

氮掺杂长竹节状碳纳米管的制备及其生长机理

李 玲¹ 林 奎² 张 帆¹ 崔 兰² 王 慧² 陈小平² 张丽爽¹

Sayyar Ali Shah¹ 崔 岫^{*1}

(¹ 天津大学理学院化学系, 天津 300072)

(² 天津大学分析测试中心, 天津 300072)

摘要: 采用电弧放电法, 通过阳极棒与不锈钢片的共蒸发, 制备了氮掺杂长竹节状碳纳米管(NDLBLCNTs)。借助扫描电子显微镜(SEM)、场发射高分辨透射电子显微镜(HRTEM)及其附带能量色散 X 射线(EDX)光谱仪和电子能量损失谱(EELS)、透射电子显微镜(TEM)等表征方法, 对产物的形貌、结构和组成进行表征。表征结果表明, NDLBLCNTs 的长度在 640~835 nm 之间, 其内径在 23~35 nm 之间, 外径在 28~47 nm 之间; 且在每一节“竹节”与另一节“竹节”的连接处形成的内腔中均有一个黑色纳米颗粒, 其直径尺寸以及产物中的 NDLBLCNTs 的含量均与熔化、蒸发的不锈钢片的面积有关。对 NDLBLCNTs 的生长机理进行了简单的探讨。

关键词: 电弧放电; 氮掺杂; 长竹节状碳纳米管; 共蒸发; 生长机理

中图分类号: O613.71 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2014)05-1097-07

DOI: 10.11862/CJIC.2014.157

Preparation of N-Doped Long Bamboo-Like Carbon Nanotubes and Their Growth Mechanism

LI Ling¹ LIN Kui² ZHANG Fan¹ CUI Lan² WANG Hui² CHEN Xiao-Ping²

ZHANG Li-Shuang¹ Sayyar Ali Shah¹ CUI Shen^{*1}

(¹Department of Chemistry, School of Science, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

(²Center of Analysis, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: N-doped long bamboo-like carbon nanotubes(NDLBLCNTs) were prepared by DC arc-discharge with the coevaporation of anode and stainless steel sheet (SSS). The morphology, structure, and composition of the products were characterized by using scanning electron microscope (SEM), field emission high resolution transmission electron microscope (HRTEM), energy dispersive X-ray (EDX) spectrometer, electron energy loss spectroscopy (EELS), and transmission electron microscope (TEM). The results show that the lengths of the NDLBLCNTs are between 640 nm and 835 nm, the inner diameters are in the range of 23~35 nm, and the outer diameters are in the range of 28~47 nm. In each of the inner cavities formed at the "bamboo joints" there is a black nanoparticle. Both the diameters of such black nanoparticles and the content of NDLBLCNTs in the product are related with the melted and evaporated area of the SSS. The temperature gradient between the SSS and the center of arc discharge zone is about 87.5~94.4 °C·mm⁻¹. The coevaporation of the SSS together with the anode is the sufficient and necessary condition for the formation NDLBLCNTs. The growth mechanism of the NDLBLCNTs is discussed briefly.

Key words: arc-discharge; N-doped; long bamboo-like carbon nanotubes; coevaporation; growth mechanism

0 引言

自从 Iijima 等^[1-2]发现碳纳米管以来, 相关研究发展得非常迅速, 目前已经达到了一个比较稳定的相当高水平的阶段。由于碳纳米管具有优异的力学与电学性质以及良好的导热性, 所以其应用领域非常广泛, 如场发射^[3-4]、纳米复合材料^[5-7]、电化学生物传感器^[8]、储能材料^[9-11]、场效应晶体管^[12-14]、光电电池^[15]等。文献报道了许多不同形状的碳纳米管, 如竹节状^[16-18]、Y 型^[17,19-21]、章鱼状^[22]、环状^[23]、链状^[23-24]、螺旋状^[25]等。Saito 和 Yoshikawa 在尝试向碳纳米管中填充金属材料时, 首次发现了竹节状碳纳米管^[26]。竹节状碳纳米管的制备方法主要有化学气相沉积法^[27-29]、电弧放电法^[26,30-31]、高温热解法^[32-34]、催化生长法^[35-36]、热还原法^[18]等。不论电弧放电法还是其它方法制备的竹节状碳纳米管的形貌、结构特点是: 绝大多数均是“竹节”较短(一般在 72.6~160.8 nm), “竹节”的空腔的形状近似为三角锥形或圆锥梯形, 其内部没有黑色纳米颗粒, 通常只有在整根竹节状碳纳米管的顶部才有一个黑色纳米颗粒; 管壁的石墨层与管的纵轴之间有一定的夹角, 且管壁的厚度比较均匀。

