

离子型表面活性剂分散多壁碳纳米管的性能及机理研究

夏楚轩, 舒清柱, 高 涵, 李旭峰, 葛 婧, 于军凯, 周海伦, 马 凯, 赵 红*, 张 勇*

大连交通大学材料科学与工程学院, 辽宁 大连

收稿日期: 2025年1月15日; 录用日期: 2025年2月13日; 发布日期: 2025年2月24日

摘 要

自碳纳米管被发现以来其优异的性能使其具有在诸多领域应用, 而如何更好地分散其一直是研究的一个重点。目前关于分散的机理和性能的研究存在不足, 针对该问题本研究选择了十二烷基硫酸钠(SDS)、十二烷基苯磺酸钠(SDBS)、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)三种不同离子型表面活性剂在不同浓度下与三种直径的碳纳米管制备为分散体系, 利用UV-vis光谱、FT-IR光谱, Raman光谱, TEM、Zeta电位分析对其分散性能和分散机理进行分析, 结果表明十二烷基苯磺酸钠具有的苯环于碳纳米管产生了 π - π 键作用使其分散性能优于其他两种表面活性剂, 并通过不同表面活性剂浓度下分子链长度的对比解释表面活性剂在不同浓度下与碳纳米管的作用机理。

关键词

碳纳米管, 离子型表面活性剂, 分散

Study on the Performance and Mechanism of Ionic Surfactant Dispersing Multi Walled Carbon Nanotubes

Chuxuan Xia, Qingzhu Shu, Han Gao, Xufeng Li, Jing Ge, Junkai Yu, Hailun Zhou, Kai Ma, Hong Zhao*, Yong Zhang*

School of Materials Science and Engineering, Dalian Jiaotong University, Dalian Liaoning

Received: Jan. 15th, 2025; accepted: Feb. 13th, 2025; published: Feb. 24th, 2025

*通讯作者。

文章引用: 夏楚轩, 舒清柱, 高涵, 李旭峰, 葛婧, 于军凯, 周海伦, 马凯, 赵红, 张勇. 离子型表面活性剂分散多壁碳纳米管的性能及机理研究[J]. 材料科学, 2025, 15(2): 290-301. DOI: 10.12677/ms.2025.152034

Abstract

Since the discovery of carbon nanotubes, their excellent properties have made them applicable in many fields, and how to better disperse them has always been a research focus. At present, there is a lack of research on the mechanism and performance of dispersion. To address this issue, this study selected three different ionic surfactants, sodium dodecyl sulfate (SDS), sodium dodecylbenzenesulfonate (SDBS), and hexadecyltrimethylammonium bromide (CTAB), to prepare dispersion systems with three different diameters of carbon nanotubes at different concentrations. UV-vis spectroscopy, FT-IR spectroscopy, Raman spectroscopy, and TEM were used to analyze their dispersion performance and mechanism. The results indicate that the benzene ring in sodium dodecylbenzenesulfonate forms π - π bonding with carbon nanotubes, leading to superior dispersion performance compared to the other two surfactants. Furthermore, by comparing the lengths of molecular chains at different surfactant concentrations, the mechanism of interaction between surfactants and carbon nanotubes at varying concentrations is explained.

Keywords

Carbon Nanotube, Ionic Surfactant, Dispersion

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

碳纳米管(CNT)自 1991 年由 Lijima 发现以来一直以来受到广泛关注,是由碳原子 sp^2 杂化石墨化和 sp^3 杂化卷曲形成的具有高长径比,纳米尺寸直径和微米尺寸长度的圆柱体[1]。单个碳纳米管可被视为由单片石墨烯卷曲形成,被称为单壁碳纳米管,而多个单片石墨烯同轴卷曲形成的被称为多壁碳纳米管。[2]碳纳米管具有独特的机械、热、光学和电学性质使得其在许多领域得到应用[3]。但是由于碳纳米管独特的纳米尺寸下的高长径比与高比表面积以及疏水性导致各个碳纳米管之间存在强力的范德华力从而容易团聚难以将其分散[4],其易团聚的特性已经成为了碳纳米管应用的重要障碍,因此如何将碳纳米管进行有效且低成本地分散成为了有效应用碳纳米管前需要考虑的主要问题[5]。

目前的分散方法主要分为物理分散法和化学分散法。其中化学分散法的方法是指在碳纳米管的表面通过酸洗等方式破坏碳纳米管原有的结构产生缺陷从而实现共价修饰亲水基团如羟基,羧基等以提高其亲水性实现提高分散性[6],该方法可以显著改善碳纳米管的亲水性使其能够在水溶液中实现分散,但是该方法会改变碳纳米管的各项优异性能[7]。物理分散法是指在不进行化学修饰的前提下实现分散,该方法可以有效避免对碳纳米管优异的物理性能产生损坏,目前主流的方法分为球磨分散和超声分散两种,其中球磨分散法是指利用球磨机对碳纳米管施加剪切力[8],该方法性能相比超声法更容易损坏碳纳米管并且效率更低[9],因此目前该领域主要采用超声分散法。超声分散法是指将碳纳米管对碳纳米管在溶液中施加剪切力实现解束分散[10],该方法目前被认为是最简单有效的分散方法,也是本次所研究的分散方向。

使用超声法对碳纳米管集束施加剪切力集束后面临的问题是如何减少解开碳纳米管集束的阻力以及如何防止其重新再次聚集[11],目前提出的主要解决方案为有机溶液分散法和表面活性剂分散法。有机溶液分散法是指利用碳纳米管的亲油性降低解束阻力,例如使用二甲基甲酰胺、乙醇、丙酮等有机液体作为溶液实现对碳纳米管的超声分散[11]-[13]。但是该方法只解决了减少解开集束的阻力这一问题,并没有

