

碳纳米管掺杂聚丙烯腈/铜室温环化为石墨的 拉曼光谱分析及形成机制研究

孙楠, 谭红琳*, 张正东, 任翔, 周燕, 刘建琪, 蔡晓明, 蔡金明

昆明理工大学材料科学与工程学院, 云南 昆明 650093

摘要 石墨质碳质材料因具有良好的电学、力学、热学性能而在电子设备, 复合材料, 电池, 传感器中得到广泛应用, 但针对生产能耗高, 污染大, 成本高, 不可控等现状是急需解决的核心问题。因此, 通过使用较简单和成本低的制造技术在纳米级器件中获得石墨碳结构的方法是一个有吸引力的探索领域。表面等离子体技术因具有环境友好、能耗低等优点而受到广泛关注, 利用表面等离子体技术诱导大分子链状聚合物石墨化就是一种具有广阔前景的制备技术, 而 Cu 作为贱金属具有产量高, 价格便宜等优势。基于表面等离子体技术, 利用激光辐射粗糙 Cu 表面上的聚丙烯腈(PAN)+碳纳米管(CNT), 而使聚丙烯腈在金属表面被石墨化。通过改变基底刻蚀时间、退火温度、退火时间、激光强度系统地研究了 PAN/Cu 和 PAN+CNT/Cu 得到最佳石墨化条件。实验结果表明: 以 PAN 作为探针分子, 在 $2.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硝酸刻蚀 15min 的铜基底上, 观察到了增强因子为 1.39×10^4 的表面增强拉曼散射(SERS)效应。通过使用拉曼激光作为光源, 在退火温度为 $140 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 可以观察到石墨化的 PAN 分子结构缺陷较少, 碳氮三键消失, 其 I_D/I_G 可达 1.160 8。CNT 进一步用于改变粗糙铜基底的光催化性能, 我们使用硝酸改性的多臂碳纳米管(MWCNT)与 PAN 结合对催化系统进行改进, 当掺入 2% CNT 后, 通过表面等离子体 PAN 可以在 $40 \text{ }^\circ\text{C}$ 的条件下实现石墨化, 其 I_D/I_G 达到 0.942 1, 并且激光的引入大大提高了石墨化位点的可控性, 将其归因于激光照射下铜表面产生的热电子对 PAN 的催化作用, 并提出可能存在两种催化和石墨化的机制, 一种为热电子通过 CNT 使 PAN 石墨化, 另一种为热电子通过 CNT 作用于 PAN 附近的 O_2 , 通过 $\cdot\text{O}_2^-$ 使 PAN 石墨化。

关键词 聚丙烯腈; 表面等离子体; 石墨质碳质材料; 表面增强拉曼散射

中图分类号: TQ426.8 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2022)09-2983-06

引言

石墨化的聚丙烯腈(PAN)由于其导电性高、热稳定性好、化学稳定性强等优异性能受到广泛关注。研究发现, PAN 的部分或完全石墨化, 不仅可以提高材料的导电性, 也有利于其稳定性的提升^[1]。但要使 PAN 从无序乱层结构向有序石墨化结构转化需要非常高的能量, 这极大的提高了生产成本并产生污染物, 而催化石墨化技术作为一种较好的方法得到了广泛研究, 已报道吸附在 Ni、Ag^[2]、Al 表面上的 PAN 在一定温度下可转化为石墨结构, 我们将注意力集中于金属铜表面上的 PAN 低温石墨化。

基于表面等离子体(LSPR)光催化技术, Cu 作为贱金属

得到了广泛的研究。Zhang 等对低价、高电导率的 Cu 基 LSPR 做了一系列研究, Cu/TiO₂^[3], Cu/g-C₃N₄^[4], Cu/rGO^[5], Cu-Cu₂O/g-C₃N₄^[6] 都展示了优异的制氢能力。Yao 等^[7]利用时域有限差分法(FDTD)来模拟 Cu/TiO₂ 异质结构中 Cu 纳米颗粒尺寸, 系统地分析了负载在 TiO₂ 纳米球上的 Cu 纳米颗粒 LSPR 的内在机理。碳纳米管(CNT)的掺杂可进一步提高 PAN 的电导率。Maitra 等^[8]通过在 PAN 中掺杂 CNT 形成 CNT/PAN 复合材料, 提出碳纳米管可增强聚丙烯腈的石墨化。在光催化中, 由于碳/贵金属纳米材料具有良好的电子俘获性能, 因此可以在光催化剂中捕获光生电子, 从而有效地防止它们与光生空穴的复合^[9-11], 但金属及碳/金属表面 PAN 石墨化的结构变化及形成机制尚不清楚。本文中, 我们以铜为基底, 使用硝酸改性的多臂碳纳米管

