

文章编号: 1000-324X(2007)04-0599-05

## 金属对炭黑转化为洋葱状中空结构纳米碳的影响

赵 木, 宋怀河, 连文涛, 陈晓红, 田晓冬, 陈 磊

(北京化工大学 化工资源有效利用国家重点实验室, 北京 100029)

**摘 要:** 研究了炭黑分别在 Fe、Co、Ni 三种金属化合物作用下的催化转化行为, 以期使炭黑质点中不连续的无规则小石墨片层重新组装、构筑成洋葱状中空结构纳米碳。采用透射电子显微镜 (TEM)、高分辨透射电子显微镜 (HRTEM)、X 射线衍射 (XRD) 和 Raman 光谱分析表征了炭黑及其催化炭化产物的微观形貌和结构。结果表明: 尽管三种金属催化剂均可通过溶碳-析出机制形成过渡态碳包覆纳米金属颗粒, 继而构筑成由准球形同心石墨壳层组合的洋葱状中空结构纳米碳, 但三种金属催化剂显示不同的催化效果, 终碳产物的形态和纯度差异较大, 其中以 Fe 的催化效果最好。

**关 键 词:** 炭黑; 过渡金属催化剂; 洋葱状中空结构纳米碳; 碳包覆纳米金属颗粒

**中图分类号:** TQ127 **文献标识码:** A

## Effect of Transition Metal Addition on the Transformation of Carbon Black to Hollow Onion-like Nanostructural Carbon

ZHAO Mu, SONG Huai-He, LIAN Wen-Tao, CHEN Xiao-Hong, TIAN Xiao-Dong, CHEN Lei

(State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** Hollow onion-like nanostructural carbon was constructed from acetylene carbon black with the aid of Fe, Co and Ni catalysts through the catalytic carbonization. The morphologies and structures of pristine carbon black and its carbonized products were investigated by using TEM, HRTEM, XRD and Raman spectroscopy measurements. The hollow onion-like nanostructural carbon mainly consists of quasi-spherically concentric graphite shells enclosing voids with interlayer spacing of 0.34nm. It is originated from the carbon-encapsulated metal nanoparticles by the dissolution-precipitation process between carbon and transition metal catalysts. The product catalyzed by Fe exhibits the typical and regular shape of onion-like nanostructural carbon and higher degree of graphitization. These imply that Fe possesses the better catalytic effect among these three metals.

**Key words** carbon black; transition metal catalyst; hollow onion-like nanostructural carbon; carbon-encapsulated metal nanoparticle

### 1 引言

有机物质的成碳过程是指在惰性气氛下, 通过高温加热使有机物逐步缩聚、脱除小分子而形成富碳材料的过程。由于碳化前驱体以及碳化条件的不同, 形成的碳材料具有多种形式。1951 年, 富兰克林<sup>[1]</sup>根据碳前驱体进行高温处理时能否形成单

晶石墨而将炭材料分为可石墨化碳和不可石墨化碳两大类。1980 年, Iijima 使用 HRTEM 研究电弧放电法制得的碳膜时发现了间距约为 0.34nm 的同心圆环, 最内层小圆的直径约为 0.71nm, 这其实就是通过石墨片层的弯曲和封闭而产生的洋葱状富勒烯<sup>[2]</sup>; 直到 1985 年 Kroto 等在《Nature》杂志上发表文章, 揭开了研究新型纳米结构炭材料的

收稿日期: 2006-07-25, 收到修改稿日期: 2006-09-20

基金项目: 国家自然科学基金 (50572003); 高等学校新世纪优秀人才支持计划 (NCET-04-0122)

作者简介: 赵 木 (1981-), 男, 硕士研究生。通讯联系人: 宋怀河, 教授。E-mail: songhh@mail.buct.edu.cn

序幕 [3].

