



溶剂热法合成碳纳米材料

朱永春 钱逸泰*

(合肥微尺度物质科学国家实验室, 中国科学技术大学化学系, 合肥 230026)

摘要: 本文综述了溶剂热法合成多种碳纳米管、纳米电缆、纳米棒、纳米球和纳米空心锥的研究现状。350 °C 下用金属钾还原六氯代苯, 在用不同催化剂时, 可分别得到碳纳米管和碳球, 碳球的形成可以解释为石墨层的微条卷曲而成。600 °C 下金属镁还原乙醇得到了竹节状和 Y-型碳纳米管。500 °C 下还原四氯化碳和碳酸钠可得到平均直径为 100 nm 的碳纳米管。700 °C 下金属锌还原乙醚制成了左右螺旋型交织的碳纳米管。在硫的存在下, 200 °C 以下二茂铁热解成非晶碳纳米管和 Fe/非晶碳纳米同轴电缆。

关键词: 溶剂热法合成; 碳纳米材料; 碳纳米管; 多种形貌

中图分类号: O611.4; O613.71

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2008)04-0499-06

Solvothermal Synthesis of Carbon Nanomaterials

ZHU Yong-Chun QIAN Yi-Tai*

(Hefei National Laboratory for Physical Sciences at Microscale and Department of Chemistry,
University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

Abstract: Carbon nanomaterials with different morphologies were fabricated by solvothermal route, including various nanotubes, nanocables, nanorods, nanospheres and nanocones. Typically, when hexachlorobenzene was reduced by potassium at 350 °C using different catalysts, nanotubes or spheres were prepared. It was assumed that the formation of spheres could be explained as curving of many small graphite fragments. Bamboo-shaped and Y-junction carbon nanotubes were synthesized through reduction of ethanol by magnesium at 600 °C. When Na_2CO_3 and CCl_4 were reduced by magnesium at 500 °C, carbon nanotubes with average diameter of 100 nm were obtained. Some double-helically coiled carbon nanotubes were detected by reducing ethyl ether with metallic zinc at 700 °C. Assisted by sulfur, amorphous carbon nanotubes and Fe/C coaxial nanocables from ferrocene were obtained at 200 °C.

Key words: solvothermal synthesis; carbon nanomaterials; carbon nanotubes; different morphologies

0 引言

自从碳纳米管^[1]被发现之后, 碳纳米材料的研究成为一个重要且广泛开展的课题。在合成多种形貌的碳材料和探索它们的应用方面, 人们做了大量

的研究工作。

制备碳纳米管的主要方法有电弧法^[2-5]、激光烧灼法^[6,7]、化学气相沉积法(CVD)^[8]、催化热解法^[9,10]、水热法^[11]和固态交换反应^[12]等。人们还利用有机金属前驱体热解^[13]、热化学沉积^[14]得到了 Y 型碳纳米管,

收稿日期: 2007-12-24。收修改稿日期: 2008-03-11。

国家 973 计划(No.2005CB623601)和国家自然科学基金(No.20431020)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: yqtian@ustc.edu.cn

第一作者: 朱永春, 女, 30 岁, 博士后; 研究方向: 无机纳米材料的合成及性能研究。

用 CVD 法得到了螺旋状碳纳米管^[15]。用 1,4-偶氮二异丁基腈作碳源,以载有催化剂 Co 的多孔 Al_2O_3 膜作模板,用化学气相沉积法在较低温度(600 °C)下方便地制得了单分散的竹节状碳纳米管有序阵列^[16]。微波电子回旋共振—化学气相沉积(ECR-CVD)法^[17]、流动催化法^[18]、CVD 法^[19,20]等被用来合成了无定形碳纳米管。随着对碳纳米管研究的深入,人们对其结构方面的认识也逐渐成熟。王恩哥研究小组用微波 CVD 的方法在针尖上合成了一种管状石墨锥^[21],它有和碳纳米管相似的微结构但完全不同的形貌。除纳米管外,人们还用热解复合物^[22]、利用氧化物催化碳化^[23]、通过两性的含碳材料与尿素反应热处理^[24]、模板热解纤维素^[25]等多种方法来制备碳空心球。用电弧放电法^[26]、CVD^[27]、模板法^[28]和电子束激光法^[29]等合成了碳纳米棒。用 CVD^[30]、热灯丝辅助溅射^[31]、模板辅助^[32]等方法合成碳纳米纤维。

