复合材料学报 Acta Materiae Compositae Sinica
第29卷 第3期 6月 2012年
Vol. 29 No. 3 June 2012

文章编号：1000-3851(2012)03-0085-05

碳纳米管/羟基磷灰石复合材料的制备及表征

纪美茹，傅小奇，张 雷，王国伟，赵 谦，姜廷顺*
（江苏大学 化学化工学院，镇江 212013）

摘 要： 以含钴介孔分子筛为催化剂、乙醇为碳源，采用CVD法制备碳纳米管(CNTs)。通过原位合成法制备一系列不同碳纳米管含量的碳纳米管/羟基磷灰石(CNTs/HA)复合材料。分别采用XRD、FTIR、TEM、N_2吸附-脱附和Raman光谱等分析手段，对所合成CNTs/HA复合材料的晶相、结构、形貌和比表面积等进行了表征。同时研究了碳纳米管的添加量对所合成CNTs/HA复合材料形貌的影响。XRD与Raman结果表明，所得CNTs/HA复合粉体中仅有CNTs与HA两种物相，纯度较高，结晶度较好；TEM结果显示，CNTs/HA复合材料中CNTs表面均匀包裹着一层纳米级的针状HA晶粒，两者形成了较强的界面结合，且当CNTs与HA的质量比为3∶17时，CNTs与HA形成最佳结合状态；N_2吸附-脱附表征结果表明，与HA的比表面积相比，CNTs/HA复合材料具有较高比表面积。

关键词： 碳纳米管；羟基磷灰石；原位合成；复合材料；表征
中图分类号： TB332 **文献标志码：** A

Preparation and characterization of carbon nanotubes/hydroxyapatite composites

JI Meiru, FU Xiaoqi, ZHANG Lei, WANG Guowei, ZHAO Qian, JIANG Tingshun*
(School of Chemistry and Chemical Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

Abstract: Carbon nanotubes (CNTs) were prepared by chemical vapor deposition (CVD) method using Co-containing mesoporous molecular sieve as catalyst and ethanol as carbon source. A series of carbon nanotubes/hydroxyapatite (CNTs/HA) composites with different amounts of CNTs were synthesized by using an in-situ method. The structure, morphology, crystal phase and the surface area of the as-synthesized CNTs/HA composites were characterized by XRD, FTIR, TEM, N_2 physical adsorption-desorption and Raman spectroscopy. At the same time, the effect of CNTs on the morphology of the CNTs/HA composites was also investigated. XRD and Raman results show that CNTs/HA composites exhibit two kinds of crystal phases including CNTs and HA with good quality and crystallinity. TEM results reveal that the surface of CNTs was uniformly wrapped by nano-sized and needle-liked HA particles, and the good interfacial bonding exists between CNTs and HA. The optimal combination can be achieved between HA and CNTs when the mass ratio of CNTs to HA is 3∶17. N_2 adsorption-desorption results indicate that CNTs/HA composites have high specific surface area as compared with HA.

Keywords: carbon nanotubes; hydroxyapatite(HA); in situ synthesis; composites; characterization

自1991年Iijima发现碳纳米管(Carbon Nanotubes, CNTs)以来[1]，其特殊的结构以及力学、热学和电学性能引起了科学家的广泛兴趣，研究表明，CNTs具有非常优异的力学性能和电学性能，如拉伸强度是钢的100倍，弯曲至90°不断裂等，被誉为21世纪的超级结构材料。CNTs已经在场发射、分子电子器件、复合材料、储氢材料、催化剂等众多领域获得了广泛应用[2-5]。羟基磷灰石(Hydroxyapatite, HA)是一种无毒、无致癌作用并具有良好生物相容性的生物材料，同时由于其具有特殊的晶体化学结构，不仅对蛋白质有优良的吸附性能[6]，而且对多种阳离子也具有广泛的容纳性和吸附固定作用[7]，因而，HA除应用在骨组织修复等生物医学领域外，还是一种新型的环境治理功能