有效解决如何防止重新聚集这一问题使得碳纳米管分散液的分散稳定性存在问题[11]。而使用表面活性剂分散则可以同时解决这两个问题。表面活性剂是一种同时具有亲水性和亲油性的两亲性物质,根据亲水基团的类型又分为离子型表面活性剂和非离子型表面活性剂,其中离子型表面活性剂是由带有电荷的亲水基团和疏水基团组成[14]。离子型表面活性剂在水中分散碳纳米管时会依靠疏水基团实现表面活性剂在碳纳米管表面的吸附,并依靠另一带有自由电荷的亲水基团使得各个碳纳米管获得亲水性和相同电荷从而实现减少解开碳纳米管集束的阻力和防止重新聚集提高分散稳定性的作用[15]。而非离子表面活性剂通常采用带有亲水基团的聚合物等,其在分散稳定性上不具备使用离子型表面活性剂时具有的相同电荷相斥优势,因此在分散稳定性上弱于离子型表面活性剂[16]。在关于离子型表面活性剂的分散机理与分散浓度上,Rastogi 等[15]研究提出了使用碳纳米管与表面活性剂的质量分数比为标准测试最佳分散程度,并认为使用 SDS (十二烷基硫酸钠)分散碳纳米管的最佳质量分数比在 1:520 为最佳分散程度。Vaisman 等[16]的研究提出了多种离子型表面活性剂在碳纳米管表面可能的吸附形态。陈泽宇等[14]的研究在 SEM 中拍摄到了表面活性剂分子链长度对碳纳米管管径的影响。Angelikopoulos 等[17]的研究通过在分子动力学模拟计算表面活性剂对碳纳米管在不同浓度下可能的作用方式中发现 CMC (临界胶束浓度)对分散可能有影响并且在 0.3CMC 浓度就已经在碳纳米管表面形成了胶束状表面活性剂吸附层。Ling 等[18]的研究发现含有芳香环的表面活性剂在分散碳纳米管的过程中可能与碳纳米管产生 π - π 键从而提高分散程度。可以看出,目前国内外文献对于表面活性剂在碳纳米管表面的微观吸附状态及机理的解释有所欠缺,部分停留在宏观以及虚拟计算层面。对于最佳分散程度的研究停留在质量比层面未能与机理解释相联系。

基于该研究现状本研究以是否有苯环为变量选取了 SDBS (有苯环)、SDS (无苯环,短分子链)、CTAB (无苯环、长分子链)三种表面活性剂,管径由小到高的三种多壁碳纳米管在去离子水中制备出九组分散体系。使用表面张力仪、紫外可见光谱分析仪 UV-vis 进行分散程度表征,得到了各个分散体系在不同表面活性剂浓度下的分散规律。并基于该分散规律选择了合适浓度进行 Raman 光谱、FT-IR 光谱、TEM、Zeta 电位分析。通过表面活性剂的热力学原理与实验表征相结合,研究表面活性剂在碳纳米管表面的吸附方式和分散机理。为系统评价研究离子型表面活性剂对碳纳米管的分散性能及作用机理提供理论依据,为实现低成本制备更加稳定和更好分散效果的碳纳米管分散体系提供新的思路。

2. 实验部分

2.1. 试剂与仪器

不同管径多壁碳纳米管(纯度 > 95.5%), 韩国 LG Chem; 十二烷基硫酸钠(SDS, 质量分数 99%), 化学纯, 阿拉丁(上海)试剂有限公司; 十二烷基苯磺酸钠(SDBS, 质量分数 99%), 化学纯, 阿拉丁(上海)试剂有限公司; 十六烷基三甲基溴化铵(CTAB, 质量分数 99%), 化学纯, 阿拉丁(上海)试剂有限公司; 本实验分散介质液体均使用去离子水。

LC-FA 型电子天平, 力辰电子仪器厂; CP650 细胞破碎分散仪, 安屿生物科技; UNICO 2000 型可见光分光光度计; DHG-9030 电热鼓风干燥箱, 上海精密仪器; SHZ-D 型循环水真空泵, 予华仪器; 同步热分析仪 STA 449F3; Hitachi-800 透射电镜; 混合纤维素酯滤膜(水系), 上海兴亚净化材料厂; FT-IR 光谱分析仪, 美国 Thermo Fisher Scientific Nicolet iS20; Raman 光谱分析仪, 日本 Horiba LabRAM HR Evolution;

2.2. 表面活性剂 - 碳纳米管分散体系的材料选择和体系制备

离子型表面活性剂溶液由于其特殊的两亲性结构, 在水溶液中会形成胶束, 而开始自发形成胶束的浓度被称为临界胶束浓度(CMC)。表面张力的变化平台可以检测 CMC [14], 当表面活性剂浓度低于临界

胶束浓度时表面张力会随着浓度的增加而不断下降，当浓度达到临界胶束浓度后继续增加表面活性剂浓度表面张力便不会再有变化并保持不变。本研究检测了不同浓度下的表面张力，如图 1 所示。

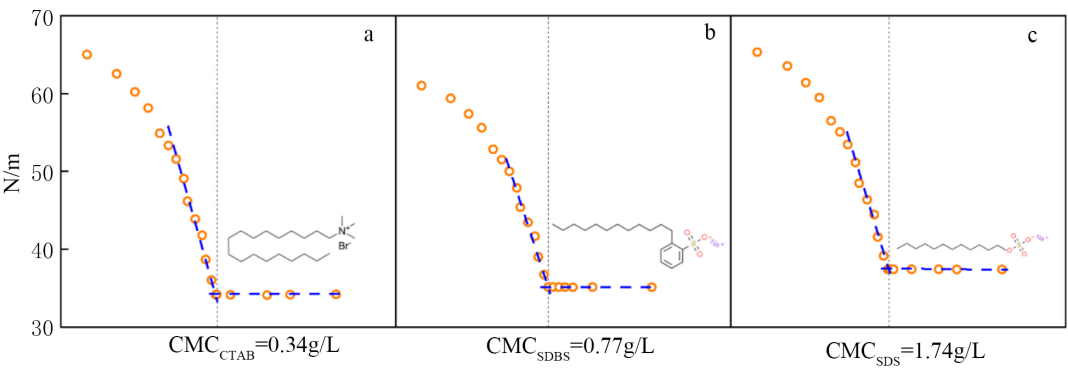


Figure 1. The variation curves of surface tension with concentration for CTAB, SDBS, and SDS
图 1. CTAB、SDBS、SDS 的表面张力随浓度的变化曲线

如图 1 所示，分别测量了 CTAB、SDBS、SDS 在不同浓度下的表面张力变化，得到 $CMC_{CTAB} = 0.34$ g/L， $CMC_{SDBS} = 0.77$ g/L， $CMC_{SDS} = 1.74$ g/L。

以管径为变量选择了三种碳纳米管，如表 1 所示。

Table 1. Three different diameters of carbon nanotubes used in the experiment
表 1. 实验中所用到的三种不同直径碳纳米管

碳纳米管类型	管径
A-MWCNT	12 nm
B-MWCNT	20 nm
C-MWCNT	40~70 nm

将三种不同表面活性剂在不同浓度下与 0.05 g/L 的 A-MWCNT、B-MWCNT、C-MWCNT 混合并进行超声分散，超声功率选择为 600 W，每组超声时间为 60 min。

