

碳纳米管的纯化及其在聚乙烯醇中的分散

徐吉勇 范旭 董伟 孙唯

(江南大学化学与材料工程学院 江苏省无锡市蠡湖大道1800号 214122)

摘 要 采用硫酸和硝酸混合酸对多壁碳纳米管(MWNTs)进行纯化,利用红外光谱(IR)、X射线衍射(XRD)对MWNTs进行了表征;聚乙烯醇/乙醇($V/V = 1/1$)溶液分散MWNTs,循环伏安法(CV)测试了碳纳米管/聚乙烯醇膜修饰电极的电化学性能。实验结果表明,混酸处理可以提高碳纳米管的纯度及石墨化程度,并可以在碳纳米管上引入羧基功能团;碳纳米管可以均匀地分散在聚乙烯醇/乙醇溶液中并形成稳定的悬浮液,同时碳纳米管/聚乙烯醇膜修饰电极对苯二酚具有明显电化学催化活性。

关键词 多壁碳纳米管, 纯化, 聚乙烯醇, 分散

中图分类号: O 657. 33; O 434. 13

文献标识码: A

文章编号: 1004-8138(2008)06-1035-05

1 引言

碳纳米管自从1991年被Iijima^[1]发现以来,以其卓越的性能在诸多领域展现出广泛的应用前景^[2-4]。碳纳米管可以看作是单层或多层石墨片层沿中心轴旋转而形成的一维管状结构,分为单壁碳纳米管(SWNTs)和多壁碳纳米管(MWNTs)。研究表明碳纳米管具有优良的导电性和催化活性,能促进生物分子的电子转移^[5,6]。此外,将带有一定功能基团的碳纳米管对电极表面进行修饰时,能对某些物质产生特有的电化学催化效应。

制备性能优良的碳纳米管修饰电极,首先要在碳管表面引入具有电化学活性的羟基和羧基等官能团,其次要将碳纳米管分散在溶液中形成均匀的悬浮液,这样才能发挥其优越的电化学性能。但是,由于碳纳米管几乎在所有溶液中分散性都很差,从而使其应用受到很大限制。一种方法是通过共价键对碳纳米管表面进行功能化处理,虽可形成均匀的悬浮液,但是却改变了碳纳米管的某些性质^[7-11]。另一种方法是将碳纳米管分散于某些可溶性线性高分子水溶液中,如Nafion^[12-14],聚四-乙烯吡啶(P4VP)^[15],壳聚糖^[16-18]和聚乙烯醇(PVA)^[19]等这种方法不仅可以形成均匀的悬浮液,保留碳纳米管的优良性能,还具有生物相容性。其中聚乙烯醇(PVA)是一种廉价、无毒、可溶且具有生物相容性的线性高分子聚合物,研究表明浓缩后的PVA水溶液分散效果明显优于Nafion。本文将碳纳米管分散在聚乙烯醇/乙醇溶液中获得了均匀稳定的碳纳米管悬浮液,并测定了对苯二酚在碳纳米管聚乙烯醇膜修饰电极上的电化学行为。

教育部留学回国人员基金

联系人, 电话: (0510)85842980; E-mail: fanxu-love@yahoo.com.cn

作者简介: 徐吉勇(1982—),男,山东省泰安市人,硕士研究生,主要从事电化学传感器研究。

收稿日期: 2008-05-28; 接受日期: 2008-06-16

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

NEXUS470 傅里叶变换红外光谱仪(美国 Nicolet 公司); D8 Advance 型 X 射线衍射仪(德国 Bruker 公司); M6 电化学工作站(德国 Zahner 公司); SK3300H 型超声分散器(上海科导超声仪器有限公司); 玻碳电极(直径 2mm)、铂电极及 Ag/AgCl 电极(天津艾达恒晟科技发展有限公司)。

多壁碳纳米管(深圳纳米港有限公司), 管径为 20—40nm、长度为 5—15 μm , 纯度 > 95%。对苯二酚、抗坏血酸、亚硝酸钠、聚乙烯醇(PVA)粉、 HNO_3 、 NaOH 、 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 、 KNO_3 、 H_2SO_4 、乙醇均为分析纯, 皆由国药集团化学试剂有限公司提供, 实验用水为超纯水。