收稿日期: 2021-03-16, 修订日期: 2021-10-19

基金项目: 国家自然科学基金项目(51662023, 11674136)资助

作者简介: 孙楠, 1996 年生, 昆明理工大学材料科学与工程学院硕士研究生 e-mail: sunnan018@163.com

* 通讯作者 e-mail: 852419171@qq.com

(MWCNT)与 PAN 结合对催化系统进行改进,通过研究不同刻蚀时间、退火温度、退火时间、激光强度对 PAN/Cu 和 PAN+CNT/Cu 石墨化程度的影响,对 PAN 的最佳石墨化条件进行了探索。此外,我们通过将铜片上的 PAN(PAN+CNT)浸入无水乙醇来对其机理进行探索,系统研究了 PAN/Cu 和 PAN+CNT/Cu 的潜在光催化机理。

1 实验部分

将聚丙烯腈(分子量 85 000)溶于 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)中,通过搅拌超声配置聚丙烯腈含量为 0.4% 的溶液;将制备好的 PAN-DMF 溶液滴在经硝酸刻蚀的铜基底上(铜片为厚度 50 μm 的多晶铜箔,硝酸浓度为 2.5 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$,刻蚀 5~25 min),在匀胶机上以 300 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的转速匀速旋涂 30 s,再将其放入干燥箱中在 40~160 $^{\circ}\text{C}$ 进行 1~12 h 的退火处理,最后使用 532 nm 波长激光拉曼光谱仪以 12.5~50 mW 的激光功率进行 2 s 激光辐射(曝光 2 s)。

通过在 85 $^{\circ}\text{C}$ 下与 10 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硝酸溶液回流并剧烈搅拌 8~10 h 以使 MWCNT 功能化,将硝酸处理过的 CNT 用超纯水反复清洗并在 120 $^{\circ}\text{C}$ 的空气中干燥,以蒸发残留的溶剂。再将硝酸改性 CNT 在 DMF 溶液中进行 8~10 h 的超声处理保证其完全分散(静置 7 d 后仍无沉淀),加入 PAN 得到 2% 硝酸改性 CNT 的 PAN-DMF 溶液,然后分别进行 30 min 的搅拌和超声得到最终溶液,之后操作同之前步骤。

用过硫酸铵进行铜基底的去除,过硫酸铵浓度为 5 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$,避免浓度过高铜腐蚀过快导致与铜接触的 PAN 形状发生改变,腐蚀 3~5 h 后用超纯水反复清洗样品。

使用拉曼光谱仪(LabRAM HR Evolution)进行拉曼表征,激光直径 1 μm ,最大功率为 50 mW。使用场发射扫描电子显微镜(FEI Nova NanoSEM-450)进行形貌表征,工作电压为 10 kV。使用德国布鲁克(Bruker)红外光谱仪获得傅立

叶变换红外(FTIR)光谱。

2 结果与讨论

2.1 不同粗糙度铜表面增强拉曼散射研究

首先测试了 PAN 粉末及 0.4% PAN-DMF 溶液的拉曼光谱[图 1(a)],PAN 在 2 250 cm^{-1} 有明显 C \equiv N 伸缩,但将 PAN 溶于 DMF 中制得溶液后,由于 PAN 浓度较低,并不能在溶液中观察到 PAN 的 C \equiv N 特征峰,仅能观察到溶剂的特征峰,1 110, 1 675 和 2 870 cm^{-1} 的峰分别归因于 C-N 伸缩、C=O 伸缩、CH₃ 或 CH₂ 伸缩。当使用 2.5 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硝酸对铜片进行不同刻蚀时间的处理,在粗糙铜表面旋涂 PAN 并在 40 $^{\circ}\text{C}$ 退火 6 h 后,得到了如图 1(b)所示的拉曼光谱。由于荧光,在光滑的铜箔上并不能观察到聚合物的正常拉曼散射,而 HNO₃ 粗糙化的铜箔其拉曼光谱在 2 253 cm^{-1} 处有一个明显的 C \equiv N 的谱带,并且可以在 2 920 cm^{-1} 观察到 C-H 及 CH₂ 的伸缩振动谱带,但并未观察到溶剂 DMF 的特征峰。结合之前的研究,这可能归因于在缓慢加热干燥的过程中,链状聚合物 PAN 发生了直立,由于局部场是垂直于表面的最高场,因此涉及分子极化率变化的表面分子的法向模式具有垂直于表面分量的最大增强。选择 2 253 cm^{-1} 处的 C \equiv N 峰来测量拉曼映射,发现刻蚀 15 min 时 C \equiv N 峰强度最高可达 600 计数 $\cdot\text{s}^{-1}$,而刻蚀 5 min 时峰高只有 100 计数 $\cdot\text{s}^{-1}$ 左右,当刻蚀 25 min 时,其峰强从 100 到 516 计数 $\cdot\text{s}^{-1}$ 不等,说明刻蚀时间较长时其表面很不规则,这也表明刻蚀时间为 15 min 的粗糙铜基底增强效果最好。使用标准方程计算刻蚀 15 min 铜基底上 PAN 的 SERS 增强因子(EF)

