

碳奈米管複合材料發展之 歷史回顧

Review of Carbon Nanotube Composite Materials

蕭凱仁 編譯

工研院材化所(MCL/ITRI) 正研究員、主任

近幾年碳奈米管在科學基礎上有許多重大的研究進展，大幅提升碳奈米管原料在複合材料上的技術應用，從基礎科學與工程方面的相輔相成，造就了許多機能性材料發展上令人振奮的成績。單層壁碳奈米管(single-walled carbon nanotube：SWCNT)和多層壁碳奈米管(multi-walled carbon nanotube：MWCNT)皆已實用化，本文針對從1-D到2-D及到3-D的架構等級進行介紹。內容包括：(1)單壁碳奈米管之表面改質(surface modification)；(2)碳奈米管和聚合物混煉之電紡絲(electrospinning)；(3)先進纖維之碳奈米管表面改質；(4)碳奈米管之層間表面改質(CNT-modified interlaminar surfaces)；(5)平面型態之高順向碳奈米管；(6)分散式碳奈米管網路；(7)碳奈米管之紡織品等方面。

In recent years there has been tremendous research advances made in the scientific base for carbon nanotubes, and this has enabled significant improvements in the technology of carbon nanotube-based composites. The interplay between basic science and engineering has resulted in some of the most exciting accomplishments in the development of multifunctional materials. This paper highlights these accomplishments based on the hierarchical structural levels of carbon nanotubes (CNTs) used in composites. Both single walled (SWCNTs) and multi-walled (MWCNTs) carbon nanotubes have been utilized. These structural levels, ranging from 1-D to 2-D to 3-D, are highlighted below. (1)Surface modification of SWCNTs. (2)Electrospinning of CNT polymer fibers. (3)CNT-modified surfaces of advanced fibers. (4)CNT-modified interlaminar surfaces. (5)Highly oriented CNTs in planar form. (6)Dispersed CNT networks. (7)Textile assemblies of CNTs.

關鍵字/Key Words

碳奈米管(carbon nanotube)、複合材料(composite materials)、紡織品(textile)

一、前言

全球對於強化纖維複合材料領域之探索，始於1950年代初。在英國，Anthony Kelly是研究高效能材料及對於全球社會重要性的先驅；在日本，Hayashi率先踏入纖維複合材料之領域，作為開發新航空應用材料之可能。但直到英國的Watt和日本的Shindo於1960年代，開發出以聚丙烯腈(PAN)纖維製成的碳纖維後，才真正奠定了強化纖維複合材料的地位。碳纖維複合材料於現代稱霸了軍用機領域，並且隨著Boeing 787和Airbus 350的開發，在民航機界也達到了同等成功的規模。這樣的成就是以大量成功使用電腦運算能力為基礎的模擬能力之成長，並且提供載具界未來在結構分析、設計和製造上獲得了重大的進展。從原子、奈米、微型和中型等級電腦運算方法的進展，和以大幅精進的模擬精密度，建立使奈米級可直接和巨觀尺度(macroscopic scale)連結的橋樑，並藉由分析以大幅降低實驗的規模和驗證的成本，將給予未來工程師在驗證複合材料飛行載具上的可能性。

二、碳奈米管之科技進展

(一)單壁碳奈米管之表面改質

單壁碳奈米管複合材料特性的最佳化，主要繫於幾項因素，單壁碳奈米管的純度、基質(host matrix)內單壁奈米碳管(非集結成束狀)分散的粒子相同性(homogeneity)、官能基(functional groups)的密度和特性、單壁碳奈米管和基質間界面結合(interfacial bonding)的特性、長徑比(長度/直徑)和碳奈米管的承載度。理論上和實驗上的研究皆承認了聚合物碳奈米

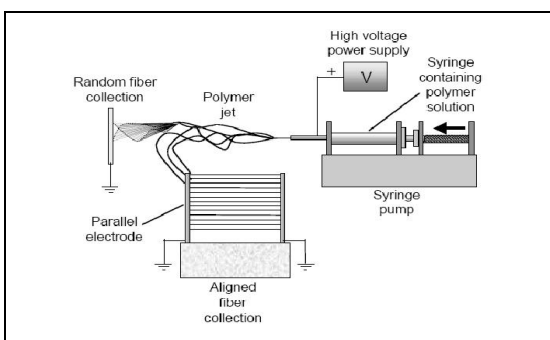
管表面的最佳化，對於碳奈米管對高階複合材料移轉的特性上乃是關鍵。奈米管和聚合物基質間的化學結合結構，提供了堅固表面成形的最有效解決方案。可藉由碳奈米管的化學改造達成，使附著於奈米管的官能基可有效地和聚合物基質進行聯合作用(cross-link)。碳奈米管內官能基的系統化工程，帶動了複合材料特性的顯著提升。如單壁碳奈米管-尼龍複合材料的合成物具有大幅提升的楊氏係數(young's modulus)、拉伸強度和熱穩定性、聚醯胺(PAMAM)功能化的單壁碳奈米管/環氧化物複合材料。因為只有非呈集束狀碳奈米管，才能具有有效的界面，所以功能化的碳奈米管，在溶劑和(或)聚合物中具有良好的分散性，這點也甚為重要。

