

## 氮掺杂空心碳球的制备及其光学性质研究

胡枫香<sup>1</sup>, 李玲<sup>1</sup>, 林奎<sup>2</sup>, 崔兰<sup>2</sup>, 石彩静<sup>1</sup>, Sayyar Ali Shah<sup>1</sup>, 崔岫<sup>1</sup>

(天津大学 1. 理学院; 2. 分析测试中心, 天津 300072)

**摘要:** 采用直流电弧放电法, 使用填充法制备的阳极棒, 制备了氮掺杂空心碳球(NDHCSs)。分别使用 FESEM、HRTEM、EDX、EELS、XRD、UV-vis 等对不锈钢片上的沉积产物进行表征, 结果表明: NDHCSs 直径主要在 110~543 nm, 球壁厚度在 2~12 nm, 由分布比较均匀的 C、N 和 O 元素组成, 主要由石墨碳和另一种碳物相构成; 其在水乙醇中形成的悬浮液的 UV-vis 吸收光谱在 210 nm、221 nm 和 264 nm 处有三个吸收峰, 在紫外光照射下呈现绿色。本文还对 NDHCSs 生成机理进行了简单的探讨。

**关键词:** 电弧放电; 氮掺杂; 空心碳球; 光学性质; 生成机理

中图分类号: O613; TB321 文献标识码: A

## Preparation of N-doped Hollow Carbon Spheres and Investigation of Their Optical Properties

HU Feng-Xiang<sup>1</sup>, LI Ling<sup>1</sup>, LIN Kui<sup>2</sup>, CUI Lan<sup>2</sup>, SHI Cai-Jing<sup>1</sup>, SAYYAR Ali Shah<sup>1</sup>, CUI Shen<sup>1</sup>

(1. School of Science, Tianjin University, Tianjin 300072, China; 2. Center of Analysis, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

**Abstract:** N-doped hollow carbon spheres (NDHCSs) were prepared by DC arc discharge at 800°C in nitrogen, using anode prepared by the filling method. The morphology, structure, chemical and phase compositions, and optical properties of the product deposited on the stainless steel sheet were characterized by using FESEM, HRTEM, EDX, EELS, XRD, and UV-Vis, respectively. The results show that the outer diameters of the NDHCSs are in the range of 110–543 nm and their wall thicknesses are in the range of 2–12 nm. The walls consist of two parts, namely, the inner part and the outside part, which are comparatively complete structure of graphite and discontinuously wave-like structure of layer, respectively. The NDHCSs consist of C, N and O elements with comparatively uniform distribution. The phase composition of NDHCSs mainly includes graphitic carbon and another carbon phase. The UV-Vis spectra of the suspensions of the NDHCSs in ethanol show three absorption peaks at 210 nm, 221 nm and 264 nm. Such suspension emits green luminescence under UV light irradiation and can keep stable at least for two months. The NDHCSs may have potential application in the field of optics.

**Key words:** arc discharge; N-doped; hollow carbon spheres; optical properties; mechanism of formation

空心碳球按照其外径尺寸可以分为纳米级、微米级和毫米级空心碳球<sup>[1]</sup>, 它具有低密度、大表面积, 优良的化学稳定性、绝热性和生物相容性等特点<sup>[2]</sup>, 在催化剂<sup>[3]</sup>、超级电容器<sup>[4]</sup>、储氢材料

<sup>[5]</sup>、电化学传感器<sup>[6]</sup>等领域具有很好的潜在应用前景。N 原子掺杂可以修饰碳的晶体结构, 能够有效地增强空心碳球的催化活性、导电性和吸附性能等<sup>[4, 7]</sup>, 使其在氧还原反应的催化剂<sup>[3]</sup>、超级电容

器<sup>[8]</sup>、电化学和生物传感器<sup>[9]</sup>等领域有更好的应用。N 掺杂空心碳球的制备方法主要有模板法<sup>[5]</sup>、碳化法<sup>[6]</sup>、化学气相沉积法<sup>[7]</sup>、水热法<sup>[8]</sup>、高温分解法<sup>[9]</sup>等。然而上述制备方法存在需要高温、高压, 产率和 N 含量均比较低, 制备过程比较复杂、耗时长等问题。因此, 寻求操作简单、低成本、可大规模合成、高含 N 量、高产率的制备方法具有重要意义。

电弧放电法是一种规模化制备高质量、缺陷较少的单壁碳纳米管、多壁碳纳米管、石墨烯等碳纳米材料的有效方法<sup>[10]</sup>。Chen 等<sup>[11]</sup>在  $N_2$  气氛下, 采用电弧放电法制备了 N 掺杂纳米空心碳球, 并考察其作为催化剂载体在直接硼氢化物燃料电池中的应用。本工作采用直流电弧放电法, 使用填充石墨和三聚氰胺混合物的阳极棒, 在  $N_2$  的进气温度为 800 °C 条件下, 制备了 N 掺杂亚微米级空心碳球, 并考察了其光学性质。

