

修饰后多壁碳纳米管的分散性对比 及其应用研究

程晓圆¹, 孙晓刚^{1,2*}, 庞志鹏¹, 付琦¹

(1. 南昌大学机电工程学院, 江西 南昌 330031;

2. 南昌大学(宜春)锂电及新能源汽车研究院, 江西 宜春 336000)

摘要:通过化学处理方式分别对碳纳米管进行酸化和胺化改性,处理后的碳纳米管溶于水进行超声、剪切等步骤制成相应的分散液并进行分散性对比。然后将该分散液与纸浆混合,经高速剪切制成可运用于电子器件的碳纳米管导电纸。利用红外光谱仪、扫描电子显微镜、矢量网络分析仪对其进行表征。结果表明,该实验方法能成功改性碳纳米管,在其末端引入羧基或酰胺基,经过酸化后的碳纳米管具有较好的分散性,能保持25 d才沉淀完全,酸化后的碳纳米管导电纸与胺化后的导电纸都具有良好的屏蔽性能,将该导电纸用于电池集流体代替传统的石墨时,最多可以提高电池的50.56%电压放电时间,为改善电池的放电性能提供了新的依据。

关键词:碳纳米管改性;分散性;碳纳米管导电纸;电磁屏蔽性能;电池性能

中图分类号:O631

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2015)06-0087-04

The dispersibility and applications of modified multi-walled carbon nanotubes

CHENG Xiao-yuan¹, SUN Xiao-gang^{1,2*}, PANG Zhi-peng¹, FU Qi¹

(1. School of Mechatronics and Electrical Engineering, Nanchang University, Nanchang 330031, China;

2. Institute of Lithium Energy, Yichun 336000, China)

Abstract: The acidified and amine-modified carbon nanotubes are dissolved into water through ultrasonic, shear and centrifugation methods. Their dispersibility is compared as well. Subsequently, a carbon nanotube conductive paper is prepared by mixing the dispersion with pulp. Infrared spectrometer, scanning electron microscopy and shielding effectiveness are used to characterize the carbon nanotube conductive paper. The result shows that the carboxyl group or an amide groups can be successfully introduced to the end of carbon nanotubes. The acidified carbon nanotubes have a good dispersion for 25 days. The MWCNTs-COOH conductive paper and MWCNTs-ODA conductive paper have preferable shielding effectiveness. The discharge capacity of Zinc manganese battery can be improved by 50.56% when the carbon nanotubes conductive paper has taken the place of graphite as the cathode current collector. This provides a new idea for improving discharge performance of a battery.

Key words: modified carbon nanotubes; dispersibility; carbon nanotubes conductive papers; electromagnetic interference shielding; battery properties

碳纳米管最早由 Iijima^[1]发现,并以其优异的化学性能、热性能、电性能、磁性能等得到科学工作者的广泛关注^[2-4]。因碳纳米管表面缺陷少,缺乏活性基团,导致在水及其他溶剂的溶解度很低,另外,碳纳米管之间存在一定的范德华分子力,且有大比表面积与长径比,使其容易团聚和缠绕^[5],很难分散。要想实现碳纳米管的实际应用,如何均匀稳定地分散碳纳米管是一个亟需解决的关键问题。再者,随着科学技术的迅速发展和信息量的迅猛增长,高速安全的信息传输变的尤为重要。然而,一些电子设备在使用过程中会产生电磁波,形成电磁干扰。电磁干扰有时会影响医疗设备的诊断,高端电子设

备失灵等,还会对人体健康产生不利的影[6-9],因此,电磁屏蔽材料的研究也具重大意义。

笔者通过将碳纳米管进行酸化和胺化改性,然后比较他们在水中的分散性能。再用该不同改性碳纳米管分散液制备的导电纸,研究不同改性碳纳米管对电磁屏蔽性能的影响,以及该导电纸在电池方面的应用^[10]。

1 实验

1.1 实验材料与仪器

多壁碳纳米管 4#-1,南昌大学宜春锂电研究院生产;原生纸浆;去离子水;浓硝酸;浓硫酸;用于酰

收稿日期:2014-12-10

基金项目:国家自然科学基金(60661001);江西省科技厅科研项目(2012ZBBE50012);江西省教育厅(KJLD13006)

