

文章编号: 1007-8827(2010)02-0097-06

爆炸辅助气相沉积法制备炭纳米线的研究

冯守爱^{1,2}, 宋 昌¹, 杜桂香¹, 赵江红¹, 朱珍平¹

(1. 中国科学院 山西煤炭化学研究所, 山西 太原 030001;

2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘 要: 根据爆炸辅助气相沉积法生长碳纳米管的机理, 设计了两种制备炭纳米线的方案: (1) 使用低活性铁-镍二元金属催化剂; (2) 对钴催化剂作用下碳纳米管的生长实施冷冻。透射电子显微镜显示这两种方法制备的炭纳米线均为纳米颗粒组装而成, 具有非常粗糙的表面。其中, 使用铁-镍二元催化剂所制炭纳米线直径分布不均匀, 黏结情况严重; 而在冷冻钴催化剂作用下炭纳米管生长过程所得的炭纳米线直径分布比较均匀, 黏结情况也大为减少。这两种纳米线的差别与金属催化剂的活性有关。光催化降解亚甲基蓝实验表明: 冷冻碳纳米管生长所得炭纳米线具有良好的催化辅助功能, 可以提高 ZnS 纳米晶的光催化活性。

关键词: 炭纳米线; 爆炸辅助的气相沉积; 颗粒组装; 光催化

中图分类号: TQ 127.1⁺1

文献标识码: A

1 前言

炭纳米纤维或纳米线^[1-4]由于具有独特的物理、化学性能已引起了人们广泛的关注。一些课题组已通过化学气相沉积法^[1,5-6]、电弧技术^[7]、前驱物结构转变^[8-10]或模板方法^[4,11]制备出了石墨化的或无定形的炭纳米线。近年来, 炭纳米线或纳米纤维被证实不同反应系统中具有优异的催化功能或辅助催化功能^[12]。当它们用作催化剂载体时, 通常要求炭纳米线表面要与催化剂颗粒有较强的作用力。但是, 目前已报道的炭纳米线大多具有相对光滑的表面, 这种表面缺陷较少, 不容易与催化剂产生强的相互作用。笔者在利用爆炸辅助气相沉积法制备碳纳米管时, 观察到产物中有少量的由炭纳米颗粒组装而成的、具有粗糙表面的炭纳米线。通过研究该实验条件下炭纳米管的生长机理发现, 这些炭纳米线是碳纳米管生长过程的中间体^[13]。

本文主要报道采用低活性的铁-镍二元催化剂和有效冷冻碳纳米管生长过程两种方法, 分别制备了高产率的、由炭纳米颗粒组装的炭纳米线。与其他炭纳米线相比, 该纳米线具有非常粗糙的表面和丰富的缺陷。光催化降解有机污染物亚甲基蓝(MB)的实验证明炭纳米线具有提高 ZnS 纳米晶光催化活性的作用。

2 实验

2.1 炭纳米线的制备

炭纳米线通过两种方法制备。一种是利用图 1(a) 装置, 将苦味酸、二茂铁、甲酸镍、环己烷按摩尔比 20: 1: 1: 10 混合均匀(总量约为 3.08 g)放入 15 cm³ 反应釜中。爆炸通过外部加热到 310 ℃ 引发。爆炸后, 将实验装置自然冷却到常温, 收集釜里的样品进行分析表征。另一种方法是利用图 1(b) 装置, 在实验之前, 将苦味酸、乙酸钴、环己烷按摩尔比 20: 1: 10 混合均匀(总量约为 3.06 g)放入 15 cm³ 的不锈钢反应釜中(釜 I)。爆炸通过外部加热釜 I 到 310 ℃ 引发。图中特定形貌的铜片用于爆炸之前隔绝釜 I 与釜 II (15 cm³)。爆炸瞬间产生的高压气体将击穿铜片携带部分热量迅速冲出釜 I 并进入釜 II。爆炸完毕后, 将实验装置自然冷却到常温, 收集釜 I 和釜 II 里的样品进行分析表征。

