

文章编号: 1004-0609(2004)03-0479-05

碳纳米管的表面改性 with 镍的包覆^①

易国军, 陈小华, 蒋文忠, 张 刚, 陈传盛

(湖南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410082)

摘 要: 对碳纳米管进行酸处理后, 碳纳米管表面产生大量的官能团; 再将其在 Sn 和 Pd 溶液中进行敏化活化处理, 使碳纳米管表面形成密集的活化点。结果表明: 通过化学沉积方法, 金属镍可在活化点沉积并形成包覆层; 碳纳米管的改性、高密度的活化点及较低的沉积速率是得到连续包覆层的关键; 热处理使得包覆层更加光滑致密。

关键词: 碳纳米管; 敏化; 活化; 化学镀镍; 热处理

中图分类号: TQ 127.1; TQ 153.1

文献标识码: A

Surface modification and nickel coating of carbon nanotubes

YI Guo-jun, CHEN Xiao-hua, JIANG Wen-zhong, ZHANG Gang, CHEN Chuan-sheng

(College of Materials Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China)

Abstract: Much functional groups were obtained on the surface of carbon nanotubes(CNTs) by acid treatment, and high density activated sites were formed on the surface of carbon nanotubes after activated in Sn and Pd solution subsequently. The results show that Ni coatings can be deposited and formed on the surface of carbon nanotubes. The modification, high density activated sites and low deposition rate are the key to obtain continuous layer. The layer will be smoother and more condense after heat treatment.

Key words: carbon nanotube; sensitization; activation; electroless plating; heat treatment

自 1991 年日本科学家 Iijima 发现碳纳米管以来^[1], 碳纳米管由于其独特的力学、磁学、电学等性能, 其应用已涉及到催化剂载体^[2-4]、电极材料^[5]、储氢材料^[6, 7]、纳米电子器件^[8]、复合材料^[9-11]等多方面, 逐渐形成了材料界和凝聚态物理的前沿和热点。碳纳米管是由碳原子形成的石墨烯片层卷成的无缝、中空的管体, 它具有极高的轴向强度(约为钢的 100 倍)和很高的弹性模量, 长径比大(一般为 100~1 000)、比表面大、高温稳定、减摩耐磨性好、导热性良好^[1, 12, 13], 因此可用来制造高强度、稳定性好的纳米新型复合材料。为了充分发挥碳纳米管的优异性能, 在很多情况下, 碳纳米管的改性与修饰是其应用的前提和基础, 近几年

引起了学者的广泛兴趣, 已经形成了一个碳纳米管研究的新领域。碳纳米管表面改性实际上就是利用物理、化学方法改变碳纳米管表面的状态和结构, 实现对碳纳米管表面的控制, 达到改变或改善碳纳米管的分散性, 提高它的表面活性, 使表面产生新的功能, 并改善碳纳米管与其它物质的相容性。镍包覆后碳纳米管的表面活化能大大降低, 不但使其分散性以及与其它金属或化合物的相容性得到改善, 而且为制备一维的磁性纳米线及性能优良的二维、三维的复合材料展示了美好的前景。本文作者通过对碳纳米管进行表面改性, 利用化学沉积方法对碳纳米管进行镍包覆, 并对碳纳米管表面改性和化学镀镍的机理进行了探讨。

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50372020; 59972031); 湖南省自然科学基金资助项目(01JJY2052); 湖南大学重点基金资助项目

收稿日期: 2003-05-08; 修订日期: 2003-09-11

作者简介: 易国军(1968-), 男, 硕士研究生。

通讯作者: 陈小华, 博士, 教授; 电话: 0731-8822663; E-mail: Hudacxh@sohu.com

1 实验

1.1 碳纳米管的制备

在 700 °C 下, 用 Ni 做催化剂, 通过热解乙炔气体制备了碳纳米管。镍催化剂利用溶胶-凝胶的方法制成, 然后将催化剂放于电炉中, 通保护气 N_2 , 以 C_2H_2 为碳源在 700 °C 下催化裂解得到实验用的碳纳米管。

