

酸处理对多壁纳米碳管形态的影响

李艳亮 程 斌 沈曾民*

(北京化工大学碳纤维及复合材料研究所,北京 100029)

摘 要: 文中研究了酸处理对多壁纳米碳管形态的影响。分别用浓硝酸及浓硫酸和浓硝酸混合酸对未经石墨化多壁纳米碳管(MWCNTs)和石墨化多壁纳米碳管(MWGN Ts)进行处理,讨论了不同处理时间,不同酸体系对不同碳管的处理效果,并采用 TEM 对其进行形态分析。结果发现,用硝酸长时间处理 MWCNTs 使纳米碳管发生短切,长径比变小,并且侧壁被整层剥离,管壁变薄;硝酸对 MWGN Ts 的短切与剥离现象不明显。硝酸和硫酸的混合酸在 0.5 h 内就可以将 MWCNTs 氧化殆尽,而使 MWGN Ts 氧化殆尽则需要 2 h。在短切过程伴随着可以将多壁纳米碳管的管壁整层剥离的现象,用硝酸处理 MWCNTs 时该现象比较明显,处理 MWGN Ts 时效果不明显;而混酸的氧化速度太快,处理两种多壁纳米碳管过程中的短切与剥离现象均不明显。

关键词: 多壁纳米碳管;酸处理;短切;剥离

中图分类号: TB383

纳米碳管是日本电镜专家 Iijima 于 1991 年首先发现的^[1]。近年来,随着纳米碳管工程应用的研究,催化裂解法制得的多壁纳米碳管(MWNTs)因能大批量生产而显示出工业应用前景。但通常制备的 MWNTs 表面含有不少杂质如非晶碳无定形碳、石墨颗粒、催化剂等,而且有的 MWNTs 过长形状不规则,这些都降低了 MWNTs 的有效表面积,甚至使 MWNTs 相互粘连成团,丧失了纳米结构的特性,从而影响了 MWNTs 的应用^[2-3]。因此必须对其进行表面处理除掉非晶碳等杂质。酸处理 MWNTs 能除掉非晶碳并将过长的 MWNTs 切短,高温石墨化可以将非晶碳转化成晶态碳两者都是 MWNTs 纯化的有效方法。

1994 年,Green 等人^[4]发现,利用浓硝酸对纳米碳管进行处理可以得到开口的纳米碳管;1998 年 R. Smally 等人^[5]研究了单壁纳米碳管(SWNTs)的切割方法,用浓硫酸和浓硝酸的混合酸氧化单壁纳米碳管,并将之裁剪成 150~800 nm 的“短管”。清华大学王正元等^[6]用红外光谱研究了硝酸处理对 MWNTs 表面羧基化的影响,发现煮沸的硝酸可使纳米碳管表面产生羧基;他们采用 CVD 法,以乙烯

为碳源在 700 ℃ 下生成 MWNTs,并认为随着用硝酸处理时间的增加,羧基含量会有所增加,但处理时间不宜超过 2 h,否则会出现羧基含量下降和 MWNTs 被全部氧化的现象。中南工业大学杨占红等^[7-8]采用电弧法制备 MWNTs,并深入研究了用混酸处理 MWNTs,发现浓硫酸与浓硝酸体积比为 3:1、反应时间 0.5 h 可使纳米碳管纯化的较为彻底。

本文采用本实验室自行设计的喷雾装置用催化裂解法制得纳米碳管(MWCNTs)^[9]并经过高温处理得到石墨化纳米碳管(MWGN Ts)。在不同的时间下分别用浓硝酸和浓硫酸与硝酸的混合酸进行处理,并用 TEM 观察处理效果。发现在对这种 MWCNTs 表面进行酸处理除去非晶碳的同时,硝酸长时间处理(>15 h)使得碳管长度变短侧壁发生剥离,但它不能承受硝酸和硫酸混和酸的氧化。硝酸处理仅仅切开 MWGN Ts 的端口,而硝酸和硫酸混和酸在短时间内即可使其发生短切。

