

文章编号:1006-396X(2013)03-0057-05

超声波振荡对碳纳米管形态的影响

邱立杰¹, 张国福¹, 王文广^{1,2*}

(1 辽宁石油化工大学机械工程学院,辽宁抚顺 113001; 2 中国科学院金属研究所,辽宁沈阳 110016)

摘要: 采用 TX-10 表面活性剂作为分散剂,并用超声波振荡方法对碳纳米管(CNTs)进行了分散处理。利用透射电镜(TEM)观察了超声波振荡时间对碳纳米管分散状态的影响,并评价了碳纳米管的损伤。此外,通过静置悬浊液观察沉淀的方法,研究了该体系的稳定性。结果表明,CNTs 的直径越小其抗弯截面系数也越小,在超声波侧向冲击的作用下产生的弯曲正应力越大,超声波振荡造成的损伤也越严重,最终导致较细纳米碳管在剪切的作用下长度急剧下降,这也是影响 CNTs 分散性及其悬浊液稳定性的重要原因。

关键词: 碳纳米管; 超声波; 分散性; 损伤

中图分类号: TE980; TB33 **文献标志码:** A doi:10.3969/j.issn.1006-396X.2013.03.013

The Effects of Ultrasonic Oscillation on the Form of Carbon Nanotubes

QIU Lijie¹, ZHANG Guofu¹, WANG Wenguang^{1,2*}

(1. School of Mechanical Engineering, Liaoning Shihua University, Fushun Liaoning 113001, China;

2. Institute of Metal Research of Chinese Academy of Sciences, Shenyang Liaoning 110016, China)

Received 8 November 2012; revised 17 December 2012; accepted 25 March 2013

Abstract: Using TX-10 as surfactants, carbon nanotubes (CNTs) were dispersed by ultrasonic oscillation. The effects of ultrasonic oscillation on the dispersity and damage of CNTs were studied with TEM. And the stability was evaluated with settlement time of the suspension. The results show that the smaller diameter of the CNTs, the smaller of the bending section modulus, and the bending normal stresses caused by ultrasonic lateral impact force are greater, the damage caused by ultrasonic oscillation is more serious. As a result, the length of the smaller diameter CNTs decreased significantly due to the shearing. It is also the important factor that affects the dispersity of CNTs and stability of CNTs suspension.

Key words: Carbon nanotubes; Ultrasonic oscillation; Dispersity; Damage

* Corresponding author. Tel.: +86-13940248660; e-mail: sywwg@lnpu.edu.cn

自 1991 年日本 NEC 公司电子显微镜专家 S Lijima^[1]意外发现碳纳米管(Carbon nanotubes, CNTs)以来引起了众多研究者的兴趣,国内外对其进行了大量的研究。研究表明^[2-5],由于 CNTs 碳原子间 sp² 杂化共价键的作用,CNTs 的杨氏模量值高达 5 TPa,比强度为 50.0 GPa/(g·cm⁻³),约为钢的 100 倍,密度仅为钢的 1/6;同时又因为其具有类似石墨的层状结构,具有优良的导热性能(900~6 000 W/(m·K)),是目前可制备出的具有最高比强度的材料。由于其优异的力学、电学等性

能,CNTs 在复合材料领域具有很好的应用前景^[6-9]。

由于 CNTs 可视为准一维纳米材料,表面积很大,CNTs 之间具有很强的范德华力,因而常常出现缠结现象^[10]。在应用过程中,呈团聚态的 CNTs 不能充分发挥其优异的力学、电学和热学等优异性能,限制了 CNTs 的应用^[11-14]。因此,有效地分散 CNTs 是实际应用中不可或缺的步骤。

本实验通过在溶剂中加入表面活性剂来降低 CNTs 表面张力^[15],改变体系界面状态而达到分散的目的。同时利用超声振荡过程中产生的声流、空化、润湿效应使其较好的分散,并有效地打散团聚,加速 CNTs 的分散^[16]。本研究采用物理(超声波振荡)和化学(TX-10 表面活性剂)方法相结合的方式,系统地研究了超声波振荡时间对不同直径 CNTs