1.2 碳纳米管的表面改性与化学镀镍

理论上的碳纳米管表面上没有缺陷及悬挂键, 其 C—C 单键是自然界中最稳定的化学键, 不具有催化特性^[14]。Dujardin 等^[15]发现碳纳米管对表面张力高的金属或过渡金属不润湿, 而对表面张力小的元素, 如 S, Cs, Rb 和 Se 等, 都可得到较好的润湿。没有缺陷的碳纳米管的表面活化能很高, 很难被镍、铁、铜等金属或化合物所浸润, 因此, 必须对碳纳米管表面进行改性处理以降低其表面活化能。实验步骤为: 1) 将碳纳米管在 HNO_3 和 H_2O 按体积比 1:2 配制的溶液中搅拌、超声波分散, 加热煮沸 90 min, 清洗, 再在 HCl 和 H_2O 按体积比 4:3 配制的溶液中进行同样的处理后, 即得到纯化的碳纳米管; 2) 将纯化过的碳纳米管在 10 g/L $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ + 40 g/L HCl 溶液中进行敏化处理 40 min; 3) 用敏化后的碳纳米管在 0.5 g/L $PdCl_2$ + 0.25 mL HCl 溶液中活化处理 40 min。每一步骤后均用去离子水充分洗涤。

将表面改性后的碳纳米管分散于镀镍液中, 通过化学沉积实现镍对碳纳米管的包覆。化学镀液配方主要成分为: $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ 28 g/L, $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$ 26 g/L, $NaC_2H_3O_2$ 18 g/L, $Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$ 15 g/L; 表面活性剂适量, pH 值用氨水调节。反应时间可根据镍包覆的厚度需要进行控制。在敏化、活化、化学镀镍过程中一直采用超声分散。

图 1 给出了碳纳米管的改性和镍包覆过程。酸纯化的碳纳米管接上有机官能团后, 接着在 $SnCl_2$ 溶液中进行敏化。 $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ 在水中生成微溶于水的凝胶状的碱式氯化亚锡纳米级颗粒 ($SnCl_2 + H_2O = Sn(OH)Cl(s) + HCl$), 这些带正电荷的胶体粒子相互排斥, 有利于溶液的稳定。带电胶粒以成键形式吸附在纯化碳纳米管表面官能团的密集处。这种纳米级胶粒结构较松散, 在活化溶液中 Pd 离子很容易进入胶粒中, 立即被 $Sn(II)$ 还原成 Pd 原

子 ($2Pd^+ + Sn^{2+} = Sn^{4+} + 2Pd$)。Pd 原子吸附在胶粒上聚集成极细小的活性颗粒, 这种吸附很可能是一种由范德华力、库仑力等引起的物理吸附。

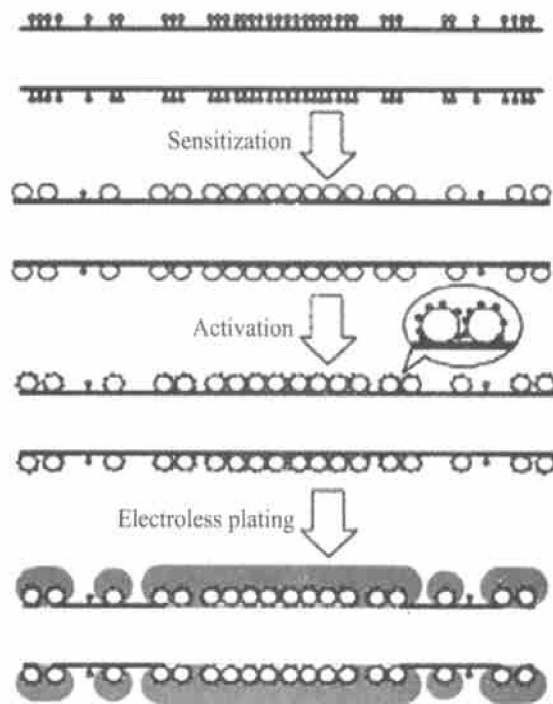


图 1 碳纳米管表面改性与化学镀镍示意图

Fig. 1 Schematic diagram of surface modification and Ni-layer to CNTs

化学镀镍从这些活性点开始生成, 由于 Pd 原子的还原性强, 在反应温度下, Pd 原子颗粒很快被还原的 Ni 原子所覆盖。而 Ni 本身是一种自催化性能很强的金属, 因而在碳纳米管的活化区域发生较强的自催化作用, 颗粒在法向和切向方向生长, 切向的生长有助于碳纳米管表面的非活化区域覆盖 Ni 层, 法向方向的生长反映镀层厚度增长的速度, 随着反应的进行可在碳纳米管表面得到连续、均匀的镀层。

