

乙醇火焰中生长一维碳纳米材料的研究进展

祁 祥^{1,2,4}, 张 峻¹, 张豫鹏¹, 潘春旭^{1,3}, 钟建新^{2,4}

(1. 武汉大学 物理科学与技术中心, 武汉 430072;

2. 湘潭大学 材料与光电物理学院, 湘潭 411105;

3. 武汉大学 教育部人工微纳结构重点实验室, 武汉 430072;

4. 湘潭大学 量子工程与微纳能源技术湖南省普通高等学校重点实验室, 湘潭 411105)

摘 要: 综述乙醇火焰中生长碳纳米管和碳纳米纤维等一维碳纳米材料的方法, 及其微观结构、生长机理和物理化学性能。结合 SEM 和 TEM 等表征手段, 重点述评了一维碳纳米材料的阵列控制生长和纳米同质异构结构的制备。结果表明: 乙醇火焰是制备碳纳米管和碳纳米纤维的有效方法, 具有燃料储存安全和燃烧设备简单等特点。展望了乙醇火焰中生长一维碳纳米材料的发展趋势, 并认为其特殊的微结构特征和奇异的物理化学性能以及在微纳米器件上的应用开发将是未来一段时间的研究热点。

关键词: 碳纳米管; 碳纳米纤维; 火焰; 乙醇; 研究进展

中图分类号: TB303

文献标志码: A

Progress of one-dimensional carbon nanomaterials synthesized from ethanol flames

QI Xiang^{1,2,4}, ZHANG Jun¹, ZHANG Yu-peng¹, PAN Chun-xu^{1,3}, ZHONG Jian-xin^{2,4}

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

2. Faculty of Materials, Optoelectronics and Physics, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China;

3. Key Laboratory of Artificial Micro- and Nano-structures, Ministry of Education,
Wuhan University, Wuhan 430072, China;

4. Key Laboratory of Quantum Engineering and Micro-Nano Energy Technology,
Department of Education of Hunan Province, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China)

Abstract: The synthesized methods, growth mechanism, microstructures and physical-chemical properties of one-dimensional carbon nanomaterials (1D-CNMs), including carbon nanotubes and carbon nanofibers, prepared from ethanol flame were reviewed. With the characterization of SEM and TEM images, the well-alignment and nanoscale homojunctions of 1D-CNMs were also reviewed. The results show that the ethanol flame is an efficient process for synthesizing carbon nanotubes and carbon nanofibers, because of its safe fuel storage and simple combustion equipment. It is considered that the future research of 1D-CNMs should be focused on their special microstructures, performances and device building.

Key words: carbon nanotubes; carbon nanofibers; flames; ethanol; research progress

基金项目: 国家自然科学基金青年项目(51002129); 中国博士后科学基金资助项目(20100480068); 高等学校博士学科点专项科研基金资助课题(20070486016); “量子工程与微纳能源技术湖南省普通高等学校重点实验室”开放课题资助课题(09QNET08).

收稿日期: 2010-09-13; **修订日期:** 2010-12-05

通信作者: 潘春旭, 教授, 博士; 电话: 13971427502; 传真: 027-68752003; E-mail: expan@whu.edu.cn

碳纳米管自从 1991 年被 IJIMA^[1]发现以来,由于其独特的结构和优异的性能^[2],受到研究者的广泛关注。目前,已经有很多方法能够成功地制备出碳纳米管,如弧光放电法^[3]、激光蒸发法^[4]、化学气相沉积法^[5]和扩散火焰法^[6]等。其中,火焰法被认为是一种大规模制备碳纳米管和碳纳米纤维的有效方法^[7]。火焰法的原理是利用气态、液态或固态碳氢化合物,在火焰燃烧中分解出碳元素,在催化剂的作用下生长出碳纳米管或碳纳米纤维等一维碳纳米材料。在生长过程中,火焰一方面提供一维碳纳米材料生长所需要的温度,另一方面则作为碳源用来提供生长所需要的碳原子。与其他方法相比,火焰法具有实验设备简单,能源利用率高等诸多优点。通常,火焰法所采用的燃料为乙炔、乙烯或甲烷等气态燃料,但这些气态燃料的运输和储存较复杂,需要特制的燃烧装置。以乙醇为代表的液态燃料具有运输储存安全方便,能在简单设备中燃烧等特点,被成功地应用于合成一维碳纳米材料。本文作者主要介绍利用乙醇火焰制备一维碳纳米材料的各种方法,及其生长机理、微观结构、性能特征、阵列控制生长和纳米同质异构结的制备等。