## 1 实验方法

### 1.1 实验装置

实验的电弧放电装置与文献[12-13]类似, 但是  $N_2$  先流经加热到 800 °C 的不锈钢管后再进入放电室, 且在电弧放电区域外围放置内径为 40.4 mm 的不锈钢圈, 在其内壁的侧面的不锈钢卡槽内放置不锈钢片。

### 1.2 阳极棒的制备

分别研磨石墨(优级纯)、三聚氰胺(分析纯) 30 min 后, 过 300 目筛备用; 称量一定质量比的石墨粉和三聚氰胺, 研磨至混合均匀; 将该混合物填入内径为 4 mm、外径为 6 mm 的空心石墨棒内, 填充深度约为 30 mm, 即制得阳极棒。

### 1.3 电弧放电实验

将上述阳极棒安装在固定铜棒内, 将内侧放有不锈钢片的不锈钢圈放置于电弧放电区域的外围, 阴极为直径 14.5 mm 的石墨棒, 密封放电室。使用真空泵及  $N_2$  (纯度大于 99.9%) 抽洗放电室 4 次;  $N_2$  以约 50 mL/min 的流速先流经电炉加热的不锈钢管(800 °C), 再进入放电室。手动推进阳极棒, 维持两电极间距离约为 0.5 mm; 放电电压为 30~40 V, 放电电流为 40~80 A, 放电时间约 80 s。冷却至室温, 打开放电室, 收集不锈钢片上的沉积产物。

### 1.4 产物表征

使用荷兰 Philips 公司的 XL-30TMP 场发射扫描电子显微镜(FESEM)对沉积产物进行形貌观测。使

用荷兰 Philips 公司的 TECNAI G2F20 高分辨透射电子显微镜(HRTEM)、能量色散 X 射线(EDX)光谱和电子能量损失谱(EELS)对沉积产物的微观形貌、结构和组成进行表征。使用荷兰 Panalytical 公司的  $\chi$ 'PERT PRO X 射线衍射仪(XRD)对沉积产物进行物相分析(Co 靶, 波长 0.1789 nm, 工作电流 40 mA, 管压 40 kV)。使用北京普析公司的 TU-1901 紫外-可见(UV-Vis)分光光度计和美国 UVP 公司的 B-100AP 型高强度紫外灯考察沉积产物在无水乙醇中形成的悬浮液的光学性质。

## 2 结果与讨论

### 2.1 SEM 表征

图 1 是不锈钢片表面沉积产物的 FESEM 照片。从图 1(a)可以看到许多堆积在一起的近似球形颗粒, 其周围还有许多很小的颗粒。选取图 1(a)中矩形框内的区域放大至 50000 倍, 可以清楚地观察到堆积在一起的近似球形颗粒, 其直径分布为 110~543 nm, 但其边缘不是很圆滑, 且有少量很小的颗粒稀疏地分散在其表面; 少量颗粒呈现近似多边形的形状, 如图 1(b)所示。

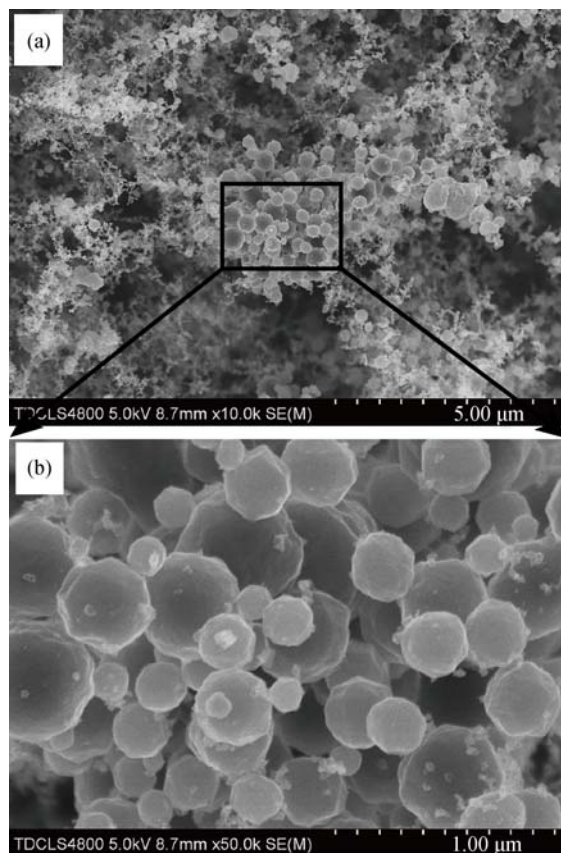


图 1 不锈钢片表面沉积产物的 FESEM 照片  
Fig. 1 FESEM images of the product deposited on the stainless steel sheet