2.3. 紫外 - 可见光谱分析

如何测定碳纳米管的分散程度是研究表面活性剂物理功能化碳纳米管性能的重要一步。紫外 - 可见光吸收光谱测定是一种常见的快速测定物质分散程度的方法，其基本原理是 Lambert-beer 定律[19] [20]

$$A = Kc \tag{1}$$

在(1)中 A 是吸光度，K 是溶质的吸光常数，c 是溶质浓度。在已知吸光常数 K 的情况下可直接通过吸光度 A 得到溶质浓度，因此我们需要先得到各个三种碳纳米管的吸光常数 K。实验设计如图 2 所示。

如图 2 所示，本研究首先将碳纳米管与表面活性剂混合超声得到碳纳米管分散液。碳纳米管在表面活性剂物理功能化分散后会出现部分碳纳米管未被完全解束以集束状态存在于分散液中[10]，由于未解束状态的碳纳米管会影响吸光度与浓度的关系，因此进行离心去除未被完全分散态碳纳米管[21]得到含有分散态碳纳米管上清液。对上清液进行紫外 - 可见光分析得到吸光度 A。再将上清液进行过滤得到上清液中所含碳纳米管的滤饼。由于此时碳纳米管的表面覆盖有表面活性剂，因此需要对表面活性剂、碳纳米管、上清液滤饼分别进行热重分析从而得到上清液分散态碳纳米管浓度 c 并与吸光度 A 一起代入 lambert-beer 定律得到所分散碳纳米管的吸光系数 K。得到吸光系数 K 后便可上清液 A 与分散程度直接

正相关从而快速测量分散程度。将如表 1 所示三种碳纳米管与三种表面活性剂进行如图 2 进行实验得到吸光系数 K ，因此在接下来的实验分析中吸光度 A 可视为分散程度。

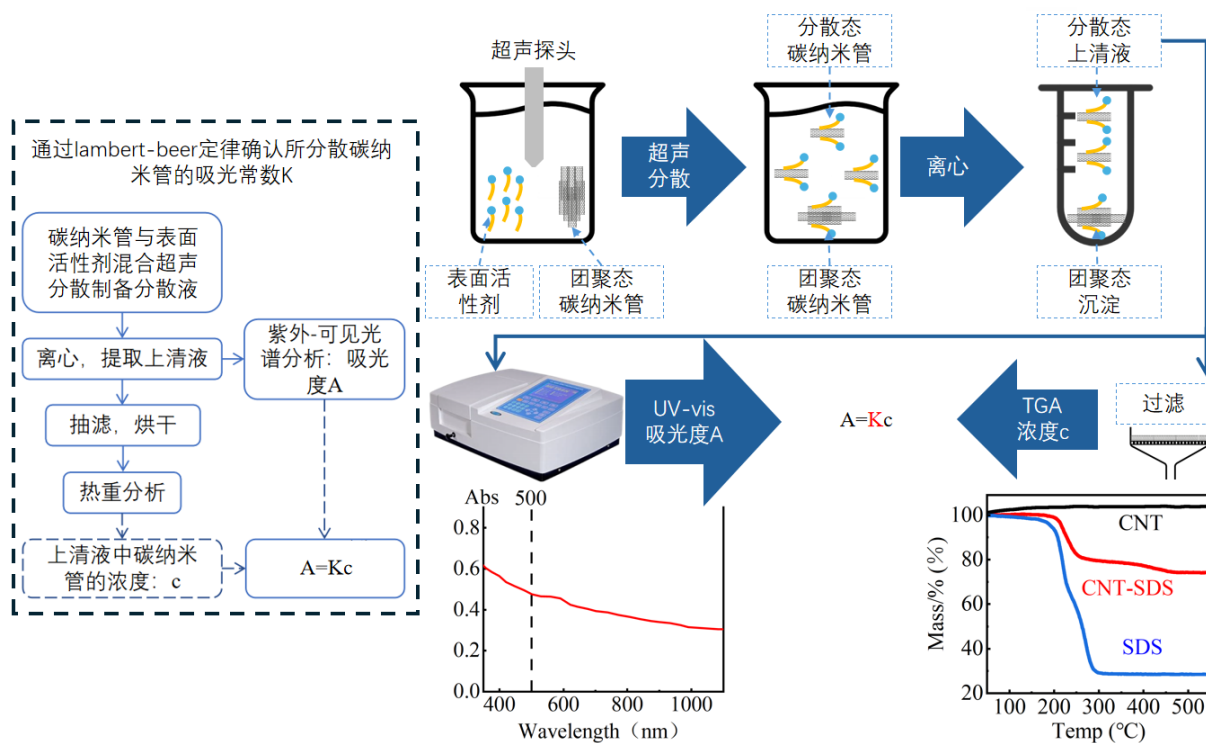


Figure 2. Method for determining the absorption coefficient K of carbon nanotubes using Lambert-Beer's law
图 2. 用 Lambert-Beer 定律确定碳纳米管吸光系数 K 的方法

紫外-可见光吸光度的波长上选择 500 nm [22] 处的吸光度作为表征，用三种管径的碳纳米管与三种表面活性剂在保持碳纳米管浓度不变的情况下在不同表面活性剂浓度下进行分散得到 9 组分散体系，并记录各自的吸光度 A 。

2.4. FT-IR 分析和 Raman 分析

制备 A-MWCNT 与十二烷基硫酸钠 SDS、十二烷基苯磺酸钠 SDBS、十六烷基三甲基溴化铵 CTAB 三种表面活性剂的最佳分散浓度分散液上清液进行真空过滤得到滤饼，将滤饼在干燥箱中以 60℃ 烘干后提取滤饼粉末并与溴化钾粉末混合研磨压片进行 FT-IR 测试和 Raman 测试。

2.5. TEM 分析

以 12 nm 管径的 A-MWCNT 为被分散溶质，以乙醇为溶液制备 A-MWCNT 浓度为 0.05 g/L 的碳纳米管分散液滴入碳网进行 TEM 分析。制备表面活性剂 SDS 分别在 0.3CMCSDS 浓度和 1.0CMCSDS 浓度下的碳纳米管浓度为 0.05 g/L 的 A-MWCNT 的分散液。制备表面活性剂 CTAB 在 1.0CMCCTAB 浓度下分散 A-MWCNT 的碳纳米管浓度为 0.05 g/L 的分散液。在 3500 转速下离心 20 分钟后提取上清液滴入碳网进行 TEM 分析。

