

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

多壁碳纳米管的纯化及其表面含氧基团的表征

周金梅 李海燕 林国栋 张鸿斌*

(厦门大学化学化工学院, 固体表面物理化学国家重点实验室, 醇醚酯化工清洁生产国家工程实验室, 福建 厦门 361005)

摘要: 用兼具酸性和氧化性的 HNO_3 水溶液可方便地除去残留在原生态多壁碳纳米管(CNT)上的 Ni-MgO 催化剂组分, 同时在其表面产生某些含氧官能团, 使原生态多壁碳纳米管的疏水性表面变为亲水性表面. 采用 Boehm 中和滴定法以及 X 射线衍射(XRD)、热脱附谱(TPD)、傅里叶变换红外(FTIR)光谱和 X 射线光电子能谱(XPS)等技术对 HNO_3 处理过的多壁碳纳米管的相组成和表面含氧官能团进行测量和表征. 结果表明: 所生成表面含氧官能团的总量以经 $7.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硝酸 378 K 处理 24 h 的 CNT 为最高; 3 种主要表面含氧官能团的含量高低顺序为: 羧基>内酯型羧基>酚型羟基.

关键词: 多壁碳纳米管; 纯化; 表面含氧官能团; 表面修饰

中图分类号: O647

Purification of Multiwalled Carbon Nanotubes and Characterization of Their Oxygen-Containing Surface Groups

ZHOU Jin-Mei LI Hai-Yan LIN Guo-Dong ZHANG Hong-Bin*

(College of Chemistry and Chemical Engineering, State Key Laboratory of Physical Chemistry for Solid Surfaces, National Engineering Laboratory for Green Chemical Productions of Alcohols-Ethers-Esters, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian Province, P. R. China)

Abstract: We conveniently removed the Ni-MgO catalyst components from an as-grown multiwalled carbon nanotube (CNT) using an aqueous HNO_3 solution with strong acidity and oxidizability as a purifying reagent. Some oxygen-containing surface groups were generated at the CNT surface, which converted the hydrophobic surface into a hydrophilic surface. The phase composition and the oxygen-containing surface groups of the CNTs treated by nitric acid were determined and characterized using Boehm's neutralizing titration method and X-ray powder diffraction (XRD), temperature-programmed desorption (TPD), Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) techniques. The results indicated that the total content of the formed oxygen-containing surface groups was the highest for the CNTs treated with $7.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ aqueous HNO_3 at 378 K for 24 h. The content of the three major oxygen-containing surface groups was: carboxyl>lactonic carboxyl>phenolic hydroxyl.

Key Words: Multiwalled carbon nanotubes; Purification; Oxygen-containing surface group; Surface modification

多壁碳纳米管(CNT)是一类新奇纳米碳素材料^[1]. 典型的 CNT 具有由 sp^2 -C 组成的类石墨平面并按一定方式组合而成的纳米级管状结构. 这类材料具有一些独特的物理化学性质, 诸如高的机械强度、类

石墨结构的管壁、纳米级的管腔、 sp^2 -C 构成的表面、高中等级的表面积、优良的导电导热性以及对于 H_2 的吸附活化能力等, 预期在复合材料、电子器件、场发射、吸波、吸附分离和催化等诸多领域有现实或潜在

Received: May 17, 2010; Revised: July, 24, 2010; Published on Web: September 13, 2010.

*Corresponding author. Email: hbzhang@xmu.edu.cn.

The project was supported by the National Key Basic Research Program of China (973) (2009CB939804) and Fujian Provincial Key Scientific & Technical Project, China (2009HZ0002-1).

国家重点基础研究发展规划项目(973) (2009CB939804)和福建省重大科技专项专题项目(2009HZ0002-1)资助

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

的应用前景^[2-5].

在 CNT 的多种制备方法中,以某些含碳气体(甲烷、一氧化碳、合成气、乙炔、乙烯、液化石油气、苯等)在过渡金属(如 Fe、Co、Ni 等)催化剂上分解沉积成碳,进而长成 CNT(即 CCVD 法)是现今实现 CNT 规模化生产最具实用意义的技术途径^[2].由 CCVD 法制备的原生态 CNT(下文记为 CNT_{as-grown})一端呈半球面封口状;另一端(管基端)附着催化剂金属颗粒,利用某些纯化试剂将其除去可使管基端得以开口. CNT_{as-grown} 的表面呈疏水性,对于一些使用场合须对其进行表面改性处理(变疏水性为亲水性).因此, CNT_{as-grown} 的开口、纯化和表面改性处理是 CCVD 法制 CNT 生产工艺中不可或缺的一环之一.

