

埃洛石纳米管模板法一步法制备一维 碳纳米管/碳纳米棒混合纳米碳材料

程志林* 曹宝冲 刘 赞

(扬州大学化学化工学院, 扬州 225002)

摘要: 利用埃洛石纳米管(HNTs)特有的中空纳米结构,以及丰富的界面化学性质,以聚乙烯醇(PVA)为碳源,采用浸渍填充纳米孔方法实现了一步制备一维碳纳米管(CNTs)/碳纳米棒(CNRs)混合纳米碳材料。考察模板剂(HNTs)和碳源(PVA)之间的比例关系对混合纳米碳材料的结构影响,利用 XRD、FTIR、Raman、 N_2 吸附-脱附测试、TEM、SEM 以及电阻率和分散性等表征手段分析混合纳米碳材料的结构变化。结果发现,PVA 填充含量的增加将导致产物中 CNRs 的质量分数增加;当 PVA 和 HNTs 质量之比为 1:1 时,所制备的 CNTs/CNRs 的孔体积达到最大值 $2.142\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$,比表面积达到 $583\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,并且表现出较好的电导率和分散性,表明低的 PVA 填充比例制备的混合碳材料中 CNTs 含量较高。

关键词: 多孔碳; 纳米技术; 埃洛石; 硬模板

中图分类号: TB32 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2018)10-1808-09

DOI: 10.11862/CJIC.2018.228

Halloysite Nanotubes-Templated One-Step Preparation for Carbon Nanotubes/Carbon Nanorods Mixed Carbon Nanomaterials

CHENG Zhi-Lin* CAO Bao-Chong LIU Zan

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Yangzhou University, Yangzhou, Jiangsu 225002, China)

Abstract: This work developed a novel approach to prepare the CNTs/CNRs mixed nanomaterials by nanocasting method with tuning HNTs/PVA proportion, which employed HNTs as template and PVA as carbon source. We explored the effect of HNTs/PVA proportion on the structure of the mixed carbon nanomaterials. A series of characterizations, such as XRD, FTIR, Raman, N_2 adsorption-desorption, TEM, SEM, resistivity and dispersibility, were used to determine the structure of the CNTs/CNRs mixed nanomaterials. The results found that PVA nanocasting content in the hollow nanostructure of HNTs affected the increase of CNRs in the CNTs/CNRs mixed nanomaterials. Upon the mass proportion of PVA/HNTs up to 1:1, the pore volume of the CNTs/CNRs mixed nanomaterials approached to the maximum of $2.142\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ and the specific surface area was up to $583\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, and definitely showed a better conductivity and dispersibility, demonstrating that a lower PVA nanocasting content in HNTs could fulfilled a higher CNTs content in the CNTs/CNRs mixed nanomaterials.

Keywords: porous carbon; nanotechnology; HNTs; hard template

碳纳米材料(碳纳米管和碳纳米棒)在电池、传感器、医学、催化剂、防腐涂料等领域的研究得到了

广泛的关注。近年来,纳米材料以其独特的性能(表面与界面效应、小尺寸效应、量子尺寸效应、宏观量

收稿日期:2018-04-24。收修改稿日期:2018-07-31。

江苏省产学研合作-前瞻性联合研究项目(No.BY2016069-02)和扬州市重点研发计划-社会发展(No.YZ2016072)资助项目。

*通信联系人。E-mail: zlcheng224@126.com

子隧道效应)。在众多的制备方法中,通过无机模板材料的模板法或纳米浇铸方法制备,表现出合成工艺简单、结构稳定,合成材料的形貌、大小可控,生产成本低,已被广泛应用于纳米材料的制备研究中。

Dubrovina 等^[1]报道了在气相二氧化硅模板中与聚异氰酸酯交联的醋酸纤维素一锅法合成碳纳米管,所制备的碳纳米管直径为 24~38 nm,壁厚为 9~11 nm。Jiang 等^[2]以坡缕石作为模板和硅源,糠醇作为碳源,制得无定形的碳纳米管。Liu 等^[3]以 ZnO 纳米棒作为模板和 2%(w/w)的乙基苯作为碳源,得到碳纳米管。Kim 等^[4]以聚苯胺作为碳前体,以二氧化硅纳米管为模板,制得含氮微孔的碳纳米管。Sun 等^[5]以糠醇为碳源,通过水热法和模板法相结合的方法得到非晶态碳纳米管,比表面积为 $503 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。Yuan 等^[6]以聚苯胺纳米棒作为碳前体,在高纯氮下 600°C 煅烧 2 h,直接碳化后得到氮掺杂的碳纳米棒(N-CNRs),所制得的碳纳米棒的比表面积为 $362 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。

