

# 熔盐电解法制备纳米碳管及纳米线\*

黄 辉<sup>a\*\*</sup>, 张文魁<sup>a</sup>, 马淳安<sup>a</sup>, 张孝彬<sup>b</sup>, 葛忠华<sup>a</sup>, 卢焕明<sup>b</sup>

( a. 浙江工业大学应用化学系, 杭州 310014; b. 浙江大学材料与化工学院, 杭州 310027 )

**摘 要:** 以 LiCl、LiCl + SnCl<sub>2</sub> 等为熔盐电解质, 采用电解石墨的方法制备了纳米碳管和纳米线, 并运用 TEM、XRD、EDS 等分析手段对产物的形貌和结构进行了表征. 结果表明, 熔盐成分对电解产物的形态和性质有显著影响. 在 LiCl 熔盐中可得到直径为 75 ~ 100 nm 的纳米碳管, 在 LiCl + 1.0 % SnCl<sub>2</sub> 熔盐中可生成 β-Sn 填充的纳米碳管. XRD 测试表明, 电解制备的 β-Sn 纳米线经氧化处理后在碳管内可转变为 SnO<sub>2</sub>, 其晶体结构为四方晶系, 直径为 20 ~ 50 nm. 电解过程中 Li<sup>+</sup> 在石墨阴极上反应生成的 LiC<sub>6</sub> 化合物对纳米碳结构的形成具有重要作用.

**关键词:** 纳米碳管; 纳米材料; 熔盐电解; 制备工艺

中图分类号: O648 文献标识码: A

## Preparation of Carbon Nanotubes and Nanowires by Electrolysis in Molten Salts\*

Huang Hui<sup>a\*\*</sup>, Zhang Wenkui<sup>a</sup>, Ma Chunan<sup>a</sup>, Zhang Xiaobin<sup>b</sup>, Ge Zhonghua<sup>a</sup>, Lu Huanming<sup>b</sup>

( a. Department of Applied Chemistry, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014;

b. Department of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027 )

**Abstract** Carbon nanotubes and metal nanowires were formed in situ during the electrolysis of graphite cathode using LiCl, LiOH and LiCl/SnCl<sub>2</sub> melts as electrolyte, respectively. The structure and morphology were characterized by TEM, XRD and EDS analyses. TEM images showed that the prepared materials varied with the nature and composition of the melts. Carbon nanotubes were formed electrolytically in the LiCl melt with the diameters in the range of 75 ~ 100 nm, but β-Sn-filled carbon nanotubes were generated in molten LiCl + 1.0% SnCl<sub>2</sub> mixtures. Followed by subsequent oxidation in the air, β-Sn nanowires were converted into SnO<sub>2</sub> in carbon nanotubes, which was identified by XRD analysis. The obtained SnO<sub>2</sub> nanowires were of tetragonal structure ranging from 20 ~ 50 nm in diameter. It was implied that the occurrence of LiC<sub>6</sub> produced from cathodic reactions had significant influence on the formation of carbon nanostructure during electrolysis.

**Key words** Carbon nanotubes, Nano-scale materials, Molten salt electrolysis, Preparation

### 1 引 言

纳米碳管是近年来发现的一种具有特殊性质的新型碳结构材料<sup>[1,2]</sup>, 其制备技术虽取得了一定的进展, 但大多采用各种高温加热源, 如电弧、激光束、

离子束或熔炼炉等, 通过加热蒸发纯碳或含碳的材料而获得. 目前, 纳米碳管的制备主要有电弧放电法<sup>[3,4]</sup>和催化裂解法( CVD )<sup>[5,6]</sup>, 电弧法合成的纳米碳管质量一般较好, CVD 合成的纳米碳管大多易弯曲和变形, 并且石墨化程度也较低. 此外, 激光烧蚀

\* 浙江省自然科学基金( 299502 )和浙江工业大学工程中心资助项目. \*\* 通讯联系人, E-mail: echem@zjut.edu.cn

收稿日期: 2002-04-12; 修回日期: 2002-07-31.