1.3 碳纳米管的热处理

把用镍包覆的碳纳米管在 Ar 保护下, 温度为 400 °C, 热处理 3 h 后, 得到热处理的碳纳米管。

2 结果与讨论

2.1 碳纳米管的表面改性

从图 2(a), (b) 可以发现, 碳纳米管经过浓 HCl 和浓 HNO_3 纯化后, 基本上不存在明显的无定形碳和催化剂颗粒, 纯度较高。另外, 由于浓 HNO_3 对碳纳米管有强氧化浸蚀作用, 使其表面产生大量的

官能团。从图 3 的红外光谱图中可以看出, 在 $3\,435\text{ cm}^{-1}$ 处有 —OH 存在, 在 $1\,602\text{ cm}^{-1}$ 处有 —COOH 存在。大量官能团的产生有利于碳纳米管对金属及化合物的吸附。

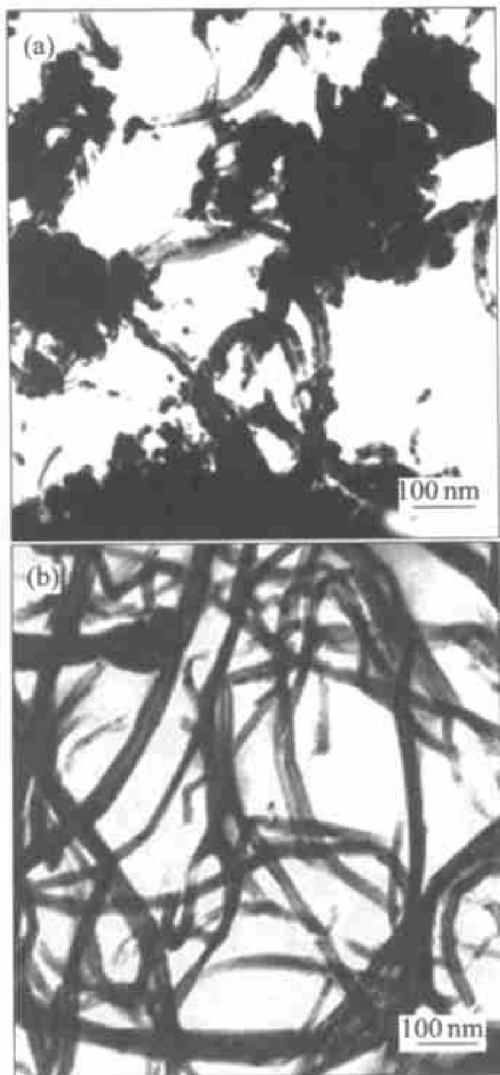


图 2 碳纳米管(CNTs)纯化前后的 TEM 像

Fig. 2 TEM images of CNTs

(a) —Crude CNTs; (b) —Purified CNTs

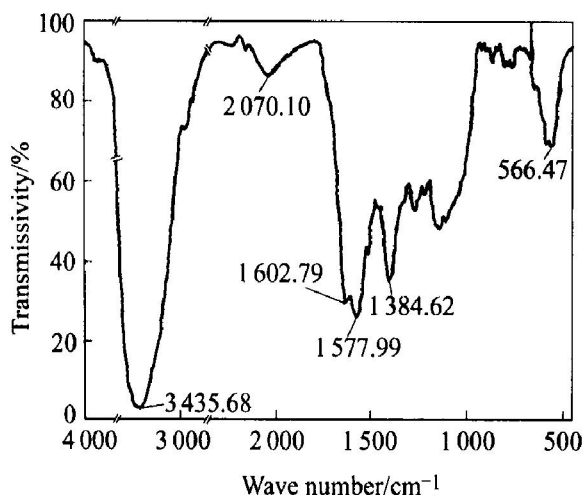


图 3 纯化后碳纳米管的红外光谱图

Fig. 3 Infrared spectnm of purified CNTs

从图 4 可以看出, 碳纳米管经过敏化活化后, 表面粘有离散的纳米级胶粒。这显然是沉积在碳纳米管外表面的 Pd、Sn 颗粒, 说明活化点已经形成。碳纳米管经酸纯化处理后表面的功能化, 为达到活化点的均匀性和较高的密度提供了保障。

