

洋葱状富勒烯的提纯研究*

鲍慧强 韩培德 李天保 贾虎生 刘旭光 许并社

(太原理工大学材料科学与工程学院, 太原 030024)

摘要 以石墨粉为碳源, Al 为催化剂, 采用真空热处理法制备了平均粒径为 15 ~ 35 nm 的洋葱状富勒烯 (OLFs). 并用 CS₂ 分离和空气氧化法对得到的 OLFs 初产品进行了提纯处理. 高分辨透射电镜 (HRTEM)、X 射线衍射 (XRD)、热重分析 (TGA) 对提纯前后样品的分析表明, CS₂ 分离处理可有效去除初产品中裸露的金属催化剂微粒, 然后在空气中 610 °C 焙烧 200 min, 可基本去除无定型碳, 并大量去除了石墨状碎片等碳杂质, OLFs 的纯度在 50% (体积分数) 以上.

关键词: 洋葱状富勒烯, 真空热处理, 氧化, 提纯, 结构

中图分类号: TQ127.1, TQ383

洋葱状富勒烯 (OLFs) 是继 C₆₀、碳纳米管之后人们发现的又一种崭新的全碳物质, 其特殊的中空笼状及同心壳层结构显示着其具有独特的性能. 就如碳纳米管在纳米器件、复合强度材料、场发射等领域极具应用潜力一样^[1-4], OLFs 在复合材料、磁性材料、耐磨材料、发光材料等领域有着潜在的应用前景. 目前制备 OLFs 的主要方法有: 电弧放电法^[5]、电子束照射法^[6]、真空热处理法^[7]、射频等离子体 CVD 法^[8]等. 然而, 各种方法制备得到的 OLFs 初产品中都含有大量杂质, 这极大地阻碍了对其性能的深入研究. 因此, 对 OLFs 初产品进行提纯研究, 可以为性能测试提供保障, 进而为 OLFs 基材料的研究和应用奠定基础.

目前, 对碳纳米管提纯的实验研究报道较多, 常用的有水热法^[9]、气体氧化法^[10]、酸氧化法^[11]等. 而对 OLFs 提纯研究的报道却相对较少^[5, 12], 文献^[5]利用简单的酸液浸泡法来去除 OLFs 初产品中的杂质, 但没有提出较为系统的提纯方法, 而且酸液的浸泡对 OLFs 的结构有较大的破坏作用. 本文采用真空热处理法制备 OLFs, 使用 CS₂ 分离、空气热处理两步提纯法, 得到高纯度的 OLFs, 且对 OLFs 的结构没有破坏作用.

1 实验

1.1 样品的制备

实验所用的 OLFs 初产品采用真空热处理法制备. 按 5:1 摩尔比混合石墨/铝粉, 经充分研磨后, 置于石墨坩埚中, 放入真空烧结炉中, 在 $< 10^{-1}$ Pa 真空度下, 以 $25\text{ °C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的升温速率升温至 800 °C, 保温 30 min 后随炉冷至室温; 然后再以相同的升温速率升温至 1800 °C, 保温 2 h 后随炉冷至室温. 所得产物中 OLFs 的含量约为 10%.

1.2 CS₂ 分离处理

应用索氏萃取装置, 将适量 OLFs 初产品粉体和 CS₂ 溶剂一同置于圆底烧瓶中, 在通风橱中缓慢加热 CS₂ 溶剂至 46 °C, 恒温 10 h 后停止加热, 静置 2 min 后过滤 CS₂ 溶剂中的悬浮物和上层漂浮物. 然后在圆底烧瓶中再注入 CS₂ 溶剂, 加热至相同温度, 恒温 20 min 后停止加热, 静置 2 min 后过滤 CS₂ 溶剂中的悬浮物和上层漂浮物, 再重新注入 CS₂ 溶剂. 重复此步操作 5 次. 然后将过滤所得物烘干备用.

1.3 热处理提纯

1.3.1 纯化温度的确定

分别取定量 CS₂ 分离处理后的烘干粉体, 以 $50\text{ °C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的升温速率, 在空气中以不同终温条件焙烧 40 min, 温度间隔为 30 °C.

