

# 官能团化碳纳米管的表征

金 劭<sup>1</sup> 冀伟中<sup>2</sup> 魏 飞<sup>2</sup> 张敬畅<sup>1\*</sup>

(1. 北京化工大学 理学院, 北京 100029; 2. 清华大学 化工系, 北京 100084)

**摘 要:** 采用不同酸处理方法对碳纳米管进行官能团化,并用酸碱滴定、红外光谱和拉曼光谱对碳纳米管进行表征。结果表明,酸处理后在碳纳米管表面引入羰基、羧基及羟基官能团,碳纳米管的缺陷程度、总酸量以及羧基含量取决于氧化温度、酸类型、处理时间和酸浓度;羧基的引入需要强氧化作用,总酸量和羧基含量随着氧化程度的增强而增加;可以通过控制处理条件改变碳管表面官能团的种类和数量。

**关键词:** 碳纳米管; 拉曼光谱; 缺陷程度; 官能团化

**中图分类号:** TB383

## 引言

碳纳米管(CNTs)是一类具有小直径,大长径比,大比表面积及具有优良导电、导热及电子传输性的纳米材料,在场发射、分子电子器件、复合增强材料、储氢材料、催化剂等众多领域取得了广泛应用<sup>[1-5]</sup>。但由于CNTs表面惰性,为了增强其与高分子主体的结合力或与负载金属的结合力,通常会通过表面修饰在CNTs的端口或侧壁上引入OH、C=O和COOH等官能团<sup>[6-9]</sup>。无机酸由于价廉且操作简便,常被用来对CNTs进行氧化及官能团化。虽然有大量文献报道<sup>[10-12]</sup>采用各种无机酸对CNTs官能团化的方法,但处理后样品的官能团化程度不同,CNTs被剪切的长短程度不同,产生缺陷程度不同等,这些因素均不利于重复前人工作数据及理解相关复合过程中导电与增强等效应。而CNTs的机械强度,导电性均取决于其结构的完美程度及较大的长径比,所以对CNTs进行可控制性的官能团化既是增强CNTs与主体结合力的关键,也是保持其结构完美性(对应于高机械性能和电子传输能力)的关键。但如何有控制性地引入表面官能团,既能在CNTs表面引入所需数量的官能团又能保持其结

构相对完整性的问题很少有人研究。

为了解决上述问题,本文使用纳米聚团流化床-化学气相沉积法(CVD法)制备的多壁碳纳米管<sup>[13]</sup>(外径8~15 nm,内径2~4 nm,长度达几十μm),在多种条件(如改变酸的种类,处理温度与时间)下进行CNTs的官能团化,通过酸碱滴定的方法,确定了酸类型对CNTs表面官能团种类的影响程度,并用红外光谱法对相关官能团进行了表征,通过拉曼光谱确定了不同的酸处理方法对CNTs结构的破坏程度的差别。这些结果有利于理解酸氧化CNTs的机理,并对CNTs的应用研究起到促进作用。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

CNTs,清华大学反应工程系提供;HCl、NaOH、浓H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、浓HNO<sub>3</sub>,分析纯,北京化工厂;NaHCO<sub>3</sub>,分析纯,中国医药公司;高纯氮气。

JSF7401F型扫描电镜和JOEL 2010型高分辨透射电镜,日本Joel公司;RM2000型显微拉曼光谱仪,英国Renishaw公司,激发波长514 nm;Nexus650型红外光谱仪,美国Nicolet公司;BS224S型电子天平,德国Sartorius公司;FE20K型pH计,瑞士梅特勒。

### 1.2 CNTs官能团化处理方法

由CVD法制备的原生碳管,标记为CNT-P;将5 g CNT-P分别加入到① 150 mL浓H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/浓HNO<sub>3</sub>(体积比为3:1)混合溶液中,55℃和120℃油浴中机械搅拌处理1 h;② 150 mL 2 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/4 mol/L HNO<sub>3</sub>(体积比为1:1)混酸中,100和120℃油浴中

收稿日期: 2010-03-08

基金项目: 国家自然科学基金(20736007/20606020);教育部跨世纪优秀人才计划(NCET-07-0489)

