

研究论文

煤基单壁纳米炭管的制备

邱介山 李永峰 王同华 王云鹏 赵宗彬

(大连理工大学炭素材料研究室暨大连理工大学纳米材料科学研究中心, 辽宁 大连 116012)

摘 要 采用电弧等离子体技术, 以铁粉、镍粉或 La-Ni 混合物为催化剂, 由中国煤成功地制备出单壁纳米炭管. 综合运用扫描电子显微镜 (SEM)、透射电子显微镜 (TEM)、能量散射探针 (EDX) 及激光拉曼光谱等技术对所制得的单壁纳米炭管进行分析表征, 发现得到的单壁纳米炭管具有较高的纯度; 所制得的煤基单壁纳米炭管的直径与所使用的催化剂有关, 以铁粉为催化剂时, 单壁炭管的直径处于 1.2~2.2 nm 之间, 而以镍粉或 La-Ni 混合物为催化剂时得到单壁炭管的直径相近, 处于 1.26~1.50 nm 之间; 与单壁炭管伴生的其他杂质是少量的碳包纳米金属颗粒和微量的源于原料煤中矿物质的 Al、Si 等杂原子.

关键词 单壁纳米炭管 煤 催化剂

中图分类号 TQ 221.23 TQ 536

文献标识码 A

文章编号 0438-1157 (2004) 08-1348-05

PREPARATION OF SINGLE-WALLED CARBON NANOTUBES FROM COAL

QIU Jieshan, LI Yongfeng, WANG Tonghua, WANG Yunpeng and ZHAO Zongbin

(Carbon Research Laboratory, Center for Nano Materials and Science, School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116012, Liaoning, China)

Abstract Single-walled carbon nanotubes (SWCNTs) were prepared from coal by the arc discharge method with iron, nickel or a mixture of nickel and lanthanum as catalyst. The SWCNTs were characterized by scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, energy dispersive X-ray analysis, X-ray diffraction and Raman spectroscopy. The results showed that the purity of SWCNTs derived from coal was quite good, of which the diameters were closely related to the catalysts used, which was around 1.2—2.2 nm for iron catalyst; while in the case of nickel and La-Ni mixture catalysts, the diameters of the as-grown SWNTs were similar and in a range of 1.26—1.50 nm. Trace amounts of other elements such as Al, Si, Ca and K were found in the SWCNTs, which were believed to be from mineral matter in the raw coal.

Keywords single-walled carbon nanotube, coal, catalyst

引 言

单壁纳米炭管是由一层石墨层片卷曲而成的空心管, 由于其独特的结构和奇异的物理和化学性

能, 近年来在世界范围内成为碳材料科学研究的一个热点. 研究表明, 单壁纳米炭管在电子器件^[1]、SPM 技术^[2]、场发射^[3]、增强复合材料^[4]和储氢材料^[5]等众多技术领域均有重大应用前景. 迄今为

2003-06-20 收到初稿, 2003-11-18 收到修改稿.

联系人及第一作者: 邱介山, 男, 39 岁, 博士, 教授.

基金项目: 国家自然科学基金项目 (No. 29976006)、教育部“优秀青年资助计划”项目 (No. 2001-1767) 和辽宁省科学技术基金 (No. 9810300701, 2001101003) 共同资助.

Received date: 2003-06-20.

Corresponding author: Prof. QIU Jieshan. **E-mail:** jqiu@dlut.edu.cn

Foundation item: supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 29976006).

止,制备单壁纳米炭管的方法主要有 3 种,即:电弧法^[6,7]、激光溅射法^[8]和碳氢化合物分解法(CVD)^[9]。这几种方法各有其特点,如由激光溅射法制备的单壁纳米炭管纯度高,不足之处是设备复杂昂贵;有机物分解法的特点是反应温度低、原料易得,缺点是纳米管的形状多变且石墨化程度较低;电弧法的设备简单,所制得纳米炭管的质量较高,其成本取决于所用的原料和催化剂,如用高纯石墨电极和 Y、La 等贵重金属作催化剂时所得炭管的成本就较高。总体而言,电弧等离子体法是目下批量制备优质单壁纳米炭管的适宜方法,其中寻求廉价的碳源和催化剂用于纳米炭管的制备是人们关注的热点之一。Williams 等^[10]以一种美国烟煤为原料,用 Ni-Y 合金作催化剂成功地用电弧法制备出单壁纳米炭管。针对我国煤炭资源的特点,作者适时开展了煤基纳米炭材料的研究,发现在适当的条件下,由中国煤可以高收率地制得高碳富勒烯和多壁纳米炭管等纳米炭材料^[11~14],煤的碳含量越高、灰分和挥发分含量越低,越有利于纳米炭材料的生成,相应的纳米炭材料的收率就越高。本文以一种优质中国无烟煤为原料、以廉价的铁粉和镍粉等为催化剂制备单壁纳米炭管,并综合运用扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)、能量散射探针(EDX)及激光拉曼光谱等技术对之进行分析表征,证实得到的单壁纳米炭管纯度较高、石墨化程度好。