近年来, 利用各种方法将一种炭材料转化为另一种新结构炭材料的研究引起人们广泛关注. 1992 年, Ugarte 利用 HRTEM 电子束辐照将电弧放电产生的碳灰中的多面体石墨微粒转变成准球状的同心炭壳层—洋葱状富勒烯 [4]. Kuznetsov 等用热处理法将直径在 3~6nm 超弥散金刚石微粒转化为空心 (~1nm) 纳米碳球 [5,6]. Zhu 等人采用硝酸将碳纳米管中杂质炭粒子分解成许多小石墨片, 然后使其组装在纳米管的内外壁, 形成管套管的新型纳米管结构 [7]. 利用热处理和电子束辐照法也可以将碳纳米洋葱结构转化为金刚石结构 [8].

1985 年, Kroto 和 Smalley 等人研究炭黑与富勒烯的关系问题 [9,10], 认为洋葱状富勒烯和炭黑在一些条件下可以同时生成. 近年来, 笔者实验室和许并社研究组分别采用热解法和电弧放电法开展了制备富勒洋葱及其包覆纳米金属的工作 [11-14]. 鉴于炭黑与富勒洋葱的结构同源性, 我们设想: 炭黑中的无定形石墨碎片和少量多环芳烃可看作是富勒烯结构的前驱体 [15,16], 利用过渡金属催化剂在高温下对炭的溶解-析出作用有可能实现炭黑结构中小石墨微晶的有效连接、长大和取向, 使其转化为洋葱状中空结构纳米碳. 本工作研究了不同金属添加对炭黑转化为洋葱状中空结构纳米碳的影响, 以揭示不同炭结构间相互转化的机制.

## 2 实验

### 2.1 制备

所用炭黑是在惰性气体保护下激光灼烧乙炔气体所得的乙炔黑. 它是由小的石墨片层围绕中心同心排列而组成的纳米球状质点, 具有高度分散性, 碳元素含量 >99.5wt%, 比表面积为 74.0m<sup>2</sup>/g. 分析纯硝酸钴 (Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O)、硝酸镍 (Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O)、硝酸铁 (Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O) 分别作为催化剂前驱体.

称取 2g 炭黑, 然后按照相应比例称取硝酸铁 (钴, 镍). 二者与一定量乙醇一起加入到 500mL 的烧杯中, 磁力搅拌 72h 后烘干. 所得产物经称量后放入炭化炉内炭化. 在惰性气体保护下以 2°C/min 的速率升温至 1000°C, 保温 10h, 然后自然降温至 80°C 以下后取出样品, 并称重. 得到的中间产物标记为 C-m-x/y (m 代表金属催化剂类型, x/y 代表炭黑与金属盐的摩尔比).

称取一定量的中间产物, 用浓盐酸浸泡处理以除去金属催化剂. 酸化 72h 后抽滤、分离, 直至滤液

呈中性. 将所得的产物干燥、称量, 标记为 C-x/y-m (x/y 代表炭黑与金属催化剂的摩尔比, m 代表金属催化剂类型).

### 2.2 测试与表征

分别采用透射电子显微镜 (Hitachi H-800)、高分辨透射电子显微镜 (JEOL 200CX) 和 X 射线衍射 (日本理学公司 D/max 2500VB2+/PC 衍射仪) 来研究产物的形态结构等. 在 JY-T6400 型拉曼光谱仪上进行 Raman 谱峰测试, 光源为氩离子激光器, 波长 488nm, 扫描范围在 1000~2000cm<sup>-1</sup> 之间.

## 3 结果和讨论

### 3.1 透射电子显微镜分析

图 1((A) 和 (B)) 所示, 两种炭黑形态结构没有太大改变, 仍然是一种准球形的、直径大约在 30~50nm 和粒子之间聚集形成团簇或长链 [17] 的纳米炭材料. 其  $L_a$  (碳层堆叠宽度) 和  $L_c$  (碳层堆叠高度) 值分别在 1~3nm 和 1.5nm 左右. 研究表明它的基本结构单元是小的卷曲的石墨片层 (石墨微晶) 围绕着中心进行同心排列, 存在较多结构缺陷, 石墨微晶间无规则排列, 形成高度难石墨化性炭.