1 实验部分

硝酸浓度,2.6 mol/L,北京顺义县李遂化工厂生产;硫酸,98%,北京化工厂生产。

多壁纳米碳管(MWCNTs & MWGN Ts)的制备:以苯为碳源,二茂铁为催化剂,含硫化物为助催化剂,在氢气和氮气流量分别为 3 000~6 000 cm³/s 和 400~800 cm³/s,反应温度为 1 160~1 170 ℃ 的条件下进行催化裂解反应,采用竖式炉催化裂

收稿日期:2003-11-26

第一作者:女,1977 年生,硕士生

* 通讯联系人

E-mail: zengmshe @public. bta. net. cn

解喷雾法进行制备。所制备的多壁纳米碳管(MWCNTs)经过 2 800 °C 高温处理可得到石墨化纳米碳管(MWGN Ts)。

碳管的前期处理:在丙酮中超声分散 30 min,浸泡 24 h 后过滤。然后反复用干净丙酮重复上述过程 4 ~ 5 次,纳米碳管使用前再过滤、烘干。

酸处理:经过前期处理的 MWCNTs 在酸中回流。回流结束后用倾析法弃去上层液体,下层黑色固体用含 0.2 % (体积分数)的 Triton X-100 表面活性剂的去离子水制成悬浮液。用 0.65 μm 的偏二氟乙烯滤膜和膜过滤器收集膜上滤出物。重复上述过滤过程,直到膜过滤器中的水为中性^[10]。

测试:用日立 H-800 透射电子显微镜(TEM)观察纳米碳管形态结构。

2 结果与讨论

2.1 时间对酸处理 MWCNTs 的影响

表 1 用硝酸回流处理纳米碳管,时间从 1 ~ 24 h

不同时间下碳管的回收率。从表 1 中可以看出,用硝酸对 MWCNTs 进行短时间(≤ 15 h)处理,回收率是 100 %,随着反应时间的增加(> 15 h),回收率逐渐降低。

表 1 用硝酸处理 MWCNTs
Table 1 Treatment of MWCNTs with HNO₃

t/h	回收率/ %	t/h	回收率/ %
1	100.0	18	67.8
2	100.0	20	60.0
3	100.0	22	59.0
15	100.0	24	15.0

注: $m_{\text{MWCNTs}}/V_{\text{HNO}_3} = 1 \text{ g}/150 \text{ mL}$ 。

由纳米碳管的 TEM 照片(图 1)可知,未经过处理的纳米碳管管壁厚,带端头,内径很小(图 1);硝酸处理 2 h 后,纳米碳管的端头被切开;硝酸处理 15 h 的后,管壁的厚度有所改变,纳米碳管被切短;24 h 后,纳米碳管明显被切割成短管,内壁和外壁都被整层的剥离,使得内径增大、外径变小、管壁变薄。

