

表面氧化改性对碳气凝胶的分散性和导电性的影响

黄华庆 徐云龙 张书诚 江琼 姜复松

(华东理工大学材料科学与工程学院超细材料制备与应用教育部重点实验室,上海 200237)

文 摘 为了得到具有优良的分散性和导电性的碳气凝胶,研究了碳气凝胶的硝酸氧化改性温度对碳气凝胶的结构和性能的影响。通过 FTIR、XPS、Zeta 电位、XRD 和 N_2 等温吸附-脱附等技术对样品进行表征,结果表明:硝酸氧化改善分散性的机理在于对碳气凝胶表面的含氧官能团数量的改变,而且氧化温度越高,含氧官能团的数量就越多,碳气凝胶的分散性就越好;与此相反,较低温度的氧化处理有利于保持碳气凝胶的导电性(40℃, 87.7%),而高温氧化由于易使碳气凝胶的微孔迅速增多从而导致其电导率急剧下降(100℃, 2.5%)。

关键词 碳气凝胶,氧化改性,分散性,电导率

Effect of Surface Modification on Dispersion and Electric Conductivity of Carbon Aerogels

Huang Huaqing Xu Yunlong Zhang Shucheng Jiang Qiong Jiang Fusong

(Key Laboratory for Ultrafine Materials of Ministry of Education, School of Materials Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237)

Abstract The temperature of oxidation modification of carbon aerogels by using nitric acid and the influence of the oxidation temperature on its structure and property was studied in order to obtain the carbon aerogels with good dispersion and electric conductivity. Carbon aerogels before and after oxidation treatment were characterized by the FTIR, XPS, Zeta potential, XRD and N_2 isothermal adsorption-desorption techniques. It was found that the dispersion stability of the carbon aerogels was closely associated with the oxygen-containing functional groups on the surface. For comparison, conductivity of carbon aerogels was well kept after oxidation treatment by HNO_3 at low temperature rather than that at high temperature (40℃, 87.7% vs. 100℃, 2.5%), which was attributed to the higher number of micropores formed at high temperature.

Key words Carbon aerogels, Oxidative modification, Dispersion performance, Electrical conductivity

1 引言

碳气凝胶(CA)是一种由纳米炭颗粒连接而成的以中孔为主的新型多孔碳材料,因其独特的声、光、电、热性质而受到广泛关注。CA不但具有孔隙率高、孔径小和比表面积大等优点^[1],而且具有一定的导电性^[2-3],因此在电化学领域具有广阔的应用前景^[4-5]。

CA是有机气凝胶在惰性气氛中经高温炭化而成的,其氧含量非常低,因而在水溶液中的分散性很差,限制了它在某些领域的应用^[6-8]。碳材料的分散性与其表面的含氧官能团量有关^[9-10],而通过氧化改性

可以大量引入含氧官能团,因此通过氧化改性处理可以提高碳材料在水溶液中的分散性,例如 Kamegawa等^[11]采用硝酸氧化处理的方法在炭黑表面引入了大量的氧原子,从而显著改善了其分散性;谢华清^[12]采用王水改性碳纳米颗粒,成功地提高了它的分散性。由于氧化改性方法往往采用强酸之类的强氧化剂,因此会对材料的结构和其他性质造成一定的影响,另一方面,导电性是决定CA在电化学中应用的最重要的性质之一,然而,表面氧化改性对CA的分散性和导电性的影响研究尚未见报道。

本文研究了在进行氧化处理时,不同氧化条件对

收稿日期:2009-08-20;修回日期:2009-11-19

基金项目:上海纳米科技专项项目(0852nm02300),上海市国际科技合作项目(08230705600)