1 一维碳纳米材料的火焰法制备

图 1 所示为乙醇火焰制备一维碳纳米材料的实验装置示意图。火焰是利用实验室用酒精灯燃烧液态无水乙醇(分析纯)获得;基板表面含有催化剂和催化剂颗粒。根据催化剂制备方法的不同,一维碳纳米材料的制备方法主要分为机械研磨抛光法、涂敷金属盐法和脉冲电镀法 3 种。

1.1 机械研磨抛光法

机械研磨抛光法是制备一维碳纳米材料最早的方法^[8-9]。基板含有 Ni 或 Fe 催化剂或催化剂前驱体,经过机械抛光处理,所含 Fe 或 Ni 的颗粒具有活性,能催化生长出碳纳米管或碳纳米纤维。本方法制备的一维碳纳米材料形貌各异,直径的分布也非常大。

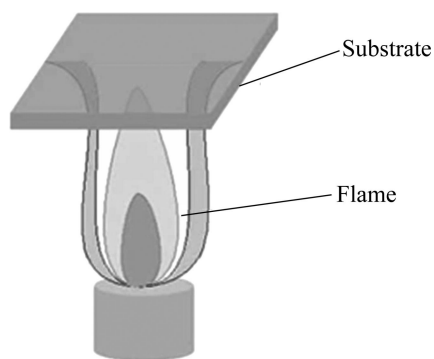


图 1 实验装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of experimental setup

这种方法的操作工艺很难控制。要想成功地制备一维碳纳米材料,火焰的尺寸、基板在火焰中的位置以及研磨和抛光的程度等都需要严格的控制。为了克服这些缺点改善制备工艺,一些新的方法又被开发出来。

1.2 涂敷金属盐法

涂敷金属盐法被认为是一种方便,快捷地大规模制备一维碳纳米材料的有效方法。通过简单地将含 Ni 或 Fe 的金属盐溶液涂敷在基板表面,就能成功地制备出碳纳米管或碳纳米纤维,金属盐在其中起到催化前驱体的作用。

尝试多种 Ni 和 Fe 的金属盐后发现,制备产物的形貌各异。初步认为,由于不同盐含有的不同元素导致碳纳米管和碳纳米纤维结构的不同。与硝酸盐和氯化盐相比,利用硫酸盐作为催化剂前驱体制得碳纳米管/碳纳米纤维的形貌更一致,直径分布也更均匀,如图 2 所示^[10]。

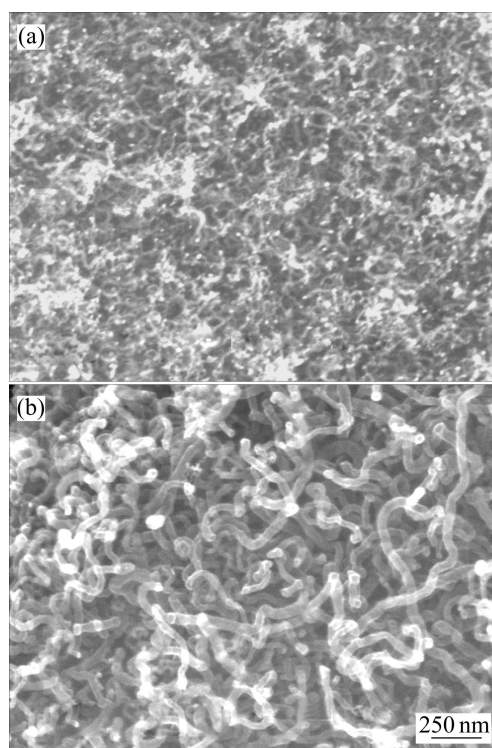


图 2 乙醇火焰制备一维碳纳米材料的 SEM 像^[10]

Fig.2 SEM images of one-dimension carbon nanomaterials from ethanol flames^[10]: (a) NiSO_4 -ethanol solution; (b) FeSO_4 -ethanol solution

