

超短多壁碳纳米管组装管的简易制备

张艾飞^{1,2}, 刘吉平¹, 唐文华¹, 周智明²

(1. 北京理工大学材料科学与工程学院, 北京 100081; 2. 北京理工大学化工与环境学院, 北京 100081)

摘要:以质量分数为 10% 的过氧化氢溶液为氧化剂, 以 1 mol/L 的硫酸为酸性介质, 常温下放置 48 h, 即可以简单地将冗长团聚的多壁碳纳米管切割成超短碳纳米管的组装管。碳纳米管组装管的长度为 50 ~ 800 nm, 超短碳纳米管的长度为 8 ~ 15 nm。碳纳米管被切短后没有引入取代官能团。

关键词:碳纳米管; 过氧化氢; 超短; 组装; 制备

中图分类号: TB383

文献标识码: A

文章编号: 0253 - 4320(2009)01 - 0049 - 03

A simple way to prepare assembled MWCNT tubes of supershort length

ZHANG Ai-fei^{1,2}, LIU Ji-ping¹, WANG Wen-hua¹, ZHOU Zhi-ming²

(1. School of Material Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China;

2. School of Chemical Engineering and Environment, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: Long multi-walled carbon nanotubes can be easily cut into supershort multi-walled carbon nanotubes and these super short tubes can assemble into longer tubes in 1 mol/L of sulfuric acid solution and 10% of hydrogen peroxide after 48 hours. The assembled tubes have the length of about 50 - 800 nm and super short carbon nanotubes have the lengths of about 8 - 15 nm. It is shown by infrared and elemental analyses that no chemical functional groups are connected to nanotubes.

Key words: carbon nanotubes; hydrogen peroxide; super short; assembly; preparation

碳纳米管具有优异的力学性能, 在电子、光学、储氢、复合材料、生物传感器等领域都具有十分重要的用途^[1-6]。但是原始碳纳米管非常冗长, 团聚缠绕非常严重, 使其在如上领域的应用受到很大的限制。近年来研究者针对碳纳米管的纯化和表面修饰改性做了大量的研究^[7-13]。研究者以高锰酸钾、硝酸、硫酸和臭氧、热氧化等来处理碳纳米管, 得到了短碳纳米管^[14], 但是这些氧化剂氧化性很强, 在将冗长碳纳米管切割成碳纳米管短管的同时, 碳纳米管本来完整的管壁也遭受了不同程度的破坏。目前尚未见有效切割、工艺简单、后处理容易的氧化剂体系及切割工艺。笔者找到了一种极其简单的碳纳米管的切割工艺, 即将碳纳米管在过氧化氢的酸溶液中室温静置一定时间, 就可以实现对碳纳米管的选择性切割, 得到碳纳米管短管。

1 实验部分

1.1 原料

多壁碳纳米管, 催化裂解法制备, 以乙炔为碳

源, 二茂铁为催化剂, 噻吩为生长促进剂, 氮气为保护气, 反应温度为 600℃, 反应时间为 1 h。多壁碳纳米管(MWNTs)的外径为 15 ~ 20 nm, 内径 5 ~ 10 nm。H₂O₂、H₂SO₄ 等试剂均为分析纯。

1.2 实验步骤

具体操作步骤为用电子天平称取 0.1000 g 碳纳米管添加到相应的氧化剂溶液中, 在常温下静置 24 ~ 72 h, 然后将混合物过滤, 过滤时用去离子水洗涤, 除去其中残留的过氧化氢和酸。过滤产物于 80℃ 真空干燥 24 h。

1.3 测试和表征

取适量样品添加到无水乙醇中, 超声分散 30 min 后, 用毛细管吸取一滴混合液至微栅上, 然后于 50℃ 真空干燥 5 h, 彻底去除样品中残留的溶剂, H-700 型 TEM 电镜和 JEOL-2011 电镜观察低分辨率和高分辨率下的微观结构。用 IR 光谱仪测定碳纳米管氧化后功能化情况。用 Vario El 元素分析仪分析过氧化氢处理后碳纳米管的元素组成。