作者简介:黄华庆,1985年出生,硕士研究生,研究方向为新能源材料。E-mail:cqhhq123@163.com

于 CA 的分散性的影响,同时,考察了处理条件对于导电率的影响。

2 实验

2.1 CA 样品的制备及氧化处理

根据文献[13]制得 CA,研磨成粉末后经 200 目筛子过筛,随后称取适量并放入 250 mL 的圆底烧瓶中,按照 1 g CA 粉末对应 50 mL HNO₃ 的比例加入浓硝酸(65%~68%)。混合均匀后,将 CA 与硝酸的混合物在一定温度(25℃ ≤ t ≤ 100℃)下恒温回流 2 h 后自然冷却至室温,得到黑色的悬浊液。用 5# 砂芯漏斗对上述黑色悬浊液进行抽滤,并用去离子水反复冲洗直至得到无色透明的滤液,此时滤液的 pH 值稳定不变。最后把过滤得到的粉末样品置于烘箱中,在 120℃ 真空条件下干燥 24 h 后得到氧化改性的 CA 样品。根据硝酸氧化处理时对应的不同温度,这些样品标记为 CA-T,其中 CA 代表 CA,T 代表具体的温度。

2.2 测试与表征

采用 Nicolet 5700 型傅里叶红外光谱 (FTIR) 仪监测 CA 表面的官能团变化,样品采用 KBr 压片。样品在 ESCALAB 250 上测定其 X 射线光电子能谱 (XPS),以污染碳峰的 C1s(284.6 eV) 为定标标准,扣除荷电效应的影响,从而确定 CA 样品的真实结合能。采用 TriStar 3000 全自动比表面积和孔隙度分析仪在 77 K 下对 CA 进行氮气吸脱附实验,测定其比表面积和孔径分布。样品测试前,在 300℃ 温度下真空脱气 2 h。CA 粉末的 XRD 测试在日本理学 D/MAX 2550 VB/PC 型转靶 X 射线多晶衍射仪上 (Cu Kα λ=0.154 056 nm) 进行。分别等量称取不同温度条件下氧化改性的 CA,加入去离子水,超声作用 10 min 并静置 10 min 后,从该悬浮液中取少量上清液注入样品池,放入 Zetasizer 3000HS 电位分析仪中,测定其 Zeta 电位值。采用 RTS-9 型双电测四探针测试仪 (广州四探针科技) 测试其电导率,其中样品是在 16 MPa 下维持 10 min 压成直径和厚度分别为 13 mm 和 2~3 mm 的圆片。每个圆片取 7 个点测电导率,取其平均值。

3 结果和与讨论

3.1 FTIR 分析

从图 1 可以看出 CA 在氧化处理前后均在 3 400~3 500 cm⁻¹ 处出现的宽化吸收峰为羟基 (O—H) 的伸缩振动,多为红外测定过程中样品吸水所致;位于 2 800~3 000 cm⁻¹,氧化前后的样品各有两个吸收峰分别对应亚甲基 (—CH₂—) 和甲基 (—CH₃) 的伸缩振动^[14];在 1 600 cm⁻¹ 左右出现的吸收峰为表征 CA 上酚环的 C=C 伸缩振动峰^[15]。而处理前后的不同之处在于表征甲基 (—CH₃) 的对称与反对称弯曲振

动(1 398.2 和 1 457.2 cm⁻¹)^[14],经硝酸氧化后完全变为宽化的吸收峰 1 239.8 cm⁻¹,而在 1 200 cm⁻¹ 附近的吸收峰 (处理前为 1 158.3 cm⁻¹) 为酚类的 C—O 伸缩振动和类羧酸基团的 O—H 弯曲振动的混合^[16],说明 CA 经硝酸氧化后甲基被氧化成含氧基团。除此之外,经氧化处理的 CA 还新出现了 C=O 伸缩振动较强的特征吸收峰(1 729.0 cm⁻¹),这表明 CA 经硝酸氧化后引入了羧酸 (O=C—OH) 基团。