与最初的机械研磨抛光法相比, 涂敷金属盐法具有很多优点: 1) 碳纳米管/碳纳米纤维的制备速度更快更有效(制备碳纳米管只需数秒钟, 制备碳纳米纤维只要 1 min); 2) 制备过程更简单, 操作更容易; 3) 适合的碳源更多; 4) 适合的基板也更多, 基板只需要经受住火焰温度即可。

1.3 脉冲电镀法

涂敷金属盐法虽然优点很多, 但仍然存在一些缺点, 如燃烧产物中催化剂的含量很高以及碳纳米管/碳纳米纤维的直径不能控制等。为了克服这些缺点, 实现碳纳米管/碳纳米纤维的直径大小可控, 本课题组采用电沉积金属 Ni 或 Fe 纳米晶催化剂的方法来制备碳纳米管和碳纳米纤维^[11-12]。即首先在金属基板表面采用换向脉冲电沉积技术形成一层 Ni 或 Fe 的纳米晶, 由于纳米晶的晶粒大小可以通过调整电沉积参数进行控制, 且具有较高的活性, 由此可以进一步实现碳纳米管/碳纳米纤维的直径可控制备。

2 一维碳纳米材料的微观结构特征

利用透射电镜(TEM)和高分辨透射电镜(HRTEM)仔细观察利用各种方法获得燃烧产物的微观结构发现, 乙醇火焰制备的一维碳纳米材料主要有两种: “空心”碳纳米管和“实心”碳纳米纤维。

与其他方法制备的常规碳纳米管相似, 乙醇火焰制备的“空心”碳纳米管是由多层石墨片层卷曲而形成的管状结构, 但是这些石墨片层不是很规整, 拥有很多缺陷, 如图 3(a)所示^[9]。

与“空心”碳纳米管相比, “实心”碳纳米纤维则是实心、非管状结构, 其内部微结构与非晶态碳类似, 是由小尺寸的石墨微晶无序的堆垛而成, 石墨片层呈现短程有序长程无序的特征, 如图 3(b)所示^[13]。

除了以上常见的两种微观形貌, 利用机械研磨抛光法获得的燃烧产物还具有很多特殊的形貌特征, 如单螺旋型、双螺旋型、带状、节状、疏松状和平直一螺旋混合型等。研究认为, 这些形貌独特的一维纳米材料的形成是由于在基板的预处理过程中, 机械研磨抛光获得的催化剂颗粒形貌各异, 且乙醇火焰的火焰宽区域和不稳定性等因素引起的。

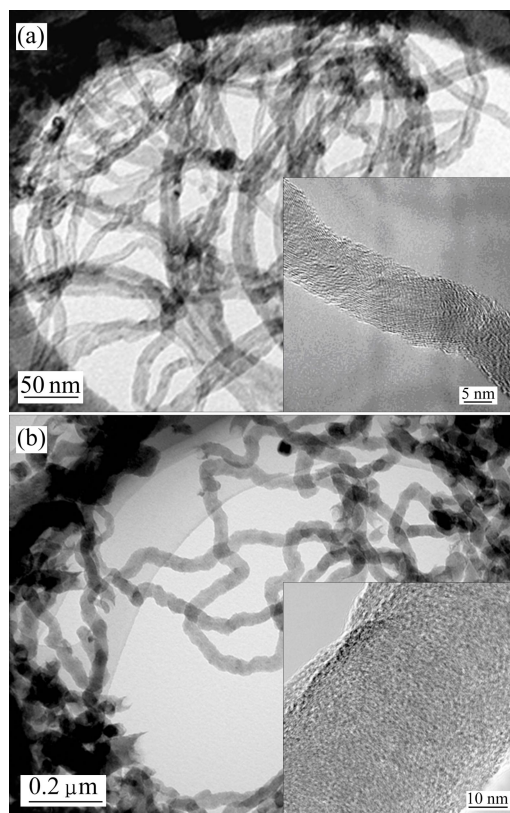


图 3 空心碳纳米管^[9]和实心碳纳米纤维^[13]的 TEM 和 HRTEM 像

Fig.3 TEM and HRTEM images of hollow-core carbon nanotubes (CNTs)(a)^[9] and solid-core carbon nanofibers (CNFs)(b)^[13]

