



大连理工大学学术文库

煤基纳米和微米炭材料的 电弧法制备研究

*Synthesis of Nanocarbons and
Microcarbons from Coal by
Arc Discharge Method*

李永峰◇著



大连理工大学出版社 Dalian University of Technology Press

014033033

TM242
03

大连理工大学学术文库

煤基纳米和微米炭材料的 电弧法制备研究

李永峰 著



大连理工大学出版社



TK242
03

图书在版编目(CIP)数据

煤基纳米和微米炭材料的电弧法制备研究 / 李永峰
著. —大连: 大连理工大学出版社, 2013. 10
(大连理工大学学术文库)
ISBN 978-7-5611-8161-4

I. ①煤… II. ①李… III. ①烯烃—炭素材料—电弧
—材料制备—研究 IV. ①O632

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 196604 号

大连理工大学出版社出版

地址:大连市软件园路 80 号 邮政编码:116023

电话:0411-84706041 邮购:0411-84706041 传真:0411-84706041

E-mail:dutp@dutp.cn URL:<http://www.dutp.cn>

大连金华光彩色印刷有限公司印刷 大连理工大学出版社发行

幅面尺寸:155mm×230mm 印张:12.25 字数:165千字
2013年10月第1版 2013年10月第1次印刷

责任编辑:遼东敏 陈 玫 责任校对:来庆妮
封面设计:陈佳靖

ISBN 978-7-5611-8161-4

定 价:45.00 元

Dalian University of Technology Academic Series

**Synthesis of Nanocarbons and Microcarbons
from Coal by Arc Discharge Method**

Li Yong-feng

Dalian University of Technology Press

《大连理工大学学术文库》

编委会

主任：申长雨

副主任：李俊杰 曲景平

委员：胡祥培 宋永臣 金英伟

序

教育是国家和民族振兴发展的根本事业。决定中国未来发展的关键在人才,基础在教育。大学是培育创新人才的高地,是新知识、新思想、新科技诞生的摇篮,是人类生存与发展的精神家园。改革开放三十多年,我们国家积累了强大的发展力量,取得了举世瞩目的各项成就,教育也因此迎来了前所未有的发展机遇。国内很多高校都因此趁势而上,高等教育在全国呈现出欣欣向荣的发展态势。

在这大好形势下,我校本着“海纳百川、自强不息、厚德笃学、知行合一”的精神,长期以来在培养精英人才、促进科技进步、传承优秀文化等方面进行着孜孜不倦的追求。特别是在人才培养方面,学校上下同心协力,下足功夫,坚持不懈地认真抓好培养质量工作,营造创新型人才成长环境,全面提高学生的创新能力、创新意识和创新思维,一批批优秀人才脱颖而出,其成果令人欣慰。

优秀的学术成果需要传播。出版社作为文化生产者,一直肩负着“传播知识,传承文明”的历史使命,积极推进大学文化和大学学术文化传播是出版社的责任。我非常高兴地看到,我校出版社能够始终抱有这种高度的使命感,积极挖掘学校的学术出版资源,以充分展示学校的学术活力和学术实力。

在我校研究生院的积极支持和配合下,出版社精心策划和编辑出版的“大连理工大学学术文库”即将付梓面市,该套丛书也获得了大连市政府的重点资助。第一批出版的是获得“全国百优博士论文”称号的6篇博士论文。这6篇论文体现了化工、土木、计算力学等几个专业的学术培养成果,有学术创新,反映出我校近几年博士生培养的水平。

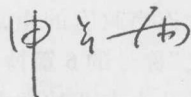
评选优秀学位论文是教育部贯彻落实《国家中长期教育改革和发展规划纲要》、实施辽宁省“研究生教育创新计划”的重要内

容,是提高研究生培养和学位授予质量,鼓励创新,促进高层次人才脱颖而出的重要举措。国务院学位办和省学位办从1999年开始首次评选,至今已开展14次。截至目前,我校已有7篇博士学位论文荣获全国优秀博士学位论文,30篇博士学位论文获全国优秀博士学位论文提名论文,82篇博士学位论文获辽宁省优秀博士学位论文。所有这些优秀博士论文都已经列入了“大连理工大学学术文库”出版工程之中,在不久的将来这些优秀论文会陆续出版。我相信,这些优秀论文的出版在传播学术文化和展示研究生培养成果的同时,一定会在全校范围内营造出一个在学术上争先创优的良好氛围,为进一步提高学校的人才培养质量做出重要贡献。

