

多壁碳纳米管的超声处理对 PtRu/MWCNTs 电催化性能的影响

Study of Functionalization on Multi-wall Carbon Nanotubes by Ultrasound

杨春巍¹, 胡信国¹, 张 亮², 戴长松¹

(1 哈尔滨工业大学 应用化学系, 哈尔滨 150001;

2 北京理工大学 材料科学与工程学院, 北京 100081)

YANG Chun-wei¹, HU Xin-guo¹, ZHANG Liang², DAI Chang-song¹

(1 Department of Applied Chemistry, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China; 2 Department of Material, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

摘要: 多壁碳纳米管的表面官能团化对其在催化领域的应用有重要意义。在硫酸和硝酸混合液中超声处理多壁碳纳米管, 在使其纯化的同时, 纳米管的长度变短, 端口被打开, 并在碳纳米管表面和端口处修饰上大量的含氧官能团, 有利于催化剂活性组分在碳纳米管表面均匀沉积。利用透射电镜, 红外光谱和拉曼光谱表征了碳纳米管及其催化剂的表观结构。通过交流阻抗谱对催化剂进行电化学性能测试, 并发现经过超声处理的碳纳米管负载的 PtRu 双金属催化剂对甲醇有较好的电催化活性。

关键词: 多壁碳纳米管; 超声; 官能团化; 直接甲醇燃料电池

中图分类号: TM 911. 48 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2008) 07-0079-04

Abstract: Functionalization of multi-wall carbon nanotubes (MWCNTs) was important for application in catalytic realm. MWCNT was purified during the sonochemical treatment with nitric and sulfuric acids. At the same time, MWCNT was shortened and its ports were opened. MWCNT was also decorated by a great lot of oxygen-contained function groups on the surface and ports. It was good for the active elements to deposit on the surface uniformly. Transmission Electron Microscope (TEM), Raman spectrum, Infrared spectrum (IR) was used to characterize the degree of surface functionalization and coverage. The PtRu catalyst which was supported with treated MWCNT was also studied in the way of Cyclic Voltammetry (CV) and Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS), and a better methanol electrooxidation activity was gained.

Key words: MWCNTs; sonochemical treatment; functionalization; Raman spectrum; DMFCs

碳纳米管在 1991 年被 Iijima^[1] 发现, 由于其独特的性能和广泛的用途使其成为化学、物理和材料学界研究的热点。碳纳米管有极大的表面积, 极好的化学和热稳定性, 是一种理想的催化剂载体材料。随着燃料电池研究的不断深入, 研究者们把目光逐渐转移到将碳纳米管应用于催化剂中, 以其为载体不仅可以提高贵金属的分散度和利用率, 还可以减小贵金属载量, 降低催化剂成本, 提高电池性能。Li 等人^[2] 采用碳纳米管作为催化剂载体可以负载更多的贵金属。

为了在碳纳米管上沉积高度分散的纳米级贵金属颗粒, 需要对碳纳米管进行表面官能团化。最简易的表面官能团化的方法就是液相化学氧化法, 将碳纳米管浸入强氧化性溶液中, 搅拌, 回流等处理一段时间。

这样既可以使碳纳米管纯化, 又可以在其表面上生成官能团。以官能团化处理过的碳纳米管作为载体, 采用液相还原法制得的负载 Pt 和 PtRu 金属催化剂, 金属的颗粒直径都在纳米级, 均有较好的电催化活性^[3]。但是采用搅拌或回流氧化处理时间较长, 虽然能够很好的纯化碳纳米管, 但对官能团化作用不是很明显。最近有人采用超声处理碳纳米管, 不仅使表面官能团化, 还使碳纳米管长度变短和管端开口化^[4]。但对超声在氧化处理过程中所发挥的作用鲜有报道。

对碳纳米管进行官能团化可以采用的强氧化溶液较多, 比如高锰酸钾、硝酸、硫酸、重铬酸钾和双氧水等。本文在硝酸和硫酸的混合液中对碳纳米管进行超声处理, 通过 TEM, IR 和 Raman 光谱对官能团化后