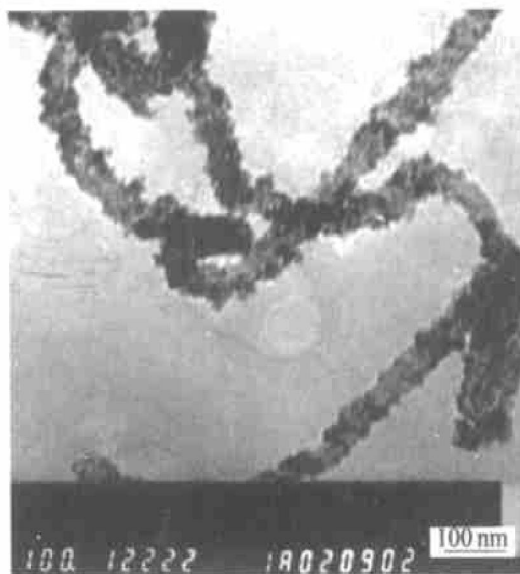


图 4 碳纳米管活化后的 TEM 像

Fig. 4 TEM image of activated CNTs

2.2 碳纳米管的镍包覆

图 5(a) 所示是 pH 4.5, 温度为 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时镍包覆碳纳米管的 TEM 像。从图 5 可以看到碳纳米管基本上被连续的物质覆盖着。图 6 所示的能量色散 EDX 谱表明, 碳纳米管包覆层的成分主要是 Ni 及少量的 P、C 元素, 其摩尔分数分别为 42.25%、12.36% 和 38.42%。图中的氧峰可能来自溶液中的残留物或一些副反应产物。

当温度较高时, 离子的活泼性增强, 反应活化能降低, 沉积速度加快。由于碳纳米管的曲率大, 法向方向的生长速度高于切向方向的生长速度, 金属镍以颗粒形式粘附在碳纳米管表面上(见图 5(b))。

实验中发现 pH 值的高低对镀层影响也很大, 图 7 所示是反应温度为 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, 不同 pH 值下镍包覆碳纳米管的 TEM 像。从图 7(a) 可以看出, pH 值高, 反应速度快, 包覆层组织结构松散, 有成块的镍析出。pH 值太低时还原剂氧化电位高, 还原能力弱, 自催化沉积过程难以进行, 碳纳米管表面难以沉积镍(见图 7(c))。图 7(b) 表明, 当 pH 值为 4.5 时, 镀层较好。

