

溶胶-凝胶法制备碳纳米管/SiO₂ 复合材料过程的 TG-DSC-MS 研究

于惠梅, 陆昌伟*, 宁金威

(中科院上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

摘要: 利用热重-差示扫描量热-质谱(TG-DSC-MS)联用技术对溶胶-凝胶(Sol-Gel)法热压烧结制备碳纳米管(CNT)/SiO₂复合材料过程中的热分解行为特性进行了表征研究。采用多离子检测模式预定测量热分解生成的C⁺(*m/z* 12)、OH⁺(*m/z* 17)、H₂O⁺(*m/z* 18)、CO₂⁺(*m/z* 28)等9种正离子。实验发现:用溶胶-凝胶法制备CNT/SiO₂复合材料过程中,在500℃以下生成SiO₂,CNT在500~730℃左右氧化燃烧。在500℃条件下煅烧1h,凝胶SiO₂完全转变成玻璃粉。选择在500℃条件下煅烧CNT/SiO₂复合粉体1h可作为CNT/SiO₂复合材料的煅烧工艺。

关键词: 质谱学; 碳纳米管/SiO₂复合材料研究; 热重-差示扫描量热法-质谱(TG-DSC-MS); 溶胶-凝胶
中图分类号: O 657. 63; O 613. 72 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-2997(2004)02-65-04

TG-DSC-MS Characterization for the Carbon Nanotube/SiO₂ Composites by Sol-Gel Method

YU Hui-mei, LU Chang-wei, NING Jin-wei

(Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract: TG-DSC-MS (Thermogravimetry-Differential Scanning Calorimetry-Mass Spectrometry) coupling techniques were used to make a simultaneous characterizing study of the behavior for the carbon nanotube (CNT)-reinforced SiO₂ composites during the process of thermal decomposition. Nine kinds of expected positive ions such as C⁺ (*m/z* 12), OH⁺ (*m/z* 17), H₂O⁺ (*m/z* 18), CO₂⁺ (*m/z* 28), etc, were measured by multiple ion detection (MID). CNT/SiO₂ composites were fabricated by hot-pressure sintering the mixture powders by rapid sol-gel method. The complete combustion of free carbon was presented at the temperature of about 500~730℃. Meanwhile, the preliminary exploration for the thermal decomposition mechanism of CNT/SiO₂ composites has also been done in this work. CNT/SiO₂ composites have been sintered under the temperature of 500℃ for 1h. It would be useful for the preparation of the CNT/SiO₂ composites.

Key words: mass spectrometry; study on carbon nanotube (CNT)-reinforced SiO₂ composites; TG-DSC-MS; Sol-Gel

收稿日期: 2003-05-01; 修回日期: 2004-03-17

作者简介: 于惠梅(1976~), 女(汉族), 在读博士生, 现从事材料的热化学-质谱研究

*通讯作者: 陆昌伟, 中国科学院上海硅酸盐研究所。E-mail: changweilu@yahoo.com



众所周知,二氧化硅具有良好的介电和热震性能,已在许多方面得到应用。但是由于其力学性能较差,在应用中受到了限制。近年来,随着科学技术的发展,人类对纳米技术有了深入的认识。碳纳米管(Carbon Nanotube, CNT)是一种新型碳材料^[1],它是由碳原子形成的石墨烯片卷成的无缝、中空的管体,有着独特的结构特征,故而表现出奇异的力学、热学、电学、光学和磁学等性能。据此,可以制备碳纳米管复合材料,利用其优异的力学、热学、电学等性能来改善基体材料的特性,提高材料的强度、硬度、耐磨性和导电性等^[2]。近年来有关碳纳米管复合材料的研究已成为CNT应用研究的热点之一^[3]。

溶胶-凝胶工艺是20世纪70年代活跃起来的一种独特的材料合成方法^[4],由溶胶-凝胶法制得的二氧化硅具有耐高温、热稳定性及抗侵蚀能力强等特点。利用溶胶-凝胶法制备的碳纳米管/SiO₂复合材料,可以使SiO₂与CNT达到分子水平的复合,较好地保证CNT在SiO₂中分布的均匀性。文献[5]曾对溶胶-凝胶法制备的SiO₂晶化过程的相变行为进行了研究。该文作者利用热重-差热分析(Thermogravimetry-Differential analysis, TG-DTA)对SiO₂凝胶热化学过程进行了测定。但对其逸出组分没有同时表征。另外,CNT/SiO₂复合粉体制备过程中,必须煅烧脱水,使凝胶SiO₂形成稳定的玻璃粉。但是煅烧过程在空气中进行,CNT很可能被氧化。而CNT的氧化是不允许的。因此确定一个合适的煅烧温度,既保证SiO₂玻璃粉的形成,又保证CNT不被氧化就显得很有必要。