2.2 ZnS 纳米晶和 ZnS/炭纳米线复合物的制备

ZnS/炭纳米线复合物的制备过程类似于已报道的 ZnS/碳纳米管复合物的制备过程^[14]。即, 将 40 mL 0.15 mol/L 的 Na₂S 溶液加入到 250 mL 的烧瓶中, 并将 72 mg 炭纳米线(来源于图 1(b) 装置所制)均匀分散到 Na₂S 溶液中, 然后在搅拌之下缓慢滴加 40 mL 0.15 mol/L 的 Zn(NO₃)₂ 溶液, 在搅拌

收稿日期: 2008-04-22; 修回日期: 2010-03-10

基金项目: 国家自然科学基金(20673135), 中国科学院“百人”计划。

通讯作者: 朱珍平. E-mail: zpzh@sxicc.ac.cn

作者简介: 冯守爱(1974-), 男, 山西大同人, 博士, 从事纳米碳材料以及纳米半导体材料的研究, E-mail: fsa-2002@sxicc.ac.cn

下加热回流 11 h。反应完后洗涤沉淀物并真空烘干。ZnS 纳米晶制备方法与此类似,只是反应物中没有炭纳米线。

2.3 产物的表征

采用日本电子 JEM-2010 型透射电镜对所得固体产物的形貌进行检测,工作电压为 200 kV。检测前,将产物加入无水乙醇中超声处理 10 min,然后沾一滴悬浮液到铜网上进行测定。XRD 图谱由粉末衍射法表征所得,仪器为德国产 D8 ADVANCE BRUKER 型, CuK α 辐射($\lambda = 0.15406 \text{ nm}$),工作电压为 40 kV。

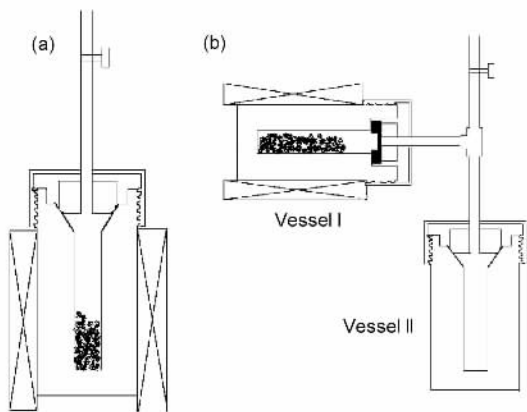


图 1 实验装置示意图。(a) 单釜爆炸装置, (b) 双釜爆炸装置

Fig. 1 (a) The single detonation vessel equipment, (b) The double detonation vessel equipment

2.4 ZnS 纳米晶、ZnS/炭纳米线复合物光催化降解 MB 实验

光催化降解 MB 实验在容积 500 mL 中心置有水冷夹套的玻璃反应容器中进行,紫外灯(300 W, 主波长 365 nm)置于水冷夹套内。首先将 450 mL 亚甲基蓝(MB)水溶液(初始浓度为 27.5 mg/L)加入反应器中,接着加入 ZnS/炭纳米线复合物(180 mg)(ZnS 与炭纳米线的质量比为 8:1)或 ZnS 纳米晶(180 mg)作为光催化剂。之后,将混合溶液进行磁力搅拌,并打开紫外灯,向反应容器中通入 O_2 ,以保证光催化所需要的耗氧量。反应温度保持在 25 $^{\circ}\text{C}$ 。每隔一定时间,用注射器取 3 mL 溶液并离心分离,液体部分用于紫外光谱(Techcomp UV2300, China)分析。665 nm 处的特征吸收峰的强度用来确定 MB 的浓度。

3 结果与讨论

3.1 炭纳米线的形貌、结构及生长机理

爆炸辅助气相沉积法所制碳纳米管的生长机理

遵循炭纳米颗粒—纳米线—纳米管的进化过程^[13]。依据此机理,理论上可以在爆炸体系里通过两种方案获得高产率的炭纳米线。一是使用活性较弱的金属催化剂,这种催化剂能够满足催化气相碳簇沉积后生长为炭纳米线,但不能生长为碳纳米管。二是仍使用催化活性好的催化剂,但对碳纳米管生长过程实施冷冻,将碳纳米管的生长冷冻在炭纳米线阶段。