3 一维碳纳米材料的生长机理

利用上述的各种制备方法, 发现基板表面的催化剂或者催化剂前驱体的特性直接决定燃烧产物的微观结构特征, 并有一个明显的规律, 即 Ni 元素倾向于生长“空心”碳纳米管, 而元素 Fe 倾向于生长“实心”碳纳米纤维。

文献[9]中分别对“空心”碳纳米管与平直“实心”碳纳米纤维的生长机理和过程进行较详细的描述。认为它们的生长与基板中 Ni 和 Fe 元素与碳的亲合力大小有关。一般认为, Ni 与碳元素之间的亲合力较小, 当碳原子沉积到含 Ni 的颗粒上时, 碳原子沿着颗粒表面的扩散速度远快于颗粒内部的扩散速度, 从而形成“空心”的碳纳米管; 而 Fe 与碳元素的亲合力较大, 当碳原子沉积到含 Fe 颗粒上时, 碳原子很容易沿着颗粒的内部扩散, 而形成“实心”的碳纳米纤维。

4 碳纳米管阵列的制备

碳纳米管阵列被认为在超强、超韧、导热等领域具有潜在的、极大的工程意义。阵列生长的关键因素主要体现在催化剂的制备和能量的给入方式。以乙醇作为火焰燃料,成功地利用拥挤生长机制和电场磁场辅助生长机制制备碳纳米管阵列。

4.1 拥挤生长法

“拥挤生长”机制经常被用来制备碳纳米管阵列。利用该机制曾偶然制备出碳纳米管阵列,即首先将基板通过研磨和酸腐蚀获得大量均匀的纳米量级的催化剂颗粒,然后在乙醇火焰中同时催化生长出的高密度碳纳米管,碳纳米管之间相互拥挤形成阵列^[14]。

显然仅通过这种简单的处理要重复和可控生长出阵列的碳纳米管是非常困难的。为了克服这些困难,利用在火焰周围较容易安装和放置电场磁场的特点,实现了可控制、易重复的大面积碳纳米管阵列的制备。

4.2 电场磁场辅助生长法

基于前文所述的涂敷金属盐法,通过外加较小的电场在乙醇火焰中形成稳定和均匀的电场分布,静电力对催化剂颗粒产生诱导作用,使得碳纳米管沿电场线方向定向可控生长,最终形成碳纳米管阵列,如图 4 所示^[15]。利用有限元建模模拟后发现:当增加一个静电场时,静电力对 CNTs 的生长多了一个牵引和约束作用,再加上碳原子的应力扩散和应力敏感性,使其倾向于沿电场线方向排列。另外,电场可能产生定向离子流,促进沿 CNTs 轴向的共价键的形成,提高碳纳米管的结晶度^[15-16]。

同时,通过在火焰周围外加一个较小的磁场,也成功地实现了碳纳米管的阵列生长。初步认为,这是外加磁场对碳纳米管有一个反向磁场的诱导力引起的^[17]。

5 一维碳基纳米同质异构结的制备

一维纳米异质结由于其多组分特征和独特的性能受到研究者的广泛关注。利用乙醇火焰设备及其燃烧产物微结构的特点,成功地合成两种特殊的全碳基一维碳纳米同质异构结。

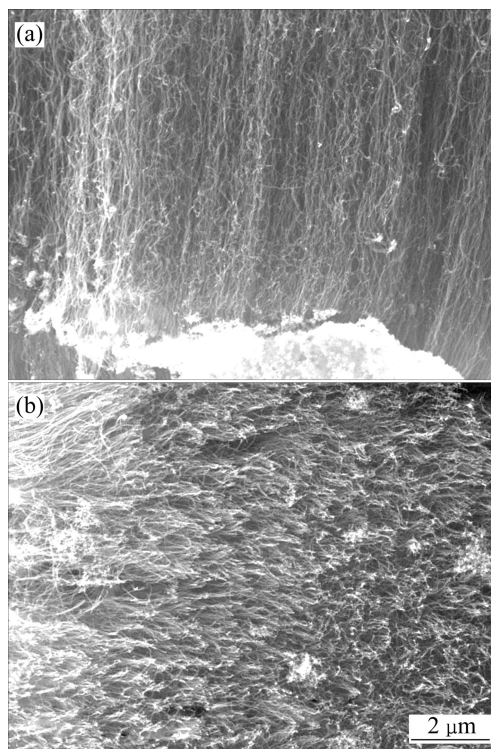


图 4 碳纳米管阵列的 SEM 像^[15]