法<sup>[7]</sup>、热解聚合法<sup>[8]</sup>、火焰法<sup>[9]</sup>以及离子(电子束)辐射法<sup>[10]</sup>等也可合成纳米碳管,但是由于产量低而未被广泛采用,目前纳米碳管的制备技术仍处于探索和发展阶段。

采用电解法制备纳米材料是一种新颖的技术,王翠英等采用交流电沉积方法制备了  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\gamma\text{-AlOOH}$ 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$  等不同形态的纳米材料<sup>[11]</sup>, Andrei 等发现在乙炔/液氨溶液中,在 n 型(100)硅电极上电解可直接生长纳米碳管<sup>[12]</sup>,但以熔盐为电解质来制备纳米材料的研究还比较少见.我们则在  $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiCl} + \text{SnCl}_2$  等熔盐介质中,采用电解石墨的方法制备了纳米碳管,并通过 TEM、XRD、EDS 等测试方法对产物的微结构、形貌及存在形式进行了研究,该技术与其他方法相比,不但可制备纳米碳管,而且可获得金属及金属氧化物纳米材料。

## 2 实 验

### 2.1 样品的制备和结构表征

本实验采用的电解装置如图 1 所示,石墨坩埚(外径 50 mm,内径 20 mm,深 80 mm)为阳极,石墨棒(光谱纯,直径 3 mm,上海碳素厂生产)为阴极,分别以  $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiOH}$ 、 $\text{LiCl} + \text{SnCl}_2$  等为熔盐电解质.电解前熔盐先经  $300^\circ\text{C}$  干燥脱水处理 2 h,再加热升温( $25^\circ\text{C}/\text{min}$ ),待熔盐完全熔解后,抽真空并充入纯  $\text{Ar}$ (10~20 kPa),将石墨棒转入熔融盐中(深度约 15 mm),热稳定一段时间,采用恒电流方式在 5

~10 A 进行电解(2~3 min),电解结束后熔融物自然冷却后加水溶解,经洗涤、过滤、干燥即得 TEM 测试样品.取部分样品在马弗炉中  $500^\circ\text{C}$  下进行氧化处理,氧化时间为 30 min.

样品的形貌观察和表征在 PhilipsCM200UT 型透射电子显微镜(TEM,加速电压 160 kV)上进行,并配能谱成分测量附件(EDS 分析),样品的晶体结构在 Rigaku D/MAX-III B 型 X 射线衍射仪上测试。

### 2.2 电化学性能测试

由于实验采用的石墨棒阴极面积比石墨坩埚阳极面积要小得多,因此可根据槽电压随电流的变化情况来考察阴极的熔盐电解特性,因石墨阴极在电解过程中容易发生腐蚀,电极面积将不断减少,故电解性能测试要求在电解初期进行,即先恒定电流在一定的数值,测定电解反应刚开始时的槽电压,得一组数据,随后依次改变电流大小(0~20 A),在保持阴极面积不变的相同条件下,重复上述过程,即得分解电压曲线。

## 3 结果与讨论

图 2A 为在  $\text{LiCl}$  熔盐中电解石墨所形成的产物 TEM 照片,可观察到有两种不同形态的碳结构生成,除大部分管状结构外,还有一些由无定形碳和富勒烯等颗粒堆积而成的巴基葱,碳管管径约 75~100 nm,多数为弯曲管,同时碳管的石墨化程度也较低,部分顶端呈纳米胶囊结构;而在  $\text{LiCl} + 1.0\% \text{SnCl}_2$  混合熔盐中电解,可得到与  $\text{LiCl}$  体系相似的碳管结构,同时在碳管内生成了部分或完全填充的纳米线,对碳管(如图 2B 中箭头所示)作 EDX 分析证实其为  $\text{Sn}$  纳米线,直径大小为 20~50 nm,长短不均,呈堆积交错分布,此外还存在一些碳包金属的笼状颗粒.若在  $\text{LiOH}$  熔盐中进行电解,则所得产物为石墨电极因腐蚀熔解而产生的碎片,没有发现有管状碳存在(图 2C)。

图 3 为纳米碳管的电子衍射谱,可看出 002 晶面的衍射环较均匀,这与电弧法、催化裂解法制备的纳米碳管衍射环相类似,图中出现的衍射斑点说明电解法生长的纳米碳管管壁不够清洁,有较多的无定形碳存在。