2.2 实验步骤

2.2.1 碳纳米管的纯化及聚乙烯醇分散处理

将 0.150g 碳纳米管置于 150mL 浓硝酸和浓硫酸(体积比 1:3, 浓度分别为 68% 和 98%) 混合液中, 在室温下超声处理 2h。经水稀释、过滤、反复洗至中性, 室温干燥备用。

恒温 90℃ 将聚乙烯醇(PVA)溶解在水中, 配制成质量分数为 0.25% 溶液, 迅速放入 -5℃ 冰箱中速冻 12h, 然后在 5℃ 下解冻 12h, 这样处理后得到增稠的 PVA 溶液^[19], 可提高碳纳米管的分散。为了获得更好的分散效果, 本实验采用 PVA/乙醇($V/V = 1/1$) 的溶液为分散溶剂。称取 2mg 处理后的碳纳米管分散在 1mL 的分散剂中, 超声 2h 即得到均一稳定的悬浮溶液。

2.2.2 碳纳米管聚乙烯醇膜修饰电极的制备

直径 2mm 玻碳电极经金相砂纸打磨后, 分别用 0.5 μm 、0.05 μm 的 Al_2O_3 粉抛光, 再依次用 50% 的 HNO_3 、乙醇、超纯水各超声清洗 3min。然后在 0.5mol/L H_2SO_4 溶液中, 于 -0.5—2.0V 电位下循环伏安扫描多次, 稳定活化电极。移取 3 μL 上述分散液滴涂在处理好的玻碳电极表面, 红外灯下烘干 0.5h 备用。

2.3 物性测试与表征

XRD 测试采用 $\text{CuK}\alpha$ 靶, 扫描电压 30kV, 电流 35mA。IR 测试条件: 中红外 DTGS 检测器, 测定范围 4000—500 cm^{-1} , 扫描次数 32 次, 分辨率 4 cm^{-1} , 采用 KBr 压片。循环伏安测试条件: 电压范围为 -0.5—1.5V, 扫描速度为 200mV/s。

3 结果与讨论

3.1 纯化前后碳纳米管的红外图谱分析

图 1 为纯化前后碳纳米管的红外光谱图, 对比未经酸化的 MWNTs(谱图 a) 和混酸超声处理 2h 的 MWNTs(谱图 b) 可以看出, 谱图 a 中, 碳纳米管在 1720 cm^{-1} 附近基本上没有吸收, 说明表面没有羧基官能团, 而经过酸化处理后的碳纳米管在 1722.56 cm^{-1} 出现了明显的羧基官能团的 C=O 吸收峰, 这表明经过硫酸和硝酸混合酸处理能够使 MWNTs 表面拥有活性官能团^[20], 这对 MWNTs 进行表面修饰非常有利, 同时提高了 MWNTs 的电化学催化活性。

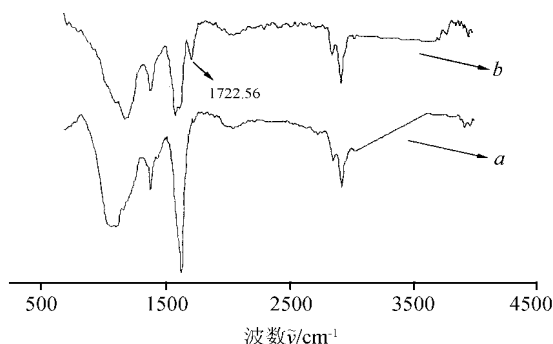


图 1 未处理的碳纳米管(a)和酸化处理后的碳纳米管(b)的红外光谱图

3 2 纯化前后碳纳米管的X 射线衍射分析

由图 2 可知: 尽管碳纳米管衍射峰的位置在纯化前后没有发生变化, 分别为 26.02°(002)和 42.78°(100)。但纯化后MWNTs 特征峰强度比纯化前明显增大, (002)衍射峰的半高宽由 0.897 变为 0.866。说明纯化虽然没有改变碳纳米管的结构, 但却使得碳纳米管晶格尺寸增大, 结构更加完整^[21], 这是由于酸化有效地除去了无定形碳、纳米碳微球以及少量金属催化剂等杂质, 石墨化程度提高。