作者简介:程晓圆(1990-),男,硕士生,主要从事新型纳米材料的制备研究,xiaoyuancheng_ncu@126.com;孙晓刚(1957-),男,学士,教授,主要从事碳纳米管制备和碳纳米管应用研究,通讯联系人,xxiaogangsun@163.com。

氯化处理的氯化亚砷和二甲基甲酰胺 (DMF); 十八胺 (ODA)。DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器; 0.45 μm 微孔抽滤装置; 弗鲁克微型高速剪切分散机 FA25 型; 离心机; 超声清洗仪; 环境扫描电子显微镜, FEI Quanta 200 型, 美国 FEI 公司生产; 红外光谱仪 Thermo, NICOLET 5700 型; AV3620 型矢量网络分析仪; 电化学工作站, CT-3008W-5v5mA-S4 型, 深圳市新威尔电子有限公司生产。

1.2 改性碳纳米管

1.2.1 酸化

以 80 mL 混酸 (浓硫酸和浓硝酸体积比为 3:1) 为溶剂, 以 0.5 g 多壁碳纳米管 (MWCNTs) 为原料, 在 60 $^{\circ}\text{C}$ 的恒温磁力搅拌器下回流 6 h, 用去离子水稀释大约至中性后经 0.45 μm 的微孔滤膜抽滤^[11], 干燥可得羧基化的碳纳米管 (MWCNTs-COOH), 60 $^{\circ}\text{C}$ 真空烘干 24 h 备用。化学反应方程式为:



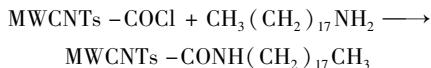
1.2.2 胺化

胺化主要分酰氯化和胺化两个步骤。

①酰氯化。取 0.5 g MWCNTs-COOH 与 100 mL 氯化亚砷 (SOCl_2) 加入装有搅拌回流装置的三口烧瓶中, 再加入 2 mL 的二甲基甲酰胺 (DMF)。将混合液于 75 $^{\circ}\text{C}$ 的恒温磁力搅拌器下回流 4 h。反应结束后冷却混合液, 将混合液以 2 500 r/min 的高速离心 1 h。除去 SOCl_2 , 回收底层黑色固体, 用二氯甲烷洗涤, 经 0.45 μm 的微孔滤膜抽滤后得酰氯化碳纳米管。反应方程式为:



②取 0.5 g MWCNTs-COCl 与 150 mL 的十八胺 (ODA) 混合加入装有搅拌装置的三口瓶中, 将混合物在 90 $^{\circ}\text{C}$ 的恒温磁力搅拌器中反应一段时间, 反应结束后, 在常温下冷却, 以水为提取剂, 用索氏提取器除去产物中未反应的 ODA, 将得到的黑色固体于 60 $^{\circ}\text{C}$ 真空干燥, 最后得到经十八胺修饰化的多壁碳纳米管。反应方程式为:



1.3 分散液和导电纸的制备

1.3.1 分散液制备

各取 0.003 0 g 未处理的碳纳米管、酸化的碳纳米管以及胺化的碳纳米管, 加入 25 mL 去离子水, 先超声分散 1.0 h, 然后剪切分散 1.0 h, 最后离心处理 1.5 h, 用 300 目的滤布过滤分别得到未处理碳纳米管水分散液 (a)、酸化的碳纳米管水分散液 (b) 和胺

化的碳纳米管水分散液 (c)。将这 3 种不同工艺的分散液同时静置, 进行分散性对比。

1.3.2 导电纸制备

用同样的方法, 分别配制含碳纳米管 1.0 g 的水分散液备用, 取 2 g 纸浆, 先剪切 3 h 后, 加入已配好的分散液 (未经任何处理的需要加点无水乙醇来润湿), 再继续剪切 2 h 使碳纳米管与纸浆充分混合均匀, 真空抽滤形成碳纳米管导电纸, 60 $^{\circ}\text{C}$ 烘干备用。

1.4 表征方法

采用 FEI Quanta 200 型环境扫描电子显微镜观察样品的形貌, 加速电压为 30 kV。采用 Thermo NICOLET 5700 型红外光谱仪对处理的碳纳米管进行基团表征, 采用传统的静置沉淀的方法来比较碳纳米管分散液的分散效果。采用 AV3620 型矢量网络分析仪进行屏蔽效能 (SE) 测试, 测量频率为 300~1 500 MHz, 并将该导电纸应用在锌锰电池的集流体中, 与传统石墨作为集流体进行比较。

