

文章编号: 1000-3851(2010)03-0016-06

# 碳纳米管的表面修饰及其对碳纳米管/氟橡胶 复合材料导电性能的影响

徐涛<sup>\*1</sup>, 杨静晖<sup>2</sup>, 刘际伟<sup>1</sup>, 傅强<sup>2</sup>

(1. 中国工程物理研究院 化工材料研究所, 绵阳 621900; 2. 四川大学 高分子科学与工程学院, 成都 610002)

**摘要:** 分别采用混酸和四氟化碳(CF<sub>4</sub>)等离子体处理技术对碳纳米管(MWCNTs)进行了表面修饰, 将处理前后的碳纳米管进行了XPS和SEM测试, 获得了处理后前的表面形貌和结构, 并采用溶液浇注的方式制备了MWCNTs/氟橡胶(FE)复合材料, 探讨了不同碳纳米管状态(未处理、混酸处理、CF<sub>4</sub>等离子体处理)的导电性能, 结果表明两种表面处理方式可以使MWCNTs表面接上极性官能团。而且在相同的碳纳米管添加量下(质量分数分别为0.1%、0.5%、1.0%、2.0%), 酸处理MWCNTs/FE的渗流阈值最小, 达0.5%。

**关键词:** 碳纳米管; 表面修饰; 复合材料; 导电性能

**中图分类号:**       **文献标志码:** A

## Surface modification of carbon nanotube and its influence on the conductivity property of carbon nanotube/fluoro-elastomer composite

XU Tao<sup>\*1</sup>, YANG Jinghui<sup>2</sup>, LIU Jiwei<sup>1</sup>, FU Qiang<sup>2</sup>(1. Institute of Chemical Materials, Chinese Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China;  
2. College of Polymer Science & Engineering, Sichuan University, Chengdu 610002, China)

**Abstract:** Multiwall carbon nanotubes (MWCNTs) were modified by mixed acid and tetrafluoro carbon (CF<sub>4</sub>) plasma treatment. The surface morphology and structure of MWCNTs before and after treatment were obtained by using SEM and XPS, which revealed that MWCNTs can be grafted by polar groups after surface treatment. Furthermore, MWCNTs/fluoro-elastomer (FE) composite films were prepared by the method of solution casting using untreated MWCNTs (UCNTs), acid-modified MWCNTs (ACNTs) and CF<sub>4</sub> plasma-modified MWCNTs (FCNTs). In each case, MWCNTs mass fractions were 0.1%, 0.5%, 1.0% and 2.0% with respect to the polymer. The conductivity of MWCNTs/FE was studied by comparing the modification effect on MWCNTs. The results show that the lowest percolation threshold in acid-modified MWCNTs/FE composites was about 0.5%.

**Keywords:** carbon nanotubes; surface modification; composite; conductivity

复合型高分子导电材料是指以高分子材料为基体, 加入各种导电物质(改性体)经过分散复合、层积复合等方式处理后而形成的具有导电功能的多相复合体系<sup>[1-10]</sup>。该体系既具有导电功能, 又具有高分子材料本身的许多优异特性, 可以在较大范围内根据需要调节材料的电学和力学性能, 已在电子、通信、热控、能源等行业中得到了广泛的应用。目前所采用的导电填料有固体金属粒子、炭黑、碳纤维、碳纳米管等, 特别是碳纳米管的开发应用, 在复合导电高分子领域发挥了巨大的作用, 大大降低

了导电高分子材料的渗流阈值, 并具有很好的开关特性, 成为制备高分子导电器件的关键元件<sup>[11-15]</sup>。但是由于碳纳米管径向的纳米级尺寸和高的表面能导致其在聚合物中容易团聚, 分散性较差, 不仅降低了碳纳米管的有效长径比, 还影响了其在高分子基材中导电网络的形成, 限制了碳纳米管作为增强和导电填料的应用<sup>[16-20]</sup>。对碳纳米管进行表面修饰是提高碳纳米管分散性能以及与基体的界面相互作用的有效途径<sup>[21-27]</sup>。