## 2.2 HRTEM、EELS 及 EDX 表征

图 2(a)是沉积产物的低倍 HRTEM 照片, 可以看到许多近似球状物聚集在一起, 其中心区域的表面有一些模糊不清的物质, 还有少量片状物及纳米颗粒。参考透射电镜成像原理(对于组成相同的样品来说, 样品厚度越厚, 成像的颜色越深; 样品厚度越薄, 成像的颜色越浅)<sup>[14]</sup>以及文献报道的空心碳球的形貌特征<sup>[2, 7]</sup>, 可以推断这些球状物是空心的, 其外径分布为 313~887 nm。

图 2(b)为 EELS 测量所对应的形貌照片。图 2(c)是由图 2(b)中的直径约 10 nm 的圆形区域(如箭头所示)得到的 EELS 谱图, 在约 296.5 eV 处的强峰对应于  $C1s-\sigma^*$  跃迁<sup>[15]</sup>, 但在约 285.5 eV 没有明显的  $C1s-\pi^*$  电子跃迁峰, 这可能是由于 EELS 测量区域

的球壁很薄, 信号很弱的缘故<sup>[16]</sup>。尽管该谱图中的 N-K 边缘的信号也非常弱, 但放大的 N-K 边缘在约 398.1、399.0 和 401.1 eV 处分别显示出吡啶型、吡咯型和石墨型 N 的特征峰<sup>[15]</sup>; 405~415 eV 的谱带对应着吡啶型、吡咯型和石墨型 N 的  $\sigma^*$  跃迁<sup>[15]</sup>, 如图 2(c)中的插图所示。

对随机选取的一个形貌比较完整的空心球状物进行观测发现, 其壁厚在 2~12 nm 之间, 如图 3(a)所示(插图是其低倍的 HRTEM 照片)。图 3(b)和(c)分别对应图 3(a)中箭头 1、2 所示区域的球壁, 可见球壁的内侧部分为比较完整的石墨结构, 其层间距分别约为 0.335 和 0.331 nm; 球壁的外侧部分为不连续的波浪式的层状结构; 球壁的最外层没有明显的无定型结构。

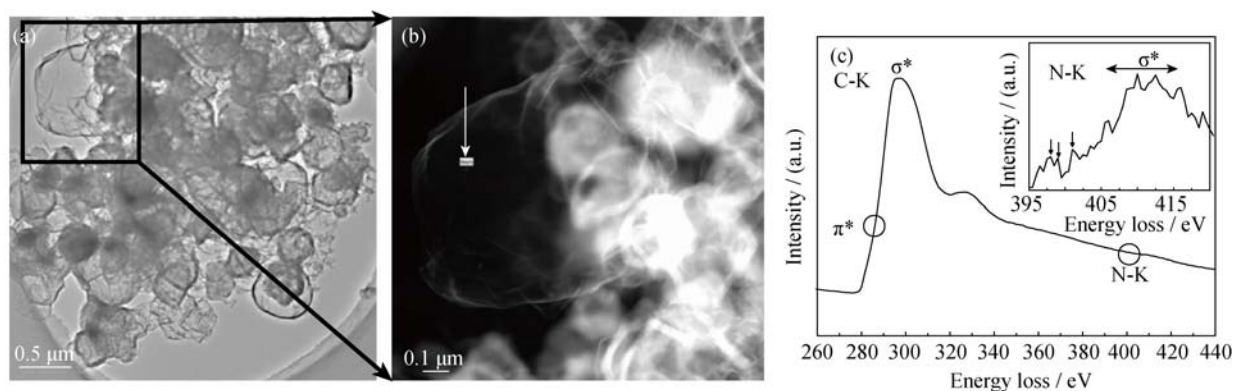


图 2 沉积产物的低倍 HRTEM 照片和 EELS 谱图

Fig. 2 HRTEM image and EELS Spectrum of the deposit

(a) HRTEM image of the deposit at low magnification; (b) Image of the morphology corresponding to the EELS measurement; (c) EELS spectrum of the small area pointed by the arrow in (b) (the inset showing the magnification of the N-K edge)