2 结果与分析

2.1 IR 表征结果

酸化的碳纳米管和胺化的碳纳米管的红外谱图分别如图 1、图 2 所示。

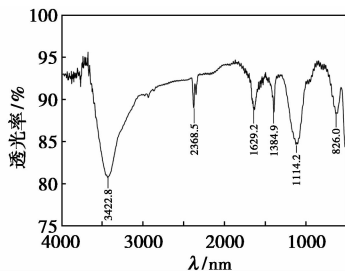


图 1 酸化碳纳米管的红外谱图

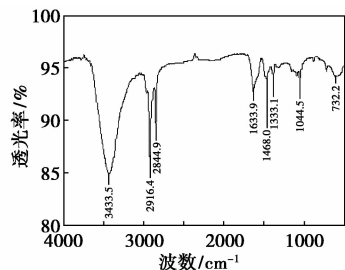


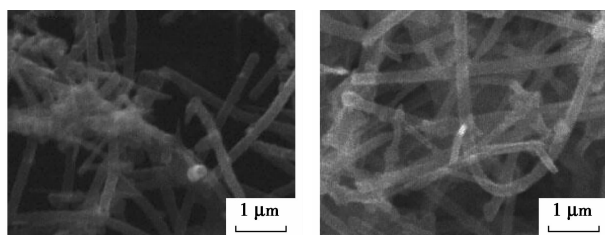
图 2 胺化碳纳米管的红外光谱图

从图 1 可以看出, 碳纳米管经酸化后, 在 3 422、2 368、1 692 cm^{-1} 和 1 384、1 114、826 cm^{-1} 等有特征吸收峰。其中, 3 422 cm^{-1} 的宽强峰为羧酸中—OH 伸缩振动吸收峰, 由于—OH 的缔合现象使得该峰

向低波数方向移动。而 $2\ 368\ \text{cm}^{-1}$ 的弱峰是由于在制样过程中有 CO_2 混入导致,对实验表征并无影响。 $1\ 692\ \text{cm}^{-1}$ 的特征吸收峰是 $\text{C}=\text{O}$ (羰基) 的振动峰。 $1\ 384\ \text{cm}^{-1}$ 的尖强峰是羧基中 $\text{C}-\text{O}$ 的伸缩振动峰。同时酸化的碳纳米管在 $1\ 114\ \text{cm}^{-1}$ 和 $826\ \text{cm}^{-1}$ 均有较强且宽的弯曲振动吸收峰,其中, $826\ \text{cm}^{-1}$ 由 $\text{OH}\cdots\text{O}$ 的面外变形振动引起。以上特征峰表明,该碳纳米管已经被成功酸化。从图 2 可以看出,碳纳米管经胺化后,在 $3\ 433$ 、 $2\ 916$ 、 $2\ 844$ 、 $1\ 639$ 、 $1\ 468$ 、 $1\ 333$ 、 $1\ 044\ \text{cm}^{-1}$ 和 $732\ \text{cm}^{-1}$ 附近都有吸收峰。 $3\ 433\ \text{cm}^{-1}$ 为 $\text{N}-\text{H}$ 的伸缩振动吸收峰, $1\ 333\ \text{cm}^{-1}$ 处为 $\text{N}-\text{H}$ 的面内弯曲振动引起。而 $2\ 916\ \text{cm}^{-1}$ 和 $2\ 844\ \text{cm}^{-1}$ 是饱和烷烃中 $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{CH}_2$ 的伸缩振动吸收峰。 $1\ 639\ \text{cm}^{-1}$ 处是酰胺键中羰基的特征吸收峰。 $1\ 468\ \text{cm}^{-1}$ 处是该烷烃链中 $\text{C}-\text{H}$ 的吸收峰, $1\ 044\ \text{cm}^{-1}$ 为 $\text{C}-\text{H}$ 的振动吸收峰,该峰宽而偏强, $732\ \text{cm}^{-1}$ 处为 $-(\text{CH}_2)_n$ ($n > 4$) 的烷烃链的摇摆振动所产生的吸收峰。因此,该碳纳米管已被成功胺化。

