

新疆煤基碳纳米管的调控制备

吴 霞 王鲁香 刘 浪 贾殿赠*

(清洁能源材料与技术教育部省部共建重点实验室, 先进功能材料重点实验室,
新疆大学应用化学研究所, 乌鲁木齐 830046)

摘要: 以新疆产煤为碳源, 采用直流电弧放电法制备了不同管径的碳纳米管。利用场发射扫描电子显微镜、高倍透射电子显微镜、激光显微共聚焦拉曼光谱仪等对产物进行了表征。研究表明: 在新疆大黄山、黑山和库车煤田的产煤中, 库车产煤是用直流电弧放电法制备碳纳米管的最优碳源。以此为原料, 镍粉和硫化亚铁混合物为催化剂, Ar 气氛下可得到直径约为 500 nm 的竹节状碳纳米管, 其缺陷密度比相同条件下 N₂ 和 He 气氛所得碳纳米管的缺陷密度小, 并探讨了 Ar 气氛下煤基竹节状碳纳米管的生长机理。

关键词: 煤; 直流电弧放电法; 碳纳米管

中图分类号: O613.71

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2013)09-1842-07

DOI: 10.3969/j.issn.1001-4861.2013.00.292

Controllable Preparation of Carbon Nanotubes from Xinjiang Coal

WU Xia WANG Lu-Xiang LIU Lang JIA Dian-Zeng*

(Key Laboratory of Material and Technology for Clean Energy, Ministry of Education, Key Laboratory of Advanced Functional Materials, Autonomous Region, Institute of Applied Chemistry Xinjiang University, Urumqi, 830046, China)

Abstract: Carbon nanotubes (CNTs) were synthesized by direct current arc discharge using three different types of coal (Dahuangshan, Heishan, Kuche) from Xinjiang, and the effects of coal species, currents, pressures, catalysts and atmospheres on the yield and morphologies of CNTs were investigated. The starting material, i.e., coal, was investigated by thermogravimetry and X-ray diffraction. In addition, the composition of the three types of coal was tested by industrial analysis and elemental analysis. The CNT samples obtained under different synthesis conditions were studied by field-emission scanning electron microscopy, high resolution transmission electron microscopy and Raman spectroscopy. Based on the analyses of different starting coal, catalysts and synthesis atmospheres, it was found that the highest yield of CNTs was obtained using Kuche coal with 12% mixture of the nickel and ferrous sulfide, and the CNTs obtained under argon have a more uniform structure. The average diameter of CNTs obtained under argon, nitrogen and helium decrease successively. The results showed that the structure and the diameter distribution of CNTs varied with different gases used during synthesis. The mechanism on the formation of different structural CNTs was discussed.

Key words: coal; DC arc discharge; carbon nanotubes

收稿日期: 2013-04-07。收修改稿日期: 2013-05-14。

国家自然科学基金(No.U1203292); 新疆自治区高技术项目(No.201016118); 教育部“长江学者和创新团队发展计划”(No.IRT1081)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: jdz@xju.edu.cn; 会员登记号: S06N9181M1207。

碳纳米管由于具有独特的力学、电学和吸附^[1]性能,使其在场发射^[2-3]、电化学^[4-8]、以及储氢^[9-10]等领域显示出良好的应用潜力。目前常用的制备碳纳米管的方法有电弧放电法^[11-14]、化学气相沉积法^[15-17]和激光烧蚀法^[18]。这3种合成方法各有其特点:化学气相沉积法反应温度较低且过程易于控制,但是所得碳纳米管缺陷多且石墨化程度较差;激光烧蚀法制得的碳纳米管纯度高,但由于需要专用激光器增加了设备成本,不利于实现工业化生产;而电弧放电法是最早且最常用的制备碳纳米管的方法之一,其操作简单,得到的碳纳米管石墨结晶程度高,具有较高的机械力学性能。而且,电弧放电法原料适应性强,可适用于不同类型的固态碳源,而在所有碳源中,煤的储量最丰富、价格最低廉。因此国内外对以煤为碳源,直流电弧法制备碳纳米管进行了研究:其中威廉姆斯等^[19]采用镍、钇复合催化剂,利用电弧放电法,以煤为碳源得到了尺度约为10 nm的单壁碳纳米管束;邱介山等^[20]研究了以太西无烟煤为碳源,采用直流电弧放电法实现了直径为1.5~2.4 nm单壁碳纳米管的可控制备。这些研究结果表明:煤是制备碳纳米管的适宜碳源,将催化剂与煤粉混合成型制备复合电极,不仅提高了电极组成的均匀程度,改善了电弧放电的均一性和蒸发速度的同步性,而且复合煤基炭棒中催化剂的添加量可以在较大的范围内调整。本文以新疆大黄山、黑山和库车产煤为原料,采用直流电弧放电法制备了碳纳米管,探讨了煤种、催化剂及放电气氛对碳纳米管生长的影响。

