

# XPS 研究多壁碳纳米管的阳极氧化处理效果

魏 强 杨小平\* 李 鹏 于运花 王成忠 隋 刚

(北京化工大学 碳纤维及复合材料研究所, 北京 100029)

**摘 要:** 采用阳极氧化法对多壁碳纳米管(MWNTs)进行表面处理以提高其表面极性官能团含量。研究了不同电解参数对 MWNTs 处理结果的影响,采用 X 射线光电子能谱对处理前后的 MWNTs 的表面特征进行了分析。结果表明,经阳极氧化处理后,MWNTs 表面氧原子摩尔分数与极性官能团总量均有不同程度增加。通电量和碱性电解质的电导率(物质的量浓度)是阳极氧化处理过程的主要影响因素,MWNTs 表面极性官能团总量的增加可以归结为羟基的增加和羰基的减少,另外还探讨了可能的氧化反应机理。

**关键词:** 碳纳米管; 阳极氧化处理; 极性官能团; X 射线光电子能谱

**中图分类号:** TQ127.11

近年来,各国研究者对碳纳米管(CNTs)优异的力学和功能特性极为关注,并开展了以 CNTs 作为复合材料增强体的研究<sup>[1-3]</sup>,由于 CNTs 表面惰性,其增强效果并不令人满意。为此采用了在 CNTs 表面引入极性官能团的方法,如用强氧化性酸或其它试剂氧化的方法<sup>[4-7]</sup>来提高其表面极性。

阳极氧化法是一种研究得比较成熟的碳纤维表面处理方法,它具有高效、连续、成本低和方便的特点。由于 CNTs 与碳纤维在表面组成上具有相似性,为此,本文在对短切沥青基碳纤维阳极氧化处理的研究<sup>[8-9]</sup>基础上,通过对实验装置进行改进,建立了多壁碳纳米管(MWNTs)的阳极氧化处理方法,并采用 X 射线光电子能谱(XPS)对处理前后的 MWNTs 表面化学组成和官能团如羟基、羰基及羧基的相对含量进行了表征。

## 1 实验

### 1.1 实验材料、设备和方法

MWNTs 为深圳纳米港有限公司提供,无定形碳质量分数小于 2%。选用氢氧化钠溶液<sup>[10]</sup>作为电解液。图 1 是阳极氧化装置示意图。整个电解池置于超声波发生器(KQ-100DB, 40 kHz, 100 W)的

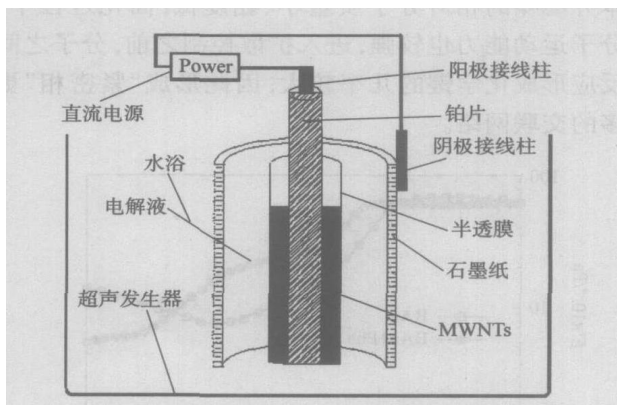


图 1 纳米管阳极氧化装置示意图

Fig. 1 Equipment scheme of the anodic oxidation system

恒温水浴中,水浴温度为 25℃。采用超声波作为打碎 MWNTs 团聚的动力。将 1 g MWNTs(试样 A)填充到半透膜组成的圆筒中,填充密度为 0.35 g/cm<sup>3</sup>。然后将其放入电解池中,调整电解液面刚好浸没 MWNTs,打开超声波预振荡 10 min。按表 1 中设定的条件进行阳极氧化表面处理。在低的氢氧化钠浓度内(小于 1 mol/L)选择电导率值;电流密度的确定参考文献[8];通电量是根据 MWNTs 的模型进行计算求得的约值。这一模型将在后续论文中进行描述。完毕后,将 MWNTs 用大量去离子水清洗并离心分离,重复几次,直到清洗液的 pH 达到 7.00。最后将所得 MWNTs 试样置于真空烘箱中干燥至少 10 h。