Fig.4 SEM images of aligned CNTs^[15]: (a) Cross section; (b) Root

5.1 “有序-无序-有序-无序……”碳纳米管同质异构结

在碳纳米管的生长过程中施加一个外加电场可以有效地提高碳纳米管的晶化程度。当没有外加电场时,碳纳米管的微观结构不是很规整,表现为“鲑鱼骨”型特征;但如果存在一个很小的外加电场时,碳纳米管的微观结构将由“鲑鱼骨”转变为“直筒”型。由此通过施加一个“开-断”脉冲电场,获得具有“有序-无序-有序-无序……”同质异构结构的碳纳米管同质异构结^[18]。

5.2 “晶态-非晶态”碳纳米纤维同质异构结

由于碳纳米纤维具有很高的比表面积,在较低的温度下(1 000 °C)就能发生“非晶态”到“晶态”的石墨化转变^[19]。利用放电等离子体烧结(SPS)系统的快速加热、真空和低电压高能脉冲放电等特点,使得在“实心”碳纳米纤维(CNFs)头部产生等离子体放电并形成局部高温,导致 CNFs 从“非晶”-“晶态”的转变从头部开始沿着轴向逐步发展,并在其间形成了一个“晶态-非晶态”界面(见图 5^[20])。初步研究认为,通过调整 SPS 系统的脉冲电流的开启关断时间、烧结时间和温度等参数,可以有效地控制“晶态-非晶态”碳纳

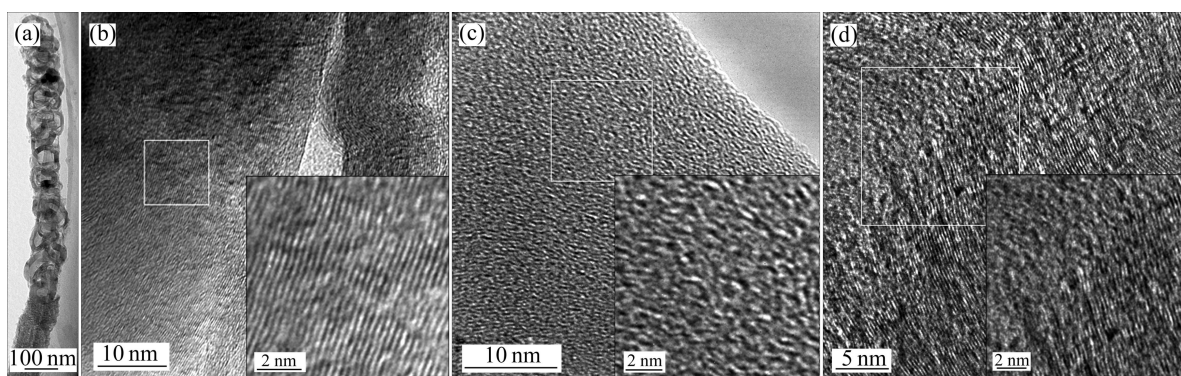


图 5 一维“晶态-非晶态”碳纳米米同质异构结的 TEM 像^[20]

Fig.5 TEM images of “crystalline-amorphous” carbon nanoscale heterojunction^[20]: (a) Individual junction; (b) Crystalline segment; (c) Amorphous segment; (d) Interface of junction

米纤维同质异构结的微观结构,从而调制其物理性能,初步研究表明其电输运行为表现为整流特征^[20]。

6 一维碳纳米材料的性能特征

6.1 “实心”碳纳米纤维的电化学性能

近年来,碳纳米管由于具有高导电性、化学稳定性好、比表面积大等优点被成功应用于电化学电容器的电极材料^[21-22]。

图 6 所示为火焰法制得“实心”碳纳米纤维和 CVD 法制得碳纳米管在不同的扫描速度下获得的 CV 曲线和恒电电流的充放电曲线^[23]。对比两种碳纳米材料的电化学性能可以发现,火焰法制得的“实心”碳纳米纤维的功率密度和比电容高得多。研究表明,实心碳纳米纤维表面的微孔结构有利于电解质离子的进入,而且小尺寸空隙使得离子中心与电极表面的距离更近。另外,碳纳米纤维表面无序结构上吸附有丰富的化学功能团,而这些功能团贡献 59.3% 的比电容。

