

水热条件下碳纳米管/硫氧镁化合物纳米复合材料的制备和表征

吴小利^{1,2} 岳涛^{*1} 陆荣荣¹ 朱德彰¹ 朱志远¹

(¹中国科学院上海应用物理研究所,上海 201800)

(²中国科学院研究生院,北京 100864)

关键词: 水热反应; 碳纳米管; 硫氧镁化合物; 复合材料

中图分类号: O611.62; O613.51; O614.22

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2005)04-0546-05

Synthesis and Characterization of the Carbon Nanotubes / Magnesium Oxysulfates Nanocomposite by the Hydrothermal Reaction

WU Xiao-Li^{1,2} YUE Tao^{*1} LU Rong-Rong¹ ZHU De-Zhang¹ ZHU Zhi-Yuan¹

(¹Shanghai Institute of Applied Physics of the Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800)

(²Chinese Academy of Sciences, Beijing 100864)

Abstract: Carbon nanotubes / magnesium oxysulfates (MOS) nanocomposite was prepared under different hydrothermal conditions. The samples were characterized by SEM, TEM, XRD and TG. The results showed that carbon nanotubes and the magnesium oxysulfates could form nanocomposite under the hydrothermal reaction and the morphology of the MOS compound coated on the carbon nanotubes varied with different reaction conditions.

Key words: hydrothermal treatment; carbon nanotube; magnesium oxysulfate; nanocomposite

碳纳米管(CNT)因其完美的结构,优良的力学性能以及低的密度^[1-3]而将会成为一种新型的结构复合材料增强剂。可是,研究发现,碳纳米管几乎不溶于所有的溶剂,而且,在结构复合材料中,碳纳米管与基体没有很好的连接性^[4]。这些都很大的阻碍了碳纳米管在结构复合材料中的应用。为了解决这些困难,人们尝试了各种方法,其中主要是采用化学方法处理碳纳米管,可是,在化学处理过程中碳纳米管的结构都会在不同程度上受到损伤,特别是在有酸溶液参与的情况下^[5]。

另一方面,作为一种一维纳米材料,碳纳米管具有完美的石墨结构以及大的比表面积,使其作为模板来制备其他功能纳米复合材料成为可能。近年来,

碳纳米管与各种金属、无机材料的纳米复合材料逐渐成为这一领域新的研究热点^[6-8]。Zhang 等人^[9]用电子束蒸发的方式将各种金属沉积在单壁碳纳米管上,研究了碳纳米管与金属的相互作用;Jitianu 等人^[10]用溶胶凝胶和水热方法得到不同形貌的 TiO₂/CNT 复合材料,这种新型的纳米复合材料在光催化方面有着重要的应用前景。

硫氧镁化合物(MOS)在结构复合材料的基体中有很好的分散性,是一种重要的补强增韧剂,被广泛应用于塑料、橡胶和树脂等复合材料中^[11,12]。本文在水热条件下成功地制备了碳纳米管/硫氧镁化合物(CNT/MOS)的纳米复合材料,这种纳米复合材料在极性溶剂中有很好的分散性,而且,在反应中碳纳米

收稿日期:2004-09-06。收修改稿日期:2004-11-02。

国家自然科学基金资助项目(No.10375086)。

*通讯联系人。E-mail:yuet@sinr.ac.cn

第一作者:吴小利,男,26岁,硕士研究生;研究方向:纳米材料。

管的结构没有受到损伤,所以,它很好地解决了碳纳米管在材料应用中遇到的一些问题,有望成为一种新型的复合材料的增强剂。

1 实验部分

1.1 样品制备

1.1.1 多壁碳纳米管通过催化剂 CVD 方法制备^[13]。过程如下:首先,以体积比为 1:1:1 的乙醇、硝酸铁($1.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)和正硅酸乙酯制备催化剂,然后,将催化剂烘干后置于管式炉中,在 N_2 气氛下,在 $450 \text{ }^\circ\text{C}$ 进行恒温煅烧 8 h 后升温至 $570 \text{ }^\circ\text{C}$ 并用氢气还原 12 h。最后在 $650 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $2.4\times 10^4 \text{ Pa}$ 条件下,以 99.5% 的乙炔(与高纯氮气的体积比为 1:5)为碳源生长碳纳米管。