$$EF = \frac{I_{\text{SERS}}/N_{\text{SERS}}}{I_{\text{RS}}/N_{\text{RS}}} \quad (1)$$

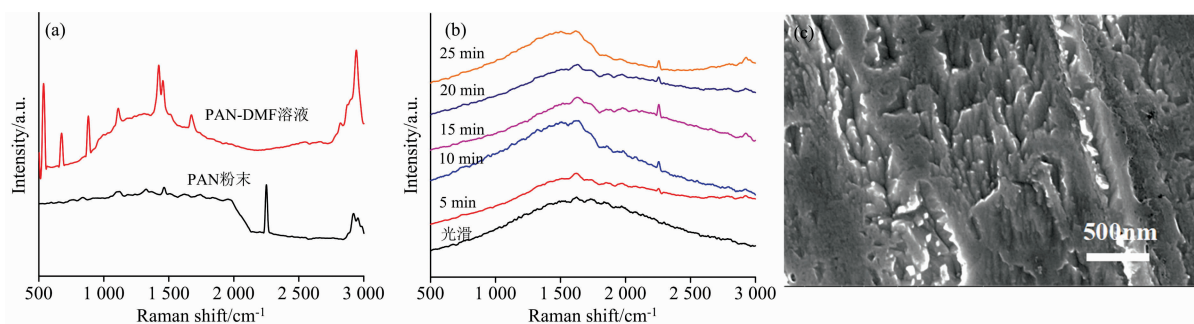


图 1 (a) PAN 粉末及 0.4% PAN-DMF 溶液的拉曼光谱; (b) 光滑及硝酸刻蚀 5~25 min 铜片上 40 $^{\circ}\text{C}$ 退火 6 h 所得 PAN 的拉曼光谱; (c) 硝酸刻蚀 15 min 铜基底 SEM 图像

Fig. 1 (a) Raman spectra of PAN powder and 0.4% PAN-DMF solution; (b) Raman spectra of PAN obtained by smooth copper and copper sheet with nitric acid etching 5~25 min annealing at 40 $^{\circ}\text{C}$ for 6 h; (c) SEM images of copper substrate after etching with nitric acid for 15 minutes

根据已报道的研究^[12], I_{SERS} 和 I_{RS} 分别代表 SERS 光谱和原拉曼光谱的峰强度, N_{SERS} 和 N_{RS} 分别表示入射激光斑内的相应分子数, $N_{\text{RS}}/N_{\text{SERS}}$ 的值大致等于 PAN 浓度之比。因此,我们采用 $C_{\text{RS}}/C_{\text{SERS}}$ 的近似值作为 $N_{\text{RS}}/N_{\text{SERS}}$ 的值,以

获得估计的 EF。在实验中,通过稀释在浓度为 4×10^{-7} $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ PAN 溶液的拉曼光谱中,仍然可以观察到 2 253 cm^{-1} C \equiv N 的特征峰,其强度约为 183 计数 $\cdot\text{s}^{-1}$ 。在 4×10^{-2} $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 PAN 近饱和溶液中,2 253 cm^{-1} 处的峰强

度在纯 SiO₂ 衬底上为 1 315 计数 · s⁻¹。因此, $I_{\text{SERS}}/I_{\text{RS}}$ 和 $N_{\text{SERS}}/N_{\text{RS}}$ 可以被计算为 0.139 和 10⁵。粗糙铜的 EF 估计为 1.39×10^4 , 证明刻蚀 15 min 的粗糙铜基底具有较好的拉曼增强作用。

进一步分析铜片的刻蚀表面, 以了解粗糙度对 SERS 的影响[图 1(c)]。刻蚀 15 min 后, 铜表面产生沟槽并连成一片, 出现类似塔尖的结构。实验证明, 塔尖结构的铜表面具有较强的 SERS 效应, 且刻蚀 15 min 的铜表面较为均匀。

