

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.06.003

碳纳米杂化材料的分散性及分散稳定性研究^{*}

吴俊青,俞科静,钱坤,王梦蕾

(江南大学生态纺织教育部重点实验室,江苏无锡 054000)

摘要:将酸化石墨烯、羟基化多壁碳纳米管通过超声离心等物理方法合成碳纳米管/石墨烯杂化材料以及用化学多步法合成碳纳米管/石墨烯杂化材料,按照 0.1 mg/mL 分别分散于四氢呋喃溶剂中超声 72 h 制备碳纳米材料的分散液,并将分散液静置 24 h。通过紫外光谱证明所用碳纳米杂化材料已成功合成,同时通过紫外光谱、显微镜扫描和沉淀实验表征碳纳米材料的分散性及分散稳定性。结果表明,相比于碳纳米管、石墨烯和物理法合成碳纳米管/石墨烯杂化材料,化学多步法合成的碳纳米管/石墨烯杂化材料具备更优异的分散性及分散稳定性,这要归因于分散好的碳纳米管先与聚丙烯酰氯反应,以初步抑制碳纳米管的团聚,其次将其再与石墨烯反应,这样碳纳米管和石墨烯就通过聚丙烯酰氯连接在一起,构建出三维结构,抑制碳纳米管的重新团聚和石墨烯片层的叠加。

关键词:羟基化多壁碳纳米管;酸化石墨烯;杂化材料;分散稳定性

中图分类号: TQ317 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2015)06-0011-05

Study of Dispersion and Dispersion Stability for Carbon Nano-Hybrid materials

Wu Junqing, Yu Kejing, Qian Kun, Wang Menglei

(School of Textile and Clothing, Jiangnan University, Wuxi 054000, China)

Abstract : The different suspensions were prepared by adding GnPs-OH, MWCNTs-OH, hybrid materials(physical method) and hybrid materials(chemical multi-step) into the tetrahydrofuran(THF) according to 0.1 mg/mL and sonicated for 72 h. Then the suspensions were placed for 24 h. The successful preparation for hybrid materials was proved by the UV spectrum. The dispersion and dispersion stability of suspensions were characterized by the UV spectrum, optical microscopy and sedimentation tests. The results show that hybrid materials (multi- step) own the excellent dispersion and dispersion stability when comparing to the GnPs-OH, MWCNTs-OH and hybrid materials (physical method). The reason may be explained as followings: the PACl can react with well dispersion MWCNTs-OH to slightly inhibit aggregation of MWCNTs-OH. Then GnPs-OH is put into reaction product to prepare hybrid material. So the bridge of PACl could link MWCNTs-OH and GnPs-OH together closely while three-dimensional(3D) structure hybrid materials is prepared. The special 3D structure could inhibit MWCNTs-OH re-aggregation and re-segregation to a certain extent.

Keywords : MWCNTs-OH ; GnPs-OH ; hybrid material ; dispersion stability

自 2004 年单层石墨烯被发现以来^[1],它就以其优异的力学性能和化学稳定性受到极大的关注。单层石墨烯为规则六方堆成的二维晶体,是由碳原子形成 σ 键和 π 键通过共价键结合而成的,为目前发现的最薄层状材料,也是世界上最硬的材料^[2]。但是之前的研究表明,因其在制备过程中受它自身彼此片层之间的范德华力的作用而造成片层的叠加以致它在使用过程中并没有预想中的好效果^[3]。碳纳米管可以被看作是由石墨烯片层卷绕而成的,于 1991 年发现的碳纳米管也因其优异的力学、电学性能引起大家广泛的研究^[4]。多壁碳纳米管(MWCNTs)层层之间通过范德华力结合在一起^[5],加之它巨大的比表面积和长径比,使其极易形成团

聚或缠绕^[6]。因此石墨烯和碳纳米管的分散问题成为它们在聚合物中广泛应用的极大限制。为改善碳纳米材料的分散性能,Liang Yue 等^[7]通过调整石墨烯和碳纳米管在树脂基体中的比例,得出当碳纳米管与石墨烯之比为 8 : 2 时,可以达到最佳的分散效果。Fan Haosen 等^[3]研究了将一维的碳纳米管引入二维的石墨烯片层中形成一种三维的网络结构,这样就可以使碳纳米管嵌插在石墨烯片层中,增

^{*}国家自然科学基金青年基金项目(51203062,51302110),产学研联合创新资金 -- 前瞻性联合研究项目(BY2013015-31, BY2013015-32, BY2014023-14, BY2014023-15)