本研究中分别采用混和酸、四氟化碳(CF<sub>4</sub>)等

收稿日期: 2009-05-16; 收修改稿日期: 2009-09-03

基金项目: 中物院科学发展基金资助项目(2008B0302029)

通讯作者: 徐涛, 理学博士, 副研究员, 主要从事复合材料的表/界面研究 E-mail: xuzhtao@126.com

离子体对碳纳米管进行表面修饰<sup>[28-29]</sup>, 并制备了碳纳米管(MWCNTs)/氟橡胶(FE)薄膜, 比较了碳纳米管的表面处理方式对 MWCNTs/FE 复合材料渗流阈值的影响, 并对不同 MWCNTs 添加量的 MWCNTs/FE 复合材料的导电性能进行了研究。

## 1 实验部分

### 1.1 材料

MWCNTs: 采用中科院成都有机化学有限公司生产的成品, 气相沉积法制备, 管长约为 50  $\mu\text{m}$ , 纯度大于 95%。FE: 四川自贡市晨光化工研究院生产, 分子量约为 80 000。

### 1.2 等离子体处理

等离子体处理采用成都核西物真空镀膜设备厂生产的 RF-600 表面处理仪, 并对真空室进行了改造, 在中间安装上一聚四氟乙烯制成的转筒, 两端加入转轴, 使其既能直接处理又可对粉体进行间接照射, 粉体在滚筒中旋转, 以达到分散的目的, 装置结构见图 1。处理后的样品记为 FCNTs。

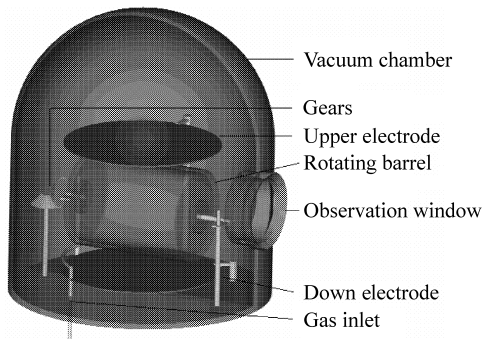


图 1 等离子体处理装置

Fig. 1 Schematic diagram of the RF discharge plasma equipment

### 1.3 混合酸处理

将浓度为 98% 的浓硫酸 450 mL 和浓度为 65% 的浓硝酸 150 mL 配制成处理所需的混酸, 加入 4.0 g 多壁碳纳米管, 在室温下搅拌 24 h, 静置, 分层后倒去上层液体, 多次加水稀释直至上层液体较清。抽滤洗涤至中性(pH 值为 6)。在真空烘箱中 50  $^{\circ}\text{C}$  干燥 24 h, 研磨成粉状。处理后的样品记为 AC-NNTs。

### 1.4 表征

将处理前后的 MWCNTs 分别进行 XPS(ES-CALAB250, 英国)和 SEM(JEOL JSM-5900KV, 日本)测试。

## 1.5 导电性能测试

表面电阻的测试会受到多种因素的影响, 如环境温度、湿度、空气扰动和地面振动等, 为了获得稳定的试验数据, 采用一套高真空系统进行测试, 如图 2 和图 3 所示。