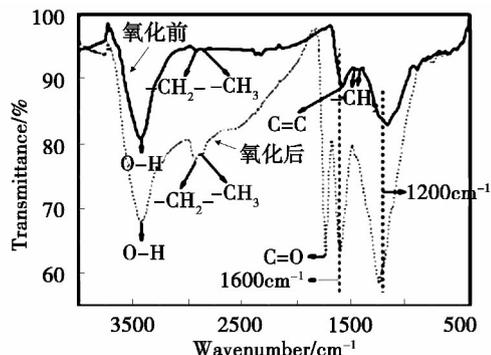
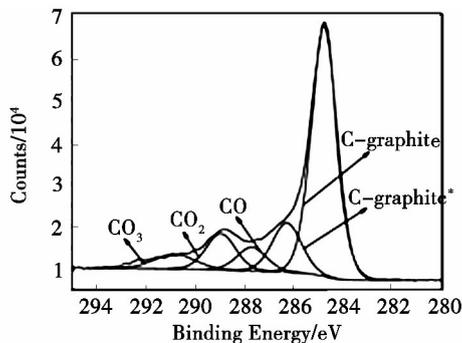


图 1 CA 氧化前后的 FTIR 图谱

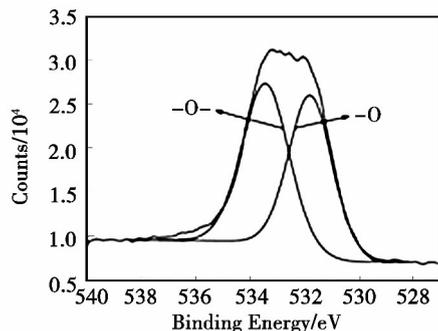
Fig. 1 FTIR spectra of CA before and after nitric acid oxidization

3.2 XPS 分析

图 2 为 CA 经硝酸 40℃ 氧化改性后的 C1s 和 O1s 谱。



(a) C1s 谱



(b) O1s 谱

图 2 CA 经 40℃ 氧化 2 h 后的 C1s 和 O1s 谱

Fig. 2 XPS spectrum of CA oxidized by HNO₃ under 40℃ for 2 h, C1s and O1s

C1s 谱经过分峰处理后由 5 个小峰石墨碳 (graphite)、苯酚醚 (graphite*)、羰基 (CO)、羧基 (CO₂)、吸附碳氧化合物 (CO₃) 组成^[17-18] 分别对应

于图 2 (a) 中的 284.8、286.3、287.7、289.0、290.9 eV。O1s 谱经分峰处理后得到 2 个峰, 分别由双键氧(=O) 包括氢桥和=O, 单键氧(-O-) 包括羟基和醚组成^[19], 对应于图 2 (b) 中的 531.8、533.4 eV。100℃氧化的样品, 其 C1s 和 O1s 经分峰处理后也由相同的峰组成。表 1 示出了氧化前以及在 40 和 100℃经硝酸氧化改性后的 CA 表面的官能团组成。从表 1 可以看出, 氧化前的 CA 表面的碳以 C—C 形式存在, 只有少量连接 C—O 间的单键氧, 没有其他形式的含氧官能团。随着氧化处理的开始, 其表面的石墨逐渐转化为其它形式的碳氧组分和含氮官能团, 在这些碳氧组分中, 变化最明显的是羧基的量, 100℃

表 1 CA 表面的 XPS 分析

Tab.1 XPS analysis of CA before and after chemical oxidation treatment

Sample	C1s					O1s		N	C_{ox}/C_{gr}
	graphite	graphite *	CO	CO ₂	CO ₃	-O-	=O		
CA	96.24	0	0	0	0	3.76	0	0	0
CA-40	61.91	13.46	5.42	3.93	4.17	3.75	6.18	1.18	0.368
CA-100	47.52	10.65	5.09	7.84	4.41	11.7	10.9	1.88	0.496

