

技术进展

离子液体中制备碳纳米管复合材料的研究

林香萍, 管萍, 胡小玲, 唐一梅

(西北工业大学理学院, 教育部空间应用物理与化学重点实验室, 陕西 西安 710072)

摘要: 与传统的溶剂相比, 离子液体作为一种新型的绿色环保溶剂及优良电解质, 在碳纳米管复合材料制备中得到了广泛的应用。对近年来利用离子液体合成出的碳纳米管/金属复合材料、碳纳米管/纤维素复合材料、碳纳米管/聚合物复合材料, 以及在高分子离子液体、离子液凝胶中制备的碳纳米管复合材料进行了综述, 介绍它们的优势及特点。对今后离子液体在碳纳米管复合材料制备中的研究和发展重点做了展望。

关键词: 离子液体; 碳纳米管复合材料; 制备

中图分类号: TB33; TQ031.2

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2011)09-0014-03

Preparation of carbon nanotube composites in ionic liquids

LIN Xiang-ping, GUAN Ping, HU Xiao-ling, TANG Yi-mei

(School of Natural and Applied Science, Northwestern Polytechnical University, The Key Laboratory of Space Applied Physics and Chemistry, Ministry of Education, Xi'an 710072, China)

Abstract: In comparison with the traditional solvents, ionic liquids (ILs) as a new type of green environment-friendly solvent and electrolyte have been widely applied in the preparation of carbon nanotube composites. The progress in the applications of ionic liquids in the preparation of carbon nanotube composites such as CNTs/metal composites, CNTs/Cellulose composites, CNTs/Polymer composites, is reviewed in this paper. The advantage of the new type of ionic liquid such as polymeric ionic liquid is introduced as well. Finally, the development trend of ionic liquids in the preparation of carbon nanotube composites is proposed.

Key words: ionic liquids; carbon nanotube composites; preparation

碳纳米管(carbon nanotubes, CNTs)自1991年被发现以来,因其独特的结构、电学及光学特性^[1],在制备超强力学性能的复合材料以及研究开发新一代的具有导电和光电性能的聚合物复合材料等领域引起了广泛关注。制备不同结构、性能的碳纳米管复合材料,并探究其潜在的应用价值,已成为近年来的研究热点。在碳纳米管复合材料的传统制备方法中,多用各种有机溶剂来实现碳纳米管的分散及纳米颗粒的粒径控制,反应条件的要求相当苛刻,因此,找到一种简便、有效、绿色的合成方法成为人们追求的目标。

离子液体(ionic liquids, ILs)是由有机阳离子和无机或有机阴离子构成的,在室温附近温度下呈液态的盐类^[2]。离子液体作为“绿色”溶剂,与传统溶剂相比具有许多独特的性质:具有较高的热稳定性和化学稳定性;具有较宽的液态范围,从-96℃到高达300~400℃;离子电导率高,电化学窗口宽;对许多无机和有机物质表现出良好的溶解能力等。离子液体在碳纳米管复合材料制备中,不仅作为溶剂^[3]和表面修饰剂^[4]克服了碳纳米管易成束、难分散的

缺点,其较高的稳定性、优异导电性、电化学稳定性以及良好的生物相容性也赋予了复合材料新的电学及生物学等特性,大大扩展了碳纳米管复合材料在生物化学、电化学方面的应用范围。下面就近年来离子液体在碳纳米管复合材料制备中的研究进展以及存在的问题和应用前景进行介绍。

1 离子液体中碳纳米管复合材料制备

离子液体是具有阴阳离子的盐。作为溶剂,ILs为碳纳米管提供全新的化学环境,克服其在水中和大部分有机溶剂中易聚集成束、分散效果差的缺点;作为表面修饰剂,ILs通过形成细束网格结构实现碳纳米管的表面功能化,赋予碳纳米管复合材料更加优异的性能。目前,在离子液体中已经合成出了碳纳米管/金属,如Au、AuPt、Pd、Pt-Pd、PtRuNi、Ni复合材料,碳纳米管/纤维素复合材料,以及碳纳米管/聚合物,如聚苯胺、橡胶、聚烯类等复合材料。

1.1 碳纳米管/金属复合材料

碳纳米管因其良好的导电性、稳定性和较高的比表面积成为贵金属催化剂的良好载体^[5]。纳米

收稿日期:2011-03-29;修回日期:2011-06-20

基金项目:陕西省自然科学基金资助项目(2007K071)

