

(21)申請案號：099131660

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 09 月 17 日

(51)Int. Cl. : **H01B1/24 (2006.01)****C01B31/02 (2006.01)****C09D5/24 (2006.01)**

(71)申請人：國立臺北科技大學 (中華民國) NATIONAL TAIPEI UNIVERSITY OF TECHNOLOGY (TW)

臺北市大安區忠孝東路 3 段 1 號

(72)發明人：王錫福 WANG, SEA FUE (TW)；楊重光 YANG, CHUNG KUANG (TW)；庫馬 S 阿沙克 KUMAR, S. ASHOK (IN)；何義麟 HO, I LIN (TW)

(74)代理人：翁仁滉

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：8 項 圖式數：2 共 13 頁

(54)名稱

多壁奈米碳管分散劑及其分散方法

DISPERSING AGENT OF MWCNTS AND THE METHOD FOR PREPARATION OF
HOMOGENEOUS MWCNTS DISPERSION

(57)摘要

本發明提供一種多壁奈米碳管分散劑及其分散方法，利用酸性黃色 9 號(4-amino-1-1'-azobenzene-3,4'-disulfonic acid,AY)之水溶液，可使多壁奈米碳管均勻散佈於酸性黃色 9 號溶液中，並可穩定維持一段時間。

10：奈米碳管

11：酸性黃色 9 號

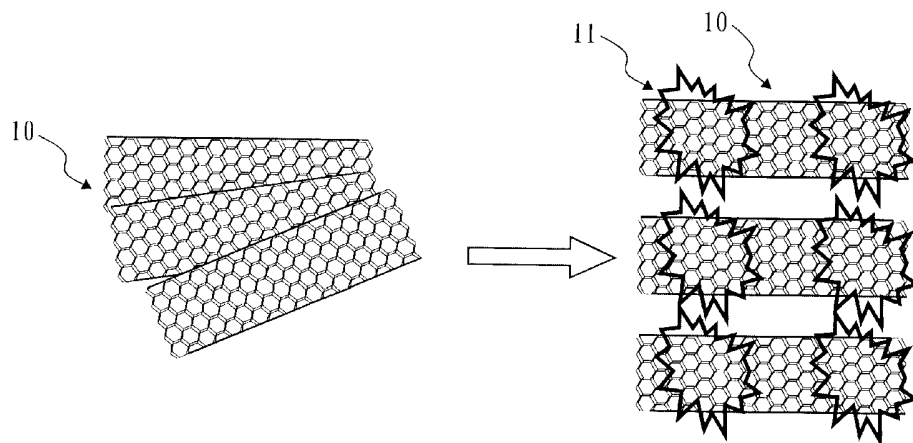


圖 1A

圖 1B

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種奈米碳管分散劑及分散奈米碳管並使之處於穩定態的方法。

【先前技術】

奈米碳管(CNTs)及其奈米複合物近年來已被廣泛利用於材料科學及工程方面。由於奈米碳管兼具獨特的電子、機械、化學及熱性質，引起了各界的興趣。

奈米碳管可以用在包括在電化學元件、場發射元件、奈米級的電子元件及感測器等等，其應用層面可以說相當廣泛，但要應用奈米碳管，卻還是有一些限制。目前這方面的研究中，最主要的挑戰，是在不同的溶液介質中使奈米碳管均勻分散，並保持穩定的狀態，特別是在水溶液中。不幸的是，實際上很難做到這一點。這是由於奈米碳管之間的凡得瓦作用力(Van der Waals interaction)很強，使奈米碳管合成後呈現糾結在一起的狀態。近年來，有許多研究致力於利用溶液與奈米碳管之間的物理性作用力，使奈米碳管能分散於溶液中，包括使用表面活性劑或高分子。在製備電化學感測器時，奈米碳管也可以用來修飾電極(modified electrode)來提高靈敏度。

多巴胺(dopamine, 以下簡稱 DA)是哺乳類動物作為神經傳遞介質(neurotransmitter)或荷爾蒙(hormone)中不可或缺的成分，其主要提供移動、學習、記憶及信號回覆等功能。左旋維生素 C (L-Ascorbic acid, 以下簡稱 AA)則是大量的被使用在食物、飲料、動物飼料、藥劑配方及化妝品中作為抗氧化劑，