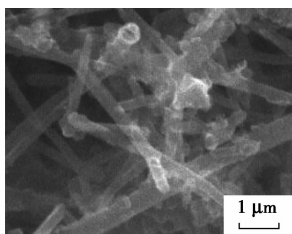
2.2 SEM 表征结果

未处理的碳纳米管、经酸化的碳纳米管和经胺化的碳纳米管的电镜图如图 3 所示。从图 3(a) 中可以看出,未经任何处理的碳纳米管的外表结构完整,呈直线型,端口都是闭合的,反应活性较低。由图 3(b) 可以看出,碳纳米管经酸化后,端口被打开,出现较多新的切口,这主要来源于经强混酸处理后,碳纳米管本身结构中一些不稳定的碳环断裂并被氧化,最后引入缺陷并使其达到改性处理的目的。但



(a) 未做任何处理的 MWCNTs

(b) 酸化处理的 MWCNTs



(c) 胺化处理的 MWCNTs

图 3 改性后的碳纳米管的电镜图

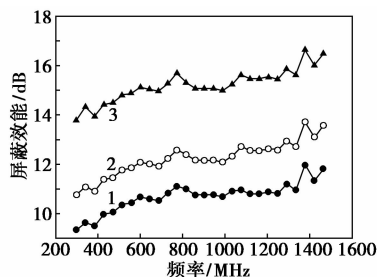
总得来说保持了碳纳米管的本身结构。从图 3(c) 中可以看出,经过一系列化学反应,碳纳米管的本身结构已基本被改变,出现大面积的损坏。

2.3 分散性对比

3 种不同结构的碳纳米管的水分散液包括未做任何处理的、酸化处理、胺化处理的碳纳米管分散液。经实验证明,未处理的碳纳米管在分散液中最先沉淀完全,然后是胺化处理的碳纳米管,最后是酸化处理的碳纳米管。由此可知,对于该分散工艺,在分散性上,酸化的碳纳米管具有最好的分散效果,其次是胺化的碳纳米管,最后是未做任何处理的碳纳米管。

2.4 SE 表征结果

3 种不同的碳纳米管分散液与纸浆制备的导电纸的电磁屏蔽性能如图 4 所示。



1—MWCNTs;2—MWCNTs-ODA;3—MWCNTs-COOH

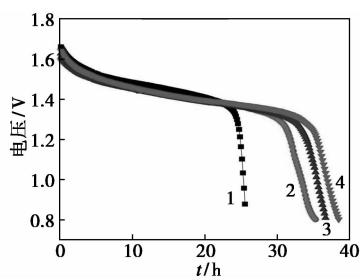
图 4 3 种不同碳纳米管导电纸的电磁屏蔽效能

从图 4 可以看出,经过处理后的碳纳米管比未处理的碳纳米管导电纸的电磁屏蔽效能值要高。在整个测试范围内,该类型的导电纸在频率为 $300 \sim 1\ 500\ \text{MHz}$ 都有一定的屏蔽效能。随着频率的增大,屏蔽效能呈现增强的趋势。在频率为 $1\ 380\ \text{MHz}$ 处,酸化的碳纳米管导电纸的屏蔽效能值为 $16.63\ \text{dB}$,胺化的碳纳米管导电纸为 $13.72\ \text{dB}$,都比未做任何处理的碳纳米管导电纸的屏蔽效能值 ($11.97\ \text{dB}$) 有所提高。这为将来在提高电磁屏蔽性能上开辟了新的思路。

2.5 导电纸在电池集流体中的应用

将制备出的碳纳米管导电纸作为电池的集流体,与传统的石墨集流体的放电电压—时间对比,结果如图 5 所示。其中测试条件是:在恒流 $1\ \text{mA}$ 下放电,截止电压为 $0.8\ \text{V}$ 。

从图 5 可以看出,用该碳纳米管导电纸作为电池集流体时,能大幅度地提高电池电压的衰减时间,其中,传统的石墨集流体的电池从 $25.55\ \text{h}$ 后出现骤降,而碳纳米管导电纸骤降时间按未处理碳纳