作者简介:林香萍(1986-),女,硕士生;管萍(1968-),女,博士,副教授,主要从事功能材料、分离膜材料等方面的研究与应用工作,通讯联系人,guanping1113@nwpu.edu.cn。

金属是一种重要的纳米材料,具有良好的生物相容性、导电性、催化作用和大的比表面积。两者的结合赋予了碳纳米管/金属复合材料独特的性能,被广泛用于修饰电极和传感器的制备。但是,碳纳米管在常规溶剂中分散难、与金属的表面张力差异显著,造成碳纳米管/金属复合材料制备过程中金属纳米粒子附着难,纳米金属的粒径、形貌控制难等,成为制备碳纳米管/金属复合材料中的难点问题。离子液体因自身优异的溶解能力、良好的化学稳定性以及较高的电导率等特性,很好地解决了以上问题,在修饰电极及生物传感器制备方面显示出了比传统有机溶剂更加明显的优势^[6]。

Zhang 等^[7]在 DMF 和 1-辛基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐 (OMIMPF₆) 的混合乳液中,采用电沉积法合成了 CNTs/纳米 AuPt/IL 复合电极。研究发现,作为金属电沉积的良好溶剂,离子液体在复合材料制备中起到类似模板及活性剂的作用,在控制纳米金属合金粒径分布的同时,也提高了纳米 AuPt 在碳纳米管膜上的分布密度,电极的电子转移电阻也明显降低。此外,Das 等^[8]首次在新季铵盐离子液体中,采用电沉积法成功合成了多碳纳米管 (MWCNTs)/Ni 复合材料。分析结果发现,季铵盐离子液体对碳纳米管具有良好的溶解性,使复合材料的制备更加简单,性能更加稳定,耐腐蚀性更强。

1.2 碳纳米管/纤维素复合材料

纤维素是一种天然的、可再生、具有良好生物相容性的高分子材料,因价格低廉、容易获得和加工技术成熟等优势,在纤维、聚合物、印刷等传统工业领域都有着重要的应用。而碳纳米管的加入,因其优异的机械性能和高的纵横比,赋予了碳纳米管/纤维素复合材料更高的力学及电学性能,大大拓展了复合材料在生物材料、纳米器件、电化学装置等领域的应用范围。

但是纤维素的分子链内和链间存在着强的氢键作用,容易结晶,不易溶于水和有机溶剂,是传统碳纳米管/纤维素复合材料制备中的难点问题。离子液体通过其阴离子与纤维素中羟基的作用能够有效地破坏纤维素分子间的氢键^[9],提高改性碳纳米管中纤维素的溶解度,为生物相容性 CNTs 的实用化、产品化开辟道路。伏传龙等^[10]采用离子液体 [BMIM]Br 为溶剂,成功地将纤维素功能化到单壁碳纳米管的表面,制备了一种具有生物相容性的纤维素/碳纳米管生物复合材料。研究证实,纤维素包覆在碳纳米管表面形成了一种核壳结构,并且包覆

单壁碳纳米管 (SWNTs) 的驱动力来自于非共价键。

用离子液体作为溶剂,不仅实现了碳纳米管及纤维素的共溶,而且所制备的复合材料的力学及电学性能也得到了明显增强。Zhang 等^[11]以氯化 1-烯丙基-3-甲基咪唑盐 ([Amim]Cl) 为溶剂,采用湿纺丝干喷法制备出了再生纤维素/碳纳米管复合纤维。在常温下,包含质量分数 4% MWCNTs 的复合纤维的储能模量比单纯的再生纤维素纤维提高了 2.5 倍,在高温下机械性能提高了 9 倍。此外,Yee 等^[12]以 [BMIM]PF₆ 离子液体为溶剂及电解质,首次采用超临界二氧化碳处理制备出了导电性和力学性能有明显增强的电纺聚偏氟乙烯纳米纤维膜。用离子液体处理过的纤维膜在很高温度下仍能很好地保持其尺寸稳定性,并且其离子导电性也与纯离子液体的导电性相接近。他们认为,离子液体能够很好地被吸入纳米纤维的无定形区域,从而改变了链之间的相互距离,这也可能进一步促使了离子的传输。

1.3 碳纳米管/聚合物复合材料

获得性能优良的 CNTs/聚合物复合材料的关键在于提高 CNTs 在聚合物基体中的分散程度^[13],并使 CNTs 表面具有较高的化学活性,确保 CNTs 与聚合物基体间有良好的黏结力,在形成复合材料后能顺利地将载荷转移到 CNTs 上,对 CNTs 起到增强、增韧的作用。