图 4 是在  $\text{LiCl} + 1.0\% \text{SnCl}_2$  熔盐电解质中,电解产物经空气氧化处理后的 XRD 图.根据衍射谱分析,碳是以石墨结构形式存在的,而  $\text{Sn}$  是以  $\beta\text{-Sn}$  和  $\text{SnO}_2$  两种结构形式存在,说明经空气氧化, $\beta\text{-Sn}$  在

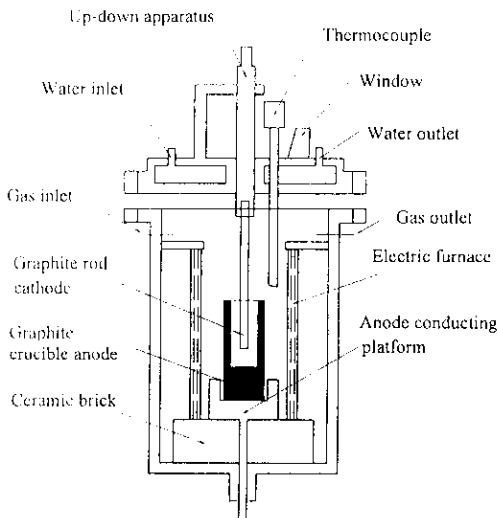


图 1 熔盐电解法制备纳米材料的实验装置

Fig. 1 Schematic diagram of the experimental apparatus used for the preparation of nanomaterials by electrolysis in molten salts

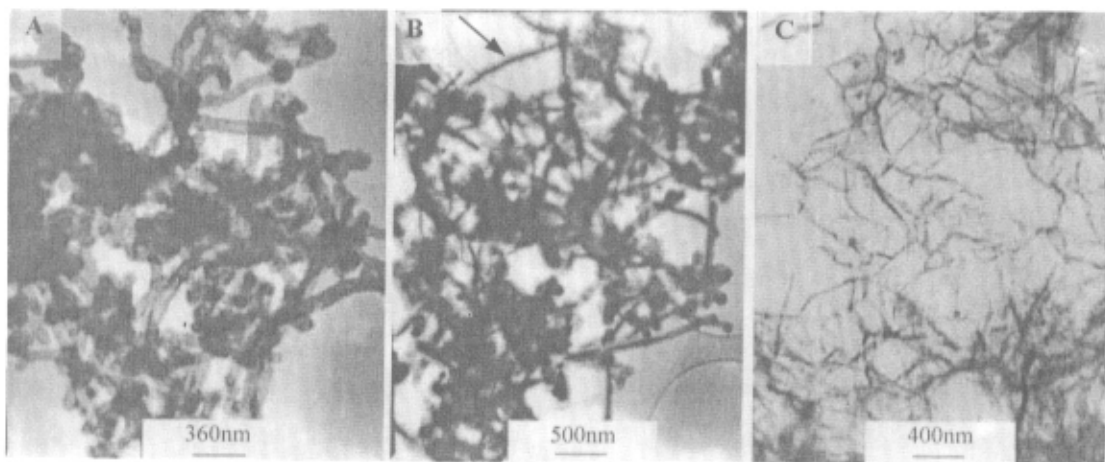


图 2 不同熔盐电解质中电解产物的 TEM 照片

Fig. 2 TEM micrographs of a sample of the particulate materials collected from the melt after electrolysis

