

多壁碳纳米管及其对 H_2 吸附体系的 Raman 光谱

周振华, 林国栋, 陈 铜, 廖远琰, 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, 福建 厦门 361005)

摘要: 利用原位和非原位紫外 Raman 谱法, 对以 CH_4 为碳源, 由催化法制备的多壁碳纳米管 (MWCNTs), K^+ -修饰的该类 MWCNTs, 以及它们对 H_2 的吸附体系进行了 Raman 谱表征, 观测到可分别归属于类石墨结构的基频模 D 和 G 以及它们的三阶组合频, 表面 CH_3 基和 CH_2 基等的特征 Raman 峰; H_2 在这类碳纳米管上的吸附态包括解离吸附生成表面 CH_3 和非解离吸附分子氢 $H_2(a)$; 在相同实验条件下, K^+ -修饰体系上这两类氢吸附物种的表面浓度都比未经 K^+ -修饰的相应体系高

关键词: 碳纳米管; 多壁碳纳米管; H_2 -吸附; Raman 光谱; 紫外-可见 Raman 谱法

中图分类号: O 647. 32; O 437. 3

文献标识码: A

碳纳米管 (Carbon-Nanotubes, 简为 CNTs) 与碳富勒烯 (Carbon-Fullerene, C_{60} 等) 属同一类, 都是单个碳原子在一定条件下聚集自然形成的。典型的 CNTs 是由碳六元环组成的类石墨平面, 按一定方式组合而成的纳米级管状结构。这类新型碳素纳米材料因其结构、性质奇特, 在储氢、储能、微电子、场致发射、微波吸收、催化及选择吸附分离等科技领域, 有着现实的或潜在的重要应用前景。近年来, 兼具高产率、高纯度、高选择性碳纳米管的制备及应用开发正成为热点, 研究活动异常活跃, 其中, 催化法制备的多壁碳纳米管 (Multi-Walled-CNTs, 简为 MWCNTs) 兼具纳米级的管腔、类石墨结构的多层管壁、大的比表面、以及高的导电率等特点, 在催化与吸附科技领域的应用研究, 已有诱人的进展报道^[1~5]。

有关碳纳米管的 Raman 光谱表征研究, 单壁碳纳米管 (Single-Walled-CNTs, 简为 SWCNTs) 方面的工作报道较多, MWCNTs 的较少^[6~10]。我们在前文^[3~5]报道 MWCNTs 的谱学表

收稿日期: 2000-11-20

基金项目: 国家自然科学基金项目 (50072021), 福建省自然科学基金重大项目 (B9830001), 教育部科学技术重点项目 (99069)

作者简介: 周振华 (1976-), 男, 硕士生

通讯作者: 张鸿斌, Email: hbzhang@xmu.edu.cn

征时曾报道其 Raman 光谱 本文利用紫外 Raman 谱法对 MWNTs 和 K^+ -修饰的 MWNTs, 以及它们相应的 H_2 -吸附体系作表征研究, 其结果对于增进对这一类 CNTs 材料对光的散射特性以及它们对 H_2 的吸附活化行为的了解有着重要意义