博士生是我们国家学术发展最重要的力量,在某种程度上代表了国家学术发展的未来。因此,这套丛书的出版必然会有助于孵化我校未来的学术精英,有效推动我校学术队伍的快速成长,意义极其深远。

高等学校承担着人才培养、科学研究、服务社会、文化传承创新四大职能任务,人才培养作为高等教育的根本使命一直是重中之重。2012年辽宁省又启动了“大连理工大学领军大学建设工程”,明确要求我们要大力实施“顶尖学科建设计划”和“高端人才支撑计划”,这给我校的人才培养提供了新的机遇。我相信,在全校师生的共同努力下,立足于持续,立足于内涵,立足于创新,进一步凝心聚力,推动学校的内涵式发展;改革创新,攻坚克难,追求卓越,我校一定会迎来美好的学术明天。

大连理工大学校长



2013年10月

摘 要

本文以廉价碳源——煤炭为原料,采用等离子电弧放电法较系统地开展了煤基纳米炭素材料的制备研究,成功制备得到了富勒烯和多种结构形态的碳纳米管;研究了煤基纳米炭材料的微观形貌及其生长机理,同时探讨了在催化剂和等离子体电弧辅助条件下热解烃类气体,以煤基炭棒为基体制备微米炭材料的技术途径。主要的研究结果如下:

以煤为原料实现了煤基富勒烯的大量制备。激光时间飞行质谱的检测发现,煤基富勒烯烟灰中含有多种高碳富勒烯;在最佳实验条件下粗富勒烯的产率可达 6.77% (与烟灰的重量比)。

制备得到了多种不同形态的煤基多壁碳纳米管。由不同变质程度的煤种制备得到的碳纳米管在产率上有很大差异,顺序如下:无烟煤>烟煤>褐煤;在最佳实验条件下煤基多壁碳纳米管的产率可达 9.16%;控制电弧放电状态可以制备出宏观量的竹节形碳纳米管、Y 形碳纳米管和巨型富勒烯。实验结果表明,影响碳纳米管形态和产率的主要因素包括煤基炭棒的结构、催化剂和电弧的放电状态等数个方面。

在本文实验条件下,以无烟煤为原料制备单壁碳纳米管的产率最高,烟煤次之,褐煤最差;以 La-Ni 为催化剂获得的单壁碳纳米管的产率较高(1.67%,以消耗的煤基炭棒为基准);由不同催化剂得到的单壁碳纳米管的直径大小顺序为:Fe>Ni>La-Ni。在低真空条件下,用电弧放电方法以煤为原料制备出双壁碳纳米管,产率和纯度均较高;得到的双壁碳纳米管的直径均匀,大约 70% 左右

的煤基双壁碳纳米管的直径分布在 $4.0\sim 4.5\text{ nm}$ 。

通过在煤中添加催化剂,电弧放电条件下,以煤为起始原料获得了一种外形新颖的球形炭,其直径分布在 $10\sim 20\ \mu\text{m}$,炭球之间的结合形态有链状、平板状及树状等,且具有较高的石墨化程度。用发射光谱(OES)技术对电弧等离子体进行了原位诊断研究,结果表明反应体系中存在的 C_2 自由基可能是形成微米炭材料的主要中间体之一。

Abstract

Coal is a cheap carbon source in nature, and has long been considered to be a good starting material for value-added carbons. In this paper, the potential of using coal as precursor for making novel nanocarbons and microcarbons has been explored systematically. Various forms of nanocarbons have been successfully synthesized from coal by arc plasma. The morphologies of the obtained nanocarbons and the mechanisms involved in their formation process are studied. In addition, the possibility of producing microcarbons with coal-based carbon rods as substrate via arc discharge technique in a mixture gas of helium and hydrocarbons is also explored and highlighted. The main results are summarized as follows.

Fullerenes can be obtained from coal in high yield by arc discharge method, and the crude fullerenes were analyzed using laser desorption time-of-flight mass spectrometer. The results show that in addition to C_{60} and C_{70} fullerenes, higher fullerenes are present in the coal-based crude fullerenes in relative high content. The yield of coal-based crude fullerenes depends on coal rank to a great degree. Of the coals tested, Taixi anthracite is the best one in terms of fullerenes yield, from which a yield of 6.77% is obtained.