1.1.2 CNT/MOS 复合材料的水热制备。将一定量的碳纳米管超声分散于无水乙醇中,然后与 15.4% 硫酸镁溶液和 40% 氢氧化钠溶液按适当的化学计量比混合,充分搅拌,将反应混合物加入内衬聚四氟乙烯的反应釜中,填充度为 50%,于不同反应温度下静置 24 h,然后快速冷却至室温,产物分别以蒸馏水、乙醇和乙醚洗涤,在 $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥。其中,样品 S1 反应温度为 $160 \text{ }^\circ\text{C}$,硫酸镁溶液与氢氧化钠溶液体积比为 10:1;样品 S2 反应温度为 $160 \text{ }^\circ\text{C}$,硫酸镁溶液与氢氧化钠溶液体积比为 8:1;样品 S3 反应温度为 $120 \text{ }^\circ\text{C}$,硫酸镁溶液与氢氧化钠溶液体积比

为 10:1。

1.2 样品表征

样品分别用 SEM (德国 LEO 1530VP 场发射扫描电子显微镜,工作电压 2 kV ,探测器 InLens),TEM (Philips CM200FEG 扫描电子显微镜,工作电压 200 kV),XRD (日本 D/max-rB 12 kW 旋转阳极靶 X 射线多晶衍射仪,铜靶,工作电压 40 kV ,扫描速率 $4^\circ\cdot\text{min}^{-1}$),TG (美国 Perkin Elmer 公司 TGA-7 热重分析仪,氮气气氛)进行了表征。

2 结果与讨论

2.1 扫描电子显微镜结果

图 1 是原始碳纳米管和样品 S1 的 SEM 照片。从图 1a 中可以看到,碳纳米管的管壁非常的光滑,而且管径均匀,表明碳纳米管管壁上的缺陷较少,这为硫氧镁化合物的沉积提供了很好的衬底。与原始碳纳米管相比,硫氧镁化合物在 CNT 表面沉积后,碳纳米管表面变得十分粗糙,这说明通过水热反应可以成功地制备 CNT/MOS 化合物的纳米复合材料。图 1b 的插图是同一样品中单根碳纳米管的 SEM 照片。可以看出,在碳纳米管表面沉积了颗粒状的硫氧镁化合物,它们的大小与管径相当。而且,由于在反应中没有氧化性酸的参与,碳纳米管的管壁保持完整。

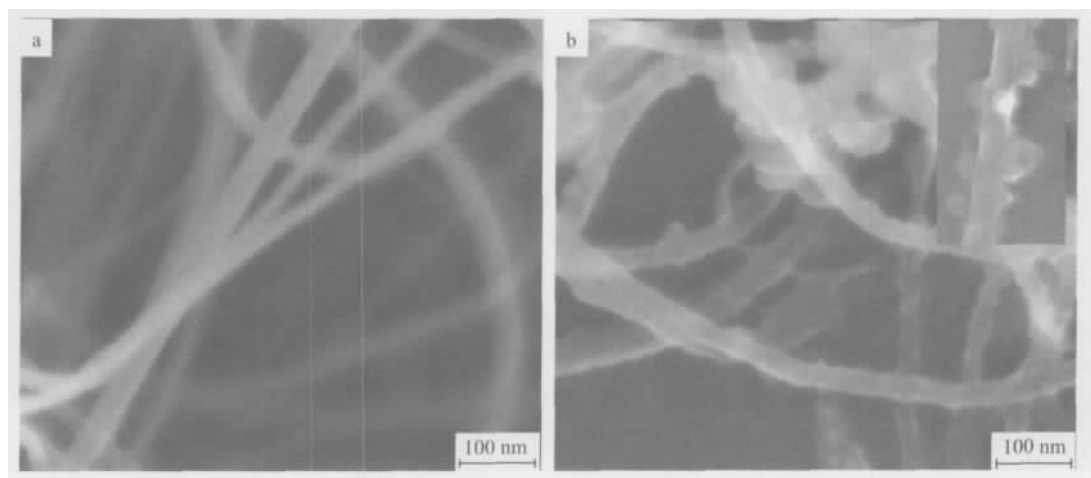


图 1 (a)碳纳米管和(b)样品 S1 的 SEM 照片

Fig.1 SEM images of the (a) CNT and (b) the sample S1

由于硫氧镁化合物具有复杂多样的结构与形貌,在相同的体系中,随着反应条件的变化可以形成不同的硫氧镁化合物^[14,15],所以,可以通过改变反应条件得到不同包覆形貌的 CNT/MOS 复合材料。图 2