1 实 验

MWNTs 的制备系在前文^[2]小试技术基础上经放大的操作方法进行 典型的制备实例是: 取自行制备的 NiMo 催化剂前驱物 10 g 置于固定床常压连续流动管式反应器(管径为 $\varnothing 57 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$)内, 于 873 K、 H_2 气氛下预还原 0.5 h, 后切换到反应所需温度, 在一定流速下导入纯 CH_4 原料气, 反应 2 h 后渐冷至室温, 收集样品得粗产品 ~ 50 g, 经稀硝酸溶液浸泡溶去附于 CNTs 末端的催化剂颗粒, 经水洗、烘干后, 于 473 K 氦气流吹扫 1 h, 得纯化过的 MWNTs ~ 38 g 碱金属盐修饰 MWNTs 系将计算量 MWNTs 基质与相应碱金属硝酸盐均匀混合, 加入适量蒸馏水充分搅拌, 后经烘干、焙烧而得 氢吸附试样的制备系将待测的 MWNTs 或 K^+ -MWNTs 基质置于固定床连续流动管式吸附装置(或在原位 Raman 光谱样品池)中, 经高温(873 K)抽空脱气处理后于室温下导入高纯 H_2 (纯度 99.999%), 加压至 2.0 MPa, 保持 2 h 后卸至常压, 用 He 作为吹扫气吹扫 2 h 后, 供作 Raman 谱观测之用 氢脱附试样的制备系将相应的氢吸附试样, H_2 /MWNTs 或 H_2 / K^+ -MWNTs, 置于固定床连续流动管式脱附装置(或在原位 Raman 光谱样品池)内, 在室温下于高纯 He 气流中程序升温至 973 K 并在该温度下保持 4 h, 后降至室温供作 Raman 谱观测之用

紫外 Raman 光谱实验在 Renishaw UV-Vis Raman System 1000R 仪器上进行, 以 Kimmon IK3201R-F He-Cd 激光器产生的 325 nm 线作为激发源, 功率 20 mW, 放大镜倍数为 40, 狭缝宽度 50 μm . 非原位 Raman 光谱观测系将待测试样直接置于该仪器样品台上进行; 原位 Raman 光谱观测系将待测试样置于本实验室自行设计研制的可控温、可变压、可控气氛的原位 Raman 光谱样品池中进行

2 结果与讨论

实验结果表明, 由于 MWNTs 试样及相应对 H_2 的吸附体系在常压空气中足够稳定, 使得用原位样品池观测所得 Raman 谱的形貌特征及谱峰相对强度与非原位(即直接置试样在样品台上)观测所得结果相比, 并无二致; 不同的是非原位观测可免去入射光因受原位池石英窗片部分反射而造成的光强度损失, 在相同的光源光路实验条件下, 到达试样表面的入射光强度较高, Raman 散射光信号较强, 所得谱图信/噪比较高 鉴此, 下文所提供的 Raman 谱图均是直接置试样于样品台上作观测的结果

2.1 MWNTs 的 Raman 光谱

图 1 示出新鲜制备 MWNTs 的 Raman 光谱 在 2331 cm^{-1} 处的 Raman 峰显然系源于光路上空气中分子氮的 N-N 伸缩模, 它可以很好地被用作为仪器波数尺度的内标 新鲜制备的 MWNTs 在 1577 cm^{-1} 和 1386 cm^{-1} 处分别出现强和中强 Raman 峰, 另在 $2875, 2987, 3146,$ 和 4437 cm^{-1} 处出现若干强度较弱的谱峰 经与这一波数范围石墨的和低序碳的 Raman 谱(参见图 2)作比较, 可知 MWNTs 的 Raman 谱更接近于低序碳, 这与 XRD 测试所揭示该类 CNTs 的管壁石墨化长程有序度不如石墨高, 而更接近低序碳的结果^[3-5]相一致 参照文献[6-10], 1577 cm^{-1} 处的最强峰可归属于碳纳米管的基频模 G; 1386 cm^{-1} 处的次强峰

