

碳纳米管的表面修饰及 FTIR, Raman 和 XPS 光谱表征

吴小利^{1,2}, 岳涛^{1*}, 陆荣荣¹, 朱德彰¹, 朱志远¹

1. 中国科学院上海应用物理研究所, 上海 201800
2. 中国科学院研究生院, 北京 100039

摘要 用红外、拉曼光谱、X射线光电子能谱(XPS)研究了水热条件下碳纳米管在不同氧化剂中的表面修饰过程。结果表明水热条件下可以成功地实现碳纳米管的表面修饰,而且,通过控制反应条件可以改变反应产物中官能团的种类和数量。

主题词 碳纳米管; FTIR 光谱; Raman 光谱; XPS 光谱

中图分类号: TB383 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2005)10-1595-04

引言

碳纳米管自发现以来因其优良的力学、电学和热学性能受到广泛的关注^[1]。在碳纳米管的应用研究过程中,表面修饰逐渐成为一个新的研究课题,通过碳纳米管的表面修饰可以增加它在结构复合材料中的分散性,改良碳纳米管光学复合材料的发光特性,制备基于碳纳米管的生物探针等^[2]。碳纳米管的氧化在碳纳米管表面修饰过程中有相当重要的作用,在氧化过程中引入的羟基、羧基等官能团可以使碳纳米管进一步与其它化学试剂进行反应,如:用带有羧基的碳纳米管与胺基化合物反应得到的功能化碳纳米管可以用作化学纳米探针^[3,4]以及结构复合材料的添加剂^[5]等。本文在水热条件下在不同的时间和温度下用各种氧化剂对碳纳米管进行了表面修饰,并利用红外和 X 射线光电子能谱表征了氧化后样品的化学结构,并用拉曼光谱研究了它的物理结构。

1 试验部分

1.1 试剂与仪器

试剂:碳纳米管(深圳纳米港有限公司),其他各种化学试剂均为分析纯。

仪器:美国 NICOLET 公司 NEXUS 470 Fourier 变换红外光谱仪, KBr 压片,波数范围 4 000~400 cm^{-1} 。LabRam-1B Raman 光谱仪,激光频率为 632.8 nm (He-Ne laser)。英国 VG 公司 MicroLab MK II 型 X 射线光电子能谱仪,辐射能量 Mg Ka(1 253.6 eV),X 射线能量 300 W。

1.2 试验方法

在每次试验中,将 20 mg 的碳纳米管和反应试剂充分搅拌后密封于水热反应釜中,将反应釜置于恒温箱,静置所需时间后快速冷却至室温。所得样品用去离子水洗涤多次,用孔径为 200 nm 的滤膜过滤,50 $^{\circ}\text{C}$ 真空条件下烘干备用。

分别用 3 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 稀硝酸,0.1 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 高锰酸钾溶液,30% 双氧水与碳纳米管进行反应。反应样品和条件列于表 1 中。在稀硝酸氧化中,对不同的反应时间,温度进行了试验。

Table 1 Samples and treatment conditions

samples	reagents	time/h	temperature/ $^{\circ}\text{C}$
H3	HNO_3 (3 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	3	180
H6	HNO_3 (3 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	6	180
H10	HNO_3 (3 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	10	180
T120	HNO_3 (3 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	8	120
T180	HNO_3 (3 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	8	180
K9	KMnO_4 (pH 9)	2	180
B12	H_2O_2	8	180

2 结果与讨论

2.1 样品的 FTIR 光谱

图 1 是用不同氧化剂处理碳纳米管的红外光谱。未处理的碳纳米管有 3 个明显的峰,分别在:1 184, 1 574, 3 433 cm^{-1} 。其中,1 574 cm^{-1} 处的振动峰是碳纳米管管壁的 E_{1g} 振动模,它表明碳纳米管石墨结构的存在。而 3 433 cm^{-1} 处的峰对应于羟基的振动峰,可能是在原始碳纳米管的提纯过程中引入了羟基。1 184 cm^{-1} 处的峰没有明确的归属。氧化