是不同反应条件下得到的 CNT/MOS 复合材料的 SEM 照片,可以看到,当增加 NaOH 溶液在反应物中的比例时(样品 S2),硫氧镁化合物没有很好的晶型,它们均匀地包覆在碳纳米管的表面(图 2a)。同

样,通过改变反应温度也可以改变产物的形貌,如图 2b。在 120 °C 时(样品 S3),硫氧镁自身形成块状结构,碳纳米管表面有很少的硫氧镁颗粒,而且,颗粒

大小不均匀,这说明在温度降低时硫氧镁化合物与碳纳米管表面的相互作用减弱,这时,硫氧镁化合物更容易发生自身地团聚和晶体长大。

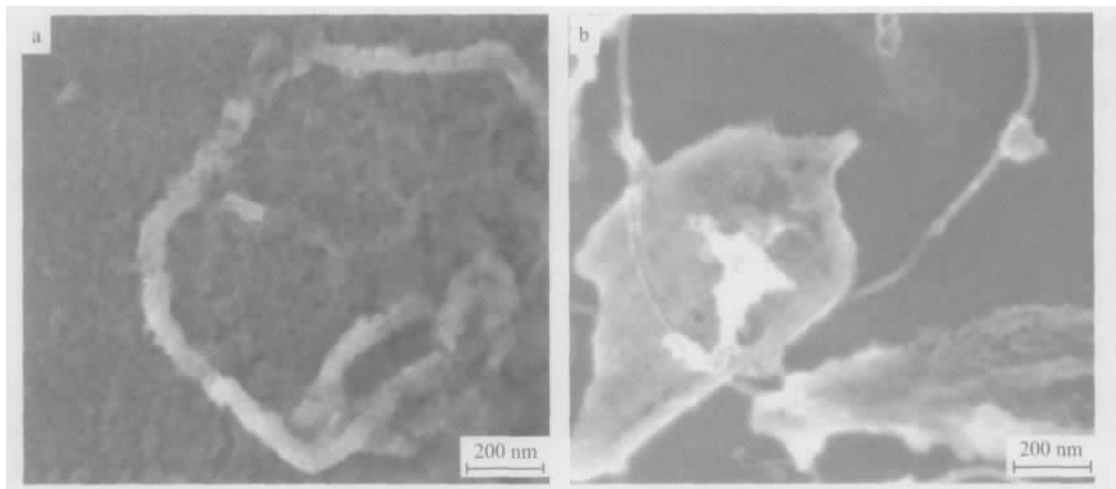


图 2 CNT/MOS 纳米复合材料 SEM 照片

Fig.2 SEM images of the sample (a) S2 and (b) S3

2.2 透射电子显微镜结果

CNT 和 CNT/MOS 复合材料的 TEM 照片如图 3 所示,可以看到碳纳米管中空管外面平行的石墨层(图 3a),而水热处理后的碳纳米管表面沉积了一层硫氧镁化合物的微小晶粒(图 3b),对箭头所指区域进行选区电子衍射(图 3b),在插图中可以看到硫氧

镁化合物的电子衍射斑点。可见,在水热处理过程中,除了大的硫氧镁化合物晶粒以外,碳纳米管表面还沉积了一层硫氧镁化合物的微小晶粒,表明在碳纳米管上,硫氧镁化合物是一个先沉积,再生长的过程。