3.3 孔结构

表 2 列出了各种 CA 的 N₂ 等温吸附-脱附实验数据。由表 2 可见, CA 被硝酸氧化后, 比表面积并未下降, 说明其孔结构并未遭到破坏^[21]。随着氧化温度升高, 总孔容积显著增加, 介孔容积则略有增加, 说明增加的孔容应该是由微孔的增加所致。而介孔容积占总孔容积的比例 (V_{mes}/V_T) 从未处理的 98.7% 下降到 40℃氧化样品的 96.9%, 然后又急剧下降到 100℃氧化样品的 80.2%, 说明氧化温度越高刻蚀的微孔就越多, 同时也说明未进行氧化处理的样品微孔数量非常少, 因为它的微孔容积很小 ($\leq 1.3\% V_T$)。平均孔径随氧化温度的升高虽有所下降但变化不大, 进一步说明总孔容积的增大主要是由于 CA 炭颗粒上刻蚀的微孔所致。

表 2 不同氧化温度的 CA 孔结构¹⁾

Tab.2 Textural properties of CA under different oxidation temperature

Sample	S_{BET} /m ² ·g ⁻¹	V_{mes} /cm ³ ·g ⁻¹	V_T /cm ³ ·g ⁻¹	$\frac{V_{mes}}{V_T}$ /%	D /nm
CA	290	1.295	1.312	98.7	16.8
CA-40	313	1.308	1.349	96.9	16.4
CA-100	535	1.337	1.667	80.2	14.7

注: 1) S_{BET} 为总比表面积; D 为平均孔径。

3.4 XRD 分析

氧化样品的约是 40℃的两倍, 说明硝酸氧化温度越高越利于引入羧基; 而吸附碳氧化化合物的增加则是由于氧化程度加深时部分羧酸分解为 CO₂ 或 CO, 而其变化趋势与 $[-O-]/[=O]$ 比例的变化趋势成正比^[20]。CA 表面的主要含氧官能团(苯酚醚, 羰基和羧基)与石墨碳的比例 C_{ox}/C_{gr} 由 40℃的 0.368 上升到 100℃的 0.496, 表明 100℃氧化的样品引入了更多的含氧官能团^[18]。

以上分析表明, 未经处理的 CA 表面几乎没有含氧官能团, 而 CA 经硝酸氧化后引入了含氧官能团并且引入其数量随氧化温度的升高而增多, 这些变化意味着氧化改性后的 CA 的分散性会得到改善。

图 3 所示为在 100℃氧化处理前后 CA 的 XRD 对比图, 由于 40℃氧化的 CA 的 XRD 图谱与未处理样品的很接近, 所以未给出。

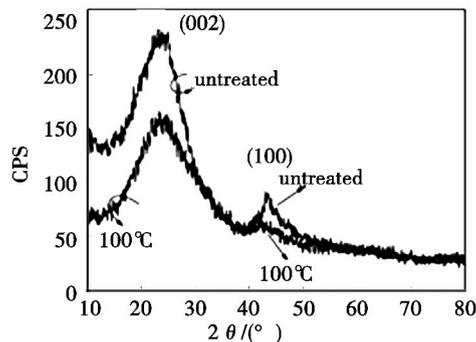


图 3 CA 氧化前后的 XRD 图

Fig.3 XRD patterns of CA before and after 100℃ oxidation

由图 3 可见, 两者的 XRD 图谱中均存在两个宽化的衍射峰, 且两者的衍射峰(002) 和(100) 位置几乎完全对应, 说明碳均以较小晶粒的形式存在。一般根据(002) 晶面的半峰宽可以计算出该晶面的平均间距 d_{002} , d_{002} 值可以用来评价碳材料的石墨化程度, d_{002} 值越小, 碳材料的石墨化程度越高^[22-23]。表 3 为采用 Bragg 公式^[24] 计算出的 CA 碳颗粒内的石墨微晶(002) 晶面的平均间距 d_{002} , 从表 3 中可以看出, 相对于未处理的碳气凝胶的 d_{002} , 40℃氧化样品的 d_{002} 有微量增加, 而 100℃氧化样品的 d_{002} 大幅增加, 说明氧化温度越高, CA 的石墨化程度下降越明显。

