

## 红外光谱研究 Fenton 试剂 对多壁碳纳米管表面的影响\*

李 伟, 成荣明\*\*, 徐学诚, 陈奕卫, 孙明礼, 何为凡  
(华东师范大学纳米功能材料和器件应用研究中心, 上海 200062)

**摘 要:** 碳纳米管经焙烧和稀硝酸纯化处理后, 在不同实验条件下采用 Fenton 试剂对多壁碳纳米管进行化学改性, 红外光谱 (FTIR) 结果表明, Fenton 试剂化学处理后能够在碳纳米管表面引入羟基和羰基, 且羰基峰的吸收强度随着反应时间的增加而增加; 碳纳米管的化学处理条件即过氧化氢与亚铁离子物质的量之比、pH 值和反应时间等因素能够影响碳纳米管的改性效果; 过氧化氢与亚铁离子物质的量之比控制在 10 左右, pH 保持在 3, 反应 10 h 即能在碳纳米管表面产生较多的羰基. 此外, 根据 Fenton 试剂产生羟基自由基的机理和碳纳米管改性前后的 FTIR 变化, 初步分析了 Fenton 试剂与碳纳米管作用的可能机理. 机理分析表明, 羟基和羰基的产生是由亲电性的  $\text{HO}\cdot$  对碳纳米管上的不饱和键进行加成氧化引起的.

**关键词:** 多壁碳纳米管; Fenton 试剂; 羟基自由基; 机理

中图分类号: O647.11 文献标识码: A

## FTIR Study on Effect of Fenton's Reagents on the Surface of Multi-walled Carbon Nanotubes\*

Li Wei, Cheng Rongming\*\*, Xu Xuecheng, Chen Yiwei, Sun Mingli, He Weifan  
(East China Normal University, Center of Functional Nanomaterials and Devices, Shanghai 200062)

**Abstract** After purification pretreatment by heating in air and dilute  $\text{HNO}_3$ , multi-walled carbon nanotubes (MWNTs) were treated with Fenton's reagents under different experimental conditions. The results of FTIR spectra confirmed that hydroxyl groups and carbonyl groups could be brought into the MWNTs after Fenton chemical treatment. Moreover, the absorption intensity of carbonyl groups become increasingly stronger along with prolonged time. When MWNTs were treated with Fenton's reagents, the following factors, molar ratio of  $\text{H}_2\text{O}_2$  and  $\text{Fe}^{2+}$ , pH value and reaction time, could affect the modification outcome of MWNTs. Experimental results indicated that when molar ratio of  $\text{H}_2\text{O}_2$  and  $\text{Fe}^{2+}$  was maintained at 10 and pH value at 3 under acidic condition, more carbonyl groups could be produced on the MWNTs after the treatment was carried out for 10 h. In addition, according to formation mechanism of hydroxyl radical and FTIR spectral changes before and after treatment, the possible mechanism of reaction between Fenton's reagents and MWNTs was discussed. The possible mechanism showed that existence of hydroxyl groups and carbonyl groups could be viewed as the outcome of addition and oxidation reaction of electrophilic hydroxyl radical on unsaturated bonds on the sidewalls of MWNTs.

**Key words** Multi-walled carbon nanotubes (MWNTs), Fenton's reagents, Hydroxyl radical, Mechanism

\* Project supported by the Shanghai Nanotechnology Promotion Center (0252nm011).

\*\* Corresponding author, Email: rmcheng@phy.ecnu.edu.cn Received 28 May 2004; in final form 30 December 2004.