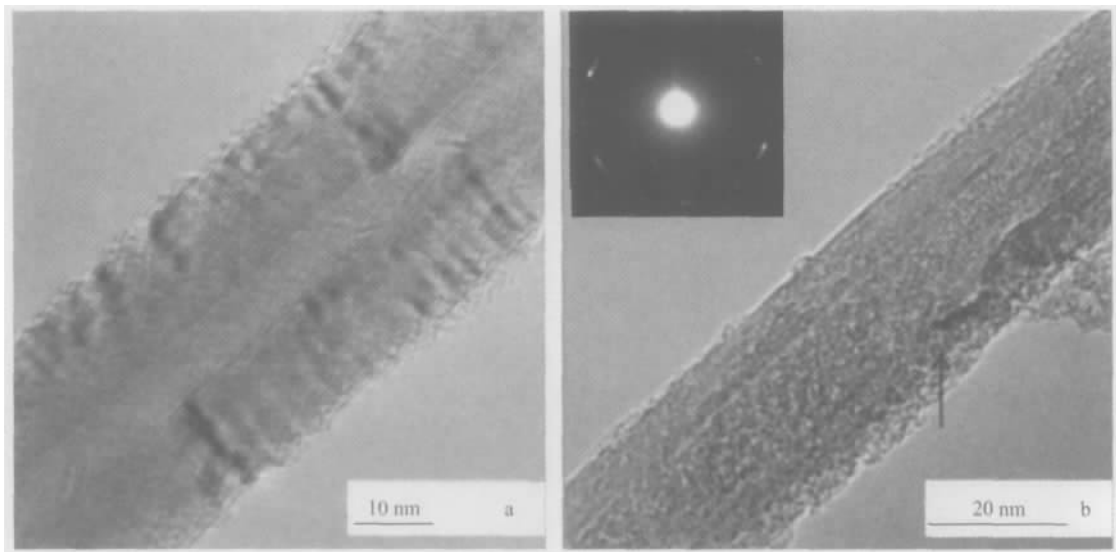


图 3 碳纳米管和 CNT/MOS 纳米复合材料 TEM 照片

Fig.3 TEM images of the sample (a) CNT and (b) S1

2.3 X-射线衍射分析

图 4 是样品 S1 和碳纳米管的 X 射线衍射图谱,其中样品 S1 的特征衍射峰与 JCPDS41-1445 卡片所提供的 $MgSO_4 \cdot 5Mg(OH)_2 \cdot 3H_2O$ 的衍射谱峰相

吻合,特别是 2θ 位于 $12.80^\circ, 17.16^\circ, 22.55^\circ, 39.95^\circ$ 处。可见,在碳纳米管表面沉积的硫氧镁化合物的化学组成为 $MgSO_4 \cdot 5Mg(OH)_2 \cdot 3H_2O$ 。另外,样品 S1 的 XRD 的图谱中没有找到 $Mg(OH)_2$ 的特征峰(18.64° ,

