

## 表面修饰纳米碳管复合二氧化硅凝胶玻璃的制备研究

黄娟, 郑婵, 冯苗, 詹红兵\*

福州大学材料学院, 福建 福州 350002

**摘要** 采用羧基化、酰氯化 and 酰胺化等三步化学反应实现了  $\gamma$ -氨基丙基三乙氧基硅烷 ( $(\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ , APTES) 对纳米碳管 (CNTs) 的表面修饰。在此基础上, 采用溶胶-凝胶工艺将其引入到二氧化硅凝胶玻璃中, 并通过红外 IR 光谱、扫描电子显微镜 SEM 分析测试方法对所得样品的组成和结构进行表征。结果表明, 经过一系列的化学处理, 成功实现了 CNTs 与 APTES 的共价键合而达到表面修饰的效果。溶胶-凝胶过程中, 先驱液中正硅酸乙酯 ( $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ , TEOS)、 $\gamma$ -缩水甘油醚基丙基三甲氧基硅烷 ( $\text{CH}_2\text{OCHCH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ , GPTMS)、CNTs-APTES 分别发生水解, 并经过共同聚合反应形成二氧化硅三维网络结构, 而 CNTs 也借助于 APTES 而被化学键合到二氧化硅网络中, 实现了在二氧化硅凝胶玻璃基质中的均匀分散, 从根本上克服了 CNTs 在固相基质中团聚的问题。

**关键词** 纳米碳管; 表面修饰; 复合凝胶玻璃; 二氧化硅网络结构

**中图分类号:** TQ17 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2009)01-0052-04

### 引言

纳米碳管 (CNTs) 独特的力学、电学和化学等性质使其在机械、电子和化工等领域具有极大的应用价值<sup>[1-6]</sup>。但由于 CNTs 不溶于普通溶剂, 极大限制了其应用范围, 因而对 CNTs 进行表面功能基团共价和非共价修饰以提高其溶解性一度成为研究热点<sup>[7-12]</sup>。然而, 将经过修饰后的 CNTs 分散于其他基质组成复合材料的研究多集中于聚合物<sup>[13-16]</sup>, 少有采用溶胶-凝胶工艺将其引入无机基质的报道。

本课题组在前期工作中采用溶胶-凝胶工艺将未经任何表面修饰的 CNTs 直接引入到二氧化硅凝胶玻璃基质中并对复合体系的组成、结构和三阶非线性效应进行了表征和研究<sup>[17-19]</sup>。结果表明虽然其非线性效应比在液相基质中有所提高, CNTs 出现了部分团聚的问题, 在一定程度上影响了其性能的发挥。若能借助于化学修饰将 CNTs 键合于二氧化硅网络中, 则能从根本上克服 CNTs 的团聚问题, 获得性能良好的均质复合材料。

### 1 实验

#### 1.1 CNTs 的表面修饰

收稿日期: 2007-09-26, 修订日期: 2007-12-28

基金项目: 国家自然科学基金项目 (50472001) 和国家光电子晶体材料工程技术研究中心开放基金项目 (2005DC105003)

