

反相微乳液法合成碳纳米管微球

刘云泉, 陈小华, 张科, 易斌, 王伟, 周灵平

(湖南大学材料科学与工程学院, 长沙 410082)

摘要: 通过对碳纳米管的混酸处理和氨水处理, 在不使用乳化剂的情况下, 采用反相微乳液法合成了形状较为规则的碳纳米管微球, 比较了四种不同油相以及酸处理时间、水相中碳纳米管含量和搅拌蒸发温度对微球形成和形态的影响, 并对碳纳米管微球的形成机理进行了分析. 结果表明, 采用蓖麻油作为油相, 使用酸化处理 1.5h 后的碳纳米管在 85℃ 下能制备出 $\phi(2 \sim 20) \mu\text{m}$ 的碳纳米管微球. 此外, 随着碳纳米管在氨水的含量从 0.27wt% 增加到 0.55wt%, 制备出的微球越大, 表面越紧密.

关键词: 碳纳米管; 反相微乳液法; 微球

中图分类号: TG321

文献标识码: A

Synthesis of Carbon Nanotube Microspheres by Reverse Microemulsion

LIU Yun-Quan, CHEN Xiao-Hua, ZHANG Ke, YI Bin, WANG Wei, ZHOU Ling-Ping

(College of Materials Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China)

Abstract: Carbon nanotube microspheres with regular shape were fabricated from acid-treated and amine-functionalized carbon nanotubes (CNTs) using reverse microemulsion. The effects of the oil system with different molecular weight, the content of CNTs in ammonia water, the extent of acid treatment, and the stir temperature for emulsion on the formation and morphology of CNTs microspheres were investigated, meanwhile the mechanism of CNTs microspheres formation was studied. It is found that using CNTs acid treated for 1.5h, CNTs microspheres with a diameter of 2–20 μm are synthesized after vigorous stirring in castor oil system at 85℃. In addition, with increasing the contents of CNTs in ammonia water from 0.27% to 0.55%, the fabricated microspheres become larger, and their surfaces become more compact.

Key words: carbon nanotube; reverse microemulsion; microspheres

碳纳米管 (CNTs) 是复合材料较理想的增强相^[1-5], 然而, 由于碳纳米管的化学惰性和纳米尺寸, 在材料分散、两相的润湿以及成型工艺等方面面临较大的困难, 限制了碳纳米管的应用领域. 而实际上, 造成上述困难的一个重要原因是碳纳米管尺寸太小, 难以操作和处理. 近来对其功能化方法的改进以及新颖的碳纳米管自组装技术越来越受到人们的青睐^[6-10]. 碳纳米管微球, 特别是空心的碳纳米管微球, 具有独特的物理化学性能以及潜在的巨大应用前景, 比如: 催化剂、电极材料、吸收剂、生物医学设备等领域^[11-13]. 使用 CNTs 作为原料合成碳微球, 可以综合微球与碳纳米管的优点. Sano 等^[14] 首次报道了采用胺化无水硅酸凝胶体作为模板, 通过胺与碳

纳米管以及纳米管与纳米管之间的交互作用, CNTs 可以自主聚集成笼状结构. 显然, 这个过程需要胺化无水硅胶作为硬模板吸附 CNTs, 并且需要重复这个过程. Panhuis 和 Paunov^[15] 首次报道在油包水型 (W/O) 乳液系统中, 采用戊二醛作为交联剂, 利用胺化处理后的多壁碳纳米管间的交联作用, 通过自主吸附技术形成碳纳米管微球. 此外, 他们制备的微球是通过碳管在胶体模板上的异种凝集得到的, 微球的直径取决于使用的模板的直径. 尽管 CNTs 的外壁是交联的, 但是在去除模板时, 仍然有部分微球会塌陷; 而且初始的原料 CNTs 必须被胺化. Correia-duarte 等^[16] 通过反相电解质层层自组装可分解胶体粒子, 并且把核心移除, 但是这个过程是错综复杂且

漫长的。

本工作采用乳液法制备碳纳米管微球,研究了不同油相、水溶液中碳纳米管的含量、碳纳米管的酸处理时间和搅拌蒸发温度对碳纳米管微球的形成和形态的影响。

1 实验部分

用催化热分解法制备碳纳米管. 由溶胶-凝胶法制备镍催化剂, 乙炔作为碳源, 700 °C 下催化热分解法生长碳纳米管^[17].