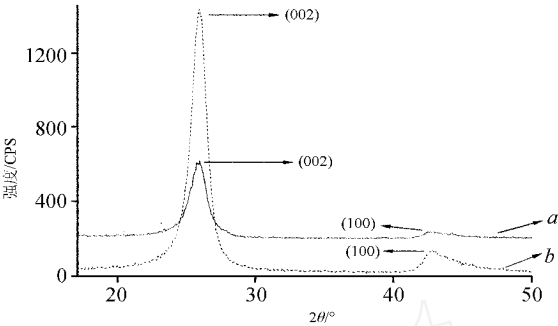


图 2 未处理的碳纳米管(a)和酸化处理后的碳纳米管(b)的X 衍射图

3 3 碳纳米管在聚乙烯醇/乙醇溶液中的分散

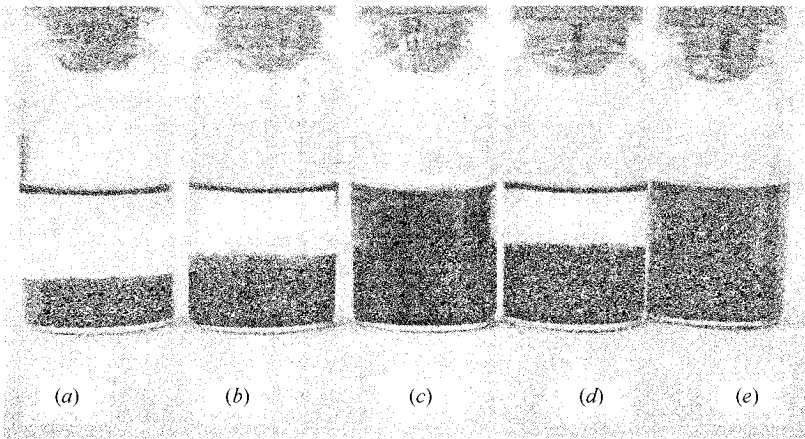


图 3 浓度为2mg/mL 的碳纳米管在不同溶液中静置120h 后的数码照片
a——乙醇; b——丙酮; c——PVA/乙醇(V/V = 1/1);
d——四氢呋喃; e——PVA 溶液中。

图3 所示: 从左到右为纯化后碳纳米管在乙醇、丙酮、PVA/乙醇(V/V = 1/1)、四氢呋喃、PVA 溶液中超声分散 2h 后静置 5 天的数码照片, 可以看出MWNTs 在 PVA/乙醇分散液中的稳定能最好, 这有助于碳纳米管修饰电极的制备, 提高电极涂膜的重现性。由于基液动力黏度对悬浮液的稳定性起决定性作用^[22], 因此本实验中对比了 5 种不同分散液的动力黏度, 由表 1 可以发现 PVA/乙醇溶液比单纯乙醇或者 PVA 溶液的黏度还要大, 这可能是碳纳米管在 PVA/乙醇分散液具有良好稳定性的原因之一; 同时酸化之后的 MWNTs 表面带有的羧基和羟基等基团在分散液中会发生离解, 使碳纳米管表面带有更多的静电荷, 碳管之间的静电排斥力增强, 这有效的防止了碳管之间的团聚聚集, 碳管颗粒的当量直径变小, 因此颗粒沉降速度降低, 悬浮稳定性增强。

表 1 不同分散液的动力黏度(mPa · S, 20)

乙醇	丙酮	四氢呋喃	PVA 溶液	PVA/乙醇溶液
1.41	0.32	0.55	2.29	3.23

3 4 碳纳米管/PVA 膜修饰电极对对苯二酚的电催化作用

图4 为裸电极及碳纳米管/聚乙烯醇膜修饰电极在2mmol/L 对苯二酚中的循环伏安图。对苯二酚在裸玻碳电极上的氧化峰和还原峰电流都较小, 氧化还原峰电位分别为 0.727V 和 0.235V (图

4a)。而在MWNTs/PVA膜修饰电极上(图4b),其峰电流显著增加,且氧化峰和还原峰电位分别移至0.505V、0.307V。电位差明显缩小,表明反应的可逆性增强,MWNTs/PVA修饰膜促进了反应中电子的转移。

