

碳纳米管表面修饰的研究进展

曹茂盛^{1,2}, 邱成军¹, 朱 静²

(1. 北京理工大学, 北京 100083; 2. 清华大学 材料科学与工程系, 北京 100084)

摘要: 回顾了碳纳米管表面修饰的理论与实验方法, 详细介绍了碳纳米管表面修饰的新方法和最新研究进展, 并对碳纳米管表面修饰技术给出了简要评价。

关键词: 碳纳米管; 表面修饰; 化学镀; 电镀

中图分类号: TB383

文献标识码: A

文章编号: 1005-5053(2003)04-0059-04

碳纳米管是 1991 年日本 NEC 公司的 S. Iijima 首次发现的^[1], 由于其独特的物理和化学性质而被越来越多的研究者关注。1992 年, T. W. Ebbesen 等人用电弧法成功地制出了克量级的碳纳米管^[2], 随后各种制备碳纳米管的方法相继出现。由于碳纳米管独特的结构, 使其具有许多潜在的应用价值, 在工程材料的纳米增强相、半导体材料、催化剂载体等方面均被人们寄以厚望。围绕碳纳米管在电学方面应用的研究已成为 20 世纪 90 年代材料研究领域的重要课题。碳纳米管属于晶态碳, 其管壁与石墨结构一样。通常, 大批量生产的低维纳米材料本身存在着许多缺陷, 分散性也比较差。特别是碳纳米管的表面结构往往影响电学、力学和光学等诸多性能。这些因素降低了碳纳米管作为纳米材料的优越性能, 影响了碳纳米管的应用。为了改善碳纳米管表面结构, 一般采用表面修饰方法, 从而改善或改变碳纳米管的分散性、稳定性以及与其他物质之间的相容性, 赋予其新的物理、化学、机械性能和新的功能。为此, 国内外的研究者对碳纳米管开展了各种表面修饰方法研究。本文介绍了近年来碳纳米管表面修饰的研究进展, 并简要评价了这些方法的特点。

1 研究方法分类及其特点

目前, 表面修饰的方法有很多。按修饰原理可以分为表面物理修饰和表面化学修饰两大类,

按修饰工艺又可以分为以下几大类:

1.1 表面化学镀

化学镀是指在无外电流通过的情况下, 利用化学方法使溶液中的金属离子还原为金属并沉积在基体表面, 形成镀层的一种表面修饰方法。该方法由 A. Brenner 和 G. Riddell 于 1944 提出。80 年代后, 由于解决了镀液的寿命和稳定性等问题, 化学镀的研究和应用得到了进一步的发展, 并逐步发展成工业化生产规模。目前, 对化学镀的机理、工艺、镀层结构与性质以及在不同基体上化学镀、化学复合镀、多元镀等方面的研究都获得了成功^[3~9]。化学镀技术的发展为碳纳米管表面的化学镀金属化合物提供了可能性。

1.2 表面电化学镀

电镀是用电化学方法在固体表面沉积一薄层金属或合金的过程。电镀时, 将被镀件和直流电源的负极相连, 需镀覆的金属和直流电源的正极相连, 在含有欲镀金属离子溶液或非金属粒子的电镀液中, 金属便会从阴极析出, 从而在被镀件上沉积而形成新生镀层。电镀方法可以用于碳纳米管表面修饰, 技术关键在于碳纳米管电极制作。

1.3 气相沉积

采用物理或化学气相沉积等方法, 借助电子束或离子束使金属粒子或非金属粒子沉积于碳纳米管的表面, 并利用后续热处理技术, 使沉积物向碳纳米管的管壁扩散, 从而形成具有部分修饰、全部修饰或包覆其他物质结构的复合碳纳米管。

1.4 高能束流辐照

利用电晕放电、紫外线、核能、激光、等离子体、电子束等高能束流辐照, 使碳纳米管表面非晶碳石墨化, 或在高能流束作用下, 碳纳米管的表面被刻蚀, 从而实现碳纳米管的表面修饰。

1.5 其他方法

机械化学修饰, 即通过粉碎、磨碎、摩擦等方

收稿日期: 2002-12-30; 修订日期: 2002-03-02

基金项目: 科技部 863 专项资助课题(编号: 2002-AA305509)