1 实验部分

1.1 煤基碳棒的制备

以新疆产煤(大黄山、黑山和库车)为碳源,首先对原煤进行破碎,把破碎的原煤放入行星式球磨机内球磨3 h过200目筛子,于110℃干燥12 h备用。称取一定量的煤粉,加入30%的煤焦油为粘结剂,混合均匀后填入模具内,在一定压力下制成碳棒,并在70℃下干燥3 h。把干燥后的碳棒放入管式炉中碳化,在N₂气氛中以2℃·min⁻¹升温至500℃保温5 h,然后以10℃·min⁻¹升温至900℃保温5 h,自然冷却至室温得到直径为8 mm,长度为6~8 mm的煤基碳棒。

1.2 碳纳米管的制备

以煤基碳棒为阳极,纯石墨棒(直径8 mm,长200 mm)为阴极,在反应腔中分别充入He、N₂和Ar,

调整气体压力并保持恒定。放电过程中控制一定的放电电流,通过不断调节阳极的螺旋推进杆使两电极间距维持在1~3 mm。放电结束后收集阴极部位沉积的产物,用4 mol·L⁻¹ HCl超声震荡清洗12 h,再用HCl浸泡12 h,然后水洗干燥备用。

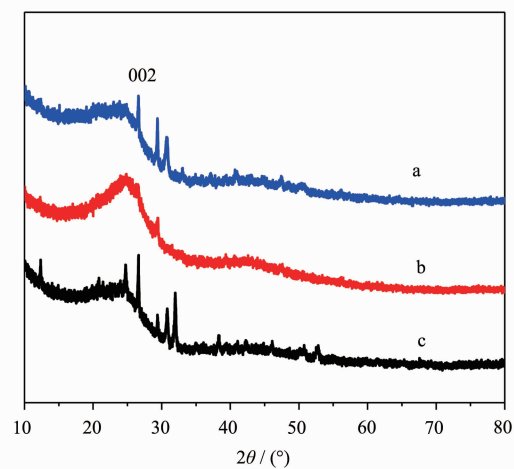
1.3 产物的表征

利用场发射扫描电镜(FESEM, Hitachi S-4800)和高倍透射电镜(HRTEM, JEM 2100)对产物的形貌进行表征;样品的物相结构在X-射线衍射仪(XRD, D8 Advanced)上测定,以Cu K α 为辐射源, $\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$,扫描电压40 kV,扫描电流100 mA,扫描速度10°·min⁻¹;热重差热分析仪(TG, STA449F3)检测样品的热稳定性,测试条件为室温至900℃,升温速率10℃·min⁻¹,吹扫气为空气,保护气为高纯氩;采用激光显微共聚焦拉曼光谱仪(Raman, SENTERRA)检测碳材料的结构信息以及产物石墨化程度,激发光波长为532 nm。

2 结果与讨论

2.1 原料煤的表征及煤种的选择

新疆大黄山、黑山、库车煤田产煤的XRD的谱图如图1所示。从图中可以看到,除了碳的特征衍射峰外,3种原料煤中都有杂质峰出现,大黄山煤样的杂质峰数量最多,黑山煤样次之,库车煤样所含杂质峰最少。黑山煤样的(002)晶面衍射峰的峰型和大黄山的(002)晶面衍射峰的峰型类似,库车煤样的(002)晶面衍射峰的峰型相比之下较尖锐且峰的锐化程度