收到初稿日期： 2011-05-17；**收到修改稿日期：** 2011-07-17；**网络出版时间：** 2012-01-06 15:03:03
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20120106.1503.002.html
DOI： CNKI:11-1801/TB.20120106.1503.002
基金项目： 江苏省高校自然科学基金(09KJD150002)；江苏大学高校级人才基金(10JDG114)
通讯作者： 姜廷顺，博士，教授，研究方向：材料化学 E-mail：tshjiang@ujs.edu.cn

矿物材料[8]。但是纯 HA 的力学性能和可靠性较差，不能用作承重骨植入体。因此，利用 CNTs 与 HA 复合，HA 包覆后的 CNTs 表面活化能大大降低，不但使其分散性得到改善，而且有望在保持 HA 生物相容性的同时，较大幅度地提高 HA 的力学性能，为制备复合材料展示了美好的前景[9-11]。

本文中首先以自制的含钴介孔分子筛为催化剂，采用化学气相沉积(Chemical Vapor Deposition，CVD)法热解无水乙醇制备多壁纳米碳管，用浓硝酸回流对多壁纳米碳管进行纯化及表面氧化改性，然后将其分散在水溶液中，利用原位复合的方法成功制备纳米碳管/羟基磷灰石(CNTs/HA)复合粉体，考察了制备过程中 CNTs 含量对复合材料形貌的影响。

1　实验方法

1.1　原　料

本实验中所用的无水乙醇、氢氟酸、浓硝酸、硝酸钙、磷酸氢二铵、氨水和十二烷基硫酸钠(Dodecyl Sodium Sulfate，SDS)等均为中国医药(集团)上海化学试剂公司生产的分析纯化学试剂。

1.2　合成方法

1.2.1　CNTs 的制备及表面氧化处理

以实验室自制的含钴介孔分子筛 Co－MCM－41 为催化剂[12]，采用 CVD 法热解无水乙醇制备碳纳米管，并用氢氟酸纯化处理除去催化剂等杂质[13]，然后加入浓硝酸中在 120 ℃下加热回流 4 h，冷却后抽滤，用大量去离子水冲洗至中性，烘干得到处理后的纯纳米碳管 CNTs(经过相关的表征，证明制备出高纯度多壁纳米碳管，并且经过浓硝酸处理后的 CNTs 表面含有大量的羟基和羧基等活性基团)。

1.2.2　CNTs/HA 复合材料的制备

将 1 g 酸处理过的碳纳米管 CNTs 加入到含有 0.0205 g SDS 的 100 mL 水中，超声分散 1 h，同时配置 $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 和 $(NH_4)_2HPO_4$ 溶液(0.5 mol/L)，用氨水分别调至 pH＝10～11。在水浴温度为 45 ℃不断搅拌下，将 $Ca(NO_3)_2$ 和 $(NH_4)_2HPO_4$ 溶液用恒流泵同时滴入上述混合液中(60 mL/h)，用氨水维持体系的 pH 值在 10 左右，滴加完成后继续搅拌 6 h，陈化 1 天，然后洗涤至中性，烘干。

合成羟基磷灰石的反应方程式为

$$10Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O + 6(NH_4)_2HPO_4 + 8NH_4OH \rightarrow Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 + 46H_2O + 20NH_4NO_3$$

根据化学反应方程式控制加入 $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 和 $(NH_4)_2HPO_4$ 的物质的量之比，即 $n(Ca):n(P)=5:3$，再根据反应过程中加入钙盐的质量，可计算生成羟基磷灰石的质量，制备了纯的 HA 及不同 CNTs 含量的复合材料 xCNTs/HA(x 为复合材料中 CNTs 的质量分数，分别为 2%、5%、10%、15%、20%)。