2.2 不同退火温度和时间对 PAN 环化度的影响

对旋涂在硝酸刻蚀 15 min 粗糙铜基底上的 PAN 以 40~160 °C 的温度进行退火处理, 以使 DMF 溶剂蒸发并增强 PAN 与铜基底的相互作用, 得到了图 2(a) 所示拉曼光谱。可以看出, 当退火温度为 100 °C 及以下时, 激光辐射下的 PAN 在 2 247 cm⁻¹ 仍有明显的 C≡N 峰; 当退火温度升高至 120 °C 时, C≡N 峰消失, 出现微弱的 D 和 G 峰, 表明 PAN 在 120 °C 发生了环化; 当退火温度升高至 140 °C 时, 在 1 362 和 1 600 cm⁻¹ 处出现明显的 D 和 G 峰, 表明铜表面的 PAN 完全环化并石墨化, 但图 2(b) 红外光谱显示 C≡N 仍

存在, 这表明仅仅是与铜接触的几个或十几个纳米层的 PAN 在激光的辐照下结构发生改变, 并且在 2 195 cm⁻¹ 附近观察到了微弱的峰, 这可以归因于 PAN 中的氰基与 Cu 发生侧向配位的结果; 而 PAN 在 140 °C 才环化石墨化可归因于在 140 °C 进行 6 h 退火处理时溶剂 DMF 挥发较彻底, PAN 与铜接触更紧密。在石墨烯中, D 峰(1 350 cm⁻¹) 表示石墨烯的 sp³ 结构缺陷, G 峰(1 580 cm⁻¹) 表示碳原子的 sp² 面内振动, $I_{\text{D}}/I_{\text{G}}$ 即 D 和 G 峰强度的相对变化可用于量化 sp³ 和 sp² 杂化碳原子在碳材料中的分布。当退火温度升高至 160 °C 时, PAN 依旧发生石墨化, 但与 140 °C 退火得到的石墨化 PAN 相比其 $I_{\text{D}}/I_{\text{G}}$ 发生了明显的升高, 从 1.140 7 升高至 1.261 1, 并且在之后的实验中发现随着退火温度升高至 200 °C 其 DG 比呈增大趋势, 这可能与铜的氧化有关。

图 2(c) 显示了 140 °C 退火 1~12 h 所得的拉曼光谱, 可以看出退火时间为 6 h 时 PAN $I_{\text{D}}/I_{\text{G}}$ 值最小, 为 1.140 7, 其石墨化效果最好, 退火 1~6 h 石墨化程度减小的原因可归因于 DMF 溶剂的挥发及 PAN 与铜更强的相互作用力, 6~12 h 增大的原因可能与铜的氧化有关。

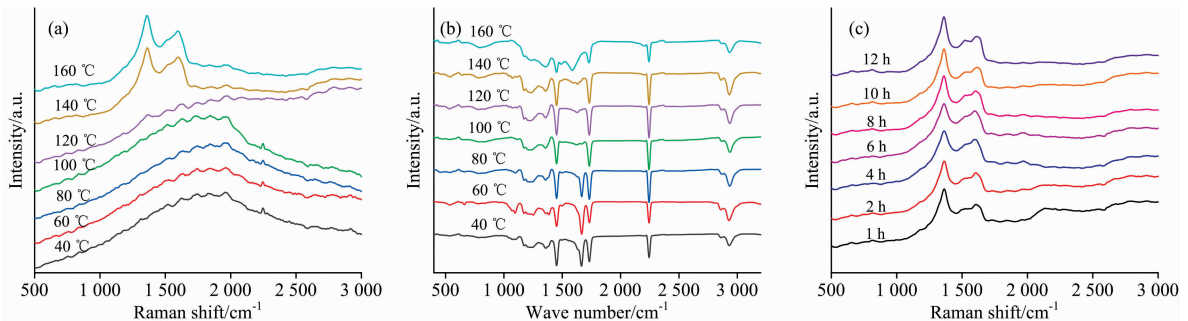


图 2 (a, b) 40~160 °C 不同温度退火 6 h 所得拉曼及红外光谱; (c) 140 °C 退火 1~12 h 拉曼光谱

Fig. 2 (a, b) Raman and Infrared spectra obtained by annealing at different temperatures of 40~160 °C for 6 h; (c) Raman spectra obtained by annealing at 140 °C for 1~12 h

