

碳纳米管制备及其复合材料导热性能研究进展

张东飞^{1,2} 姚亚刚² 祝泽周² 刘大鹏² 傅慧丽^{1,2}

¹(中国科学技术大学纳米科学技术学院 苏州 215123)

²(中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所 苏州 215123)

摘 要 随着高集成、高功率电子器件的飞速发展,电子器件对高导热材料需求更加迫切。碳纳米管因具有独特的一维纳米结构,同时兼具优异的导热、导电和机械性能等,近年来备受国内外科研工作者广泛的研究关注。该文主要介绍了碳纳米管的 3 种制备方法:石墨电弧法、化学气相沉积法和激光蒸发法,同时阐述了碳纳米管导热基本机理以及碳纳米管应用于复合材料热传导性能研究,并对碳纳米管在进一步导热研究中进行了展望。

关键词 碳纳米管; 制备; 复合材料; 导热

中图分类号 TB 383.1 TB 332 文献标志码 A doi: 10.12146/j.issn.2095-3135.20180831001

Progress in Preparation of Carbon Nanotubes and the Application in Composites for Thermal Conduction

ZHANG Dongfei^{1,2} YAO Yagang² ZHU Zezhou² LIU Dapeng² FU Huili^{1,2}

¹(Nano Science and Technology Institute, University of Science and Technology of China, Suzhou 215123, China)

²(Suzhou Institute of Nano-Tech and Nano-Bionics, Chinese Academy of Sciences, Suzhou 215123, China)

Abstract In recent years, with the rapid development of high integration and high power electronic devices, the demand for high thermal conductivity materials for electronic devices is more urgent. Carbon nanotubes (CNTs), due to their unique one-dimensional nanostructures and excellent thermal, electrical and mechanical properties, have attracted much attention. In this paper, the status of research in preparation methods of CNTs, including graphite arc method, chemical vapor deposition method, laser evaporation method are reviewed. The thermal-conductive mechanism and heat-conductivity performance of CNTs and their composites are reported. At last, based on the existing development of carbon nanotubes, the future for thermal-conductive of CNTs composites is looked forward.

Keywords carbon nanotubes; preparation; composites; thermal conductivity

收稿日期: 2018-08-31 修回日期: 2018-11-22

基金项目: 高性能热界面材料基础研究项目(2017YFB0406000)

作者简介: 张东飞, 硕士研究生, 研究方向为低维导热材料; 姚亚刚(通讯作者), 研究员, 博士研究生导师, 研究方向为低维纳米材料, E-mail: ygyao2013@sinano.ac.cn; 祝泽周, 博士研究生, 研究方向为导热复合材料; 刘大鹏, 博士研究生, 研究方向为导热复合材料; 傅慧丽, 硕士研究生, 研究方向为导热复合材料。

1 引言

自 20 世纪开始, 电子器件的特征尺寸从微米级持续向纳米级转变, 其集成度则以每年 40%~50% 的速度持续增加, 由此人们开始将注意力从宏观器件逐渐转移至微观器件上来。随着电子器件的快速发展, 对于高集成、高功率器件也提出了更高的要求。电子器件的功率持续增加、规格不断小型化以及高密度封装的发展趋势, 使得其内部的芯片功率密度迅速增大、热流密度也随之倍增。而如果电子器件中芯片的温度过高或长期处于高温状态下, 那么将会严重影响芯片的工作效率、使用寿命以及系统的整体稳定性。其中, 热失效已经逐步成为电子器件主要的失效方式之一^[1]。因此, 如何使芯片快速而有效地散热是电子工业界面临的一个严峻挑战。随着散热问题愈发严重, 对于高质量散热材料的需求也变得极其的强烈。研究表明, 低热阻、高导热率的材料可以将芯片产生的热量快速有效地导出并使之耗散^[2]。传统的散热材料, 如铜、铝等高导热金属材料已经不能满足电子器件对散热的要求。因此, 新型高导热率材料已成为科学研究和工业生产的关注热点。

自 1991 年日本科学家 Iijima^[3]在电弧法制备 C_{60} 的实验中首次发现碳纳米管 (Carbon Nanotubes, CNTs), 其独特的结构以及优异的性能就吸引了全世界不同领域科研工作者的广泛关注。碳纳米管是一种特殊的一维材料, 其中碳原子主要是 sp^2 杂化, 中心碳原子与相邻的 3 个同样的碳原子相连, 形成一个六角形网络。其中, 碳纳米管以此六角网面为单元的结构特征, 具有极高的热导率。实验表明, 单根单壁碳纳米管在室温下的热导率高达 $6\ 000\ W/(m\cdot K)$ ^[4], 而单根多壁碳纳米管在室温下的热导率也高达 $3\ 000\ W/(m\cdot K)$ ^[5-7]。与其他的一维碳材料相比, 如碳纤维 ($1\ 000\ W/(m\cdot K)$) 等, 碳纳米管具有