作者简介: 黄娟, 女, 1982 年生, 福州大学材料学院硕士研究生 e-mail: huangjuan831@sohu.com

\* 通讯联系人 e-mail: hbzhan@fzu.edu.cn

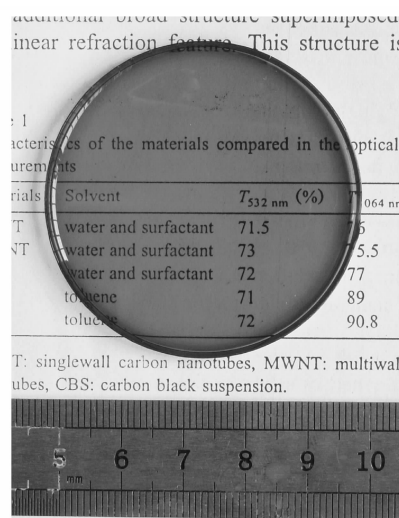


Fig. 1 Photograph of CNTs /SiO<sub>2</sub> composite gel glass

CNTs 来自深圳纳米港有限公司 (纯度 > 95%, 管径 10 ~ 30 nm, 长 5 ~ 15  $\mu\text{m}$ )。首先将其在浓硝酸中回流 12 h 后, 用蒸馏水反复洗涤直至洗液 pH 值为 7, 所得过滤物真空干燥 24 h。其次, 将产物在亚硫酰二氯 ( $\text{SOCl}_2$ ) 中回流 24 h, 减压蒸馏。最后, 加  $\gamma$ -氨基丙基三乙氧基硅烷 ( $(\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}$

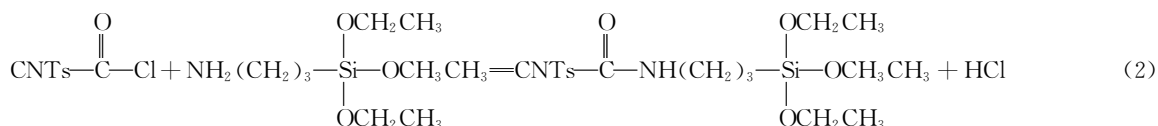
(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, APTES)、溶剂 N,N-二甲基甲酰胺 (DMF) 及相转移催化剂三乙胺, 在 120 °C 下回流 48 h 后减压蒸馏。所得固体产物用无水乙醇多次洗涤, 真空干燥后备用。

### 1.2 CNTs/SiO<sub>2</sub> 复合凝胶玻璃的制备

采用溶胶-凝胶法制备复合凝胶玻璃。SiO<sub>2</sub> 凝胶玻璃基质主要由正硅酸乙酯 (Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>, TEOS) 水解缩聚获得, 同时加入 CNTs-APTES、r-缩水甘油醚基丙基三甲氧基硅烷 (CH<sub>2</sub>OCHCH<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, GPTMS) 进行成分和结构调整。先驱液中三者的摩尔数比为 6 : 1 : 3, 详细制备工艺同文献[17-19], 所得复合凝胶玻璃外观见图 1。

### 1.3 样品组成及结构表征

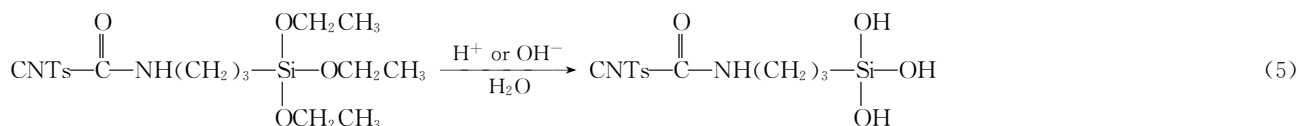
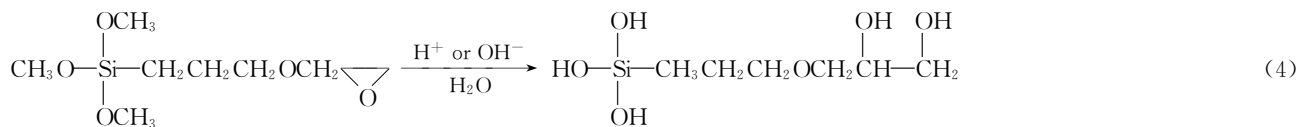
采用美国 PE 公司 FT-IR Spectrometer Spectrum 2000 型红外光谱仪进行 IR 光谱测试; SEM 用于表征复合凝胶玻璃的结构; 采用日本 JEOL 公司 JSM-6700F 型场发射扫描显微镜, 工作电压 10 kV; 将复合凝胶玻璃截取断面, 粘在导



