

碳氮纳米管的催化自组装溶剂热法制备及其表征

黄福林 曹传宝* 朱鹤孙

(北京理工大学材料科学研究中心, 北京 100081. * 联系人, E-mail: cbcao@bit.edu.cn)

摘要 采用溶剂热法, 以无水三聚氯氰($C_3N_3Cl_3$)和金属钠的环己烷溶液为原料, 以氯化镍为催化前驱物, 在温度为 230 °C, 压力为 1.8 MPa 的条件下成功地制备了碳氮纳米管. 通过X射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)、电子衍射(ED)、电子能量损失谱(EELS)和拉曼光谱(Raman)对碳氮纳米管进行了表征. SEM和TEM结果表明, 碳氮纳米管成束状的定向排列, 长度约 20 ~ 30 μm , 纳米管外径比较均匀, 约为 50 ~ 60 nm, 内径约为 30 ~ 40 nm, EELS分析表明, 氮碳元素的原子比约为 1.00, ED和XRD分析表明, 纳米管可能具有一种新的CN晶体结构. 同时对碳氮纳米管的形成机理进行了较为详细的探讨.

关键词 碳氮纳米管 溶剂热合成 三聚氯氰 催化自组装

自从Liu和Cohen^[1,2]采用第一性原理赝势法从理论上预测出新型超硬材料 α - C_3N_4 和 β - C_3N_4 以来, 对这一预言加以证实, 是材料科学领域中研究超硬宽带隙材料具有重要科学意义的课题. 世界上各国科学家也都对合成出这种碳氮化合物产生了浓厚的兴趣. 到目前为止, 人们先后提出了 C_3N_4 可能具有的 5 种结构^[3,4], 即: 六方的 α 相和 β 相、立方相、准立方相和类石墨相. 1997 年, Cohen等人^[5]在石墨相 β - C_3N_4 的基础上又预言了两种可能存在的碳氮纳米管结构: CN纳米管和 C_3N_4 纳米管. 根据其能带结构表明前者为金属性, 而后者为绝缘性. 近年来, 一些相关文献报道了碳氮纳米管的制备研究, 制备碳氮纳米管的方法主要集中于化学气相沉积法、电弧法和磁控溅射等^[6-9], 以上方法的实验条件均比较苛刻, 制备的碳氮(CN_x)纳米管的氮碳元素原子比较低(x : 0.15 ~ 0.30), 与理论预测的CN或 C_3N_4 纳米管的碳氮元素原子比相差较远. 因此寻找一种温和条件下实验设备简单、化学上易控制和可操作性强的方法来制备碳氮纳米管无疑具有较高的研究价值. 由于溶剂热法具有设备简单和条件易控制等优点, 1998 年以来我们用此方法开展了制备 C_3N_4 晶体的研究^[10-13]. 钱逸泰等^[14]以六氯代苯和金属钾为原料, 利用催化组装溶剂热路线制备了碳纳米管. 最近, 谢毅等^[15]以三聚氯氰和 NaN_3 为原料, 在低温条件下制备了 C_3N_4 纳米管. 本文采用溶剂热法, 以三聚氯氰和金属钠为原料, 以氯化镍为催化前驱物, 在环己烷溶剂中, 利用三聚氯氰($C_3N_3Cl_3$)分子中的碳氮六元环分子模块进行催化自组装反应, 成功地制备了碳氮元素原子计量比为 1:1

的CN纳米管.

1 实验

称取适量的 $NiCl_2$ 和金属钠置于 50 mL 自行设计的高压反应釜中, 再加入一定量的环己烷, 使其填充量达到 66%, 密封后在 230 °C 下反应 6 h (反应釜内压力大小由压力表直接读取, 温度标定采用镍铬-镍铜型热电偶). 自然冷却至室温后, 打开反应釜后加入适量的无水三聚氯氰, 再加入适量的环己烷至填充量为反应釜体积的 2/3. 再次密封反应釜后在 230 °C 下反应 10 h. 冷却至室温后将产物取出, 分别依次用无水乙醇、热环己烷、稀硫酸和热蒸馏水洗涤. 将得到的棕褐色粉末真空干燥 4 h, 即为最终产物.

