



低电阻率多壁碳纳米管粉体的制备和表征

姚 辉¹, 蔡 炜¹, 赵永生², 王利民¹, 何 卫¹

(1. 国网电力科学研究院 武汉南瑞有限责任公司, 武汉 430070;

2. 国家电网公司, 北京 100031)

摘 要: 利用高温空气氧化处理和酸洗相结合的工艺对多壁碳纳米管进行提纯, 提纯后粉体经过 SEM 和热重表征(TGA)证明基本上消除了多壁碳纳米管中的金属催化剂粒子和无定形碳等杂质, 碳纳米管纯度得到大幅度提升。随后在纯化后的多壁碳纳米管表面进行卤族元素的热掺杂, 制备得到卤素掺杂多壁碳纳米管粉体。结果表明: 经卤族元素的掺杂后, 多壁碳纳米管粉体表面含有双卤族元素(Cl、I)。通过对各阶段粉体进行方片电阻测量发现: 原始多壁碳纳米管电阻为 9 Ω , 提纯后多壁碳纳米管电阻为 5.7 Ω ; 经卤素掺杂后多壁碳纳米管电阻为 3 Ω , 电阻明显下降, 经过各阶段处理后最终多壁碳纳米管电阻较原始多壁碳纳米管电阻降低 66.7%。

关键词: 多壁碳纳米管; 一氯化碘; 掺杂; 电阻

中图分类号: TB34

文献标志码: A

Preparation and characterization of multiwalled carbon nanotube with low resistivity

YAO Hui¹, CAI Wei¹, ZHAO Yong-sheng², WANG Li-min¹, HE Wei¹

(1. State Grid Electric Power Research Institute, Wuhan Nari Co., Ltd., Wuhan 430070, China;

2. State Grid Cooperation of China, Beijing 100031, China)

Abstract: Purified multiwalled carbon nanotubes were prepared by the combinative technology of high temperature air oxidation treatment and acid pickling. Metal catalyst particles and amorphous carbon were mostly removed by the representation of SEM and TGA, resulting in a high purity of the purified multiwalled carbon nanotubes. Subsequently, the surfaces of purified multiwalled carbon nanotubes were doped by halogen elements through high temperature diffusion to obtain the doped multiwalled carbon nanotubes. The results show that Cl and I elements are detected on the surfaces of the doped multiwalled carbon nanotubes. The resistances of pristine MWCNT, purified MWCNT and halogen doped MWCNT are 9 Ω , 5.7 Ω and 3 Ω , respectively, through testing their square slice resistance, their resistances obviously decrease, reducing to 66.7% of that of the original multiwalled carbon nanotube.

Key words: multiwalled carbon nanotubes; ICl; doping; resistance

碳纳米管(CNT)由于具有优良的电子特性, 例如低电迁移特性^[1]和极小的集肤效应^[2]等, 已经在电气工程领域展现出极大的应用潜力^[3]。理论上, 完整的 CNT 中允许通过的电流密度是铜的 3 个数量级以上^[3], 其电学性能远优于铜的, 故大量学者尝试采用 CNT 作为

导电填料来提高基体的导电性能^[4]。然而, 传统采用化学气相沉积法制备的 CNT 中大量金属催化剂和无定型碳的残留, 以及表面缺陷的存在, 导致 CNT 本体电导率远低于理论值。而目前关于 CNT 本体导电性能的研究鲜有报道, 这就导致了在实际应用中为达到同

等的导电性能,需使用更多 CNT 来构建足量的 CNT 导电通道,而当 CNT 添加量过多时,会影响复合材料的其他应用性能^[5-6],如防腐性能、成膜性等。

有研究表明,通过调整 CNT 的管径和手性, CNT 的金属性和半导体性的电子特性趋势能够高度可调^[7]。而改善 CNT 电子特性的另一条途径是通过物理或化学掺杂改变 CNT 本身键的结构,从而影响其电导率^[8-10]。在众多掺杂元素中,卤族元素由于其本身较高的化学反应活性,极易改变 CNT 的本体电子结构,故越来越受到关注^[11-12]。本文作者通过预先对原始多壁碳纳米管(MWCNT)进行纯化处理,再采用活性极高的双卤族元素(Cl、I)对 CNT 表面进行热掺杂。在高温密闭环境下,利用卤族元素较强的蒸汽压促使卤族元素与 MWCNT 表面发生化学反应,从而改变 MWCNT 本身键的结构,实现提高 MWCNT 本体导电性能的目的。同时,研究了各种处理工艺对 CNT 形貌及结构的影响,从而得到其导电率提升的内在作用机理。

