

文章编号: 1007-8827(2005)03-0261-09

燃料和基板对火焰法制备一维碳纳米材料的影响

曹峰¹, 杨涵¹, 傅强^{1,2}, 潘春旭^{1,2,3}

(1. 武汉大学物理系, 湖北 武汉 430072; 2. 武汉大学纳米科学与工程研究中心, 湖北 武汉 430072;

3. 武汉大学电子显微镜中心, 湖北 武汉 430072)

摘要: 以乙醇、甲醇及液化石油气为碳源, 低碳钢及含 Ni 合金钢等为基板, 采用火焰法成功地制备出了一维碳纳米材料, 包括碳纳米管(CNTs)和一种新的“实心”碳纳米纤维(CNFs)。利用场发射枪高分辨扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)和激光 Raman 光谱对碳纳米材料的结构进行了表征。发现基板材料决定燃烧生成物的性质, 含 Fe 元素及其化合物的基板材料倾向于合成“实心”碳纳米纤维, 而含 Ni 元素及其化合物的基板材料倾向于合成“空心”的碳纳米管, 认为这是由于碳与 Fe 的亲合力比 Ni 大而造成的。不同碳源对一维碳纳米材料的形态也有影响, 这与它们的含碳量和燃烧热等不同有关。

关键词: 碳纳米材料; 火焰法; 甲醇; 乙醇; 液化石油气

中图分类号: TQ 127.1 O 643.2 **文献标识码:** A

1 前言

一维碳纳米材料可以分为碳纳米管和碳纳米纤维。碳纳米管由于其独特的性质成为人们研究的热点。自 1991 年饭岛纯雄(S. Iijima)^[1]发现碳纳米管以来, 国内外已报道过多种合成及制备碳纳米管的方法, 所用的碳源也多种多样, 如: 电弧法^[2]、激光烧蚀法^[3]、太阳能法^[4]、爆炸法^[5]等, 都以石墨^[6]、炭粉^[4]或煤^[7]等高含碳固体物作为碳源制备碳纳米管。而化学气相沉积(CVD)法^[8,9]则以乙炔^[10]、乙烯^[11]、苯^[12]、甲烷^[13]、二甲苯^[14]、一氧化碳^[15]等有机物和无机含碳化合物作为碳源。碳源在制备一维碳纳米材料中起着重要作用, 合适的碳源还有利于降低制备一维碳纳米材料的成本, 使批量生产碳纳米管成为可能。

目前, 在碳纳米管的研究中, 如何进一步开发实用、廉价可大量制备的方法, 仍然是最重要、最为迫切的课题之一。火焰法设备简单、工艺简洁、成本低廉、成品中杂质含量少, 与传统的制备方法(电弧法、激光烧蚀法及化学气相沉积法)相比有着明显的优越性^[16]。一些学者也认为火焰法生成纳米材料比较容易, 其效能也比较高, 过程可连续, 工业上易于规模化并已用于生产炭黑和 TiO₂, 是值得进一步深入研究的方法^[17]。R. L. Vander Wal 等人用扩

散火焰法以 CO/H₂ 混合物作反应气制备出单壁碳纳米管^[18]。在我们的前期工作中已经用乙醇为燃料制备出了直立的碳纳米管^[19]。

火焰法的实质是利用气态、液态或固态碳氢化合物, 在火焰燃烧中分解出碳元素, 然后碳沉积在基板材料上, 生成碳纳米管或碳纳米纤维等一维碳纳米材料。在该过程中, 碳氢化合物的一部分作为燃料提供反应所需要的温度, 另一部分则作为碳源, 提供一维碳纳米材料合成所需要的碳。反应温度、反应时间、碳源及基板材料共同决定了一维碳纳米材料的最终组织形态。为了寻找新的更经济、更实用的碳源, 本研究作了一些有益的尝试。

2 实验材料及方法

实验选用乙醇、甲醇、丙酮和家用液化石油气等作为碳源, 其主要参数见表 1。火焰温度场使用直径为 1.5 mm 的细热电偶温度计进行测量, 主要测量的温度场有: 1) 火焰对称中心沿火焰方向的温度分布; 2) 某一定高度时的横向温度分布; 3) 插入基板后在基板上的升温 and 最终稳定温度分布。

基板材料主要分两类, 一类是碳素钢, 如, 低碳钢(Q235); 另一类为含 Ni 的合金钢, 如, 奥氏体不锈钢(Type304 和 YUS701)、Ni 基合金和纯 Ni 板

收稿日期: 2005-02-14; 修回日期: 2005-08-16

基金项目: 全国优秀博士学位论文作者专项资金资助项目(FANEDD X No. 200233)和武汉大学邵逸周研究基金。

通讯作者: 潘春旭, 教授, 博导。Tel: +86-27-62367023, Fax: +86-27-68752569, E-mail: cxpan@whu.edu.cn

作者简介: 曹峰(1979-), 男, 山西榆次人, 硕士研究生, 主要从事碳纳米管的制备及应用方面的研究。E-mail: whucf@gsmai.whu.edu.cn

等。材料的化学成分见表 2。基板在使用前需切割成合适大小的板材,并对反应面进行金相砂纸研磨

和绒布抛光,然后直接进行实验,或浸入硝酸或王水中腐蚀进一步处理,或在表面电镀一层镍。

表 1 不同燃料的热值^[20]

Table 1 Parameters for different fuels^[20]

Fuels	Molecular formula	Carbon content <i>w</i> /%	Density $\rho/\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	Combustion energy $E/\text{J} \cdot \text{m}^{-3}$
Methanol	CH_3O	37.5	1.430	3.4×10^4
Ethanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$	52.2	2.057	6.3×10^4
Acetone	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	62.1	2.593	8.1×10^4
Liquefied petroleum gas	Propane(C_3H_8) + Propylene(C_3H_6) + Butane(C_4H_{10}) + Butene(C_4H_8), etc.	81.8 ~ 85.7		10.1×10^4

表 2 基板材料的化学成分(*w*/%)

Table 2 The chemical compositions of the substrates(*w*/%)

Substrates	C	Si	Mn	Cr	Ni	S	P	Mo	Fe
Q235	0.100	0.120	0.400			0.020	0.073		Bal.
Type 304	0.080	1.000	2.000	18.50	9.70	0.045	0.030		Bal.
YUS701	0.116	2.463	2.165	24.20	13.60	0.026	0.032	0.856	Bal.
Ni-based alloy	0.063	0.160		26.00	Bal.			6.000	14.0
Pure Ni	0.070	0.120			Bal.				

