

[通讯]

单壁碳纳米管氧化过程的银纳米粒子跟踪*

牛佳莉 邹红玲 张锦 刘忠范

(北京大学化学与分子工程学院, 北京大学纳米科学与技术研究中心, 北京 100871)

摘要 基于银与羧基之间的相互作用, 利用银纳米粒子跟踪稀硝酸氧化单壁碳纳米管的过程. 通过比较银纳米粒子对稀硝酸氧化不同时间所得单壁碳纳米管的跟踪情况, 推测了该氧化可能是沿着碳纳米管的缺陷边缘处对其进行缓慢腐蚀的过程.

关键词: 单壁碳纳米管 (SWNTs), 氧化, Ag 纳米粒子, 缺陷

中图分类号: O641

单壁碳纳米管 (single-walled carbon nanotubes, 简称为 SWNTs) 自从发现以来^[1-2], 以其独特的电学和力学性能及其在纳电子器件、场发射、储氢材料和增强复合材料等方面^[3-5]的广阔应用前景, 已成为人们关注的研究热点之一. 随着单壁碳纳米管的合成技术和纯化研究的不断完善, 对其表面进行修饰和化学功能化显得越来越重要. 使碳纳米管带上官能团的最简单的方法就是化学氧化法, 即利用某些酸 ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ 或 HNO_3) 或氧化剂 (O_3 , KMnO_4 , OsO_4 , RuO_4) 的强氧化性^[6-9], 在碳纳米管的端口或侧壁的缺陷处进行氧化, 产生特定的官能团, 如 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{OH}$ 等^[10-11]; 通过对这些官能团位置和密度的检测, 就可以跟踪碳纳米管的结构变化, 推测在氧化过程中的相关机制.

本文提出了一个新的方法来跟踪稀硝酸氧化单壁碳纳米管的过程: 用银纳米粒子作为标记. 基于银与羧基之间的相互作用, 对比实验表明, 银纳米粒子能选择性地在碳管表面的羧基处吸附; 通过考察氧化条件对单壁碳纳米管上吸附纳米粒子的影响, 推测出可能的氧化机理是沿着碳纳米管缺陷的边缘处逐渐扩散腐蚀.

1 实验部分

银纳米粒子的制备是用文献 [12] 报导的方法. 扫描电镜结果表明, 此银纳米溶胶的平均直径约为

45 nm^[13]. SWNTs 采用甲烷化学气相沉积 (CVD) 法制备. 催化剂和载体分别为硝酸铁和氧化镁, 反应温度为 850 °C, 反应时间为 5 min. 原始碳管样品经 500 °C 的空气中加热 1 h 处理后, 其纯度约为 90%^[14]. 如图 1 所示, 处理后碳纳米管的表面很干净, 基本没有附着的无定形碳和金属颗粒. 同时拉曼光谱也显示出单壁碳纳米管的特征振动峰, 并且位于 1330 cm^{-1} 左右的 D 模强度较低 (见图 1).

称取约 200 mg 经纯化的碳管加入到 85.0 mL 2.6 mol·L⁻¹ 稀 HNO_3 溶液中加热回流, 每隔一段时间取出少量样品, 加水稀释, 用 100 nm 的滤膜抽虑; 收集滤膜上的黑色固体, 用去离子水反复漂洗直至滤液为中性. 所得的固体进行干燥, 红外光谱结果 (图 2) 显示, 稀硝酸回流后的碳管在 1740 cm^{-1} 左右出现了羧基的特征峰.

取少量经稀硝酸回流的碳管于小试管中, 加入 1~2 mL 的二甲基甲酰胺 (DMF) 超声分散约 3~4 h, 至溶液稍有变黑. 加入 1 滴经稀释后的银纳米溶胶, 继续超声 30 min. 取出后静置, 取其上清液 1 滴, 滴在经 Piranha 溶液处理过的 Si 片上, 待溶剂挥发干后, 进行检测.

