

试验与研究

碳纳米管分散性的研究

龚晓钟,汤皎宁,古坤明,杨钦鹏

(深圳大学 理学院,广东 深圳 518060)

[摘要] 本文采用加入不同类型的表面活性剂和表面活性剂的复配,并用超声波振荡方法,研究碳纳米管在有机溶剂中的分散状态。通过沉降时间观察其分散性,采用激光粒度仪、扫描电镜、原子力显微镜对分散效果进行进一步分析。研究结果表明,用一定浓度的阳离子型全氟表面活性剂和阴离子型表面活性剂互配作为分散剂使碳纳米管达到很好的分散效果。

[关键词] 碳纳米管;表面活性剂;分散性

Study of Dispersion of Carbon Nanotubes

Gong Xiaozhong, Tang Jiaoning, Gu Kunming, Yang Qinpeng

(School of Science, Shenzhen University, Shenzhen 518060, China)

Abstract: In this paper, carbon nanotubes were dispersed in traditional organic solvents incorporated with various surfactants or surfactant mixtures by ultrasonic agitation. Then the dispersity was evaluated with settlement time. And laser particle size analyzer, SEM and AFM were employed to confirm the results. It's found that the carbon nanotubes were dispersed very well in the mixture of cationic perfluoro-surfactant and anionic surfactant with an appropriate concentration.

Keywords: carbon nanotubes; surfactant; dispersion

目前碳纳米管的制备方法已日臻完善,但制备出的碳纳米管常呈团聚形态。在实际应用过程中,团聚形态往往会破坏单根碳纳米管所表现出的优异力学电学特性,限制了深入研究碳纳米管的性能与应用^[1]。因此,碳纳米管的有效分散已成为实际应用中必不可少的步骤。

碳纳米管的分散程度在复合材料改性^[2]、纳米器件的制造^[3,4]及光学应用^[5]方面直接与材料的性能密切相关,碳纳米管的分散是其在应用过程中关键的一环。其研究的内容包括两个方面:如何使碳纳米管分散。如何克服碳纳米管的表面活性能,以防团聚。现在国内虽已对碳纳米管的分散进行了一定的探索,但却未能达到系统化、定量化的程度。因此,对碳纳米管在不同条件下所形成的不同分散形态应该进行更加深入细致的研究与探讨。

1 实验

1.1 试剂

无水乙醇 分析纯 天津市大茂化学试剂厂;丙酮 分析纯 天津市大茂化学试剂厂;

FC-134;中科院上海有机化学研究所制造;

十六烷基三甲基溴化铵 分析纯 新华活性材料研究所;

十二烷基苯磺酸钠 分析纯 广州市化学试剂玻璃仪器批发部;

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。

1.2 实验流程

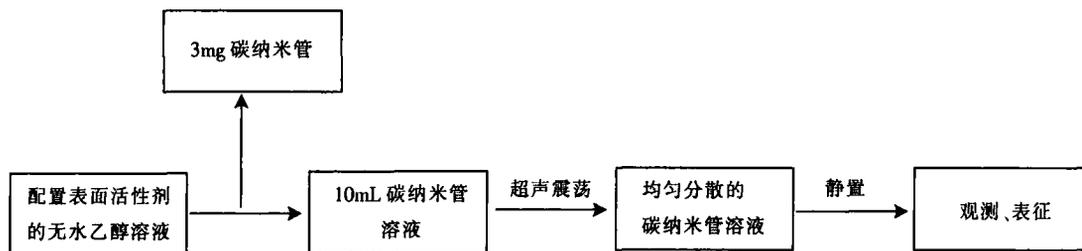


图1 碳纳米管分散过程

[收稿日期] 2005-02-22

[基金项目] 广东省自然科学基金资助项目(021286);深圳市基金资助项目(04011311)