收稿日期:2012-11-08

作者简介:邱立杰(1987-),女,河北廊坊市,在读硕士。

基金项目:国家重点基础研究计划 973 项目(2011CB932603,2012CB619600)。

* 通信联系人。

分散性和损伤的影响,这对提高 CNTs 的利用效率、改善其在复合材料中分散性等具有重要的指导意义。

1 实验部分

1.1 实验材料

本实验所用的 CNTs 是由中国科学院成都有机化学有限公司利用化学气相沉积(CVD)法制备的多壁碳纳米管,直径分别为 8~15 nm、20~30 nm 和 30~50 nm。经过表面功能团修饰处理后,在 CNTs 表面形成—COOH 功能团。然后,利用高速剪切机把 CNTs 进一步切断到长度为 0.5~2.0 μm 。

本实验所用的分散剂为工业常用的非极性表面活性剂 TX-10,分析纯,上海文华化工颜料有限公司生产。

1.2 CNTs 的分散处理

本实验流程如图 1 所示。先用去离子水配置质量分数为 1.5% 表面活性剂 TX-10 溶液,再分别按质量分数为 0.2% 的比例加入不同直径的 CNTs,利用超声波振荡作用进行分散处理。

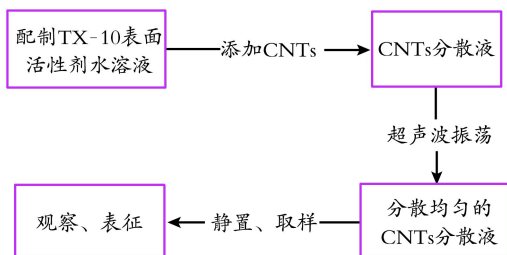


图 1 实验流程图

Fig.1 Experimental flow chart

1.3 样品表征

本研究采用的透射电镜(TEM)为 FEI Tecnai G2 F20,加速电压为 200 kV。

CNTs 的 TEM 样品的制备过程:分别将 CNTs 在无水乙醇中超声分散 10 min 及含表面活性剂 TX-10 的水溶液中超声分散不同时间,分别取样。然后用胶头滴管取一滴试样滴在带有碳膜的铜网上,真空干燥后即可用于 TEM 形貌观察。

2 结果与分析

2.1 超声波振荡对 CNTs 的损伤

图 2-4 所示直径分别为 8~15 nm、20~30 nm 和 30~50 nm 的 CNTs 的原始形貌。由图 2(a)可以看出,原始 CNTs 较长,大多团聚成簇,呈线团状,长度约为 0.5~2.0 μm 。而图 2(b)可以看出单

根 CNTs 的管壁光滑均匀,无严重扭曲和损伤现象。

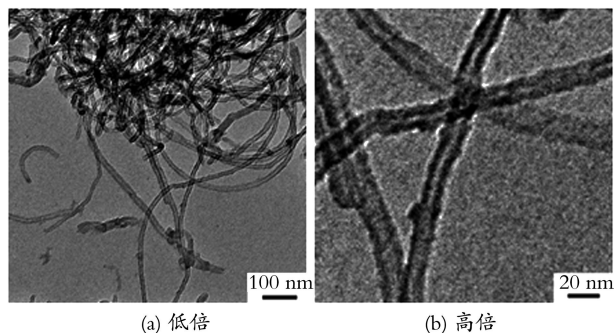


图 2 直径为 8~15 nm 原始 CNTs 的 TEM 照片

Fig.2 TEM microstructures of as-received CNTs in diameter of 8~15 nm, respectively

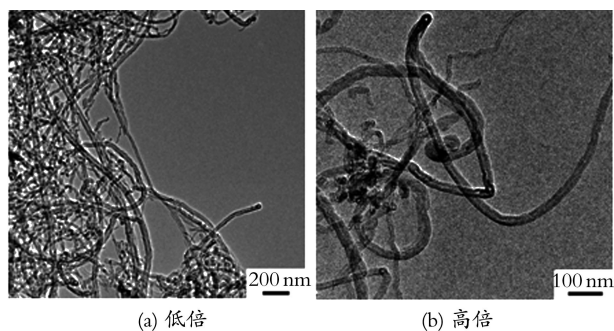


图 3 直径为 20~30 nm 原始 CNTs 的 TEM 照片

Fig.3 TEM microstructures of as-received CNTs in diameter of 20~30 nm, respectively

