

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2019.07.003

## SDBS对多壁碳纳米管悬浮液分散性的影响

卜路霞, 李京京, 高琳琳, 尹立辉

(天津农学院 基础科学学院 天津 300384)

**摘要:**以十二烷基苯磺酸钠(SDBS)为分散剂,氯化胆碱-丙二酸类离子液体为溶剂,通过超声分散处理多壁碳纳米管,制备了分散性良好的多壁碳纳米管悬浮液。采用紫外-可见分光光度法和粒径测试考察了SDBS对多壁碳纳米管悬浮液分散性的影响。结果表明,在多壁碳纳米管悬浮液中,当SDBS的浓度为 $1.2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右时,悬浮碳纳米管的浓度最大,约为初始浓度的89%。悬浮液中多壁碳纳米管的平均粒径随着SDBS的浓度的增大而逐渐降低,在SDBS的浓度大于 $1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,下降趋势变缓慢。添加SDBS后的多壁碳纳米管悬浮液的稳定性显著提高,192 h后基本趋于稳定。

**关键词:**碳纳米管;十二烷基苯磺酸钠(SDBS);离子液体;分散性

**中图分类号:** O613.71; TQ127.1

**文献标识码:** A

## Dispersion of Multi-Walled Carbon Nanotubes in Solution with Surfactant SDBS

BU Luxia, LI Jingjing, GAO Linlin, YIN Lihui

(School of Basic Science, Tianjin Agricultural University, Tianjin 300384, China)

**Abstract:** The homogeneous and stable dispersions of multi-walled carbon nanotubes (MWCNTS) in solution were prepared by ultrasonic dispersing treatment with sodium dodecyl benzene sulfonate (SDBS) as dispersant and choline chloride-malonic acid ionic liquid analogs as solvent. The effects of SDBS on the dispersion of MWCNTS suspensions were investigated by UV-visible spectrophotometry and particle size measurement. The results showed that when the concentration of SDBS in the MWCNTS suspensions was about  $1.2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ , the concentration of suspended carbon nanotube was the largest, about 89 % of the initial concentration. With the increase of SDBS concentration, the average particle size of MWCNTS in the solvents decreased gradually, and when the SDBS concentration was above  $1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ , the decline trend became slowly. The stability of MWCNTS suspensions with surfactant SDBS was significantly improved, and the as-prepared suspensions can basically stabilize after 192 h.

**Keywords:** carbon nanotubes; sodium dodecyl benzene sulfonate (SDBS); ionic liquids; dispersion

碳纳米管(简称CNTs),自问世以来因其优良的力学、电学和热学性能,已引起研究者越来越广泛的关注,尤其是在高性能复合材料领域中的应

用,更是取得了很大进展<sup>[1-3]</sup>。CNTs本身缺少活性基团,其侧壁的碳原子主要以 $\text{sp}^2$ 杂化方式与相邻的碳原子形成高度离域化的 $\pi$ 电子,管之间存在很

收稿日期: 2019-05-04

修回日期: 2019-05-25

基金项目: 天津市大学生创新训练项目(201810061239)

强的范德华力,导致CNTs容易缠绕,团聚成束,在溶液中分散困难,严重制约了CNTs的应用<sup>[4-5]</sup>。

CNTs在溶剂中的均匀稳定分散是其在高性能复合材料中应用的关键条件。研究表明,对CNTs进行表面修饰是提高其分散性的有效措施<sup>[6-7]</sup>。表面修饰方法主要分为共价键修饰和非共价键修饰,前者主要是对CNTs表面进行酸化处理,引入有效的活性基团,改变CNTs的表面结构和状态,从而达到分散CNTs的目的。后者主要是加入表面活性剂,通过范德华力、静电排斥作用、 $\pi$ - $\pi$ 相互作用等各种非共价作用吸附、缠绕、包裹多壁碳纳米管表面或者填充在多壁碳纳米管内,达到改善多壁碳纳米管的物化性质,从而实现CNTs在溶液中的稳定分散。这种非共价修饰方式不会对CNTs本身的表面共轭体系、电子结构造成破坏,能够有效保持CNTs优异的电学、磁学和热学的性能,受到研究者的青睐。Xin等<sup>[8]</sup>采用有机硅表面活性剂作为CNT分散剂,其研究表明聚氧乙烯亲水部分通过空间稳定作用使CNTs在水溶液中分散,防止CNT在水中聚集。Li等<sup>[9]</sup>以Triton X-100为分散剂,在N,N-二甲基甲酰胺中分散CNTs,其研究表明Triton X-100分子可能随机吸附在MWCNTs表面,聚氧乙烯链的亚甲基基团与MWCNTs相互作用。黄苏萍等<sup>[10]</sup>以SDS为分散剂探究对CNTs表面性质的影响,又通过Zeta电位和等温吸附曲线测试确定了SDS的最佳浓度范围。