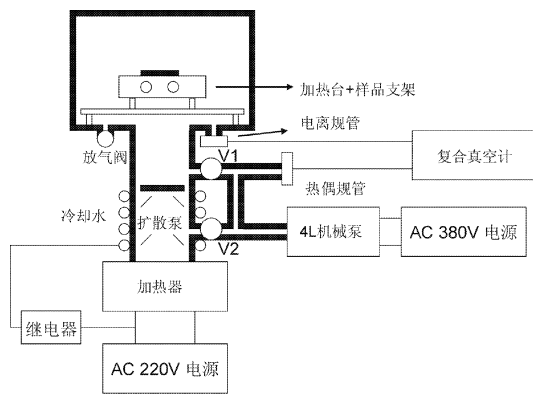


图 2 高阻测量设备基本原理

Fig. 2 Basic principle of high resistance measurement

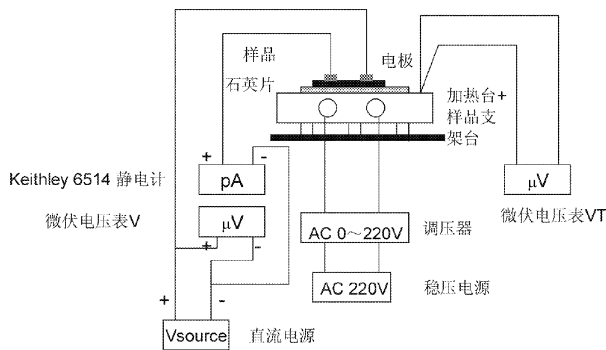


图 3 高阻测量设备电路

Fig. 3 Electronic circuit structure of high resistance measurement

电极材料 Ag, 厚度 200~300 nm, 镀 4 电极, 电极面积  $4\pi \text{ mm}^2$ 。通过伏-安法测试, 获得  $I-V$  曲线, 经过线形拟合可得到表面电阻, 通过计算可进一步获得表面电阻率以及电导率。每个样品分别测试了 10 个电压值, 以保证数据的重复性。

表面电阻率按下式计算:

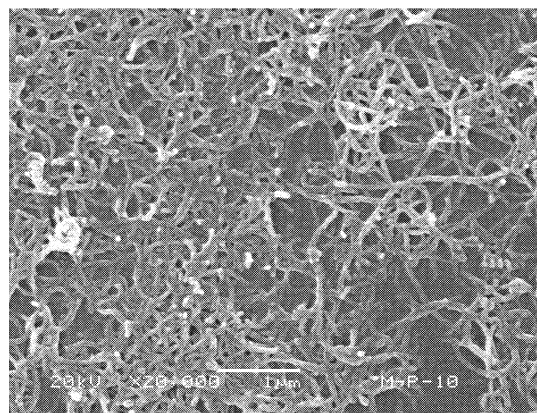
$$\rho = Rdl/L$$

式中:  $\rho$ —电阻率;  $R$ —表面电阻;  $d$ —膜厚;  $l$ —极间距;  $L$ —电极宽度。表面电导率:  $\sigma = 1/\rho$ 。

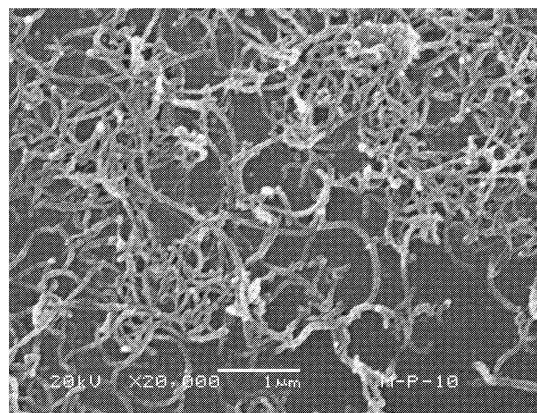
## 2 结果与讨论

### 2.1 MWCNTs 经表面修饰后的表面形貌和结构

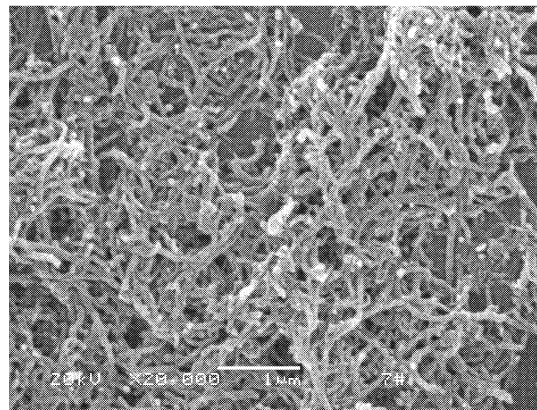
从扫描电镜图片(图 4)中可看出经过表面修饰后 MWCNTs 表面形貌的变化。未经处理的 MWC-



