

碳纳米管的分散与表面化学修饰*

李直蔓, 康玉清, 金海波, 曹茂盛

(北京理工大学 材料科学与工程学院, 北京 100081)

摘要: 采用化学镀的方法, 在碳纳米管(CNTs)的表面包覆了一层金属镍, 形成了碳纳米管/镍—维纳米复合材料。研究了表面活性剂的不同加入方式对碳纳米管在镀镍过程中的分散效果的影响, 结果表明在镀液中加入表面活性剂, 碳管的分散镀覆效果最好。同时讨论了不同搅拌方式对碳纳米管表面镀镍的影响, 认为间歇搅拌更加有利于镍在碳纳米管表面的沉积。

关键词: 碳纳米管; 分散; 化学修饰; 表面活性剂

中图分类号: TB383; TQ153.2

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289(2006)04-0036-04

Dispersal and Surface Decoration of Carbon Nanotubes

LI Zhi-man, KANG Yu-qing, JIN Hai-bo, CAO Mao-sheng

(School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081 China)

Abstract: One-dimension nanoscale composite materials of CNTs/Ni were prepared by a simple and convenient electroless plating process. The dispersive effect caused by different ways of adding surface active agent was studied. The result showed that the best dispersed state of CNTs was achieved by adding the surface active agent into the plating bath. Moreover, the different methods of agitation were discussed as well. It was found that the intermittent agitation was more advantageous to depositing nickel on the CNTs.

Key words: CNTs; dispersion; chemical modification; surface active agent

0 引言

自从1991年日本科学家Iijima^[1]发现了碳纳米管以来, 由于其结构和性能的特殊性, 全世界兴起了碳纳米管的研究热^[2-5]。理论估计单层碳纳米管的拉伸强度为钢的100倍, 而质量只有钢的1/6, 并且延伸率可达到20%, 其长径比可达100~1000, 可作为复合材料理想的增强体。然而与其它材料相比, 碳纳米管的表面是相对‘惰性’的, 因而对其表面进行修饰, 提高其在基体中的分散性, 这在碳纳米管增强复合材料的制备中是很重要的^[6]。目前碳纳米管表面修饰的主要方法有化学镀法^[7,8], 电沉积法^[9]以及气相沉积法等。在这几种方法中, 化学镀法具有设备低廉、操作方便、工艺简单等优点。但是由于碳纳米管的比表面积大, 在镀液中易团聚, 直接影响了化学镀镍过程中碳管的表面修饰效果, 如何提高碳管在

镀液中的分散性, 是一个必须要解决的问题, 实验证明使用表面活性剂能够有效的提高碳管的分散性。国内的陈小华研究了不同类型的表面活性剂对碳管分散性能的影响^[10], 文中主要讨论了在碳管化学镀镍的过程中表面活性剂的不同加入方式, 以及镀镍过程中不同的搅拌方式对镀覆效果的影响, 同时对化学镀镍的机理也进行了探讨。

1 试验

碳纳米管为深圳市纳米港有限公司生产, 纯度大于95%, 平均管径约为10~20 nm, 长度约为5~15 μm 。试验中所用试剂均为分析纯。分别采用透射电镜(TEM-2200cx), 扫描电镜(日立GIF-678)对碳纳米管/镍复合管进行微观结构及性能表征。

1.1 碳纳米管的预处理

由于碳纳米管的长径比和表面活化能大, 且石墨化程度高, 化学活性低, 不易被金属或化合物沉积, 因此要想在碳管表面均匀镀镍, 必须对碳纳米管进行预处理。首先将碳纳米管在管式电

收稿日期: 2006-05-15; 修回日期: 2006-05-29

基金项目: *国防基础课题(编号略); 武器装备预研基金(编号略)

作者简介: 李直蔓(1981-), 女(汉), 河南南阳人, 硕士研究生。

阻炉中进行氧化处理,处理条件为在 650 ℃ 下保温 60 min^[11],再加入到用去离子水配制的 20 g/L NH_4F 溶液中,在 60 ℃ 的温度下超声分散 30 min。接着将碳管加入到用去离子水配制的敏化溶液 ($10\text{g}\cdot\text{L}^{-1}\text{SnCl}_2 + 40\text{ml}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$) 中,超声分散 30 min。最后,将碳管加入到用去离子水配制的活化溶液 ($0.5\text{g}\cdot\text{L}^{-1}\text{PdCl}_2 + 0.25\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$) 中超声分散 30 min。以上每一步骤后均用去离子水冲洗至中性。

