

NGHIÊN CỨU BIẾN TÍNH HÓA HỌC ỚNG NANO CACBON NHẪM CẢI THIỆN TÍNH PHÂN TÁN TRONG MÔI TRƯỜNG PHÂN CỰC

STUDY ON CHEMICAL MODIFICATION OF CARBON NANOTUBES TO IMPROVE THEIR DISPERSION IN POLAR ENVIRONMENT

Phan Thị Thúy Hằng¹, Trần Mạnh Lục², Nguyễn Đình Lâm¹

¹Trường Đại học Bách khoa - Đại học Đà Nẵng; thuyhang@dut.udn.vn, ndlam@dut.udn.vn

²Trường Đại học Sư phạm - Đại học Đà Nẵng

Tóm tắt - Ống nano cacbon (CNTs) là loại vật liệu mới có nhiều đặc tính tuyệt vời như: độ cứng cao, tính dẫn điện tốt, khả năng phát xạ electron cao, các tính chất cơ học và độ bền hóa cao. Tuy nhiên, đặc trưng cấu tạo của CNTs là không phân cực, nên việc phân tán trong các môi trường phân cực của CNTs kém. Trong bài báo này chúng tôi trình bày kết quả khảo sát quá trình biến tính hóa học CNTs nhằm cải thiện khả năng phân tán của CNTs vào các môi trường phân cực như nước, dung môi hữu cơ phân cực, polyme phân cực,... Kết quả biến tính hóa học CNTs được đặc trưng bằng các phương pháp phân tích như phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR), phổ nhiễu xạ tia X (XRD), kính hiển vi điện tử quét (SEM). Kết quả thu được cho thấy CNTs đã biến tính hóa học có khả năng phân tán và ổn định phân tán trong môi trường phân cực tốt hơn so CNTs nguyên thủy.

Từ khóa - Ống nanocarbon; biến tính hóa học; khả năng phân tán; sự ổn định phân tán; môi trường phân cực

1. Giới thiệu

Kể từ khi khám phá ra ống nano cacbon vào năm 1991 bởi Giáo sư Sumio Iijima, chỉ trong thời gian ngắn CNTs đã có mặt trong rất nhiều ứng dụng khoa học và công nghệ đặc biệt [1]. CNTs có các tính chất nổi trội hơn rất nhiều vật liệu khác như: độ bền cơ học cao, dẫn điện dẫn nhiệt tốt, chịu môi trường hóa chất... nên nó có ứng dụng rộng rãi trong các lĩnh vực như công nghệ nano, điện tử, quang học, y sinh và các lĩnh vực khác của khoa học vật liệu [1, 4]. Do vậy, các ống nanocarbon đã thu hút sự chú ý của nhiều nhà khoa học trên khắp thế giới [2]. Sự quan tâm đặc biệt này xuất phát từ đặc tính cấu trúc, cơ học và điện tử nổi bật của chúng [2]. Nhóm tác giả của một báo cáo nhằm tóm tắt một số thành tựu quan trọng trong lĩnh vực nghiên cứu ống nano cacbon cả về thực nghiệm và lý thuyết kết hợp với các ứng dụng công nghiệp có thể của ống nano [10] đã cho thấy sự thu hút của CNTs đối với nhiều nhà khoa học ở các lĩnh vực (điện, điện tử, sinh học, vật liệu...) trên thế giới. Những nghiên cứu gần đây của các nhà khoa học đó là các phương pháp biến tính hóa học CNTs cải thiện và nâng cao hoạt tính cho CNTs nhằm mở rộng phạm vi ứng dụng của chúng, đặc biệt là trong lĩnh vực vật liệu polyme [3]. Trong đó CNTs được sử dụng làm vật liệu gia cường cho polyme thì bề mặt của chúng phải được biến tính bằng cách bổ sung các nhóm chức phân cực [10]. Điều này không chỉ cải thiện tính phân tán trong nhựa phân cực mà còn hỗ trợ khả năng hình thành liên kết ngang trong quá trình đóng rắn đối với nhựa [10]. Trong đó đáng chú ý là các quá trình nhằm biến đổi từ cấu hình C lai hóa sp^2 sang C sp^3 , việc này cho phép thay đổi các tính chất điện tử của CNTs cũng như có thể điều chỉnh các tính chất bề mặt của chúng, nhờ đó các tính năng mới có thể xuất hiện mà CNTs