本工作拟CNT引入SiO₂中,利用热重-差示扫描量热法-质谱(Thermogravimetry-Differential Scanning Calorimetry-Mass Spectrometry, TG-DSC-MS)联用技术^[6]对溶胶-凝胶法制备CNT/SiO₂复合材料过程中的热分解行为进行同步表征,并对CNT/SiO₂复合材料的热分解的机理进行初步探讨,这对CNT/SiO₂复合材料的制备具有重要的指导意义。

1 实验部分

1.1 主要仪器和装置

ThemoStarTM四极杆质谱仪:瑞士Balzers公司产品;同步热分析仪STA 449C(TG-DSC):德国耐弛仪器公司产品。

1.2 试样制备

用多壁纳米碳管(Multiwall CNT)和正硅酸乙酯(TEOS)作为原料,首先将CNT加入正硅酸乙酯乙醇/水溶液里,经超声处理后,加入盐酸调节pH值,搅拌2h,最后加入氨水,缩聚制成凝胶。先用蒸馏水洗涤,再用无水乙醇洗涤,干燥。另外,用同样的步骤制备不加CNT的SiO₂干凝胶。

1.3 TG-DSC-MS测定

采用TG-DSC分别对SiO₂干凝胶和CNT/SiO₂复合材料两种试样进行热分析测定。TG-DSC用氩气作保护气体,流量为10 mL/min。用压缩空气作载气,流量为20 mL/min。温度测定范围从室温至1000℃,升温速率为10℃/min。

采用四极杆质谱仪进行逸出组分的质谱表征。四极杆质谱仪真空度为10⁻⁴ Pa。热分析仪和四极杆质谱仪的接口用石英毛细管耦合。全部操作均由计算机程序设定和运行。

MS测定程序文件为[QUADSTR-422]-[参数设定]。测量用多离子检测(MD)模式进行。预先在各通道中设定不同的质量数,零通道定为温度,预定的检测离子列于表1。质量质谱滤波时间为1s,质量扫描速度为1s。正离子信号用通道电子管CH-TRON记录。

表1 预设定的检测正离子

Table 1 Expected mass spectra positive ions

m/z	预期检测的质谱正离子 Expected positive ions
12	C ⁺
16	NH ₂ ⁺
17	NH ₃ ⁺ /OH ⁺
18	H ₂ O ⁺
27	C ₂ H ₃ ⁺
28	CO ⁺ /N ₂ ⁺
44	CO ₂ ⁺
45	C ₂ H ₅ O ⁺

2 结果与讨论

2.1 TG-DSC-MS测定结果

2.1.1 SiO₂干凝胶 SiO₂干凝胶试样的TG-DSC曲线示于图1。TG曲线在60~200℃之间出现一个台阶,质量损失约为9.4%,相应的DSC曲线在92.1℃出现一个吸热峰。这表明样

品中有少量的物理吸附溶剂与水, 在该温度下发生脱附现象。采用 M D 方式得到相应的曲线示于图 2 和图 3。从图 2 和图 3 可以看出, 与 DSC 相对应, 在 92 1 左右出现 $-OH$ 和 H_2O 。正离子峰: OH^+ (m/z 17) 和 H_2O^+ (m/z 18)。

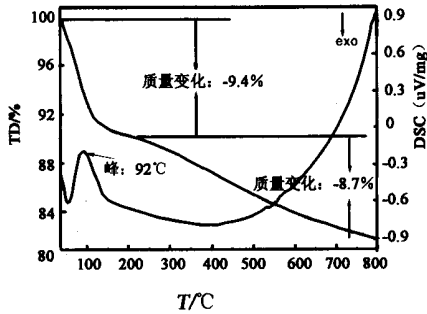


图 1 SiO_2 干凝胶试样的 TG-DSC 曲线
Fig 1 TG-DSC curve of SiO_2 dried gel

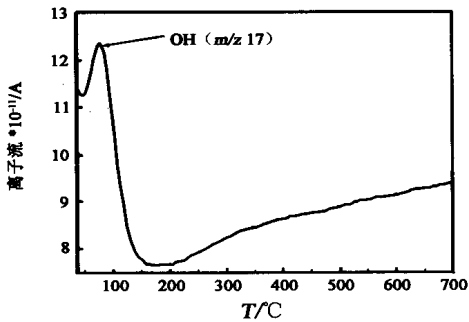


图 2 SiO_2 干凝胶试样的质谱图: OH^+ (m/z 17)
Fig 2 Mass spectrum of SiO_2 dried gel OH^+ (m/z 17)