表3 CA在不同氧化温度下的 d_{002}

Tab.3 The d_{002} value of CA under different oxidation temperature nm

CA	CA-40	CA-100
0.1939	0.1940	0.1958

3.5 分散性

图4为不同温度氧化改性的CA在水中(浓度为2%)的分散性。可以看出,25℃氧化处理的CA的分散性并未得到明显改善,虽然2h后略好于未处理的,但已形成明显沉淀,而且在1周后,同未处理样品一样,完全沉降。然而,当 $t \geq 40^\circ\text{C}$ 时,无论是静置20min还是1周都可以得到稳定的分散液,说明氧化温度对于样品的分散性影响具有临界温度点。

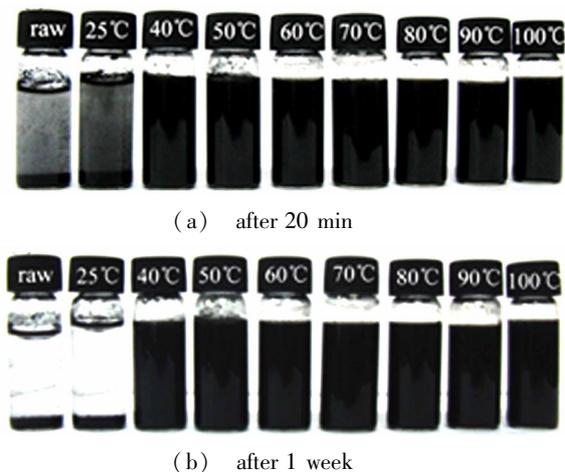


图4 不同氧化温度的CA在水中的分散性

Fig.4 Images of samples dispersed in water

Zeta电位是粒子运动时,粒子及其携带的离子和溶剂的界面相对于溶液本体的电位。按照静电稳定理论,当粒子的Zeta电位绝对值越大,双电层越厚,纳米粒子间的静电排斥作用越强,体系的分散效果越好;反之,当粒子的Zeta电位绝对值越小,粒子趋于团聚而沉降的倾向越大^[25]。考虑到未处理与25℃处理的CA在水中极易沉降,这里只对氧化温度 $t \geq 40^\circ\text{C}$ 的样品作Zeta电位分析。图5为不同温度氧化改性得到的CA在去离子水中的Zeta电位。

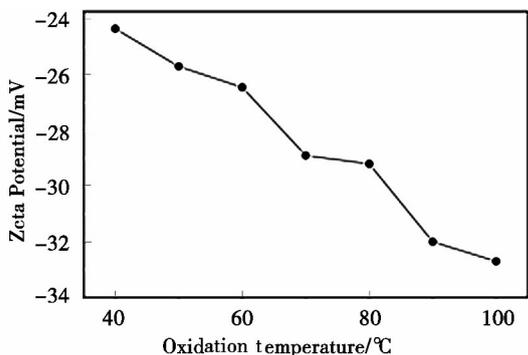


图5 不同氧化温度的CA在水中的Zeta电位

Fig.5 Zeta potential in H_2O of CA under different oxidation temperature

可以看出各样品的Zeta电位都为负值且随温度升高而降低,说明硝酸氧化CA的温度越高,其分散性越好,这和前面的表面化学性质分析得出氧化温度越高越有利于CA引入更多的含氧官能团从而可以改善它的分散性结论一致。