A. LiCl ; B. LiCl + 1.0% SnCl<sub>2</sub> ; C. LiOH

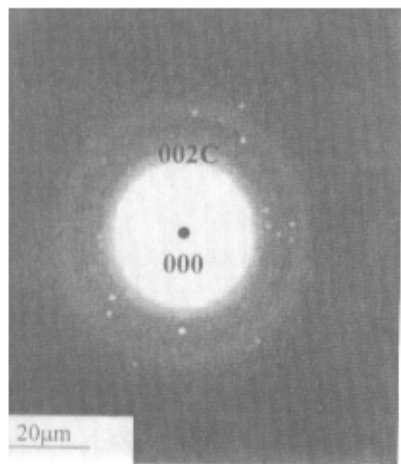


图 3 熔盐电解法制备的纳米碳管电子衍射谱

Fig. 3 ED patterns taken from nanotubes prepared by electrolysis in molten salts

碳管内可转变为 SnO<sub>2</sub>. 图中 2θ 为 26.60° 指认为碳的最强峰, 对应的 d 值为 0.337 nm(002), 其层间距与纳米碳管(0.34 nm)基本一致, 略大于石墨的层间距(0.334 nm), 可能是由于碳层的卷曲导致层间距拉大; 2θ 为 26.60°、33.96°、38.01°、51.85°、54.77°、67.77° 处的衍射峰与四方晶系、空间群为 P4/mmm 的 SnO<sub>2</sub> 有较好对应, 其 d 值分别为 0.335(110)、0.264(101)、0.237(200)、0.176(211)、0.167(220)、0.144 nm(112); 2θ 为 30.73°、32.11°、43.96°、44.99°、62.74° 处的衍射峰为 β-Sn 的特征峰, 对应 d 值依次为 0.291(200)、0.278(101)、0.206(220)、0.201(211)、0.148 nm

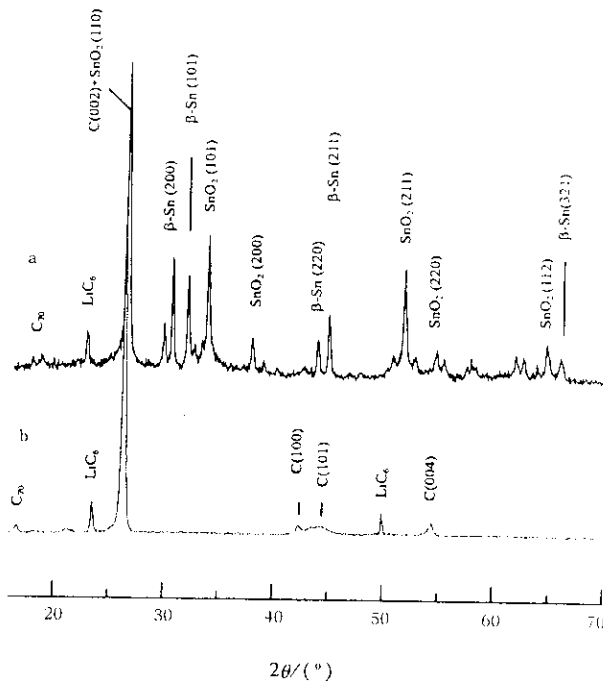


图 4 在 LiCl + 1.0% SnCl<sub>2</sub> 熔盐中电解产物的 XRD 谱

a. 经电解及随后氧化处理的熔盐中收集的产物  
b. 电解反应后石墨电极表面粉末

Fig. 4 XRD patterns of a sample of particulate materials collected from the LiCl + 1.0% SnCl<sub>2</sub> melt

a. Sample grown from electrolysis and subsequent oxidation  
b. Loose powders taken from the surface of graphite electrode after electrolysis

(301) 其晶体结构也为四方晶系, 可见电解制备的 β-Sn 线氧化过程中, 其晶体结构及形态基本上不发生变化, 由于纳米碳管的管状结构特点, 我们推测采

用此方法也可制备其他金属或金属氧化物纳米管或纳米棒, 这为纳米材料的制备提供了一种新的思路.

图5是以LiCl、LiCl/SnCl<sub>2</sub>为电解质时的熔盐分解电压曲线, 从图中可看出LiCl、SnCl<sub>2</sub>熔盐的实际分解电压约为3.51、1.83 V, 即Sn<sup>2+</sup>比Li<sup>+</sup>更易沉积, 实验表明在LiCl熔盐中可得到纳米碳管, 且熔融态产物加水溶解时有氢气产生, 说明石墨电极上有单质Li生成, 而在SnCl<sub>2</sub>中电解, 所得产物主要是金属锡颗粒, 其直径约2~5 nm, 没有纳米级产物存在, 可见Li<sup>+</sup>在石墨阴极上的反应对纳米碳管的

