

文章编号: 1000-324X(2006)02-0309-06

碳纳米管 - 超细铜粉复合粉体的制备

许龙山, 陈小华, 陈传盛, 李文华, 杨 植

(湖南大学材料科学与工程学院, 长沙 410082)

摘 要: 采用混酸纯化法在碳纳米管表面引入羟基、羧基等基团, 在此基础上, 用 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶液对碳纳米管进行敏化处理. 处理过的碳纳米管均匀地分散在水溶液中, 形成碳纳米管悬浮液. 在这种碳纳米管悬浮液中加入五水硫酸铜, 先后用葡萄糖和甲醛对铜实施还原, 原位制备了碳纳米管 - 超细铜粉复合粉体. SEM 和 TEM 结果表明, 碳纳米管均匀地分散在超细铜粉中, 并且与铜颗粒形成较牢固的结合.

关 键 词: 碳纳米管; 超细铜粉; 复合粉体; 分散

中图分类号: TB 333 **文献标识码:** A

1 引言

近年来, 利用碳纳米管 (CNTs) 的独特结构和优异的性能将碳纳米管作为添加相添加到各种材料中的研究已引起了广泛关注, 尤其在碳纳米管增强聚合物复合材料方面取得了很大进展. 如 Qian^[1] 等制备了聚苯乙烯 / 碳纳米管复合材料, 复合材料的弹性模量提高 36%~42%, 拉伸强度提高 25%; Gong^[2] 等制备了碳纳米管 / 环氧树脂复合材料, 1wt% 的碳纳米管添加量, 使复合材料的弹性模量提高 30%; Andrews^[3] 等在各向同性的石油沥青中添加 5% 单壁碳纳米管, 制备的复合材料的拉伸强度和弹性模量分别提高 90% 和 150%, 同时电导率提高 340% 等. 此外, 利用碳纳米管高的长径比和超强力学性能、高的电导率^[4] 和热导率^[5], 有望制备出高强高导低密度的金属基复合材料. 但是, 从目前报道的情况来看, 这一领域的研究进展不大, 仍在积极的探索中. 究其原因, 一方面是由于碳纳米管比表面积大, 比表面能高, 团聚现象很严重, 很难在金属基体中均匀分散; 另一方面碳纳米管与大多数的金属基体之间存在界面问题. 为了解决这些问题, 近来研究的热点集中在碳纳米管表面修饰上. 最早是对碳管进行 Ni-Co^[6] 和银^[7] 等金属的包覆, 接着 SnO_2 ^[8]、 CdSe ^[9,10]、 ZnS ^[11,12]、 Al_2O_3 ^[13]、 TiO_2 ^[14,15] 等纳米粒子相继被组装到碳纳米管表面. 然而, 碳纳米管在金属基体中的分散依旧没得到很好的解决. 这主要是由于包覆后混料的过程中, 包覆的碳纳米管存在与基体比重和粒度的差别, 很难均匀地分散到金属基体中. 因此, 不同材料与碳纳米管之间均匀分散问题是制备高性能复合材料首先要解决的困难.

本文采用溶液法原位制备了分散均匀的碳纳米管 - 超细铜粉复合粉体颗粒. 用 XRD 分析了复合粉体的相组成, 用 SEM 和 TEM 观察了铜颗粒的大小和碳纳米管在超细铜粉中的分散情况.

收稿日期: 2005-03-04, 收到修改稿日期: 2005-06-02

基金项目: 国家自然科学基金 (50372020, 59972031); 湖南省自然科学基金 (01JJY2052)

作者简介: 许龙山 (1977-), 男, 博士研究生. 通讯联系人: 陈小华, E-mail: Hudacxh@sohu.com

2 实验

2.1 碳纳米管的制备

以硝酸镍、硝酸镁以及含钼的盐做原料,利用溶胶-凝胶法制备了 Ni-Mg-Mo-O 纳米合金粉末作为催化剂,在 700°C 左右催化裂解 C₂H₂ 气体,制备出管径较细的多壁碳纳米管。如图 1 所示。