3.6 导电性

图6为CA经硝酸在不同温度下氧化改性2h后的电导率。可以看出,CA样品经不同温度氧化改性后的电导率均小于未处理样品的,并且随氧化温度的升高而下降。在 $\leq 60^\circ\text{C}$ 氧化时,CA电导率下降不明显(电导率保持在一个数量级上);而在 $\geq 70^\circ\text{C}$ 氧化时,CA的电导率却下降了一个数量级,100℃氧化的样品甚至下降了2个数量级仅为 $4.45 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 。以氧化前CA的电导率为基准,40℃氧化改性样品的电导率略有下降,为其87.7%,而100℃急剧下降,仅为其1.8%,这与其石墨化下降的程度有关^[26]。综合孔结构,XRD和电导率的分析可以得出,CA经氧化处理后刻蚀的微孔使其炭颗粒的石墨微晶平均间距增大,继而使其炭颗粒的石墨化程度和接触性能降低,导致其电导率的下降。而氧化温度越高,引入的微孔越多,电导率下降就越明显。

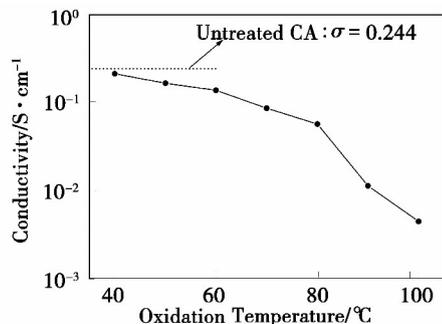


图6 不同氧化温度的CA电导率

Fig.6 Conductivity of CA under different oxidation temperature

综上所述,CA氧化处理在其表面引入含氧官能团的同时,也在其炭颗粒上刻蚀了一定数目的微孔;引入的含氧官能团明显改善了CA的分散性,但炭颗粒微孔牺牲了CA的电导率。为了得到具有优良的分散性和导电性的CA,实验依据CA亲水性改性仅需在其表面进行,研究了CA低温(40℃)氧化改性工艺,减小了CA氧化改性对其炭颗粒表面、内部物理结构(微孔)及本征电导率的影响,从而有利于CA在电化学领域中的应用。

4 结论

(1)CA硝酸氧化温度对其分散性有重要影响,氧化温度越高,其分散性越好,越有利于在其表面引入更多的含氧官能团如羰基和羧基等;含氧官能团越多,其分散性就越好。

(2)CA 硝酸氧化改性会导致 CA 电导率下降。高温氧化($\geq 70^{\circ}\text{C}$)会使微孔迅速增多并导致 CA 电导率急剧下降,低温氧化($\leq 60^{\circ}\text{C}$)则对孔结构和电导率的影响较小, 40°C 氧化改性得到的 CA 是所有低温改性样品中电导率最高的,为未经氧化处理样品的 87.7%。

参考文献

[1] Tamon H, Ishizaka H, Mikami M, et al. Porous structure of organic and carbon aerogels synthesized by sol-gel polycondensation of resorcinol with formaldehyde[J]. Carbon, 1997, 35(6): 791-796

[2] Pekala R W. Organic aerogels from the polymerization of resorcinol with formaldehyde[J]. J. Mater. Sci., 1989, 24(9): 3221-3227

[3] Hosoya M, Reynolds G, Dresselhaus M S, et al. Formation of buried Sb dopant profiles in silicon by pulsed laser epitaxy[J]. J. Mater. Res., 1993, 8(4): 811-819

[4] Pekala R W, Farmer J C, Alviso C T, et al. Carbon aerogels for electrochemical applications[J]. J. Non-Crystalline Solids, 1998, 225: 74-80

[5] Haji S, Erkey C. Removal of dibenzothiophene from model diesel by adsorption on carbon aerogels for fuel cell applications[J]. Ind. Eng. Chem. Res., 2003, 42(26): 6933-6937

[6] Yang W J, Wu D C, Fu R W. Effect of surface chemistry on the adsorption of basic dyes on carbon aerogels[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 2008, 312(2/3): 118-124

[7] Saliger R, Fischer U, Herta C, et al. High surface area carbon aerogels for supercapacitors[J]. J. Non-Crystalline Solids, 1998, 225: 81-85

