

碳纳米管/氧化锌纳米复合材料的制备及其形貌控制

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; 氧化锌; 纳米复合材料

中图分类号: O614.24; O611.62; O613.71

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2005)10-1605-04

Preparation and Morphology of Carbon Nanotube/Zinc Oxide Nanocomposites

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

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

(²Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100864)

Abstract: Carbon nanotube/zinc oxide(CNT/ZnO) nanocomposites were prepared by the hydrothermal reaction in view of potential photocatalytic applications for these nanocomposites. The study by SEM, TEM and XRD shows that homogeneous CNT/ZnO nanocomposites were synthesized successfully and the morphology of the composites was controllable by the adjustment of pH value during the hydrothermal reaction.

Key words: hydrothermal treatment; carbon nanotube; zinc oxide; nanocomposite

0 引言

碳纳米管(CNT)优良的力学、电学、热学性能使其在材料、储能、传感等许多领域都有广泛的应用前景,近年来,以碳纳米管为载体制备的纳米复合材料因其独特的应用潜力而受到广泛关注:彭峰等^[1]用 $\text{FeSO}_4\text{-H}_2\text{O}_2$ 体系修饰碳纳米管,成功地制备了由碳纳米管负载的 Fe_2O_3 催化剂;Chen等^[2]用溶胶凝胶法制备了CNT/SnO复合材料,作为Li离子电池阴极材料,测试表明它的电化学性能比单独的CNT和SnO材料都有所增强;Jitianu等^[3]用溶胶凝胶和水热方法得到不同形貌的 TiO_2/CNT 复合结构,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。

纳米ZnO是一种优良的半导体氧化物材料,在光电、化学方面表现出其它材料无可比拟的优越性能,例如:强烈的紫外吸收、显著的量子限域效应、优良的压电、光催化等方面的性质^[4]。近年来,纳米ZnO成为纳米材料领域研究的热点:Wu等^[5]用碳纳米管作为模板氧化锌的一维纳米线;袁志好等^[6]以多孔氧化铝为模板制备了纳米ZnO阵列,并对其光致发光特性进行了研究。在光催化应用研究中,提高ZnO的光催化效率成为首要的目的,通过制备ZnO的复合材料是一种可行的方法:井立强等^[7]用焙烧前驱物碱式碳酸锌的方法制备了ZnO纳米粒子,采用光还原沉积贵金属的方法制备了Pd/ZnO和Ag/ZnO

收稿日期:2005-03-11。收修改稿日期:2005-05-11。

国家自然科学基金(No.10375086)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: yuet@sinr.ac.cn

第一作者: 吴小利, 男, 27岁, 硕士研究生; 研究方向: 纳米材料。

复合纳米粒子,结果表明:沉积适量的贵金属,ZnO 纳米粒子光催化剂的活性大幅度提高;Li 等^[8]用喷雾热解法制备了纳米量级含氮的 MO_3/ZnO (M:Fe,W) 复合材料,结果表明:这种纳米复合材料的吸收光谱从紫外扩展到了可见光范围,而且 WO_3/ZnO 纳米复合材料的光催化活性较 ZnO 有显著增强。

本文在水热条件下制备了碳纳米管/氧化锌纳米复合材料,研究了不同反应条件对纳米复合结构形貌的影响,并且对其生长机理进行初步探讨,解释了不同反应条件对纳米复合材料形貌的影响机制。在这种纳米复合材料中,CNT 作为 ZnO 的载体有望降低 ZnO 在光催化过程中电子空穴的复合率从而使 ZnO 的光催化效率得以提高。

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^[9]

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,然后将催化剂干燥后置于管式炉中,在 N_2 气氛下,在 450°C 进行恒温煅烧 8 h 后升温至 570°C 并用氢气还原 12 h。最后在 650°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/ZnO 纳米复合材料的水热制备

将约 5 mg 的碳纳米管超声分散于 20 mL 无水乙醇和水的混合液(体积比为 1:1)中,并加入 2 mL 浓度为 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的乙酸锌溶液,充分搅拌,加氨水(49%)调节溶液的 pH 值为 9~10,充分搅拌后过滤,固相分散于 20 mL 水中,用氨水或稀盐酸调节溶液的 pH 值。将以上反应物密封于内衬聚四氟乙烯的反应釜中,在 120°C 下静置 5 h,然后快速冷却至室温,产物用去离子水洗涤过滤,于 80°C 下干燥。其中,样品 S1,S2,S3 水热反应时 pH 值为分别为 7, 9.5。