收稿日期: 2008 - 10 - 17

基金项目: 国防重大基础研究项目(J1500E002)资助

作者简介: 张艾飞(1973 -), 男, 博士, 助理研究员, 主要从事纳米材料制备及应用研究; 刘吉平(1951 -), 男, 博士, 教授, 主要从事特种材料的制备及应用研究, 通讯联系人, 010 - 68914530, liujp@bit.edu.cn。

2 结果与讨论

2.1 超短多壁碳纳米管组装管的微观结构表征

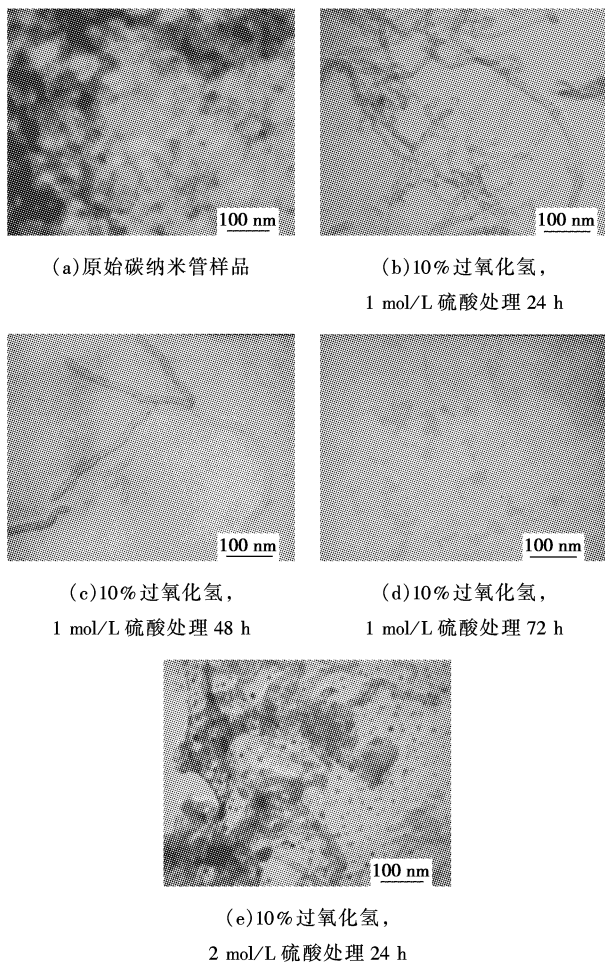


图 1 碳纳米管的透射电镜图

根据分析,笔者发现过氧化氢在硫酸溶液中具有优良的选择性,能够优先氧化不太稳定的五元环和七元环,而暂不氧化稳定性更好的六元环,从而顺利得到多壁碳纳米管短管。文献中切割碳纳米管最常用的氧化剂为硝酸和硫酸,但实验表明高浓度的硝酸和硫酸黏度大,不能够充分渗透到碳纳米管团聚体的内部,而且硝酸与硫酸的氧化性都很强,因此很难有效地切割碳纳米管。硝酸和硫酸对碳纳米管的氧化也缺乏选择性,往往是五元环、六元环和七元环同时氧化,难以得到管壁结构良好的碳纳米管短管。

当过氧化氢质量分数为 10%、硫酸浓度为 1 mol/L(以下简称为 1# 氧化剂)控制适当的静置时间,可以将冗长团聚的碳纳米管切割成管壁结构良好的碳纳米管短管。一定量碳纳米管在 1# 氧化剂溶液中静置 24 h 后,典型的透射电镜图如图 1(a)

