

溶剂热还原法制备蛋壳状碳材料

米远祝^{*1,2} 但悠梦² 胡卫兵¹

¹湖北民族学院化学与环境工程学院,恩施 445000)

²长江大学化学与环境工程学院,荆州 434023)

关键词: 蛋壳状碳材料; 溶剂热还原法

中图分类号: O613.71

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)10-1833-04

Preparation of Eggshell-like Carbon Materials via a Thermal Reduction Process

MI Yuan-Zhu^{*1,2} DAN You-Meng¹ HU Wei-Bing¹

¹(School of Chemistry & Environmental Engineering, Yangtze University, Jingzhou, Hubei 434023)

²(School of Chemistry & Environmental Engineering, Hubei Institute for Nationalities, Enshi, Hubei 445000)

Abstract: Eggshell-like carbon materials with high yields have been synthesized by a solvothermal route in a stainless steel autoclave using metallic zinc and absolute ethanol as starting materials. The products were characterized by X-ray powder diffractometry (XRD), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX), Raman spectroscopy and scanning electron microscopy (SEM). The eggshell-like carbon spheres had diameters ranging from 500 nm to 1 μm . The optimal reaction conditions to obtain eggshell-like carbon materials were 600 $^{\circ}\text{C}$ and 12 h.

Key words: eggshell-like carbon; solvothermal reduction route

0 引言

自 1985 年 Kroto 等^[1]发现富勒烯, 1991 年 Iijima^[2]发现纳米碳管以来, 碳材料的研究便引起了世界范围内的广泛关注。不同形貌碳材料在许多方面有着不同的潜在应用价值, 因此具有独特结构的碳材料已经引起了广泛的研究热情。根据所使用的方法和使用的碳前驱体的不同, 许多不同形貌的碳材料比如纳米碳管^[2], 洋葱型碳^[3], 锥形结构碳^[4], 碳微树^[5], 空心碳球^[6], 碳微卷^[7]等已经成功地被合成。Luo 等^[8,9]分别以金属锌和金属镁作为还原剂, 在乙醚中合成了核壳状的碳纳米球和螺旋状的碳纳米管。

Liu 等^[10]用金属镁和正丁醇利用溶剂热法合成了空心碳锥。我们用储氢合金 LaNi_5 作催化剂, 以乙醇作为碳源和溶剂合成了圆球形和橄榄形的碳微球^[11]。最近, Xiao 等^[12,13]以醋酸镁和聚乙二醇为原料, 用乙醇作溶剂在不同的温度下制备出类似稻草杆状和花状的碳材料。

本工作以锌粉作为还原剂和模板剂, 利用乙醇热还原法, 在 600 $^{\circ}\text{C}$ 不锈钢反应釜中制备了蛋壳状的碳材料, 球壳直径在 500 nm 到 1 μm 左右, 厚度约在 10 nm 左右。扫描电子显微镜(SEM)下观察到的产品 80%以上为蛋壳状结构。

收稿日期: 2007-07-05。收修改稿日期: 2007-08-26。

湖北省科技厅国际合作项目(No.2006CA014)和湖北省教育厅重点项目(No.B200729001, D200529003)。

*通讯联系人。E-mail: michem@163.com

第一作者: 米远祝, 男, 35 岁, 硕士, 副教授; 研究方向: 环境材料与纳米材料。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

所有试剂均为分析纯。锌粉(天津市河北区海晶精细化工厂,粒径在 500 nm 到 1 μm 左右),无水乙醇(武汉市江北化学试剂有限责任公司),盐酸(武汉市文利精细化工厂)。

产物结构分析在 MSAL-XD2 型 X 射线粉末衍射仪上进行(XRD, Cu $K\alpha$ 辐射,靶电压 40 kV,电流 20 mA, $\lambda=0.15405$ nm,扫描范围 $2\theta=10^\circ\sim 90^\circ$,扫描步速 $0.08^\circ\cdot\text{s}^{-1}$),用 JSM-6330F 扫描电子显微镜(SEM, 100 kV)观察产物形貌,用 INCA X200 能谱仪测定其能量散射 X 光谱(EDX),在 Renishaw RM2000 型显微激光拉曼光谱仪上进行组分分析,氦离子激光器激发波长为 514.5 nm。