[作者简介] 龚晓钟(1960-),女,福建福州人,硕士,副教授,主要研究方向:物理化学教学及纳米材料制备、性能研究。

1.3 样品表征

采用 COULTER N4型激光光散射仪观测碳纳米管径及分布情况。测试条件:温度为 20.0, 散射角度为 23.0°, 30.1°, 62.6°, 90.0°, 散射时间为 300s, 300s, 180s, 180s; 收集数据范围为 1.0~3000nm, 主要观察 90.0° 的管径大小。选取均匀分散的碳纳米管溶液滴于经预处理的抛光硅片上, 采用 JEOL (日本电子) JSM - 5910LV 扫描电镜及 CSPM - 2000 原子力显微镜观察碳纳米管的分散情况。采用 PERKIN - ELMER 1730型红外光谱仪对碳纳米管溶液进行结构分析。采用 NETZSCH STA 409 PG/PC 差热分析仪在温度为 25~1000, 扫描升温速度为 20 /min, 氧氮比为 1:3 的条件下, 研究碳纳米管热性能。

2 实验结果与讨论

2.1 实验原理

由于碳纳米管颗粒很小, 比表面积很大, 管间具有很强的范德华力, 因而常常出现缠结现象, 本文通过在溶剂中加入表面活性剂来降低碳纳米管表面张力, 改变体系界面状态而达到分散的目的。要达到均匀的分散度, 物质分子间的内聚力应低于物质分子与溶剂分子间的吸引力, 所以溶剂的选择会影响分散过程的进行^[6]。由于碳纳米管具有疏水效应, 所以在水中直接分散的效果较差; 而在乙醇溶剂中, 加入的表面活性剂吸附在碳纳米管上, 防止或降低碳纳米管的聚集作用及相互缠绕现象。我们采用乙醇作为溶剂, 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, 利用超声振荡方法研究碳纳米管的分散。

2.2 不同表面活性剂对碳纳米管分散形态的影响

研究在含有 3mg 碳纳米管的无水乙醇悬浮液中加入一定浓度表面活性剂后的稳定性, 见图 2。

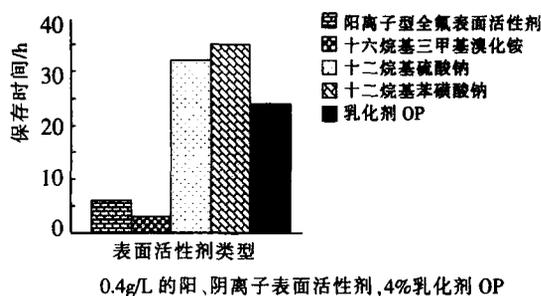


图 2 不同表面活性剂对碳纳米管分散形态的影响

由图 2 可看出, 在此浓度下, 用阴离子型表面活性剂十二烷基苯磺酸钠和十二烷基硫酸钠作为分散剂分散碳纳米管的效果最好, 非离子型表面活性剂 OP 的分散作用居中, 而阳离子型表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵、全氟表面活性剂的分散效果最差。

2.3 超声振荡时间对碳纳米管分散形态的影响

在不同的超声振荡时间下, 对比碳纳米管分散形态的差异。用 0.1g/L FC - 134 作为分散剂, 加入碳纳米管后超声, 静置观察, 其沉降情况见表 1。

表 1 碳纳米管在不同超声时间的分散形态

序号	表面活性剂类型	表面活性剂浓度 / (g · L ⁻¹)	超声时间 / h	保存时间 / h
1	FC - 134	0.1	0.5	3
2	FC - 134	0.1	1	13
3	FC - 134	0.1	4	25
4	FC - 134	0.1	6	24.5

从表 1 中可以明显看出, 延长超声振荡时间后碳纳米管的稳定性大大加强。这是由于在超声场中, 频率超声波所产生的“超声空化气泡”爆炸时释放出巨大的能量, 产生局部的高温高压环境和具有强烈冲击力的微射流。这种空化作用有利于微小颗粒的形成, 还可以对团聚起到剪切作用。另外, 超声空化作用在形成的颗粒表面上产生的大量微小气泡又进一步抑制了颗粒的凝结和长大^[7]。

2.4 表面活性剂浓度对碳纳米管分散形态的影响

对比阴离子型表面活性剂 (十二烷基硫酸钠、十二烷基苯磺酸钠) 浓度对碳纳米管分散形态的差异。取 30mg 碳纳米管加入无水乙醇和表面活性剂, 超声振荡后得到的碳纳米管悬浮分散液, 静置观察, 结果见图 3 及图 4。

