

碳纳米管/石墨烯杂化材料分散性的优化

吴俊青 俞科静 王梦蕾 钱坤

(江南大学生态纺织教育部重点实验室,无锡 214122)

文 摘 通过超声制备出不同的碳纳米材料分散液。通过紫外光谱证明分散液中的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。结果表明:相比于碳纳米管和石墨烯,碳纳米管/石墨烯杂化材料皆具有优异的分散性,但由于杂化材料合成机理的差异,在一步法制备杂化材料中碳纳米管和石墨烯有相同机会和聚丙烯酰氯发生反应,可更好地阻碍碳纳米管的团聚,因此一步法合成的碳纳米管/石墨烯杂化材料的分散性要优于多步法合成的杂化材料,实现了碳纳米杂化材料分散性的优化。

关键词 碳纳米管,石墨烯,一步法,杂化材料,分散性

中图分类号:TQ317

DOI:10.3969/j.issn.1007-2330.2015.06.011

Optimization of Dispersion for Carbon Hybrid Nanomaterials

WU Junqing YU Kejing WANG Menglei QIAN Kun

(School of Textile and Clothing, Jiangnan University, Wuxi 214122)

Abstract The suspensions were prepared with different carbon nanomaterials. The UV spectrum proved that the hybrid materials were prepared successful. The dispersion of suspensions was characterized by the UV spectrum, optical microscopy and sedimentation tests. The results showed that hybrid materials both have the excellent dispersion as well. However, due to the difference of synthesis mechanism, the dispersion of hybrid materials (one step) were better than the hybrid materials (multi-step) owing to the PACl which had the same opportunity to react with GnP_s-OH and MWCNT_s-OH to hinder the aggregation of MWCNT_s-OH. So the aiming of optimization of dispersion for carbon nanomaterials was achieved.

Key words MWCNT_s-OH, GnP_s-OH, One step, Hybrid materials, Dispersion

0 引言

对于杂化材料的制备,我们预想将两种物质的优异性能结合起来或者两种材料在一起可以发挥良好的协同作用。

近年来,关于碳纳米材料的杂化材料的合成研究引起了广泛的关注,具有典型代表的是分别于1991^[1]和2004^[2]年被发现的碳纳米管和石墨烯。单层的石墨烯可以叠加为石墨烯片层或卷绕成碳纳米管。Dong 等人^[3]用CVD成功制备出碳纳米管-石墨烯杂化材料。Du 等人^[4]也成功制备出三维网络结构的碳纳米管-石墨烯高性能电容。石墨烯和碳纳

管作为典型的一维和二维纳米结构,它们共同都具有非常好的物理机械性能以及导电性能,同时两者之间可以实现性能互补^[5]。因此将它们应用于增强增韧聚合物是极有前景的。

但是由于石墨烯片层之间存在的范德华力作用会导致层层叠加,管状的碳纳米管也因范德华力作用使得彼此之间纠缠团聚在一起^[6],这就会严重影响它们在聚合物中的分散性能,从而导致提高聚合物的性能受到限制。Liang 等人^[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8:2两者起到彼此促进的作用,可以达到最佳

收稿日期:2015-04-20

基金项目:国家自然科学基金青年基金(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)

作者简介:吴俊青,1990年出生,硕士研究生,主要从事纺织复合材料的研究。E-mail: wjq522@126.com

通讯作者:俞科静,博士,副教授。E-mail: yukejing@gmail.com

宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2015年 第6期

的分散效果。Fan 等人^[8]研究了将二维的碳纳米管引入一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。本课题组在先前的研究中已利用聚丙烯酰氯为桥梁,通过化学多步法成功合成碳纳米管/石墨烯杂化材料^[9],并对杂化材料的分散性做了初步研究得出杂化材料的分散性优于碳纳米管和石墨烯。

本文主要比较分析分散性比较好的碳纳米材料,为碳纳米材料在聚合物中的运用提供条件。通过比较课题组前期制备的几种碳纳米材料的分散性能,得出通过化学一步法合成的杂化材料的分散性能最好,这为它们在聚合物中的运用及聚合物复合材料的性能研究提供了依据。