收稿日期:2004-05-25, 修订日期:2004-11-20

基金项目:国家自然科学基金(10375086)资助项目

作者简介:吴小利,1978 年生,中国科学院上海应用物理研究所硕士研究生 * 通讯联系人

后的碳纳米管都在 1720 cm^{-1} 附近出现一个新的峰,它是羧基中 —C=O 的振动峰,这表明在水热条件下,各种氧化剂可以成功地修饰碳纳米管,引入羧基这样的化学官能团。比较各谱线中 —C=O 峰与 1574 cm^{-1} 峰的相对强度,可以看出硝酸的氧化程度最高,高锰酸钾次之,双氧水最低。在样品 B12 中 2918 和 2844 cm^{-1} 处的双峰是亚甲基的振动峰,这说明在水热处理中部分样品烷基化,其形成原因有待进一步研究。

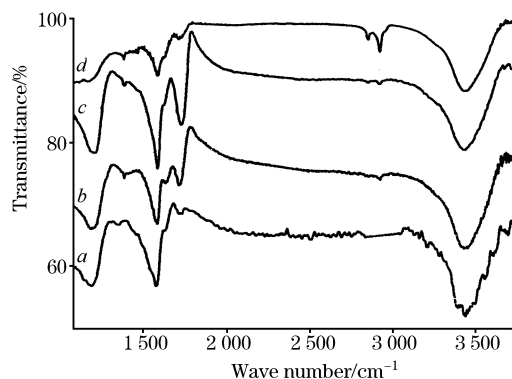


Fig. 1 FTIR spectra of CNTs oxidized by different reagents: a, the raw CNTs; b, K9; c, H6; d, B12

图 2 是稀硝酸中不同时间碳纳米管修饰的红外光谱图,随着反应时间的增加, —C=O 的峰发生了蓝移:当反应时间为 3, 6, 10 h 时,振动峰分别出现在 1714 , 1724 , 1736 cm^{-1} 处。 —C=O 峰随着条件变化发生移动的现象也出现在其他试验中。图 3 是不同温度下稀硝酸氧化碳纳米管的红外光谱,在 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下, —C=O 峰出现在 1731 cm^{-1} ,而其他条件相同时 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下,吸收峰出现在 1727 cm^{-1} 。在碳纳米管氧化过程中,羧基之间形成的氢键的变化是 —C=O 峰变化的主要原因^[6]。当羧基数量增多时,氢键更加活跃,使得 —C=O 峰发生红移。可见, —C=O 峰的位置与羧基数量有紧密的联系。而随着氧化条件的变化, —C=O 峰的移动表明了羧基数量的变化。所以,在水热条件下,可以比较容易地控制产物中官能团的数量。

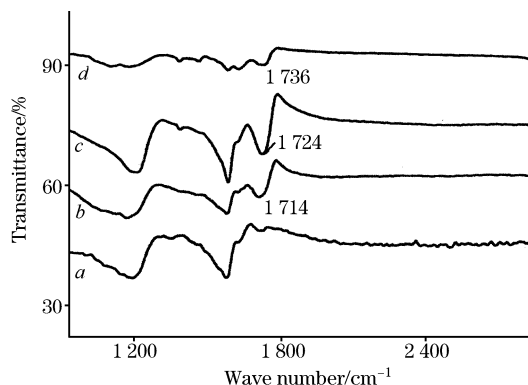


Fig. 2 FTIR spectra of CNTs oxidized by diluted nitric acid during different treatment time: a, the raw CNTs; b, T3h; c, T6h; d, T10h

2.2 X 射线光电子能谱 (XPS)

图 4 和图 5 分别是样品 H3 和 H6 XPS $\text{C}1s$ 谱,用 4 个高斯曲线对这两条曲线进行了拟合。高斯曲线的结合能分别在: 284.3 ± 0.2 , 285.0 ± 0.2 , 286.4 ± 0.2 和 (289.5 ± 0.2) eV。其中, 284.3 eV 对应于石墨结构中 C 的 sp^2 杂化结构, 285.1 eV 处的峰对应于 C 的 sp^3 杂化结构。而 286.4 和 289.5 eV 处的峰分别对应于 C 与 1 个和 2 个氧原子结合时的 $1s$ 电子的结合能。

