

联氨还原法制备镍包覆碳纳米管复合材料

向 珊

西南交通大学材料科学与工程学院, 四川 成都

Email: xs@my.swjtu.edu.cn

收稿日期: 2021年4月23日; 录用日期: 2021年5月19日; 发布日期: 2021年5月26日

摘 要

碳纳米管的机械与电气性能卓越, 常被用作理想的复合材料添加剂, 适用于改善材料的性能(如电导率、强度和热稳定性等)。但原始碳纳米管倾向于聚集成束, 严重影响了加工性能, 因此往往需要对其进行表面修饰改性。本文首先使用稀硝酸溶液对碳纳米管进行氧化处理, 然后通过化学镀的方式将金属镍负载到碳纳米管表面, 制备了Ni-MWCNTs一维复合纳米线材料, 并对其形貌、成分和键合结构进行定性分析。扫描电子显微镜(SEM)、X射线光电子能谱(XPS)、X射线衍射仪(XRD)和傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)共同证明通过联氨还原法成功制备了Ni-MWCNTs复合材料, 所获镍镀层纯度高且均匀连续, 材料表面官能团和金属镀层的存在为后续复合材料中优异的界面结合提供了潜在优势。

关键词

碳纳米管, 化学镀镍, 联氨, 表面改性

Preparation of Nickel-Coated Carbon Nano-Tube Composite Material by Hydrazine Reduction Method

Shan Xiang

School of Materials Science & Engineering, Southwest Jiaotong University, Chengdu Sichuan

Email: xs@my.swjtu.edu.cn

Received: Apr. 23rd, 2021; accepted: May 19th, 2021; published: May 26th, 2021

Abstract

Carbon nanotubes have excellent mechanical and electrical properties and are often widely used

文章引用: 向珊. 联氨还原法制备镍包覆碳纳米管复合材料[J]. 材料科学, 2021, 11(5): 625-634.

DOI: 10.12677/ms.2021.115073

as ideal composite additives to increase material properties such as electrical conductivity, strength and thermal stability. But the prime carbon nanotubes tend to aggregate into bundles, which seriously affect the processing performance, therefore, the surface modification and modification are often required. In this paper, CNTs were firstly treated with dilute nitric acid solution to oxidize them, and then the treated CNTs were encapsulated with nickel by electroless chemical deposition, in addition, qualitative analysis on the morphology, the composition, the bond structure of Ni-MWCNTs materials was carried out. Scanning electron microscope (SEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), X-ray diffractometer (XRD) and Fourier transform infrared spectrometer (FTIR) all proved that Ni-MWCNTs composite materials were successfully prepared by the hydrazine reduction method. The nickel coating obtained has high purity and continuous uniform distribution, and the presence of functional groups on the surface of the material and the metal plating layer provides potential advantages for the excellent interface bonding in the subsequent composite materials.

Keywords

Carbon Nanotubes, Electroless Nickel Plating, Hydrazine, Surface Modification

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

碳纳米管(CNTs)作为最具代表性的纳米碳材料,具有特殊的原子排列结构,根据六边形结构沿碳骨架轴向尺寸的排列,CNTs被赋予金属或者半导体性质[1][2][3],此外CNTs在强度方面也是占据着很大的优势[4][5],常被用作理想的复合材料添加剂。

但是CNTs长径比高、表面能大且曲率高,一般材料很难将其浸润,同时其极易团聚的特性容易导致复合材料的高度各向异性并损害其物理和机械性能[6][7][8][9]。为了使CNTs的优异性能可以得到更充分的运用,需要对CNTs进行表面改性、修饰及包覆。镍金属具有比较强的抗氧化特性和化学稳定性。常被用作化学镀反应中的适用性材料[10]。通过化学镀的方式在碳纳米管表面镀覆纳米镍层,可以作为碳纳米管与一些基体材料两相界面的载荷传递介质,以获得优异的界面结合。已知传统的化学镀借助于柠檬酸体系中 H_2PO_2^- 的还原作用在阴极析出单质镍,与此同时析出的还有副产物磷,同样的 BH_4^- 作为化学镀反应中的还原剂会导致B的析出,这不可避免地会影响最终镀层的纯度,并降低正反应的镀覆效率和镀覆量。

为了解决上述问题,本文提出了一种联氨还原体系制备工艺,通过更新镀液成分、优化施镀条件制备出了性能优异的Ni-MWCNTs一维复合纳米线材料。其阳极氧化产物仅为水和氮气,所获得的金属镀层纯度高,不含P、B等杂质,稳定性好且性能优于传统的化学镀镍工艺所获得的产物。

2. 实验部分

2.1. 实验材料及设备

MWCNTs: 中国科学院成都有机化学有限公司,纯度98%;浓硝酸(HNO_3): 成都金山化学试剂有限公司;联氨($\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$): 郑州派尼化学试剂厂;其他试剂均来自成都科隆化学品有限公司,纯度均为分