兼具酸性和氧化性的硝酸是最常用的 CNT_{as-grown} 纯化试剂.在硝酸纯化处理过程中,除残留于碳管产物中的催化剂组分通过与硝酸反应而去除外,碳管表面具有悬键(或结构缺陷部位)的碳原子,化学活泼性较高,可不同程度地被硝酸氧化并生成多种表面含氧官能团.本文研究不同酸处理条件对 CNT_{as-grown} 纯化效果的影响,采用 Boehm 中和滴定法^[6-7]以及多种表征技术(XRD、TPD-MS(or TCD)、FTIR、XPS 等)对经 HNO₃ 处理后的 CNT 的相组成及表面含氧官能团(包括表面羧基、内酯型羧基、酚型羟基等)进行测量和表征.

1 实验

1.1 CNT 的制备和纯化

本文所用 CNT 为一类“鱼骨型”CNT,系以 CH₄ 为碳源, Ni_xMg_{1-x}O 为催化剂,按先前报道的 CCVD 法^[9]自行制备.

称取 50 g 的 CNT_{as-grown} 试样,装入一个配置有恒温-加热套、搅拌器和冷凝管、容量为 1000 mL 的三颈瓶中,加入一定量(按 6 mL·g⁻¹ 计)的 HNO₃ 水溶液,升至一定温度并不断搅拌(500 r·min⁻¹)进行酸处理.4 种酸处理液的 HNO₃ 浓度分别为 3.5、4.7、7.0 和 14.0 mol·L⁻¹,处理时间分 6、12 和 24 h 三个档次,处理温度分 353 和 378 K 两个档次.纯化处理后的物料经去离子水洗涤至滤液呈中性,离心过滤,滤饼经 393 K 温度烘干,即得经硝酸处理纯化的 CNT,记为 CNT_{treated}.

称取计算量的 CNT_{treated} 试样,置于坩锅并放入箱式电阻炉中,以 5 K·min⁻¹ 的升温速率升至 1023 K 并保持在该温度下进行烧碳处理,历时 300 min,

后降至室温,取出残留物并称其量,即可算得该试样所含灰分的质量分数.

1.2 CNT_{treated} 表面酸位量的测定

碳素材料表面常见的含氧酸性官能团包括羧基、内酯型羧基、内半缩醛、酚型羟基等,它们的酸性强度有别,能被强度不等的碱(NaHCO₃、Na₂CO₃ 和 NaOH)中和.参照 Boehm^[6-7]所建议的“中和滴定法”,准确称取 1.0 g(计量精确度至 0.001 g)的 CNT_{treated} 试样,并置于 100 mL 锥形瓶中,加入 25 mL 浓度为 0.1 mol·L⁻¹ 的标准碱(NaHCO₃ 或 Na₂CO₃ 或 NaOH)溶液,摇匀,超声处理 60 min,随后过滤,滤液收集于 250 mL 三角瓶中,以浓度为 0.1 mol·L⁻¹ 的标准盐酸溶液进行中和滴定,进而可算得 CNT_{treated} 试样不同强度的表面酸性位点的含量.

1.3 CNT_{treated} 表面含氧官能团的表征

CNT_{treated} 表面不同种属的含氧官能团其热稳定性有一定差别;酸性的表面含氧官能团在较低温度下即可分解逸出 CO₂,一些中性或弱碱性的表面含氧官能团则须在较高温度下才能解析析出 CO.因此,可采用热脱附(temperature-programmed desorption, 简称为 TPD)谱法来研究表征这些表面含氧官能团.本文所用实验装置和操作流程与常规的程序升温脱附(TPD)谱法相似,既采用以质谱仪作为检测器的 Micromeritics Auto Chem II+Qic-20 化学吸附仪,同时辅以气相色谱(GC)热导池作为检测器(TCD)的常规 TPD 测试装置.令试样在 He(或 Ar)气流(流速为 35 mL·min⁻¹)中以 10 K·min⁻¹ 的升温速率进行程序升温,先后在不同温区分别释放出 H₂O、CO₂、CO 等热脱附产物,构成 TPD 谱图.用 CO₂ 和 CO 标准样分别标定的 TPD 峰面积作为基准,即可计算出与各特征 TPD 峰相对应的热脱附产物(CO₂ 或 CO)的数量(mmol 数).

TEM 和 HRTEM 观测在 Technai F30 型场发射透射电镜(USA)上进行. N₂-BET 比表面积由 Micromeritics Tristar-3000 (Carlo Erba)型吸附仪进行测量. XRD 分析在 X'Pert PRO 型 X 射线衍射仪(PANalytical, The Netherlands)上进行,以 Cu K_α (λ=0.15406 nm)为辐射源,工作电压 40 kV,工作电流 30 mA,使用石墨单色器,采用连续扫描方式在 10°-100° 范围收集数据. FTIR 吸收光谱测试在 AVATAR 360 型 FTIR 光谱仪(Nicolet, USA)上进行. CNT 试样和 KBr 按 1:(250-300)的质量比混合、研磨、压片;片样直径约 13 mm,厚度 1 mm,压力 588×10⁵ N·m⁻²;在

4000–400 cm^{-1} 波数范围进行透射扫描, 每条光谱扫描叠加次数为 16 次. XPS 测试在 VG ESCA LAB MK-2 型 X-光电子能谱仪上进行, 以 $\text{Mg } K_{\alpha}$ 辐射线 (10 kV, 20 mA, $h\nu=1253.6 \text{ eV}$) 为激发源, UHV (1×10^{-7} Pa) 条件下记谱, 以 $\text{Al } 2p$ ($E_B=73.3 \text{ eV}$) 作为内标.