测试样品所使用的 X 射线粉末衍射(XRD)分析仪为 Rigaku D/max-J4100; 用 Hitachi S3000N 扫描电子显微镜观察碳氮纳米管的形貌, 采用 Hitachi 700 透射电子显微镜进一步观测碳氮纳米管的形貌并对纳米管作电子衍射分析(ED). 在 TECNAI F20 型电子显微镜上进行电子能量损失谱(EELS)分析; 采用 Renishaw RM2000 型拉曼光谱仪对产物进行拉曼光谱分析(Raman).

2 结果和讨论

图 1(a)所示为所得产物的 SEM 图, 可以看出大量碳氮纳米管束团聚在一起, 且呈定向排列, 纳米管长度达到 20 ~ 30 μm . 在扫描电子显微镜下同时也观察到少量片状结构, 制备的碳氮纳米管的含量在产物中超过 70%.

图 1(b)、(c)和(d)为所示碳氮纳米管的透射电子

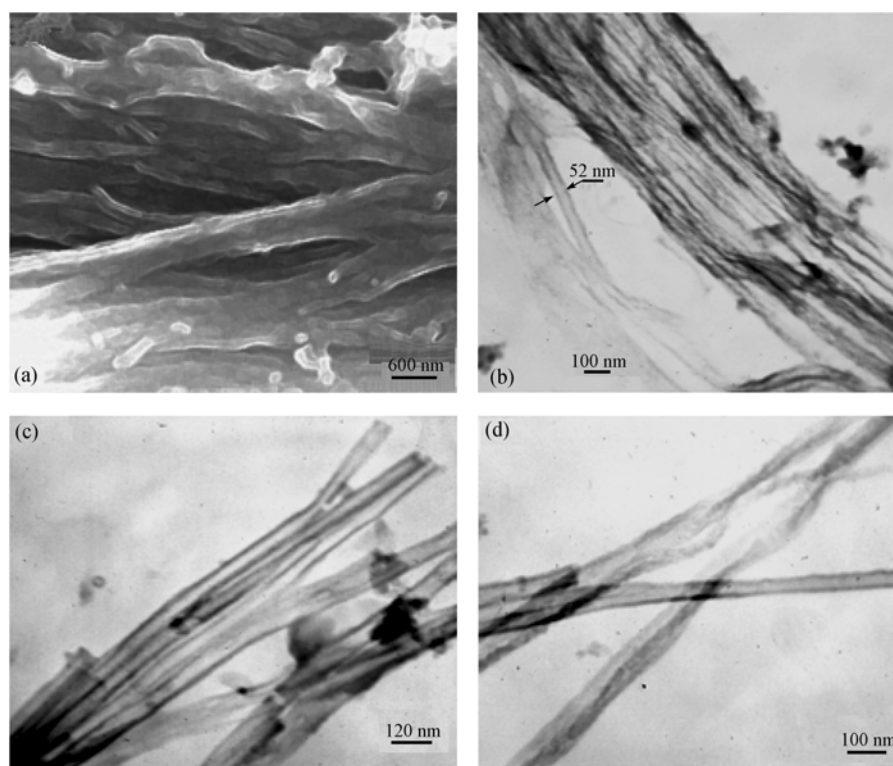


图 1 (a)溶剂热法合成产物的 SEM 图; (b),(c)和 (d) 碳氮纳米管的透射电子显微镜照片.

显微镜照片, 所得的碳氮纳米管外径约为 50 ~ 60 nm, 内径约为 30 ~ 40 nm. 图 1(b)所示为定向排列的 CN 纳米管束旁分离出几根纳米管, 外径约为 52 nm. 由图 1(c)可以看出, 纳米管的一端是开口的, 在纳米管的开口端没有观察到有金属颗粒, 由于纳米管比较长, 部分纳米管有出现折叠现象. 图 1(d)所示为单根纳米管照片, 由图 1(c)、(d)可以看出, 纳米管比较直, 管壁干净无杂质, 与一些文献报道的催化合成的 CN_x 纳米管具有封闭的端口或竹节状的结构明显不同^[16,17]. 除了观察到纳米管以外, 其他部分为纳米带状物或小颗粒絮状物. 如图 1(b), (c)和(d)所示.