更高的热导率。而对于二维的碳材料, 如石墨烯 ($5\ 000\ W/(m\cdot K)$)、石墨 ($2\ 000\ W/(m\cdot K)$) 等, 碳纳米管作为一维材料的可操控性更强, 同时热导率与部分二维碳材料相比基本相仿甚至更高^[8-10]。此外, 碳纳米管具有机械强度高、比表面积大、电导率高、界面效应强、热膨胀系数低、化学稳定性好和耐腐蚀性等一系列优异的综合性能。其中, 优异的热学和力学性能表明碳纳米管具有作为良好的热传导材料或热传导材料填料的潜力。

经过二十多年的发展, 碳纳米管的制备方法和技术已逐步完善。目前, 比较主流的制备方法有石墨电弧法、激光蒸发法和化学气相沉积法等, 各方法的优缺点及制备原理将在后文展开详述。由于碳纳米管优异独特的性质, 如力学强度大、柔韧性好、电导率高、导热性好等, 单独的碳纳米管已在超级电容器^[11]、储氢材料等领域都具有广泛的应用^[12]。此外, 也有许多国内外科学家将碳纳米管应用于复合材料的合成中, 以提高复合材料的部分性能, 如热力学性能、电学性能等。但在碳纳米管和复合材料的合成过程中, 目前大部分实验方法都是一些简单的机械混合方法, 而这一方法并不能将碳纳米管的优异性能充分地体现出来, 故对碳纳米管复合材料制备方法的探究也是当下的一个主流研究方向。同时, 目前仍然有很多国内外科学家通过挖掘碳纳米管的其他优异性能, 进而探究碳纳米管复合材料的合成方法及应用潜能。

2 碳纳米管导热机理

碳纳米管作为碳家族中的一份子, 其导热机理基本上与碳材料相同。因此, 本文将采用碳材料的导热机制来分析碳纳米管的导热机理。

从本质上来说, 碳材料属于固体材料。而固体材料的传热方式从微观层面上讲主要有两种:

一是晶格振动声子传热；二是电子自由移动传热。首先，当碳材料作为无机非金属材料时，核外的自由电子不能自由移动，此时碳材料的主要导热方式是晶格振动声子导热。同时在由非金属材料原子之间的相互作用而形成的晶格网络中，温度相对较高的质点热混乱度相对较大，则原子的热振动幅度也随之增大。热振幅较大的原子会自发地带动周边热振幅相对较小的原子共同振动。由于该过程不断地进行，热振幅较小的质点的振幅随之增大，因此而造成热量的转移和传递被称之为热传递现象^[13]。

从宏观层面上讲，如果固体的两端存在温度差，则热量将会自发地从温度较高的一端传向温度较低的一端，这个现象被称为热传导。热传导遵循傅里叶定律，即^[14]：

$$Q = -\frac{\lambda}{\Delta T}$$

其中， Q 为热流密度； ΔT 为温度梯度； λ 为热导率；负号“-”表示热量从高温区传向低温区。

其次，当碳材料作为非金属晶体材料时，主要是通过晶格振动过程实现热传导，即通过碳原子之间的相互制约但又相互谐调的振动来实现热传导。其热导率可以用 Debye 公式^[15]表示：

$$\lambda = \frac{1}{3CvL}$$

其中， C 为材料的热容； L 为声子的平均自由程； v 为声子的传播速度。声子的平均自由程 L 的大小对石墨类碳材料在室温下的热导率具有决定性的影响。但是，材料体系中的界面相互作用、缺陷以及杂质原子的存在均会引起声子的散射，从而降低声子的平均自由程，由此碳材料的热导率也随之降低^[16]。

3 碳纳米管的制备方法

碳材料在制备中产生的缺陷引起声子的散

射，将严重影响其热传导性能。因此，如何制备出高纯度和高产率的碳纳米管，一直以来都是碳纳米管研究的一个重点。目前碳纳米管的制备方法主要有石墨电弧法、激光蒸发法和化学气相沉积法。

3.1 石墨电弧法

石墨电弧法是最早用于制备碳纳米管的工艺方法，其基本原理(见图 1)是在真空反应室中充满惰性气体或氢气，采用较粗的石墨棒为阴极、较细的石墨棒为阳极，在石墨电极上加上直流电压，使其发生剧烈的电弧放电。在电弧放电期间，阳极的石墨棒在电弧产生的高温下不断蒸发，同时在阴极石墨棒上不断沉积出含有碳纳米管的产物。1991 年，Iijima^[3]在氢气的气氛下，通过电弧放电获得了直径为 4~30 nm 的碳纳米管。随后一段时间其同事 Ebbesen 和 Ajayan^[17]通过优化工艺，每次实验可以制得克量级的碳纳米