通过以上一系列化学反应, 完成 CNTs 与 APTES 的化学嫁接, 实现了 CNTs 的表面修饰。图 2 为 IR 光谱测试结果, 经过酰胺化处理后的 CNTs 在 3 416, 1 384, 1 126, 1 104 cm<sup>-1</sup> 等处均有明显吸收, 分别对应酰胺键上的 N—H, APTES 上的 —CH<sub>3</sub>, —CH<sub>2</sub>, 酰胺键上的 C—N 及 APTES 上 Si—O 键的吸收<sup>[19,20]</sup>, 而表面修饰前的 CNTs 在这些位置均无吸收, 说明 CNTs 通过与 APTES 化学嫁接被有效地进行表面修饰。

### 2.2 CNTs/SiO<sub>2</sub> 复合凝胶玻璃的形成与结构

溶胶-凝胶过程中, 体系中 TEOS, GPTMS, CNTs-APTES 分别发生水解。反应式如下,



这些不同来源的 Si—OH 键相互之间经过脱水聚合形成三维交联结构, 而 CNTs 也借助于 APTES 而被化学键合到二氧化硅网络中, 如图 3 所示。

在这种情况下, CNTs 实现了在二氧化硅凝胶玻璃基质中的均匀分散, 从根本上克服了团聚的问题, 图 4 为扫描电镜照片。

电胶上喷金后进行观察。

## 2 结果与讨论

### 2.1 CNTs 的表面修饰

第一步, 经硝酸处理, CNTs 管端和管壁结构缺陷处的碳被氧化, 生成 C=O 键, 又进一步结合—OH 基团, 生成 CNTs-COOH;

第二步, CNTs-COOH 与 SOCl<sub>2</sub> 进行酰氯化反应, 获得 CNTs-COCl, 反应式如下,



第三步, CNTs-COCl 与 APTES 反应。APTES 上的氨基与 CNTs 上的羧基发生酰胺反应, 脱去小分子 HCl, 生成 CNTs-APTES。

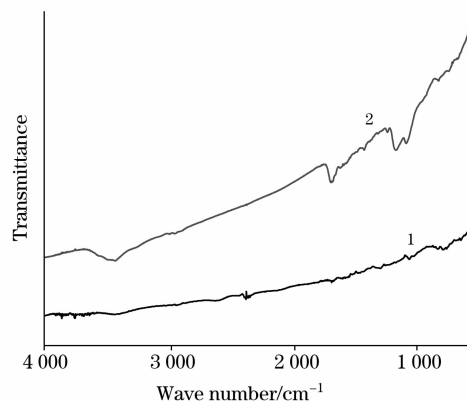


Fig. 2 IR spectra of CNTs and CNTs-APTES

1: CNTs; 2: CNTs-APTES

### 2.3 CNTs/SiO<sub>2</sub> 复合凝胶玻璃的组成

图 5 给出了实验所得 CNTs/SiO<sub>2</sub> 复合凝胶玻璃的 IR 谱图。由图可见, CNTs/SiO<sub>2</sub> 复合凝胶玻璃的 IR 谱图以 SiO<sub>2</sub> 的振动吸收为主, 同时存在少量吸附水和未缩聚 Si—OH 的振动吸收。其中 1 090, 790 和 460 cm<sup>-1</sup> 分别归属于 Si—O 反对称伸缩振动、对称伸缩振动和弯曲振动, 945 cm<sup>-1</sup> 归属于

Si—OH 反对称伸缩振动,  $550\text{ cm}^{-1}$  左右的吸收峰由  $\text{SiO}_4$  的变形振动引起<sup>[19-21]</sup>。同时,  $2\ 940$  和  $2\ 881\text{ cm}^{-1}$  对应 GPT-MS, APTES 中有机链— $\text{CH}_2$  和— $\text{CH}_3$  的 C—H 伸缩振动,  $1\ 667\text{ cm}^{-1}$  的吸收峰属于 DMF 中的 C=O 反对称伸缩振动