[8] Fang B, Wei Y Z, Kumagai M. Modified carbon materials for high-rate EDLCs application[J]. J. Power Sources, 2006, 155(2): 487-491

[9] Hilding J, Grulke E A, Zhang Z G, et al. Dispersion of carbon nanotubes in liquids[J]. J Dispersion Science and Technology, 2003, 24(1): 1-41

[10] 肖英, 李兰英, 张瑞, 等. 获取优良分散性炭黑的表面硝酸氧化[J]. 材料科学和工艺, 2005, 13(1): 75-77, 81

[11] Kamegawa K, Nishikubo K, Kodama M, et al. Oxidative degradation of carbon blacks with nitric acid II. Formation of water-soluble polynuclear aromatic compounds[J]. Carbon, 2002, 40(9): 1447-1455

[12] 谢华清. 壳状碳纳米颗粒的制备和分散[J]. 新型炭材料, 2007, 22(1): 80-83

[13] Long Donghui, Zhang Jie, Yang Junhe, et al. Preparation and microstructure control of carbon aerogels produced using m-cresol mediated sol-gel polymerization of phenol and furfural[J].

New Carbon Materials, 2008, 23(2): 165-170

[14] Jiang L Q, Gao L, Sun J. Production of aqueous colloidal dispersions of carbon nanotubes[J]. J. Colloid and Interface Science, 2003, 260(1): 89-94

[15] Catalao R A, Maldonado-Hodar F J, Fernandes A, et al. Reduction of with metal-doped carbon aerogels[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2009, 88(1/2): 135-141

[16] Zhou A N, Ma X L, Song C S. Effects of oxidative modification of carbon surface on the adsorption of sulfur compounds in diesel fuel[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2009, 87(3/4): 190-199

[17] Zhou A N, Ma X L, Song C S. Liquid-phase adsorption of multi-ring thiophenic sulfur compounds on carbon materials with different surface properties[J]. J. Phys. Chem. B, 2006, 110(10): 4699-4707

[18] Polvina M, Babic B, Kaluderovic B, et al. Surface characterization of oxidized activated carbon cloth[J]. Carbon, 1997, 35(8): 1047-1052

[19] Wang Y Q, Viswanathan H, Audi A A, et al. X-ray photoelectron spectroscopic studies of carbon fiber surfaces. 22. Comparison between surface treatment of untreated and previously surface-treated fibers[J]. Chem. Mater., 2000, 12(4): 1100-1107

[20] Wang Z M, Yamashita N, Wang Z X, et al. Air oxidation effects on microporosity, surface property, and CH_4 adsorptivity of pitch-based activated carbon fibers[J]. J. Colloid and Interface Science, 2004, 276(1): 143-150

[21] Vinke P, Eijk M V, Verbree M, et al. Modification of the surfaces of a gasactivated carbon and a chemically activated carbon with nitric acid, hypochlorite, and ammonia[J]. Carbon, 1994, 32(4): 675-686

[22] Cheng H M, Endo H, Okabe T, et al. Graphitization behavior of wood ceramics and bamboo ceramics as determined by X-ray diffraction[J]. J. Porous Materials, 1999, 6(3): 233-237

[23] 蒋文举, 江霞, 朱晓帆, 等. 微波处理对活性炭孔隙结构的影响[J]. 林产化学与工业, 2004, 24(1): 21-24

[24] Fujimoto H. Theoretical X-ray scattering intensity of carbons with turbostratic stacking and AB stacking structures[J]. Carbon, 2003, 41(8): 1585-1592

[25] 任俊, 沈健, 卢寿慈, 等. 颗粒分散科学与技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005

[26] Xiao Min, Du Xusheng, Meng Yuezhong, et al. The influence of thermal treatment conditions on the structures and electrical conductivities of graphite oxide[J]. New Carbon Materials, 2004; 19(2): 92-96

(编辑 吴坚)