

# 多壁碳纳米管束储氢机理的 X 射线吸收谱研究\*

唐元洪<sup>†</sup> 林良武 郭 池

(湖南大学材料科学与工程学院,长沙 410082)

(2005 年 11 月 23 日收到 2006 年 4 月 10 日收到修改稿)

采用 X 射线吸收精细结构光谱探索性地研究了多壁碳纳米管束.在多壁碳纳米管束不同入射角的 X 射线吸收精细结构光谱中,观察到 C—H  $\sigma^*$  共振峰强度随入射角的变化而发生变化.在常温常压下出现 C—H 键可能与多壁碳纳米管束中存在缺陷有关.缺陷数量越大 C—H  $\sigma^*$  共振峰的强度越大.光谱中 C—C  $\pi^*$  和 C—C  $\sigma^*$  共振峰强度的变化趋势都不同于 C—H  $\sigma^*$  共振峰,这有力地证明了在常温常压条件下氢原子是吸附在多壁碳纳米管内表面的缺陷上.这些结果表明 X 射线吸收精细结构光谱是表征碳纳米管的有力工具.

关键词: X 射线吸收精细结构光谱,碳纳米管,储氢,化学吸附

PACC: 6148, 8640K, 7870D, 2930

## 1. 引 言

近来,碳纳米管束引起人们的广泛关注<sup>[1]</sup>.这是因为碳纳米管束可以直接用于场发射平面显示屏<sup>[2]</sup>、复合材料增强剂<sup>[3]</sup>等,特别是阵列碳纳米管束的储氢能力比自由分布碳纳米管的储氢能力强<sup>[4,5]</sup>,被认为是储氢载体的很好选择<sup>[6]</sup>.近年来,国内外研究者从理论和实验上进行了大量有关碳纳米管储氢方面的研究<sup>[6-8]</sup>,但迄今为止,有关氢储存在碳纳米管中具体位置的问题还没有完全研究清楚.

目前,常采用扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)、高分辨透射电子显微镜(HRTEM)、电子能量损失谱<sup>[9]</sup>、扫描光电子谱<sup>[10]</sup>、红外傅里叶变换<sup>[11]</sup>、X 射线衍射<sup>[12]</sup>和拉曼光谱,特别是偏振拉曼光谱<sup>[13-16]</sup>等方法来表征碳纳米管的各种特征和性能.然而,在纳米系统中大部分的量子效应(如量子尺寸效应、宏观量子隧道效应、表面效应等)不能直接通过这些方法反映出来,这就有可能阻碍我们更加完美地了解碳纳米管的结构和性能.

最近,一种广泛用于研究材料化学键合的方法——近边 X 射线吸收精细结构(NEXAFS)谱<sup>[17]</sup>被不少研究者用来表征纳米级材料,如一维纳米材

料<sup>[18-22]</sup>和二维纳米材料<sup>[23]</sup>.在本文中,我们将采用 NEXAFS 谱来表征多壁碳纳米管束的结构并分析其储氢机理.实验结果表明,NEXAFS 谱可以很好地研究多壁碳纳米管束的电子结构和氢原子的化学吸附.根据测量结果的分析,还提出了多壁碳纳米管束储氢的可能机理.

## 2. 实 验

实验中所用的碳纳米管束是由热化学气相沉积方法制备的.多壁碳纳米管束和高纯石墨的 CK 边 NEXAFS 谱测量是在中国科学技术大学国家同步辐射实验室的软 X 射线磁性圆二色(SXMCD)实验站束线上进行的.实验站的电子束能量为 100—1000 eV,平均束流为 100—300 mA.测量 CK 边时,SXMCD 站的分辨率约为 1000,光栅狭缝为 290  $\mu\text{m} \times 110 \mu\text{m}$ ,垂直入射到样品表面的光线束斑为 3 mm  $\times$  1 mm.样品放在压强约为  $10^{-9}$  Pa 的真空室样品架上,可绕竖直方向旋转.在室温条件下,采用对表面敏感的总电子产额(TEY)模式,以 0.1 eV 的扫描步长记录 CK 边 NEXAFS 谱.高取向石墨的 CK 边 NEXAFS 谱是在加拿大威斯康星州麦迪逊大学同步辐射中心的同步辐射仪器上测量获得的,光谱也是采用 TEY 模式

\* 教育部博士点基金(批准号 20040532014)和中国科学技术大学国家同步辐射实验室开放基金(批准号 20041006G)资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: tangyh2000@yahoo.com

记录的.同时,实验采用 JEOL JSM-6700 型 SEM 和 JEOL JEM-3010 型 HRTEM(300 kV)进行了形貌和结构的表征.