析纯。

傅立叶红外光谱仪(TENSOR II, Bruker); X 射线光电子能谱仪(250XI, 赛默飞); X 射线衍射仪(D8 ADVANCE A25X, Bruker); 场发射扫描电子显微镜(Gemini SEM 300, FEI)。

2.2. 碳纳米管化学镀镍机理

化学镀镍属于异相催化反应, 需要沉积相应的活化剂来催化反应的进行, 但是碳纳米管曲率高, 表面光滑, 一般活化物质难以沉积。因此需要利用硝酸溶液对碳纳米管进行氧化处理, 以引入羟基等含氧官能团, 促进分散并作为后续反应的活性位点。随后依次在氯化亚锡(SnCl_2)和氯化钯(PdCl_2)溶液中进行敏化和活化反应, 敏化过程中 Sn^{2+} 得以沉积, 然后在活化过程 Sn^{2+} 将 Pd^{2+} 原为 Pd 单质, 形成 Sn/Pd 核并作为后续反应的催化中心。在化学镀镍过程中, 镍离子在还原剂的作用下被还原为中性镍原子, 导致镍纳米颗粒沉积, 碳纳米管化学镀镍工艺示意图如图 1 所示。

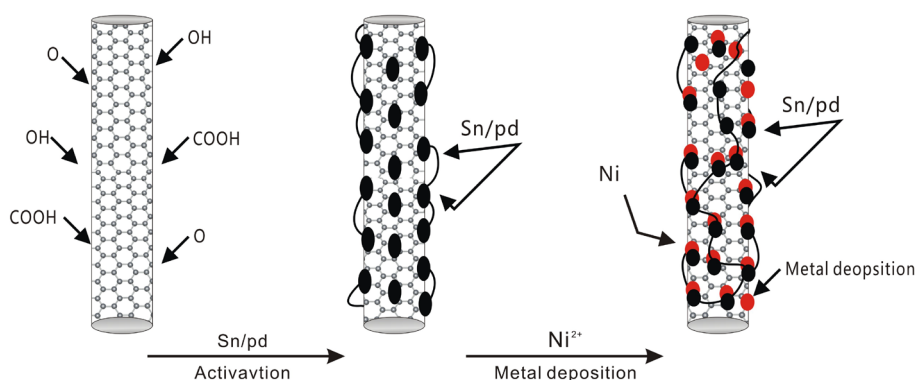


Figure 1. Schematic diagram of electroless nickel plating process for carbon nanotubes
图 1. 碳纳米管化学镀镍工艺示意图

其中联氨($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)用作还原剂, 该还原剂同时发生两个反应。首先是 Ni^{2+} 和 N_2H_4^+ 的阴极反应, 这导致金属 Ni 颗粒的沉积和 N_2 的形成。



另一个是水溶液中联氨($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)的电离, 在此过程中发生的反应是:



在此过程中会产生 OH^- , 因此溶液呈碱性。

2.3. 镀镍碳纳米管复合材料的制备

将碳纳米管溶解在一定体积的无水乙醇中(碳纳米管在无水乙醇中的质量浓度为 0.15 g/L), 在细胞破碎仪中进行超声破碎。在化学镀镍之前, 将碳纳米管置于 5.6 M 的 HNO_3 水溶液中预处理 90 min, 抽滤并洗涤至中性得到氧化碳纳米管。随后依次在质量浓度为 20 g/L 的氯化锡(SnCl_2)和 1 g/L 的氯化钯(PdCl_2)溶液中反应 30 min, 抽滤并洗涤至中性得到活化碳纳米管。最后在配置好的镀液配方中进行化学镀 15 min, 抽滤并洗涤至中性得到镀镍碳纳米管, 该化学镀镍配方如表 1 所示:

Table 1. The Composition and conditions of electroless nickel plating bath
表 1. 化学镀镍浴的组成和条件

化学镀镍成分	镀镍条件
氯化镍($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	0.05 M
联氨($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)	0.4 M
氨基乙酸(Glycine)	0.3 M
硼酸(Boric acid)	0.5 M
PH 调节	KOH/HCL
PH 值	12
水浴温度	85~90°C
反应速率	About 3 $\mu\text{m}/\text{h}$

3. 结果与讨论

3.1. 氧化碳纳米管表征

图 2 为 HNO_3 氧化前后 MWCNTs 的红外特征光谱, 可以看到原始 MWCNTs 样品在 1634 cm^{-1} 附近存在特征峰, 这是由 MWCNTs 石墨结构中的 C=C 键伸缩振动吸收红外光所导致。而氧化处理后的 MWCNTs 吸收峰数量增多, 分别在 3429 cm^{-1} 和 1628 cm^{-1} 区域观察到了 -OH 谱带和 -COOH 中 C=O 的伸缩振动峰[11] [12]。除此之外, 2354 cm^{-1} 处较弱的吸收峰是 MWCNTs 吸收了少量二氧化碳的背景效应导致的。该结果表明利用稀硝酸溶液进行氧化处理可以实现 MWCNTs 的表面改性, 成功引入 -COOH、-COO 等含氧基团。