近些年溶剂热方法被用来合成多种形貌的碳纳米材料。赵东元课题组用中间体沥青在甲苯中 200 °C 反应,通过控制共聚物模板-聚丙二醇与环氧乙烷的加聚物 P123($M_w=5\,800$, $\text{EO}_{20}\text{-PO}_{70}\text{-EO}_{20}$) 的浓度,合成了几种碳形貌:球形、洋葱状和扭曲的绳状结构^[33]。刘应亮课题组还用醋酸镁和聚乙二醇在乙醇溶液中 600 °C 合成了由许多纳米片聚集的花状结构^[34]。

本文综述了近几年用溶剂热方法合成多种碳纳米管、纳米电缆、纳米棒、纳米球和纳米空心锥等碳纳米材料的研究状况,并展望了碳材料的溶剂热合成仍需深入研究的问题。

1 溶剂热方法合成多种碳纳米管

1998 年用金属钠还原 CCl_4 通过溶剂热方法获得金刚石,所提出的反应路线受传统的有机合成 Wurtz 反应的启示^[35]。这一结果启发我们可以找到一种用来合成碳纳米管的碳源,碳原子本身是平面六边形构型。选用六氯代苯为碳源,在 350 °C 苯为溶剂,金属钾使六氯代苯脱氯,在 Ni/Co 催化剂作用下生成了多壁碳纳米管^[36],所得纳米管的管壁是由结晶良好的石墨层构成。由于六氯代苯中碳原子的排列与构成碳纳米管的石墨层在几何构型上的相似性,这样就在一个相对低温的苯热环境中生长了多壁碳纳米管。图 1 是所得碳纳米管的 TEM 照片,纳米管的外径 40 nm 左右,内径 20 nm 左右,长度大约 1 200 nm。在相同的苯热条件下,当采用金属

Pd 作催化剂,获得了超微碳球,部分碳球具有空心结构^[37],碳球的形成可以解释为石墨层的微条卷曲而成。包信和研究组在不用苯做溶剂的情况下,用金属钠来还原六氯代苯,160 °C 合成了非晶多孔碳,随后在 1 400 °C 以上退火得到了结晶的碳空心球^[38]。

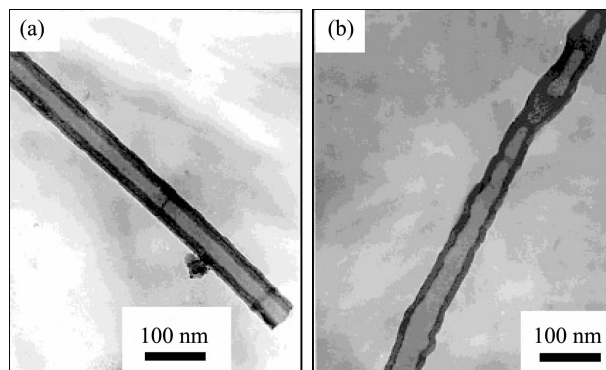
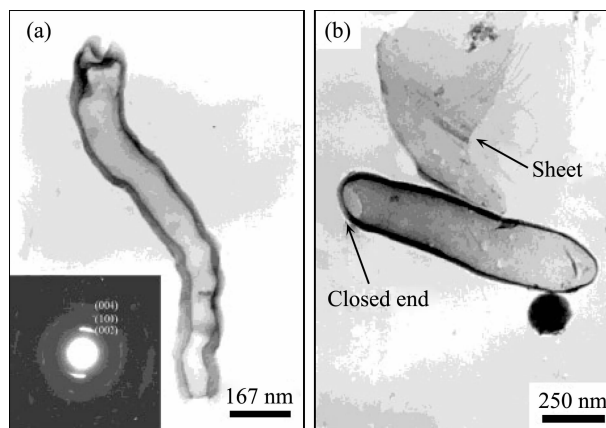


图 1 多壁碳纳米管的 TEM 照片

Fig.1 TEM image of multiwall carbon nanotube

目前溶剂热路线制备碳纳米管中,多数采用碱金属钠或钾作还原剂,而钠和钾化学性质比较活泼,对实验操作要求苛刻,因此需寻找温和的还原剂。一种方法是采取中间还原反应路线。选碱土金属镁为还原剂,镁粉首先与碳酸钠反应产生碳和中间还原剂钠,接着金属钠和四氯化碳反应生成碳和氯化钠,在 500 °C 制备了平均直径为 100 nm 的碳纳米管^[39],其直径远大于之前文献报道^[40,41]的碳纳米管直径 (1~4 nm)。碳纳米管的 TEM 照片如图 2 所示,可观察到碳纳米管中没有包含固体颗粒,而纳米管常常与一些大的石墨片共存,表明纳米管的生成符合螺旋卷曲机理。