2 结果与讨论

2.1 $\text{CNT}_{\text{as-grown}}$ 的纯化与表面官能团化

图 1(a) 示出 $\text{CNT}_{\text{as-grown}}$ 产物的 TEM 照片. 每一根 CNT 的管基端都紧贴着其赖以生长的金属 Ni 纳米微晶, 管壁上和管与管之间不同程度地粘附着 $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$ 催化剂的残留物. 这些催化剂残留物很容易通过与无机酸反应生成可溶性盐类而与 CNT 分离. 硝酸水溶液是一种强酸, 容易与金属 Ni 和 NiO/MgO 反应, 过剩的硝酸容易加热分解而不致于残留在被处理物上, 是最简便常用的纯化试剂; 其纯化效果与所用酸的浓度以及酸处理的温度和时间有关. 图 1(b) 示出一 $\text{CNT}_{\text{treated}}$ 试样的 TEM 照片. 纯化处理后的 CNT, 原先粘附在管基端的金属 Ni 颗粒以及管壁上和管壁间的催化剂残留物均与硝酸反应而消失, 碳管的管基端得以开口, 管壁变得较为光洁.

图 2 示出 6 种不同条件处理的 $\text{CNT}_{\text{treated}}$ 试样以及 2 个相关体系的 XRD 图. 出现在 2θ 为 26.1° , 43.1° 和 53.5° 的特征峰系源于石墨化的碳管管壁 (002), (100) 和 (004) 三个晶面的衍射^[8-10]; 金属 Ni 微晶的衍射峰出现在 2θ 为 44.5° 和 52.0° ; 而 2θ 为 37.1° , 43.2° , 62.5° , 75.2° 和 79.1° 的衍射峰是具有 NaCl 结构的固溶体型 $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$ 催化剂的特征峰^[8,11]. 从图 2 所示各衍射线的比较可见, 与碳管赖以生长的金属 Ni 纳米微晶相比, 固溶体型的 $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$ 催化剂残留物较容易消除; 后者采用 $3.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 稀硝酸、在 378 K 温度下处理 24 h, 其 $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$ 催化剂残留

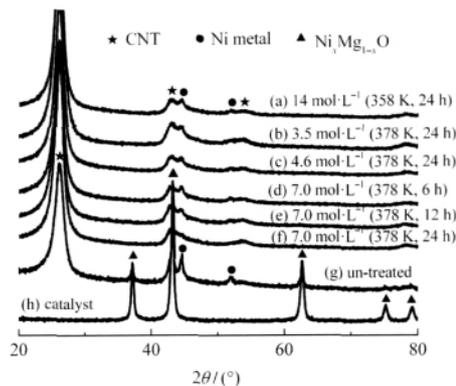


图 2 经不同条件硝酸处理的 $\text{CNT}_{\text{treated}}$ 及其相关体系的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of the CNT treated by HNO_3 with varying treating-conditions and the reference systems

量已降到 XRD 检测极限以下(图 2(b)), 而前者需采用中等浓度 ($7.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 的硝酸在 378 K 处理 24 h 才基本消除(图 2(f)). 表 1 示出不同条件酸处理后的 CNT 的灰分含量及比表面积.

原子吸收光谱分析结果显示, $\text{CNT}_{\text{as-grown}}$ 试样的灰分 NiO 和 MgO 的含量分别达 9.0% 和 5.3% (质量百分数, 下同); 经浓度为 $7.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的硝酸水溶液在 378 K 温度下处理 24 h 后, 其灰分 NiO 和 MgO 的含量分别降至 0.24% 和 0.05%, 相应的元素 C 含量达 99.7%. 酸处理使 CNT 的管基端得以开口, 其比表面积 (S_{BET}) 从酸处理前的 $87 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 增至 $131 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ (见表 1). 本文遂选择 “ $7.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硝酸、378 K、处理 24 h” 作为该类 $\text{CNT}_{\text{as-grown}}$ 最适宜的纯化处理条件. 须指出的是, 过度的酸处理 (如采用强酸) 不但无益, 反而有害, 它可能导致 CNT 的结构受破坏, 降低酸处理工序的产品收率. Liu 等^[12] 报道用 $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ 和 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-H}_2\text{SO}_4$ 等强氧化性混合酸处理 CNT, 发现大部分 CNT 被破坏 (处理 6 h, 损失量达 40%; 处