1 实验

1.1 试剂与仪器

实验材料主要有:深圳纳米港有限公司生产的 L-MWNT-4060 型多壁碳纳米管,其管径为 40~60 nm;阿拉丁试剂有限公司生产的一氯化碘(ICl);信阳市化学试剂厂生产的浓盐酸和天津大茂化学试剂厂生产的无水乙醇。

采用德国光学仪器生产的 ULTRA PLUS-43-13 型场发射扫描电子显微镜(SEM)进行 MWCNT 的形貌观察和表征;采用英国 RENISHAW 生产的 INVIA 型显微共焦激光拉曼光谱仪进行 Roman 光谱表征;采用英国牛津仪器公司生产的 X-Max-50 型电制冷能谱仪进行粉体的成分分析;采用四探针电阻测试仪进行粉体的电阻测试。

1.2 多壁碳纳米管粉体的制备

步骤 1)称取一定质量的原始 MWCNT 装入坩埚,并置于马弗炉中进行高温空气氧化处理,热处理温度为 600 °C,保温 30 min;步骤 2)将高温空气氧化处理后的 MWCNT 加入到含有浓 HCl 的烧瓶中,浓盐酸的量以浸没所装 MWCNT 为宜,施加磁力搅拌 15 min 后停止。然后使用蒸馏水洗涤至中性后烘干待用,至此即完成了 MWCNT 的纯化工艺;步骤 3)称取一定量上述纯化后的 MWCNT 放入到 500 mL 内衬聚四氟乙烯的反应釜中,并滴入一定量的($w_{\text{MWCNT}}:w_{\text{MCl}}=1:1$)的

ICl 溶液后加盖密封,置于马弗炉中升温至 350 °C 保温 8 h 后取出,用无水乙醇洗涤至中性烘干研磨,得到最终所需的粉体。将粉体放入压片机模具中压制成片状(直径 10 mm,厚度 32 mm),压制压力为 0.5 kN,尽量压实保证体积致密度一致后测试样品电阻。

2 结果与分析

2.1 不同处理工艺下的 MWCNT 粉体形貌

不同处理工艺下 MWCNT 粉体的形貌如图 1 所示。从图 1(a)中可以看出原始的 MWCNT 表面粗糙且附着有大量的颗粒状物质,其为 CNT 生长过程中产生的无定形碳和金属催化剂粒子。此外,从图 1 中可以看出,原始单根 MWCNT 间互相缠绕严重,存在大量的缠绕点,这是由于其本身比表面积大而存在较大范德华力造成的。随着不同处理工艺过程的进行,依次从图 1(b)~(d)中可以看出, MWCNT 表面附着的颗粒状物质质量依次减少,表面变得光洁,最终基本上在 SEM 像中消失。在 MWCNT 表面处理过程中,无定型碳和金属催化剂粒子基本消失, CNT 粉体达到了较高的纯净度,这与文献[14-15]报道结果一致。如 EBBESEN 等^[13]证实了在空气中加热到 700 °C 可以将 CNT 中 99% 杂质的除去; BACSA 等^[14]将由直流碳弧放电方法合成的 CNT 分散于酒精中,辅助超声搅拌和离心分离,并对处理的 CNT 于 650 °C 的空气中退火 15 min。HRTEM 结果显示纳米粒子被基本上去除。因此,通过本研究的 MWCNT 纯化途径,原始 MWCNT 之间存在的大量缠绕点基本上被全部打开, CNT 间缠绕现象得到有效缓解,管壁呈现出更加洁净的趋势,这可能是由于在处理过程中消除了大量的金属催化剂粒子和无定型碳,而催化剂粒子和无定型碳恰恰是导致缠绕的一个因素。

图 2 所示为 MWCNT 的热重分析曲线。从图 2 可以看出,本实验中使用的 MWCNT 在空气中氧化的热稳定性好,加热到 500 °C 以上时才开始发生较大的质量变化,且提纯后的 MWCNT 的热稳定性要高于原始的 MWCNT 的,原始 MWCNT 曲线质量变化温度为 523.61 °C,提纯后 MWCNT 曲线质量变化温度为 552.24 °C)。原因主要是提纯后 MWCNT 样品是经过高温氧化处理的,在 600 °C 高温氧化处理后基本除去了原始 MWCNT 中的无定型碳,在进行热重实验中,原始 MWCNT 样品质量首先开始下降也是由于无定型碳变成 CO₂ 的结果,提纯后 MWCNT 样品由于没有或较少含无定型碳,导致其质量下降温度延后。

