

碳纳米管在水中的分散性

曹建明

(深圳大学, 广东 深圳 518060)

摘要: 以超声波为辅助工具, 分别研究阳离子、阴离子型等表面活性剂在水中碳纳米管分散性的影响, 进而研究两种表面活性剂复配后对碳纳米管分散性的影响。通过记录分散的碳纳米管溶液的保存时间和 SEM 对分散效果进行分析和观察。

关键词: 碳纳米管; 表面活性剂; 分散

中图分类号: TB383

文献标识码: A

文章编号: 1009-220X(2005)03-0012-06

碳纳米管是由石墨碳原子层卷曲而成的形如空心圆柱状的“笼形管”。在众多的纳米材料中, 碳纳米管普遍被人们看好, 被称之为纳米材料的“乌金”。碳纳米管自身的独特性能决定了它在高新技术的诸多领域有着诱人的应用前景^[1], 已成为国际上的研究热点^[2]。

碳纳米管既是纳米材料又是管, 属一维纳米材料, 很容易发生团聚。碳纳米管团聚的原因有两个: 缠绕和大比表面积引起的高表面活化能。在实际应用过程中, 其团聚形态往往会破坏单根碳纳米管所表现出的优异的力学、电学特性, 从而限制了碳纳米管的应用^[3]。

碳纳米管通常采用超声波振荡为辅助手段的溶液方法来进行分散。目前常用的碳纳米管分散剂有两类: 第一类是由有机溶剂如三氯甲烷、丙酮与水组成的溶液^[4], 这类溶剂虽能分散碳纳米管, 但分散溶液只能保留几个小时; 第二类是由表面活性剂^[5]组成的分散剂, 常用的有十二烷基苯磺酸钠 (SDS)。

本文分别研究不同类型的表面活性剂对碳纳米管分散性的影响, 进而研究加入两种表面活性剂复配后对碳纳米管分散性的影响。通过记录分散的碳纳米管溶液的保存时间和 SEM 对分散效果进行分析和观察。

1 实验部分

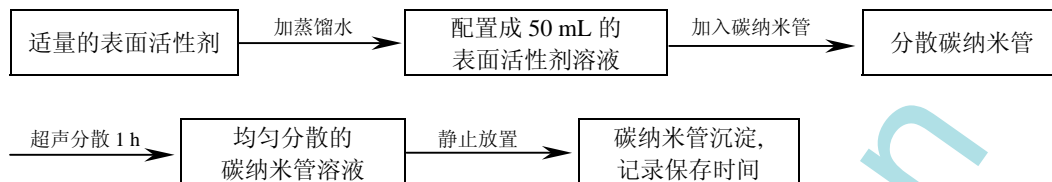
1.1 仪器与试剂

超声波清洗机: PTA/1006。激光光散射粒度分析仪 N4PLUS Infrared Fourier Transform Spectrometer 1730 PERKIN-ELMER。扫描电镜: JEOL(日本电子) JSM-5910LV。原子力显微镜: CSPM-200。全氟阳离子型表面活性剂: $F(C(CF_3)FCF_2O)_2C(CF_3)CONH(CH_2)_3N(C_2H_5)_2CH_3$ IFC-134, 中科院上海有机化学研究所制造。十二烷基苯磺酸钠, 广州市化学试剂玻璃仪器批发部。十二烷基磺酸钠, 化学纯, 中国医药(集团)上海化学试剂公司。十二烷基硫酸钠, 化学纯, 天津市大茂化学仪器供应站。乳化剂 OP, 化学纯, 浙江温州市化工试剂厂出品。

收稿日期: 2004-12-30

作者简介: 曹建明 (1963—), 男, 江苏南通人, 讲师, 物理化学硕士, 从事纳米材料制备与性能研究。

1.2 实验流程



1.3 实验操作

(1) 取若干 50 mL 容量瓶, 选取不同类型的表面活性剂, 以不同浓度配制成碳纳米管的悬浮液, 然后用超声波振荡, 通过改变超声时间和水温来研究碳纳米管的分散性, 记录保存时间。