在爆炸辅助气相沉积法制备碳纳米管的研究中,发现钴催化剂的活性最高,制得的碳管纯度高、质量好^[15-16]。铁催化剂和镍催化剂的催化活性相对较差,所制产物主要为竹节状碳纳米管、炭纳米颗粒或炭纳米泡^[15],几乎没有炭纳米线。为了调制适合炭纳米线生长的催化剂,将铁催化剂和镍催化剂按一定比例进行了混合。图 2 为铁催化剂与镍催化剂按摩尔比 1:1 混合所制产物的电镜照片。从图 2 中看出,产物的主要组成部分不是碳纳米管或炭纳米颗粒等,而是由极小的炭纳米颗粒组装成的线状物,可认为这是铁、镍催化剂协同作用的结果,具体作用机理有待于探索。遗憾的是纳米线的直径分布很不均匀,而且相互黏结的现象很严重(图 2b)。从图 2b 看出,纳米线之间不是简单的互相靠近,而是局部结合为一体,这也许就是产物中炭纳米线直径分布严重不均匀的原因。这种黏结可能由纳米线组装过程中炭纳米颗粒的各向异性较差造成,与金属催化剂活性较差有关,因为金属催化剂可以增强炭纳米颗粒的各向异性^[13, 17]。低活性的金属催化剂对炭纳米颗粒各向异性的增强作用较弱。

使用高活性钴催化剂,得到产物的形貌如图 3(a)所示,产物中绝大多数是碳纳米管(大于 90%),直径约为 20 nm ~ 50 nm。与铁-镍二元催化剂相比,钴催化剂作用下产物的形貌大为不同,显然这与其高催化活性密切相关。图 3(b)显示样品中同时存在炭纳米线和竹节状的碳纳米管,暗示它们与碳纳米管存在一定的关系,按照笔者提出的机理,它们应该属于碳纳米管生长过程的中间体。^[13]

获得炭纳米线的第二种方案是将碳纳米管的生长过程冷冻在炭纳米线阶段,实验装置为双釜爆炸装置,见图 1(b)。实验配方与上述制备碳纳米管的配方相同。实验中,爆炸瞬间产生的高压气体将击破铜片携带部分热量冲出釜 I,造成釜 I 温度瞬间的下降,有望实现对碳纳米管生长过程的冷冻。从釜 I 收集到的产物利用透射电镜进行了形貌分析,发现产物中 70% 以上是炭纳米线,如图 4(a)所示其

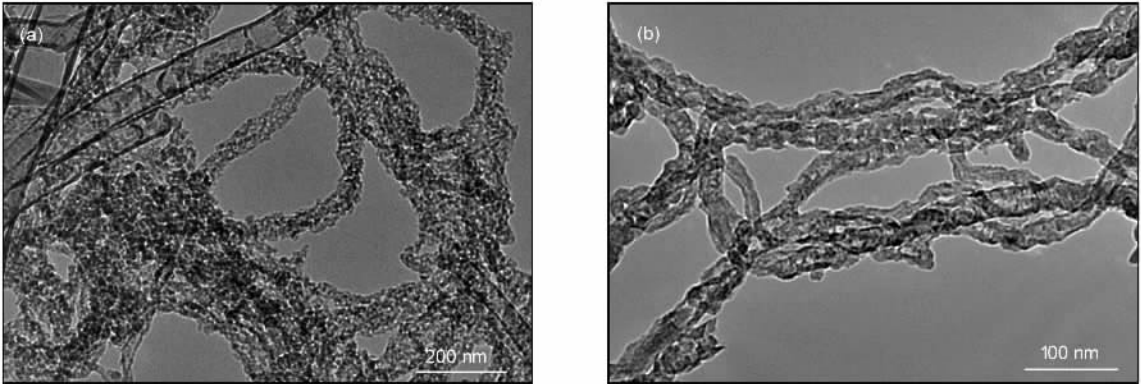


图2 (a)铁、镍二元催化剂作用下产物的电镜照片,(b)相互黏结的炭纳米线

Fig.2 (a) The TEM image of the products obtained with iron-nickel catalyst. (b) The TEM image of the coalesced carbon nanowires