38.08°, 50.92°), 在水热条件下, 反应物是以晶体而不是胶体形式沉积在碳管上。在图 4a 中, $MgSO_4 \cdot$

$5Mg(OH)_2 \cdot 3H_2O$ 位于 25.96 处的衍射峰与碳纳米管 25.76 处的特征峰(图 4b)发生重叠。

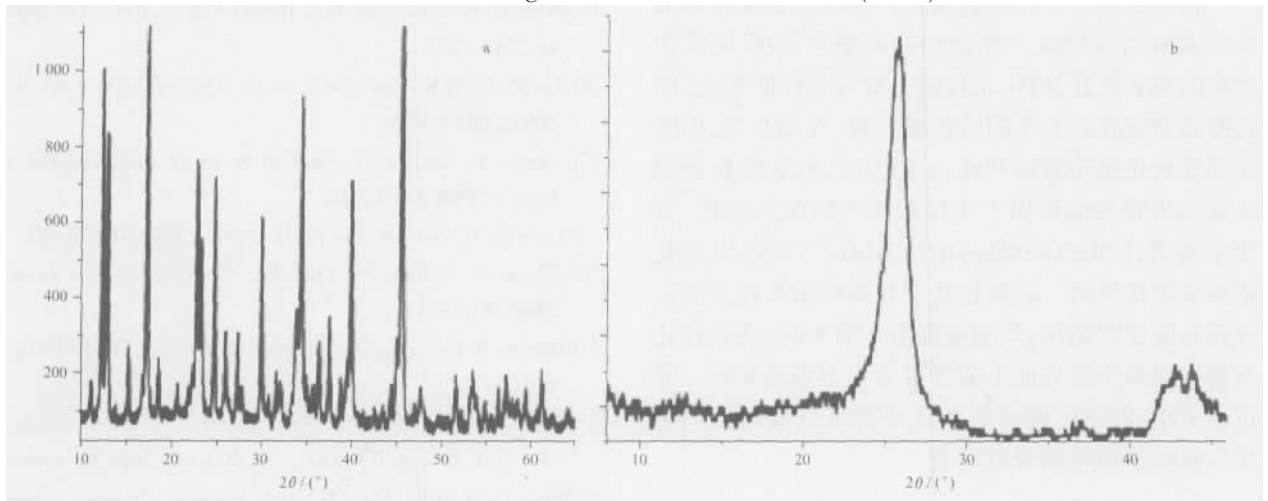


图 4 (a)样品 S1 和(b)碳纳米管的 XRD 图谱

Fig.4 XRD pattern of (a)the sample S1 and (b) the carbon nanotube

2.4 热失重分析

为了研究 CNT/MOS 复合材料的热稳定性, 我们对样品 S1 进行了热重分析, 结果如图 5 所示。TG 曲线表明样品主要有 3 个失重阶段, 第 1 个失重温度区间是 296.70~332.22 °C, 这是因为硫氧镁化合物在这一温度区间失掉了它的结晶水; 而在 371.97~402.23 °C, 硫氧镁化合物失去分子内的水; 当温度进一步升高至 700 °C 时, 样品进一步失重, 是由于硫氧镁在这一温度下分解。

定的悬浮液, 而是出现类似于胶体的团聚行为, 随着溶液静置时间的增长, 不断有小的悬浮颗粒因发生团聚而从溶剂中沉淀, 团聚速度取决于悬浮颗粒在溶剂中的分散性。图 6 显示了静置时间为 40 min 的分散结果, 由于复合材料在溶剂中悬浮数量不同而造成溶液颜色的差异。可以看到, 图 6a 溶液的颜色最深, 图 6b 次之, 图 6c 最浅。这说明 CNT/MOS 复合材料在水中的分散性最好, 乙醇次之, 四氢呋喃最差。可见, 溶剂的极性越强, CNT/MOS 复合材料在其中的分散性能越好。这一结果表明, 硫氧镁化合物在碳纳米管表面的沉积可以促进 CNT 在极性溶液中的分散能力。

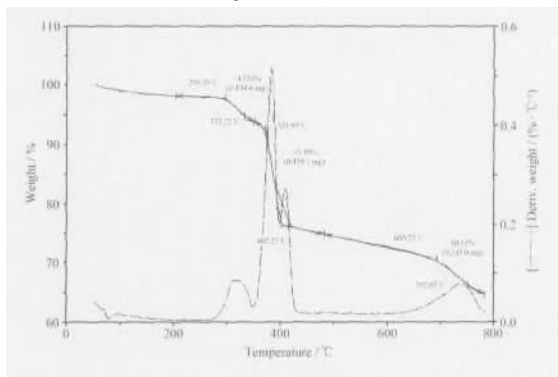


图 5 样品 S1 的热重分析

Fig.5 Thermogravimetry analysis of the resulted composite (sample S1)

2.5 产物的分散性

分别用 15 mL 水、乙醇、四氢呋喃和三氯甲烷对 1 mg 样品进行超声分散试验, 结果表明, CNT/MOS 复合材料在非极性的三氯甲烷溶剂中有团聚现象, 无法用其他方法分散, 而在极性溶剂中能够很好地分散。在极性溶剂中的 CNT/MOS 不能形成稳