1 实验部分

1.1 煤基炭棒的制备

所用煤样为宁夏太西无烟煤,其基本分析数据示于表 1(daf 表示干燥无灰基)。原煤粉碎至粒度小于 150 μm 并烘干备用。将干燥的煤粉与煤焦油黏结剂混合均匀,黏结剂与煤粉的比例为 1:4(质量比),然后在 2.0 MPa 的压力下制成外径 10 mm、内径 5 mm 的空心煤棒。将成型好的空心煤棒置于电热炭化炉内,在氮气保护下进行炭化处理,以 10 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率升至 900 $^{\circ}\text{C}$,并在此温度下恒温 4 h;恒温结束后,自然冷却至室温即得到煤基空心炭棒。用 X 射线荧光光谱仪(XRF, SRS3400X 型)对炭化后煤基炭棒进行了分析,主要杂质元素的含量(质量基准)如表 2 所示,这些杂质元素包括 Ca、Si、Al、Mg、Fe 和 S,其中元素 Fe 和 S 对纳米炭管的生长是有利的。

将其中制备好的一部分空心炭棒粉碎至粒度小于 150 μm ,并与相同粒度的金属催化剂按 2:1 的比例(质量比)混合均匀;然后将碳粉和金属催化剂的混合物填充到空心炭棒中,并将其两端用石墨塞封闭,用于电弧放电制备单壁纳米炭管。

Table 1 Analysis data of coal sample

Proximate analysis/%			Ultimate analysis/ % (daf)				
M_{ad}	A_{d}	V_{daf}	C	H	N	S	O ^①
2.78	3.92	15.18	87.86	3.66	0.73	0.36	7.39

① by difference.

Table 2 Impurity analysis of tube-like carbon electrodes from coal

Element	Content/%
Al	0.475
Si	0.464
S	0.232
Ca	0.577
Fe	0.460
Mg	0.106

1.2 单壁纳米炭管的制备

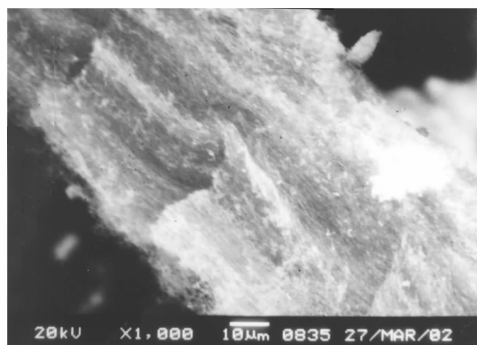
单壁纳米炭管的制备是在电弧等离子体蒸发反应装置上完成的。实验过程中,以填充催化剂的煤基空心炭棒为阳极,高纯石墨棒(直径为 16 mm)为阴极。电弧放电时以高纯氦气作为缓冲气体,工作压力为 0.065 MPa,控制电流在 50~70 A、电压在 40~50 V 范围内。为收集产生的单壁纳米炭管材料,在反应器内放置一个尺寸为 300 mm (L) \times 200 mm (W) \times 200 mm (H) 的箱型铁丝网^[15],铁丝网的网眼尺寸约为 16~20 mm 左右;碳电极基本处于箱型铁丝网长度方向的对称线上。放电结束后,收集沉积在铁丝网上的纳米炭管(黑色膜状物质,其产率约为消耗炭棒质量的 20%)进行分析。

1.3 单壁纳米炭管的表征

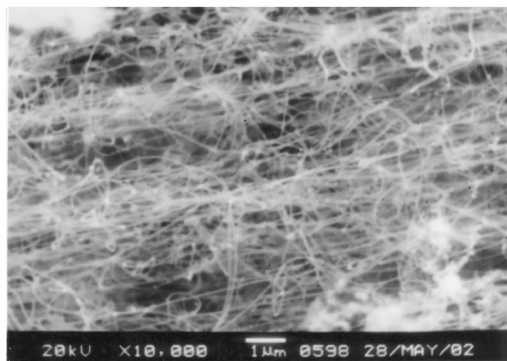
用于表征单壁纳米炭管的仪器设备有:扫描电镜(SEM, JSM-5600LV);能量散射 X 射线光谱分析装置(energy dispersive X-ray analysis, 记为 EDX, Oxford Instrument, Model 6587);透射电镜(TEM, JEM-2000EX, 工作电压 100 kV);激光拉曼光谱(Raman spectroscopy, JY LabRam H R800, He-Ne 激光器, 1.96 eV, 波长 632.8 nm)。