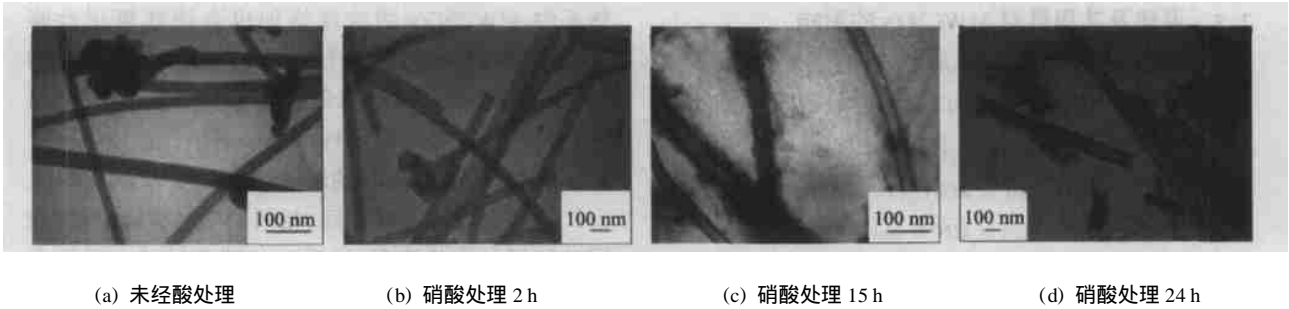


图 1 酸处理前后 MWCTs 的 TEM 图

Fig. 1 TEM image of MWCTs before and after acid treatment

图 2 对大量硝酸处理前后 MWCNTs 的 TEM 图中管径进行统计,主要统计了酸处理前和管径变化比较明显的硝酸处理 24 h 时纳米碳管的外直径和内直径分布的数值。图 2a、图 2b 分别是酸处理前 MWCNTs 外径和内径大小的统计分布;图 2c、图 2d 则分别是硝酸处理 24 h 时 MWCNTs 外径和内直径的统计分布。酸处理前(图 2a),MWCNTs 外径主要分布在 60 ~ 95 nm,也有少部分 100 nm 以上的粗管和 50 nm 以下的细管。而酸处理 24 h 后(图 2c),MWCNTs 外径的分布区域明显缩小,主要集中在 60 ~ 75 nm 之间。相对于外径的变小,MWCNTs 的内径却在变大。图 2b 中酸处理前 MWCNTs 的内径以 20 ~ 30 nm 为主,其中不乏内径更小的细管;而图 2d 中酸处理 24 h 后内径分布区

域在扩大,主要集中在 27.5 ~ 42.5 nm。
纳米碳管是由多个碳原子六方点阵的同轴圆柱面套构成的空心小管,端部由五边形排列的碳原子封顶。用强氧化性酸处理纳米碳管时,端头首先被切掉^[4]。然后酸就能够渗透到 MWCNTs 的层壁间,将结构不规整的外管壁和内管壁的壁层氧化掉。导致了 MWCNTs 外径变小,内径变大,管壁变薄。随着管壁不断被氧化剥离,管壁越来越薄,到一定程度后,在碳管的薄弱处发生断裂。
纳米碳管不断被氧化剥离,因此,回收率随酸处理时间的延长不断减少。但是,酸处理 24 h 时回收率急剧下降,这里面除了有碳管被不断氧化的原因外,还有切割后的 MWCNTs 的长度小于所用滤膜的孔径无法回收的因素。