(a) a typical nanotube with two open ends (SAED for the nanotube in the inset); (b) a carbon nanotube with two closed ends

图 2 纳米管的 TEM 照片

Fig.2 TEM images of carbon nanotubes

以镁为还原剂,采用醇热还原技术合成出了碳纳米管。以乙醇为碳源和溶剂,600 ℃下制备了大量竹节状的碳纳米管^[42],化学反应可描述为: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{Mg} \rightarrow 2\text{C} + \text{MgO} + 3\text{H}_2$ 。典型碳纳米管的 FESEM 和 TEM 照片如图 3a 所示,纳米管的直径大约为 50 nm,呈竹节状,观察的结果与 Lee 等^[43]用 CVD 法制备的竹节状碳纳米管的研究结果一致。此外,还发现了一些 Y 型的碳纳米管,如图 3b 所示。同样以乙醇作碳源和溶剂,刘应亮课题组用储氢合金 LaNi_5 作催化剂,在 500 ℃下反应合成了碳微球,其中产物里还含有纺锤形碳球^[44]。

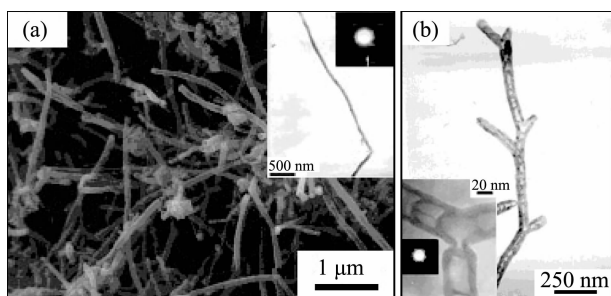


图 3 (a)碳纳米管的 FESEM 照片,插图是竹节状碳纳米管的 TEM 照片和电子衍射照片;(b)典型的 Y 型碳纳米管的 TEM 照片和结合部位的选区电子衍射照片

Fig.3 (a) FESEM image of carbon nanotubes, (inset) TEM image of a typical bamboo shaped carbon nanotube and SAED pattern of the carbon nanotube; (b) TEM micrograph of a typical Y-junction carbon nanotube and the junction diffraction pattern

以无水乙醚为碳源,金属锌为还原剂,700 ℃下反应,制备了螺旋状碳纳米管^[45],典型的螺旋状碳纳米管的 TEM 照片如图 4a 所示,管的直径在 50 nm 左右,有趣的是样品中观察到了左右螺旋型交织的双螺旋碳纳米管(图 4b)和弹簧状纳米管(图 4c)。在形成螺旋状碳纳米管的过程中,由金属锌和乙醚进行氧化还原反应生成的氧化锌纳米颗粒起到了催化剂的作用,而由乙醚经过脱氧脱氢过程生成的二聚碳 C_2 成为能否形成螺旋管的关键。Hou 等人用 CVD 法热解吡啶或甲苯与 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 的混合物时也得到了螺旋状碳纳米管,但并没有报道左右螺旋型交织的双螺旋管^[15]。

在硫的存在下,200 ℃以下二茂铁热解成非晶碳纳米管和 Fe/非晶碳纳米同轴电缆^[46]。在苯热条件下当二茂铁和硫的物质的量比为 1:2 时,二茂铁分

解制备了非晶碳纳米管(图 5a),碳纳米管直径 50 nm,壁厚 10 nm;当调节二茂铁和硫的物质的量比为 1:1 时,可得到 Fe/非晶 C 同轴纳米电缆,图 5b 是碳包铁同心纳米电缆的 HRTEM 和 ED 照片,这些碳包铁同轴纳米电缆中铁芯的直径大约在 20 nm,外面包裹的碳层的厚度不到 20 nm,可以看到包裹的

