论文

水热法制备氧化镉纳米线内填充碳纳米管阵列

吴强, 张晓华, 杨朝晖*

苏州大学物理光电能源学部, 软凝聚态物理及交叉研究中心, 苏州 215000

*通讯作者, E-mail: yangzhaohui@suda.edu.cn

收稿日期: 2016-04-22; 接受日期: 2016-05-12; 网络版发表日期: 2016-08-29

国家自然科学基金(编号: 21204059)、江苏省特聘教授计划、江苏省创新团队计划(2013)、天津工业大学膜分离及膜过程国家重点实验室开放课题(编号: M2-201501)资助项目

摘要 碳纳米管及其复合材料具有独特且优异的性能, 是纳米科学领域的研究热点. 以往的大量研究主要关注碳纳米管外壁的修饰和复合. 近年来, 一些理论和实验研究显示, 填充于碳纳米管纳米孔道中的物质具有很多特殊的性质与应用. 然而传统的填充方法存在填充条件苛刻、填充效率低、重现性差等缺点, 极大地限制了该类型复合材料的制备与应用. 本文采用一种高度取向排列的碳纳米管/环氧树脂多孔复合薄膜为原料, 结合水热法成功地在直径仅 8 nm 的碳纳米管孔道内部原位填充了长度超过 100 nm 的氧化镉纳米线, 并通过高分辨透射电子显微镜(the high-resolution transmission electron microscopy, HRTEM)、能量弥散 X-射线光谱(energy dispersive X-ray spectroscopy, EDX)等方法对实验结果进行表征. 与传统填充方法相比, 我们的方法具有操作简便、填充效率高等优点, 未来可推广到制备其他复杂结构的碳纳米管内填充复合材料, 用于新型传感器、电极材料及光学器件等.

关键词 碳纳米管阵列, 氧化镉, 内填充, 水热法

1 引言

碳纳米管(CNTs)是一种由石墨烯层卷曲而成的一维中空管状纳米碳材料. CNTs 的内腔是一个典型的一维纳米受限空间, 位于该纳米孔道中的物质其性质与其本体状态往往具有很大差异^[1], 因此引起了研究者浓厚的兴趣. 最近, 内填充碳纳米管复合材料的许多潜在应用被发掘, 如纳米尺寸的温度测量、纳米点的焊接等^[2,3]. 和其他纳米材料的一个典型区别在于, 这类材料的 CNTs 内壁和填充物之间有一个较大的相接触界面区域. 理论研究显示出, CNTs 和填

充物之间的晶格的不匹配和剧烈的表面相互作用将导致被填充物的晶格重构和表面悬空键的钝化, 并因此产生新的物理性质^[4]. 早在 1993 年, 铅及其氧化物被首次成功地封装入 CNTs 内部^[5,6]. 接下来一些生物分子、碳化物和金属卤化物也被成功地填充入碳纳米管的孔道^[7-9]. 此外, 在高温化学气相沉积法合成 CNTs 时, 可以同时封装铁、钴、镍等金属催化剂^[10]. 这种方法所制备的 CNTs 内径一般在 20~100 nm 之间, 外径在 200 nm 以上. 除了可以向 CNTs 内部填充各种金属材料以外, 合金材料也可以填充进入碳管内部. 例如, Bao 等^[11]使用电镀法在氧化铝模板法制备

引用格式: 吴强, 张晓华, 杨朝晖. 水热法制备氧化镉纳米线内填充碳纳米管阵列. 中国科学: 化学, 2016, 46: 867-872

Wu Q, Zhang XH, Yang ZH. Vertically aligned carbon nanotubes filled by CdO nanowire with hydrothermal method. *Sci Sin Chim*, 2016, 46: 867-872, doi: 10.1360/N032016-00089

的 CNT 内部成功地合成直径为 40 nm, 长度为 900 nm 的铁镍合金, 并显示出了独特的磁各向异性。此外, 金属氧化物、金属硫化物等材料也可以被填充入碳纳米管内部^[12,13]。虽然向碳纳米管内部填充物质已经有了不少成功的例子, 但直到今天还没有一个好的方法能够实现对小直径碳纳米管内部单一、高效及可控的填充, 而对于这些复合材料生长的机理、物理性质以及对晶格参数的控制还需要进一步深入探索^[14,15]。