2.3 掺杂 2% CNT 对聚丙烯腈环化度的影响及分析

为了进一步改进实验并探究催化机理, 我们在 PAN 中引入了 CNT, 用硝酸对 CNT 进行了改性以使 CNT 与 PAN 更好的作用在一起。原始及 10 mol · L⁻¹ 硝酸改性 CNT 的拉曼光谱见图 3(a), 可以看出改性后的 CNT 1 358 cm⁻¹ 处 D 峰明显增强, 并且在 3 209 cm⁻¹ 处的 OH 峰明显增大, 表明改性的 CNT 中存在 OH 等键, 并且改性后的 CNT 与 PAN 经超声溶于 DMF 溶液中一周之后仍分散均匀, 没有沉淀产生。以 100 °C 退火 6 h 蒸发溶剂, 在 SEM 下[图 3(b)]可以看出 PAN 中 CNT 分散较为均匀并且 CNT 与 PAN 结合较好, PAN 膜厚度较为均匀, 无凝胶化。

以硝酸刻蚀 15 min 铜片为基底对掺杂 CNT 的 PAN 进行研究, 退火温度及时间保持 40 °C 6 h 不变, 所得拉曼光谱如图 3(d) 所示。可以看出, 在 12.5 mW 激光照射下, PAN 已经出现微弱的 D 和 G 峰, 我们可以将其理解为无定形碳的结构; 当用 25 mW 的激光照射时, 出现明显的 D 和 G 峰, 其 $I_{\text{D}}/I_{\text{G}}$ 为 1.112 0; 当激光功率增加到 50 mW 时, $I_{\text{D}}/I_{\text{G}}$ 进一步减小, 为 0.942 1, 表明 CNT 参与下 PAN 在 40 °C 退

火温度下已石墨化, 而以二氧化硅为基底并使用 50 mW 强激光照射的拉曼光谱中[图 3(c)], 并没有观察到 D、G 峰出现, 这表明 PAN 石墨化并不是单一的 CNT 引起的, 从之前图 1(b) 也可以得出, 单一的粗糙铜在 40 °C 进行 6 h 的退火并不会引起 PAN 的石墨化, 所以 PAN 的石墨化可归结于激光照射下粗糙铜和 CNT 的共同作用。图 3(e) 为拉曼激光照射下所得的“LDNV(实验室简称)”的字样, 可以看出掺杂 CNT 的 PAN 其石墨化范围较大, 直径约为 10 μm, 而激光的直径仅 1 μm, 这可以解释为: 当激光入射到粗糙铜与 PAN-CNT 的分界面时, 铜表面的自由电子发生集体振荡, 电磁波与铜表面自由电子耦合而形成了一种沿着金属表面传播的近场电磁波, 当入射电磁场的频率与逆于正原子核恢复力振荡的表面电子固有频率相匹配时, 共振状态下电磁场的能量被有效地转变为金属表面自由电子的集体振动能, 产生了热电子空穴对, 由于热电子的作用 PAN 发生了石墨化, 而 CNT 作为一种半导体可能起到电子传导的作用, 可以提高热电子的利用率。