1—石墨;2—MWCNTs;3—MWCNTs-ODA;4—MWCNTs-COOH

图 5 不同集流体的电压-放电时间曲线

米管、胺化处理、酸化处理的顺序依次是 35.27、36.66、38.47 h,从而提高电池的性能。

3 结论

(1)从 IR 图谱及 SEM 图片分析可知,用混酸加热回流的方法可以有效地打开碳纳米管的末端,成功地引入羧基而几乎不损坏碳纳米管的本身机构,从而保持碳纳米管的优异性能。当用酸化的碳纳米管进行下一步胺化后可以得出,由于反应的推进,碳纳米管虽然能成功改性,但也会在改性的同时对碳纳米管的本身结构造成一定的破损。

(2)通过分散性对比实验可以看出,酸化的碳纳米管具有较好的分散效果,能长时间的保持分散形态而不沉淀。其次是胺化的碳纳米管分散液,最后是未做任何处理的碳纳米管分散液。

(3)通过电磁屏蔽性能的测试可以看出,改性后的碳纳米管导电纸电磁屏蔽效能显著提高,在高频 1 380 MHz 时,酸化的碳纳米管导电纸电磁屏蔽性能值能达到 16.63 dB,胺化后的碳纳米管导电纸的电磁屏蔽性能值为 13.72 dB,均比未做任何处理的碳纳米管导电纸的电磁屏蔽性能值(11.97 dB)有明显提升。

(4)将该导电纸用于电池的集流体代替传统的石墨集流体时,最高能提高电池电压 50.56% 的放电时间。这为今后改善电池的放电性能提供了一个新的根据。

综上所述,用一定的化学处理的方式能有效地打开碳纳米管的末端,接上一些新的基团,如羧基或酰胺基,但并不是接上新的基团后就一定能改善碳

纳米管的性能。由分散液的分散性对比实验,对应导电纸电磁屏蔽性能测试及电池充放电数据可以得出,碳纳米管经酸化处理后,能大大的提高碳纳米管在水中的分散性能,导电纸的电磁屏蔽性能、电池的充放电电压也都有所提升,这为今后更深入的研究碳纳米管的应用提供了新的理论依据。

参考文献

- [1] Iijim. Helical microtubes of graphitic carbon[J]. Nature, 1991, 354 (6348): 56-58.
- [2] Berber S, Kwon Y K, Tom anek D. Unusually high thermal conductivity of carbon nanotubes[J]. Physical Review Letters, 2000, 84 (20): 4613-4616.
- [3] Unger E, Graham A, Kreupl F, et al. Electrochemical functionalization of multi-walled carbon nanotubes for salvation and purification[J]. Current Applied Physics, 2002, 2(2): 107-111.
- [4] Sun X, Zhao W. Prediction of stiffness and strength of single-walled carbon nanotubes by molecular mechanics based finite element approach[J]. Materials Science and Engineering A, 2005, 390 (1/2): 366-371.
- [5] 高濂, 刘阳桥. 碳纳米管的分散及表面改性[J]. 硅酸盐通报, 2005, 24(5): 114-117.
- [6] Das N, Chaki T, Khastrgir D, et al. Electromagnetic inter-ference shielding effectiveness of ethylene vinyl acetate based conductive composites containing carbon fillers[J]. J Appl Polym Sci, 2001, 80(10): 1601-1604.
- [7] Chou K S, Huang K C, Shih Z H. Effect of mixing process on electromagnetic interference shielding effectiveness of nickel/acrylonitrile-butadiene-styrene composites[J]. J Appl Polym Sci, 2005, 97 (1): 128-130.
- [8] Wang Y, Jing X. Intrinsically conductive polymers for electromagnetic inter-ference shielding[J]. Polym Adv Techn, 2005, 16(4): 344-346.
- [9] Yang S, Jing X. Intrinsically conductive polymers for electromagnetic inter-ference shielding[J]. Polym Adv Techn, 2005, 16(4): 344-346.
- [10] 付琦, 孙晓刚, 等. 导电剂对柔性锌锰电池放电性能的研究[J]. 现代化工, 2014, 9(32): 72-74.
- [11] Yu Jin Kang, Byungwoo Kim. Fabrication and characterization of flexible and high capacitance super-capacitors based on MnO₂/CNT/papers[J]. Synth Metal, 2010, 160 (23/24): 2510-2513. ■