

文章编号:1000-5641(2008)05-0084-06

多壁碳纳米管掺溴及表面高分子 修饰的研究

唐国强, 梁 旦, 韩菲菲, 王红敏, 晋圣松, 徐学诚

(华东师范大学 物理系 纳米功能材料与器件研究中心, 上海 200062)

摘要: 用溴作为掺杂剂,通过多壁碳纳米管(MWNTs, multi-walled nanotubes)吸附溴提高其电导率,用聚苯乙烯(PS, polystyrene)对 MWNT 进行修饰改性. 用透射电镜(TEM, transmission electron microscope)和扫描电镜(FESEM, field emitting scanning electron microscope)等分析研究,表明在多壁碳纳米管上接枝了高分子聚苯乙烯, PS 接枝并没有降低加溴多壁碳纳米管的电导率,且在高分子基体中的分散性得到了明显的改善.

关键词: 多壁碳纳米管; 电导率; 聚苯乙烯; 分散性

中图分类号: O631.2⁺3 **文献标识码:** A

MWNTs doped with bromine and surface modification by polystyrene

TANG Guo-qiang, LIANG Dan, HAN Fei-fei, WANG Hong-min,
JIN Sheng-song, XU Xue-cheng

(Center of Functional Nanomaterials and Devices, Department of Physics,
East China Normal University, Shanghai 200062, China)

Abstract: Bromine as a dopant was adsorbed onto MWNTs to enhance the electrical conductivity of MWNTs. MWNTs were also modified by polystyrene. TEM and FESEM indicate that the modification of polystyrene improved the dispersion of Br-MWNTs in polymer matrix while the electrical conductivity of Br-MWNTs did not decrease.

Key words: MWNTs; electrical conductivity; polystyrene; dispersion

0 引 言

多壁碳纳米管常用作导电高分子复合材料的掺杂剂^[1,2]. 由于多壁碳纳米管的导电能力相对偏弱,如何提高多壁碳纳米管的导电性能成为近期研究的热点. LEE R S 等人通过

收稿日期:2007-10

基金项目:上海市纳米科技专项基金(0252nm011)

第一作者:唐国强,男,硕士生.

通讯作者:徐学诚,男,副教授,研究方向为高分子复合材料. E-mail :xcxu@phy. ccnu. edu. cn

单壁碳纳米管对碱金属(如 Cs, K)蒸汽或卤素(如 I_2 , Br_2)蒸汽的吸附,提高了其电导率^[3]; RAO A M 等通过拉曼光谱分析了碱金属(电子给体)和卤素(电子受体)在单壁碳纳米管上的不同作用^[4];未经表面修饰的多壁碳纳米管在聚合物基体中易发生团聚,降低了多壁碳纳米管在聚合物基体中的分散性以及界面相容性.李直蔓等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^[5];苑伟康等通过对碳纳米管的共价修饰改善了其分散性能^[6];何为凡等用过氧化苯甲酰对 MWNTs 衍生化进行了研究^[7].本文通过对 MWNTs 的加溴提高其电导率,并通过对加溴 MWNTs 聚苯乙烯接枝修饰改善了其在复合材料中的分散性,有望在聚合物复合材料中得到更广泛的应用.

1 实验部分

1.1 材料和试剂

MWNTs,清华大学南风纳米粉体产业化工程中心提供,其纯度大于 80%,直径 10~20 nm.苯乙烯减压蒸馏除去阻聚剂后使用.过氧化苯甲酰(BPO),甲苯, HNO_3 为分析纯,液态的单质溴.