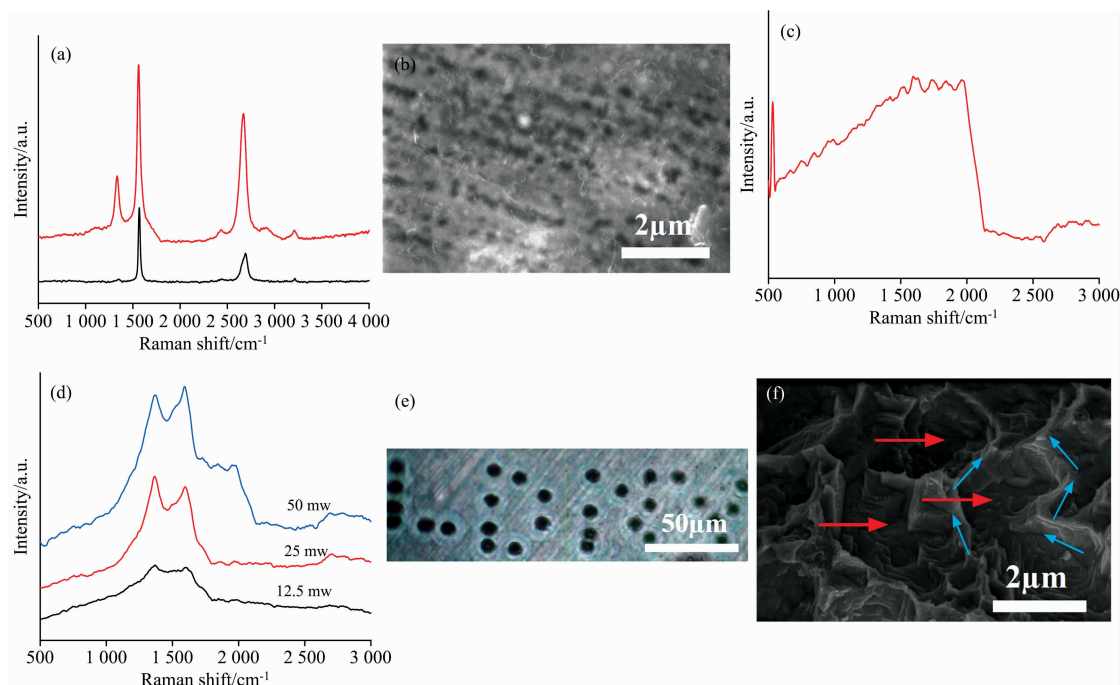


图 3 (a)CNT(黑)和硝酸改性 CNT(红)的拉曼光谱; (b)PAN-CNT SEM 图像; (c)SiO₂ 基底上 PAN-CNT 拉曼光谱; (d)粗糙铜片上 PAN-CNT 经不同功率激光照射所得拉曼光谱; (e)激光照射下 PAN-CNT 拉曼平面图; (f)PAN-CNT 与铜接触部分激光照射区域对应的 SEM 图像

Fig. 3 (a) Raman spectrum of CNT (black) and nitric acid modified CNT (red); (b) SEM image of PAN-CNT; (c) Raman spectrum of PAN-CNT on SiO₂; (d) Raman spectra of PAN-CNT on rough copper sheet irradiated with different power lasers; (e) Raman plan view of PAN-CNT under laser irradiation; (f) SEM image corresponding to the PAN-CNT laser irradiation area in contact with the rough copper

100 °C 退火温度以使 PAN 成膜且更易剥离。当用过硫酸铵刻蚀掉铜基底后, 在激光照射处观察到如图 3(f)所示的石墨化 PAN 区域, 其中红色箭头表示所得 PAN 膜的沟槽区域, 蓝色箭头对应塔尖部分。有趣的是, 在所有塔尖区域, 石墨化 PAN 均呈现出比沟槽区域更高的亮度。在 SEM 中, 由于入射电子与样品之间的相互作用, 将从样品中激发出二次电子, 由于二次电子收集极的作用, 因而在荧光屏上呈现一幅亮暗程度不同的、反映样品表面形貌的二次电子像。显然, 塔尖区域相比于沟槽区域呈现出更高的导电性, 即塔尖区域石墨化程度更高, 这与粗糙铜表面不同位置所对应的不同场增强效果有关。进一步观察石墨化 PAN 表面, 可以发现其表面为一种层状结构, 结合前人对 PAN 高温石墨化的研究, 我们认为这种石墨为错层石墨结构, 而在未经激光照射的区域并未发现石墨化 PAN。

2.4 等离子体增强催化机理

此外, 还通过将铜片上的 PAN(PAN+CNT)浸入无水乙醇对其机理进行探索, PAN 浸入乙醇约 1 mm, 用 50 mW 的激光进行照射。我们发现, 当粗糙铜片上 40 °C 退火 6 h 的 PAN+CNT 浸入乙醇溶液后, 经 50 mW 强激光照射, 其拉曼光谱仅出现乙醇、PAN 及 CNT 的特征峰, 并没有出现石墨的特征峰[图 4(a)], 而乙醇在这个过程中可能起到两个作用: 一是隔绝了空气, 使 O₂ 不能与铜和 PAN 接触; 二是铜

片产生的热电子通过 CNT 可能会优先和乙醇中的基团反应而不会作用于 PAN。但当粗糙铜片上 140 °C 退火 6 h 的 PAN 浸入乙醇溶液时, 经 50 mW 激光照射后[图 4(b)], 还是可以明显看出其石墨化的 D 和 G 峰, 仅仅是 D、G 比相比于浸入前略微增大, 这可归因于乙醇削弱了一小部分激光所导致。