(二)碳奈米管和聚合物混煉之電紡絲

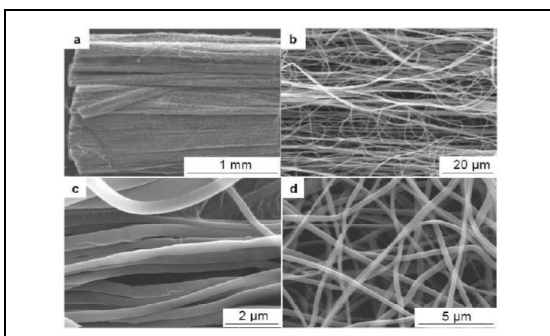
電紡絲(electrospinning)是一種電感應自組裝製程(self-assembly process)，問世已有數十年，並且有多種聚合材料，係以電紡絲的加工法製成極細的絲線。碳奈米管和聚合物混煉之電紡絲的想法，是源自於以不間斷的方式，在聚合基材內將碳奈米管予以配向化，製作成(碳奈米管/聚合物)奈米複合材料。碳奈米管的配向(alignment)可強化細纖維的軸心結構和物理特性。Frank K. Ko和其團隊曾採用了共電紡絲(co-electrospinning)技術製作碳奈米管/聚丙烯腈(PAN, polyacrylonitrile)和GNP(石墨奈米版)/聚丙烯腈細纖維。依照Frank K. Ko之結果，電紡絲製程之概念如圖一所示。在此，於相反電性之聚物流體和金屬集合網幕間施加高電壓，流體裝於裝有毛細滴管(紡口)的玻璃注射器內，當電壓達到臨界值(critical value)時，電場會強過懸浮聚合物的

表面張力，並噴出極細的纖維。當溶液蒸發時，微細纖維的奈米網就會堆積在集合網幕上，纖維的直徑和網的厚度可透過調整電場強度、聚合物之溶劑濃度和電紡絲的時間長度來控制。

在製作碳奈米管/聚丙烯腈(PAN)奈米複合細纖維時，在二甲基甲醯胺(單層壁碳奈米管的高效溶劑)內分佈的具有純高壓一氧化碳不對稱反應(HiPCO)，單層壁碳奈米管的聚丙烯腈(PAN)，就會以共電紡絲的方式形成細纖維和紗線，透過適當的平行電極配置，將纖維集合體配向。圖二是已配向和沉積隨機型態的1wt%單層壁碳奈米管電紡奈米纖維放射電場環境之電子顯微鏡(field emission environmental



▲圖一 隨機電紡絲和配向纖維組件



▲圖二 (a)-(c)為電紡絲法製成的奈米纖維之ESEM影像不同倍率下有配向的1wt%碳奈米管/聚丙烯腈纖維；(d)隨機生成的1wt%碳奈米管/聚丙烯腈纖維

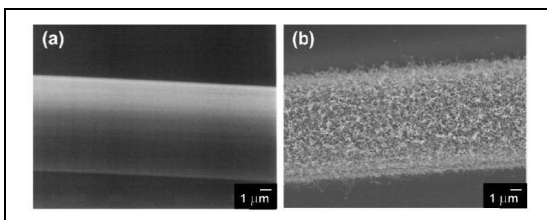
electron scanning microscope；ESEM)影像。藉由控制溶劑中的碳奈米管/聚丙烯腈(PAN)，製作直徑50~400nm，最高到10wt%的碳奈米管強化聚丙烯腈(PAN)纖維，已經獲得證明。碳奈米管特性的移轉到微型和大型結構等級和效率，和聚合物中碳奈米管的散佈、碳奈米管和基質間的界面結合、細纖維方向內的單壁碳奈米管的順向，以及紗線成品內細纖維的配向有著極大的關係。

