

TiO₂ 包覆阵列碳纳米管的制备与表征

于洪涛 赵慧敏* 全燮* 陈硕

(大连理工大学环境与生命学院, 工业生态与环境工程教育部重点实验室, 大连 116024.

* 联系人, E-mail: zhaohuim@dlut.edu.cn, quanxie@dlut.edu.cn)

摘要 用常压化学气相沉积(APCVD)技术, 在同一反应器中, 不同温度下连续反应, 依次进行碳纳米管阵列的制备、空气氧化净化和二氧化钛纳米颗粒的包覆, 得到了外壁包覆二氧化钛纳米颗粒的阵列碳纳米管. 用扫描电子显微镜、X 射线能量色散谱、X 射线衍射仪、透射电子显微镜对制得的样品进行表征. 结果表明, 碳纳米管外壁包覆的纳米二氧化钛平均粒径 11.5 nm.

关键词 化学气相沉积 碳纳米管阵列 包覆 二氧化钛

TiO₂ 作为一种环境友好、价格便宜、稳定高效的光催化材料, 其制备方法一直是研究的热点 [1-4], 制备产物的形式经历了分散纳米粉体、固定纳米膜 [5,6]、有序纳米管 [7,8] 的发展过程, 有序纳米管很好地克服了分散纳米粉体回收困难、固定纳米膜比表面积小的缺点. 最近又出现了一种新的形式——内层为 Pt, 外层为 TiO₂ 的同轴电缆形 p-n 结结构 [9]. 这种结构利用了 p-n 结光生伏特效应的, 驱使光致空穴和电子反向迁移, 从而减少复合, 提高光量子效率. 其实, 根据 Chen 等人给出的光催化 p-n 结设计原则 [9] 和碳纳米管的导电性 [10], 内层为碳纳米管, 外层为 TiO₂ 也是 p-n 结结构. 但是, 无论是内层为 Pt, 外层为 TiO₂ 的 p-n 结, 还是内层为碳纳米管, 外层为 TiO₂ 的 p-n 结都只能制成粉体或用粉体压制成膜, 回收困难或比表面积小的问题依然存在. 制备出固定的有序同轴电缆形 p-n 结结构, 无疑可以很好地解决这一问题.

本文采用卧式电阻炉, 石英管反应器, 用简单的常压化学气相沉积(APCVD)法在石英基片上制备了

外层为 TiO₂, 内层为碳纳米管的有序阵列.

首先制备有序碳纳米管, 方法如下 [11]: 将 1.25 g 二茂铁溶解在 25 mL 二甲苯中, 用蠕动泵以 0.09 mL/min 的速度通过毛细管注入石英管反应器内, 毛细管口温度为 200 左右, 石英片处温度为 750, 氩气流量 800 mL/min, 氢气流量 80 mL/min, 反应 10 min 后停止加热, 关闭氢气和蠕动泵, 在氩气保护下自然冷却, 即制得碳纳米管阵列. 当炉温降至 450 时, 关闭氩气, 打开封口, 引入空气对生成的碳纳米管进行空气氧化净化. 当炉温降至 400 时, 保持温度, 封闭管口, 通氩气, 10 min 后用蠕动泵通过较长的毛细管把体积比为 1:15 的乙酰丙酮与钛酸四异丙酯(TTIP)混合液注入反应器, 毛细管口温度 240 (TTIP 沸点 220), 反应 10 min 后关闭氩气, 打开封口, 在空气中保温 30 min, 自然冷却到室温取出.

用扫描电子显微镜(SEM)、X 射线能量色散谱(EDX)、X 射线衍射仪(XRD)、透射电子显微镜(TEM)对样品进行表征.