采用离子液体对 CNTs 进行表面改性可很好地解决上述问题。Bellayer 等^[14]以 1,2-二甲基-3-十六烷基咪唑四氟磷酸盐为表面活性剂和增溶剂,通过熔融挤出法制备出了分散均匀的 CNTs/聚苯乙烯纳米复合材料。研究结果表明,通过离子液体的阳离子与碳纳米管表面的非共价键结合,在很大程度上阻止了碳纳米管的团聚,并提高了碳纳米管与聚苯乙烯的亲合性。Das 等^[8]在一系列的咪唑类及季磷盐类离子液体中制备出了高弹性、高模量的橡胶/碳纳米管复合材料。在反应中,离子液体不仅作为表面活性剂克服了非离子表面活性剂对复合材料性能改变的缺点,而且充当偶联剂在橡胶与碳纳米管之间参与反应。

2 高分子离子液体 (PIL) 中碳纳米管复合材料制备

目前常见的高分子离子液体单体是阳离子含有丙烯酰基或乙烯基不饱和基团的 2 大类离子液体^[15]。利用高分子离子液体聚合物 (PIL) 制备的碳

纳米管表面功能材料能够克服离子液体单纯物理混合而造成的易脱离、难黏接的缺点^[16],使得 CNTs 复合材料不仅拥有更好的分散性、稳定性,而且抗磨损性能、导电性等也得到了很大提高。

Xiao 等^[17]以偶氮二异丁腈 AIBN 为引发剂,热引发 1-乙基-3-乙基咪唑的溴化物([VEIM]Br)单体自由基聚合,在 CNTs 表面形成离子聚合物 PIL。通过光谱分析发现,咪唑阳离子与碳纳米管通过 $\pi-\pi$ 非共价键作用在碳纳米管外壁形成了 7~8 nm 厚的分散均匀的 PIL 层,此 PIL 层有效地防止了 CNTs 的团聚,使 CNTs 稳定地分散于水中。与碳纳米管、离子液体单体的混合物修饰的电极相比,PIL-CNTs 修饰的电极对于葡萄糖氧化酶具有更好的分析性能、更高的灵敏度以及更好的稳定性和选择性。此外,Pei 等^[16]首次采用表面引发原子转移自由基聚合,制备了聚丙烯酰基离子液体接枝多碳纳米管(MWCNTs-g-PILs)复合材料。研究发现,MWCNTs-g-PILs 复合材料具有核壳纳米结构,其中 PIL 链作为纳米结构中的壳以刷状或毛状包覆在 MWCNTs 表面。进一步研究发现,核壳结构的 MWCNTs-g-PILs 复合材料比离子液体单体润滑剂具有更低的摩擦系数及优异的抗磨损性能。

3 离子液凝胶中碳纳米管复合材料制备

将有机高分子材料引入离子液体,能制备出一类新型的聚合物功能材料——离子液凝胶^[18]。与普通水凝胶相比,离子液凝胶除具备水凝胶的网状结构和环境响应性外,离子液体良好的稳定性和较强的导电性也赋予复合材料一些新功能^[19]。

Zhang 等^[20]以 *N*-琥珀酰亚胺丙烯酸酯为模板单体,以 1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐为溶剂和电解质,在碳纳米管电镀接枝聚合制备了含碳纳米管的离子液凝胶,并进一步制备出了具有三维立体网络结构的碳纳米管复合电极。此种电极解决了大量碳纳米管电化学功能化时电镀不均匀的难题,有效地增加了电极的有效表面积。Zhu 等^[21]以聚氯乙稀-三乙基十四烷基磷离子液凝胶为基体,采用一步浸涂法制备碳纳米管复合电极。此种电极稳定性好,不受 pH、光强弱的影响,同时对阴离子有灵敏稳定的感应性。此种电极的传感器具有动态响应范围宽、能斯托响应稳定及使用寿命长等特征。离子液体在此复合材料中不仅起到了聚氯乙稀增塑剂的作用,而且作为交换剂为反应的进行提供了阴离子。

4 结语及展望

离子液体作为一种“绿色”溶剂以及功能软材料,在碳纳米管复合材料的制备方面的研究正引起越来越多的研究者的注意。其良好的稳定性及生物相容性、优异的导电性及宽的电化学窗口等特性,在复合材料的制备上得到充分的体现。