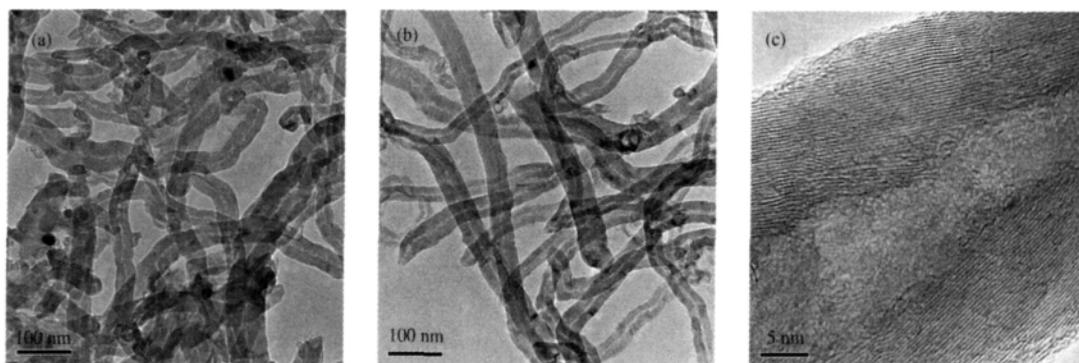


图 1 (a) $\text{CNT}_{\text{as-grown}}$ 的 TEM 照片; (b) $\text{CNT}_{\text{treated}}$ 的 TEM 照片; (c) $\text{CNT}_{\text{treated}}$ 的 HRTEM 照片
Fig.1 (a) TEM image of $\text{CNT}_{\text{as-grown}}$; (b) TEM image of $\text{CNT}_{\text{treated}}$; (c) HRTEM image of $\text{CNT}_{\text{treated}}$

表 1 不同条件酸处理 CNT 的灰分含量及比表面积
Table 1 Ash content and surface area of the CNT treated under varying conditions

No.	HNO ₃ -treated conditions			S _{BET} /(m ² ·g ⁻¹)	Ash mass fraction (%)
	C _{HNO₃} /(mol·L ⁻¹)	t/h	T/K		
(a)	14	24	358	112	0.7
(b)	3.5	24	378	117	0.5
(c)	4.6	24	378	116	0.4
(d)	7.0	6	378	114	0.5
(e)	7.0	12	378	121	0.5
(f)	7.0	24	378	131	0.3
(g)	un-treated			87	14.3

理 24 h, 损失量达 100%); XPS 观测发现 CNT 的表面还引入含硫物种.

2.2 CNT_{treated} 表面酸位含量

HNO₃ 既是强酸, 也是强氧化剂, 既能把粘附在碳管管基端的催化剂金属 Ni 纳米颗粒溶解掉, 也能与 CNT 表面 C 原子(尤其是本文制备的这一类“鱼骨型”CNT(见图 1(c))的表面富含化学悬键的 C 原子)发生表面氧化反应, 生成多种含氧官能团^[12-15], 通常包括表面羧基、内酯型羧基和酚型羟基, 碱性或中性含氧官能团(如羰基、醚基等)也不排除. 基于表面羧基、内酯型羧基和酚型羟基的酸强度有一定差别, 参照 Boehm^[6-7]提出的中和滴定法, 本文选用强度不等的碱(NaOH、Na₂CO₃、NaHCO₃)对其进行中和滴定, 可将这些表面含氧官能团区别开来. 表 2 示出经不同条件处理的 CNT_{treated} 试样的表面酸含量的测定结果.

空白试验表明, 未经处理的原生态 CNT, 其表面未检测到酸性含氧物种. 在经硝酸处理的 6 个试样中, 以 7.0 mol·L⁻¹ 硝酸、378 K、处理 24 h”的试样(f)的表面总酸量为最高(达到 0.391 mmol·g⁻¹). 但须指出, 在洗涤该试样时, 其洗涤液呈墨黑色, 静置或离心分离无法分出固形物. 这可能是, 在这样的处理条件下有一些碳微粒(主要是无定形碳和石墨化程

度较低的碳)从 CNT 上剥离下来; 也不排除, 静电斥力的作用导致一些重量过轻的 CNT 难以沉降或团聚. 其他 5 种试样(a-e)的表面氧化改性程度可能较低, 无出现此现象.

2.3 CNT_{treated} 表面含氧官能团的热脱附研究

图 3(a)示出 CNT_{as-grown} 的 TPD-MS 谱. 检测到的热脱附物种包括 H₂O, CO₂ 和 CO. 上文有关表面酸位的检测结果已经显示, 原生态 CNT 的表面并不存在酸性官能团. 鉴于本文以 CH₄ 作为碳源制备的原生态 CNT 表面吸附有相当数量的 H₂, 并残存金属 Ni⁰、NiO 和 MgO 等催化剂组分^[8-9], 峰温在 363 K 的