Abstract - Carbon nanotubes (CNTs) are new materials, which have many great properties such as high hardness, good electrical conductivity, high electron emission capability, high mechanical properties with chemical stability. However, structural characteristics of carbon nanotubes are not polar, so their dispersion in polar environments is poor. In this paper we reported the investigated results of chemical modification for CNTs to support improvement of dispersal ability of CNTs into polar environments such as water, polar organic solvent, polar polymers, etc. The results of CNTs functionalization have been measured by analysis methods such as Fourier transform infrared (FTIR), X-ray diffraction (XRD), Scanning electron microscope (SEM). The results have shown that dispersal ability and dispersal stability in the polar environment of chemical modified CNTs have been better than neat CNTs.

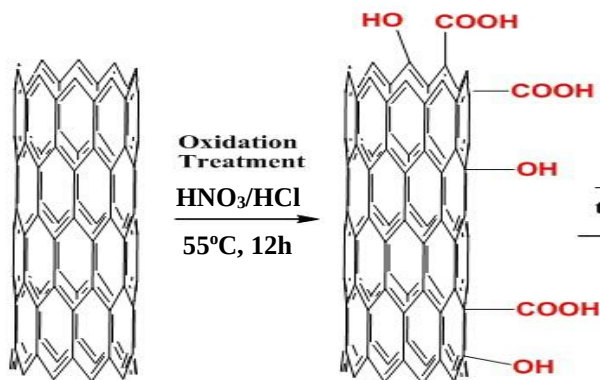
Key words - Carbon nanotubes; chemical modification; dispersal ability; dispersal stability; polar environment

nguyên bản không thể có được [4]. CNTs có tính dẫn nhiệt, dẫn điện như một kim loại hoặc chất bán dẫn tùy thuộc vào độ tinh khiết [3]. Tuy nhiên, do những đặc điểm về cấu trúc bề mặt ống cacbon nano, nên việc phân tán cũng như tương tác với các môi trường phân tán trong đó bao gồm dung môi hữu cơ phân cực, nước, polyme phân cực... rất hạn chế. Đặc biệt là do ảnh hưởng của hiệu ứng kích thước và hiệu ứng bề mặt xảy ra với các vật liệu nano nên CNTs rất dễ xảy ra hiện tượng kết tụ. Sự kết tụ này được hỗ trợ thêm bởi liên kết Van der Waals khiến cho CNTs càng khó phân tán trong các môi trường phân cực. Cũng chính hiện tượng này làm cho khả năng phân tán và liên kết của CNTs với môi trường phân tán không được tốt. Bên cạnh đó dưới những tác động nhất định sẽ dễ dàng kéo CNTs ra khỏi hệ phân tán dẫn đến hiện tượng lắng tụ [9]. Chính vì vậy, để giúp cho khả năng phân tán và ổn định trạng thái phân tán của CNTs vào các môi trường phân tán phân cực tốt, người ta thường phải biến tính hóa học CNTs nhằm gắn các nhóm chức có khả năng liên kết tốt với các phân tử môi trường phân tán tương ứng [4, 5]. Một mấu chốt quan trọng trong lĩnh vực biến tính hóa học CNTs thu hút nhiều nhà nghiên cứu đó là sự phát triển của quá trình oxy hóa cho CNTs liên quan đến việc xử lý bằng siêu âm trong hỗn hợp axit nitric và axit sulfuric [4]. Với các điều kiện khắc nghiệt như vậy dẫn đến việc mở 2 đầu ống cũng như sự hình thành các điểm khuyết tật trên bề mặt vách của ống [5]. Tiếp theo đó là sự gắn các nhóm chức có chứa oxy (OH, CO, COO...) dọc theo bề mặt của ống đồng thời với sự giải phóng carbon dioxide (CO₂). Các ống nano cacbon được chức hoá theo cách này về cơ bản vẫn giữ nguyên cấu trúc tinh thể và cấu trúc điện tử ban đầu của CNTs [4].