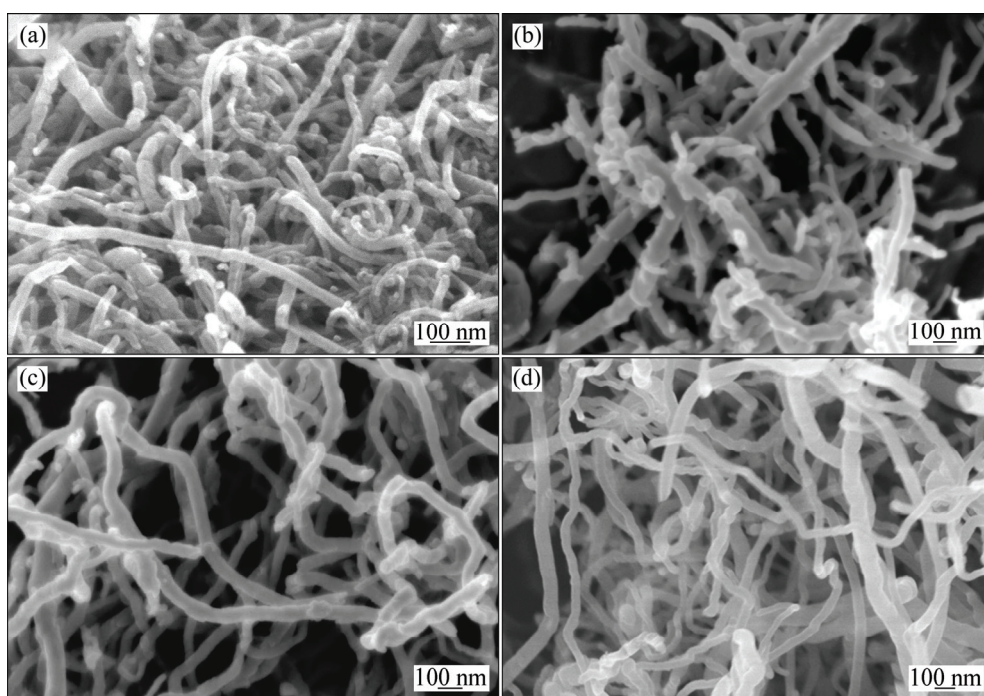


图 1 不同处理工艺下 MWCNT 粉体高分辨 SEM 像

Fig. 1 High magnification SEM images of multiwalled carbon nanotube prepared by different treatment technologies: (a) Untreated multiwalled carbon nanotube; (b) Multiwalled carbon nanotube by Step 1; (c) Multiwalled carbon nanotube by Step 2; (d) Multiwalled carbon nanotube by Step 3

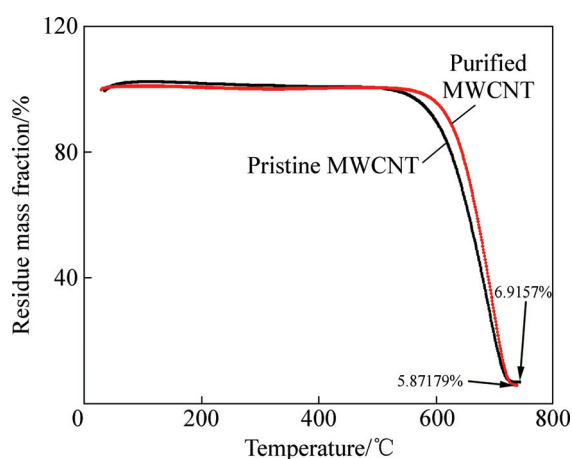


图 2 原始 MWCNT 和纯化后的 MWCNT 的热重分析曲线图

Fig. 2 TG curves of pristine MWCNT and purified MWCNT

在图 2 中, 已经标出原始 MWCNT 灰分质量分数为 6.9157%, 而提纯后的 MWCNT 灰分质量分数为 5.87179%, 这时的温度已经在 700 °C 以上, 灰分成分基本为碳管中的金属催化剂粒子, 不能经过高温去除, 提纯后 MWCNT 样品要比原始 MWCNT 样品灰分轻 1% 以上, 这是由于 MWCNT 的提纯过程经过了浓盐酸浸泡, 原始 MWCNT 中有一部分的金属粒子已经除

