

单分散纳米碳球的可控制备及性能表征

蔡莹莹¹ 孙 雷² 纪 月¹ 王 茹¹ 孙启龙¹ 叶 伟^{1*}

(1.南通大学纺织服装学院,安全防护用特种纤维复合材料研发国家地方联合工程研究中心,
南通 226019;2.信州大学纤维学部,日本 386-8567)

摘 要 以葡萄糖为原料,采用水热法制备了单分散纳米碳球,并使用扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)、傅里叶变换红外光谱(FT-IR)、X射线衍射(XRD)和X射线光电子能谱(XPS)对碳球的微观形貌、物相结构、表面基团和元素组成进行了分析,系统研究了葡萄糖浓度、反应釜填充度、水热温度、水热时间等参数对碳球形貌的影响。结果表明:当葡萄糖浓度为0.3mol/L,反应釜填充度为40%,水热温度为200℃,水热时间为4h时,可得到单分散的纳米碳球,碳球直径约为200nm,碳球主体以无定形结构存在,并含有少量的低程度结晶结构,其表面含有大量的含氧基团,具有较好的分散性。

关键词 纳米碳球,水热法,反应釜填充度,单分散

Controllable preparation and characterization of monodisperse carbon nanosphere

Cai Yingying¹ Sun Lei² Ji Yue¹ Wang Ru¹ Sun Qilong¹ Ye Wei¹

(1.National & Local Joint Engineering Research Center of Technical Fiber Composites for Safety and Protection, College of Textile and Clothing, Nantong University, Nantong 226019;
2.Faculty of Textile Science and Technology, Shinshu University, Japan, 386-8567)

Abstract Using glucose as raw material, monodisperse carbon nanospheres were prepared by hydrothermal method. The microstructure, phase structure, surface groups and elemental composition were analyzed by scanning electron microscope (SEM), transmission electron microscopy (TEM), fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray diffraction (XRD) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), the influence of preparation parameters including glucose concentration, reaction kettle filling degree, hydrothermal temperature and hydrothermal time on morphology of the nanospheres were also studied. The results shown that monodisperse carbon nanospheres can be obtained with the concentration of 0.3mol/L glucose content, 40% reaction kettle filling degree, 200℃ hydrothermal temperature and 4h hydrothermal time. The average nanospheres diameter was about 200 nm, the subjects of the nanospheres were of amorphous structure, and contained a small amount of low degree of crystalline structure, its surface contained large amounts of oxygen containing groups, indicating good dispersion.

Key words carbon nanosphere, hydrothermal method, filling degree of reaction kettle, monodispersity

碳微球因具有优良的导电性、热稳定性和化学稳定性被广泛用作催化材料^[1-2]、电极材料^[3-4]和吸附材料^[5-7]等。其中,小尺寸碳球因质量轻、比表面积大在实际应用中发挥着更大的优势,用于载药或生物成像时,小尺寸碳球有利于在作用后的快速代谢^[8-10];在作为锂电池电极材料时,小尺寸碳球有助于缩短充放电过程中锂离子的扩散路径,增大锂离子的扩散速率,提高大电流充放电性能^[11-12]。目前,

制备碳微球最常用的方法就是水热法,以各种生物质为原料,不添加其他化学试剂,具有绿色环保的特点^[13-14]。然而,尺寸越小的碳球表面能越大,在水热过程中很难稳定均匀地保持在小尺寸状态,因此采用水热法制备碳微球的尺寸多在300nm以上^[15],而更小尺寸的碳球则需要通过加入离子聚合液^[16-17]、采用微波水热或调节反应压力的方式来实现^[18],但这些方法都存在一些不足,如加入其他试

基金项目:江苏高校优势学科建设工程项目(苏财教[2018]192号);南通大学纺织服装学院研究生自主创新项目(FZ201802)

作者简介:蔡莹莹(1994-),女,硕士,主要从事碳基纳米复合材料研究。

联系人:叶伟(1984-),男,硕士,高级实验师,主要从事纳米复合材料研究。

剂会导致产品不纯,而采用微波水热或调节压力的方式对于仪器的要求较高,增加了生产成本,不利于批量生产。

在水热法制备碳微球的工艺中,普遍研究了温度、时间和浓度对碳球成形的影响,而对反应釜中溶液的填充度影响研究较少。本研究以葡萄糖为原料,采用水热法制备了单分散纳米碳球,并系统考察了水热过程中溶液浓度、温度、时间和填充度对碳球成形的影响,得到了制备单分散纳米碳球的最优工艺。