用硫酸和浓硝酸混合液($V(\text{H}_2\text{SO}_4):V(\text{HNO}_3)=3:1$)和碳纳米管(5g)加热回流, 最后用去离子水冲洗, 使滤液 pH 值至中性后收集产品, 烘干研磨待用.

将酸处理后的碳纳米管加入到 20mL 氨水中, 超声分散; 然后倒入不同的油相中(环己烷、正辛烷、香柏油、蓖麻油), 加热搅拌, 使体系中的水蒸发. 接着对产物进行离心分离, 去除油相, 用无水乙醇清洗, 抽滤, 干燥, 得到样品. 样品形貌用扫描电子显微镜(JEOL JSM-6700F)(SEM)进行观察, 碳纳米管的表面特性用傅立叶红外(FTIR)光谱仪(Nicolet NEXUS 870 FTIR spectrophotometer)进行表征.

2 结果与讨论

2.1 制备碳纳米管微球的影响因素分析

2.1.1 油相的影响

油相的选择对碳纳米管微球的形成有决定性的影响, 实验分别尝试了环己烷、正辛烷、香柏油、蓖麻油作为油相. 实验使用的乳液体系中, 水相与油相的体积比为 1:5.

当采用环己烷作为油相时, 以十二烷基苯磺酸钠(SDBS)作乳化剂, 能形成乳白色体系, 水相加入后出现明显分层, 升温蒸发水分时, 环己烷也一同蒸发. 采用正辛烷作为油相时, 以十二烷基硫酸钠(SDS)和十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)作乳化剂, 油相与水相形成良好乳液, 随着水相蒸发, 碳管大量团聚, 与油相分离, 部分粘于瓶壁. 当采用香柏油作为油相时, 不加入任何乳化剂, 经预热后, 能与水相形成良好的乳液体系, 水相蒸发后, 少量粘于瓶壁, 碳纳米管有明显团聚现象. 采用蓖麻油作为油相时, 不加任何乳化剂, 预热搅拌后, 微小的水粒分散于油相中, 水相蒸发后, 肉眼可见微小颗粒均匀分散于油相之中.

图1是采用不同油相时制备的样品 SEM 照片. 从图1(a)、(b)可以看出, 使用烷烃作为油相时, 不

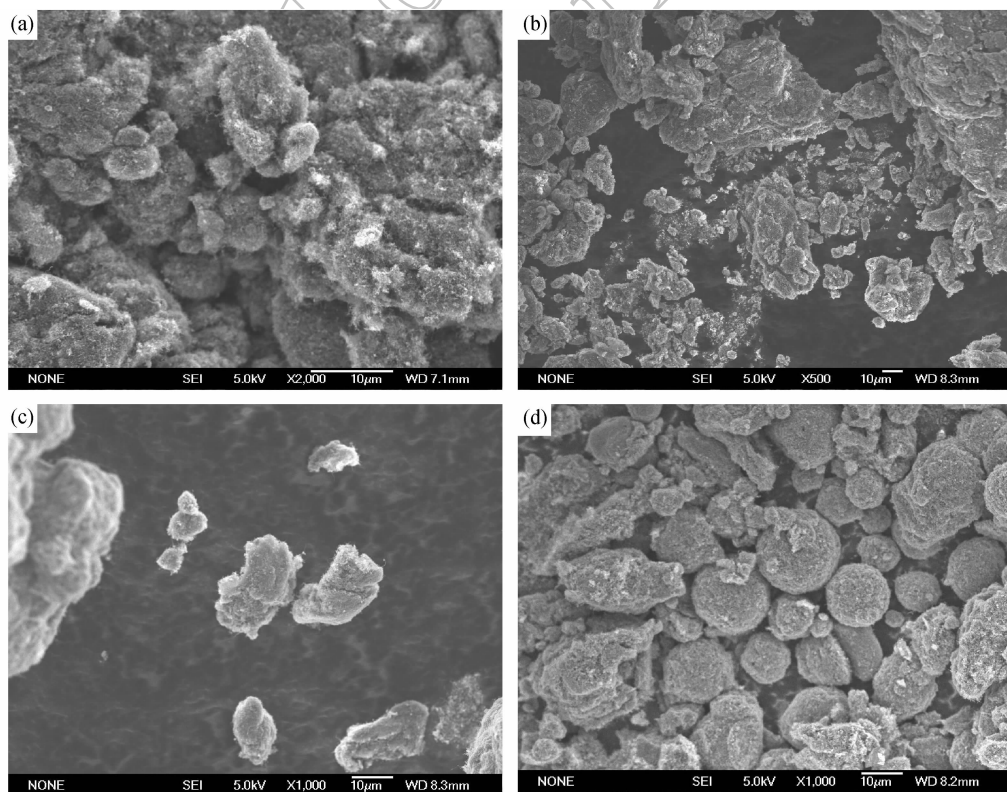


图1 不同油相制备样品的 SEM 照片

Fig. 1 SEM images of samples synthesized in different oil systems

(a) Cyclane; (b) 1-octane; (c) Cedar-wood oil; (d) Castor oil Synthesis conditions: 0.38 wt% of CNTs acid treated at 85°C for 1.5h