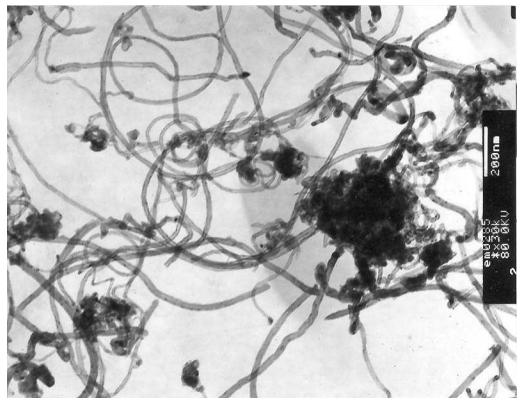


图 1 原始碳纳米管

Fig. 1 Raw CNTs

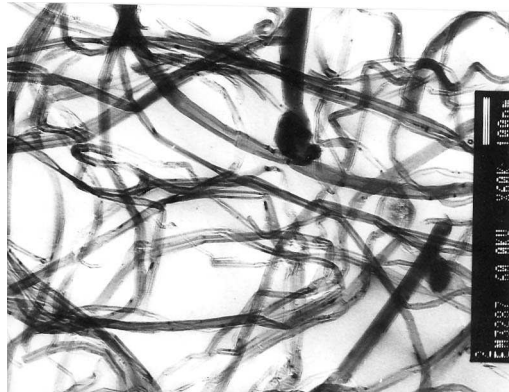


图 2 混酸纯化后的碳纳米管

Fig. 2 CNTs after oxidation in a mixture of concentrated acid

2.2 碳纳米管的化学处理

2.2.1 碳纳米管的纯化

取一定量的原始碳纳米管,依次加入一定比例的水、浓硝酸和浓硫酸,超声 1h 后,在磁力搅拌器上加热并冷凝回流 2h. 然后用去离子水洗涤至中性. 再把它放入 100mL 盐酸溶液超声分散 10min, 并加热回流 1h, 再用去离子水洗涤至中性. 图 2 是通过混酸纯化过的碳纳米管。

2.2.2 碳纳米管的敏化处理

将混酸纯化过的碳纳米管在 10g/L SnCl₂·2H₂O+40g/L HCl 溶液中超声 40min, 用去离子水洗涤至中性, 并在真空干燥箱中干燥。

2.3 碳纳米管-超细铜粉复合粉体颗粒的制备

配制好 0.5mol/L 的五水硫酸铜溶液和葡萄糖溶液 50mL 于反应器中, 加入 0.1g 纯化和敏化过的碳纳米管, 并加入一定量的表面活性剂. 为了防止在反应过程中产生大量的气泡, 同时加入 0.03g/mL 的聚乙二醇 3mL 作为消泡剂. 所得混合溶液超声 20min, 并把它恒温于 70°C. 在另外的容器中分别配制 7.0mol/L 的氢氧化钠和 2.6mol/L 的甲醛溶液各 30mL, 也恒温于 70°C. 在磁力搅拌的条件下将氢氧化钠滴入反应器中, 发现反应体系由原来的深蓝色变成浅蓝色溶液, 随着氢氧化钠的不断加入, 体系由浅蓝色渐渐变为黄色到最后变为暗红色. 反应 30min 后, 往所得还原溶液中滴入甲醛溶液, 随着甲醛不断的加入, 暗红色渐渐褪去, 体系开始变黑, 最后完全变为紫黑色. 待反应 10min 后, 加入磷酸三丁脂以防止铜粉被氧化. 5min 后停止加热, 静置后, 便可发现溶液上部变得透明, 底部得到紫黑色的沉淀. 将沉淀物过滤, 用蒸馏水冲洗 4 次, 再用无水乙醇冲洗 2 次, 并迅速转移到真空干燥箱中干燥。