图 2 为炭黑与金属 Fe、Co、Ni 在不同摩尔比下形成的中间产物—碳包覆纳米金属晶的 TEM

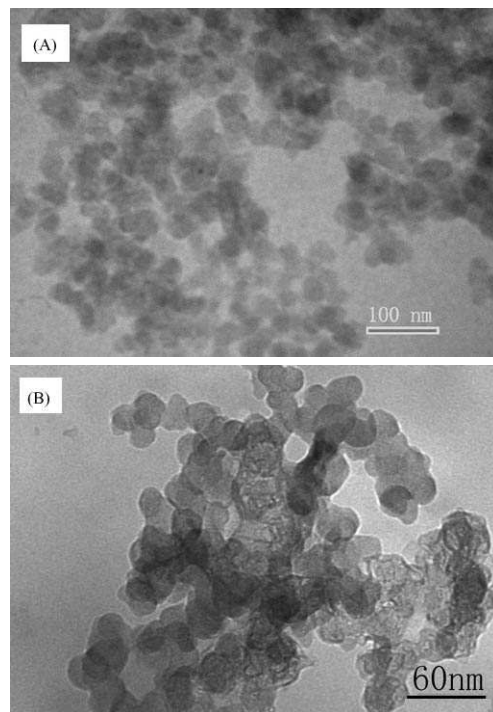


图 1 纯炭黑 (A) 及 1000 °C 处理 10h 炭黑 (B) 的 TEM 照片

Fig. 1 TEM images of pristine carbon black (A) and carbon black heat-treated at 1000°C for 10h (B)

照片. 黑色部分表示金属纳米粒子, 它被外面的同心排列的碳壳层所包围. 从图 2A 可知, 当 Fe 为催化剂时, 形成的碳包覆纳米金属晶的含量达 80% 左右, 粒径在 50nm 左右、外壳层厚度 5nm 左右, 均匀地分散在炭基体中, 碳层结构致密. 一些纳米 Fe 粒子与外面的碳层之间存在较多空隙, 这可能是由于包覆结构形成后, 一部分 Fe 从壳层间的缺陷逸出所致. 图 2(B 和 C) 所示, Co 与 Ni 作为催化剂时, 形成较少的碳包覆结构, 只有 20% 左右, 其直径很大, 约在 120nm 左右. 原因在于碳在三种纳米金属中的溶解度不同, 分别为: 20.2%(C/Fe)、13.9%(C/Co)、10.7%(C/Ni)(原子百分比)<sup>[18]</sup>. 溶解性越好, 单位金属中含有的碳原子数就越多, 从而形成较多量的纳米包覆粒子, 其直径就越小, 结构就越完善.