本论文在前期研究基础上<sup>[11]</sup>,选用十二烷基苯磺酸钠(SDBS)为分散剂,以氯化胆碱-丙二酸类离子液体为溶剂,考察其对CNTs分散性的影响。通过超声处理CNTs分散液,采用紫外-可见分光光度法和粒径测试对其浓度和平均粒径进行分析,确定SDBS的最佳用量,同时对分散液的稳定性进行了研究。

## 1 实验方法

### 1.1 主要仪器和试剂

主要仪器:HWCL-3型恒温磁力搅拌油浴锅;KH-100DB型数控超声波清洗器;DZF-6020型真空干燥箱;Nano-zs90型Malvern光散射纳米粒度分析仪;UV-7504型紫外-可见分光光度仪。

主要试剂:CNTs(中国科学院成都有机化学有

限公司),外径<8 nm,长度0.5~2.0  $\mu\text{m}$ ,纯度>95 wt%。氯化胆碱、丙二酸(AR,国药集团化学试剂有限公司)。SDBS(AR,天津市江天化工有限公司)。

### 1.2 SDBS/CNTs悬浮液的制备

氯化胆碱-丙二酸类离子液体的制备方法参见文献<sup>[11]</sup>。在制备好的类离子液体中加入SDBS制备不同浓度的SDBS溶液,再向此溶液中加入碳纳米管粉体,采用超声震荡分散悬浮液,超声频率为40 kHz,功率304 W,超声时间30 min,即制备稳定分散的SDBS/CNTs悬浮液。

### 1.3 SDBS/CNTs悬浮液分散性的表征

SDBS/CNTs悬浮液的分散性可通过紫外-可见分光光度法定量地测定分散体系中悬浮的碳纳米管浓度来进行表征。制备SDBS/CNTs悬浮液进行光吸收曲线测定,CNTs含量为 $7.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,SDBS浓度为 $1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时的吸收光谱如图1所示。可以看出,在波长为276 nm时,吸光度值最大,从而确定在入射光波长为276 nm处进行吸光度测定。制备数份CNTs含量为0~ $12.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的悬浮液,同时制备相同浓度的SDBS溶液作为参比液,从而测定加入SDBS后CNTs悬浮液的标准工作曲线,如图2所示。从图2得到线性拟合方程为: $y = 0.05775x - 0.0231 (R^2 = 0.9962)$ 。将含不同浓度SDBS的 $12.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  CNTs悬浮液超声分散后,吸取上层悬浮液测定其吸光度值,以相同浓度的SDBS溶液为参比溶液,通过该线性方程可根据吸光度测定值定量表征悬浮的CNTs浓度,从而对该悬浮液的分散稳定性进行衡量。同时,通过粒径测试来进一步分析不同浓度SDBS对CNTs在类离子液体中的分散影响。为了降低实验误差,粒径测试平行测定3次,取平均值进行分析。