3 结果和讨论

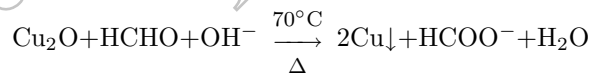
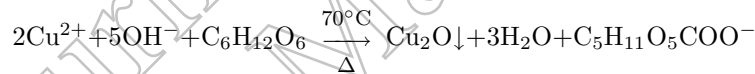
3.1 混酸纯化结果分析

利用 CVD 法制备的碳纳米管普遍含有无定形碳和催化剂等杂质, 混酸处理原始碳管, 不但可以除去这些杂质, 同时由于混酸的强氧化性很容易对碳纳米管稳定性较差的五元环及七元环、碳管表面的缺陷处以及两端口进行侵蚀, 从而在碳管表面形成羟基、羧基、羰基等基团. 图 1、2 分别是纯化前后的碳纳米管, 可以看到, 碳管经纯化后, 表面变得很干净.

图 3 是纯化前后的碳管的红外图谱, 从红外图谱对比中可以看到, 处理前的碳管几乎没出现什么峰, 处理后的碳管在 3440cm^{-1} 出现明显的羟基吸收峰, 在 1698 和 1580cm^{-1} 分别出现了羧基中 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动峰和碳纳米管 $\text{C}-\text{C}$ 骨架振动峰, 在 1390cm^{-1} 出现了羟基面内弯曲振动峰, 在 1100cm^{-1} 出现了 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动峰. 这充分证实了混酸处理后的碳管表面羟基、羧基等基团的存在. 这将改善碳纳米管的亲水性和在水溶液中的分散性能.

3.2 复合粉体的结构分析

从图 4、5 复合粉体的 SEM 形貌中可以看到, 通过这种方法得到的超细铜粉, 颗粒细而且很均匀, 一般在几十到三百个纳米之间, 这种颗粒的均匀和细化与两步还原 Cu^{2+} 有着密切的关系. 在本实验中, 首先采用葡萄糖预还原 Cu^{2+} , 让葡萄糖在强碱性介质中将二价的铜离子还原至一价的氧化亚铜, 再加入甲醛将氧化亚铜还原至金属铜粉. 通过延长氧化亚铜中间体形成的过程, 减缓了粒子成核的速度, 使得最终得到的铜颗粒均匀且细化. 反应式可写为:



从图 4、5 中还可以看到, 碳纳米管均匀地分散在超细铜粉中, 这种分散效果是利用机械球磨等直接混合的方法很难得到的. 追索其原因, 可从几个方面来解释. 首先是由于铜颗粒的细化, 碳纳米管和超细铜粉的混合接近于纳米级的混合, 这与几百目的铜粉与碳纳米管的混合是截然不同的; 同时, 由于混酸纯化在碳纳米管表面引入了羟基、羧基等基团, 这大大增加了碳纳米管的亲水性. 并且当碳纳米管在水溶液中时, 由于羧酸根等离子的离解, 碳纳米管表面负电荷增加, 它们之间的静电排斥作用增强, 这十分有利于碳纳米管在水溶液中的分散; 此外, 表面活性剂不但使铜颗粒均匀和细化, 而且它对碳纳米管在水

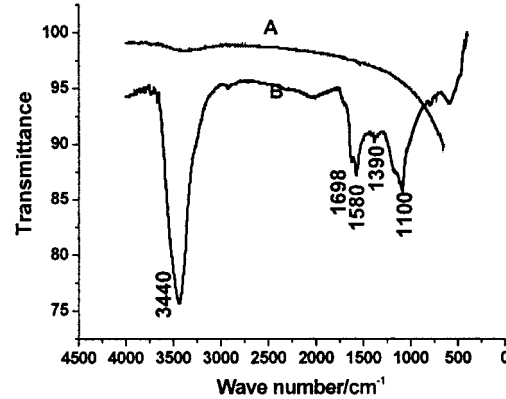


图 3 (A) 纯化前 CNTs 的红外图谱和 (B) 纯化后 CNTs 的红外图谱

Fig. 3 (A) Infra-red spectrum of raw CNTs and (B) infra-red spectrum CNTs after purification

溶液中的分散也有帮助, 实验中发现, 阴离子型表面活性剂和非离子型表面活性剂混合使用, 对碳纳米管的分散, 比单独用一种要好. 具体原因, 将在今后的工作中进一步探讨.