(a) Heishan; (b) Kuche; (c) Dahuangshan

图1 3种煤的XRD谱图

Fig.1 XRD patterns of three types of coal used as starting material

明显高于大黄山煤样和黑山煤样,说明库车煤样的石墨化程度相对较高。

图 2 为大黄山、黑山、库车原料煤的热重图,3 种煤样在 380 °C 前无失重现象,而在 380 °C 都有一个增重平台,可能是煤中所含金属元素的氧化所致。库车和大黄山煤样在 380~580 °C 之间分别失重 95% 和 75%;黑山煤样在 380~480 °C 之间失重 90%;由此可知,库车煤样所含灰分相对最少,约为 5%。

所用原料煤(大黄山、黑山、库车)的工业分析和元素分析见表 1,由表可知:大黄山煤样的固定碳的含量最少(42.58%),挥发分含量最高(48.34%);黑山煤样的固定碳含量为 62.48%,挥发分为 35.08%;库

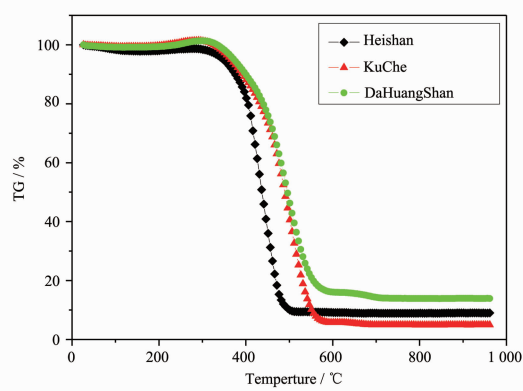


图 2 3 种原料煤的热重图

Fig.2 TGA curves of three types of coal

车煤样的固定碳含量最高(68.80%),挥发分最低(30%)。直流电弧放电法制备碳纳米管中,碳源对产率有很大影响,碳含量越高产率相对也较高,而挥发分较高时容易引起断弧。因此我们先选择了固定碳含量相对较高,挥发分相对较低的黑山和库车煤样进行实验,作进一步的筛选。

以黑山煤样为碳源,不加催化剂,在 He 条件下电弧放电(放电压力分别为 0.01、0.03、0.05、0.065 和 0.08 MPa,放电电流分别为 60、70 和 80 A),分别记录阳极棒消耗的速率和产物(阴极内部黑色松软物质)的收率,实验结果如表 2 所示。综合比较不同压力和电流下阳极棒消耗的速率和产物收率,当电流为 70 A,压力分别为 0.03、0.05 和 0.065 MPa 时,产物收率都高于 1%,且阳极棒消耗的速率也较快。因此,在该实验条件下又选择固定碳含量相对最高、挥发分相对最低的库车煤样进一步确定最佳放电条件,实验结果如表 3 所示。在压力为 0.03、0.05 和 0.065 MPa 时产物收率分别为 1.32%、1.36%、1.53%;同时当压力为 0.065 MPa 时,阳极棒的消耗速率达到最大的 $3 \text{ mg} \cdot \text{s}^{-1}$,因此最优放电条件确定为放电电流 70 A 和放电压力 0.065 MPa。而且库车产煤在此条件下放电的产物收率(1.53%)也高于黑山煤样下放电的产物收率(1.45%)。综合考虑产物收率和阳极棒的消耗速率,库车煤样是电弧放电法制备碳纳米管的最佳碳源。

表 1 煤样的元素分析和工业分析

Table 1 Industrial analysis and elemental analysis of coal

Coal	Industrial Analysis / wt%				Elemental Analysis ^a / wt%			
	M_{ad}	A_{d}	V_{daf}	FC_{d}	C	H	O	N
DaHuangShan	1.22	17.57	48.34	42.58	63.17	3.63	14.30	1.11
HeiShan	1.48	3.76	35.08	62.48	81.24	4.47	9.29	0.79
KuChe	5.54	2.92	29.13	68.80	78.15	3.75	13.93	0.83

Note: M_{ad} Moisture content; A_{d} Ash content; V_{daf} Volatile matter content; FC_{d} Fixed carbon content; ^a The coal to be dry ash free (daf) for elemental analysis

表 2 黑山产煤为碳源时不同电流及压力下阳极棒消耗的速率和所得产物的收率

Table 2 Anode consumption rate and product yield at different currents and pressures (Heishan coal)