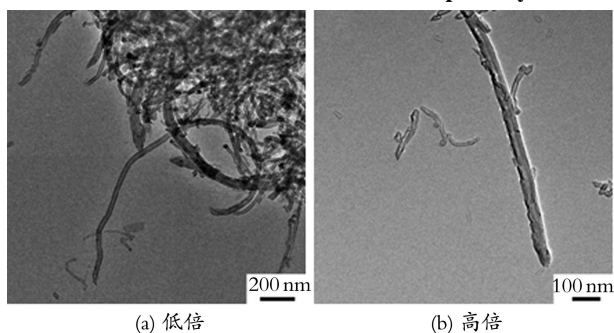


图 4 直径为 30~50 nm 原始 CNTs 的 TEM 照片

Fig.4 TEM microstructures of as-received CNTs in diameter of 30~50 nm, respectively

图 5-7 所示直径分别为 8~15 nm、20~30 nm 和 30~50 nm 的 CNTs 超声波振荡不同时间后的 TEM 形貌。图 5(a)为经过超声波振荡 4 h 后 CNTs 的形貌照片,可以看出 CNTs 的管壁结构完整,壁厚均匀,损伤并不明显,团簇已有打开的趋势,CNTs 间缠绕的情况有所改善,CNTs 的长度没有发生明显变化(0.5~2.0 μm)。图 5(b)为经过超声波振荡 6 h 后 CNTs 的形貌照片,可以看出 CNTs 被完全分散,CNTs 有局部管壁发生扭曲变形现象,损伤较明显,相应地 CNTs 的长度也变小了,观察结果还可以看到直径越大的 CNTs 损伤越小。图 5(c)为经过超声波振荡 8 h 后 CNTs 的形貌照片。

虽然 CNTs 分散完全,但出现了明显的扭曲现象,损伤非常严重,CNTs 的最大长度下降到约 0.1 μm 。图 2 与图 6、图 3 与图 5 所示的 CNTs 的 TEM 形貌也观察出同样的趋势。由图 7(b)可以发现,直径约为 50 nm 的 CNTs 几乎没有任何损伤,说明直径越大的 CNTs 损伤越小。

这种现象可以通过超声空化作用加以分析。超声空化作用表现为液体中空化气泡的形成、生长、收缩直至崩溃等一系列动力学过程。由于在 CNTs 外壁上的空化气泡在崩溃的瞬间,会产生巨大的瞬时压力^[17],从而对 CNTs 造成局部力学破坏。由于 CNTs 可视为准一维体,长径比非常大,可以认为超声波产生的巨大瞬间冲击力为侧向力;空化气泡的分布是不均匀的,局部的不对称侧压会对 CNTs 产生弯曲。观察结果表明,CNTs 的损伤主要是由弯曲造成的。根据几何形状,可以得到 CNTs 的抗弯截面系数

$$W_z = \frac{\pi D^3}{16} (1 - \alpha^3) \quad (1)$$

其中,由于 α 较小,可以认为 $(1 - \alpha^3) \approx 1$ 。那么,可

以认为 CNTs 抗弯截面系数和外径的立方成正比。此外,弯曲正应力和受力体的抗弯截面系数成反比,即 $\sigma = \frac{M}{W_z}$ 。由此可知,在超声波引起的侧向冲击力一定的条件下,弯曲正应力与直径的立方成反比,即直径越小,正应力越大。

CNTs 的 TEM 形貌表明,在超声波处理时间相同的条件下 CNTs 直径越小弯曲造成的损伤越严重。这和上面的分析结果相吻合,即直径越小 CNTs 管壁产生的弯曲正压力越大;当弯曲正应力超过 CNTs 管壁的极限强度时,导致了较小直径 CNTs 管壁的破坏更加严重。此外,弯曲产生的正压力分为拉伸和压缩,而大量观察到的没有完全断开的弯曲损伤 CNTs 说明;CNTs 的损伤是在弯曲的压缩侧发生的。CNTs 损伤处的强度急剧下降,在超声波的冲击作用下导致 CNTs 在损伤严重处发生断裂。最终,CNTs 的直径越小,损伤越严重,CNTs 的长度被剪断得更短。值得注意的是 CNTs 的直径未发生明显变化,这也意味着 CNTs 的长径比下降了。