2 结果与讨论

首先用 SEM 对电弧放电结束后从铁丝网上剥离的黑色膜状物进行研究, 结果如图 1 所示. 这些黑色的膜状物是由大量的絮状物交织而成 [如图 1 (a) 所示]; 进一步在高分辨率下观察, 可以清楚地看到这些絮状物实际上是大量的细绳状且纯度较高的管束之聚集体 [如图 1 (b) 所示], 这些管束的长度可以达到几十微米, 直径约在 50~100 nm 之间.



(a) low magnification SEM image of film-like sample from coal



(b) high magnification SEM image in which a large amount of SWNTs bundles can be seen

Fig. 1 SEM images of single-walled carbon nanotubes (SWNTs) obtained from coal with Fe as catalyst

在用 SEM 对这些绳状物进行观察的同时, 还用 EDX 分析了这些绳状物的化学组成, 结果如图 2 所示. 从中可以看出, 这些绳状物主要由碳元素组成, 其中夹杂有微量的 Fe、O、Si、Al、K 及 Ca 等元素, 其中 Fe 主要来源于所添加的铁粉催化剂, 而其他的元素则来源于煤中的矿物质, 元素氧则可能是作为这些杂质元素的氧化物 (SiO₂, Al₂O₃, K₂O, CaO) 中的有机成分存在的.

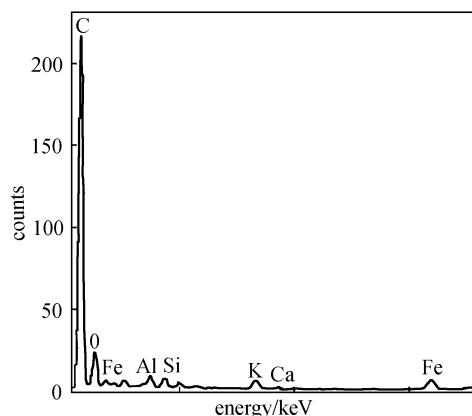
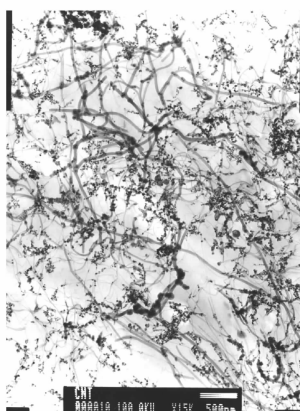


Fig. 2 EDX spectra of film-like SWNTs obtained from coal by arc discharge

扫描电镜的研究表明, 实验得到的膜状物主要是由相当纯净的绳状物组成. 进而用 TEM 对这些绳状物进行了研究, 图 3 所示为这些绳状物的 TEM 照片; 从低分辨电镜照片 [图 (3a)] 中可以看到这些绳状物粗细不一、长度在数微米到几十微米之间, 其中夹杂有少量的纳米级颗粒状杂质; 从高分辨电镜照片 [图 (3b)] 中可以看到这些绳状物实际上是成束存在的单壁碳管, 与单壁碳管伴生的少量纳米颗粒是碳包覆的纳米级金属颗粒, 其直径约在 20 nm 左右, EDX 分析证实这些金属颗粒的化学成分以 Fe 为主. 由于本实验使用的透射电镜的分辨率不够高, 无法看清这些单壁碳管和碳包纳纳米材料的精细纳米结构和形态. 国内外的研究人员通常利用单壁碳管的拉曼光谱特征来确认单壁纳米碳管的纯度并估算其含量. 因此, 作者亦采用拉曼光谱技术来确认由煤制得的这些绳状物是否为单壁碳管, 并进而估计其纯度即单壁碳管的含量.