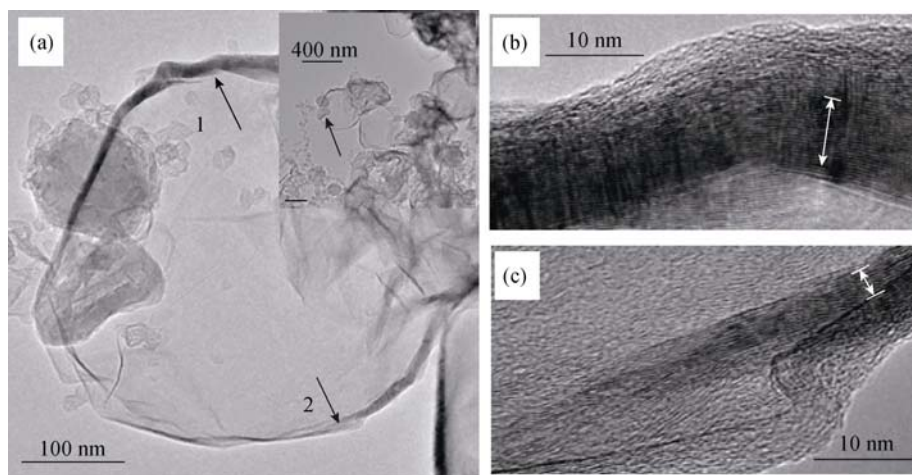


图 3 空心球状物(a)及其 1 和 2 处球壁(b)的 HRTEM 照片(插图为其低倍 HRTEM 照片)

Fig. 3 HRTEM image of approximately spherical hollow sphere (a) and the walls pointed by the arrows 1 and 2 in (a), (b), and (c), respectively (inset showing HRTEM image of its surrounding area at low magnification)



图 4(a)为放置一周后悬浮液中沉积产物的低倍 HRTEM 照片,可见分散比较好的空心球状物,其表面不再有模糊不清的物质,还有少量折叠的片状物和纳米颗粒。图 4(b)为图 4(a)中箭头所示的直径约 10 nm 的圆形区域的 EDX 谱图。计算结果表明,该区域的 C、N 和 O 元素的原子百分比分别为 94.03%、3.48%和 2.48%,测量误差分别为 1.08%、0.37%和 0.22%,Cu 的信号峰来源于制样铜网。

图 5(a)是图 4(a)中箭头所示的空心近似球状物的放大 HRTEM 照片。EELS 元素面扫描测量结果表明,此近似球状物中的 C 含量最多, N 次之, O 含量最少,且三者分布都比较均匀,见图 5(b)~5(d),与图 4(b)中所示的 EDX 的表征结果基本一致。综上所述,可以确认沉积产物中存在着相当量的 NDHCSs。

### 2.3 XRD 表征

图 6 是不锈钢片上沉积产物的 XRD 谱图。

$2\theta=31.22^\circ$ 、 $48.87^\circ$ 、 $51.63^\circ$ 、 $59.13^\circ$ 、 $64.63^\circ$ 、 $68.51^\circ$ 和  $84.63^\circ$ 的衍射峰归属于石墨碳(PDF 25-0284);  $2\theta=48.35^\circ$ 、 $48.64^\circ$ 、 $48.87^\circ$ 、 $50.75^\circ$ 、 $51.63^\circ$ 、 $52.82^\circ$ 、 $54.69^\circ$ 、 $58.11^\circ$ 、 $81.50^\circ$ 和  $88.40^\circ$ 的衍射峰归属于碳的另一种物相(PDF 26-1083);此外,谱图中还有奥氏体  $\text{CFe}_{15.1}$ (PDF 52-0512)、 $\text{Fe}_3\text{N}$ (PDF 01-1236)和  $\text{Fe}_3\text{C}$ (PDF 72-1110)的衍射峰,表明电弧放电过程中有部分碳和氮离子与不锈钢中的铁发生了反应。

### 2.4 沉积产物的光学性质

图 2(a)所用的悬浮液在室温放置两个月后,液体变得透明清亮,底部有一层很薄的沉降物。图 7(a)和(b)分别为该上层清液和再次超声分散 15 min 后形成的悬浮液的 UV-Vis 吸收光谱,两者在 210、221 和 264 nm 处的紫外吸收峰分别归属于含氮杂环<sup>[17]</sup>、芳香的 C-C 键<sup>[18]</sup>和 C=N 键<sup>[19]</sup>(也可能含有 C=C 键<sup>[20]</sup>)的  $\pi-\pi^*$ 电子跃迁。如果扣除该上层清液和再次形成的悬浮液本体的吸收(如虚线所示),虽然图 7(b)中