能得到碳纳米管微球;采用香柏油作油相时,得到的是形状不规则团聚体;而采用蓖麻油作为油相时,碳纳米管的成球状态较好.

2.1.2 酸处理时间的影响

虽然酸化处理可以增加 CNTs 表面的活性基团,但是酸化的时间太长,会使 CNTs 变短,不利于碳管包裹成球. 图 2 所示的两个样品是用蓖麻油为油相制备的,其它条件相同,不同的是图2(a)所

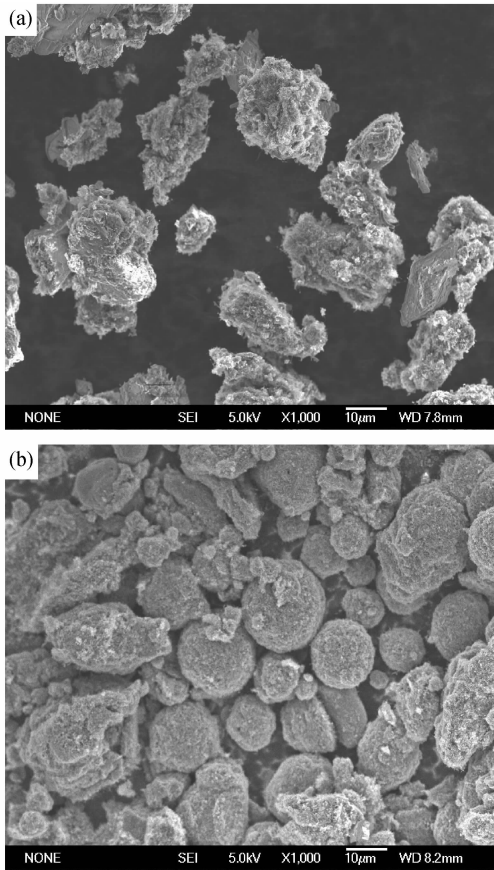


图 2 不同酸化时间处理 CNTs 制备的样品 SEM 照片
Fig.2 SEM images of samples from CNTs acid treated with different times
(a) 3h; (b) 1.5h Synthesis conditions; 0.38 wt% of CNTs, in castor oil, 85℃

示的样品使用的是酸处理 3h 的 CNTs, 图 2(b) 所示的样品使用的是酸处理 1.5h 的 CNTs. 对比两图可以看出, 酸处理 1.5h 的 CNTs 制备的碳纳米管微球更加理想.

2.1.3 水相中碳纳米管含量的影响

水相中 CNTs 的含量对微球的形态有重要影响, 从图 3 看出, 当 CNTs 在氨水中含量分别为 0.27wt%、0.38wt%、0.55wt% 时, 随着 CNTs 含量增加, 形成的微球越规则、表面越紧密、体积越大. 这是因为在相同的乳液体系中, 相同的搅拌温度下, 油相中的水滴分散程度和直径相同, 当 CNTs 的含量增加时, 小水滴外包裹的 CNTs 就越多, 且越紧密. 因此形成的微球就越大, 表面越紧密.

2.1.4 搅拌温度的影响

为了研究搅拌温度对形成碳纳米管微球形态的影响, 以蓖麻油作油相, 其它条件相同, 考察了 65、75、85 和 95℃ 四种温度水浴下搅拌蒸发的情况. 图 4 为实验所得样品的 SEM 照片. 从图中可以看出, 前三种温度下, 碳纳米管均能成致密的颗粒状, 但随着温度的升高, 颗粒的尺寸逐渐减小, 而且球状形态也越来越好. 这是因为温度越高, 油相的粘度越低, 更有利于水相的分散, 水滴直径越小. 当继续升高温度致 95℃ 时, 粘度进一步降低, 反而不利于碳纳米管组装成球, 如图 4(d) 所示. 此外, 从图 4(a) 中可以观察到, 部分塌陷的微球表明其内部为空心结构, 而随着搅拌温度的升高, 微球直径逐渐减小, 如图 4(c) 所示, 微球都保持较好的球形结构, 没有塌陷现象, 这表明其内部应该为实心结构.