检测所用的仪器和型号: 扫描电镜 (SEM, JEOL, JBM-6301F), 拉曼光谱仪 (Raman, Renishaw system 1000, He-Ne 激光器, 激光功率 25 mW, 波长 632.8 nm), 红外光谱仪 (Nicolet AVATAR-360

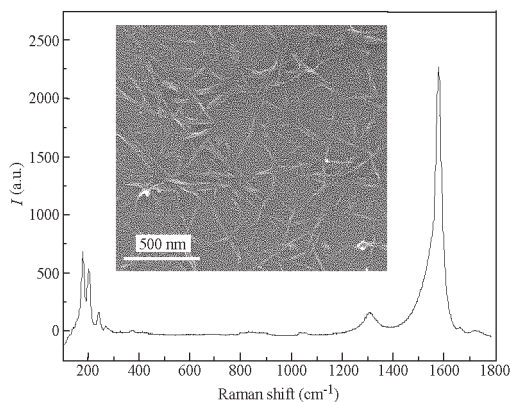


图 1 纯化后单壁碳纳米管的拉曼光谱图及扫描电镜照片(插图)

Fig. 1 Raman spectrum and SEM image (insert) of SWNTs after purification

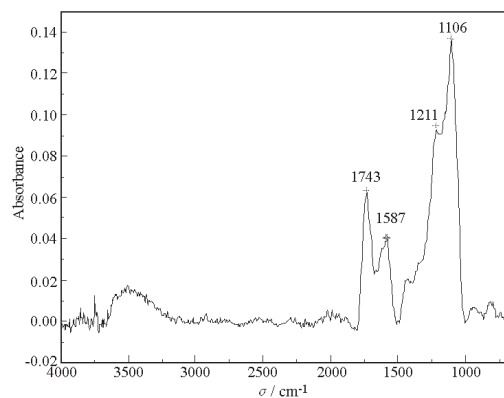


图 2 稀硝酸回流 48 h 后 SWNTs 的红外光谱图

Fig. 2 The FTIR spectrum of SWNTs after refluxing in $2.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HNO}_3$ for 48 h

Fourier transform infrared (FTIR)).

2 结果与讨论

图 3 给出了银纳米粒子在未经回流碳管 (a) 和经稀硝酸回流 8 h 碳管 (b、c) 表面的吸附情况。可以看出, 在未经回流的碳管表面, 基本上没有粒子吸附。而在经稀硝酸回流 8 h 的碳管表面, 则不均匀地吸附了一些纳米粒子; 此时纳米粒子之间相距较远, 吸附密度不大。以前的研究表明, 经稀硝酸

回流后的碳管, 在其表面缺陷处被引入了游离态的羧基^[15]。同时, 从图中看出纳米粒子仅结合在经回流处理过的碳管表面, 其背景是很干净的, 基本没有粒子出现。因此碳管表面的羧基对银纳米粒子的吸附起了决定性的作用。此外, 理论分析指出, 碳纳米管中曲率比较大的区域通常被认为是反应发生的活性位点, 容易产生缺陷。从图 3 (b、c) 可以看出, 银纳米粒子在碳纳米管表面有弯曲、弯折的地方都会有附着。由此看出, 碳管经稀硝酸回流后, 可以在其