## 1 引言

1991 年日本电镜学家 Iijima 发现多壁碳纳米管<sup>[1]</sup> (Multi-Walled Carbon Nanotubes, MWNTs) 以来, 由于其独特的物理化学、机械及电学性质, 这种纳米尺度的新型碳材料在许多领域都显示出巨大的应用潜力, 如超强度的复合材料<sup>[2]</sup>、纳米电子器件<sup>[3]</sup>、场发射显示器件<sup>[4]</sup> 以及储氢材料<sup>[5]</sup> 等. 在复合材料方面, 由于碳纳米管化学性质非常稳定, 不溶于水和有机溶剂, 分散性差且易于形成大的团聚体<sup>[6]</sup>, 使得碳纳米管与聚合物基体之间仅有弱的相互作用<sup>[7]</sup>, 不能显著改善复合物性质, 极大地制约了其应用性能的研究. 因此, 如何通过化学修饰或改性来改善碳纳米管的分散性能, 增强其与聚合物基体间的相互作用, 已成为一个新的研究热点<sup>[6,7]</sup>. 根据化学修饰部位不同, 可分为两种类型<sup>[8]</sup>: 端头修饰和管壁修饰. 其中, 端头修饰主要是指首先用强氧化剂处理得到端基为羧基的碳纳米管即羧化碳纳米管, 然后羧化碳纳米管又可将羧基转化为酰氯、酰胺、酯等化学键. 管壁的化学修饰如碳纳米管的氟化加成反应; 氮烯的 [2 + 1] 加成; 亲核性的卡宾加成; 重氮盐电化学还原修饰等. 本工作利用 Fenton 试剂在酸性条件下能够产生具有强氧化性和强亲电性双重性质的羟基自由基 ( $\text{HO}\cdot$ ) 的特点, 采用 Fenton 试剂对多壁碳纳米管进行了化学处理, 其结果用红外光谱来表征. 根据  $\text{HO}\cdot$  的产生机理并结合化学处理前后多壁碳纳米管的红外光谱变化, 讨论了 Fenton 试剂化学处理的影响因素, 探讨了 Fenton 试剂与多壁碳纳米管作用的可能机理.

## 2 实验

### 2.1 仪器与试剂

JSM-6700F 场发射扫描镜 (SEM); Nicolet NEXUS 670 傅立叶红外光谱仪, KBr 粉末压片; 浓硝酸、浓盐酸、30%  $\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  均为分析纯, 实验用水为蒸馏水; 多壁碳纳米管由清华—南风纳米粉体产业化工程中心提供, 采用 CVD 法在纳米聚团床中制得.

### 2.2 多壁碳纳米管的纯化

2.2.1 空气加热氧化法. 取一定量原始碳纳米管置于电阻炉中在  $520\text{ }^\circ\text{C}$  焙烧 2 h, 这样既可以除去大部分无定形碳等非晶态碳杂质, 又不会造成碳纳米管的大量损失.

2.2.2 稀硝酸氧化处理法. 取 1 g 焙烧过的碳纳米管加入到 250 mL 浓度为 2 mol/L  $\text{HNO}_3$  溶液中, 室温下超声分散 2 h 后, 浸泡 6 h, 重复该步骤一次; 离心分离, 蒸馏水洗涤至中性后, 过滤, 样品置于红外灯下干燥 12 h. 这一步主要是进一步除去与碳纳米管缠绕在一起的无定形碳和碳纳米粒子等非晶碳类杂质.

### 2.3 多壁碳纳米管的 Fenton 试剂化学处理

取 0.5 g 纯化后的碳纳米管, 加入 50 mL 1 mol/L 的  $\text{FeSO}_4$  溶液中, 调整 pH, 然后加入 60 mL 浓度为 30% 的  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 室温下超声处理一定时间, 离心分离, 蒸馏水洗涤至中性后, 过滤, 样品置于红外干燥箱中干燥 12 h. 碳纳米管的 Fenton 试剂处理条件即  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{H}_2\text{O}_2$  物质的量之比 ( $n_{\text{Fe}^{2+}}:n_{\text{H}_2\text{O}_2}$ )、pH 值及反应时间等见表 1, 样品的红外光谱 (FTIR) 见图 1.

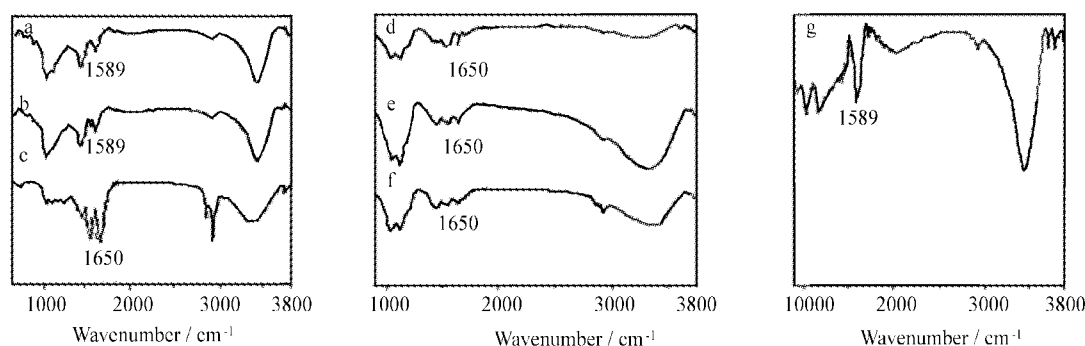


图 1 多壁碳纳米管的红外光谱图

a. 原始的, b. 纯化后的, c~g 不同实验条件下 Fenton 试剂处理后的.

