

文章编号: 1001-3806(2019)02-0179-05

液相脉冲激光辅助制备单壁碳纳米角的研究

王冕, 马服辉, 王日红, 钱磊, 马文迅, 任旭东*
(江苏大学 机械工程学院, 镇江 212013)

摘要: 为了探索出一种可控、稳定、高效的制备碳纳米角的方法, 采用高功率、短脉冲 Nd:YAG 激光器对悬浮于液相介质中的天然鳞片石墨颗粒进行激光辐照, 并通过高分辨率透射电镜、激光喇曼光谱等检测手段对实验产物进行表征, 对实验结果进行了理论分析与实验验证。结果表明, 激光能量为 150mJ, 300mJ, 450mJ 和 600mJ 时, 对应的产物分别为 seed 型、bud 型、dahlia 型和 petal-dahlia 型碳纳米角; 4 种形态的碳纳米角的粒径均分布于 10nm ~ 80nm 范围内, 平均粒径分别为 29nm, 33nm, 36nm 和 38nm。该研究对制备出不同形态的碳纳米角是有帮助的。

关键词: 激光技术; 单壁碳纳米角; 激光能量; 粒径分布

中图分类号: TN249; TB383

文献标志码: A

doi: 10.7510/jgjs.issn.1001-3806.2019.02.006

Preparation of single-wall carbon nanohorns assisted by liquid medium and pulsed laser

WANG Mian, MA Fuhui, WANG Rihong, QIAN Lei, MA Wenxun, REN Xudong
(School of Mechanical Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

Abstract: In order to explore a controllable, stable and efficient method for preparing carbon nanohorns, Nd:YAG laser with high power and short pulse was used to irradiate natural flake graphite particles suspended in liquid medium. The experimental products were characterized by high resolution transmission electron microscopy and laser Raman spectroscopy. The experimental results were analyzed theoretically and experimentally. The results show that, when laser energy is 150mJ, 300mJ, 450mJ and 600mJ, the corresponding products are carbon nanohorns of seed type, bud type, dahlia type and petal-dahlia type respectively. The particle sizes of the four kinds of carbon nanohorns are all distributed in the range of 10nm to 80nm with average sizes of 29nm, 33nm, 36nm and 38nm, respectively. This study is helpful to prepare different forms of carbon nanohorn materials.

Key words: laser technique; single-wall carbon nanohorn; laser energy; particle size distribution

引言

单壁碳纳米角(single-wall carbon nanohorn, SWCNH)是一种类似于单壁碳纳米管(single-wall carbon nanotube, SWCNT)的新型碳纳米材料。两者都含有圆筒形的管状结构, 管径 2nm ~ 5nm, 不同之处在于碳纳米角的一端是封闭的圆锥形结构, 锥角约 20°。在范德华力的作用下, 大量(约 2000 根)单壁碳纳米角会发生

自聚集而形成直径 80nm ~ 100nm 的球形聚集体^[1-2]。由于其比表面积大、光电性质独特、生物相容性好, 碳纳米角在气体吸附、固相萃取、电化学生物传感器和新兴药物载体等领域均有广阔的应用前景^[3-9]。目前, 碳纳米角制备的制备方法主要有激光法和电弧法^[10]。20 世纪末, IJIMA 等人^[1]通过 CO₂ 激光器在 10⁵ Pa 压力氩气惰性气体的保护下, 蒸发高纯石墨棒, 首次成功发现了碳纳米角。KASUYA 等人^[11]在 10⁵ Pa 压力下, 通过改变惰性气体的种类, 成功制备出纯度较高的 bud 型和 dahlia 型碳纳米角。近年来, 先后有学者通过淹没式电弧法^[12]和直流/交流电弧法^[13-14]制备出碳纳米角。

探索可控、稳定、高效的碳纳米角制备方法, 对碳纳米角材料的工业化量产及扩大其在不同领域的应用意义重大。目前我国对碳纳米角的制备还主要集中在

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51479082); 江苏省自然科学基金资助项目(BK20160014); 江苏省 333 资助项目(BRA2017389)