所示。碳纳米管的分散性较原始碳纳米管大大提高,而且长度也显著变短。结合力较弱的五元环和七元环可能已经分解,五元环和七元环一般存在于碳纳米管的两端和中间部位。图 1(b)中仍存在不少 2 个碳纳米管交叉的情况,有可能此处碳原子的连接中不完全是够稳定的五元环和七元环,还存在一定数量的六元环结构,因此这些交叉部位的碳原子的稳定性介于六元环结构和五元/七元环结构之间。长度最短约为 50 nm,最长约为 800 nm(这些短碳纳米管实际是超短碳纳米管的组装管)。

当静置时间延长至 48 h 时,碳纳米管的长度进一步变短,分散性也较静置时间为 24 h 时大为改善。图 1(c)有 7 根碳纳米管,长度最短约为 50 nm,最长约为 800 nm。交叉处碳原子形成的化学键较为稳定。

由图 1(d)可知,当静置时间延长至 72 h 时,不再存在碳纳米管短管。碳纳米管变成有一定长径比、实心、不规则碳。碳纳米管短管的管端已经打开,随着静置时间的延长,由于过氧化氢分子较小,渗透能力强,能够进入开口碳纳米管的内部。虽然说在一定时间内过氧化氢对不同结构碳的氧化存在选择性,但是碳纳米管开口后,过氧化氢分子能够进入碳纳米管的内腔,碳纳米管抗氧化能力显著下降,本来较为稳定的六元碳环结构逐渐转变为不规则的碳结构。

过氧化氢浓度保持不变,硫酸浓度提高到 2 mol/L 时,当静置时间为 24 h 后,样品的典型透射电镜照片如图 1(e)所示。约一半以上的碳纳米管已转变为球状碳结构,且许多尚未转变的碳纳米管都见到有球状碳结构。据此推测在较高酸度下,过氧化氢的氧化能力大大增强,可将碳纳米管转变为球状结构,对不同的碳结构的氧化也不再具有选择性。氧化条件对碳纳米管形貌的影响汇总于表 1。

表 1 不同氧化条件对碳纳米管形貌的影响

样品编号	硫酸浓度/ mol·L ⁻¹	静置时 间/h	产物形貌
1	0	48	与原始碳纳米管相比,形貌无显著改变
2	1	24	碳纳米管显著变短,但仍未充分分散
3	1	48	碳纳米管已成短管,且充分分散
4	1	72	弯曲纤维状,已不成管状
5	2	24	大量的球形颗粒,但由其脉络可看出由碳纳米管分解而形成

注:碳纳米管初始质量浓度 10.0 g/L, H₂O₂ 质量分数为 10%。

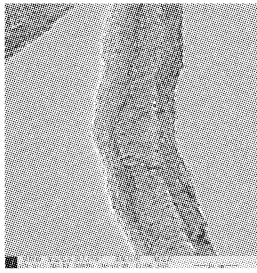
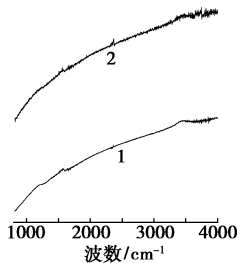


图2 碳纳米管组装管的高分辨率透射电镜图

图2为10%过氧化氢、1 mol/L硫酸处理48 h后碳纳米管样品的高分辨率透射电镜图。管的直径约18 nm,内径6~10 nm。碳的晶格都比较短,说明其不是一根独立的多壁碳纳米管,而是有数根切短的碳纳米管连接在一起;连续晶格的长度为8~15 nm。可以推测数根短碳纳米管主要凭借管端的相互吸引而组装在一起。两侧管壁的伸展方向不一致,而是类似轴对称。这可能是由于多壁碳纳米管的结构本来就不规则,不规则处往往出现弯曲,弯曲处碳管内径较笔直处小,会出现类似轴对称的结构。若放大倍数过低,则会被误认为一根多壁碳纳米管。

