

碳纳米管表面硝酸氧化改性研究

姚承照^{1,2} 宋怀河³ 冯志海² 李仲平² 李嘉禄¹

(1 天津工业大学,天津 300160)

(2 航天材料及工艺研究所先进功能复合材料技术国防科技重点实验室,北京 100076)

(3 北京化工大学,北京 100029)

文 摘 利用 TEM、XPS、XRD、SEM 等测试手段对硝酸处理前后的碳纳米管 (CNTs) 的状态、结构特性、分散特性及复合材料的端面特征进行了研究。结果表明:浓硝酸氧化处理后 CNTs 表面的活性官能团有明显增加, CNTs 在极性溶剂中分散的均匀性、浓度和稳定性得到提高,在复合材料中的分布均匀性及与树脂的界面结合能力也得到改善,表明浓硝酸氧化是实现 CNTs 表面改性的一种有效方法。

关键词 碳纳米管,硝酸氧化,表面改性

Surface Modification by Nitric Acid Oxidation for Carbon Nanotubes

Yao Chengzhao^{1,2} Song Huaihe³ Feng Zhihai² Li Zhongping² Li Jialu¹

(1 Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300160)

(2 National Key Laboratory of Advanced Functional Composite Materials, Aerospace
Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076)

(3 Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

Abstract In this study, carbon nanotubes (CNTs) were oxidized by nitric acid of different concentration. The dispersive state in ethanol and the surface functional groups of CNTs before and after oxidation and the fracture morphologies of CNTs/epoxy composites were compared and analysed by TEM, XPS, XRD, SEM measurements. It was found that, after treatment by concentrated HNO_3 , the dispersion state and adding weight in ethanol are remarkably increased and the modified CNTs suspension have higher dispersibility and stability, and the treatment of nitric acid oxidation is an effective method for surface activation of the CNTs.

Key words Carbon nanotubes, Nitric acid oxidation, Surface modification

1 引言

碳纳米管 (CNTs) 的直径通常小于 50 nm, 长度可以达到数微米甚至数毫米, 具有很大的长径比, 其结构可以看成是由片状石墨烯卷成的圆筒^[1], 因此, CNTs 在形态上体现纤维特性, 在本征上具有石墨极化特性, 如耐热、耐腐蚀、耐热冲击、导热和导电特性好、高温强度高、有自润滑性等一系列综合性能^[2-6], 可广泛应用于场发射器件^[7]、储氢材料^[8]、锂离子电池^[9]、超级电容器^[10]、高强复合材料^[11]等领域。制备树脂基复合材料时, 将 CNTs 均匀分散在树脂基体中, 除了能够提高材料的力学性能, 还能增加材料的

导电性, 可用于导电、电磁屏蔽或吸波等功能复合材料的制备^[12-15]。另外, 由于 CNTs 具有轻质、耐高温、抗酸碱性强等优点, 同时其纤维形态, 在材料中可以形成网络结构 (类似于文献 [16] 中的“雷达吸收箔条”的作用), 在用量很少的情况下产生较好的电磁波吸收效果, 因此可作耐高温电磁波吸收剂使用。

通常状况下, CNTs 是以团聚的形态存在, 表面呈惰性, 往往会削弱单根碳纳米管所表现出的优异的力学、电学特性, 从而限制了碳纳米管的应用^[17], 因此在树脂基复合材料中很好地使用 CNTs 的前提是对其进行有效均匀分散。常规的机械分散方法 (如机

收稿日期: 2008 - 02 - 01

作者简介: 姚承照, 1971 出生, 博士研究生, 主要从事多功能复合材料的研究工作。E-mail: yao_c_z@126.com

械球磨等)容易损伤 CNTs的结构(被截断,长度明显变短^[18]),单纯的超声波分散效果也不够理想。因此有必要对其表面进行改性处理,增强其表面与树脂的结合能力,提高在树脂中的分散均匀性和稳定性。

CNTs表面改性主要有共价功能化、非共价功能化、无机纳米颗粒改性三种方法^[19],其中,利用酸氧化这种共价功能法的分散效率高、效果好,也易于工程化应用。硝酸氧化法是改善碳材料表面的常用方法,在碳纤维的表面处理等方面已获得应用,因此本文研究了硝酸氧化处理对 CNTs在极性溶剂(乙醇)中的分散情况及作用机理。