Có nhiều công trình nghiên cứu biến tính hóa học CNTs

đã được công bố trên các tạp chí khoa học, trong đó đáng chú ý là kết quả nghiên cứu biến tính hóa học CNTs bằng 3 tác nhân oxy hóa gồm H_2O_2 30%, HNO_3 69.7% và H_2SO_4 98% do nhóm tác giả Falah H Hussein [11]. Kết quả cho thấy tác nhân H_2O_2 30% có khả năng oxy hóa kém nhất chỉ xuất hiện nhóm chức OH, còn 2 tác nhân còn lại có khả năng oxy hóa mạnh hơn và đã gắn được cả nhóm OH và nhóm cacbonyl (CO) [11]. Thêm nữa là các công trình nghiên cứu về sự biến tính hóa học oxy hóa CNTs của nhóm tác giả D. Howard Fairbrother [11]. Theo kết quả công bố cho thấy rằng mức độ oxy hóa (hàm lượng oxy gắn trên bề mặt CNTs) phụ thuộc vào mức độ oxy hóa của các tác nhân, trong đó các tác nhân khảo sát gồm: HNO_3 , hỗn hợp $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ và KMnO_4 [11]. Sự có mặt của các nhóm chức chứa oxy dẫn đến việc giảm tương tác Van der Waals giữa các CNTs, tạo điều kiện thuận lợi cho việc tách CNTs thành các ống riêng lẻ. Ngoài ra, việc gắn các nhóm chức thích hợp làm cho các ống có thể phân tán trong môi trường nước hoặc dung môi hữu cơ phân cực, từ đó có thể mở ra khả năng điều chỉnh sự phân tán của CNTs trong các môi trường phân cực khác như polyme phân cực [4]. Các nghiên cứu khác cũng đáng chú ý là việc gắn các nhóm chức vào bề mặt nano cacbon của các nhóm nghiên cứu Holzinger và cộng sự [12], Kim và các cộng sự [13], Chen và cộng sự [14].

Trong nghiên cứu này, có thể xem lần đầu tiên được sử dụng hệ oxy hóa gồm hỗn hợp axit HNO_3/HCl với tỷ lệ thể tích 3:1, trong điều kiện nhiệt độ 55°C và thời gian duy trì 12h (điều kiện được chọn trên cơ sở các kết quả khảo sát đối với tác nhân oxy hóa HNO_3 riêng lẻ và hỗn hợp $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ đã được công bố trong tài liệu [4,11]). Quá trình biến tính hóa học CNTs được minh họa trong Hình 1.



Hình 1. Sơ đồ quá trình biến tính hóa học CNTs tạo O-CNTs

2. Thực nghiệm

2.1. Hóa chất

+ CNTs do Công ty TNHH Bảo Lâm Khoa sản xuất, axit HCl 36,5%, axit HNO_3 đặc 68% được sản xuất bởi Xilong Chemical Factory và Guangdong Guanghua Sci-Tech Co.

2.2. Biến tính hóa học CNTs

Phương pháp biến tính hóa học CNTs ở đây được chọn phương pháp oxy hóa bằng hỗn hợp HNO_3/HCl với tỷ lệ thể tích là 3:1, trong điều kiện nhiệt độ là 55°C và thời gian là 12h. Sản phẩm thu được là CNTs oxy hóa ký hiệu là

O-CNTs đem đi lọc rửa bằng nước cất trên phễu hút chân không để loại bỏ hoàn toàn axit, thử nước rửa cho đến khi đạt trung tính. Mẫu đem đi sấy trong tủ sấy chân không ở nhiệt độ 60°C cho đến khối lượng không đổi, rồi cho vào túi nhựa và bảo quản trong bình hút ẩm.

2.3. Các phương pháp phân tích đặc trưng của sản phẩm biến tính hóa học

- Sử dụng phương pháp đo phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR) trên máy Nicolet 6700 tại Trung tâm Phân tích hàng hóa hải quan Đà Nẵng để xác định sự có mặt của các nhóm chức sau khi biến tính hóa học.

- Sử dụng phương pháp phân tích phổ nhiễu xạ tia X (XRD) trên máy SIEMENS D5005 tại Phòng thí nghiệm vật lý chất rắn Trường Đại học Khoa học Tự nhiên – Đại học Quốc gia Hà Nội, để xác định cấu trúc tinh thể của CNTs trước và sau biến tính hóa học.

- Sử dụng phương pháp phân tích bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) loại S4800-NIHE, điện thế gia tốc 10 kV tại Phòng Siêu cấu trúc của Viện dịch tễ Trung ương, để xác định hình thái học của CNTs trước và sau biến tính hóa học.