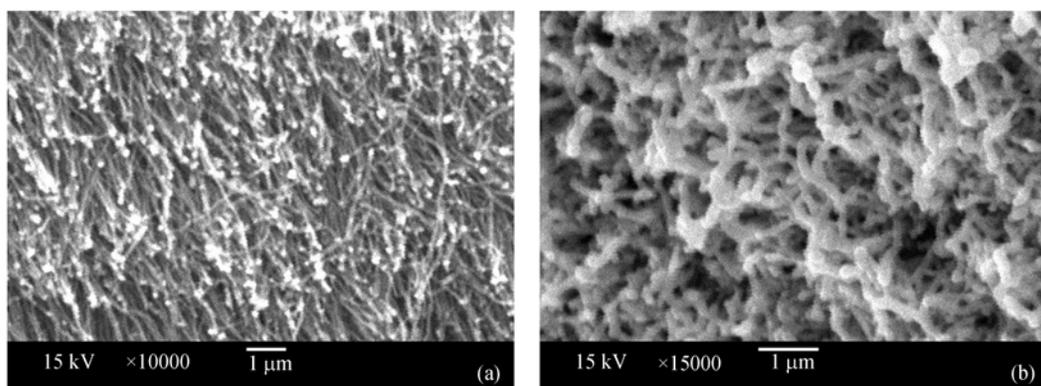
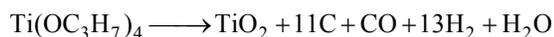


图 1 包覆 TiO₂ 前后碳纳米管阵列的 SEM 图

(a) 包覆前, (b) 包覆后

图 1 是将包覆反应前后碳纳米管阵列从石英基片上刮下的粉末的SEM图。从图 1(a)可以看出, 包覆反应前的碳纳米管较纯净, 有序性较好, 大部分碳纳米管顶端的亮点是铁催化剂; 图 1(b)显示包覆反应后复合管的管径变大, 有序性不如包覆前, 但管与管之间的空隙依然存在。必须指出的是, 包覆仅发生在碳纳米管阵列的顶端约 3 μm 范围内, 由于碳纳米管阵列拥挤生长的原理^[11], 碳纳米管阵列的底部管间距很小, 钛源蒸汽无法进入, 所以没有包覆。

EDX结果表明, 纯净的碳纳米管阵列仅含C, Fe两种元素, Fe来自催化剂; 包覆反应后, 元素组成中多了氧元素和钛元素, 且二者比例约为 2:1。由于在无氧条件下, TTIP分解反应方程式为^[12]



因此, 组成中的氧元素和钛元素应来源于 TTIP 的分解产物 TiO_2 。

分析 XRD 图(图 2)的峰值发现, 样品主要是锐钛矿相 TiO_2 , 采用衍射峰宽化法, 根据 Scherrer 公式计算得出 TiO_2 的平均粒径为 11.5 nm。

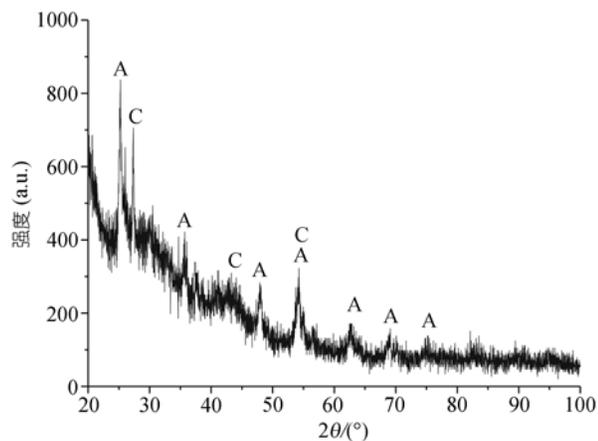


图 2 包覆 TiO_2 后碳纳米管阵列的 XRD 图

A: TiO_2 (锐钛矿), C: C (石墨)

图 3(a)为碳纳米管管壁的高分辨 TEM 图, 石墨片层清晰可见。左上角的插图显示, 有开口的碳纳米管存在, 右上角的插图内有多根碳纳米管, 在这两张插图中碳纳米管的管腔、管壁都很清楚。图 3(b)为包覆二氧化钛的碳纳米管的 TEM, 大图是插图方框部分的放大。包覆反应后碳纳米管的表面有密集的颗粒, 被包覆部分的管腔管壁等细节被掩盖。下端露出