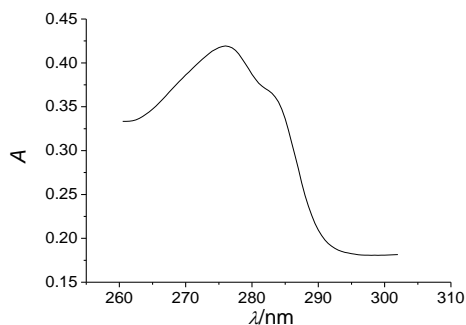


图1 吸收光谱

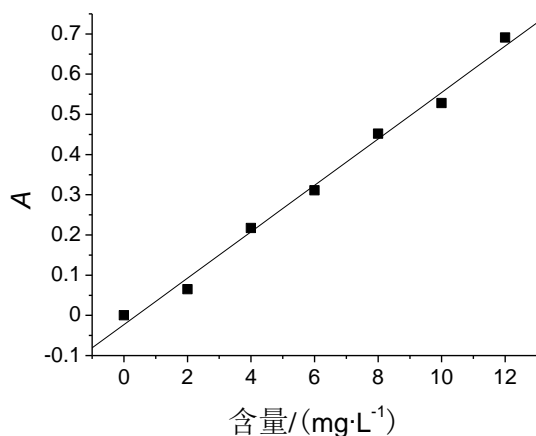


图2 CNTs悬浮液的标准曲线

## 2 结果与分析

### 2.1 SDBS对CNTs悬浮液分散性的影响

图3为分散液中CNTs初始含量为 $12.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,超声分散含有不同浓度的SDBS悬浮液,根据吸光度-浓度线性拟合方程,由吸光度值得到悬浮液中CNTs含量,从而考察SDBS加入对CNTs悬浮液分散性的影响。从图3可以看出,SDBS加入量对CNTs悬浮液分散性有显著影响,当SDBS浓度较低时,上层悬浮液中CNTs含量较低,说明分散效果不理想。随着SDBS浓度的增加,上层悬浮液中CNTs含量逐渐增加,在SDBS浓度为 $1.2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右时,悬浮CNTs的含量达到 $10.7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,约占初始含量的89%。但当SDBS浓度大于 $1.2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,悬浮CNTs的含量随着SDBS浓度的增加呈现逐渐下降的趋势。其原因可能是由于SDBS主要是通过吸附作用在CNTs表面,通过静电排斥和位阻效应有效阻止了CNTs的团聚,但当SDBS浓度太高时,CNTs表面达到饱和吸附,溶液表面张力不会再降低,SDBS会形成胶束,而胶束的增多只会降低分散液的稳定性,同时超声波处理会把CNTs从缺陷处震断,形成短纤维分散在溶液中,超声处理把这些漂浮在团聚体表面的碳纳米管絮震断分散的同时会把团聚体震得更加密实,分散效果大大降低。

在图3实验条件下,吸取不同SDBS浓度的CNTs分散液的上层溶液,采用纳米粒度及Zeta电位分析仪对悬浮CNTs的粒径进行测试,其结果如图4所示。可以看到,当SDBS浓度小于 $1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,悬浮液中CNTs的平均粒径随着

SDBS的浓度的增大而减小,说明CNTs悬浮液的分散性越来越好,但当SDBS浓度进一步增加时,悬浮液中CNTs的平均粒径下降趋势缓慢。研究表明,影响CNTs分散的因素很多,如CNTs含量、表面活性剂浓度、溶剂物化性质、超声条件等都会对CNTs的分散产生影响,SDBS在溶剂中的浓度并不是越高越好,存在着一个平衡范围。

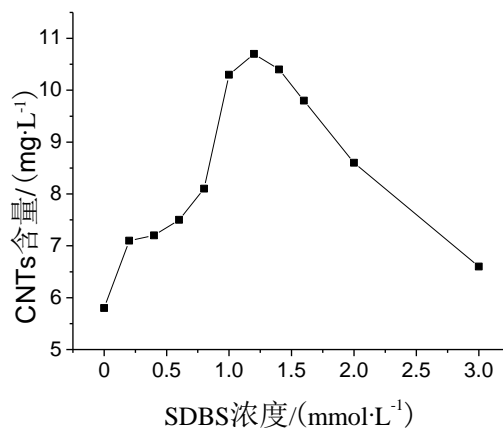


图3 SDBS加入量对悬浮CNTs含量的影响

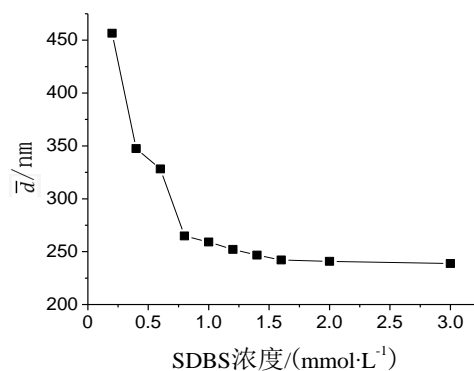


图4 SDBS加入量对悬浮CNTs平均粒径的影响

### 2.2 SDBS对CNTs悬浮液稳定性的影响

在CNTs初始含量为 $7.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,SDBS浓度为 $1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时制备的SDBS/CNTs悬浮液,以含相同浓度SDBS的类离子液体为参比溶液,每隔24 h在波长为276 nm处测定其吸光度,其结果如图5所示。可以看出,在类离子液体溶剂中,CNTs随着分散液放置时间的增加,吸光度值逐渐减小,在72 h内降幅比较明显,之后吸光度的下降趋势变缓慢,192 h后基本趋于稳定。

制备6份CNTs初始含量为 $10.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的悬浮液,加入不同量的SDBS使其浓度为0、0.2、0.6、0.8、

1.0、1.4 mmol·L<sup>-1</sup>, 超声 30 min 后放置 3 个月后的分散照片如图 6 所示。可以看出, CNTs 分散液均为深黑色, 且整体分散比较均匀, 未加入表面活性剂 SDBS 的悬浮液(A)出现分层现象, CNTs 沉降在底部, 添加 SDBS 的悬浮液没有分层, 说明表面活性剂 SDBS 的加入能够起到很好分散的作用, SDBS 表面活性剂对 CNTs 进行非共价修饰, 通过静电排斥和空间位阻等作用有效阻止了 CNTs 团聚, 使其呈现良好的分散。