P / MPa	Consumption rate of anode / ($\text{mg} \cdot \text{s}^{-1}$)			Yield / wt%		
	60 A	70 A	80 A	60 A	70 A	80 A
0.01	1	1	1	0.38	0.79	0.56
0.03	1	2	2	0.46	1.28	0.91
0.05	2	2	2	0.48	1.32	0.88
0.065	1	3	2	0.60	1.45	0.74
0.08	2	2	2	0.54	0.83	0.51

表3 库车产煤为碳源时不同压力下阳极棒消耗的速率和所得产物的收率

Table 3 Anode consumption rate and product yield at different pressures (Kuche coal)

P / MPa	0.03	0.05	0.065
Consumption rate of anode / ($\text{mg} \cdot \text{s}^{-1}$)	2	2	3
Yield / wt%	1.32	1.36	1.53

2.2 催化剂及放电气氛对碳纳米管收率的影响

电弧放电制备碳纳米管过程中会引入除碳纳米管以外的其它碳颗粒,加入催化剂和助催化剂^[21-22]可以有效减少这些碳颗粒的产生,从而提高碳纳米管的产率。同时,由于不同气体具有不同的热导率,其产生的电弧温度也不相同,从而导致碳源的蒸发速率不同,进而影响碳纳米管的产率。在最优放电条件下,以库车煤样为碳源,分别选择 He、N₂ 和 Ar 为放电气氛, Ni 以及 Ni 与 Co、FeS 的混合物为催化剂进

行电弧放电,实验结果如表4所示。在没有催化剂时,3种放电气氛下产物的收率都不高;加入催化剂后产率明显提高,特别是使用镍粉和硫化亚铁混合催化剂时,在 He、N₂ 和 Ar 下产率都高于 10%,分别为 22.64%、12.08%、10.36%。这是由于 He、N₂ 和 Ar 的热导率分别为 1.46×10^{-5} 、 0.24×10^{-5} 和 $0.17 \times 10^{-5} \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$ ^[23],使得放电过程中电弧温度和碳源的蒸发速率随气氛的热导率减小而依次降低,最终导致产率依次减少。

表4 不同催化剂下不同气氛所得产物的收率

Table 4 Yield of products using different catalysts under different atmospheres

	no	12% Ni	12% Ni & Co ($n_{\text{Ni}}:n_{\text{Co}}=1:1$)	12% Ni & FeS ($n_{\text{Ni}}:n_{\text{FeS}}=1:1$)	12% Ni & Co & FeS ($n_{\text{Ni}}:n_{\text{Co}}:n_{\text{FeS}}=1:1:1$)
He	1.53	5.22	5.41	22.64	6.21
N ₂	1.46	3.52	2.91	12.08	4.02
Ar	1.23	3.60	3.00	10.36	3.98

2.3 放电气氛对碳纳米管生长的影响

由于以镍粉和硫化亚铁混合物为催化剂时电弧放电制备所得的碳纳米管的收率最高,因此研究了以 12% 的镍粉和硫化亚铁混合物为催化剂时, He、N₂ 和 Ar 这 3 种放电气氛对产物生长的影响。

2.3.1 不同气氛下产物的物性分析

图3为 He、N₂ 和 Ar 3 种气氛下产物的 FESEM 图。从图 3a 可以看出在 He 条件下得到了相互缠绕的碳纳米管,管径较小约为 30 nm,长度在几微米到几十微米; N₂ 气氛下所得碳纳米管(图 3 b)的管径在 80~120 nm 之间,粗细不均一,多断裂;图 3 c 为 Ar 气氛下所得开口竹节状碳纳米管,管径约在 500 nm 左右,碳纳米管分布均匀且很光滑。图 4 为 Ar 气氛下所得碳纳米管的透射图。从图 4a 可以看出碳纳米管为竹节状,与其扫描电镜图相对应,管壁较厚约为 20 nm。这可能是由于在碳纳米管生长过程中,其内层已经形成模板,外层在模板上继续生长,因此所得碳纳米管管壁较厚^[24],但是管径与扫描电镜图有差异,说明所得样品不均一。图 4b 为碳纳米管管壁的 HRTEM,碳纳米管管壁的间距约为 0.34 nm,表明碳纳米管具有一定石墨化程度(石墨 $d_{002}=0.337 \text{ nm}$);图

4c 的插图是碳纳米管管壁的选区电子衍射花样,呈现出以中心斑为对称中心的一对短弧,根据花样计算可知此多壁碳纳米管管壁碳层间距为 0.34 nm 左右,与高分辨透射电子显微镜分析结果一致。