作者简介: 王冕(1993-), 男, 硕士研究生, 主要从事激光法制备新型碳纳米材料的研究。

* 通讯联系人。E-mail: renxd@mail.ujs.edu.cn

收稿日期: 2018-04-26; 收到修改稿日期: 2018-05-09

电弧法,但是电弧法对材料必须导电这一硬性要求大大限制了该方法在实际生产中的应用。激光拥有清洁、环保、高效等优点^[15-16],加工过程中工艺参量便于控制^[17],常温常压下就可以为石墨相变提供高温高压的条件^[18]。研究激光法利用低廉的石墨材料制备碳纳米角,可以扩展我国对碳纳米角的研究领域,一定程度上填补国内研究的空白。

作者采用液相脉冲激光在常温常压下辐照石墨悬浮液,通过调节激光参量,制备出不同形态的碳纳米角,对实验产物进行表征分析,探讨了碳纳米角的生长机理。该方法简单易操作,制备条件相对宽松,不需要真空、高压等特殊要求,制备周期短,与传统方法相比优势明显。

1 实验设备及方法

本实验中所用的激光加工设备是江苏大学 KSL-1000 型 Nd:YAG 纳秒脉冲激光器(包括 3-D 移动平台和高速摄像机),主要技术参量如表 1 所示。

Table 1 Main Technical parameters of KSL-1000 Nd:YAG nanosecond pulse laser

wavelength/nm	laser energy/mJ	pulse width/ns	frequency/Hz
1064/532/355	0 ~ 1000	3 ~ 10	1 ~ 10

在激光器的技术参量范围内,选择输出波长 1064nm、重复频率 10Hz、脉宽 10ns 的激光器参量,4 组不同的激光能量分别为 150mJ, 300mJ, 450mJ 和 600mJ,光斑直径 1mm。经验证,本实验中的激光功率密度达到 $10^9 \text{W}/\text{cm}^2$ 量级,能够满足材料等离子化的要求。

与微晶石墨相比,鳞片石墨的石墨化程度和有效结晶度更高,片层结构更好,所以实验中采用的碳源是粒径 $30\mu\text{m}$ 的天然鳞片石墨,称量一定体积的去离子水将其制成浓度 $0.03\text{g}/\text{mL}$ 的石墨悬浮液。实验过程中,在磁力加热搅拌器的作用下,保证石墨悬浮液均匀分散,循环流动。

根据以上选定的实验参量,对石墨悬浮液进行激光辐照实验,每组实验的辐照时间均为 1h。

2 结果分析与讨论

2.1 高分辨率透射电子显微镜分析

实验中最终制得的碳纳米角尺寸分布于纳米量级,其表面形貌、微观结构、粒径尺寸等都可以通过高分辨率透射电子显微镜(transmission electron microscope, TEM)这一检测手段进行观察。本实验中选用

的是日本电子株式会社的 JEM-2100 型高分辨率透射电子显微镜,样品置于硅基底上以便于观测。

图 1a 和图 1b 是激光能量为 150mJ 时得到的碳纳米角透射电镜照片,图 1c 和图 1d 是激光能量为 300mJ 时得到的碳纳米角透射电镜照片。图 1b 和图 1d 分别为图 1a 和图 1c 的局部放大图。图 1a 和图 1c 的放大倍数较低,从中可以看出,实验所得产物呈现球形聚集状态,这与碳纳米角的形态是相符的。通过观察图 1b 和图 1d 可以看出,当激光能量为 150mJ 时,所制得的为 seed 型碳纳米角。而当激光能量为 300mJ 时,所制得的产物含有大量的角状结构,且其表面伴随有短锥形的尖端,是 bud 型碳纳米角的典型结构。相比较于 bud 型碳纳米角,seed 型碳纳米角的石墨化程度较低,且其管状体呈现出波纹状。所生成的 seed 型和 bud 型碳纳米角轮廓清晰、分布均匀,这表明样品具有较高的纯度。