1.3　样品的表征

用 Rigaku D/MAX 2500PC 型 X 射线粉末衍射仪测定样品的物相，Cu 靶 K_α(λ＝0.15418 nm)，扫描速率为 1°/min，扫描范围为 10°～80°；用 Nicolet 公司(美国)的 Nexus FT－IR470 型红外光谱仪测定样品的骨架红外光谱，KBr 压片，测量范围为 400～4000 cm^{-1}；用 Quntachrome 公司(美国)的 NOVA 2000e 型表面积和孔径分析仪测定样品的吸附-脱附等温线，用 BET 法计算比表面积；用 Phillips TENCNAI－12 型透射电子显微镜观察样品的形貌，加速电压为 100～120 kV；拉曼光谱分析采用法国 GY 公司的 JY－HR800 型 Raman 光谱光谱仪进行测定，测试采样为氩离子激光光源的 514.5 nm 线，50 倍物镜进行观察，光斑直径为 1 μm。

2　结果与讨论

2.1　CNTs/HA 的 TEM 分析

图 1 为样品 HA 晶粒的 TEM 图。可以看出，所合成的纯 HA 呈针状且尺寸分布均匀，分散性较好。

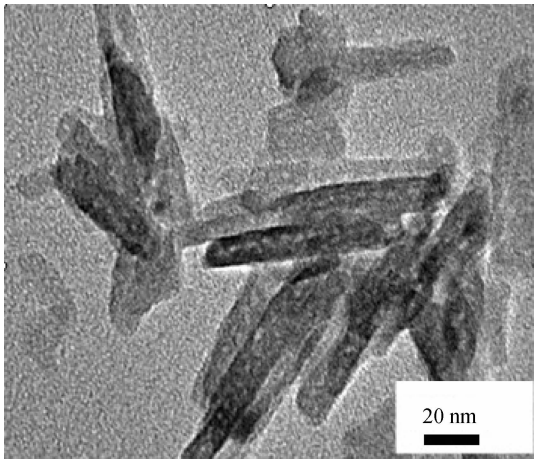


图 1　羟基磷灰石(HA)的 TEM 照片

Fig. 1　TEM photograph of hydroxyapatite(HA)

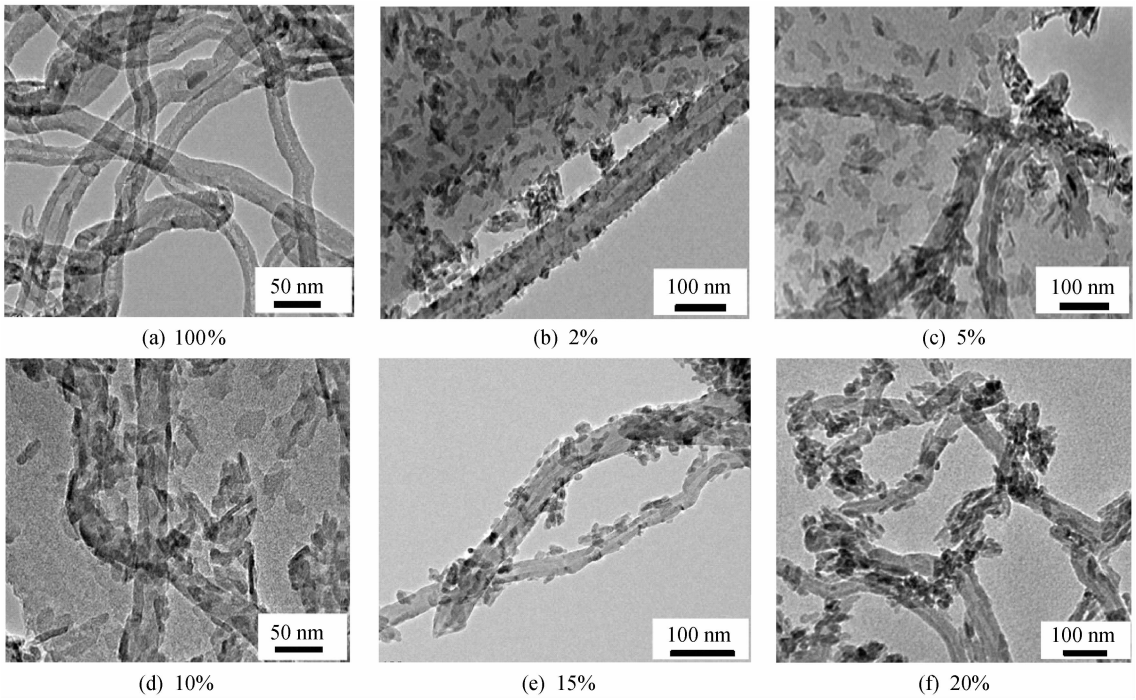
图 2 为 CNTs 和 CNTs/HA 复合材料的 TEM 图。可见，所制备的 CNTs(图 2(a))管径均一，分散性较好，而且杂质含量很少且顶端开口；当复合材料中 CNTs 的质量分数为 2%时(图 2(b))，由于 CNTs 含量较低，复合粉体中可观察到极少量的 CNTs 表面均匀地覆盖着厚厚的一层 HA 小晶粒，并且存在大量游离的 HA 晶粒；当 CNTs 质量分数增加到 5%时(图 2(c))，复合材料粉体中 CNTs 含量有所增加但仍较低，在 CNTs 周围仍有较多未与其结合的 HA 小晶粒；当 CNTs 的质量分数为 10%时(图 2(d))，可观察到相对较多的 CNTs，其表面覆盖有一层较厚 HA 小晶粒，此时在管体周围只散落着极少量的 HA 小颗粒；而当 CNTs 的质量分数增加到 15%时(图 2(e))，CNTs 明显增多、分布均匀，其表面均匀地覆盖着一层紧密相连的 HA 晶粒，HA 几乎全部参与了 CNTs 管体表面的复合反应。这是因为随着 CNTs 含量的进一步增加，HA 的含量越来越少，CNTs 表面覆盖的 HA 颗粒也随之减少。当 CNTs 的的质量分数增加到 20%时(图 2(f))，可以观察到大量的 CNTs 存在，但是 CNTs 表面负载 HA 的量减少，CNTs 的裸露增多，这说明反应生成的 HA 已不足以参与 CNTs 表面复合反应，不足以完全包覆 CNTs 表面。因此，当 CNTs 的质量分数为 15%时，纳米碳管与羟基磷灰石结合程度最好，所合成的 CNTs/HA 复合材料的形貌最佳。