电弧放电过程中,随着煤基碳棒的不断蒸发,金属催化剂和煤棒中的杂质也会随之挥发出来。利用 EDX 分析了 He、N₂ 和 Ar 气氛下产物的化学组成,结果如图 5 所示。由图可以看出碳元素含量很高,其中夹杂有微量的 O、Si、Ca、Fe、Ni、S 及 Al 等元素,但是除碳以外各元素含量在不同气氛下相差较大。在 He 气氛下非碳元素含量较多(图 5a);在 N₂ 和 Ar 气氛下非碳元素的含量依次升高(图 5b 和图 5c)。这是由于不同气氛下所得碳纳米管管径不同,当用酸纯化时对杂质的脱除效果不同,因此非碳元素含量也有所不同。He 气氛下所得碳纳米管管径最小,催化剂不易除去; N₂ 条件下所得碳纳米管的管径虽然小于 Ar 气氛下所得碳纳米管的管径,但在氮气下所得碳纳米管多断裂,催化剂相对容易除去,由催化剂引入的元素含量也相对较少。

图 6 为 He、N₂ 和 Ar 气氛下产物的 Raman 图。波数为 $1\,340 \text{ cm}^{-1}$ 左右的 D 峰是碳的 sp^3 特征

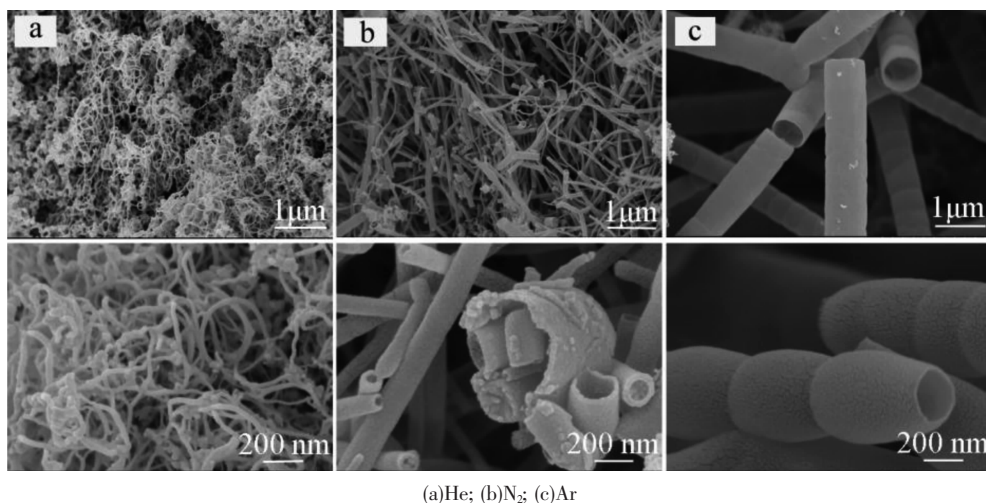
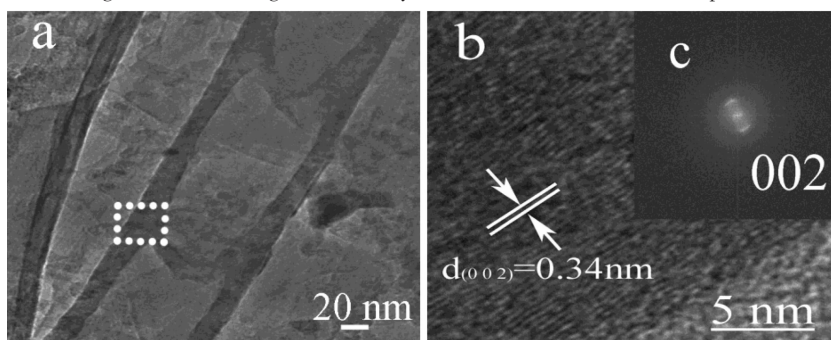


图 3 不同气氛下碳纳米管的FESEM图

Fig.3 FESEM images of CNTs synthesized under different atmospheres



(a)TEM image of CNTs;(b)HRTEM image for the wall of a CNT;(c)The corresponding electron diffraction pattern of the CNT in (b)