2.3 热处理对镀层的影响

图 8 所示为镍包覆的碳纳米管在 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下热

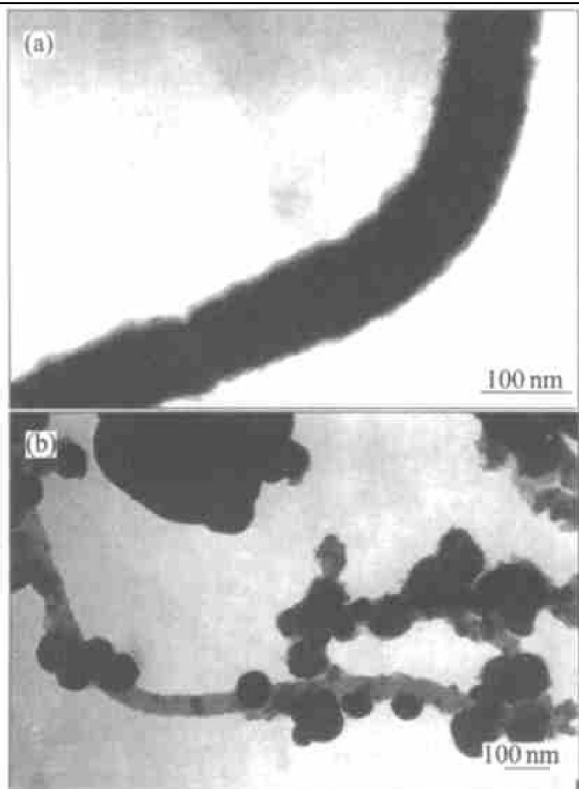


图 5 不同温度下镍包覆碳纳米管的 TEM 像

Fig. 5 TEM images of nickel-coated carbon nanotubes at different temperatures

- (a) —Continuous and smooth layer at 60 °C;
(b) —Nanometer particles adhered to surface of CNTs at 90 °C

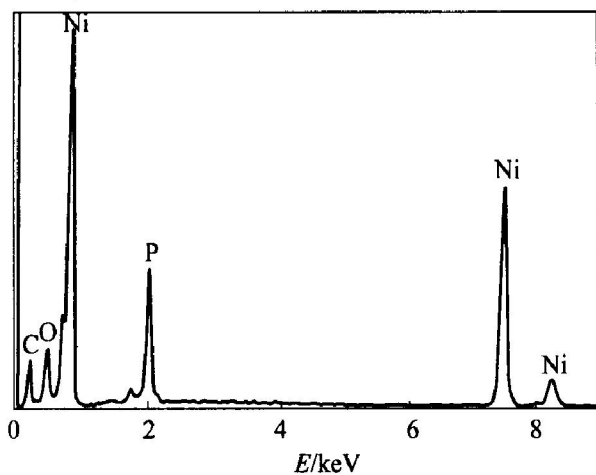


图 6 包覆碳纳米管的 EDX 谱

Fig. 6 EDX pattern of nickel-coated CNTs

处理 3 h 后的 SEM 像。从图 8 可以发现：热处理之后的镀层变得更加连续、致密、光滑。这是因为在酸性镀液中，镀层的含磷量较高，一般为 8% ~ 13%，这时镀层为非晶态，非晶态为亚稳态；温度升高到 350 °C 时，组织结构发生转变，磷原子扩散、迁移，发生脱溶反应，温度超过 400 °C 后，晶粒长大而软化，镀层的延性和韧性得到进一步改善，结合加强。