1.2 碳纳米管化学镀镍及热处理

将预处理后的碳纳米管加入镀液中超声分散 10 min,接着机械间歇搅拌 30 min,间歇时间为 10 min,施镀的温度为 30 ℃,通过化学沉积的方法,实现镍对碳纳米管的表面修饰。试验过程中用氨水调溶液的 pH 值,控制 pH 值在 8.5 左右。最后过滤镀液,将过滤后的碳管干燥。化学镀液

的配方为: $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 59.5 g/L, $\text{NiSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 26.5 g/L, $\text{NaH}_2\text{PO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 79.5 g/L, $\text{Na}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 26.5 g/L, NH_4Cl 107 g/L,稳定剂 1.655 g/L,表面活性剂适量。将镀后的碳纳米管进行热处理,条件是:在氮气保护气氛下,600 ℃ 恒温 5 h,然后自然冷却到室温。

2 结果与讨论

2.1 碳纳米管的分散性

碳纳米管由于比表面积大,在溶液中易团聚,试验表明使用表面活性剂(SAA)可提高其在镀液中的分散性^[12],有利于碳管的表面镀镍修饰。分别对镀液中在不使用表面活性剂(图 1(a)),镀前进行碳管表面活性剂处理(图 1(b))和镀液中加入表面活性剂(图 1(c))3 种情况下,对碳管在镀液中的分散效果进行了对比。

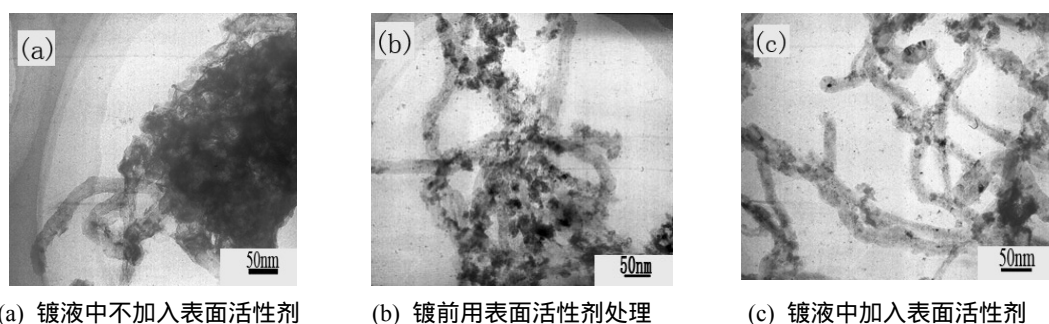


图1 碳纳米管不同分散效果的透射电镜图

Fig.1 TEM images of different dispersive effect of CNTs/Ni (a) plating bath without SAA (b) CNTs using SAA before electroless plating (c) plating bath with SAA

从图1(a)中可以看到,仅依靠超声分散,未加入表面活性剂的碳管会出现严重的缠绕现象。在图1(b)中,施镀前经表面活性剂处理过,然后再加入镀液中的碳管,虽然有少数碳管以单根状态脱离缠绕,但是分散状态仍不理想,这不利于碳管的修饰,会造成镀镍过程中成团的碳管被包覆。而在图1(c)中可以观察到,将表面活性剂加入到镀液中,碳管的缠绕现象得到了很好的改善,在整个镀覆过程中分散性得到明显的提高,为碳纳米管在镀液中的均匀包裹提供了条件。

SAA 在CNTs 表面处理中的作用是利用SAA 组分在溶液中由亲油亲水基团产生的胶团,构成纳米反应器,或因其其在界面(表面)的两亲性,由其一端

官能团通过吸附或反应与CNTs 之间、CNTs 微粒表面之间、CNTs 微粒与其他材料之间形成“桥”,起到偶联和增容的作用^[13]。对于在镀前使用表面活性剂处理过的碳管,在镀液中的分散性不高,可能是将碳管从加有表面活性剂的处理液中过滤时,由于常用的SAA 形成的胶团直径一般为10~100 nm,所以部分吸附在碳管上的表面活性剂会随着水流冲走,使得吸附量下降,又或者是吸附了表面活性剂的碳管加入镀液后,在镀液的环境条件下达到新的吸附平衡状态,表面活性剂吸附量下降,从而降低了碳管在镀液中的分散性。图1(c)的试验表明表面活性剂直接加入镀液中才能取得最好的分散效果。