联系人:俞科静,副教授,主要从事复合材料的研究

收稿日期:2015-03-26

大石墨烯片层间的距离,抑制两者的团聚以提高它们的分散性。笔者通过多步法已成功制备出碳纳米管/石墨烯杂化材料^[8]:首先对碳纳米管进行超声分散处理,再以聚合物聚丙烯酰氯为桥梁,使其与碳纳米管发生反应,最后再将生成的物质和分散好的酸化石墨烯发生反应。笔者主要通过对分析几种碳纳米材料的分散性,得出化学多步法制备的碳纳米管/石墨烯杂化材料具备优异的分散性和分散稳定性,为实现碳纳米材料在聚合物中的更好应用创造了条件。

1 实验部分

1.1 主要原材料

羟基化多壁碳纳米管(以下简称碳纳米管):直径20~40 nm,纯度为97%,深圳市纳米港有限公司;

石墨烯微片:厦门凯纳石墨烯技术有限公司;

丙烯酰氯:97%,上海百灵威科技有限公司;

浓硝酸:纯度68%,国药集团化学试剂有限公司;

浓硫酸,纯度98%,国药集团化学试剂有限公司;

四氢呋喃(THF):国药集团化学试剂有限公司。

1.2 主要设备与仪器

紫外可见分光光度计:UV-2802S型,尤尼柯(上海)仪器有限公司;

透射电子显微镜:H-800-1型,日本日立公司;

超景深电子显微镜:VH-S30 KEYENCE型,日本Keyence公司;

单反相机:550D型,日本佳能公司。

1.3 试样制备

(1) 石墨烯微片的氧化。

将600 mg的石墨烯微片置于30 mL的浓硫酸中,磁力搅拌6 h,再超声4 h,此时再添加10 mL浓硝酸于石墨烯微片中,磁力搅拌30 min。对此时得到的物质进行回流、过滤、真空干燥,便可得到酸化石墨烯^[9]。

(2) 碳纳米杂化材料的制备及分散。

物理法制备碳纳米杂化材料:参考文献[10],按照1 mg/mL将100 mg酸化石墨烯分散于100 mL去离子水中,超声4 h(频率100 Hz),将超声好的分散液置于离心管中离心20 min(转速4000 r/min),添加100 mg的碳纳米管于离心得到的上层清液中,并将下层液倒入上清液中,超声3 h

(频率50 Hz),将超声好的悬浮液离心30 min(转速4000 r/min)来移除不稳定的多壁碳纳米管,倒掉上层清液并加等量蒸馏水2次,离心除去不稳定的物质,于真空条件下干燥,则可得到碳纳米杂化材料。

化学多步法制备碳纳米杂化材料:在笔者之前的研究中^[8],利用丙烯酰氯合成的聚丙烯酰氯为桥梁,使其与分散良好的碳纳米管进行接枝反应,再按照石墨烯与碳纳米管质量比为1:1,将石墨烯与反应生成物反应,运用多步法成功制备出碳纳米管/石墨烯杂化材料。反应示意图见图1。

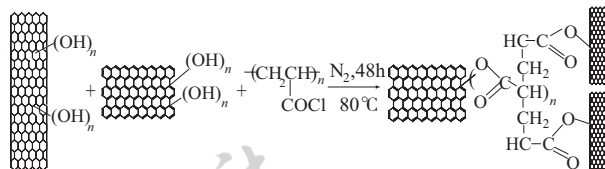


图1 化学多步法制备碳纳米杂化材料示意图

碳纳米材料的分散:将酸化石墨烯、碳纳米管、碳纳米管/石墨烯杂化材料(物理法)和碳纳米管/石墨烯杂化材料(化学多步法)按照0.1 mg/mL分散于THF溶剂中,并对其进行72 h超声处理得到分散液。

1.4 测试与表征

采用紫外可见分光光度计对分散液的分散性能进行表征;采用透射电子显微镜表征杂化材料的微观结构;通过超景深电子显微镜对分散液的细微全局观察并表征它的分散状态;通过对不同时间下的分散液拍照来宏观说明其分散性及分散稳定性。