2.6. Zeta 分析

制备 A-MWCNT 与十二烷基硫酸钠 SDS、十二烷基苯磺酸钠 SDBS、十六烷基三甲基溴化铵 CTAB

三种表面活性剂的最佳分散浓度分散液上清液并进行 Zeta 电位测试。

3. 结果与讨论

3.1. 分散性能讨论

极限分散程度 EDD (Extreme dispersion degree) 是使用表面活性剂分散某一溶质时达到的分散程度极限。极限分散浓度 EDC (Extreme dispersion concentration) 是使用表面活性剂分散某一溶质时达到分散程度极限时的浓度[23]。

以 CTAB、SDBS、SDS 各自的临界胶束浓度为单位进行在不同浓度下分散相同浓度的 A-MWCNT, 得到了各自的吸光度随浓度变化曲线, 如图 3 所示。

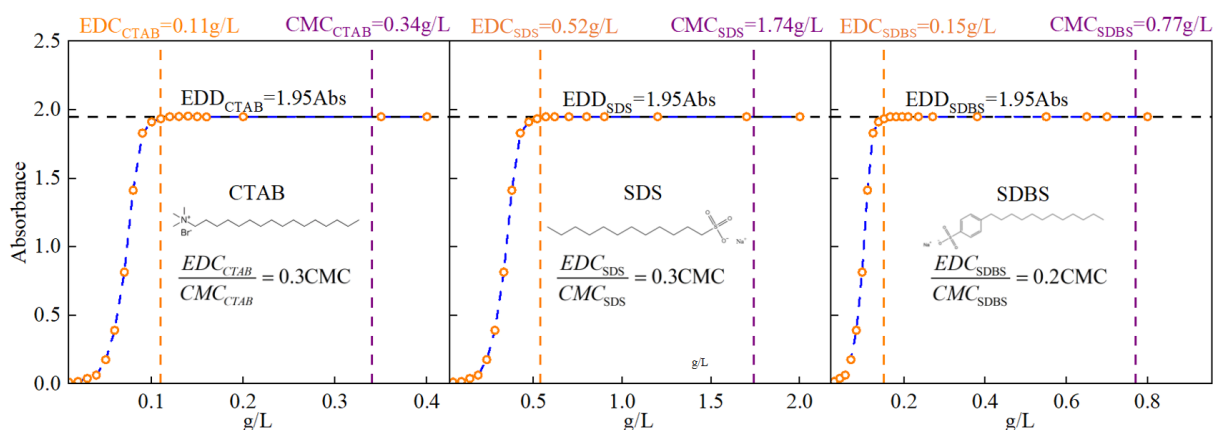


Figure 3. Absorption surfactant concentration curves of (a) CTAB; (b) SDBS; (c) SDS with A-MWCNT dispersion systems
图 3. (a) CTAB; (b) SDBS; (c) SDS 与 A-MWCNT 分散体系的吸光度 - 表面活性剂浓度曲线

如图 3 所示, 在表面活性剂浓度低于 EDC 时吸光度随着表面活性剂浓度的提升也一起增长, 在达到各自 EDC 浓度后吸光度达到 EDD = 1.95 并不再变化。由于浓度处于 EDC 时的吸光度相同并且 EDC 低于 1.0CMC 因此可以认为三种表面活性剂在各自的 EDC 浓度时都实现了对 A-MWCNT 的完全分散。但对比发现 CTAB 和 SDS 分散 A-MWCNT 的 EDC 与自身的 CMC 比值为 0.3, 而 SDBS 分散 A-MWCNT 的 EDC 与自身 CMC 的比值为 0.2。

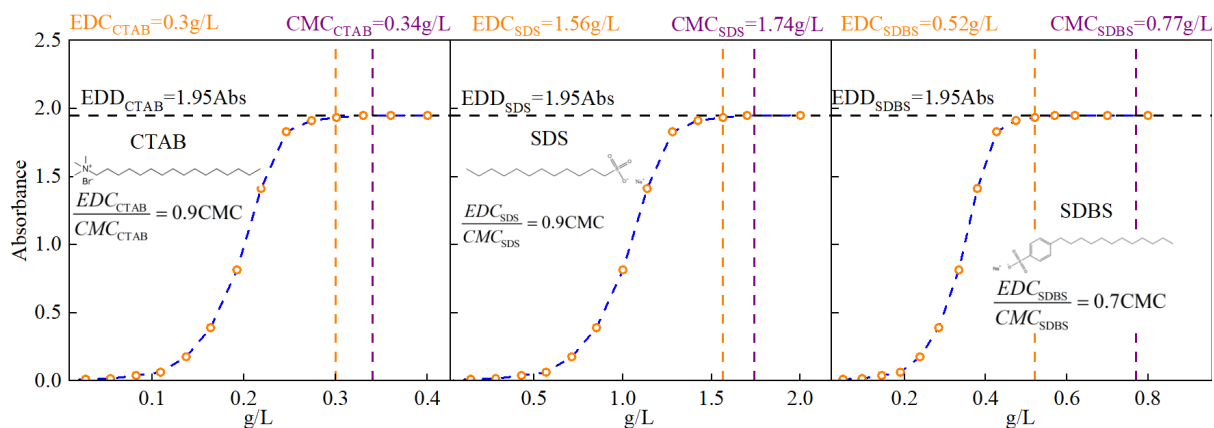


Figure 4. Absorption surfactant concentration curves of (a) CTAB; (b) SDBS; (c) SDS with B-MWCNT dispersion systems
图 4. (a) CTAB; (b) SDBS; (c) SDS 与 B-MWCNT 分散体系的吸光度 - 表面活性剂浓度曲线

对其他两种更高管径的碳纳米管进行同样处理后得到的吸光度 - 表面活性剂浓度曲线如图 4, 图 5 所示。

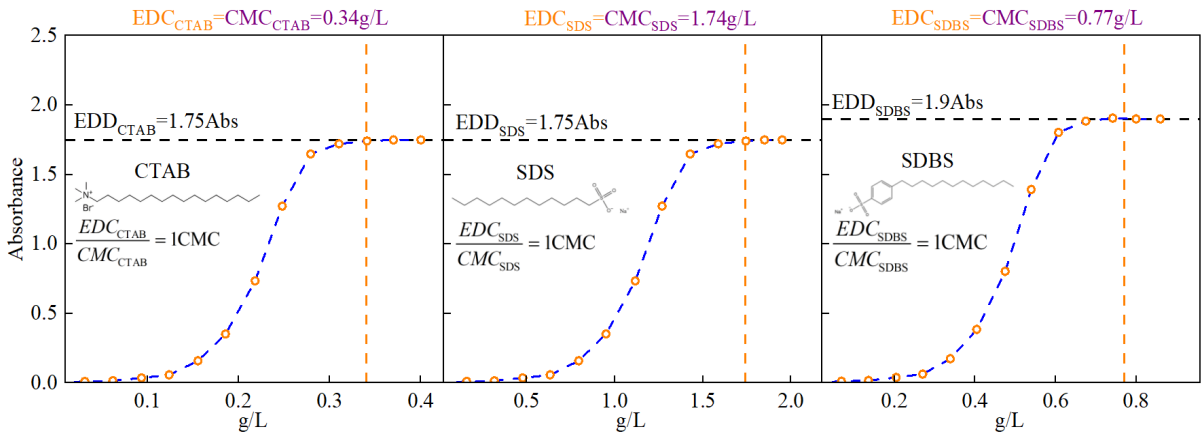


Figure 5. Absorption surfactant concentration curves of (a) CTAB; (b) SDBS; (c) SDS with C-MWCNT dispersion systems
图 5. (a) CTAB; (b) SDBS; (c) SDS 与 C-MWCNT 分散体系的吸光度 - 表面活性剂浓度曲线