2.2 CNTs/HA 的 XRD 分析

图 3 为纯 HA、CNTs 及 CNTs/HA 复合材料的 XRD 谱图。可见，样品 CNTs 在 25.9°、42.5°、53.3°、77.5°位置出现 CNTs 的特征峰，而样品 HA 在 25.8°、31.8°、32.2°、33.0°处的谱峰分别对应 HA 的(002)、(211)、(112)、(300)晶面，这与 HA 粉末衍射标准卡片(JCPDS File No. 9－432)一致；样品 CNTs/HA 具有 HA 和 CNTs 两种物质的衍射峰，无其它杂峰，但 CNTs 的衍射峰强度低，甚至有些无法看出。这可能是由于 CNTs 的特征峰与 HA 的衍射峰重合，HA 的衍射峰强度很高，并且 CNTs 含量较少，因此复合粉体中很难分辨出 CNTs 的衍射峰。但是在复合粉体的 TEM 照片上，可以观测到 CNTs 的存在。

2.3 CNTs/HA 的 FTIR 分析

图 4 为 CNTs、HA 及 CNTs/HA 复合材料的红外谱图。可见，3568 cm^{-1} 处为 O—H 的伸缩振动峰，3425 cm^{-1} 处为吸附水的特征峰，1637 cm^{-1} 处为结晶水的吸收峰，1200～950 cm^{-1}、630～470 cm^{-1} 处为 PO_4^{3-} 的特征峰，1500～1400 cm^{-1}、