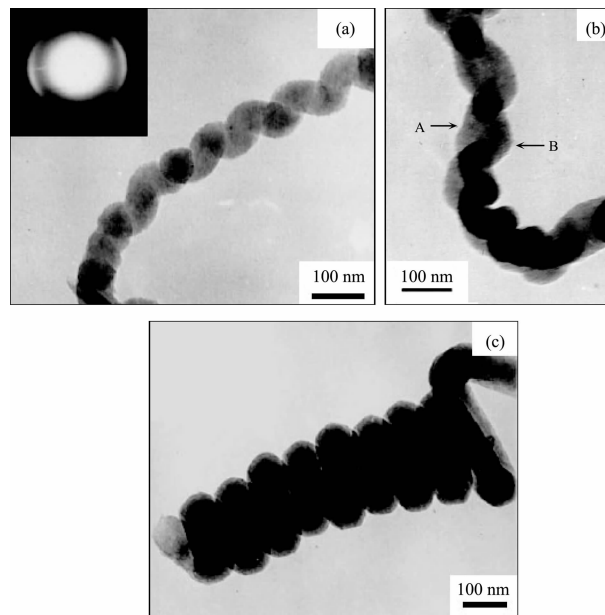


图 4 (a)典型的螺旋状纳米碳管的 TEM 照片,插图为其的选区电子衍射照片;(b)左右螺旋型交织的双螺旋碳纳米管的 TEM 照片;(c)弹簧状螺旋纳米管的 TEM 照片

Fig.4 (a) a typical helically coiled carbon nanotube (SAED pattern of the HCNT in the inset); (b) TEM image of double-helical coils; (c) TEM image of spring-like coil carbon nanotube

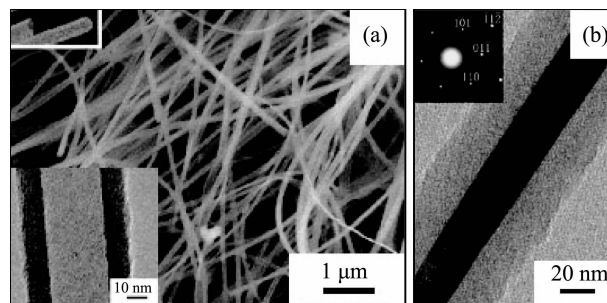


图 5 (a)非晶碳纳米管的 FESEM 照片,左下插图是非晶碳管的 HRTEM 照片;(b)碳包铁同心纳米电缆的 HRTEM 和 ED 照片

Fig.5 (a) FESEM image of the as-obtained amorphous CNTs, the inset is HRTEM image of an amorphous CNT; (b) HRTEM image of Fe/C coaxial nanocables, the inset is the ED pattern of Fe in the core

碳层是无定形结构,纳米电缆的铁芯结晶良好。

2 溶剂热法合成其他多种形貌的碳纳米材料

选用正丁醇为碳源,镁粉为还原剂,在 500 °C 合成了碳空心锥^[47],如图 6 所示。碳空心锥的端口为开口形状,端口直径约为 100~600 nm,空心锥的高度为 500~1 500 nm,在实验中也发现了一些枝状连接的碳空心锥,大部分碳空心锥在其端口或连接处包含固态的碳粒子,碳空心锥的形成与包含固态的碳粒子有关。

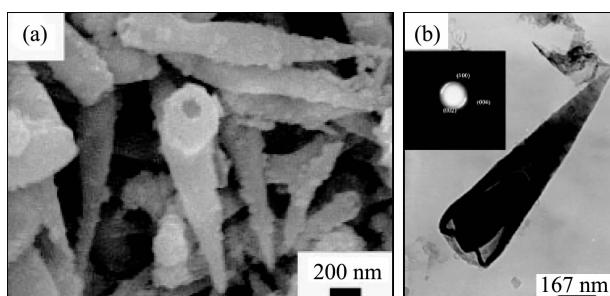


图 6 (a) 碳空心锥的 FESEM 照片;(b) 典型碳空心锥的 TEM 照片,插图是该空心锥的选区电子衍射照片

Fig.6 (a) FESEM image of hollow carbon cones; (b) TEM image of a typical hollow carbon cone, inset is the SAED pattern of the hollow carbon cone

以 C_6H_6 和 C_5H_6 为碳源,在 600 °C 时,Fe 和 Mg 的共催化下,得到了碳纳米棒,并且在产品中有 40% Y 型碳纳米棒^[48]。图 7a,b 是纳米棒的 FESEM 照片和 Y 型碳纳米棒的 TEM 照片,纳米棒的直径为 200~350 nm,长几微米, C_5H_6 和 C_6H_6 的反应物量分别为 10 mL 和 5 mL 时,碳纳米棒的产率最大,而当不加催化剂时不会产生碳纳米棒。