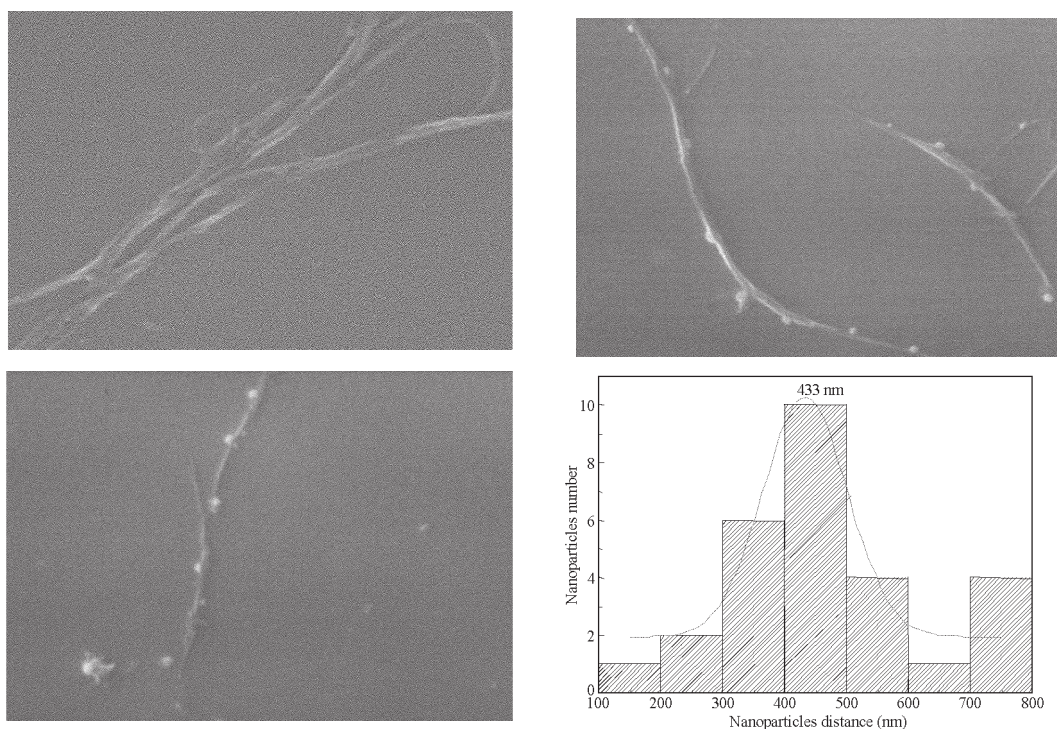


图 3 银纳米粒子经稀硝酸回流 8 h 前(a)后(b、c)SWNTs 表面的吸附情况及吸附距离统计图(d)

Fig. 3 SEM images of the location of Ag nanoparticles on SWNTs before (a) and after 8 h (b, c) refluxing in $2.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HNO}_3$ and the corresponding histogram of the Ag nanoparticle distances (d)

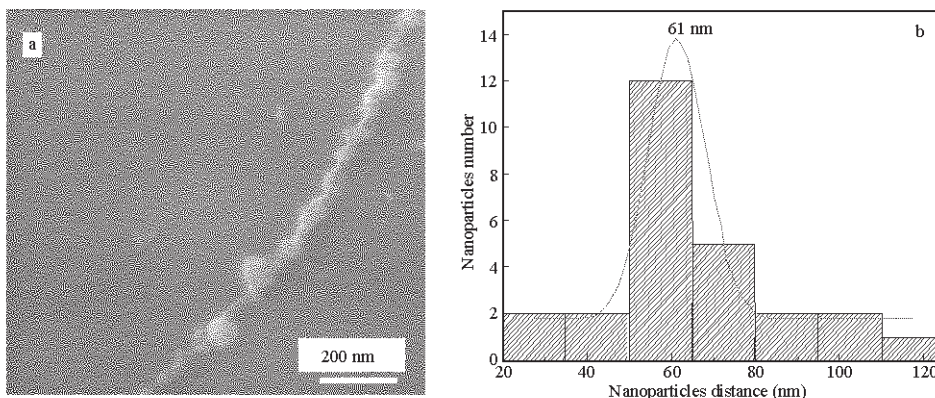


图 4 银纳米粒子经稀硝酸回流 72 h 后 (a)SWNTs 表面的吸附情况及吸附距离统计图 (b)

Fig. 4 SEM image of the location of Ag nanoparticles on SWNTs after 72 h refluxing in $2.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HNO}_3$ (a) and the corresponding histogram of the Ag nanoparticle distances (b)

缺陷处带上羧基^[16]。所以,通过比较银纳米粒子在不同回流时间碳管表面的吸附情况,可以对其氧化过程进行跟踪。

单壁碳纳米管表面附着的银纳米粒子之间的距离可以反映 SWNTs 表面缺陷密度的分布。对碳纳米管上附着的粒子进行中心对中心的测量,发现纳米粒子之间的距离分布有一个范围,大约为 200 ~ 700 nm。其最可几距离是 433 nm (图 3d),这个结果与 Fan 等人^[17]报导的利用碳纳米管上的缺陷处沉积和生长硒纳米粒子得到的结果是一致的,他们认为 SWNTs 原始样品中的缺陷之间的距离在 200 ~ 600 nm 范围内。