2 结果与讨论

2.1 紫外光谱分析

紫外光谱是用于分析碳纳米材料分散状态的一种十分有效的表征手段^[11]。文献[12]表明,单层石墨烯和单个的碳纳米管更容易在紫外吸收区域产生吸收峰,而束状的碳纳米管和叠层的石墨烯片层则很难在这个区域产生吸收峰。图2是将碳纳米材料分散在THF溶剂中超声72 h之后对其进行紫外测试所得到的紫外光谱图。图2中酸化石墨烯片层的紫外吸收光谱,因实验所用为石墨烯片层,所以在190~260 nm左右没有吸收峰。碳纳米管在258 nm附近有很强的紫外吸收峰。物理方法合成的碳纳米管/石墨烯杂化材料相比于碳纳米管,它的峰值发生轻微移动,说明碳纳米管和石墨烯发生反应,合成了碳纳米管/石墨烯杂化材料。化学多步法合成的碳纳米管/石墨烯杂化材料,其吸收峰

约在 199 nm 处,相比于酸化石墨烯和碳纳米管曲线,说明碳纳米管/石墨烯杂化材料成功合成。从图 2 中可以很明显地看出,碳纳米管的吸收峰值最大,其次为物理方法合成杂化材料曲线,峰值最小的为化学多步法合成杂化材料。因为分散液是按照 0.1 mg/mL 比例分散的,所以在 0.1 mg 的碳纳米材料中,化学多步法合成的碳纳米管/石墨烯杂化材料中碳纳米管所占比例是最少的,这与碳纳米材料发生在 190~260 nm 吸收峰的最大峰值随分散液中单个碳纳米管浓度下降而降低相吻合^[13-14]。在 650 nm 左右,多步法合成杂化材料曲线的趋势发生了变化,呈现出较高的吸收值,这可能是由于分散液的分散状态发生了变化^[7]。

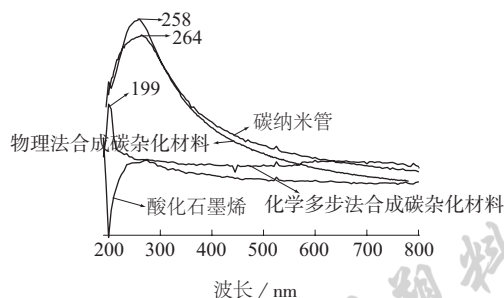


图 2 超声 72 h 后碳纳米材料的紫外光谱图

图 3 是将各种碳纳米材料超声 72 h 的分散液再静置 24 h 后进行紫外测试得到的结果。从图 3 可以看出,由于长时间的静置使得碳纳米管产生团聚以致碳纳米材料在 258 nm 附近的特征吸收峰消失,但吸光度最终达到稳定的时候,化学多步法合成碳杂化材料曲线仍处于最大值。因此可以表明通过聚丙烯酰氯先接枝碳纳米管,再将合成物质与石墨烯反应可以制备出分散性以及分散稳定性都优于碳纳米管和石墨烯的杂化材料。

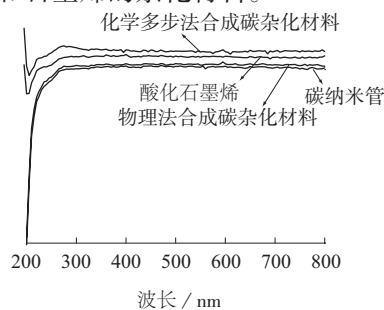
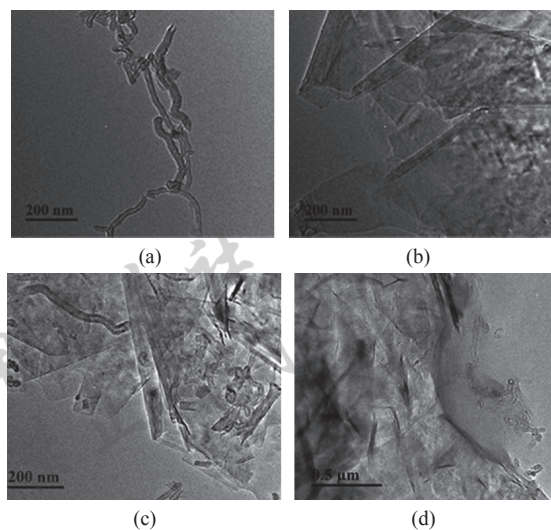