### 1.2 试样表征

采用 XPS 对 MWNTs 表面元素摩尔分数及化学状态进行分析。Al 作为激发源,采用 FRP 模式

收稿日期: 2004-11-29

基金项目: 国家 863 项目(2003AA302220);国家自然科学基金(30471907)

第一作者: 男,1977 年生,硕士生

\*通讯联系人

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

表 1 MWNTs 试样的表面处理条件及编号

Table 1 Conditions for treating MWNTs samples and the sample number

样品号	电压 * / V	电流密度 / (A/ m <sup>2</sup> )	电导率 / (S/ m)	电量 / C
A	A 样品不处理			
B	7 ~ 10	400	16	60
C	25 ~ 29	400	4	120
D	14 ~ 18	400	8	120
E	9 ~ 13	400	12	120
F	7 ~ 11	400	16	120
G	6 ~ 10	400	20	120
H	仅用超声处理**			
I	6 ~ 10	300	16	120
J	9 ~ 12	500	16	120
K	7 ~ 15	400	16	240
L***	7 ~ 10	400	16	120

注：\* 在恒流下电压的波动范围；\*\*超声处理时间含预处理和阳极氧化的平均处理时间；\*\*\*仅用阳极氧化处理，不采用超声波。

测试，测试深度为 6 ~ 10 nm。由于 MWNTs 的同轴圆筒状结构，在进行测试时不同部位处的光电子发射角度不同，测试深度不同，故所测得数据都是其表面的平均信息。所有试样中均设定表面碳氧元素之和为 1，设定石墨碳的 C1s 结合能为 284.6 eV。

2 结果与讨论

2.1 超声波的影响

不同超声条件下处理的试样的表面氧原子摩尔分数与极性官能团总量的比较列于表 2 中。

表 2 试样 A、H、F 和 L 的 XPS 分析结果

Table 2 XPS results of sample A, H, F and L

样品号	氧原子摩尔分数/ %	官能团摩尔分数/ %			
		C—C	C—O	C=O	O—C=O
A	3.99	77.75	9.64	5.65	6.96
H	3.60	82.40	13.88	1.87	5.61
F	6.82	68.53	19.54	2.96	8.53
L	4.97	74.77	15.65	3.65	5.89

从试样 A 与 H 的数据可以看出，超声波震荡后，H 表面的氧摩尔分数与极性官能团的数量均有一个小的下降。这可能是由于超声波导致的瞬间高温高压<sup>[10]</sup>而引起的。而且经超声波震荡后，H 表面的酮基含量减少，羟基的含量增加。

试样 L 与 F 处理条件的差异在于 L 的处理过程中未施加超声波。但 L 的表面氧原子摩尔分数

和极性官能团总量却均减少了。这可能是由于去除超声波后，由于 MWNTs 的密度比电解液大，故在电解过程中沉积于阳极池底部，从而造成阳极电阻分布不均匀，由于分流作用，大部分电流就会从电阻较小的上层电解液中流过，起不到氧化作用。

2.2 表观电流密度的影响

表 3 给出了不同表观电流密度下处理的 MWNTs 试样的表面氧分析数据。XPS 分析所得的 C1s 和 O1s 的峰面积可以用来表征碳元素和氧元素的摩尔分数。

表 3 不同表观电流密度下处理的 MWNTs 的表面相对氧含量的比较

Table 3 Relative oxygen contents of MWNTs samples treated with different apparent current densities

样品号	摩尔分数/ %	
	碳	氧
A	96.01	3.99
I	94.14	5.86
F	93.18	6.82
J	94.05	5.95

从表 3 可以看出，表观电流密度的变化对表面相对氧原子摩尔分数影响不大。表观电流密度从 300 A/ m<sup>2</sup> 升高到 400 A/ m<sup>2</sup> 时，表面氧摩尔分数仅有 1 % 的增加，当表观电流密度增加到 500 A/ m<sup>2</sup> 时，表面氧摩尔分数反而有了 1 % 的下降。

表 4 试样 A、I、F 和 J 的表面官能团含量比较

Table 4 Comparison of surface functional group contents of sample A, I, F and J

样品号	表面官能团摩尔分数/ %			
	C—C	C—O	C=O	O—C=O
A	77.75	9.64	5.56	6.96
I	78.03	15.05	0.04	6.28
F	68.97	19.54	2.96	8.53
J	74.59	14.66	4.08	6.67