2.2 碳纳米管的红外光谱和元素分析



1—原始碳纳米管;2—过氧化氢处理后

图3 碳纳米管的红外光谱

从图3可看到,处理前后的红外光谱图基本一致,在处理后的样品中并没有发现—OH和—COOH峰。元素分析结果则表明,处理后样品中含C 95.17%、H 0.553%。在碳纳米管中氢和氧元素同时存在。红外光谱图和如此低的含氢量表明,经过过氧化氢氧化形成的短碳纳米管中基本没有引入化学官能团。由于超短碳纳米管中没有官能团,超短碳纳米管组装管的组装力可能主要来自超短碳纳米管两端存在的饱和悬垂碳,悬垂碳彼此以共价键结合,具有一定的方向性,因此形成了组装管。

3 结语

以质量分数为10%的过氧化氢为氧化剂,以

1 mol/L硫酸溶液为酸性介质,常温下放置48 h,即可以简单地将冗长团聚的多壁碳纳米管切割成超短碳纳米管的组装管。碳纳米管组装管的长度为50~800 nm,超短碳纳米管的长度为8~15 nm。碳纳米管被切短后没有引入取代官能团。

参考文献

- [1] Chang T E, Kisliuk A, Rhodes S M, *et al.* Conductivity and mechanical properties of well-dispersed single-wall carbon nanotube/polystyrene composite[J]. *Polymer*, 2006, 47(22): 7740 - 7746.
- [2] Jeong S H, Lee K H. Field emission properties of short crystalline carbon nanotubes cut by sonication on substrat[J]. *Japanese Journal of Applied Physics: Part 2 (Letters)*, 2004, 43: L1106 - 1108.
- [3] Lee S M, Park S H, Lee S C, *et al.* Adsorption properties of N₂, H₂ on single-walled carbon nanotubes modified by KOH[J]. *Chemical Physics Letters*, 2006, 432(4/5/6): 518 - 522.
- [4] Carolina S M, Emmanuel F, Edith S, *et al.* Complement activation and protein adsorption by carbon nanotubes [J]. *Molecular Immunology*, 2006, 43(3): 193 - 201.
- [5] Smart S K, Cassady A I, Lu G Q, *et al.* The biocompatibility of carbon nanotubes[J]. *Carbon*, 2006, 44(6): 1034 - 1047.
- [6] Jou W S, Cheng H Z, Hsu C F. The electro magnetic shielding effectiveness of carbon nanotubes polymer composites[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2007, 434/435: 641 - 645.
- [7] Tran M Q, Tridech C, Alfrey A, *et al.* Thermal oxidative cutting of multi-walled carbon nanotubes[J]. *Carbon*, 2007, 45(12): 2341 - 2350.
- [8] Ziegler K J, Gu Z, Peng H, *et al.* Controlled oxidative cutting of single-walled carbon nanotubes[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, 127(5): 1541 - 1547.
- [9] Zhang M, Yudasaka M, Koshio A, *et al.* Structure of single-wall carbon nanotubes purified and cut using polymer[J]. *Applied Physics A: Materials Science Processing*, 2002, A74(1): 7 - 10.
- [10] Banhart F, Li J, Terrones M. Cutting single-walled carbon nanotubes with an electron beam: Evidence for atom migration inside nanotubes [J]. *Small*, 2005, 10(1): 953 - 956.
- [11] Gu Z, Peng H, Hauge R H, *et al.* Cutting single-wall carbon nanotubes through fluorination[J]. *Nano Letters*, 2002, 9(2): 1009 - 1013.
- [12] Chen L, Pang X, Zhang Q, *et al.* Cutting of carbon nanotubes by a two-roller mill[J]. *Materials Letters*, 2006, 60(2): 241 - 244.
- [13] Lee C E, Jang J W, Lee C J. Mechanical cutting of bamboo-shaped multi-walled carbon nanotubes by an atomic force microscope tip[J]. *Solid State Communications*, 2005, 135(11/12): 683 - 686.
- [14] Chen Z Y, Ziegler K J, Shaver J, *et al.* Cutting of single-walled carbon nanotubes by ozonolysis [J]. *Journal of Physical Chemistry B*: 2006, 110: 11624 - 11627. ■