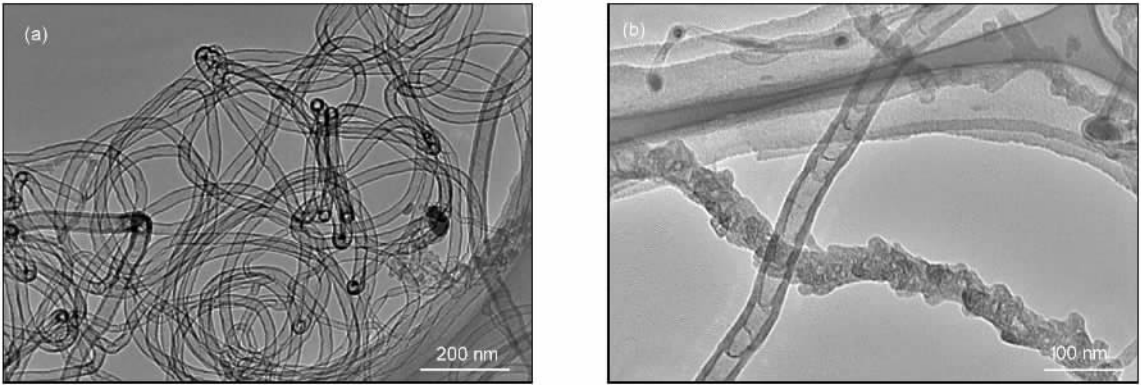


图3 (a)钴催化剂作用下产物电镜照片,(b)竹节状碳纳米管和炭纳米线电镜照片

Fig.3 (a) The TEM image of the products obtained with cobalt catalyst, (b) The TEM image of bamboo-like carbon nanotubes and carbon nanowires

直径约为 20 nm ~60 nm,长度从几微米到十几微米。此外,在产物中还有少量碳纳米管存在,见图 4(a)中白色箭头所示。图 4(b)是单根炭纳米线与碳纳米管的电镜照片,从图中可以清楚地看出,炭纳米线是由炭纳米颗粒组装而成,与旁边的纳米管相比,形貌相差很大。图 4(c)中炭纳米线的表面存在几纳米厚的不连续的壳层结构,可以看出即将转变为纳米管的迹象。仔细观察,可以发现壳层结构是由颗粒熔并而成,进一步揭示了纳米线是由纳米颗粒组装而成。图 4(d)是炭纳米线的高分辨电镜照片,从图中看出炭纳米线的表面凹凸不平,其微结构可以认为是非石墨化的、有序度差的碳结构。

对于釜 I 中炭纳米线的生长机理,可以认为是碳纳米管的生长过程冷冻在炭纳米线阶段的结果^[13]。少量碳纳米管的生成是由于尽管整体环境被冷冻,但是在局部环境中,一些炭纳米线仍具有足够的能量向纳米管转化。

在上述两种制备炭纳米线的过程中,金属催化剂前驱体首先在高温下进行分解形成气态金属,然后沉积并形成金属纳米颗粒(见图 4d 中箭头所示),此过程伴随炭沉积和炭纳米结构组装的过程,并对炭纳米结构的形成和晶化起重要的催化作用。此外,在爆炸过程中,从釜 I 冲出去的高压气体不可避免会携带少量的碳源进入釜 II,釜 I 产物与釜 II 产物的质量比约为 7:3。通过电镜观察,发现釜 II 的产物基本都为纳米颗粒,其电镜照片没有在文中显示。

与使用铁-镍二元催化剂所得结果相比,冷冻方案所制炭纳米线的黏结情况大为减轻,纳米线的直径分布也变得均匀。可认为这与所使用的钴催化剂具有较高活性有关,即钴催化剂更易于增强炭纳米颗粒的各向异性,促使其沿一维方向生长。