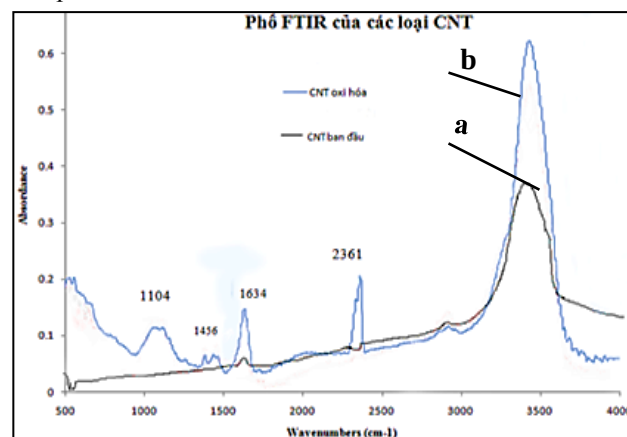
2.4. Khảo sát khả năng phân tán và ổn định phân tán trong môi trường phân cực là nước

Sử dụng phương pháp khuấy cơ học là khuấy từ với tốc độ 200 v/phút, trong thời gian 1h và khuấy siêu âm với biên độ tần số siêu âm là 40%, thời gian siêu âm là 1h để phân tán CNTs vào môi trường phân tán là nước. Sau khi phân tán để yên theo dõi trạng thái ổn định phân tán sau thời gian là 1h, 3h và 3 ngày.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Biến tính hóa học CNTs tạo O-CNTs

Kết quả khảo sát CNTs sau biến tính hóa học bằng phân tích phổ FTIR được thể hiện trên Hình 2.

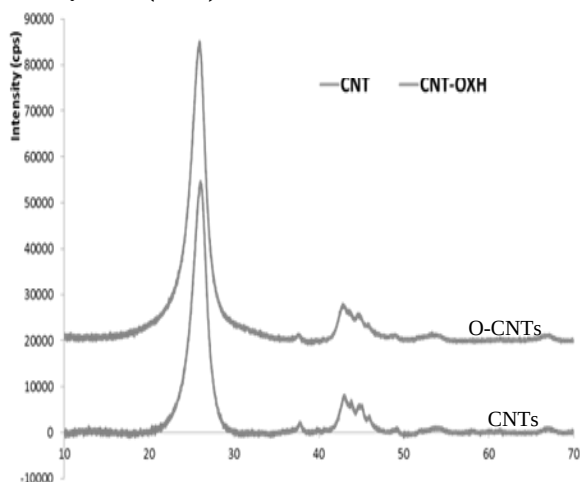


Hình 2. Phổ FT-IR của CNTs (a) và O-CNTs (b)

Từ Hình 2 cho thấy pic $3413,4\text{ cm}^{-1}$ với cường độ hấp thụ mạnh đặc trưng cho dao động hóa trị của nhóm OH có thể của nhóm COOH hoặc nhóm OH của nước (trong mẫu), pic ở 1634 cm^{-1} đặc trưng cho dao động hóa trị của liên kết C=O của nhóm cacboxyl, pic tại 1104 cm^{-1} đặc trưng cho dao động hóa trị của liên kết C-O và pic ở 1456 cm^{-1} đặc trưng cho dao động biến dạng của nhóm epoxy dạng C-O-C. Điều này chứng tỏ quá trình oxy hóa đã làm xuất hiện các nhóm chức chứa oxy C=O, COO, C-O-C trên bề mặt ống tức là có

sự biến đổi từ C lai hóa sp^2 sang C sp^3 , kết quả này tương đồng với các nghiên cứu trong tài liệu [4, 5, 9].