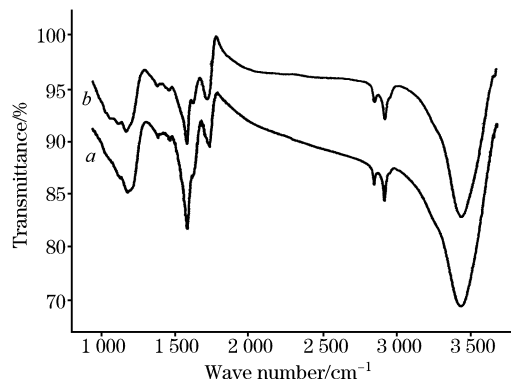


Fig. 3 FTIR spectra of CNTs oxidized under different temperature: a, T120; b, T180

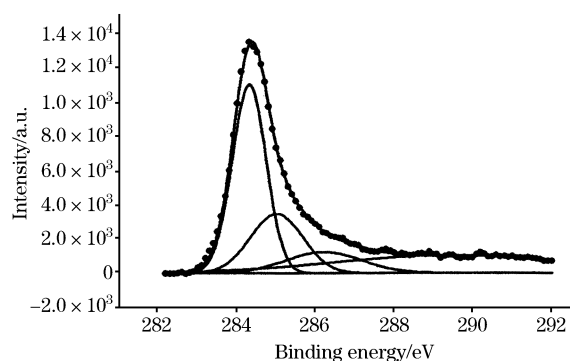


Fig. 4 $\text{C}1s$ spectra of H3

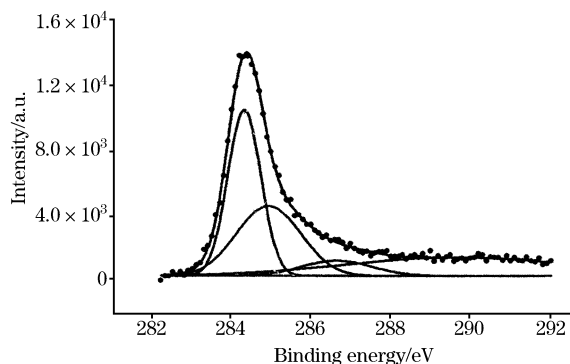


Fig. 5 $\text{C}1s$ spectra of H6

随着时间的增加,以 285.1 eV 为中心的组分百分比从 21.37% 增至 29.42% ,它对应于 C 的 sp^3 杂化结构增加,这说明碳纳米管上官能团数量随着反应时间的增加而有所增

加。286.4 eV 对应于 C 原子与一个氧原子结合时的结构 (C 原子与羟基的结合), 随着处理时间增加, 它的百分比从 10.50% 降至 8.25%, 也就是说随着处理时间的增长与羟基结合的 C 原子有所减少, 与此同时, 与 2 个氧原子结合的 C 原子百分比从 21.37% 增至 29.42%。

2.3 拉曼光谱

碳纳米管的拉曼光谱 (见图 6) 有两个显著的峰^[7, 8]: 1 570 和 1 320 cm^{-1} , 前者是 G 峰对应于碳纳米管上的石墨

结构, 后者为 D 峰, 对应于碳纳米管管壁的无序结构^[9]。表 2 中, 比较了几个样品的 G 峰与 D 峰的位置, 以及两者的相对强度。经过水热处理后, G 峰与 D 峰的强度之比显著降低。因为在碳纳米管功能化过程中, 官能团的引入是这一变化主要的原因, 可见, 水热处理成功地使碳纳米管功能化。这一结果与 XPS 的分析一致。同时, 值得注意的是在样品 H6 中, 降低的程度较大, 这与图 1 所得到的结论一致, 在硝酸中, 碳纳米管能够更好的氧化。