本文使用填充法制备的阳极棒^[37], 采用直流电弧放电方法, 氮气在 480 °C 条件下通入放电室, 通过阳极棒与不锈钢片的共蒸发, 制备了形貌、结构均与上述文献报道的竹节状碳纳米管不同的 NDLBLCNTs, 并对其生长机理进行了简单的探讨。

1 实验部分

1.1 实验装置

本实验的电弧放电装置与文献^[38]类似, 为传统的装有冷却循环水系统的直流电弧放电装置, 但是氮气流经加热到 480 °C 的不锈钢管后再通入放电室; 尾气流经鼓泡器后通入大气。在电弧放电区域外围放置内径为 35.4 mm 的不锈钢圈, 在其顶部内侧的不锈钢托片(厚度约 0.6 mm; 两托片之间的空隙约 7 mm)上放置不锈钢片。不锈钢片的 EDX 分析结果表明, 其碳、氮、铬、锰、铁、镍的质量百分比分别为 3.43%、0.84%、13.81%、10.31%、70.14%、1.47%, 原子百分比分别为 13.75%、2.89%、12.76%、9.02%、60.36%、1.22%。

1.2 阳极棒的制备

将石墨(优级纯)、三聚氰胺(化学纯)分别研磨 30 min 后过 300 目筛子; 再将其按选取的质量比例

研磨 30 min 混合均匀。将该混合物填入内径为 4 mm、外径为 6 mm 的空心的石墨棒内, 填充深度为 30 mm, 即得电弧放电所用阳极棒。

1.3 电弧放电实验

将上述阳极棒安装在放电室内的固定铜棒上, 把放有不锈钢片的不锈钢圈放置于电弧放电区域外围, 密封放电室; 使用真空泵及氮气(纯度为 99.9%)抽洗放电室 4 次; 氮气以 50 mL·min⁻¹ 的流速先流经电炉加热的不锈钢管(480 °C), 再进入放电室; 尾气通大气。阴极是直径为 14.7 mm 的石墨棒。放电电压为 30~40 V, 放电电流为 35~40 A, 放电时间约 60 s; 手动推进消耗的阳极棒, 维持两电极间距离约为 1~2 mm。冷却至室温, 打开放电室, 取出不锈钢圈, 收集不锈钢圈内表面上沉积的致密的黑色膜状产物。

1.4 表征

本实验使用 XL-30TMP 型 SEM、TECNAI G²F20 型场发射 HRTEM 及其附带 EDX 光谱仪和 EELS、JEOL-100CX-II 型 TEM, 对产物的形貌、结构和组成进行表征。

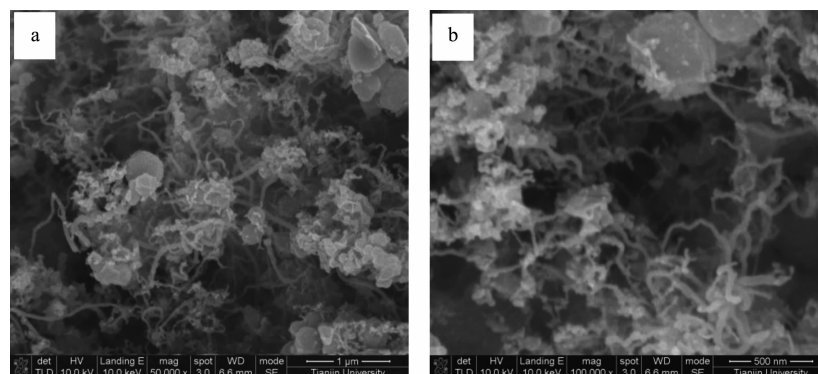
2 结果与讨论

2.1 SEM 表征

图 1 是放置于电弧放电区域外围的不锈钢圈内表面上的沉积产物的 SEM 照片。图 1(a)中可以观察到许多弯曲的一维产物, 还有一些球状颗粒产物和疑似片状产物。进一步放大, 可以观察到一维产物的直径在 23.2~67.7 nm 之间, 球状颗粒产物的直径约为 29.9 nm, 疑似片状产物的尺寸在 173.3~545.3 nm 之间, 如图 1(b)所示。