第一作者: 女,1970年生,讲师,博士生

\* 通讯联系人

E-mail: zhangjc@mail.buct.edu.cn

机械搅拌下冷凝回流 8 h; ③ 150 mL 浓  $\text{HNO}_3$  中, 120  $^{\circ}\text{C}$  机械搅拌下回流 1 h。处理过的碳管经冷却, 去离子水洗涤过滤至中性, 在洁净的烘箱中 120  $^{\circ}\text{C}$  下干燥 24 h, 得到样品, 分别标记为 CNT-CM-55、CNT-CM-120、CNT-DM-100、CNT-DM-120 和 CNT-N。

### 1.3 CNTs 样品的表征

采用扫描电镜和高分辨透射电镜观察处理前后 CNTs 形貌的变化。所得干燥的 CNTs 样品用显微拉曼光谱表征其缺陷程度, CNTs 的拉曼光谱中, 在 1340  $\text{cm}^{-1}$  具有相对强的 D 带, 在 1590  $\text{cm}^{-1}$  有 G 带, D 带和 G 带分别代表着无序和有序的碳堆积微结构。D 带和 G 带强度的比值 ( $I_D/I_G$ ) 可以用来表征碳纳米管上缺陷程度<sup>[10,14]</sup>,  $I_D/I_G$  数值越高, 碳纳米管上的缺陷越多。

采用原位红外观察 CNTs 上表面含氧基团, 分辨率为 4  $\text{cm}^{-1}$ 。

采用 Boehm's 滴定<sup>[15]</sup> 测定碳纳米管表面的总酸量和羧酸量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 官能团化前后 CNTs 的形貌变化

图 1 为原生碳纳米管 CNT-P, CNT-CM-55 和 CNT-CM-120 的扫描电镜图像。从图 1(a) 可知, 原生碳纳米管具有较大的长径比, 管长一般为几十  $\mu\text{m}$ , 呈松散聚团结构, 经过浓混酸 55  $^{\circ}\text{C}$  处理 1 h 后, 聚团结构被打破, 仍保持松散形态(图 1(b)), 当温度升高到 120  $^{\circ}\text{C}$ , 明显看到管长变短至几  $\mu\text{m}$ , 堆积致密, 但仍保持准一维的量子管腔结构(图 1(c))。

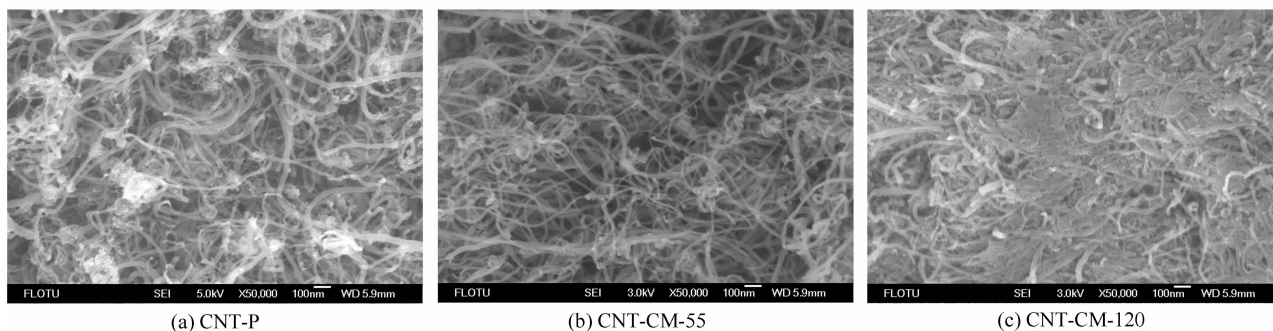


图 1 CNTs 的 SEM 照片

Fig. 1 SEM images of CNTs

图 2 为透射电镜图。从图 2(a) 可知原生碳纳米管管壁较为光滑, 残留少量无定形碳或催化剂颗粒。经过浓混酸 55  $^{\circ}\text{C}$  处理 1 h 后, 碳纳米管得到净化, 碳纳米管的结构保持完整, 在表面出现少量微孔的凸起和缺陷(图 2(b)), 当浓混酸 120  $^{\circ}\text{C}$  处理 1 h 后, 管的表面出现被侵蚀的现象, 管外壁变得粗糙, 缺陷部位增多, 还有部分石墨片脱落下来, 并可明显

看到开口管增多(图 2(c))。比较 CNT-CM-55 和 CNT-CM-120 发现, 随着氧化程度的加深, 碳管受破坏程度加重。在碳纳米管外壁除了六元环之外还存在一些五元环和七元环, 以及一些  $\text{sp}^3$  杂化的缺陷, 这些位置处于亚稳态, 易被氧化, 当氧化进行到一定程度, CNTs 就会从曲率较大的部位和缺陷处断开, 管长变短, 或在缺陷处发生石墨片剥落, 并在氧化过