图 4 氩气气氛下碳纳米管的 HRTEM 图

Fig.4 TEM images of CNTs synthesized under Ar atmospheres

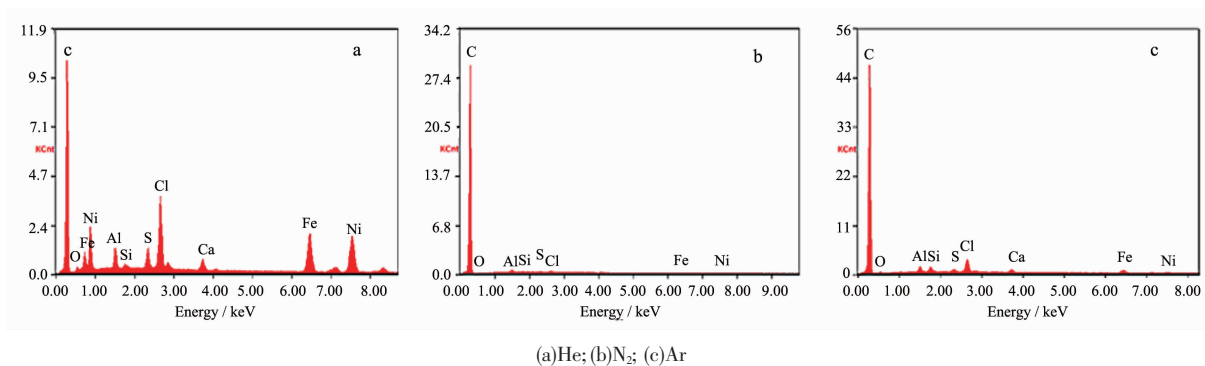


图 5 不同气氛下碳纳米管的EDX谱图

Fig.5 EDX spectra of CNTs synthesized under different atmospheres

峰,表示碳纳米管的缺陷;波数为 1590 cm^{-1} 左右的 G 峰是石墨的特征峰。D 峰和 G 峰的相对强度值 $R(I_D/I_G)$ 是判断碳纳米管缺陷浓度的一个指标, $R(I_D/I_G)$ 值越高说明样品的无序性越低,即样品的石墨化程度越高。碳纳米管的管径分布与碳纳米管的缺陷浓度有一定关联,管径越小,缺陷密度相对越大, $R(I_D/I_G)$

越低。如图 6 所示,在 N_2 、He、Ar 下所得碳纳米管的 $R(I_D/I_G)$ 值依次升高。在 He 中所得碳纳米管的管径小于在 N_2 中所得碳纳米管的管径,但其 R 值比在 N_2 下所得碳纳米管的大,这是由于在 N_2 气氛所得碳纳米管多断裂,碳纳米管表面多被破坏,造成缺陷增加;Ar 条件下得到的碳纳米管管径最大,因此