3.2. Đặc trưng tinh thể của CNTs và O-CNTs bằng phổ nhiễu xạ tia X (XRD)

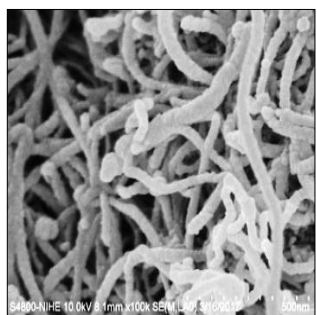


Hình 3. Phổ XRD của CNTs và O-CNTs

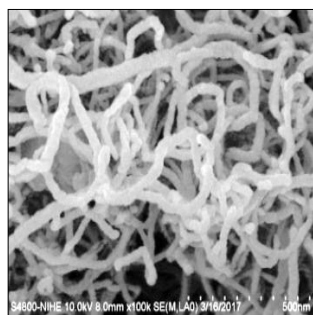
Kết quả khảo sát phổ nhiễu xạ tia X (XRD) trên Hình 3 cho thấy cấu trúc tinh thể của CNTs trước và sau biến tính biến tính hóa học không có sự thay đổi, có nghĩa là sự biến tính hóa học CNTs chỉ làm thay đổi thành phần cấu tạo (gắn thêm các nhóm chức trên bề mặt ống) mà không làm thay đổi cấu trúc tinh thể. Hơn nữa, cấu trúc tinh thể của CNTs trước và sau biến tính hóa học hầu như không thay đổi là do trong điều kiện biến tính hóa học đã chọn chỉ tác động lên các vị trí C liên kết π ($C=C$) hoạt tính mà không làm đứt các liên kết cộng hóa trị σ trong vòng 6 cạnh mạng tinh thể graphit. Do vậy, cấu trúc tinh thể dạng ống vẫn được giữ nguyên, kết quả này tương đồng với các kết quả trong các tài liệu [4, 9]. Đây cũng chính là điều mà nhóm nghiên cứu mong muốn đạt được.

3.3. Đặc trưng hình thái hình học của CNTs và O-CNTs bằng kính hiển vi điện tử quét

Cấu trúc hình thái của CNTs và O-CNTs được xác định bằng kính hiển vi điện tử quét. Kết quả phân tích SEM của CNTs và O-CNTs được thể hiện trong Hình 4 và 5.



Hình 4. SEM của CNTs



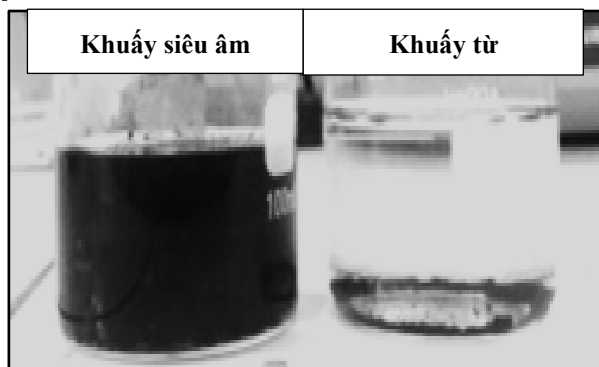
Hình 5. SEM của O-CNTs

Từ Hình 4 và 5 cho thấy đặc trưng hình thái hình học của CNTs và O-CNTs đều có dạng ống. Điều này chứng tỏ, CNTs trước và sau biến tính hóa học trong điều kiện khảo sát hầu như không làm thay đổi về hình thái học. Như vậy, điều kiện biến tính hóa học được lựa chọn chỉ gắn các nhóm chức chứa oxy lên bề mặt của vách ống mà hoàn toàn không làm biến đổi về hình thái hình học của CNTs ban

đầu. Đây chính là điều mà nhóm nghiên cứu mong muốn.

3.4. Khảo sát xác định phương pháp phân tán CNTs vào trong môi trường phân tán là nước

Để xác định phương pháp phân tán hiệu quả đối với CNTs trong nghiên cứu này tiến hành 2 phương pháp gồm: khuấy cơ học (dùng máy khuấy từ) và khuấy siêu âm. Kết quả được thể hiện ở Hình 6.