也是人類的營養基本成分中，主要的可溶性的抗氧化劑。因此，常會利用電化學感測器來偵測 DA 或 AA。

但 DA 及 AA 在裸露的固態電極上會發生氧化，並且，DA 及 AA 是發生在相同的電位範圍，所以很難以電化學方式選擇及同步進行偵測。另外，DA 及 AA 氧化後的產物也會吸附在電極表面造成電極污染，針對未修飾的電極來說，這些都是很主要的問題。

因此，透過添加奈米碳管到聚合物基質 (polymer matrices) 中，來改變電極原本的電化學、光學或其他介面的性質，克服上述問題，是一個有效的方式。但在此之前，使奈米碳管分散是目前所遇到的挑戰。

【發明內容】

有鑑於此，本發明提供一種奈米碳管的分散劑及使奈米碳管穩定處於分散狀態的方法。係利用酸性黃色 9 號 (4-amino-1-1'-azobenzene-3,4'-disulfonic acid, AY) 之水溶液作為分散劑，可使多壁奈米碳管均勻散佈於酸性黃色 9 號溶液中，並可穩定維持一段時間。

奈米碳管溶於酸性黃色 9 號水溶液，並施以攪拌使奈米碳管均勻散佈於酸性黃色 9 號水溶液中，製備成一奈米碳管/酸性黃色 9 號溶液。

另外，將奈米碳管/酸性黃色 9 號溶液，塗佈在一導電玻璃或一玻璃碳電極 (glassy carbon electrode, GCE) 上後，將導電玻璃或該玻璃碳電極乾燥後，形成一奈米碳管/酸性黃色 9 號薄膜於導電玻璃或玻璃碳電極上。

並以附著奈米碳管/酸性黃色 9 號薄膜的玻璃碳電極 [5]

(GCE)做為工作電極，施以一電化學聚合法，於玻璃碳電極上(GCE)形成聚合的酸性黃色 9 號(PAY)/奈米碳管。

本發明更提供以聚合的酸性黃色 9 號(PAY)/奈米碳管修飾的該玻璃碳電極作為電化學感測器之電極，可用以偵測多巴胺(DA)及左旋維生素 C(AA)。

利用本發明之酸性黃色 9 號溶液作為分散劑可使多壁奈米碳管均勻分散，並可穩定維持一段時間。並且，應用在修飾電化學感測器之電極時，可提高偵測多巴胺(DA)及左旋維生素 C(AA)的靈敏度。

【實施方式】

為使本發明之上述目的、特徵和優點能更明顯易懂，下文依本發明奈米碳管的分散劑及使奈米碳管穩定處於分散狀態的方法，特舉較佳實施例，並配合所附相關圖式，作詳細說明如下。

本發明奈米碳管的分散劑可以使奈米碳管均勻散佈，並可穩定維持一段時間。本發明中是使用酸性黃色 9 號(4-amino-1-1'-azobenzene-3,4'-disulfonic acid, 以下簡稱 AY)之水溶液作為奈米碳管之分散劑，其中 AY 是溶於去離子水中，莫耳濃度大約 0.1 至 25 mM，對於分散奈米碳管而言，才會有較佳的效果。

在本發明實施例中，是將多壁奈米碳管(MWCNTs)分散於濃度大約 2.5 mM 的 AY 溶液中。首先，將 10 mg 的奈米碳管溶於 10 mL 的 AY 溶液中，用超音波震動 10 分鐘後，再攪拌三個小時，使奈米碳管均勻分散於 AY 溶液中。經過實驗證明，奈米碳管在 AY 溶液放置於室溫下，可以維持均勻分散的狀態達三個月之久。

其中，奈米碳管於 AY 溶液中的濃度大約 0.1 至 10 mg/mL 可以得到較佳的分散效果。而進一步的實驗中，為了最佳化奈米碳管的濃度，將濃度 0.5、1、1.5 及 2mg/mL 的溶液相互比較，發現當濃度為 1 mg/mL 時，奈米碳管可以非常穩定的分散於 AY 溶液中。