(2) 选出保存时间长、分散效果好的样品用激光光散射粒度分析仪测量其粒径。

(3) 将分散效果好的碳纳米管的溶液滴在用超声波清洗干净的硅片上, 用扫描电镜观察, 检验碳纳米管分散的效果。

2 结果与讨论

2.1 碳纳米管的分散

2.1.1 阳离子型表面活性剂对碳纳米管分散性的影响

以蒸馏水为溶剂, 超声波振荡 1 h 的条件下, 研究 FC-134 浓度为 0.04~0.40 g/L 时对碳纳米管分散性的影响, 根据保存时间确定表面活性剂的效果。由图 2 可以看到, Fc-134 的浓度为 0.10 g/L 时, 碳纳米管的分散性较好, 保存时间最长为 13 h, 其次是浓度为 0.05 g/L 时, 保存时间为 12 h。

2.1.2 阴离子型表面活性剂对碳纳米管分散性的影响

以蒸馏水为溶剂, 超声波振荡 1 h 的条件下, 研究十二烷基苯磺酸钠浓度为 0.08~0.56 g/L 时对碳纳米管分散性的影响, 根据保存时间确定表面活性剂的效果。

由图 3 可以看到, 随着十二烷基苯磺酸钠浓度的增加, 保存时间增加, 当浓度为 0.24 g/L 时, 分散性最好; 随着浓度继续增加, 保存时间下降, 当浓度增加到 0.48 g/L 时, 保存时间下降到 0。

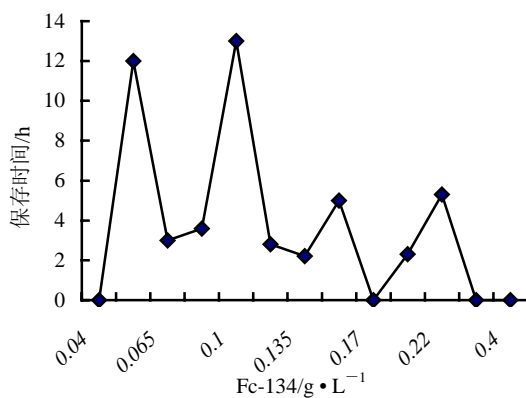


图 2 FC-134 对碳纳米管分散性的影响

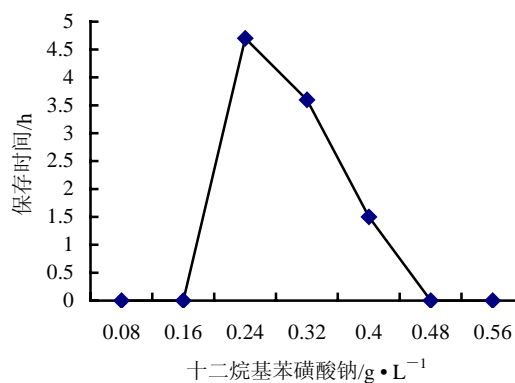


图 3 十二烷基苯磺酸钠对碳纳米管分散性的影响

2.1.3 非离子型表面活性剂对碳纳米管分散性的影响

以蒸馏水为溶剂, 超声波振荡 1 h 的条件下, 研究加入乳化剂 OP 为 10~40 mL 对碳纳米管分散性的影响, 根据保存时间确定表面活性剂的效果。

由图 4 可以看出, 随着乳化剂 OP 的量增加, 保存时间增加, 当加入 30 mL 乳化剂作分散剂, 碳纳米管的保存时间达到最高值; 随着乳化剂 OP 的量增加, 保存时间急速下降, 当乳化剂 OP 为 35 mL 时, 保存时间下降为 0。