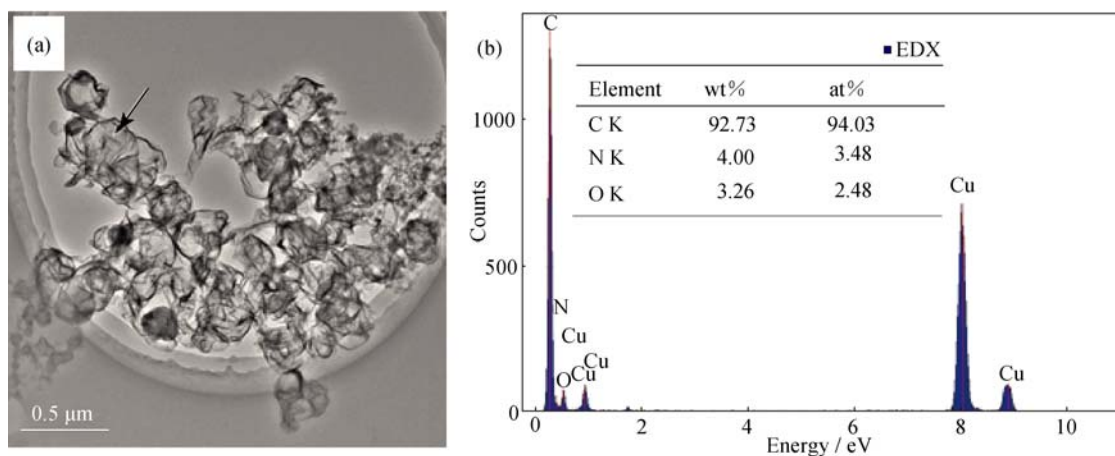


图 4 (a)放置一周后的悬浮液中的沉积产物的低倍 HRTEM 照片; (b)为(a)中箭头所示区域的 EDX 谱图  
Fig. 4 (a) HRTEM image of the deposit in the suspension set for one week after ultrasonication and (b) EDX spectrum corresponding to the small area pointed by the arrow in (a)

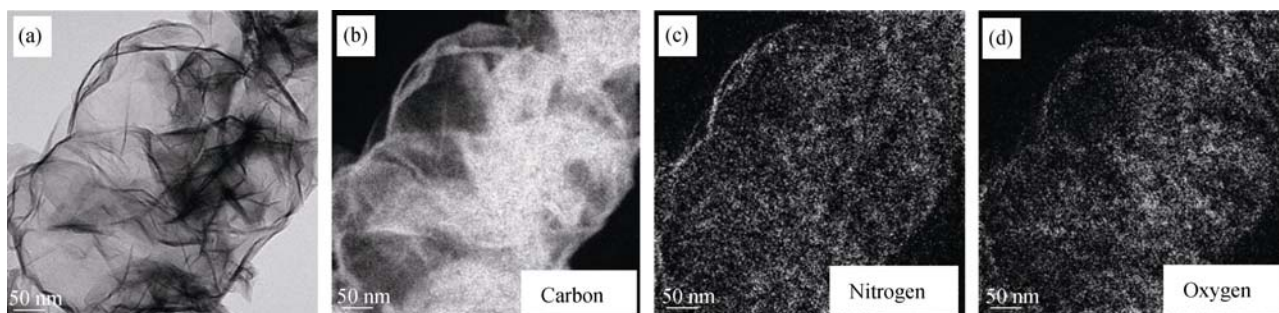


图 5 (a)空心的近似球状物的 HRTEM 照片以及(b~d) C、N、O 的 EELS 元素面扫描测量结果  
Fig. 5 (a) HRTEM image of the hollow and approximately spherical object and (b-d) EELS element mapping images of C, N and O, respectively

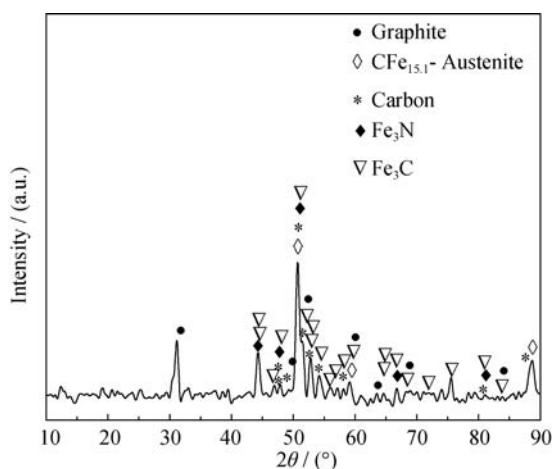


图 6 不锈钢片上的沉积产物的 XRD 谱图

Fig. 6 XRD pattern of the product deposited on the stainless steel sheet

221 和 264 nm 处峰强度比图 7(a)中的明显增强, 表明底部的沉降物中含有一定量的能够产生这两个吸收峰的活性物种, 但 210 nm 的峰强度却没有明显的变化, 表明三个紫外吸收峰应该主要是由该上层清液中存在的沉积产物产生的。这与 HRTEM 观测到的空心近似球状物是一致的(图 2(a)、图 3(a)和图 4(a))。