3.2 炭纳米线辅助 ZnS 光催化降解亚甲基蓝

在很多催化反应中,需要具有粗糙表面的催化

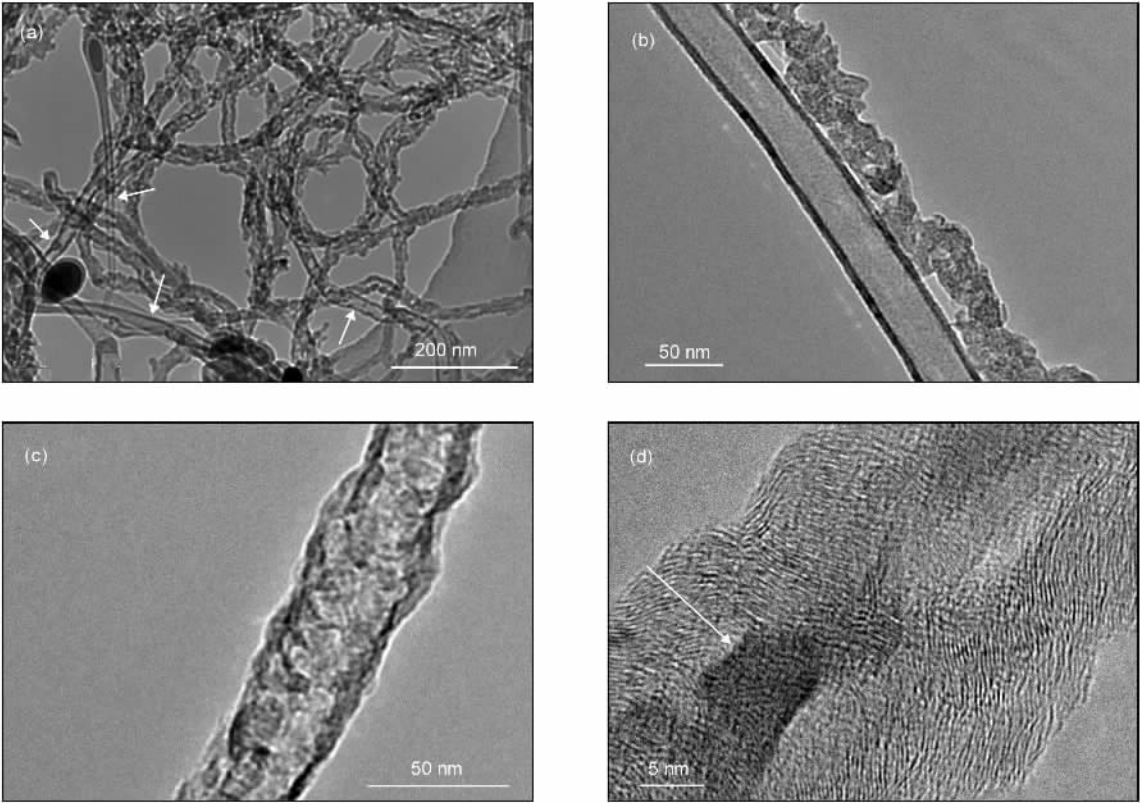


图 4 (a)采用双釜爆炸装置时,釜 I 产物的电镜照片,(b)炭纳米线和纳米管的电镜照片,
(c)单根炭纳米线的电镜照片,(d)炭纳米线的高分辨电镜照片

Fig.4 (a) TEM image of the products obtained from vessel I when both vessel I and vessel II are used, (b) The TEM image of carbon nanotubes and nanowires, (c) TEM image of another nanowire, (d) HRTEM image of a nanowire

剂载体。因为粗糙的表面有较多的缺陷,易与催化剂颗粒相互作用,便于催化剂颗粒的分散,利于提高其辅助催化的功能。为了考察炭纳米线的辅助催化功能,以双釜装置制备的炭纳米线做载体,制备了 ZnS/炭纳米线复合物,并以光催化降解亚甲基蓝(MB)作为探针反应进行了研究。图 5 为 ZnS/炭纳米线复合物以及 ZnS 纳米晶的 XRD 图谱。从图中可以看出,ZnS/炭纳米线中的 ZnS 和纯 ZnS 纳米晶都属于面心立方晶系 ZnS,出现在 2θ 约为 28.6° , 47.8° , 56.5° 处的强衍射峰分别对应于立方 ZnS 的 111、220、311 晶面(JCPDS No. 5-0566)。另外,图 5(a)应该在 26° 附近有炭纳米线的 002 晶面的衍射峰(图中画虚线的地方),但在图中并看不到明显的衍射峰。这主要是由于 ZnS 衍射峰的覆盖而不是炭纳米线石墨化程度差所造成,因为在 ZnS/碳纳米管的复合物中也看不到碳纳米管的 002 面衍射峰^[14]。