1.2 样品表征

样品形貌和结构分析采用 SEM(德国 LEO 1530 VP 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(D8 Discover)GADDS 面探测器 X 射线衍射仪,靶,作电压 25 kV,工作电流 30 mA, $\lambda=0.22897 \text{ nm}$)进行。

2 结果与讨论

2.1 CNT/ZnO 纳米复合材料形貌与结构

2.1.1 样品的 SEM 照片

图 1 是原始碳纳米管及不同 pH 值条件下制备的 CNT/ZnO 样品的 SEM 照片,从图 1a 可以看出通过 CVD 方法制备的碳纳米管管壁比较光滑,管径均匀;水热处理后,碳纳米管管壁上沉积了直径约为 200 nm 的 ZnO 颗粒(图 1b);在其它条件相同而反应介质为碱性时,CNT/ZnO 的形貌与中性介质相同,但 ZnO 颗粒数量较少(图 1c);当反应介质为酸性时,产物中碳纳米管的管壁上没有 ZnO 颗粒,与原始碳纳米管比较,产物中碳纳米管的管壁显得较粗糙,管径增大,表明在管壁上沉积了一层 ZnO 化合物(图 1d)。

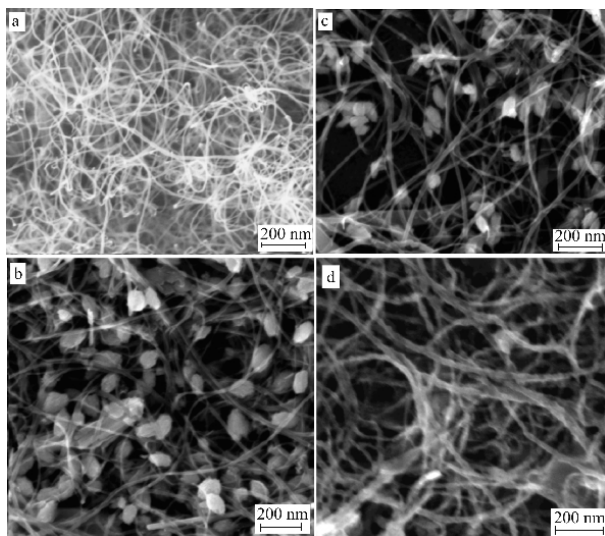


图 1 (a)碳纳米管 SEM 照片,(b)样品 S1 的 SEM 照片,(c)样品 S2 的 SEM 照片,(d)样品 S3 的 SEM 照片

Fig.1 SEM images of (a) CNT, (b) sample S1, (c) sample S2, (d) sample S3

2.1.2 样品的 HRTEM 照片

碳纳米管和样品 S1 的 HRTEM 照片如图 2 所示,经过水热处理之后,碳纳米管的表面沉积了 ZnO 颗粒,而且,ZnO 颗粒和碳纳米管具有较大的接触界面,这说明两者有紧密的结合。沉积在碳纳米管上的 ZnO 颗粒没有形成规则的晶形(图 2b),微区电子衍射谱(箭头所指区域)呈环状结构,这可能是因为水热处理时间太短,ZnO 晶粒太小的缘故。样品的 EDS 谱(图 2c)依次为 C、Zn、O、Cu 元素的特征峰,表明碳纳米管管壁沉积的颗粒为 ZnO,其中,Cu 的衍射峰来自铜网。