4 结论

(1) 混酸处理可以提高碳纳米管的纯度和石墨化程度,并在碳纳米管上引入羧基等功能基团。

(2) 聚乙烯醇/乙醇溶液可以提高碳纳米管的分散性能,电化学测试表明碳纳米管/聚乙烯醇膜修饰电极对苯二酚具有明显电化学催化活性。

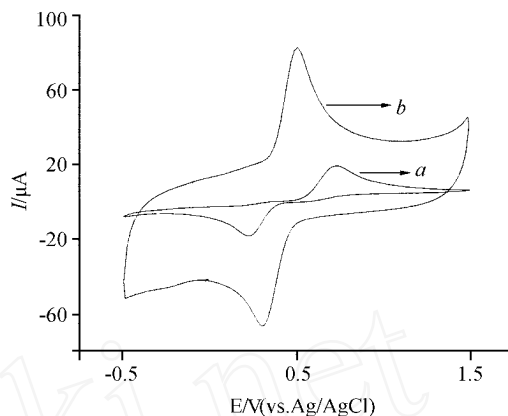


图4 裸玻碳电极(a)和MWNTs/PVA膜修饰电极(b)在2mmol/L对苯二酚溶液中的循环伏安曲线

参考文献

- [1] Iijima S. Helical Microtubules of Graphitic Carbon[J]. *Nature*, 1991, **354**(6348): 56—58
- [2] Ebbesen T W, L ezech J, Hiura H *et al*. Electrical Conductivity of Individual Carbon Nanotubes[J]. *Nature*, 1996, **382**(6586): 54—55
- [3] Treacy M M J, Ebbesen T W, Gibson J M. Exceptionally High Young's Modulus Observed for Individual Carbon nanotubes[J]. *Nature*, 1996, **381**(6584): 678—680
- [4] W Z L i, W en J G, Senett M *et al*. Clean Double-Walled Carbon Nanotubes Synthesized by CVD[J]. *Chemical Physics Letters*, 2003, **368**(3): 299—306
- [5] Wang L, Yuan Z B. Direct Electrochemistry of Glucose Oxidase at a Gold Electrode Modified with Single-Wall Carbon Nanotubes[J]. *Sensors*, 2003, **3**(12): 544—554
- [6] Cai C X, Chen J. Direct Electron Transfer of Glucose Oxidase Promoted by Carbon Nanotubes[J]. *Analytical Biochemistry*, 2004, **332**(2): 75—83
- [7] McCarthy B, Coleman J N, Czerw R *et al*. A Microscopic and Spectroscopic Study of Interactions between Carbon Nanotubes and a Conjugated Polymer[J]. *Physical Chemistry (B)*, 2002, **106**(9): 2210—2216
- [8] Banerjee S, Benny T H, Wong S S. Covalent Surface Chemistry of Single-Wall Carbon Nanotubes[J]. *Advanced Materials*, 2005, **17**(1): 17—29
- [9] Daia K, Shia L, Zhang D *et al*. NaCl Adsorption in Multi-Walled Carbon Nanotube/Active Carbon Combination[J]. *Chemical Engineering Science*, 2006, **61**(2): 428—433
- [10] Feng X, Irle S, Witek H *et al*. Sensitivity of Ammonia Interaction with Single-Walled Carbon Nanotube Bundles to the Presence of Defect Sites and Functionalities[J]. *American Chemical Society*, 2005, **127**(30): 10533—10538
- [11] Guterl C V, Couzi M, Dentzer J *et al*. Surface Characterizations of Carbon Multi-Wall Nanotubes: Comparison between Surface Active Sites and Raman Spectroscopy[J]. *Physical Chemistry B*, 2004, **108**(50): 19361—19367
- [12] Wang J, Musameh M, Lin Y H. Solubilization of Carbon Nanotubes by Nafion Toward the Preparation of Amperometric Biosensors[J]. *American Chemical Society*, 2003, **125**(9): 2408—2409
- [13] Deo R P, Wang J. Electrochemical Detection of Carbohydrates at Carbon Nanotube Modified Glassy Carbon Electrodes[J]. *Electrochemistry Communications*, 2004, **6**(3): 284—287
- [14] Tsai Y C, Chen J M, Li S C. Cast thin Film Biosensor Design Based on a Nafion Backbone, a Multi-Walled Carbon Nanotube[J]. *Langmuir*, 2005, **21**(8): 3653—3658
- [15] Rouse J H. Polymer-Assisted Dispersion of Single-Walled Carbon Nanotubes in Alcohols and Applicability Toward Carbon Nanotube/Sol-Gel Composite Formation[J]. *Langmuir*, 2005, **21**(3): 1055—1061
- [16] Jiang L, Wang R, Li X *et al*. Electrochemical Oxidation Behavior of Nitrite on a Chitosan-Carboxylated Multi-Wall Carbon Nanotube Modified Electrode[J]. *Electrochemistry Communications*, 2005, **7**(6): 597—601

