

文章编号:1673-9981(2009)04-0243-05

碳纳米管的分散性及其光学性质的研究*

刘宗建, 张仁元, 毛凌波, 柯秀芳

(广东工业大学材料与能源学院, 广东 广州 510090)

摘 要:采用硫酸和硝酸混合酸对催化裂解法(CVD法)制备的多壁碳纳米管(CNTs)进行纯化,以超声仪为分散设备,分别研究了在乙二醇水溶液中加入不同类型的阳离子、阴离子、非离子型表面活性剂对碳纳米管分散性的影响. 研究表明:十六烷基三甲基溴化铵和乳化剂 OP 对 CNTs 的分散效果最好.

关键词:碳纳米管; 纯化; 表面活性剂; 分散

中图分类号: TB383

文献标识码: A

碳纳米管(Carbon Nanotubes, 简称 CNTs)是 1991 年由 Iijima^[1]在高分辨透射电镜下发现的. 碳纳米管是一种具有独特结构和广泛应用前景的纳米材料. 但由于碳纳米管容易团聚成束或缠绕严重制约了碳纳米管的应用. 同时由于碳纳米管缺少活性基团,难溶于有机溶剂及水,使其化学性质的研究难以深入进行. 近年来,碳纳米管的表面修饰成为一种对碳纳米管进行改性的基本方法. 通过碳纳米管的表面功能化可增强碳纳米管在溶剂中的溶解性和其他基质材料中的分散性,从而提高碳纳米管的实际使用价值.

碳纳米管的分散性能的表征一般有两种方式:一是静置分散的 CNTs 悬浮液并记录其保存时间;二是用离心机加速碳纳米管溶液沉降并记录离心时间. 由于本实验所制得的 CNTs 悬浮液极难被离心沉淀出来,所以选择静置沉淀观察其沉淀时间. 同时因为碳纳米管有优异的光谱吸收性能,对全波长的光谱都能吸收,可以使用紫外/可见分光光度计对 CNTs 悬浮液进行测试,通过透过率反映碳纳米管在悬浮液中的分散情况. 本文选用不同阳离子、阴离子和非离子型表面活性剂并用超声振荡方法,研究了碳纳米管的分散性能,通过沉淀时间分析了

CNTs 悬浮液的稳定性.

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

碳纳米管(CNTs):深圳纳米港有限公司生产的定向多壁碳纳米管(Aligned MWNT),直径 10~20 nm,长度 5~15 μm ;乳化剂 OP;十二烷基苯磺酸钠(SDBS):分析纯;十二烷基硫酸钠(SLS):化学纯;十二烷基磺酸钠(SDS):分析纯;十六烷基三甲基溴化铵(HTAB):分析纯.

KQ-50B 超声波清洗器;用 UV-1600 紫外/可见分光光度计(波长范围为 190~1100 nm).

1.2 CNTs 的纯化

实验用的 CNTs 是采用催化热裂解法制备的. 用催化裂解碳氢化合物制备碳纳米管,常用的催化剂为 Co, Fe, Ni, Mo 等,常用的载体为 MgO、矾土、沸石和硅. 为了得到纯净的碳纳米管,这些催化剂颗粒和载体颗粒是必须去除的,所以要选择适当的酸、碱(如 HCl, HF, H_2SO_4 , HNO_3 , NaOH)与之反应生成可溶性盐而去除之. 首先用硝酸或混合酸(V(硫酸):V(硝酸)=3:1)在 100 $^{\circ}\text{C}$ 下将 CNTs 加热回

收稿日期:2008-12-30

* 基金项目:广东省科技计划资助项目(2006B13201001)

作者简介:刘宗建(1983-),男,贵州人,硕士.