It has been found that the yield of coal-based CNTs is greatly affected by the coal rank, and the highest yield of CNTs (9.16%) could be obtained from Taixi anthracite under the optimized conditions. The results show that the arcing conditions and catalysts are the key factors for the formation of bamboo-shaped CNTs, Y-shaped

CNTs and a novel carbon nano-capsules or giant fullerenes.

High purity SWNTs is successfully prepared from coal. The yield of SWNTs is closely related to coal rank, which follows an order: anthracite > bituminous coal > lignite. The SWNTs synthesized with iron as catalyst have a larger diameter distribution range compared with that of SWNTs prepared with nickel or lanthanum-nickel as catalysts. High purity DWNTs are successfully obtained from coal for the first time by arc discharge under vacuum conditions. About 70% of the obtained DWNTs have a diameter of *ca.* 4.0 ~ 4.5 nm.

A novel form of ball-like carbon materials with size varying in a range of 10 ~ 20 μm is obtained by arc discharge from coal-based carbon rods with iron group metal as catalyst. These carbon microballs show various morphologies such as plate-like, plane-like, chain-like and tree-like morphology. The *in-situ* diagnosis of arc plasma by OES leads one to believe that the C_2 species released during the arcing process, which may come from coal-based carbon rod or from the hydrocarbons in the reaction system, may function as one of the precursors for these microcarbons.

目 录

1 绪言	1
1.1 神奇的碳世界	1
1.2 富勒烯和碳纳米管的发现	3
1.3 碳纳米管的分类与结构	4
1.4 富勒烯和碳纳米管的制备	7
1.4.1 富勒烯的制备方法	7
1.4.2 多壁碳纳米管的制备方法	9
1.4.3 单壁碳纳米管的制备方法	12
1.4.4 双壁碳纳米管的制备方法	13
1.5 富勒烯和碳纳米管的性质与应用	14
1.5.1 富勒烯的性质与应用	14
1.5.2 碳纳米管的性质与应用	15
1.6 其他新颖形态炭材料的发现	17
1.7 本课题研究的内容与意义	19
2 煤基富勒烯的电弧制备研究	22
2.1 引言	22
2.2 富勒烯的制备	23
2.2.1 实验原料	23
2.2.2 实验装置	24
2.2.3 实验方法	24
2.3 煤基富勒烯的提取过程	26
2.4 煤基富勒烯的激光时间飞行质谱表征	27
2.5 煤基富勒烯的副产物分析	31
2.6 影响煤基富勒烯产率的因素	33
2.6.1 煤种的影响	34
2.6.2 缓冲气体及其压力的影响	36

2.6.3	煤基炭棒电弧的发射光谱诊断	37
2.6.4	煤基富勒烯的形成机理	38
2.7	小结	40
3	煤基多壁碳纳米管的制备研究	42
3.1	引言	42
3.2	多壁碳纳米管的制备	43
3.2.1	煤样的选取	43
3.2.2	多壁碳纳米管制备	44
3.2.3	煤基碳纳米管的表征及潜在应用	45
3.2.4	影响煤基多壁碳纳米管制备的因素	49
3.3	煤基竹节形碳纳米管的发现与制备	53
3.3.1	竹节形碳纳米管的制备	53
3.3.2	竹节形碳纳米管的表征	55
3.3.3	电弧放电模式对碳纳米管形态的影响	58
3.3.4	碳纳米胶囊(巨型富勒烯)的发现	60
3.4	煤基 Y 形碳纳米管的制备	62
3.5	电弧法制备煤基碳纳米管的形成机理	65
3.5.1	电弧等离子体对碳纳米管形成的影响	65
3.5.2	煤的结构对碳纳米管形成的影响	68
3.5.3	催化剂对竹节形和 Y 形碳纳米管的影响	72
3.6	小结	74
4	煤基单壁、双壁碳纳米管和纳米炭棒的制备研究	76
4.1	引言	76
4.2	煤基单壁碳纳米管的制备	77
4.2.1	复合煤基炭棒的制备	77
4.2.2	复合炭棒的电弧放电过程	79
4.3	单壁碳纳米管的表征	80
4.3.1	单壁碳纳米管的电镜观察	80
4.3.2	单壁碳纳米管的拉曼光谱表征	83
4.3.3	煤基单壁碳纳米管制备的影响因素	85