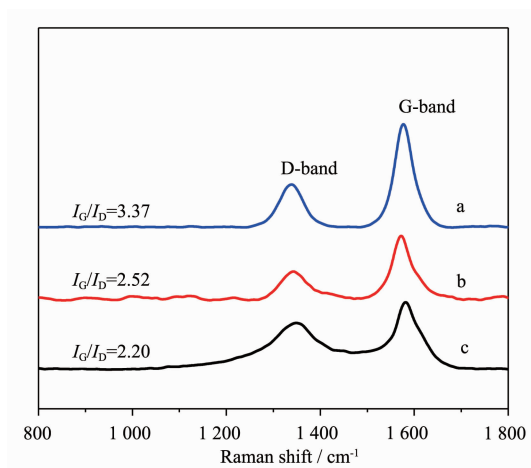


图6 不同气氛下碳纳米管的拉曼共聚焦图谱

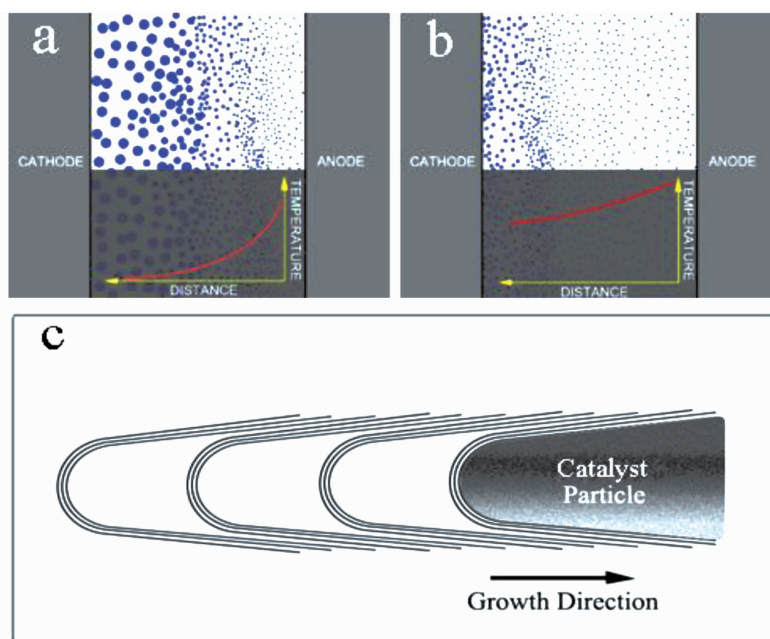
Fig.6 Raman spectra of CNTs synthesized under different atmospheres; (a)Ar; (b)He; (c)N₂

其缺陷密度相对最小,因而 Ar 条件下制备的碳纳米管质量优于其它气氛下所得碳纳米管。

2.3.2 Ar 气氛下煤基竹节状碳纳米管的生长机理

Satio 提出以石墨为碳源,镍为催化剂下竹节状碳纳米管的生长机理^[25],而煤基竹节状碳纳米管由于碳源不同,机理也可能不同。基于以上实验现象和研究结果,我们对不同气氛下煤基碳纳米管的形成

过程进行了分析。在煤的有机大分子化学结构中,结构单元间的化学键键能较低,使其在电弧等离子体产生的高温及活化作用下优先于其结构单元断裂,从而释放出大量聚合芳核碎片,导致电弧等离子体中芳核碎片密度增大,进而直接参与碳纳米管的生长;部分芳核碎片在温度极高的电弧中心区域被进一步击碎裂解成 C₁、C₂ 团簇,这些气态碳原子簇经成核、生长而形成碳纳米管。在气态碳原子簇成核过程中催化剂起着决定性作用,催化剂主要为晶核的形成提供活性位或活性点。但从图 3 中可以看出不同气氛下所得碳纳米管的管径不同,这可能与 3 种气体的热导率有关^[23]。煤基碳棒中的催化剂粒子从阳极蒸发沉积到阴极是温度逐渐降低的过程,在电弧能量相同的情况下,气体热导率的不同导致在阳极与阴极形成的温度梯度大小不同,催化剂在不同温度梯度下的成核大小不同,进而影响了气态碳原子簇在活性位或活性点上的成核大小,最终得到了不同管径的碳纳米管。如图 7 a 所示,由于 Ar 的热导率相对较低,所产生的温度梯度相应最大,催化剂沉积到阴极时所形成的晶核也就越大,气态碳原子簇形成的晶核随之变大,因此所得碳纳米管管径相应较大。反之(如图 7 b 所示),氦气的热导率相对



(a) Catalyst nucleation process under Ar atmosphere, The inset in the shadow shows the temperature gradient from anode to cathode; (b) Catalyst nucleation process under He atmosphere, The inset in the shadow shows the temperature gradient from anode to cathode; (c) The growth process of bamboo-shaped carbon nanotubes under Ar atmosphere

图7 氩气气氛下煤基竹节状碳纳米管的生长机理

Fig.7 Schematic illtration of the growth of bamboo-shaped carbon nanotubes from coal under Ar atmosphere

最大,所引起的温度梯度相对较小,从而得到了管径较小的碳纳米管。竹节状碳纳米管形成过程如图 7c 所示, C_1 、 C_2 气态碳原子团簇首先沉积在液态催化剂或催化剂原子簇的顶部,并沿着催化剂液滴表面扩散,然后过饱和的碳原子簇从催化剂表面析出形成了碳纳米管的管壁。随着气态碳原子簇不断在催化剂表面“溶入”,碳纳米管管壁的不断“析出”,促使碳纳米管延长,催化剂粒子也随之不断向前移动,最终形成了竹节状的碳纳米管。