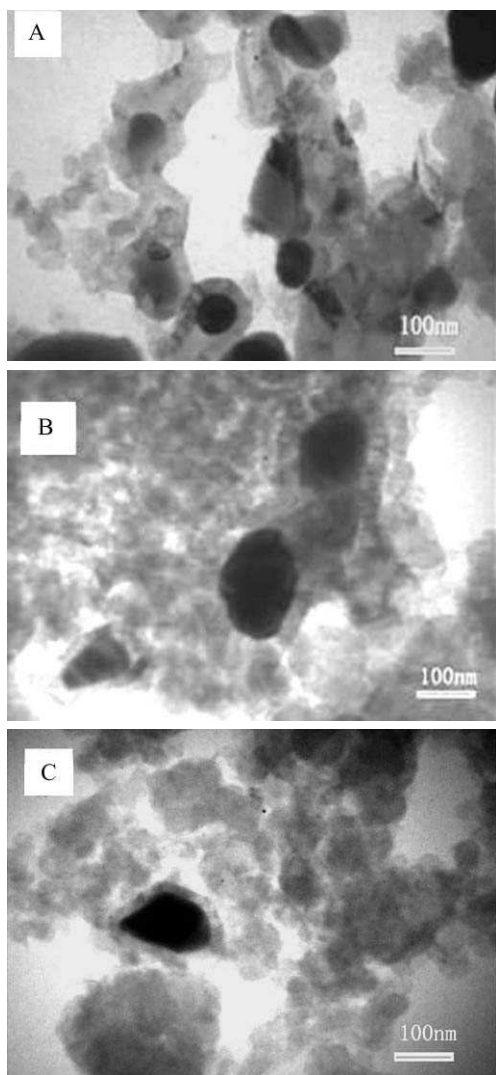


图 2 碳包覆纳米金属晶的 TEM 照片

Fig. 2 TEM images of carbon-encapsulated metal nanoparticles

A: C-Fe-1:0.12; B: C-Co-1:0.12; C: C-Ni-1:0.12

图 3 所示是经过盐酸处理驱除金属后产物的 TEM 照片. 可见, 炭黑经 Fe、Co、Ni 催化转化都形成了洋葱状中空结构纳米碳, 但不同催化剂和相同催化剂不同使用量导致的终产物的形态、规整度和含量等均不相同. 图 3(A 和 B) 分别是样品 C-1:

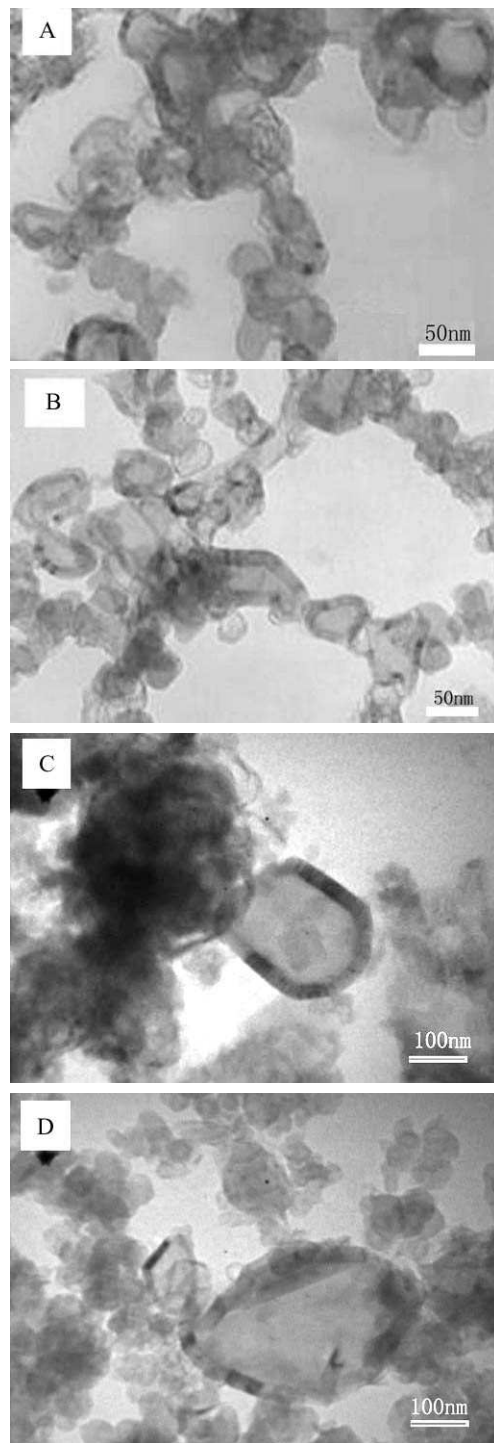


图 3 洋葱状中空结构纳米碳的 TEM 照片

Fig. 3 TEM images of hollow onion-like nanostructural carbon

A: C-1: 0.12-Fe; B: C-1: 0.24-Fe; C: C-1:0.12-Co; D: C-1:0.12-Ni

0.12-Fe 和 C-1:0.24-Fe 的 TEM 照片, 其中图 3B 中洋葱状中空结构纳米碳的含量明显高于图 3A, 其碳层规整度也更高, 这是由于催化剂用量更多的缘故. 图 3(C 和 D) 显示的是样品 C-1:0.12-Co 和 C-1:0.12-Ni 的 TEM 照片. 可以明显地看到, 有大量炭黑没有转化为洋葱状中空结构纳米碳. 当碳与金属比例  $<1:0.12$  时, 由于金属量太大, 催化剂颗粒间容易团聚形成更大的颗粒从而失去催化活性; 另外体积大的金属颗粒的熔点也高, 难以溶解更多的碳原子, 所以催化效果并不理想. Fe 与 C 的溶解性能更好, 所以比例小到  $1:0.24$  时也显示非常好的催化效果.