AY 可以具有良好的分散能力可以被解釋是由於其在奈米碳管上的吸附滯後 (adsorption hysteresis) 現象。因為不同的機制可能同時作用，主要的有疏水性作用 (hydrophobic interaction)、 π 鍵鍵結、靜電作用力以及氫鍵的鍵結等等。奈米碳管中的每一個碳原子具有一個垂直於表面的 π 電子軌域，因此，具有 π 電子的有機分子，比如，具有碳雙鍵 ($C=C$) 或苯環，可以和奈米碳管形成 π - π 鍵。可以參照圖 1，為多壁奈米碳管被 AY 分散之示意圖。其中圖 1A 為叢集成一團的奈米碳管 10，圖 1B 是經過 AY 11 分散穩定後之奈米碳管 10。

接著，將奈米碳管/AY 溶液，在導電玻璃，如：氧化銦錫 (ITO)，或電化學感測器的玻璃碳電極 (glassy carbon electrode, GCE) 上乾燥形成薄膜後，用來修飾電極。

本發明實施例中，將奈米碳管/AY 溶液，在導電玻璃基板上乾燥形成薄膜的步驟包括：首先將 200 μ L 的奈米碳管/AY 溶液塗佈 (coat onto) 在氧化銦錫玻璃基板，接著將氧化銦錫玻璃基板放置於烘箱中升溫到 60 $^{\circ}$ C，持溫 30 分鐘，使奈米碳管/AY 於氧化銦錫玻璃基板上乾燥，形成薄膜。

本發明並將奈米碳管溶於一般去離子水中，並以 {5}

同樣方式，在氧化銦錫玻璃基板上形成奈米碳管薄膜作為對照組。請參照圖 2，為本發明中，利用掃描式電子顯微鏡(SEM)觀察奈米碳管/AY 溶液乾燥後形成薄膜於氧化銦錫玻璃基板上的結果。由圖 2 中可看出，利用本發明奈米碳管/AY 溶液所製備的薄膜，奈米碳管的分布均勻。由此可證明，AY 針對奈米碳管而言是一個良好的分散劑，並且不需要針對奈米碳管做什麼複雜或特殊的處理，即可在導電玻璃上製備一層均勻分散的奈米碳管。

以類似的方式也可以將奈米碳管/AY 溶液，在玻璃碳電極 (GCE)上乾燥形成薄膜，在本發明實施例中，是將 10 μ L 的奈米碳管/AY 溶液塗佈在已經預先清潔過的玻璃碳電極，接著同樣放入烘箱中在 60 $^{\circ}$ C，持溫 30 分鐘，使奈米碳管/AY 於玻璃碳電極 (GCE)上乾燥形成薄膜。

接著，再施以電化學聚合法，以探討奈米碳管/AY 薄膜氧化還原與聚合特性。電化學聚合是利用習知的三極系統，其中，奈米碳管/AY 薄膜修飾的玻璃碳電極 (GCE)或導電玻璃做為工作電極，而以白金線及 Ag/AgCl 分別作為輔助電極及參考電極。

本發明實施例中，是將奈米碳管/AY 薄膜修飾的玻璃碳電極(GCE)以雙蒸餾水(double distilled water)清洗。之後，將奈米碳管/AY 薄膜修飾的玻璃碳電極(GCE)做為工作電極，在 0.1M 的硫酸水溶液(H₂SO₄)以循環伏安法在-0.5 至 2V 的範圍內，以每秒 0.05V 的速率作來回掃描。從電壓-電流(CV)測量結果，可以知道即便 [5]

是以蒸餾水清洗之後，AY 分子仍牢牢吸附在奈米碳管上。

AY 聚合後的高分子結構預期會和聚苯胺 (polyaniline) 相似，而經過電化學聚合後的 AY/奈米碳管/玻璃碳電極 (GCE) 會再次以蒸餾水清洗，並於室溫下放置 30 分鐘乾燥。

除此之外，本發明並利用已聚合 AY (polymerized-AY)/奈米碳管/玻璃碳電極 (GCE) 作為電極來偵測多巴胺 (DA) 及左旋維他命 C (AA)，相較於未修飾的玻璃碳電極而言，具有更高靈敏度。並且，同時偵測多巴胺 (DA) 及左旋維生素 C (AA) 時，也可以很輕易分別二者的訊號。