(a) 100% (b) 2% (c) 5%

(d) 10% (e) 15% (f) 20%

图 2 CNTs 质量分数不同时 CNTs/HA 复合材料的 TEM 照片

Fig. 2 TEM photographs CNTs/HA composites with different CNTs mass fractions

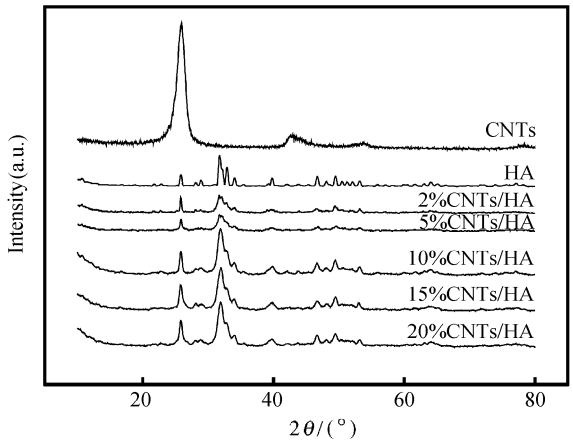


图 3　纯 HA、CNTs 及 CNTs/HA 复合材料的 XRD 谱图

Fig. 3　XRD patterns of pure HA, CNTs and CNTs/HA composites

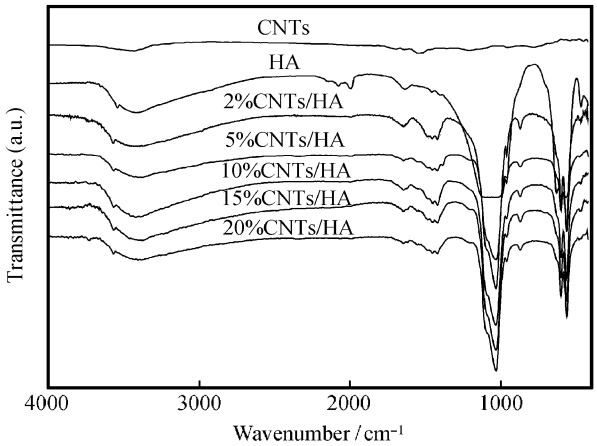


图 4　纯 HA、CNTs 及 CNTs/HA 复合材料的红外谱图

Fig. 4　FTIR spectra of pure HA, CNTs and CNTS/HA composites

876 cm^{-1}处为 CO_3^{2-} 的特征峰，其中 1453 cm^{-1} 及 1421 cm^{-1}处出现分裂，呈两个吸收峰，它区别于碳酸盐中的单峰，是 CO_3^{2-} 进入磷灰石结构的重要标志[14]。研究表明，人骨的 HA 晶体是含有 CO_3^{2-} 的碳酸盐磷灰石[15]，说明本方法制得的 HA 纳米晶体与人骨的组分更为相似，这可能是由样品制备过程中吸收了空气中的 CO_2 所致。

2.4　CNTs/HA 的 Raman 光谱分析

图 5 为纯 HA、CNTs 及 CNTs/HA 复合材料的拉曼谱图。可见，样品 CNTs 在 1346 cm^{-1} 和 1575 cm^{-1}处出现多壁 CNTs 的 D 峰和 G 峰，在 2680 cm^{-1}处的散射峰为与多壁 CNTs 表面缺陷 2D 模有关的谱峰。样品 HA 在 200～1600 cm^{-1}范围