2.2 TEM 表征

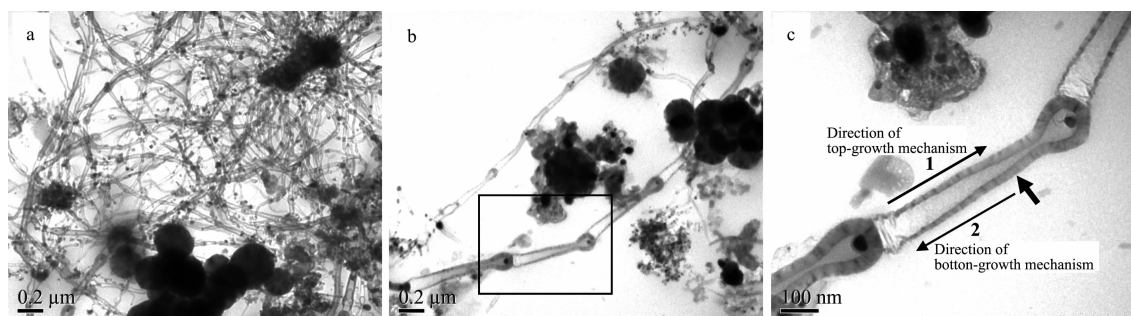
图 2 是放置于电弧放电区域外围的不锈钢圈内表面上的沉积产物的 TEM 照片。从图 2(a)中可以观察到许多竹节状碳纳米管产物相互交织在一起, 其间分布有许多黑色纳米颗粒; 还有一些纳米颗粒的团聚物以及少量实心的球状颗粒。选取稀疏的区域, 可以观察到两根很典型的长竹节状碳纳米管, 其内径在 23~35 nm 之间, 外径在 28~47 nm 之间, 而且在每一节“竹节”内、靠近两节相互连接处有一个黑色的纳米颗粒; “竹节”长度在 640~840 nm 之间, 如图 2(b)所示。图 2(c)是图 2(b)中的黑色矩形框内区域的进一步放大的 TEM 照片, 可以更清楚的观察到长竹节状碳纳米管的独特形貌; 就其中一节完整的“竹



Images were taken at different magnifications. Scale bars: (a) 1 μm , (b) 500 nm

图1 放置于电弧放电区域外围的不锈钢圈内表面上的沉积产物的 SEM 照片

Fig.1 SEM images of the product deposited on the inner surface of stainless steel circle placed around arc-discharge area



(a) and (b) images of the different areas; (c) image is obtained by further amplifying the area in the black rectangle frame in (b). Scale bars: (a) 0.2 μm , (b) 0.2 μm , (c) 100 nm

图2 放置于电弧放电区域外围的不锈钢圈内表面上的沉积产物的 TEM 照片

Fig.2 TEM images of the product deposited on the inner surface of stainless steel circle placed around arc-discharge area

节”而言(如短粗的黑色箭头所示),其整体轮廓类似一个小勺,“勺柄”的末端内径最大,管壁最薄,内外径分别为 66.7 与 86.7 nm;“勺柄”与“勺碗”的连接处内径最小,管壁显著增厚,内外径分别为 13.3 与 66.7 nm;“勺碗”的管壁最厚,但比较均匀,约为 33.3 nm;“勺柄”与“勺碗”的长度分别约为 466.7 与 166.7 nm;在“勺碗”内侧接近顶端的位置有一个直径约为 26.7 nm 的黑色颗粒。

2.3 HRTEM、EDX 及 EELS 表征

图 3 是氮掺杂长竹节状碳纳米管的两节“竹节”相连之处的 HRTEM 照片。可以观察到“勺碗”及其与另一节“竹节”的“勺柄”的连接处的层状结构是比较完整的(如白色箭头所示),层间距约为 0.34 nm;层状结构表面有很薄的无定型结构,如黑色箭头所示;“勺碗”内侧的顶端有一个直径约为 12.6 nm 的黑色颗粒。

图 4(a)、4(b)是图 3 中的黑色纳米颗粒任选两处的 EDX 谱图。可见两者除氮、锰、镍元素的含量相差

较大外,其余元素的含量相差不大;产生这些差异的主要原因可能是由于在电弧放电区域与不锈钢圈或

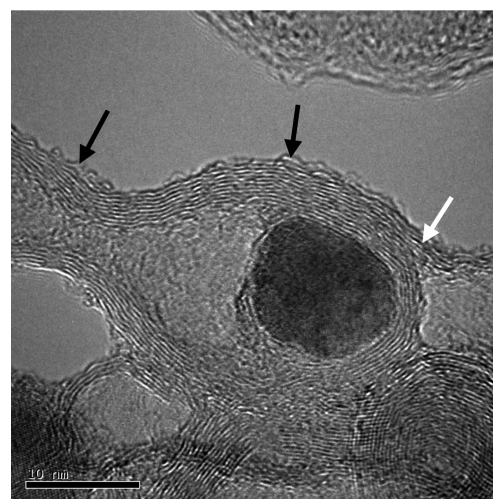


图3 氮掺杂长竹节状碳纳米管的两节“竹节”相连之处的 HRTEM 照片

Fig.3 HRTEM image of the connected parts of two long bamboo-like carbon nanotubes. Scale bar: 10 nm