流 2 h,然后用 2 mol/L 盐酸将 CNTs 在 100 ℃ 加热回流 2 h,过滤后用去离子水冲洗,使滤液 pH 至中性,最后烘干、研磨后待用。

1.3 CNTs 分散实验原理及流程

碳纳米管的颗粒很小,比表面积很大^[2],管间具有很强的范德华力,因而常常出现缠结现象。实验时可在溶剂中加入表面活性剂来降低碳纳米管的表面张力,改变体系的界面状态,从而达到 CNTs 分散的目的。要达到 CNTs 均匀分散,CNTs 间的内应力应低于 CNTs 微粒与溶剂分子间的吸引力,所以不同的溶剂会影响纳米管的分散度。由于碳纳米管具有疏水效应,所以在水中的分散效果很差。加入可吸附在碳纳米管上的表面活性剂,可防止或降低碳纳米管的聚集作用及相互缠绕现象。实验中,以蒸馏水和乙二醇的水溶液为溶剂,选择不同类型的阳离子、阴离子和非离子表面活性剂作为分散剂,利用超声振荡的方法研究碳纳米管的分散。实验流程如图 1 所示。

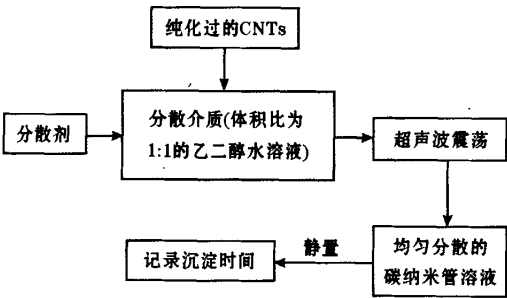


图 1 实验工艺流程图
Fig. 1 Flowchart of carbon nanofluid preparation

2 实验结果与讨论

2.1 表面活性剂类型对 CNTs 流体稳定性的影响

在 50 ml 的 CNTs 悬浮液中加入不同的表面活性剂,在超声波振荡 45 min 的条件下,其沉淀时间列于表 1。由表 1 可知,非离子型表面活性剂 OP 和阳离子型表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵 (HTAB) 分散碳纳米管的效果最好,阴离子表面活性剂十二烷基硫酸钠 (SLS) 的分散效果次之,十二烷基苯磺酸钠 (SDBS) 和十二烷基磺酸钠 (SDS) 的分散效果最差。

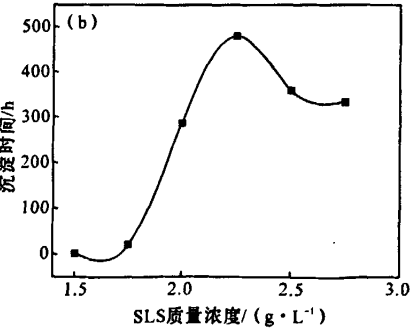
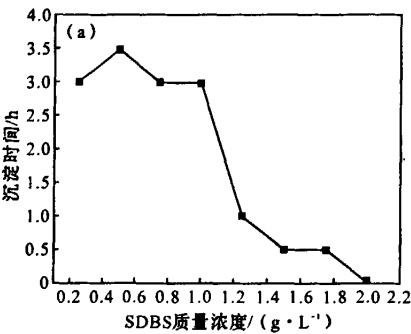
表 1 表面活性剂类型对碳管纳米流体稳定性的影响
Table 1 Effect of surfactant on the stability of carbon nanofluids

序号	分散剂类型	沉淀时间
1	SDBS	3.5 h
2	SDS	0.5 h
3	SLS	20 d
4	OP 乳化剂	超过 10 个月
5	HTAB	超过 10 个月

用阳离子、阴离子分散剂和非离子型分散剂对碳纳米管进行分散时,其活性基团、疏水碳链长度以及碳纳米管自身性质是影响 CNTs 分散效果的主要因素^[3]。阴离子分散剂主要通过疏水作用使碳纳米管分散^[4];阳离子分散剂在水溶性体系中由于其与荷负电的碳纳米管间的静电作用表现出很好的分散性能^[5]。

2.2 表面活性剂浓度对 CNTs 分散性能的影响

以蒸馏水和乙二醇的混合液(体积比为 1 : 1) 为分散介质,在超声波振荡 45 min 的条件下,SDS、SLS 和 HTAB 的浓度对碳纳米管分散性的影响如图 2 所示。