表 4 给出了试样 I、F、J 的 C1s 峰分峰结果。与 A 相比，低表观电流密度下处理的 MWNTs 的极性官能团总量有所下降，这种下降是由于羟基增加和酮基减少的综合结果引起的，这表明此时酮基的消耗速率很大。表观电流密度增大到 400 A/ m<sup>2</sup> 时，羟基的含量迅速增加，酮基的含量也有回升，表明其生成速率也渐渐增大到大于其消耗速率。表观电流密度为 500 A/ m<sup>2</sup> 时，MWNTs 上某些基团可能会被强



的极性官能团不足以弥补超声波产生的瞬间高温高压的破坏造成的官能团损失而导致的。

羟基含量变化趋势与石墨碳的相反,它随着电导率的增加而增加。酮基在电导率为 4 和 8 S/m 时基本消失,而当电导率进一步增大后又重新出现。羧基则基本不变。

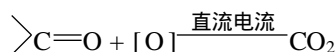
## 2.5 MWNTs 的氧化反应过程分析

MWNTs 的碳原子是一种介于  $sp^2$  和  $sp^3$  之间的杂化<sup>[13]</sup>。参考文献[8],在此给出一个可能的羟基产生过程。

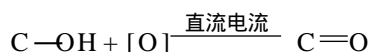


随着电导率增加,越来越多的氢氧根离子被吸附到 MWNTs 上,而那些恰好被吸附到 MWNTs 表面缺陷部分的氢氧根离子就可能在直流电的作用下转化成一个羟基。

根据对实验中各参数对结果影响的分析,从羟基、酮基的含量变化情况来看,酮基在反应中可能会被直接氧化成二氧化碳<sup>[13]</sup>。



同时它也可以由羟基通过进一步氧化而生成



在阳极氧化过程初期,还不能大量产生以羟基为主的官能团,再加上超声波破坏作用,原存于 MWNTs 上的某些基团含量很快就变小甚至消失。随着电导率的增加,氢氧根离子在 MWNTs 表面的吸附量也随之增加,这就为羟基的生成提供了物质基础,另外通电量的增加也为强氧化性的原子态氧的大量生成提供了可能。这样羟基的生成速率迅速增加,相应的,由于羟基含量的增加,酮基的生成速率也迅速增加到大于其消耗速率的程度,从而使它们又在 MWNTs 表面上重新出现。碱性环境中,羧基最为稳定,含量变化不大。在对实验结果进行分析的基础上,给出图 5 来描述这一反应过程。

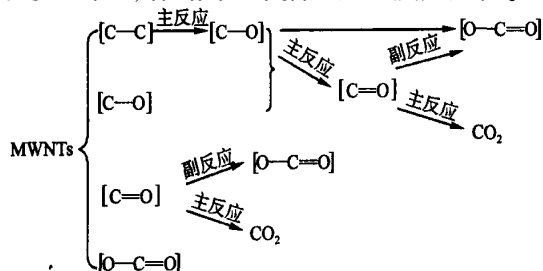


图 5 一个可能的反应过程

Fig. 5 A possible mechanism of the main reaction of MWNTs

## 3 结论

建立了碳纳米管阳极氧化处理方法,并对多壁碳纳米管进行表面处理以提高其表面极性官能团含量。通过对不同电解参数下进行的实验进行分析,发现:超声波的引入可能会对多壁碳纳米管阳极氧化过程产生不利影响,但它的振荡作用对整个过程中来说是必要的;在 300 到 500 A/m<sup>2</sup> 范围内,表观电流密度对碳纳米管表面氧含量和极性官能团总量的影响较小;通电量和碱性电解液电导率(浓度)是阳极氧化过程的两个主要影响因素,是实验的控制环节。