(三)先進纖維之碳奈米管表面改質

使用化學蒸氣沉積法可直接在碳纖維上生成碳奈米管(圖三)，當內嵌於聚合物基質內時，相對於碳纖維的長度變化，可產生多尺度、奈米複合強化蕊鞘包覆各碳纖維的複合材料，已有製作出單纖維複合材料，以檢驗局部奈米管強化對纖維/基質界面負載轉移的影響。從單纖維複合材料檢驗的結果顯示，奈米複合材料強化可加強界面間的負載轉移(圖四)。在纖維/基質界面間選擇性地以奈米管強化，可能會使纖維/基質界面附近的聚合基質產生局部硬化，藉此提升了負載轉移。

(四)碳奈米管之層間表面改質

近年來有很多研究學者嘗試藉由碳奈米管改造層間表面，以改善結構和移轉特性。最近



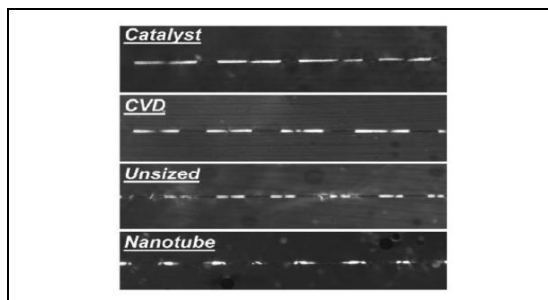
▲圖三 碳纖維的掃描電子顯微影像(a)碳奈米管表面改質之前；(b)碳奈米管表面改質之後

由Garcia和其團隊與Blanco和其團隊的方法得知，特別是針對其已成功以現有碳纖維預浸材料和製程，整合出可配向的碳奈米管，這是藉由以在高溫下生成垂直配向的碳奈米管叢(forest)達成，接著在室溫下對預浸材料，使用滾動移轉法，利用預浸材料的附著性，將碳奈米管移轉，當隔離後並形成和聚合基質結合時，已配向碳奈米管叢可立刻透過毛細管作用生成聚合物。根據Garcia和其團隊的結果，將會以很短的碳奈米管叢(<20 μm)，形成完美配向的碳奈米管強化，碳奈米管會以~10 μm 的幅度透入每一層間面(ply)，因此~20 μm 的碳奈米管叢，不會增加一般認知中對平面特性不妥的層間面厚度。

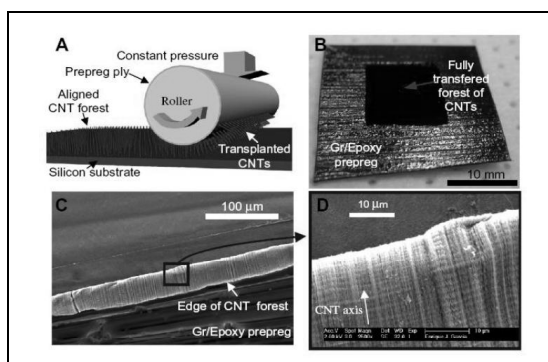
圖五(a)是附著於滾過含有碳奈米管叢的矽(si)基質預浸材料的「轉印」(transferprinting)程序，圖五(b)顯示碳纖維/環氧化物預浸材料上，完整移轉的碳奈米管。碳奈米管叢會維持垂直配向，並且不會破損或集結成束，如圖五(c)和圖五(d)。另外預浸材料的第二層，會以配向的碳奈米管間層產生兩層的隔離，亦有文獻報導已有兩種採用碳奈米管間層，形成24個隔離層的航太等級單向預浸材料。其接受Mode I和Mode II斷裂測試，在初期的測試中，觀察到碳奈米管改質界面；在Model I測試中，可增強斷裂強度1.5~2.5倍；在Model II測試中，可增強斷裂強度3倍，可從斷裂微影像觀察到碳奈米管連結的具體證明。圖六顯示完美的層間混合結構圖，顯示在兩層的隔離複合材料間的已配向碳奈米管。