图 2(a)所示为碳氮纳米管的电子衍射照片, 两个弱的衍射环表明纳米管有一定程度的结晶, 从内向外衍射环所对应的 d 值分别为 $d_1 = 2.12 \text{ \AA}$, $d_2 = 1.20 \text{ \AA}$, 与理论计算的各种相的 C_3N_4 峰 d 值有差距^[18]. 图 2(b)所示为对单根纳米管进行电子能量损失谱分析, 由 EELS 谱图可知, C 原子的 K 边吸收峰位于 293.4 eV 的峰可以归属于其 σ^* 峰, 位于 285.7 eV 的峰为 π^* 峰; 在 N 原子的 K 边吸收峰中, π^* 和 σ^* 峰分别位于 399.1 和 408.3 eV. σ^* 和 π^* 峰的存在说明碳氮纳米管中 C 原子和 N 原子均以 sp^2 杂化态组成无机网状结构^[17,19,20].

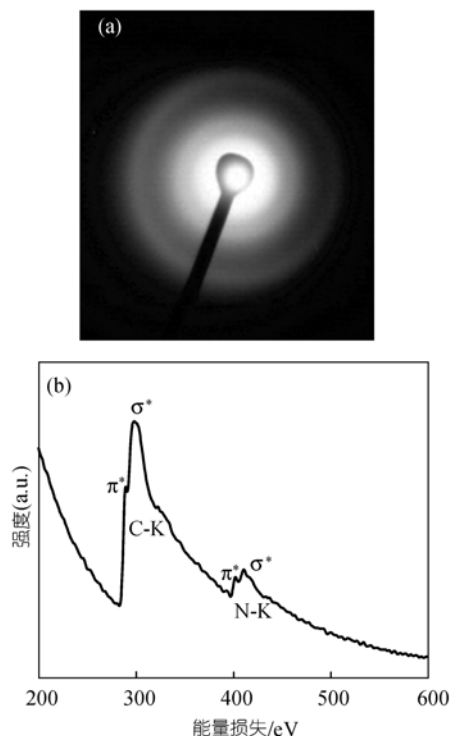


图 2 碳氮纳米管的电子衍射照片(ED)(a)和碳氮纳米管的电子能量损失谱(EELS)(b)

EELS 定量分析表明纳米管化学组成为碳和氮, 没有别的元素存在, 原子比 N/C 约为 1.00 ± 0.15 , 化学计量比约为 1:1, 表明我们所制备的为比较纯净 CN 纳米管.

Raman 光谱被广泛用于碳相关材料的研究, 图 3 所示为碳氮纳米管的 Raman 光谱图, 分别观察到在 1347 cm^{-1} (D带) 和 1569 cm^{-1} (G带) 处有两个宽峰. G 带宽峰对应于类石墨态结构中对称的 E_{2g} 振动模式, 属于碳氮纳米管中类石墨态 sp^2 微区; D带为纳米管中无序的 sp^2 微区, 可能由于 N 原子的引入而造成的 [21~24]. 由 D 带和 G 带峰强度对比可知, G 带大于 D 带, 从拉曼光谱分析表明碳氮纳米管类石墨态的网状结构中含有无序的结构模式. 这也与 EELS 的分析结果一致.

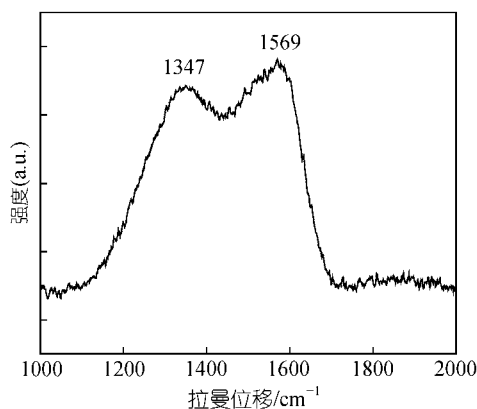


图 3 样品的拉曼光谱图

图 4 和表 1 分别是样品的 XRD 衍射峰以及这些峰的 2θ 角、面间距和相对强度. 从图表中可以看出, 样品在 25° 附近处有一宽的强吸收峰 (对应于类石墨结构的 002 衍射), 对应的 d 值约为 0.36 nm, 与 ED 的结果相对比, ED 上该衍射不明显, 可能是因为 ED 反映的是纳米管微区的结构, 可能不存在这种石墨