2.2 碳纳米管微球的形成机理分析

原始的碳纳米管在自然状态下是极度疏水的. 在酸处理后, CNTs 的表面引入羧基和羟基, 使之部分亲水. 未经处理和经酸处理后的 CNTs 的 FTIR 谱如图 5a、b 所示, 从中可以看出, 在 3445 和 1626cm⁻¹ 出现了明显的羟基峰, 同时在 1720cm⁻¹ 处出现明显的羰基吸收峰. 这表明经过混合酸处理的碳纳米管

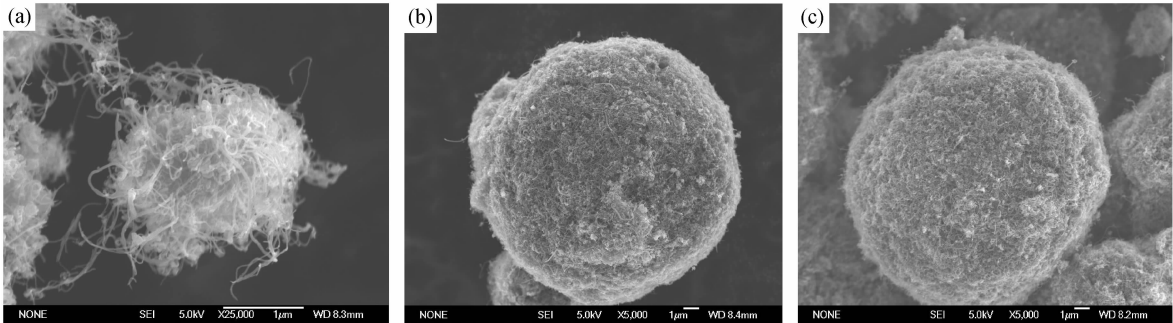


图 3 不同氨水中 CNTs 含量不同制备的样品的 SEM 照片
Fig.3 SEM images of the samples prepared with different contents of CNTs in ammonia water
(a) 0.27%; (b) 0.38%; (c) 0.55% Synthesis conditions; CNTs acid treated at 75℃ for 1.5h, in castor oil, 75℃

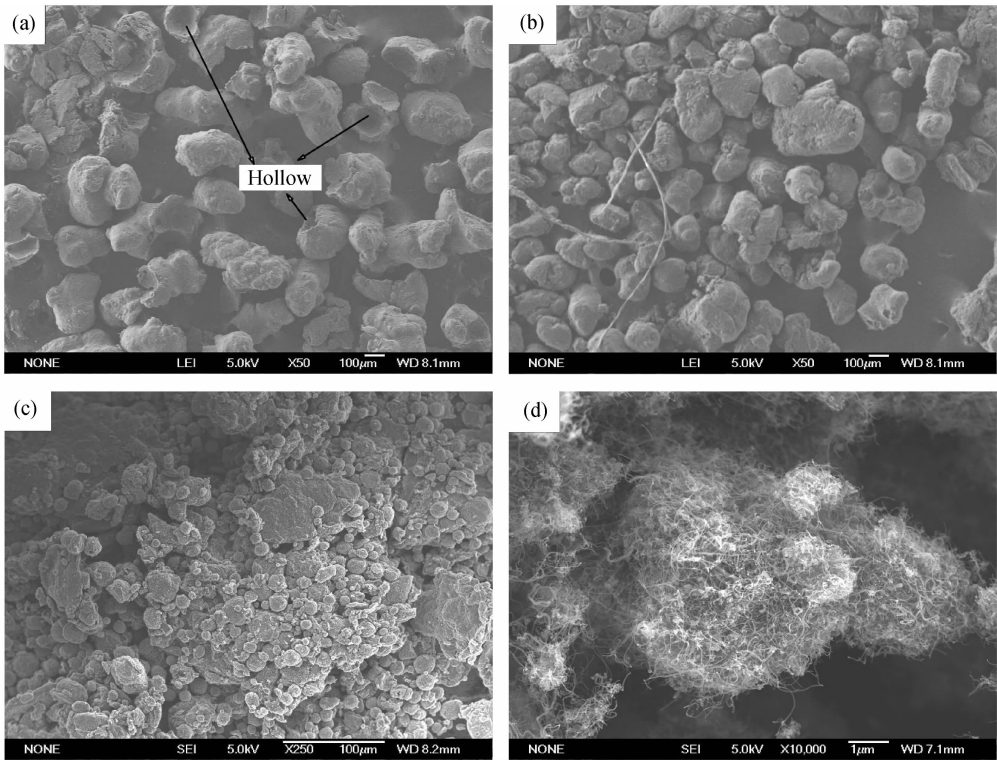


图 4 不同搅拌温度所得样品的 SEM 照片

Fig.4 SEM images of samples fabricated at different stirring temperatures

(a) 65 °C ; (b) 75 °C ; (c) 85 °C ; (d) 95 °C Synthesis conditions: 0.38wt% of CNTs acid treated for 1.5h, in castor oil