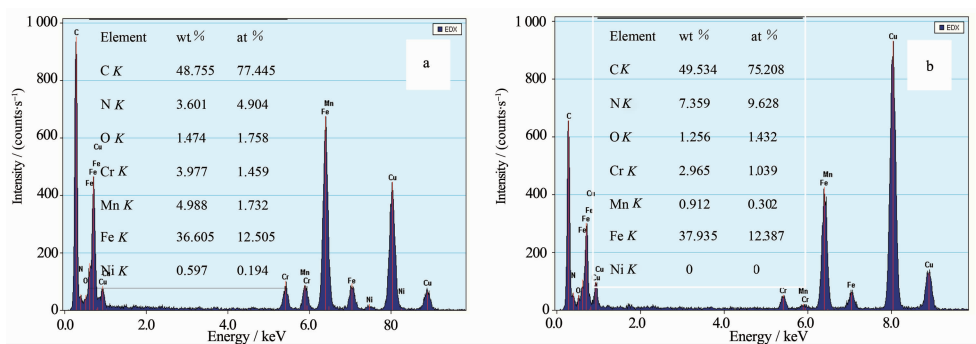


图 4 (a)和(b)为图 3 中的黑色纳米颗粒任选两处的 EDX 谱图

Fig.4 EDX spectra of two small areas (a and b) optionally chosen from the black nanoparticle in Fig.3

放电室内壁之间存在着温度梯度和浓度梯度以及手动维持电弧放电的稳定性不是很好,导致各元素、物种在空间的分布不是很均匀的缘故。与预先放置的不锈钢片的组成相比,元素组成几乎是一样的,但是元素的相对含量却有显著差别,即碳元素的含量大幅度增加,铬、锰、铁、镍含量大幅度减少,其原因应当是黑色纳米颗粒外围包覆了一定厚度的石墨结构的缘故;氮元素含量也显著增加,可能是因为在电弧放电形成的超高温条件下,三聚氰胺裂解生成的活性氮物种参与了反应,生成了氮化碳及金属合金或金属氮化物;氧元素可能来源于放电室残余空气中的氧气。电弧放电实验后观察到有一片不锈钢片因熔化、蒸发而消失(熔化的面积约 77.5 mm^2 ($12.5 \text{ mm} \times 6.2 \text{ mm}$),其厚度约 0.6 mm)。综上所述,可以确认 NDLBLCNTs 中的黑色纳米颗粒是由熔化的不锈钢片生成的。

图 5 是 NDLBLCNTs 的管壁的 EELS 谱图。从该图中的 C-K 边缘可以看出管壁的石墨化程度是较高的^[39-40]。虽然 EELS 谱图中的 N-K 边缘不明显,但是图 5 中的插图清楚地显示了 N-K 的精细结构,即在约 405 、 398.7 和 400.9 eV 显示出 C-N 键的特征谱带^[41-43]。参考文献^[43]报道的测量结果,估计图 5 所测长竹节状碳纳米管的管壁的氮的原子百分比含量在 $1 \text{ at}\%$ 左右。图 5 中的插图还有一些未指派的峰;这可能是由于 N 的实际成键情况比较复杂的缘故,如生成氮化铁或其它金属氮化物等;这些还有待今后进一步的研究、验证。

文献报道的电弧放电区域的温度在 $2\,273 \sim 4\,000 \text{ K}$ 之间^[37,44-45];由文献报道的 3 个温度值计算得到的平均值为 $3\,182 \text{ K}$ ($2\,909 \text{ }^\circ\text{C}$)。文献报道的不锈钢片的熔点为 $1\,427 \text{ }^\circ\text{C}$ ^[46]。根据不锈钢圈的直径

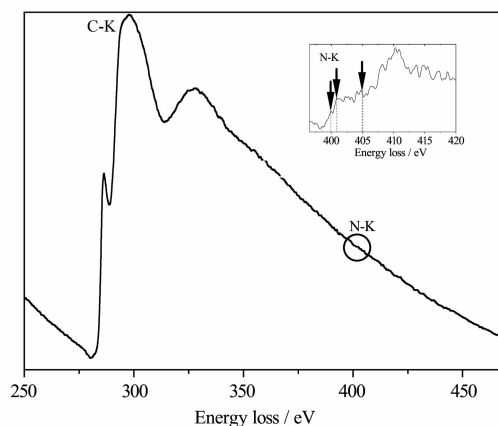


图 5 氮掺杂长竹节状碳纳米管的管壁的 EELS 谱图

Fig.5 EELS spectrum of the walls of N-doped long bamboo-like carbon nanotube. The inset is a magnification of the N-K edge