图 4a 给出了银纳米粒子经稀硝酸回流 72 h 后碳管表面的吸附情况。从图中可以看出,银纳米粒子同样不均匀地结合在 SWNTs 管壁上,管壁上附着的纳米粒子间距较近,吸附密度大,有些也在管端出现。同样对其表面附着的纳米粒子进行中心对中心的测量,发现纳米粒子之间的距离也有一个分布范围,大约为 10 ~ 130 nm,其最可几距离是 61 nm (图 4b)。这个统计结果数值上并不精确,只具备量级上的意义,因为统计过程中发现很多粒子在管壁上聚集在一起的,因而难以分辨它们之间的距离。

经稀硝酸回流 8 h 后,碳管表面吸附的纳米粒子的最可几距离 (433 nm) 比这个结果 (61 nm) 大了 7 倍左右。注意到图 3 (b、c) 与图 4a 中碳纳米管表面吸附的纳米粒子的密度差别非常明显,前者表面吸附的纳米粒子之间的距离很大,而后者表面吸附的纳米粒子之间距离很小,非常密集。也就是说回流 72 h 比回流 8 h 所产生的羧基数目多——即处理时间越长,引入的官能团数目越多。而反应前原始碳管中所含的缺陷数目是一定的,那么便意味着在

回流过程中可能引入了更多的化学缺陷,否则便不会引起缺陷密度的增加。而化学缺陷密度的增加可以包含两方面的贡献:回流引入的化学缺陷可以在原来形貌缺陷的基础上进一步扩大了缺陷的区域,也就是通过“腐蚀”来进一步引入官能团;另一方面,也可能是产生了新的活性位点,即氧化剂进攻了碳管管壁上相对完整的区域而产生了新的缺陷,从而引入了更多的官能团。那么稀硝酸回流到底表现的是哪种氧化方式呢?

注意到在图 3 中非常重要的一点是,纳米粒子都是分立的,彼此间分辨得很清楚,而图 4 中有非常明显的纳米粒子的聚集现象。两个反应中采用的银纳米粒子都是同一份分散样品,因此可以排除纳米粒子样品本身发生聚集的可能性。合理的解释只可能是纳米粒子在经 72 h 回流后,碳管管壁上的某些特定区域发生了聚集。若是在回流过程中产生了新的缺陷,那么随着回流时间的增加,纳米粒子的分布只能在原来的基础上分散得密集些,而不是发生某些区域的团聚。但实际的情况是,粒子在某些区域发生堆积,很难分辨这些粒子之间的距离。因此我们倾向于认为,最初的氧化反应容易在碳纳米管原始形貌缺陷处的活性位点发生,当这些活性位点被消耗以后,反应便会在这些区域的边缘延续。也就是说回流引入的缺陷主要还是在原来形貌缺陷的基础上引入化学基团,随着回流时间的增加,会进一步扩大缺陷的区域,即通过“腐蚀”来进一步引入化学基团。当然不排除反应过程中,稀硝酸可能会在相对完整的管壁上偶尔制造了新的缺陷,从而引入新的官能团,但这种作用不占主导地位。

综上所述,本文主要基于银纳米粒子在稀硝酸回流后的碳管表面的化学吸附现象,设计了一种用

来跟踪单壁碳纳米管氧化过程的简便方法, 实现了对碳纳米管表面化学官能团位置、密度以及化学性质的检测. 通过比较稀硝酸回流不同时间的碳管对银纳米粒子的吸附情况, 推测了其氧化机理可能是沿着缺陷的边缘处对碳管进行缓慢腐蚀的过程.