埃洛石纳米管(HNTs)是一种价格低廉的天然硅酸盐矿物,分子式为 $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$,为多壁纳米管,长度范围为 $0.2\sim 2 \mu\text{m}$,外径为 $40\sim 70 \text{ nm}$,内径为 $10\sim 40 \text{ nm}$,长径比为 $10\sim 50$,是一种一维的天然纳米材料。近些年,利用其纳米孔结构,通过模板法已经成功地制备了许多纳米材料。Zhang 等^[7]以 HNTs 为模板,羧甲基纤维素作为碳源,制备得到纳米多孔碳材料。Xie 等^[8]将 HNTs 与乙烯基通过硅烷化反应改性,然后通过沉淀聚合得到表面分子印迹纳米棒(SMINS),最后蚀刻去除模板得到空心分子印迹的纳米棒(HMINS)。Liu 等^[9]利用 HNTs 中空结构为模板,聚吡咯(PPy)作为碳源,通过原位氧化聚合制备 PPy/HNT 杂化物,热解进一步获得碳/HNT 杂化物,除去无机模板后制得介孔碳纳米片。在以上文献基础上,我们深入地研究了以 HNTs 为模板,利用其特有的纳米中空结构,制备出一系列碳纳米材料(碳纳米管(CNTs)和碳纳米棒(CNRs))^[10-12]。首次以 HNTs 中空结构为模板,聚乙烯醇(PVA)为碳源,采用内表面修饰法,将 PVA 分子修饰到 HNTs 内表面上,经过碳化并去除模板剂后,制备出比表面积为 $382 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 的 CNTs^[10];利用 HNTs 中空纳米结构为模板,聚乙烯醇(PVA)作为碳源,采用反复浸渍填充法,在中空纳米结构中填充聚合物 PVA,经碳化并去除模板后,得到具有比表面积为 $284 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 的

一维 CNRs^[11]。此外,还以 HNTs 为模板和聚乙烯醇(PVA)为碳源,采用水热纳米浇筑法,成功制备出比表面积达到 $408 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 的 CNRs^[12]。由于 CNTs 和 CNRs 各自具有不同的物理和化学性质特点,因此,具有各自优势的应用领域。在一些应用中,往往需要通过二者一定比例的混合实现协同增强效应^[13]。因此,采用模板一步法制备 CNTs 和 CNRs 混合碳纳米材料具有重要的研究和应用价值。

本文以 HNTs 的中空纳米结构为模板,聚乙烯醇(PVA)为碳源,通过调节 HNTs 模板和 PVA 之间的比例,一步法制备得到 CNTs 和 CNRs 混合纳米碳材料。考察了 PVA 填充量对产物中 CNTs/CNRs 比例的影响,采用一系列的表征方法对产物中 CNTs/CNRs 比例变化进行了研究分析,探索其制备规律。

1 实验部分

1.1 主要试剂

HNTs,200 目筛,扬州烯格玛新材料科技有限公司;聚乙烯醇 1788,分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;盐酸,氢氟酸,无水乙醇,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;聚四氟乙烯,规格 $25 \mu\text{m}$,上海三爱富新材料股份有限公司。

1.2 制备过程

HNTs 经过 100 目过筛后, 550°C 煅烧 6 h,得到 HNTs-550,将其置于在 100°C 的烘箱中备用。配置 10%(w/w)的 PVA 水溶液,在室温下搅拌 24 h 至溶解。取相同质量热的 1 g HNTs 共 4 份,分别将 5,10,15,20 mL (PVA 质量分别为 0.5,1,1.5,2 g)的 PVA 水溶液逐滴滴加在其中,使其充分吸收,以 HNTs 刚好湿润为佳,之后放入 50°C 烘箱中烘干,重复上述滴加和干燥的过程,直至 PVA 水溶液全部滴加完成,得到 PVA/HNTs 的复合物,根据 PVA 的添加量的递增依次将样品标记为 PVA/HNTs-1, PVA/HNTs-2, PVA/HNTs-3 和 PVA/HNTs-4。将 PVA/HNTs 复合物置于管式炉内,氮气保护下 700°C 煅烧 3 h,得到碳化的 C/HNTs 复合物。最后,用一定量的 $\text{HF}(40\%(w/w))$ 和 $\text{HCl}(37\%(w/w))$ 的混合溶液刻蚀 C/HNTs 复合物,去除模板后得到 CNTs/CNRs 混合物,分别标记为 CNTs/CNRs-1, CNTs/CNRs-2, CNTs/CNRs-3 和 CNTs/CNRs-4,如表 1 所示。为了验证 HNTs 模板效应,制备了不加 HNTs 的煅烧 PVA 碳化样品。上述的制备技术路线如图 1 所示。

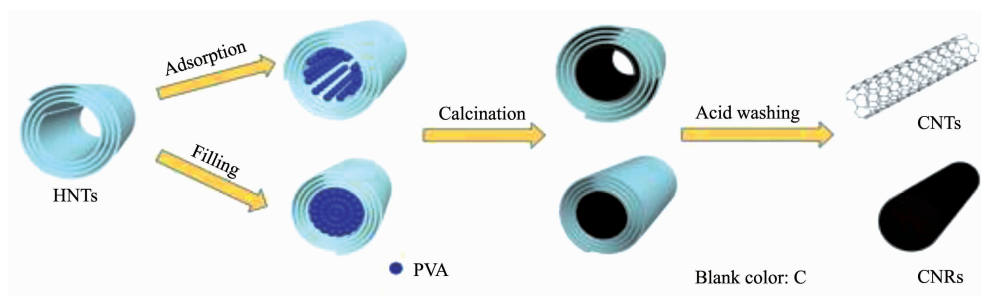


图 1 HNTs 模板法制备 CNTs/CNRs 示意图

Fig.1 Illustration route of CNTs/CNRs prepared by HNTs template

表 1 不同 HNTs 和 PVA 质量之比制备 CNTs/CNRs 混合碳材料

Table 1 CNTs/CNRs mixed nanomaterials prepared by different mass proportions of HNTs and PVA

Material	$w_{\text{HNTs}} / \text{g}$	$w_{\text{PVA}} / \text{g}$
CNTs/CNRs-1	1	0.5
CNTs/CNRs-2	1	1
CNTs/CNRs-3	1	1.5
CNTs/CNRs-4	1	2