的多壁碳纳米管进行表面织构分析, 采用循环伏安和交流阻抗法对以其为载体的 PtRu 双金属催化剂的电催化性能进行表征。

1 实验

1.1 碳纳米管的氧化处理

将一定量的多壁碳纳米管放入 98% H_2SO_4 和 69% HNO_3 混合液中, 超声和搅拌各 5min, 重复以上操作 3 次, 超声处理 2h, 离心分离, 洗涤, 干燥待用。

1.2 PtRu 双金属催化剂的制备

采用胶体法制备 PtRu 双金属催化剂, 向 Pt 和 Ru 前体溶液中加入亚硫酸氢钠, 搅拌, 加入双氧水, 搅拌成胶, 加入处理过的碳纳米管, 搅拌, 离心分离, 洗涤, 干燥。在 300℃, H_2 条件下还原 2h, 即得所需催化剂。

1.3 载体及催化剂的性能表征

取少量的碳纳米管或催化剂放入研钵中, 加入乙醇研磨后, 超声震荡分散, 将试样网浸入乙醇溶液中, 取出吹干。采用日本电子公司生产的 GEOLJEM-1200EX 透射电子显微镜观察表面形貌。碳纳米管的共焦拉曼分析是在法国 JY 公司生产的 LabRam Infinity 共焦显微激光拉曼光谱仪上进行的, 氦离子激光的波长为 514.5nm, 显微尺寸 $\geq 1\mu\text{m}$, 光谱分辨率为 1cm^{-1} 。利用 KBr 压片法, 在 Perkin-Elmer 2000 型傅立叶变换红外光谱仪上对样品进行红外表征。

1.4 电化学性能测试

采用三电极体系, 参比电极为氢标电极 (SHE), 辅助电极为 Pt 片。所有的电势均相对于氢标电极电势 (SHE), 电解液为 2mol/L CH_3OH + 0.5mol/L H_2SO_4 溶液。循环伏安测试使用 CHI1010 电化学工作站, 扫描速度为 0.05V/s。EIS 测试使用 EG&G Model273 电化学测试系统, 频率范围为 10000 ~ 0.1Hz, 交流振幅为 5mV, 测试温度均为 25℃, 采用基于非线性最小二乘法 (NLLS) 的软件 ZsimpWin300 (PARC) 进行数据拟合。

2 结果与讨论

图 1 为未处理的碳纳米管和经过超声处理的碳纳米管的 TEM 图像, 从图 1a 中可以看出碳纳米管管径多在 6~20nm 之间, 长径比为 100~1000, 具有中空管状结构, 大部分管口均闭合, 而作为载体, 需要有尽量多敞开的管口, 因为在管口处有一些悬挂键存在, 能量较高, 有利于金属催化剂的附着。还观察到在管的周

围存在一些纳米碳粉杂质, 说明纳米碳管的纯度不高。

经过超声氧化处理后, 碳纳米管的结构保持完整, 没有受到破坏, 但是管的表面都有一定的被侵蚀现象 (见图 1b)。在处理过程中, 碳纳米管在强氧化剂作用下, 其外层受到腐蚀而剥落, 这可能是由于碳纳米管在形成时表面上留下的缺陷或者非晶化区域, 也就是存在一些类 sp^2 杂化的碳原子, 它引起了腐蚀反应的发生和扩展^[5]。在碳纳米管形成的过程中, 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 sp^3 杂化的缺陷, 在氧化过程中由此引入 $-\text{C}=\text{O}$ 和 $-\text{C}-\text{OH}$ 等基团^[6]。超声波的一个重要作用是防止溶液中的纳米颗粒团聚, 使碳纳米管与溶液充分接触, 均匀被氧化。它将引起纳米碳管以其平衡位置为中心作高速的振动, 使纳米粒子摆脱粒子间吸附的作用而分离。另一方面, 空化泡崩溃所产生瞬间高温, 高压和冲击波, 也对团聚粒子构成强大的冲击, 这会使纳米碳管顶端开口和缩短碳纳米管的长度。超声波在缩短碳纳米管的长度方面也有应用^[7], 在进行处理过程中, 碳纳米管的表面处理只需要 2h, 而据报道回流法则需要 4~48h^[8]。所以超声化学为碳纳米管功能化提供一条既快又好的途径。