(a) Untreatment



(b) After acid oxidation



(c) After CF<sub>4</sub> plasma treatment

图 4 MWCNTs 处理前后的显微图片

Fig. 4 SEM images of MWCNTs before and after treatment

NTs 管形清晰, 表面有一些无定形碳及杂质粘附, 经过酸处理的 MWCNTs 表面更为干净, 管形清晰, 同时管径有降低的趋势。经过 CF<sub>4</sub> 等离子体处理后, 表面形成带状无规则分布的晶状结构, 可能是由于含氟聚合物在表面吸附所致。

从图 5 碳纳米管的 XPS C<sub>1s</sub> 峰可看出, 原始的多壁碳纳米管 C<sub>1s</sub> 结构较为单一, 经拟合后有 3 种

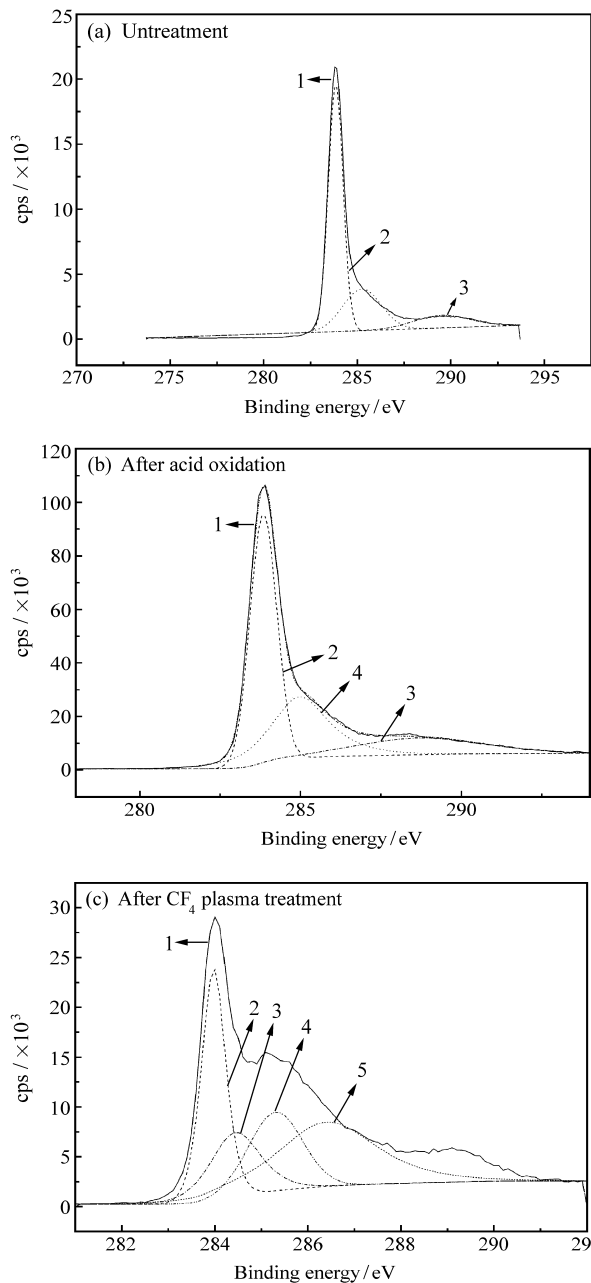


图 5 碳纳米管经不同条件处理后的 XPS C<sub>1s</sub> 谱

Fig. 5 XPS C<sub>1s</sub> spectra of MWCNT with different treatments

化学结构(见图 5(a)), 分别为: (1)283.8 eV, 对应于碳纳米管的 sp<sup>2</sup> 结构; (2)284.7 eV, 对应于碳纳米管的 sp<sup>3</sup> 结构, 为表面无定形碳结构; (3) 289.0 eV, 对应于表面氧污染成分。经过混酸处理后, 在 C<sub>1s</sub> 谱图上出现了一个新峰(见图 5(b)), 峰位在 286.2 eV ± 0.2 eV 处, 分析认为是生成了 CNT=C=O。而经过 CF<sub>4</sub> 等离子体处理后, 发现 MWCNTs 表面发生了接枝反应, 产生了其他一些基团。通过对 C<sub>1s</sub> 峰进行拟合后发现 C 主要存在 5 种化学状态(见