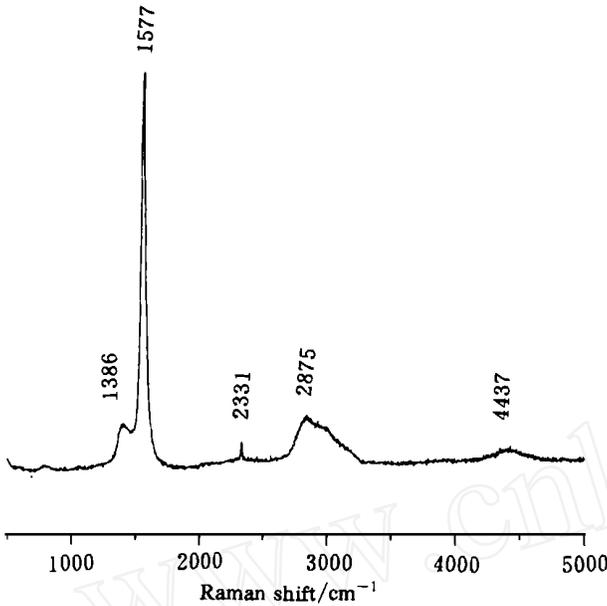


图1 新鲜制备并经纯化之MWCNTs的Raman光谱
Fig.1 Raman spectrum of theMWCNTs prepared and purified freshly

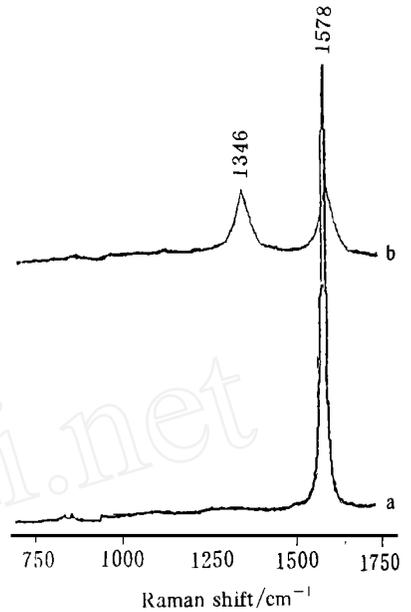


图2 石墨(a)和低序碳(b)的Raman光谱
Fig.2 Raman spectra of: a) graphite; b) a low order carbon

则可归属于碳纳米管的基频模D.

为便于对高波数区强度较弱谱峰的分析指认,遂对图1所示Raman谱作分段局部放大并示于图3a.由本文实验描述可知,本工作所用MWCNTs试样系以甲烷为碳源由催化法制备;在制备过程中气相反应气氛存在甲烷分解的另一产物氢:CH₄(g) C+ 2H₂(g).由前文^[3-5]可知,这类MWCNTs的管壁系由许多具有类石墨结构的缺顶角圆锥形面叠合而成,管壁纵截面呈所谓“鱼骨形”,类石墨结构锥形层面与管轴倾斜.这类MWCNTs管壁表面C原子都是一些位于类石墨结构锥形面边沿的C原子;它们富含悬键电子,可通过结合1~3个H原子而达到价键饱和;于是在这类MWCNTs表面存在着数量可观的CH_x(x=1,或2,或3)物种.因此,所观测到的2875,2987,3146cm⁻¹Raman峰很可能分别系源于表面CH₃基的对称和不对称C-H伸缩振动,以及CH₂基的不对称C-H伸缩振动.1386cm⁻¹峰的二倍频(2772cm⁻¹)按理有被观测到的可能^[6-10],但它与2875cm⁻¹处的较强峰可能部分重叠而无法辨认,于是2875cm⁻¹峰的低波数侧很可能包含该二倍频模的贡献.至于4437cm⁻¹处的高频峰,它在经高温(973K)氢脱附后降至室温的试样上也观测到(参见图3c),可以推想该峰与氢是否吸附无关.该峰所覆盖波数范围较宽,可拟合为4344和4530cm⁻¹两个子峰的叠加,它们可合理地分别指认为2D+G和D+2G的三阶组合频的贡献.