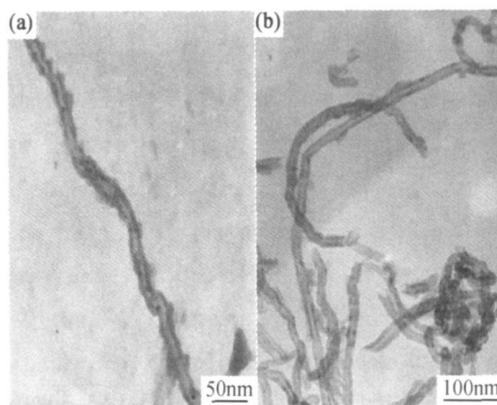


图 1 多壁碳纳米管 TEM 图像

(a) 未处理的 MWCNTs; (b) 超声处理的 MWCNTs

Fig 1 TEM image of MWCNTs

(a) raw MWCNTs; (b) sonochemical treated MWCNTs

利用透射电镜能够直接观察碳纳米管在氧化前后的微观形貌差别, 激光光谱分析可以给出碳纳米管管壁的缺陷程度, 通常石墨单晶在拉曼光谱中仅在 1580cm^{-1} 附近给出 Raman 散射谱峰, 而多晶或非晶碳材料则在 1360cm^{-1} 附近呈现不同强度的谱峰。所以 1580cm^{-1} 附近的拉曼峰对应完全晶化的 E_{2g} 模, 1350cm^{-1} 被认为是缺陷诱导的 D 模, 因此计算碳材料在拉曼谱图中两峰强度的比值 I_{1350}/I_{1580} (I_D/I_G)^[9] 可以判断该材料的缺陷程度。

图 2 为超声处理前后碳纳米管的共焦拉曼谱图。可以看到,在未活化的碳纳米管的谱图中有四个峰,其中 1348cm^{-1} 和 2710cm^{-1} 处散射峰是源于石墨纳米粒子或表面缺陷的 D 峰及 2D 峰,对于本论文中的样品来讲这应是由表面缺陷引起的。文献[10]认为,理想多层纳米管的石墨层排列必定产生螺旋,使相邻石墨层的堆积偏离石墨的六方结构,为了减少这种偏离程度和降低体系的总能量,碳纳米管通常会通过缺陷来调整,并消除石墨层间的应力,在 MWCNTs 材料中存在缺陷是很普遍的现象。在 2912cm^{-1} 处的峰可以归结为在氧化过程中引入的氢杂质所形成的 C—H 键的拉伸振动模。未处理的碳纳米管的 I_D/I_G 比为 1.076,这一数值说明碳纳米管的石墨化程度都不高,有无定形碳和其他杂质存在。经过超声氧化处理的碳纳米管 I_D/I_G 比为 1.100,从 TEM 图像上看,管体比较纯净,几乎不含杂质,所以较高的 I_D/I_E 值是纳米碳管表面缺陷引起的。这种表面缺陷的存在对其作为催化剂载体是有益的。从图中看出超声处理前后的碳纳米管的 E_{2g} 模存在红移现象,Hiura 等人^[11]报道, E_{2g} 模的红移分布在 $2\sim 10\text{cm}^{-1}$ 的范围内,被认为是碳纳米管的特征,碳纳米管量子尺寸效应和直径分布是 E_{2g} 模的软化的主要原因。