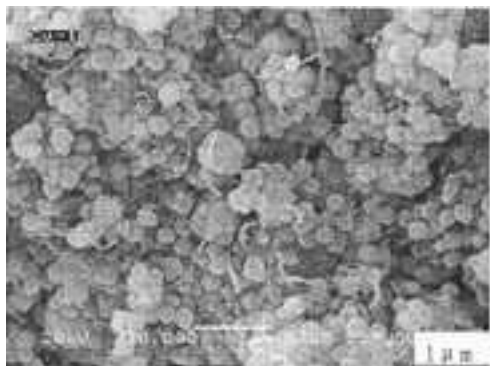


图 4 复合粉体的 SEM 照片

Fig. 4 SEM photograph of the compound powder

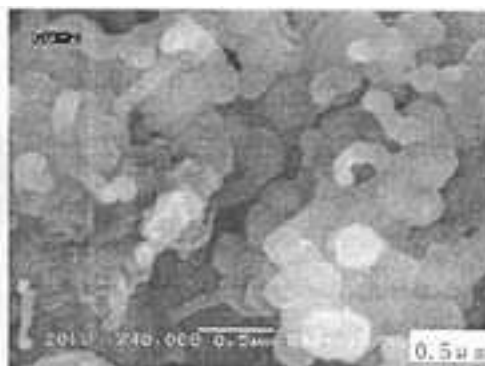


图 5 复合粉体的 SEM 照片

Fig. 5 SEM photograph of the compound powder

利用 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶液处理碳纳米管在实验中的作用不容忽视. $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 在水溶液中生成凝胶状的碱式氯化亚锡纳米级颗粒: $\text{SnCl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Sn}(\text{OH})\text{Cl}(\text{S}) + \text{HCl}$. 由于这些胶体粒子带正电, 而混酸处理过的碳管表面带有负电. 因此, 带电胶粒很容易以成键的形式吸附在碳纳米管表面基团较密集的地方, 主要集中在碳纳米管的端口处. 在 NaOH 的强碱性溶液中, Sn^{2+} 可以发生歧化反应^[16]. 其具体的反应过程用方程式表示为:

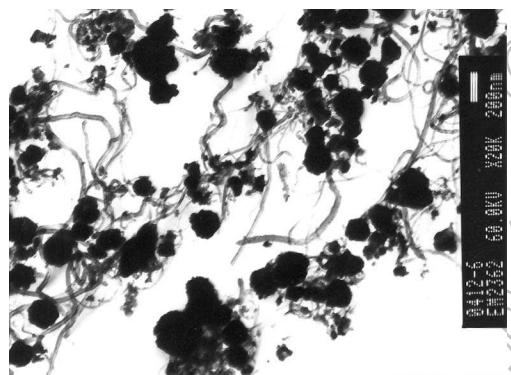
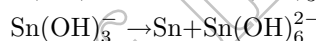
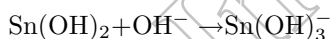
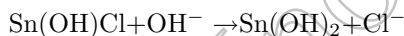


图 6 复合粉体的 TEM 图

Fig. 6 TEM photograph of the compound powder

在这一过程中, 二价铜离子可被歧化出来的 Sn 还原成铜, 并吸附在碳纳米管上, 这种吸附可能是一种物理吸附, 近来科学家也正是利用这种吸附, 把一些金属纳米粒子包覆在碳纳米管表面. 整个过程跟本课题组以前镀镍中敏化活化相似, 但省去了贵金属盐 PtCl_2 的活化处理. 从图 5 中可以看到, 碳纳米管与超细铜粉之间表现出很好的相容性, 很多碳纳米管的端口被铜微粒包裹, 这在图 6 复合粉体的 TEM 图中也得到了证实. 这种现象与前面的分析是相吻合的. 这是因为碳纳米管端口的地方基团较多, Sn^{2+} 主要在这些地方发生歧化

反应, 并在此形成一个还原中心, 被还原的铜成核长大, 对碳纳米管形成简单的包覆. 这种简单的包覆, 可使碳纳米管在重力作用下沉淀下来, 均匀地分散在超细铜粉中.