2 实验

2.1 样品制备

样品制备步骤:取适量的 CNTs放入 250 mL 的圆底烧瓶中,加入浓硝酸(比例 1 g CNTs 80 mL HNO₃),装好回流冷凝、收集和搅拌装置,加热并恒温回流。一定时间后自然冷却至室温,将所得黑色溶液过滤,用去离子水反复冲洗滤纸上的黑色粉末,直至滤液呈无色透明且 pH 值为中性。然后把滤纸上的 CNTs放入真空烘箱中干燥,即得酸化处理的 CNTs。

2.2 表征设备与方法

2.2.1 TEM

取少量样品放入盛有适量丙酮或乙醇的小烧杯中,将小烧杯置于超声波振荡仪中,振荡 15 min,取出样品。用滴管滴加上述溶液在铜网上。设备为日立 H-800 型透射电镜。

2.2.2 XPS

在美国 Perkin-Elmer Physics Electronics 公司的 PHI 5300 X 射线光电子能谱仪上采集 X 射线光电子能谱的 XPS 数据,使用 MgK (1 253. 6 eV),功率为 250 W,采用固定通能(FAT - Fixed Analyzer Transmission)模式工作,通能选用:全扫描 81. 95 eV,窄扫描 35. 75 eV,步长分别为 0. 10 eV 和 0. 05 eV。该系统的本底真空优于 10⁻⁷ Pa,并配有位置灵敏监测器

(PSD - Position Sensitive Detector)。以污染碳峰的 C1s(284. 6 eV)为定标标准,扣除荷电效应的影响,从而确定样品的真实结合能,结合能数据的误差为 ± 0. 2 eV。数据采集、加工和处理(X射线伴峰扣除、平滑、本底扣除、归一化和曲线拟合等)在 Apollo Series 3500 型工作站上完成。根据测试结果来分析 CNTs 经过处理前后表面官能团的变化。

2.2.3 XRD

在日本理学 Rigaku D/max - 2400 型 X 射线衍射仪上(以 CuK 为射线源, λ = 0. 154 06 nm)研究处理前后 CNTs 结构的变化。操作条件:管压 40 kV,管流 140 mA,扫描范围 10 °~90 °;步进宽度 0. 02 °;步进速率 10 °/min。检测时,试样为粉末样品,放在涂有 Canada 树脂的载玻片上,然后压制成薄膜。

2.2.4 SEM

复合材料的断面观察采用 XL - 30 型场发射环境 SEM(美国 FEI 公司制造),断面经喷金处理,观察 CNTs 在树脂中的分散、断裂和界面粘结情况。

2.3 实验过程

以清华大学提供的多壁 CNTs 在乙醇中的分散效果为例进行实验研究,具体实验过程是:取一定量的未经和经过硝酸氧化处理的 CNTs,分别添加到乙醇中,超声处理一段时间后,对这两种 CNTs 样品在乙醇中的分散情况进行 TEM 观察,并分别进行 XPS 和 XRD 测试分析,最后将未经和经过硝酸氧化处理的 CNTs 分别分散到环氧树脂中,制作成复合材料,对材料的破坏端面进行 SEM 观察,分析界面结合情况。