碳纳米管具有很小的直径(1~50 nm)和很高的长径比(几百~几千), 再加上其内壁超疏水的特性, 使得其他物质很难润湿并进入碳管内部空腔。有文献指出, 当碳纳米管的内径小于 20 nm 时, 一般物质很难填充进入其纳米空腔^[14]。虽然超高真空气相填充, 化学气相沉积法原位生长填充以及熔融态液相填充可以将某些低熔沸点的材料引入碳管内部, 但是其操作繁琐, 对仪器设备要求很高, 填充物质的种类也很受限制。实验中比较方便且实用的填充方法是利用毛细力的液相湿法填充技术。传统的湿法填充过程是将氧化截断后的碳纳米管分散在需要填充物质的前驱体溶液中, 控制溶剂的蒸发速度, 使前驱体借助毛细力自发进入碳纳米管内部。在此过程中, 由于碳纳米管的内外表面都能接触到前驱体溶液, 使得要沉积的物质会无选择性地同时沉积在碳纳米管的内部和外壁。此外, 毛细作用力一般较弱, 造成填充入碳管的效率很低, 实验的可控性和重现性不好^[15]。

针对以上问题, 本课题组采用碳纳米管/高分子多孔复合膜代替氧化截断的碳纳米管来进行功能材料的内部填充。这种复合膜的特点是, 取向排列的碳纳米管外壁被高分子基体所包埋, 使得其内腔成为了唯一的物质传输通道^[16], 从而保证了填充的唯一性。可以通过在膜的两侧施加不同浓度或者压力, 更加有效地驱动前驱体溶液进入碳纳米管。与传统生长在氧化铝模板内的碳纳米管(直径通常在 30~100 nm 之间)相比, 我们的碳纳米管直径更小(10 nm 左右), 同时具有更高的石墨化程度, 因此对填充物产生的受限效应也会更加特殊。利用该模板并结合反应物对扩散与原位氧化还原反应, 本课题组^[17,18]曾经制备得到过有机高分子与贵金属填充修饰的碳纳米管阵列, 然而该方法还存在一些不足, 主要表现在填充反应时间过长(经常需要数天的时间)。这是由于水溶液对碳纳米管内壁的润湿性能较差, 造成反应物前

驱体溶液进入碳纳米管需要很长的时间。此外水溶液进入碳管的效率不高, 有时会发生碳管膜的堵塞现象。为了提高填充效率、加快填充速度, 本实验采用了水热法结合原位化学反应在内径 8 ± 2 nm (平均直径为 8 nm) 的取向碳纳米管阵列多孔膜孔道内部填充了氧化镉纳米颗粒及纳米线。选择填充氧化镉的原因是其纳米线结构可能具有高载流子浓度、低电阻率、可见光区域高透过率的性质, 及有可能用于太阳能电池、光电晶体管等领域^[19]。我们所获得的碳管内部填充的 CdO 纳米粒子或纳米线的直径均为 5 ± 2 nm (平均直径为 5 nm), 纳米线的长度可以达到 100 nm 以上, 且沿着碳管轴向方向取向生长。本课题组所选用的水热法的优点是, 高温下液体的表面张力系数会随之减小, 对碳纳米管孔道的润湿能力比常温的水溶液要增强很多, 同时高压的环境也有利于前驱体溶液扩散进入碳纳米管空腔, 从而加快填充速度并提高填充效率。文献中曾有过超临界流体辅助填充碳纳米管的报道^[20], 与其相比, 水热法的反应温度与压力都相对较低, 对仪器设备的要求不高, 操作更加方便、安全。本课题组的方法还可以被推广用于合成其他适合水热条件制备的氧化物、硫化物等功能材料内填充碳纳米管的复合物, 在催化、能量转化与储存以及新型光学材料领域都具有良好的应用前景。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

本课题组使用化学气相沉积(CVD)系统生长垂直取向的碳纳米管阵列, 所用的气体是纯度为 99.99% 的乙烯、氢气和氩气。水热法所用溶质为纯度 99.99% 的乙酸镉二水合物($\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)。表征所用扫描电子显微镜(SEM, 日立公司, S-4700, 日本), 透射电子显微镜(TEM, FEI 公司, TecnaiG220, 美国), 工作电压 200 kV。