将图 3、图 4、图 5 汇总后不同比表面积碳纳米管在不同表面活性剂溶液中的 EDC 与 EDD 对比如表 2 所示。

Table 2. Comparison of extreme dispersion concentration (EDC) and extreme dispersion degree (EDD) among three surfactants for dispersing carbon nanotubes of different diameters

表 2. 三种表面活性剂分散不同直径碳纳米管的极限分散浓度 EDC 对比以及极限分散程度 EDD 对比

碳纳米管编号	碳纳米管管径(单位 nm)	EDC:CMC (CTAB:SDS:SDBS)	EDD (CTAB:SDBS:SDS) (单位 Abs)
A-MWCNT	12 nm	0.3:0.3:0.2	1.95:1.95:1.95
B-MWCNT	20 nm	0.9:0.9:0.7	1.95:1.95:1.95
C-MWCNT	40~70 nm	1:1:1	1.7:1.9:1.7

如表 2 所示, 可以认为管径和表面活性剂类型是影响分散性能和机理的因素, 在分散较低管径的 A-MWCNT 时三种表面活性剂都能做到完全分散, 但 SDBS 的 EDC: CMC 更低。结合三种表面活性剂在分散管径更高的 B-MWCNT 以及 C-MWCNT 时三种表面活性剂的 EDC 和 EDD 的差异, 本研究认为该结果可能表明表面活性剂之间的分散性能对比上 SDBS 的分散性能明显优于 SDS 和 CTAB, 并且表面活性剂 $EDC < 1CMC$ 时可达到完全分散, 若 $EDC = 1CMC$ 则不能达到完全分散。

3.2. 分散机理分析

为了进一步研究为何 SDBS 的分散性能优于 SDS 和 CTAB, 以及表面活性剂分散碳纳米管的具体机理, 本研究制备了三组分散液, 分别是使用 SDBS 的最佳分散浓度 $CSBDS = 0.2CMCSDBS$ 的 SBDS-A-MWCNT 分散液, 使用 SDS 的最佳分散浓度 $CSDS = 0.3CMCSDS$ 的 SDS-A-MWCNT 分散液, 原始 A-MWCNT 粉末。FT-IR 分析可以检测出碳纳米管与表面活性剂的作用中化学键的变化, 对三组样品进行 FT-IR 分析结果如图 6 所示。

在 A-MWCNT 的图像中, 由于碳纳米管本身自带的缺陷形成的羟基、羧基和水的氢键缔合作用, 在 3434 cm^{-1} 处出现了 O-H 的伸缩振动。而在经过表面活性剂修饰后该峰的出现证明了表面活性剂的覆盖

现象。SDBS-A-MWCNT 在 1633 cm^{-1} 处的峰的变弱可能是因为 SDBS 与碳纳米管形成苯环 π - π 键作用所致[18]。

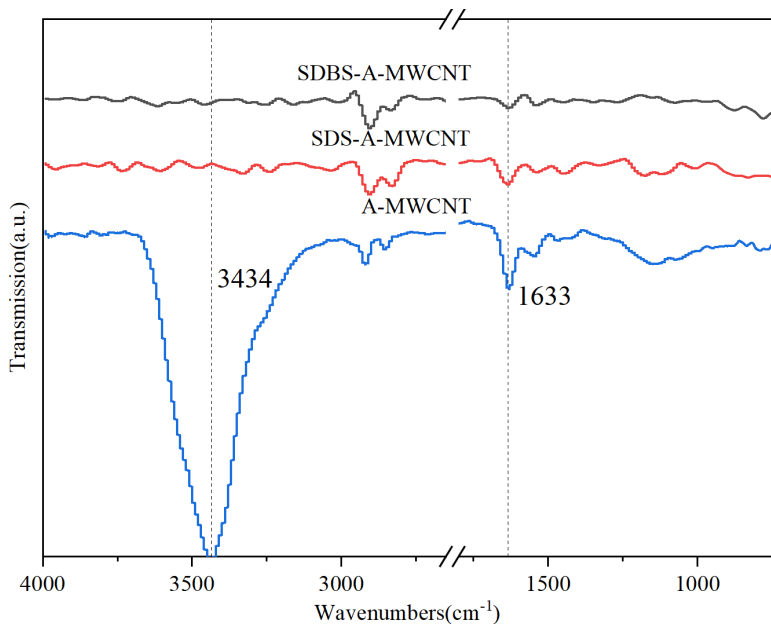


Figure 6. FT-IR images of SDBS-A-MWCNT, SDS-A-MWCNT, A-MWCNT
图 6. SDBS-A-MWCNT、SDS-A-MWCNT、A-MWCNT 的 FT-IR 图像

由于碳纳米管是经过超声处理和表明活性剂处理的，因此有必要检测碳纳米管的结构是否被破坏从而干扰到 FT-IR 的结果。Raman 分析被认为反映了碳纳米管中缺陷的实际变化，结果如图 7 所示。

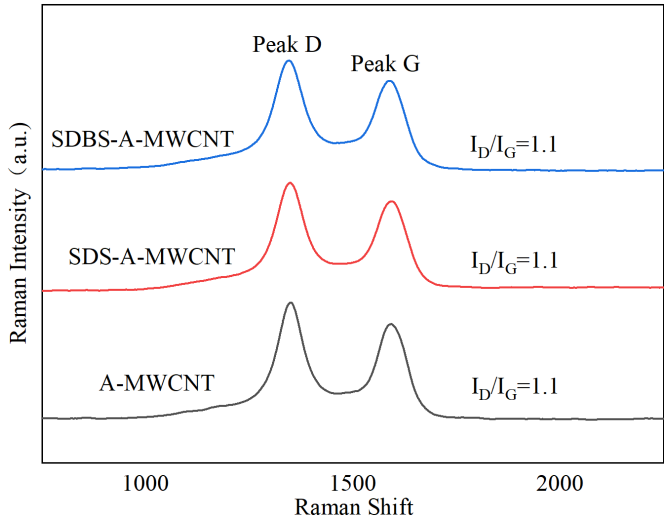


Figure 7. Raman images of SDBS-A-MWCNT, SDS-A-MWCNT, and A-MWCNT
图 7. SDBS-A-MWCNT、SDS-A-MWCNT、A-MWCNT 的 Raman 图像