图 6 是纯 ZnS 纳米晶体和 ZnS/炭纳米线复合物光催化活性的比较结果。从图中可以看出,在相

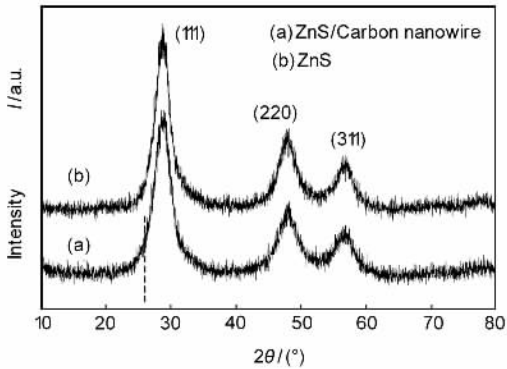


图 5 ZnS 纳米晶以及 ZnS/炭纳米线复合物的 XRD 图谱
Fig.5 The XRD pattern of ZnS nanocrystals and ZnS/carbon nanowire composites

同的反应时间内,ZnS/炭纳米线对 MB 的降解率明显高于纯 ZnS 纳米晶体,说明炭纳米线可以提高 ZnS 纳米晶体的光催化活性。原因可能是炭纳米线对 ZnS 纳米晶起到了分散作用,使 ZnS 与光源以及 MB 的接触更加充分。加之炭纳米结构具有较强的

吸附功能,可以促使更多的 OH^- 基团吸附在复合物表面,这些 OH^- 基团与 ZnS 的空穴作用后将转变为 $\cdot\text{OH}$,而 $\cdot\text{OH}$ 是氧化能力极强的氧化剂,可以有效地氧化降解有机污染物^[18]。

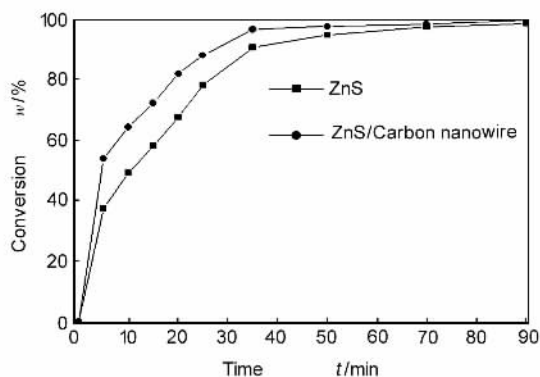


图6 ZnS 纳米晶与 ZnS/炭纳米线复合物降解 MB 转化率的比较

Fig. 6 Conversion of MB as a function of degradation time under exposure to UV light with ZnS nanocrystals and ZnS/carbon nanowire composites