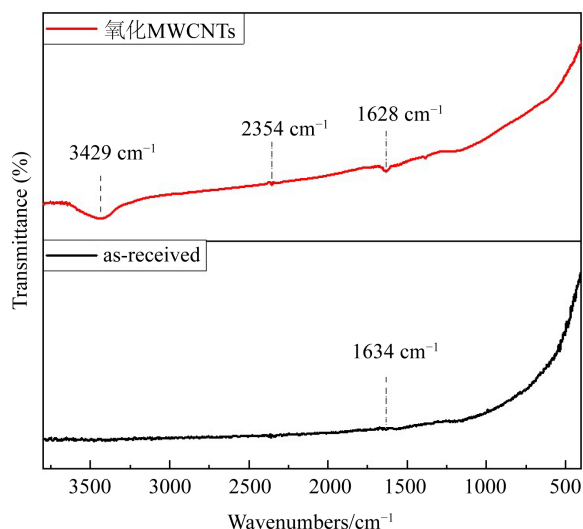


Figure 2. FTIR spectra of MWCNTs before and after HNO_3 oxidation

图 2. HNO_3 氧化前后 MWCNTs 的红外光谱

3.2. 活化的碳纳米管表征

图 3 清楚地展示了镀镍反应三个阶段性产物的 EDS 图谱, 分别为原始 MWCNTs, Sn/Pd-MWCNTs

和 Ni-MWCNTs (从左到右顺序), 这与上文所述的工艺示意图是相匹配的。图 3(a)中只观测到 C 和 O 元素存在, 碳纳米管是由碳原子所组成的中空六元环结构, C 元素是基础的组成元素。在图 3(b)中, 可以确认经活化反应后, 金属 Pd 被 Sn 还原并均匀地附着在 MWCNTs 的表面, 形成稳定的 Sn/Pd 核。而在氧化阶段 H^+ 和 HNO_3 腐蚀 MWCNTs 表面, 形成了 -OH, -COOH, -C=O 等含氧官能团[13], 其次碳纳米管内部的水分等因素共同导致 O 含量升高。在图 3(c)中, 可以清楚地看到 Ni 元素的存在, 因此可以初步确定镍纳米颗粒成功沉积在碳纳米管的表面。