如图 7 所示，本实验选取了由 SDBS 和 SDS 分散处理过的碳纳米管以及未被处理的碳纳米管，D 峰和 G 峰分别对应无序石墨和 sp^2 杂化碳原子缺陷处的振动[24]。图中经过表面活性剂处理的两组碳纳米管和未经过碳纳米管处理的原始碳纳米管的 Raman 光谱一致，可以认为当前的超声功率并未显著损坏碳

纳米管，排除了其他可能的影响。

为了进一步分析表面活性剂分散碳纳米管的机理，本研究选择结合图 3 所得的分散性能制备分散液并使用 TEM 分析不同表面活性剂浓度下的分散态碳纳米管表面微观结构，如图 8 所示。

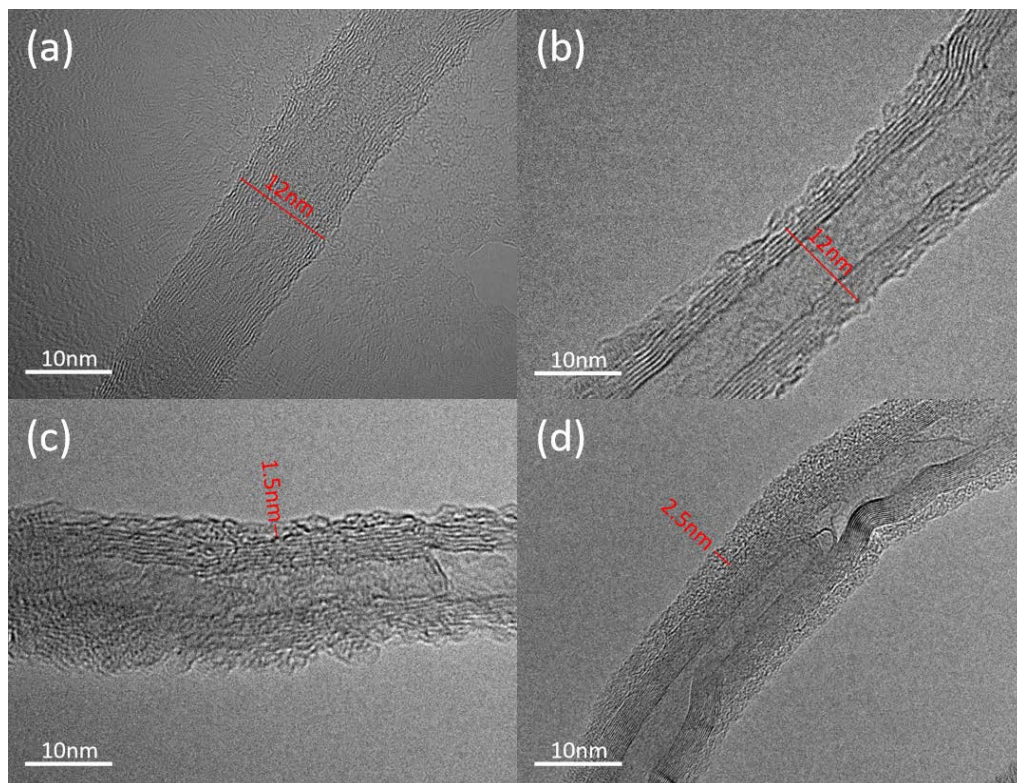


Figure 8. (a) TEM images of A-MWCNT; (b) SDS-A-MWCNT-EDCSDS; (c) SDS-A-MWCNT-1.0CMCSDS; (d) CTAB-A-MWCNT-1.0CMCCTAB

图 8. (a) A-MWCNT；(b) SDS-A-MWCNT-EDCSDS；(c) SDS-A-MWCNT-1.0CMCSDS；(d) CTAB-A-MWCNT-1.0CMCCTAB 的 TEM 图像

图 8(a)为未使用表面活性剂而在乙醇中分散 A-MWCNT 得到的分散液中的碳纳米管，可见清晰的碳纳米管晶格结构并且管径为 12 nm。而图 8(b)为使用 SDS 在 EDC 浓度也就是 $0.3\text{CMC}_{\text{SDS}}$ 分散 A-MWCNT 后得到的分散态碳纳米管的表面形态，碳纳米管的表面覆盖有一层薄薄的表面活性剂。图 8(c)为使用 SDS 在浓度为 $1.0\text{CMC}_{\text{SDS}}$ 分散 A-MWCNT 所得到的分散液中的碳纳米管形态，可以看到表面覆盖有一层 1.5 nm 厚的表面活性剂，图 8(d)为使用 CTAB 在浓度为 $1.0\text{CMC}_{\text{CTAB}}$ 分散 A-MWCNT 所得到的分散液中的分散态碳纳米管的表面形态。可以看到表面覆盖有一层 2.5 nm 厚的表面活性剂。

由于已知 SDS 的分子链长度为 1.5 nm，CTAB 的分子链长度为 2.5 nm [15]。由图 8(b) 0.3CMC 浓度分散液中碳纳米管表面薄薄的一层表面活性剂结合图 8(c)和图 8(d)中清晰可见的与表面活性剂分子链长度相同的表面活性剂层图像，本研究认为表面活性剂与碳纳米管的作用机理如图 9 所示。

结合图 8、图 9，本研究认为由于表面活性剂本身特殊的两亲性结构以及碳纳米管的疏水特性，当表面活性剂浓度小于临界胶束浓度时表面活性剂在碳纳米管表面趋于平躺于碳纳米管表面的姿态并占据更大碳纳米管表面面积，而当表面活性剂浓度的提升在表面活性剂在碳纳米管表面所占面积会逐渐减小并逐渐在姿态上呈现出站立在碳纳米管表面的姿态[25]。