图 7(c)是图 7(b)对应悬浮液在白光下的照片。在波长为 365 nm 的紫外光下照射 10 min, 该悬浮液呈现绿色(见图 7(d)), 与直径分布在 200~285 nm 的空心碳球的溶液在紫外光照射下的发光性质相似<sup>[21]</sup>。综上所述, 可以确认沉积产物中的 NDHCSs 在紫外光照射下发出绿光, 这种光致发光特性可能与其  $\pi-\pi^*$  电子跃迁有关<sup>[22]</sup>, 在光学领域将有很好的应用前景<sup>[21]</sup>。此外, NDHCSs 悬浮液的良好稳定性对其应用具有重要意义。

## 2.5 NDHCSs 的生成机理

由于电弧放电中心区域的温度高达 3500~5000 K<sup>[23]</sup>, 目前还很难实现直接取样或者原位观测。因而有关电弧放电法制备 N 掺杂空心碳纳米球<sup>[11]</sup>、石墨烯<sup>[24-26]</sup>和碳纳米管<sup>[27-28]</sup>等的生成机理的讨论, 鲜有直接的实验验证。根据文献报道和本研究结果以及电弧放电原理<sup>[29]</sup>, 推测 NDHCSs 的生成机理如下:

首先, 在电弧放电过程中, 放电区域的高温<sup>[23]</sup>使阳极棒升华/蒸发、解离, 形成碳原子、碳离子、碳碎片和氮离子等(由于起弧后观察到很浓的“白雾”, 所以三聚氰胺的气化、分解先于石墨的蒸发<sup>[30]</sup>)。其次, 由于电弧放电区域与放电室内壁之间存在温度梯度和浓度梯度<sup>[12, 27, 30]</sup>, 所以  $N_2$  在 800℃ 通入电弧放电区域, 可以使其周围环境的温度梯度减小, 进而使浓度梯度减小, 导致该区域的原子、

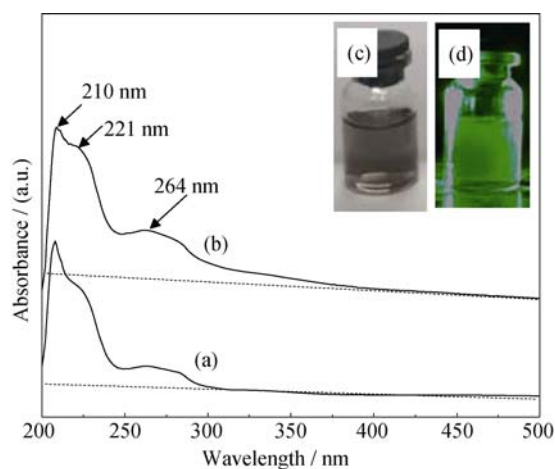


图 7 (a)放置两个月后的上层清液和(b)再次超声分散 15 min 形成的悬浮液的 UV-Vis 吸收光谱, (c)和(d)为对应于(b)的悬浮液的光致发光性质测试的数码照片

Fig. 7 UV-Vis spectra of the samples

(a) The supernatant formed after suspension being set for two months after the first ultrasonication; (b) The suspension formed after the second ultrasonication; (c-d) Digital photos for of the suspension corresponding to (b) for photoluminescent test

离子以及碳碎片向周围空间的扩散速率减小, 增加彼此之间的碰撞和成键几率<sup>[30]</sup>。上述多种因素的共同 / 协同作用, 使得碳原子、离子以及碎片更容易生成石墨烯晶种, 不易生成碳纳米管晶种<sup>[30-31]</sup>。在电弧放电过程中, 有许多碳原子及离子、氮离子以及石墨烯碎片会被电弧吹力驱离放电的中心区域<sup>[11]</sup>。受温度梯度的影响, 石墨烯碎片就会发生收缩、弯曲, 同时, 其边缘的许多不饱和键<sup>[32]</sup>会与周围的碳离子、氮离子以及其它石墨烯碎片的不饱和键快速自组装生成 NDHCSs, 然后沉积在不锈钢片上。因为整个 NDHCSs 生成过程都是动态的, 且平均温度梯度达到约 87.5~94.4 °C/mm<sup>[12]</sup>, 所以目前只有自组装是最有可能的解释<sup>[12, 33]</sup>。但具体的自组装过程或者路径, 还有待深入研究与验证。此外, 由于受浓度梯度影响, NDHCSs 的壁厚是不均匀的。在无催化剂的条件下, 为了使产物体系的能量尽可能低<sup>[34]</sup>, 所以生成的是 NDHCSs<sup>[11]</sup>, 而不是氮掺杂碳管<sup>[35]</sup>。

