝法制备了以聚乙二醇(PEG)和聚乙烯吡咯烷酮(PVP)为基体的柔性复合相变纤维。CNT作为导热填料,当负载质量分数为5%时,复合纤维的热导率提高到0.256 W/

表3 静电纺丝法制备的各种CNT导热复合材料

Tab. 3 Various CNT thermally conductive composites prepared by electrostatic spinning method

Materials	Filler content	Thermal conductivity/[W·(m·K) ⁻¹]	references
MWCNT, TPU	10 wt% MWCNT	3.6	[51]
CNT, PEG, PVP	5 wt% CNT	0.256	[52]
CNT, BNNS, EP, PVA	27.5 wt% fillers	6.3	[53]
MWCNT, EP	8 wt% MWCNT	0.8	[54]
CNT, PBI	1.94 wt% CNT	18	[55]
CNT, GF, PI	10 wt% CNT	1.60	[56]
CNT, GE, PI	10 wt% CNT	1.92	[57]
CNT, BNNS, PVA	20 wt% CNT, BNNS	11.49	[58]
CNT, PVA, PEG	1.5 wt% CNT	0.649 2	[59]

Notes: PBI is polybenzimidazole; GF is graphene; GE is graphite.

(m·K)。Yang等^[53]在CNTs含量极低的情况下,通过静电纺丝沿着聚乙烯醇(PVA)纤维构建了由CNTs桥接的BN纳米片的协同杂化结构,并采用简单的树脂转移模塑方法制备了EP/PVA(BNNSs/CNTs)复合膜。试验发现,随着CNT含量的增加,复合膜的导热系数逐渐增大而后呈下降趋势。这是由于过多的CNT会形成部分团聚,造成热量堵塞。CNT与其他碳材料作为协同填料,也可以作为导热复合材料中有效的传热通路。如Guo等^[56]利用静电纺丝技术制备了CNT/石墨烯/PI复合材料。当CNT的质量分数为10%时,复合材料的导热系数达到了1.60 W/(m·K)。简单的共混法难以制备高导热的CNT/石墨烯复合材料,原因是石墨烯与CNT易结块,难以形成有效的热传导路径。而静电纺丝法在一定质量比的条件下,均匀分散CNT到还原氧化石墨烯上,构建出由CNT和石墨烯组成的具有层次化结构的全碳基填料,CNT搭接石墨烯片,达到最佳的导热性。静电纺丝技术制备的各种CNT复合材料为复合纤维在纺织领域的发展提供了很好的借鉴,尤其适用于人体热管理方面。静电纺丝技术的优势在于,由于锥形顶点处的会聚流线而引起纺丝原液的聚焦,确保了CNT沿着纤维轴的排列,从而使纳米管的各向异性特性得以利用。尽管已经表明静电纺丝在沿着纤维轴排列CNT方面取得了一定的成功,但在改善排列和减少突起或卷曲等不规则性方面仍有很大的系统研究空间。

2.5 化学镀法

化学镀法是通过氧化还原反应在CNT的表面镀上一层金属,增强相邻CNT之间的导热接触面积,创建更多优势传热路径,进而提高复合材料的热导率。CNT拥有极好的导热性,但由于单个CNT之间的范德华力,使碳材料受到了聚集的影响。填料不能均匀地分散在聚合物基体中,导致复合材料的导热性改善很低。目前通过化学镀法能在CNT的表面形成金属颗粒,用来作为CNT之间的导热桥梁,提升声子的传输速度。Choi等^[36]采用化学镀法将镍包覆到CNT的表面,成功制备了CNT/Ni-B/EP复合材料。图6为化学镀法制备CNT/Ni/EP复合材料的过程示意图。在进行化学镀之前,

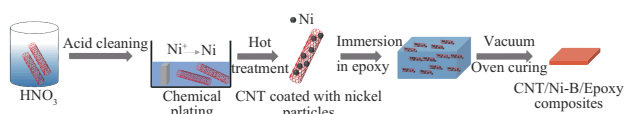


图6 化学镀法制备CNT/Ni-B/EP复合材料示意图

Fig. 6 Schematic diagram of CNT/Ni-B/EP composites prepared by chemical plating method

对CNT进行酸洗和水洗以增强其界面附着力。放入化学镀镍液中,保持pH和一定温度进行化学镀5 min。在氩气和氢气的保护气下进行热处理,浸没EP后可以得到具有高导热的复合材料。研究发现化学镀后的CNT表面存在许多镍颗粒,在后续进行热处理的工艺后,随着温度的升高,CNT表面的镍颗粒显著变大。这是由于高温提高了CNT表面镍的结晶度。生长的镍晶粒充当CNT间搭接桥梁,使EP基体内部的导热网络趋于完整化。在500 °C的热处理温度下,复合材料的导热系数达到了0.37 W/(m·K)。