及其内表面与不锈钢片之间的距离以及不锈钢片的厚度,可以得到电弧放电区域中心点与不锈钢片之间的距离约为 15.7 mm ,由此可以估算从电弧放电区域中心点到不锈钢片的平均温度梯度约 $94.4 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{mm}^{-1}$ 。分别用铁托片及铁片取代不锈钢圈顶部内侧的不锈钢托片及在其上放置的不锈钢片,再在与前述相同的条件下进行电弧放电实验;实验结果表明,铁托片及铁片均无明显的熔化,产物中亦没有生成长竹节状碳纳米管,而是以纳米颗粒为主(图略)。已知铁的熔点为 $1\,538 \text{ }^\circ\text{C}$ ^[47],由此可以估算从电弧放电区域中心点到铁片的平均温度梯度约为 $87.5 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{mm}^{-1}$,即从电弧放电区域中心点到不锈钢片或铁片的实际平均温度梯度应当在 $87.5 \sim 94.4 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{mm}^{-1}$ 之间。如此高的温度梯度,对电弧放电区域与不锈钢圈内表面之间的空间发生的各种物理过程及化学反应均会产生显著的影响。

2.4 氮掺杂长竹节状碳纳米管的生成机理

本文报道的 NDLBLCNTs 的独特形貌、结构与文献报道的竹节状碳纳米管有着显著的不同,主要表现为:(1)“竹节”较长(640~835 nm), (2)每一个“竹节”与另一节“竹节”的连接处形成的内腔中均有一个黑色纳米颗粒, (3)两节“竹节”连接处形成一个类似骨关节的结构, (4)“竹节”管壁的层状结构基本平行于管的纵轴。这些微观结构的差异意味着其生长机理应当是显著地不同于现有的有关竹节状碳纳米管的生长机理^[30-31,33,36]。Fan 等^[48]通过聚合物前驱体的热分解,制备了硅掺杂的长竹节状氮化硼纳米管(长度约 725 nm, 内径在 15.5~95.7 nm 之间, 外径在 86.5~107.3 nm 之间);但未对其生长机理进行讨论,只提出了一种简单、可能的解释,即在碳管的生长过程中,不同的碳管之间产生了某种形式的相互连接。

就一节完整的“竹节”而言(如图 2(c)中的短粗箭头所示),图 2(c)中 2 个黑色长箭头 1 与 2 所指的方向分别代表了该“竹节”按照顶部生长机理与底部生长机理的生长方向^[49-50];但是 HRTEM 照片显示两节“竹节”的连接处的层状结构是生长在一起的,不是粘连或者搭接在一起的(见图 3),这就基本否定了顶部生长机理(图 2(c)中箭头 1 所指的方向)的可能性;因为与流动床催化法制备碳纳米管^[51]不同,“竹节”周围的生长环境温度与浓度均是不稳定的,即在电弧放电区域与不锈钢圈或放电室内壁之间存在着温度与浓度梯度^[37,52],所以如果“竹节”是按照顶部生长机理生长的话,单独生长的如此长的“竹节”很难再以图 3 所示的方式连接在一起。文献中报道的电弧放电法制备碳纳米管的生长机理(如封闭生长机理^[53]、电场生长机理^[54]、点焊生长机理^[55]等)以及各种

竹节状碳纳米管的生长机理,也都不能合理的解释本文报道的 NDLBLCNTs 的生长机理;但其生长机理与气-液-固机理^[30]的主要过程有许多相似之处。在高温、一定气氛及压力的条件下,由一种以上固态反应物经过一定的物理与化学过程生成新的固态产物,一般均要经过气-液-固过程;但是因为反应物、各种反应条件的不同以及各种可能的反应之间的竞争,导致生成的产物及其形貌是多种多样的,相应的具体的生成机理也必然是多种多样的。

为考察不锈钢片熔化、蒸发的影响,我们在另一次电弧放电实验中只放置了不锈钢圈,没有放置不锈钢片。实验结束后,发现不锈钢圈内侧的不锈钢托片仍然熔化了约 4 mm²,产物中亦能观察到长竹节状碳纳米管,但是其含量显著减少,且“勺碗”内侧接近顶端位置的黑色纳米颗粒的尺寸显著减小(黑色纳米颗粒直径约为 12.6 nm,减小了约 14.1 nm),如图 6 所示。但是使用铁元素含量达到 86.30wt% 的压制的阳极棒进行电弧放电实验,产物中并没有生成长竹节状碳纳米管^[37]。由此可见不锈钢片与阳极棒的共蒸发是生成 NDLBLCNTs 的充分、必要条件。