1.2 蛋壳状碳材料的制备

称取锌粉 1.0 g 于 20 mL 不锈钢反应釜中,然后加入 15 mL 无水乙醇,用玻棒搅拌,封盖,放于反应炉中设定 600 $^\circ\text{C}$ 温度下反应 12 h。反应完毕,自然冷至室温,收集黑色产物依次用稀盐酸、蒸馏水、无水乙醇清洗,室温条件下置于放有硅胶的干燥器中晾干。

2 结果与讨论

2.1 结构及组分分析

图 1 是制备样品的 XRD 图,图 1a, 1b 分别表示用稀盐酸清洗前后的样品,图 1a 中高而窄的峰对应于六方晶的氧化锌(PDF 36-1451),低而宽的峰对应于六方晶碳。图 1b 中的 2 个峰(002)和(100)峰对应于标准卡(PDF 41-1487)中六方晶系石墨。晶胞参数为 $a=0.2461$ nm, $c=0.6771$ nm,与标准值相差小于 1%($a=0.2470$ nm, $c=0.6724$ nm),除了碳的峰

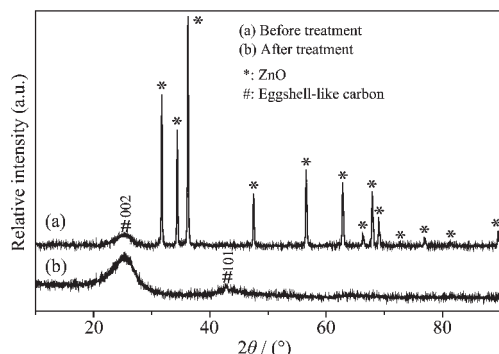


图 1 稀盐酸清洗前后产品的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns for samples before and after dilute HCl acid treatment

以外,没有其它杂峰出现。说明稀盐酸清洗前产品为氧化锌和碳的混合物,清洗后的产品全部为碳质材料。图 2 是样品的能量散射 X 光谱图(EDX),由图也可以看出,产物是由碳组成的。图中的 O 可能源于反应中没有分解的乙醇以及吸附的水分子和乙醇,而其中的 Cu 来自于 TEM 中的铜网。

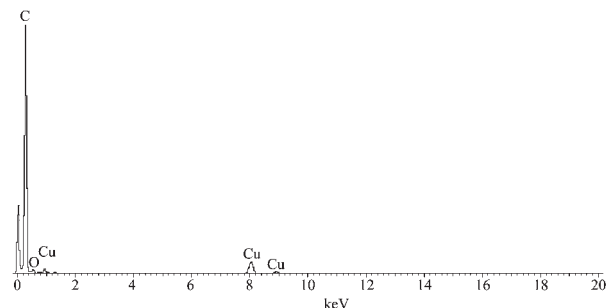


图 2 600 $^\circ\text{C}$ 反应 12 h 所得样品的 EDX 图

Fig.2 EDX spectrum of the sample synthesized at 600 $^\circ\text{C}$ for 12 h

碳材料产物在室温下直接记录其拉曼光谱,氦离子激光器的激发波长为 514.5 nm。图 3 是样品的拉曼光谱图,图中显示的 2 个强峰位置为 1357.2 cm^{-1} 和 1586.3 cm^{-1} ,是典型的碳材料拉曼光谱图。位于 1586.3 cm^{-1} (G)的峰对应于石墨的 E_{2g} 振动模式,它与二维六方晶格中 sp^2 键碳原子的振动有关,这跟石墨层中的 sp^2 键相似。位于 1357.2 cm^{-1} (D)的峰与二维平面边缘具有悬键的无规则碳原子有关^[14,15]。