Hình 6. Phương pháp phân tán CNTs trong nước

Hình 6 cho thấy môi trường nước đã chuyển sang màu đen của chất phân tán là CNTs đối với phương pháp khuấy siêu âm, chứng tỏ sự phân tán đã xảy ra. Đối với phương pháp khuấy từ (cơ học), môi trường phân tán (nước) không có sự đổi màu và sau khi ngừng khuấy thì CNTs lắng tụ xuống đáy cốc, chứng tỏ không phân tán được CNTs vào môi trường nước. Có thể thấy rằng, vật liệu cấu trúc nano thường có xu hướng kết tụ khi phân tán vào các môi trường. Vì vậy, để phân tán cũng như xé nhỏ hạt nano cần phải cung cấp đủ năng lượng để vượt qua lực liên kết này. Trong đó, tác dụng của sóng siêu âm làm cho sự phân tán và phá vỡ sự kết tụ của hạt nano xảy ra [6, 8]. Khi sóng siêu âm lan truyền vào trong môi trường phân tán sẽ liên tục tạo ra các chu kỳ xen kẽ giữa áp suất cao và áp suất thấp, điều này gây tác động lên các lực liên kết của hạt nano. Đồng thời, khi hàng loạt các bọt khí vỡ tung sẽ tạo ra một áp lực tương tự động cơ phản lực của máy bay tác động lên chùm hạt nano khiến chúng tách ra khỏi nhau dễ dàng [5, 9]. Do vậy, siêu âm được xem là một phương pháp hiệu quả trong việc phân tán CNTs.

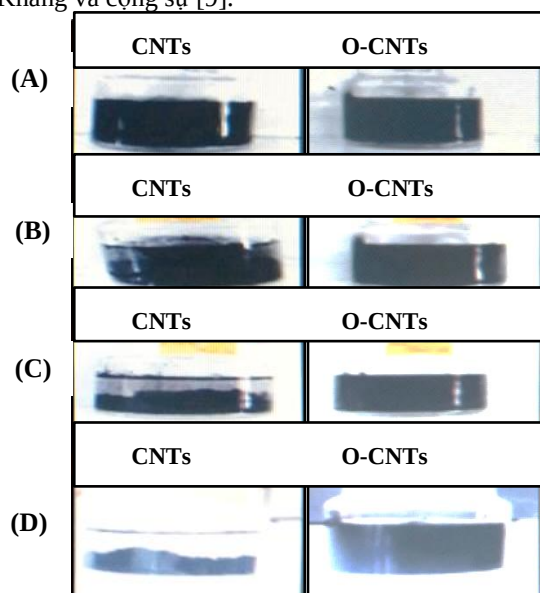
3.5. Khảo sát đánh giá khả năng và trạng thái ổn định phân tán của CNTs và O-CNTs vào môi trường phân tán phân cực là H_2O

Để đánh giá khả năng phân tán và trạng thái ổn định phân tán của CNTs trước và sau biến tính hóa học, trong nghiên cứu này tiến hành phân tán bằng phương pháp siêu âm ở điều kiện 40% biên độ tần số sóng siêu âm, trong thời gian 60 phút. Trạng thái phân tán được đánh giá bằng cách quan sát thông qua hiện tượng lắng tụ của mẫu trong các khoảng thời gian khác nhau: 1h, 3h và 3 ngày.

Kết quả khảo sát thu được thể hiện ở Hình 7.

Hình 7 (A) cho thấy sau khi siêu âm cả 2 mẫu đều phân tán đồng nhất trong môi trường nước. Hình 7 (B) cho thấy sau phân tán 1h thì mẫu CNTs bắt đầu lắng tụ, trong khi đó mẫu O-CNTs vẫn ổn định. Hình 7 (C) cho thấy sau 3h thì mẫu CNTs tiếp tục lắng tụ, còn mẫu O-CNTs vẫn giữ trạng thái phân tán ổn định. Hình 7 (D) cho thấy sau 3 ngày thì mẫu CNTs lắng tụ hoàn toàn, mẫu O-CNTs vẫn giữ nguyên

trạng thái phân tán ban đầu. Như vậy chứng tỏ trạng thái ổn định phân tán của O-CNTs trong môi trường phân tán phân cực tốt hơn nhiều so với CNTs. Kết quả này cũng phù hợp với kết quả nghiên cứu của nhóm tác giả Đỗ Quang Kháng và cộng sự [9].



Hình 7. Kết quả khảo sát trạng thái phân tán của CNTs và O-CNTs trong môi trường nước: sau khi siêu âm (A), để yên sau siêu âm phân tán lần lượt: 1h (B), 3h (C) và 3 ngày (D)

Điều này cũng chứng tỏ sự có mặt của các nhóm chức phân cực -COOH, -C=O, -OH trong O-CNTs nên dễ dàng hình thành các liên kết với phân tử H_2O như liên kết hydro, liên kết phân cực. Do vậy mà O-CNTs có ái lực lớn với nước nên giữ trạng thái phân tán ổn định trong môi trường nước tốt hơn so với CNTs. Ngoài ra, sự có mặt của các nhóm chức gắn trên bề mặt ống của CNTs đã làm tăng khoảng cách và lực đẩy tĩnh điện giữa các ống sau khi siêu âm nên có xu hướng giảm sự kết tụ [4, 6, 7]. Vì vậy mà khả năng phân tán và ổn định trạng thái phân tán của O-CNTs trong môi trường phân cực được cải thiện đáng kể.