1.2 表征分析

多晶 X 射线衍射 (Polycrystalline X-ray diffraction) 采用德国 Bruker-AXS 公司的 D8 Advance 型 X 射线衍射仪, 辐射源为 Cu 靶 $K\alpha$ 辐射 ($\lambda=0.154 \text{ nm}$), Ni 滤波, 管压 40 kV, 管流 40 mA, 扫描范围 $2\theta=5^\circ\sim 70^\circ$ 。红外光谱 (FTIR) 采用德国 Bruker 公司生产的 Tensor27 型红外光谱仪进行测定, 测试范围为 $4000\sim 400 \text{ cm}^{-1}$, 扫描次数 32 次, 波数精度不大于 0.1 cm^{-1} , 分辨率小于 0.3 cm^{-1} 。热重分析 (TG-DTG) 选用 Pyris 1 TGA 热重分析仪进行表征, 温度测量范围 $0\sim 800^\circ\text{C}$, 升温速率 $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。拉曼光谱 (Raman) 选用 In Via 激光共焦拉曼光谱仪进行表征, 激光波长为 532 nm , 测量范围为 $100\sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 。透射电镜 (TEM) 用 Tecnai 12 型透射电子显微镜观察样品的形貌 (工作电压为 120 kV)。扫描电镜 (SEM) 用日本日立公司生产的 S-4800 型场发射扫描电子显微镜对样品的形貌和结构进行表征 (15 kV)。比表面及孔径分析 (BET) 采用美国康塔仪器公司 (Quantachrome Instruments) 生产的 Autosorb IQ3 型比表面积及孔径分析仪测试吸附脱附曲线及孔径分布, 脱气温度: 80°C , 脱气时间: 60 min , 环境温度: 20°C , 吸附质: 氮气。电阻率测试采用 SB100/21A 电阻率测量仪, 利用四探针法测试材料的电阻率。

2 结果与讨论

图 2A 为 HNTs, HNTs-550, PVA 及不同配比的 PVA/HNTs 复合物的 XRD 图。由图可知, 未经焙烧的 HNTs 具有明显埃洛石的特征衍射峰, 其中 2θ 在 12° 和 20° 左右是埃洛石的特征衍射峰, 2θ 在 25° 左右是石英的特征衍射峰, 2θ 在 26° 左右是方石英的特征衍射峰, 2θ 在 30° 左右是明矾石的特征衍射峰, 在 2θ 大于 60° 的衍射区域还存在强度较弱的衍射峰, 可归结为其他金属及其氧化物的衍射峰, 这些结果与文献报道基本一致^[14]。经 550°C 煅烧后 HNTs, 埃洛石、方石英和明矾石的晶体特征峰消失, 石英的特征峰明显增强, 并且在 $20^\circ\sim 30^\circ$ 之间出现了弥散的无定形结构特征峰, 归结为无定形硅铝氧化物的生成, 说明焙烧温度在 $500\sim 600^\circ\text{C}$ 之间, HNTs 管壁晶体结构发生转变, 形成无定形结构, 此时仍然保持完整的纳米管结构^[15]。PVA 的特征峰 2θ 在 15° 左右, 而填充在 HNTs 中空纳米结构中后的 PVA 的特征峰位会向高角度方向发生位移^[10-12]。随着 PVA 在 HNTs 中空纳米结构中的吸附量增加, 位移后 2θ 在 17° 左右的特征峰强度随之有所增强, 而 HNTs-500 的特征峰逐渐宽化, 预示着 PVA 在 HNTs 中空纳米结构中的填充量逐渐增加, 形成了 PVA 填充 HNTs 中空结构的复合物。经过高温碳化并刻蚀去除模板剂后, 制备得到的混合纳米碳材料 (CNTs/CNRs) 的 XRD 结构如图 2B 所示。由图可知, 混合纳米碳材料在 $2\theta=24^\circ$ 左右出现了 1 个宽化的衍射峰和 $2\theta=44^\circ$ 左右出现了新的特征峰, 分别对应于类石墨晶体材料 (002) 和 (100) 面, 说明 PVA 碳化完全且碳材料具有晶态特征^[10-12, 16]。对比 HNTs 的 XRD, 在混合碳纳米材料中未发现杂峰出现, 说明在混合纳米碳材料中的 HNTs 模板已经完全被去除。由于碳纳米管和碳纳米棒在 XRD 中的出峰位置基本相同, 因此从 XRD 图中无法区分混合纳米

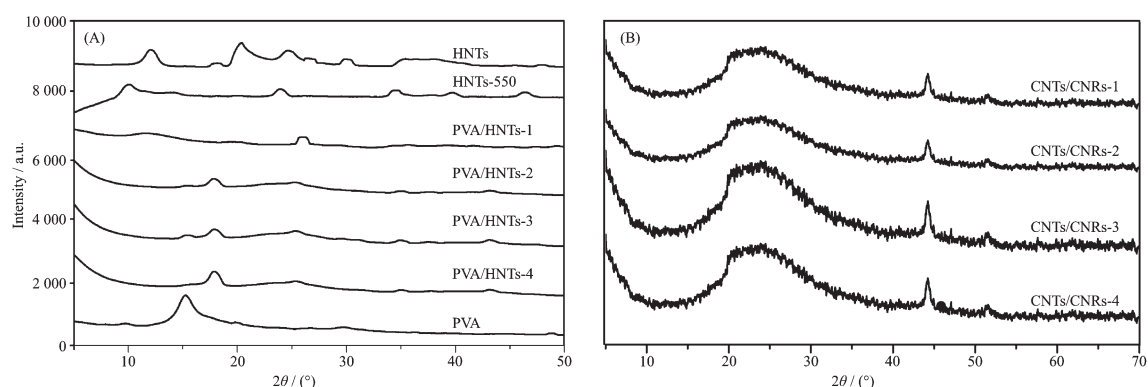


图 2 PVA/HNTs 复合物(A)和 CNTs/CNRs 混合纳米碳材料(B)的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of PVA/HNTs composites (A) and CNTs/CNRs mixed nanomaterials (B)