为了进一步分析表面活性剂分散碳纳米管的机理，本研究选择结合图 3 所得的分散性能制备 CTAB、

SDS、SDBS 分散 A-MWCNT 时的 EDC 浓度分散液并使用 Zeta 分析不同表面活性剂浓度下的分散态碳纳米管表面电荷吸附量。结果如图 10 所示。

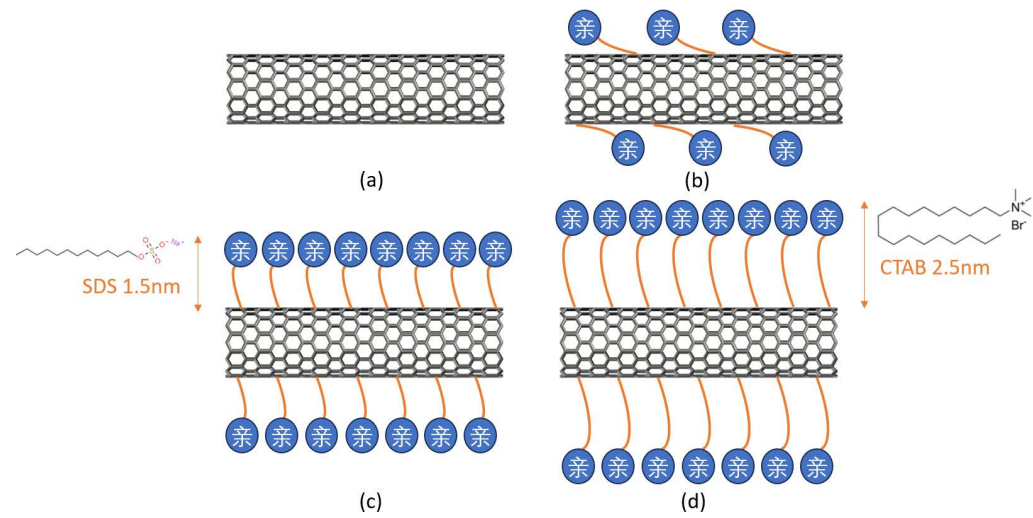


Figure 9. Schematic diagram of TEM image mechanism of (a) A-MWCNT; (b) SDS-A-MWCNT-EDC_{SDS}; (c) SDS-A-MWCNT-1.0CMC_{SDS}; (d) CTAB-A-MWCNT-1.0CMC_{CTAB}

图 9. (a) A-MWCNT; (b) SDS-A-MWCNT-EDC_{SDS}; (c) SDS-A-MWCNT-1.0CMC_{SDS}; (d) CTAB-A-MWCNT-1.0CMC_{CTAB} 的 TEM 图像

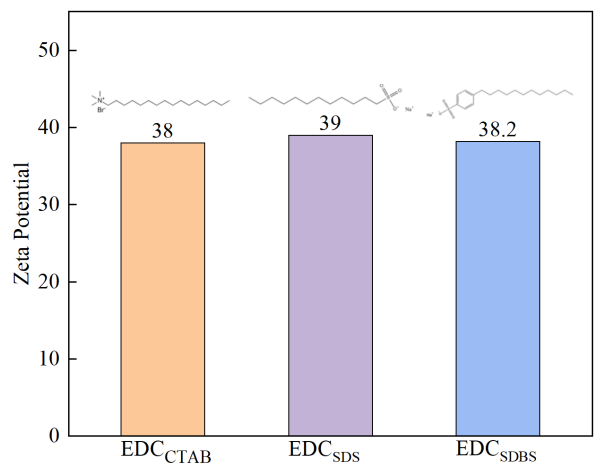


Figure 10. Zeta potential absolute values of CTAB, SDS, SDBS in EDC concentration dispersed A-MWCNT dispersion

图 10. CTAB、SDS、SDBS 在 EDC 浓度分散 A-MWCNT 分散液的 Zeta 电位绝对值

Zeta 电位能够反应离子型表面活性剂分散物质时被分散物表面的所带电荷量，Zeta 电位越高则代表被分散物表面所带电荷越多[26]，如图 10 所示三者 EDC 浓度时 Zeta 电位一致。结合图 6 的 FT-IR 可知 SDBS 由于其具有的苯环使其具有了更高的吸附倾向性使得碳纳米管的表面聚集了更多的表面活性剂。

结合表 2、图 6 的 FT-IR 和图 8 的 TEM 图像，本研究认为可以从以上结果推测出离子型表面活性剂在分散碳纳米管的过程中其降低表面张力的能力与分散碳纳米管的能力高度相关，这可能与临界胶束浓度的本质是离子型表面活性剂浓度达成形成胶束所需最低自由能的浓度有关。

而根据表面活性剂的不同官能团等因素，比如本研究所使用的 SDBS 其具有的苯环便加强了吸附倾向从而使得 SDBS 在 $0.2\text{CMC}_{\text{SDBS}} = 0.15 \text{ g/L}$ 的浓度下便可产生与无苯环的 CTAB 和 SDS 相同的分散效果。

4. 结论

本研究通过将不同疏水链和不同分子链长度的三种表面活性剂与管径不同的三种碳纳米管混合超声分散, 利用 UV-vis 考察了分散性能, 并在此基础上利用 FT-IR、Raman、TEM、Zeta 电位分析对分散机理做了进一步研究, 为碳纳米管的分散提供了一条可行的减少表面活性剂消耗的方法并更加深入解释了分散机理为其他相关研究提供了参考, 以下为主要结论。

(1) 在分散性能上, UV-vis 结果表明三种表面活性剂均可提高不同管径碳纳米管的分散性能。离子型表面活性剂对碳纳米管的分散性能与其使用浓度及临界胶束浓度(CMC)密切相关。当管径较小时如果最大分散浓度低于 CMC 则可视作完全分散浓度。并且完全分散浓度与 CMC 值成一定比例。当管径较大时最大分散浓度等于 CMC 且未被完全分散。

(2) 在分散机理上, TEM 结果和 UV-vis 结果表明表面活性剂在碳纳米管表面形成了类似于胶束的覆盖层并修饰亲水基团和带电基团使得碳纳米管成功被分散, 该模型中不同表面活性剂浓度下的表面活性剂姿态与临界胶束浓度关系密切, 在较低浓度下在碳纳米管表面呈现平躺姿态, 而在临界胶束浓度则呈现占有最小面积的直立姿态并且形成与表面活性剂分子链长度相同的表面活性剂胶束层。UV-vis 结果与 FT-IR 结果和 Zeta 结果共同表明 SDBS 所带苯环与碳纳米管形成的 π - π 键的存在并且增加了吸附倾向从而增强了吸附效果, 进一步证明了胶束吸附模型。