根据参考文献报道的研究结果以及本文的实验结果,我们推测 NDLBLCNTs 的生成机理如下:(1)生成“原料”:阳极棒和不锈钢片在电弧放电产生的超高温条件下,熔化、蒸发,形成多种碳和氮的活性物种以及金属合金原子簇、金属原子或原子簇^[56],并且随等离子体气氛从电弧放电形成的超高温区域向周围扩散,同时伴随着一系列的物理、化学变化^[31]。(2)相互作用:随着温度的降低,金属合金原子簇、金属原子或金属原子簇会冷凝形成溶解有碳的金属合金或金属液滴^[57],在此期间它们也会与碳和氮的活性

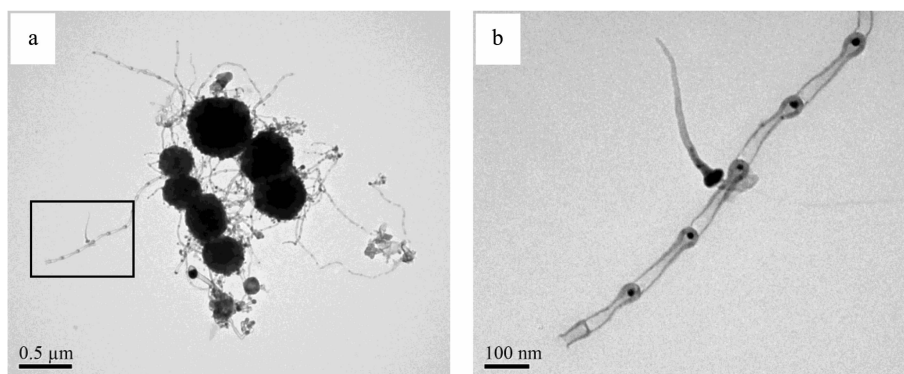


图 6 放置于电弧放电区域外围的不锈钢圈内表面上的沉积产物的 TEM 照片

Fig.6 TEM images of the product (a) deposited on the inner surface of stainless steel circle placed around arc-discharge area (no stainless steel sheets were placed). (b) image is obtained by further amplifying the area in the black rectangle frame in (a)

物种发生化学反应,生成金属的碳化物或氮化物^[57];碳和氮的活性物种之间发生化学反应,生成氮化碳^[58];由于铁、钴、镍是铁磁性元素,能够产生微电场(Microelectric field,MEF)和微磁场(Micromagnetic field,MMF)^[37,59-60],所以当金属合金或金属液滴进一步冷凝形成晶核时,会诱导活性碳物种在其表面形成石墨层^[37,61];活性碳物种与金属合金或金属液滴或者其冷凝形成的晶核的表面的碰撞也应当起一定的作用^[62]。(3)“竹节”的生长:从图2(c)中可见,“勺碗”及其与“勺柄”的连接处的管壁的厚度还是比较均匀的;但是从该连接处到“勺柄”的末端,管壁的厚度基本是比较均匀地逐渐变薄的;从图2(b)中可见,每根NDLBLCNTs至少包含4节以上“竹节”,这意味着在其形成过程中,不仅要保证每节“竹节”都要生长,还要保证这些“竹节”最终要生长在一起。综上所述,推测“竹节”的最初的生长阶段(生成“勺碗”的阶段)应当是底部生长机理(图2(c)中箭头2所指的方向)与快速自组装共同作用的结果,即“勺碗”最初形成与生长的阶段应当主要是底部生长机理的作用,而“勺碗”的“碗壁”随后的增厚(径向生长)则主要是快速自组装的作用^[63];从“勺碗”与“勺柄”的连接处以后的生长则主要是快速自组装作用的结果^[63],因为黑色纳米颗粒已经为较厚的石墨层所包围,不可能再继续接受活性碳物种;在“竹节”的生长过程中,由于其周围的活性碳物种的浓度及温度均是逐渐降低的,所以其管壁的厚度是逐渐变薄的。推测“勺碗”顶部的外缘应当存在着不饱和键^[64];在快速自组装作用下,这些不饱和键与另一节“竹节”的敞口的生长顶端的不饱和键连接在一起^[65];当多节单独生长的“竹节”同时以这种方式相互连接在一起时,即生成NDLBLCNTs。但是快速自组装过程的详细机理还有待进一步研究;“竹节”之间的连接过程也有待验证。