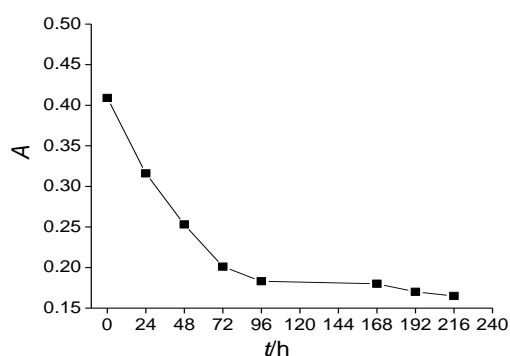
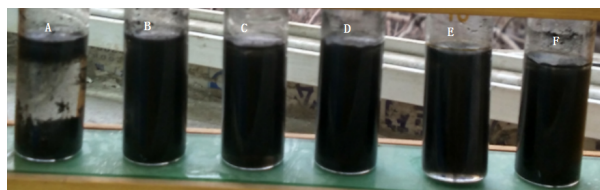


图5 吸光度随时间变化图



A-0; B-0.2 mmol·L<sup>-1</sup>; C-0.6 mmol·L<sup>-1</sup>;

D-0.8 mmol·L<sup>-1</sup>; E-1.0 mmol·L<sup>-1</sup>; F-1.4 mmol·L<sup>-1</sup>

图6 SDBS不同浓度时CNTs悬浮液分散图像

### 3 结论

(1)采用超声波震荡处理技术,考察了阴离子表面活性剂 SDBS 对 CNTs 在氯化胆碱-丙二酸类离子液体中的分散性,在超声频率为 40 kHz,功率 304 W,超声时间 30 min 下分散制备的 SDBS/CNTs 悬浮液,当 SDBS 的浓度小于 1.2 mmol·L<sup>-1</sup>时,悬浮液中 CNTs 含量随着 SDBS 浓度的增大而增大,当 SDBS 浓度大于 1.2 mmol·L<sup>-1</sup>时, CNTs 含量随着 SDBS 浓度的增大而减小,由此确定 SDBS 最适的浓度为 1.2 mmol·L<sup>-1</sup>。

(2)粒径测试表明,当溶液中 SDBS 浓度小于 1.0 mmol·L<sup>-1</sup>时,悬浮液中 CNTs 的平均粒径随着 SDBS 的浓度的增大而减小。在类离子液体溶剂中,随着分散液放置时间的增加,吸光度值逐渐减小,192 h 后趋于稳定。

(3)阴离子表面活性剂 SDBS 通过静电排斥和空间位阻等作用有效阻止了 CNTs 团聚,能够起到良好分散的作用。

### 参考文献

- [1] Iijima S. Helical microtubes of graphite carbon[J]. Nature, 1991, 354(6348): 56-58.
- [2] Ahmed H, Bogas J A, Guedes M, et al. Dispersion and reinforcement efficiency of carbon nanotubes in cementitious composites [J]. Magazine of Concrete Research, 2019, 71(8): 408-423.
- [3] 王婧雯, 张静静, 范同祥. 碳纳米管表面处理及其在铜基复合材料中的应用[J]. 材料导报, 2018, 32(9): 2932-2939+2948.
- [4] 许鹏. 碳纳米管表面处理与分散的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2018.
- [5] 杨春霞, 赵文彬. 多壁碳纳米管的表面修饰及分散性[J]. 黑龙江科技大学学报, 2018, 28(3): 286-291.
- [6] 袁明, 吴文焰, 张静, 等. 碳纳米管表面功能化修饰的研究进展[J]. 广州化工, 2018, 42(12): 37-39.
- [7] 杨恒, 刘小艳, 张玉梅, 等. 表面活性剂应用于碳纳米管分散处理的研究现状[J]. 粉煤灰综合利用, 2017, (4): 59-63+68.
- [8] Xin X, Pang J Y, Li W Z, et al. Dispersing carbon nanotubes in aqueous solutions of trisiloxane-based surfactants modified by ethoxy and propoxy groups[J]. Journal of Surfactants and Detergents, 2014, 18(1): 163-170.
- [9] Li Q X, Church J S, Kafi A, et al. An improved understanding of the dispersion of multi-walled carbon nanotubes in non-aqueous solvents [J]. Journal of Nanoparticle Research, 2014, 16(7): 2513.
- [10] 黄苏萍, 肖奇. 十二烷基硫酸钠对碳纳米管悬浮液分散性能的影响[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2012, 17(1): 133-138.
- [11] 卜路霞, 刘成成, 明媚, 等. 多壁碳纳米管在离子液体中分散工艺的优化[J]. 电镀与精饰, 2016, 38(11): 1-5.