2.2 H₂/MWCNTs 吸附体系的Raman 光谱

H₂/MWCNTs 吸附体系的Raman 光谱示如图3b.与新鲜制备MWCNTs 相比,原归属于于

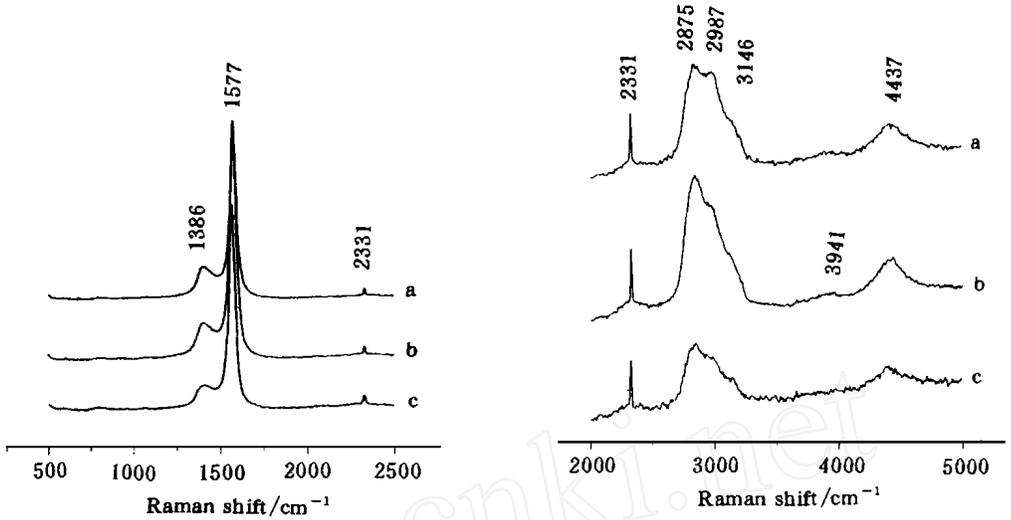


图 3 a) MWCNTs 的 Raman 光谱
 b) H₂/MWCNTs 的 Raman 光谱
 c) 经 973 K 高温氢脱附处理后 MWCNTs 的 Raman 光谱

Fig. 3 Raman spectra of: a) MWCNTs; b) H₂/MWCNTs;
 c) MWCNTs after undergoing a hydrogen-desorption treatment at 973 K

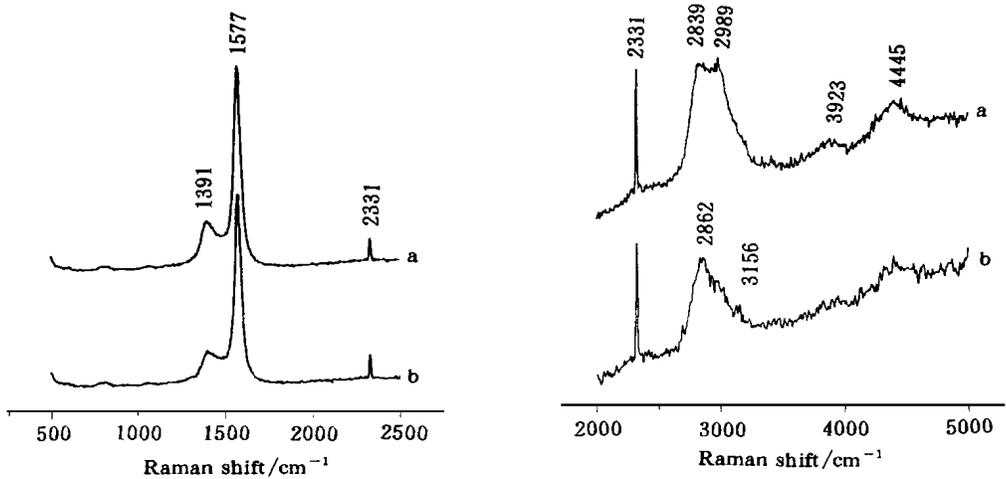


图 4 a) H₂/K⁺ MWCNTs 的 Raman 光谱
 b) 经 973 K 高温氢脱附处理后 K⁺ MWCNTs 的 Raman 光谱

Fig. 4 Raman spectra of: a) H₂/K⁺ MWCNTs;
 b) K⁺ MWCNTs after undergoing a hydrogen-desorption treatment at 973 K