### 3. 结果及讨论

图 1(a)和(b)分别是多壁碳纳米管束的 SEM 和

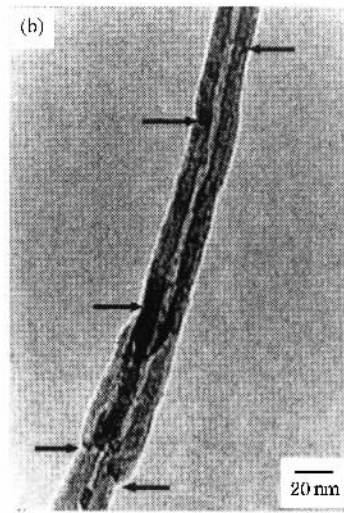
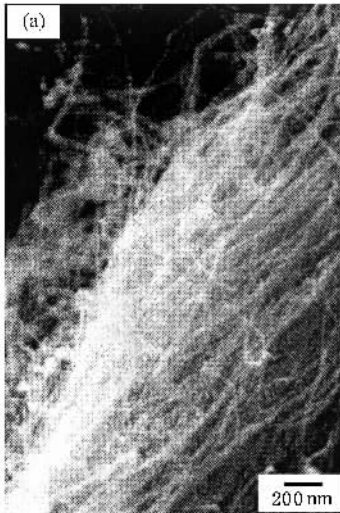


图 1 多壁碳纳米管束的 SEM(a)和 HRTEM(b)形貌图

图 2 所示是在不同入射角下多壁碳纳米管束的 CK 边 NEXAFS 谱图(下层).为了便于对比研究,同时给出了高纯石墨的 CK 边 NEXAFS 谱(上层).这些光谱都按同步辐射光的入射强度  $I_0$  进行了归一化.按照电子偶极跃迁选择定律,图 2 中所有的光谱都是由  $C1s$  芯能级电子向  $p$  轨道未占据态跃迁所产生的.粗略地看,垂直入射时,多壁碳纳米管束的光谱图与高纯石墨的光谱图非常相似,但仔细观察发现多壁碳纳米管束的光谱图明显不同于高纯石墨的光谱图.这种不同可能是由尺寸效应、点阵无序化和缺陷引起的.与高纯石墨光谱类似的是在多壁碳纳米管束的光谱中同样也出现了 285.5, 288.8 和 291.5 eV 三组主要的峰,这三组主要的峰是由  $C1s$  层电子分别向  $C-C \pi^*$ ,  $C-H \sigma^*$ ,  $C-C \sigma^*$  的未占据态跃迁时所产生的.与高纯石墨相比,多壁碳纳米管束的  $C-C \sigma^*$  峰形变得更平滑,  $C-H \sigma^*$  峰的强度则变得更小,而  $C-C \pi^*$  峰的轮廓几乎没有什么变化.  $C-C \sigma^*$  峰的宽化是由于尺寸的减小所产生的,表明这些管状结构是纳米级的.从图 2 中我们可以看到  $C-H \sigma^*$  共振峰的强度随入射角  $\theta$  的增加而发

HRTEM 形貌图. SEM 测量结果表明,多壁碳纳米管束的直径为 10—20 nm,长为 5—15  $\mu m$ .同时从图 1(a)可以观察到大部分的碳纳米管几乎按照相同的方向排列而形成束状,这表明实验中使用的碳纳米管是由阵列式碳纳米管组成的.而 HRTEM 结果表明,实验中采用的碳纳米管外表面的光滑程度不是很好,并且存在大量的缺陷,如图 1(b)中的箭头所指.

生变化,  $\theta$  是指衬底表面与入射的同步辐射光之间的夹角.此结果表明  $C-H$  键是取向的,从而表明多壁碳纳米管束是存在局部取向的.以上提到入射到样品上的同步辐射光的束斑是非常小的,因此我们认为包含在如此小范围内的碳纳米管束可以看成是局部阵列的.从图 1 的 SEM 形貌图中,我们也可以观察到多壁碳纳米管束存在局部取向性.