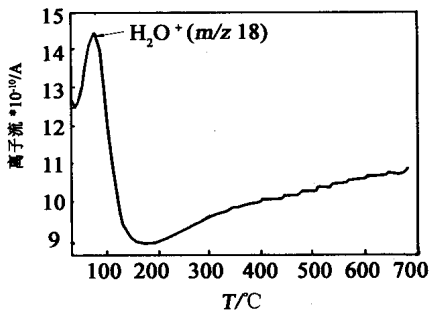


图 3 SiO_2 干凝胶试样的质谱图: H_2O^+ (m/z 18)
Fig 3 Mass spectrum of SiO_2 dried gel H_2O^+ (m/z 18)

2.1.2 CNT/ SiO_2 复合材料 CNT/ SiO_2 复合材料的 TG-DSC 曲线示于图 4。TG 曲线出现两个质量损失台阶。在 60~ 200 之间出现第一个台阶, 质量损失约为 7.08%, 相应的 DSC 曲线在 117 出现一个吸热峰。这表明样品中会有少量的物理吸附溶剂与水, 在该温度下发生脱附现象。在 200~ 730 之间出现一个大的质量损失台阶, 质量损失约为 23.88%, 相应的 DSC 曲线在 692 出现一个放热峰。CNT/ SiO_2 复合材料的碳质谱图示于图 5。图 5 可以看出, 与 DSC 相对应在 500~ 730 左右出现碳。正离子峰: C^+ (m/z 12)。CNT/ SiO_2 复合材料的二氧化碳质谱图示于图 6。从图 6 可以看出, 在同样的 700 左右出现了二氧化碳的正离子峰: CO_2^+ (m/z 44)。

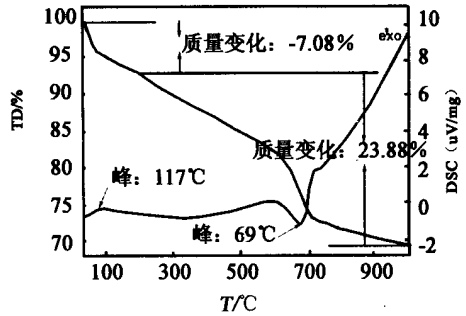


图 4 CNT/ SiO_2 复合材料的 TG-DSC 曲线
Fig 4 TG-DSC curve of CNT/ SiO_2 composites

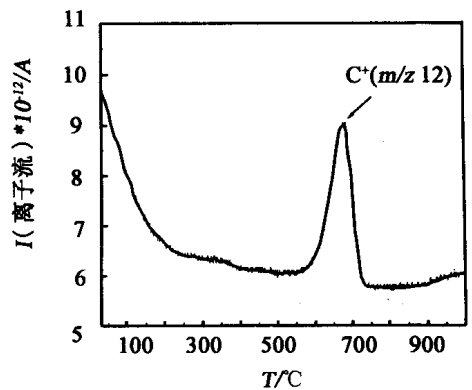


图 5 CNT/ SiO_2 复合材料的 MS 谱: C^+ (m/z 12)
Fig 5 MS Spectrum of CNT/ SiO_2 composites C^+ (m/z 12)

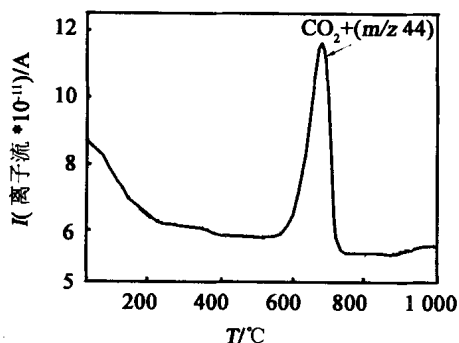
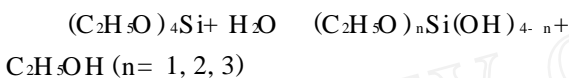


图 6 CNT/SD₂ 复合材料的MS谱: CO₂⁺ (m/z 44)

Fig 6 MS Spectrum of CNT/SD₂ composites CO₂⁺ (m/z 44)

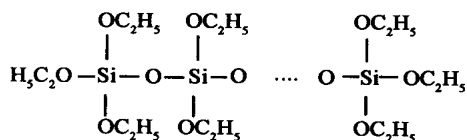
2.2 CNT/SD₂ 复合材料热分解机制的初步推测

2.2.1 无定形 SD₂ 的形成机制 正硅酸乙酯 (TEOS) 在水解过程中, 部分-C₂H₅O 被水中-OH 置换, 生成乙氧基硅醇 (C₂H₅O)_nSi(OH)_{4-n}.