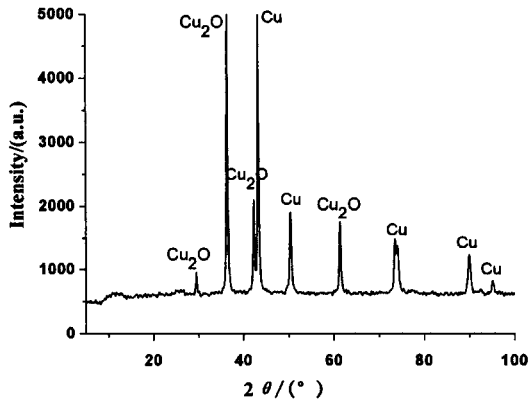


图 7 复合粉体 (无抗氧化剂) 的 XRD 图谱
Fig. 7 XRD pattern of the compound powder (no antioxidant)

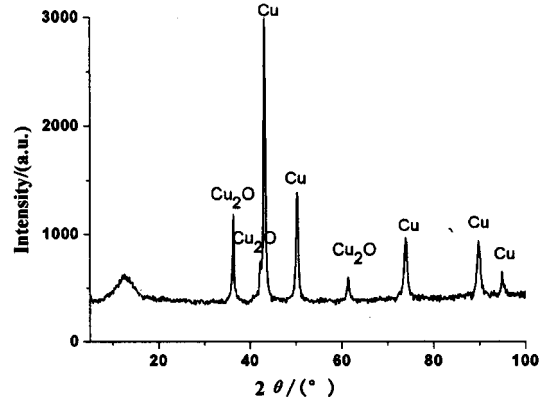


图 8 复合粉体 (加抗氧化剂) 的 XRD 图谱
Fig. 8 XRD pattern of the compound powder (with antioxidant)

3.3 复合粉体的相组成

图 7、8 分别是复合粉体在未加抗氧化剂和加抗氧化剂的条件下的 XRD 图谱。从图中可看出, 复合粉体主要是 Cu 相, 其次是 Cu_2O 相, 至于碳纳米管, 可能由于被嵌埋在铜颗粒中, 信号较弱, 而未检测到衍射峰。从图 7、8 的对照中发现, 没加抗氧化剂的复合粉体的 XRD 图谱中, 氧化亚铜峰高相对铜峰高相差不大, 而加入抗氧化剂后, 氧化亚铜峰相对高度明显降低, 而且在 $2\theta=29.6^\circ$ 处没有发现氧化亚铜峰。这足以证明磷酸三丁脂在实验中的抗氧化作用。同时也说明复合粉体中的氧化亚铜是由于铜粉颗粒细小, 在空气中易被氧化所致。

在对复合粉体 EDX 图谱 (图 9) 分析中发现, 铜的含量在复合粉体中占 91.32%, 这在复合粉体被还原后将进一步提高。另外, 图谱中出现了氯元素, 这可能是 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶液处理碳纳米管后没有冲洗干净的原因。