4. Kết luận

Các kết quả phân tích đặc trưng O-CNTs và CNTs cho thấy sự biến tính hóa học CNTs bằng hỗn hợp HNO_3/HCl với tỷ lệ thể tích 3:1, trong điều kiện nhiệt độ là $55^\circ C$ và thời gian là 12h thành công.

Xác định được phương pháp phân tán CNTs vào môi

trường phân tán hiệu quả là phương pháp phân tán bằng siêu âm.

Khả năng và trạng thái ổn định phân tán của CNTs sau biến tính hóa học trong môi trường nước cải thiện đáng kể. Điều này rất quan trọng khi sử dụng chúng trong các lĩnh vực ứng dụng kết hợp với các loại vật liệu có tính phân cực như cao su, sơn, keo dán, chất dẻo...

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Belluci, *Carbon nanotubes: physics and applications*, Physica Status Solidi, pp.34-47 (2005).
- [2] Sinnott, Susan B, Andrews, Rodney, *Carbon Nanotubes: Synthesis, Properties, and Applications*, Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences (2001).
- [3] Valentin N. Popov, *Review of Carbon nanotubes: properties and application*. Materials Science and Engineering R 43-61 (2004).
- [4] K. Balasubramanian, M.Burghard, *Review of Chemically Functionalized Carbon Nanotubes*, Small Journal, 1, No. 2, 180 – 192 (2005).
- [5] Garima Mittal, Vivek Dhand, Kyong Yop Rhee, Soo-jin Park, A review on carbon nanotubes and graphene as fillers in reinforced polymer nanocomposites, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 21.11-25 (2015).
- [6] Ma P-C, Mo S-Y, Tang B-Z, Kim J-K, *Dispersion, interfaces interaction and re-agglomeration of functionalized carbon nanotubes in epoxy composites*, Carbon 48(6):1824 (2010).
- [7] Yu J, Grossiord N, Koning CE, Loos J, *Controlling the dispersion of multi-wall carbon nanotubes in aqueous surfactant solution*, Carbon 45(3):618-623 (2006).
- [8] Fan Z, Advani SG, *Rheology of multiwall carbon nanotube suspensions*, J Rheol 51(4):585 (2007).
- [9] Chu Anh Vân, Lê Hồng Hải, Hồ Thị Oanh, Đỗ Quang Kháng, Nghiên cứu biến tính bề mặt ống nanocarbon bằng phản ứng este hóa Fisher, *Tạp chí Hóa học* 53(4) 520-525 (2015).
- [10] Charles C. Chusuei and Mulugeta Wayu, *Characterizing Functionalized Carbon Nanotubes for Improved Fabrication in Aqueous Solution Environments*, www.intechopen.com
- [11] Kevin A. Wepasnick, Billy A. Smith & Julie L. Bitter D. Howard Fairbrothe, *Review of Chemical and structural characterization of carbon nanotube surfaces*, Anal Bioanal Chem DOI 10.1007/s00216-009-3332-5 (2010).
- [12] Holzinger, M., Vostrowsky, O., Hirsch, A., Hennrich, F., Kappes, M., Weiss, R.; Jellen, F, *Sidewall Functionalization of Carbon Nanotubes*, Ang. Chem. Inter. Ed., (2001).
- [13] Kim, B.; Sigmund, W. M., *Functionalized Multiwall Carbon Nanotube/Gold, Nanoparticle Composites*, Langmuir, 20, 8239-8242 (2004).
- [14] Chen, G.-X.; Kim, H.-S.; Park, B. H.; Yoon, J.-S, *Controlled Functionalization of Multiwalled Carbon Nanotubes with Various Molecular-Weight Poly l-lactic acid*, J. Phys. Chem. B, 109, 22237-22243 (2005).

(BBT nhận bài: 17/02/2017, hoàn tất thủ tục phản biện: 25/07/2017)