Fig. 1 FTIR spectra of MWNTs

a. As-grown MWNTs; b. Purified MWNTs; c-g. MWNTs treated with Fenton's reagents at different treatment conditions.

表1 多壁碳纳米管的 Fenton 试剂处理条件及相应的红外光谱曲线

Table 1 Treatment conditions of MWNTs by Fenton's reagents and corresponding FTIR curves

Scheme	Molar ratio of $n_{\text{H}_2\text{O}_2} : n_{\text{Fe}^{2+}}$	pH	Reaction time/h	FTIR curves
S1	10	3	10	c
S2	30	3	3	d
S3	30	3	6	e
S4	30	3	10	f
S5	30	5	3	g

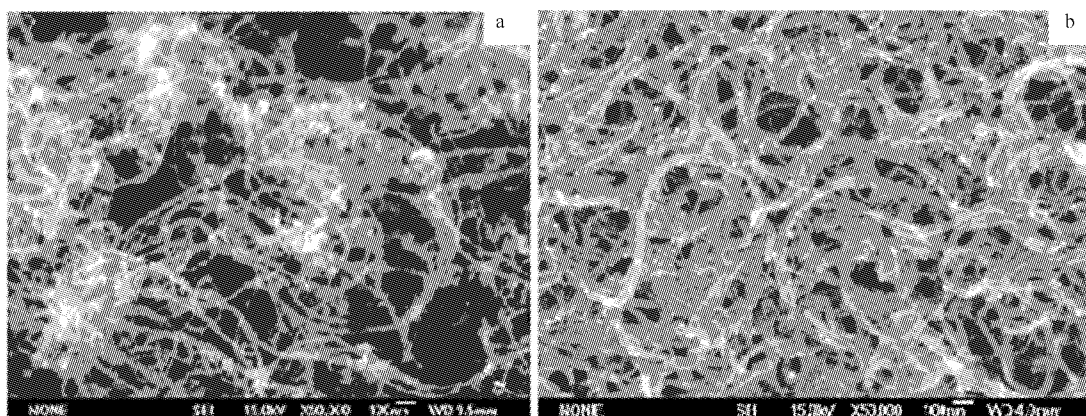


图2 多壁碳纳米管的 SEM 图像( $\times 50\,000$ )

a. 原始的, b. 纯化后的.

Fig.2 SEM images of CNTs ( $\times 50\,000$ )

a. As-grown MWNTs, b. Purified MWNTs.

### 3.2 Fenton 试剂处理前后的 FTIR 变化

图1中曲线 a 为 MWNTs 的 FTIR 图,其中  $1589\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰是由多壁碳纳米管石墨结构管壁的红外光活性特征振动吸收模  $E_{1g}$  产生的<sup>[9]</sup>;在  $2800 \sim 2950\text{ cm}^{-1}$  的微弱吸收是由饱和的 C-H 伸缩振动吸收引起的,这说明采用 CVD 法制备的碳纳米管表面残留有碳氢类基团<sup>[10]</sup>;另外在  $3430\text{ cm}^{-1}$  左右处窄而尖的峰是由水的 O-H 伸缩振动吸收引起的.曲线 b 为 MWNTs 纯化后的红外光谱图,与曲线 a 相比,没有大的改变,这说明焙烧和稀硝酸纯化处理没有在碳纳米管上引入新的基团.

