

文章编号 : 1004-5929(2001) 04-0210-06

碳纳米管及其 H₂ 吸附体系的 Raman 光谱*

张鸿斌, 周振华, 董 鑫, 林国栋, 陈 铜, 廖远琰

(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: 利用紫外 Raman 光谱技术, 对分别以 CO 和 CH₄ 为碳源、由化学催化法制备的两种多壁碳纳米管以及它们的 H₂ 吸附体系进行 Raman 光谱表征, 观测到可分别归属于类石墨结构的基频模 G (1580 cm⁻¹) 和 D (1416 cm⁻¹, 缺陷诱导), 以及它们的二阶和三阶组合频 2D (2832 cm⁻¹), D + G (2996 cm⁻¹), 2G (3160 cm⁻¹) 和 2D + G (4412 cm⁻¹) 的 Raman 峰; H₂ 在这些多壁碳纳米管上吸附有两种形式: 非解离吸附分子氢 H₂(a) 和解离吸附生成含氢表面物种 CH_x (x = 3, 2, 1), 所观测在 2850, 2967 和 3950 cm⁻¹ 处的 Raman 谱峰可分别归属于表面 CH₂ 基的对称 C - H 伸缩模, CH₃ 基的不对称 C - H 伸缩模, 以及吸附态分子氢 H₂(a) 的 H - H 伸缩模。

关键词: 多壁碳纳米管; H₂ 在碳纳米管上吸附; Raman 光谱; 紫外 - 可见 Raman 光谱
中图法分类号: O647.32 **文献标识码:** A

Raman Spectra of Carbon Nanotubes and Their H₂ - Adsorption Systems

ZHANG Hong-bin, ZHOU Zhen-hua, DONG Xin, LIN Guo-dong,
CHEN Tong, LIAO Yuan-yan(Dept. of Chem. & State Key Lab of Phys. Chem. for Solid Surfaces,
Xiamen Univ., Xiamen 361005, China)

Abstract: With an UV - Vis Raman System, Raman spectra have been taken on two kinds of multi - walled carbon nanotubes (MWCNTs), prepared from catalytic decomposition of CO and CH₄ on a Ni - Mg - O catalyst, respectively, and their H₂ - adsorption systems. The Raman peaks at 1580 and 1416 cm⁻¹ observed on the MWCNTs could be ascribed to the fundamental frequencies of G and D (induced by defects) modes, and the peaks at 2832, 2996, 3160 and 4412 cm⁻¹ may be assigned to the second - order (2D, D + G, 2G) and triad (2D + G) combination frequencies of the D and G modes, respectively. The results also indicated that ad-

* 收稿日期: 2001-07-31

基金项目: 国家自然科学基金(50072021); 教育部科技重点(99069); 福建省自然科学基金重大(2001H017)

sorption of H₂ on the MWCNTs occurred in two forms, non - dissociated and dissociated, and the observed Raman peaks at 2850, 2967 and 3950 cm⁻¹ may be assigned to symmetric C - H stretch of CH₂, asymmetric C - H stretch of CH₃, and H - H stretch of adsorbed molecular hydrogen H₂(a), respectively.

Key words: Carbon - nanotubes; H₂/MWCNTs adsorption system; UV - Vis Raman spectra

碳纳米管(Carbon Nanotubes, 简称为 CNTs, 下同)是近年来引起高度兴趣的一类新奇纳米碳素材料^[1, 2]。典型的 CNTs 是由碳六元环组成的类似于石墨的平面、按一定方式叠合而成的纳米级管状结构。迄今发现 CNTs 有单层壁(Single Walled)的(简称为 SWCNTs, 下同)和多层壁(Multiple Walled)的(简称为 MWCNTs, 下同)两大类;前者直径约一纳米,后者外径可达数十纳米。鉴于这类新奇管状纳米碳素材料在氢及其它某些气体的储存、复合材料、电子器件、场发射、催化剂载体材料与吸附分离介质等科技领域有许多现实或潜在的重要用途,自 1991 年 CNTs 首次被发现以来,有关 CNTs 的研究在国际上迅速形成热潮。大量实验和理论研究工作致力于弄清它们的结构、电子性质以及它们的生成条件;如何优化选择制备参数,实现对 CNTs 的形貌结构、管径大小及其均匀程度、管壁晶体化程度、比表面积、电导率等物化性能的选择控制,有许多科学和技术上的问题急待解决,研究活动十分活跃^[1-4]。