同时,从图 2 中我们还可以观察到一系列有趣的特征.首先,从上述测量结果可以推断出实验中进行 CK 边 NEXAFS 谱测量的多壁碳纳米管束在局部范围内是阵列碳纳米管.据此可以认为,在多壁碳纳米管束的不同入射角的光谱中,  $C-C \pi^*$  和  $C-C \sigma^*$  共振峰的强度变化应该呈相反的变化趋势<sup>[17]</sup>.由于在实验中采用的同步辐射光是水平线性偏振光,  $\pi^*$  跃迁和  $\sigma^*$  跃迁的强度对  $\sigma^*$  轨道和  $\pi^*$  轨道相对于偏振矢量的方向非常敏感.因此,如果多壁碳纳米管束样品中  $\pi^*$  轨道相对于入射光子束是取向性的,那么相对于入射光子束旋转样品将可显示出 NEXAFS 谱与入射角存在一定的依赖关系,而  $\sigma^*$  轨道垂直于  $\pi^*$  轨道,因而将显示出相反的趋势.然

而在测量的不同入射角的 CK 边 NEXAFS 谱中没有观察到  $C-C\pi^*$  和  $C-C\sigma^*$  峰强度的相反变化趋势,这些特征能够发生的原因将在下面进行详细的讨论。

第二,我们可以看到  $C-H\sigma^*$  峰的强度变化趋势既不同于  $C-C\sigma^*$  的变化趋势也不同于  $C-C\pi^*$  峰的变化趋势,这一点可能有利于我们了解在常温常压下关于碳纳米管储氢的化学吸附机制。近年来从理论和实验上进行了大量的有关碳纳米管储氢的研究<sup>[6,7]</sup>,可至今为止,有关氢在碳纳米管中究竟位于何处的问题仍不清楚。一些研究者采用密度泛函理论研究了氢原子的化学吸附,并提出氢原子的化学吸附位可能在单壁碳纳米管的里面、外面或在管壁内外形成之字形吸附<sup>[7,24]</sup>。然而迄今为止,仍然没有足够的实验证据能解释氢原子吸附在碳纳米管中的位置。从图 2 中我们注意到,如果氢原子是吸附在多壁碳纳米管的外表面且  $C-H$  键与  $C-C\pi^*$  平行,那么  $C-H\sigma^*$  共振峰强度的变化趋势应该类似于  $C-C\pi^*$  共振峰的变化趋势;如果  $C-H$  键平行于  $C-C\sigma^*$ ,那么  $C-H\sigma^*$  共振峰强度的变化趋势将类似于  $C-C\sigma^*$  共振峰。然而目前的测量研究表明, $C-H$  强度的变化趋势既不同于  $C-C\pi^*$  也不同于  $C-C\sigma^*$  的变化趋势,这强烈地意味着氢原子是吸附在多壁碳纳米管的内表面。

图 3 所示为高取向石墨在不同入射角下的 CK 边 NEXAFS 谱图。从图 3 可以看到,分别在 285 和 292 eV 处出现两个主要的共振峰,这两个峰分别是  $C 1s$  层电子向最低的  $\pi^*$  轨道和  $\sigma^*$  轨道跃迁时产生的。随着入射角的变化,我们发现两个共振峰的强度发生变化且呈相反的变化趋势。有趣的是通过对比图 2 和图 3,我们发现在高取向石墨光谱中约 288.8 eV 处没有观察到  $C-H$  共振峰的出现,而在多壁碳纳米管束和高纯石墨的光谱中我们都可以观察到在约 288.8 eV 处出现  $C-H\sigma^*$  共振峰,存在  $C-H$  键。这表明在常温常压条件下,在高纯石墨和多壁碳纳米管中都存在以化学吸附的方式吸附的氢原子。此结果与 Liu 等<sup>[25]</sup>报道的在常温常压下单壁碳纳米管中有 1.0%—1.4% 吸附的氢不能脱附的结果相符。文献<sup>[25]</sup>指出,这部分氢是单壁碳纳米管中以化学吸附方式存在的。虽然在常温常压下,多壁碳纳米管和高纯石墨中都可以看到  $C-H$  键,但在高取向石墨和单壁碳纳米管的 X 射线吸收光谱中却几乎观察不到  $C-H$  键的存在<sup>[26—30]</sup>,这意味着高取向石墨