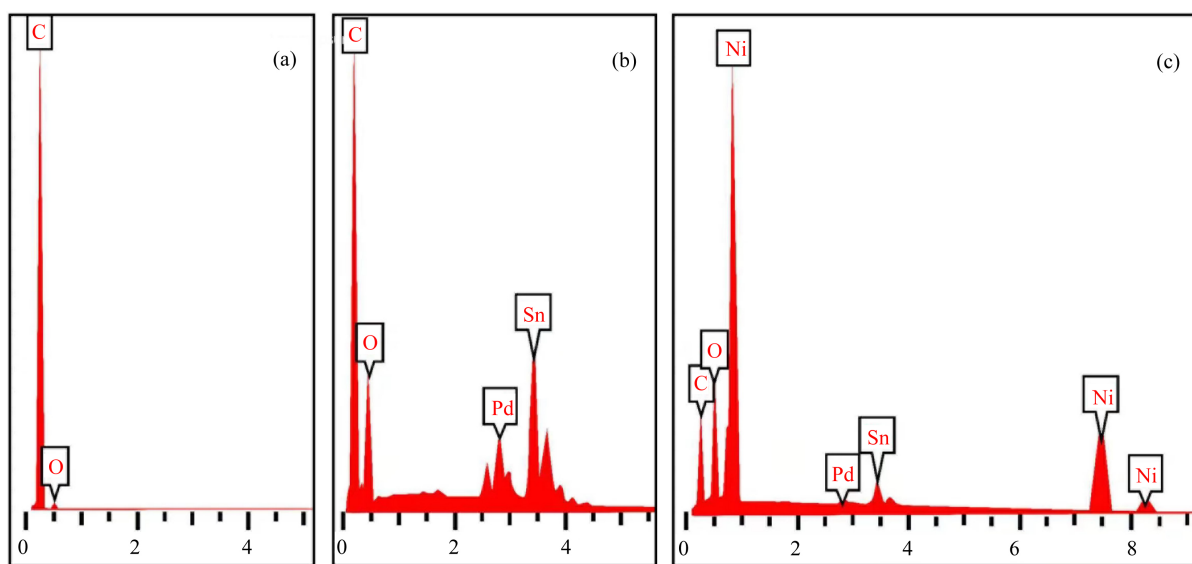


Figure 3. EDS spectrum of (a) As-received; (b) Sn/Pd-MWCNTs; (c) Ni-MWCNTs

图 3. EDS 图谱: (a) As-received; (b) Sn/Pd-MWCNTs; (c) Ni-MWCNTs

3.3. 镀镍碳纳米管表征

3.3.1. 镀镍碳纳米管 SEM 表征

图 4 清楚地显示了原始 MWCNTs 和化学镀镍产物 Ni-MWCNTs 的微观形貌图。可以明显看到在 MWCNTs 表面附着了均匀连续的镍层, 不存在裸露的 MWCNTs (即未沉积纳米镍的单独碳纳米管), 这归因于 MWCNTs 良好的分散性以及均匀连续的功能性位点。此外与原始 MWCNTs 相比, Ni-MWCNTs 管径明显增加, 镍层厚度为 2 nm 左右。

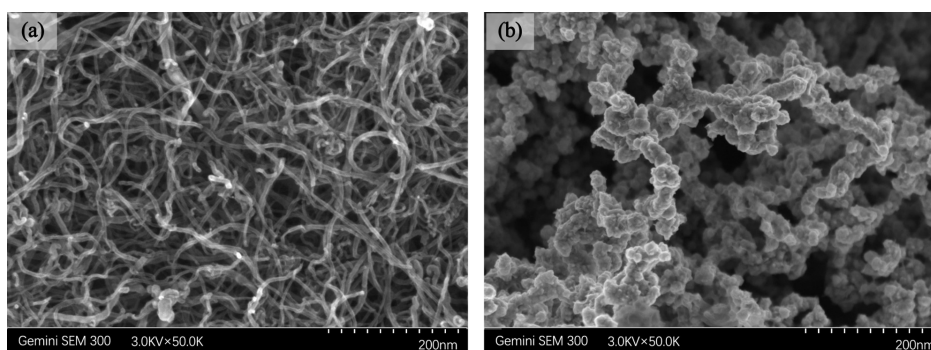


Figure 4. SEM spectra of (a) As-received; (b) Ni-MWCNTs

图 4. MWCNTs 的 SEM 图谱: (a) As-received; (b) Ni-MWCNTs

3.3.2. 镀镍碳纳米管 XPS 表征

图5为原始MWCNTs和Ni-MWCNTs的XPS光谱,对原始MWCNTs而言,只能观察到 C_{1s} ($BE = 284.6$ eV)峰和 O_{1s} ($BE = 532.7$ eV)峰,代表典型的MWCNTs材料,具有很强的 C_{1s} 信号。而对于Ni-MWCNTs,除了 C_{1s} 和 O_{1s} 峰外,还新增了 Ni_{2p} ($BE = 857.9$ eV)峰,与原始MWCNTs相比, C_{1s} 峰强度降低, O_{1s} 峰有所增强。图6清楚的显示了化学镀前后MWCNTs的元素变化趋势,可以观察到 O_{1s}/C_{1s} 比重增加,说明O含量提高,这归因于化学镀过程中镍氧化物的引入,以及新的含氧官能团的形成[14] [15] [16]。