(五)平面型態之高順向碳奈米管

可應用在催化、過濾、感應器、致動器、超電容器、人工肌肉、儲氧材料和鋰電池陽極

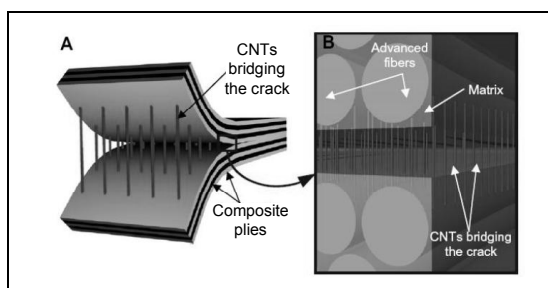


▲圖四 單纖維斷裂之雙折射(birefringence)模式



▲圖五 垂直配向碳奈米管對預浸材料的轉印

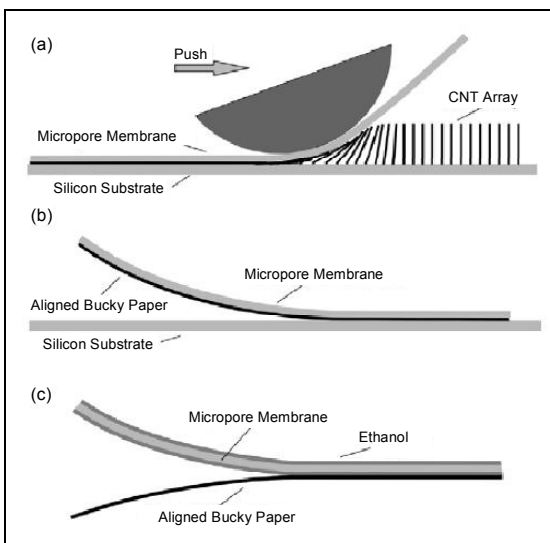
(a)轉印程序圖；(b)從原本矽基質完整轉植(transplant)到Gr/Ep預浸材料表面的碳奈米管叢；(c)和(d)碳奈米管叢的掃描電子顯微影像，顯示轉植後的碳奈米管配向



▲圖六 完美的層間混合結構圖(a)兩層的隔離複合材料間的碳奈米管；(b)破裂近視圖，顯示碳奈米管連結兩層間的破裂

材料之上，稱之為巴克紙(buckypaper)的碳奈米管膜，其發展在過去十年受到了甚多關注。大部分的巴克紙處理方法，皆採用了分散和過濾懸浮碳奈米管的程序，要儘可能地使奈米管

的結構和物理特性的轉化提升到大型薄膜的等級，應以大量方式將碳奈米管配向。在傳統高磁場的配向技術和最近的「推骨牌」(domino pushing)技術研究成果中提及，可藉由在17.3T磁場中過濾懸浮碳奈米管，製造具有電氣、熱能和機械特性之磁性配向巴克紙。在熱傳導測量上，巴克紙也是浸潤在環氧化物基質材料上測得數據。就奈米複合材料來說，配向複合材料的單層壁碳奈米管量負載是50%，隨機複合材料是25~30%。實驗結果顯示，精純的配向巴克紙具有相對較高的熱傳導力(42W/mK)，其縱向和橫向熱傳導性的比率為~3.5。當以環氧化物基質滲透已配向的巴克紙時，熱傳導性會近乎以數量級(order of magnitude)地大幅下降，變成幾乎和未配向(隨機)的複合材料相當。應注意到分子動態模擬顯示，單一單層壁碳奈米管的熱傳導性可高達6,600W/mK，並且單層壁碳奈米管和多層壁碳奈米管在室溫下可高達3,000W/mK。



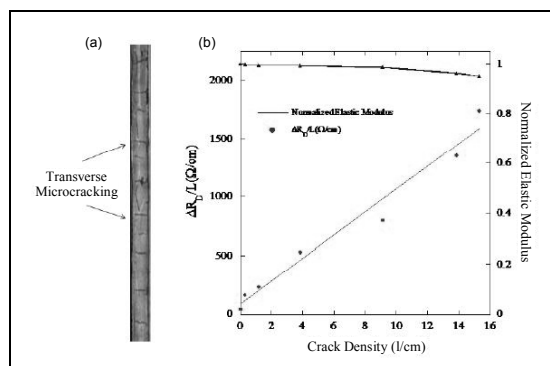
▲圖七 推骨牌法的架構：(a)形成配向巴克紙；(b)將巴克紙從矽基質剝離；(c)將巴克紙從微孔膜剝離