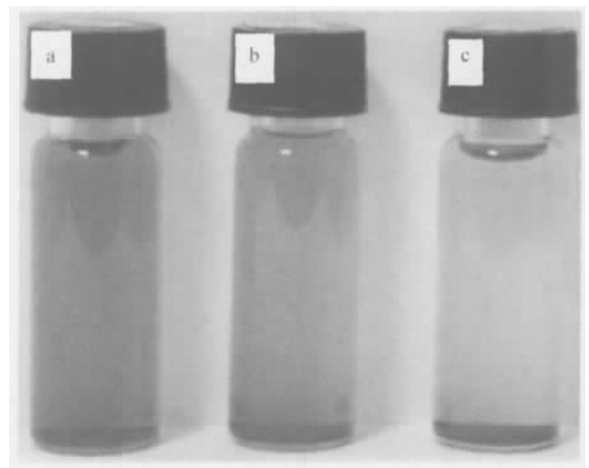


图 6 在不同溶剂中复合材料的分散性

Fig.6 Dispersion of the nanocomposite in different reagents

(a) water, (b) tetrahydrofuran, (c) ethanol

3 结 论

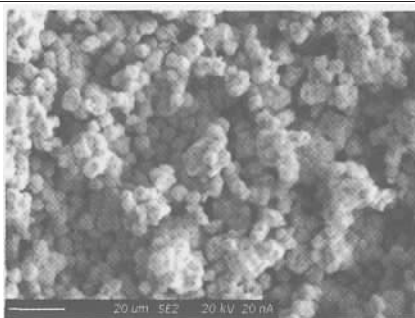
在水热条件下, 硫氧镁化合物可以包覆在碳纳米管表面结晶形成一种新型的碳纳米管/硫氧镁化合物的纳米复合材料, 而且随着反应条件的变化, 硫氧镁化合物将会有不同的包覆形貌。在 160 °C, 硫酸镁和氢氧化钠溶液体积比为 10:1 时, 硫氧镁化合物在碳纳米管表面形成大小比较均匀的纳米颗粒, 其化学组成是 $MgSO_4 \cdot 5Mg(OH)_2 \cdot 3H_2O$; 当提高氢氧化钠溶液的比例时, 硫氧镁化合物在碳纳米管表面形成粗糙的层状结构; 当温度降至 120 °C 时, 硫氧镁化合物在碳纳米管表面形成少量大小不均的颗粒。通过在 CNT 表面包覆硫氧镁化合物可以提高碳纳米管在极性溶剂中的分散性能。

参考文献:

- [1] Yakobson B I, Brabec C J, Bernhole J. *Phys. Rev. Lett.*, **1996**, **76**:2511~2514
- [2] Lu J P. *Phys. Rev. Lett.*, **1997**, **79**:1297~1300
- [3] Wong E W, Sheehan P E, Lieber C M. *Science*, **1997**, **277**: 1971~1975
- [4] Florian H G, Jacek N, Zbigniew R. *Chemical Physics Letters*, **2003**, **370**:820~824
- [5] Martnez M T, Callejas M A, Benito A M, et al. *Carbon*, **2003**, **41**:2247~2256
- [6] Lu M, Li M K, Zhang Z J, et al. *Applied Surface Science*, **2003**, **218**:195~201
- [7] Seeger T, Redlich Ph, Grobert N, et al. *Chemical Physics Letters*, **2001**, **339**:41~46
- [8] Chen W X, Lee J Y, Liu Zh L. *Carbon*, **2003**, **41**:959~966
- [9] Zhang Y, Nathan W, Franklin. *Chemical Physics Letters*, **2000**, **331**:35~41
- [10] Jitianu A, Cacciaguerra T, Benoit R. *Carbon*, **2004**, **42**:1147~1151
- [11] LU Tong-Jian(吕通建), YU Yang(于洋), FAN Ping(范平), et al. *Zhongguo Suliao(China Plastics)*, **2001**, **15**(9):66~68
- [12] Wei Zh Q, Qi H, Ma P H, et al. *Inorganic Chemistry Communications*, **2002**, **5**:147~158
- [13] Li W Z, Xie S S, Qian L X, et al. *Science*, **1996**, **274**:1701~1703
- [14] Demediuk T, Cole W F. *Aust. J. Chem.*, **1957**, **10**:287~294
- [15] WANG Xue-Jing(王雪静), GAO Shi-Yang(高世扬), YUE Tao(岳涛), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese Journal of Inorganic Chemistry)*, **2002**, **18**(10):1049~1052

Hydrothermal Synthesis and Photochromism Property of Superfine Powders of Metastable Tungsten Oxide