3 结果与分析

3.1 分散特性比较

3.1.1 未经氧化处理的 CNTs 在乙醇中的分散特性

图 1 为乙醇溶液中未改性 CNTs 不同添加量的分散情况。

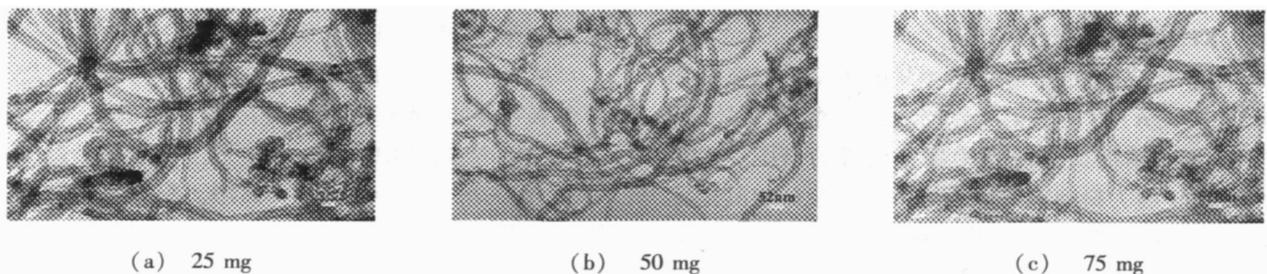


图 1 不同质量的 CNTs 在 100 mL 乙醇溶液中的分散

Fig. 1 TEM images of dispersed CNTs in ethanol

从图 1 中可以看到,在比较低的浓度范围内,通过超声波的作用,未改性的 CNTs 在乙醇溶液中也可以实现一定程度上的分散,CNTs 多以弯曲并相互勾

结的形态存在,进一步观察发现,当 CNTs 的添加量提高时,其在乙醇中的均匀分散度下降,出现团聚现象,并在超声后短时间内(30 min)产生沉降,该现象

随着 CNTs 量的增加更加明显。说明单纯采用超声分散难以高浓度、长时间地保持 CNTs 在溶剂中的悬浮和均匀分布。

3.1.2 硝酸氧化对 CNTs 在乙醇中的分散特性的影响

硝酸氧化法是改善碳材料表面的常用方法,为了确定硝酸浓度对处理效果的影响,选择稀硝酸 20% (质量分数)和浓硝酸 67% (质量分数)分别对 CNTs 进行 4 h 的氧化处理,对比处理后的 CNTs 形态及其在乙醇中的分散状况。结果发现:TEM 未发现两者形态上的明显差别,但在乙醇中分散状况有显著差异,前者的可分散浓度及稳定性低于后者,当 100 mL 乙醇中分散的 CNTs 质量超过 0.2 g 时,静置 2 h 后,

前者有沉积现象发生,后者没有,因此,浓硝酸氧化法是较佳的表面氧化处理法。图 2 为采用 80% 浓硝酸对 CNTs 进行不同氧化时间处理的 TEM 图像,可以看出,氧化处理后 CNTs 较未经氧化处理的顺直,团聚态减少。分别将 0.2 g 和 0.4 g 经 4 h 浓硝酸氧化处理的 CNTs 放置于 100 mL 的乙醇中,超声振荡后,静置 3 h,未发现沉积现象,从图 3 的 TEM 照片上看,也没有发现团聚现象。因此,可以认为硝酸氧化提高了 CNTs 在乙醇中的分散均匀程度和可分散浓度,而经过浓硝酸处理的 CNTs 在乙醇中的可分散浓度和分散稳定性有大幅度提高。