有关 CNTs 的 Raman 光谱研究,SWCNTs 方面的报道较多,MWCNTs 的较少^[5-10]。我们前文^[5]报道 MWCNTs 的谱学表征时曾报道其 Raman 光谱。本文利用紫外 Raman 光谱方法,对分别以 CO 和 CH₄ 为碳源、由化学催化法制备的两种 MWCNTs 以及它们相应的 H₂ - 吸附体系进行表征研究,其结果对于深入了解这类 MWCNTs 材料对光的散射特性以及它们对 H₂ 的吸附行为有重要意义。

实 验

MWCNTs 由本研究组研发的专利技术^[3],在单管单程产率 ~ 50g 合成水平上制备。纯化后的 MWCNTs 经 TEM, SEM, HRTEM, XRD, O₂ - TPO, N₂ - BET 等物理化学方法观测、表征,表明其外径在 15 - 45 nm (CH₄ - 基)或 10 - 40 nm (CO 基)范围,内径 ~ 3 nm,管长为数十微米甚至数毫米;比表面积为 ~ 130 m²/g (CH₄ - 基)或 ~ 200 m²/g (CO - 基);碳纳米管产物含碳量 99%,总碳量中石墨状碳含量 85%。氢吸附试样的制备系将待测 MWCNTs 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 H₂(纯度 99.999%),加压至 2.0MPa,保持 2h 后卸至常压,用 He 作为吹扫气吹扫 2h 后,供作 Raman 光谱观测之用。

紫外 Raman 光谱实验在 Renishaw UV - Vis Raman System 1000R 仪器上进行,以 Kimmon IK3201 R - F He - Cd 激光器产生的 325nm 线作为激发源,功率 20mW,放大镜倍数为 40 或 15,狭缝宽度 50μm。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。

结果与讨论

实验结果表明,由于 MWCNTs 试样及相对应 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;稍为不同的是: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/噪比也较高。鉴此,下文示出的 Raman 谱图均是直接置试样于样品台上进行观测的结果。

1. MWCNTs 的 Raman 光谱

图 1a 示出新鲜制备并经纯化的 MWCNTs(CO - 基)的 Raman 光谱(谱图分两段示出,2000 - 5000 cm^{-1} 频段纵坐标作了适当放大,以利于有关弱峰的分辨)。显然,2331 cm^{-1} 处的 Raman 峰系源于光路上空气中分子氮的 N - N 伸缩模(它可作为仪器波数尺度的内标); $\sim 805 cm^{-1}$ 峰则可归属于支撑试样石英片表面桥式氧 Si - O - Si 的伸缩模。源自于该试样的主强和次强特征 Raman 峰分别出现在 1580 和 1416 cm^{-1} 处,另在 2832, 2996, 3160, 和 4412 cm^{-1} 处还出现若干强度较弱的谱峰。经与这一波数范围石墨的(1580 cm^{-1})和低序碳的(1580 和 1346 cm^{-1})特征 Raman 峰作比较,可知 MWCNTs(CO - 基)的 Raman 谱更接近于低序碳的,这与 XRD 测试所揭示的、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],所观测 CNTs 在 1580 cm^{-1} 处的最强峰可归属于类高序石墨的基频模 G;1416 cm^{-1} 处的次强峰可归属于缺陷诱导类高序石墨的基频模 D;2832, 3160 和 2996 cm^{-1} 处的弱峰很可能分别为 D 和 G 的二倍频 2D 和 2G,以及它们的二阶组合频 D + G 所贡献;4412 cm^{-1} 峰则可合理地指认为 2D + G 三阶组合频。值得指出的是,本文观测到的属于缺陷诱导类高序石墨基频模 D 相对于文献^[11]报道的($\sim 1350 cm^{-1}$)蓝移了 $\sim 66 cm^{-1}$,这可能与不同方法(文献^[11]为直流碳弧放电法,本文为化学催化生长法)制备的碳纳米管,其管壁结构石墨化程度有别、缺陷的种类和数量存在差异有关;也与所用光谱仪激光入射频率有关。