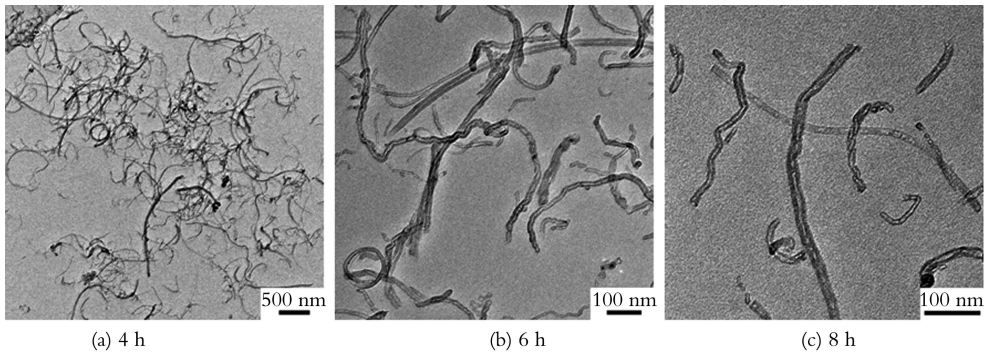


图 5 直径为 8~15 nm 的 CNTs 超声波振荡 TEM 形貌

Fig.5 TEM microstructures of CNTs in diameter of 8~15 nm after ultrasonic oscillation for different time

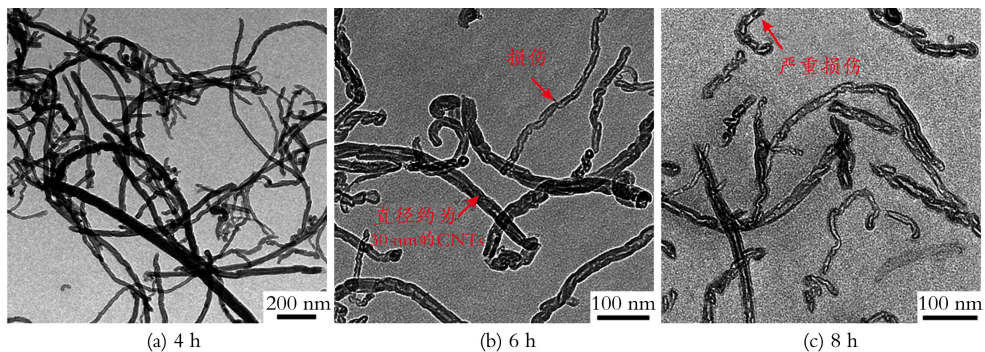


图 6 直径为 20~30 nm 的 CNTs 超声波振荡 TEM 形貌

Fig.6 TEM microstructures of CNTs in diameter of 20~30 nm after ultrasonic oscillation for different time

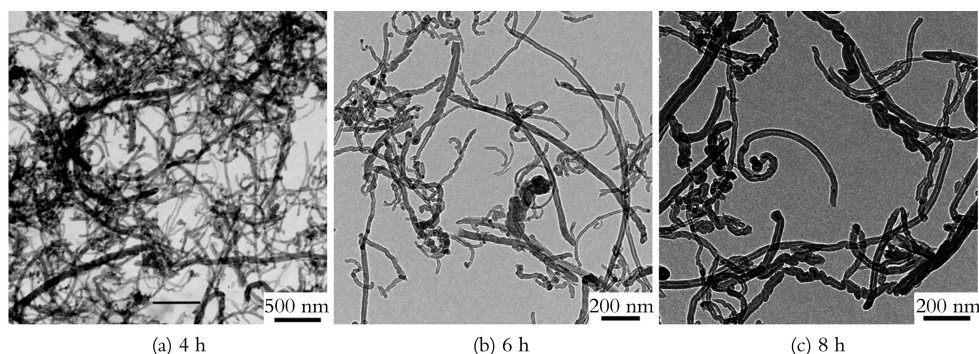


图 7 直径为 30~50 nm 的 CNTs 超声波振荡 TEM 形貌

Fig.7 TEM microstructures of CNTs in diameter of 30~50 nm after ultrasonic oscillation for different time

2.2 CNTs 悬浊液的分散性和稳定性

经过 8 h 的超声波振荡后,对直径为 8~15 nm、20~30 nm 和 30~50 nm 的 CNTs 悬浊液进行静置处理,并观察沉淀现象。观察发现,8~15 nm CNTs 悬浊液静置 30 d 后,底部开始出现沉淀;20~30 nm CNTs 悬浊液静置 10 d 后,底部开始出现沉淀;30~50 nm CNTs 悬浊液静置 6 d 后,底部就已经开始出现沉淀。这说明 8~15 nm、20~30 nm 和 30~50 nm CNTs 悬浊液可以保持稳定状态放置 30、10、6 d。