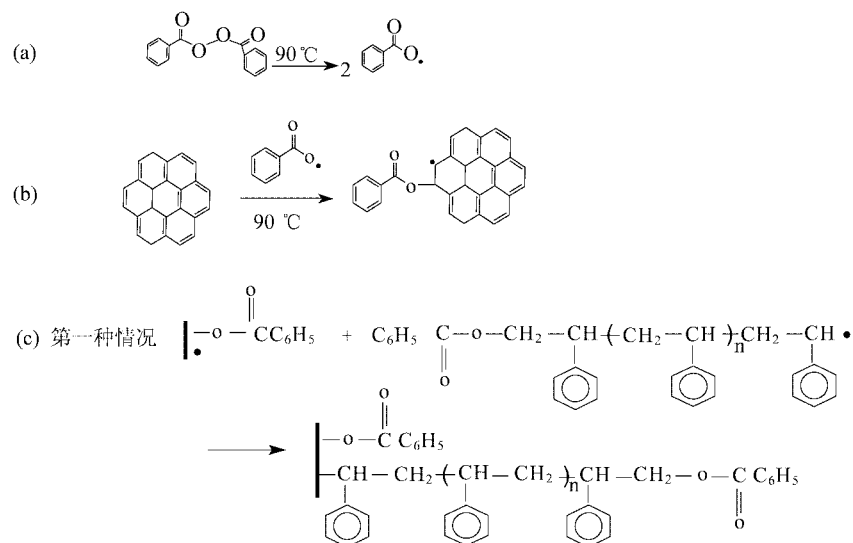
1.2 MWNTs 纯化

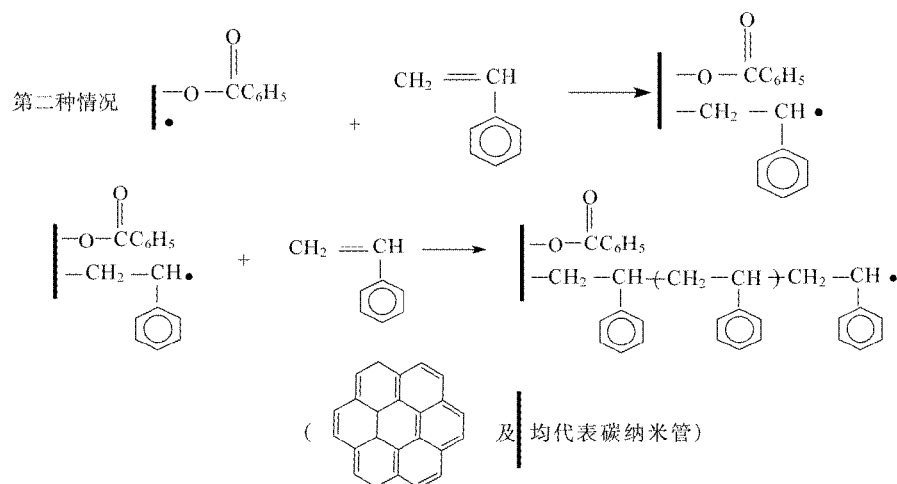
方法一:未经处理的 MWNTs 加入到 250 mL 的三颈瓶中,再加入适量的浓 HNO_3 (5 mol/L), 40 kHz 超声 15 min 后加热至 135 °C 回流, 3 h 后冷却至室温,用微孔膜真空过滤.用去离子水清洗直至溶液 pH 为 7,真空 60 °C 干燥 12 h;方法二:马弗炉 520 °C 处理 2.5 h.

1.3 样品制备

将溴和 MWNTs 分别置于两个玻璃容器内,接在三通管的两头,用真空泵抽真空,封闭.一端溴挥发并在另一端被 MWNTs 吸附.将 0.5 g 加溴 MWNTs 加入 100 mL 锥形瓶中,加入比例为 100:1 的苯乙烯和过氧化苯甲酰,超声浸泡 10 min 后过滤,将其放入 90 °C 烘箱中,反应 2 h 后得到黑色接枝聚苯乙烯加溴 MWNTs,然后用甲苯清洗,除去未接枝的聚苯乙烯.