### 3.2 高分辨透射电子显微镜分析

图 4 所示为样品 C-1:0.24-Fe 的 HRTEM 照片. 洋葱状中空结构纳米碳具有同心壳层碳有序排列的准球形纳米结构, 直径在  $65\text{nm}$  左右. 由左下角的放大图可知, 碳层间距大约在  $3.4\text{\AA}$  左右, 非常接近石墨的层间距 ( $3.354\text{\AA}$ ). 石墨壳层发育得并不是很完善, 存在一些缺陷和孔隙, 可能是小石墨片从固溶体中析出后, 并没有完全连接好, 或是该部位金属颗粒与碳未能很好接触, 催化作用不显著所致.

### 3.3 X射线衍射分析

对产物进行 XRD 分析, 可以更好地研究产物的微观结构和石墨化度. 表 1 所示为  $10\text{h}$  炭化的炭黑以及洋葱状中空结构纳米碳各个样品的详细 XRD 数据. 如图 5 所示,  $1000^\circ\text{C}$  炭化  $10\text{h}$  的炭黑在  $24.9^\circ$  产生了  $d_{002}$  面的弥散峰, 其 100 和 101 峰没有分开, 004、100 峰没有出现. 这说明即使重新进行高温热处理, 炭黑的石墨化程度仍然很低, 其结构并没有明显改变. 添加各种过渡金属催化剂可以大大提高产物的石墨化程度, 使其转化为结构规则的洋葱状中空结构纳米碳 (如图 5). 从样品 C-1:0.12-Ni、C-1:0.12-Co、C-1:0.12-Fe 到 C-1:0.24-Fe,  $d_{002}$  的值逐渐变小 ( $0.3411$ 、 $0.33821$ 、 $0.33809$  和

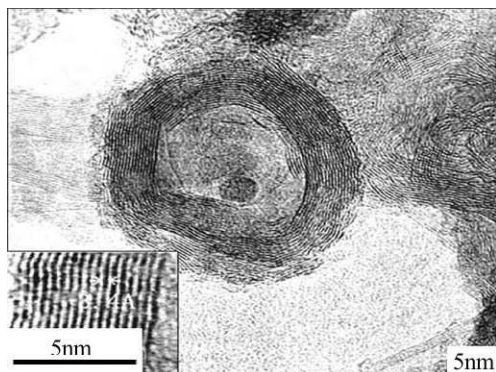


图 4 样品 C-1:0.24-Fe 的 HRTEM 照片

Fig. 4 HRTEM images of sample C-1:0.24-Fe

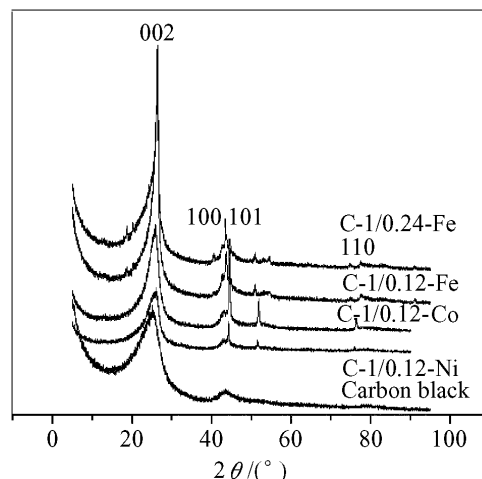


图 5 不同催化剂条件下产物的 XRD 图谱

Fig. 5 XRD patterns of the products prepared by various metal catalysts

$0.33783\text{nm}$ ), 峰逐渐变尖, 峰位右移, (100)、(101)、(110) 峰也逐渐出现. 形成的洋葱状结构更规整, 形状更趋近于球形, 并且炭化收率 (酸化后所得产物的质量与原料炭黑质量的比值) 也随之相应地减小. 这说明由炭黑的小片状不规则形态向规则的同心石墨壳层的洋葱结构转化中, Fe 的催化性能比 Co 和 Ni 的催化性能要好, 形成的产物纯度和产率也较高.