1.3.2 纯化时间的确定

分别取定量 CS_2 分离处理后的烘干粉体, 以 $50\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率, 在空气中 $610\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧不同时间, 时间间隔为 40 min.

1.4 样品表征

为客观评估提纯效果, 我们采用 JEM-2010 型高分辨透射电子显微镜 (HRTEM, 加速电压 200 kV, 点分辨率 0.19 nm)、Y-2000 型 X 射线衍射仪 ($\text{Cu K}\alpha$ 为辐射源, 管压 30 kV, 管流 20 mA)、STA 409 型热分析仪等对提纯前后的样品进行表征.

2 结果和讨论

2.1 OLFs 初产品分析

图 1 显示了 OLFs 初产品的 TEM 图像, 可以看到在 OLFs 的周围存在着石墨状碎片、金属催化剂微粒和碳纳米管杂质 (如图中箭头所示), 无定型碳杂质弥散在 OLFs 的周边, 这些杂质与 OLFs 缠绕在一起, 甚至遮掩了 OLFs 的整体形貌. 图 2(a) 为 OLFs 初产品的 XRD 图谱, 在 2θ 为 26.13° 处有一最强峰, 对应于 C(002) 晶面. 除碳的衍射峰外, 在 2θ 为 33.25° 、 44.98° 、 65.26° 处存在 3 个衍射峰, 分别对应于 Al(311)、(200)、(220) 晶面, 且较为尖锐, 这是由于样品中裸露和包裹在 OLFs 内部的 Al 微粒所形成, 插图如图 2(a) 中方框内图谱的放大图.

2.2 CS_2 分离处理分析

CS_2 分离处理后样品的微观形貌见图 3, 可以看到样品缠绕现象明显减弱, 呈现出较为光洁的 OLFs 形貌, 但如图中箭头所示, 仍有大量石墨状碎片存在, 而无定型碳仍弥散在 OLFs 的周边. 实验中沉积在 CS_2 溶剂底部的黑色物质通过 TEM 观察主要为大片石墨状碎片和金属微粒. 需要指出的是, CS_2 分离样品的原理是否与样品各成分的密度

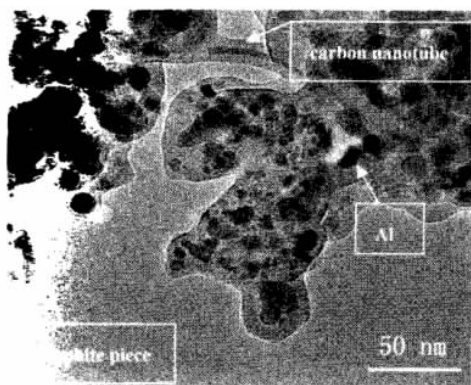


图 1 提纯前样品的 TEM 图像

Fig. 1 TEM image of sample before purification

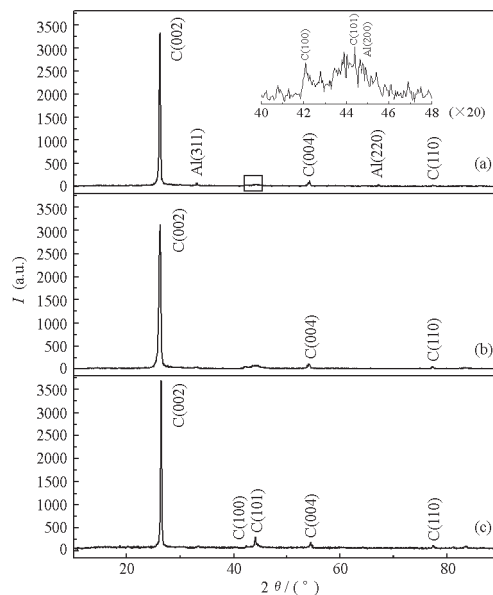


图 2 样品的 XRD 图

Fig. 2 The XRD patterns of the samples

(a) before purification, (b) after treatment with CS_2 ,
(c) after heat-treatment

差异、OLFs 的性质相关, 还有待进一步研究. 由图 2(b) 可以看到, 相对于图 2(a), 铝的衍射峰强度明显减弱, 甚至已基本消失, 说明 CS_2 分离处理可以去除样品中的金属微粒, 与 TEM 的观测结果相符. 用传统的空气焙烧法来提纯碳纳米管容易使初产品中裸露的金属催化剂微粒形成氧化物, 且难于去除, 而 CS_2 分离处理则避免了增加杂质的可能.