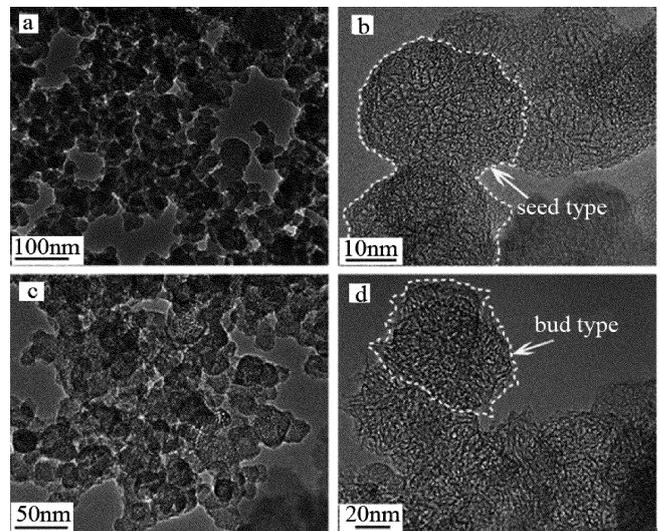


Fig. 1 a—TEM image of seed type of SWCNH aggregates with laser energy of 150mJ b—partial enlargement map of Fig. 1a c—TEM image of bud type of SWCNH aggregates with the laser energy of 300mJ d—partial enlargement map of Fig. 1c

图 2 是激光能量为 450mJ 时,得到的碳纳米角透射电子显微镜照片。与前面提到的两种形态相同,dahlia 型碳纳米角也是尺寸均匀分布的球形聚集,且在此基础上,自内向外扩散,形成如同“大理花”的结构,花瓣呈管状。将聚集体的其中一个边缘区域放大,得到高分辨透射电子显微镜的图像如图 2b 所示,图中白色线条所标出的是明显的带有锥形结构的管状物。与 seed 型和 bud 型碳纳米角相比,角状突出物明显较长,平均锥角 20° ,属于典型的 dahlia 型碳纳米角结构。此外,图中的角状结构一端封闭,可看到单层石

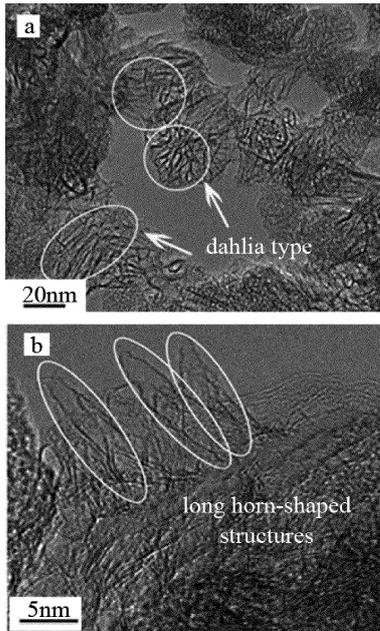


Fig. 2 TEM image of dahlia type of SWCNH aggregates with laser energy of 450mJ and partial enlargement map

墨片,而没有未反应的石墨薄片结构。以上几点均能够说明实验产物纯度较高。

图 3 是激光能量为 600mJ 时,得到的碳纳米角透射电镜照片。显然,该激光能量下生成的产物仍然保留了尺寸均匀分布的特征,且呈球形聚集。对比图 2 可以发现,此时的产物与 dahlia 型碳纳米角结构相似,但存在一些细微的差别。该形态的产物花瓣状更加明显,并且从图中可以观察到鳞片状石墨结构的存在,因

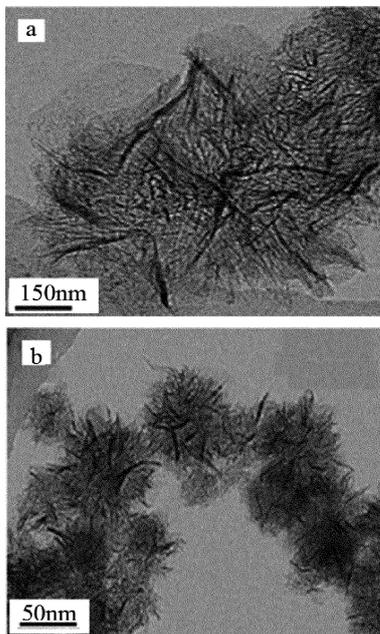


Fig. 3 TEM image of petal-dahlia type of SWCNH aggregates with laser energy of 600mJ and partial enlargement map