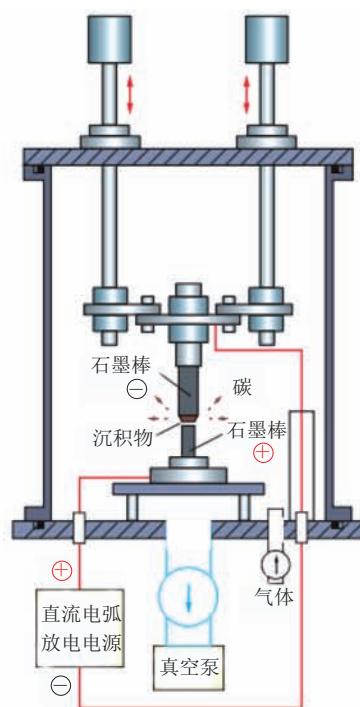


图 1 石墨电弧法制备碳纳米管原理示意图^[18]

Fig. 1 Schematic diagram of carbon nanotube formation apparatus by the arc-discharge method^[18]

管。该研究也促使这个方法被广泛应用。采用此法合成碳纳米管时, 工艺参数的改变, 如在石墨电极中加入催化剂或改变真空反应室中的惰性气体等都将会很大程度地影响碳纳米管的产率。例如, 使用纯石墨电极制备碳纳米管得到的产物中含有石墨碳纳米颗粒以及无定型碳等杂质, 产率较低且分离比较困难^[18]。而解决这一问题的一种方法是: 在石墨电极中加入铁(Fe)、钴(Co)、镍(Ni)等催化剂, 从而提高碳纳米管的产率等。

石墨电弧法具有生长快速、工艺参数易控制等特点, 而且制得的碳纳米管管直、结晶度高。但由于该方法生长温度相对较高、制备装置相对复杂, 因而制备的碳纳米管缺陷较多, 且碳纳米管与其他副产物, 如无定形碳、纳米微粒等杂质烧结成束, 对之后的分离和提纯十分不利。这主要是由于电弧温度高达 3 000~3 700 °C, 使产生的碳纳米管被烧结成束, 造成较多的缺陷。虽然通过对电弧放电条件、催化剂、电极尺寸、进料方式、极间距离、原料种类等工艺条件进行优化, 石墨电弧法制备碳纳米管的制备工艺已日渐成熟, 但由于石墨电弧法制备碳纳米管的产率偏低, 电弧放电过程难以控制, 制备成本较高, 其工业化生产还有待继续探索。但值得一提的是, 在化学气相沉积法发现之前, 石墨电弧法依然是合成碳纳米管的主要方法^[19-21]。

3.2 激光蒸发法

激光蒸发法, 又被称为激光烧蚀法^[18,22-23], 其主要工作原理(见图 2)是: 首先, 将 Fe、Co 和 Ni 等过渡金属作为催化剂掺杂到石墨靶材中并置于反应器中; 其次, 当反应温度达到 2 000 °C 时, 在惰性气体(如 He 等)的保护下使用激光轰击靶材的表面, 通过气流将形成的气态碳和催化剂颗粒从高温区带向低温区, 此时载体气体中的气态碳在催化剂的作用下相互碰撞生成碳纳米管。该方法制备的碳纳米管纯度高, 且易于连续生产, 但其能耗较高、实验设备复杂、制备成本

高, 故不适合大规模生产^[19-21]。

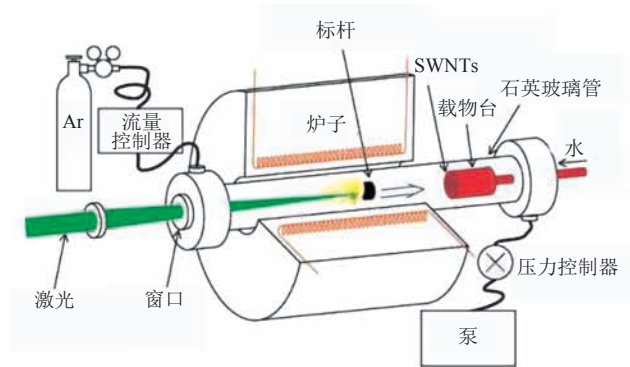


图 2 激光蒸发法原理示意图^[18]

Fig. 2 Schematic diagram of the laser-furnace setup^[18]

3.3 化学气相沉积法

化学气相沉积 (Chemical Vapor Deposition) 是指在一定的温度下, 气态碳源在催化剂的作用下裂解从而产生碳纳米管, 因此该方法又被称为催化裂解法。此方法的基本原理(见图 3)是: 在 700~1 300 °C 的温度下, 将含碳的气态碳源(如甲烷、乙烯、丙烯、苯、一氧化碳等)通入反应器中, 气体流经催化剂纳米颗粒表面时催化分解产生碳原子, 之后碳原子进一步在催化剂的表面生长形成碳纳米管^[24-25]。相对于其他方法, 该方法具有反应过程易于控制、设备简便易行、生长温度相对较低、产品纯度相对较高、成本低、产量大、适应性强、可规模化生产以及可以通过控制催化剂的模式得到定向阵列碳纳米管的优点, 目前被广泛应用于碳纳米管的制备^[19-21]。