2.3 热处理分析

图 4(a) 为空气中 $610\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 200 min 后样品的形貌图像, 图 4(b) 为样品局部区域高倍 HRTEM 图像, 可以看到大量结构完整的准球形 OLFs 存在. 通过对样品的整体观察, 样品中还存在少量弯曲的石墨状碎片, OLFs 的纯度在 50% 以上. 图 2(c) 为

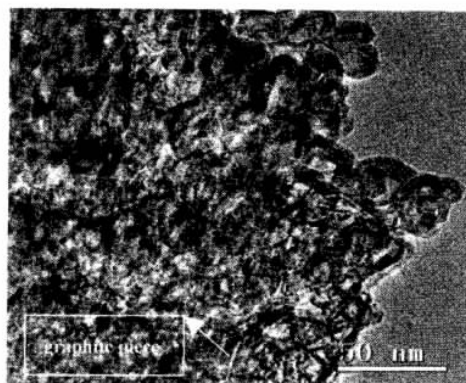


图 3 CS_2 处理后样品的 TEM 图像

Fig. 3 TEM image of sample after treatment with CS_2

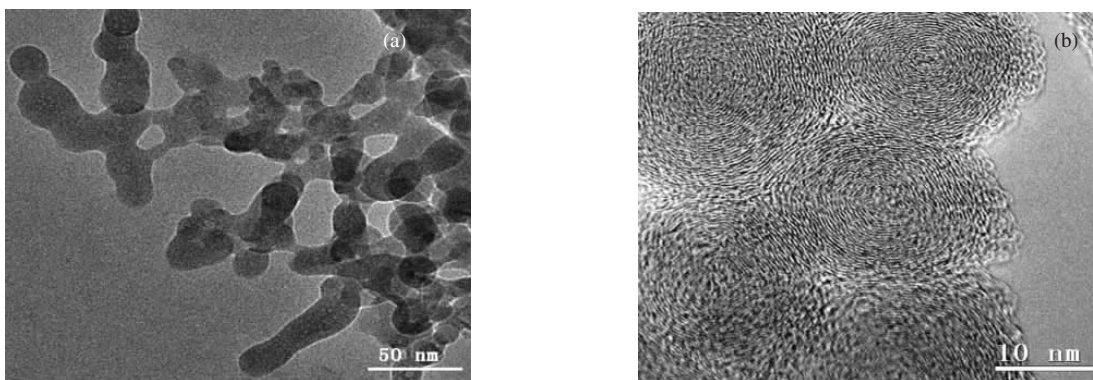


图4 空气中 610 °C 焙烧 200 min 后样品低倍(a)和高倍(b)的 HRTEM 图像
Fig. 4 Low (a) and high (b) magnified HRTEM images of sample oxidized for 200 min in air at 610 °C, respectively

610 °C 空气中焙烧 200 min 后样品的 XRD 图谱, 可以看到碳的衍射峰强度明显增加, 说明样品晶化程度提高, 非晶碳物质被有效去除.

2.3.1 焙烧温度的影响

将 CS₂ 分离处理后的样品在空气中以不同温度条件焙烧 40 min 的烧损结果见图 5. 焙烧温度低于 370 °C 时, 由于温度偏低, 样品几乎没有损失, 随着温度的升高, 样品的烧损率逐渐增加. 从 370 °C 升到 580 °C, 样品的烧损率仅从 1.00% 增加到 3.35%; 但在 610 °C 焙烧时, 样品的烧损率增至 6.70%; 温度进一步提高, 烧损率大幅增加.