以铁粉为催化剂得到的纳米碳管的拉曼光谱示于图 4, 可见在 1590 cm⁻¹、1340 cm⁻¹附近以及在 100~250 cm⁻¹ 之间出现明显的拉曼吸收峰, 其中 100~250 cm⁻¹ 之间的吸收峰是源于单壁纳米碳管之径向呼吸振动的特征峰, 清楚地表明由煤制得的绳状物是单壁碳管, 与前述 TEM 表征结果 [图 3 (b)] 是吻合的. 在拉曼光谱中, 源于单壁纳米碳管的径向呼吸振动的吸收峰的波数或位置取决于单壁纳米碳管的直径, 二者之间存在一种倒数关系^[16], 根据有关的理论计算公式 $\omega_r = 238/d^{0.93}$, 可以计算出与波数 115 cm⁻¹、138 cm⁻¹ 及 195 cm⁻¹ 相对应的单壁碳管的直径分别为 2.19 nm、1.79 nm 和 1.24 nm. 即以铁粉为催化剂制得的煤基单



(a) low magnification TEM image

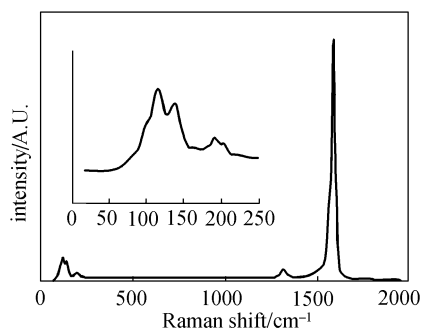


(b) high magnification TEM image

Fig. 3 TEM images of SWNTs synthesized from coal by arc discharge with Fe as catalyst

壁纳米炭管的直径分布处于 1.2~2.2 nm 之间. 这一分布相对于用氢电弧法由石墨材料制备的单壁纳米炭管来说是较宽的^[9]. 1590 cm^{-1} 处的峰是石墨的特征峰 (G 线), 在 1340 cm^{-1} 左右的峰 (D 线) 则是无定形碳的特征峰. 图中 G 线峰很强, D 线峰很弱, 说明无定形碳的含量很少, 这与用 TEM 观察的结果是一致的.

除以铁粉为催化剂外, 还以镍粉及 La-Ni 混合物为催化剂按相同的方法进行了炭纳米管材料的制备研究, 图 5 所示为由不同催化剂得到的纳米炭管材料的拉曼光谱, 这些处于 100~250 cm^{-1} 之间的单壁纳米炭管的特征吸收峰清楚地表明, 无论是用铁粉还是用镍粉或 La-Ni 混合物为催化剂, 均可以由煤制得单壁纳米炭管, 其外观形貌与图 1 和图 3 所示相似. 根据计算单壁纳米炭管直径的公式^[16] $\omega_r = 238/d^{0.93}$, 由拉曼光谱测试数据可以计算出利用不同催化剂制得的单壁纳米炭管的直径, 结果示于表 3. 由表 3 可见, 以铁粉为催化剂制得的单壁

Fig. 4 Raman spectra of SWNTs obtained from coal with Fe as catalyst (inset is amplified Raman spectra in frequency region below 250 cm^{-1})

纳米炭管的直径大于以镍粉或 La-Ni 混合物为催化剂制得的单壁纳米炭管的直径; 以镍粉为催化剂制得的单壁纳米炭管的直径处于 1.27~1.50 nm 之间, 与以 La-Ni 混合物为催化剂制得的单壁纳米炭管的直径相当, 后者处于 1.26~1.48 nm 之间. 这意味着通过选择不同的催化剂可以在一定程度上对单壁纳米炭管的直径进行调控.

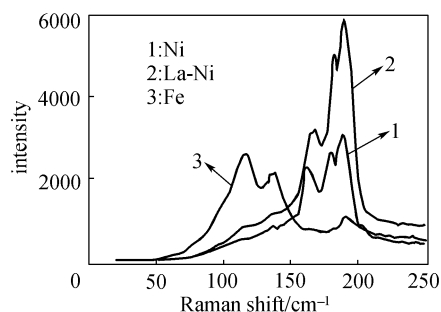


Fig. 5 Raman spectra of SWNTs prepared from coal with different catalysts

Table 3 Diameters of SWNTs obtained from coal with different catalysts

Catalyst	Raman frequency / cm^{-1}	Diameter of SWNTs/nm
Ni	163	1.50
	180	1.35
	190	1.27
La-Ni	165	1.48
	170	1.43
	184	1.32
	191	1.26
Fe	115	2.19
	138	1.79
	195	1.24

3 结 论

以煤为碳源并辅以廉价的铁粉、镍粉或 La-Ni 混合物作催化剂,用电弧等离子体法可以得到纯度较高的单壁纳米炭管。综合利用 SEM、EDX、TEM 及激光拉曼光谱等技术对得到的纳米炭管材料进行了分析,证实得到的单壁炭管的纯度较高,其管径分布与所用催化剂的性质有关,以铁粉为催化剂制得的单壁纳米炭管的直径处于 1.2~2.2 nm 之间;而以镍粉或 La-Ni 混合物为催化剂制得的单壁纳米炭管的直径相近,处于 1.26~1.50 nm 之间。这一工作开辟了制备廉价单壁纳米炭管的新途径,表明价廉易得的煤炭完全可以作为制备具有高附加值的单壁炭管类高性能炭素材料的前驱体使用。