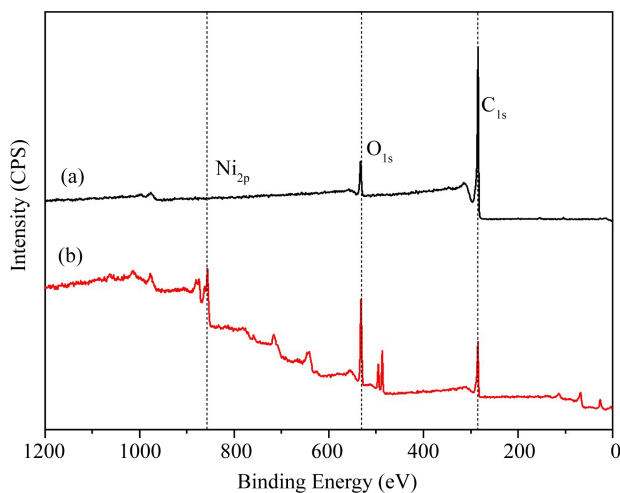


Figure 5. XPS spectra: (a) As-received; (b) Ni-MWCNTs

图 5. MWCNTs 的 XPS 图谱: (a) As-received; (b) Ni-MWCNTs

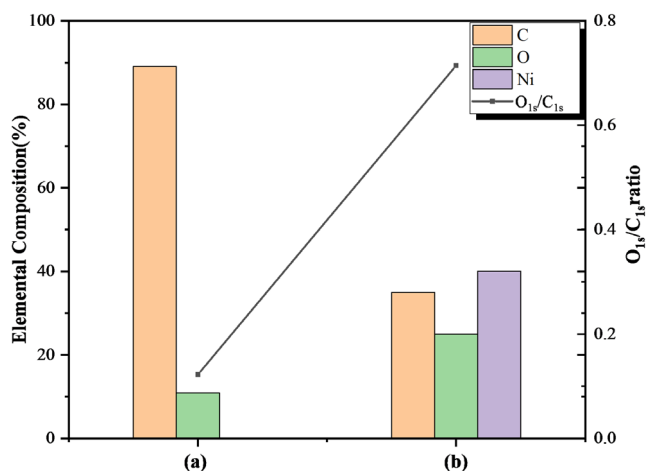


Figure 6. Elemental composition of (a) As-received; (b) Ni-MWCNTs

图 6. MWCNTs 的元素组成: (a) As-received; (b) Ni-MWCNTs

3.3.3. 镀镍碳纳米管 XRD 表征

通过XRD表征MWCNTs材料的晶体特性和相组成,如图7所示。曲线a代表原始MWCNTs的XRD图谱,在图谱中 $2\theta = 26^\circ$ 处的强衍射峰表示高度有序的石墨碳结构(002),除此之外,还存在两个串联特征峰 $2\theta = 43^\circ$, $2\theta = 53^\circ$,分别代表石墨碳结构(100)和C(004) [17]。曲线b代表Ni-MWCNTs的XRD图谱,其中 $2\theta = 44.3^\circ$, 51.8° 和 76.7° 处的三个峰位分别代表金属晶体结构(111), (200)和(220),这意味着通

过联氨还原法制备的纳米镍颗粒具有面心立方(fcc)特征,除了上述峰值之外,还存在氧化镍(110)信号。此外曲线 b 中对应 MWCNTs 的 $2\theta = 26^\circ$ 处的峰失去锐度,范围变宽且衍射峰位向更低的位置偏移,这可能是硝酸氧化过程中导致 MWCNTs 结晶度变低造成的[18] [19] [20] [21]。

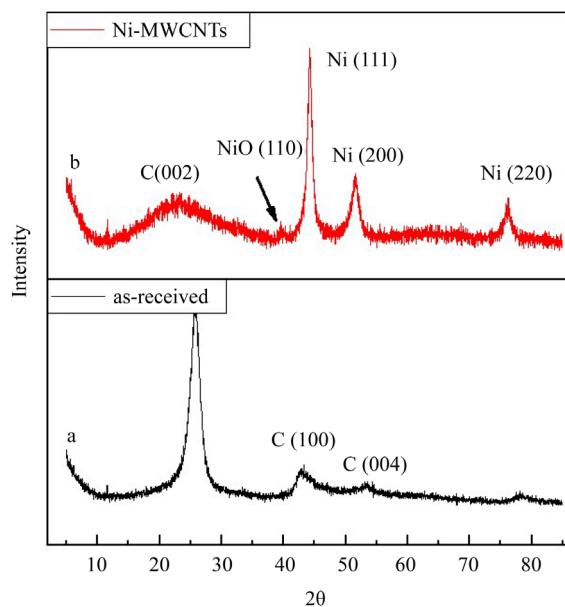


Figure 7. XRD spectra of (a) As-received; (b) Ni-MWCNTs
图 7. MWCNTs 的 XRD 图谱: (a) As-received; (b) Ni-MWCNTs

3.4. 化学镀镍工艺参数探究

3.4.1. 还原剂种类对化学镀镍的影响

化学镀反应过程中保持其他成分不变,仅更换还原剂种类,通过 SEM 表征分析得到了四种不同的 Ni-MWCNTs 材料微区形貌,如图 8 所示。从图中可以看出以联氨作为还原剂制备的镍镀层均匀连续,质量最佳,而其他几种材料如 NaH_2PO_2 、 KBH_4 、DMAB,尽管具有较强的还原性却不适用于该化学镀液配方。

表 2 和图 9 清晰的显示了四种不同还原剂作用下所得 Ni-MWCNTs 的元素特性。与传统 H_2PO_2^- 、 BH_4^- 还原剂所不同的是,采用联氨作为化学镀镍的还原剂,反应产物中不会有 Ni-P、Ni-B 中间相的生成,也就是说最终反应产物中不含 P、B 等元素,镀层均匀连续且纯度较高。

Table 2. The mass percentage of each element in Ni-MWCNTs under different reducing agents

表 2. 不同还原剂下所得 Ni-MWCNTs 的各元素质量占比(wt%)

元素	$\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$	NaH_2PO_2	DMAB	KBH_4
C	17.06	7.96	10.51	6.98
O	3.49	4.76	13.05	28.53
Ni	69.13	69.77	62.52	51.81
Sn	8.88	13.42	10.04	6.19
Pd	1.44	3.07	1.34	0.86
P	0	1.02	0	0
B	0	0	2.56	5.63