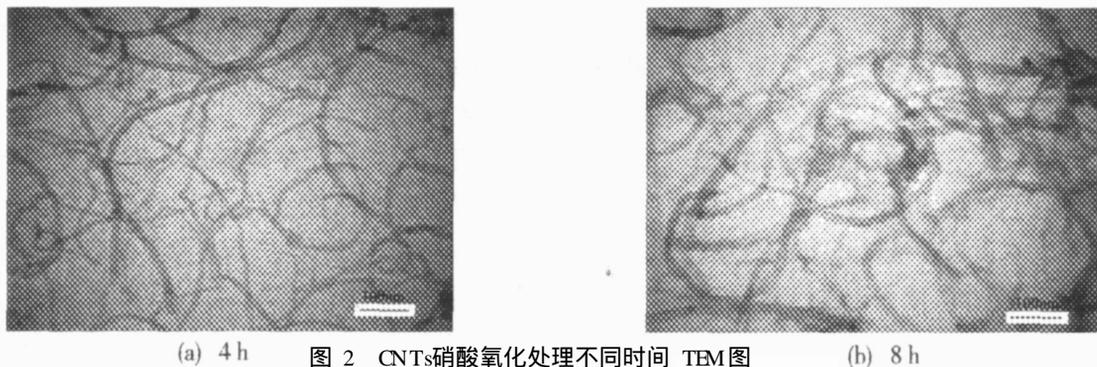


图 2 TEM images of dispersed CNTs oxidized by concentrated HNO₃ at different time

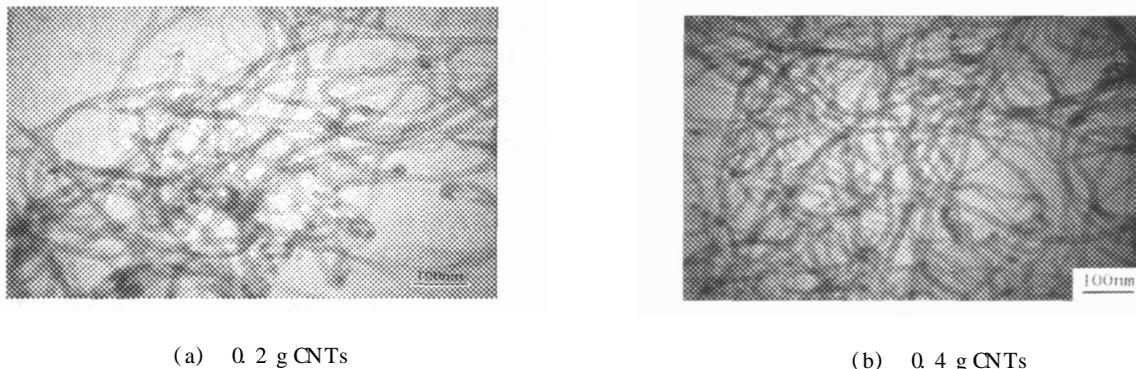


图 3 氧化后的 CNTs 在 100 mL 乙醇中分散 TEM 图

Fig 3 TEM images of oxidized CNTs dispersed in ethanol

3.2 XPS 能谱分析

图 4 是浓硝酸氧化处理 4 h 的 CNTs XPS 全谱图,图中 O (A) 为 O 的第二壳层的结合能,图 5 是图 4 的 C1s 谱峰精细扫描得到的部分谱段的谱图。通过分峰处理 (因为材料中有氧存在) 可以将 C 与其他元素的结合划分为: C—OOH (羧基)、—C=O (酮基)、—C—OH (羧基) 和大量石墨 —C=C 键结合形式,对应图 5 中大峰下面的四个小峰。

从图 4、图 5 中可以看出 CNTs 经氧化处理后,表面的含氧官能团主要以 —COOH (290.112 eV)、—C—OH (286.022 eV)、—C=O (287.95 eV) 等

形式存在,各官能团的含量见表 1。

从表 1 中可以看出:原始 CNTs 中含有一定数量的含氧官能团,随硝酸氧化处理时间的延长,含氧官能团数量增多,其中 —C—OH 含量最高,占 25% ~ 31%,其次是 —C=O 和 —COOH。根据有机化合物的氧化反应规律,脂肪烃或烯烃首先被氧化成醇类,醇被继续氧化为酮或醚,最后被氧化成酸,氧化程度加深时部分羧酸分解为 CO₂,所以羟基的含量最高,酮或醚次之,羧基最低。R. M. Lago 等^[20]、J. Liu 等^[21]、江琳沁等^[22]的研究证实了羟基、羧基等活性基团主要附着在碳管的端面和表面,如图 6 所示。

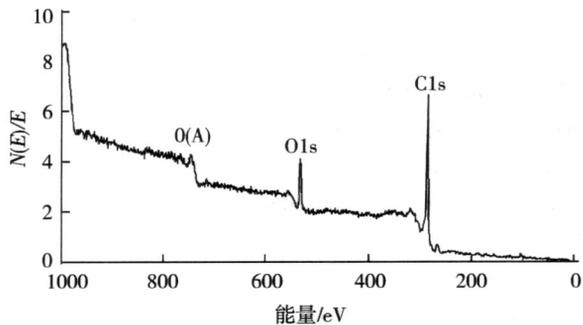


图 4 CNTs 80 浓硝酸氧化 4 h 的 XPS 全谱

Fig 4 XPS spectrum of CNTs oxidized by HNO₃ at 80 for 4 h

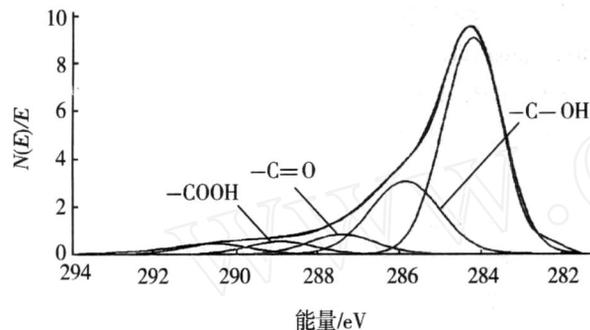


图 5 CNTs 80 浓硝酸氧化 4h 的 C1s 谱图

Fig 5 XPS C1s spectrum of CNTs oxidized by HNO₃ at 80 for 4 h

表 1 不同处理时间的 CNTs 的 XPS 的半定量分析

Tab 1 Content of functional groups of CNTs oxidized at different time in HNO₃ from XPS measurement %

试样	-COOH	-C=O	-C-OH
未处理 CNTs	3.50	4.70	16.60
氧化处理 4 h	4.10	6.35	25.06
氧化处理 8 h	5.16	6.93	31.11