2.2 碳纳米管/环氧树脂多孔薄膜的制备及处理

本课题组采用 CVD 技术在硅片表面生长高度在 200~300 μm 的垂直取向的 CNTs 阵列。将制备好的 CNTs 阵列随后浸入于环氧树脂单体中, 通过抽真空处理, 使得环氧树脂单体充分渗入 CNTs 间隙, 直到完全填满 CNTs 间隙后, 再将其放入 90℃ 烘箱内, 保持 24 h, 进行包埋固化。接下来对固化形成的碳纳

米管/环氧树脂复合块体进行微切片处理, 得到厚度为 $10\ \mu\text{m}$ 的碳纳米管/环氧树脂多孔薄膜. 最后将碳纳米管/环氧树脂薄膜放入到等离子体清洗机中, 使用氧气 Plasma 刻蚀处理 10 min, 除去薄膜表面碳纳米管周围的有机物并增强其亲水性. 更详细的实验过程可参考本课题组之前的工作^[17,18].

2.3 利用水热法在碳纳米管/环氧树脂复合薄膜的孔道内部填充 CdO

配制浓度为 0.3 M 的乙酸镉水溶液, 将上述处理好的碳纳米管/环氧树脂薄膜放入其中, 装入 25 mL 的水热釜中, 溶液体积为 22.5 mL. 水热釜紧固之后, 放入烘箱中 180°C 下反应 5 h. 待反应结束后, 取出碳纳米管/环氧树脂薄膜, 放入马弗炉中加热至 250°C , 使填充入 CNTs 内腔的乙酸镉分解成为氧化镉的同时除去碳纳米管外部的环氧树脂, 得到分散的 CNTs, 用于进一步 TEM 表征.

为了与取向的碳管多孔膜进行对比, 本课题组还使用了直径为 50 nm, 长度为 2~3 μm 的开口型多壁碳纳米管的商业化产品, 在相同的实验条件下进行反应.

将上述实验所制得的 CNTs 用无水乙醇分散后, 滴样于超薄碳支持的铜网上, 用高分辨透射电子显微镜(HRTEM)进行观察.

3 结果与讨论

本课题组所使用的碳纳米管阵列以及环氧树脂/碳纳米管阵列复合多孔膜的 SEM 照片如图 1 所示. 图 1(a)为经过 CVD 法制备的垂直取向碳纳米管阵列, 阵列高度 200~300 μm . 图 1(b)显示的是经过环氧树脂包埋和微切片处理得到的碳纳米管阵列/环氧树脂多孔膜, 薄膜的厚度为 $10\ \mu\text{m}$, 黑色部分为有效的碳管多孔膜, 其直径为 1 cm 左右. 图 1(c)为环氧树脂/碳纳米管阵列复合多孔膜截面的 SEM 照片, 由图可知, 包埋于环氧树脂中的碳纳米管阵列很好地保持了垂直取向排列的结构, 经过 Plasma 处理后有大量 CNT 的端口已经暴露于薄膜的平面以外. 为了确保碳纳米管是唯一的物质传输通道, 本课题组使用了 20 nm 的 Au 纳米粒子以及 KCl 电解质溶液对复合多孔膜的通透性进行了测试, 详细过程可参考本课题组之前的工作^[17,18]. 最终获得了碳纳米管孔道密度

为 $10^9\ \text{cm}^{-2}$ 左右, 内径为 8 nm 的多壁碳纳米管/环氧树脂复合多孔膜.