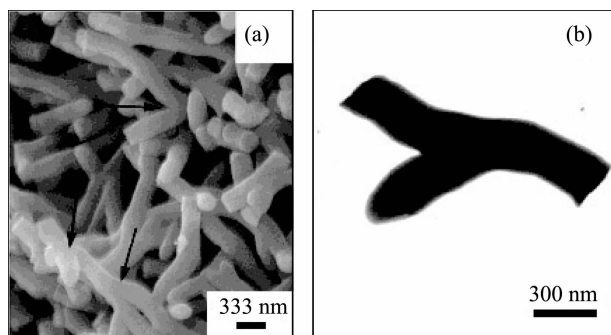


图 7 (a) 纳米棒的 FESEM 照片;(b) Y 型碳纳米棒的 TEM 照片

Fig.7 (a) FESEM image of nanorods; (b) TEM image of a typical Y-junction carbon nanorod

以铁为催化剂,在不同温度下热解乙二醇单乙基醚,得到了碳纳米带等不同碳纳米结构^[49];在 650 °C 得到了碳同轴纳米电缆,其 TEM 照片如图 8a 所示,外部的纳米管的结晶好于内部的纳米线,内部线的直径约 50~140 nm,外部碳管的壁厚约 3~16 nm;700 °C 得到了分枝的碳纳米带,其 TEM 照片如图 8b 所示;而在 700 °C 以 Pb 代替 Fe 为催化剂时,得到了一种海胆状碳结构(图 8c)。

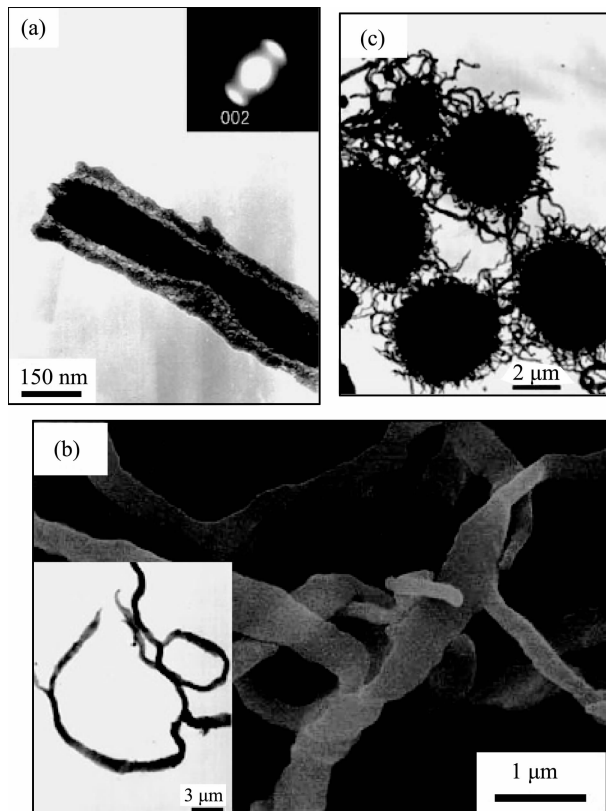


图 8 (a) 碳同轴纳米电缆的 TEM 照片;(b) 分枝的碳纳米带的 FESEM 和 TEM 照片;(c) 海胆状碳结构的 TEM 照片

Fig.8 (a) TEM images of the carbon nanocables; (b) FESEM and TEM images of the branched carbon nanobelts; (c) TEM image of the urchin-like nanostructures

采用金属 Zn 催化热解丙酮,600 °C 制备了橄榄状碳微米球^[50],其 FESEM 照片和 TEM 照片如图 9 所示。微球的长径约 3~4 μm,中间部分的短径约 1.5~2 μm。在制备过程中,超声预处理是一个重要的环节,超声处理促进了丙酮分子由酮式向烯醇式的转化,为下一步的聚合反应提供了必需数量的烯醇式丙酮分子作为单体,在热解反应的同时,由于聚合反应生成的长链多元醇的空间结构而产生位阻效应,导致了热解后的碳原子的结合不再是随机的,而