另外,离子液体作为一种新化学品,也存在不足之处,如离子液体的理论和实验研究尚不够深入、较高的生产成本以及回收利用问题等,直接影响到离子液体在复合材料中的规模化应用。尽管离子液体存在许多问题和不足,但是其在复合材料制备中所显示出的优势不可否认。通过设计出新型离子液体,充分开发离子液体新特性,离子液体在碳纳米管复合材料中的应用势必会越来越广阔。

参考文献

- [1] Iijima S. Helical macrotubules of graphitic carbon [J]. *Nature*, 1991, 354(7): 56-58.
- [2] 张锁江,吕兴梅. 离子液体:从基础研究到工业应用[M]. 北京: 科学出版社, 2006.
- [3] Miyako E, Itoh T, Nara Y, *et al.* Ionic liquids on photoinduced nanotube composite arrays as a reaction medium [J]. *Chem Eur J*, 2009, 15(31): 7520-7525.
- [4] Fukushima T, Aida T. Ionic liquids for soft functional materials with carbon nanotubes [J]. *Chem Eur J*, 2007, 13(18): 5048-5058.
- [5] Tang Y F, Allen B L, Kauffman D R, *et al.* Electrocatalytic activity of nitrogen-doped carbon nanotube cups [J]. *J Am Chem Soc*, 2009, 131(37): 13200-13201.
- [6] Endres F, Bukowski M, Hempelmann R, *et al.* Electrodeposition of nanocrystalline metals and alloys from ionic liquids [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2003, 42(29): 3428-3430.
- [7] Zhang Y F, Guo G P, Zhao F Q, *et al.* A novel glucose biosensor based on glucose oxidase immobilized on AuPt nanoparticle-carbon nanotube-ionic liquid hybrid coated electrode [J]. *Electroanal*, 2010, 22(2): 223-228.
- [8] Das A, Stöckelhuber K W, Jurk R, *et al.* Coupling activity of ionic liquids between diene elastomers and multi-walled carbon nanotubes [J]. *Carbon*, 2009, 47(14): 3313-3321.
- [9] Swatloski R P, Spear S K, Holbrey J D, *et al.* Dissolution of cellulose with ionic liquids [J]. *J Am Chem Soc*, 2002, 124(18): 4974-4975.
- [10] 伏传龙,孟令杰,路庆华. 离子液体为溶剂制备纤维素/单壁碳纳米管复合物[J]. *材料工程*, 2008, (8): 25-30.
- [11] Zhang H, Wang Z G, Zhang Z N, *et al.* Regenerated-cellulose/multi-walled-carbon-nanotube composite fibers with enhanced mechanical properties prepared with the ionic liquid 1-allyl-3-methylimidazolium chloride [J]. *Adv Mater*, 2007, 19(5): 698-704.

(下转第 18 页)

membrane fuel cell, PEMFC) 的阴极催化层^[8], 阴、阳极催化层和电解质之间^[9], 石墨集流板流道的脊上^[10]等位置, 使热电偶与燃料电池成为一体, 来获得运行中 PEMFC 内部温度分布。

Mench 等^[1]采用 8 个直径为 50 μm 的 R 型热电偶热压在两片 25 μm 厚的 Nafion 膜之间形成“三明治”结构, 来测量 PEMFC 内部的局部温度。但 8 个热电偶中只有 3 个有可靠的信号输出, 其中 4 个在 MEA 的制作过程中损坏了, 1 个由于绞合线导致输出结果不准确。该方法对膜没有损坏作用, 但在 MEA 的制作过程中会有很多热电偶损坏以至于没有准确的温度信号输出。

Ali 等^[11]用制作在 Kapton 基底上的 T 型薄膜热电偶测量基于聚苯并咪唑 (polybenzimidazole, PBI) 的高温 PEMFC 内部的温度, 首先用氩等离子腐蚀处理 Kapton 箔片的表面来提高 T 型薄膜热电偶和 Kapton 基底之间的黏接性, 采用磁管溅射技术在 75 μm 厚的 Kapton 箔片上沉积 2 μm 厚的 T 型薄膜热电偶用作电池的密封垫, 能够测量运行中燃料电池 MEA 的温度变化。该传感器的优点为体积小、成本低、制作加工相对简单、能够准确测量 MEA 表面的温度、对电池的整体性能影响很小。其制作过程为, 在 Kapton 箔片上用磁电管溅射技术沉积薄膜热电偶, 用旋转涂层技术将液体 Kapton 涂在薄膜热电偶的表面进行绝缘, 将制作好的沉积有薄膜热电偶的密封垫剪切成需要的形状和尺寸。