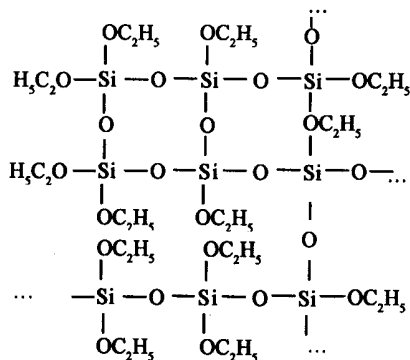


硅醇间有强烈的聚合倾向, 生成乙氧基硅氧烷 (C₂H₅O)_{2n+2}Si(OH)_{n-1}, 通过脱水缩合, 生成 SD₂ 凝胶^[5].

首先, 溶胶中的乙氧基硅氧烷为线性聚合物:

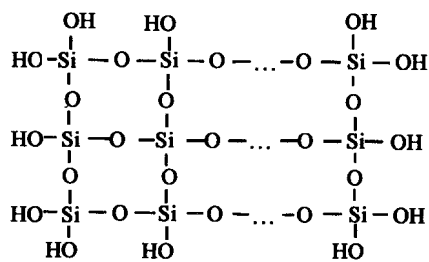


接着, 通过进一步缩合反应, 使溶胶转变为凝胶, 此时溶胶已从线性聚合体转变为交联的体形大分子:



根据 TG-DSC-MS 实验, 在 60~ 200 左右, 由于吸附在干凝胶表面的溶剂和水分的脱附, TG 有明显的质量损失, 约 9.4% 左右。随着

温度的升高, 凝胶中-C₂H₅O 逐步被-OH 取代, 转变成 Si_nO_n(OH)_{4-n}:



最后, 通过脱水缩合生成无定形 SiO_{4/2}=SiO₂.

值得注意的是, 在 200~ 500 内, 没有明显的热效应出现, DSC 曲线呈平坦趋势, 而 TG 曲线却仍有约 8.7% 的质量损失。这表明缩合过程中脱水是非常平缓的。温度上升到 500 后再保温 1 h 的实验结果示于图 7。结果显示, TG 曲线在 500 已不再出现质量损失, 这表明在 500 时 SD₂ 玻璃已经形成。

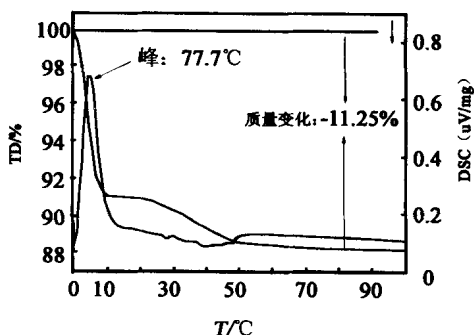


图 7 SD₂ 干凝胶试样在 500 下保温 1 h 的 TG-DSC 曲线
Fig 7 TG-DSC curve of SD₂ dried gel at 500 for 1h

2.2.2 CNT/SD₂ 复合材料热分解机制的初步推测 从 CNT/SD₂ 复合材料的 TG-DSC-MS 测定结果可以看出, 在室温至 500 前和 SD₂ 干凝胶的 TG-DSC 结果基本上是一致。但 DSC 吸热峰的峰温略增高 25 左右, 说明 CNT 同 SD₂ 复合增强了材料表面结构的稳定性, 使表面脱附需要更高的温度。同时, 温度升高至 700 左右, TG 曲线出现了第二次明显的质量损失, 相应的 DSC 曲线出现了明显的放热峰。从 C⁺ (m/z 12) 和 CO₂⁺ (m/z 44) 正离子峰可以推测, CNT/SD₂ 复合材料的热分解过程中碳管燃烧发生反应如式 (1): (下转第 120 页)