## 参 考 文 献

- [1] 贾志杰,徐才录,梁吉,等. 关于尼龙-6/ 炭纳米管复合材料的研 究 [J]. 新型炭材料, 1999, 14(2) :32 - 36
- [2] Peigney A, Laurent Ch, Flahaut E, *et al.* Carbon nanotube in novel ceramic matrix nano composites [J]. *Ceram Int*, 2000, 26: 677 - 683
- [3] Zhong R, Cong H T, Hou P X. Fabrication of nano Al based composites reinforced by single-walled carbon nanotubes[J]. *Carbon*, 2003, 41: 848 - 851
- [4] 王正元,贾志杰,张增民. 用红外光谱研究硝酸处理对多壁碳纳米管表面羧基的影响[J]. *炭素技术*, 1999, 103(5) :14 - 16
- [5] Urszuld D W, Benoit J M, Chiu P W, *et al.* Chemical functionalization of single-walled carbon nanotubes [J]. *Current Applied Physics*, 2002(2) : 497 - 501
- [6] Shinichi N, Masaka Y, Kaori H, *et al.* Effect of oxidation on single-wall carbon nanotubes [J]. *Chemical Physics Letters*, 2000, 328: 374 - 380
- [7] Esumi K, Ishigami M, Nakajima A. Chemical treatment of carbon nanotubes [J]. *Carbon*, 1996, 34: 279 - 281
- [8] 王成忠,杨小平,于运花,等. XPS,AFM 研究沥青基碳纤维电化学表面处理过程的机制[J]. *复合材料学报*, 2002, 19:28 - 32
- [9] Yang X P, Wang C Z, Yu Y H, *et al.* Improvement of CF/ ABS composite properties by anodic oxidation of pitch based C-type carbon fiber [J]. *Carbon Science*, 2002 (3) :80 - 84
- [10] 肖锋,叶建东,王迎军. 超声技术在无机材料合成与制备中的应用[J]. *硅酸盐学报*, 2002, 30(5) :615 - 619
- [11] 杨占红,吴浩青,李晶. 碳纳米管的纯化——电化学氧化法[J]. *高等学校化学学报*, 2001, 22:446 - 449
- [12] Mawhinney, Douglas B, Naumenko, *et al.* Surface defect site density on single-walled carbon nanotubes by

titration [J]. Chemical Physical Letters, 2000, 324: 213 - 216

[13] 沈曾民. 新型炭材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003

## XPS study on MWNTs surface treated by anodic oxidation

WEI Qiang YANG Xiao-ping LI Peng YU Yun-hua WANG Cheng-zhong SUI Gang

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

**Abstract:** The surface processing of the multi-walled carbon nanotubes (MWNTs) was carried out by an anodic oxidation method in order to increase the surface polar functional groups. The effects of different electrolytic parameters on the surface processing of MWNTs were studied. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was used to investigate the surface characteristics of the as-received and treated MWNTs samples. The comparison among the as-received MWNTs and anodic oxidized MWNTs samples has testified the efficiency of the anodic oxidation process. It was found that after the anodic oxidation both the relative oxygen contents and the polar functional groups on the MWNTs surface were improved compared with that on the surface of the as-received MWNTs. And the increase in the polar functional groups on MWNTs surface was mainly attributed to the increase in hydroxyls and the decrease in carbonyls, and the results also indicated that the quantity of the supplied electricity and the specific conductivity (or molar concentration) of the alkali electrolyte were the main influencing factors for the process. Furthermore, a possible reaction mechanism of the anodic oxidation of MWNTs was proposed.

**Key words:** carbon nanotubes; anodic oxidation; polar functional groups; X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)

(责任编辑 朱晓群)

(上接第 47 页)

## Dynamic mechanical behavior and network structure of bisphenol-A polybenzoxazine

XIN Chun-ling YANG Xiao-ping YU Ding-sheng

(The Key Laboratory of Beijing City on Preparation and Processing of Novel Polymer, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** The dynamic mechanical behaviors of bisphenol-A polybenzoxazine based CF reinforcement were tested for researching their high temperature relaxation behavior. More than one relaxation peaks were observed in the dynamic mechanical spectra of the samples cured under different temperatures. The AFM micrograph of polybenzoxazine showed that many high modulus "tight" particles dispersed in the resins. The multi-relaxation behavior of bisphenol-A polybenzoxazine was related with its heterogeneity network structure. The adding of low functional benzoxazine decreased the height of  $\beta_3$  relaxation peak and were favored to form more "tight" phase than that of bisphenol-A polybenzoxazine.

**Key words:** polybenzoxazine; dynamic mechanical behaviors; network structure

(责任编辑 朱晓群)