将处理后的基板材料反应面向下插入火焰中,保持 10 min ~ 20 min 后取出。这时反应面上会形成一层黑色物质,即为所希望得到的一维碳纳米材料。

碳纳米材料的微结构表征在 FEI 公司 Sirion 型场发射枪高分辨扫描电子显微镜(SEM)和 JEOL 公司 JEM-2010 型透射电子显微镜(TEM)上进行,碳纳米材料的结构特性分析在英国 Renishaw 公司 RM-1000 型激光拉曼光谱仪上进行。

3 实验结果

3.1 温度场分布特征

图 1 ~ 图 3 所示为不同燃料燃烧火焰场的典型温度分布。图 1 是沿火焰方向的温度场分布特征,对比不同燃料情况,可以看到虽然甲醇、乙醇和丙酮三种燃料的含碳量和单位质量的发热量有很大的区别(见表 1),但是其火焰场的最高温度却基本相当,在 $950^\circ\text{C} \sim 1050^\circ\text{C}$ 之间,而液化石油气火焰场的最高温度较高,达到 1150°C 。这是由于甲醇、乙醇和丙酮均为液态燃料,燃烧时其液体扩散火焰与空气之间的接触面基本相同,也就是说它们的供氧量相当,高热量的乙醇和丙酮并没有得到充分燃烧,因而使其火焰场温度未能得到提高。而液化石油气属于气体燃料的射流燃烧,燃料扩散速度快,且与氧气充分混合,加之液化石油分子中碳含量高,燃烧充分,因此火焰场的最高温度也较高。

图 2 是火焰场在一定高度位置的横向温度分布,可以看出在同一高度处火焰中心的温度要略低于边缘处的温度。根据燃烧学理论,扩散火焰的横向分布呈火山口状的特征,中心处低于两边的最高温度^[20,21],这说明本实验所使用的火焰温度场分布也符合一般燃烧学的理论特征。

图 3 是在火焰中插入低碳钢基板材料之后,基板升温过程以及最后的稳定温度分布。显然,对于同一基板,自由火焰温度越高,基板的稳定温度相应的就越高,而对于相同的火焰,不同的基板稳定温度稍有差别,这是它们的导热系数不同的缘故,如,钢的导热系数比奥氏体钢的约高 20% ~ 30%。这种温度的差异也可能是造成最终燃烧产物不同的原因之一。

3.2 微结构形貌特征

图 4 为燃烧产物的典型扫描电镜(SEM)形貌。从图中发现甲醇、乙醇和液化气的生成物都具有纤维状的特征,而丙酮的生成物却明显不同,主要为絮状物,没有纤维状的形貌。但是从 SEM 形貌并不能判断纤维状物的内部结构是空心碳纳米管,还是实心碳纳米纤维。

透射电镜(TEM)形貌观察发现,燃料的不同虽然对合成物的形貌有一定影响,但其内部结构主要决定于基板的性质,如,当基板为碳钢时,产物全部是实心的碳纳米纤维,没有发现空心结构的碳纳米管,而当基板为含 Ni 材料时,产物主要为空心管状

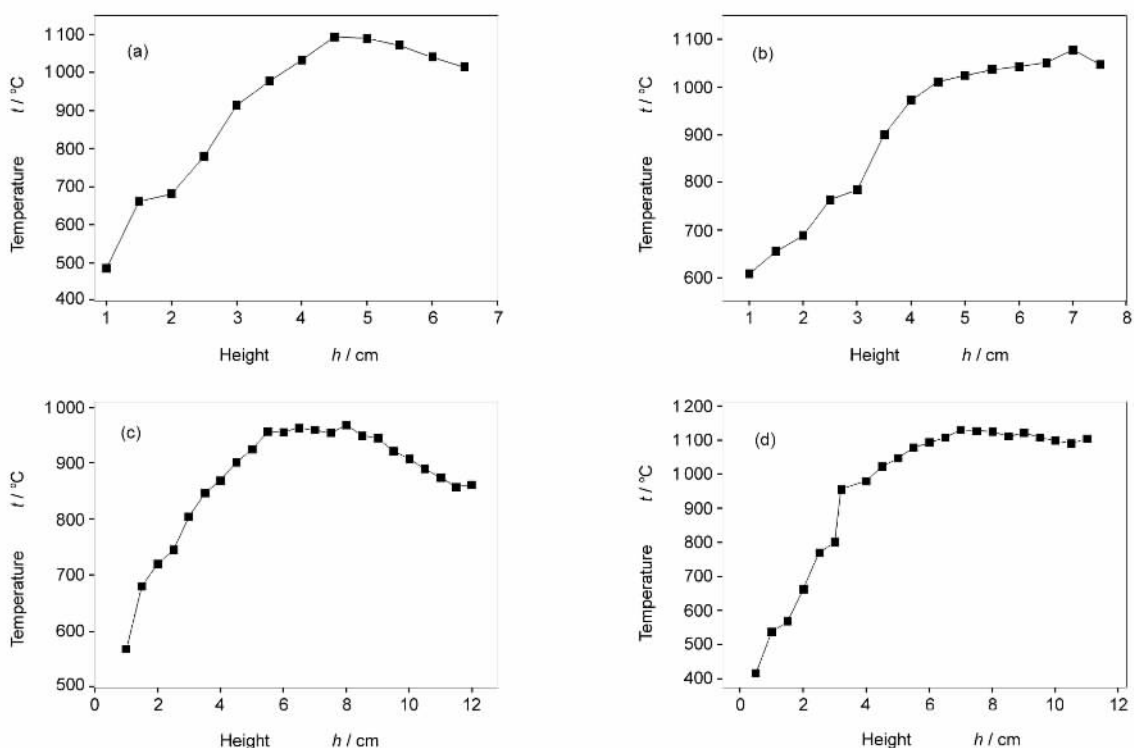


图1 沿火焰方向的温度场分布特征 (a)甲醇, (b)乙醇, (c)丙酮, (d)液化石油气

Fig. 1 The temperature distributions along the flames direction. (a)Methanol flame, (b)Ethanol flame, (c)Acetone flame and (d)Liquefied petroleum gas flame