图 5(c)), 根据电负性原理可判断分别为 C—C、C—CF、C—O、C—O—F 和 C—F。从 XPS 分析中可证明, 混酸和  $CF_4$  等离子体处理均可以使 MWCNTs 表面接上极性官能团。

## 2.2 MWCNTs/FE 复合材料的导电性能

复合材料形成导电回路后的导电机理, 主要涉及分布于复合材料树脂基体中的导电填充料的电子传输问题。通常导电填充料加入高聚物基体中后, 不可能完全达到多相均匀分布, 因此总有部分导电粒子相互接触形成链状导电通道, 使复合材料得以导电。而另一部分导电粒子则以孤立粒子或小聚集体形式分布在绝缘的树脂基体中, 基本上不参与导电。但是, 导电粒子之间存在着内部电场, 如果这些孤立粒子或小聚集体之间相距较近, 中间只被一层很薄的树脂隔开, 那么由于热振动而被激活的电子就能越过树脂界面层所形成的势垒而跃迁到相邻导电粒子上形成较大的隧道电流, 这种现象在量子力学中称为隧道效应。从表 1 可以看出, 当原始 MWCNTs 添加量为 0.1% 时, 无论施加多大的电压值, 均未产生电流, 即复合材料不导电。

表 1 MWCNTs/FE 导电性能测试结果  
Table 1 MWCNTs/FE conductivity results

Sample	Film thickness/ $\mu\text{m}$	Electrical resistance/ $(\Omega \cdot \text{m})$	Electrical conductivity/ $(\text{S} \cdot \text{m}^{-1})$
MWCNTs0.1/FE	102.0	—	—
MWCNTs0.5/FE	13.1	$1.13 \times 10^8$	$8.8 \times 10^{-9}$
MWCNTs1.0/FE	73.0	$1.27 \times 10^7$	$8.1 \times 10^{-8}$
MWCNTs2.0/FE	69.6	$4.03 \times 10^2$	$2.5 \times 10^{-3}$
ACNT0.1/FE	82.7	$3.58 \times 10^9$	$2.8 \times 10^{-10}$
ACNT0.5/FE	44.0	$4.18 \times 10^3$	$2.4 \times 10^{-4}$
ACNT1.0/FE	30.0	$7.96 \times 10^2$	$1.2 \times 10^{-3}$
ACNT2.0/FE	56.3	26.9	$3.7 \times 10^{-2}$
FCNT0.1/FE	54.0	$4.47 \times 10^9$	$2.2 \times 10^{-10}$
FCNT0.5/FE	100.0	$4.66 \times 10^8$	$2.1 \times 10^{-9}$
FCNT1.0/FE	210.0	33.8	0.029
FCNT2.0/FE	180.0	28.3	0.035

大量的实验结果表明<sup>[1-9]</sup>, 当复合体系中导电填充料的含量增加到某一临界含量时, 体系的电阻率急剧降低。电阻率-导电填充料含量曲线上出现

一个狭窄的突变区域。在此区域内, 导电填充料含量的任何细微变化均会导致电阻率的显著改变, 这种现象称为“渗流”现象, 导电填充料的临界含量就称为“渗流阈值”。图 6 为碳纳米管填充的氟橡胶电导率与粒子含量的曲线。从图 6 可以看出, MWCNTs 填充的氟橡胶复合材料出现了由绝缘体向电导体的渗流转变行为, 同时电导率与 MWCNTs 的添加量呈正比关系, 即随添加量的增加而增加, 在不同的导电 MWCNTs 浓度值附近发生了约 7 个数量级的“绝缘体→电导体”渗流转变, 其渗流阈值约为 2.0%。经酸处理后的 MWCNTs 填充的氟橡胶复合材料也出现了由绝缘体向电导体的渗流转变行为, 其渗流阈值约为 0.5%。经  $CF_4$  等离子体处理后的 MWCNTs 在不同浓度值附近发生了约 8 个数量级的“绝缘体→电导体”渗流转变, 而在渗流转变后, 其电阻率基本不变, 或仅非常缓慢地随导电相的浓度线性变化, 变化幅度约为 1 个数量级。其渗流阈值约为 1.0%。