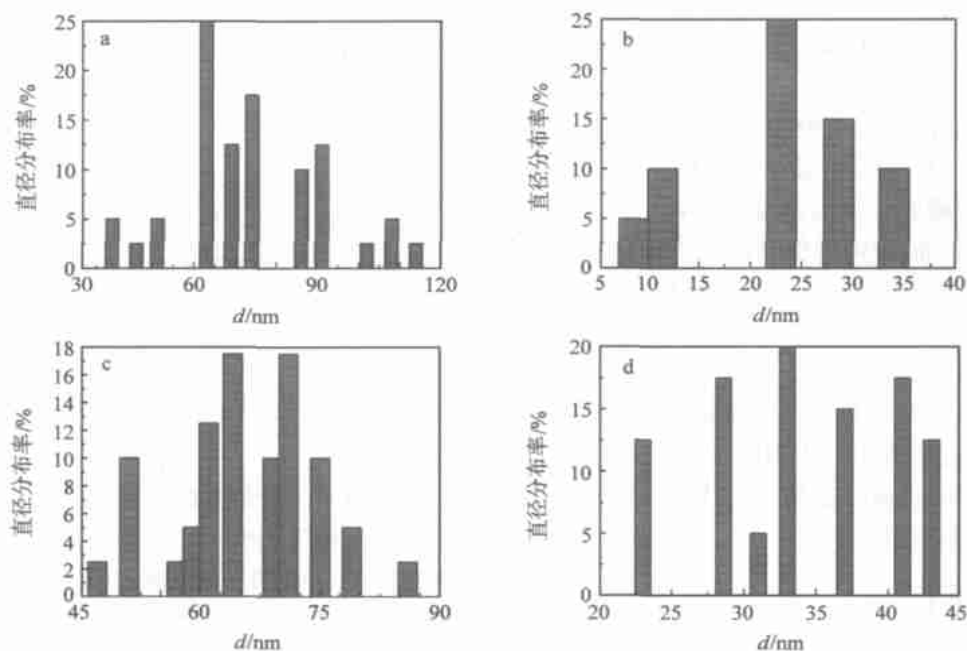


图 2 多壁纳米碳管管径统计分布图

Fig. 2 Histograms of MWCNTs diameter after nitric acid treatment for 24 h

2.2 混酸及其用量对 MWCNTs 的影响

分别考查用 HNO_3 体系和 $V_{\text{HNO}_3}/V_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 1/3$ 的混酸体系处理对 MWCNTs 的影响,结果见表 2。

表 2 分别用硝酸和混酸处理 MWCNTs

Table 2 Treatment of MWCNTs with HNO_3 and mixed acid of HNO_3 and H_2SO_4

样品	$m_{\text{MWCNTs}}/\text{g}$	$V_{\text{HNO}_3}/\text{mL}$	$V_{\text{H}_2\text{SO}_4}/\text{mL}$	t/h	回收率/%
1	1.0	150.00	0.00	1.0	100.0
2	1.0	37.50	112.50	1.0	0.0
3	1.0	37.50	112.50	0.5	0.0
4	1.0	18.75	56.25	0.5	4.3

表 2 表明,样品 1 在硝酸体系中处理 1 h 时回收率为 100%,样品 2 在混酸体系中处理 1 h 时没有回收产物,回收率为 0。样品 3 也是在混酸体系中,处理时间仅为 0.5 h,仍然没有回收产物,回收率为 0。样品 4 所用混酸体系中混酸用量是样品 3 混酸用量的一半。此时回收率稍有提高,但产物很少,不足做一次电镜。

表 2 结果表明, $V_{\text{HNO}_3}/V_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 1/3$ 的混合酸的氧化性很强,远远大于单纯硝酸体系的氧化性。发生这一现象主要是因为硝酸和硫酸发生了协同效应,以至于混合酸的氧化作用明显增强^[7]。同时,

体系中 MWCNTs 的浓度增加也会使其氧化性降低。这主要是相同时间下由于 MWCNTs 的浓度增加使得结构上有缺陷的部分在酸中暴露的机会减小, MWCNTs 被氧化的程度就减弱了。

2.3 硝酸处理不同的纳米碳管

表 3 考查了相同时间、相同的纳米碳管质量、相同硝酸用量的条件下,用硝酸处理两种纳米碳管后的回收率。两种纳米碳管分别为:石墨化(MWGN Ts)或未经石墨化(MWCNTs)的样品。

表 3 用硝酸分别处理 MWGN Ts 和 MWCNTs

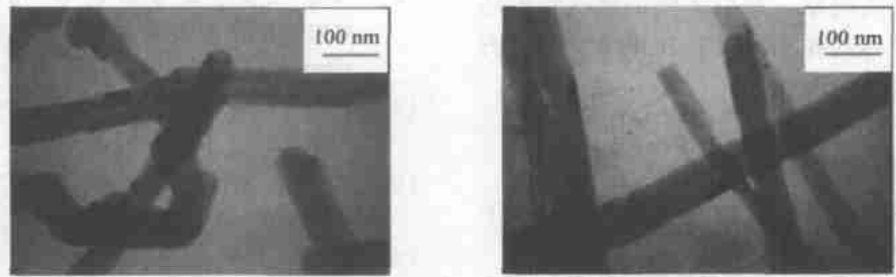
Table 3 Treatment of MWGN Ts and MWCNTs with HNO_3