图 3 静置 24 h 后碳纳米材料的紫外光谱图

2.2 透射电镜表征

图 4 为不同碳纳米材料的透射电镜图。从图 4a 碳纳米管中可以看出,经过超声的碳纳米管的长度较长,并且单个碳纳米管彼此之间会团聚在一起,

这可能与碳纳米管彼此之间的范德华力作用有关。从图 4b 酸化石墨烯中可以看出,酸化石墨烯有明显的片层,且片层较薄。图 4c 为物理法制备的杂化材料,从图中可以清晰地看出,相较于图 4a,碳纳米管的长度变短,虽然小部分仍有团聚,但是还有部分嵌插在石墨烯的片层中。图 4d 所示的石墨烯和碳纳米管被聚丙烯酰氯包覆起来,并且通过聚合物将两者连接起来,形成稳定的三维结构的碳纳米管/石墨烯杂化材料。



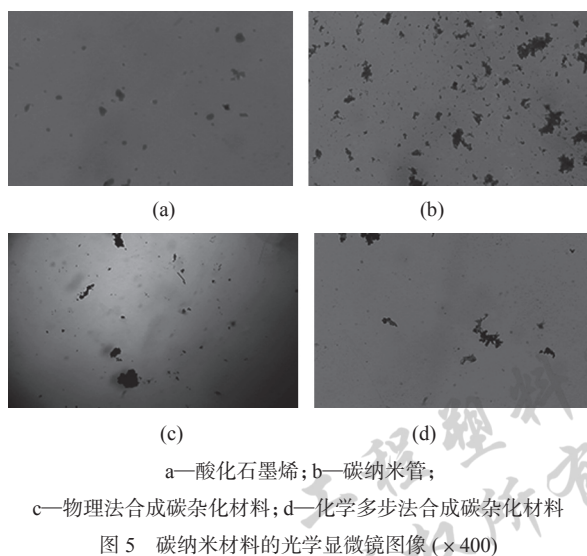
a—碳纳米管; b—酸化石墨烯;
c—物理法合成碳杂化材料; d—化学多步法合成碳杂化材料

图 4 碳纳米材料的透射电镜图

2.3 光学显微镜表征

光学显微镜图像是在微米尺度上表征碳纳米材料团聚以及分散状态的有效工具。图 5 为光学显微镜下放大 400 倍数时观察到的不同碳纳米材料的分散状态图。分散液是将碳纳米材料分散于 THF 中超声 72 h,再将分散液静置 24 h 得到的。图 5a 为酸化石墨烯片层的分散状态,因其片层较大,它在 THF 中呈现出很好的分散性^[15]。图 5b 为碳纳米管的分散照片,从图中可以看到较小尺寸的碳纳米管很多缠绕团聚在一起,这可能是由于碳纳米管本身具有较大的长径比,再加上碳纳米管彼此之间范德华力的影响^[16]。图 5c 是经过超声离心制备的碳纳米管-石墨烯杂化材料,相比碳纳米管,从图中可以看出在石墨烯的作用下,碳纳米管的团聚状况有些微改善,但还是会有部分碳纳米管因范德华力作用团聚在一起并将石墨烯片层包裹起来。图 5d 为化学多步法合成的碳纳米管/石墨烯杂化材料,相比于图 5a、图 5b 和图 5c,在相同浓度的分散液中,从

图 5d 可以看出较少并且分散十分均匀的物质,这可能是由于聚合物聚丙烯酰氯与碳纳米管反应产生的作用力大于碳纳米管彼此之间的范德华力而起到阻碍碳纳米管团聚的作用。同时由于石墨烯片层较大的比表面积和空间阻碍效应,也可以有效抑制碳纳米管的团聚。除此之外,石墨烯由聚合物和碳纳米管连接,可以被碳纳米管嵌插在其片层中从而减少与石墨烯片层的叠加,这就可进一步解释碳纳米管/石墨烯杂化材料具有优于碳纳米管和石墨烯的分散性。



2.4 沉淀实验

图 6 和图 7 分别为不同碳纳米材料在 THF 中超声 72 h 以及再静置 24 h 的照片。从图 6 可以清楚地看出,经过 72 h 的超声,酸化石墨烯、碳纳米管、物理方法制备的碳纳米管-石墨烯杂化材料和化学多步法合成的碳纳米管/石墨烯杂化材料都表现出很好的分散性。从图 7 中可以很明显地看出,静置 24 h 后碳纳米管几乎全部沉淀到试管的底部,只有少量的碳纳米管以絮状的形态分散在 THF 中,这可能是由于碳纳米管之间的范德华力使它们发生了重团聚。经过静置后,酸化石墨烯的颜色呈现为相对较均匀的灰色,这说明酸化石墨烯有相对较好的分散性,这可能是由于酸化石墨烯不同于碳纳米管的表面性能。经过物理方法超声离心合成的杂化材料在超声 72 h 后呈现非常好的分散性,但是静置 24 h 后出现类似于碳纳米管的情况,大部分物质沉淀在试管底部,这可能归因于碳纳米管和石墨烯没有形成稳定的连接,在继续超声的情况下,它们之间的作用遭到破坏,以致于碳纳米管彼此之间重新团