~ 115

- [31] Subhash Chandra, Daniel R Lorey II, Duane R. Smith. Quantitative Subcellular SMS Imaging of B10 and B11 Isotopes in the Same Cell Delivered by Two Combined BNCT Drugs: In Vitro Studies on Human Glioblastoma T98G Cells[J]. Radiation Research, 2002, 157: 700~ 710
- [32] Larras-Regard E, Momy M-C. Scanning Ion Images: Analysis of Pharmaceutical Drugs at Organelle Levels[J]. International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes, 1995 (143): 147~ 163
- [33] Arlinghaus HF. Abstract Book of SMS Europe 1998[C], Munster, 1998: 16
- [34] 邹丽剑, 张涤生, 王 炜, 等. 纯钛种植体-骨界面的飞行时间二次离子质谱分析[J]. 中国修复重建外科杂志, 1997, 6: 372~ 375
- [35] Nguyen DN, Becker GW, Riggan RM. Protein Mass Spectrometry: Applications to Analytical Biotechnology[J]. Journal of Chromatography A, 1995(705): 21~ 45
- [36] Benninghoven A, Hagenhoff B. Secondary Ion Mass Spectrometry: SMS X[C]. Wiley, John & Sons, Incorporated, 1997: 123~ 130
- [37] Gillen G, Lareau R, Bennett J, et al. Secondary Ion Mass Spectrometry SMS XI[C]. Wiley, John & Sons, Incorporated, 1998: 93~ 96
- [38] Benninghoven A, Hagenhoff B. Secondary Ion Mass Spectrometry: SMS X[C]. Wiley, John & Sons, Incorporated, 1997: 842~ 846
- [39] Benninghoven A, Hagenhoff B. Secondary Ion Mass Spectrometry: SMS X[C]. Wiley, John & Sons, Incorporated, 1997: 811~ 814
- [40] John C Vickeman, Angela Oakes, Heather Gamble. Static SMS Studies of Catalyst Structure and Activity[J]. Surface and Interface Analysis, 2000, 29: 349~ 361.
- [41] Murase A, Ohmori T. TOF-SMS Analysis of Model Compounds of Friction Modifier Adsorbed Onto Friction Surface of Ferrous Materials[J]. Surface and Interface Analysis, 2001, 31: 191~ 199.

(上接第 68 页)



据此可确定 CNT 的氧化燃烧温度为 700, 温度低于 700, CNT 基本是稳定的。

3 结 论

根据以上实验结果及其热分解机制的分析, CNT 基本是稳定的。

(1) CNT/SiO₂ 复合材料的热分解过程是以两步分解方式进行。第一步: 在 60~ 200 左右发生表面的吸附水和部分溶剂的脱附和挥发。第二步: 在 200~ 730 时 CNT/SiO₂ 复合材料发生热分解。这一阶段主要发生 SiO₂ 的缓慢脱水、聚合和碳燃烧生成二氧化碳。CNT 的热分解过程可推测为: 温度高于 500 生成 SiO₂, 然后在 500~ 730 发生氧化燃烧。

(2) 凝胶 SiO₂ 在 500 保温 1 h 后已不再出现质量损失, 表明 500 煅烧 1 h 可保证凝胶 SiO₂ 完全转变成玻璃粉, 而在此温度下, CNT 也不会被氧化。所以可选择 500 煅烧 1 h 进行 CNT/SiO₂ 复合粉体处理工艺是合适的。

致谢: 本工作得到上海市科学技术进步基金的支持, 特此表示感谢。

参考文献:

- [1] Iijima S. Helical Microtubules of Graphitic Carbon[J]. Nature, 1991, (354): 56~ 58
- [2] 成会明. 纳米碳管制备、结构及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002
- [3] Erik T Thostenson, Zhifeng Ren, Tsu-Wei Chou. Advances in the Science and Technology of Carbon Nanotubes and Their Composites: A Review, Composites Science and Technology, 2001, (61): 1 899~ 1 912
- [4] 史乃立, 武学芹, 吕仁庆, 等. 二氧化硅膜材料制备方案的优化[J]. 石油大学学报, 1999, 23(4): 85~ 87.
- [5] 何宜柱, 雷延权, 张吉人. 溶胶-凝胶法制备的 SiO₂ 晶化过程的相变行为[J]. 兵器材料科学与工程, 1997, 20(4): 24~ 28
- [6] 陆昌伟, 奚同庚. 热分析质谱法[M]. 上海: 上海科学技术文献出版社, 2002