3 结 论

本文研究了直流电弧放电法制备碳纳米管过程中煤种、催化剂以及放电气氛等对所得碳纳米管形貌的影响,提出了不同气氛下煤基碳纳米管的生长机理,为新疆煤基碳纳米管的制备提供了技术参数。研究结果表明:(1)大黄山、黑山和库车 3 种原料煤中,库车煤田的产煤是电弧放电法制备碳纳米管的最优碳源,且以镍粉和硫化亚铁混合物为催化剂, He 、 N_2 和 Ar 气氛下产率都高于 10%,分别为 22.64%、12.08%、10.36%;(2)在 Ar 气氛下得到直径约为 500 nm 的竹节状碳纳米管,且碳纳米管缺陷密度比相同条件下 N_2 和 He 气氛所得碳纳米管的缺陷密度小。

参考文献:

- [1] JI Li-Jun(纪立军), YE Chao(叶超), LIANG Ji(梁吉). *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**, **23**, (12): 2007-2012
- [2] Fan S S, Chapline M G, Franklin N R, et al. *Science*, **1999**, **283**:512-514
- [3] Saito Y, Hamaguchi K, Hata K, et al. *Ultramicroscopy*, **1998**, **73**:1-6
- [4] MI Hong-Yu(米红宇), ZHANG Xiao-Gang(张校刚), LÜ Xin-Mei(吕新美), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**, **23**, (1):159-163
- [5] YE Mao(叶茂), ZHOU Zhen(周震), BIAN Xi-Kui(卞锡奎), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2006**, **22**, (7):1307-1311
- [6] WANG Gui-Xin(王贵欣), QU Mei-Zhen(瞿美臻), CHEN Li(陈利), et al. *Chemistry(Huaxue Tongbao)*, **2004**, **67**(3):185-191, 197
- [7] CHEN Li-Juan(陈丽娟). *Chemistry Research(Huaxue Yanjiu)*, **2010**, **21**(5):103-106
- [8] WANG Sheng-Gao(王升高), WANG Jian-Hua(汪建华), ZHAO Jian-Xiu(赵建修), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2005**, **21**(9):1367-1370
- [9] Dillon A C, Jones K M, Bekkedahl T A, et al. *Nature*, **1997**, **386**:377-379
- [10] Kowalczyk P, Brualla L, Zywockiński A, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2007**, **111**:5250-5257
- [11] Cui S, Scharff P, Spiess L, et al. *Carbon*, **2002**, **41**:1645-1687
- [12] Du F, Ma Y F, Lü X, et al. *Carbon*, **2006**, **44**:1298-1352
- [13] Wang M, Wang X Q, Li Z H, et al. *Mater. Chem. Phys.*, **2006**, **97**:243246
- [14] Sun X, Bao W R, Lü Y K, et al. *Mater. Lett.*, **2007**, **61**:3956-3958
- [15] See C H, Harris A T. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2007**, **46**:997-1012
- [16] Bronikowski M J. *Carbon*, **2006**, **44**:2822-2832
- [17] ZANG Peng-Yuan(臧鹏远), XUE Hua(薛华), CAI Jing(蔡婧), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2011**, **27**, (8):1625-1629
- [18] Kim K S, Moradian A, Mostaghimi J, et al. *Nano Res.*, **2009**, **2**:800-817
- [19] Williams K A, Tachibana M, Allen J L, et al. *Chem. Phys. Lett.*, **1999**, **310**:3137
- [20] LI Zhen-Tao(李振涛), DONG Qiang(董强), LIU Hong(刘红). *CIESC J. (Huagong Xuebao)*, **2010**, **61**, (4):1040-1046
- [21] Saito Y, Okuda M, Koyama T. *Surf. Rev. Lett.*, **1996**, **3**, (1):863
- [22] Liu C, Cong H T, Wei Y L, et al. *Proceedings of the Conference on Carbon, 99 (Amer. Carbon. Soc.)*. **1999**:84-85
- [23] SONG Tian-You(宋天佑), CHENG Peng(程鹏), WANG Xing-Qiao(王杏乔). *Inorganic Chemistry: Vol.1 (无机化学:上册)*. Beijing: High Education Press, **2004**:140142
- [24] Iijima S. *Topics Appl. Phys.*, **2001**, **80**:55-81
- [25] Saito Y. *Carbon*, **1995**, **33**, (7):979-988