1.2 微型传感器与燃料电池制作为一体

Pattekar 等^[12]在微型流道板的背面印刷有铂阻抗温度传感器和加热器, 最后镀上 SiO_2 绝缘层, 在耐热玻璃侧用反应离子蚀刻技术制作传感器的金属导线, 用印刷技术将阻抗式温度传感器 (Resistance Temperature Detector, RTD) 与气体扩散层制作为一体, 测量微型直接甲醇燃料电池内部的温度。

He 等^[13]将一个用 MEMS 技术制作的金薄膜温度传感器植入 16 μm 厚的聚对二甲苯薄膜中, 然后层压到 Nafion 膜中, 用于有效面积为 5 cm^2 的燃料电池的在线测温, 传感器的灵敏度为 $(3.03 \pm 0.09) \times 10^{-3}/^\circ\text{C}$, 比传统的微型热电偶高一个数量级, 在 20 ~ 100 $^\circ\text{C}$ 的温度范围内有很好的直线响应。传感器的存在对电池中的物理过程没有明显的影响, 但电池的性能因此降低约 20%。该薄膜传感器的制作过程为, 采用金属掩膜在 Nafion 膜上沉积 8 μm 厚的聚对二甲苯层, 接着用电子蒸镀技术沉积 0.015 μm 的铬和 0.2 μm 的金, 然后再次沉积 8 μm 厚的聚对二甲苯层将整个传感器区域覆盖 (除连接线的焊接区域外), 最后加另一片干净的 Nafion 膜在 125 $^\circ\text{C}$ 和 9 800 kPa 下层压 3 min。但是, 这种测量方法加工制作复杂, 传感器极易由于膜吸水后产生的膨胀力而破坏, 并且由于传感器的面积过大而减少了电池的有效面积, 降低了电池的性能。将来可以通过运用影印石板术和蚀刻技术来降低薄膜传感器的体积, 提高传感器的性能。

(上接第 16 页)

- [12] Yee W A, Xiong S X, Ding G Q, *et al.* Supercritical carbon dioxide-treated electrospun poly (vinylidene fluoride) nanofibrous membranes: Morphology, structures and properties as an ionic-liquid host [J]. *Macromol Rapid Commun*, 2010, 31 (20): 1779 - 1784.
- [13] Michele T B, Yurii K Gun'ko. Recent advances in research on carbon nanotube polymer composites [J]. *Adv Mater*, 2010, 22 (15): 1672 - 1688.
- [14] Bellayer S, Gilman J W, Eidelman N, *et al.* Prerelation of homogeneously dispersed multiwalled carbon nanotube/polystyrene nanocomposites via melt extrusion using trialkyl imidazolium compatibilizer [J]. *Adv Func Mater*, 2005, 15 (6): 910 - 916.
- [15] Fukushima T, Kosaka Baogang A, Yamamoto Y, *et al.* Dramatic effect of dispersed carbon nanotubes on the mechanical and electro-conductive properties of polymers derived from ionic liquids [J]. *Small*, 2006, 2 (4): 554 - 560.
- [16] Pei X W, Xia Y Q, Liu W M, *et al.* Polyelectrolyte-grafted carbon nanotubes: Synthesis, reversible phase-transition behavior, and tribological properties as lubricant additives [J]. *Polymer Chemistry*, 2008, 46 (21): 7225 - 7237.
- [17] Xiao C H, Chu X C, Wu B H, *et al.* Polymerized ionic liquid wrapped carbon nanotubes: The promising composites for direct electrochemistry and biosensing of redox protein [J]. *Talanta*, 2010, 80 (5): 1719 - 1724.
- [18] Susan M A, Kaneko T, Noda A, *et al.* Ion gels prepared by in situ radical polymerization of vinyl monomers in an ionic liquid and their characterization as polymer electrolytes [J]. *J Am Chem Soc*, 2005, 127 (13): 4976 - 4983.
- [19] 金高军, 黄梅. 离子液凝胶的研究进展 [J]. *高分子通报*, 2009, (4): 18 - 23.
- [20] Zhang Y J, Shen Y F, Li J H, *et al.* Electrochemical functionalization of single-walled carbon nanotubes in large quantities at a room-temperature ionic liquid supported three-dimensional network electrode [J]. *Langmuir*, 2005, 21 (11): 4797 - 4800.
- [21] Zhu J W, Qin Y, Zhang Y H. Preparation of all solid-state potentiometric ion sensors with polymer-CNT composites [J]. *Electrochem Commun*, 2009, 11 (8): 1684 - 1687. ■