参考文献

- [1] Iijima, S. (1991) Helical Microtubules of Graphitic Carbon. *Nature*, **354**, 56-58. <https://doi.org/10.1038/354056a0>
- [2] 邹辉鑫, 陈国华, 欧阳政, 等. 多壁碳纳米管对水泥基建筑材料力学性能和微观结构的影响研究[J]. 化学与粘合, 2024, 46(6): 543-546, 565.
- [3] 张心瑜. 碳纳米管、氧化石墨烯和碳纳米纤维的红外和拉曼光谱研究[J]. 广州化工, 2024, 52(22): 117-119.
- [4] 张油军, 叶耿昌, 欧孝夺, 等. 新型导电水泥基复合材料导电性能研究[J]. 新型建筑材料, 2024, 51(7): 39-43, 107.
- [5] Zhang, Z., Che, Y., Smaldone, R.A., Xu, M., Bunes, B.R., Moore, J.S., *et al.* (2010) Reversible Dispersion and Release of Carbon Nanotubes Using Foldable Oligomers. *Journal of the American Chemical Society*, **132**, 14113-14117. <https://doi.org/10.1021/ja104105n>
- [6] Kanbur, Y. and Küçükyavuz, Z. (2011) Surface Modification and Characterization of Multi-Walled Carbon Nanotube. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, **19**, 497-504. <https://doi.org/10.1080/1536383x.2010.494778>
- [7] Gao, C., Guo, M., Liu, Y., Zhang, D., Gao, F., Sun, L., *et al.* (2023) Surface Modification Methods and Mechanisms in Carbon Nanotubes Dispersion. *Carbon*, **212**, Article ID: 118133. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2023.118133>
- [8] 孟振强, 刘如铁, 熊拥军, 等. 球磨方式对多壁碳纳米管形貌和结构的影响[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(12): 3421-3426.
- [9] 马青青, 陈男, 龚泽晖, 等. 球磨和超声对碳纳米管导电浆料综合性能的影响研究[J/OL]. 材料导报, 2024: 1-14. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/50.1078.TB.20241227.1351.003.html>, 2025-01-03.
- [10] Strano, M.S., Moore, V.C., Miller, M.K., Allen, M.J., Haroz, E.H., Kittrell, C., *et al.* (2003) The Role of Surfactant Adsorption during Ultrasonication in the Dispersion of Single-Walled Carbon Nanotubes. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **3**, 81-86. <https://doi.org/10.1166/jnn.2003.194>
- [11] 姜晓伟, 宋剑斌, 倪亚茹, 等. 多壁碳纳米管丙酮分散液的制备及其分散稳定性研究[J]. 绝缘材料, 2011, 44(4): 9-12, 19.
- [12] 曹建明. 碳纳米管在水中的分散性[J]. 广州化学, 2005, 30(3): 12-17.
- [13] Zhang, G.Q., Zheng, J.P., Liang, R., Zhang, C., Wang, B., Hendrickson, M., *et al.* (2010) Lithium-Air Batteries Using SWNT/CNF Buckypapers as Air Electrodes. *Journal of the Electrochemical Society*, **157**, A953. <https://doi.org/10.1149/1.3446852>
- [14] 陈泽宇, 刘静, 蒲春生, 等. 表面活性剂分散多壁碳纳米管机理及性能评价[J]. 精细化工, 2022, 39(2): 269-275.
- [15] Rastogi, R., Kaushal, R., Tripathi, S.K., Sharma, A.L., Kaur, I. and Bharadwaj, L.M. (2008) Comparative Study of Carbon Nanotube Dispersion Using Surfactants. *Journal of Colloid and Interface Science*, **328**, 421-428.

- <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2008.09.015>
- [16] Vaisman, L., Wagner, H.D. and Marom, G. (2006) The Role of Surfactants in Dispersion of Carbon Nanotubes. *Advances in Colloid and Interface Science*, **128**, 37-46. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.11.007>
- [17] Angelikopoulos, P., Gromov, A., Leen, A., Nerushev, O., Bock, H. and Campbell, E.E.B. (2009) Dispersing Individual Single-Wall Carbon Nanotubes in Aqueous Surfactant Solutions below the CMC. *The Journal of Physical Chemistry C*, **114**, 2-9. <https://doi.org/10.1021/jp905925r>
- [18] Ling, X., Wei, Y., Zou, L. and Xu, S. (2014) Functionalization and Dispersion of Multiwalled Carbon Nanotubes Modified with Poly-L-Lysine. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **443**, 19-26. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.10.053>
- [19] Elkashef, M. and Abou-Zeid, M.N. (2017) Performance of Carbon Nanotubes in Mortar Using Different Surfactants. *Canadian Journal of Civil Engineering*, **44**, 619-625. <https://doi.org/10.1139/cjce-2016-0570>
- [20] Yu, J., Grossiord, N., Koning, C.E. and Loos, J. (2007) Controlling the Dispersion of Multi-Wall Carbon Nanotubes in Aqueous Surfactant Solution. *Carbon*, **45**, 618-623. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2006.10.010>
- [21] Fernandes, R.M.F., Abreu, B., Claro, B., Buzaglo, M., Regev, O., Furó, I., *et al.* (2015) Dispersing Carbon Nanotubes with Ionic Surfactants under Controlled Conditions: Comparisons and Insight. *Langmuir*, **31**, 10955-10965. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b02050>
- [22] 窦文龄, 辛霞, 徐桂英. 两亲分子对碳纳米管的分散稳定作用[J]. 物理化学学报, 2009, 25(2): 382-388.
- [23] Clark, M.D., Subramanian, S. and Krishnamoorti, R. (2011) Understanding Surfactant Aided Aqueous Dispersion of Multi-Walled Carbon Nanotubes. *Journal of Colloid and Interface Science*, **354**, 144-151. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.10.027>
- [24] Hou, J., Du, W., Meng, F., Zhao, C. and Du, X. (2018) Effective Dispersion of Multi-Walled Carbon Nanotubes in Aqueous Solution Using an Ionic-Gemini Dispersant. *Journal of Colloid and Interface Science*, **512**, 750-757. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.10.109>
- [25] Duan, W.H., Wang, Q. and Collins, F. (2011) Dispersion of Carbon Nanotubes with SDS Surfactants: A Study from a Binding Energy Perspective. *Chemical Science*, **2**, 1407-1413. <https://doi.org/10.1039/c0sc00616e>
- [26] Sun, Z., Nicolosi, V., Rickard, D., Bergin, S.D., Aherne, D. and Coleman, J.N. (2008) Quantitative Evaluation of Surfactant-Stabilized Single-Walled Carbon Nanotubes: Dispersion Quality and Its Correlation with Zeta Potential. *The Journal of Physical Chemistry C*, **112**, 10692-10699. <https://doi.org/10.1021/jp8021634>