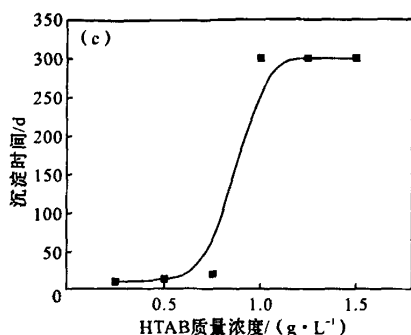


图2 不同分散剂及其浓度对碳纳米管分散性能的影响
Fig.2 Effect of dispersant and surfactant concentration on the stability of carbon nanofluids

由图2可知, SDBS质量浓度为0.25 g/L时, CNTs悬浮液的稳定性最好, 之后随着分散剂浓度增加稳定性急剧下降. 随着SLS质量浓度增加, CNTs悬浮液的稳定性提高, SLS质量浓度为2.25 g/L时CNTs悬浮液的稳定性最好; 之后随SLS质量浓度增加, 沉淀时间有所下降并保持相对稳定. 随着HTAB质量浓度增加, CNTs悬浮液的稳定性提高; 当HTAB质量浓度大于0.5 g/L时, 稳定性急剧提高; 当HTAB质量浓度为1 g/L时, CNTs悬浮液的稳定性最好, 并且随浓度继续增加稳定性不变.

由图2a和图2b可知, 阴离子表面活性剂浓度对碳纳米管分散性的影响较大, 分散剂浓度过高或过低均会使其分散性能降低. 分散剂浓度过低时, 不能完全包裹碳纳米管粒子, 粒子间的排斥力较小, 导致碳纳米管的分散性不高; 浓度过高时, 由于表面活性剂在碳纳米管表面层形成了饱和吸附, 再增大表面活性剂浓度, 表面张力不再降低, 只能增多胶束, 而胶束的增多甚至会争夺表面层的活性剂分子而使碳纳米管分散性下降^[6].

当HTAB浓度增大到一定值时, CNTs表面电荷变号, ζ 电位由负变正; 随HTAB浓度进一步增大, 正电荷增多, 电位升高. 当HTAB浓度达到某一值时, 电位值达到最大并趋于稳定. 根据胶体稳定的DLVO理论, 在悬浮颗粒表面电势最高时, 静电排斥能远大于粒子的吸引势能, 悬浮液具有很好的热力学稳定性. 此实验中, HTAB质量浓度大于1 g/L时, 碳纳米管表面电势最高, 碳纳米管悬浮液的稳定性最好.

2.3 CNTs浓度对其分散性能的影响

用1 g/L的HTAB作分散剂, 在超声波振荡45 min的条件下, 碳纳米管浓度对其沉降时间的影响如图3所示.

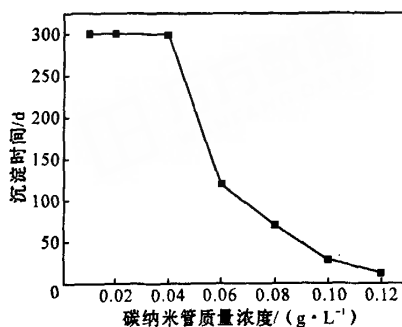


图3 CNTs浓度对其分散性能的影响
Fig.3 Effect of carbon concentration on the dispersity of carbon nanofluids

由图3可知, 随碳纳米管浓度的增加, 碳纳米管沉淀时间先保持不变, 而后逐渐下降. 在HTAB浓度一定(1 g/L), CNTs浓度较低的情况下, HTAB相对过量, CNTs表面 ζ 电位由负变正, 此时碳纳米管悬浮液的稳定性较好; 随着CNTs浓度增大, HTAB相对不足, 此时CNTs表面 ζ 电位又由正变为负, 碳纳米管悬浮液的稳定性下降. 当HTAB质量浓度为1 g/L, 碳纳米管质量浓度低于0.04 g/L时, 碳纳米管悬浮液的稳定性最好.