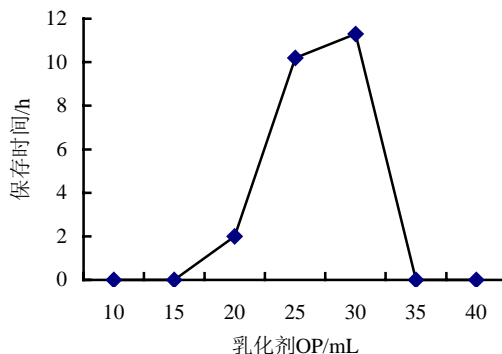


图 4 乳化剂 OP 对碳纳米管分散性的影响

2.1.4 阴阳离子型表面活性剂复配对碳纳米管分散性研究

以蒸馏水为溶剂, 超声波振荡 1 h, 研究不同浓度的十二烷基硫酸钠和十六烷基三甲基溴化铵复配后对碳纳米管分散性的影响, 根据保存时间确定表面活性剂的效果。

从表 1 中可以知道, 以 0.40 g/L 十二烷基硫酸钠复配 0.10 g/L 十六烷基三甲基溴化铵的分散效果最好, 保存时间最长, 为 12 h。

表 1 十二烷基硫酸钠和十六烷基三甲基溴化铵复配后对碳纳米管分散性研究

十二烷基硫酸钠/g·L ⁻¹	十六烷基三甲基溴化铵/g·L ⁻¹	超声时间/h	保存时间/h
0.20	0.02	1	0
0.20	0.04	1	2.5
0.20	0.08	1	2.5
0.20	0.12	1	0
0.20	0.14	1	0.75
0.20	0.16	1	3
0.20	0.20	1	10
0.40	0.02	1	4
0.40	0.04	1	0
0.40	0.06	1	0
0.40	0.08	1	4.5
0.40	0.10	1	12
0.40	0.12	1	0
0.40	0.14	1	4
0.40	0.16	1	0

以蒸馏水为溶剂, 超声波振荡为 1 h, 研究不同浓度的十二烷基苯磺酸钠复配 FC-134 对碳纳米管分散性影响, 根据保存时间确定表面活性剂的效果。从表 2 可以看出, 十二烷基苯磺酸钠 0.08 g/L、Fc-134 浓度为 0.12 g/L 时分散性最好, 保存时间最长。

表2 十二烷基苯磺酸钠和 FC-134 复配对碳纳米管分散性影响

十二烷基苯磺酸钠/ $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	FC-134/ $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	超声时间/h	保存时间/h
0.08	0.016	1	6
0.16	0.016	1	4.5
0.24	0.016	1	0
0.48	0.016	1	0
0.56	0.016	1	10
0.64	0.016	1	0
0.08	0.032	1	2.5
0.16	0.032	1	0
0.40	0.032	1	0
0.48	0.032	1	3.5
0.56	0.032	1	2.5
0.64	0.032	1	0
0.08	0.04	1	1
0.08	0.08	1	3.5
0.08	0.12	1	84
0.08	0.16	1	3.5

以蒸馏水为溶剂, 超声波振荡 1 h, 研究不同浓度的十二烷基磺酸钠和 Fc-134 复配后对碳纳米管分散性的影响, 根据保存时间确定表面活性剂的效果。

表3 十二烷基磺酸钠和 FC-134 复配对碳纳米管分散性的影响

十二烷基磺酸钠/ $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	Fc-134/ $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	超声时间/h	保存时间/h
0.04	0.016	1	3
0.04	0.040	1	5
0.04	0.080	1	4
0.04	0.120	1	60
0.05	0.016	1	6.5
0.08	0.016	1	3
0.10	0.016	1	12
0.10	0.016	1	17
0.18	0.016	1	4
0.20	0.016	1	7
0.40	0.016	1	14

十二烷基磺酸钠和 Fc-134 复配后, 改善了碳纳米管的分散性, 比加一种表面活性剂好。从表 3 中可以看出, 十二烷基磺酸钠 0.05 g/L、Fc-134 浓度为 0.12 g/L 时, 碳纳米管的分散性最好, 保存时间最长。

以蒸馏水为溶剂, 超声波振荡 1 h 的条件下, 研究十二烷基硫酸钠复配 Fc-134 对碳纳米管分散性的影响, 根据保存时间确定表面活性剂的效果。

由表 4 可以看出, 复配后, 碳纳米管的分散性得到了改善, 保存时间延长, 说明碳纳米管分散的稳定性得到改善。

表 4 十二烷基硫酸钠复配 Fc-134 对碳纳米管分散性影响

FC-134/g·L ⁻¹	十二烷基硫酸钠/g·L ⁻¹	超声时间/h	保存时间/h
0.02	0.20	1	5
0.02	0.40	1	8
0.40	0.016	1	2.5
0.40	0.032	1	6