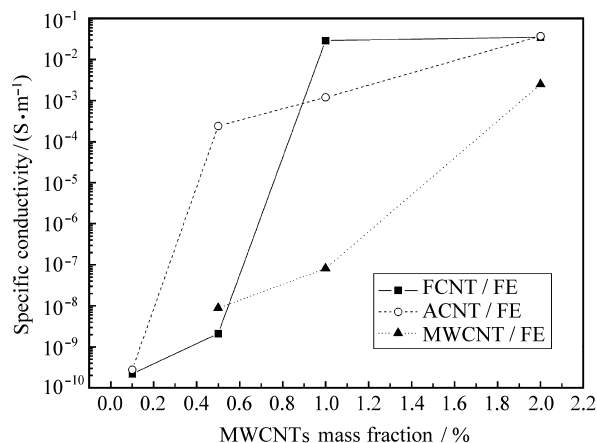


图 6 MWCNTs 填充 FE 的电导率-MWCNTs 含量曲线  
Fig. 6 Conductivity as a function of MWCNTs loading for MWCNTs/FE composites

## 2.3 不同处理方式下 MWCNTs/FE 复合后的导电性能对比

从以上结果可看出, 添加 MWCNTs 后, 能使氟橡胶产生导电性能, 但是不同表面处理的 MWCNTs 与 FE 复合后产生的导电性能不一致。在渗流阈值上有明显的差异, 原始 MWCNTs 的渗流阈值最大, 为 2.0%; 其次是  $CF_4$  等离子体处理的 MWCNTs, 为 1.0%; 酸处理的 MWCNTs 的渗流阈值最小, 为 0.5%。有文献报道<sup>[1]</sup> 较小的填充粒子对应较小的渗流阈值, 根据渗流导电行为的相变

理论,对于复合材料的渗流导电行为,序参量的最有效、最方便的选择方式是以材料电导率的某种函数作为序参量,电有序参量与粒子分散状态有关。酸处理后的 MWCNTs 具有较小的管径(如图 4),在复合材料中更容易达到热力学平衡状态,因此容易在 FE 中形成导电网络,表现为渗流阈值偏小。原始 MWCNTs 表面能最大,没有活性基团,与高分子基材的界面接触太弱,而且更易团聚。对于  $\text{CF}_4$  等离子体处理后的 MWCNTs,表面由于带上了一层含氟基团,在一定程度上降低了 MWCNTs 本身的导电性能,因此在添加量较低的时候,如 0.1%、0.5% 时,没有形成有效的导电网络,故导电率比原始碳纳米管、酸处理后碳纳米管低,但是一旦增加添加量,由于其表面带有与 FE 链结构相似的基团,进一步提高了界面相容性,使热力学函数降低,可形成稳定的导电网络(如图 7 所示),提高复合材料的导电性。因此,当添加量达到 1% 时,导电率明显高于酸处理后 MWCNTs 和原始 MWCNTs。