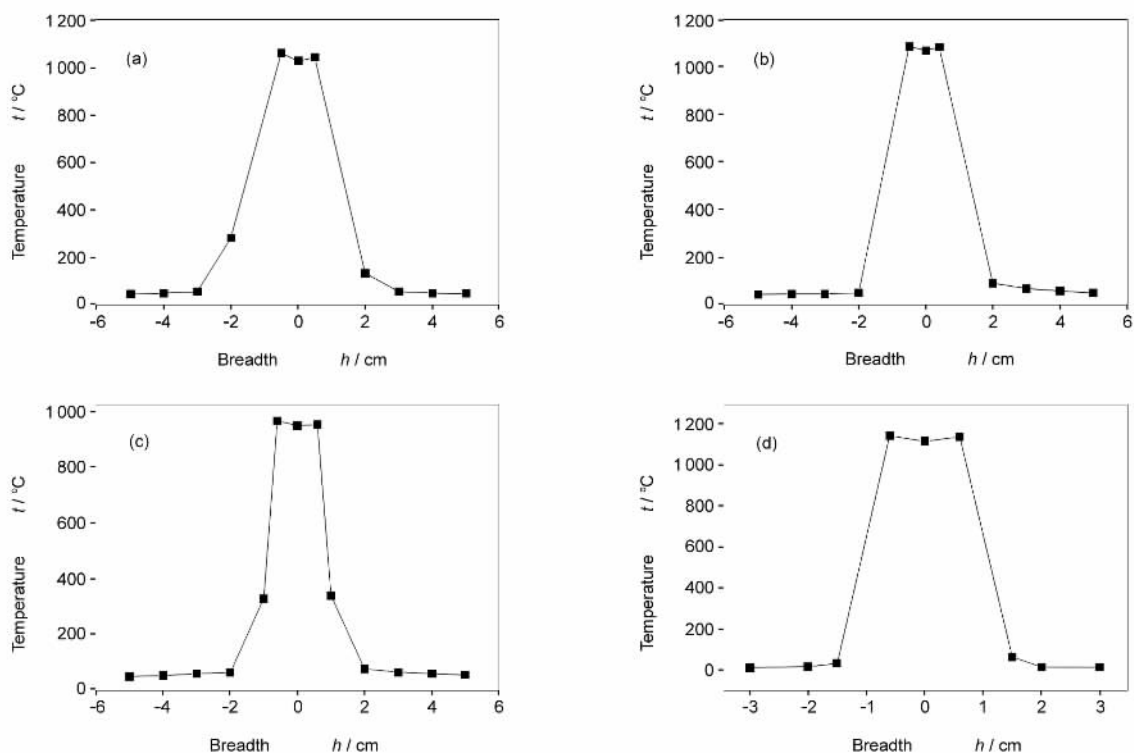


图2 火焰中央高度的横向温度分布 (a)甲醇, (b)乙醇, (c)丙酮, (d)液化石油汽

Fig. 2 The temperature distributions of the flames in the middle height. (a)Methanol flame, (b)Ethanol flame, (c)Acetone flame and (d)Liquefied petroleum gas flame

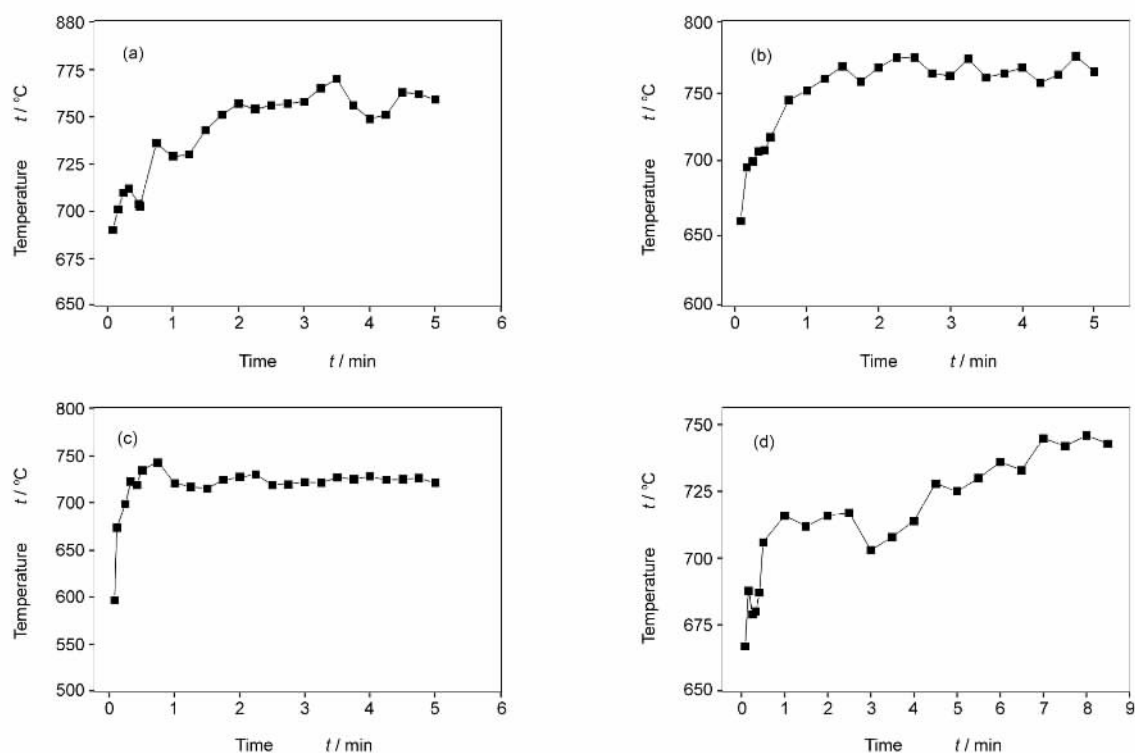


图3 在火焰中插入低碳钢基板后基板上的升温过程及稳定温度分布 (a)甲醇,(b)乙醇,(c)丙酮,(d)液化石油汽

Fig.3 The temperature distributions on low carbon mild steel substrate in the flames. (a)Methanol flame, (b)Ethanol flame,(c)Acetone flame and (d)Liquefied petroleum gas flame