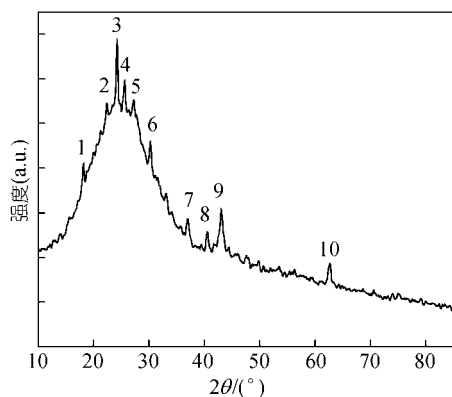


图 4 样品的 XRD 图谱

表 1 样品的 X 射线衍射数据

编号	$2\theta/^\circ$	$d/\text{\AA}$	I/I_0	编号	$2\theta/^\circ$	$d/\text{\AA}$	I/I_0
1	18.18	4.8756	58	6	30.28	2.9493	65
2	22.42	3.9622	73	7	37.00	2.4276	39
3	24.26	3.6657	100	8	40.62	2.2192	35
4	25.64	3.4715	82	9	43.14	2.0952	41
5	27.22	3.2734	73	10	62.74	1.4797	29

态结构, 而 XRD 则是总的样品结构的反映, 即可能是来自于纳米管之外的其他生成物中含有较多的石墨态结构. 在 XRD 图谱上, 还有许多较弱的晶体衍射峰. 经过对比发现, 这些峰值不能与已知的金刚石、石墨等结构符合. 也不能与文献理论计算的 C_3N_4 结构相吻合 [18], 可能属于一种 CN 结晶的新结构.

用 Elementar Vario EL (Germany) 元素分析仪进行了元素分析, 燃烧是在 950°C 下进行的, 样品中碳氮氢的质量百分含量分别为: C: 45.40%, N: 33.97%, H: 3.99%, 可见样品中含有一定量的杂质 H, 可能来自溶剂环己烷中的 H 和空气中少量水分所含的 H. 碳氮比明显高于 EELS 分析结果, 这存在两种可能性, 一种可能是与 XRD 和 ED 的差别相类似的原因引起的, 即除了纳米管外, 其余生成物的碳含量比较高, 另一种可能则是由于纳米管的无机网络结构在该温度下燃烧不完全, 由测试时存在部分不能完全燃烧的固体成分.

在溶剂热反应过程中, 三聚氯氰 ($C_3N_3Cl_3$) 与金属钠作用脱氯生成六元碳氮分子环, 这些碳氮六元环通过碳碳键相互连接, 然后在催化剂镍的存在下自组装成碳氮纳米管, 反应方程式如图 5 所示.

在实验过程中, 先将 $NiCl_2$ 和金属钠加入反应釜, 密封后在 230°C 下维持 6 h, 这个过程使催化前驱物氯化镍完全与金属钠反应生成金属镍颗粒, 这些小颗粒沉积在金属钠球表面上作为活性中心, 当下一步 $C_3N_3Cl_3$ 与钠反应生成 CN 六元环, CN 六元环扩散到这些小的镍颗粒周围通过碳碳键相互连接, 组成如反应式所示的 CN 中间体结构, 在催化作用下开始自组装轴向生长 CN 纳米管. 在整个纳米管生长的过程中, 镍颗粒一直保留在钠金属液滴的表面上, 当新的 CN 六元环生成时, 其催化功能得以不断地实现, 从而 CN 纳米管从底部开始不断地轴向生长, 纳米管的端口开口和定向排列生长也表明金属催化剂颗粒一直保留在金属钠球液滴表面上, 这也与 Amelinckx 等报道的 “base-growth” 机理相符合 [25~27], 这个生长过程直到金属钠与 $C_3N_3Cl_3$ 完全反应掉才结束. 当反