聚而发生沉淀。静置 24 h 后的化学多步法合成的杂化材料的分散液颜色呈黑棕色,并且上下层呈现非常均匀稳定的分散,一方面可能是由于碳纳米管通过聚丙烯酰氯和石墨烯紧密稳定地结合在一起,另一方面可能是由于一维的碳纳米管均匀地嵌插在二维的石墨烯片层中构建出三维结构,这样就可以抑制碳纳米管的重新团聚以及阻碍石墨烯片层的叠加。因此可以得出经过化学多步法合成的碳纳米管/石墨烯杂化材料在 THF 中有很稳定的分散性,这与紫外光谱图、透射电镜图和光学显微镜扫描图的结果一致。

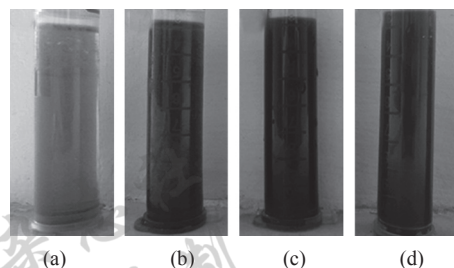


图 6 超声 72 h 后碳纳米材料的宏观照片

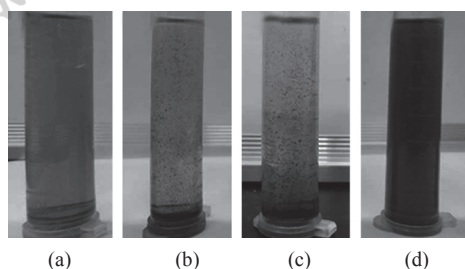


图 7 超声 72 h 再静置 24 h 后碳纳米材料的宏观照片

3 结论

将酸化石墨烯、碳纳米管通过超声离心等物理方法合成的碳纳米管/石墨烯杂化材料以及化学多步法合成的碳纳米管/石墨烯杂化材料,按照 0.1 mg/mL 分别分散于 THF 溶剂中超声振荡 72 h 制备碳纳米材料的分散液,并将分散液静置 24 h。经过紫外光谱、显微镜扫描和宏观的沉淀实验分析,可以得出通过不同的方法成功制备出了碳杂化材料,并且化学多步法制备的碳纳米管/石墨烯杂化材料在 THF 中具有很好的分散以及分散稳定性。通过对比分析得出,这可能归因于分散好的碳纳米管先与聚丙烯酰氯反应,以初步抑制碳纳米管的团聚,其次其再与石墨烯反应,这样碳纳米管和