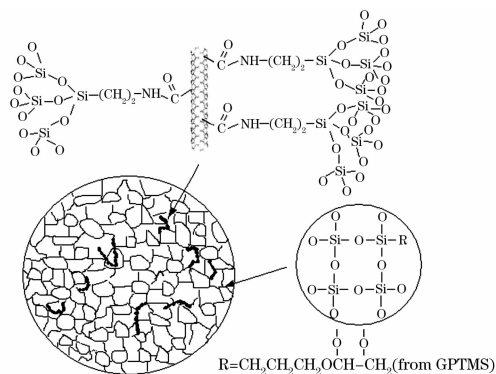


Fig. 3 Network of CNTs/SiO<sub>2</sub> composite gel glass

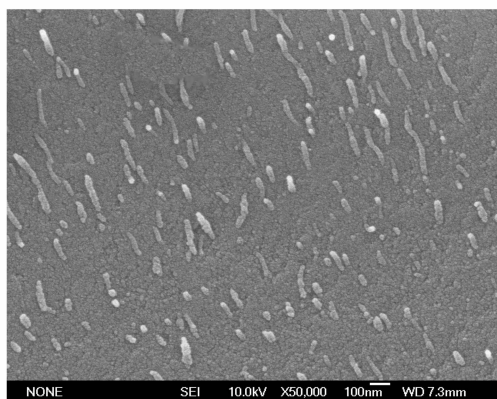


Fig. 4 SEM image of CNTs/SiO<sub>2</sub> composite gel glass

峰。 $1\ 250\text{ cm}^{-1}$  左右没有出现环氧基团的吸收峰, 表明 GPT-MS 中的环氧基被打开, 参与形成网络结构。以上说明 TEOS, GPTMS, CNTs-APTES 等均有比较充分的水解缩聚, 形成了二氧化硅网络, 而 CNTs 的亦被连接于网络中。

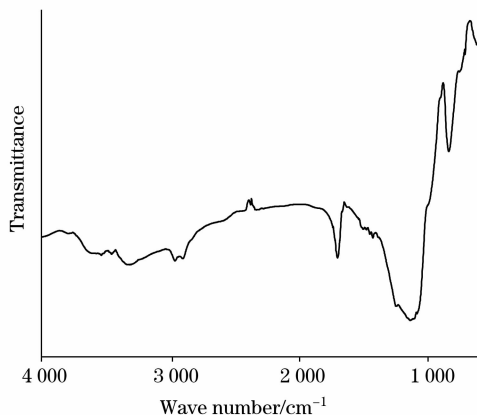


Fig. 5 IR spectra of CNTs/SiO<sub>2</sub> composite gel glass

### 3 结 论

本文在对 CNTs 进行 APTES 表面化学修饰的基础上, 采用溶胶-凝胶工艺将其引入到二氧化硅凝胶玻璃中, 通过 IR 光谱、SEM 等分析测试方法对所得样品的组成和结构进行了表征。结果表明, 经过一系列的化学处理, 成功实现了 CNTs 与 APTES 的共价键合而达到表面修饰的效果。在溶胶-凝胶过程, 先驱液中 TEOS, GPTMS, CNTs-APTES 分别发生水解, 并经过聚合反应形成二氧化硅三维网络结构, 而 CNTs 也借助于 APTES 被化学键合到二氧化硅网络中, 实现了在二氧化硅凝胶玻璃基质中的均匀分散, 从根本上克服了团聚的问题。