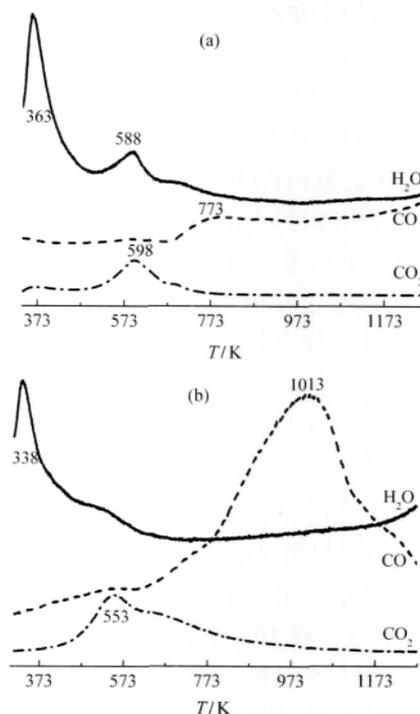


图 3 (a) CNT_{as-grown} 和(b) CNT_{treated} 的 TPD-MS 谱
Fig.3 TPD-MS profiles of (a) CNT_{as-grown} and (b) CNT_{treated}

treating conditions: 7.0 mol·L⁻¹ HNO₃ aqueous solution, 378 K for 24 h; MS: mass spectrometry

表 2 不同条件酸处理 CNT 的表面酸性官能团和热脱附物种及它们的含量

Table 2 Surface acidic functional groups and TPD-species as well as their content of the CNT_{treated} with varying treating conditions

No.	HNO ₃ -treated conditions			Amount of surface acid (mmol·g ⁻¹)			Amount of TPD-species (mmol·g ⁻¹)	
	C _{HNO₃} /(mol·L ⁻¹)	t/h	T/K	carboxy COOH	lactic COOH	phenolic OH	CO ₂	CO
(a)	14	24	358	0.114	0.033	0.046	0.17	2.3
(b)	3.5	24	378	0.094	0.043	0.039	0.15	2.8
(c)	4.6	24	378	0.114	0.053	0.036	0.18	2.7
(d)	7.0	6	378	0.095	0.043	0.046	0.16	2.2
(e)	7.0	12	378	0.134	0.083	0.025	0.20	3.1
(f)	7.0	24	378	0.256	0.097	0.038	0.45	1.2
(g)	un-treated			-	-	-	-	-

强脱附 H_2O 峰可合理归属于吸附 H_2O 的脱附; 而峰温在 588 K 的弱释放 H_2O 峰可能缘于 CNT 上的吸附氢与残存 NiO 的还原反应. 鉴于制管反应产物在从反应器卸下并转移过程中, 残存的 NiO/MgO 容易吸收空气中的 CO_2 , 生成相应碳酸盐, 峰温在 598 K 的 CO_2 热脱附峰可能源自碳酸盐的热分解 (碳酸镍热分解温度在 543–573 K, 碳酸镁热分解温度在 773–973 K). 至于从 773 K 一直延伸至 1273 K 尚未结束的 CO 热脱附峰, 它很可能缘于 CNT 的表面碳 (尤其是富含悬键的类石墨平面边沿 C 原子和结构缺陷部位的 C 原子) 在 773 K 以上高温下能够还原 NiO, 生成金属 Ni 和 CO 之故^[10].

图 3(b) 示出 $\text{CNT}_{\text{treated}}$ 的 TPD-MS 谱. 在经硝酸处理的 CNT 中, 催化剂残留物 NiO 和 MgO 的含量合计约 0.3% (见表 1(f)), 在其表面产生相当数量的含氧官能团 (见表 2(f)), 所检测到的热脱附产物虽也是 H_2O , CO_2 和 CO, 但其来源与原生态 CNT 的情形不同, 主要系源自表面含氧官能团的热解. 一般认为^[17–18], 酸性的羧基、酸酐、内酯型羧基等在较低温度下分解释放出 CO_2 , 而酚、醚、羰基则在较高温下释放出 CO. 因此, 在图 3(b) 中, 峰温在 338 K 的 H_2O 峰应归属于吸附 H_2O 的脱附, 峰温在 553 K 的 CO_2 峰系缘于 CNT 表面的羧基和内酯型羧基的热分解-脱附, 而峰温在 1013 K 的 CO 峰则可归因于酚型羟基的热分解-脱附.

图 4 示出不同条件硝酸处理后的 CNT 试样的 TPD-GC 谱. 每一条 TPD 曲线都包含 3 个 TPD 峰, 它们与上文的 TPD-MS 测试所揭示的 3 种热脱附物种存在对应关系: 峰温在 393 K 的区-(I) (373–533 K) 可归属于吸附 H_2O 的脱附, 峰温在 593 K 的区-