2.2 搅拌及镀液的 pH、温度的影响

一定的搅拌速度才能确保碳管在溶液中均匀地分散,但如果搅拌速度过大,镀液会发生分解,使镀液中的镍来不及沉积在碳管的表面,而且溶液会对碳管的冲击力过大,使部分金属镍刚沉积在碳管的表面,又离开其表面。通过试验发现,间歇搅拌的效果要好于连续搅拌。间歇搅拌使碳管既能在流动状态下均匀分散,又使得镀液中还原的纳米镍颗粒有充分的时间缓慢沉积,并到达吸附稳定,所以效果要好于连续搅拌。

溶液的 pH 值也是影响镀层的重要因素之一。当 $\text{pH} < 8$ 时,反应速度太低,不能获得质量良好的镀层;当 $\text{pH} > 10$ 时,镍则会生成氢氧化物沉淀,在试验中一般控制溶液的 pH 值在 8.5 左右。施镀温度对镍的沉积速度也有重要的影响。温度 $< 20^\circ\text{C}$ 沉积速度过小,温度 $> 80^\circ\text{C}$ 时虽能提高金属的沉积速度,但对于表面曲率较大的碳管来说,沉积速度太快,也不能获得质量好的镀层。试验中选择施镀温度为 30°C 。

2.3 镀镍机理讨论

碳纳米管敏化处理使碳管的表面形成一层吸附的 Sn^{2+} 胶体颗粒,而接下来的活化处理使活化液中的 Pd^{2+} 与表面上吸附的 Sn^{2+} 胶体反应。 Pd^{2+} 被还原为纳米 Pd 颗粒而沉积在碳管表面,作为镍的形核点,使镀液中被还原的镍颗粒沉积在这些形核点上,进而在横向或者纵向上长大,形成包覆的镍镀层(如图 2 所示)。如果活化点不充分的话,就不能形成连续的镍镀层(如图 3 所示)。所以在碳纳米管表面形成一层均匀的 Pd-Sn 催化中心是高质量镀层形成的关键。

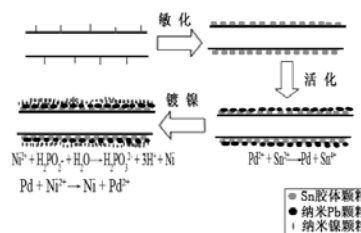


图 2 碳纳米管化学镀镍的机理图

Fig.2 The mechanism of electorless plating nickel on CNTs

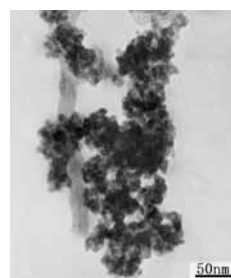
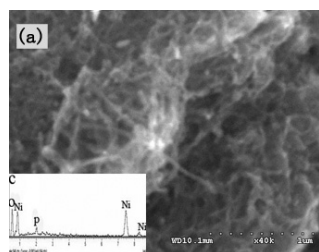


图 3 镀层不连续的碳管的 TEM

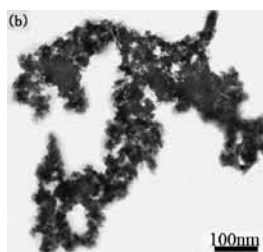
Fig.3 TEM image of CNTs with discontinuous plating layer

2.4 碳纳米管/镍的形貌特征

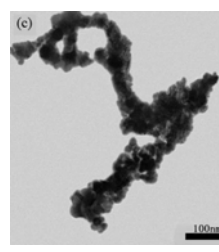
图 4(a)和 4(b)是碳纳米管/镍的扫描电镜(SEM)和透射电镜(TEM)图。从图 4(a)左下角的碳纳米管/镍的EDS图可得知碳管表面沉积的物质主要是 Ni, 另外还有少量的P, 证明镍已沉积到碳管的表面, 其中的氧可能来自镀液中的残留物。从图 4(b)的TEM图也可以看出, 碳管的表面已被连续的包覆, 说明镍在碳管表面镀覆的整体效果较好。但可以看出镍镀层的表面还不够光滑, 而进一步的热处理, 将会使镀层更加致密和连续, 如图 4(c)所示。通过热处理, 化学镀镍层中的非晶型结构转变成晶型结构, 镀层中会有 Ni_3P 相形成。



(a)碳纳米管/镍的扫描电镜



(b)碳纳米管/镍的透射电镜



(c)碳纳米管/镍热处理后的透射电镜照片

图 4 CNTs/Ni 的形貌

Fig.4 Morphologies of CNTs/Ni (a)SEM image of CNTs/Ni (b) TEM image of CNTs/Ni (c) TEM image of CNTs/Ni after heat treatment