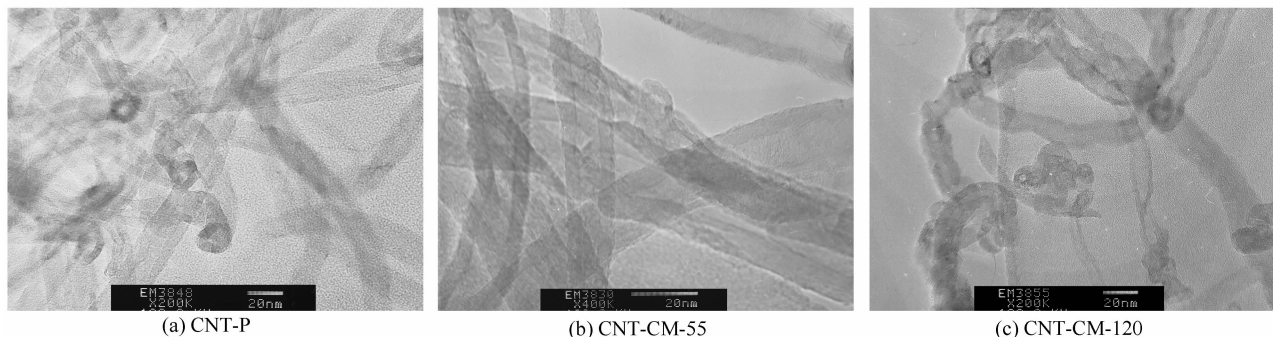


图 2 CNTs 的 TEM 照片

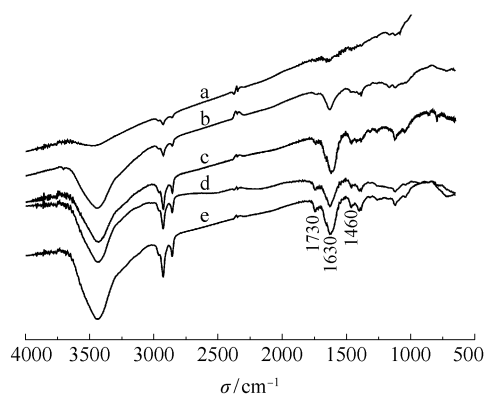
Fig. 2 TEM images of CNTs

程中由此引入—C=O 和—OH 等基团。

## 2.2 官能团化 CNTs 表面官能团分析

### 2.2.1 原位红外光谱

采用原位红外法对样品进行定性分析。CNTs 制成 KBr 压片放在原位红外池中,高纯 He 在 200 ℃ 吹扫 5 h 后,扣除空气背景扫描,得到官能团化的碳纳米管红外图,如图 3 所示。



a—CNT-P; b—CNT-N; c—CNT-DM-100; d—CNT-DM-120; e—CNT-CM-120

图 3 不同方法处理的 CNTs 红外光谱图

Fig. 3 FT-IR spectra of CNTs treated by different methods

图 3 中所有样品中在 3435、2923、2853、2350 和 1630  $\text{cm}^{-1}$  都有吸收峰。其中 3435  $\text{cm}^{-1}$  对应为 O—H 键的伸缩振动吸收峰,2350  $\text{cm}^{-1}$  为环境中  $\text{CO}_2$  的吸收峰,1630  $\text{cm}^{-1}$  为 C=C 伸缩振动吸收峰,对应碳纳米管骨架的吸收峰,是由于 CNTs 转折处或封口处的五元环或七元环而产生的 C=C 的伸缩振动所致。原生碳纳米管表面惰性,其表面的 OH (对于 3435  $\text{cm}^{-1}$ ) 可能为未能完全去除的吸附水所致。而经酸处理之后,样品中引入大量的—OH 与—COOH,其强度大幅度增强。经酸处理的碳纳米管样品还在 1460 和 1730  $\text{cm}^{-1}$  (对应为 C=O 伸缩振动吸收峰) 出现明显的吸收峰,说明经酸处理可在碳纳米管表面形成羧基、羟基、羰基等含氧基团。同时,1730  $\text{cm}^{-1}$  处吸收峰强度随着氧化程度的增强而增强,说明强氧化会生成更多的表面羧基。经酸处理以后,在 2923、2853 和 1460  $\text{cm}^{-1}$  处的峰 (这些峰对应为—CH<sub>3</sub>, —CH<sub>2</sub>—中的 C—H 键伸缩振动和变形振动吸收峰) 也逐渐增强,说明酸处理后碳纳米管表面  $\text{sp}^3$  杂化的碳增多,缺陷增多<sup>[16]</sup>。