共价接枝 PS 的反应过程:





1.4 样品电导率测定

加溴 MWNTs 及接枝加溴 MWNTs 均在 16 MPa 压强下压成直径 13 mm, 厚度 2 mm 的圆片作为测试样品, 将片状样品置入圆筒型螺旋电极, 外接数字万用表测定其电导率。

1.5 测试仪器

数字万用表及螺旋电极; 压片机(HSY-1 型, 上海电子仪器厂); 厚度测定采用日本 Teclolck 公司 SM-112 型测厚仪; JEM-100CXII 型透射电镜, JEM200CM 型高倍透射电镜。

2 结果与讨论

2.1 多壁碳纳米管加溴前后的电导率

表 1 为几种不同处理方法的多壁碳纳米管加溴的电导率

表 1 不同处理方法多壁碳纳米管加溴前后的电导率
Tab.1 comparison between several differently worked MWNTs
(before and after bromine adsorbed)

处理方法	加溴前电导率	加溴 16 h 后电导率
未处理原始多壁碳管	5.0×10^{-3}	1.16×10^{-2}
HNO ₃ 120 °C 处理 4 h	6.7×10^{-3}	2.1×10^{-2}
马福炉 520 °C 处理 2.5 h	1.3×10^{-3}	2.0×10^{-3}

加溴后, 未处理的多壁碳纳米管的电导率为加溴前的 2.3 倍; HNO₃ 处理的多壁碳纳米管的电导率为加溴前的 3 倍; 马福炉处理的多壁碳纳米管的电导率为加溴前的 1.5 倍。HNO₃ 处理的多壁碳纳米管具有更好的导电性, 并且加溴后导电性更好。因此选用硝酸处理的多壁碳纳米管。

2.2 多壁碳纳米管电导率随加溴时间关系

图 1 为室温下 MWNTs 电导率随加溴时间的变化。从图中看到, 加溴 0~4 h 电导率增加得比较快, 加溴 4~16 h 增加比较慢, 16 h 之后, 电导率几乎不变, 说明溴吸附趋向饱和, 电导率达到 $2.1 \times 10^{-2} \text{ s} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

2.3 加溴多壁碳纳米管的电阻及电导率随温度的变化关系

图 2 为加溴多壁碳纳米管的变温实验。随温度升高, 电阻和电导率变化趋势是完全相反

的,以电阻数据分析说明变温对电阻或电导率的影响.常温时,电阻为 $15.3\ \Omega$,随温度升高,电阻迅速变小,在 $75\ ^\circ\text{C}$ 时电阻减小到最小值 $3.9\ \Omega$;在 $75\sim 150\ ^\circ\text{C}$,电阻几乎不变,达到一个比较稳定的导电状态;当温度继续增高,电阻反而缓慢增加.从常温到 $75\ ^\circ\text{C}$,随温度的升高,电阻变小,是典型的空穴载流子导电形式.由电导率公式 $\sigma = nuq$ (其中 n 为载流子浓度, u 为载流子活动能力, q 为单个载流子所带的电荷)可知,电导率与载流子的浓度以及活动能力有关,当温度升高,载流子活动能力增强,电导率增大,电阻减小;从 $75\sim 150\ ^\circ\text{C}$ 电阻几乎不变,是由于在此温度区间会有少量的溴脱附引起电阻升高与空穴载流子的电阻负温度效应引起电阻变小共同作用结果; $150\ ^\circ\text{C}$ 后,溴会解析脱附,电阻变大, $260\ ^\circ\text{C}$ 时,电阻增加到 $6.8\ \Omega$.