3 结 论

本文采用直流电弧放电法,通过阳极棒与不锈钢片的共蒸发,成功地制备了NDLBLCNTs。每节“竹节”的顶部均有一个黑色纳米颗粒;其直径尺寸以及产物中的NDLBLCNTs的含量均与熔化、蒸发的不锈钢片的面积有关。“竹节”的长度在640~835 nm之间,内径在23~35 nm之间,外径在28~47 nm之间。不锈钢片与阳极棒的共蒸发是生成NDLBLCNTs的充分、必要条件;三聚氰胺高温裂解生成的活性氮物种与碳的活性物种以及金属合金或金属的活性物

种反应,生成碳、金属合金或金属的氮化物;各种碳和氮的活性物种在铁、钴、镍等金属合金或金属冷凝形成的晶核及其微电场和微磁场作用以及温度梯度、浓度梯度的作用下,快速自组装生成NDLBLCNTs。

参考文献:

- [1] Iijima S. *Nature*, **1991**,**354**(6348):56-58
- [2] Iijima S, Ichihashi T. *Nature*, **1993**,**363**(6430):603-605
- [3] TONG Yu(佟钰), REN Wen-Cai(任文才), ZHAO Zhi-Gang(赵志刚), et al. *Chinese J. New Carbon Mater.* (新型碳材料), **2003**,**18**(2):101-105
- [4] Fan S S, Chapline M G, Franklin N R, et al. *Science*, **1999**,**283**(5401):512-514
- [5] Baughman R H, Zakhidov A A, de Heer W A. *Science*, **2002**,**297**(5582):787-792
- [6] Qi X Y, Pu K Y, Li H, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**,**49**(49):9426-9429
- [7] Wang H L, Cui L F, Yang Y, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**,**132**(40):13978-13980
- [8] Heng L Y, Chou A, Yu J, et al. *Electrochem. Commun.*, **2005**,**7**(12):1457-1462
- [9] Reddy A L, Shailumon M M, Gowda S R, et al. *Nano Lett.*, **2009**,**9**(3):1002-1006
- [10] Gomez De Arco L, Zhang Y, Schlenker C W, et al. *ACS Nano*, **2010**,**4**(5):2865-2873
- [11] Wang X, Zhi L J, Tsao N, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**,**47**(16):2990-2992
- [12] Li X S, Cai W W, An J, et al. *Science*, **2009**,**324**(5932):1312-1314
- [13] Dong X C, Su C Y, Zhang W J, et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2010**,**12**(9):2164-2169
- [14] He Q Y, Sudibya H G, Yin Z Y, et al. *ACS Nano*, **2010**,**4**(6):3201-3208
- [15] Endo M, Strano M S, Ajayan P M. *Top. Appl. Phys.*, **2008**,**111**:13-62
- [16] Zhu G, Zou X P, Cheng J. *Advanced Materials Research: Vol. 47-50*. Lau A K T, Lu J, Varadan V K, et al., Ed., Stafa-Zurich Trans Tech Publications, **2008**:355-358
- [17] Su L F, Wang J N, Fan W, et al. *Chem. Vapor Depos.*, **2005**,**11**(8/9):351-354
- [18] Liu J W, Shao M W, Chen X Y, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**,**125**(27):8088-8089
- [19] Wang Z Y, Zhao Z B, Qiu J S. *Carbon*, **2006**,**44**(7):1321-1324
- [20] Du G H, Li W Z, Liu Y Q, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2007**,