碳材料中的碳纳米管和碳纳米棒的比例。

图 3A 为 HNTs, HNTs-550, PVA 及不同配比 PVA/HNTs 复合物的 FTIR 谱图。对比 HNTs, 经 550 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧后, HNTs 表面吸附水中的羟基和结构水中的羟基的特征吸收峰消失, 表明此时 HNTs 晶体结构转变成无定形结构^[15]。碳源 PVA 的特征峰为: 3 443 cm^{-1} 附近的宽峰为 -OH 伸缩振动峰, 2 928 cm^{-1} 左右的 2 个峰为 C-H 不对称吸收振动峰,

1 434 cm^{-1} 为 C-H 变形振动吸收峰, 1 045 cm^{-1} 为 C-OH 伸缩振动峰^[17]。图 3B 的不同配比 PVA/HNTs 复合物的 FTIR 图表明, 随着 PVA 含量在 HNTs 中空结构中的填充量增加, 复合物中 PVA 的特征峰强度逐渐增强, 与实验预期是一致的。图 3C 是 CNRs/CNRs 混合纳米碳材料的 FTIR 谱图。其中, 1 533 cm^{-1} 处的特征峰是碳纳米管结构中 C=C 的特征伸缩振动峰, 3 000 cm^{-1} 左右的特征峰为表面吸附水

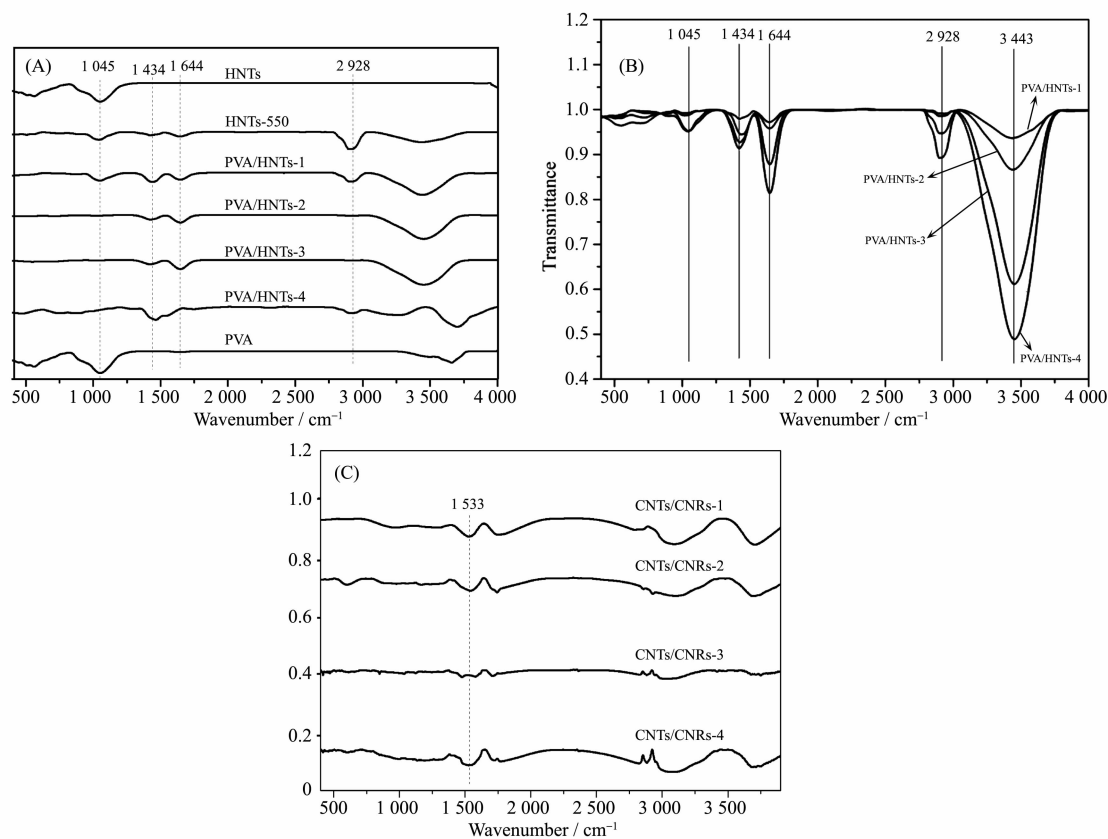


图 3 PVA/HNTs 复合物(A,B)和 CNTs/CNRs 混合纳米碳材料(C)的 FTIR 图

Fig.3 FTIR spectra of PVA/HNTs composites (A, B) and CNTs/CNRs mixed nanomaterials (C)

峰。随着 PVA 在 HNTs 中的填充量增加, CNRs/CNRs 混合纳米碳材料在该处的特征吸收峰强度有所降低, 预示着混合纳米碳材料物中 C=C 的含量减少, 表明混合物中碳纳米管比例的减少。

如图 4A 所示, 按照 IUPAC 的分类, 不同配比得到的 CNTs/CNRs 混合纳米碳材料的吸附-脱附等温曲线都为典型的 IV-H3 型, 与具有中孔结构的曲线相似, 说明复合物中存在中孔结构^[18]。图 5B 和表 2 给出 CNTs/CNRs 混合纳米碳材料的孔径分布