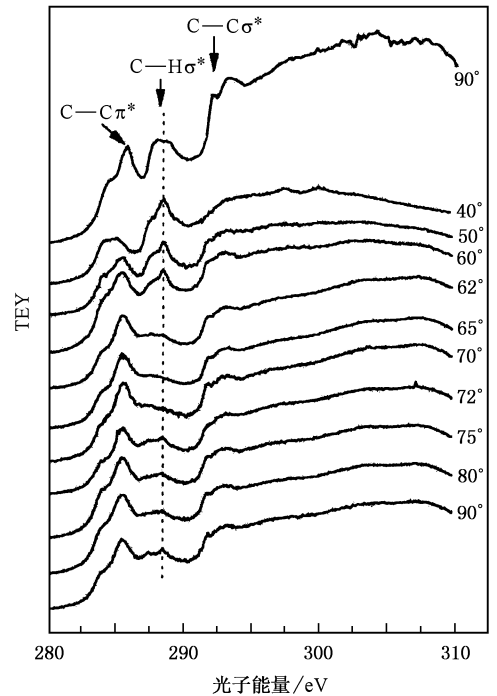


图 2 不同入射角的高纯石墨(上层)和多壁碳纳米管束(下层)的 CK 边 NEXAFS 光谱

和单壁碳纳米管中,以化学吸附方式吸附的氢在常温常压条件下基本上可以脱附,而多壁碳纳米管和石墨中总有小部分氢原子不能脱附。

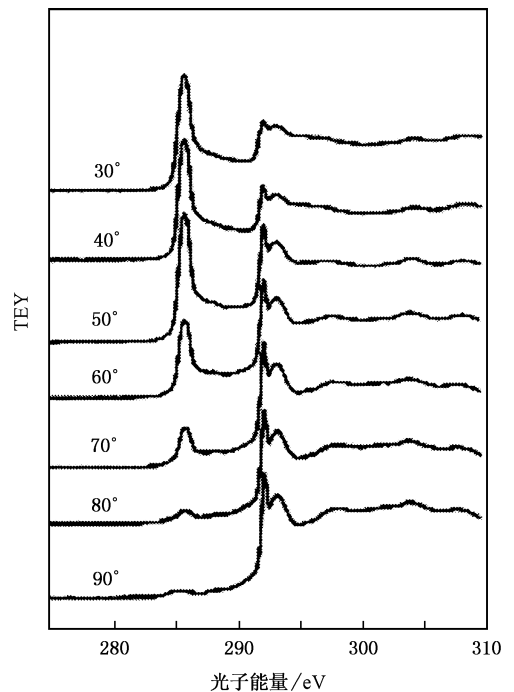


图 3 不同入射角的高取向石墨的 CK 边 NEXAFS 谱

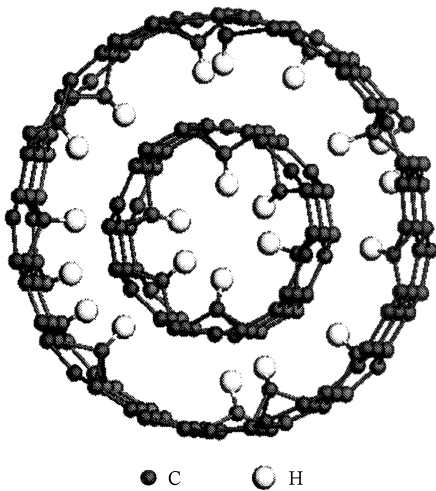


图4 氢原子在多壁碳纳米管内表面缺陷上的化学吸附位示意图

我们知道,在多壁碳纳米管中存在大量的缺陷,因而一般的多壁碳纳米管不具有非常理想的结构形貌<sup>[31]</sup>.一般而言,单壁碳纳米管和高取向石墨中的缺陷分别比多壁碳纳米管和普通石墨中的缺陷数量要少,因单壁碳纳米管是碳纳米管的一种极限形式而高取向石墨是石墨的最完美结构.而且这种关系同样存在于阵列碳纳米管和自由取向的碳纳米管之间.以上我们提到在多壁碳纳米管和高纯石墨的CK边NEXAFS谱中都可以观察到C—H键的出现,而在单壁碳纳米管和高取向石墨的光谱中观察不到或几乎观察不到C—H键的出现.根据这些结果,我们可推出C—H键的出现是与碳纳米管中的缺陷有关,即在常温常压条件下,C—H共振峰的强度与碳纳米管中的缺陷数量 $N$ 成正比.换言之,碳纳米管中的缺陷越多,就有更多的以化学吸附的方式吸附在碳纳米管中的氢原子不能在常温常压条件下脱附.研究者已经证明在单壁碳纳米管中缺陷是氢原子的主要吸附位<sup>[32]</sup>,经过退火处理的碳纳米管在常温常压下的储氢能力被显著地提高<sup>[33]</sup>.这是因为经过热处理后多壁碳纳米管晶化程度明显提高,也就