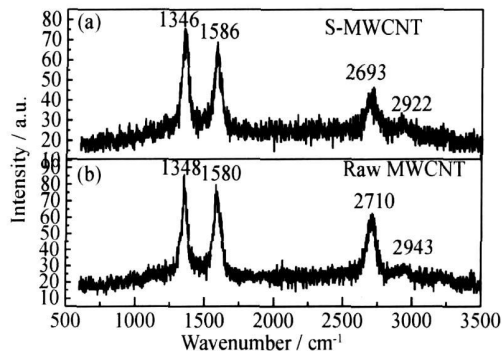


图 2 多壁纳米碳管的激光拉曼光谱图

Fig 2 Raman spectrogram of MWCNTs

图 3 为活化前后的碳纳米管傅立叶变换红外 (FT-IR) 谱图。从图 3 可以看出未处理的 MWCNTs 在 1094cm^{-1} 处有一吸收峰存在,为 C—O 键的伸缩振动峰,表明在碳纳米管表面有一定的 OH 存在。在图 3 中, 1630cm^{-1} 对应羰基或羧基的伸缩振动, 1380cm^{-1} 处对应 $-\text{OSO}_3\text{H}$,在 3400cm^{-1} 左右处对应羟基的伸缩振动峰, 1100cm^{-1} 处对应醇中 C—O 键的伸缩振动。表面有大量含氧官能团存在,达到了表面官能团化的目的。红外峰的强度表明的是键在振动时偶极距变化的大小,一般极性较强的分子或基团的红外吸收峰比较强^[12]。超声处理得到的 CNT 红外吸收

峰有较高的强度,证明在其表面上存在较多的极性基团,而目前已经证明存在的几种官能团均为极性基团,说明在 CNT 表面上修饰了更多的官能团,这是其他纯化方法所不能比拟的。

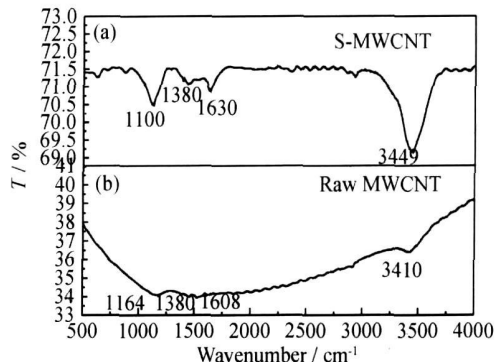


图 3 多壁碳纳米管的红外谱图

Fig 3 IR spectrum of MWCNTs

图 4 为以多壁碳纳米管作为载体制备催化剂的 TEM 图像。图 4a 为以未处理的碳纳米管作为载体的催化剂,催化剂颗粒在载体上既有均匀分布区域,也有团聚较为严重的区域。采用超声法处理的碳纳米管上附着的金属分布均匀,颗粒的粒径分布在 $2\sim 4\text{nm}$ 之间,团聚较少发生(见图 4b),这是由于经过超声处理的碳纳米管表面官能团不仅多而且分布比较均匀导致的。并且发现在管的开口处沉积较多的金属颗粒,主要是因为管壁的缺陷处和开口处存在一些悬挂键,能量较高,金属容易在此处沉积。根据相关报道,证明在新生成的碳纳米管得端口处存在金属催化剂颗粒,在氧化溶液作用下修饰上的是羧基^[13],也可以进一步说明碳纳米管被打开的端口处贵金属颗粒容易沉积。

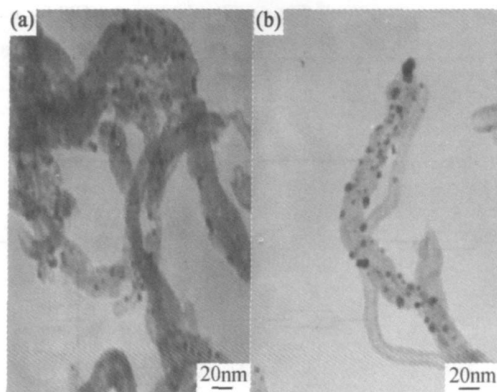


图 4 PtRu/ MWCNTs 催化剂的 TEM 图像

(a) 未处理的 MWCNTs 作为载体;