基于以上结果, 我们提出了等离子体增强催化反应机理[图 4(c)]。随着溶剂的蒸发 PAN 与铜基底呈侧向配位, 激光照射后, 通过等离子体产生热电子和热空穴对, 热电子可以通过氧基转移到具有适当能级表面吸附 PAN 的最低未占据轨道(LUMO)上, 从而诱导 PAN 的成环, 热电子进一步通过环化 PAN 中与铜配位的 N 原子转移使 PAN 进一步石墨化[图 4(e)]。当掺杂 CNT 后, 热电子可以通过 CNT 转移到 PAN 中, 致使其发生石墨化; 特别的, CNT 作为一种半导体掺杂, 通过等离子体产生的热电子可能会从金属态直接进入 CNT 的导带(CB)中[图 4(d)], 从而避免等离子体金属中电子-电子和电子-声子的散射, 进而避免了电荷载流子的能量损失。基于此, 我们认为可能有两种光催化机制的存在: 一种是热电子直接通过 CNT 作用于 PAN 使其石墨化, 另一种是热电子通过 CNT 作用于 PAN 附近的 O₂, 将 O₂ 氧化为 ·O₂⁻, 通过 ·O₂⁻ 使 PAN 石墨化。

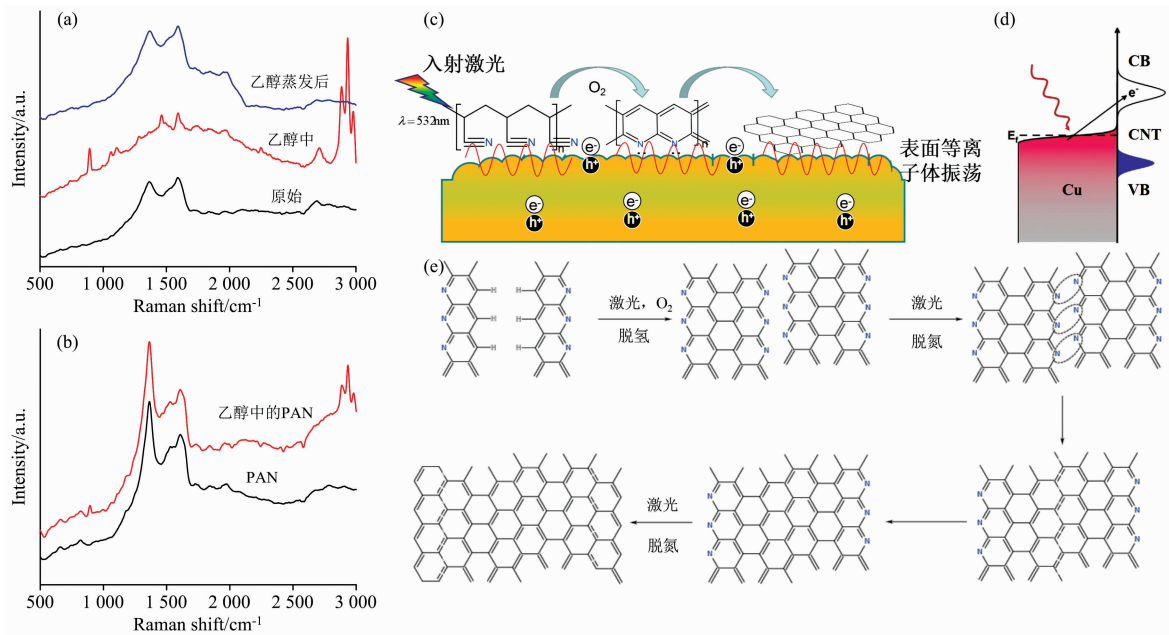


图 4 (a)CNT-PAN 不同条件下的拉曼光谱；(b)PAN 在不同条件下的拉曼光谱；(c)铜片上 PAN 石墨化机理示意图；(d)CNT 掺杂的电荷转移机理；(e)热电子驱动 PAN 石墨化示意图

Fig. 4 (a) Raman spectra of PAN-CNT under different conditions; (b) Raman spectra of PAN under different conditions; (c) Schematic diagram of PAN graphitization mechanism on copper sheet; (d) The charge transfer mechanism of CNT doping; (e) Schematic diagram of PAN graphitization driven by thermal electrons

3 结 论

总而言之，利用激光辐射 PAN/Cu 和 PAN+ CNT/Cu 我们成功观察到了聚丙烯腈在金属表面被石墨化。通过局部表面等离子激元研究了 PAN/Cu 和 PAN+ CNT/Cu 最佳石墨化条件及其反应机制。光催化过程中粗糙铜基底对 PAN 的石墨化具有至关重要作用。在 $2.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硝酸刻蚀 15 min