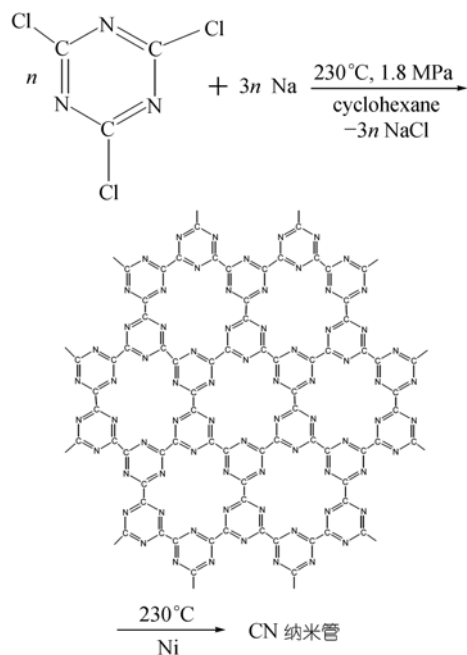


图 5 反应方程式

应结束打开反应釜后,可以观察到原来的金属钠球变成了蓬松的棕褐色的球状物,金属钠已基本反应完全.我们同时也进行了不加催化剂,其他条件完全相同的对比实验,产物多为片状物,没有观察到大量定向排列的纳米管的产生,进一步验证了镍催化剂在纳米管的形成中起着重要的作用.

3 结论

通过一步简单的自组装溶剂热反应,以三聚氰氨和金属钠为原料,氯化镍为催化前驱物,在温度为 230 ,压力为 1.8 MPa 的条件下成功地制备了碳氮纳米管,纳米管呈束状定向排列,外径 50 ~ 60 nm,纳米管长达到 20 ~ 30 μm ,氮碳元素比约为 1.00,纳米管可能具有一种新的碳氮晶体结构.金属催化剂颗粒在纳米管的生长过程中可能起着重要的作用.

致谢 本工作为国家自然科学基金(批准号:20171007)和教育部博士点基金(批准号:1999000718)资助项目.

参 考 文 献

- 1 Cohen M L. Calculation of bulk moduli of diamond and zinc-blende solids. *Phys Rev B*, 1985, 32(12): 7988 ~ 7991[DOI]
- 2 Liu A Y, Cohen M L. Prediction of new low compressibility solids. *Science*, 1989, 245: 841 ~ 842
- 3 Guo Y J, Goddard W A. Is carbon nitride harder than diamond? No. but its girth increases when stretched (negative Poisson ratio). *Chem Phys Lett*, 1995, 237: 72 ~ 76[DOI]
- 4 Teter D M, Hemley R J. Low-compressibility carbon nitrides. *Science*, 1996, 271: 53 ~ 55