本發明雖以較佳實例闡明如上，然其並非用以限定本發明精神與發明實體僅止於上述實施例。凡熟悉此項技術者，當可輕易了解並利用其它元件或方式來產生相同的功效。是以，在不脫離本發明之精神與範疇內所作之修改，均應包含在下述之申請專利範圍內。

【圖式簡單說明】

圖 1A 及圖 1B 分別顯示奈米碳管被酸性黃色 9 號(AY)分散前後之示意圖；及

圖 2 顯示利用掃描式電子顯微鏡(SEM)觀察本發明之奈米碳管/AY 溶液乾燥後形成薄膜於氧化銦錫玻璃基板上的結果。

【主要元件符號說明】

奈米碳管 10

酸性黃色 9 號 11

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號： 99171660

※申請日：

99. 9. 17

※IPC 分類：

H01B $\frac{1}{4}$ (2006.01)

C01B $\frac{3}{2}$ (2006.01)

C01D $\frac{5}{4}$ (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

多壁奈米碳管分散劑及其分散方法/ Dispersing Agent of MWCNTs
And the Method for Preparation of Homogeneous MWCNTs
Dispersion

二、中文發明摘要：

本發明提供一種多壁奈米碳管分散劑及其分散方法，利用酸性黃色 9 號(4-amino-1-1'-azobenzene-3,4'-disulfonic acid, AY)之水溶液，可使多壁奈米碳管均勻散佈於酸性黃色 9 號溶液中，並可穩定維持一段時間。

三、英文發明摘要：

Dispersing agent of MWCNTs and the method for preparation of homogeneous MWCNTs dispersion are disclosed. Acid yellow 9(4-amino-1-1'-azobenzene-3,4'-disulfonic acid, AY) is a good agent for multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs). MWCNTs dispersed in AY solution was remained stable about three months and even remained stable after centrifugation at 10000 rpm for 30 min. Using MWCNTs/AY dispersion, thin-films were prepared on indium tin oxide coated glass electrode and glassy carbon electrode. Further, dried firms of MWCNTs/AY were subjected to electropolymerization in 0.1 M H₂SO₄ solution. Adsorbed AY molecules on MWCNTs get polymerized and then yield a polymer-MWCNTs nanocomposite film on electrode surface so as to modify properties of the electrode.

七、申請專利範圍：

1.一種多壁奈米碳管分散劑，用以使奈米碳管均勻散佈於該溶液中，並可穩定維持一段時間，該溶液為酸性黃色 9 號 (4-amino-1-1'-azobenzene-3,4'-disulfonic acid, AY) 之水溶液。

2.如申請專利範圍第 1 項所述的溶液，其中酸性黃色 9 號是溶於去離子水中，莫耳濃度大約 0.1 至 25 mM。

3.一種使奈米碳管分散的方法，包括：

製備一酸性黃色 9 號的水溶液；及

將一預定重量之奈米碳管溶於該酸性黃色 9 號水溶液，並施以攪拌使奈米碳管均勻散佈於該酸性黃色 9 號水溶液中，製備成一奈米碳管/酸性黃色 9 號溶液。

4. 如申請專利範圍第 3 項所述的方法，其中該酸性黃色 9 號水溶液的莫耳濃度大約 0.1 至 25 mM。

5.如申請專利範圍第 4 項所述的方法，其中奈米碳管溶於該酸性黃色 9 號水溶液中之濃度大約 0.1~10 mg/mL。

6.如申請專利範圍第 3 項所述的方法，更包括將該奈米碳管/酸性黃色 9 號溶液，塗佈在一導電玻璃或一玻璃碳電極 (glassy carbon electrode, GCE) 上後，將該導電玻璃或該玻璃碳電極乾燥，形成一奈米碳管/酸性黃色 9 號薄膜於該導電玻璃或該玻璃碳電極上。

7.如申請專利範圍第 6 項所述的方法，更包括以附著奈米碳管/酸性黃色 9 號薄膜的該玻璃碳電極(GCE)做為工作電極，施以一電化學聚合法，於該玻璃碳電極上(GCE)形成聚合的酸性黃色 9 號(PAY)/奈米碳管。