化学镀是一种常规的表面处理的技术。通过化学镀的方法对CNT的表面进行改性,可以使镀层金属充当CNT间的导热桥梁,增大了填料间的接触面积,降低了声子的界面散射。化学镀的优点在于镀层的表面是较为均匀的,且结合力较强。但化学镀液的稳定性差、成本高,不适合进行大规模的生产。目前,大多数化学镀法制备的CNT复合材料并不用于导热领域,对于导热性能的研究还较少。不过,化学镀法仍是制备CNT导热复合材料的一种新颖方法。

3 结语与展望

总结了几种制备CNT导热复合材料的方法。取向及三维网络构建法,显著提高了复合材料的导热性能。但复合材料大规模应用实践还需考虑以下几点问题。

(1)尽管CNT具有超高的热导率,但由于其高的电导率,使它们在电子元器件中的应用受到了限制。对CNT进行与无机填料的杂化或涂覆,可以阻碍导电网络的形成。

(2)CNT易在基体中形成聚集,通过CNT表面进行化学功能化处理,有助于改善基质和CNT之间的界面相互作用,目前一些分散方法如DNA辅助分散法等也能够提高CNT在基质中的分散性。

(3)CNT在热管理材料领域的研究目前已取得了显著的成果,但单根CNT优异的导热性能却始终没能在其宏观组装结构中得到较好的体现,将CNT微观的优良性能与宏观组装体进行交叉结合,是未来技术改进的一个挑战。

从实际应用的角度,CNT聚合物基导热复合材料作为热管理材料在微电子器件、LED照明、动力电池、现代医疗等热点领域有着广阔应用前景的同时,也对其提出了更高的要求。如CNT等填料绝缘性不佳,如何同步实现复合材料的高导热和电绝缘性能是目前亟须解决的主要问题。此外,未来需要提高CNT复合材料的抗电磁干扰性能以处理5G技术微型化发展带来的各种电磁问题。