4 结论

通过使用铁-镍二元催化剂或冷冻钴催化剂作用下碳纳米管的生长过程,分别制备了高产率的炭纳米线。

炭纳米线由气相碳源沉积后生成的炭纳米颗粒组装而成,炭纳米颗粒的各向异性对组装起至关重要的作用。

炭纳米线具有非常粗糙的表面,适合做催化剂载体。与铁-镍二元催化剂制备的炭纳米线相比,冷冻碳纳米管所制炭纳米线直径分布更均匀,黏结状况大为减轻。

MB 光催化降解探针反应表明,该炭纳米线可以提高 ZnS 纳米晶体的光催化活性。

参考文献

- [1] Tang Y H, Wang N, Zhang Y F, et al. Synthesis and characterization of amorphous carbon nanowires[J]. Appl Phys Lett, 1999, 75: 2921.
- [2] Wei Wang, Keqin Yang, Jay Gaillard, et al. Rational synthesis of helically coiled carbon nanowires and nanotubes through the use of tin and indium catalysts[J]. Adv Mater, 2007, 20: 179-182.
- [3] Steinhart M, Liang C, Lynn G W, et al. Direct synthesis of mesoporous carbon microwires and nanowires[J]. Chem Mat, 2007, 19(10): 2383-2385.
- [4] Tian B, Che S, Liu Z, et al. Novel approaches to synthesize self-supported ultrathin carbon nanowire arrays templated by MCM-41[J]. Chem Comm, 2003(21): 2726-2727.
- [5] Zhao H, Dai L, Zhao M, et al. A new catalyzed process to prepare large-scale carbon nanowires based on CVD method[J]. J Alloy Compd, 2006, 416(1-2): 315-318.
- [6] Liao K H, Ting J M. Effects of Ni-catalyst characteristics on the growth of carbon nanowires[J]. Carbon, 2004, 42(3): 509-514.
- [7] Kwo J L, Yokoyama M, Lin I N. Characteristics of carbon nanowires synthesized by local arc-discharging technique[J]. J Vac Sci Technol, B 2001, 19: 1040.
- [8] Botti S, Ciardi R, Terranova M L, et al. Carbon nanotubes and nanowires grown from spherical carbon nano-particles[J]. Chem Phys Lett, 2002, 355(5-6): 395-399.
- [9] Ni Z, Li Q, Zhu D, et al. Fabrication of carbon nanowire networks by Si ion beam irradiation[J]. Appl Phys Lett, 2006, 89: 053107.
- [10] Kumar A, Avasthi D K, Tripathi A. Formation and characterization of carbon nanowires[J]. J Appl Phys, 2007, 102(4): 1-3.
- [11] Amma A, Razavi B, St Angelo S K, et al. Synthesis, chemical modification, and surface assembly of carbon nanowires[J]. Adv Funct Mater, 2003, 13(5): 365-370.
- [12] Serp P, Corrias M, Kalck P. Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis[J]. Appl Catal A, 2003, 253(2): 337-358.
- [13] Du G, Feng S, Zhao J, et al. Particle-wire-tube mechanism for carbon nanotube evolution[J]. J Am Chem Soc, 2006, 128(48): 15405-15414.
- [14] 范冬梅, 冯守爱, 朱珍平. 水溶液中组装碳纳米管/硫化锌纳米晶复合膜[J]. 新型炭材料, 2006, 21(4): 360-364. (FAN Dong-mei, FENG Shou-ai, ZHU Zhen-ping. Assembling carbon nanotube/zinc sulfide composite films in aqueous solution[J]. New Carbon Materials, 2006, 21(4): 360-364.)
- [15] 卢怡, 朱珍平, 刘振宇. 催化剂对爆炸法合成碳纳米管的影响[J]. 新型炭材料, 2004, 19(1): 1-6. (LU Yi, ZHU Zhen-ping, LIU Zhen-yu. Effect of catalyst on the growth of carbon nanotubes using a detonation process[J]. New Carbon Materials, 2004, 19(1): 1-6.)
- [16] Lu Y, Zhu Z, Liu Z. Catalytic growth of carbon nanotubes through CHNO explosive detonation[J]. Carbon, 2004, 42(2): 361-370.
- [17] Seelan S, Hwang D W, Hwang L P, et al. Synthesis of multi-walled carbon nanotubes by high-temperature vacuum annealing of amorphous carbon[J]. Vacuum, 2004, 75: 104-109.
- [18] Yu Y, Yu J C, Yu J G, et al. Enhancement of photocatalytic activity of mesoporous TiO_2 by using carbon nanotubes[J]. Applied Catalysis A, General, 2005, 289(2): 186-196.

Fabrication of carbon nanowires by detonation-assisted
chemical vapor deposition

FENG Shou-ai^{1,2}, SONG Chang¹, DU Gui-xiang¹, ZHAO jiang-hong¹, ZHU Zhen-ping¹

(1. State Key Laboratory of Coal Conversion, Institute of Coal Chemistry, CAS, Taiyuan 030001, China;

2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract: High yield carbon nanowires were fabricated by a detonation-assisted chemical vapor deposition approach, using low activity iron-nickel as catalyst or a cobalt catalyst to freeze the growth process of carbon nanotubes. TEM observations indicated that the two kinds of carbon nanowires had rough surfaces. Compared with the nanowires obtained from the iron-nickel catalyst, the products obtained from the cobalt catalyst had uniform diameter and were less coalesced. The difference should be associated with the activity of the metal catalysts. Methylene blue degradation experiments showed that the latter carbon nanowires can enhance the photocatalysis activity of ZnS nanocrystals.