### 2.2.2 Boehm's 滴定法

采用 Boehm's 滴定法,对表面官能团进行定量

分析。总酸量通过 NaOH 滴定得到,羧酸量通过  $\text{NaHCO}_3$  滴定得到。得到的数据见表 1。从表 1 的数据发现,随着氧化程度的增加,碳管表面的总酸量和羧酸量都增加。

表 1 CNTs 的 Boehm's 滴定数据  
Table 1 Boehm titration data for CNTs

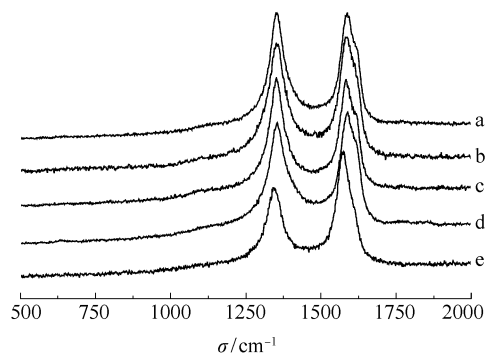
样品	$n(\text{酸}) / \text{mmol}$	$n(\text{羧酸}) / \text{mmol}$	$x(\text{羧酸}) / \%$
CNT-N	0.32	0.08	25
CNT-CM-55	1.54	1.25	81
CNT-CM-120	2.12	1.80	85
CNT-DM-100	1.71	0.36	31
CNT-DM-120	1.29	0.67	52

样品量为 1 g

## 2.3 不同处理条件对 CNTs 表面性质的影响

### 2.3.1 温度

图 4 为不同处理温度下 CNTs 的拉曼光谱图。比较 CNT-DM-100 和 CNT-DM-120 两样品的拉曼谱图发现,在酸种类,酸浓度和氧化时间相同的条件下,氧化温度对 CNTs 的拉曼特征有明显的影响。图 4 中原生碳纳米管的 G 带很强,D 带相对弱, $I_D/I_G$  比值为 0.74,说明结构相对完整,缺陷很少。经过酸处理后,G 带强度下降,D 带强度迅速增加。温度为 100 ℃ 时  $I_D/I_G$  比值为 0.93,当氧化温度升高到 120 ℃ 时, $I_D/I_G$  比值达到 1.01。这说明 CNTs 的缺陷程度随着氧化程度加深而变得严重。同时观察到 CNTs 表面的总酸量从 100 ℃ 的 1.17 mmol/g 增加到 120 ℃ 的 1.29 mmol/g,官能团中羧基的比例从 31% (100 ℃) 增加到 52% (120 ℃),其增加幅度比总酸量的增加幅度要大,从红外光谱图 3 中曲线 c 和 d



a—CNT-CM-120,  $I_D/I_G = 1.02$ ; b—CNT-CM-55,  $I_D/I_G = 0.95$ ; c—CNT-DM-120,  $I_D/I_G = 1.01$ ; d—CNT-DM-100,  $I_D/I_G = 0.93$ ; e—CNT-P,  $I_D/I_G = 0.74$

图 4 不同处理温度下 CNTs 的拉曼光谱图

Fig. 4 Raman spectra of CNTs at different temperatures

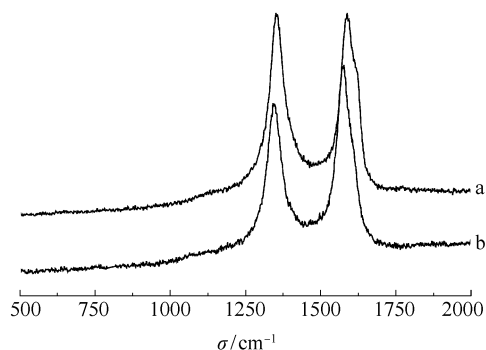


中也可以明显看出羧基的变化。说明高温下酸的氧化作用加强,缺陷增多,CNTs上的羧基主要是通过强氧化作用引入的。

在使用浓混酸处理相同时间的样品 CNT-CM-55 和 CNT-CM-120 的拉曼图中也得到相同的结果。从图 4 中 CNT-CM-55 和 CNT-CM-120 的拉曼光谱图可看出,随着氧化温度的升高,碳管的缺陷程度加大,同时表面官能团数量从 1.54 mmol/g 增加到 2.12 mmol/g,由于浓混酸氧化性强,所以两者的羧基比例都高达 80% 以上。