CNTs 类石墨结构特征基频 Ram an 峰的位置和形貌无明显变化; 但归属于表面 CH_x ($x = 1 \sim 3$) 物种的 Ram an 峰, 其强度则有所提高, 暗示表面 CH_x 物种的浓度有所增加, 这可归结于一部分 H_2 在 MW CNTs 上解离吸附生成 CH_x , 尤其是富含氢的 CH_3 . 此外, 在 $3\,941\text{ cm}^{-1}$ 处还出现强度甚弱的谱峰, 经高温 (973 K) 氢脱附后再降至室温时该峰则消失 (参见图 3c), 表明该峰与 H_2 的吸附有关. 基于该峰的波数接近于自由氢分子的 H-H 伸缩模 $4\,395\text{ cm}^{-1}$, 可合理地将其归属于非解离吸附分子氢 $\text{H}_2(\text{a})$ 的 H-H 伸缩振动

2.3 K^+ -修饰 MW CNTs 及 H_2/K^+ -MW CNTs 吸附体系的 Ram an 光谱

图 4a 和 4b 示出 K^+ -修饰 MW CNTs 及相应 H_2 吸附体系 H_2/K^+ -MW CNTs 的 Ram an 光谱. 与未经 K^+ -修饰的相应体系相比, 归属于 CNTs 的基频模 D 和 G 以及它们的 3 阶组合频之谱峰的位置及峰形无明显变化; 但在 $2\,839$ 和 $2\,989\text{ cm}^{-1}$ 处缘于表面 CH_3 的对称和不对称 C-H 伸缩模, 以及 $3\,923\text{ cm}^{-1}$ 处可归属于非解离吸附分子氢的 H-H 伸缩模之谱峰的相对强度均有所提高, 暗示在 K^+ -修饰的体系 H_2 的吸附量有所增加. 值得一提的是, 与 $\text{H}_2/\text{MW CNTs}$ 的相比, K^+ -修饰体系非解离吸附分子氢的 H-H 伸缩模红移了 18 cm^{-1} , 这可合理地解释为: K^+ 的修饰加强了 MW CNTs 向被吸附 H_2 分子的 σ^* 反键轨道反馈电子的倾向, 从而使 H-H 键受削弱程度有所增加

3 结 语

1) 利用原位和非原位紫外 Ram an 谱法, 在以 CH_4 为碳源由催化法制备的多壁碳纳米管 (MW CNTs) 上, 观测到波数为 $1\,577$ 和 $1\,386\text{ cm}^{-1}$ 的特征强峰, 以及 $4\,437$ (可解叠为 $4\,344 \sim 4\,530$) cm^{-1} 的弱宽带, 它们可分别归属于碳纳米管的基频模 G 和 D, 以及它们的三阶组合频 $2\text{D} + \text{G}$ 和 $\text{D} + 2\text{G}$; 同时还观测到波数为 $2\,875$ (m s), $2\,987$ (m s), 和 $3\,146$ (w) cm^{-1} 的 Ram an 峰, 它们可分别归属于表面 CH_3 基的对称和不对称 C-H 伸缩振动, 以及 CH_2 基的不对称 C-H 伸缩振动

2) MW CNTs 和 K^+ -修饰的 MW CNTs 与它们相应的氢吸附体系 $\text{H}_2/\text{MW CNTs}$ 和 H_2/K^+ -MW CNTs 的 Ram an 光谱比较研究结果显示, H_2 在这类碳纳米管上的吸附态主要包括解离吸附生成表面 CH_x 和非解离吸附分子氢 $\text{H}_2(\text{a})$ 两类; 在相同的实验条件下, K^+ -修饰体系上这两类氢吸附物种的表面浓度都比未经 K^+ -修饰的相应体系高

参考文献:

- [1] Rodriguez N M. A review of catalytically grown carbon nanofibers[J]. J. Mater. Res., 1993, 8(12): 3 233- 3 250
- [2] Chen P, Zhang H B, Lin G D, et al. Growth of carbon nanotubes by catalytic decomposition of CH_4 or CO on a NiMoO catalyst[J]. CARBON, 1997, 35 (10- 11): 1 495- 1 501
- [3] 陈萍, 张鸿斌, 林国栋, 等. 催化裂解 CH_4 或 CO 制碳纳米管结构性能的谱学表征[J]. 高等学校化学学报, 1998, 19(5): 765- 769
- [4] Zhang Y, Zhang H B, Lin G D, et al. Preparation, characterization and catalytic hydroformylation properties of carbon nanotubes-supported Rh-phosphine catalyst[J]. Appl. Catal. A: General, 1999, 187: 213- 224
- [5] Zhang H B, Zhang Y, Lin G D, et al. Carbon nanotubes-supported Rh-phosphine complex catalysts for

- propene hydroformylation. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 130—Proc. 12th ICC[M]. (Eds. Coma A, Melo F V, Mendioroz S, et al.) Amsterdam: Elsevier, 2000. 3 885- 3 890
- [6] Eklund P C, Holden J M, Jishi R A. Vibrational modes of carbon nanotubes—spectroscopy and theory[J]. *CARBON*, 1995, 33(7): 959- 972
- [7] Kastner J, Pichler T, Kuzmany H, et al. Resonance Raman and infrared-spectroscopy of carbon nanotubes[J]. *Chem. Phys. Lett.*, 1994, 221(1- 2): 53- 58
- [8] Rao A M, Richter E, Bandow S, et al. Diameter-selective Raman scattering from vibrational modes in carbon nanotubes[J]. *SCIENCE*, 1997, 275(5297): 187- 191
- [9] Hiura H, Ebbesen T W, Tanigaki K, et al. Raman studies of carbon nanotubes [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 1993, 202(6): 509- 512
- [10] 韩和相, 汪兆平, 李国华, 等. 多壁碳纳米管的拉曼散射[J]. *光散射学报*, 1999, 11(3): 187- 189

Raman Spectra of MW CNT and K⁺ MW CNTs and Their Systems Adsorbing Hydrogen

ZHOU Zhen-hua, LI N Guo-dong, CHEN Tong,
L IAO Yuan-yan, ZHANG Hong-bin

(Dept. of Chem. & State Key Lab of Phys. Chem. for the Solid Surfaces,
Xiamen Univ., Xiamen 361005, China)

Abstract: With an UV-Vis Raman System, Raman spectra have been taken on the multi-walled carbon nanotubes (MW CNTs) prepared from catalytic composition of methane on a NiMgO catalyst, and the K⁺ modified MW CNTs, as well as their corresponding systems adsorbing hydrogen under ex-situ and in-situ experimental conditions. On the MW CNTs, the observed Raman peaks were present at 1 386(m s), 1 577(v s), 4 437(w), 2 875(m s), 2 987(m s), and 3 146(w) cm⁻¹; the former three peaks can be ascribed to the fundamental frequencies D and G of carbon nanotubes as well as their triplet combination frequency respectively; and the latter three peaks may be due to symmetrical and asymmetrical C-H stretches of surface CH₃ group and asymmetrical C-H stretch of surface CH₂ group. On the corresponding H₂-adsorption systems, H₂/MW CNTs and H₂/K⁺ MW CNTs, the intensities of the Raman peaks due to the CH₃ species were significantly enhanced; besides, the Raman peak assignable to H-H stretching of adsorbed molecular hydrogen H₂(a) was also observed. The results of comparative Raman investigation of these systems indicated that the modification of K⁺ to the MW CNTs would be in favor of an increase in adsorption amount of H₂ on the MW CNTs substrate.

Key words: carbon-nanotube; multi-walled carbon-nanotube; H₂-adsorption; Raman spectra; UV-Vis Raman spectroscopy