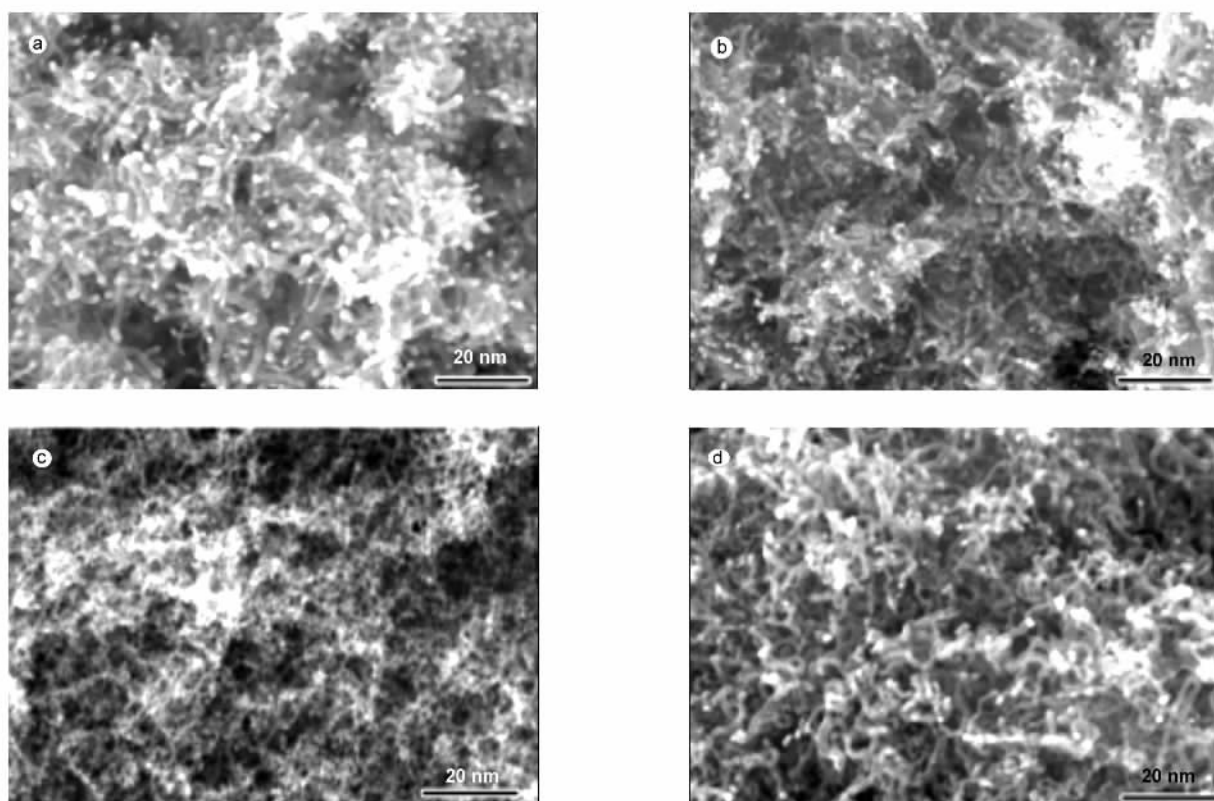


图4 燃烧产物的典型扫描电镜(SEM)形貌(Bar = 200 nm)(a)甲醇,(b)乙醇,(c)丙酮,(d)液化石油气

Fig.4 SEM image of combustion products. (a)Methanol flame,(b)Ethanol flame,(c)Acetone flame and (d)Liquefied petroleum gas flame

的碳纳米管,同时也存在实心的碳纳米纤维,碳纳米纤维的直径一般要比碳纳米管的直径大得多,且长而直,有的还呈螺旋状,如图5~图7所示。图8是

丙酮燃烧产物的形貌特征,其直径约20 nm~30 nm,大小一致的烟灰(Soot)颗粒,没有发现任何纤维或管状的结构。

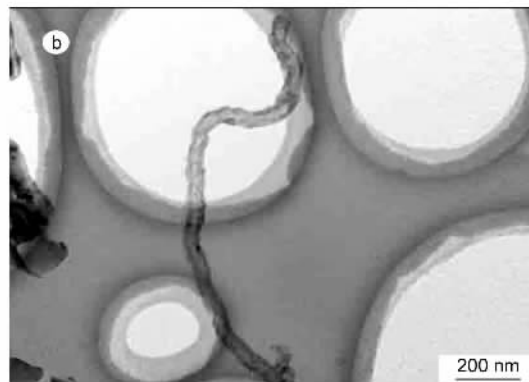
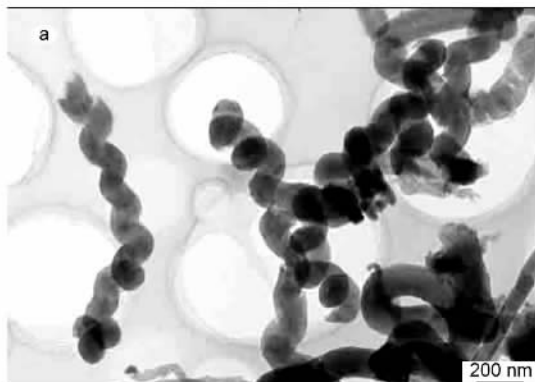