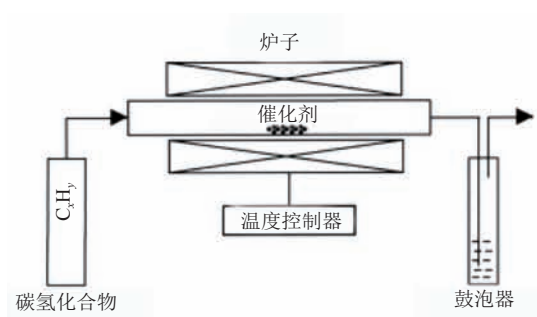


图 3 化学气相沉积法原理示意图^[18]

Fig. 3 Schematic diagram of a chemical vapor deposition setup^[18]

根据催化剂存在的方式不同, 化学气相沉积法可分为基体法^[26]、喷淋法^[27]和浮游法^[28]。

3.3.1 基体法

基体法主要是使用石墨或陶瓷等材料作为载体, 将催化剂附着在载体表面, 在高温条件下通入含碳的气态碳源使其分解的同时在催化剂颗粒表面生长出碳纳米管。2004 年, Hata 等^[29]用此法制备出垂直排列极好的超密单壁碳纳米管阵列。虽然该方法制备的碳纳米管纯度较高, 但产量相对较低。

3.3.2 喷淋法

喷淋法主要是将催化剂溶解到液态碳源中, 当反应器的温度达到生长温度时, 使用泵将溶解有催化剂的液态碳源直接喷洒到反应器中进行催化生长碳纳米管。朱宏伟等^[27]采用喷淋法在垂直的反应炉内成功地制备出较高质量的多壁碳纳米管。该方法具有可以连续化生产、产量高等优点, 但存在催化剂和碳源比例难以优化、均匀颗粒难控制、产物纯度低等缺点。

3.3.3 浮游法

浮游法主要是通过直接加热催化剂前驱体使其转化为气态, 并与气态的碳源同时被引入反应器中, 但在不同的温区完成各自的分解。其中, 分解后的催化剂原子逐渐聚集成纳米级颗粒, 浮

游在反应器中, 而分解后的碳原子在催化剂颗粒上析出生成碳纳米管。侯鹏翔等^[30]采用此法连续生产出相对较大产量的多壁碳纳米管。该方法具有可连续生产等优点, 但产物纯度较低。

总而言之, 石墨电弧法、激光蒸发法和化学气相沉积法 3 种方法是目前制备碳纳米管的主要方法, 但不同的方法有各自的优缺点。在表 1 中, 我们对 3 种制备方法的优缺点以及产物的结构和纯度进行了对比。从表 1 可以看到, 相比于石墨电弧法和激光蒸发法, 化学气相沉积法的优点更加突出, 反应条件更易于控制, 因此目前该方法作为碳纳米管制备的主流方法被广泛应用。此外, 对于不同方法制备出的碳纳米管, 由于其原料的选择和反应条件的不同, 产物的导热性能也会有很大的不同。综合来看, 碳纳米管的规整性以及缺陷的存在等都会对碳纳米管的导热性能产生很大的影响。因此, 在碳纳米管的制备过程中, 可以通过方法、试剂的选择以及实验条件的调控来实现对碳纳米管最终导热性能的提升。虽然目前可以通过化学气相沉积法制备出排列比较好的碳纳米管, 但对于制备得到的碳纳米管, 如何充分地发挥出其优异的性能则还有待继续探索。其中, 有不少科研工作者提出将碳纳米管应用于复合材料来提高二者的综合性能。

表 1 碳纳米管制备方法对比^[19-21,31]

Table 1 Comparison of carbon nanotube preparation methods^[19-21,31]

方法	优点	缺点
石墨电弧法	生长快速、工艺参数易控制, 制得的碳纳米管管直、结晶度和完善度较高, 缺陷较少, 单位时间产率高于其他方法	生长温度较高、制备装置相对复杂、电弧放电过程难以控制、制备成本较高, 制得的碳纳米管缺陷较多、纯度较低, 且碳纳米管易与其他副产物烧结成束, 很难生长出排列整齐的碳纳米管
激光蒸发法	制备的碳纳米管纯度高、质量高, 尺寸容易控制, 易于连续生产	产物不是均匀的直线, 同时能耗较高、实验设备复杂、制备成本高、不适合大规模生产
化学气相沉积法	反应过程易于控制、设备简便易行、生长温度较低、产品纯度较高、成本低、产量大、适应性强、可规模化生产, 生长参数易于控制, 可以通过控制催化剂的模式得到定向阵列的碳纳米管	结晶度相对于其他方法较低, 大多存在缺陷, 同时生产过程中可能会涉及到危险气体, 如氢气等的使用等