实验结果表明,8~15 nm 的 CNTs 经过超声波振荡 6 h 后就可以被分散到完全;20~30 nm 的 CNTs 经过超声波振荡 6 h 后就可以被分散到最佳状态;而 30~50 nm CNTs 需要超声波振荡 8 h。众所周知,CNTs 是长径比很大的准一维增强体,而大的长径比是导致 CNTs 相互缠绕并造成团簇的重要原因。本研究中,经过相同时间超声波振荡处理条件下 8~15 nm CNTs 的损伤程度要比 20~30 nm 的 CNTs 严重,20~30 nm CNTs 的损伤程度要比 30~50 nm 的 CNTs 严重,导致直径较小的 CNTs 的长度在剪切作用下变得更短,即 CNTs 的长径比下降的更明显。因此,超声波损伤导致小直径 CNTs 的长径比急剧下降可以被认为是小直径 CNTs 较易分散的重要原因。

此外,在静置 CNTs 悬浊液的过程中,仍然不可避免轻微的外界扰动。而长径比越大的 CNTs 在外界扰动的作用下越容易相互缠绕、重新团簇。这也是大直径 CNTs 悬浊液稳定性较小直径 CNTs 悬浊液差的重要原因。

3 结论

本研究利用质量分数为 1.5% 表面活性剂 TX-10 的水溶液作为分散剂,对直径 8~15 nm、20~30 nm 和 30~50 nm 的 CNTs 进行了超声波分散。把分散过程中超声波对 CNTs 的损伤作为本研究的重点进行了深入的研究和讨论。此外,从 CNTs 损伤的角度揭示了不同形态的 CNTs 对其分散性和分散后悬浊液的稳定性的影响机制。研究结果表明:

(1) 超声波振荡可以造成 CNTs 损伤,特别是直径为 30 nm 以下 CNTs 的损伤情况极其严重;在振荡 8 h 的条件下,直径为 8~15 nm 的 CNTs 损伤非常严重,管壁发生了极度的扭曲现象,CNTs 的长度减小到 0.1 μm 。

(2) 由于 CNTs 的横截面抗弯截面系数和 CNTs 直径的立方成正比,因此在相同强度侧向冲击力的作用下,CNTs 的直径越小,CNTs 管壁产生的弯曲正应力越大;这是导致较小直径 CNTs 容易受到扭转损伤的重要原因。

(3) CNTs 直径越小,超声波作用下 CNTs 的损伤越严重、长径比下降越多,导致越容易分散,稳定性越好;8~15 nm 的 CNTs 超声振荡 6 h 可以分散完全,20~30 nm 的 CNTs 超声振荡 6 h 可以达到最佳分散状态,30~50 nm 的 CNTs 需要 8 h;超声波振荡 8 h 后,8~15 nm 的 CNTs 的悬浊液能保存 30 d,20~30 nm 的 CNTs 的悬浊液能保存 10 d,而 30~50 nm 的 CNTs 悬浊液只能保存 6 d。

参 考 文 献

- [1] Lijima S. Helical microtubules of graphitic carbon[J]. Nature, 1991, 354(11): 56-58.
- [2] Salvétat J P, Bonard J M. Mechanical properties of carbon nanotubes[J]. Appl. Phys. A, 1999, 69: 255-260.
- [3] Treacy M M J, Ebbesen T W, Gibson J M. Exceptionally high Young's modulus observed for carbon nanotubes E[J].