Keywords: Carbon nanowires; Detonation-assisted chemical vapor deposition; Nanoparticle assembly; Photocatalysis

Foundation item: National Natural Scientific Foundation of China (20673135) and by Chinese Academy of Sciences Following the "Bairen" Program.

Corresponding author: ZHU Zhen-ping. E-mial: zpzhu@sxicc.ac.cn

Author introduction: FENG Shou-ai (1974 -), male, Ph. D., engaged in research on nanocarbon and nanosemiconductor.

E-mail: fsa-2002@sxicc.ac.cn

纳米植物炭黑

上海海诺炭业有限公司是专业生产超细天然植物炭黑的厂家,在大别山区投资建造 80 门炭窑,专业烧制高温竹炭,植物炭,导电炭,橡木白炭,活性炭。并在上海青浦工业园区建有微米植物炭粉和纳米植物炭粉生产线,利用军工设备和技术专业生产纳米竹炭粉,纳米植物炭粉,纳米植物炭黑,导电炭粉,纳米椰壳活性炭粉,木炭粉,橡木白炭粉。产品经英国马尔文激光粒度仪和德国新帕泰克粒度仪检测,颗粒均匀,球形度高,分布窄,最细粒径可达 2 nm,广泛用于国防,军工,化工,食品,纺织化纤,粘胶短纤,涤纶长丝,竹炭纤维,多孔陶瓷,塑料,橡胶,聚氨酯,海绵,涂料,导电油墨,电池电容,净水,着色剂,抗静电材料,发热材料,功能性材料等。纳米竹炭粉和纳米竹炭浆主要用于粘胶短纤,丙纶,涤纶长丝的生产,可纺性好,已批量出口台湾和日本。

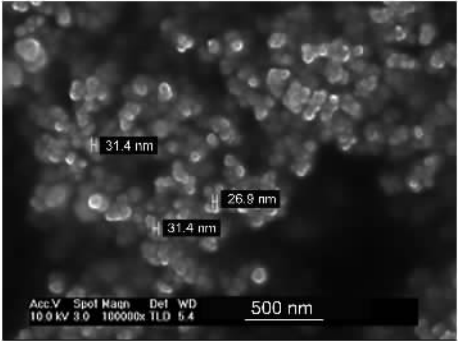
纳米天然植物炭黑已批量出口欧盟,用于食品添加剂。

我公司采用物理法生产的超细炭粉,植物型,纯天然,无污染,是真正的绿色环保产品,经国家检测,产品具有强大的比表面积和吸附性,导电性强,活化性高,易分散。碘吸附值大于 1200 mg/g,亚蓝大于 260 mg/g,比表面积大于 1300 m²/g,负离子浓度 7150 个/cm³,远红外线发射率 92%,导电率 0.2 Ω/cm。

我公司座落在上海青浦工业园区,有自营进出口权和自主知识产权,是国家特种超细粉体工程技术中心上海超细炭粉产业化实验基地。

主要产品

- 一. 2000 目~12500 目植物炭粉,纳米植物炭黑,纳米植物炭浆;
- 二. 1500 目~12500 目竹炭粉,涤纶长纤用纳米竹炭粉,短丝用纳米竹炭粉,纳米竹质活性炭粉;
- 三. 1500 目~12500 目木炭粉,纳米木炭粉,纳米木质活性炭粉;
- 四. 2000 目~12500 目脩长炭粉,纳米脩长炭粉;
- 五. 2000 目~12500 目椰壳活性炭粉,纳米椰壳活性炭粉;
- 六. 植物导电炭黑,纳米植物导电炭黑;
- 七. 2000 目~12500 目橡木炭粉,纳米橡木炭粉;
- 八. 纳米麻杆炭粉;
- 九. 绝缘植物炭粉,纳米植物绝缘炭浆;
- 十. 超级活性炭(BET:2500-3200 m²/g)



生产厂家:上海海诺炭业有限公司 生产地址:上海青浦工业园区外青松公路 5000 号 公司网址:www.shhny.cn

联系人:李继仙 电 话:021-59700798, 13816485851 传 真:021-59700782 E-mail:xianrenlj123@sina.com