是有选择性的,使得在各个方向的生长速度不再相同,最终形成了有长短径之分的橄榄状碳球。

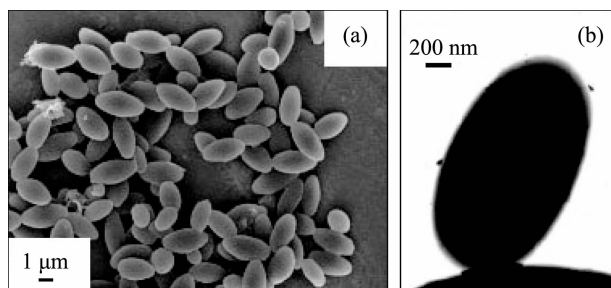


图9 橄榄状碳微米球的(a) FESEM 和(b) TEM 照片

Fig.9 (a) FESEM image and (b) TEM image of olivary carbon particles

用 CS_2 为碳源和硫源,氯化汞为汞源,750 $^{\circ}\text{C}$ 反应,利用高温下生成的汞微小液滴与二硫化碳反应的逐层包覆硫化机制获得多层硫化汞/碳核壳结构,最后用硝酸溶解硫化汞获得了多层碳空壳结构^[5],图10是多层碳空壳结构的 FESEM 和 TEM 照片,空心球的外径为 0.70~1.00 μm ,内径为 0.40~0.60 μm 。

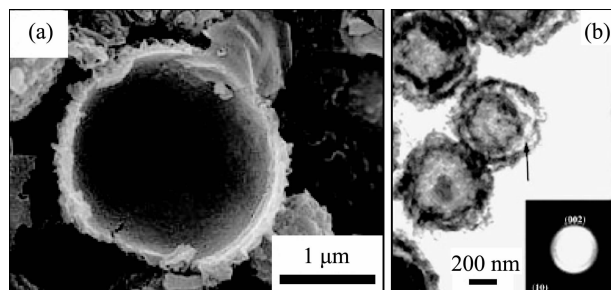


图10 (a) 破损球壳的 FESEM 照片;(b) 多层碳空壳结构的 TEM 照片及 SAED 照片

Fig.10 (a) FESEM image of a large broken hollow sphere;
(b) TEM image of multi-shell carbon microspheres,
the inset is the ED pattern of microspheres

通过溶剂热法合成了多种碳纳米管、纳米电缆、纳米棒、纳米球和纳米空心锥等碳纳米材料,但溶剂热法合成碳材料仍有许多研究需要深入:如左右螺旋碳纳米管的可控选择合成;碳纳米管的性能,特别是催化性能、电学性能的研究。当然,金刚石的溶剂热合成仍需要探索。

参考文献:

- [1] Iijima S. *Nature*, **1991**,**354**(6348):56~58
- [2] Ebbesen T W, Ajayan P M. *Nature*, **1992**,**358**(6383):220~222
- [3] Bethune D S, Kiang C H, Devries M S, et al. *Nature*, **1993**, (6430):605~607
- [4] Sugai T, Yoshida H, Shimada T, et al. *Nano Lett.*, **2003**,**3**(6): 769~773
- [5] Li X S, Zhu H W, Jiang B, et al. *Carbon*, **2003**,**41**(8):1664~1666
- [6] Thess A, Lee R, Nikolaev P, et al. *Science*, **1996**,**273**(5274): 483~487
- [7] Dai H, Rinzler A G, Nikolaev P, et al. *Chem. Phys. Lett.*, **1996**,**260**(3~4):471~475
- [8] Peigney A, Coquay P, Flahaut E, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2001**,**105**(40):9699~9710
- [9] Joseyacamán M, Mikyoshida M, Rendon L, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **1993**,**62**(6):657~659
- [10] Yuan Z H, Huang H, Fan S S, et al. *Chem. Phys. Lett.*, **2001**,**345**(1~2):39~43
- [11] Moreno J M C, Yoshimura M. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**,**123** (4):741~742
- [12] O' Loughlin J L, Kiang C H, Wallace C H, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2001**,**105**(10):1921~1924
- [13] Rao C N R, Govindaraj A. *Accounts. Chem. Res.*, **2002**,**35** (12): 998~1007
- [14] Ting J M, Chang C C. *Appl. Phys. Lett.*, **2002**,**80**(2):324~325
- [15] Hou H Q, Jun Z, Weller F, et al. *Chem. Mater.*, **2003**,**15** (16):3170~3175
- [16] BAO Jian-Chun (包建春), WANG Ke-Yu (王克宇), XU Zheng (徐正), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2002**,**18**(11):1097~1100
- [17] Tsai S H, Chiang F K, Tsai T G, et al. *Thin Solid Films*, **2000**,**366**(1~2):11~15
- [18] Ci L J, Zhu H W, Wei B Q, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2003**, **205**(1~4):39~43
- [19] Nishino H, Yamaguchi C, Nakaoka H, et al. *Carbon*, **2003**, **41**(11):2165~2167
- [20] Nishino H, Nishida R, Matsui T, et al. *Carbon*, **2003**,**41**(14): 2819~2823
- [21] Zhang G Y, Jiang X, Wang E G. *Science*, **2003**,**300**(5618): 472~474
- [22] Tamai H, Sumi T, Yasuda H. *J. Colloid. Interf. Sci.*, **1996**, **177**(2):325~328
- [23] Wang Z L, Yin J S. *Chem. Phys. Lett.*, **1998**,**289**(1~2):189~192
- [24] Esumi K, Eshima S, Murakami Y, et al. *Colloid Surface A*, **1996**,**108**(1):113~116
- [25] Herring A M, Mckinnon J T, McCloskey B D, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**,**125**(33):9916~9917
- [26] Liu Y Q, Hu W P, Xie S S, et al. *Chem. Phys. Lett.*, **2000**, **331**(1):31~34
- [27] Thien-Nga L, Hernadi K, Forro L. *Adv. Mater.*, **2001**,**13**(2): 148~150