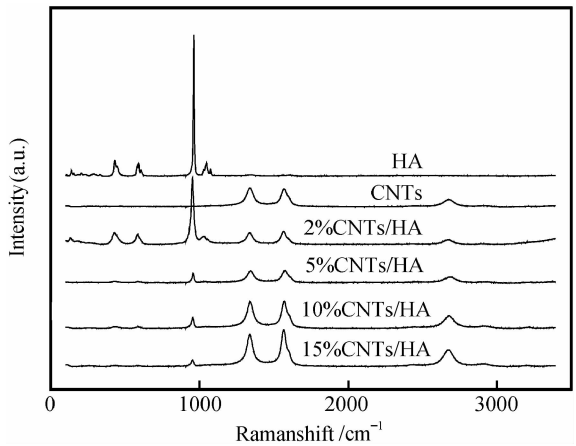


图 5　纯 HA、CNTs 及 CNTs/HA 复合材料的拉曼谱图

Fig. 5　Raman spectra of pure HA, CNTs and CNTs/HA composites

内，出现 HA 的 4 个强特征拉曼谱峰，分别为 431、590、962、1075 cm^{-1}，这与文献[16－17]报道基本一致。其中 431 cm^{-1} 为 PO_4^{3-} 的对称变角振动，590 cm^{-1}为 PO_4^{3-} 的反对称变角振动，962 cm^{-1}为 PO_4^{3-} 的对称伸缩振动，1075 cm^{-1}为 PO_4^{3-} 的反对称伸缩振动。样品 HA 的 4 个强拉曼谱峰全部出现且较明显，说明 HA 的结晶相对完善，结构比较对称，晶格的振动模式容易显现。由图 5 还可以看出，所合成的 CNTs/HA 复合材料均出现了 CNTs 和 HA 的特征峰，而且没有其它杂质峰出现，说明所合成复合材料的纯度较高。

2.5　CNTs/HA 的比表面积测定

图 6 为纯 HA、CNTs 及 CNTs/HA 复合材料的 N_2 吸附-脱附等温线，由 BET 法算得的比表面

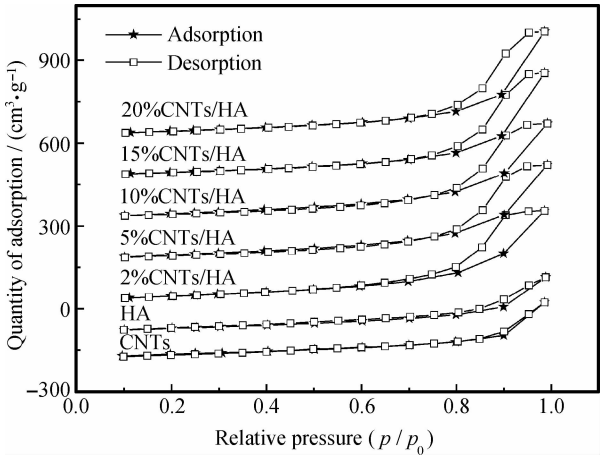


图 6　纯 HA、CNTs 及 CNTs/HA 复合材料 N_2 吸附-脱附等温线

Fig. 6　Nitrogen adsorption－desorption isotherms of pure HA, CNTs and CNTs/HA composites

积列于表 1。由图 6 可见，样品的吸附等温线近似于Ⅳ型，说明样品含有介孔尺寸的孔结构，这是由样品中的碳纳米管拥有介孔尺寸的管道结构且顶端开口引起(见图 2)。另外，从比表面积结果可知，复合材料的比表面积远远大于纯 HA，这可能是由于 CNTs 的比表面积大于 HA 的缘故。

表 1　样品 CNTs、HA 及 CNTs/HA 复合材料比表面积分析结果

Table 1　Specific surface area for pure HA, CNTs and CNTs/HA composites

Sample	Mass fraction of CNTs/%	Surface area/ ($m^2 \cdot g^{-1}$)
CNTs	100	185.22
HA	0	110.91
2%CNTs/HA	2	150.39
5%CNTs/HA	5	162.55
10%CNTs/HA	10	164.00
15%CNTs/HA	15	166.24
20%CNTs/HA	20	156.07

3　结　论

(1) 采用原位合成的方法在碳纳米管(CNTs)的表面上包覆了羟基磷灰石(HA)，制备出一系列不同 CNTs 含量的碳纳米管/羟基磷灰石(CNTs/HA)复合材料，其中 CNTs 表面均匀包裹着一层 HA 晶粒。

(2) XRD 与 Raman 表征结果表明：所得 CNTs/HA 复合粉体中仅有 CNTs 与 HA 两种物相，纯度较高，结晶度较好；TEM 结果显示当 CNTs 与 HA 的质量比为 3∶17 时，CNTs 表面均匀地包覆一层由纳米 HA 晶粒紧密相连的膜层，在此情况下 CNTs 与纳米 HA 结合状态最佳；N_2 吸附-脱附表征结果表明，CNTs/HA 复合材料的比表面积远大于 HA 的比表面积。

参考文献：

[1] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon [J]. Nature, 1991, 354(6314): 56-58.