图2(a)为经过水热处理以及高温焙烧的CdO@CNT复合结构的 TEM 图像. 如图 2(c)所示, 未填充的 CNT 内部空腔的电子衬度明显低于碳管的外壁, 而经过

图 1 (a) 碳纳米管阵列照片; (b) 环氧树脂/碳纳米管阵列复合多孔膜; (c) 环氧树脂/碳纳米管阵列复合多孔膜截面 SEM 图(网络版彩图)

图 2 (a) 图 CdO 填充 CNTs 的 HRTEM 图; (b) 局部放大图; (c) 原始的碳纳米管 TEM 图(网络版彩图)

水热法处理后的碳纳米管空腔中出现了明显高于碳管外壁衬度的纳米结构, 如图 2(a)中圆圈部分所示. 该纳米线的直径为 5 nm 左右, 长度可达 100 nm 以上. 纳米线的生长方向与碳纳米管的轴向方向平行, 纳米线与碳管内壁之间还存在 1~2 nm 的微小缝隙. 需要指出的是本课题组在碳管的外部并没有发现附着有类似的纳米结构, 这说明该纳米线仅生长于碳管的内部, 并不存在电镜假象的可能^[14]. 图 2(b)为该纳米线的高分辨透射电镜图像(HRTEM), 图中可清晰地分辨出晶格条纹结构, 经过测量结果显示, 碳纳米管的石墨层间距为 0.34 nm, 填充物晶格条纹间距在 0.239 nm, 与 CdO 的[200]晶面所对应的 0.234 nm [JCPDS #65-2908]相符. HRTEM 的结果表明, 具有良好晶体结构的 CdO 纳米线已经成功地被填充入 CNTs 内腔, 而在碳管的外壁并没有任何氧化镉的附着, 从而证明了环氧树脂对碳管外壁的良好保护作用.

图 3(a)是多根 CdO@CNTs 团簇的明场 TEM 图, 由图可知, CNTs 内部的填充效率很高, 与本课题组之前采用的对扩散法填充贵金属纳米棒相比较, 水热法的填充效率可以提高 10 倍以上, 而反应时间大大缩短, 仅为原来的 1/10, 这充分体现出水热反应的高效性. 需要指出的是, 如果本课题组没有采用碳纳米管阵列多孔膜作为原料, 而是选用普通的商业化碳管, 虽然该碳管的直径很大(50 nm 左右)且也经过截断开口处理, 然而在相同的水热条件下却很少能观察到内填充 CdO 的纳米结构, 如图 4 所示. 这进一步说明了本课题组使用取向的碳纳米管多孔膜结构对于提高填充的效率以及可控性是极其重要的. 图 3(b)显示的是 CdO@CNT 暗场 TEM 图片, 其中明亮的部分为填充于碳纳米管内部的 CdO 纳米线. 图 3(c)为选区 EDX 技术对纳米线部分进行元素组成分析的结果, 从中可以找到 Cd 元素和 O 元素的信号, 也进一步证明了填充入碳纳米管内部的 CdO 的成分. 需要说明的是, 该分析结果中所包含的 Cu 元素主要来自所使用的载体铜网.

4 结论

本课题组采用取向排列的多壁碳纳米管阵列/环氧树脂多孔薄膜作为起始原料, 借助水热法向该多孔薄膜中直径为 8 nm 的碳纳米管的孔道中填充入乙酸镉溶液, 经过高温煅烧, 得到了 CdO 纳米线内填

图 3 (a) CNTs 的 HRTEM 图; (b) CNTs 暗场 TEM 图; (c) EDX 图谱(网络版彩图)

图 4 (a) 商业化大直径碳纳米管水热法填充后的 TEM 图; (b) 单根开口大直径 CNTs 的 TEM 图

充的 CNTs 复合材料. 填充在碳管内部的 CdO 纳米线平均直径为 5 nm, 长度可达 100 nm 以上, 且所有纳米线的生长方向与碳管轴向方向完全平行, 并表现出一定的晶体结构. 相比较传统的填充方法, 本课题

组的方法填充效率高, 填充所需的时间短, 所填充的物质只分布在碳管的内部, 完全避免了碳管外部的包裹与附着, 为今后制备具有其他复杂结构的功能材料内填充碳纳米管复合物开辟了一条新的道路.

致谢 苏州大学能源学院冯莱教授课题组提供了高温水热釜装置, 苏州大学分析测试中心的老师为本实验表征工作提供了帮助, 特此致谢.