研究報告中指出在電氣阻抗性實驗中，利用將巴克紙被聚丙烯腈(PAN)溶劑滲透的方式，製作具有碳奈米管濃度為40~60wt%的奈米複合材料薄膜。純巴克紙的平均整體阻抗為~0.0049Ω·cm，而複合材料的值是純巴克紙的1.7~3倍。傳導性複合材料的潛在應用，可能包括了輕量化的電磁干擾屏蔽塗佈材料、各種防雷擊結構和電子元件的靜電釋放，但高磁場的磁性配向方法，會受限於該方法在應用面的不方便，以及難以解決的奈米管波度(waviness)、附聚(agglomeration)等問題。為了產出具有既長且直碳奈米管的巴克紙，且同時要將上述困難降至最低，Wang和其團隊開發了稱之為「推骨牌」方式，可大量且有效地處理配向的碳奈米管陣列。這是一種「乾式」且大面積配向巴克紙的配製方法(圖七)。本方法共有三個步驟：(1)在基質上直徑10公分和~100μm厚的圓形區域上以氣相沉積(CVD)生成的多層壁碳奈米管，將之以微孔膜覆蓋，並藉由定壓推擠缸體，迫使陣列中所有的碳奈米管向下移動，因為強大的凡德瓦爾力，陣列所有的碳奈米管會被吸在一起，形成配向巴克紙；(2)定向巴克紙接著就和薄膜一起從矽基質上剝離；(3)對薄膜塗上乙醇，使之滲透並使巴克紙和薄膜分離。此法可產出密度比碳奈米管陣列高20倍的配向巴克紙，根據研究指出，其縱向和橫向熱傳導性分別為153W/mK和72W/mK。很明顯地，巴克紙被更高的壓力壓得更薄時，所測得的值也會更高。研究報告中也指出，以徒手壓製的巴克紙的密度僅有0.6g/cm³，僅為理想值1.34g/cm³的一半。在室溫下測得的巴克紙，其縱向電氣傳導性為20,000S/m，隨機定向碳奈米管巴克紙的值為

15,000S/m。上述的實驗結果讓Wang和其團隊導做出了下列結論：(1)和碳奈米管常會出現波度和附聚的傳統巴克紙不同，「推骨牌」法提升了碳奈米管外形的平直度；(2)在熱能和電氣效能的顯著提升上，讓巴克紙有更多功能及應用潛能。

(六)分散式碳奈米管網路

在很多結構性應用上，先進纖維複合材料的使用有重大突破，這些複合材料很容易形成微型損傷，例如界面結合脫離、基質裂化、纖維損壞和脫層 (delamination)，微型損傷的發生對於纖維複合材料的耐用度和效能有明顯的影響。隨著先進纖維複合材料在主結構應用上的更頻繁運用，對於提升可靠度和效能並同時降低維護需求，出現了根本性的挑戰，其結果就是引發能監控複合材料結構妥善性之技術的關注。開發具有新型材料特性的奈米結構材料和複合材料產品，創造了增加現有材料系統獨特功能的契機。因為奈米等級獨特的結構和物理特性，過去十年已有大量以碳奈米管為基礎之合成材料進行開發，和傳統的直徑已達到微型程度的纖維強化相比，碳奈米管巨幅地小了三級，因為其尺寸極小，碳奈米管得以穿透纖維週邊複合材料和複合材料各層間基質豐富的區域，在纖維周圍基質形成的碳奈米管電傳導網路，可將其分佈成感測網路，偵測本體的變形和損壞。隨著複合材料內破裂的增加，滲透網路內的傳導路徑也會被中斷，感測微型破裂必須使用奈米級導體，所以只有奈米管有感測損壞的能力。圖八內的圖形顯示於週期性負載期間和受損阻抗時，所測得的破裂密度，與研究報告所定義的相同，橫向破裂的形成和每一