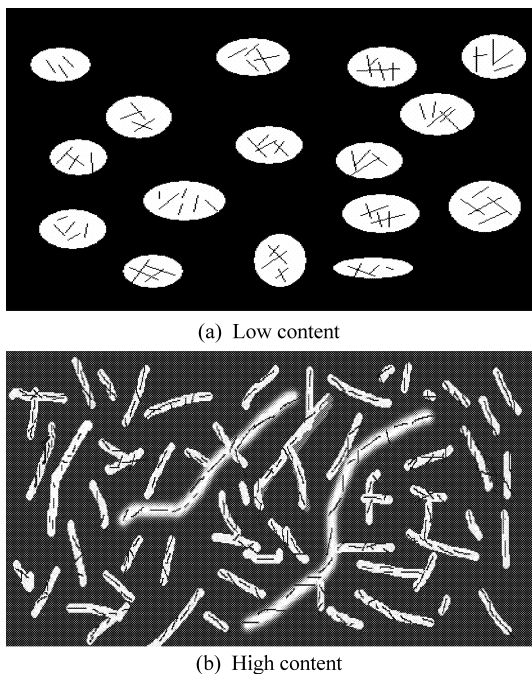


图 7 FCNTs 在 FE 基材中所形成的导电通路

Fig. 7 Conductive path formed in FCNTs/FE composites

### 3 结论

(1) 表面处理方式会影响 MWCNTs/FE 复合材料的导电性能。

(2) 酸处理碳纳米管相比于原始碳纳米管、 $\text{CF}_4$  等离子体处理后的碳纳米管表现出更低的渗流阈值,而  $\text{CF}_4$  等离子体处理后的碳纳米管具有与氟橡胶相似的基团,可增加与基材的界面相容性,所以在碳纳米管添加量增加到 1.0% 后,也可实现高的导电率。

### 参考文献:

- [1] Zhang Qinghua, Rastogi Sanjay, Chen Dajun, et al. Low percolation threshold in single-walled carbon nanotube/high density polyethylene composites prepared by melt processing technique [J]. Carbon, 2006, 44: 778-785.
- [2] Chen Wei, Tao Xiaoming. Production and characterization of polymer nanocomposite with aligned single wall carbon nanotubes [J]. Applied Surface Science, 2006, 252: 3547-3552.
- [3] Ryana K P, Cadek M, Nicolosi V, Walker S, Ruether M. Multiwalled carbon nanotube nucleated crystallization and reinforcement in poly(vinyl alcohol) composites [J]. Synthetic Metals, 2006, 156: 332-335.
- [4] Choi J H, Park J H, Moon J S, Nam J W, Yoo J B, Park C Y, Park J H. Fabrication of carbon nanotube emitter on the flexible substrate [J]. Diamond & Related Materials, 2006, 15: 44-48.
- [5] Ebrahim Najafi, Kwanwoo Shin. Radiation resistant polymer carbon nanotube nanocomposite thin films [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng Aspects, 2005, 257: 333-337.
- [6] Chen Wei, Tao Xiaoming, Xue Pu, Cheng Xiaoyin. Enhanced mechanical properties and morphological characterizations of poly(vinyl alcohol) carbon nanotube composite films [J]. Applied Surface Science, 2005, 252: 1404-1409.
- [7] Lee Deuk-Yong, Lee Myung-Hyun, Kim Kwang J, Seok Heo, Kim Bae-Yeon, Lee Se-Jong. Effect of multiwalled carbon nanotube (M-CNT) loading on M-CNT distribution behavior and the related electromechanical properties of the M-CNT dispersed ionomeric nanocomposites [J]. Surface & Coatings Technology, 2005, 200: 1920-1925.
- [8] Yael Dror, Wael Salalha, Wim Pyckhout-Hintzen, Yarin Alexander L. From carbon nanotube dispersion to composite nanofibers [J]. Progr Colloid Polym Sci, 2005, 130: 64-69.
- [9] Joachim Loos, Alexander Alexeeva, Nadia Grossiordc. Visualization of single-wall carbon nanotube (SWNT) networks in conductive polystyrene nanocomposites by charge contrast imaging [J]. Ultramicroscopy, 2005, 104: 160-167.
- [10] Wuite J, Adali S. Deflection and stress behaviour of nanocomposite reinforced beams using a multiscale analysis [J]. Composite Structures, 2005, 71: 388-396.
- [11] Haque A, Ramasetty A. Theoretical study of stress transfer in carbon nanotube reinforced polymer matrix composites [J].