此可以认为当激光能量为 600mJ 时,生成的产物为 petal-dahlia 型碳纳米角。

2.2 激光喇曼光谱分析

激光喇曼光谱可以表征碳纳米材料的晶体结构和成键方式,实验中选用的是美国热电生产的 DXR 喇曼光谱仪,激发波长为 532nm,喇曼频移范围为 $100\text{cm}^{-1} \sim 3500\text{cm}^{-1}$ 。

图 4a 为原材料石墨和不同激光能量辐照石墨悬浮液后生成碳纳米角在 $500\text{cm}^{-1} \sim 3500\text{cm}^{-1}$ 位移段内的激光喇曼光谱对比图。观察激光辐照后的所有样品的 D 峰和 G 峰这两类主要特征峰,如图 4b 所示,可以看到较宽的 D 峰(约 1350cm^{-1})和 G 峰($1580\text{cm}^{-1} \sim 1590\text{cm}^{-1}$)。图中的 G 峰(1583cm^{-1})反映了碳原子在杂化面内的伸缩振动情况,D 峰(1340cm^{-1})由碳原子的晶格缺陷引起。

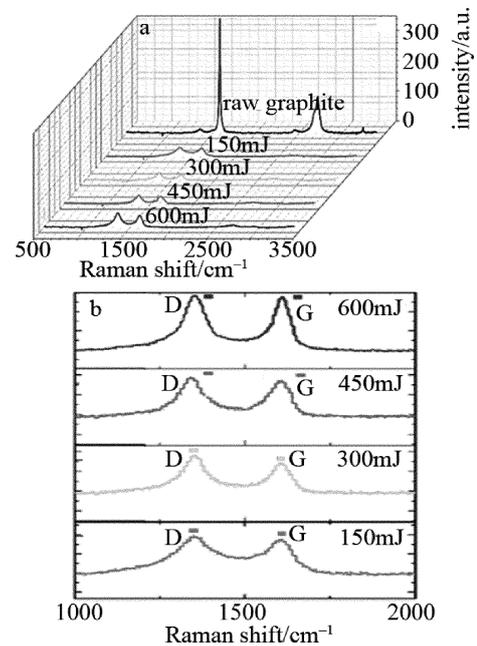


Fig. 4 a—Raman spectrum of graphite material and products with different laser energies b—comparison of D peak and G peak of all samples with different laser energies

实验中所用石墨原材料的 D 峰强度较低,G 峰强度较高,而经过激光辐照后的样品,D 峰变宽且强度增大,G 峰强度减小,这说明最终的产物中引入了新的缺陷。与石墨原材料相比,喇曼光谱中,碳纳米角聚集体的 G 峰与 D 峰的强度比 I_G/I_D 明显减小。这是因为纳米晶结构的形成和诸如石墨晶格间扭曲、空缺和拉伸等缺陷的存在。另外,碳纳米角结构中含有大量的碳-碳单键,使其具有较强的 D 峰,这也会造成上述现象。与 seed 型和 bud 型碳纳米角相比,dahlia 型和 petal-dahlia 型碳纳米角的 D 峰与 G 峰的散射强度之比更

大。这可能是由于在激光能量较高时,生成的 dahlia 型和 petal-dahlia 型碳纳米角拥有角状突出物,引入了高缺陷角。随着激光能量的增加,G 峰发生偏移,dahlia 型碳纳米角的 G 峰(1582cm^{-1})与石墨原材料的 G 峰(1580cm^{-1})十分接近。与此同时,随着激光能量的增加,特征峰的半峰全宽减小,这表明激光能量增大时,样品的石墨化程度随之提高,碳纳米角的缺陷也在增多。

2.3 不同形态产物粒径分布分析

碳纳米角的形态不同,管状结构的长度也就不尽相同,同一种形态的碳纳米角也会存在长度各异的管状结构。因此,测量其粒径时,以最长的一段管状结构为对象。通过测量 4 种形态的样品各超过 200 个,绘得不同形态碳纳米角的粒径分布如图 5 所示。