- [28] Kleitz F, Choi S H, Ryoo R. *Chem. Comm.*, **2003**, (17):2136~2137
- [29] Chen K H, Wu C T, Hwang J S, et al. *J. Phys. Chem. Solids*, **2001**, **62**(9~10):1561~1565
- [30] Sharon M, Pradhan D. *J. Nanosci Nanotechnol*, **2005**, **5**(10):1718~1720
- [31] Tu J P, Zhu L P, Hou K, et al. *Carbon*, **2003**, **41**(6):1257~1263
- [32] Kamimura K, Matsumoto Y, Oo M T, et al. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **2000**, **340**:713~717
- [33] Yan Y, Yang H F, Zhao D Y, et al. *Carbon*, **2007**, **45**(11):2209~2216
- [34] Xiao Y, Liu Y L, Cheng L Q, et al. *Carbon*, **2006**, **44**(8):1589~1591
- [35] Li Y D, Qian Y T, Liao H W, et al. *Science*, **1998**, **281**(5374):246~247
- [36] Jiang Y, Wu Y, Qian Y T, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, **122**(49):12383~12384
- [37] JIANG Yang(蒋 阳). *Thesis for the Doctorate of University of Science and Technology of China*(中国科学技术大学博士论文). **2001**.
- [38] Hu G, Ma D, Bao X H, et al. *Chem. Commun.*, **2002**, (17):1948~1949
- [39] Liu J W, Shao M W, Qian Y T, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2003**, **107**(26):6329~6332
- [40] Yasuda A, Kawase N, Mizutani W. *J. Phys. Chem. B*, **2002**, **106**(51):13294~13298
- [41] Campbell P M, Snow E S, Novak J P. *Appl. Phys. Lett.*, **2002**, **81**(24):4586~4588.
- [42] Liu J W, Shao M W, Qian Y T, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, **125**(27):8088~8089
- [43] Lee C J, Park J. *J. Phys. Chem. B*, **2001**, **105**(12):2365~2368
- [44] Mi Y Z, Liu Y L, Yuan D S, et al. *Chem. Lett.*, **2005**, **34**(6):846~847
- [45] Luo T, Liu J W, Qian Y T, et al. *Carbon*, **2005**, **43**(4):755~759
- [46] Luo T, Chen L Y, Qian Y T, et al. *Carbon*, **2006**, **44**(13):2844~2848
- [47] Liu J W, Lin W J, Qian Y T, et al. *Carbon*, **2004**, **42**(3):669~671
- [48] Zou G F, Lu J, Qian Y T, et al. *Inorg. Chem.*, **2004**, **43**(17):5432~5435
- [49] Xi G C, Zhang M, Qian Y T, et al. *Carbon*, **2006**, **44**(4):734~741
- [50] Luo T, Gao L S, Qian Y T, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2005**, **109**(32):15272~15277
- [51] Shen J M, Li J Y, Qian Y T, et al. *Carbon*, **2006**, **44**(1):190~193