参考文献

- 1 Pan X, Bao X. *Acc Chem Res*, 2011, 44: 553–562
- 2 Dong L, Subramanian A, Nelson BJ. *Nano Today*, 2007, 2: 12–21
- 3 Liu Z, Bando Y, Hu J, Ratinac K, Ringer S. *Nanotechnology*, 2006, 17: 3681
- 4 Costa PM, Friedrichs S, Sloan J, Green ML. *Chem Mater*, 2005, 17: 3122–3129
- 5 Ajayan PM, Iijima S. *Nature*, 1993, 361: 333–334
- 6 Ajayan PM, Ebbesen TW, Iichashi T, Iijima S, Tanigaki K, Hiura H. *Nature*, 1993, 362: 522–525
- 7 Davis JJ, Green MLH, Hill HAO, Leung YC, Sadler PJ, Sloan J, Xavier AV, Tsang SC. *Inorganica Chimica Acta*, 1998, 272: 261–266
- 8 Seraphin S, Zhou D, Jiao J, Withers JC, Loutfy R. *Nature*, 1993, 362: 503
- 9 Sloan J, Hammer J, Zwiefka-Sibley M, Green MLH. *Chem Commun*, 1998, 3: 347–348
- 10 Hudziak S, Darfeuille A, Zhang R, Peijs T, Mountjoy G, Bertoni G, Baxendale M. *Nanotechnology*, 2010, 21: 125505
- 11 Bao JC, Zhou QF, Hong JM, Xu Z. *Appl Phys Lett*, 2002, 81: 4592–4594
- 12 Sen R, Govindaraj A, Suenaga K, Suzuki S, Kataura H, Iijima S, Achiba Y. *Chem Phys Lett*, 2001, 340: 242–248
- 13 Gautam UK, Bando Y, Zhan J, Costa P M, Fang X, Golberg D. *Adv Mater*, 2008, 20: 810–814
- 14 Tessonnier JP, Ersen O, Weinberg G, Pham-Huu C, Su DS, Schlögl R. *ACS Nano*, 2009, 3: 2081–2089
- 15 Gautam UK, Costa PM, Bando Y, Fang X, Li L, Imura M, Golberg D. *Sci Technol Adv Mat*, 2010, 11: 054501
- 16 Majumder M, Chopra N, Andrews R, Hinds BJ. *Nature*, 2005, 438: 44
- 17 Pan Y, Wu Q, Weng Y, Zhang X, Yang Z, Meng J, Tsui OK. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 11111–11116
- 18 Liao GM, Pan YY, Wu Q, Li SY, Weng YY, Zhang XH, Yang ZH, Guo J, Chen MZ, Tang MH, Tsui OK. *Nanoscale*, 2014, 6: 14872–14876
- 19 Prakash T, Bonavita A, Neri G, Kumar ER. *Superlattice Microst*, 2016, 90: 117–123
- 20 Khlobystov AN, Britz DA, Wang J, O’Neil SA, Poliakov M, Briggs GAD. *J Mater Chem*, 2004, 14: 2852–2857

Vertically aligned carbon nanotubes filled by CdO nanowire with hydrothermal method

Qiang Wu, Xiaohua Zhang, Zhaohui Yang*

Center for Soft Condensed Matter Physics & Interdisciplinary Research, College of Physics, Optoelectronics and Energy, Soochow University, Suzhou 215000, China

**Corresponding author (email: yangzhaohui@suda.edu.cn)*

Abstract: The carbon nanotube (CNT) and relevant composite materials always raise many interests of the scholar due to the unique nature of the structure and the application. Previous studies mostly focus on the modification of the external walls of CNTs. Recently many researches start to reveal unique properties and applications when materials are encapsulated inside the nano-channel of CNTs. However, there are limited reports on such A@CNT materials because classical filling methods have many drawbacks including low filling efficiency, poor reproducibility and complex equipment. Herein we report a new method to efficiently encapsulate CdO nanowire inside the CNT nano-channels with only 8 nm in diameter. We choose a CNT nano-porous membrane as the building block and grow the CdO nanowire with the length over 100 nm within the CNT inner pores by hydrothermal technique. High-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) are used to characterize the structure of CdO@CNT composite. Compared with the traditional method, our technique exhibits more flexibility, efficiency as well as controllability, which have great potentials on the development of other complex CNT-encapsulated materials.

Keywords: carbon nanotube array, cadmium oxide, infilling, hydrothermal

doi: 10.1360/N032016-00089