1 实验

1.1 原材料

羟基化的碳纳米管(MWCNTs-OH), OD:20~40 nm,纯度为97%,深圳市纳米港有限公司;石墨烯微片(GnPs),厦门凯纳石墨烯技术有限公司;丙烯酰氯,97wt%,百灵威科技有限公司;浓硝酸,纯度68wt%;浓硫酸,纯度98wt%;四氢呋喃(THF),分析纯。

1.2 实验过程

1.2.1 石墨烯的酸化处理

称取一定量的石墨烯微片,采用浓硫酸/浓硝酸体积比为3:1混酸酸化,经过回流、过滤、真空干燥得到混酸氧化的石墨烯(GnPs-OH)。

1.2.2 碳纳米材料的制备及分散

(1)化学多步法制备杂化材料;在之前的研究中^[9],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1 mg/1 mg的比例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(多步法)。而且前期研究中,我们也通过一步法成功制备出杂化材料^[10]。

(2)碳纳米材料分散液的制备;将酸化石墨烯、碳纳米管、碳纳米管/石墨烯杂化材料(多步法)和碳纳米管/石墨烯杂化材料(一步法)按照0.1 g/L分散于四氢呋喃溶剂中,并对其进行72 h超声处理制得分散液。

1.3 测试与表征

选用UV-2802S型紫外可见分光光度计表征分散液的分散性能及分散稳定性;通过VH-S30 KEYENCE超景深电子显微镜对分散液的细微全局观察表征它的分散状态;通过沉淀实验对分散液静置前后对比,宏观说明其分散性及分散稳定性。

2 结果与讨论

2.1 紫外光谱的分析

碳纳米材料的分散状态的分析常用紫外光谱来表征^[11]。由郎伯-比尔定律:

$$A = \lg \frac{1}{T} = Ecl$$

式中, A 为吸光度, E 为吸收系数, c 为溶液浓度, l 为光路长度,由公式可知当光路长度一定时,溶液的吸光度与溶液的浓度成正比。因此可以用吸光度的变化情况来说明溶液浓度的变化^[12],用以进一步分析碳纳米材料分散性。图1为不同碳纳米材料分散液的紫外光谱图,分散液是将碳纳米材料按照0.1 g/L添加到四氢呋喃溶剂中并于50 Hz超声处理72 h制得的。可以看出四种不同的碳纳米材料具有不同的吸光度峰值,这说明无论是一步法还是多步法都成功合成了碳纳米管/石墨烯杂化材料。随着波长的增加,曲线的吸光度发生了变化,这是由于分散液的浓度发生了变化。当波长约650 nm左右时,吸光度达到一个平衡状态,这也就说明分散液的浓度达到一个稳定状态。而且曲线④(一步法合成的碳纳米管/石墨烯杂化材料)的吸光度高于其他曲线,说明在浓度达到稳定状态时,曲线④对应的分散液中碳纳米管的浓度是最高的,因所有的分散液都是按照0.1 g/L配制的,因此说明在四氢呋喃溶剂中,碳纳米管/石墨烯杂化材料(一步法)的分散性是最好的。

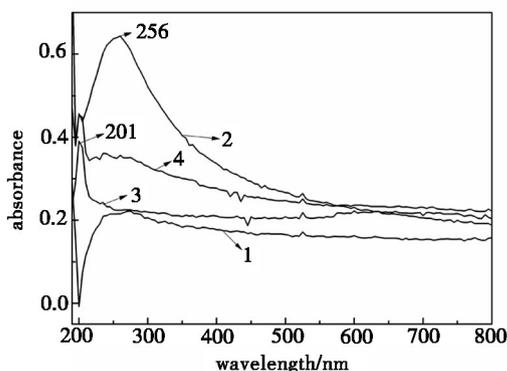


图1 碳纳米材料的紫外光谱图

Fig. 1 UV-Vis absorption spectra of carbon nanomaterials suspensions

①石墨烯;②碳纳米管;③多步法杂化材料;④一步法杂化材料。

2.2 光学显微镜表征

图2为不同碳纳米材料分散液在光学显微镜下的扫描照片。图中所测分散液的浓度均为0.1 g/L。并且扫描照片是在分散液超声处理72 h后再静置24 h的情况下拍摄。可以看出较大片层的石墨烯[图2(a)]呈现出较均匀的分散,且片层之间不存在团聚