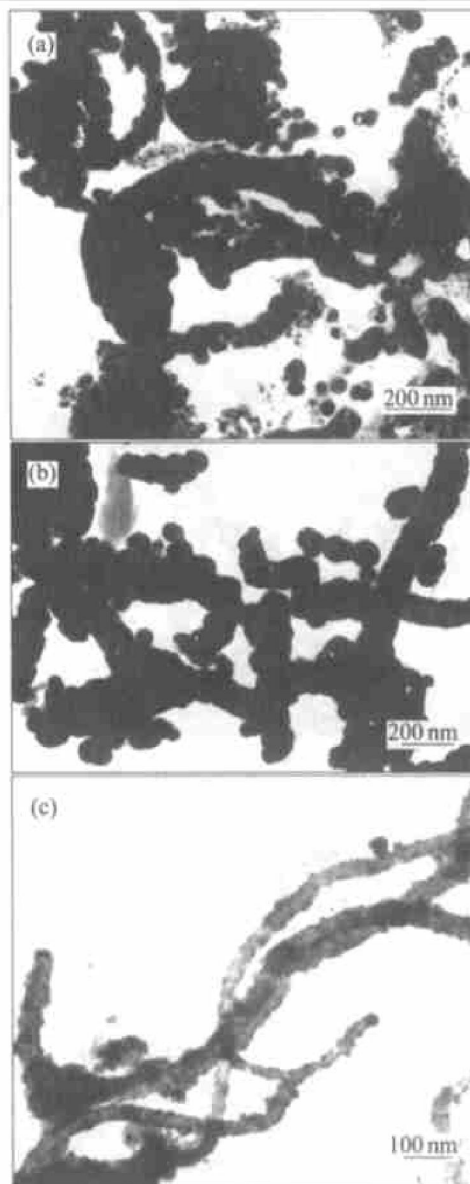


图 7 不同 pH 值下镍包覆碳纳米管的 TEM 像

Fig. 7 TEM images of nanotubes nickel-coated at different pH values

- (a) —Blocked Ni in coating, pH= 5.0;
(b) —Continuous and smooth Ni layer, pH= 4.5;
(c) —Nickel deposited in nanotube, pH= 3.5



图 8 400 °C 热处理后镍包覆碳纳米管 SEM 像

Fig. 8 SEM image of coated CNTs after heat treatment at 400 °C for 3 h

3 结论

1) 碳纳米管通过表面改性, 利用化学沉积方法进行镍包覆, 可得到连续、均匀的镀层; 热处理后镀层更光滑、致密。

2) 碳纳米管的表面改性、高密度的活化点及较低的沉积速率是得到连续包覆层的关键。

REFERENCES

- [1] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon[J]. Nature, 1991, 354: 56 - 58.
- [2] 陈军峰, 徐才录, 毛宗强, 等. 碳纳米管表面沉积铂及其质子交换膜燃料电池的性能[J]. 中国科学, 2001, 31(6): 529 - 533.
CHEN Junfeng, XU Caifu, MAO Zongqiang, et al. Deposited platinum on the surface of carbon nanotubes and the performance of proton exchanger film on fuel battery[J]. Science in China, 2001, 31(6): 529 - 533.
- [3] Ebbesen T W, Ajayan P M. Large-scale synthesis of carbon nanotubes[J]. Nature, 1992, 358: 220 - 222.
- [4] Ang L M, Hor T S, Xu G O, et al. Decoration of activated carbon nanotubes with copper and nickel[J]. Carbon, 2000, 38(3): 363 - 372.
- [5] Frackowiak E, Gautier S, Gaucher H, et al. Electrochemical storage of lithium multiwalled carbon nanotubes[J]. Carbon, 1999, 37(1): 61 - 69.
- [6] Dillon A C, Jones K M, Bekkedahl T A, et al. Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes[J]. Nature, 1997, 386: 377 - 379.
- [7] Liu C, Fan Y Y, Liu M, et al. Hydrogen storage in single-walled carbon nanotube at room temperature[J]. Science, 1999, 286: 1127 - 1129.
- [8] Rinzler A G, Hafner J H, Nikolaev P, et al. Unraveling nanotubes field-emission from an atomic wire[J]. Science, 1995, 269: 1550 - 1553.
- [9] 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.
- [10] Kuzumaki T, Miyazama K, Ichinose H, et al. Processing of carbon nanotube reinforced aluminum composite[J]. J Mater Res, 1998, 13(9): 2445 - 2449.
- [11] 陈小华, 王键雄. 碳纳米管的化学镀镍研究[J]. 新型碳材料, 2000, 15(4): 39 - 43.
CHEN Xiaohua, WANG Jianxiong. The studying of electroless plating nickel to carbon nanotubes[J]. New Carbon Materials, 2000, 15(4): 39 - 43.
- [12] Wong E W, Sheehan P E, Lieber C M. Nanobeam mechanics: Elasticity, strength, and toughness of nanorods and nanotubes[J]. Science, 1997, 277(26): 1971 - 1975.
- [13] Berber S, Kwon Y K, Tomanek D. Unusually high thermal conductivity of carbon Nanotubes[J]. Phys Rev Lett, 2000, 84: 4613 - 4616.
- [14] Caturla F, Molina F, Molina³/Sabio M, et al. Electroless plating of graphite with copper and nickel[J]. J Electrochem Soc, 1995, 142(12): 4084³/4090.
- [15] Dujardin E, Ebbesen T W, Hiura H, et al. Capillarity and wetting of carbon nanotubes[J]. Science, 1994, 265: 1850 - 1852.

(编辑 龙怀中)