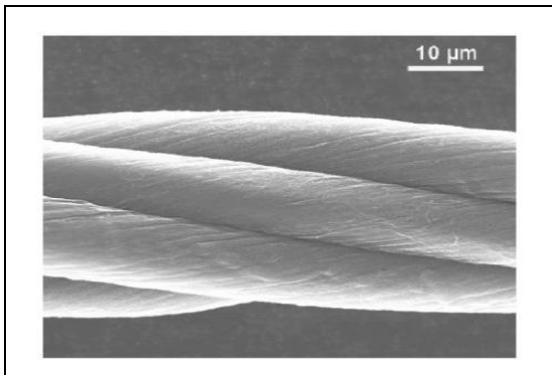


▲圖八 光學微影像(a)顯示交叉隔層的橫向微小破裂；(b)顯示橫向破裂密度對損壞阻抗和彈性模量的影響

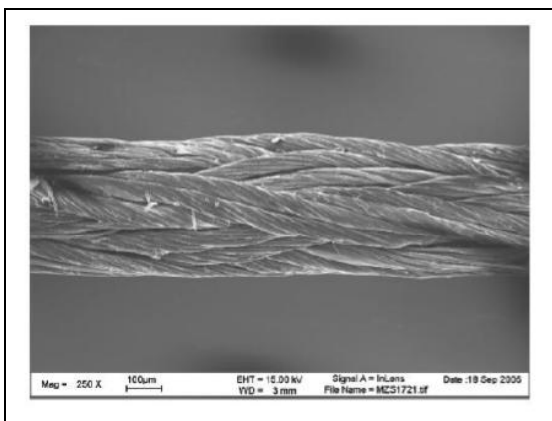
樣本長度(右/左)內增加的受損阻抗間有全面性的關係，顯示可利用受損阻抗對整體損害做量化測量，破裂的裂縫密度將近 16cm^{-1} ， 90° 間層變成飽和，即使 90° 間層因為破裂而飽和，板層的彈性量模量的衰退仍極小。

(七)碳奈米管之紡織品

Bogdanovich和其團隊是研究奈米管紡織品的先驅。Bogdanovich和其團隊證明，從奈米管纖製造具有高扭結絲奈米管紗線製程的可行性，可使用具有雙向扭結的單奈米管紗線來製造多芯奈米管紗線，和使用36個5芯紗線製造3-D奈米管繩結線。另外，多芯奈米管紗線和3-D繩結線可當作3-D紡織製程的厚度層(Z)紗線使用。根據Bogdanovich和其團隊的研究成果，製造具有特定特性的奈米管纖維/紗線的挑戰，在於達到奈米管的最大可能配向和紗線內的集束，增加紗線內的奈米管封裝密度和強化奈米管間的層間結合。因為Jiang和其團隊發現，僅要藉由將配向碳奈米管纖集抽出，奈米管就可以自我組裝成30公分長的紗線，使奈米管紗線的製造成為可能。Zhang和其團隊



▲圖九 5芯多層壁碳奈米管紗線之掃描電子顯微(SEM)影像



▲圖十 第一個碳奈米管繩結線之掃描電子顯微(SEM)影像

利用在抽出奈米管時增加扭結，改造抽出程序。Bogdanovich和其團隊接著藉由扭結5條單芯紗線，並接著任其鬆開直到達到扭力平衡的狀態，製造多層壁碳奈米管單芯紗線和5芯紗線。圖九是五芯多層壁碳奈米管之掃描電子顯微(SEM)影像。另外值得一提的是，多芯奈米管紗線具有多層系統架構。第一層氣相沉積(CVD)同步化的多層壁碳奈米管為300μm長、直徑10nm，並且在奈米管內形成將近20nm直徑的集束。集束的同時抽出和扭曲可產生~10μm的單芯紗線。

圖十是第一個碳奈米管繩結線之掃描電子顯微(SEM)影像。除了單芯紗線和5芯紗線外，Bogdanovich和其團隊另外論證了其它可使用於3D繩結線製程和3D紡織製程厚度層(Z)紗線的多芯紗線，目前已可以生產連續10公尺長的多層壁碳奈米管紗線。根據報導，繩結線製程中對於碳奈米管紗線沒有可見的損害，做出的3D繩結線也很良好，非常有彈性、有足夠的負載力，並且非常適合用於其它紡織製程，或是直接用作複合材料的強化。報導中提到碳奈米管的彈性和強度特性，和傳統的不間斷碳纖複合材料比較相對較低，但若製程方法和結構最佳化後，相信其特性可以更具體地達到改善。

三、結論

過去數十年來，複合材料領域的科學家和工程師，致力於微型等級材料的開發，最近在奈米結構化材料的生產和特性化方面的進展，已使複合材料強化的等級擴展到奈米級。透過對其製程-結構-效能關係的了解，具有可控制系統化結構的多功能複合材料問世，得以提供未來更寬廣的應用。

參考文獻

1. 17th International Conference on Composite Materials, 27-31 July 2009, Edinburgh, UK. Composite Materials – Global Technology of the Past, Present and Future, R. Byron Pipes Purdue University, West Lafayette, IN 47907, USA.
2. 17th International Conference on Composite Materials, 27-31 July 2009, Edinburgh, UK. ADVANCES IN THE SCIENCE AND TECHNOLOGY OF CARBON NANOTUBE COMPOSITES, Tsu-Wei Chou, Erik T. Thostenson and Limin Gao Center for Composite Materials and Department of Mechanical Engineering, University of Delaware, Newark, DE 19716 USA.