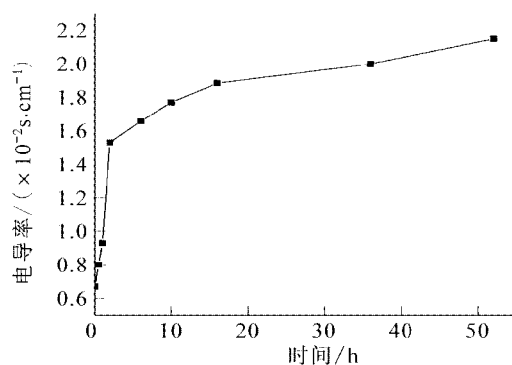


图1 多壁碳纳米管电导率随时间的变化

Fig.1 Electrical conductivity of MWNTs changes with time

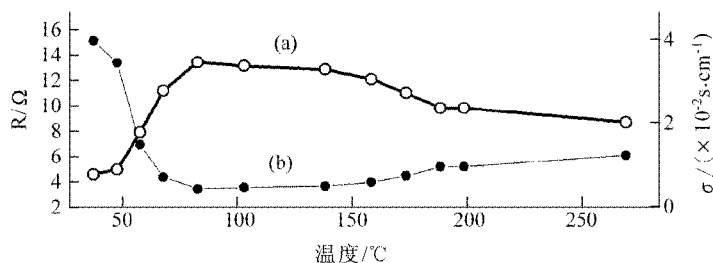


图2 加溴多壁碳管电阻及电导率随温度的变化关系

(a)电阻变温变化曲线;(b)电导率变温变化曲线

Fig.2 The resistance and electrical conductivity of bromine adsorbed MWNTs change with temperature

(a)resistance Vs temperature; (b)electrical conductivity Vs temperature

2.4 多壁碳纳米管共价接枝前后的电镜研究

图3(a,b)是硝酸纯化后 MWNTs 的透射电镜照片,可以看到多壁碳纳米管的管壁非常清晰光滑.图3(c,d)可以看到多壁碳纳米管的表面有一层絮状物质,管壁变得凹凸不平,多壁碳纳米管的管径从未接枝前的 $15\ \text{nm}$ 增大到接枝后的 $25\ \text{nm}$,在多壁碳纳米管上约有 $10\ \text{nm}$ 厚的PS.

2.5 共价接枝前后加溴多壁碳纳米管的电导率曲线

在图4中,加溴 $0\sim 8\ \text{h}$,多壁碳纳米管上溴含量较少,在PS接枝过程中,溴的少量脱附

对电导率的影响比较大,PS共价接枝后的多壁碳纳米管电导率要比接枝前稍低.在8h后的时间内,溴吸附已达到饱和,在多壁碳纳米管含量远大于渗流阈值的情况下,复合物电导率几乎取决于加溴多壁碳纳米管本身的电导率,溴的少量脱附不会引起电导率太大的差别,两者的电导率趋于一致.

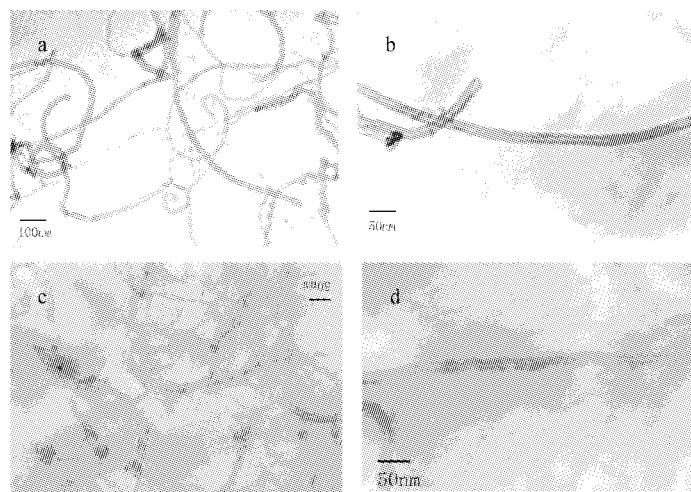


图3 透射电镜照片

(a,b)纯化多壁碳纳米管;(c,d)PS共价接枝的多壁碳纳米管

Fig. 3 TEM of (a,b) purified MWNTs and (c,d) functionalized MWNTs with PS

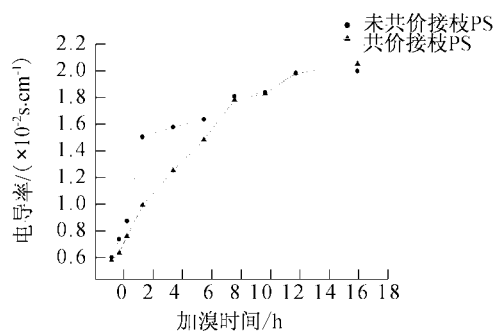


图4 PS共价接枝前后加溴多壁碳纳米管的电导率

Fig. 4 Electrical conductivity of br₂ adsorbed MWNTs before and after functionalized with PS

2.6 PS接枝多壁碳纳米管在聚噻吩中的分散性

图5a为未PS接枝修饰多壁碳纳米管在聚噻吩中的断面场发射扫描电镜照片,可以看到多壁碳纳米管发生明显的团聚现象,分散情况差.图5b是PS接枝修饰的多壁碳纳米管在聚噻吩中的断面场发射扫描电镜照片,PS接枝修饰的多壁碳纳米管,由于非极性高分子间的相容性而不容易发生团聚,分散性得到了较好的改善.