### 2.3.2 酸种类

图 5 是不同种类酸处理的 CNTs 的拉曼光谱图。CNT-N 和 CNT-CM-120 都是在 120 °C 下处理 1 h,当只用浓硝酸时,表面官能团的数量很少,总酸量只有 0.32 mmol/g,其中羧基量只占 25% (见表 1),对应的  $I_D/I_G$  值为 0.82 (见图 5),说明 CNTs 的结构只受到轻微破坏(即只有少量碳-碳键被打开,产生局部缺陷),加入浓硫酸和浓硝酸的混酸时,CNTs 上的总酸量就达到 2.12 mmol/g,羧基比例也相应增加到了 85%。



a—CNT-CM-120,  $I_D/I_G = 1.02$ ; b—CNT-N,  $I_D/I_G = 0.82$

图 5 393 K 下不同酸种类处理的 CNTs 的拉曼光谱图

Fig. 5 Raman spectra of CNT treated by different acids at 393 K

该结果证明酸类型也显著影响 CNTs 上的总酸量、羧基比例以及 CNTs 的结构。使用混酸对 CNTs 进行处理要好于单纯使用硝酸,硫酸的存在增强了氧化性,有利于引入羧基,并进一步证明羧基主要是由酸的强氧化作用得到的。

由于 CNTs 表面官能团包括 OH, COOH 和 C=O,从硝酸氧化与混酸氧化导致不同的 COOH 摩尔分数来看,碳纳米管的表面氧化可以分为两步,首先,弱氧化作用产生 OH 和 C=O,随后强氧化作用引入 COOH,这和醇上的羟基氧化成为羧基而生成羧

酸一致。

### 2.3.3 酸浓度

从 2.3.1 节的讨论中,可以看出,当使用稀混酸在 120 °C 处理 8 h,总酸量才达到 1.29 mmol/g,而浓混酸在相同温度下仅仅处理 1 h,总酸量就达到 2.12 mmol/g,羧基摩尔分数也从 52% 提高到 85%,官能团总量增加了近 64%,但  $I_D/I_G$  所代表的碳管的缺陷程度却几乎相同,这说明即使用氧化性较弱的酸,处理时间过长也会引入较多的缺陷。因此为了保持碳纳米管结构的完美性,应尽量缩短处理时间,可采用高浓度短时间的办法对碳纳米管进行处理。

无论是处理温度,酸种类还是酸浓度都可归结为氧化性强弱的问题,氧化性越强,碳管表面引入的官能团越多,羧基含量增加的越多,缺陷越多;提高处理温度和酸的浓度可有效增加碳纳米管表面官能团量。硝酸处理的 CNTs 的表面羧基摩尔分数非常低,只有 25%,说明总酸量中 OH 和 C=O 基团的相对含量高。从 SiO<sub>2</sub> 纳米颗粒等的表面改性与接枝等文献可知,OH 和 C=O 对提高所修饰主体与其他物质的结合力也是非常有效的。若制备增强与导电 CNT-聚合物材料,可采用硝酸处理引入一定量的官能团,这样既保持碳管长度与管腔的完美性又可提供足够的结合力。如果要利用 CNTs 表面的羧基进行接枝或负载金属粒子,则宜使用强酸进行氧化处理 CNTs。因此可以根据需要,通过调变酸浓度,处理温度,酸种类和时间,实现碳纳米管的可控制官能团化处理。

## 3 结论

(1) 酸处理可在碳纳米管表面引入羟基、羰基和羧基官能团。酸处理温度,酸的种类、浓度及处理时间对 CNTs 上的总酸量、羧基含量以及 CNTs 的缺陷程度均有影响。硫酸的存在有利于提高羧基含量,同时增加了 CNTs 的缺陷程度。

(2) 表面官能团量及羧基含量对温度和浓度更为敏感,提高处理温度和酸的浓度可有效增加碳纳米管表面官能团量和羧基比例。而缺陷程度对处理时间更为敏感,处理时间长,即使在低浓度下也会显著增加 CNTs 的缺陷程度,因此可采用高浓度短时间的办法对碳纳米管进行处理。