无定型碳中存在大量悬挂键, 表面能较大, 石墨状碎片边缘悬挂键较多, 且存在一定缺陷, 两者反应活性较高, 易于和空气发生氧化反应^[13-15], 因此在较低的焙烧温度下大量烧损. 而 OLFs 为多层球形石墨壳嵌套而成, 几乎没有悬挂键, 发生氧化反应需要的能量较高, 因此较为稳定, 但焙烧温度过高也会导致其发生氧化反应而被烧损. 为了保证 OLFs 不被烧损, 我们确定焙烧温度为 610 °C.

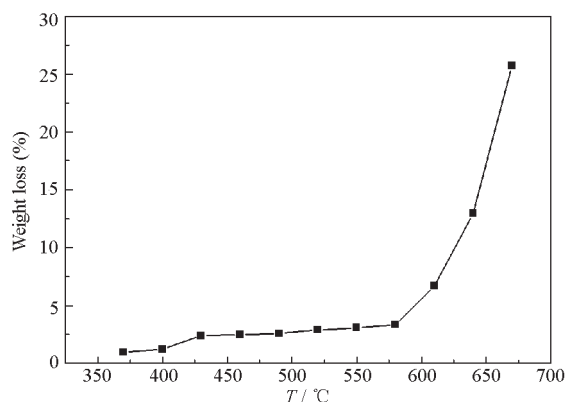


图5 不同温度下样品烧损率曲线(40 min)
Fig. 5 The curve of weight loss percentage versus temperature

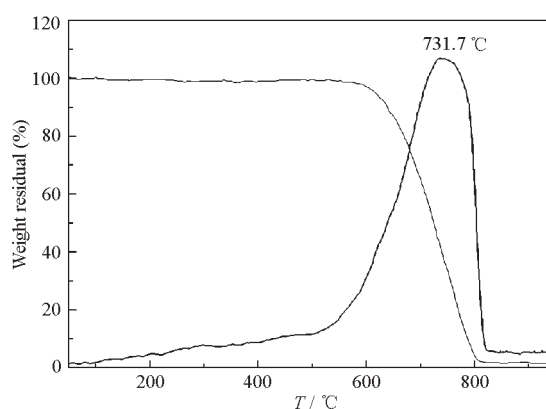


图6 CS₂ 处理后样品的热重分析
Fig. 6 TGA analyse of sample after treatment with CS₂

图 6 是 CS₂ 分离处理后样品的热重曲线. 在 600 °C 前样品失重较少, 而 600 °C 后失重量快速增加. 在 731.7 °C 处出现明显失重峰, 说明 OLFs 的分解温度在 731 °C 左右, 因此选择 610 °C 作为焙烧温度既可以保证去除大量碳杂质, 又可以保证 OLFs 不被烧损, 是合理的焙烧温度.

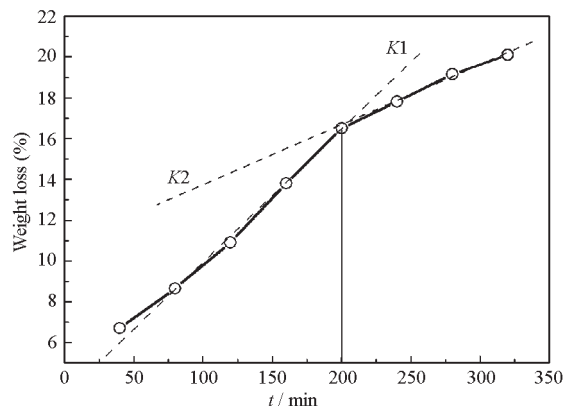


图7 不同时间内样品的烧损率曲线(610 °C)
Fig. 7 The curve of weight loss percentage versus time (610 °C)

2.3.2 焙烧时间的影响

在空气中 610 °C 焙烧不同时间后,样品的烧损结果见图 7,焙烧 40~200 min 时样品的烧损率由 6.7% 增至 16.5%,且几乎保持相同的增长速度,即近似呈线性增长(图中用斜率为 K_1 的虚线所示);焙烧 200~320 min 时,样品的烧损率增长趋于缓慢(图中用斜率为 K_2 的虚线所示)。以上说明焙烧 200 min 时,提纯效率较高。因此,确定焙烧时间为 200 min 较适宜。