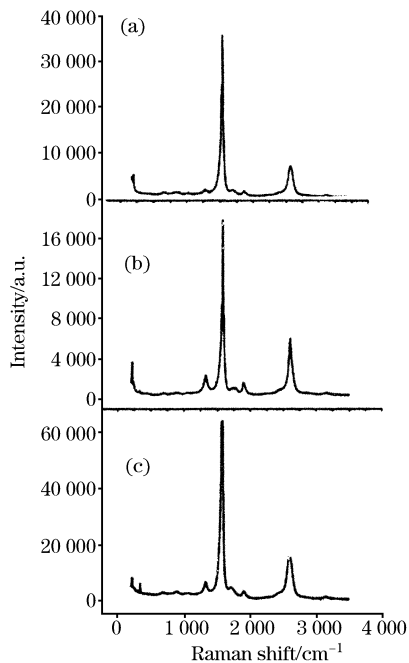


Fig. 6 Raman spectra of several samples: a, the raw CNTs; b, H6; c, K9

Table 2 The position and relative intensity of different samples

Samples	ω_D/cm^{-1}	ω_G/cm^{-1}	I_G/I_D
the raw cnts	1 319. 49	1 571. 39	34. 43
H6	1 325. 89	1 576. 66	9. 31
K9	1 323. 85	1 566. 67	13. 28

3 结 语

本文系统研究了水热条件下碳纳米管的表面修饰过程, 结果表明: 各种氧化剂在水热条件下都可以成功的功能化, 在这一过程中, 引入了羧基, 羟基等化学官能团。在功能化过程中, 碳纳米管管壁上 C 的 sp^3 杂化结构随着功能化程度的增强而增加。通过控制反应的条件如: 温度, 填充度, 时间等参数可以改变引入官能团的数量。

碳纳米管的研究是当前的热点课题, 本文得到一些新的成果, 很有意义。类似的工作可参阅文献[10]。

参 考 文 献

- [1] Iijima S, Nature, 1991, 354: 56.
- [2] LIU L Q, GUO Zh X, DAI L M, et al. Chinese Science Bulletin, 2002, 47(6): 44.
- [3] Wong S S, Joselevich E, Lieber C M, et al. Nature, 1998, 394: 52.
- [4] Wong S S, Woolley A T, Lieber C M, et al. J. Am. Chem. Soc., 1998, 120(33): 8557.
- [5] Urszula Dettlaff-Weglikowska, Jean-Michel Benoit, et al. Current Applied Physics, 2002, 2: 497.
- [6] Zhang J, Zou H L, Qing Q, et al., J. Phys. Chem., B, 2003, 107: 3712.
- [7] WANG Yu-fang, CAO Xue-wei, LAN Guo-xiang(王玉芳, 曹学伟, 蓝国祥). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2000, 20(2): 180.
- [8] HE Yan-yang, ZHANG Hai-yan, WU Chun-yan, ZHU Yan-juan, LIANG Yuan-bo, CHEN Yi-ming(何艳阳, 张海燕, 伍春燕, 朱燕娟, 梁远博, 陈易明). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2002, 22(4): 584.
- [9] Jose M Calderon Moreno, Srikanta S Swamy, Takahiro Fujino, et al. Chemical Physics Letters, 2000, 329: 317.
- [10] ZHANG Hong-rui, DING Pei, GUO Xin-yong, et al(张红瑞, 丁佩, 郭新勇, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2004, 24(5): 569.

Hydrothermo-Assisted Functionalization, FTIR, Raman and XPS Spectra Characterization of Carbon Nanotubes

WU Xiao-li^{1,2}, YUE Tao^{1*}, LU Rong-rong¹, ZHU De-zhang¹, ZHU Zhi-yuan¹

1. Chinese Academy of Sciences, Shanghai Institute of Applied Physics, Shanghai 201800, China
2. Graduate School, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China

Abstract The chemical functionalization process of carbon nanotubes(CNTs) by hydrothermal treatments was investigated systematically under various reaction conditions, including different reagents, treatment time, and temperature. The treated samples were characterized by the FTIR, XPS and Raman spectroscopy. The results revealed that the hydrothermal technology is an effective method for the functionalization of CNTs and the control of the resulting chemical groups.

Keywords Carbon nanotube; FTIR spectra; Raman spectra; XPS spectra

(Received May 25, 2004; accepted Nov. 20, 2004)

* Corresponding author