作者简介: 曹茂盛(1961-), 男, 教授, 研究方向为纳米材料及纳米隐身材料。

法增强离子的表面活性,这种活性使分子晶格发生位移,内能增大,从而使粒子表面温度升高、溶解或热分解,在机械力或磁力作用下活性的微粒表面与其他物质发生反应、附着,达到表面改性的目的。表面覆盖修饰,即利用表面活性剂使高分子化合物、无机化合物、有机化合物新物质覆盖在粒子的表面,以达到表面修饰的目的,或利用沉淀反应进行表面修饰。

2 国内外相关课题研究现状

2.1 纳米碳管表面化学镀修饰

近年来对碳纳米管的研究与应用越来越深入,但对碳纳米管化学镀的研究并不多。1996年, T. W. Ebbesen 等人首次提出对碳纳米管的表面进行化学修饰^[3]; 1997年,清华大学的范守善等人对碳纳米管镀镍进行了研究^[4], 研究结果表明,碳纳米管上高密度和低沉积速度是获得良好镀层的关键; 1998年, Li J, Moskovits M, Haslett T L 等人提出碳纳米管阵列的化学镀修饰技术。由此拉开了碳纳米管表面修饰研究的序幕^[5~12]。

1999年湖南大学的陈小华等人研究了碳纳米管上化学镀 Ni-Co^[6]。实验中发现,低的反应速度, pH 值的控制及镀后热处理是获得光滑镀层的关键因素。从镀后和镀后热处理碳纳米管的 SEM 照片和 EDS 能谱分析, 镀层物质含量 C, P, Co, Ni 分别为 33.25%, 10.25, 10.18%, 31.36%。同年,陈小华等人还对碳纳米管的化学镀镍进行了实验^[7], 工艺条件与清华大学范守善的化学镀镍配方基本相同,只是温度有所降低。镀后和镀后热处理碳纳米管的 SEM 测试结果表明,镀层不连续,但热处理后包覆的镀层有聚集增厚倾向,并且镀层趋于光滑。此外,陈小华等人对碳纳米管的化学镀银也进行了研究^[7]。其结果表明,镀层质量与镀前处理、沉积时间以及沉积速度有关。2000年,陈小华等再次报道了碳纳米管的化学镀钴^[8], 经过前处理和镀后热处理等得到了质量非常好的镀层。

1999~2000年,新加坡的 L. M. Ang^[9,10] 等分两步和一步活化法对碳纳米管进行化学镀金属铜和镍,认为敏化溶液一定的老化时间是获得质量好镀层的一个重要条件。测试结果表明,化学镀镍和化学镀铜镀后的碳纳米管表面明显沉积了一层金属镍和铜粒子,但镀层的连续性尚不理想。

此外,2001年北京化工大学的沈曾民等人、清华大学曹茂盛和李辰砂等人对碳纳米管化学镀镍及镀后吸波性能进行了研究^[11~14]; 2002年浙江大学的孔凡志等也对碳纳米管的化学镀镍进行了研究^[15,16]。从镀后 EDS 能谱、TEM 照片和选区电子衍射等测试结果综合分析,上述工作在优化修饰工艺、提高镀层质量和扩大修饰工艺规模等方面都取得了一定进展。

2.2 碳纳米管表面修饰的其他方法

1999年,清华大学的陈贵如利用化学反应在碳纳米管上沉积了一层铂^[17]。其实验方法如下:取适量的氯铂酸溶于乙醇后与碳纳米管充分混合,使碳纳米管较好地分散于溶液中。在室温下充分搅拌这种混合液后,放在密封的管式炉中通入氮气或氢气,加热至 973K,并保温 2h。同时作了对比试验,氯铂酸+乙醇+碳纳米管的混合液在室温下充分搅拌,在 573K 的温度下烘干,然后在氮或氢的气氛下加热至 973K,观察所得产物的变化。实验中发现,573K 处理后的试样在氮气氛下加热至 973K 并保温 2h 后,TEM 和 SEM 的检测表明,沉积在碳纳米管表面的铂颗粒数量较多,而且尺寸显著减小。