3 结 论

采用 CS_2 分离处理和空气氧化法对真空热处理法制备的 OLFs 初产品进行了提纯研究,并用 TEM、XRD、TGA 等手段进行了分析表征。结果表明, CS_2 分离处理可以去除样品中裸露的金属催化剂;随后在空气中 610 °C 焙烧 200 min,可有效地去除无定型碳,大量去除石墨状碎片,最终得到 OLFs 的纯度在 50% 以上。 CS_2 分离处理和空气氧化法工艺简单,提纯效果明显,对 OLFs 的结构没有破坏作用,可以为进一步提纯研究提供参考。

References

- Baughman, R. H.; Zakhidov, A. A.; Heer, W. A. *Science*, **2002**, *297*: 787
- Thostenson, E. T.; Ren, Z. F.; Chou, T. W. *Composites Science and Technology*, **2001**, *61*(13): 1899
- Falvo, M. R.; Clary, G. J.; Taylor II, R. M.; Chi, V.; Brooks, Jr. F. P.; Washburn, S.; Superfine, R. *Nature*, **1997**, *389* (6651): 582
- Terrones, M.; Hsu, W. K.; Kroto, H. W.; Walton, D. R. M. *Top Curr. Chem.*, **1999**, *199*: 189
- Selvan, R.; Unnikrishnan, R.; Ganapathy, S.; Pradeep, T. *Chemical Physics Letters*, **2000**, *316*: 205
- Xu, B. S.; Tanaka, S. I. *Acta Mater.*, **1998**, *46*: 5249
- Tomita, S.; Sakurai, T.; Ohta, H.; Minoru, F.; Hayashi, S. *J. Chem. Phys.*, **2001**, *114*: 7477
- Chen, X. H.; Deng, F. M.; Wang, J. X. *Chemical Physics Letters*, **2001**, *336*: 201
- Tohji, K.; Goto, T.; Takahashi, H.; Shino-da, Y.; Shimizu, N.; Jeyadevan, B.; Matsuoka, I.; Saito, Y.; Kasuya, A.; Ohsuna, T.; Hiragan, H.; Nishina, Y. *Nature*, **1996**, *383*: 679
- Jeong, T.; Kim, W. Y.; Hahn, Y. B. *Chemical Physics Letters*, **2001**, *344*: 18
- Hernadi, K.; Siska, A.; Thien-Nga, L.; Forro, L.; Kiricsi, I. *Solid State Ionica*, **2001**, *141*: 203
- Doome, R. J.; Fonseca, A.; Richter, H. J. B.; Nagy, P. A.; Thiry, P. A.; Lucas, A. A. *J. Phys. Chem. Solids*, **1997**, *58* (11): 1839
- Yamaguchi, Y.; Maruyama, S. *Chemical Physics Letters*, **1998**, *286*: 336
- Sekar, C.; Subramanian, C. *Vacuum*, **1996**, *47*(11): 1289
- Zou, H. L.; Yang, Y. L.; Wu, B.; Qing, Q.; Li, Q. W.; Zhang, J.; Liu, Z. F. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, **2002**, *18*(5): 409 [邹红玲, 杨延莲, 武 斌, 卿 泉, 李清文, 张 锦, 刘忠范. 物理化学学报 (*Wuli Huaxue Xuebao*), **2002**, *18*(5): 409]

Study on the Purification of Onion-like Fullerenes

BAO, Hui-Qiang HAN, Pei-De LI, Tian-Bao JIA, Hu-Sheng LIU, Xu-Guang XU, Bing-She
(College of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024)

Abstract Onion-like fullerenes (OLFs) with an external diameter between 15 nm and 35 nm were prepared by vacuum heat-treatment methods of graphite powers using Al as catalyst. Resultant OLFs were purified by removing impurities using CS_2 treatment and air oxidation method. HRTEM, XRD and TGA are applied to analyze samples before and after purification. The results indicate that CS_2 treatment can effectively remove metal catalyst particles. After the succeeding calcination at 610 °C for 200 min in air, most of amorphous carbon and graphite pieces are removed, the purity of the OLFs is above 50% (volume ratio).

Keywords: Onion-like fullerenes (OLFs), Vacuum heat-treatment, Oxidation, Purification, Structure