4 碳纳米管应用于复合材料

针对碳纳米管独特且优异的热力学性质, 本文作者团队对碳纳米管阵列的生长及转移进行了探究。合成方法的选择主要以化学气相沉积为主, 在可以生长出高质量的碳纳米管阵列的基础上, 首次提出通过弱氧化作用对碳纳米管阵列进行转移^[32]。相比于之前的一些转移方法, 该方法可控性强, 在实际的应用中可以起到很大的作用。

除此之外, 碳纳米管因具有一维特殊结构, 使其还具有很多其他优异独特的性质, 如力学强度高、柔韧性好和电导率高等。因此, 碳纳米管是聚合物复合材料的理想增强体^[33], 在化工、机械、电子、航空、航天等领域具有广泛的应用^[34]。但由于碳纳米管易缠绕和聚集成束, 同时与其他类型的纳米粒子相比其表面是相对“惰性”的, 因而在常见的有机溶剂或聚合物材料中的分散度较低, 这一性质极大地限制了碳纳米管的应用。鉴于以上原因, 目前对碳纳米管复合材料的研究主要有两方面: 一是从简单的聚合物与碳纳米管的机械混合制得的复合材料; 二是对碳纳米管进行表面修饰和改性制得的复合材料。之后随着研究的进一步深入和实验条件的提升, 碳纳米管越来越多地应用于不同的基材中以提高基材的综合性能^[35]。目前, 在碳纳米管复合材料中, 碳纳米管的排列方式还没有得到完全的控制, 虽然主要还是以均匀地分布在复合材料中为主, 但已有部分科研人员通过调整实验条件可以使碳纳米管在复合材料中定向排列, 以进一步提高复合材料的导热率^[36]。以下为碳纳米管对复合材料在导热性能上增益方面的一些研究成果。

Wu 等^[37]通过机械混合的方法制得氮化硼和碳纳米管复合材料。该研究通过混合填料的方式构造隔离的双网络结构, 六边形结构的氮化硼通过 $\pi-\pi$ 相互作用的方式完全覆盖预先制备的微

米级聚苯乙烯(PS)与多壁碳纳米管(MWCNTs)颗粒, 绝缘六边形结构的氮化硼网络包裹着导电的 MWCNT 从而破坏嵌入式的 MWCNT 网络的连续性。分离的六边形结构的氮化硼网络与密集的 MWCNT 网络之间的高协同效率的特殊双网络结构, 使氮化硼与碳纳米管复合材料具有高导热性, 其导热率是随机分散所制备样品的 2.23 倍。

Suh 等^[38]通过表面修饰的方式制备出热界面材料。在三维的微尺度银片、一维的多壁碳纳米管(MWCNTs)以及零维的银纳米颗粒(AgNPs)组成的多维混合填料与粘性的聚合物基质构成热界面材料中, 通过采用 AgNPs 修饰 MWCNTs, 加上碳纳米管固有的超高热导率($\approx 3\ 000\ \text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$), 使聚合物具有较高的导热性($160\ \text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$), 较原材料提高 9 634%。

卢会芬等^[16,39]通过将导热性能优于碳纳米管(轴向热导率为 $3\ 000\sim 3\ 500\ \text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$)的石墨烯(面内热导率为 $1\ 500\sim 5\ 300\ \text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$)引入到碳纳米管材料中, 制备出以石墨烯为主体的复合材料, 用来提高复合材料的导热性能。同时, 该作者还通过酸化的方法对碳纳米管实现了含氧官能团的修饰, 避免使用表面活性剂, 仅通过普通的超声分散就可以制备出碳纳米管分散液。此外, 还通过碳纳米管和石墨烯复合膜的实验数据对比证明, 碳纳米管的含量对碳纳米管复合膜的结构和性能产生了一定的影响; 热处理以及热处理的温度对碳纳米管复合膜的结构和性能也具有一定的影响^[38]。

Xiao 等^[40]对碳纳米管(CNT)、石墨烯纳米片(GNPs)和聚偏二氟乙烯树脂(PVDF)进行复合, 以此来提高复合材料的导热性能和协同效率。进一步地, 通过调整不同材料的加入顺序, 如将 CNT 加入到 PVDF/GNP 复合材料中形成的 PVDF/CNT/GNP 复合材料和将 GNP 加入到 PVDF/CNT 复合材料中形成的 PVDF/GNP/CNT