2000年,北京大学的李博和廉永福等对单层碳纳米管进行了化学修饰^[18]。其试验过程如下:用电弧放电的方法合成单层碳纳米管,将含单层碳纳米管的烟炷在空气中于 350 加热 2h,再浸入 2.6mol/L 的 HNO₃ 中超声分散几分钟,然后回流 12h。回流结束后,用倾析法弃去上层液体,下层黑色固体用大量水稀释并加入表面活性剂 Triton100 超声分散,制成悬浮液。用 0.8 μ m 滤膜和膜过滤器(Gelman)真空过滤,收集膜上的滤出产物,重复上述分散和过滤过程。将 10mg 纯化后的单层碳纳米管和 0.5g 十六胺混合均匀,然后加入 0.2g 缩合剂 DCC(二环己基碳二亚胺),混合均匀,在 60 加热 48h。反应完成后,用无水乙醇超声洗去多余的胺、DCC 及 DCC 反应后的副产物。用微孔滤膜 0.8 μ m 过滤,将滤出的碳纳米管溶于二氯甲烷,用滤纸滤去不溶的残渣,然后收集滤液,在旋转蒸发仪上蒸干,即得到黑色的经十六胺修饰的单层碳纳米管。

2002年,清华大学徐强借助 AAO 模板,采用电化学方法对碳纳米管进行完全修饰,实现了金属镍完全包覆碳纳米管^[19]。几乎在同一时期,德国马克思-普朗克研究所的 Knez M, Sumser M, Bittner A M 等人采用电化学方法对单根单壁碳

纳米管进行了表面修饰^[20]。此外,也有研究者采用腐蚀性的化学溶剂或在特定化学气氛下对碳纳米管表面非晶态碳进行刻蚀,从而实现碳纳米管的表面修饰^[21, 22]。

3 碳纳米管表面修饰的特点和存在的问题

3.1 表面修饰的特点

比较用于碳纳米管表面修饰的各种方法可以看出,化学镀是碳纳米管表面修饰的通用方法,修饰过程可控,从工艺装置和工艺成本来看,极有可能率先推广到碳纳米管规模化表面修饰的生产之中。相比之下,电化学镀涉及到电极预制,工装投资相对较大,规模化修饰在短期内受到限制。采用AAO模板技术的电化学修饰虽然可以实现对碳纳米管表面的完全修饰或完全包覆,但也同样涉及到复杂的电极预制。此外,表面氧化、腐蚀等技术虽然在原理上可以实现对碳纳米管表面的刻蚀,但是它属于破坏性的修饰方法,并且工艺参数不易控制。这些技术特点是下一步碳纳米管规模化表面修饰生产开发应予以考虑的重要因素。

3.2 规模化修饰的主要技术问题

碳纳米管表面修饰研究为碳纳米管的下一步应用提供了科学基础和强有力的技术支撑。一方面,经过表面修饰的碳纳米管分散性和稳定性,以及电学、力学等性能明显改善,渴望在电子材料、增强材料等应用研究中率先取得突破;另一方面,对碳纳米管表面修饰和相关研究的经验积累还会促进纳米集成光学、纳米电子学、纳米封装工学和纳米材料学等相关学科的研究,从而引发交叉性研究课题。然而从原理性的试验结果分析,国内外研究者提出的用于碳纳米管表面修饰的各种方法都属于探索性的,在技术方面还有待于进一步完善。综合分析,限制碳纳米管规模化表面修饰技术主要有如下问题:

(1) 用于碳纳米管表面修饰的最佳镀液配方、镀液稳定性,以及再生镀液等技术还不成熟,需要进一步积累研究经验,积极探索成套技术。

(2) 碳纳米管表面修饰质量还不理想,以化学镀为例,即使是实验室规模的实验也没有实现对碳纳米管表面的完全修饰。

(3) 碳纳米管表面修饰的工艺均一性较差,需要进一步提高修饰的工艺一致性、可重复性和可控制性。

4 结束语

综上所述,碳纳米管表面修饰的基础性研究已经取得突破,碳纳米管规模化的表面修饰是今后应用研究的关键课题。相信碳纳米管规模化的表面修饰技术将会促进碳纳米管及一维纳米材料走向应用。由此实现纳米材料的真正产业化。

参考文献:

- [1] IJIMA S HELICAL. Microtubules of graphitic carbon[J]. Nature, 1991, 354: 56– 58.
- [2] EBBESEN T W, AJAYAN P M. Large-scale synthesis of carbon nanotubes[J]. Nature, 1992, 358(6383): 220– 222.
- [3] EBBESEN T W, HIURA H, BIHER M E. Decoration of carbon nanotubes [J]. Adv Mater, 1996, 8(2): 155.
- [4] LI Q Q, FAN S H, HAN W Q. Coating of carbon nanotube with nickel by electroless plating method [J]. Jpn J Appl Phys, 1997, 236 (4B): L501– L503.
- [5] LI J, MOSKOVITS M, HASLETT T L. Nanoscale electroless metal deposition in aligned carbon nanotubes [J]. Chem Mater, 1998, 10(7): 1963 – 1967.
- [6] 陈小华, 颜永红, 张高明, 等. Ni-Co 合金包覆碳纳米管的研究[J]. 微细加工技术, 1999(2): 17– 22.
- [7] 陈小华, 张高明, 李宏健, 等. 碳纳米管的化学镀银及SEM研究[J]. 湖南大学学报, 1999, 26(6): 14– 18.
- [8] CHEN XIAOHUA, XIA JINTONG, PENG JINGCUI, et al. Carbon-nanotube metal-matrix composites prepared by electroless plating [J]. Composites Science and Technology, 2000, 60: 301– 306.
- [9] ANG LM, HOR TSA, XU GQ, et al. Electroless plating of metals onto carbon nanotubes activated by a single-step activation method [J]. Chem Mater, 1999, 11(8): 2115– 2118.
- [10] ANG LM, HOR TSA, XU GQ. Decoration of activated carbon nanotubes with copper and nickel [J]. Carbon, 2000, 38(3): 363– 372.
- [11] 沈曾民, 赵东林. 镀镍碳纳米管的微波吸收性能研究 [J]. 新型炭材料, 2001, 16(1): 1– 3.
- [12] 曹茂盛. 雷达波隐身材料若干基础问题研究[D]. 北京: 清华大学, 2003.
- [13] 曹茂盛, 高正娟, 朱静. CNTs/Polyester 复合材料的微波吸收特性研究 [J]. 材料工程, 2003(2): 34– 36.
- [14] 陈玉金, 曹茂盛, 李辰砂. 碳纳米管的表面镀镍研究[J]. 中国表面工程, 2003, 16(2): 29– 32.
- [15] KONG F Z, ZHANG X B, XIONG W Q. Continuous

Ni-layer on multiwall carbon nanotubes by an electroless plating method[J]. Surface and Coatings Technology, 2002, 155: 33– 36.

- [16] 孔凡志, 张效彬, 熊文庆, 等. 用于复合材料增强体的多壁纳米碳管化学镀镍[J]. 复合材料学报, 2002, 19(5): 71– 74.
- [17] 陈贵如, 徐才录, 毛宗强, 等. 碳纳米管上的沉积铂[J]. 科学通报, 1999, 44(11): 1154– 1157.
- [18] 李博, 廉永福, 施祖进, 等. 单层碳纳米管的化学修饰[J]. 高等学校化学学报, 2000, 21(5): 1633– 1635.

[19] 徐强. 雷达波吸收材料基础研究[D]. 北京: 清华大学, 2002.

- [20] KNEZ M, SUMSER M, BITTNER A M. Electrochemical modification of individual nano-objects[J]. J Electroanal Chem, 2002, 522(1): 70– 74.
- [21] 曹茂盛, 陈玉金, 李辰砂. 碳纳米管的表面处理技术研究[J]. 中国表面工程, 2002, 15(4): 26– 28.
- [22] 曹茂盛, 李辰砂. 碳纳米管高温石墨化研究[J]. 航空材料学报, 2003, 23(2): 30– 32.

Recent development on surface decoration of carbon nanotubes

CAO Mao-sheng^{1,2}, QIU Cheng-jun¹, ZHU Jing²

(1. School of Material Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China; 2. School of Material Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Theories and experimental methods on surface decoration of carbon nanotubes are reviewed. New approaches and research development towards surface decoration of carbon nanotubes are introduced. Finally, an brief technique survey on this field are also given.

Key words: carbon nanotubes; surface decoration; electroless plating; electroplating