1 实验部分

1.1 碳球的制备

将葡萄糖溶于去离子水中,通过超声分散制备一定浓度的葡萄糖溶液,随后将葡萄糖溶液移入水热反应釜中,在一定的反应釜填充度、水热温度和水热时间下进行水热反应,待反应结束,将所得的产物使用丙酮、乙醇和去离子水反复清洗,离心干燥后即得到纳米碳球。纳米碳球合成的工艺条件见表 1。

表 1 纳米碳球合成的工艺条件

样品	葡萄糖浓度/(mol·L ⁻¹)	填充度/%	温度/℃	时间/h
1	0.1	40	200	4
2	0.3	40	200	4
3	0.5	40	200	4
4	0.7	40	200	4
5	0.3	20	200	4
6	0.3	60	200	4
7	0.3	80	200	4
8	0.3	40	160	4
9	0.3	40	180	4
10	0.3	40	220	4
11	0.3	40	200	2
12	0.3	40	200	6
13	0.3	40	200	8

1.2 表征

采用场发射扫描电子显微镜 (SEM, ZEISS Gemini SEM 300, 德国 Carl Zeiss 公司) 和场发射透射电子显微镜 (TEM, JEOL-2100 型, 日本 JEOL 公司) 对碳球的形貌进行表征; 采用 X 射线衍射仪 (XRD, Rigaku D/max-2500PC 型, 日本 Rigaku 公司) 来表征碳球的物相结构; 采用傅里叶变换红外光谱仪 (FT-IR, TENSOR 27 型, 德国 BRUKER 光谱

仪器公司) 表征碳球的表面官能团; 采用 X 射线光电子能谱仪 (XPS, ESCALAB-250 型, 美国 Thermo Fisher 公司) 表征碳球的元素组成和化学态。

2 结果与讨论

2.1 碳球的形成原理

葡萄糖在水热过程中, 会发生分解和脱水现象, 形成小分子或聚合物, 这些聚合物通过脱水和芳构化作用形成晶核, 晶核不断吸收周围小分子并生长, 形成碳球。当碳球达到纳米级别后就成为溶胶体系, 如果溶胶体系不均匀如浓度过高或反应时间过长就会使碳球之间发生交联和团聚, 甚至生长成不规则的水热焦炭, 只有选择合理的反应条件才能制备出大小均一的单分散碳球^[19-21]。

2.2 碳球形貌分析

2.2.1 葡萄糖浓度对碳球形貌的影响

葡萄糖浓度对碳球形貌的影响见图 1, 其中水热温度 200℃, 水热时间 4h, 反应釜填充度 40%。

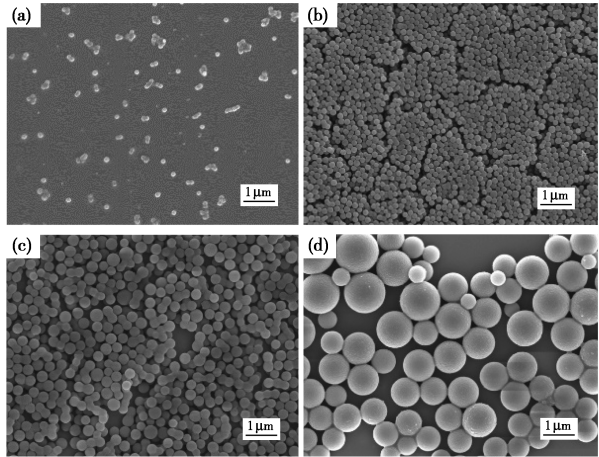


图 1 葡萄糖浓度对碳球形貌的影响

[(a) 0.1 mol/L; (b) 0.3 mol/L; (c) 0.5 mol/L; (d) 0.7 mol/L]

由图可见, 不同浓度下制备的碳球均具有球形结构, 表明浓度的变化不会对球形度产生显著影响。当葡萄糖浓度为 0.1 mol/L 时, 碳球的球形形貌已经显现; 当葡萄糖浓度增至 0.3 mol/L 时, 碳球显著增加, 其大小均一, 尺寸约为 200 nm, 并未发生明显的团聚和粘连现象; 随着葡萄糖浓度的增大 (0.5 mol/L), 碳球之间开始出现粘连, 形成了“花生”状形貌, 这是由于葡萄糖浓度的增加使碳球之间发生碰撞的概率增大, 从而更容易发生团聚和粘连现象; 当葡萄糖浓度进一步增大到 0.7 mol/L 时, 碳球之间的粘连现象消失, 碳球整体尺寸变大, 并且出现了大量的大尺寸碳微球 (0.5~1 μm), 均匀度变

差,这一方面是由于更大的浓度使葡萄糖在未完全分解就成核生长,使碳球整体尺寸变大,另一方面是小尺寸碳球之间的碰撞更为激烈,使一部分粘连的碳球进一步生长,因此形成了尺寸更大的碳微球,出现了纳米碳球和碳微球并存的现象。因此,制备单分散纳米碳球的最佳葡萄糖浓度为 0.3mol/L 。