的铜基底上，观察到了较强的 SERS 效应，增强因子为 1.39×10^4 。通过退火处理使 DMF 溶剂蒸发并增强 PAN 与铜基底的相互作用，在 $140 \text{ }^\circ\text{C}$ 退火 6 h 的条件下，观察到 PAN 石墨化效果最好。进一步掺入 2% 硝酸改性 CNT 后，通过表面等离子激元 PAN 可以在完全室温的条件下实现石墨化。并在此基础上探索了光催化反应的机理，我们将其归因于激光照射下铜表面产生的热电子对 PAN 的催化作用。

References

- [1] Shilpa, Das S K, Afzal M, et al. Carbon, 2016, 108, 135.
- [2] Gao S, Zhang Z, Liu K, et al. Applied Catalysis B Environmental, 2016, 188, 245.
- [3] Zhang P, Song T, Wang T, et al. RSC Advances, 2017, 7(29): 17873.
- [4] Zhang P, Song T, Wang T, et al. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, 42(21): 14511.
- [5] Zhang P, Song T, Wang T, et al. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5(43): 22772.
- [6] Zhang P, Wang T, Zeng H. Applied Surface Science, 2017, 391, 404.
- [7] Yao G Y, Zhao Z Y, Liu Q L, et al. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2020, 208, 110385.
- [8] Maitra T, Sharma S, Srivastava A, et al. Carbon, 2012, 50(5): 1753.
- [9] Wang X X, Pang Z Y, Yang H, et al. Results Phys. , 2019, 14: 102446.
- [10] Xian T, Di L J, Sun X F, et al. Nanoscale Res. Lett. , 2019, 14: 397.
- [11] Wang Y, Jiang F, Chen J, et al. Nanomaterials, 2020, 10(1): 178.
- [12] Zhang C, Jiang S Z, Yang C, et al. Sci. Rep. , 2016, 6: 25243.

Raman Spectroscopy Analysis and Formation Mechanism of Carbon Nanotubes Doped Polyacrylonitrile/Copper Cyclized to Graphite at Room Temperature

SUN Nan, TAN Hong-lin* , ZHANG Zheng-dong, REN Xiang, ZHOU Yan, LIU Jian-qi, CAI Xiao-ming, CAI Jin-ming
Faculty of Materials Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China

Abstract Graphite carbonaceous materials are widely used in electronic equipment, composite materials, batteries, and sensors because of their good electrical, mechanical and thermal properties. However, the current high energy consumption, high pollution, high cost, and uncontrollable production is the core problem that needs to be solved urgently. Therefore, the method of obtaining graphitic carbon structures in nanoscale devices by using simpler and low-cost manufacturing techniques is an attractive area for exploration. Surface plasmon technology has attracted wide attention because of its environmental friendliness and low energy consumption. Using plasmon technology to induce graphitization of macromolecular chain polymers is a promising preparation technology. As a base metal, Cu has the advantages of high yield and low price. Based on the surface plasmon technology, this paper uses laser radiation to graphitize polyacrylonitrile on the metal surface by irradiating polyacrylonitrile (PAN)+carbon nanotubes (CNT) on the rough Cu surface. PAN/Cu and PAN+CNT/Cu were systematically studied to obtain the best graphitization conditions by changing the substrate etching time, annealing temperature, annealing time, and laser intensity. The experimental results show that with PAN as the probe molecule, the surface-enhanced Raman scattering (SERS) effect was observed on the copper substrate etched by $2.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ nitric acid for 15 minutes. The enhancement factor is 1.39×10^4 . By using the Raman laser as the light source, when the annealing temperature is $140 \text{ }^\circ\text{C}$, it can be observed that there are fewer defects in the graphitized PAN molecular structure and the disappearance of carbon-nitrogen triple bonds, and the I_D/I_G can reach 1.1608. The CNT is further used to change the photocatalytic performance of rough copper substrates. We use nitric acid-modified multi-walled carbon nanotubes (MWCNT) combined with PAN to improve the catalytic system. When 2% CNTs are incorporated, PAN can achieve graphitization at $40 \text{ }^\circ\text{C}$ by surface plasmons. The I_D/I_G can reach 0.9421, and the introduction of laser greatly improves the controllability of graphitization sites. We attribute it to the catalysis of PAN by hot electrons generated on the copper surface under laser irradiation. It is proposed that there may be two mechanisms of catalysis and graphitization. One is that hot electrons graphitize PAN through CNT, the other is that hot electrons act on O_2 near PAN through CNT, and PAN is graphitized through $\cdot \text{O}_2^-$.

Keywords Polyacrylonitrile; Surface plasmon; Graphite carbonaceous material; Surface enhanced Raman scattering

(Received Mar. 16, 2021; accepted Oct. 19, 2021)

* Corresponding author