是经热处理后多壁碳纳米管中的缺陷数量减少了,从而在常温常压下不能脱附的氢原子相应地也减少了.这些进一步证明氢原子是吸附在多壁碳纳米管内表面的缺陷上,如图4所示.返回前面提到的问题,我们可以推导出在不同入射角的X射线吸收精细结构光谱中,没有体现出C—C $\pi^*$ 和C—C $\sigma^*$ 共振峰强度的相反变化趋势的原因是由于多壁碳纳米管中存在大量的缺陷从而干扰了此结果的产生.

## 4. 结 论

我们采用NEXAFS谱表征了多壁碳纳米管束,观察了NEXAFS谱随入射角变化时共振峰强度的演化行为,并与高纯石墨和高取向石墨的NEXAFS谱进行了对比研究.研究发现,在多壁碳纳米管和高纯石墨的NEXAFS谱中观察到C—H $\sigma^*$ 峰的出现而在高取向石墨中没有观察到.这表明在多壁碳纳米管和高纯石墨中存在氢而高取向石墨中不存在氢.研究还发现,多壁碳纳米管X射线吸收谱中C—H $\sigma^*$ 共振峰强度随入射角的增加而减小.这表明C—H键是取向性的,并说明实验中采用的多壁碳纳米管束是阵列式的.在不同入射角的NEXAFS谱中没有看到C—C $\pi^*$ 和C—C $\sigma^*$ 共振峰强度的相反变化趋势.这可能是因为多壁碳纳米管中存在大量的缺陷所致.就C—H $\sigma^*$ 共振峰强度变化趋势不同于C—C $\pi^*$ 和C—C $\sigma^*$ 共振峰强度变化趋势,我们提出氢原子是吸附在多壁碳纳米管内表面的缺陷上.这可能有利于我们了解在常温常压下碳纳米管储氢的化学吸附机制.综合上述研究结果表明:NEXAFS谱在表征碳纳米管的结构和氢的化学吸附等方面是一种强有力的工具;C—H $\sigma^*$ 峰的存在和强度变化可能与碳纳米管中的缺陷有关.

本文工作得到了中国科学技术大学国家同步辐射实验室磁性圆二色实验站的王 副教授、王峰工程师、郭玉献博士和李红红硕士的帮助,在此一并致谢.

- [1] Terrones M, Grobert N, Olivares J *et al* 1997 *Nature* **388** 52  
 [2] de Heer W A, Chatelain A, Ugarte D 1995 *Science* **270** 1179  
 [3] Gavalas V G, Andrews R, Bhattacharyya D *et al* 2001 *Nano Lett.* **1** 719  
 [4] Zhu H W, Cao A Y, Li X S *et al* 2001 *Appl. Surf. Sci.* **178** 50

- [5] Cao A Y, Zhu H W, Zhang X F *et al* 2001 *Chem. Phys. Lett.* **342** 510  
 [6] Dillon A C, Jones K M, Bekkedahl T A *et al* 1997 *Nature* **386** 377  
 [7] Lee S M, An K H, Lee Y H *et al* 2001 *J. Am. Chem. Soc.* **123** 5059