6.2 “空心”碳纳米管的荧光性能

碳纳米管的荧光性能由于其在超微光学器件的潜在应用,越来越受到研究者的重视^[24]。然而制得注意的是,目前,大部分关于荧光的研究都主要集中在单壁碳纳米管上,对于多壁碳纳米管的荧光特别是低温荧光更是知之甚少。

系统研究火焰法制备的“空心”碳纳米管在不同温度下的荧光性能发现(见图 7^[24]):在低于 240 K 温度下,可观察到一个处于 1 200~1 400 nm 的宽波段荧光峰;而在 240 K 时,荧光峰先是反常增强而后又快速淬灭。另外,将样品暴露于氧化性气氛中,这种低温

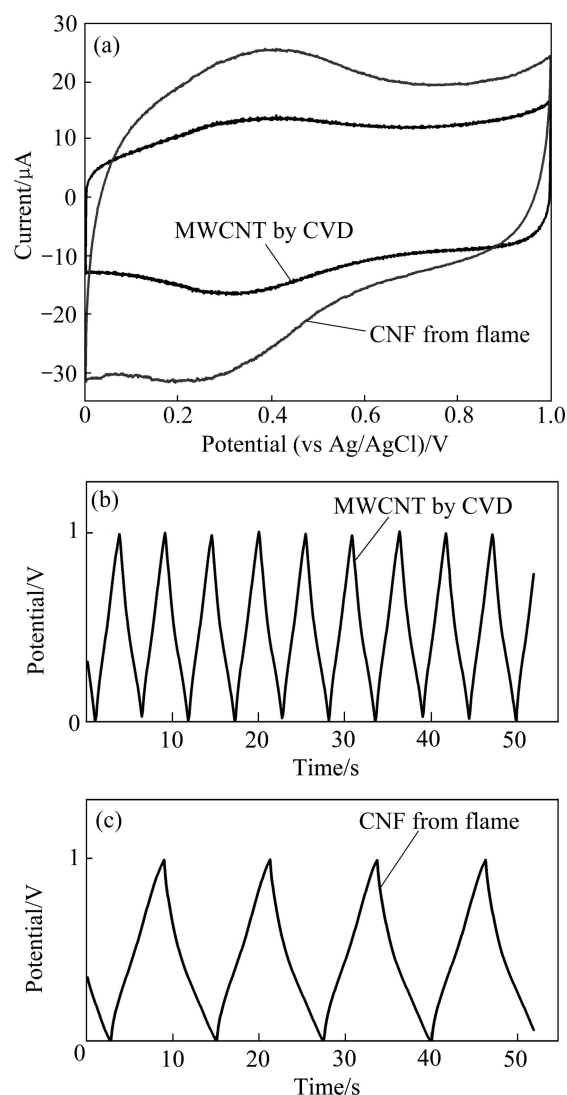


图 6 乙醇火焰法制备的碳纳米纤维和 CVD 法制备的碳纳米管的 CV 曲线和即时放电曲线^[23]

Fig.6 CV curves(a) and chronopotentiograms of multi-walled CNTs (MWCNTs) from CVD(b) and CNFs from ethanol flames(c)^[23]