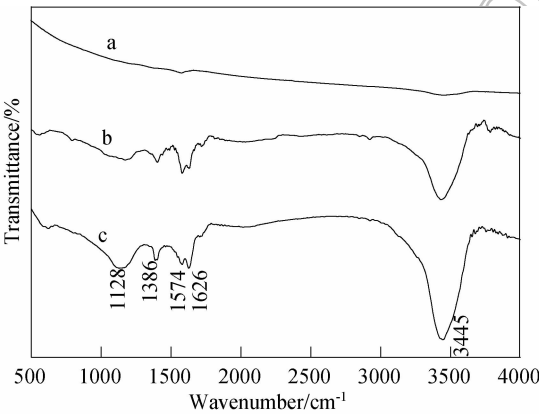


图 5 碳纳米管的红外光谱

Fig.5 FT-IR spectra of CNTs

(a) Pristine CNTs; (b) Oxidated CNTs; (c) Amidat

表面不仅带有羟基，而且还形成羧基官能团,这进一步提高了碳纳米管的活性和亲水性，有利于对碳纳米管进行下一步的表面修饰。

碳纳米管经过氨水处理后，在 3445 和 1626cm⁻¹ 的羟基吸收峰的强度进一步加强，这意味着氨水修饰进一步提高了碳纳米管的活性。值得注意的是，经过氨水处理后,在 1128cm⁻¹ 出现了一个新的吸收峰，这是由 C—N 结构引起的。这说明碳纳米管上的羧基能够与氨水发生酰胺反应。这是因为碳纳米管经过酸处理后，在碳纳米管管壁的缺陷处形成了许多羧

基，这些羧基能够与氨水发生反应。根据羧酸的化学性质可知，羧酸可以与氨或胺反应形成酰胺。其形成过程首先是羧酸与氨水形成胺盐，然后胺盐在高温下发生分解，得到酰胺。这一反应过程是一个可逆过程，因此,在反应过程中应该把水蒸干，使得其平衡转移，从而得到较高的产率。

此外，CNTs 在 1720cm⁻¹ 处峰的削弱和在 1626cm⁻¹ 处峰的加强，表明微球之间存在氢键作用；因此在氨水油的体系中，碳纳米管之间的氢键作用，加上一COO⁻ 与 NH₄⁺ 的相互作用和静电作用，使碳纳米管在没有乳化剂的情况下，能够组装成紧密稳定的球形结构。因此可以推断，如图 6 所示，碳纳米管微球的形成主要包括 4 个步骤：(1) 改性后的 CNTs 在氨水中良好的分散；(2) 包含 CNTs 的液滴的形成，同时 CNTs 在液滴内进行自组装；(3) 蒸发水相；(4) 微球从油相中的分离。

根据微球形成的机理，可以解释实验参数对微球形成的影响。所选的四种油相中，烷烃的分子量最小，蓖麻油的分子量最大。烷烃作为油相，在加入分散剂时，水滴直径太小，不足以形成碳纳米管的包裹核心，无法形成制备碳纳米微球的软模板。而蓖麻油是植物油，分子量较大、粘度较高、水相在油相中分散较稳定，水滴直径较大，碳纳米管容易围绕组装。