- Nature,1996,381(6535):678-680.
- [4] Yu M F, Oleg L, Dyer M J, et al. Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load [J]. Science, 2000, 287: 637-640.
- [5] Walters D A, Ericson LM, Casavant M J, et al. Elastic strain of freely suspended single-wall carbon nanotube ropes [J]. Appl. Phys. Lett, 1999, 74: 3803-3805.
- [6] 贾志杰, 王正元, 梁吉, 等. PA6/碳纳米管复合材料的复合方法的研究 [J]. 材料工程, 1998, 9: 3-7.
- [7] Stephan C, Nguyen T P, Lamy de la Chapelle M, et al. Characterization of singlewalled carbon nanotubes-PMMA composites [J]. Synthetic Metals, 2000, 108(2): 139-149.
- [8] Kang I, Heung Y Y, Kim J H, et al. Introduction to carbon nanotube and nanofiber smart materials [J]. Composites Part B, 2006, 37(6): 382-394.
- [9] Wang M, Pramoda K P, Goh S H. Enhancement of interfacial adhesion and dynamic mechanical properties of poly (methyl methacrylate)/multiwalled carbon nanotube composites with amine-terminated poly (ethylene oxide) [J]. Carbon, 2006, 44: 613-617.
- [10] 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): 114-119.
- [11] Liu Z Y, Xiao B L, Wang W G, et al. Singly dispersed carbon nanotubes/aluminum composites fabricated by powder metallurgy combined with friction stir processing [J]. Carbon, 2012, 50(5): 1843-1852.
- [12] Liu Z Y, Xiao B L, Wang W G, et al. Elevated temperature tensile properties and thermal expansion of CNT/2009Al composites [J]. Compos. Sci. Technol., 2012, 72: 1826-1833.
- [13] Liu Z Y, Xu S J, Xiao B L, et al. Effect of ball-milling time on mechanical properties of carbon nanotubes reinforced aluminum matrix composites [J]. Composites Part A, 2012, 43(12): 2161-2168.
- [14] 王焱, 吴珺, 魏飞, 等. 碳纳米管团聚结构的电镜研究 [J]. 电子显微学报, 2002, 21: 422-427.
- [15] 李凤艳, 代党会, 赵天波. 非离子与阴离子表面活性剂复配制备石蜡微乳液 [J]. 石油化工高等学校学报, 2012, 25(2): 12-15.
- [16] 王宝民, 韩瑜, 宋凯. 碳纳米管分散性研究进展 [J]. 材料导报, 2012, 26(4): 23-30.
- [17] Suslick K S. The chemical effects of ultrasound [J]. Scientific American, 1989, 260(2): 80-86.

(Ed.: WYX, CP)

(上接第56页)

参 考 文 献

- [1] 吴荫顺, 郑家燊. 电化学保护和缓蚀剂应用技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 483-492.
- [2] 俞世冲, 曹永兵, 孙青美. 3-甲基-4-氨基-5-巯基 1,2,4 三唑衍生物的合成及抗真菌活性 [J]. 化学试剂, 2005, 27(9): 522-524.
- [3] Ramazan Solmaza, Ece Altunbas, Gülfeza Kardas. Adsorption and corrosion inhibition effect of 2-((5-mercapto-1,3,4-thiadiazol-2-ylimino)methyl)phenol Schiff base on mild steel [J]. Materials Chemistry and Physics, 2011, 125: 796-801.
- [4] 林海潮. 缓蚀剂研究的进展 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 1997, 9(4): 309-310.
- [5] 何锡阳, 黄炎俊, 赖川, 等. 盐酸溶液中 ABM1 和 BBM1 对 Q235 钢的缓蚀性能研究 [J]. 四川理工学院学报, 2011, 24(3): 326-329.
- [6] 曹楚南. 腐蚀电化学原理 [M]. 2 版. 北京: 化学工业出版社, 2004: 235-238.
- [7] 李向红, 邓书端, 付惠. 芳香醛在磷酸中对冷轧钢的缓蚀作用 [J]. 腐蚀与防护, 2009, 30(2): 102-105.
- [8] Emregül K C, Atakol O. Corrosion Inhibition of mild steel with Schiff base compounds in 1M HCl [J]. Materials Chemistry and Physics, 2003, 82: 188-193.
- [9] Solmaz R, Kardas G, Yazlcl B, et al. Adsorption and corrosion inhibitive properties of 2-amino-5-mercapto-1,3,4-thiadiazole on mild steel in hydrochloric acid media [J]. Physicochem Eng., 2008, 312: 7-17.
- [10] 张秋云, 任蒙蒙, 郭正美, 等. 肉桂醛及其复配体系在盐酸中对铁缓蚀作用的研究 [J]. 贵州化工, 2011, 36(1): 17-19.
- [11] 周欣, 何晓英, 伍远辉, 等. 肉桂醛对 X60 碳钢的缓蚀行为的电化学研究 [J]. 西华师范大学学报: 自然科学版, 2003, 24(4): 434-446.
- [12] 孙蕾, 曹楚南, 林海潮. 盐酸介质中苯扎溴铵在铁表面的吸附行为及其与肉桂醛的协同缓蚀作用 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 1997, 9(1): 29-33.

(Ed.: SGL, CP)