表 1  $10\text{h}$  炭化的炭黑以及洋葱状中空结构纳米碳各个样品的数据

Table 1 Detail information of carbon black carbonized for  $10\text{h}$  and hollow onion-like nanostructural carbon

Name	$L_{a110}$ /nm	$L_{c002}$ /nm	G	$d_{002}$ /nm	Carbonization yield/%
Carbon black	—	—	—	0.3574	94.8
C-1:0.12-Ni	86.5	9.0	0.62	0.3411	75.0
C-1:0.12-Co	95.9	9.9	0.66	0.3382	73.7
C-1:0.12-Fe	150.4	10.2	0.68	0.3380	64.6
C-1:0.24-Fe	172.5	14.5	0.72	0.3378	61.8

G, degree of graphitization =  $(0.344 - d_{002}) / (0.344 - 0.3354)$

$d_{002}$ —Interlayer spacing of carbon layers.

### 3.4 Raman光谱分析

在研究炭材料的各种方法中, Raman 光谱能够准确分析出炭材料的石墨化成分和非晶碳成分, 反映碳原子振动特征. 具有石墨平面结构的炭材料一般有两个很强的特征 Raman 散射谱线, 分别在  $1360\text{cm}^{-1}$  (D 线) 和  $1580\text{cm}^{-1}$  (G 线) 附近. 图 6 所示, 在  $1330$  和  $1580\text{cm}^{-1}$  附近分别出现了 D 线和 G 线. D 线为炭黑片层边缘无序  $sp^3$  杂化态碳原子

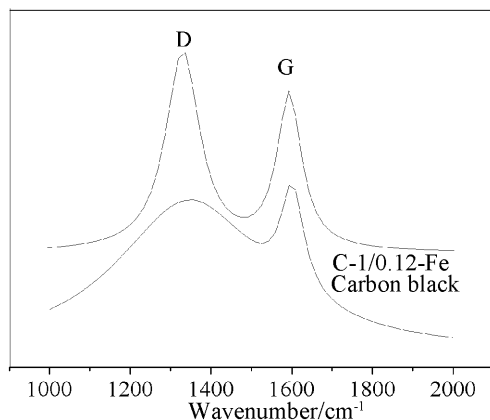


图 6 1000 °C 处理 10h 的纯炭黑与样品 C-1/0.12-Fe 的 Raman 谱

Fig. 6 Raman spectra of carbon black heat-treated at 1000°C for 10h and sample C-1/0.12-Fe

A1g 联合振动; G 线为石墨片层芳香环结构碳原子 E2g 联合振动. D 线和 G 线相对强度 ( $R = I_D/I_G$ ) 的大小表征了碳材料样品的有序程度. 纯炭黑炭化 10h 后产物  $R=5.628$ , 样品 C-1/0.12-Fe 的  $R=1.807$ . 由此可见经过铁催化后, 产物的有序度明显提高, 石墨质成份大大增加, 这与 XRD 的分析结果相同.

### 3.5 形成机理分析

由以上分析, 可以推断由炭黑转化为洋葱状中空结构纳米碳机理. 炭黑的纳米微球是由许多不连续的小石墨片构成, 可被看成是洋葱状中空结构纳米碳的前驱体<sup>[15,16]</sup>. 炭化过程中, 金属硝酸盐首先分解成氧化物, 随着温度的升高, 金属原子被还原出来, 并且向炭黑球内部渗透聚集. 当达到金属与碳共熔温度时, 碳原子便溶解到金属粒子中. 由于浓度梯度, 金属向炭黑球内部扩散, 并将炭黑球内部的不连续石墨微晶溶解形成金属-碳固溶体. 过饱和时, 碳迅速从固溶体中析出, 形成一层完整的石墨壳层将纳米金属粒子包覆. 由于石墨壳层的形成是吸热反应<sup>[19]</sup>、具有阻热效应<sup>[20]</sup> 所以固溶体温度降低、体积收缩这进一步促进了碳的析出, 形成新的一层碳壳包覆纳米粒子<sup>[21,22]</sup>. 所以逐步形成的内层有更小的直径, 不占据外层碳壳的位置. 这个过程直到纳米粒子热量损失与从周围环境中获得的热量相平衡时才停止. 石墨壳层的最大层数与从催化剂中沉积出来的碳的数量有关, 而这又取决于金属与碳的相溶性. 所以由于 Fe 与碳的相溶性远大于 Co、Ni, 以 Fe 为催化剂制备的碳包覆纳米材料比以 Co、Ni 为催化剂制备的结构更规则, 包覆得更紧密. 通过盐酸处理后, 金属原子被除去, 从而使炭黑转化为洋葱状中空结构纳米碳.