由图1和表1可以看出,除曲线 g 外,曲线 c、d、e、f 与曲线 a 和 b 相比,均发生了较大的变化.在曲线 c 中,在  $1650\text{ cm}^{-1}$  左右处出现了强的 C=O 伸缩振动峰,是由醌类基团或共轭烯酮引起的<sup>[11]</sup>;在  $2800 \sim 2950\text{ cm}^{-1}$  区域饱和的 C-H 伸缩振动吸收峰

## 3 结果与讨论

### 3.1 多壁碳纳米管纯化前后的 SEM 图像

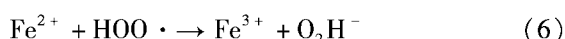
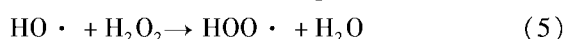
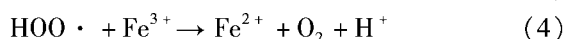
图2给出了 CVD 法制备的多壁碳纳米管纯化前后的 SEM 图像.其中图 2a 为原始碳纳米管的表面形貌,可以看出碳纳米管表面覆盖有大量的无定形碳、碳纳米粒子以及金属颗粒等杂质.图 2b 为经焙烧和稀硝酸处理后 p-MWNTs 的 SEM 图像.与纯化前 a 相比,可以明显看出碳纳米管表面包裹的大部分无定形碳等非晶碳类杂质已经被去除,变得比较纯净和光滑了,但仍可以看到有少量“白斑”,可能是残留的催化剂颗粒等.

明显增强,可能与机理有关,目前尚不清楚原因;另外,在  $3200 \sim 3500\text{ cm}^{-1}$  出现了由缔合羟基引起的典型的宽而钝的伸缩振动峰,与 Fenton 试剂处理之前相比,吸收峰明显变宽,这暗示 Fenton 试剂处理后碳纳米管表面产生了羟基.在图1的曲线 d、e、f 中,在  $1650\text{ cm}^{-1}$  左右处也都出现了与曲线 c 一样的 C=O 吸收峰;在  $3200 \sim 3500\text{ cm}^{-1}$  也出现了宽而钝的缔合羟基峰,说明其情况与曲线 c 相似.与曲线 c、d、e、f 不同,曲线 g 形状与曲线 a 和 b 更为相似,没有出现新的吸收峰,这意味着碳纳米管在 S5 实验条件下处理后没有引入新的基团.

### 3.3 Fenton 试剂化学改性的影响因素

采用 Fenton 试剂改性碳纳米管,主要是利用  $\text{Fe}^{2+}$  酸性条件下能够催化  $\text{H}_2\text{O}_2$  分解产生具有强氧化能力的  $\text{HO}\cdot$ 、 $\text{HO}_2\cdot$  是缺电子基团,具有很高的亲电性和很强的加成反应特征<sup>[12,13]</sup>,能够攻击碳纳米

管上的不饱和化学键和缺陷位置,从而实现碳纳米管的化学改性.因此,HO·的多少直接决定了Fenton试剂化学处理对碳纳米管表面和结构的影响即碳纳米管的改性效果.Fenton试剂产生HO·的机理如下<sup>[14,15]</sup>:



由上述HO·产生的机理可知,H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>与Fe<sup>2+</sup>的浓度、物质的量之比及溶液的pH值对HO·的产生有重要影响.此外,反应温度、反应时间等因素也能够影响HO·的产生.

**3.3.1  $n_{\text{H}_2\text{O}_2}:n_{\text{Fe}^{2+}}$ 的影响:** S1和S4实验条件下,即pH=3, $n_{\text{H}_2\text{O}_2}:n_{\text{Fe}^{2+}}$ 分别为10和30,处理碳纳米管10h后,测定其红外光谱,得到图1曲线c和f.对比两条曲线的不同点主要表现在1650 cm<sup>-1</sup>处C=O伸缩振动吸收峰的强度不同,前者较后者吸收明显较强.这说明S1实验条件下能够在碳纳米管上产生较多的羰基,对碳纳米管表面和结构影响较大;同时也说明H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>和Fe<sup>2+</sup>物质的量之比是Fenton试剂改性碳纳米管的一个重要影响因素.这种结果的不同可以从HO·的产生机理得到解释:当H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>量较多时,H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>会俘获HO·发生反应(5),使反应产生的HO·大大减少,不利于Fenton试剂处理碳纳米管.值得注意的是,Fe<sup>2+</sup>的量较多时,在反应开始阶段,H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>在高浓度Fe<sup>2+</sup>的作用下,迅速产生大量活性的HO·,而HO·与碳纳米管的反应速度有限,导致游离的HO·的积聚,彼此反应生成H<sub>2</sub>O,造成HO·的损失,也不利于Fenton试剂改性碳纳米管.