样品	m/g	$V_{\text{HNO}_3}/\text{mL}$	t/h	回收率/%
MWGN Ts	1.0	150.0	24.0	100.0
MWCNTs	1.0	150.0	24.0	15.0

表 3 看出,在相同的条件下没有经过高温处理的 MWCNTs 的回收率只有 15%,而经过高温处理的 MWGN Ts 的回收率仍然是 100%。对比图 7 经硝酸处理 24 h 的 MWGN Ts 和图 4 经硝酸处理 24 h 的未石墨化 MWCNTs 可以看到,石墨化处理后的 MWGN Ts 只有少量的端头被打开,管壁几乎没有什么变化。发生这一现象的原因可能是由于石墨化过程中, MWCNTs 表面上的非晶碳、无定形碳、石墨

颗粒、催化剂等杂质被石墨化成 MWGNTs,而 MWGNTs 表面的结构缺陷减少,结构规整性好,单

纯用硝酸,不足以将其氧化得很彻底。如图 3 所示。



(a) 未经酸处理 (b) 硝酸处理 24 h

图 3 酸处理前后 MWGNTs 的 TEM 图

Fig. 3 TEM image of MWGNTs before and after acid treatment

2.4 混酸对石墨化碳管(MWGNTs)的影响

表 4 考查了混酸对石墨化碳管的氧化作用。

表 4 混酸处理 MWGNTs

Table 4 Treatment of MWGNTs with mixed acid of HNO₃ and H₂SO₄

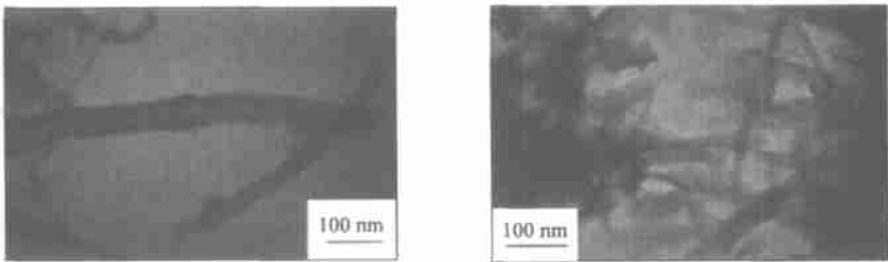
<i>m</i> _{MWGNTs} /g	<i>V</i> _{混酸} /mL	<i>t</i> /min	回收率/%
1.0	150	40	23.5
1.0	150	60	13.6
1.0	150	120	0

注： $V_{\text{HNO}_3}/V_{\text{H}_2\text{SO}_4}=1/3$ 。

表 4 表明 MWGNTs 在混酸中随处理时间的增加回收率下降。处理时间 60 min 回收率降低到

13.6 %。当延长处理时间到 120 min 后石墨化纳米碳管也能被氧化殆尽。即使如此,仍比表 2 中 MWCNTs 在混酸中 0.5 h 即被氧化耗用时间长。这一点也说明了 MWGNTs 比 MWCNTs 结构规整性好,比较难被氧化。

图 4 分别是用混酸处理石墨化碳管的 TEM 图片。MWGNTs 在混酸中处理 40 min (图 4a) 后出现了“竹节”样外貌,随后的短切断裂必将发生在这些“竹节”处。但是在该图片中剥离现象不是特别明显。随着混酸处理时间延长到 60 min (图 4b), MWGNTs 的短切和剥离使得该照片变得很模糊。比较图 1 d、图 4 d 可以看到,混酸处理 MWGNTs 40 min 几乎可以达到和用硝酸处理 MWCNTs 24 h 相