现象,片层与片层之间分散均匀。图2(b)可见,与石墨烯相比,碳纳米管的尺寸较小,因此可看到有很多碳纳米管出现在视野中,并且管状的碳纳米管彼此纠缠团聚在一起。这可能是由于碳管中的羟基产生的范德华力作用使它们纠缠在一起。从图2(c)(d)两种物质的颜色差别可以看出碳纳米管和石墨烯被聚丙烯酰氯成功接枝在一起。不同的是图2(d)中的物质分散较图2(c)均匀,且图2(c)杂化材料(多步法)中通过聚丙烯酰氯连接的碳纳米管仍会部分团聚在一起,而图2(d)中所呈现的杂化材料体积比较小,说明碳纳米管的团聚不及图2(c)中的杂化材料严重。图2可以进一步说明相比于其他碳纳米材料,碳纳米管/石墨烯杂化材料(一步法)在四氢呋喃中的分散性是最稳定和均匀的,这与两种杂化材料的合成机理相吻合。因多步法是将聚丙烯酰氯和碳纳米管先进行反应,这就有可能导致聚合物将碳纳米管包裹而团聚在一起;而一步法是将聚丙烯酰氯与碳纳米管和石墨烯同时反应,这样聚丙烯酰氯就有相同的机会与碳纳米管和石墨烯进行反应,更均匀地将碳纳米管和石墨烯结合在一起。

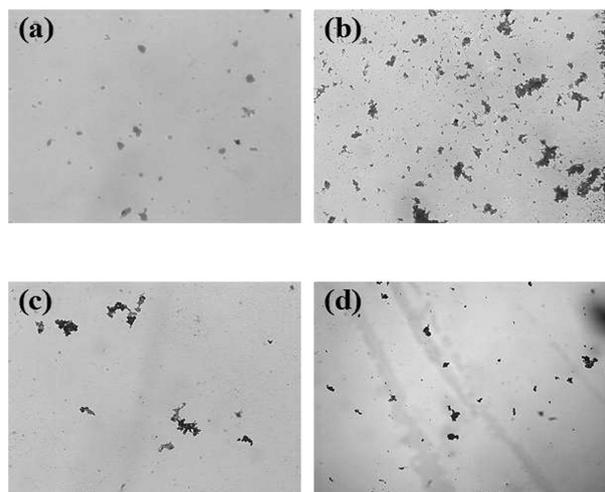


图2 碳纳米材料的光学显微镜图像

Fig.2 Optical microscope images of carbon nanomaterials suspension

(a)酸化石墨烯;(b)碳纳米管;(c)碳纳米管/石墨烯杂化材料(多步法);(d)碳纳米管/石墨烯杂化材料(一步法)。

2.3 沉淀实验

图3为不同碳纳米材料的宏观照片。照片均为将分散液超声处理72h后再静置24h后进行拍摄的,分散液的浓度为0.1g/L。众所周知图5(a₁)分散液在超声处理之后石墨烯片层可以形成稳定的分散^[8]。不过在静置24h后仍会有轻微的团聚现象,从图3(a)的1和2对比可知静置之后分散液的颜色宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2015年 第6期

稍微变浅,说明石墨烯片层虽有部分团聚但仍然有很好的分散稳定性。图3(b)(1和2)分别为碳纳米管刚刚超声处理之后和静置之后的照片,碳纳米管呈现出很差的分散稳定性,在静置5min的条件下,几乎所有的碳纳米管都沉淀到试管的底部。这可能要归因于碳纳米管之间的范德华力作用。图3(c)为碳纳米管/石墨烯杂化材料(多步法),从图中可以看出静置之后试管中的分散液呈现很稳定的分散状态,顶部颜色和底部颜色较为均匀。图3d₂为静置之后的碳纳米管/石墨烯杂化材料(一步法),与刚刚超声处理后的分散颜色没有差别,呈现出稳定的分散性。因此杂化材料均呈现出良好的分散性,这与它们自身结构有关,杂化材料是由二维的石墨烯和一维的碳纳米管通过聚丙烯酰氯连接在一起形成的三维结构,这样就可以抑制由于范德华力作用而团聚在一起的碳纳米管。碳纳米管/石墨烯杂化材料(一步法)之所以优于多步法合成的杂化材料,主要是制备反应机理不同,多步法反应中碳纳米管首先与聚丙烯酰氯反应时容易导致聚合物将碳纳米管包裹在一起造成碳纳米管的二次团聚,而一步法制备反应可使得石墨烯和碳纳米管有相同的机会与聚丙烯酰氯发生接枝反应形成稳定的三维结构。