图5 甲醇燃烧产物的 TEM 形貌(Bar = 200 nm)(a)低碳钢,(b)含镍合金钢

Fig.5 TEM micrographs of combustion materials from methanol flames. (a)On low carbon mild steel substrate and (b)On Ni-contained stainless steel substrate

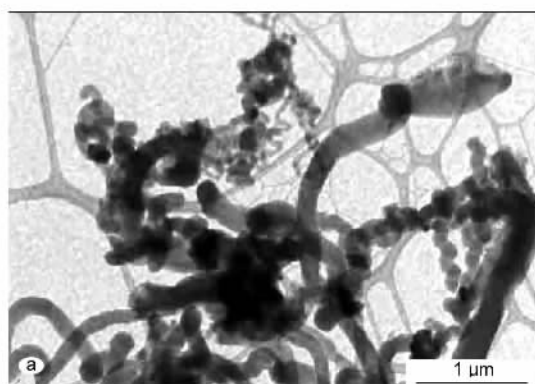


图6 乙醇燃烧产物的 TEM 形貌(a)低碳钢(Bar = 1 μm),(b)含镍合金钢(Bra = 100 nm)

Fig.6 TEM micrographs of combustion materials from ethanol flames. (a)On low carbon mild steel substrate and (b)On Ni-contained stainless steel substrate

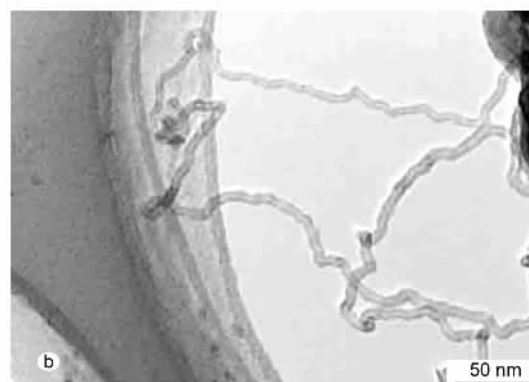
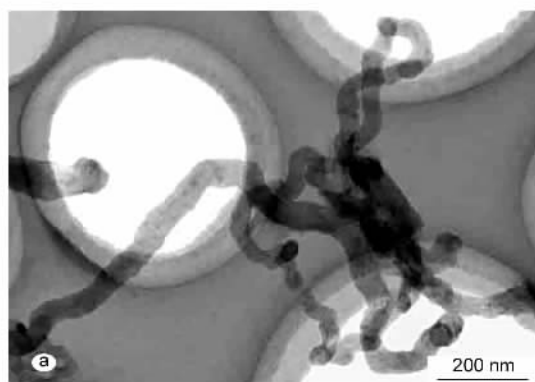


图7 液化石油气燃烧产物的 TEM 形貌(a)低碳钢(Bar = 200 nm),(b)含镍合金钢(Bar = 50 nm)

Fig.7 TEM micrographs of combustion materials from liquefied petroleum gas flames. (a)On low carbon mild steel substrate and (b)On Ni-contained stainless steel

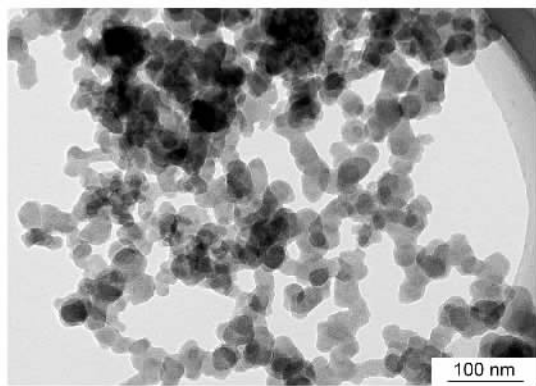


图 8 丙酮燃烧产物的 TEM 形貌 (Bar = 100 nm)

Fig. 8 TEM micrograph of combustion materials from acetone flame

另外,对比相同基板材料、不同燃料燃烧火焰合成的一维碳纳米材料发现它们的形貌有着较大的差异,见表 3。

3.3 激光 Raman 谱特征

本实验还对上述不同燃料及其在不同基板上的燃烧产物进行了大量的激光 Raman 光谱测试,发现对应于以形成碳纳米管为主的燃烧物,其 G 峰高于 D 峰,并且 D 峰的二倍频 D* 峰也比较明显,说明它们具有较高的有序度,石墨化程度较高。而以实心碳纳米纤维为主要产物的 Raman 谱中,则 D 峰略高于 G 峰,说明其有序程度较低。图 9 给出的是典型的 Raman 谱测量结果。

表 3 一维碳纳米材料的 TEM 特征

Table 3 Morphologies of one-dimension carbon nano-materials

Fuel	Carbon nanotubes	Carbon nanofibers
Methanol	Small inner-diameter, no-straight wall with non-homogeneous thickness and defects, outer-diameter around 50 nm, length in several microns, as shown in Fig. 5(b).	Solid-cored with disorder graphite layer, homogeneous diameter in between 70-120 nm, as shown in Fig. 5(a).
Ethanol	Better quality with even wall thickness, diameter in between 20-50 nm and length in several tens micron, as shown in Fig. 6(b).	The same morphology as above with different diameter size, the smallest about 20 nm, the largest reach to 250 nm, as shown in Fig. 6(a).
Liquefied petroleum gas	The best quality with well tube walls and small diameter in between 10-20 nm, and length in several tens micron, as shown in Fig. 7.	The same morphology as above with smaller diameter variation, the smallest about 50 nm, the largest reach to 110 nm, as shown in Fig. 7(a).
Acetone	No any fibrous materials observed, only soot particles with diameter in 20-30 nm, as shown in Fig. 8.	