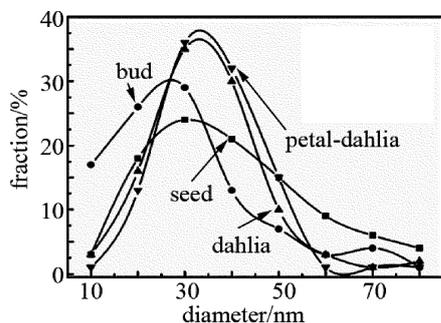


Fig. 5 Particle size distributions of different types of SWCNH aggregates

本文中利用液相脉冲激光辐照石墨悬浮液制备出的 4 种不同形态的碳纳米角颗粒的粒径均分布在 $10\text{nm} \sim 80\text{nm}$ 范围内,这与 IJIMA 等人^[1]首次利用 CO_2 激光在气相介质中,采用氩气作为保护气体,蒸发高纯石墨棒制得的碳纳米角粒径数据是一致的。碳纳米角颗粒的粒径峰值点与具体分布情况则因形态而异。seed 型和 bud 型碳纳米角颗粒的粒径分别主要分布于 $20\text{nm} \sim 50\text{nm}$ 和 $10\text{nm} \sim 40\text{nm}$, dahlia 型和 petal-dahlia 型碳纳米角颗粒的粒径主要分布于 $30\text{nm} \sim 40\text{nm}$ 。另外,seed 型、bud 型、dahlia 型和 petal-dahlia 型碳纳米角颗粒的平均粒径分别为 29nm , 33nm , 36nm 和 38nm 。显然,dahlia 型和 petal-dahlia 型碳纳米角颗粒的平均尺寸略大于 seed 型和 bud 型碳纳米角颗粒。

2.4 碳纳米角的生长模型

相比较于其它碳纳米材料而言,对于碳纳米角的研究起步较晚,关于其生长机理的探讨目前仍处在推测分析的阶段,尚没有明确的生长模型。结合实验结果与实验体系的热力学、动力学条件,作者归纳出本文中实验条件下,高能纳秒脉冲激光辐照石墨悬浮液时,碳纳米角的生长模型如下:

(1) 激光束与悬浮于水介质中的石墨颗粒作用,石墨颗粒表面的碳原子吸收光子能量,经热传导梯度传播至石墨颗粒内部,此过程中,石墨颗粒表面温度迅速升高至碳升华点,气态碳羽区形成。

(2) 气态碳物质持续从光子中吸收能量,温度不断升高,气态碳羽区进一步扩散。随后,大量的气态碳物质发生电离,诱发碳等离子产生,激光击穿水介质,空泡产生。在空泡作用下,碳等离子体高速运动,相互碰撞,发生团簇现象,碳纳米角颗粒的帽端结构开始形成。伴随着碳等离子区的温度与压力持续升高,帽端结构之间相互聚集,直至碳等离子体溃灭。

(3) 激光束作用结束后,体系内的温度与压力均开始下降。在冷却过程中,之前形成的帽端结构逐渐长大,最终进一步生长为碳纳米角聚集集体。

3 结论

对液相脉冲激光辐照石墨悬浮液进行了研究,通过调节不同的激光能量制备出不同形态的碳纳米角,对产物进行了 HRTEM、Raman 等分析。

(1) 激光能量分别为 150mJ , 300mJ , 450mJ 和 600mJ 时,对应的产物分别为 seed 型、bud 型、dahlia 型和 petal-dahlia 型碳纳米角。4 种不同形态的碳纳米角颗粒的粒径均分布于 $10\text{nm} \sim 80\text{nm}$ 范围内,平均粒径分别为 29nm , 33nm , 36nm 和 38nm 。

(2) 本实验条件下碳纳米角的生成包括最初的形核和随后的生长阶段,大致过程主要为气态碳 \rightarrow 碳等离子体 \rightarrow 帽端结构 \rightarrow 碳纳米角聚集集体。液相介质为碳纳米角的生成提供了良好的环境,是碳纳米角生成的关键因素。