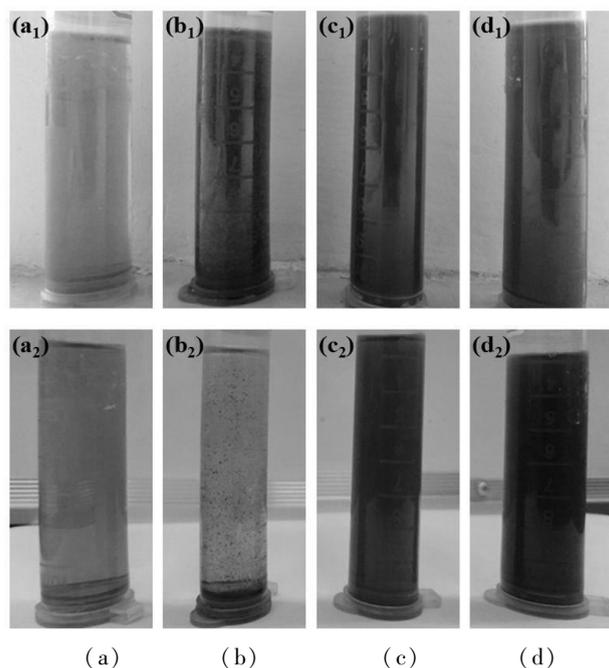


图3 碳纳米材料的宏观照片

Fig.3 Images of carbon nanomaterials suspension

(a)酸化石墨烯;(b)碳纳米管;(c)碳纳米管/石墨烯杂化材料(多步法);(d)碳纳米管/石墨烯杂化材料(一步法)(1为超声72h后,2为静置24h后)。

3 结论

通过紫外光谱表明利用不同的反应机理成功制

备出碳纳米管/石墨烯杂化材料。通过紫外光谱、光学显微镜和宏观的沉淀实验表明碳纳米管/石墨烯杂化材料因其自身特殊的三维结构使其具有优于石墨烯和碳纳米管的分散性。而且一步法合成的杂化材料的分散性要优于多步法合成的杂化材料,这要归因于其反应机理不同导致在一步法制备杂化材料过程中石墨烯和碳纳米管有相同的机会与聚丙烯酰氯反应而阻碍了在反应时碳纳米管由于范德华力作用使得自身产生团聚。

参考文献

[1] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon[J]. Nature, 1991, 354(6348): 56-58

[2] 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): 666-669

[3] Dong X C, Li b, Wei A, et al. One-step growth of graphene-carbon nanotube hybrid materials by chemical vapor deposition[J]. Carbon, 2011, 49(8): 2944-2949

[4] Du F, Yu D S, Dai L M, et al. Preparation of tunable 3D pillared carbon nanotube-graphene networks for high-performance capacitance[J]. Chemistry of Materials, 2011, 23(21): 4810-4816

[5] Li C Y, Li Z, Zhu H W, et al. Graphene nano-“patches” on a carbon nanotube network for highly transparent/conductive thin film applications[J]. The Journal of Physical Chem-

istry. C, 2010, 114(33): 14008-14012

[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

[7] Liang Y, 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] Fan H S, Zhao N, Wang H, et al. 3D conductive network-based free-standing PANI-RGO-MWNTs hybrid film for high-performance flexible supercapacitor[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014,31(2):12340-12347

[9] Jia Y C, Yu K J, Qian K. Facile approach to prepare multi-walled carbon nanotubes/graphene nanoplatelets hybrid materials[J]. Nanoscale Research Letters, 2013,8(1):243-246

[10] Wu J Q, Yu K J, Qian K. One step fabrication of multi-walled carbon nanotubes/graphene nanoplatelets hybrid materials with excellent mechanical property[J]. Fibers and Polymers, 2015, 16(7): 1540-1546

[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] Jiang L Q, Gao L, Sun J. Production of aqueous colloidal dispersions of carbon nanotubes [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2003, 260(1): 89-94

(编辑 任涛)