去, 在图 1 中体现为提纯后 MWCNT 的灰分质量分数较原始 MWCNT 的减少了 1%。从热重分析结果显示了经过提纯后的 MWCNT 基本除去了原始 MWCNT 的无定形碳和金属催化剂粒子。热重分析结果也正好和图 1 中 SEM 分析结果一致。

2.2 不同处理工艺下的 MWCNT 粉体结构表征

图 3 所示为不同处理工艺下 MWCNT 粉体的拉曼光谱图。从图 3(a)可知, 原始 MWCNT 的拉曼光谱中 D 峰明显比 G 峰弱, I_G/I_D 值为 1.78, 说明本研究中所使用的 MWCNT 具有良好的晶化程度, 缺陷较少, 以及良好的结构稳定性。再经过高温空气氧化及浓 HCl 纯化过程后, 从图 3(b)中看出 G 峰和 D 峰仍显著存在, 但相对于原始 MWCNT 而言, 其 I_G/I_D 值减小为 1.17, 表明经过纯化处理工艺后, 碳纳米管中无序程度增加, G 峰和 D 峰明显存在且 D 峰比 G 峰弱, 正好和图 1(b)和(c)中所观察到的完好 CNT 对应。这主要是因为, 在纯化过程中由于经过了强烈的高温氧化作用和浓盐酸浸泡, 虽然杂质含量有效地减少, 但是碳纳米管管壁在纯化过程中也受到了很大程度的氧化, 导致其结构无序程度增加, 对于碳纳米管无序程度而言, 碳纳米管管壁结构损伤程度的影响要大于非晶碳等缺陷浓度

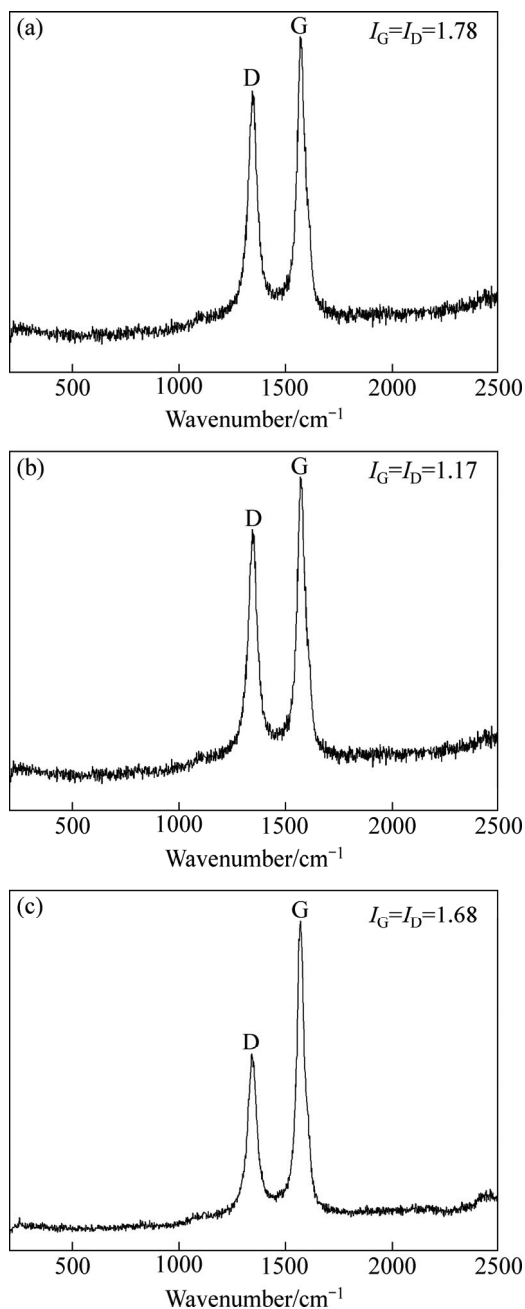


图3 不同处理工艺下MWCNT粉体Raman光谱

Fig. 3 Raman spectra of multiwalled carbon nanotube by different treatment technologies: (a) Untreated multiwalled carbon nanotube; (b) Multiwalled carbon nanotube by Step 1 and Step 2; (c) Multiwalled carbon nanotube by Step 3