和 BET 性能数据。由图可知, CNTs/CNRs 混合纳米碳材料分别在 2.2 nm 左右和 13~18 nm 处存在 2 种类型的中孔, 其中, 孔径在 13~18 nm 处应该对应于 CNTs 的孔分布, 这与 HNTs 的内径基本接近, 而 2.2 nm 附近的峰对应 CNRs 中的中孔。由图可见, 随着 PVA 填充比例的增加, 13~18 nm 处的峰峰面积逐渐减少, 而 2.2 nm 处的峰面积逐渐增大, 表明 CNRs/CNRs 混合纳米碳材料中 CNTs 比例的减少和 CNRs 比例的增加。从表 2 可以看出, CNRs/CNRs

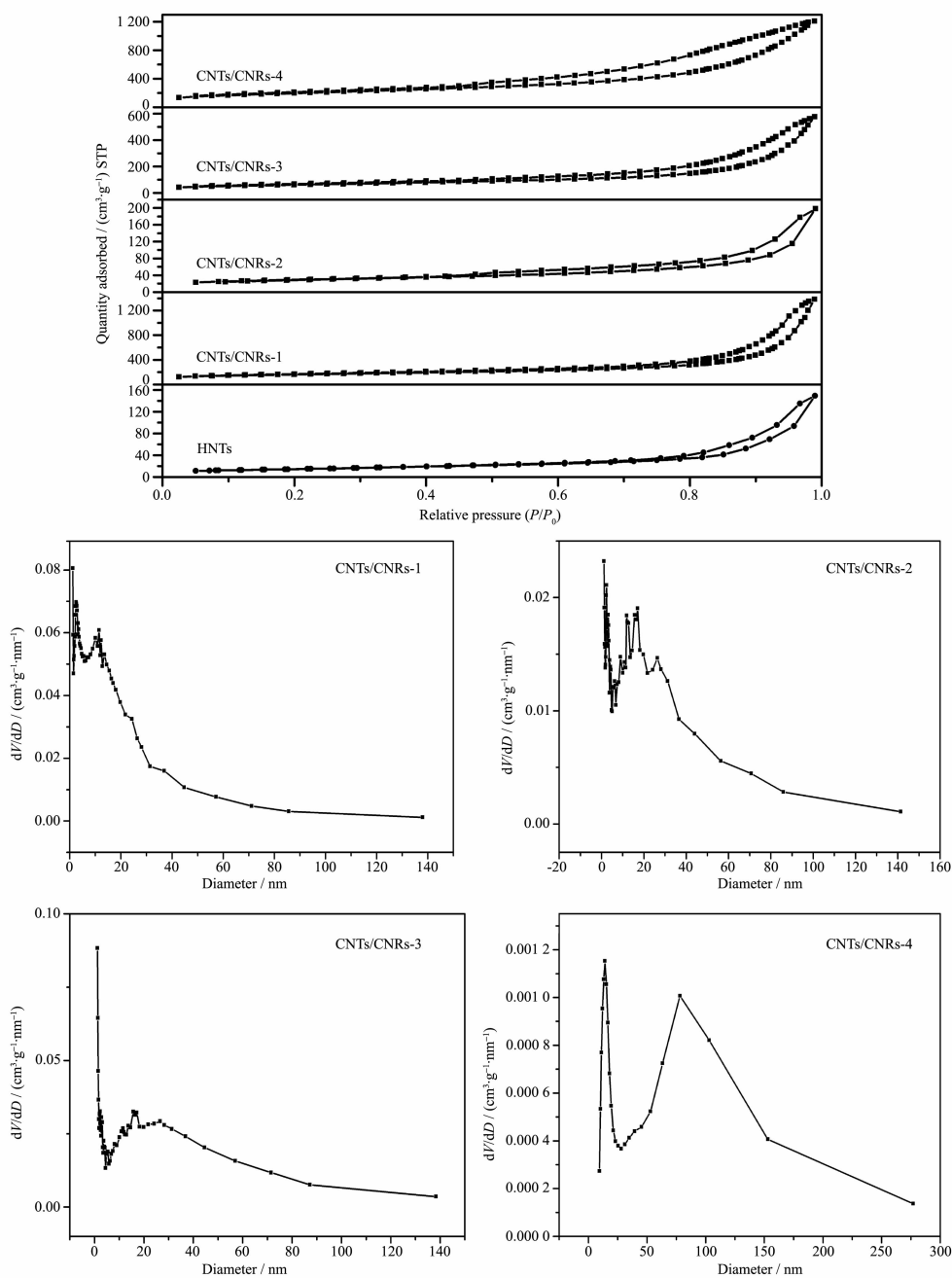
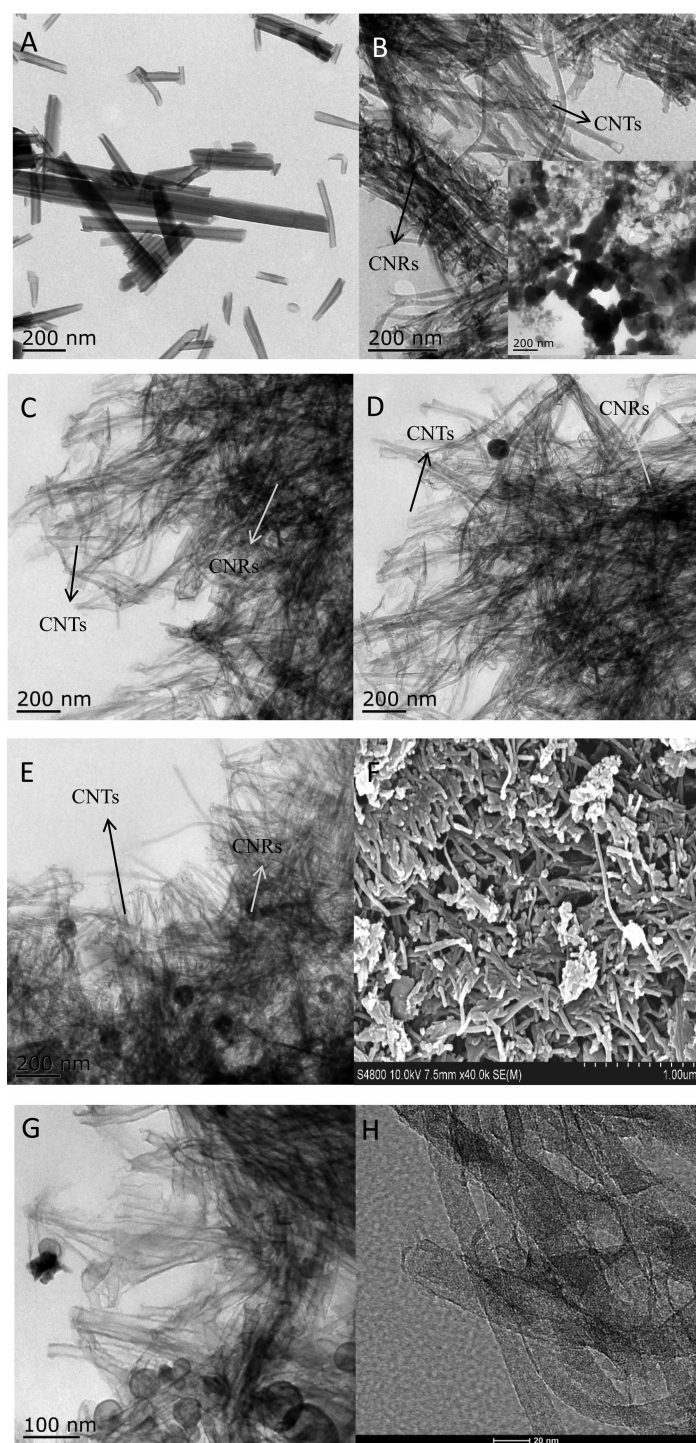