复合材料, 并对比二者的导热性能和协同效率来验证内部结构的形成过程对复合材料的导热性能的影响。此外, Xiao 等^[41]通过在 PVDF 和氮化硼 (BN) 熔融混合的过程中加入 CNT 形成 CNT/BN 网络结构, 使复合材料的导热性能得到提升。

Lee 等^[42]、Güler^[43]和 Babu 等^[44]分别通过理论分析、合成材料分析以及进一步地通过调控铜基材料中碳纳米管的直径、浓度和烧结时间等因素对复合材料的性质进行调整的方法对铜 (Cu) 与碳纳米管 (CNT) 复合材料进行研究, 实现对 Cu/CNT 复合材料的导热性能和机械性能的提升。

Liang 等^[45]通过火花等离子体烧结法制备氮化铝 (AlN) 与碳纳米管 (CNT) 的复合材料。通过调节 AlN 基中 CNT 的含量以及烧结温度, 使 AlN/CNT 复合材料的导热性能和介电损耗达到最优。

此外, Suzuki 等^[46]通过超声辅助电镀技术对镍和碳纳米管复合, 得到了高温下软化的镍模具材料。Han 等^[47]通过聚合的碳纳米管 (CNT) 材料中气孔的毛细作用力将石蜡密封在 CNT 中形成相变材料, 应用于热管理系统。Cui 等^[48]通过将金属钨 (W) 与碳纳米管 (CNT) 复合形成 W/CNT 复合光子晶体, 用于作为热稳定的光谱选择吸收剂和热光伏电池发射器。Košťal 等^[49]通过在聚氨酯中添加碳材料的填充剂, 如炭黑、石墨烯、多壁碳纳米管来提高复合材料的导热性能、热容和热扩散速率。Song 等^[50]通过将被 C₆₀ 修饰过

的碳纳米管与聚丙烯复合, 使复合材料的导热性能、阻燃性能以及机械性能得到提升。

对于碳纳米管应用于复合材料得到的复合材料而言, 由于实验方法和实验材料的选择不同, 对最终获得的碳纳米管复合材料的性质具有很大的影响。但从整体上来看, 在复合材料中加入碳纳米管对复合材料各方面性能都有加强效应。如对材料的热导率来说, 无论是单一基材还是复合基材, 添加碳纳米管后热导率均有不同程度的增加, 具体如表 2 所示。

5 结论与展望

目前, 有关碳纳米管的制备工艺已经相对比较完善, 主要以化学气相沉积法为主, 石墨电弧法和激光蒸发法等为辅。相对于电弧石墨法和激光蒸发法来说, 化学气相沉积法具有反应过程易于控制、设备简便易行、生长温度较低、产品纯度较高、成本低、产量大、适应性强、可规模化生产, 并可通过控制催化剂的模式得到定向阵列的碳纳米管等优点。此外, 由于碳纳米管优异的导热性能和机械性能, 将碳纳米管与不同的材料通过各种方法复合来制备碳纳米管复合材料, 不仅能更加充分地发挥出碳纳米管的性能优势, 使其形成的复合物满足人们对材料性能的要求, 而且形成的复合物也可以弥补单纯碳纳米管材料在使用过程的局限性。

表 2 部分碳纳米管复合材料热导率对比

Table 2 Comparison of thermal conductivity of some carbon nanotube composites

基材	基材热导率 (W / (m·K))	添加碳纳米管 (CNT) 后的热导率 (W / (m·K))	提升率(%)
CNT ^[51]	2 000~6 000	/	/
铜 ^[43]	355	394	10.99
聚氨酯 ^[49]	0.219	0.251	14.61
PVDF/GNP ^[40]	0.31	1.92	519.35
PVDF/BN ^[41]	0.26	1.30	400.00
石蜡 ^[47]	0.28	0.71	153.57

对于当下碳纳米管的发展, 实际上在实验室条件下已有很多性能优异的复合材料问世, 同时碳纳米管的制备工艺也已经很成熟。在这样的大环境下, 我们面临的挑战有:

(1) 如何快速、高效地在有限的成本下大规模批量生产出我们所需要的性能优异的复合物。因此, 在接下来的工作中我们不仅要继续探究性能优异的新型复合材料, 而且要在实现满足我们要求的新型复合材料的工业化生产中加大投入力度。最终使我们的科研成果真正地服务于人民, 服务于社会。

(2) 如何深入地挖掘材料本身所具有的优异性质。在实际的实验中, 可能由于不同方法和材料的选择等而对复合材料最终的性质有很大的限制。因此, 需要继续投入更多的人力、精力和财力来验证实验用材、优化实验方法, 以此来增强复合材料的综合性能。