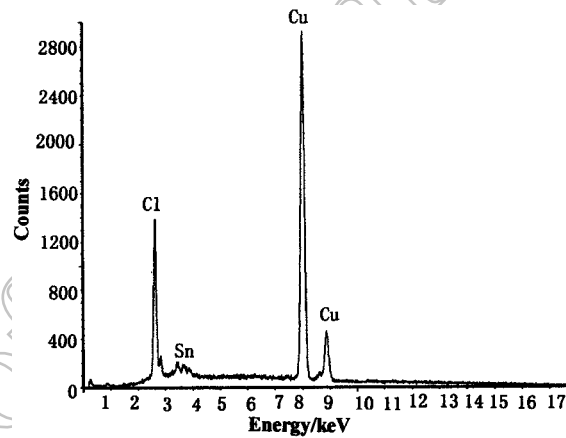


图 9 复合粉体的 EDX 图谱
Fig. 9 EDX pattern of the compound powder

4 结论

1. 混酸处理碳纳米管可以在其表面引入羟基、羧基等基团, 并且处理过的碳管在水溶液中的电负性增加, 可以改善碳管在水溶液中的分散性。
2. 用 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 水溶液处理碳管, 可以改善铜与碳纳米管之间的相容性, 也有利于碳纳米管分散于超细铜粉中。
3. 采用葡萄糖和甲醛分两步还原 Cu^{2+} 制备超细铜粉, 可以有效地减小铜颗粒的粒径。
4. 通过溶液法原位制备出的碳纳米管 - 超细铜粉复合粉体, 碳纳米管均匀地分散在超

细铜粉中, 并与铜粉表现出较好的相容性.

参考文献

- [1] Qian D, Dickey E C, Andrews R, *et al.* *Appl Phys Lett*, 2000, **76** (20): 2868–2870.
- [2] Gong X, Liu J, Baskaran S, *et al.* *Chemistry of Materials*, 2000, **12** (4): 1049–1052.
- [3] Andrews R, Lacques D, Rao A M, *et al.* *Appl Phys Lett*, 1999, **753** (9): 1329–1331.
- [4] Wei B Q, Vajtai T, Ajayan P M. *Appl Phys Lett*, 2001, **79** (8): 1172–1174.
- [5] Savas Berber, Young-Kyun Kwon, David Tománek. *Phys Rev Lett*, 2000, **84** (20): 4613–4616.
- [6] 陈小华, 颜永红, 张高明, 等. 微细加工技术, 1999, (2): 17–22.
- [7] 陈小华, 张高明, 李宏健, 等. 湖南大学学报, 1999, **26** (6): 14–18.
- [8] Han W Q, Zettl A. *Nano Lett*, 2003, **3** (5): 681–683.
- [9] Haremza J M, Hahn M A, Krauss T D, *et al.* *Nano Lett*, 2002, **2** (11): 1253–1258.
- [10] Banerjee S, Wong S S. *Nano Lett*, 2002, **2** (3): 195–200.
- [11] Ravindran S, Bozhilov K N, Ozkan C S. *Carbon*, 2004, **42** (1): 1–5.
- [12] Zhao L P, Gao L. *J. Chem Mater*, 2004, **14** (6): 1001–1004.
- [13] Sun J, Gao L, Li W. *Chem Mater*, 2002, **14**: 5152–5169.
- [14] Sun J, Gao L. *Carbon*, 2003, **41** (5): 1063–1068.
- [15] Lee S, Sigmund W M. *Chem Commun*, 2003, **6**: 780–781.
- [16] 钟小芳, 苏光耀, 赵许群, 等. *Natural Science Journal of Xiangtan University*, 1998, (2): 66–69.

Preparation of CNTs and Superfine Cu Compound Powder

XU Long-Shan, CHEN Xiao-Hua, CHEN Chuan-Sheng, LI Wen-Hua, YANG Zhi
(College of Materials Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China)

Abstract: The purification in a mixture of concentrated acids was used to modify the surface of carbon nanotubes with hydroxyl groups and carboxyl groups, etc. Furthermore, the sensitizing treatment of the CNTs was made in the $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ solution. After treatment the solution with stable homogeneous dispersions of CNTs and $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ was prepared. Then, glucose and formol were used as reductant to reduce the Cu^{2+} and Cu^+ in order. After deoxidation, The CNTs and superfine Cu compound powders were obtained. SEM and TEM results showed that CNTs dispersed homogeneously in the compound powder and combined firmly with superfine Cu.

Key words carbon nanotubes; superfine Cu; composite particles; dispersion