图 4 CNTs/CNRs 混合纳米碳材料的氮气吸附-脱附等温曲线图和孔径分布图

Fig.4 N₂ adsorption-desorption isothermal curves and pore size distribution of CNTs/CNRs mixed nanomaterials



(A) HNTs, (B) CNTs/CNRs-1 (inset: without HNTs template), (C) CNTs/CNRs-2, (D) CNTs/CNRs-3, (E) CNTs/CNRs-4, (F) SEM image of CNTs/CNRs-2; HRTEM images of (G) CNTs and (H) CNRs in CNTs/CNRs-2

图 5 HNTs 和 CNTs/CNRs 混合纳米碳材料的 TEM 和 SEM 图

Fig.5 TEM and SEM images of HNTs and CNTs/CNRs mixed nanomaterials

混合纳米碳材料的比表面积(S_{BET})随着 PVA 填充量的增加而减少, 孔体积(V_{tot})随之总体下降, 微孔(S_{Micro})和介孔(S_{Meso})比表面积以及相应的孔体积(V_{Micro} 和 V_{Meso})随之先增加后减少, 其中 CNRs/CNRs-2 样

品表现出最大的孔体积。这可能是由于中孔结构的 CNTs 具有较大比表面积, 且大于实心 CNRs。随着碳源填充量的增加, CNRs/CNRs 混合纳米碳材料中 CNTs 所占的比例逐渐减少, 从而导致混合碳材料

表 2 CNTs/CNRs 混合纳米碳材料的孔结构特性参数

Table 2 Physical properties of CNTs/CNRs mixed nanomaterials

Sample	$S_{\text{BET}}^a /$ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	$V_{\text{td}} /$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Average pore diameter / nm	$S_{\text{Micro}}^b /$ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	$S_{\text{Meso}} /$ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	$V_{\text{Micro}}^c /$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	$V_{\text{Meso}} /$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
CNTs/CNRs-1	694	1.869	1.196	364	330	0.924	0.945
CNTs/CNRs-2	583	2.142	1.194	302	281	1.017	1.125
CNTs/CNRs-3	221	0.892	1.195	120	101	0.399	0.493
CNTs/CNRs-4	98	0.306	1.192	45	53	0.194	0.112

^a Calculated by BET method; ^b Calculated by t-plot method; ^c Calculated by DFT method.

的比表面积下降。我们推测,当 PVA 填充量较低的时候,优先化学吸附在 HNTs 中孔结构中且具有丰富铝羟基的内表面,而随着内表面积的覆盖完全,PVA 逐渐浇筑填满在 HNTs 的中空纳米结构中,碳化后即形成 CNRs。由此可见,可以通过调节 PVA 在 HNTs 的填充量的方式调变混合碳材料中的 CNTs 和 CNRs 比例。

图 5 给出了不同 PVA 填充量得到的 CNTs/CNRs 混合纳米碳材料 TEM 和 SEM 图。由图可以看出,HNTs 为一维纳米中空管状结构,尺寸不均一,管子两端开口,其长度为 200~1 000 nm,内径为 15~25 nm。在没有 HNTs 模板辅助情况,制备出的碳材料未发现管状结构碳材料特征(图 5B 插图)。而采用 HNTs 模板制备的 CNTs/CNRs 混合物具有明显的管状结构特征,管径在 20 nm 左右,接近 HNTs 的中空管状结构尺寸。在较低 PVA 填充比例情况下,能够较为明显地分辨出 CNTs 和 CNRs(如图 5(G,H))。随着 PVA 填充比例的增大,团聚与缠结现象越来越严重,且管外的杂质变多。