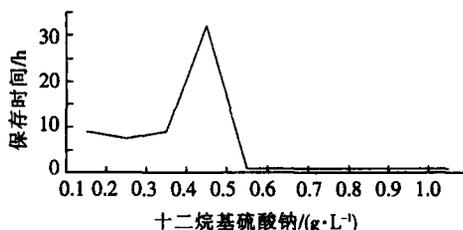


图 3 改变十二烷基硫酸钠浓度对碳纳米管分散形态的影响

由图 3 看到, 随着十二烷基硫酸钠浓度的增大, 碳纳米管的稳定性增加, 当十二烷基硫酸钠浓度达到 0.4g/L 时, 碳纳米管稳定性最大, 超过此浓度后碳纳米管的稳定性开始下降。

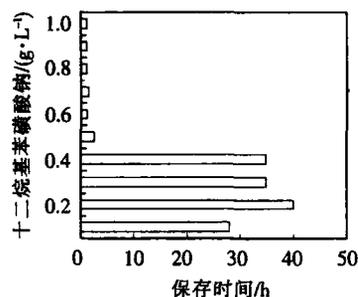


图 4 改变十二烷基苯磺酸钠浓度对碳纳米管分散形态的影响

由图 4 可以看出, 十二烷基苯磺酸钠浓度在 0.2g/L 下分散碳纳米管的效果最好, 超过这个浓度时, 碳纳米管稳定性反而下降。图 3 及图 4 都说明了阴离子型表面活性剂浓度对改善碳纳米管分散性有重要的影响。过高浓度的分散剂反而会使分散性降低。这是由于表面活性剂在碳纳米管表面形成了饱和吸附, 再增大表面活性剂的浓度, 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的表面活性剂分子而使碳纳米管稳定性下降。

2.5 表面活性剂复配对碳纳米管分散形态的影响

2.5.1 阴离子型表面活性剂间复配对碳纳米管分散形态的影响

用 0.10g/L 的十二烷基苯磺酸钠复配 0.10g/L、0.20g/L、0.30g/L 和 0.40g/L 的十二烷基硫酸钠,加入碳纳米管后超声振荡,静置观察,结果见图 5。

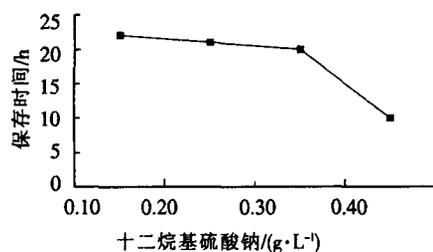


图 5 0.1g/L 的十二烷基硫酸钠对碳纳米管分散性的影响

2.5.2 非离子型和阴离子型表面活性剂复配对碳纳米管分散性研究

0.05g/L 的十二烷基苯磺酸钠与 1.5%、2.0%、2.5% 和 3.0% 的乳化剂 OP 复配,所加碳纳米管为 1.5mg,超声振荡,静置后观察见图 6。

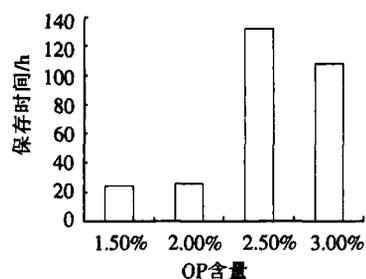


图 6 0.05g/L 的十二烷基苯磺酸钠复配乳化剂 OP 对碳纳米管分散性的影响

由图 6 可以看出碳纳米管悬浮液的稳定性很好,0.05g/L 的十二烷基苯磺酸钠复配 2.5% 的乳化剂 OP 能保存 5.5 天。其次是 0.05g/L 的十二烷基苯磺酸钠与 3.00% 乳化剂复配后能使碳纳米管悬浮液保存 4 天。实验说明当阴离子表面活性剂与非离子表面活性剂复配后吸附在碳纳米管上的效果最好,十分有效地防止了碳纳米管的聚集作用。