参考文献

[1] ZENG X, et al. Nanomaterials, 2023, 13(9). DOI: 10.3390/

- nano13091443.
- [2] GHAFARI M S, et al. *Polymer Composites*, 2021, 43(2):692–711.
- [3] WANG Z R, et al. *Composites Communications*, 2022, 36. DOI: 10.1016/j.coco.2022.101371.
- [4] 徐康,等. *工程塑料应用*, 2022, 50(9):155–159.
XU Kang, et al. *Engineering Plastics Application*, 2022, 50(9): 155–159.
- [5] 谢宇宁,等. *工程塑料应用*, 2018, 46(12):143–147.
XIE Yuning, et al. *Engineering Plastics Application*, 2018, 46(12): 143–147.
- [6] 姚正高,等. *工程塑料应用*, 2022, 50(5):159–164.
YAO Zhenggao, et al. *Engineering Plastics Application*, 2022, 50 (5):159–164.
- [7] LI S G, et al. *Journal of Materials Science*, 2022, 57(6): 4 210–4 220.
- [8] FANG Z N, et al. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2019, 137:1 103–1 111.
- [9] BARD S, et al. *Polymers*, 2019, 11(5). DOI: 10.3390/polym11050823.
- [10] ZHANG F, et al. *Carbon*, 2019, 145:378–388.
- [11] WANG P, et al. *ACS Nano*, 2020, 14(4):4 298–4 305.
- [12] OLUWALOWO A, et al. *Carbon*, 2019, 146:224–231.
- [13] FANG H M, et al. *Composites Part A:Applied Science and Manufacturing*, 2018, 112:216–238.
- [14] SONG N, et al. *Composites Part A:Applied Science and Manufacturing*, 2020, 135 DOI:10.1016/j.compositesa.2020.105912.
- [15] SUN W, et al. *Chemistry of Materials*, 2018, 30(21):7 473–7 483.
- [16] WANG H, et al. *ACS Applied Polymer Materials*, 2020, 3(1): 216–225.
- [17] LI B, et al. *Journal of Materials Science*, 2016, 52(5):2 524–2 533.
- [18] YANG N, et al. *RSC Advances*, 2016, 6(22):18 279–18 287.
- [19] FEI T, et al. *High Performance Polymers*, 2019, 32(3):324–333.
- [20] GAO S, et al. *Ceramics International*, 2020, 46(11): 18 019 – 18 025.
- [21] JIA S Q, et al. *Journal of Materials Science*, 2020, 56(3):2 241–2 274.
- [22] WANG Y, et al. *ACS Omega*, 2021, 6(29):19 238–19 251.
- [23] LI S, et al. *Colloid and Polymer Science*, 2019, 297(7-8):967–977.
- [24] ABDULHAMEED A, et al. *Emergent Materials*, 2023, 6(3): 841–852.
- [25] SHOUKAT R, et al. *Microsystem Technologies*, 2021, 27(12): 4 183–4 192.
- [26] NAMASIVAYAM M, et al. *Journal of Composite Materials*, 2017, 51(26):3 657–3 668.
- [27] 赵军帅,等. *现代塑料加工应用*, 2024, 36(1):31–34.
ZHAO Junshuai, et al. *Modernplastics Processingandapplications*, 2024, 36(1):31–34.
- [28] 王兵,等. *复合材料学报*. 2024, 9(19). DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20240821.009.
WANG Bing, et al. *Acta Materiae Compositae Sinica*2024, 9(19). DOI:10.13801/j.cnki.fhclxb.20240821.009.
- [29] 马琳,等. *橡胶工业*. 2014, 61(10):600–604.
MA Lin, et al. *Rubber Industry*. 2014, 61(10):600–604.
- [30] 袁兆奎,等. *橡胶工业*. 2018, 65(3):263–267.
YUAN Zhaokui, et al. *Rubber Industry*. 2018, 65(3):263–267.
- [31] 周宇,等. *西南科技大学学报*, 2022, 37(1):15–22.
ZHOU Yu, et al. *Journal of southwest university of science and technology*, 2022, 37(1):15–22.
- [32] WANG F, et al. *Smart Materials and Structures*, 2022, 31(4). DOI: 10.1088/1361-665X/ac4e4e.
- [33] GUO C H, et al. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 781: 261–269.
- [34] LIU C, et al. *Polymer Engineering & Science*, 2022, 62(8):2 610–2 621.
- [35] YEO L Y, et al. *Journal of Experimental Nanoscience*, 2006, 1(2): 177–209.
- [36] CHOI J, et al. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2015, 31:47–50.
- [37] GAO J, et al. *Results in Physics*, 2018, 9:493–499.
- [38] RUAN K P, et al. *Angewandte Chemie International Edition*, 2023, 62(38). DOI:10.1002/anie.202309010.
- [39] GOTO T, et al. *Composites Science and Technology*, 2020, 190. DOI:10.1016/j.compscitech.2020.108009.
- [40] ZHAO B, et al. *Electronic Materials Letters*, 2017, 13(6):512–517.
- [41] LIU M R, et al. *Polymer*, 2019, 166:81–87.
- [42] LI X, et al. *RSC Advances*, 2020, 10(6):3 357–3 365.
- [43] XU J, et al. *International Journal of Polymer Science*, 2015, 2015: 1–6.
- [44] ZHANG C Y, et al. *ACS Applied Nano Materials*, 2023, 6(14):13 400–13 408.
- [45] BOZKURT Y E, et al. *Journal of Materials Science*, 2023, 58(38): 15 086–15 099.
- [46] LI X, et al. *Composites Communications*, 2023, 40. DOI:10.1016/j.coco.2023.101591.
- [47] PAN S Y, et al. *Additive Manufacturing*, 2021, 47. DOI:10.1016/j.addma.2021.102247.
- [48] PAVKOVIĆ L S, et al. *Archives of Insect Biochemistry and Physiology*, 2022, 109(3). DOI:10.1002/arch.21866.
- [49] YUAN Y, et al. *Polymer Composites*, 2021, 42(8):4 105–4 114.
- [50] SPINELLI G, et al. *Polymers*, 2020, 12(10). DOI: 10.3390/polym12102414.
- [51] CHEN Y Z, et al. *Nanomaterials*, 2021, 11(10). DOI: 10.3390/nano11102504.
- [52] ZHANG W R, et al. *Polymer*, 2021, 214. DOI: 10.1016/j.polymer.2020.123258.
- [53] YANG L, et al. *Composites Science and Technology*, 2020, 200. DOI:10.1016/j.compscitech.2020.108429.
- [54] WABLE V, et al. *Composites Science and Technology*, 2021, 213 DOI:10.1016/j.compscitech.2021.108941.
- [55] DATSYUK V, et al. *Carbon*, 2013, 52:605–608.
- [56] GUO Y Q, et al. *Journal of Materials Chemistry C*, 2019, 7(23):7 035–7 044.
- [57] GUO Y Q, et al. *Flexible Electronics*, 2021, 5(1). DOI: 10.1038/s41528-021-00113-z.
- [58] ZHOU J W, et al. *Composites Part A:Applied Science and Manufacturing*, 2022, 163. DOI:10.1016/j.compositesa.2022.107195.
- [59] WU J J, et al. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2022, 10(24):7 873–7 882.