3 结 论

通过加溴可以提高多壁碳纳米管的电导率,电导率也并不会因PS的接枝修饰而降低.PS的共价接枝修饰可以改善多壁碳纳米管在溶剂或者聚合物基体中的分散性,这有望在高

分子复合材料中得到更广泛的应用.

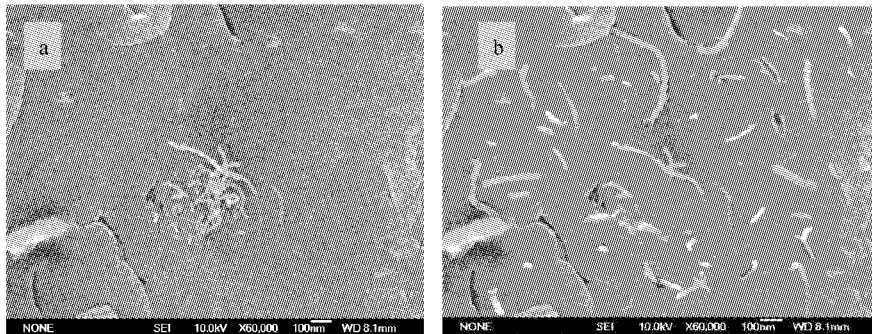


图5 聚噻吩中多壁碳纳米管的分散情况 (a) PS 修饰前;(b)PS 修饰后

Fig. 5 Dispersion of MWNTs in PTH (a) pristine MWNTs; (b) PS functionalized MWNTs

[参 考 文 献]

- [1] 李相美,徐学诚. 碳纳米管/聚苯乙烯复合材料的导电性[J]. 复合材料学报,2006,23:70-74.
- [2] 边成香. 磺化聚苯乙烯/多壁碳纳米管复合材料导电机理研究[J]. 物理化学学报,2006,22:1185-1190.
- [3] LEE R S, KIM H J, FISCHER J E, et al. Conductivity enhancement in single-walled carbon nanotube bundles doped with K and Br[J]. Nature, 1997, 388: 255-257.
- [4] RAO A M, EKLUND P C, BANDOW S, et al. Evidence for charge transfer in doped carbon nanotube bundles from Raman scattering[J]. Nature, 1997, 388: 257-259.
- [5] 李直蔓. 碳纳米管的分散与表面化学修饰[J]. 中国表面工程,2006,19(4):36-39.
- [6] 苑伟康. 碳纳米管的共价修饰[J]. 有机化学,2006,26(11):1508-1517.
- [7] 何为凡. 过氧化苯甲酰对多壁碳纳米管衍化的研究[J]. 化学研究与应用,2006,18:53-55.

(上接第77页)

- [11] WANG HUI, MO JIA-QI. The nonlinear singularly perturbed problems for elliptic equation [J]. 华东师范大学学报(自然科学版), 2003(3): 9-12.
- [12] DORR F W, PARTER S V, SHAMPINE L F. Applications of the maximum principle to singular perturbations [J]. SIAM REV, 1973, 15: 43-88.
- [13] VISHIK M, LYUSTERNIK L. Regular degeneration and boundary layer for linear differential equations with small parameter multiplying the highest derivatives [J]. Usp Mat Nauk, 1957(12): 3-122. (in Russian)
- [14] 倪明康, 林武忠. 边界层函数法在微分不等式中的应用 [J]. 华东师范大学学报(自然科学版), 2007(3): 1-10.
- [15] AMANN H. Existence of multiple solutions for nonlinear elliptic boundary value problems [J]. Indiana Univ Math J, 1972, 21(2): 125-146.