[2] Frackowiak E, Jurewicz K, Szostak K, et al. Nanotubular materials as electrodes for supercapacitors [J]. Fuel Proc Techn, 2002, 77/78: 213-219.

[3] 李维学，张胡军，戴剑锋，等. 碳纳米管增强镁基复合材料热残余应力的有限元分析 [J]. 复合材料学报，2011，28(1)：166-171.
Li Weixue, Zhang Hujun, Dai Jianfeng, et al. Finite element analysis of thermal residual stresses in magnesium matrix composite reinforced by carbon nanotubes [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2011, 28(1): 166-171.

[4] Jiang Q, Qu Z M, Zhou G M, et al. A study of activated carbon nanotubes as electrochemical super capacitors electrode materials [J]. Mater Lett, 2002, 57(4): 988-991.

[5] Bernier P, Maser W, Journet C, et al. Carbon single wall nanotubes elaboration and properties [J]. Carbon, 1998, 36(5/6): 675-680.

[6] Sheha R R J. Sorption behavior of Zn(Ⅱ) ions on synthesized hydroxyapatites [J]. Colloid and Interface Science, 2007, 310(1): 18-26.

[7] Jinwook K, Yunho S, Yongsug T. Growth of etchpits formed during sonoelectrochemical etching of aluminum [J]. Electrochimca Acta, 2005, 51(5): 1012-1016.

[8] Shepard S R, Jeffrey L, Koch G, et al. Discoloration of ceramic hydroxyapatite used for protein chromatography [J]. Chromagraphy A, 2000, 891(1): 93-98.

[9] 卢志华，孙康宁，孙晓宁，等. 碳纳米管的表面改性与羟基磷灰石的包覆 [J]. 无机材料学报，2007，22(6)：1127-1130.
Lu Zhihua, Sun Kangning, Sun Xiaoning, et al. Surface modification and hydroxyapatite coating of carbon nanotubes [J]. Journal of Inorganic Materials, 2007, 22(6): 1127-1130.

[10] Zhao H Y, Zhou H M, Zhang J X, et al. Carbon nanotube-hydroxyapatite nanocomposite: A novel platform forglucose/O_2 biofuel cell [J]. Biosens and Bioelectronics, 2009, 25(2): 463-468.

[11] 于志云，孙康宁，孙晓宁，等. 纳米碳管/羟基磷灰石复合材料的凝胶注模 [J]. 复合材料学报，2006，23(4)：41-46.
Yu Zhiyun, Sun Kangning, Sun Xiaoning, et al. Gel-casting process of carbon nanotubes/hydroxyapatite composite materials [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2006, 23(4): 41-46.

[12] Jiang T S, Shen W, Zhao Q, et al. Characterization of CoMCM-41 mesoporous molecular sieves obtained by microwave irradiation method [J]. Journal of Solid State Chemstry, 2008, 181(9): 2298-2305.

[13] Zhao Q, Li Y H, Zhou X P, et al. Synthesis of multi-wall carbon nanotubes by the pyrolysis of ethanol on Fe/MCM-41 mesoporous molecular sieves [J]. Superlattices and Microstructures, 2009, 47(3): 432-441.

[14] Uematsu K, Takagi M, Honda T, et al. Transparent hydroxyapatite prepared by hot isostatic processing of filter cake [J]. J Am Ceram Soc, 1989, 72(8): 1476-1478.

[15] Christa R. Calcium phosphate biomaterials and bone mineral [J]. Biomaterials, 1990, 11: 13-15.

[16] Boolchand P, Jin M I, Novita D I, et al. Raman scattering as a probe of intermediate phases in glassy networks [J]. Journal of Raman Spectroscopy, 2007, 38(3): 660-672.

[17] Popovic L, Waalde D, Boeyens J C A. Correlation between raman wavenumbers and P—O bond lengths in crystalline inorganic phosphates [J]. Journal of Raman Spectroscopy, 2005, 36(1): 2-11.