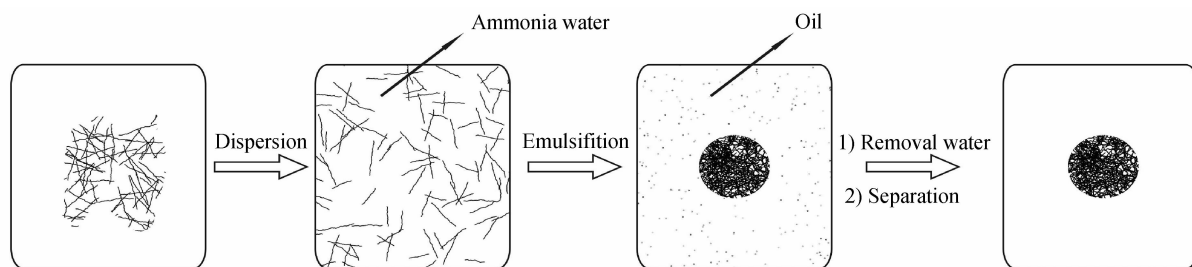


图6 碳纳米管微球形成机理示意图

Fig.6 Schematic illustration of carbon nanotubes microspheres formation

碳纳米管在氨水溶液中的含量同样对微球的形成产生重要作用,如图3所示.可以看出,如果水中的CNTs的含量低到0.27%,小液滴周围吸附的CNTs太少,CNTs之间的作用微弱,不足以形成微球(图3(a)).通过增加CNTs的量,形成的微球越来越紧密.这表明,在实验研究范围内,水中CNTs含量较合适,对形成规则球形及紧密结构大有好处.如果加入的CNTs太多,那么CNTs在氨水中的溶解度和分散性都会降低,这将导致CNTs难于围绕组装,使产品形状不规则.

尽管酸化处理增加了CNTs表面活性基团的数量,增强了CNTs在氨水中的溶解性和分散性,并且为均一形态的制备提供了先决条件,但是,CNTs不可避免会被侵蚀,会产生一些缺陷,甚至被切断,使其在长度上变短,这会直接影响微球在W/O系统中的形成及形态.酸处理的时间太长,使碳纳米管变短,难以通过自组装包裹成球,因此合适的酸处理时间也是至关重要的.图2显示的结果也证明了这一点.

3 结论

1) 通过酸化处理的碳纳米管,能均匀稳定地分散在氨水中;

2) 选择蓖麻油作为油相,不使用乳化剂,采用酸化处理1.5h的碳纳米管,且其在水相中的含量在0.27wt%~0.55wt%之间时,在65~85℃下搅拌蒸发水相,能制备出形状较为规则的微球;

3) 碳纳米管微球的形成机理初步认为:被混酸和氨水处理后的碳纳米管表面被酰胺化,在反相微乳液体系中,依靠它们之间的静电相互作用以及官能团间的化学作用,自组装成紧密稳定的球形结构.

参考文献:

- [1] Hassanien A, Gao M, Tokumoto M, et al. *Chemical Physics Letters*, 2001, **342**(5/6): 479-484.
- [2] Jia Z J, Wang Z Y, Xu C L, et al. *Material Science and Engineering A*, 1999, **271**(1/2): 395-400.
- [3] Sandler J, Shaffer M P, Prasse T, et al. *Polymer*, 1999, **40**(21): 5967-5971.
- [4] Petra P, Bhattacharyya A R, Janke A. *European Polymer Journal*, 2004, **40**(1): 137-148.
- [5] Andrews R, Jacques D, Rao A M, et al. *Applied Physics Letters*, 1999, **75**(9): 1329-1331.
- [6] Georgakilas V, Kordatos K, Prato M, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**(5): 760-761.
- [7] O'Connell M J, Boul P, Ericson L M, et al. *Chem. Phys. Lett.*, 2001, **342**(3/4): 265-271.
- [8] Liu Z F, Shen Z Y, Zhu T, et al. *Langmuir*, 2000, **16**(8): 3569-3573.
- [9] Shimoda H, Oh S J, Zhou O. *Adv. Mater.*, 2002, **14**(12): 899-901.
- [10] Li Y H, Xu C L, Wei B Q, et al. *Chem. Mater.*, 2002, **14**(2): 483-485.
- [11] Sun X M, Li Y D. *J. Colloid Interface Sci.*, 2005, **291**(1): 7-12.
- [12] Yu J C, Hu X L, Li Q, et al. *Chem. Eur. J.*, 2005, **12**(2): 548-552.
- [13] Soppimath K S, Tan D W, Yang Y Y. *Adv. Mater.*, 2005, **17**(3): 318-320.
- [14] Sano M, Kamino A, Okamura J, et al. *Nano Lett.*, 2002, **2**(5): 531-533.
- [15] Panhuis M, Paunov V N. *Chem. Commun.*, 2005(12): 1726-1728.
- [16] Correa-duarte M A, Kosiorsek A, Kandulski W, et al. *Chem. Mater.*, 2005, **17**(2): 3268-3272.
- [17] Chen X H, Chen C S, Chen Q, et al. *Mater. Lett.*, 2002, **57**(3): 734-737.