2.6 样品表征

2.6.1 SEM 和 AFM 观察分析碳纳米管分散

2.6.1.1 碳纳米管分散的 SEM 图

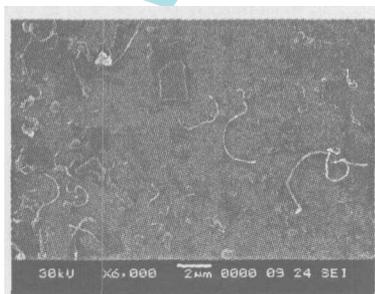


图 7

图 7 中我们可看到数根分散的碳纳米管。局部进一步放大可看到单根碳纳米管,见图 8。

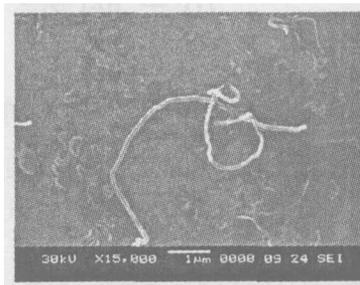


图 8

2.6.1.2 碳纳米管分散的 AFM 图

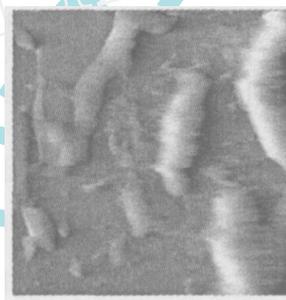


图 9 碳纳米管分散的 AFM 图

从图 9 中也可看到碳纳米管呈现单根分散的状态。其粒度分析结果见图 10。

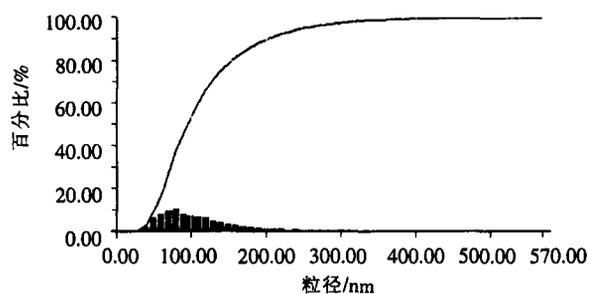


图 10 粒度分布图

从图 10 可知:粒径为 50.00nm 占 10% 左右;粒径为 90.00nm 占 50% 左右;200nm 以下的粒子占 90% 左右。

2.6.2 激光光散射粒度分析仪测量碳纳米管的粒径

用激光光散射粒度分析仪测量碳纳米管的粒径,结果见表 2。

表 2 激光光散射粒径测量数据

Angle	Mean Dia /nm	Std. Dev /nm	Polydispersity Index	Run Time/s
52.2°	149.0	Broad	0.668	90
90.0°	159.8	Broad	0.374	60

从表 2 中知碳纳米管的粒径为 159.8nm。

(下转第 18 页)

致。

4 结论

本文在前人研究的基础上,分析了PS超临界CO₂微孔塑料挤出成型中气泡核自由长大的机理,选用球形模型来表征气泡核自由长大的过程,选择Dewitt本构方程,并利用守恒定律和理想气体状态方程,建立了气泡核自由长大阶段的数学模型。

通过对数学模型进行数值求解,研究讨论了成核数对气泡核自由长大的影响,并采用不同收敛半角的成型机头进行挤出发泡实验来验证理论预测值的正确性,并得出结果:当其他加工条件不变时,增加气泡的成核数,气泡长大的最终平均半径变小。因此,在制备微孔塑料时,我们可以通过增加气泡的成核数来改善制品的泡孔结构。这对微孔塑料的研究和制备具有一定的指导作用。

参考文献

- [1]吴舜英,徐敬一. 泡沫塑料成型(第二版)[M]. 北京:化学工业出版社,1999.
- [2][美]James F. Stevenson. 聚合物成型加工新技术[M]. 北京:化学工业出版社,2004.
- [3]C. D. Han, H. J. Yoo. Studies on structural foam processing. Bubble growth during mold filling[J], Poly Eng Sci, 1981, 21(9): 518.
- [4]Papanastasiou AC, Scriven LE and Macosko CW. Bubble Growth and Collapse in Viscoelastic Liquids Analyzed[J], Non-Newtonian Fluid Mechanics, 1984, 16: 53 - 75.