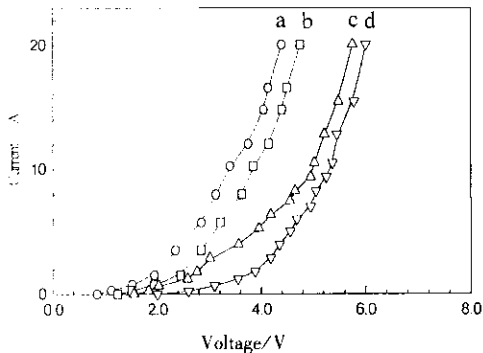
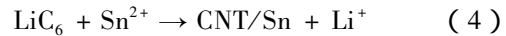
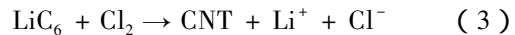
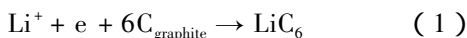


图5 不同熔盐电解质中槽电压随电流的变化曲线

Fig. 5 The relation between cell voltage and applied current in different melts during electrolysis

- a. SnCl<sub>2</sub>, b. LiCl + 5.0% SnCl<sub>2</sub>,  
c. LiCl + 1.0% SnCl<sub>2</sub>, d. LiCl

形成起关键作用. 由于石墨是一种很好的嵌锂材料, XRD 测试表明(图4)电解过程中石墨与单质Li反应生成了LiC<sub>6</sub>(式1), 在高温下发生逆分解而形成有序的纳米碳结构(式2), 其生长机理与BN纳米管相类似<sup>[13]</sup>, 同时LiC<sub>6</sub>也有可能被阳极产生的Cl<sub>2</sub>氧化而形成纳米碳管(式3). 若在LiCl熔盐中添加少量的SnCl<sub>2</sub>, 熔盐分解电压则随SnCl<sub>2</sub>含量的增加而减少, 当SnCl<sub>2</sub>含量降至1.0%时, Sn<sup>2+</sup>、Li<sup>+</sup>均可以在阴极析出, 此时电解产物除纳米碳管外, 还在管内生成了β-Sn纳米线, 其原因是该熔盐体系中Sn<sup>2+</sup>比Li<sup>+</sup>更易还原, LiC<sub>6</sub>除被Cl<sub>2</sub>所氧化外, 也可以被Sn<sup>2+</sup>氧化而形成纳米碳管(式4), 同时Sn<sup>2+</sup>在管内被还原成金属线, 与纳米碳管一起生长, 其反应过程大致如下:



## 4 结论

以石墨为阴极, 采用熔盐电解的方法可制备纳米碳管和纳米线, 微观结构测试表明, β-Sn纳米线不同程度的填充在碳管内, 在空气中氧化后, β-Sn纳米线在碳管内可原位转变为SnO<sub>2</sub>, 且晶体结构及形态基本不变, 为金属氧化物纳米材料的制备提供了一种新的方法, 由于纳米碳管的管状结构特点, 可以在控制的条件下得到纳米管和纳米线, 这种思想的实现对纳米材料的形貌控制将具有重要的意义.

## 参考文献

- [1] Zhan Yehong (詹业宏). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 1999, **12**: 575
- [2] Zhang Zhenhua (张振华), Peng Jingcui (彭景翠), Chen Xiaohua (陈小华). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2001, **14**: 198
- [3] Journet C, Maser W K, Bernier P, et al. *Nature*, 1997, **388**: 756
- [4] Zhao Baogang (赵宝钢), Lin Yueqiang (林跃强), Liu Cunye (刘存业). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 1999, **12**: 315
- [5] Sun L F, Mao J M, Pan Z W, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, **74**: 644
- [6] Chen Chengwen (陈程雯), Cai Yun (蔡云), Lin Yinzong (林银钟). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2002, **15**: 123
- [7] Guo T, Nikolaev P, Thess A, et al. *Chem. Phys. Lett.*, 1995, **243**: 49
- [8] Cho W S, Hamada E, Kondao Y, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 1996, **69**: 278
- [9] Richter H, Hernadi K, Caudano R, et al. *Carbon*, 1996, **34**: 427
- [10] Yamamoto K, Koga Y, Fujiwara S, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 1996, **69**: 4174
- [11] Wang Cuiying (王翠英), Chen Zuyao (陈祖耀). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2001, **14**: 350
- [12] Andrei M, Dmitri G, Vladimir N, et al. *Low Temperature Electrochemical Synthesis of Carbon Nanotubes. The 197# Meeting of Electrochemical Society, Toronto, 2000.* 716
- [13] Suenaga K, Colliex C, Demoncey N, et al. *Science*, 1997, **278**: 653