- [17] Tana X, Lia M, Caia P *et al* An Amperometric Cholesterol Biosensor Based on Multi-Walled Carbon Nanotubes and Organically Modified Solgel/Chitosan Hybrid Composite Film[J]. *Analytical Biochemistry*, 2005, 337(1): 111—120
- [18] Liu Y, Wang M, Zhao F *et al* The Direct Electron Transfer of Glucose Oxidase and Glucose Biosensor Based on Carbon Nanotubes/Chitosan Matrix[J]. *Biosensors & Bioelectronics*, 2005, 21(6): 984—988
- [19] Tsai Y C, Huang J D. Poly(Vinyl Alcohol)-Assisted Dispersion of Multiwalled Carbon Nanotubes in Aqueous Solution for Electroanalysis[J]. *Electrochemistry Communications*, 2006, 8(6): 956—960
- [20] 江琳沁, 高濂. 化学处理对碳纳米管分散性能的影响[J]. *无机材料学报*, 2003, 18(5): 177—180
- [21] 弓巧娟, 李贺军, 王翔等. 退火对无序碳纳米管纯度及结构的影响[J]. *稀有金属材料与工程*, 2007, 36(S3): 1135—1138
- [22] 王补宣, 李春辉, 彭晓峰. 黏度对纳米颗粒悬浮液稳定性的影响[J]. *上海理工大学学报*, 2003, 25(3): 209—212

Purification and Polyvinyl Alcohol-Assisted Dispersion of Multiwalled Carbon Nanotubes

XU Ji-Yong FAN Xu DONG Wei SUN Wei

(School of Chemical and Material Engineering, Jiangnan University, Wuxi, Jiangsu 214122, P. R. China)

Abstract The multiwalled carbon nanotubes (MWNTs) were purified by the mixture of sulfuric acid and nitric acid, and characterized with the infrared spectroscopy (IR) and X-ray diffraction (XRD). The polyvinyl alcohol/ethanol ($V/V = 1/1$) solution was used to disperse MWNTs, and the electrochemical properties of polyvinyl alcohol/carbon nanotubes composite film modified electrode was investigated by using cyclic voltametry (CV). Experimental results showed that mixed acid treatment not only can purify carbon nanotubes, increase the graphitization degree of MWNTs, but also introduce carboxylic groups on the surface of MWNTs. The carbon nanotubes can be suspended homogeneously in polyvinyl alcohol/alcohol solution, and the carbon nanotubes/PVA film modified electrode showed obviously electrochemical activity to the oxidation of hydroquinone.

Key words Multiwalled Carbon Nanotubes, Purity, Polyvinyl Alcohol, Dispersion

欢迎订阅《邮票上的杰出科学家》等论著

1. 《邮票上的光谱学和化学史》, 周开亿等编, 《科学出版社》1991年出版, 16开, 158页, 附有67个国家和地区的彩色邮票(复印件, 下同)176枚, 每册10元。
2. 《邮票上的化学、光学和光谱学史》, 周开亿主编, 《光谱实验室》2006年第1期彩色抽印本(收藏本), 16开, 64页, 附有77个国家和地区的彩色邮票314枚, 每册30元。买3送1。
3. 《邮票上的科学家——佼佼者之路》, 周开亿主编, 《光谱实验室》2007年第1期彩色抽印本(珍藏本), 16开, 196页, 附有91个国家和地区的彩色邮票533枚, 每册70元。买3送1。
4. 《邮票上的杰出科学家》, 周开亿主编, 《光谱实验室》2008年第1期彩色抽印本(珍藏本), 16开, 240页, 附有104个国家和地区的彩色邮票515枚, 每册90元。买5送1。

以上各书售价中均含普通印刷品邮费。

联系地址: 北京市81信箱66分箱《光谱实验室》编辑部联络处 刘建林, 邮编: 100095。