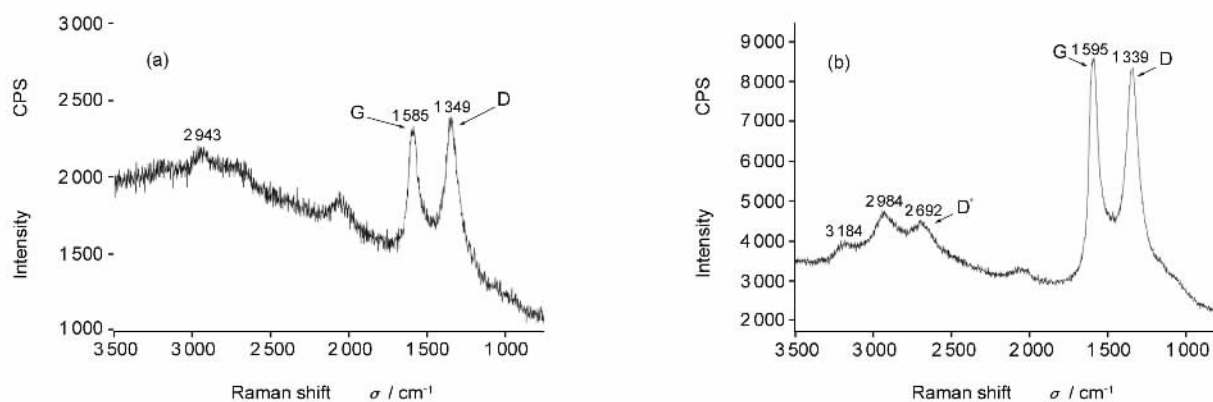


图 9 甲醇燃烧产物的 Raman 谱线 (a)低碳钢, (b)含 Ni 合金钢

Fig. 9 Raman spectra of combustion generated materials from methanol flames. (a)On low carbon mild steel substrate and (b)On Ni-contained stainless steel substrate

4 讨论

4.1 燃料的影响

从以上实验结果可以看出,对应于相同的基板材料,虽然不同的燃料燃烧后生成物的主要结构和形貌是相同的,如都是“空心”的碳纳米管,或者是

“实心”的碳纳米纤维,但是仔细观察它们的微观结构却发现仍有不同之处。这说明燃料的性质对合成一维碳纳米材料也有重要的作用。在本研究所用的燃料中,主要差别是燃烧热和含碳量的不同(表 1),但其影响机理还不十分清楚。

通过对图 5 ~ 图 8 进行分析,可以看到丙酮的

燃烧产物与其他三种燃料是明显不同的。说明丙酮在现有的条件下不能够制备出一维碳纳米材料,其产物只是炭黑(Soot)(图8)。对于甲醇、乙醇和丙酮等液态燃料而言,在其扩散火焰燃烧的过程中,火焰与空气的接触面积基本相同^[21],但是由于丙醇的含碳量比较高,燃烧不充分,所以容易产生大量的碳活性粒子,这些粒子迅速沉积下来将催化剂包覆住,使之不能参加反应,碳纳米管的生长受到的抑制^[22],从而生成了如图9所示的颗粒物。

较之于丙酮,甲醇(CH_4O)分子,乙醇($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$)分子中含碳量较少,分解出的活性碳粒子也相对要少,浓度也低,燃气分子的裂解速度与碳纳米管的生长速度基本处于一种相互平衡的状态。根据“溶解-扩散-析出(Solvation-Diffusion-Precipitation)”的催化生长机理^[23],由甲醇和乙醇中裂解出的活性碳原子在基板上预处理形成的颗粒中扩散,从颗粒的另一端析出碳纳米管。两者稍有的差别是:甲醇分子中含有质量分数为50%的氧,因此,排气中 H_2O 的容积也比其他液体燃料大,更加稀释了C浓度,不利于C在催化剂颗粒上的沉积,导致碳纳米管在生长过程中有中断,形成较多的缺陷^[24](如图5),与乙醇相比甲醇更难得到碳纳米管,而且数量也少得多。对比气体燃料的火焰温度场(图1),甲醇火焰的温度较低,还导致了碳纳米管石墨化程度不高^[23,25]。而乙醇分子中含碳量适中,提供了足够的C,而且也能保证反应所需要的合适温度,因此用乙醇作碳源制备的碳纳米管的品质明显比甲醇的要好,管壁长直,缺陷相对要少得多。同时,乙醇也是最容易得到一维碳纳米材料的燃料。

液化石油气的扩散火焰则属于气体燃料的射流燃烧,其燃料的扩散过程速度快而且与氧气的混合非常充分。因此,虽然液化石油气分子中碳的含量很高,但是燃烧较为充分,不仅为反应提供了较高的温度,而且不至于分解出过量的活性碳原子。所以,整个碳纳米管的生长过程可以顺利地进行,碳纳米管的石墨化程度也较高,如图7和表3所示。

通常情况下,由于结构的相似性,碳纳米管的Raman光谱与高度定向的热解石墨的Raman光谱非常相似。碳纳米管的主峰在 1580 cm^{-1} 左右(G峰),常用来表征碳纳米管的石墨化程度^[24]。此外,碳纳米管在 1320 cm^{-1} 左右处还有一个弱峰,对应热解石墨中的D峰,为布里渊区边界模,对应声子态密度的极大值。在一阶Raman光谱中,D峰由于各种无序结构而部分激活,可能起源于非晶碳、石墨纳

米粒子和纳米尺寸的微晶。因此,对比D峰与G峰可知其石墨化程度。对于位于 2650 cm^{-1} 附近的 D^* 峰是D峰的二倍频峰,它与石墨布里渊区边界K点及三维空间构成有关,其所反映的结构信息正好与D峰相反。因此,比值 $I_{\text{D}^*}/I_{\text{G}}$ 或 $I_{\text{D}}/I_{\text{G}}$ 都可以用来表征炭材料的有序化程度。例如 $I_{\text{D}^*}/I_{\text{G}}$ 较小或 $I_{\text{D}}/I_{\text{G}}$ 较大时就意味着碳纳米材料具有较高的有序性和石墨化程度^[24]。图9所示的Raman谱正好说明了含镍基板上生成的碳纳米管具有较高的石墨化结构,而低碳钢生成的碳纳米纤维石墨化程度较低。