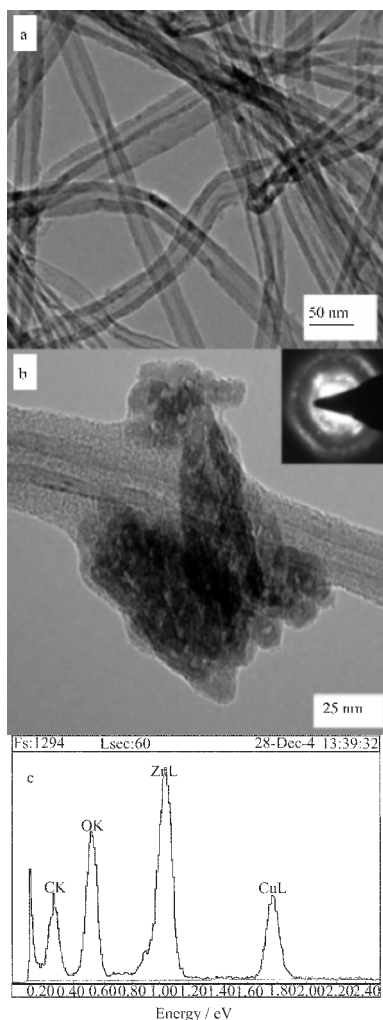


图 2 (a)碳纳米管的 TEM 照片,(b)CNT/ZnO 的 TEM 照片,(c)ZnO 的 EDS 分析

Fig.2 HRTEM images of (a) CNT and (b) CNT/ZnO, and (c) EDS of ZnO

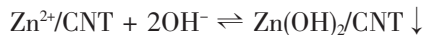
2.1.3 样品的 X 射线衍射图

样品 S1 衍射图(图 3a)在 2θ 为 48° , 52° , 55° 处的主峰与标准衍射图(JCPDS 36-1451)相吻合,表明沉积在碳纳米管上的 ZnO 晶格为六角结构,在 2θ 为 39° 的衍射峰来自碳纳米管石墨结构;而样品 S3 的衍射图(图 3b)除了 2θ 为 39° 处碳纳米管的特征衍射峰,在 2θ 为 55° , 103° , 122° 处的衍射峰来自 ZnO,但它们的半峰宽较宽,这说明 ZnO 没有形成良好的晶型,这与 SEM 的结果一致(图 1)。

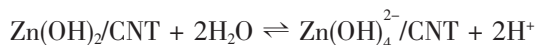
2.3 CNT/ZnO 纳米复合材料形成机理

关于 ZnO 晶体在水热条件下的生长机理已有不少研究^[10,11],CNT/ZnO 纳米复合材料的生长类似于 ZnO 的形成过程,可分为沉淀、水解和结晶三个步骤:

(1) 沉淀过程:



(2) 水解过程:



(3) 结晶过程:

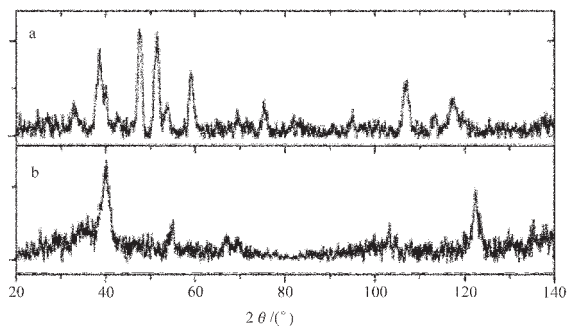


图 3 样品的 XRD 图: (a)S1,(b)S3

Fig.3 XRD patterns of sample (a)S1 and (b)S3

图 4 显示了 CNT/ZnO 纳米复合材料生长过程中碳纳米管形貌的变化,Zn²⁺ 离子首先在碱性溶液中形成沉淀 Zn(OH)₂ 并进一步与碳纳米管形成 Zn(OH)₂/CNT 结构(图 4b),然后,碳纳米管上的 Zn(OH)₂ 沉淀在水热反应介质中水解形成晶体的生长单元 Zn(OH)⁴⁻,在水热条件下生长单元通过脱水作用形成 ZnO 晶核并逐渐长大最终形成 ZnO/CNT 纳米复合材料(图 4c)。

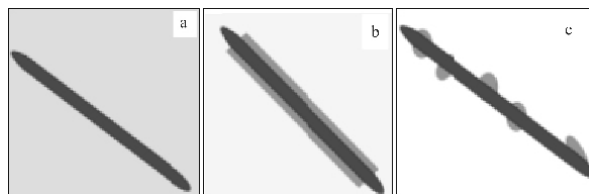


图 4 CNT/ZnO 纳米复合材料生长过程

Fig.4 Formation process of CNT/ZnO nanocomposites: (a) stirring, (b) precipitating, (c) hydrothermal treatment

在用沉淀法制备氧化锌颗粒的过程中,氧化锌的等电点约为 $8^{[12]}$,所以,在水热反应过程中,当反应介质的 pH 质为 7 和 9 时,形成的氧化锌表面电位较低,易发生团聚,使得产物中粒径较大的氧化锌颗粒,可是,相对于中性的反应介质,碱性条件加速了 Zn(OH)⁴⁻ 的形成,使结晶单元的生成速度大于其结晶速度,所以部分结晶单元未参与碳纳米管表面的结晶过程而是脱离碳纳米管进入反应介质,致使碳纳米管管壁上 ZnO 颗粒数量减少(图 1c);而在酸

性介质中, H^+ 的存在对结晶单元的形成有抑制作用, 而且这一反应介质的 pH 值远小于氧化锌的等电点, 最终使得产物中未能形成较大的晶粒(图 1d)。可见, 反应介质的 pH 值对产物的形貌具有控制作用。