图 2a 为新鲜制备并经纯化 MWCNTs(CH_4 - 基)试样的 Raman 光谱,特征 Raman 峰出现在 1580, 1416, 2850, 2978, 3160, 和 4412 cm^{-1} 处。这些谱峰的峰形特征、位置以及它们的相对强度与 MWCNTs(CO - 基)的十分相近。基于上文述及的理由,峰 1580 和 1416 cm^{-1} 可分别归属于类高序石墨的基频模 G 和缺陷诱导基频模 D;峰 4412 cm^{-1} 可同样合理地指认为 2D + G 三阶组合频。

有关 2850 - 2978 - 3160 cm^{-1} 区谱峰的指认,其情形则稍复杂些。我们前文^[3-5]曾指出,以 CO 为碳源、经催化分解长成 CNTs 的反应过程与以 CH_4 为碳源的情形有所不同:前者在气 - 固相界面的反应为 $2 CO(g) \rightarrow C + CO_2(g)$,气相副产物是 CO_2 ;后者在气 - 固相界面的反应为 $CH_4(g) \rightarrow C + 2H_2(g)$,气相副产物是 H_2 。已知 H_2 在这类多壁碳纳米管上的吸附有两种形式,即:非解离吸附分子氢 $H_2(a)$ 和解离吸附生成含氢表面物种 $CH_x(x=3, 2, 1)$ ^[11]。因此,所观测到的 2850 - 2978 - 3160 cm^{-1} 区的 Raman 峰,除可能包含基频 D 和 G 的二倍频以及它们的二阶组合频的贡献外,也可能包含分别来自表

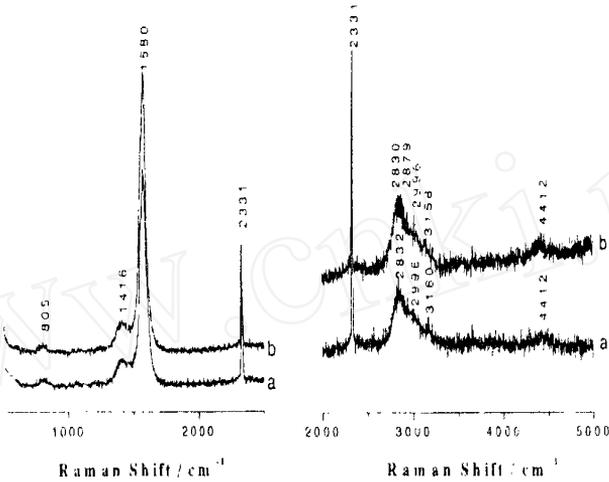


Fig. 1 Raman spectra of : a) MWCNTs(CO - based) prepared and purified freshly; b) H₂/MWCNTs (CO - based).

面 CH₂ 和 CH₃ 基的对称和不对称 C - H 伸缩振动的贡献 (正烷烃类 - CH₂ 和 - CH₃ 基的对称/不对称 C - H 伸缩频率可期分别为 $\sim 2850/\sim 2920$ 和 $\sim 2883/\sim 2967$ cm⁻¹[12]), 它们部分相互重叠而难以辨认。为消除属于表面 CH_x物种的那部分贡献,以显露这一波数段真正属于碳纳米管基质的特征 Raman 峰的位置及形貌,遂将试样作高温(973 K)氢脱附处理,而后降至室温作 Raman 光谱观测,结果示如图 2c;所得 Raman 谱在 2832, 2996 和 3160 cm⁻¹处的特征峰的峰形、位置及其相对强度与 MWCNTs(CO - 基)试样的(见图 1a)相当接近,它们可同样合理地分别归属于上述二阶 Raman 模 2D, D + G 和 2G 的贡献。

2.2 H₂/MWCNTs 吸附体系的 Raman 光谱

H₂/MWCNTs(CO - based)和 H₂/MWCNTs(CH₄ - based)吸附体系的 Raman 光谱示如图 1b 和图 2b。将 H₂/MWCNTs(CO - based)体系的 Raman 谱(图 1b)与相应基质 MWCNTs(CO - based)的(图 1a)作比较,原归属于 MWCNTs 类石墨结构特征基频 Raman 峰的位置和形貌无明显变化,另属于表面含氢吸附物种 CH_x(x = 3, 2, 1)的特征 Raman 峰的强度虽稍有提高但不够明显,这暗示 H₂ 吸附所产生的表面含氢吸附物种的浓度相当有限。