## 3 结论

采用直流电弧放电法, 使用填充石墨和三聚氰胺的阳极棒, 在  $N_2$  进气温度为 800℃ 条件下, 制备了 NDHCSs, 其直径主要在 110~543 nm, 壁厚在 2~12 nm。NDHCSs 球壁的内侧部分为比较完整的石墨结构, 外侧部分为不连续的波浪式的层状结

构。元素组成主要为 C、N 和 O; 物相组成主要为石墨碳和另一种碳物相。NDHCSs 在无水乙醇中形成的悬浮液的 UV-vis 吸收光谱在 210、221 和 264 nm 处有吸收峰, 在紫外光照射下呈现绿色。NDHCSs 的生成机理主要包括以下步骤: 碳原子、碳离子、碳碎片、氮离子等的形成; N 掺杂石墨烯晶种/碎片的形成; 在多种因素的共同/协同作用下, 快速自组装生成 NDHCSs。

## 参考文献:

- [1] SUN G H, LI K X, WANG J, *et al.* A novel approach for fabrication of hollow carbon spheres with large size and high specific surface area. *Micropor. Mesopor. Mat.*, 2011, **139**(1/2/3): 207-210.
- [2] LIU B Y, JIA D C, SHAO Y F, *et al.* Effects of gas pressure and temperature on the synthesis of hollow carbon spheres in argon atmosphere. *Mater. Chem. Phys.*, 2009, **114**(1): 391-397.
- [3] SANETUNTIKUL J, HANG T, SHANMUGAM S. Hollow nitrogen-doped carbon spheres as efficient and durable electrocatalysts for oxygen reduction. *Chem. Commun.*, 2014, **50**(67): 9473-9476.
- [4] XU B, YUE S F, QIAO N, *et al.* Easy preparation of nitrogen-doped porous carbon nanospheres and their application in supercapacitors. *Mater. Lett.*, 2014, **131**: 49-52.
- [5] JIANG J H, GAO Q M, ZHENG Z J, *et al.* Enhanced room temperature hydrogen storage capacity of hollow nitrogen-containing carbon spheres. *Int. J. Hydrogen Energ.*, 2010, **35**(1): 210-216.
- [6] LI Y, YAO M, LI T T, *et al.* Simultaneous electrochemical determination of uric acid and dopamine in the presence of ascorbic acid using nitrogen-doped carbon hollow spheres. *Anal. Methods*, 2013, **5**(15): 3635-3638.
- [7] SU F B, ZHAO X S, WANG Y, *et al.* Hollow carbon spheres with a controllable shell structure. *J. Mater. Chem.*, 2006, **16**(45): 4413-4419.
- [8] LIAO Y, GAO L, ZHANG X H, *et al.* Nitrogen-doped hollow carbon spheres with enhanced electrochemical capacitive properties. *Mater. Res. Bull.*, 2012, **47**(7): 1625-1629.
- [9] ZHANG Z H, ZHANG R, LI C C, *et al.* Nitrogen-doped carbon hollow spheres for immobilization, direct electrochemistry and biosensing of protein. *Electroanal.*, 2012, **24**(6): 1424-1430.
- [10] SU Y J, ZHANG Y F. Carbon nanomaterials synthesized by arc discharge hot plasma. *Carbon*, 2015, **83**: 90-99.
- [11] CHEN Y Z, DONG S J, LI S, *et al.* Preparation and growth of N-doped hollow carbon nanospheres and their application as catalyst support in direct borohydride fuel cell. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2015, **15**(5): 3862-3869.
- [12] LI LING, LIN KUI, ZHANG FAN, *et al.* Preparation of N-doped long bamboo-like carbon nanotubes and their growth mechanism. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2014, **30**(5): 1097-1103.
- [13] CUI S, SCHARFF P, SIEGMUND C, *et al.* Investigation on preparation of multiwalled carbon nanotubes by DC arc discharge under N<sub>2</sub> atmosphere. *Carbon*, 2004, **42**(5/6): 931-939.
- [14] 郭素枝. 电子显微镜技术与应用. 福建: 厦门大学出版社, 2008: 56-57.
- [15] GHOSH K, KUMAR M, MARUYAMA T, *et al.* Micro-structural, electron-spectroscopic and field-emission studies of carbon nitride nanotubes grown from cage-like and linear carbon sources. *Carbon*, 2009, **47**(6): 1565-1575.
- [16] LEYVA-PORRAS C, ORNELAS-GUTIERREZ C, MIKI-YOSHIDA M, *et al.* EELS analysis of Nylon 6 nanofibers reinforced with nitroxide-functionalized graphene oxide. *Carbon*, 2014, **70**: 164-172.
- [17] WANG T H, CHU H Y, WANG I T. Structures, molecular orbitals and UV-vis spectra investigations on methyl 1-benzyl-1H-1, 2, 3-triazole-4-carboxylate: A computational study. *Spectrochim. Acta. Part A*, 2014, **131**: 268-273.
- [18] KARTERI I, KARATAS S, YAKUPHANOGLU F. Electrical characterization of graphene oxide and organic dielectric layers based on thin film transistor. *Appl. Surf. Sci.*, 2014, **318**: 74-78.
- [19] TANG L B, JI R B, LI X M, *et al.* Deep ultraviolet to near-infrared emission and photoresponse in layered N-doped graphene quantum dots. *ACS Nano*, 2014, **8**(6): 6312-6320.
- [20] MA Q, SONG J P, JIN C, *et al.* A rapid and easy approach for the reduction of graphene oxide by formamidinesulfinic acid. *Carbon*, 2013, **54**: 36-41.
- [21] ZHENG X G, WANG H L, GONG Q, *et al.* Template-less synthesis of hollow carbon nanospheres for white light-emitting diodes. *Mater. Lett.*, 2014, **126**: 71-74.
- [22] PARK J, GRAYFER E, JUNG Y, *et al.* Photoluminescent nanographitic/nitrogen-doped graphitic hollow shells as a potential candidate for biological applications. *J. Mater. Chem. B*, 2013, **1**(9): 1229-1234.
- [23] LI B, SONG X L, ZHANG P. Raman-assessed structural evolution of as-deposited few-layer graphene by He/H<sub>2</sub> arc discharge during rapid-cooling thinning treatment. *Carbon*, 2014, **66**: 426-435.
- [24] LI B, NAN Y L, ZHANG P, *et al.* Synthesis and characterization of carbon nanostructures by evaporating pure graphite and carbon black in detonation-gas arc discharge. *Diamond Relat. Mater.*, 2015, **55**: 87-94.
- [25] HUANG L P, WU B, CHEN J Y, *et al.* Gram-scale synthesis of graphene sheets by a catalytic arc-discharge method. *Small*, 2013, **9**(8): 1330-1335.
- [26] LI N, WANG Z Y, ZHAO K K, *et al.* Large scale synthesis of N-doped multi-layered graphene sheets by simple arc-discharge method. *Carbon*, 2010, **48**(1): 255-259.
- [27] AWASTHI S, AWASTHI K, GHOSH A K, *et al.* Formation of single and multi-walled carbon nanotubes and graphene from Indian bituminous coal. *Fuel*, 2015, **147**: 35-42.