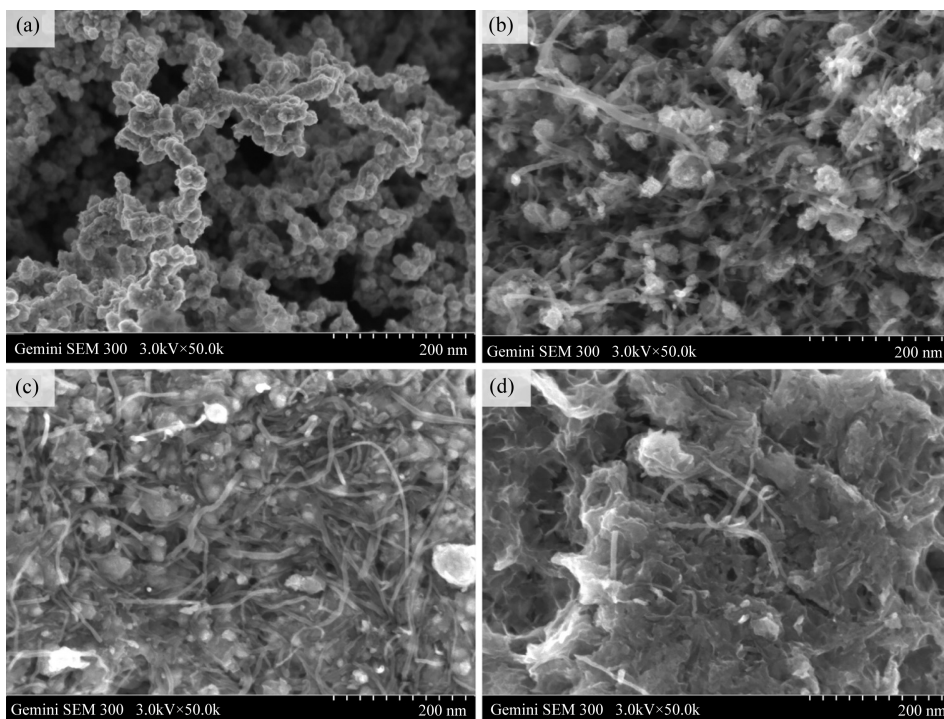


Figure 8. SEM spectra of Ni-MWCNTs under different reducing agents: (a) $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$; (b) NaH_2PO_2 ; (c) DMAB; (d) KBH_4

图 8. 不同还原剂下 Ni-MWCNTs 的 SEM 图谱：(a) 联氨；(b) 次亚磷酸钠；(c) 二甲基胺硼烷；(d) 硼氢化钾

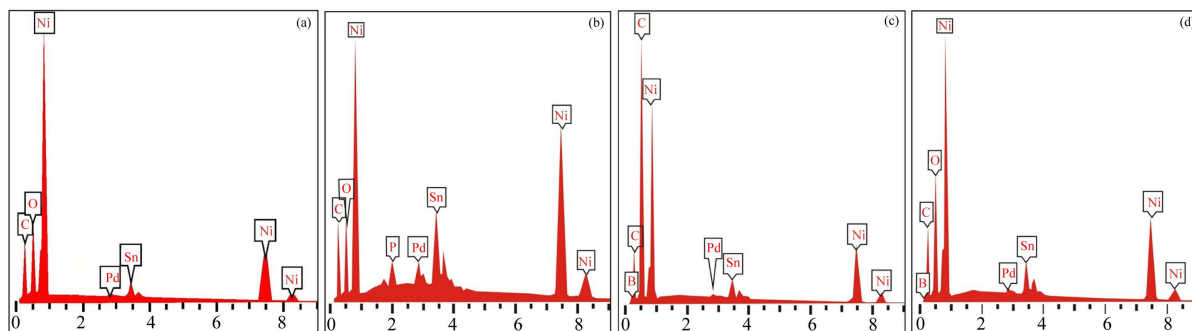


Figure 9. EDS spectra of Ni-MWCNTs under different reducing agents:(a) $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$; (b) NaH_2PO_2 ; (c) DMAB; (d) KBH_4

图 9. 不同还原剂下所得 Ni-MWCNTs 的 EDS 图谱：(a) 联氨；(b) 次亚磷酸钠；(c) 二甲基胺硼烷；(d) 硼氢化钾

3.4.2. 反应温度对化学镀镍的影响

保持化学镀液的成分不变，只改变反应温度，通过扫描电子显微镜观察了三种不同反应温度下所得 Ni-MWCNTs 的微观形貌，如图 10 所示。所得镀层都是在相同的反应时间下获得的，可以看出当反应温度较低时，镀镍反应效率很低，碳纳米管大部分都是裸露状，只观测到了少量镍颗粒分布在碳纳米管壁上。当反应温度增至 85°C 时，镍颗粒连续沉积并包裹在碳纳米管外侧，颗粒分布均匀，无堆积现象。当温度升高至 95°C 时，由于温度过高反应速率很快，在还原剂的作用下，镍颗粒快速被还原析出后堆积在活性位点上，镀层厚重不连续、质量很差。由此可见化学镀过程中反应温度在 85°C 时可以得到高质量的纳米镍镀层。