4.2 基板材料的影响

一般来讲,碳纳米管或碳纳米纤维的生长依赖于催化剂(纳米级的金属颗粒,如Ni、Fe、Co以及它们的化合物等)的性质^[24-26]。在本实验的前期研究中^[16,19,24],并不刻意去外加催化剂颗粒。实际上,在对基板样品的前期处理过程中已经引入了金属颗粒及其氧化物。正是这些颗粒充当了催化剂的角色,才导致了碳纳米管或碳纳米纤维的生长。

从本实验的结果中可以发现基板材料的特性决定了生成物的性质。也就是说,碳钢基板上只生长“实心”碳纳米纤维,而在含Ni的合金钢基板上可以生长碳纳米纤维和碳纳米管的混合物,并且碳纳米管的含量随着基板材料中Ni的增加而增加。这表明,Fe元素及其化合物对合成“实心”碳纳米纤维起决定性的作用,Ni元素及其化合物则对合成“空心”碳纳米管起决定性的作用。初步研究认为这与Ni和Fe与碳元素的“亲和力”不同有关,该理论似乎与在其他方法中Fe也可以合成碳纳米管的情况相矛盾,如R. L. Vander Wal的研究发现在气体燃料燃烧火焰中,利用Fe作为催化剂可以获得多壁碳纳米管,而Ni作催化剂可以获得碳纳米纤维^[20](其碳纳米纤维仍然是空心结构,只不过更粗一些,与本理论不矛盾),这也是我们感到困惑和值得继续研究的地方。初步的解释认为有如下原因(1)R. L. Vander Wal所采用的是在火焰中“主动”地加入纯Fe纳米颗粒作催化剂,催化活性大,有可能获得多壁碳纳米管等结构。而本研究中的催化剂是在对基板进行研磨和腐蚀等预处理后产生的颗粒,主要为Fe的氧化物,催化活性较小,且大小不一,所以很难获得多壁碳纳米管(2)可能是与本方法中所使用的燃料的性质和制备过程在大气中进行等因素有关。有关这方面的研究工作还在继续进行。

5 结 论

只要选择合适的燃料,并对基板材料进行恰当的预处理,就可以在火焰中制备出一维碳纳米材料(包括碳纳米管和新的“实心”碳纳米纤维)。火焰法制备碳纳米材料设备简单、工艺简洁、成本低廉、成品中杂质含量少,有望实现碳纳米管的大规模生产。

在火焰法中,基板材料决定了生成物的性质,Fe 元素及其化合物对合成“实心”碳纳米纤维起着决定性的作用,而 Ni 元素及其化合物则对合成“空心”碳纳米管起着决定性的作用。

参考文献

- [1] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon [J]. *Nature*, 1991, **354**: 56-58.
- [2] 刘畅,丛洪涛,成会明. 氢等离子电弧法半连续制备单壁纳米碳管[J]. *新型炭材料*, 2000, **15**(2): 1-5.
(LIU Chang, CONG Hong-tao, CHENG Hui-ming. Synthesis of single-walled carbon nanotubes by a semi continuous hydrogen arc method[J]. *New Carbon Materials*, 2000, **15**(2): 1-5.)
- [3] Guo T, Nikolaev P, Thess A, *et al.* Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization [J]. *Chem Phys Lett*, 1995, **243**: 49-54.
- [4] Laplaze D, Bernier P, Master W K, *et al.* Carbon nanotubes: The solar approach[J]. *Carbon*, 1998, **36**: 685-688.
- [5] 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 approach[J]. *New Carbon Materials*, 2004, **19**(1): 1-6.)
- [6] Journet C, Maser W K, Bernier P, *et al.* Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique [J]. *Nature*, 1997, **388**: 756-758.
- [7] 邱介山,韩红梅,周颖,等. 由二种烟煤制备碳纳米管的探索性研究[J]. *新型炭材料*, 2001, **16**(4): 1-6.
(QIU Jie-shan, HAN Hong-mei, ZHOU Ying, *et al.* Carbon nanotubes from two bituminous coals[J]. *New Carbon Materials*, 2001, **16**(4): 1-6.)
- [8] 曹宗良,王健农,丁冬雁,等. 化学气相沉积法快速生长定向纳米碳管[J]. *新型炭材料*, 2003, **18**(1): 48-52.
(CAO Zong-liang, WANG Jian-nong, DING Dong-yan, *et al.* Fast growth of well-aligned carbon nanotubes by chemical vapor deposition on plain glass[J]. *New Carbon Materials*, 2003, **18**(1): 48-52.)
- [9] 李颖,李轩科,刘朗. 不同原料气催化热解法制备碳纳米管的研究[J]. *新型炭材料*, 2004, **19**(4): 298-303.
(LI Ying, LI Xuan-ke, LIU Lang. The production of CNTs by catalytic decomposition of different source gases[J]. *New Carbon Materials*, 2004, **19**(4): 298-303.)
- [10] Yacaman M J, Yoshida M M, Rendon L. Catalytic growth of carbon microtubules with fullerene structure [J]. *Appl Phys Lett*, 1993, **62**: 202-204.
- [11] Marangoni R, Serp P, Feurer R, *et al.* Carbon nanotubes produced by substrate free metalorganic chemical vapor deposition of iron catalysts and ethylene[J]. *Carbon*, 2001, **39**: 443-449.
- [12] Benito A M, Manietle Y, Manoz E, *et al.* Carbon nanotubes production by catalytic pyrolysis of benzene[J]. *Carbon*, 1998, **36**: 681-683.
- [13] Kong Jing, Cassell A M, Dai Hongjie, *et al.* Chemical vapor deposition of methane for single-walled carbon nanotubes[J]. *Chem Phys Lett*, 1998, **292**(4-6): 567-574.
- [14] Andrews R, Jacques D, Rao A M, *et al.* Continuous production of aligned carbon nanotubes: a step closer to commercial realization[J]. *Chem Phys Lett*, 1999, **303**: 467-474.
- [15] Dai Hong-jie, Rinzler A G, Nikolaev P, *et al.* Single-wall nanotubes produced by metal-catalyzed disproportionation of carbon monoxide[J]. *Chem Phys Lett*, 1996, **260**: 471-475.
- [16] 潘春旭, YUAN Li-ming, Saito K. 扩散火焰合成碳纳米管研究[J]. *新型炭材料*, 2001, **16**(3): 24-27.
(PAN Chun-xu, YUAN Li-ming, Saito K. Study of nanotubes synthesis from diffusion flame[J]. *New Carbon Materials*, 2001, **16**(3): 24-27.)
- [17] 王茂章,李峰,杨全红,等. 由不同碳源合成及制备纳米碳管的进展[J]. *新型炭材料*, 2003, **18**(4): 250-264.
(WANG Mao-zhang, LI Feng, YANG Quan-hong, *et al.* Advances in synthesizing and preparing carbon nanotubes from different carbon sources[J]. *New Carbon Materials*, 2003, **18**(4): 250-264.)
- [18] Vander Wal R L. Fe-catalyzed single-walled carbon nanotube synthesis within a flame environment [J]. *Combustion and Flame*, 2002, **130**: 37-47.
- [19] Pan Chunxu, Bao Qiaoliang. Well-Aligned carbon nanotubes from ethanol flame[J]. *J Mater Sci Lett*, 2002, **21**: 1 927-1 929.
- [20] 周家骅,李昌厚,吴德荣(译). 节能燃烧技术[M]. 北京:机械工业出版社,1989. 163-165.
(ZHOU Jia-hua, LI Hou-de, WU De-rong (Translation). *Combustion Techniques for Energy Saving*[M]. Beijing: Mechanical Industry Press, 1989. 163-165.)
- [21] 曲作家,张振铎,孙思诚. 燃烧理论基础[M]. 北京:国防工业出版社,1989. 151-162.
(QU Zuo-jia, ZHANG Zhen-duo, SUN Si-cheng. *Foundation for Combustion Theory*[M]. Beijing: National Defence Industry Press, 1989. 151-165.)
- [22] 李颖,李轩科,刘朗. 裂解温度对碳纳米管制备的影响[J]. *新型炭材料*, 2002, **17**(4): 53-56.
(LI Ying, LI Xuan-ke, LIU Lang. The influence of reaction temperature on the preparation of carbon nanotubes[J]. *New Carbon Materials*, 2002, **17**(4): 53-56.)
- [23] Vander Wal R L, Hall L J. Flame synthesis of Fe catalyzed single-walled carbon nanotubes and Ni catalyzed nanofibers: growth mechanisms and consequences[J]. *Chem Phys Lett*, 2001, **349**: 178-184.
- [24] Liu Yueli, Pan Chunxu, Wang Jianbo. Raman spectra of car-