参 考 文 献

- [1] Moore AL, Shi L. Emerging challenges and materials for thermal management of electronics [J]. *Materials Today*, 2014, 17(4): 163-174.
- [2] 邢亚娟, 陈宏源, 陈名海, 等. 碳纳米管在热管理材料中的应用 [J]. *科学通报*, 2014, 59(Z2): 2840-2850.
- [3] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon [J]. *Nature*, 1991, 354(6348): 56-58.
- [4] Cao JX, Yan XH, Xiao Y, et al. Thermal conductivity of zigzag single-walled carbon nanotubes: role of the umklapp process [J]. *Physical Review B*, 2004, 69(7): 428-433.
- [5] Kim P, Shi L, Majumdar A, et al. Thermal transport measurements of individual multi-walled nanotubes [J]. *Physical Review B*, 2001, 64(21): 215502.
- [6] Pop E, Mann D, Wang Q, et al. Thermal conductance of an individual single-wall carbon nanotube above room temperature [J]. *Nano Letters*, 2006, 6 (1): 96-100.
- [7] Hone J, Batlogg B, Benes Z, et al. Quantized phonon spectrum of single-wall carbon nanotubes [J]. *Science*, 2000, 289(5485): 1730-1733.
- [8] Balandin AA. Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials [J]. *Nature Materials*, 2011, 10 (8): 569-581.
- [9] Emmerich FG. Young's modulus, thermal conductivity, electrical resistivity and coefficient of thermal expansion of mesophase pitch-based carbon fibers [J]. *Carbon*, 2014, 79: 274-293.
- [10] Balandin AA, Ghosh S, Bao WZ, et al. Superior thermal conductivity of single-layer graphene [J]. *Nano Letters*, 2008, 8(3): 902-907.
- [11] Tang Z, Tang CH, Gong H. A high energy density asymmetric supercapacitor from nano-architected Ni(OH)₂/carbon nanotube electrodes [J]. *Advanced Functional Materials*, 2012, 22(6): 1272-1278.
- [12] Wenelska K, Michalkiewicz B, Chen XC, et al. Pd nanoparticles with tunable diameter deposited on carbon nanotubes with enhanced hydrogen storage capacity [J]. *Energy*, 2014, 75: 549-554.
- [13] 熊兆贤. 材料物理导论. 第2版 [M]. 北京: 科学出版社, 2007: 61-62.
- [14] Pop E, Varshney V, Roy AK. Thermal properties of graphene: fundamentals and applications [J]. *MRS Bulletin*, 2012, 37(12): 1273-1281.
- [15] Ghosh S, Bao WZ, Nika DL, et al. Dimensional crossover of thermal transport in few-layer graphene [J]. *Nature Materials*, 2010, 9(7): 555-558.
- [16] 卢会芬. 纳米碳复合膜制备及其导热性能研究 [D]. 苏州: 中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究, 2014.
- [17] Ebbesen TW, Ajayan PM. Large-scale synthesis of carbon nanotubes [J]. *Nature*, 1992, 358(6383): 220-222.
- [18] Ando Y, Zhao XL, Sugai T, et al. Growing carbon nanotubes [J]. *Materials Today*, 2004, 7(10): 22-29.
- [19] 曹伟, 宋雪梅, 王波, 等. 碳纳米管的研究进展 [J]. *材料导报*, 2007, 21(S1): 77-82.
- [20] 张伟华, 吴湘锋. 碳纳米管制备方法的研究进展 [J]. *中国粉体工业*, 2013(3): 18-22.
- [21] 卢锦花, 阎鑫. 碳纳米管制备技术的最新进展 [J].