下降的影响, 在 Raman 光谱数据上显示其 I_G/I_D 值降低。

相比较下, 从热掺杂卤族元素后 MWCNT 的拉曼光谱(见图 3(c))中 I_G/I_D 值明显升高, 为 1.68, 同时 G 峰发生正向偏移 1.5 cm^{-1} (由 1568.75 cm^{-1} 偏移至 1570.24 cm^{-1}), 这表明卤族元素成功地与 MWCNT 发

生化学反应, 实现了对 MWCNT 表面的卤素掺杂, 掺杂后的 MWCNT 比纯化后的 MWCNT 的 I_G/I_D 值更高, 这是由于被氧化损伤的碳纳米管管壁的处于不稳定状态, 在卤素掺杂的过程中, 这些部位极容易和卤素反应, 在一定程度上填补了管壁的缺陷, 有序程度增加, 从而在 Raman 光谱中表现为 I_G/I_D 值增加。

2.3 不同处理工艺下的 MWCNT 粉体元素成分分析

不同处理工艺下 MWCNT 粉体的元素成分如图 4

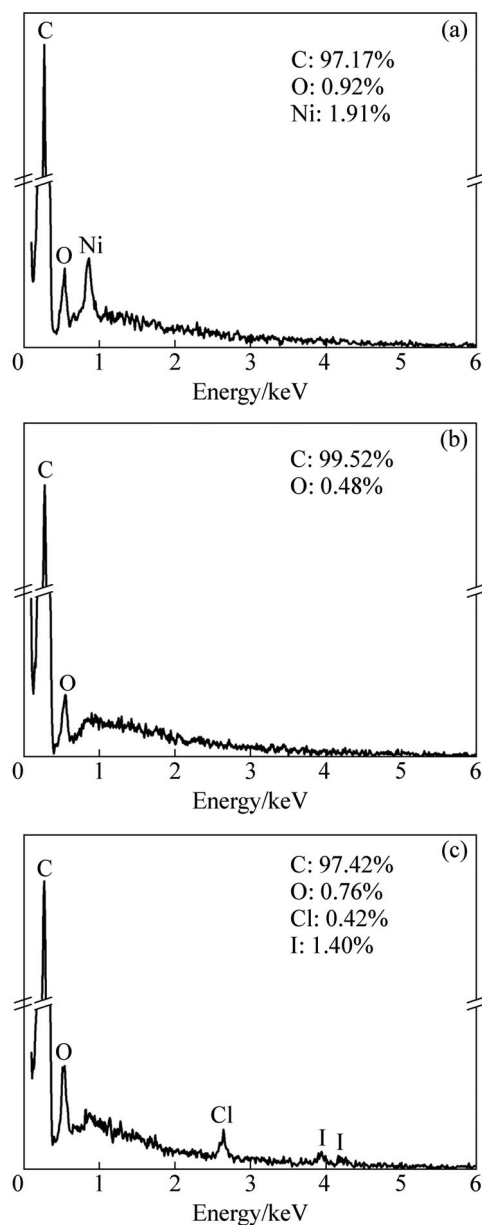


图4 不同处理工艺下MWCNT粉体EDS谱

Fig. 4 EDS spectra of multiwalled carbon nanotube treated by different treatment technologies: (a) Untreated multiwalled carbon nanotube; (b) Multiwalled carbon nanotube by Step 1 and Step 2; (c) Multiwalled carbon nanotube by Step 3

所示。由图 4(a)可知, 原始 MWCNT 除了 C 和 O 元素之外, 还存在含量为 1.91% 的 Ni 元素, 这主要对应于 CNT 合成过程中的金属催化剂残留。随着纯化过程的进行, 图 4(b)所示除 C 和 O 元素外, 并没有检测到 Ni 元素的存在, 这表明经过高温氧化处理和浓 HCl 浸泡后, 杂质基本被去除, MWCNT 变得更加纯净, 与图 1 所分析结果基本吻合。从图 4(c)中可以看出, 当对 MWCNT 进行卤族元素掺杂后, MWCNT 中除了 C 和 O 元素外还能检测出双卤族元素 Cl 和 I 元素, 含量分别为 0.42% 和 1.40%, 这归因于卤族元素与 MWCNT 间的化学反应, 实现了 MWCNT 表面的卤族元素掺杂, 这与图 3 分析结果一致。