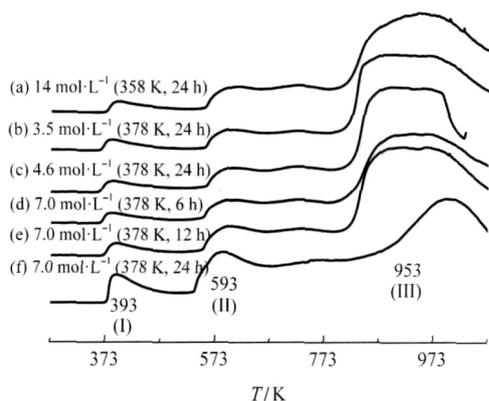


图 4 经不同条件硝酸处理的 CNT 试样的 TPD-GC 谱
Fig.4 TPD-GC profiles of CNT treated by HNO_3 with varying treating-conditions

GC: gas chromatography

(II) (533–793 K) 可指认为 CNT 表面的羧基和内酯型羧基热解产物 CO_2 的脱附, 而峰温在 953 K 的区-(III) (793–1073 K) 可归因于酚型羟基热解产物 CO 的脱附. 由各个试样在区-(II) 和区-(III) 的面积强度可分别推算各个试样相应的 CO_2 和 CO 的比脱附量 (即单位质量 CNT 的 CO_2 或 CO 的脱附量, $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$), 其结果示于表 2 中. 各个试样 CO_2 的比脱附量的高低顺序为: (f) > (e) > (c) > (a) > (d) > (b); 这个顺序与上文用 Boehm 中和滴定法测定 CNT 表面羧基和内酯型羧基含量的结果 (见表 2) 一致.

值得一提的是, 由于实验条件限制, TPD 观测的最高温度只达到 1073 K, 各试样的 CO 热脱附过程的完成程度参差不齐, 其峰面积无法准确定量, 导致所推算出各试样的 CO 脱附量的高低顺序并不严格准确, 因而不能与 Boehm 中和滴定法定量的各试样酚型羟基含量的高低顺序作合理关联.

2.4 $\text{CNT}_{\text{treated}}$ 表面含氧官能团的 FTIR 表征

图 5(a) 示出原生态 CNT 的 FTIR 谱. 本文所用 CNT 系由 CH_4 在 $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$ 催化剂上热分解生长而成, 管壁结构属鱼骨型 (见图 1(c)). 这类 CNT 的表面 C 原子属类石墨平面边沿原子, 富含悬键, 能吸附 CH_4 分解的另一产物 H_2 , 生成 $sp^2\text{-C-H}$ 形式的吸附 H-物种^[10]. 除此之外, 原生态 CNT 还残存着 MgO 及 NiO, 在从反应器卸料及后续转移过程中因暴露于空气而可能吸收水分, 生成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Ni}(\text{OH})_2$. 因此, 所观测 2920 cm^{-1} 和 2850 cm^{-1} 带可分别归属于表面 $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{CH}_2$ 的对称伸缩模^[19–20]; 3430 cm^{-1} 带可归属于金属氢氧化物羟基的 O—H 伸缩模^[21]; 在 1620 和 1380 cm^{-1} 处两个带可分别指认为 CNT 的 $sp^2\text{-C}$ 片状结构的 E_{1u} 红外基频模和缺陷诱生的

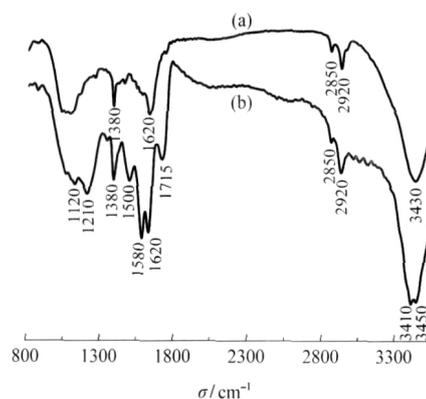


图 5 硝酸改性处理前(a)后(b) CNT 试样的 FTIR 谱
Fig.5 FTIR spectra of (a) $\text{CNT}_{\text{as-grown}}$ and (b) $\text{CNT}_{\text{treated}}$
treating conditions: $7.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ HNO}_3$ aqueous solution, 378 K for 24 h

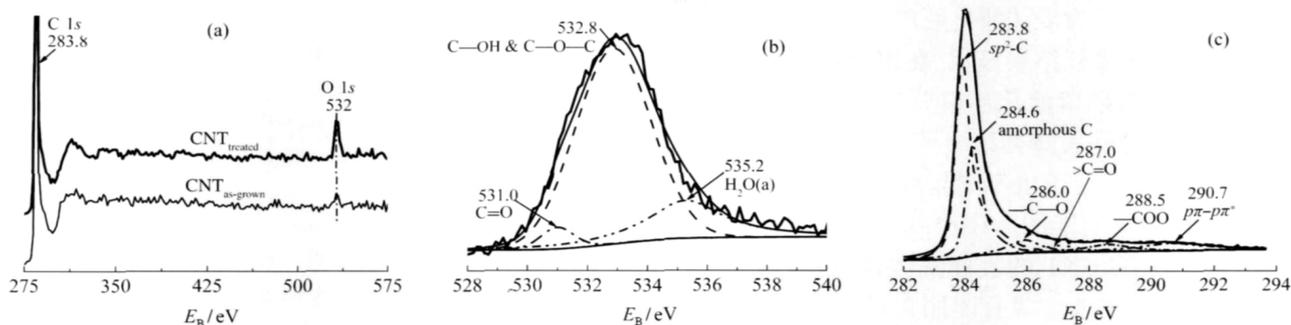


图6 硝酸改性处理前后CNT试样的XPS谱

Fig.6 XPS spectra of CNT before and after HNO₃ treatment

(a) CNT_{as-grown} and CNT_{treated}; (b) O 1s of CNT_{treated}; (c) C 1s of CNT_{treated};
treating conditions: 7.0 mol·L⁻¹ HNO₃ aqueous solution, 378 K for 24 h