石墨烯就通过聚丙烯酰氯连接在一起,构建出三维结构,抑制碳纳米管的重新团聚和石墨烯片层的叠加。

参考文献

- [1] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films[J]. Science Magazine, 2004, 306(5696):666-671.
- [2] Novoselov K S, Jiang D, Schedin F. Two-dimensional atomic crystals[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2005, 102(30):10451-10453.
- [3] Fan Haosen, Zhao Ning, Wang Hao, et al. 3D conductive network-based free-standing PANI-RGO-MWNTs hybrid film for high-performance flexible supercapacitor[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2(31):12340-12347.
- [4] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon[J]. Nature, 1991, 354(6348): 56.
- [5] Antunes M, Velasco J I. Multifunctional polymer foams with carbon nanoparticles[J]. Progress in Polymer Science, 2013, 39(3):486-509.
- [6] 姚武, 陈雷, 刘小艳. 碳纳米管分散性研究现状 [J]. 材料导报, 2012, 27(5):23-25.
Yao Wu, Chen Lei, Liu Xiaoyan. Research status of the dispersion of carbon nanotubes[J]. Material Review, 2012, 27(5):23-25.
- [7] Liang Yue, Gholamreza P, Seyed A M, et al. Epoxy composites with carbon nanotubes and graphene nanoplatelets-Dispersion and synergy effects[J]. Carbon, 2014, 78(2):268-278.
- [8] Jia Yuchen, Yu Kejing, Qian Kun. Facile approach to prepare multi-walled carbon nanotubes / graphene nanoplatelets hybrid materials[J]. Nanoscale Research Letters, 2013, 8(1):243-246.
- [9] Wei Wei, Zhang Chen, Du Zhongjie, et al. Assembly of fullerene particles on carbon nanotubes through poly (acryloyl chloride)[J]. Materials Letters, 2008, 62(25):4167-4169.
- [10] Zhang Chao, Ren Lulu, Wang Xiaoyan, et al. Graphene oxide-assisted dispersion of pristine multiwalled carbon nanotubes in aqueous media[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2010, 114(26):11435-11440.
- [11] Ghislandi M, Tkalya E, Schillinger S, et al. High performance graphene-and MWCNTs-based PS / PPO composites obtained via organic solvent dispersion[J]. Composites Science and Technology, 2013, 80(8):16-19.
- [12] Zhang Bin, Chen Yu, Wang Jun, et al. Multi-walled carbon nanotubes covalently functionalized with polyhedral oligomeric silsesquioxanes for optical limiting[J]. Carbon, 2010, 48(6):1738-1742.
- [13] Jiang Linqin, Gao Lian, Sun Jing. Production of aqueous colloidal dispersions of carbon nanotubes[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2003, 260(1):89-94.
- [14] Yu Junrong, Grossiord N, Koning C E, et al. Controlling the dispersion of multi-wall carbon nanotubes in aqueous surfactant solution[J]. Carbon, 2007, 45(3):618-623.
- [15] Schniepp H C, Li J L, McAllister M J, et al. Functionalized single graphene sheets derived from splitting graphite oxide[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2006, 110(17): 8535.
- [16] Schulz S C, Bauhofer W. Shear influenced network dynamics and electrical conductivity recovery in carbon nanotube / epoxy suspensions[J]. Polymer, 2010, 51(23):5500.

中国西部塑料产业集群发展高峰论坛在渝举行

不久前,由中国塑料加工工业协会主办,重庆市经信委、市发改委、梁平县政府协办的“中国西部塑料产业集群发展高峰论坛”在梁平县举行,来自全国各地塑料行业的专家、学者、企业家及市、县有关单位负责人共计 500 余人参加论坛。

中国塑料工业协会、中国轻工业联合会、清华大学、国家发改委产业所、重庆市综合经济研究院、浙江省塑料行业协会有关专家,以如何在“新常态”下推进中国西部塑料产业集群发展为主题,就加快西部塑料产业发展的方向、思路和举措等问题进行了深入探讨。(慧聪塑料网)

英国生物塑料制造商启动可持续发展生物原料项目

Biome 生物塑料是一家总部设在英国南安普敦的生物塑料生产商,公司日前宣布已经启动一项为期三年的发展计划,计划投资 400~500 万美金,项目主要研究生物基原料应用于工业规模生产。该项目的成功运作将显著加速全球生物塑料市场的产量。

英国 Innovate 公司和其它几家业内知名企业也表示支持该计划,并将和英国华威大学 (Warwick)、利物浦大学 (Liverpool) 和利兹大学 (Leeds) 的专业部门合作成立创新流

程中心 Center for Process Innovation(CPI),旨在利用工业生物技术,以木质素为原料来生产生物基原料。

木质素是纸浆和造纸工业大量产生的废品,这种化学物质如果应用成功将可以彻底改革生物塑料市场。这将是天然聚合物首次能在成本和功能上和油基聚合物竞争。这项工作还有助于发展一个更广泛的可持续化工行业,以及商业应用,包括香料,涂料和个人护理产品。

正如 Biome 公司 CEO 保罗 (Paul Mines) 所说:“高价值的、随时可用的、天然可持续原料必将改变生物塑料市场的游戏规则。这个项目的成功将使我们能够挑战目前油基聚合物的主导地位,我们正在开发的技术将使我们更多的依赖于生物基原料,这很有可能将实现整个原料行业根本性的变化。” Biome 生物塑料的发展项目将通过提高产量和技术来展示其商业活力和工业生产潜能。此外该公司也将协同利物浦大学启动一个为期一年的可行性研究,致力于研究从木质纤维素的纤维素部分提取相似的有机化学物质。

此项研究还将从农业领域着手以扩大其废料来源,用于生物塑料制造。如果成功的话,这项工作将纳入产业规模的持续发展工作。(慧聪塑料网)