2.4 不同处理工艺下的 MWCNT 粉体导电性

为了比较经过不同处理工艺后的 MWCNT 粉体之间的导电性能, 本研究中将经过处理过后的 MWCNT 粉体和原始碳纳米管粉体分别压制成小圆片, 并采用四探针电阻测试仪进行测量, 结果如图 5 所示。从图 5 中可以看出, 各个处理过程后 MWCNT 粉体的导电率呈现明显下降趋势, 导电率由大到小依次为原始 MWCNT、纯化后 MWCNT、纯化和卤素掺杂 MWCNT。与原始 MWCNT 和纯化后 MWCNT 相比, 经过卤族元素掺杂后 MWCNT 的导电率分别下降 66.7% 和 47.4%。究其原因可知, 掺杂的卤族元素间存在一定的共轭相互作用, 在这个共轭体系中, 由于卤族元素的诱导效应, MWCNT 上的 π 电子向卤族元素偏移, 空穴载流子产生, 载流子浓度增加, 导致 MWCNT 电阻降低^[15]。

通过对原始 MWCNT 和卤素掺杂 MWCNT 进行长达 1 h 的通电电阻测量, 绘制得到随着时间延长卤素掺杂 MWCNT 相对于原始 MWCNT 的相对电阻变化情况, 如图 6 所示。

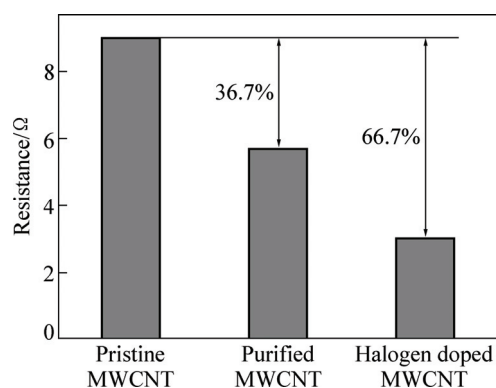


图 5 不同处理工艺下的 MWCNT 电阻柱状图

Fig. 5 Bar graph of multiwalled carbon nanotube treated by different treatment technologies

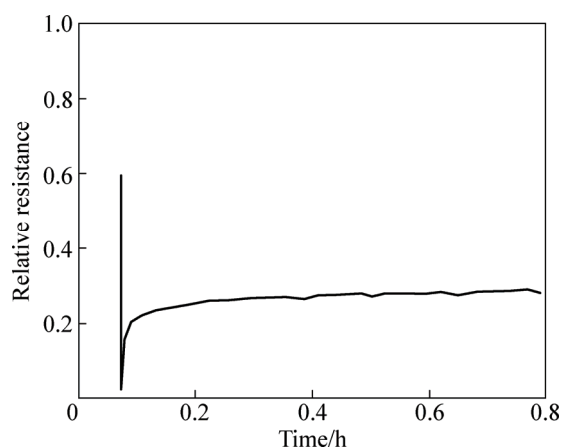


图 6 卤素掺杂 MWCNT 相对电阻随时间变化

Fig. 6 Relative resistance of halogen doped MWCNT with time

从图 6 中可以看出卤素掺杂 MWCNT 相对电阻随着时间的延长并不是恒定不变的, 在刚开始测量的 6 min 内呈现出先急剧下降后急剧上升的趋势, 最后趋于平缓, 相对电阻保持为约 75%。这可能是因为, 在电能的激发下, 双卤素的活性增强, ICl₃ 具有强烈的卤素活性, 能够较大程度地改变 MWCNT 的费米能级, 较大程度地提升 MWCNT 的导电性能, 从而在图 6 中显示为 MWCNT 电阻的急剧降低。但随着时间的延长, 双卤素活性开始降低, 最后维持在一个较为恒定的水平, 故呈现出电阻上升最后保持稳定的曲线。

3 结论

1) 利用高温空气氧化结合浓 HCl 浸泡处理工艺对原始的 MWCNT 进行纯化, 从检测结果来看基本上可以消除原始 MWCNT 中的无定形碳和金属催化剂粒子等杂质, 获得了较为纯净的 MWCNT。对粉体进行方片电阻测量, 原始 MWCNT 电阻为 9 Ω , 提纯后 MWCNT 电阻为 5.7 Ω , 后者较前者降低了 36.7%。