2.2 激光粒度仪的表征

用激光粒度仪分析碳纳米管的粒度, 研究用表面活性剂分散碳纳米管的分散性。由图 5 和表 5 可以看出, 此碳纳米管在无水乙醇中分散后的粒径为 571.0 nm。

2.3 扫描电镜观察与分析

用扫描电镜观察碳纳米管的分散情况。图 6 和图 7 显示的碳纳米管的分散效果很好, 没有缠绕, 可以分出单根很长的碳纳米管, 证明这种分散碳纳米管的方法有效。

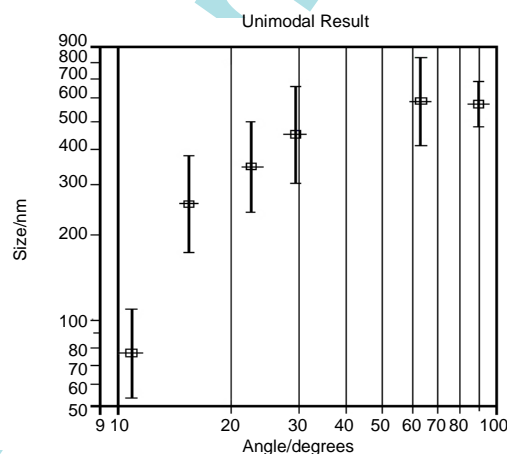


图 5 碳纳米管粒径图

表 5 碳纳米管粒径分析表

散射角/°	10.9	15.4	22.5	29.5	63.2	90.0
粒径/nm	76.9	256.2	345.3	447.5	584.2	571.0
测量时间/s	180	180	120	120	90	60

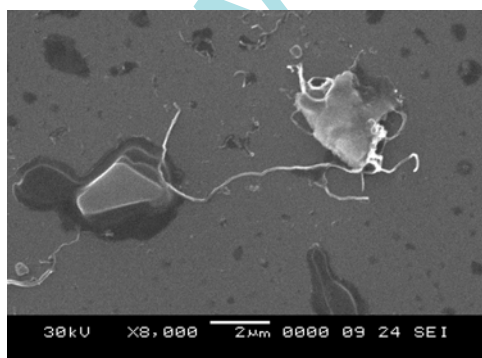


图 6 浓度为 0.10g/L 的 Fc-134 作为分散剂的碳纳米管



图 7 浓度为 0.12g/L 的 Fc-134 和 0.08g/L 的十二烷基苯磺酸钠作为分散剂的碳纳米管

3 结论

(1) 阴阳离子复配, 在 0.08 g/L 的十二烷基硫酸钠与 0.12 g/L 的 Fc-134 复配时, 碳纳米管分散的稳定性最好, 保存时间为 84 h; 其次为 0.04 g/L 十二烷基磺酸钠与 0.12 g/L 的 Fc-134 复配, 碳纳米管的稳定性好, 保存时间为 60 h。

(2) 仅加一种表面活性剂时, 0.10 g/L 的 Fc-134 对碳纳米管分散的稳定性最好, 碳纳米管在纯水中无法分散。

(3) SEM 观察表明: 碳纳米管完全分散, 可分离出无缠绕的单根碳纳米管。激光粒度分析显示了碳纳米管粒径小于 600 nm。

参考文献:

- [1] Ebbesen T W. Carbon nanotubes [J]. Phys Today, 1996, 381: 678.
- [2] 杨邦朝, 陈金菊, 冯哲圣. 碳纳米管的物性及应用. 电子元件与材料, 2003(5): 44-46
- [3] 王焱, 吴珺, 魏飞, 等. 碳纳米管团聚结构的电镜研究[J]. 电子显微镜学报, 2002, 21: 422-427.
- [4] Cho Y R, Lee J H, Song Y H, *et al.* Photolithography-based carbon nanotubes patterning for field emission displays [J]. Mater Sci Eng, B79, 2001, 128.
- [5] Kim P, Lieber C M. Nanotube nanotweezers[J]. Science, 1999, 286: 2148.

The Research on Dispersion Property of Carbon Nanotubes in Water

CAO Jian-ming

(Shenzhen University, Shenzhen, Guangdong 518060, China)

Abstract: With the supersonic as a supplementary tool, the effects of cationic and anionic surfactants, and their mixtures on the dispersion of carbon nanotubes were studied in the solvent of water. The preserved time of dispersed carbon nanotubes solution was determined. The dispersion of carbon nanotubes was observed by SEM. The properties of the dispersed carbon nanotubes were investigated by infrared absorption spectrum

Keywords: carbon nanotubes, surfacant, dispersion

欢迎投稿, 欢迎订阅, 欢迎刊登广告