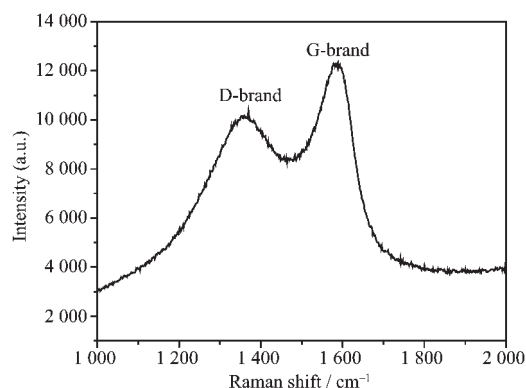
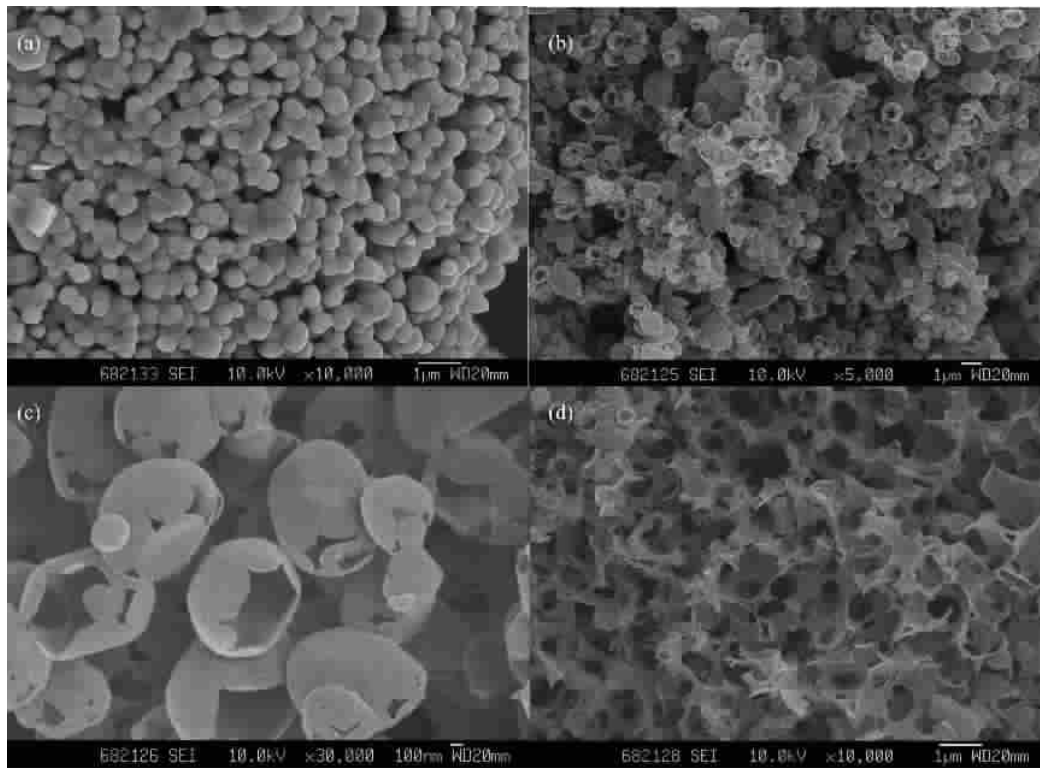


图 3 样品的拉曼光谱图

Fig.3 Raman spectrum of the as-prepared products which shows two graphite peaks at 1357.2 cm^{-1} and 1586.3 cm^{-1}

2.2 形貌观察

图 4 是制备产物的扫描电子显微镜(SEM)照片,图 4a 为未经稀盐酸清洗过的样品,图中显示为大小不均匀的球体,粒度约为 500 nm 到 1 μm 左



(a) Before dilute hydrochloric acid treatment; (b) Eggshell-like carbon spheres;
(c) High-magnification SEM image for eggshell-like carbon spheres; (d) Alveolate carbon materials

图 4 样品的扫描电子显微镜(SEM)照片

Fig.4 SEM microscopy images of samples before and after HCl acid treatment

右;图 4b,4c,4d 为稀盐酸清洗过的样品,图 4c 为图 4b 的放大照片,如图 4b,4c 所示,产品为蛋壳一样的空心球壳,而且均有不同程度的开口,球壳直径也在 500 nm 到 1 μm 左右,厚度约在 10 nm 左右;图 4d 是不同观察位置样品的 SEM 图,图中所示样品呈蜂窝状,其中也有一些球壳状的产品。通过 SEM 观察,发现经稀盐酸清洗过的样品中,80% 以上呈蛋壳状,近 20% 呈蜂窝状。