XU Ying-Ming, HUO Li-Hua, ZHAO Hui, GAO Shan, ZHAO Jing-Gui

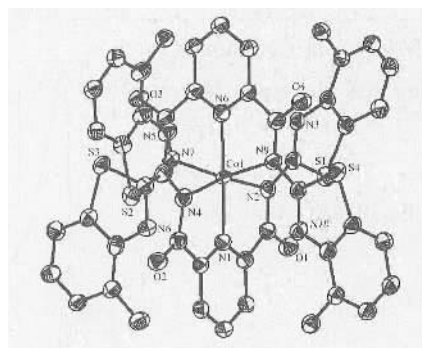


The superfine powders of metastable tungsten oxide were synthesized under hydrothermal conditions and characterized by XRD, TG, IR, UV and EPMA. The effects of reaction conditions and calcined temperature on the structure and particle size of products were investigated in detail. The powder of the hexagonal tungsten bronze showed better photochromism property.

Chin. J. Inorg. Chem. **2005,21**,538~542

The Synthesis and Crystal Structure of An *N,N'*-bis(4-methyl-2-benzothiazolyl)-2, 6-pyridicarboxamide Co(II) Complex (English)

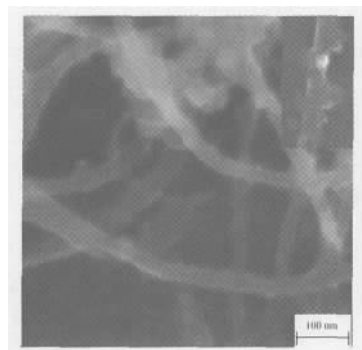
LIU Sheng-Gui, LIU Wei, LI Yi-Zhi, YOU Xiao-Zeng



Chin. J. Inorg. Chem. **2005,21**,543~545

Synthesis and Characterization of the Carbon Nanotubes / Magnesium Oxy-sulfates Nanocomposite by the Hydrothermal Reaction

WU Xiao-Li, YUE Tao, LU Rong-Rong, ZHU De-Zhang, ZHU Zhi-Yuan

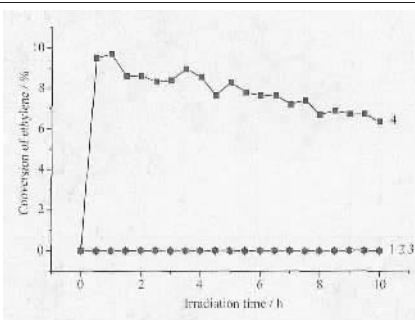


A new CNT-based nanocomposite was synthesized by the hydrothermal treatment, and the microstructure of the resulted CNT/MOS nanocomposite was investigated by SEM, TEM and XRD.

Chin. J. Inorg. Chem. **2005,21**,546~550

Degradation of Ethylene on Nano-crystalline $\text{InVO}_4\text{-TiO}_2$ under Visible Light Irradiation

XIAO Guang-Can, LU Wen-Sheng, LI Dan-Zhen, FU Xian-Zhi, WANG Xu-Xu

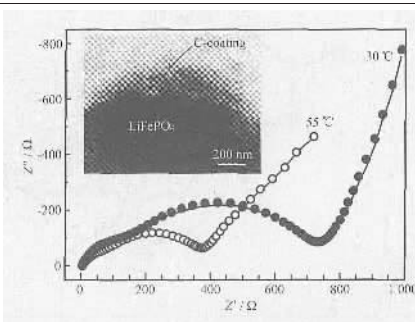


Photocatalyst $\text{InVO}_4\text{-TiO}_2$ was prepared by sol-gel method and characterized by DRS, FTIR, Raman and XRD. The results show that $\text{InVO}_4\text{-TiO}_2$ catalyst can degrade ethylene into CO_2 under visible light irradiation.

Chin. J. Inorg. Chem. **2005,21**,551~555

One-step Solid-state Synthesis and High-temperature Electrochemical Performance of Carbon Coated LiFePO_4 Cathode

MI Chang-Huan, CAO Gao-Shao, ZHAO Xin-Bing



On the LiFePO_4 particle surface there is a carbon coated layer (inserted TEM photo), which hinders particle growth during synthesis and improves the electrochemical performance, especially at a high temperature.

Chin. J. Inorg. Chem. **2005,21**,556~560