试样	石墨	C1s	O1s	O1s/C1s
未处理 CNTs	75.20	96.84	3.16	3.26
氧化处理 4 h	64.49	91.84	8.16	8.89
氧化处理 8 h	56.80	85.19	14.81	17.38

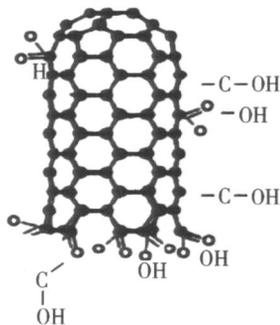


图 6 氧化处理后 CNTs 的表面官能团

Fig 6 Surface functional groups of CNTs after oxidation

可见采用浓硝酸处理法可有效地增加 CNTs 表面的 -OH、-C=O、-COOH 等基团,不仅大大提高了 CNTs 在溶剂中的分散程度,而且使得 CNTs 与树脂以

牢固的化学键结合,有助于提高复合材料力学性能。

3.3 XRD 对比分析

图 7 所示为氧化处理前后 CNTs 的 XRD 谱图,可以看出氧化前后的 CNTs(002)衍射峰(碳的最强峰,位于 25.6 左右位置)和(100)衍射峰(碳的次衍射峰,位于 42.2 左右位置),两者的位置几乎完全相同,说明氧化前后 CNTs 的结构基本保持不变,适当氧化不会对 CNTs 的结构造成影响。

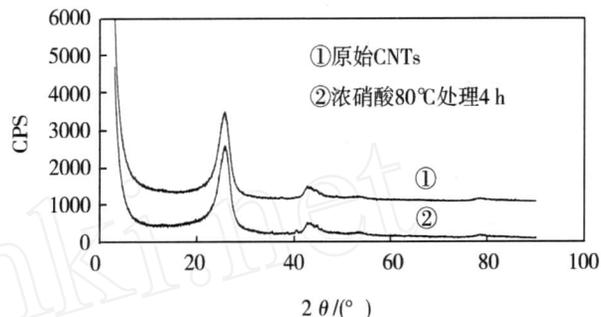
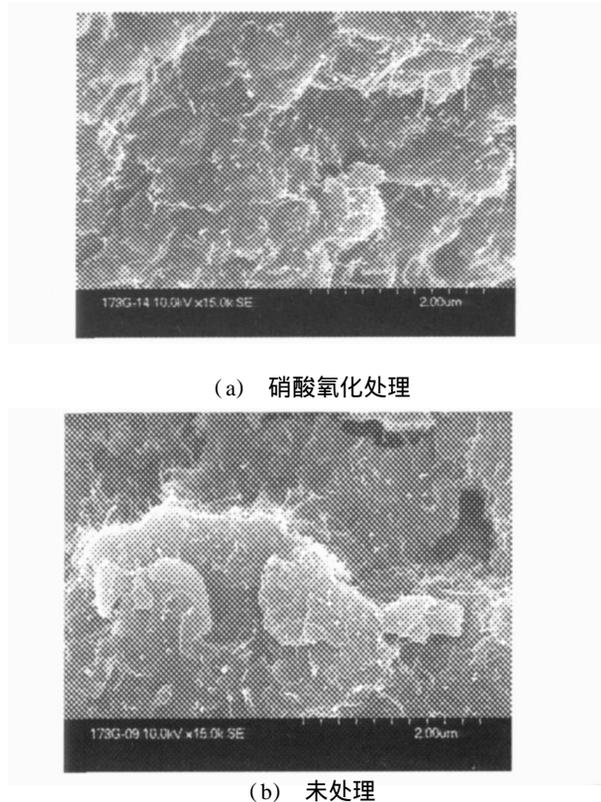


图 7 氧化前后 CNTs 的 XRD 图

Fig 7 XRD patterns of CNTs before and after oxidation

3.4 材料断面 SEM 对比分析

图 8 为 CNTs/Epoxy 复合材料硝酸氧化处理前后的断面 SEM 照片。



(a) 硝酸氧化处理

(b) 未处理

图 8 复合材料的断面形貌

Fig 8 Fracture morphologies of CNTs/Epoxy composites

可以看出,未经硝酸氧化处理的样品中 CNTs 的分布均匀程度不佳,并且有明显的纤维受力拔出现象。而经浓硝酸氧化处理 4 h 的样品中 CNTs 的分布均匀性较好,断面没有明显的纤维拔出现象,表明表