为了确定不同反应条件对蛋壳状碳材料的影响,我们改变反应温度、时间和锌粉的用量做了一系列的对比实验。实验证明,锌粉的用量和反应温度对蛋壳状碳材料的生成有重要影响,当锌粉的量较少时(低于 0.5 g),产品中除了有蛋壳状的碳以外,还有大量的实心碳微球,而当锌粉的量较大时(大于 2.0 g),产品中蜂窝状的碳较多,而蛋壳状的碳相对较少。当温度低于 400 $^{\circ}\text{C}$ 时,反应基本上不能发生,在 500 $^{\circ}\text{C}$ 时,产物中除了有空心碳壳外,还有一些实心碳微球,随着温度的升高,空心碳壳的量不断地增加,实心碳球的量不断地减少,当温度为 600 $^{\circ}\text{C}$ 时,产物中没有发现实心的碳微球存在。当反应

时间低于 5 h 时,产品的量相对较少,而反应时间大于 12 h 以后,其产物的总量和蛋壳状产品的量基本上不会发生变化。所以,制备蛋壳状碳材料的最佳反应条件为 600 $^{\circ}\text{C}$ 和 12 h。

我们认为,在球壳的形成过程中,锌粉起了模板作用。在高温下,无水乙醇发生碳化,细小的碳颗粒均匀地沉积到锌粉上,而锌粉本身被氧化成为氧化锌,于是就形成了一个被碳膜包覆的氧化锌颗粒,这些颗粒经稀盐酸清洗时,氧化锌与稀盐酸发生反应,于是便留下如图 2b,2c 中的球壳。在反应釜的底层,由于锌粉颗粒之间靠得比较紧,不易被碳全部包裹,所以在稀盐酸清洗后,就形成了如图 2d 的蜂窝状产物。可能的反应机理如图 5 所示。

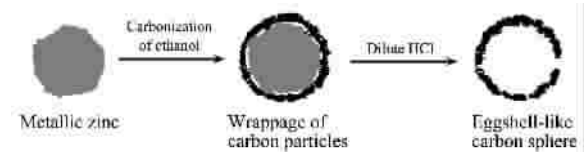


图 5 蛋壳状碳球可能的形成机理图

Fig.5 Scheme for the possible formation mechanism of the eggshell-like carbon spheres

3 结 论

以锌粉作为还原剂和模板剂,利用乙醇热还原法,在不锈钢反应釜中制备了蛋壳状的碳材料,球壳直径在 500 nm 到 1 μm 左右,厚度约在 10 nm 左右,产品中同时也有蜂窝状的碳存在。反应的最佳条件为 600 $^{\circ}\text{C}$ 和 12 h。此法操作简便易行,制备的蛋壳状碳材料结构新颖,分布均匀,产率高。

参考文献:

- [1] Kroto H W, Heath J R, O'Brien S C, et al. *Nature*, **1985**, **318**:162~163
- [2] Iijima S. *Nature*, **1991**, **354**:56~58
- [3] Ugarte D. *Nature*, **1992**, **359**:707~709
- [4] Krishnan A, Dujardin E, Treacy M M J, et al. *Nature*, **1997**, **388**:451~454
- [5] Ajayan P M, Nugent J M, Siegel R W, et al. *Nature*, **2000**, **404**:243~243
- [6] Xu L Q, Zhang W Q, Qian Y T, et al. *Carbon*, **2005**, **43**:1084~1114
- [7] Chen X Q, Motojiam S. *J. Mater. Sci.*, **1999**, **34**:3581~3585
- [8] Luo T, Yang X G, Qian Y T, et al. *Chem. Lett.*, **2005**, **34**(2):168~169
- [9] Luo T, Liu J W, Qian Y T, et al. *Carbon*, **2005**, **43**:755~759
- [10] Liu J W, Lin W J, Qian Y T, et al. *Carbon*, **2004**, **42**:669~671
- [11] Mi Y Z, Liu Y L, Yuan D S, et al. *Chem. Lett.*, **2005**, **34**:846~847
- [12] Xiao Y, Liu Y L, Chen L Q, et al. *Carbon*, **2006**, **44**:1589~1591
- [13] Xiao Y, Liu Y L, Mi Y Z, et al. *Chem. Lett.*, **2005**, **34**:1422~1423
- [14] Benito A M, Maniette Y, Munoz E, et al. *Carbon*, **1998**, **36**:681~183
- [15] Jose-Yacamán M, Miki-Yoshida M, Rendon L, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **1993**, **62**:657~659