参考文献

- [1] IJIMA S, YUDASAKA M, YAMADA R, *et al.* Nano-aggregates of single-walled graphitic carbon nano-horns[J]. *Chemical Physics Letters*, 1999, 309(3/4):165-170.
- [2] BANDOW S, KOKAI F, TAKAHASHI K, *et al.* Interlayer spacing anomaly of single wall carbon nanohorn aggregates [J]. *Chemical Physics Letters*, 2000, 321(5/6):514-519.
- [3] FAN J, YUDASAKA M, KASUYA Y, *et al.* Influence of water on desorption rates of benzene adsorbed within single-wall carbon nano-horns[J]. *Chemical Physics Letters*, 2004, 397(1):5-10.
- [4] ZHU S, NIU W, LI H, *et al.* Single-walled carbon nanohorn as new solid-phase extraction adsorbent for determination of 4-nitrophenol in water sample[J]. *Talanta*, 2009, 79(5):1441-1445.
- [5] ZHU S, LI H, NIU W, *et al.* Simultaneous electrochemical determination of uric acid, dopamine, and ascorbic acid at single-walled carbon nanohorn modified glassy carbon electrode[J]. *Biosensors & Bioelectronics*, 2009, 25(4):940-943.

- [6] LIU X, SHI L, NIU W, *et al.* Amperometric glucose biosensor based on single-walled carbon nanohorns[J]. *Biosensors & Bioelectronics*, 2008, 23(12):1887-1890.
- [7] LIU X, LI H, WANG F, *et al.* Functionalized single-walled carbon nanohorns for electrochemical biosensing[J]. *Biosensors & Bioelectronics*, 2010, 25(10):2194-2199.
- [8] MOGHIMI S M, HUNTER A C, MURRAY J C. Long-circulating and target-specific nanoparticles: Theory to practice[J]. *Pharmacological Reviews*, 2001, 53(2):283-318.
- [9] XU J, YUDASAKA M, KOURABA S, *et al.* Single wall carbon nanohorn as a drug carrier for controlled release[J]. *Chemical Physics Letters*, 2008, 461(4/6):189-192.
- [10] LI N, WANG Z, ZHAO K, *et al.* Synthesis of single-wall carbon nanohorns by arc-discharge in air and their formation mechanism [J]. *Carbon*, 2010, 48(5):1580-1585.
- [11] KASUYA D, YUDASAKA M, TAKAHASHI K, *et al.* Selective production of single-wall carbon nanohorn aggregates and their formation mechanism [J]. *Journal of Physical Chemistry*, 2002, B106(19):4947-4951.
- [12] SANO N. Low-cost synthesis of single-walled carbon nanohorns using the arc in water method with gas injection [J]. *Journal of Physics*, 2004, D37(8):L17.
- [13] YAMAGUCHI T, BANDOW S, IJIMA S. Synthesis of carbon nanohorn particles by simple pulsed arc discharge ignited between preheated carbon rods [J]. *Chemical Physics Letters*, 2004, 389(1/3):181-185.
- [14] MIRABILE GATTIA D, VITTORI ANTISARI M, MARAZZI R. AC arc discharge synthesis of single-walled nanohorns and highly convoluted graphene sheets [J]. *Nanotechnology*, 2007, 18(25):255604.
- [15] YANG T, ZHOU W F, YANG J D, *et al.* Effect of laser shot peening on high temperature property of Ti-6Al-4V titanium alloy[J]. *Laser Technology*, 2017, 41(4):526-530 (in Chinese).
- [16] YANG J D, ZHOU W F, YANG T, *et al.* Nanocrystallization of Ti-6Al-4V alloy by multiple laser shock processing[J]. *Laser Technology*, 2017, 41(5):754-758 (in Chinese).
- [17] QIAN X Zh, WANG Q Q, REN N F. Optimization of laser drilling processing parameters for SUS304 based on orthogonal experiments [J]. *Laser Technology*, 2017, 41(4):578-581 (in Chinese).
- [18] ZHEN L M, LÜ Y W, TANG Sh X, *et al.* Phase growth mechanism of ultra-fine nano-diamond prepared by nanosecond laser[J]. *Laser Technology*, 2016, 40(1):25-28 (in Chinese).