- [ 8 ] Zheng H , Wang S Q , Cheng H M 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 4852  
( in Chinese ) [ 郑 宏、王绍青、成会明 2005 物理学报 **54** 4852 ]
- [ 9 ] Dravid V P , Lin X , Wang Y *et al* 1993 *Science* **259** 1601
- [ 10 ] Suzuki S , Watanabe Y , Ogino T *et al* 2002 *Phys. Rev. B* **66** 035414
- [ 11 ] He P , Shi D L , Lian J *et al* 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 043107
- [ 12 ] Launois P , Marucci A , Vigolo B *et al* 2001 *J. Nano. Nanotechnol.* **1** 125
- [ 13 ] Rao A M , Jorio A , Pimenta M A *et al* 2000 *Phys. Rev. Lett.* **84** 1820
- [ 14 ] Anglaret E , Righi A , Sauvajol J L *et al* 2002 *Physica B* **323** 38
- [ 15 ] Gommans H H , Alldredge J W , Tashiro H *et al* 2000 *J. Appl. Phys.* **88** 2509
- [ 16 ] Duesberg G S , Loa I , Burghard M *et al* 2000 *Phys. Rev. Lett.* **85** 5436
- [ 17 ] Stöhr J 1996 *NEXAFS Spectroscopy* ( New York : Springer )
- [ 18 ] Tang Y H , Sham T K , Jürgensen A *et al* 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 3709
- [ 19 ] Zhang Y F , Liao L S , Chan W H *et al* 2000 *Phys. Rev. B* **61** 8298
- [ 20 ] Sun X H , Tang Y H , Zhang P *et al* 2001 *J. Appl. Phys.* **90** 6379
- [ 21 ] Sham T K , Naftel S J , Kim P S G *et al* 2004 *Phys. Rev. B* **70** 045313
- [ 22 ] Sun X H , Samynaiken R , Naftel S J *et al* 2002 *Chem. Mater.* **14** 2519
- [ 23 ] Tang Y H , Zhou X T , Hu Y F *et al* 2003 *Chem. Phys. Lett.* **372** 320
- [ 24 ] Li J , Furuta T , Goto H *et al* 2003 *J. Chem. Phys.* **119** 2376
- [ 25 ] Liu C , Fan Y Y , Liu M *et al* 1999 *Science* **286** 1127
- [ 26 ] Tang Y H , Zhang P , Kim P S *et al* 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 3773
- [ 27 ] Tang Y H , Sham T K , Hu Y F *et al* 2002 *Chem. Phys. Lett.* **366** 636
- [ 28 ] Eisebitt S , Kari A , Eberhard W *et al* 1998 *Appl. Phys. A* **67** 89
- [ 29 ] Abbas M , Wu Z Y , Zhong J *et al* 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 051923
- [ 30 ] Petaccia L , Goldoni A , Lizzit S *et al* 2005 *J. Elec. Spec. Rel. Phen.* **144—147** 793
- [ 31 ] Ajayan P M 1995 *Conden. Matter News* **4** 9
- [ 32 ] Hou P X , Xu S T , Ying Z *et al* 2003 *Carbon* **41** 2471
- [ 33 ] Li X S , Zhu H W , Ci L J *et al* 2001 *Carbon* **39** 2077

## Hydrogen storage mechanism of multiwalled carbon nanotube bundles studied by X-ray absorption spectra \*

Tang Yuan-Hong<sup>†</sup> Lin Liang-Wu Guo Chi

( College of Materials Science and Engineering , Hunan University , Changsha 410082 , China )

( Received 23 November 2005 ; revised manuscript received 10 April 2006 )

### Abstract

Multiwalled carbon nanotube bundles have been investigated with the near-edge X-ray absorption fine structure ( NEXAFS ) spectra. In the angle-dependent NEXAFS spectra of multiwalled carbon nanotube bundles , a change of the intensity of the C—H  $\sigma^*$  with the synchrotron radiation light incident angle has been observed. The presence of the C—H bond at room temperature and ambient pressure may be related to the defects in the carbon nanotubes. Neither the C—C  $\pi^*$  nor the C—C  $\sigma^*$  is similar to the C—H  $\sigma^*$  , which strongly suggests that the hydrogen atoms are adsorbed on the defects on the interior surface of the wall of carbon nanotubes at room temperature and ambient pressure. These results indicate that NEXAFS spectrum is a powerful tool for the investigation of multiwalled carbon nanotube bundles.

**Keywords :** X-ray absorption fine structure spectrum , carbon nanotubes , hydrogen storage , chemisorption

**PACC :** 6148 , 8640K , 7870D , 2930

\* Project supported by the Doctoral Foundation of Ministry of Education of China ( Grant No. 20040532014 ) and the Fund of National Synchrotron Radiation Laboratory , University of Science and Technology of China ( Grant No. 20041006G ).

<sup>†</sup> E-mail : tangyh2000@yahoo.com