- 炭素技术, 2003(5): 34-38.
- [22] Guo T, Diener MD, Chai Y, et al. Uranium stabilization of C_{28} : a tetravalent fullerene [J]. *Science*, 1992, 257(5077): 1661-1664.
- [23] Thess A, Lee R, Nikolaev P, et al. Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes [J]. *Science*, 1996, 273(5274): 483-487.
- [24] 孙晓刚, 曾效舒. 碳纳米管的制备方法及其工艺特点 [J]. *世界有色金属*, 2002(12): 26-30.
- [25] 朱华. 碳纳米管的制备方法研究进展 [J]. *江苏陶瓷*, 2008, 41(4): 20-22.
- [26] Rodriguez NM, Kim MS, Baker RTK. Carbon nanofibers: a unique catalyst support medium [J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1994, 98: 13108-13111.
- [27] 朱宏伟, 慈立杰, 梁吉, 等. 浮游催化法半连续制取碳纳米管的研究 [J]. *新型炭材料*, 2000, 15(1): 48-51.
- [28] Cheng HM, Li F, Su G, et al. Large-scale and low-cost synthesis of single-walled carbon nanotubes by the catalytic pyrolysis of hydrocarbons [J]. *Applied Physics Letters*, 1998, 72(25): 3282-3284.
- [29] Hata K, Futaba DN, Mizuno K, et al. Water-assisted highly efficient synthesis of impurity-free single-walled carbon nanotubes [J]. *Science*, 2004, 306(5700): 1362-1364.
- [30] 侯鹏翔, 白朔, 范月英, 等. 气体流动状态对纳米碳纤维制备的影响 [J]. *新型炭材料*, 2000, 15(4): 17-20.
- [31] Das R, Shahnavaz Z, Ali ME, et al. Can we optimize arc discharge and laser ablation for well-controlled carbon nanotube synthesis? [J]. *Nanoscale Research Letters*, 2016, 11(1): 510.
- [32] Wang M, Li TT, Yao YG, et al. Wafer-scale transfer of vertically aligned carbon nanotube arrays [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(52): 18156-18162.
- [33] Chu K, Yun DJ, Kim D, et al. Study of electric heating effects on carbon nanotube polymer composites [J]. *Organic Electronics*, 2014, 15(11): 2734-2741.
- [34] 宋长文, 颜红侠, 李朋博, 等. 碳纳米管表面改性及其在聚合物中的应用 [J]. *中国塑料*, 2008(1): 14-19.
- [35] Feng W, Qin MM, Feng YY. Toward highly thermally conductive all-carbon composites: structure control [J]. *Carbon*, 2016, 109: 575-597.
- [36] Yao YG, Ju NT, Li Z, et al. High-quality vertically aligned carbon nanotubes for applications as thermal interface materials [J]. *IEEE Transactions on Components Packaging and Manufacturing Technology*, 2017, 4(2): 232-239.
- [37] Wu K, Li YW, Huang R, et al. Constructing conductive multi-walled carbon nanotubes network inside hexagonal boron nitride network in polymer composites for significantly improved dielectric property and thermal conductivity [J]. *Composites Science and Technology*, 2017, 151: 193-201.
- [38] Suh D, Moon CM, Kim D, et al. Ultrahigh thermal conductivity of interface materials by silver-functionalized carbon nanotube phonon conduits [J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(33): 7220-7227.
- [39] Lu HF, Zhang J, Luo J, et al. Enhanced thermal conductivity of free-standing 3D hierarchical carbon nanotube-graphene hybrid paper [J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2017, 102: 1-8.
- [40] Xiao YJ, Wang WY, Chen XJ, et al. Hybrid network structure and thermal conductive properties in poly(vinylidene fluoride) composites based on carbon nanotubes and graphene nanoplatelets [J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2016, 90: 614-625.
- [41] Xiao YJ, Wang WY, Lin T, et al. Largely enhanced thermal conductivity and high dielectric constant of poly(vinylidene fluoride)/boron nitride composites achieved by adding a few carbon nanotubes [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2016, 120(12): 6344-6355.
- [42] Lee J, Berrada S, Adamu-Lema F, et al. Understanding electromigration in Cu-CNT composite interconnects: a multiscale electrothermal simulation study [J]. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 2018, 65(9): 3884-3892.
- [43] Güler Ö. Mechanical and thermal properties of

- a Cu-CNT composite with carbon nanotubes synthesized by CVD process [J]. *Materials Testing*, 2014, 56(9): 662-666.
- [44] Babu RV, Verma KA, Charan M, et al. Tweaking the diameter and concentration of carbon nanotubes and sintering duration in copper based composites for heat transfer applications [J]. *Advanced Powder Technology*, 2018, 29(9): 2356-2367.
- [45] Liang HL, Wang CP, Huo YL, et al. AlN/CNT composites ceramics by spark plasma sintering [J]. *Key Engineering Materials*, 2014, 602-603: 570-573.
- [46] Suzuki T, Kato M, Matsuda T, et al. High-temperature softening of nickel-based carbon nanotube composite coatings for the fabrication of nickel-based nanoimprint molds by thermal imprinting [J]. *Journal of Advanced Mechanical Design, Systems and Manufacturing*, 2014, 8(4): JAMDSM0055-JAMDSM0055.
- [47] Han L, Jia XL, Li ZM, et al. Effective encapsulation of paraffin wax in carbon nanotube agglomerates for a new shape-stabilized phase change material with enhanced thermal-storage capacity and stability [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018, 57 (39): 13026-13035.
- [48] Cui KH, Lemaire P, Zhao HB, et al. Tungsten-carbon nanotube composite photonic crystals as thermally stable spectral-selective absorbers and emitters for thermophotovoltaics [J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(27): 1801471.
- [49] Košťial P, Jančíková Z, Stýskála V, et al. The influence of carbon fillers on thermal transport in polyurethane [J]. *Defect and Diffusion Forum*, 2012, 326-328: 69-74.
- [50] Song PG, Zhao LP, Cao ZH, et al. Polypropylene nanocomposites based on C₆₀-decorated carbon nanotubes: thermal properties, flammability, and mechanical properties [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21: 7782-7788.
- [51] Hone J, Batlogg B, Benes Z, et al. Quantized phonon spectrum of single-wall carbon nanotubes [J]. *Science*, 2000, 289(5485): 1730-1733.