- 5 Miyamoto Y, Cohen M L, Louie S G. Theoretical investigation of graphitic carbon nitride and possible tubule forms. *Solid State Communications*, 1997, 102: 605 ~ 608[DOI]
- 6 Suenaga K, Yudasaka M, Colliex C, et al. Radially modulated nitrogen distribution in CN_x nanotubular structures prepared by CVD using Ni phthalocyanine. *Chem Phys Lett*, 2000, 316: 365 ~ 372[DOI]
- 7 Suenaga K, Johansson M P, Hellgren N, et al. Carbon nitride nanotubule-densely-packed and well-aligned tubular nanostructures. *Chem Phys Lett*, 1999, 300: 695 ~ 700[DOI]
- 8 Liu X W, Chan L H, Hong K H, et al. Effect of bias voltage on the formation of a-C:N nanostructures in ECR plasmas. *Thin Solid Films*, 2002, 420-421: 212 ~ 218[DOI]
- 9 Sung S L, Tsai S H, Tseng C H, et al. Well-aligned carbon nitride nanotubes synthesized in anodic alumina by electron cyclotron resonance chemical vapor deposition. *Appl Phys Lett*, 1999, 74: 197 ~ 199[DOI]
- 10 Fu Q, Cao C B, Zhu H S. A solvothermal synthetic route to prepare polycrystalline carbon nitride. *Chem Phys Lett*, 1999, 314: 223 ~ 226[DOI]
- 11 Lv Q, Cao C B, Li C, et al. Formation of crystalline carbon nitride powder by a mild solvothermal method. *J Mater Chem*, 2003, 13: 1241 ~ 1243[DOI]
- 12 吕强, 曹传宝, 朱鹤孙. 碳氮晶体的溶剂热制备. *科学通报*, 2003, 48(3): 229 ~ 232[摘要][PDF]
- 13 李超, 曹传宝, 朱鹤孙. 电化学沉积法制备类石墨相氮化碳. *科学通报*, 2003, 48(9): 905 ~ 908[摘要][PDF]
- 14 Jiang Y, Wu Y, Zhang S Y, et al. A catalytic-assembly solvothermal route to multiwall carbon nanotubes at a moderate temperature. *J Am Chem Soc*, 2000, 122: 12383 ~ 12384[DOI]
- 15 Guo Q X, Xie Y, Wang X J, et al. Synthesis of carbon nitride nanotubes with the C_3N_4 stoichiometry via a benzene-thermal process at low temperatures. *Chem Commun*, 2004, (1): 26 ~ 27
- 16 Sen R, Satishkumar B C, Govindaraj A, et al. B-C-N, C-N and B-N nanotubes produced by the pyrolysis of precursor molecules over Co catalysts. *Chem Phys Lett*, 1998, 287: 671 ~ 674[DOI]
- 17 Terrones M, Grobert N, Terrones H. Synthetic routes to nanoscale $\text{B}_x\text{C}_y\text{N}_z$ architectures. *Carbon*, 2002, 40: 1665 ~ 1669[DOI]
- 18 Wang B, Lei J L, Wang R H. Diffraction-pattern calculation and phase identification of hypothetical crystalline C_3N_4 . *Phys Rev B*, 1998, 58: 11890 ~ 11895[DOI]
- 19 Chang H L, Hsu C M, Kuo C T. Forming silicon carbon nitride crystals and silicon carbon nitride nanotubes by microwave plasma-enhanced chemical vapor deposition. *Appl Phys Lett*, 2002, 80: 4638 ~ 4640[DOI]
- 20 Yin L W, Bando Y, Li M S, et al. Unique single-crystalline beta carbon nitride nanorods. *Adv Mater*, 2003, 15: 1840 ~ 1844[DOI]
- 21 Ling H, Wu J D, Sun J, et al. Influences of substrate bias on the composition and structure of carbon nitride thin films prepared by ECR-plasma assisted pulsed laser deposition. *Diam Relat Mater*, 2002, 11: 1584 ~ 1591[DOI]
- 22 Zhou Z, Xia L F, Sun Y. The influence of arc currents on the properties of carbon nitride films deposited by vacuum cathodic arc method. *Thin Solid Films*, 2002, 413: 26 ~ 31[DOI]
- 23 Lejeune M, Durand-Drouhin O, Zelama K, et al. Structure and optical properties of carbon nitride films deposited by magnetron sputtering. *Solid State Communications*, 2001, 120: 337 ~ 342[DOI]
- 24 Muhl S, Gaona-Couto A, Gonzalez G, et al. Hollow cathode synthesis of crystalline CN films. *Diam Relat Mater*, 1998, 7: 1605 ~ 1616[DOI]
- 25 Amelinckx S, Zhang X B, Bernaerts D, et al. A formation mechanism for catalytically grown helix-shaped graphite nanotubes. *Science*, 1994, 265: 635 ~ 639
- 26 Wang X B, Hu W P, Liu Y Q, et al. Bamboo-like carbon nanotubes produced by pyrolysis of iron () phthalocyanine. *Carbon*, 2001, 39: 1533 ~ 1536[DOI]
- 27 Wang X B, Liu Y Q, Zhu D B, et al. Controllable growth, structure, and low field emission of well-aligned CN_x nanotubes. *J Phys Chem B*, 2002, 106: 2186 ~ 2190

(2004-03-15 收稿, 2004-06-03 收第 1 次修改稿, 2004-11-15 收第 2 次修改稿)