**3.3.2 pH值的影响:** 在 $n_{\text{H}_2\text{O}_2}:n_{\text{Fe}^{2+}}=30$ 、pH分别等于3和5即S2和S5的实验条件下处理碳纳米管3h后,测定其红外光谱得到图1中曲线d和g.比较两条曲线,Fenton试剂处理后,曲线d中1650 cm<sup>-1</sup>处出现了羰基的吸收峰,而曲线g没有新的吸收峰.这说明pH值对Fenton试剂改性碳纳米管的效果影响较大.其原因可以从HO·的产生机理得到解释:当pH过高时,OH<sup>-</sup>浓度较大,不仅会抑制反应式(1)的进行,导致HO·的数量减少,而且会和溶液体系中Fe<sup>3+</sup>结合,生成Fe(OH)<sub>3</sub>沉淀,

不利于Fenton试剂处理碳纳米管.我们在S5的实验过程中观察到有大量褐色沉淀生成,实验结束后发现碳纳米管和Fe(OH)<sub>3</sub>沉淀缠绕在一起,与文献[16]相一致.此外,由反应式(2)可知,当pH值过低时,大量存在的H<sup>+</sup>会导致Fe<sup>3+</sup>很难被还原,使Fe<sup>2+</sup>的量减少,也不利于HO·的产生.因此,pH值过高或过低都不利于HO·的产生,不利于Fenton试剂改性碳纳米管.

**3.3.3 反应时间的影响:** 图1曲线d、e、f分别为在 $n_{\text{H}_2\text{O}_2}:n_{\text{Fe}^{2+}}=30$ 、pH=3的条件下,依次处理碳纳米管3、6、10h后(即S2~S4实验),得到的红外光谱曲线.比较这三条曲线,我们可以看出,随着反应时间的增加,1650 cm<sup>-1</sup>处的C=O吸收峰强度不断增加.这说明反应时间的长短也能够影响Fenton试剂改性碳纳米管的效果.

上面主要讨论了 $n_{\text{H}_2\text{O}_2}:n_{\text{Fe}^{2+}}$ 、pH和反应时间对Fenton试剂改性碳纳米管效果的影响,此外,碳纳米管本身的性质也能够影响改性效果,即制备条件不同的碳纳米管<sup>[17]</sup>改性效果是不同的.现阶段,我们正在研究“CVD法制备条件不同的碳纳米管的Fenton氧化改性”.

#### 3.4 Fenton试剂与碳纳米管作用的可能机理

用Fenton试剂对碳纳米管进行化学处理时,H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>首先在Fe<sup>2+</sup>催化作用下通过反应(1)和(2)产生HO·,然后亲电性的HO·攻击碳纳米管上的不饱和键,发生羟基化反应,生成含多羟基的碳纳米管—“醇化碳纳米管”.这种“醇化碳纳米管”在强氧化能力的HO·作用下,会继续被氧化成醌类基团或共轭烯酮<sup>[18]</sup>,这可以分别看作是HO·对碳纳米管进行1,2-加成反应和1,4-加成反应的结果.图3给出了Fenton试剂与碳纳米管作用的可能机理.

## 4 结 论

碳纳米管纯化后,在不同实验条件下,采用无污染的绿色试剂—Fenton试剂产生的HO·对碳纳米管进行化学改性.红外光谱表明,H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>与Fe<sup>2+</sup>的物质的量之比、pH值及反应时间等因素能够影响碳纳米管的改性效果;改变实验条件及处理时间,可以得到不同修饰程度的碳纳米管,其结果的不同可以从HO·的产生机理得到解释.分别在S1~S5实验条件下处理碳纳米管,结果表明,控制 $n_{\text{H}_2\text{O}_2}:n_{\text{Fe}^{2+}}=$