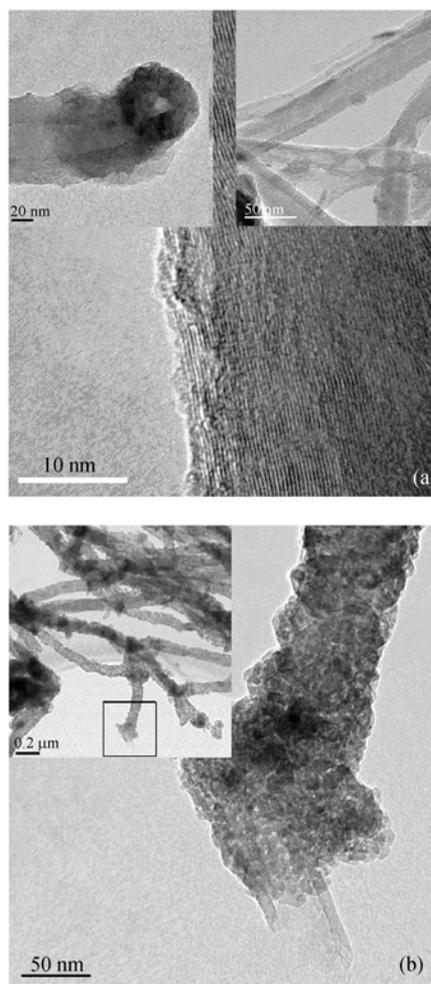


图 3 包覆 TiO_2 前后碳纳米管的 TEM 图

(a) 碳纳米管, (b) 包覆二氧化钛的碳纳米管

的一段碳纳米管证明密集的小颗粒层内部是中空的碳纳米管。

多壁碳纳米管与纳米二氧化钛的复合材料在光催化上已有应用^[13], 但为无序结构。本文制备的 TiO_2 包覆阵列碳纳米管为有序结构, 若能在导电基片上制备, 有望作为光催化电极使用, 是否具有更好的光催化性能还有待进一步研究。

致谢 本工作为国家高技术研究发展计划(批准号: 2004AA649290)和国家杰出青年基金(批准号: 20525723)资助项目。

参 考 文 献

- 1 Klosek S, Raftery D. Visible light driven V-doped TiO_2 photocatalyst and its photooxidation of ethanol. *J Phys Chem B*, 2001,

- 105: 2815—2819[DOI]
- 2 Blount M C, Kim D H, Falconer J L. Transparent thin-film TiO₂ photocatalysts with high activity. *Environ Sci Technol*, 2001, 35: 2988—2994[DOI]
 - 3 Justicia I, Garcia G, Battiston G A, et al. Photocatalysis in the visible range of sub-stoichiometric anatase films prepared by MOCVD. *Electrochim Acta*, 2005, 50: 4605—4608[DOI]
 - 4 Negishi N, Takeuchi K. Preparation of photocatalytic TiO₂ transparent thin film by thermal decomposition of Ti-alkoxide with α -terpineol as a solvent. *Thin Solid Films*, 2001, 392: 249—253[DOI]
 - 5 Backman U, Auvinen A, Jokiniemi J K. Deposition of nanostructured titania films by particle-assisted MOCVD. *Surf Coat Tech*, 2005, 192: 81—87 [DOI]
 - 6 Hitchman M L, Tian F. Studies of TiO₂ thin films prepared by chemical vapour deposition for photocatalytic and photoelectrocatalytic degradation of 4-chlorophenol. *J Electroanal Chem*, 2002, 538-539: 165—172[DOI]
 - 7 Ruan C M, Paulose M, Varghese O K, et al. Fabrication of highly ordered TiO₂ nanotube arrays using an organic electrolyte. *J Phys Chem B*, 2005, 109: 15754—15759[DOI]
 - 8 Quan X, Yang S G, Ruan X L, et al. Preparation of titania nanotubes and their environmental applications as electrode. *Environ Sci Technol*, 2005, 39: 3770—3775[DOI]
 - 9 Chen Y S, Crittenden J C, Hackney S, et al. Preparation of a novel TiO₂-based p-n junction nanotube photocatalyst. *Environ Sci Technol*, 2005, 39: 1201—1208[DOI]
 - 10 Frank S, Poncharal P, Wang Z L, et al. Carbon nanotube quantum resistors. *Science*, 1998, 280: 1744—1746[DOI]
 - 11 Andrews R, Jacques D, Rao A M, et al. Continuous production of aligned carbon nanotubes: a step closer to commercial realization. *Chem Phys Lett*, 1999, 303: 467—474[DOI]
 - 12 金海岩, 黄长河. 用 MOCVD 方法生长二氧化钛膜的研究. *半导体学报*, 1997, 18(2): 97—102
 - 13 Wang W D, Surp P, Kalck P, et al. Photocatalytic degradation of phenol on MWNT and titania composite catalysts prepared by a modified sol-gel method. *Appl Catal B-Environ*, 2005, 56: 305—312[DOI]

(2006-02-20 收稿, 2006-06-06 接受)