### 参考文献:

- [1] Kakade B, Mehta R, Durge A, et al. Electric field in-

- duced, superhydrophobic to superhydrophilic switching in multiwalled carbon nanotube [J]. *Nano Lett*, 2008, 8 (9): 2693–2696.
- [2] Li Y X, Wang P, Wang L, et al. Overoxidized polypyrrole film directed single-walled carbon nanotubes immobilization on glassy carbon electrode and its sensing applications [J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2007, 22 (12): 3120–3125.
- [3] Coleman J N, Dalton A B, Curran S, et al. Phase separation of carbon nanotubes and turbostratic graphite using a functional organic polymer [J]. *Adv Mater*, 2000, 12(3): 213–216.
- [4] Cheng H M, Yang Q H, Liu C. Hydrogen storage in carbon nanotubes [J]. *Carbon*, 2001, 39(10): 1447–1454.
- [5] Philippe S, Massimiliano C, Philippe K. Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2003, 253(2): 337–358.
- [6] Marshall M W, Popa-Nita S, Shapter J G. Measurement of functionalised carbon nanotube carboxylic acid groups using a simple chemical process [J]. *Carbon*, 2006, 44 (7): 1137–1141.
- [7] Dumortier H, Lacotte S, Pastorin G, et al. Functionalized carbon nanotubes are non-cytotoxic and preserve the functionality of primary immune cells [J]. *Nano Lett*, 2006, 6(7): 1522–1528.
- [8] Saito T, Matsushige K, Tanaka K. Chemical treatment and modification of multiwalled carbon nanotubes [J]. *Physica B*, 2002, 323(1): 280–283.
- [9] Yogeswaran U, Thiagarajan S, Chen S M. Nanocomposite of functionalized multiwall carbon nanotubes with nafion, nano platinum, and nano gold biosensing film for simultaneous determination of ascorbic acid, epinephrine, and uric acid [J]. *Analytical Biochemistry*, 2007, 365(1): 122–131.
- [10] Martinez M T, Callejas M A, Benito A M, et al. Sensitivity of single wall carbon nanotubes to oxidative processing: structural modification, intercalation and functionalisation [J]. *Carbon*, 2003, 41(12): 2247–2256.
- [11] Hou P X, Liu C, Chen H M. Purification of carbon nanotubes [J]. *Carbon*, 2008, 46(15): 2003–2025.
- [12] Zhang G X, Sun S H, Yang D Q, et al. The surface analytical characterization of carbon fibers functionalized by  $H_2SO_4/HNO_3$  treatment [J]. *Carbon*, 2008, 46(2): 196–205.
- [13] Qian W Z, Yu H, Wei F, et al. Synthesis of carbon nanotubes from liquefied petroleum gas containing sulfur [J]. *Carbon*, 2002, 40(15): 2968–2970.
- [14] Qian W Z, Wei F, Liu T, et al. What causes the carbon nanotubes collapse in a chemical vapor deposition process [J]. *J Chem Phys*, 2003, 118(2): 878–882.
- [15] Hu H, Bhowmik P, Zhao B, et al. Determination of the acidic sites of purified single-walled carbon nanotubes by acid-base titration [J]. *Chem Phys Lett*, 2001, 345(1): 25–28.
- [16] Feng L, Anil K, Sadana A P, et al. A convenient Route to Functionalized Carbon Nanotubes [J]. *Nano Lett*, 2004, 4(7): 1257–1260.

## Characterization of functionalized carbon nanotubes by raman and IR spectroscopy and acid-base titrations

JIN Shao<sup>1</sup> QIAN WeiZhong<sup>2</sup> WEI Fei<sup>2</sup> ZHANG JingChang<sup>1</sup>

(1. School of Science, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029;

2. Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

**Abstract:** Different acids have been used to oxidize carbon nanotubes (CNTs) and introduce functional groups on the side walls of the CNTs. The products were characterized by Raman and IR spectroscopy and acid-base titrations. The results indicated that the total acid content including OH, COOH and C=O groups, and the ratio of COOH groups to the total acid content depend on the type and concentration of acids, the oxidation time, and the oxidation temperature. The introduction of COOH groups required vigorous acid oxidation and the ratio of COOH groups to the total acid content increased as the oxidation conditions became increasingly vigorous. The types and amounts of functional groups on the CNTs can be controlled by varying the treatment conditions.

**Key words:** carbon nanotubes; Raman spectroscopy; defect degree; functionalization