由于碳材料的结构与其电导率之间存在必然的关联,为了进一步分析混合碳材料中的 CNTs 和 CNRs 比例变化,图 6 给出了不同比例 CNTs/CNRs 混合纳米碳材料的电阻率。可见,随着 PVA 填充量的增加,CNTs/CNRs 混合纳米碳材料的电阻率值越来越大,即电导率越来越小。碳纳米管上碳原子的电子形成大范围的离域 π 键,由于共轭效应显著,碳纳米管具有极好的导电性,且碳纳米管导电性远好于碳纳米棒^[19]。因此,通过电阻率变化能够进一步证明混合碳材料中 CNTs 和 CNRs 比例变化,即随着 PVA 填充量的增加,CNTs/CNRs-1 中碳纳米管比例最高,CNTs/CNRs-4 中碳纳米棒的比例最高。

图 7 为不同比例 CNTs/CNRs 混合纳米碳材料的 Raman 图。图中可以明显看出,混合纳米碳材料都出现了 1 340 cm^{-1} 左右的 D 带峰和 1 610 cm^{-1} 左

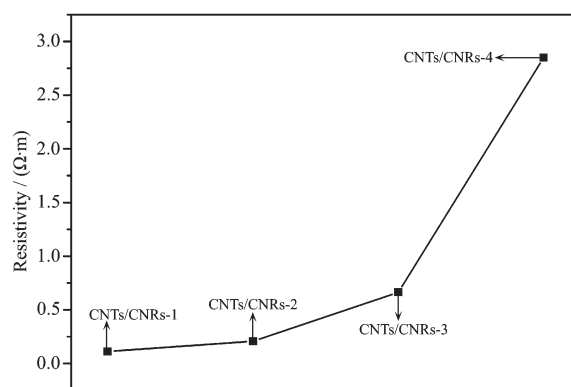


图 6 CNTs/CNRs 混合纳米材料的电阻率

Fig.6 Resistivities of CNTs/CNRs mixed nanomaterials

右的 G 带峰^[20]。G 带来源于 E_{2g} 声子平面振动,代表 sp^2 杂化,反映了材料的对称性和有序度^[21]。D 带与平面上具有悬空键的碳原子振动相关,是结晶缺陷和无序诱导产生的,峰强越高则其中 sp^3 杂化等缺陷越多^[22]。通过计算 I_D/I_G 的比值,4 个 CNTs/CNRs 的 I_D/I_G 值分别为 0.77 (CNTs/CNRs-1),0.73 (CNTs/CNRs-2),0.74 (CNTs/CNRs-3) 和 0.76 (CNTs/CNRs-4)。 I_D/I_G 的比值越小,说明产物缺陷越少,碳材料中可能混合的 CNTs 含量则越高。而 CNTs/CNRs-1 的比值较大,可能是该混合纳米碳材料中 CNTs 的缺陷较多导致。

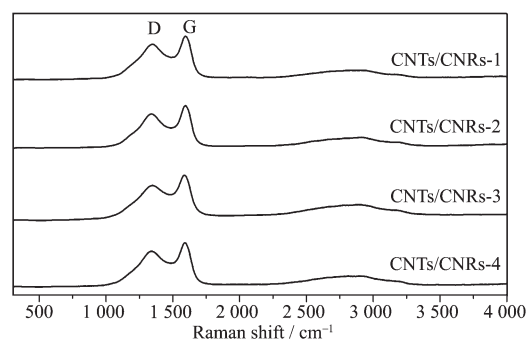


图 7 CNTs/CNRs 混合纳米材料的 Raman 谱图

Fig.7 Raman spectra of CNTs/CNRs mixed nanomaterials

由于碳纳米管为中空纳米管结构,相比较实心碳纳米管而言,其密度较小,在溶剂中的浮力较大。为此,我们采用研究混合碳材料在溶剂中的分散稳定行为来进一步分析 CNTs/CNRs 的比例。图 8 给出了不同 PVA 填充得到的 CNTs/CNRs 混合纳米碳材料在乙醇中的分散照片。由图可知,CNTs/CNRs-3 和 CNTs/CNRs-4 在乙醇溶液中 1 d 后开始沉降,而 CNTs/CNRs-1 和 CNTs/CNRs-2 在 3 d 后开始沉降,