符 号 说 明

- A_d ——煤中灰分质量分数
 d ——单壁纳米炭管的直径, nm
 M_{ad} ——煤中水分质量分数
 V_{daf} ——煤中挥发分质量分数
 ω_r ——单壁炭管的径向呼吸振动频率, cm^{-1}

References

- Lee R S, Kim H J, Fischer J E, Thess A, Smalley R E. Conductivity Enhancement in Single-walled Carbon Nanotube Bundles Doped with K and Br. *Nature*, 1997, **388**: 255—257
- Dai H J, Hafner J H, Rinzler A G, Colbert D T, Smalley R E. Nonotubes as Nanoprobes in Scanning Probe Microscopy. *Nature*, 1996, **384**: 147—149
- de Heer W A, Chatelain A, Ugarte D. Aligned Carbon Nanotube Films: Production and Optical and Electronic Properties. *Science*, 1995, **270**: 1179—1180
- Treacy M M J, Ebbesen T W, Gibson J M. Exceptionally High Young's Modulus Observed for Individual Carbon Nanotubes. *Nature*, 1996, **381**: 678—680
- Liu C, Fan Y Y, Liu M, Cong H T, Cheng H M. Hydrogen

- Storage in Single-walled Carbon Nanotubes at Room Temperature. *Science*, 1999, **286**: 1127—1129
- Iijima S, Ichihashi T. Single Shell Carbon Nanotubes of One Nanometer Diameter. *Nature*, 1993, **363**: 603—605
- Beheune D S, Kiang C H, de Veries M S, Goman G, Savoy R, Vazquez J, Beryers R. Cobalt-catalysed Growth of Carbon Nanotubes with Single-atomic-layer Walls. *Nature*, 1993, **363**: 605—607
- Journet C, Marer W K, Bernier P, Loiseau A, Mlamy De La Chapelle, Lefrant S, Deniard P, Lee R, Fisher J E. Large-scale Production of Single-walled Carbon Nanotubes by the Electric-arc Technique. *Nature*, 1997, **388**: 756—758
- Cheng H M, Li F, Su G, Pan H Y, He L L, Sun X, Dresselhaus M S. Large-scale and Low-cost Synthesis of Single-walled Carbon Nanotubes by the Catalytic Pyrolysis of Hydrocarbons. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, **72**: 3282—3286
- Williams K A, Tachibana M, Allen J L, Grigorian L, Cheng S C, Fang S L, Sumansekera G U, Loper A L, Eklund P C. Single-wall Carbon Nanotubes from Coal. *Chem. Phys. Lett.*, 1999, **310**: 31—37
- Qiu Jieshan (邱介山), Zhou Ying (周颖), Zhang Hongbing (张红兵), Luo Changqi (罗长齐), Zhou Hongyi (周红艺). Preparation and Purification of Fullerenes from Metallurgical Coke. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)* (化工学报), 1997, **48** (2): 252—256
- Qiu J S, Zhou Y, Yang Z G, Guo S C, Tsang S C, Harris P J F. Preparation of Fullerenes Using Carbon Rods Manufactured from Chinese Hard Coals. *Fuel*, 2000, **79** (11): 1303—1308
- Qiu J S, Zhang F, Zhou Y, Han H M, Hu D S, Tsang S C, Harris P J F. Carbon Nanomaterials from Eleven Caking Coals. *Fuel*, 2002, **81**: 1509—1514
- Li Y F, Qiu J S, Zhao Z B, Wang T H, Wang Y P, Li W. Bamboo-shaped Carbon Tubes from Coal. *Chem. Phys. Lett.*, 2002; **366** (5/6): 544—550
- Qiu J S, Li Y F, Wang Y P, Wang T H, Zhao Z B, Zhou Y, Li F, Cheng H M. High-purity Single-walled Carbon Nanotubes Synthesized from Coal by Arc Discharge. *Carbon*, 2003, **41**: 2170—2173
- Rols S, Righi A, Alvares L, Anglaret E, Almairac R, Journet C, Bernier P, Sauvajol J L. Diameter Distribution of Single Wall Carbon Nanotubes in Nanobundles. *Eur. Phys. J. B*, 2002, **18**: 201—205