2.4 超声振荡时间对碳纳米管分散性能的影响

用1 g/L的HTAB作分散剂, 在超声波振荡时间不同的条件下, 观察碳纳米管分散形态和性能的差异, 其沉降时间列于表2.

表2 超声振荡时间对碳纳米管分散性能的影响
Table 2 Effect of ultrasonic time on the dispersity of carbon nanofluids

序号	超声时间/min	沉淀时间
1	15	1 h
2	30	6 d
3	45	超过10个月
4	60	超过10个月

从表2可以看出,适当延长超声波振荡时间,可大大提高碳纳米管悬浮液的稳定性.超声波对分散的作用主要有两点:(1)在超声场中,超声波的空化作用可以产生局部的高温高压环境和具有强烈冲击力的微射流^[7],大幅度地削弱纳米颗粒间的作用能,从而有效防止纳米颗粒团聚而使之充分分散.(2)在超声波的作用下,体系中各种组分(如分子、集合体、

颗粒、液珠、气泡等)的共振而引起的共振效应,可以使悬浮液分散更加充分,增加分散的稳定性.

2.5 碳纳米管溶液的透过率

碳纳米管对全波长的光谱具有强吸收性,如果其透过率越低,说明碳纳米管分散越好,可以间接反映CNTs悬浮液的稳定性.以蒸馏水和乙二醇的混

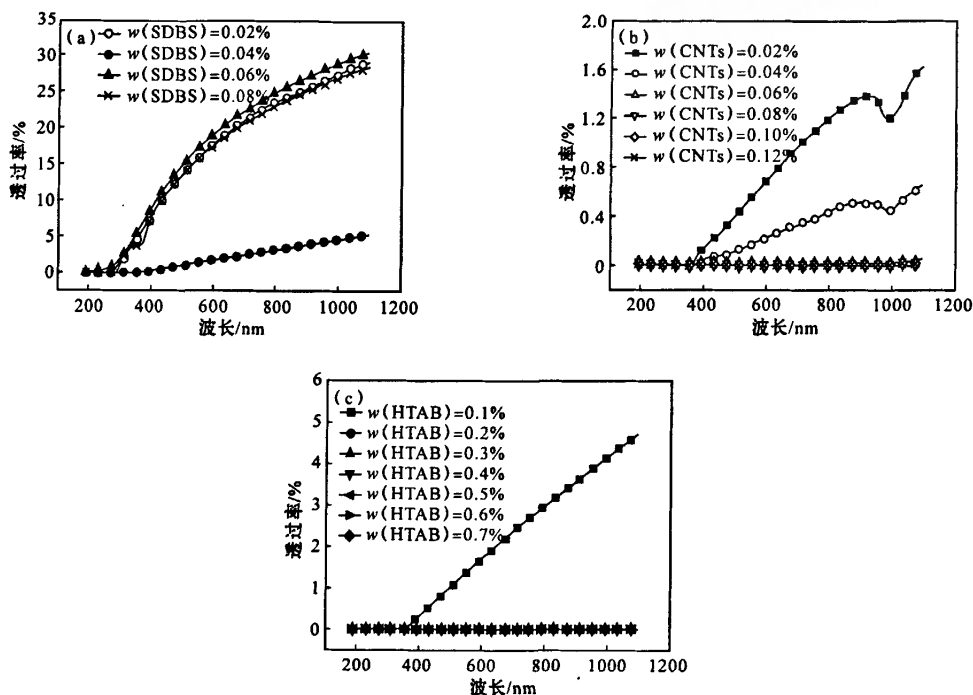


图4 CNTs悬浮液的透过率

(a) CNTs浓度一定, SDBS浓度不同; (b) HTAB浓度一定, CNTs浓度不同; (c) CNTs浓度一定, HTAB浓度不同

Fig. 4 The transmissivity of CNTs

(a) Effect of SDBS surfactant concentration on the stability of carbon nanofluids; (b) Effect of CNTs concentration on the stability of carbon nanofluids; (c) Effect of HTAB surfactant concentration on the stability of carbon nanofluids