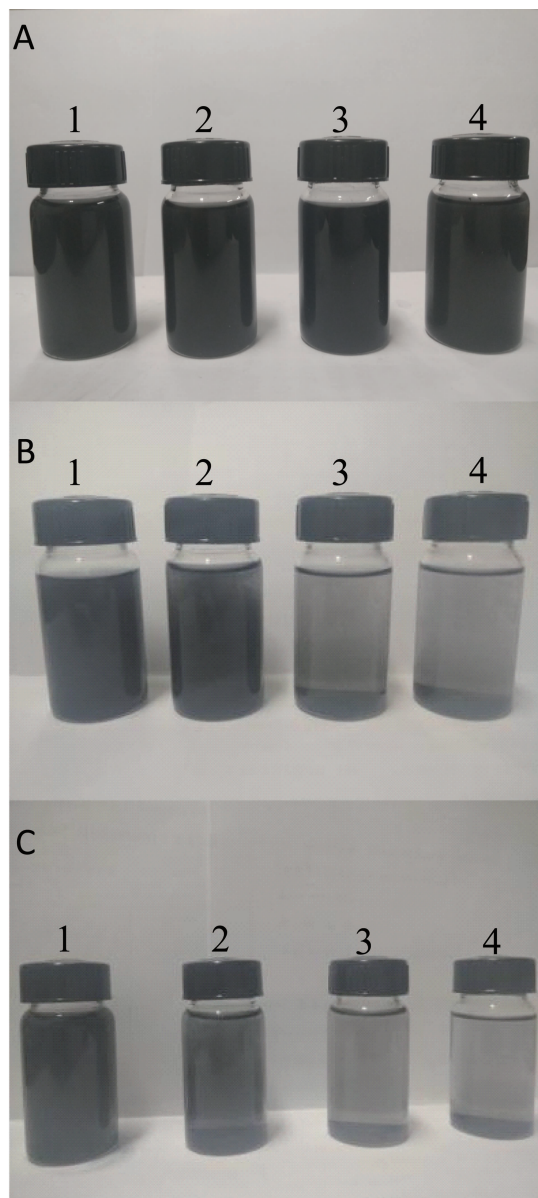
这与 4 个混合碳材料中 CNTs 比例关系基本符合。CNTs 比例高的样品分散稳定性较好,而 CNRs 比例高的则较差。由此可见,通过在溶剂中分散稳定性判定 CNTs/CNRs-1, CNTs/CNRs-2, CNTs/CNRs-3, CNTs/CNRs-4 中的碳纳米管比例逐渐减少,碳纳米棒比例逐渐增高,与前面的表征分析结果具有较好的一致性。

3 结 论

本文通过一步法制备一维碳纳米管(CNTs)和碳纳米棒(CNRs)混合纳米碳材料。利用 HNTs 中空纳米结构为模板,通过调变 PVA 碳源填充中空结构的比例,实现一步法制备得到 CNTs/CNRs 混合纳米碳材料。通过一系列表征并证明混合物中 CNTs 和 CNRs 比例随着 PVA 填充量变化的影响关系,即随着 PVA 填充量的增加,混合纳米碳材料中碳纳米管的比例减少,碳纳米棒的比例增加。

参考文献:

- [1] Dubrovnik L, Naboka O, Ogenko V, et al. *J. Mater. Sci.*, **2014**,**49**(3):1144-1149
- [2] Jiang J L, Chen Z G, Duanmu C S, et al. *Mater. Lett.*, **2014**, **132**(10):425-427
- [3] Liu H Y, Feng Z B, Wang J, et al. *Carbon*, **2016**,**100**(1):87-91
- [4] Kim K S, Park S J. *Electrochim. Acta*, **2012**,**78**(9):147-153
- [5] Sun L, Yan C J, Chen Y, et al. *J. Non-Cryst. Solids*, **2012**, **358**(18/19):2723-2726
- [6] Yuan D S, Yuan X L, Zhou S L, et al. *RSC Adv.*, **2012**,**2**(21): 8157-8163
- [7] Zhang R L, Zhou Z P, Xie A T, et al. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, **2017**,**80**:424-433
- [8] Xie A T, Dai J D, Chen X, et al. *RSC Adv.*, **2016**,**6**(56):51014-51023
- [9] Liu Y S, Cai Q, Li H D, et al. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2013**, **128**(1):517-522
- [10] Cheng Z L, Liu Y Y, Liu Z. *Surf. Coat. Technol.*, **2016**,**307**: 633-638
- [11] Liu Z, Cheng Z L, Liu Y Y. *IET Micro. Nano. Lett.*, **2017**, **12**(4):236-238
- [12] LIU Zan(刘赞), LIU Ying-Ying(刘盈盈), CHENG Zhi-Lin(程志林). *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2017**,**33** (4):679-684
- [13] Ye P P, Wu J, Mu L W, et al. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2016**,**133** (20):43236(9 Pages)
- [14] Liu M X, Jia Z X, Jia D M, et al. *Prog. Polym. Sci.*, **2014**,**39**



(A) 0, (B) 24 and (C) 72 h; 1, 2, 3 and 4 represent CNTs/CNRs-1, CNTs/CNRs-2, CNTs/CNRs-3 and CNTs/CNRs-4, respectively

图 8 CNTs/CNRs 混合纳米碳材料在乙醇中分散不同时间的照片

Fig.8 Dispersion photos in ethanol with different times of CNTs/CNRs mixed nanomaterials

- (8):1498-1525
- [15]CHENG Zhi-Lin (程志林), SUN Wei (孙伟). *Acta Petrol. Sin: Pet. Process. Sect.* (石油学报(石油加工)), **2016**, **32**(1):150-155
- [16]Wang Y W, Zheng M B, Lu H L, et al. *Nanoscale Res. Lett.*, **2010**, **5**(6):913-916
- [17]Lee I W, Li J, Chen X, et al. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2015**, **133**(4):42900(11 Pages)
- [18]Wu X P, Liu C, Qi H J, et al. *Appl. Clay Sci.*, **2016**, **119**:284-293
- [19]Behabtu N, Young C C, Tsentalovich D E, et al. *Science*, **2013**, **339**(6116):182-186
- [20]Cheng Z L, Li W, Wu P R, et al. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2017**, **56**:5527-5534
- [21]Stankovich S, Dikin D A, Piner R D, et al. *Carbon*, **2007**, **45**(7):1558-1565
- [22]Zhou Y, Zhou L, Zhang X H, et al. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2016**, **225**:488-493