8.如申請專利範圍第 7 項所述的方法，更包括以聚合的酸性黃色 9 號(PAY)/奈米碳管修飾的該玻璃碳電極作為電化學感測器之電極，用以偵測多巴胺(DA)及左旋維生素 C(AA)。

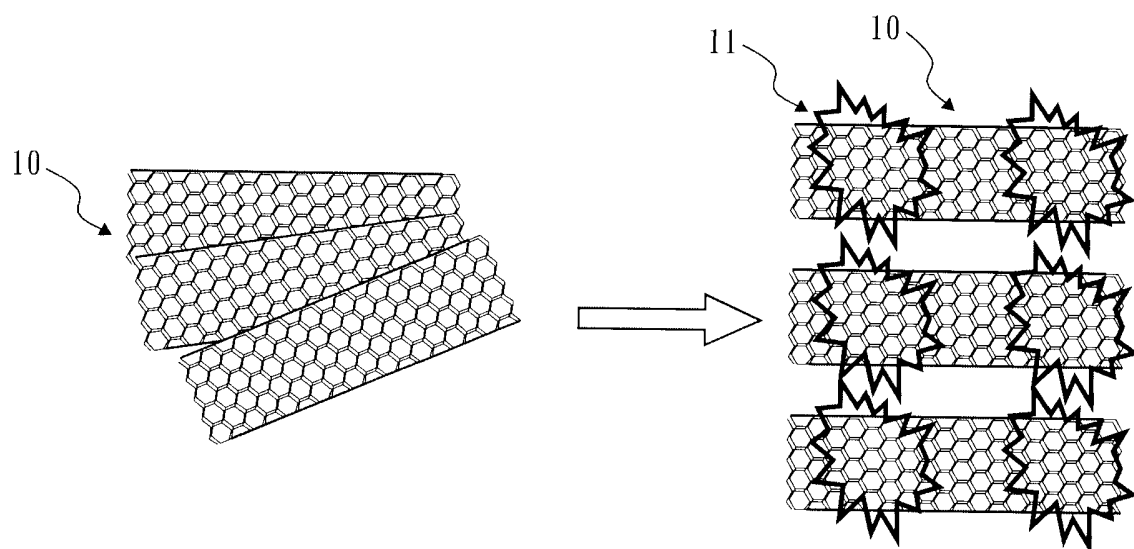


圖 1A

圖 1B

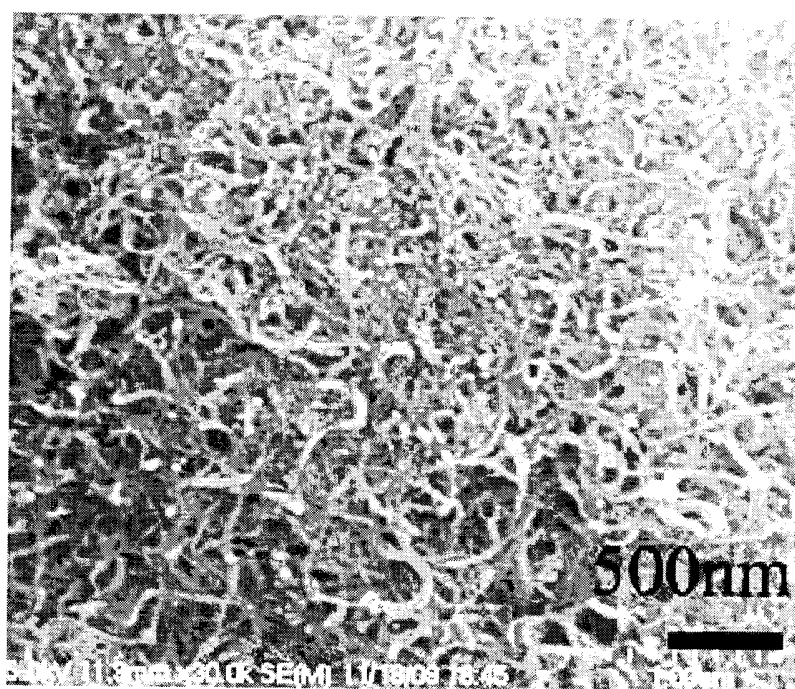


圖 2

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（ 1 ）圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

奈米碳管 10

酸性黃色 9 號 11

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：