(b) 超声处理的 MWCNTs 作为载体

Fig 4 TEM image of PtRu/ MWCNTs catalysts

(a) the raw MWCNTs as support;

(b) the sonochemical treated MWCNTs as support

为了研究以经过超声氧化处理的碳纳米管作为载体的催化剂的电催化活性, 将制得的催化剂进行电化学测试。图 5 为 PtRu/MWCNTs 催化剂的循环伏安曲线。从图中可以看出, 在以超声处理后 MWCNTs 为载体的催化剂作用下甲醇的 CV 曲线正扫过程由两个峰组成, 第一个峰是由氢的“溢流效应”产生的。甲醇在金属 Pt 上吸附氧化过程中逐步脱氢, 产生的大量氢原子溢流到载体 MWCNTs 上, 这样就加速了甲醇在金属 Pt 上的脱氢过程。第二个峰为在催化剂作用下甲醇的氧化峰。在相同的电势下, 以超声预处理后 MWCNTs 为载体的催化剂的甲醇氧化电流密度总是高于未经处理的 MWCNTs 为载体的 PtRu 催化剂。在催化剂作用下甲醇的 CV 曲线回扫过程中只有一个峰, 这是因为在正扫完成后催化剂表面会有一些甲醇氧化中间产物吸附, 所以回扫过程中产生的是甲醇氧化中间产物的氧化峰, 因此认为回扫峰峰电流值可以用来衡量催化剂的抗中毒能力。从图 5 中看出, 以超声预处理后 MWCNTs 为载体的 PtRu 催化剂不仅

具有较高的甲醇电催化氧化活性, 还具有较好的抗中毒能力。

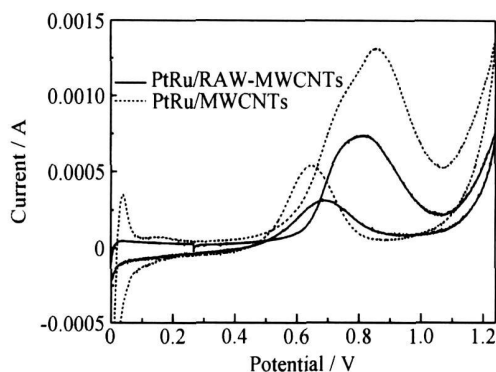


图 5 PtRu/MWCNTs 催化剂的甲醇电催化 CV 曲线

Fig 5 Cycle voltammograms of methanol electrooxidation on PtRu/MWCNTs catalysts in 0.5M H₂SO₄+ 2M CH₃OH solution with a scan rate of 20 mV s⁻¹

图 6 为两种催化剂的交流阻抗谱, 图 7 为交流阻抗谱的拟和电路。

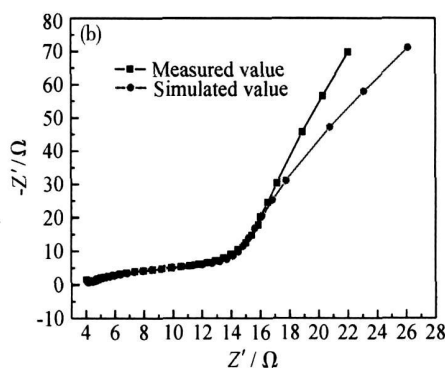
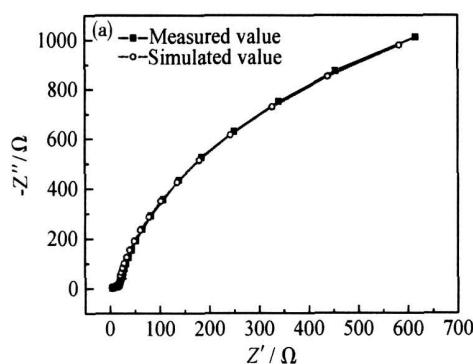