- bon nanotubes and nanofibers prepared by ethanol flames[J]. J Mater Sci , 2004 , **39** : 1091-1094.
- [25] 姚振华,朱长纯,程敏,等. 碳纳米管高温热稳定性与结构的关系[J]. 液晶与显示, 2002 , **17**(1) : 49-54.
(YAO Zhen-hua , ZHU Chang-chun , CHENG Min , *et al.* Molecular dynamics research on high temperature thermo-stability of carbon nanotube[J]. Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays , 2002 , **17**(1) : 49-54.)
- [26] Vander Wal R L , Ticich T M , Curtis V E. Substrate-support interactions in metal-catalyzed carbon nanofiber growth[J]. Carbon , 2001 , **39** : 2277-2289.

Influence of fuels and substrates on flame synthesis of one-dimensional carbon nanomaterials

CAO Feng¹ , YANG Han¹ , FU Qiang^{1 2} , PAN Chun-xu^{1 2 3}

(1. Department of Physics , Wuhan University , Wuhan 430072 , China ;

2. Research Center for Nano-Science and Engineering , Wuhan University , Wuhan 430072 , China ;

3. Center for Electron Microscopy , Wuhan University , Wuhan 430072 , China)

Abstract : One-dimensional carbon nanomaterials involving carbon nanotubes (CNTs) and novel solid-cored carbon nanofibers (CNFs) were synthesized from flames by using methanol , ethanol and liquefied petroleum gas as fuels , and low carbon mild steel and Ni-contained alloys as substrates. The nanomaterials were characterized by field emission high resolution scanning electron microscopy , transmission electron microscopy and laser Raman spectroscopy. It was found that the morphologies of the nanomaterials were determined mainly by the substrates. A substrate containing Fe tended to produce the solid-cored CNFs on low carbon mild steel substrates , whereas a substrate containing Ni tended to produce hollow-cored CNTs. This was because Fe has a stronger affinity for carbon than Ni. The fuels also influenced the morphologies of the nanomaterials due to the differences in carbon content and combustion energy , etc.

Keywords : Carbon nanomaterials ; Flame ; Methanol ; Ethanol ; Liquefied petroleum gas

Foundation item : A Foundation for the Author of National Excellent Doctoral Dissertation of China (FANEDD)(200233) and Mr. Shao Yizhou's Research Foundation of Wuhan University.

Corresponding author : PAN Chun-xu , Professor. Tel : + 86-27-62367023 , Fax : + 86-27-68752569 , E-mail : cxpan@whu.edu.cn

Author introduction : CAO Feng (1979-) , male , Master Student , engaged in the research of preparation and application of carbon nanotubes.
E-mail : whucf@gmail.whu.edu.cn

如何写好中英文摘要

1. 文摘应包含正文的要点。一般来说 ,文摘应包含研究对象(目的) ,研究方法(所用的设备、材料) ,结果与结论。
2. 文摘要尽量简短 ,尽可能删掉课题研究的背景信息。
3. 文摘中出现的数据应该是最重要、最关键的数据。
4. 不需要自己标榜自己的研究成果。
5. 二次文献信息应脱离原文而独立存在 ,因此文摘中不能出现图表参数。
6. 文摘中的内容应在正文中出现 ,文摘不能对原文进行补充和修改。
7. 文摘中的缩写名称在第一次出现时要有全称。
8. 文摘句子应尽量简短。

——摘自“ 2004 年中国地区美国工程信息公司数据库工作会议资料 ”