## 4 结论

以炭黑为原料, 通过催化方法使其转化为洋葱状中空结构纳米碳. 它是一种碳以同心壳层排列的准球形纳米结构, 碳层间距大约在 3.4Å 左右, 接近石墨的层间距 (3.354Å). Fe、Co、Ni 三种金属催化剂均可通过溶碳-析出机制形成过渡态碳包覆纳米金属颗粒, 继而将炭黑构筑成由准球形同心石墨壳层组合的洋葱状中空结构纳米碳. 由于熔融状态下 Fe 与 C 的相溶性比 Co、Ni 与 C 的相溶性好, 所以催化效果明显, 形成的包覆结构以及洋葱状中空结构纳米碳的含量最多, 粒径也小、且均匀, 形成的碳层结构更加紧密.

## 参考文献

- [1] Franklin R E. *Proc. R. Soc. A.*, 1951, **196**: 209.
- [2] Iijima S. *J. Cryst. Growth*, 1980, **50**: 675-683.
- [3] Kroto H W, Heath J R, örien S C, *et al.* *Nature*, 1985, **318**: 162-163.
- [4] Ugarte D. *Nature*, 1992, **359**: 707-709.
- [5] Kuznetsov V I, Chuvilin A L, Bytenko Y V, *et al.* *Chem. Phys. Lett.*, 1994, **222**: 343-348.
- [6] Kuznetsov V L, Chuvilin A I, Moroz E M, *et al.* *Carbon*, 1994, **32**: 873-882.
- [7] Zhu Z P, Su D S, Weiberg G, Schlägl R. *Nano. Lett.*, 2004, **4**: 2255-2259.
- [8] Ponomareva I V, Chernozatonskii L A. *Microelectronic Engineering*, 2003, **69**: 625-628.
- [9] Zhang Q L, öBrien S C, Heath J R, *et al.* *J. Phys. Chem.*, 1986, **90**: 525-528.
- [10] Kroto H W, McKay K. *Nature*, 1988, **331**: 328-331.
- [11] Song H H, Chen X H. *Chem. Phys. Lett.*, 2003, **374**: 400-404.
- [12] Huo J P, Song H H, Chen X H. *Carbon*, 2004, **42**: 3177-3182.
- [13] Huo J P, Song H H, Chen X H, *et al.* *Carbon*, 2006, **44**: 2849-2852.
- [14] 杜爱兵, 刘旭光, 许并社 (DU Ai-bing, *et al.*). *无机材料学报* (Journal of Inorganic Materials), 2005, **20** (4): 779-784.
- [15] Johnson M P, Locke R W, Donnet J B, *et al.* *Rubber. Chem. Technol.*, 2000, **73**: 875-888.
- [16] Cataldo F. *Carbon*, 2002, **40**: 157-162.
- [17] Harris P J F. *Chem. Phys. Carbon*, 2003, **28**: 22-28.
- [18] Moisala A, Nasibulin A G, Kauppinen E I. *J. Phys.: Condens Matter.*, 2003, **15**: 3011-3035.
- [19] Yang R T, Chen J P. *J. Catal.*, 1989, **115**: 52-64.
- [20] Ruoff R S, Lorents D C. *Carbon*, 1995, **33**: 925-930.
- [21] Eizenberg M, Blakely J M. *J. Chem. Phys.*, 1979, **71**: 3467-3477.
- [22] Hamilton J C, Blakely J M. *Surf. Sci.*, 1980, **91**: 199-217.