References

- Bethune, S.; Kiang, C. H.; de Vries, M. S.; Gorman, G. *Nature*, **1992**, **363**: 605
- Iijima, S.; Ichihashi, T. *Nature*, **1993**, **363**: 603
- Frank, S.; Poncharal, P.; Wang, Z. L.; de Heer, W. A. *Science*, **1998**, **280**: 1744
- White, C. T.; Todorov, T. N. *Nature*, **1998**, **393**: 240
- Treacy, M. M.; Ebbesen, T. W.; Gibson, J. M. *Nature*, **1996**, **381**: 678
- Liu, J.; Rinzler, A. G.; Dai, H. J.; Hafner, J. H.; Bradley, R. K.; Boul, P. J.; Lu, A.; Iverson, T.; Shelimov, K.; Huffman, C. B.; Rodriguez-Macias, F.; Shon, Y. S.; Lee, T. R.; Colbert, D. T.; Smalley, R. E. *Science*, **1998**, **280**: 1253
- Kyotani, T.; Nakazaki, S.; Xu, W. H.; Tomita, A. *Carbon*, **2001**, **39**: 782
- Chen, J.; Hamon, M. A.; Hu, H.; Chen, Y.; Rao, A. M.; Eklund, P. C.; Haddon, R. C. *Science*, **1998**, **282**: 95
- Mawhinney, D. B.; Naumenko, V.; Kuznetsova, A.; Yates, J. T.; Liu, J.; Smalley, R. E. *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, **122**: 2383
- Hwang, K. C. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **1995**, **2**: 173
- Ajayan, P. M.; Ebbesen, T. W.; Ichihashi, T.; Iijima, S.; Tanigaki, K.; Hiura, H. *Nature*, **1993**, **362**: 522
- Lee, P. C.; Meisel, D. P. *J. Phys. Chem.*, **1982**, **86**: 3391
- Niu, J. L. Bachelor Dissertation. Beijing: Peking University, 2002 [牛佳莉. 学士学位论文. 北京: 北京大学, 2002]
- Zou, H. L.; Yang, Y. L.; Wu, B.; Qing, Q.; Li, Q. W.; Zhang, J.; Liu, Z. F. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, **2002**, **18**(5): 409 [邹红玲, 杨延莲, 武斌, 卿泉, 李清文, 张锦, 刘忠范. 物理化学学报 (Wuli Huaxue Xuebao), **2002**, **18**(5): 409]
- Zhang, J.; Zou, H. L.; Qing, Q.; Yang, Y. L.; Li, Q. W.; Liu, Z. F.; Guo, X. Y.; Du, Z. L. *J. Phys. Chem. B*, **2003**, **107**: 3712
- Li, X. H.; Niu, J. L.; Zhang, J.; Li, H. L.; Liu, Z. F. *J. Phys. Chem. B*, **2003**, **107**: 2453
- Fan, Y. W.; Burghard, M.; Kern, K. *Adv. Mater.*, **2002**, **14**: 130

Tracing the Chemical Oxidation Process of Single-walled Carbon Nanotubes by Silver Nanoparticles*

Niu Jia-Li Zou Hong-Ling Zhang Jin Liu Zhong-Fan

(Center for Nanoscale Science and Technology (CNST), College of Chemistry & Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871)

Abstract We proposed here a simple technique for tracing the chemical oxidation process of single-walled carbon nanotubes (SWNTs) by using silver nanoparticles. SWNTs were prepared by chemical vapor deposition (CVD) and dilute nitric acid ($2.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) was used as oxidant for introducing carboxylic acid groups at the end or surface of the tubes. Based on the interaction between $-\text{COOH}$ groups and silver nanoparticles, the oxidation procedure can be traced successfully. The results suggest that refluxing of SWNTs in HNO_3 may introduce carboxylic acid groups mostly at the original defect sites and few defect is newly created along the SWNTs walls.

Keywords: SWNTs, Oxidation, Ag nanoparticles, Defect

Received: September 3, 2003; Revised: October 14, 2003. Correspondent: Zhang Jin (E-mail: jzhang@chem.pku.edu.cn;

Tel: 010-62752555). *The Project Supported by NSFC(90206023, 30000044) and NKBRP(2001CB6105)