2.4 碳纳米管在复合材料形成过程中的作用

为了研究沉淀过程中碳纳米管的作用, 以如下过程制备样品 S_{ref} : 将约 5 mg 的碳纳米管超声分散于 20 mL 无水乙醇和水的混合液(体积比为 1:1)中; 在 2 mL 醋酸锌($0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)溶液中加入氨水(49%)至 pH 值为 9~10 搅拌形成沉淀, 然后加入碳纳米管的溶液, 充分搅拌后过滤, 固相加入 20 mL 水在 120°C 水热条件下处理 5 h。

从图 5 可以看出, ZnO 与碳纳米管未能很好地结合形成复合材料, 而是单独结晶生长。这说明碳纳米管的加入顺序对于复合材料的形成有着重要的影响: 如果在 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 沉淀的形成过程中存在碳纳米管, 由于碳纳米管具有很高的表面能, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 沉淀在团聚前易被吸附在碳纳米管表面, 形成 $\text{Zn}(\text{OH})_2/\text{CNT}$ 复合结构, 这一过程为 ZnO/CNT 结构的形成提供了基础; 而如果没有碳纳米管存在, 锌离子在碱性条件下形成沉淀并发生团聚, 由于团聚的 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 沉淀体积较大, 很难再与碳纳米管进一步结合形成 $\text{Zn}(\text{OH})_2/\text{CNT}$, 致使 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 沉淀单独结晶长大, 最终无法形成 ZnO/CNT 纳米复合材料。

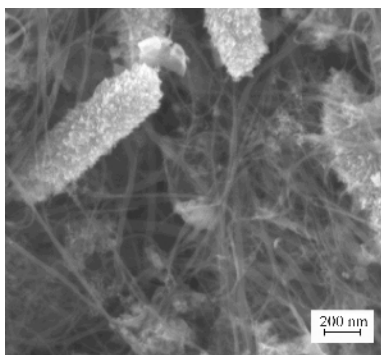


图 5 样品 S_{ref} 的 SEM 照片

Fig.5 SEM image of sample S_{ref}

3 结 论

本文通过水热反应成功地制备了 CNT/ZnO 的纳米复合材料。纳米复合材料通过 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 在碳纳

米管管壁上的沉积、水解和结晶过程形成, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 首先沉积在碳纳米管的管壁上, 然后进一步成核生长, 最终形成具有均一形貌的 CNT/ZnO 纳米复合材料。试验表明, 这种纳米复合材料的形貌可以通过调节水热反应介质的 pH 值进行控制。作为载体碳纳米管具有独特的微观结构和电学性质, 有望使 ZnO 的光催化活性得以进一步提高, 所以, CNT/ZnO 纳米复合材料作为一种新型纳米材料在光催化领域将有重要的应用前景。

参考文献:

- [1] PENG Feng(彭 峰), JIANG Wen(姜靖雯), WANG Hong-Juan (王红娟), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese Journal of Inorganic Chemistry)*, **2004**, **20**(2):231~235
- [2] Chen M H, Huang Z C, Wu G T. *Materials Research Bulletin*, **2003**, **38**:831~836
- [3] Jitianu A, Cacciaguerra T, Benoit R, *Carbon*, **2004**, **42**:1147~1151
- [4] YANG Xiu-Jian(杨秀健), SHI Chao-Shu(施朝淑), XU Xiao-Liang(许小亮). *Wuji Cailiao Xuebao(Journal of Inorganic Materials)*, **2003**, **18**(1):1~10
- [5] Wu H Q, Wei X W, Shao M W, et al. *J. Crystal Growth*, **2004**, **265**:184~189
- [6] YUAN Zhi-Hao(袁志好), SUN Yong-Chang(孙永昌), BIE Li-Jian(别利剑), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese Journal of Inorganic Chemistry)*, **2004**, **20**(9):1105~1108
- [7] JING Li-Qiang(井立强), CAI Wei-Min(蔡伟民), SUN Xiao-Jun(孙晓君). *Cuihua Xuebao(Chinese Journal of Catalysis)*, **2002**, **23**(4):336~340
- [8] Li D, Haneda H. *Journal of Photochemistry and Photobiology A:Chemistry*. **2003**, **160**(3):203~212
- [9] Li W Z, Xie S S, Qian L X, et al. *Science*, 1996, 274:1701~1703
- [10] Sun X M, Chen X, Deng Z X. *Materials Chemistry and Physics*, **2002**, **78**:99~104
- [11] Xu H Y, Wang H, Zhang Y C. *Ceramics International*, **2004**, **30**:93~97
- [12] LI Qiang(李 强), GAO Lian(高 廉), LUAN Wei-Ling(栾伟玲), et al. *Wuji Cailiao Xuebao(Journal of Inorganic Materials)*, **1999**, **14**(5):813~817