4.4	煤基双壁碳纳米管的制备	91
4.4.1	实验过程与结果	91
4.4.2	双壁碳纳米管的电镜观察	92
4.4.3	双壁碳纳米管的拉曼光谱分析	96
4.4.4	双壁碳纳米管的孔结构及比表面积	98
4.4.5	双壁碳纳米管的可能形成机理	99
4.5	炭纳米棒的制备	102
4.5.1	制备方法	102
4.5.2	炭纳米棒的表征	102
4.5.3	炭纳米棒的潜在应用	105
4.6	小结	106
5	电弧等离子体法制备炭微球	107
5.1	引言	107
5.2	炭微球的制备方法	108
5.3	煤基炭微球的表征	109
5.3.1	煤基炭微球的电镜观察	109
5.3.2	炭微球的拉曼光谱和 X-射线衍射分析	114
5.4	炭微球的形成机理	116
5.4.1	煤基炭微球形成的影响因素	116
5.4.2	煤的基本结构单元	117
5.4.3	煤基炭微球的形成机理	118
5.5	小结	119
6	电弧法制备微米炭材料的研究	121
6.1	引言	121
6.2	制备方法	122
6.2.1	电极的制备	122
6.2.2	实验过程与结果	122
6.3	炭微米树的电镜观察	124
6.3.1	乙炔裂解制备炭微米树	124
6.3.2	甲烷裂解制备炭微米树	127

6.3.3	影响炭微米树生长的因素	129
6.4	生物形态微米炭材料的制备	132
6.5	花形微米炭材料的电镜观察	135
6.6	电弧放电条件下微米炭的形成机理	137
6.6.1	微米炭形成的前驱体	137
6.6.2	乙炔在电弧等离子体中的分解状况	138
6.6.3	煤基炭棒的物理结构	140
6.6.4	炭微米树的可能形成机理	140
6.7	小结	143
7	结论	144
	参考文献	148
	创新点摘要	164
	作者学术成果索引	165
	致谢	174

Table of Contents

Chapter 1 Preface	1
1.1 Introduction to carbon world	1
1.2 Discovery of fullerene and CNTs	3
1.3 Classification and structure of CNTs	4
1.4 Synthesis of fullerene and CNTs	7
1.4.1 Method of fullerene preparation	7
1.4.2 Method of MWNT preparation	9
1.4.3 Method of SWNT preparation	12
1.4.4 Method of DWNT preparation	13
1.5 Property and application of fullerene and CNTs ...	14
1.5.1 Property and application of fullerene	14
1.5.2 Property and application of CNTs	15
1.6 Discovery of other novel carbon materials	17
1.7 Contents and the academic significance of the study	19
Chapter 2 Coal-based fullerene by arc discharge	22
2.1 Introduction	22
2.2 Preparation of fullerene	23
2.2.1 Experimental material	23
2.2.2 Equipment	24
2.2.3 Experimental method	24
2.3 Extraction process of coal-based fullerene	26
2.4 TOF-MS of fullerene	27
2.5 By product analysis of coal-based fullerene	31
2.6 Influence factor of fullerene yield	33
2.6.1 Effect of coal type	34

2.6.2	Effect of buffer gas	36
2.6.3	OES analysis of arc discharge	37
2.6.4	Formation mechanism of coal-based fullerene	38
2.7	Conclusion	40
Chapter 3	Synthesis of coal-based MWNTs	42
3.1	Introduction	42
3.2	Preparation of coal-based MWNTs	43
3.2.1	Coal sample selection	43
3.2.2	Experimental method	44
3.2.3	Characterization and application of MWNTs	45
3.2.4	Influence factor of MWNT synthesis	49
3.3	Preparation of bamboo-shaped CNTs	53
3.3.1	Synthesis of bamboo-shaped CNTs	53
3.3.2	Characterization of bamboo-shaped CNTs	55
3.3.3	Effect of arc discharge	58
3.3.4	Discovery of giant fullerene	60
3.4	Preparation of Y-shaped CNTs	62
3.5	Formation mechanism of coal-based CNTs	65
3.5.1	Effect of arc discharge	65
3.5.2	Effect of coal structure	68
3.5.3	Catalyst effect on Bamboo-shaped and Y-shaped CNTs	72
3.6	Conclusion	74
Chapter 4	Coal-based SWNTs, DWNTs and carbon nanorods 	76
4.1	Introduction	76
4.2	Preparation of coal-based SWNTs	77
4.2.1	Preparation of coal-based electrode	77
4.2.2	Arc discharge process	79
4.3	Characterization of SWNTs	80