- Composite Structures, 2005, 71: 68-77.
- [12] Chae H, Sreekumar T V, Tetsuya U, Satish K. A comparison of reinforcement efficiency of various types of carbon nanotubes in polyacrylonitrile fiber [J]. Polymer, 2005, 46: 10925-10935.
- [13] Kima G M, Michler G H, Tschke P P. Deformation processes of ultrahigh porous multiwalled carbon nanotubes/polycarbonate composite fibers prepared by electrospinning [J]. Polymer, 2005, 46: 7346-7351.
- [14] Luca Valentini, Kenny Jose M. Novel approaches to developing carbon nanotube based polymercomposites; Fundamental studies and nanotech applications [J]. Polymer, 2005, 46: 6715-6718.
- [15] Martina C A, Sandlera J K W, Windle A H. Electric field-induced aligned multi-wall carbon nanotube networks in epoxy composites [J]. Polymer, 2005, 46: 877-886.
- [16] Takashi Kashiwaga, Fangming Dub, Karen I Wineyc, Katrina M Groth. Flammability properties of polymer nanocomposites with single-walled carbon nanotubes; Effects of nanotube dispersion and concentration [J]. Polymer, 2005, 46: 471-481.
- [17] Desai A V, Haque M A. Mechanics of the interface for carbon nanotube polymer composites [J]. Thin - Walled Structures, 2005, 43: 1787-1803.
- [18] Zhang Xuotong, Zhang Jin, Liu Zhongfan. Conducting polymer/carbon nanotube composite films made by in situ electropolymerization using an ionic surfactant as the supporting electrolyte [J]. Carbon, 2005, 43: 2186-2191.
- [19] Tamburri E, Orlanducci S, Terranova M L. Modulation of electrical properties in single - walled carbon nanotube/ conducting polymer composites [J]. Carbon, 2005, 43: 1213-1221.
- [20] Goua Jihua, Liang Zhiyong, Zhang Chuck, Wang Ben. Computational analysis of effect of single - walled carbon nanotube rope on molecular interaction and load transfer of nanocomposites [J]. Composites Part B, 2005, 36: 524-533.
- [21] Teh Kwok-Siong, Lin Liwei. MEMS sensor material based on polypyrrole carbon nanotube nanocomposite; Film deposition and characterization [J]. Micromech J Microeng, 2005, 15: 2019-2027.
- [22] Kevin P R, Stephen M L, Anna D. Carbon- nanotube nucleated crystallinity in a conjugated polymer based composite [J]. Chemical Physics Letters, 2004, 391: 329-333.
- [23] Wu Man, Leon L Shaw. On the improved properties of injection-molded, carbon nanotube-filled PET/PVDF blends [J]. Journal of Power Sources, 2004, 136: 37-44.
- [24] Florian H G, Karl S. Functionalisation effect on the thermo-mechanical behaviour of multi-wall carbon nanotube/epoxy-composites [J]. Composites Science and Technology, 2004, 64: 2303-2308.
- [25] Cui Jie, Wang Wengping, You Yezi, Liu Chunhua, Wang Pinghua. Functionalization of multiwalled carbon nanotubes by reversible addition fragmentation chain-transfer polymerization [J]. Polymer, 2004, 45: 8717-8721.
- [26] Joseph S J, Donavon M D, John W C, Kent A W. Carbon nanotube-conductive additive-space durable polymer nanocomposite films for electrostatic charge dissipation [J]. Polymer, 2004, 45: 6133-6142.
- [27] Smith J G, Connell J W, Delozier D M, Lillehei P T, Watson K A, Lin Y, Zhouc B, Sun Y P. Space durable polymer/carbon nanotube films for electrostatic charge mitigation [J]. Polymer, 2004, 45: 825-836.
- [28] Xu Tao, Yang Jinghui, Liu Jiwei, Fu Qiang. Surface treatment of multi-walled carbon nanotubes by O<sub>2</sub> plasma [J]. Appl Surf Sci, 2007, 253: 8945-8951.
- [29] Xu Tao, Yang Jinghui, Liu Jiwei, Fu Qiang. CF<sub>4</sub> Plasma induced grafting of fluoropolymer onto multi-walled carbon nanotube powder [J]. Appl Phy A, 2008, 90: 431-435.