2) 对纯化后的 MWCNT 进行双卤族元素掺杂, 在二者之间良好的化学反应作用下形成共轭体系, 实现了经过掺杂后的 MWCNT 电阻大幅度降低, 其方片电阻为 3 Ω , 较原始 MWCNT 的降低 66.7%。

REFERENCES

- [1] MCEUEN P L, FUHRER M S, PARK H K. Single-walled carbon nanotube electronics[J]. IEEE Transactions on

- Nanotechnology, 2002, 1(1): 78–85.
- [2] LI H, BANERJEE K. High-frequency analysis of carbon nanotube interconnects and implications for on-chip inductor design[J]. IEEE Transactions on Electron Devices, 2009, 56(10): 2202–2214.
- [3] HONG S, MYUNG S. Nanotube electronics a flexible approach to mobility[J]. Nature Nanotechnology, 2007, 2(4): 207–208.
- [4] 王素敏, 王奇观. 碳纳米管/导电聚苯胺复合材料的制备及相互作用研究进展[J]. 材料导报, 2010, 24(11): 65–68.
WANG Su-min, WANG Qi-guan. Research progress in the preparations of carbon nanotube/conductive polyaniline composite and their interactions[J]. Materials Review, 2010, 24(11): 65–68.
- [5] 高颖, 潘莉. 碳纳米管/聚合物基复合材料研究进展[J]. 材料导报, 2014, 28(1): 59–63.
GAO Ying, PAN Li. Research progress on the carbon nanotubes/polymer composites[J]. Materials Review, 2014, 28(1): 59–63.
- [6] 孙瑞敏, 赵辉, 罗小军. 碳纳米管与环氧树脂共混对改性环氧树脂力学性能的影响[J]. 化工新型材料, 2013, 41(11): 136–138.
SUN Rui-min, ZHAO Hui, LUO Xiao-jun. Influence of blending of carbon nanotubes and epoxy resin on the mechanical properties of epoxy resin[J]. New Chemical Materials, 2013, 41(11): 136–138.
- [7] BANDARU P R. Electrical properties and applications of carbon nanotube structures[J]. Journal of Nanoscience Nanotechnology, 2007, 7(4/5): 1239–1267.
- [8] ZHOU W, VAVRO J, NEMES N M, FISCHER J E. Charge transfer and Fermi level shift in p-doped single walled carbon nanotubes[J]. Physical Review B, 2005, 71(20): 75–81.
- [9] LEE R S, KIM H J, FISCHER J E, THESS A, SMALLEY R E. Conductivity enhancement in single-walled carbon nanotube bundles doped with K and Br[J]. Nature, 1997, 388(6639): 255–257.
- [10] ZHAO Y, WEI J Q, VAJTAI R, AJAYAN P M, BARRERA E V. Iodine doped carbon nanotube cables exceeding specific electrical conductivity of metals[J]. Scientific Reports, 2011, 1: 2045–2322.
- [11] RAY S C, PAO C W, TSAI H M, CHIOU J W, PONG W F, CHEN C W, TSAI M H, PAKONSTANTINOU P, CHEN L C, CHEN K H, GRAHAM W G. Electronic structures and bonding properties of chlorine treated nitrogenated carbon nanotubes: X-ray absorption and scanning photoelectron microscopy studies[J]. Applied Physics Letters, 2007, 90(19): 21–27.
- [12] FRIEDRICH J F, WETTMARSHAUSEN S, HANELT S, MACH R, MIX R, ZEYNALOV E B, MEYER P A. Plasma-chemical bromination of graphitic materials and its use for subsequent functionalization and grafting of organic molecules[J]. Carbon, 2010, 48(13): 3884–3894.
- [13] EBBESEN T W, AJAYAN P M, HIURA H. Purification of nanotubes[J]. Nature, 1994, 367: 519.
- [14] BACSA W S, de HEER W A, UGARTE D. Purified carbon nanoparticles investigated with hrem and raman spectroscopy[J]. Surface Review and Letters, 1995, 1: 857–861.
- [15] SHI Guo-xian, XU Xue-cheng. Influence electrical conductivity of multi-walled carbon nanotubes by halogen-doping[J]. Journal of East China Normal University (Nature Science), 2013, 6(1): 7–20.

(编辑 王超)