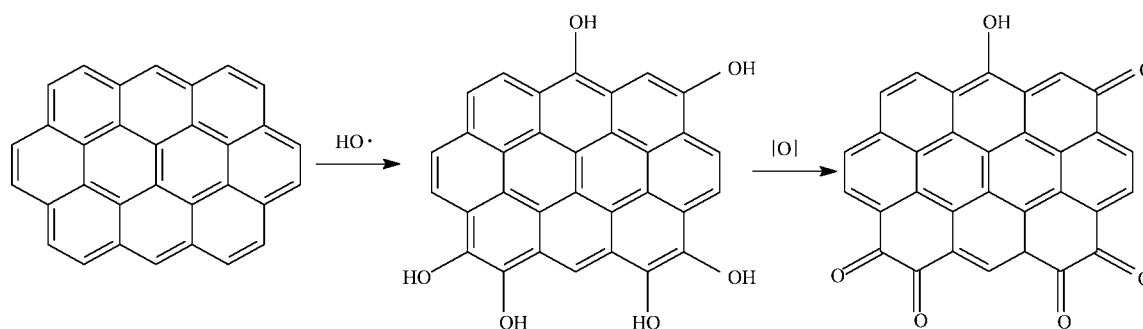


图3 Fenton 试剂与 MWNTs 作用的可能机理

Fig.3 Possible mechanisms between Fenton's reagents and MWNTs

10 及  $\text{pH}=3$ , 反应 10 h 后, 能够在碳纳米管表面产生大量羰基, 即 S1 实验条件对碳纳米管表面和结构影响最大. 根据  $\text{HO}\cdot$  的产生机理和化学处理前后的红外光谱变化, 探讨了 Fenton 试剂与碳纳米管作用的可能机理. 机理分析表明, 亲电性的  $\text{HO}\cdot$  能够进攻碳纳米管上的不饱和键, 发生羟基化加成反应, 生成“醇化碳纳米管”, 其在  $\text{HO}\cdot$  的作用下继续被氧化成醌类基团或共轭烯酮, 从而在碳纳米管上产生羰基. 醌类基团或共轭烯酮可以分别看作是  $\text{HO}\cdot$  对碳纳米管进行 1,2-加成反应和 1,4-加成反应的结果.

### 参 考 文 献

- [1] Iijima S. *Nature*, 1991, **354**: 56
- [2] Ajayan P M, Schadler L S, Giannaris C, Rubio A. *Adv. Mater*, 2001, **12**: 750
- [3] Postma H, Teepen T, Yao Z, Grifoni M, Dekker C. *Science*, 2001, **293**: 76
- [4] Fan S, Chapline M G, Franklin N F, Tomblor T W, Cassel A M, Die H. *Science*, 1999, **283**: 512
- [5] Chen P, Wu X, Lin J, Tan K L. *Science*, 1999, **285**: 91
- [6] Kuzumaki T, Miyazawa K, Ichinose H, et al. *J. Mater. Res.*, 1998, **13**: 2445
- [7] Schadler L S, Giannaris S C, Ajayan P M. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, **73**: 3842
- [8] Zhu W H (朱为宏), Zhu S Q (朱世琴), Tian H (田禾). *Chin. J. Org. Chem* (有机化学), 2002, **22**: 964
- [9] Kastner J, Pichler T, Kuzmany H, Curran S, Blau W, Weldo D N, Delamesier M, Draper S, Zandbergen H. *Chem. Phys. Lett.*, 1994, **211**: 53
- [10] Zhang J, Zou H L, Qing Q, Yang Y L, Li Q W, Liu Z F, Guo X Y, Du Z L. *J. Phy. Chem. B*, 2003, **107**: 3712
- [11] Mawhinney D B, Naumenko V, Kuznetsova A, Yates J T Jr, Liu J, Smalley R E. *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**: 2383
- [12] Liu Y D (刘勇弟), Xu S C (徐寿昌). *Shanghai Environmental Sciences* (上海环境科学), 1994, **13**: 26
- [13] Xie Y D (谢银德), Chen F (陈锋), He J J (何建军), Zhao J C (赵进才). *Photographic Science and Photochemistry* (感光科学与光化学), 2000, **18**: 357
- [14] Bossmann S H, Oliver E, Gob S, et al. *J Phys. Chem. A*, 1998, **102**: 5542
- [15] Masami F, Kenji T, Kengo M. *J. Environ. Sci. Technol.*, 2000, **34**: 2006
- [16] Peng F (彭峰), Jiang J W (姜靖雯), Wang H J (王红娟), Feng J X (冯景贤). *Chin. J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), 2004, **20**: 231
- [17] Lu D Y (吕德义), Xu L P (徐丽萍), Xu Z D (徐铸德), Ge Z H (葛忠华). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2002, **15**: 118
- [18] Chen R, Pignatello J J. *Environ. Sci. Technol.*, 1997, **31**: 2399