(a) 混酸处理 40 min (b) 混酸处理 60 min

图 4 经混酸处理的 MWGNTs 的 TEM 图

Fig. 4 TEM image of MWGNTs after mixed acid treatment

似的效果。

根据石墨化理论^[11],石墨化过程是将原碳管上以六角环形片状体大分子形式存在的非晶碳,在高温下逐渐互相平行并重叠,相邻距离不断缩小,使得原有的平面层之间的缝隙和孔消失的过程。石墨化虽然能使碳管侧壁环平面互相接近和合并,达到或接近石墨结构的规整排列状态,但是与化学气相沉积过程中直接由六方点阵碳原子形成的圆柱面还是

有所差别。在氧化性极强的混酸环境下,石墨化过程中弥合的非晶碳与原碳管侧壁之间的缝隙和孔这种结构缺陷,成为被混酸氧化短切的主要位置。

3 结论

多壁纳米碳管经过酸处理后表面纠结缠绕现象基本上可以消除。用硝酸长时间(> 15 h)处理本实验自制的多壁纳米碳管发生短切现象,在切短过程

伴随着管壁整层剥离的现象可以起到纯化的作用。而混酸的氧化速度太快,处理多壁纳米碳管时不容易观察到短切与剥离现象。开口多壁纳米碳管的增多,孔径的变大,使得其在填充材料和化学反应器方面的应用具有更大的可能性。

参 考 文 献

- [1] Iijima S. Helical microtubules of graphite carbon[J]. Nature, 1991, 354:56 - 58
- [2] 贾志杰. 碳纳米管/高分子复合材料的研究[D]. [博士学位论文]. 北京:清华大学,1999
- [3] 曹茂盛,曹传宝,徐甲强. 纳米材料学[M]. 哈尔滨:哈尔滨工程大学出版社,2002
- [4] Tsang S C, Chen Y K, Green M L H. A simple chemical method of opening and filling carbon nanotubes[J]. Nature, 1994, 372:159 - 162
- [5] Liu J, Rinzler A G, Smalley R E. Fullerene pipes[J]. Science, 1998, 280:1253 - 1256
- [6] 王正元,贾志杰,朱绍文,等. 用红外光谱研究硝酸处理对多壁纳米碳管表面羧基的影响[J]. 炭素技术, 1999(5):14 - 16
- [7] 杨占红,李新海,李 晶. 碳纳米管的纯化[J]. 中南工业大学学报,1999(4):389 - 391
- [8] 杨占红,李新海,王红强,等. 用空气氧化法高效纯化碳纳米管[J]. 新型炭材料,1999,14(2):67 - 70
- [9] 杨子芹,沈曾民,陈晓红,等. Co 催化热分解法制备弯曲状碳纳米管的研究[J]. 新型炭材料, 2000,15(2):34 - 38
- [10] 李 博,廉永福,顾镇南,等. 单层碳纳米管的化学修饰[J]. 高等学校化学学报,2000,21(11):1633 - 1635
- [11] 李圣华. 炭和石墨制品[M]. 北京:冶金工业出版社,1983

Effect of acid treatment on the morphology of multi-wall carbon nanotubes

Li Yan-liang Cheng Bin Shen Zeng-min

(Institute of Carbon Fibers and Composites, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The effect of acid treatment on the morphology of multi-wall carbon nanotubes was studied. The multi-wall carbon nanotubes (MWCNTs) and the graphitic multi-wall carbon nanotubes (MWGNTs) made by a catalytically floating method were treated with a nitric acid and a mixed acid of sulfuric acid & nitric acid. The effect of the time and acid system on the different carbon nanotubes were discussed and the results were characterized by TEM. The results indicate that the MWCNTs are cut and peeled after long time treatment by nitric acid and the walls of the carbon nanotubes are cut and peeled which results in mixed acid of the aspect ration decrease and the side-wall thinner. However, the MWGNTs are only opened at ends by nitric acid and the phenomena of cutting and peeling are not much clear. Compared with 2 h for the MWGNTs, a results in sulfuric acid/ nitric acid burned all the MWCNTs in much shorter time (0.5 h).

Key words: multi-wall carbon nanotubes; acid treatment; cutting; peeling

(责任编辑 朱晓群)