### 参 考 文 献

- [1] Iijima S. Nature, 1991, 354: 56.
- [2] CHENG Hui-ming(成会明). Preparation, Structure, Property and Application of Carbon Nanotubes(纳米碳管制备、结构、物性及应用). Beijing: Chemical Industry Press(北京: 化学工业出版社), 2002. 1.
- [3] Tanaka K, Yamabe Y, Fukui K. The Science and Technology of Carbon Nanotubes. Elsevier, Amsterdam, 1999. 1.
- [4] Heer de W A, Martal R. Physics World, 2000, 13(6): 49.
- [5] Ebbesen T W, Lezec H J, Hiura H, et al. Nature, 1996, 382(6586): 54.
- [6] Ajayan P M. Chemical Reviews, 1999, 99(7): 1787.
- [7] Dyke C A, Tour J M. Chemistry-A European Journal, 2004, 10(4): 812.
- [8] Jian Chen, Mark A Hamon, Hui Hu, et al. Science, 1998, 282: 95.
- [9] WU Xiao-li, YUE Tao, LU Rong-rong, et al(吴小利, 岳涛, 陆荣荣, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(10): 1595.
- [10] Sun Y P, Fu K F, Lin Y, et al. Accounts of Chemical Research, 2002, 35(12): 1096.
- [11] Azamian B R, Davis J J, Coleman K S. Journal of the American Chemical Society, 2002, 124(43): 12664.
- [12] Moore V C, Strano M S, Haroz E H, et al. Nano letters, 2003, 3(10): 1379.
- [13] O'Flaherty S M, Murphy R, Hold S V, et al. Journal of Physical Chemistry B, 2003, 107(4): 958.
- [14] Kashiwagi T, Grylke E, Hilding J, et al. Polymer, 2004, 45(12): 4227.
- [15] Gao C, Jin Y Z, Kong H, et al. Journal of Physical Chemistry B, 2005, 109(24): 11925.
- [16] Liu P. European Polymer Journal, 2005, 41(11): 2693.

- [17] Zhan H B, Zheng C, Chen W Z, et al. Chemical Physics Letters, 2005, 411(4-6): 373.
- [18] Zhan H B, Chen W Z, Zheng C, et al. Chemical Physics Letters, 2003, 382(3-4): 313.
- [19] ZHENG Chan, ZHAN Hong-bing, CHEN Wen-zhe, et al(郑 婵, 詹红兵, 陈文哲, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(4): 694.
- [20] ZHANG Han-hui, ZHENG Wei(张汉辉, 郑 威). Spectroscopy(波谱学). Xiamen: Xiamen University Press(厦门: 厦门大学出版社), 1998. 22.
- [21] CHEN Yun-kui(陈允魁). Infrared Spectroscopy and Application(红外吸收光谱法及其应用). Shanghai: Shanghai Jiaotong University Press(上海: 上海交通大学出版社), 1993. 121.

## Preparation of Surface-Modified Carbon Nanotubes/Silica Composite Gel Glass

HUANG Juan, ZHENG Chan, FENG Miao, ZHAN Hong-bing\*

College of Materials Science and Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350002, China

**Abstract** Owing to their unique structure and properties, carbon nanotubes (CNTs) have become the highlight of research since they were discovered. Part of the research interest lies in introducing them into solid state matrix to make them materialized. However, CNTs tend to aggregate in the matrix, which makes it difficult to make homogeneous composites. In order to solve this problem, we first modified the surface of CNTs by chemically bonding them to 3-aminopropyltriethoxysilane ( $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ , APTES) using three-step reactions, and then connected them to silica network by sol-gel technique. In the present paper, CNTs were first treated with  $\text{HNO}_3$  to get CNTs-COOH, which were then treated with  $\text{SOCl}_2$  to be transferred to CNTs-COCl, and finally CNTs-COCl reacted with APTES to get CNTs-APTES. After that, CNTs were introduced into silica network through the individual hydrolysis of CNTs-APTES, tetraethoxysilane ( $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ , TEOS) and 3-glycidioxypropyltrimethoxysilane ( $\text{CH}_2\text{OCHCH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ , GPTMS) as sol-gel precursors, and the copolymerization of their hydrolysis products. FTIR and SEM were used to characterize the composition and microstructure of the obtained samples. Owing to the connection of CNTs with silica network, little aggregation of CNTs was observed and high-quality CNTs/ $\text{SiO}_2$  composite gel glass was obtained. A model of CNTs/ $\text{SiO}_2$  network was also given.

**Keywords** Carbon nanotubes; Surface modification; Composite gel glass; Silica network

(Received Sep. 26, 2007; accepted Dec. 28, 2007)

\* Corresponding author