图 6 PtRu/MWCNTs 催化剂的交流阻抗谱

(a) 未处理的 MWCNTs 作为载体; (b) 超声处理的 MWCNTs 作为载体

Fig 6 Nyquist plots of EIS for methanol electrooxidation on PtRu/MWCNTs catalysts

(a) raw MWCNTs as supports; (b) sonochemical treated MWCNTs as supports

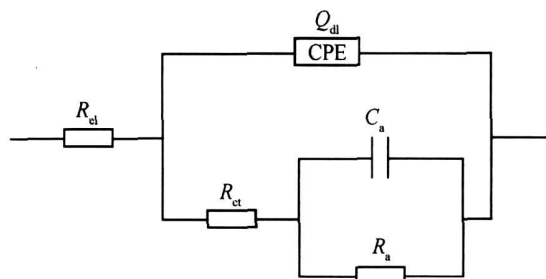


图 7 交流阻抗谱的拟合电路

Fig 7 Electrical equivalent circuit used for simulating the impedance spectra for methanol electrooxidation on PtRu/MWCNT

法拉第阻抗可以写成下式:

$$Z_F = R_{ct} + \frac{R_a}{1 + j\omega R_a C_a} \quad (1)$$

式中, Z_F 是法拉第阻抗; R_{ct} 是电荷传递电阻; R_a 是平行联合阻抗; C_a 是平行联合容抗; ω 是频率。在频率趋向于无穷时, 法拉第阻抗 Z_F 约等于 R_{ct} 。在本论文中主要讨论的在高频范围下的情况, 因此公式(1)可以简化为 $Z_f = R_{ct}$ ^[14]。也就是说可以通过比较 R_{ct} 的值来判断催化剂的催化活性。通过拟合可以得到 R_{ct} 的值分别为 315Ω 和 18.6Ω。也可以说明以超声处理过的碳纳米管作为载体的催化剂有较好的甲醇电催化氧化活性。

(下转第 87 页)

- nanocables[J]. Chemical Physics Letters, 2003, 375: 102 – 105.
- [46] JIANG X C, MAYERS B, WANG Y L, et al. Template-engaged synthesis of RuSe₂ and Pd₁₇Se₁₅ nanotubes by reacting precursor salts with selenium nanowires[J]. Chemical Physics Letters, 2004, 385: 472– 476.
- [47] HSU M C, LEU I C, SUN Y M, et al. Fabrication of CdS@TiO₂ coaxial composite nanocables arrays by liquid phase deposition[J]. Journal of Crystal Growth, 2005, 285: 642– 648.
- [48] DENG Y, WU J B, LIU J, et al. Hydrothermal growth and characterization of La(OH)₃ nanorods and nanocables with Ni(OH)₂ coating[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2003, 64: 607– 610.
- [49] KIM S Y, JEONG M C, OH B Y, et al. Fabrication of Zn/ZnO nanocables through thermal oxidation of Zn nanowires grown by RF magnetron sputtering[J]. Journal of Crystal Growth, 2006, 290: 485– 489.
- [50] HUANG G S, XIE Y, WU X L, et al. Formation mechanism of individual alumina nanotubes wrapping metal (Cu and Fe) nanowires[J]. Journal of Crystal Growth, 2006, 289: 295 –

298.

- [51] YANG Y W, LI L, HUANG X H, et al. Fabrication of InSb-core/ alumina-sheath nanocables[J]. Materials Letters, 2006, 60: 569– 571.
- [52] JANG W S, KIM S Y, LEE J Y, et al. Triangular GaN BN core shell nanocables: Synthesis and field emission[J]. Chemical Physics Letters, 2006, 422: 41– 45.
- [53] XI Y Y, ZHOU J Z, GUO H H, et al. Enhanced photoluminescence in core-sheath CdS-PANI coaxial nanocables: A charge transfer mechanism[J]. Chemical Physics Letters, 2005, 412: 60– 64.