合液(体积比为1:1)为分散介质,在CNTs浓度不变、超声波振荡45 min、SDBS浓度不同的条件下,碳纳米管悬浮液的透过率如图4(a)所示.在HTAB浓度一定,CNTs浓度不同时,碳纳米管悬浮液的透过率如图4(b)所示.在CNTs浓度一定,HTAB浓度不同时,碳纳米管悬浮液的透过率如图4(c)所示.

由图4(a)可知,当CNTs浓度不变,SDBS质量分数为0.04%时,透过率最低.由图4(b)可看出,HTAB浓度一定,随着CNTs浓度升高,透过率降

低;当CNTs质量分数大于0.06%以后,透过率基本为0.由图4(c)可看出,CNTs浓度一定,当加入HTAB质量分数大于0.2%以后,透过率基本为0.

比较图4(a)和4(c)可知,当HTAB质量分数大于0.2%时,CNTs悬浮液对所有波长的透过率基本为0,而SDBS只有对较低波长的透过率为0,因此以HTAB为分散剂的CNTs悬浮液的稳定性比SDBS的好.比较图4(b)和4(c)可以看出,增加CNTs和HTAB的质量分数都可以有效降低CNTs

悬浮液的透过率,提高其稳定性。

3 结 论

非离子型表面活性剂 OP 和阳离子型表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵对 CNTs 的分散效果较好,并且 HTAB 质量浓度大于 1g/L 时 CNTs 的分散稳定性最好。适当延长超声波振荡时间,可以提高碳纳米管在水中的分散程度。增加 CNTs 和 HTAB 的质量分数均可有效降低透过率。当 HTAB 质量分数大于 0.2% 时, CNTs 悬浮液对所有波长的透过率为 0,分散性最好。表面活性剂在纳米流体的稳定性中起到了关键作用,不配加表面活性剂就无法制备出稳定的纳米流体。

参考文献:

- [1] IJIMA S. Helical microtubules of graphitic carbon[J]. Nature, 1991, 354(11): 56-58.
- [2] 成会明. 碳纳米管制备、结构、物性及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 29.
- [3] ISLAM M F, ROILS E, BERGEY D M, et al. High weight fraction surfactant solubilization of single-wall carbon nanotubes in water[J]. Nano Lett, 2003, 3(2): 269-273.
- [4] MATARREDONA O, RHOADS H, LI Z, et al. Dispersion of single-walled carbon nanotubes in aqueous solutions of the anionic surfactant nDDBS[J]. Phys Chem B, 2003, 107: 13357-13367.
- [5] VAISMAN L, WAGNER H D, MAROM G. The role of surfactants in dispersion of carbon nanotubes[J]. Advances in Colloid and Inter-face Science, 2006, 128-130: 37-46.
- [6] YANG N C, MCCLURE D S, MUROV S, et al. Photo-reduction of acetophenone and substituted acetophenones [J]. J Am Chem Soc, 1967, 89: 5466-5468.
- [7] 高源, 孙静, 刘阳桥. 纳米粉体的分散及表面改性[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 145.

Dispersion of carbon nanotubes and their optical properties

LIU Zong-jian, ZHANG Ren-yuan, MAO Ling-bo, KE Xiu-fang

(Faculty of Material and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510090, China)

Abstract: After being purified with the mixture of sulfuric acid and nitric acid, the carbon nanotubes (CNTs) prepared by CVD were dispersed in aqueous solution with various surfactants by ultrasonic agitation. Then the dispersity was evaluated with settlement time and the spectral absorption properties. It's found that the carbon nanotubes were dispersed very well in the HTAB or OP emulsifying agent with an appropriate concentration.

Key words: multi-walled carbon nanotubes(MWNTs); purification; surface active agent; dispersion