在碳纳米管/镍的 TEM 照片中发现了部分填充现象(如图 5 所示), 填充物的长度大约 25 nm, 且填充部位大都在管口附近。填充现象可能是在合成碳管的过程中催化剂金属被包裹进碳管中, 也可能是氧化处理使得碳管开管, 而金属镍由于毛细作用进入碳管中, 具体形成过程有待进一步深入研究。

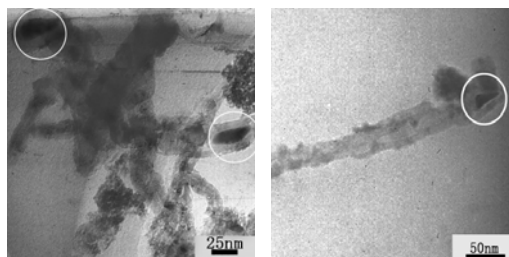


图 5 碳纳米管的透射电镜照片

Fig 5 TEM image of CNTs

3 结 论

(1) 通过一种简单有效的化学镀方法在碳纳米管的表面均匀的沉积了一层金属镍, 形成了一维碳纳米管复合材料; 通过 SEM 和 TEM 对碳纳米管/镍复合管进行表征, 可知纳米镍颗粒已连续的包覆在碳管的表面。

(2) 通过对不同的表面活性剂加入方式进行比较, 发现直接将表面活性剂加入镀液中, 碳管在镀液中的分散效果最好。另外比较了化学镀镍过程中不同的搅拌方式, 发现间歇搅拌要好于连续搅拌。同时对镀镍的机理进行了探讨, 认为在碳纳米管表面形成一层均匀的 Pd-Sn 催化中心是高质量镀层形成的关键。

参考文献：

- [1] Iijima S. Helical microtubues of graphitic carbon [J]. Nature. 1991,354(6348):56-58.
- [2] Ang L M, Hor T S A, Xu G.Q, et al. Decoration of activated carbon nanotubes with copper and nickel [J]. Carbon. 2000, 38(3): 363-372.
- [3] Frackowiak E, Gautier S, Gaucher H, et al. Electrochemical storage of lithium multiwalled carbon nanotubes [J]. Carbon. 1999, 37(1): 61-69.
- [4] Rinzler A G, Hafner J H, Nikolaev P, et al. Unraveling

nanotubes: field emission from an atomic wire [J]. Science. 1995, 269 (5230): 1550-1553.

- [5] Qian D, Dickey E C. In-situ transmission electron microscopy studies of polymer-carbon nanotube composite deformation [J]. Journal of Microscopy. 2001, 204(1): 39-45.
- [6] Seeger T, Redlich P h, Grobert N, et al. SiO₂/sub x/-coating of carbon nanotubes at room temperature [J]. Chemical Physics Letters. 2001,339(1-2):41-46.
- [7] Li Q Q, Fan S H, Han W Q. Coating of carbon nanotube with nickel by electroless plating method [J]. Jpn J Appl Phys. 1997, 36 (4B): L501-503.
- [8] KONG F Z, ZHANG X B, XIONG W Q. Continuous Ni-layer on multiwall carbon nanotubes by a electroless plating method [J]. Surface and Coatings Technology. 2002, 155(1):33-36.
- [9] Arai S, Endo M, Kaneko N. Ni-deposited multi-walled carbon nanotubes by electrodeposition [J]. Carbon. 2004, 42:641-644.
- [10] 陈小华, 等. 碳纳米管的化学镀镍研究 [J]. 新型炭材料, 2000, 15(4):39-43.
- [11] 陈玉金, 曹茂盛, 李辰砂. 碳纳米管的表面镀镍钴研究 [J]. 中国表面工程, 2003,16(2):29-32.
- [12] Ajay G, Susan B Sinnott. Effect of chemical functionalization on the mechanical properties of carbon nanotubes [J]. Chem Phys Lett. 1998, 295(4): 273-278.
- [13] 杜岩滨, 朱立群, 刘慧从. 表面活性剂在碳纳米管表面处理中的应用 [J]. 精细化工, 2004, 21:1-5.

作者地址：北京市北京理工大学材料学院 100081

Tel: 13811318973

E-mail: obliyon@bit.edu.cn

曹茂盛.E-mail : caomaosheng@bit.edu.cn

（上接第 35 页）

- 粉末的特点 [J]. 粉末冶金技术, 2001, 19(1): 12-15.
- [6] 胡汉起. 金属凝固 [M]. 北京. 冶金工业出版社, 1985.

作者地址：北京丰台杜家坎 21 号

100072

电话：(010) 66717168; 13810592191

Email : duxiaokun2000@163.com