- 111(39):14293-14298
- [21] Yao Z Y, Zhu X, Li X X, et al. *Carbon*, **2007**,**45**(7):1566-1570
- [22] Advееva L B, Goncharova O V, Kochubey D I, et al. *Appl. Catal. A*, **1996**,**141**(1/2):117-129
- [23] Martel R, Shea H R, Avouris P. *J. Phys. Chem. B*, **1999**,**103**(36):7551-7556
- [24] Saito Y. *Carbon*, **1995**,**33**(7):979-988
- [25] SHI Shu-Xiu(石淑秀). *Thesis for the Masterate of Tianjin University*(天津大学硕士论文). **2012**.
- [26] Saito Y, Yoshikawa T. *J. Cryst. Growth*, **1993**,**134**(1/2):154-156
- [27] Lee C J, Park J. *J. Phys. Chem. B*, **2001**,**105**(12):2365-2368
- [28] Chen Y, Shaw D T, Guo L P. *Appl. Phys. Lett.*, **2000**,**76**(17):2469-2471
- [29] Wang C, Zhan L, Wang Y L, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2010**,**257**(3):932-936
- [30] Li Y F, Qiu J S, Zhao Z B, et al. *Chem. Phys. Lett.*, **2002**,**366**(5/6):544-550
- [31] ZHAO Xue-Fei(赵雪飞), QIU Jie-Shan(邱介山), SUN Ye-Xin(孙业新), et al. *Chinese J. New Carbon Mater.* (新型碳材料), **2009**,**24**(2):109-113
- [32] Li D C, Dai L M, Huang S M, et al. *Chem. Phys. Lett.*, **2000**,**316**(5-6):349-355
- [33] Wang F, Lang L M, Li B J, et al. *Mater. Lett.*, **2010**,**64**(1):86-88
- [34] González I, De Jesus J, Caizales E. *Micron*, **2011**,**42**(8):819-825
- [35] Hatta N, Murata K. *Chem. Phys. Lett.*, **1994**,**217**(4):398-402
- [36] Zhang X X, Li Z Q, Wen G H, et al. *Chem. Phys. Lett.*, **2001**,**333**(6):509-514
- [37] ZHANG Fan(张帆). *Thesis for the Doctorate of Tianjin University*(天津大学博士论文). **2013**.
- [38] Cui S, Scharff P, Siegmund C, et al. *Carbon*, **2004**,**42**(5/6):931-939
- [39] Stéphan O, Ajayan P M, Colliex C, et al. *Phys. Rev. B*, **1996**,**53**(20):13824-13829
- [40] Suenaga K, SandréE, Colliex C, et al. *Phys. Rev. B*, **2001**,**63**(16):165408(1-4)
- [41] Terrones M, Ajayan P M, Banhart F, et al. *Appl. Phys. A*, **2002**,**74**(3):355-361
- [42] Terrones M, Redlich P, Grobert N, et al. *Adv. Mater.*, **1999**,**11**(8):655-658
- [43] Glerup M, Steinmetz J, Samaille D, et al. *Chem. Phys. Lett.*, **2004**,**387**(1/3):193-197
- [44] Kovalevski V V, Safronov A N. *Carbon*, **1998**,**36**(7/8):963-968
- [45] Elliott B R, Host J J, Dravid V P, et al. *J. Mater. Res.*, **1997**,**12**(12):3328-3344
- [46] YAN Biao(严彪). *Stainless steel Handbook* (不锈钢手册). Beijing: Chemical Industry Press, **2009**:470
- [47] Haynes W M. *CRC Handbook of Chemistry and Physics: 92nd Edition*. New York: CRC Press, **2011-2012**, Sect. 4: 19.
- [48] Fan Y, Wang Y S, Lou J S, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, **2006**,**89**(2):740-742
- [49] Lee C J, Park J. *Appl. Phys. Lett.*, **2000**,**77**(21):3397-3399
- [50] Deck C P, Vecchio K. *Carbon*, **2005**,**43**(12):2608-2617
- [51] Dasgupta K, Joshi J B, Banerjee S. *Chem. Eng. J.*, **2011**,**117**(3):841-869
- [52] GUAN Lei(关磊), CUI Shen(崔岫), CUI Lan(崔兰), et al. *Chinese J. Nanotechnology and Precision Engineering*(纳米技术与精密工程), **2009**,**7**(5):403-407
- [53] Sarkar A, Kroto H W, Endo M. *Carbon*, **1995**,**33**(1):51-55
- [54] Smalley R E. *Mater. Sci. Eng. B*, **1993**,**19**(1/2):1-7
- [55] Guo T, Nikolaev P, Thess A, et al. *Chem. Phys. Lett.*, **1995**,**243**:49-54
- [56] Kukovitsky E F, Lvov S G, Sainov N A. *Chem. Phys. Lett.*, **2000**,**317**(1/2):65-70
- [57] WANG Yan-Yan(王艳艳), CUI Shen(崔岫), CUI Lan(崔兰), et al. *Mater. Sci. Technol.* (材料科学与工程学报), **2008**,**26**(1):86-89
- [58] Sun L, Wang C L, Zhou Y, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2013**,**277**:88-93
- [59] Hatakeyama R, Jeong G H, Kato T, et al. *J. Appl. Phys.*, **2004**,**96**(11):6053-6060
- [60] Ohno M, Yoh K. *J. Appl. Phys.*, **2007**,**102**(12):123908(1-9)
- [61] Greenberger D, Hentschel K, Weinert F. *Compendium of Quantum Physics*. London New York: Springer Berlin Heidelberg, **2009**:862-864
- [62] Huo K F, Hu Z, Chen F, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2002**,**80**(19):3611-3613
- [63] Qiu H X, Yang G Z, Zhao B. *Carbon*, **2013**,**53**:137-144
- [64] Liang X L, Dong X, Lin G D, et al. *Appl. Catal. B: Env.*, **2009**,**88**(3/4):315-322
- [65] Ugarte D. *Nature*, **1992**,**359**(6397):707-709