基金项目: 山西大同大学青年基金(002006010)

收稿日期: 2007-05-30; 修订日期: 2007-09-21

作者简介: 赵建国(1971—), 男, 副教授, 工学博士, 主要从事制备新型炭材料、陶瓷材料的研究工作, 联系地址: 山西大同大学化学系(037009)。E-mail: jgzhao@163.com

(上接第 82 页)

3 结论

(1) 利用超声波在硫酸和硝酸中处理多壁碳纳米管时, 超声空化作用引起的冲击波和微射流在有效除去制备多壁碳纳米管过程中产生的杂质和残余催化剂同时, 缩短碳管长度, 打开管的端口, 并在碳纳米管管壁和端口处被大量修饰上含氧官能团, 有利于催化剂活性组分在碳纳米管表面均匀沉积。

(2) 通过电化学测试发现, 经过超声处理的碳纳米管负载的 PtRu 双金属催化剂对甲醇有较好的电催化活性, 为制备负载型直接甲醇燃料电池阳极催化剂提供了一种有效的方法。

参考文献

- [1] IIJMA S. Helical microtubules of graphitic carbon[J]. Nature, 1991, 354: 56– 58.
- [2] LI W, LIANG C, QIU J, et al. Carbon nanotubes as support for cathode catalyst of a direct methanol fuel cell[J]. Carbon, 2002, 40: 791– 794.
- [3] LIU Z, LIN X, LEE J Y, et al. Preparation and characterization of platinum-based electrocatalysts on multiwalled carbon nanotubes for proton exchange membrane fuel cells[J]. Langmuir, 2002, 18: 4054– 4060.
- [4] AGO H, KUGLER T, CACIALLI F, et al. Work functions and surface functional groups of multiwall carbon nanotubes[J]. J Phys Chem B, 1999, 103: 8116– 8118.
- [5] 于荣清, 程大典, 詹梦熊, 等. 液相化学腐蚀法用于碳纳米管的纯化及顶端开口的研究[J]. 化学通报, 1995, (4): 25– 26.

- [6] HIRSCH A. Functionalization of single-walled carbon nanotubes[J]. Angewandte Chemie-international Edition, 2002, 41 (11): 1853– 1859.
- [7] LU K L, LAGO R M, CHEN Y K, et al. Mechanical damage of carbon nanotubes by ultrasound[J]. Carbon, 1996, 34: 814 – 816.
- [8] KARLA L STRONG, DAVID P ANDERSON, KHALID LAFDI, et al. Purification process for single-wall carbon nanotubes[J]. Carbon, 2003, 41(8): 1477– 1488.
- [9] KOBAYASHI Y, TAKAGI D, VENO Y, et al. Characterization of carbon nanotubes suspended between nanostructures using micro-Raman spectroscopy[J]. Physica E, 2004, 24(1– 2): 26– 31.
- [10] BACSA W S, UGARTED, CHATELAIN A, et al. High resolution electron microscopy and inelastic light-scattering of purified multishelled carbon nanotubes[J]. Phys Rev B, 1994, 50 (20): 15473 – 15476.
- [11] HIURA H, EBBESEN T W, TANIGAK K, et al. Raman studies of carbon nanotubes[J]. Chem Phys Lett, 1993, 202(6): 509 – 512.
- [12] 陈杰, 宋启泽. 波谱分析[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 1996.
- [13] LIU J, RINZLER A G, DAI H J H, et al. Fullerene pipes[J]. Science, 1998, 280 (5367): 1253– 1256.
- [14] 武刚, 李莉, 徐柏庆. PtRu/C 催化剂上甲醇电化学化的电化学阻抗谱[J]. 高等学校化学学报, 2005, 26(4): 715– 718.

收稿日期: 2007-06-05; 修订日期: 2007-11-28

作者简介: 杨春巍(1980—), 女, 博士研究生, 主要从事纳米材料在催化领域的应用, 联系地址: 北京理工大学材料科学与工程学院 05 博 张亮 转(100081)。E-mail: cw.yang@hit.edu.cn