面处理提高了 CNTs与基体的界面粘结合能。

4 结论

未经表面改性的 CNTs表面活性基团较少,单纯的超声分散难以高浓度、长时间地保持 CNTs在乙醇溶液中的悬浮和均匀分布;经过适当浓度硝酸氧化处理一定时间的 CNTs,其基本结构未发生本质变化,而表面活性基团显著增加,在乙醇中分散浓度、均匀性、稳定性得到提高,在复合材料中的分散均匀性及与树脂的结合性能也得到相应提高。硝酸氧化处理是 CNTs表面活化的有效方法。

参考文献

- 1 成会明. 纳米碳管制备、结构、物性及应用. 北京:化学工业出版社, 2002: 28
- 2 Mintmire J W, White C T. Electronic and structural properties of carbon nanotubes. *Carbon*, 1995; 33: 893 ~ 902
- 3 Jonathan N C, Umar K, Wemer J B et al. Small but strong: a review of the mechanical properties of carbon nanotube polymer composites. *Carbon*, 2006; 44: 1 624 ~ 1 652
- 4 Treacy M M J, Ebbesen T W, Gibson J M. Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes. *Nature*, 1996; 381: 678 ~ 680
- 5 Yu M F, Lourie O, Dyer M J et al. Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load. *Science*, 2000; 287: 637 ~ 640
- 6 Biercuk M J, Laguno M C, Radosavljevic M et al. Carbon nanotube composites for thermal management. *Appl Phys Lett*, 2002; 80: 2 767 ~ 2 769
- 7 Ning Sheng, Xu Junchen. Nanomaterials for field electron emission: preparation, characterization and application. *Ultramicroscopy*, 2003; 95: 19 ~ 28
- 8 Yang R T. Hydrogen storage by alkali-doped carbon nanotubes-revisited. *Carbon*, 2000; 38: 623 ~ 641
- 9 Wu Y P, Rahm E, Holze R. Carbon anode materials for lithium ion batteries. *J. Power Sources*, 2003; 114: 228 ~ 236

- 10 Emmenegger C H, Mauron P, Sudan P et al. Investigation of electrochemical double-layer (ECDL) capacitors electrodes based on carbon nanotubes and activated carbon materials. *J Power Sources*, 2003; 124: 321 ~ 329
- 11 Vigolo B, Pichard A, Coubron C et al. Macroscopic fibers and ribbons of oriented carbon nanotubes. *Science*, 2000; 290: 1 331 ~ 1 334
- 12 Frank S, Poncharal P, Wang Z L et al. Carbon nanotube quantum resistors. *Science*, 1998; 280: 1 744 ~ 1 746
- 13 Tsukagoshi K, Alphenaar B W, Ago H. Coherent transport of electron spin in a ferromagnetically contacted carbon nanotube. *Nature*, 1999; 401: 572 ~ 574
- 14 Allaoui A, Bai S, Cheng H M et al. Mechanical and electrical properties of a MWNT/epoxy composite. *Compos Sci Technol*, 2003; 62: 1 993 ~ 1 998
- 15 Liao Y H, Marietta-Tondin O et al. Investigation of the dispersion process of SWNTs/SC - 15 epoxy resin nanocomposites. *Mater Sci Eng A*, 2004; 385: 175 ~ 181
- 16 阮颖铮等. 雷达截面与隐身技术. 北京:国防工业出版社, 1998: 277
- 17 王垚, 吴珺, 魏飞等. 碳纳米管团聚结构的电镜研究. *电子显微学报*, 2002; 21: 422 ~ 427
- 18 姚运金, 张素平, 颜涌捷. 多壁碳纳米管的球磨处理对其吸附储氢性能的影响. *过程工程学报*, 2006; 6(5): 837
- 19 高濂, 刘阳桥. 碳纳米管的分散及表面改性. *硅酸盐通报*, 2005; (5): 114 ~ 119
- 20 Lago R M, Tsang S C, Green M L H. Filling carbon nanotubes with small palladium metal crystallites: the effect of surface acid groups. *J. Chem. Soc. Chem. Commun*, 1995; (13): 1 355 ~ 1 356
- 21 Liu J, Rinzler A G, Gai H J et al. Fullerene pipes. *Science*, 1998; 280: 1 253 ~ 1 256
- 22 江琳沁, 高谦. 化学处理对碳纳米管分散性能的影响. *无机材料学报*, 2003; (5): 1 135 ~ 1 138

(编辑 李洪泉)