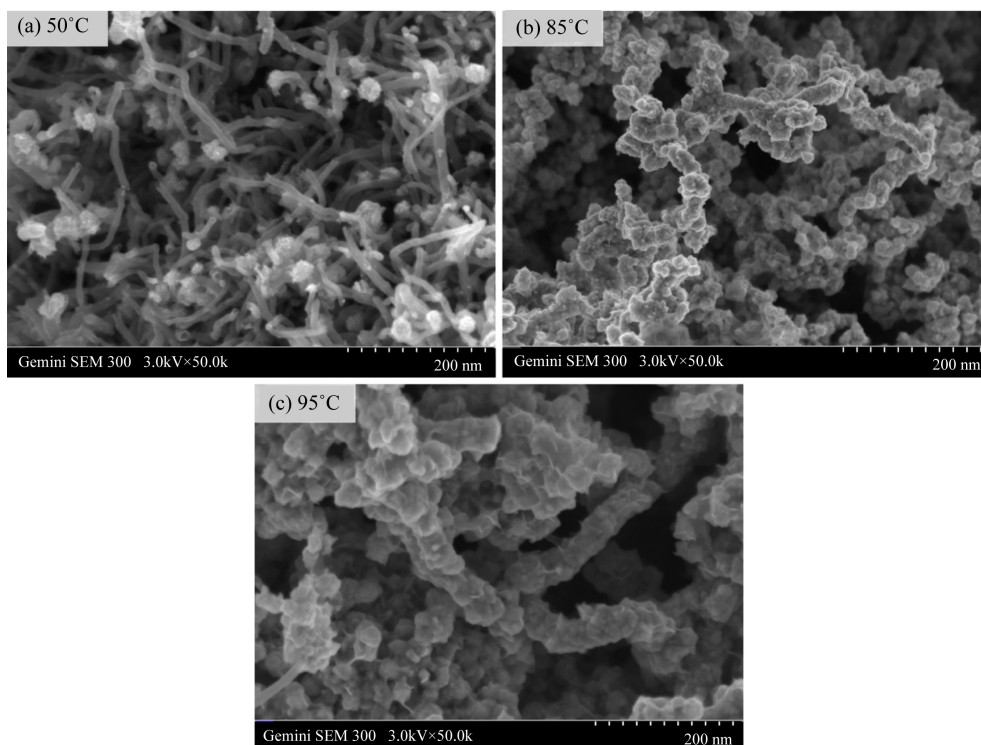


Figure 10. SEM spectra of Ni-MWCNTs at different reaction temperatures
图 10. 不同反应温度下所得 Ni-MWCNTs 的 SEM 图谱

4. 结论

本文基于化学镀研究机理，通过化学镀的方法在硝酸处理后的碳纳米管表面包裹了一层均匀连续的金属镍，通过 XRD、SEM、XPS 等表征手段对所得 Ni-MWCNTs 进行了相应的材料学表征。FTIR 结果表明稀硝酸氧化法可以在碳纳米管表面成功引入-OH 等含氧官能团，改善碳纳米管在溶液中的分散性，并为化学镀反应奠定了良好的基础。SEM、XRD 和 XPS 结果共同表明联氨还原法所制备的镍镀层均匀连续，具有典型的晶态结构。通过对化学镀反应中还原剂种类、反应温度加以筛选调控，结果表明在联氨化学镀液体体系下，以 85°C 作为最佳反应温度有助于获得高纯度的连续镀层。综上所述，该 Ni-MWCNTs 一维复合纳米线材料的制备提供了一种可行的表面改性方法，有望在后续复合材料中获得进一步应用。

参考文献

- [1] Yan, Y., Chan-Park, M. and Zhang, Q. (2007) Advances in Carbon-Nanotube Assembly. *Small*, **3**, 24-42. <https://doi.org/10.1002/sml.200600354>
- [2] Thostenson, E.T., Ren, Z.F. and Chou, T.W. (2001) Advances in the Science and Technology of Carbon Nanotubes and Their Composites: A Review. *Composites Science and Technology*, **61**, 1899-1912. [https://doi.org/10.1016/S0266-3538\(01\)00094-X](https://doi.org/10.1016/S0266-3538(01)00094-X)
- [3] Dresselhaus, M.S., Dresselhaus, G. and Saito, R. (1995) Physics of Carbon Nanotubes. *Carbon*, **33**, 883-891. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(95\)00017-8](https://doi.org/10.1016/0008-6223(95)00017-8)
- [4] Yu, M.F., Files, B.S., Arepalli, S., et al. (2014) Tensile Loading of Ropes of Single Wall Carbon Nanotubes and Their Mechanical Properties. *Physical Review Letters*, **84**, 5552-5555. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.84.5552>
- [5] Treacy, M., Ebbesen, T.W. and Gibson, J.M. (1996) Exceptionally High Young's Modulus Observed for Individual Carbon Nanotubes. *Nature*, **381**, 678-680. <https://doi.org/10.1038/381678a0>
- [6] Komatsu, N. and Wang, F. (2010) A Comprehensive Review on Separation Methods and Techniques for Single-Walled Carbon Nanotubes. *Materials (Basel)*, **3**, 3818-3844. <https://doi.org/10.3390/ma3073818>