D-带^[10,22-23].

硝酸纯化改性处理后的CNT的FTIR谱示于图5(b).除了CNT所固有的 sp^2 -C片状结构的 E_{1u} 红外基频模(1620 cm^{-1})和缺陷诱生的D-带(1380 cm^{-1})以及CNT表面氢吸附物种—CH₃和—CH₂的对称伸缩模(2920和2850 cm^{-1})之外,残存的催化剂组分NiO/MgO已被除去(灰分含量已降至0.3%以下),所观测到的若干新的IR带显然与碳管表面经硝酸改性处理生成的表面含氧官能团相关.

已知一些碳材料表面含氧官能团的红外谱带常出现部分重叠的情况,这给谱带的指认带来一些不确定性.Figueiredo等^[18]根据已有文献资料,对几种碳素材料表面含氧官能团的IR特征带作了归属指认,并与其它方法(如TPD^[24])的表征结果互作佐证,得到一些有意义的信息.参照Figueiredo^[18]和Szymanski^[19]等工作,本文就CNT_{treated}试样所观测到的IR谱带与相关表面含氧官能团作如下归属:高波数的3450和3410 cm^{-1} 带可指认为CNT表面羧基、酚基和羟基的O—H伸缩振动;1715、1580和1500 cm^{-1} 带可能缘于CNT表面羧基、内酯型羧基或羧酸酐、酯等官能团中的C=O伸缩振动,1210和1120 cm^{-1} 带则可指认为上述相关含氧基团中的C—O伸缩振动.

2.5 CNT_{treated}表面含氧官能团的XPS表征

图6(a)示出CNT_{as-grown}和CNT_{treated}的XPS谱.两个试样在532 eV附近属于O 1s-XPS区的强度有明显差别.由XPS谱所作表面元素半定量分析的结果表明,纯化改性前后的CNT表面元素O/C的摩尔比分别为7.9%和18.6%,后者表面元素O的含量是前者的2.35倍.这一结果表明,硝酸对CNT表面的纯化改性,一方面将残留在CNT上的催化剂金属

氧化物除去,另一方面又同时氧化了可观数量的表面碳并生成表面含氧官能团,其净结果仍导致其表面元素O的含量明显增加.

CNT_{treated}的O 1s和C 1s的XPS谱分别示于图6(b)和图6(c).参照相关文献并通过计算机拟合分析,观测到的O 1s-XPS峰可分解指认为3类表面含O物种^[25]所贡献,即:表面C—O基氧、表面C—OH和C—O—C基氧以及化学吸附水形式的氧,它们的O 1s结合能分别为531.0, 532.8和535.2 eV.

CNT表面不同含氧官能团的生成也能从相应试样的C 1s-XPS谱获得佐证.所观测到的C 1s-XPS峰的峰形并不对称(图6(c)),可拟合分解为6个子峰,相应的C 1s结合能分别为283.8, 284.6, 286.0, 287.0, 288.5和290.7 eV.位于283.8 eV的最强子峰归属于碳纳米管中类石墨状碳的C 1s峰,其结合能值较一般石墨的(284.3 eV)稍低,暗示CNT管状结构中的电子更易于流动、逃逸^[9].位于284.6 eV的次强子峰系源自一般认同的无定形碳的C 1s峰.位于286.0, 287.0和288.5 eV的3个强度甚弱的子峰可分别归属于表面C—OH和/或C—O—C基团,表面C=O基团,以及表面C(=O)—O基团的C 1s峰.而峰形宽而强度最弱的290.7 eV子峰可能缘于石墨环上共轭p电子 $\pi-\pi^*$ 跃迁引发的猝激伴峰^[26].

上述对所观测XPS谱峰的归属和指认为上文有关CNT_{treated}表面不同含氧官能团的鉴别分类提供又一支持证据.