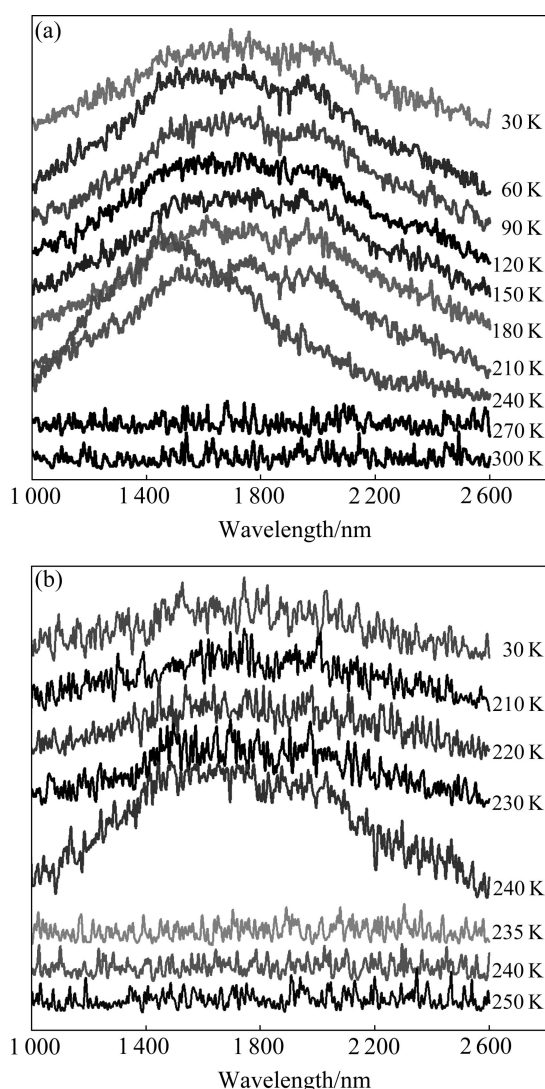


图7 乙醇火焰法制备的碳纳米管在不同温度下的荧光光谱^[24]

Fig.7 Photoluminescence (PL) spectra of CNTs from ethanol flames at variant temperatures(a) and after recovered in drying air for several days(b)^[24]

荧光现象可以得到恢复。使用和理论计算表面吸附在碳纳米管表面缺陷处的化学功能团是这种荧光现象形成的根本原因。这种独特的现象在光电、气体传感器和低温温度计方面可能有潜在的应用。

7 结语

火焰法具有技术设备简单, 操作方便, 经济实用, 能源利用率高等特点。在一维碳纳米材料的生长过程中, 火焰同时提供碳纳米材料生长所需要的温度和碳原子。通过合理有效地控制制备工艺, 预期可以利用

乙醇火焰实现富勒烯、石墨烯和金刚石等多种纳米炭质结构的成功制备。

由于碳纳米管和碳纳米纤维等一维碳纳米材料的生长过程是在大气中进行, 容易受到碳源供应不稳定、火焰不稳定等因素的影响, 导致燃烧产物(碳纳米管和碳纳米纤维)具有许多独特的结构特征, 如缺陷多、表面化学功能团多和容易分散等。这些特殊结构也带来特殊的物理化学性能。进一步深入的研究将会使其在电子、超级电容器、超微光学器件以及光电和气体传感器等领域有着广阔的应用前景。

REFERENCES

- [1] IJIMA S. Helical microtubules of graphitic carbon[J]. *Nature*, 1991, 354: 56–58.
- [2] HARRIS P J F. Carbon nanotubes and related structures: new materials for the 21st century[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 1999.
- [3] EBBESEN T W, AJAYAN P M. Large-scale synthesis of carbon nanotubes[J]. *Nature*, 1992, 358(6383): 220–222.
- [4] THESS A, LEE R, NIKOLAEV P, DAI H J, PETIT P, ROBERT J, XU C H, LEE Y H, KIM S G, RINZLER A G, COLBERT D T, SCUSERIA G E, TOMANEK D, FISCHER J E, SMALLEY R E. Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes[J]. *Science*, 1996, 273(5274): 483–487.
- [5] 朱宏伟, 慈立杰, 梁吉, 魏秉庆, 徐才录, 吴德海. 浮游催化法半连续制取碳纳米管的研究[J]. *新型炭材料*, 2000, 15(1): 48–52.
ZHU Hong-wei, CI Li-jie, LIANG Ji, WEI Bing-qing, XU Cai-lu, WU De-hai. Study on semi-continuous preparation of carbon nanotube by floating catalyst method[J]. *New Carbon Materials*, 2000, 15(1): 48–52.
- [6] YUAN L M, LI T X, SAITO K. Growth mechanism of carbon nanotubes in methane diffusion flames[J]. *Carbon*, 2003, 41(10): 1889–1896.
- [7] 杨全红. “纳米”-碳质材料研究的新视角—Carbon2004 参会有感[J]. *新型炭材料*, 2004, 19(3): 161–165.
YANG Quan-hong. New insights into carbon research—A brief report on Carbon 2004 [J]. *New Carbon Materials*, 2004, 19(3): 161–165.
- [8] PAN C X, XU X R. Synthesis of carbon nanotubes from ethanol flame[J]. *Journal of Materials Science Letters*, 2002, 21(15): 1207–1209.
- [9] PAN C X, LIU Y L, CAO F, WANG J B, REN Y Y. Synthesis and growth mechanism of carbon nanotubes and nanofibers from ethanol flames[J]. *Micron*, 2004, 35(6): 461–468.
- [10] QI X, ZHANG J, PAN C X. A novel process for high-efficient synthesis of one-dimensional carbon nanomaterials from flames[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2008,