- [7] Yurekli, K., Mitchell, C.A. and Krishnamoorti, R. (2004) Small-Angle Neutron Scattering from Surfactant-Assisted Aqueous Dispersions of Carbon Nanotubes. *Journal of the American Chemical Society*, **126**, 9902-9903. <https://doi.org/10.1021/ja047451u>
- [8] Kong, J., Chapline, M.G. and Dai, H.J. (2001) Functionalized Carbon Nanotubes for Molecular Hydrogen Sensors. *Advanced Materials*, **13**, 1384-1386. [https://doi.org/10.1002/1521-4095\(200109\)13:18<1384::AID-ADMA1384>3.0.CO;2-8](https://doi.org/10.1002/1521-4095(200109)13:18<1384::AID-ADMA1384>3.0.CO;2-8)
- [9] Huang, Y.Y. and Terentjev, E.M. (2012) Dispersion of Carbon Nanotubes: Mixing, Sonication, Stabilization, and Composite Properties. *Polymers*, **4**, 275-295. <https://doi.org/10.3390/polym4010275>
- [10] Choi, J.-R., Lee, Y.S. and Park, S.-J. (2014) A Study on Thermal Conductivity of Electroless Ni-B Plated Multi-Walled Carbon Nanotubes-Reinforced Composites. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **20**, 3421-3424. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.12.029>
- [11] Elkashef, M., Wang, K. and Abou-Zeid, M.N. (2016) Acid-Treated Carbon Nanotubes and Their Effects on Mortar Strength. *Frontiers of Structural and Civil Engineering*, **10**, 180-188. <https://doi.org/10.1007/s11709-015-0325-7>
- [12] Yu, W., Fu, J., Chen, L., *et al.* (2016) Enhanced Thermal Conductive Property of Epoxy Composites by Low Mass Fraction of Organic-Inorganic Multilayer Covalently Grafted Carbon Nanotubes. *Composites Science and Technology*, **125**, 90-99. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2016.01.005>
- [13] Aviles, F., Cauich-Rodriguez, J.V., Moo-Tah, L., *et al.* (2009) Evaluation of Mild Acid Oxidation Treatments for MWCNT Functionalization. *Carbon*, **47**, 2970-2975. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.06.044>
- [14] Zhao, G.L., Zou, Y., Hao, Y.L., *et al.* (2015) Corrosion Resistance of Electroless Ni-P/Cu/Ni-P Multilayer Coatings. *Archives of Metallurgy and Materials*, **60**, 1003-1008. <https://doi.org/10.1515/amm-2015-0250>
- [15] Casella, I.G. and Contursi, M. (2013) Pulsed Electrodeposition of Nickel/Palladium Globular Particles from an Alkaline Gluconate Bath. An Electrochemical, XPS and SEM Investigation. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **692**, 80-86. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2013.01.015>
- [16] Yim, Y.-J., Rhee, K.Y. and Park, S.-J. (2015) Influence of Electroless Nickel-Plating on Fracture Toughness of Pitch-Based Carbon Fibre Reinforced Composites. *Composites Part B—Engineering*, **76**, 286-291. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2015.01.052>
- [17] Gomez, S., Rendtorff, N.M., Aglietti, E.F., *et al.* (2016) Surface Modification of Multiwall Carbon Nanotubes by Sulfonitric Treatment. *Applied Surface Science*, **379**, 264-269. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.04.065>
- [18] Pistone, A., Ferlazzo, A., Lanza, M., *et al.* (2012) Morphological Modification of MWCNT Functionalized with HNO₃/H₂SO₄ Mixtures. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **12**, 5054-5060. <https://doi.org/10.1166/jnn.2012.4928>
- [19] Saleh, T., Dahmardeh, M., Bsoul, A., *et al.* (2011) Field-Emission-Assisted Approach to Dry Micro-Electro-Discharge Machining of Carbon-Nanotube Forests. *Journal of Applied Physics*, **110**, 678-699. <https://doi.org/10.1063/1.3663438>
- [20] Domagala, K., Borlaf, M., Traber, J., *et al.* (2019) Purification and Functionalisation of Multi-Walled Carbon Nanotubes. *Materials Letters*, **253**, 272-275. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.06.085>
- [21] Lu, C., Su, F. and Hu, S. (2008) Surface Modification of Carbon Nanotubes for Enhancing BTEX Adsorption from Aqueous Solutions. *Applied Surface Science*, **254**, 7035-7041. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.05.282>