- [28] LIANG F, TANAKA M, CHOI S, *et al.* Measurement of anode surface temperature in carbon nanomaterial production by arc discharge method. *Mater. Res. Bull.*, 2014, **60**: 158–165.
- [29] GAMALY E G, EBBESEN T W. Mechanism of carbon nanotube formation in the arc discharge. *Phys. Rev. B*, 1995, **52**(3): 2083–2089.
- [30] GUAN L, CUI L, LIN K, *et al.* Preparation of few-layer nitrogen-doped graphene nanosheets by DC arc discharge under nitrogen atmosphere of high temperature. *Appl. Phys. A*, 2011, **102**(2): 289–294.
- [31] KEIDAR M. Factors affecting synthesis of single wall carbon nanotubes in arc discharge. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2007, **40**(8): 2388–2393.
- [32] BORISOVA D, ANTONOV V, PROYKOVA A. Hydrogen sulfide adsorption on a defective graphene. *Int. J. Quantum Chem.*, 2013, **113**(6): 786–791.
- [33] QIU H X, YANG G Z, ZHAO B, *et al.* Catalyst-free synthesis of multi-walled carbon nanotubes from carbon spheres and its implications for the formation mechanism. *Carbon*, 2013, **53**: 137–144.
- [34] XIONG Y J, XIE Y, LI Z Q, *et al.* A novel approach to carbon hollow spheres and vessels from CCl<sub>4</sub> at low temperatures. *Chem. Commun.*, 2003, **7**: 904–905.
- [35] GUAN LEI, CUI SHEN, CUI LAN, *et al.* Preparation of large diameter carbon tubes by DC arc discharge under nitrogen atmosphere of high temperature. *Nanotechnology and Precision Engineering*, 2009, **7**(5): 403–407.