- 24(4): 603–607.
- [11] LIU Y L, FU Q, PAN C X. Synthesis of carbon nanotubes on pulse plated Ni nanocrystalline substrate in ethanol flames[J]. Carbon, 2005, 43(11): 2264–2271.
- [12] 刘曰利, 潘春旭. 脉冲电镀镍纳米晶基板上碳纳米管和碳纳米纤维的火焰法合成[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(6): 979–984.
- LIU Yue-li, PAN Chun-xu. Synthesis of carbon nanotubes and carbon nanofibers on pulse plated Ni nanocrystalline substrate in ethanol flames[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14(6): 979–984.
- [13] LIU Y L, PAN C X, WANG J B. Raman spectra of carbon nanotubes and nanofibers prepared by ethanol flames[J]. Journal of Materials Science, 2004, 39(3): 1091–1094.
- [14] PAN C X, BAO Q L. Well-aligned carbon nanotubes from ethanol flame[J]. Journal of Materials Science Letters, 2002, 21(24): 1927–1929.
- [15] BAO Q L, PAN C X. Electric field induced growth of well aligned carbon nanotubes from ethanol flames[J]. Nanotechnology, 2006, 17(4): 1016–1021.
- [16] BAO Q L, ZHANG H, PAN C X. Simulation for growth of multi-walled carbon nanotubes in electric field[J]. Computational Materials Science, 2007, 39(3): 616–626.
- [17] ZHANG J, PAN C X. Magnetic-field-induced synthesis of well-aligned carbon nanotubes from flames and their growth mechanism[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2008, 112(35): 13470–13474.
- [18] BAO Q L, ZHANG H, PAN C X. Electric-field-induced microstructural transformation of carbon nanotubes[J]. Applied Physics Letters, 2006, 89(6): 063124.
- [19] QI X, RUAN X F, PAN C X. Graphitization of solid carbon nanofibers at an unexpectedly low temperature [J]. Materials Letters, 2007, 61(21): 4272–4275.
- [20] QI X, BAO Q L, LI C M, GAN Y, SONG Q L, PAN C X, TANG D Y. Spark plasma sintering-fabricated one-dimensional nanoscale “crystalline-amorphous” carbon heterojunction[J]. Applied Physics Letters, 2008, 92(11): 113113.
- [21] CHEN J H, LI W Z, WANG D Z, YANG S X, WEN J G, REN Z F. Electrochemical characterization of carbon nanotubes as electrode in electrochemical double-layer capacitors[J]. Carbon, 2002, 40(8): 1193–1197.
- [22] PEIGNEY A, LAURENT C, FLAHAUT E, BACSA R R, ROUSSET A. Specific surface area of carbon nanotubes and bundles of carbon nanotubes[J]. Carbon, 2001, 39(4): 507–514.
- [23] BAO Q L, BAO S J, LI C M, QI X, PAN C X, ZANG J F, LU Z S, LI Y B, TANG D Y, ZHANG S, LIAN K. Supercapacitance of solid carbon nanofibers made from ethanol flames[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2008, 112(10): 3612–3618.
- [24] BAO Q L, ZHANG J, PAN C X, LI J, LI C M, ZANG J F, TANG D Y. Recoverable photoluminescence of flame-synthesized multiwalled carbon nanotubes and its intensity enhancement at 240 K[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2007, 111(28): 10347–10352.

(编辑 李艳红)