H₂/MWCNTs(CH₄ - based) 吸附体系的情形(见图 2b)看来有所不同。与相应基质 MWCNTs(CH₄ - based)的(见图 2c)相比,峰 2850, 2967 cm⁻¹的强度明显增加,在 3950 cm⁻¹处还观测到强度甚弱、可归属于分子态吸附氢 H - H 伸缩的 Raman 峰,暗示 H₂ 在 MWCNTs(CH₄ - based)上的吸附有两种形式:非解离吸附分子氢 H₂(a) 和解离吸附生成

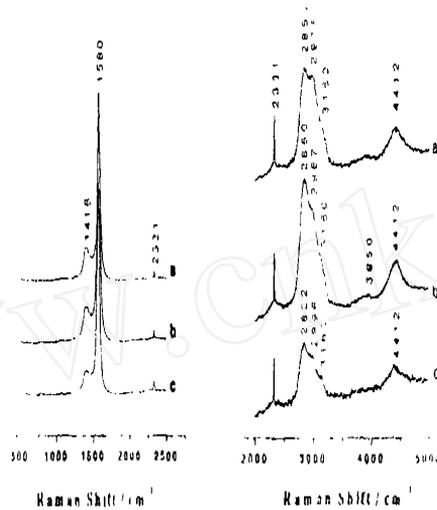


Fig. 2 Raman spectra of : a) MWCNTs(CH_4 - based) prepared and purified freshly; b) H_2 /MWCNTs(CH_4 - based); c) MWCNTs(CH_4 - based) after desorption - treatment of H- containing ad - species at 973 K followed by cooling down to R. T.

含氢表面物种 CH_x ($x = 3, 2, 1$)。

从两类 MWCNTs 结构上的差异来考虑,上述二 H_2 /MWCNTs 吸附体系表面氢吸附物种及其浓度的明显差别并不难理解。由前文^[3-5]可知,CO - 基 MWCNTs 系由一层层具有类石墨片状结构的圆柱形面围绕管轴叠合而成,类石墨层面取向与管轴平行(谓之“平行型”),管的外表面即为类石墨平面,表面 C 原子价键饱和度较高,悬键少,对氢的吸附能力较弱;而 CH_4 - 基 MWCNTs 系由一片片具有类石墨片状结构的缺顶圆锥形面沿管中心轴线叠合而成,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,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,它们的价键饱和度较低,富含悬键电子,可通过吸附氢原子或氢分子而达到价键饱和,于是在这后一类 H_2 /MWCNTs 吸附体系,存在着可观量的表面吸附分子氢 H_2 (a) 和含氢吸附物种, CH_x ($x = 1, 2, 3$)。

参考文献:

- [1] De Jong K P and Geus J W. Carbon nanofibers: catalytic synthesis and applications [J]. Catal. Rev. - Sci. Eng., 2000, 42:481 - 510.
- [2] Ebbesen T W (ed.). Carbon nanotubes; preparation and properties [M]. CRC Press, New York, 1997.
- [3] Chen P, Zhang H B, Lin G D, et al. Growth of carbon nanotubes by catalytic decom-

- position of CH₄ or CO on a Ni - MgO catalyst [J]. CARBON, 1997, 35 (10 - 11) : 1495 - 1501;及:过渡金属催化剂及用于制备均匀管径碳纳米管的方法. 中国发明专利, ZL 96 1 10252.7.
- [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] 陈萍,张鸿斌,林国栋等. 催化裂解 CH₄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
- [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
- [11] 林国栋,周振华,董鑫,张鸿斌. H₂ 在碱金属修饰碳纳米管基材料上的吸 - 脱附特性[M]. <新世纪的催化科学与技术> 第 10 届全国催化学术会议论文集, 钟炳 等主编, 山西科学技术出版社, ISBN 7 - 5377 - 1763 - X, 2000, p.955 - 956.
- [12] Dollish F R, Fateley W G, Bentley F F. Characteristic Raman frequencies of organic compounds [M]. John wiley, New York, 1974.