3 结论

考察不同纯化条件(包括:所用纯化试剂HNO₃水溶液的浓度、处理温度和时间等)对原生态多壁碳纳米管的纯化处理效果,优选出7.0 mol·L⁻¹硝酸、

378 K、处理 24 h”为最佳纯化处理方案。纯化处理后 CNT 的对比表征结果显示,在用 HNO₃ 水溶液除去原生态 CNT 残留催化剂组分(Ni_x⁰, NiO 和 MgO)的同时,碳管管壁表面类石墨平面边沿 C 原子或结构缺陷部位的 C 原子也不同程度地被硝酸氧化、生成多种表面含氧官能团,以经 7.0 mol·L⁻¹ 硝酸、378 K、处理 24 h”的 CNT 的表面酸性含氧官能团总含量为最高;3 种主要含氧官能团含量的高低顺序为,羧基>内酯型羧基>酚型羟基。

References

- 1 Iijima, S. *Nature*, **1991**, **354**: 56
- 2 De Jong, K. P.; Geus, J. W. *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **2000**, **42**: 481
- 3 Serp, P.; Corrias, M.; Kalck, P. *Appl. Catal. A-Gen.*, **2003**, **253**: 337
- 4 Zhang, H. B.; Lin, G. D.; Yuan, Y. Z. *Curr. Topics Catal.*, **2005**, **4**: 1
- 5 Zhang, H. B.; Liang, X. L.; Dong, X.; Li, H. Y. Lin, G. D. *Catal. Surv. Asia*, **2009**, **13**: 41
- 6 Boehm, H. P. *Carbon*, **2002**, **40**: 145
- 7 Boehm, H. P. *Carbon*, **1994**, **32**: 759
- 8 Chen, P.; Zhang, H. B.; Lin, G. D.; Hong, Q.; Tsai, K. R. *Carbon*, **1997**, **35**: 1495
- 9 Chen, P.; Zhang, H. B.; Lin, G. D.; Tsai, K. R. *Chem. J. Chin. Univ.*, **1998**, **19**: 765 [陈萍, 张鸿斌, 林国栋, 蔡启瑞. 高等学校化学学报, **1998**, **19**: 765]
- 10 Zhang, H. B.; Lin, G. D.; Zhou, Z. H.; Dong, X.; Chen, T. *Carbon*, **2002**, **40**: 2429
- 11 XRD data bank attached to X'Pert PRO X-ray diffractometer. The Netherlands: PANalytical, 2003
- 12 Liu, Z. L.; Lin, X. H.; Lee, J. Y.; Zhang, W. D.; Han, M.; Gan, L. *M. Langmuir*, **2002**, **18**: 4054
- 13 Toebes, M. L.; van Heeswijk, E. M. P.; Bitter, J. H.; van Dillen, A. J.; de Jong, K. P. *Carbon*, **2004**, **42**: 307
- 14 Peng, D.; Yu, H.; Peng, F.; Wang, H. J.; Yang, J. *Chin. J. Catal.*, **2009**, **30**: 570 [彭定芬, 余皓, 彭峰, 王红娟, 杨剑. 催化学报, **2009**, **30**: 570]
- 15 Yu, H.; Zeng, K.; Fu, X. B.; Zhang, Y.; Peng, F.; Wang, H. J.; Yang, J. *J. Phys. Chem. C*, **2008**, **112**: 11875
- 16 Fu, R. W.; Baumann, T. F.; Cronin, S.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S.; Satcher Jr., J. H. *Langmuir*, **2005**, **21**: 2647
- 17 Moreno-Castilla, C.; Ferro-Garcia, M. A.; Joly, J. P.; Bautista-Toledo, F. *Langmuir*, **1995**, **11**: 4386
- 18 Figueiredo, J. L.; Pereira, M. F. R.; Freitas, M. M. A.; Orfao, J. J. M. *Carbon*, **1999**, **37**: 1379
- 19 Szymanski, H. A. IR theory and practice of infrared spectroscopy. New York: Plenum Press, 1964: 195-301
- 20 Tang, H. T. Spectroscopic identification of organic compounds. Beijing: Peking University Press, 1992: 128-130 [唐灰同. 有机化合物的光谱鉴定. 北京: 北京大学出版社, 1992: 128-130]
- 21 Nakamoto, K. Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds. 3rd ed. Trans. Huang, D. R.; Wang, R. Q. Beijing: Chemical Industry Press, 1986: 234-235 [Nakamoto, K. 无机和配位化合物的红外和拉曼光谱. 第三版. 黄德如, 汪仁庆, 译. 北京: 化学工业出版社, 1986: 234-235]
- 22 Eklund, P. C.; Holden, J. M.; Jishi, R. A. *Carbon*, **1995**, **33**: 959
- 23 Branca, C.; Frusteri, F.; Magazu, V.; Mangione, A. *J. Phys. Chem. B*, **2004**, **108**: 3469
- 24 Dandekar, A.; Baker, R. T. K.; Vannice, M. A. *Carbon*, **1998**, **36**: 1821
- 25 Biniak, S.; Szymanski, G.; Siedlewski, J.; Swiatkowski, A. *Carbon*, **1997**, **35**: 1799
- 26 Zeng, Y.; Ying, Z.; Du, J. H.; Cheng, H. M. *J. Phys. Chem. C*, **2007**, **111**: 13945