- [5]M. Amon, C. D. Denson. A study of the dynamics of foam growth: analysis of the growth of closely spherical bubbles[J], Poly Eng Sci, 1998, 24(13): 1026.
- [6]Arefmanesh A, Advani SG and Michaelides EE. A Numerical Study of Bubble Growth During Low Pressure Structure Foam Molding Process[J], Poly Eng Sci, 1990, 30(20): 1330 - 1337.
- [7]Arefmanesh A, Advani SG. Nonisothermal Bubble Growth in Polymeric Foams[J], Poly Eng Sci, 1995, 35(3): 252 - 260.
- [8]DAN IEL F. BALDWIN, CHUL B. PARK, NAM P. SUH. An Extrusion System for the Processing of Microcellular Polymer Sheets: Shaping and Cell Growth Control[J], Poly Eng Sci, 1996, 36(10): 1425 - 1435.
- [9]刘喜旺. 高聚物熔体中气泡成长动力学研究[D]. 广州:华南理工大学,1990.
- [10]李双宝. 非等温条件下挤出气泡成型与定型过程的研究[D]. 广州:华南理工大学,1996.
- [11]田森平. 挤出发泡成型中气泡膨胀过程的数学模型研究及简化[D]. 广州:华南理工大学,1999.
- [12]RODEHEAVER B A, COLTON J S. Open-celled microcellular thermoplastics foam[J]. Poly Eng Sci, 2001, 41(3): 380 - 400.
- [13]牟文杰. 动态条件对微孔塑料用超临界CO₂发泡成核的影响[D]. 广州:华南理工大学,2003.
- [14]陈国华. 超临界CO₂/PS挤出微孔发泡理论与实验研究[D]. 广州:华南理工大学,1998.
- [15]牟文杰,吴舜英. 拉伸作用对采用超临界CO₂发泡时气泡成核的影响[J]. 工程塑料应用,2004, 32(5): 29 - 31.

(上接第9页)

3 结论

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波振荡方法,研究在无水乙醇中对碳纳米管分散性的影响,通过沉降时间观察对碳纳米管分散性做初步分析,并用激光粒度仪、扫描电镜、原子力显微镜对碳纳米管进行表征和分析。实验结果表明:

(1)阴离子型表面活性剂复配非离子型全氟表面活性剂使碳纳米管分散性的效果最好,其中,0.05g/L的十二烷基苯磺酸钠复配2.5%的乳化剂OP能保存5.5天。其次是0.05g/L的十二烷基苯磺酸钠与3.00%乳化剂复配后能使碳纳米管悬浮液保存4天。

(2)延长超声振荡时间,可以显著提高碳纳米管的分散程度。

(3)用激光散射粒度仪测量碳纳米管在无水乙醇中分散的粒径,所设温度为25.0℃,散射角度为90.0°,收集数据为159.8nm。

(4)用扫描电镜分析及证明了碳纳米管在硅片上具有优异的分散性能,可以分离出单根很长的单根碳纳米管。

参考文献

- [1]王珪,吴琨,魏飞,等. 碳纳米管团聚结构的电镜研究[J]. 电子显微学报,2002, 21: 422 - 427.
- [2]Sandler J, Shaffera MSP, Prasseb T, et al. Development of a dispersion process for carbon nanotubes in an epoxy matrix and the resulting electrical properties[J]. Polymer, 1999, 40: 5967 - 5971.
- [3]张宇军,李鹏,胡元中,等. 碳纳米管的操纵和剪切[J]. 科学通报,2002, 47: 1066 - 1070.
- [4]Dresselhaus Mildred S, Dresselhaus Gene, Avouris Phaedon. Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties, and Applications[M]. New York: Springer, 2000. 148 - 151, 381 - 383.
- [5]Mishra SR, Rawat H S, Mehendale S C, et al. Optical limiting in single-walled carbon nanotube suspension[J]. Chemical Physics Letters, 2000, 317: 510 - 514.
- [6]Dresselhaus Mildred S, Dresselhaus Gene, Avouris Phaedon. Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties, and Applications[M]. New York: Springer, 2000. 148 - 151, 381 - 383.
- [7]王文亮,李东升,侯向阳,等. 超声辐射沉淀法纳米ZnO的制备与表征[J]. 化学研究与应用,2001, 13(2): 157 - 159.