2.2.2 反应釜填充度对碳球形貌的影响

反应釜填充度的改变也会对碳球的形貌产生显著影响,这是由于填充度的变化会改变反应过程中反应釜内的压强,二者并不是简单的线性关系,而是存在最佳的平衡点。反应釜填充度对碳球形貌的影响见图 2,其中葡萄糖浓度 0.3mol/L ,水热温度 200°C ,水热时间 4h 。

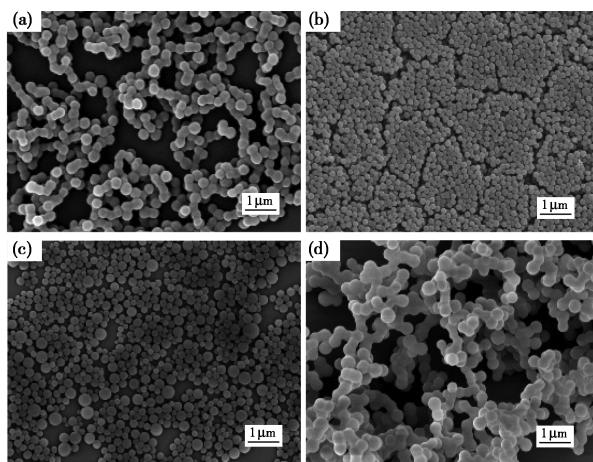


图 2 反应釜填充度对碳球形貌的影响

[(a)20%;(b)40%;(c)60%;(d)80%]

由图可见,当填充度较小时,由于釜内压强较小,使得碳球很容易生长变大;增加填充度后由于釜内压强增大,使小分子运动加剧,晶核数量增加,形成了均匀分散的纳米碳球;填充度进一步增大后会出现晶核交联并继续生长的现象,从而出现了部分大尺寸碳微球,均匀度变差,由于内部小分子运动的更加剧烈,甚至出现碳球的严重交联而失去球形形貌,产生不规则的水热焦炭。因此,制备单分散纳米碳球的最佳反应釜填充度为 40% 。

2.2.3 水热温度对碳球形貌的影响

水热反应温度对碳球形貌的影响见图 3,其中葡萄糖浓度 0.3mol/L ,反应釜填充度 40% ,水热时间 4h 。

由图可见,温度的改变会显著影响碳球的成球度和分散性,当水热温度为 160°C 时,葡萄糖未发生完全的脱水缩合,因此没有碳球形成;水热温度增加到 180°C 时,形成了球形形貌,尺寸约为 $100\sim$

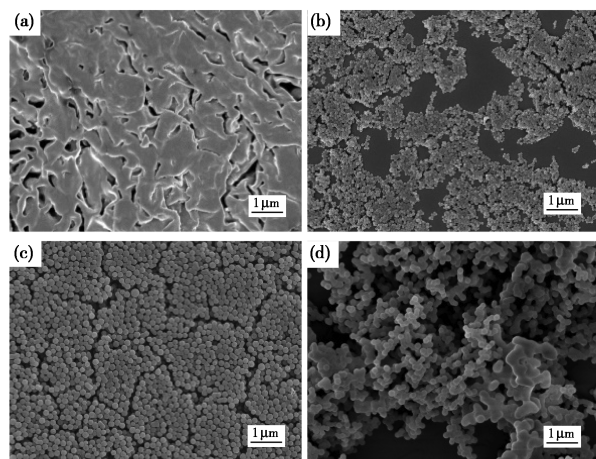


图 3 水热温度对碳球形貌的影响

[(a)160°C;(b)180°C;(c)200°C;(d)220°C]

200nm ,但由于葡萄糖的分解和碳球生长过程较慢,使碳球的均匀性和分散性较差;在水热温度达到 200°C 时可以得到大小均一的单分散碳球,这是因为适当的温度使葡萄糖具有较为平衡的脱水、缩合、成核和生长过程,从而避免了因粘连而发生团聚;随着水热温度的进一步升高(220°C),碳球发生交联现象,球形度变差,同时出现了不规则的水热焦炭,这是由于过高的温度使葡萄糖迅速分解,小分子发生剧烈运动并迅速形成晶核,晶核在不断吸收周围小分子的同时也会互相发生碰撞并纠结交联在一起,从而形成了大量不规则的水热焦炭。因此,制备单分散纳米碳球的最佳水热温度为 200°C 。

2.2.4 水热时间对碳球形貌的影响

水热时间对碳球形貌的影响见图 4。由图可见,过短的水热时间使小分子无法完成成核和生长的过程,导致碳球产量极低,当水热时间增加到 4h 时,由于碳球具有充分的成核和生长过程,可以得到

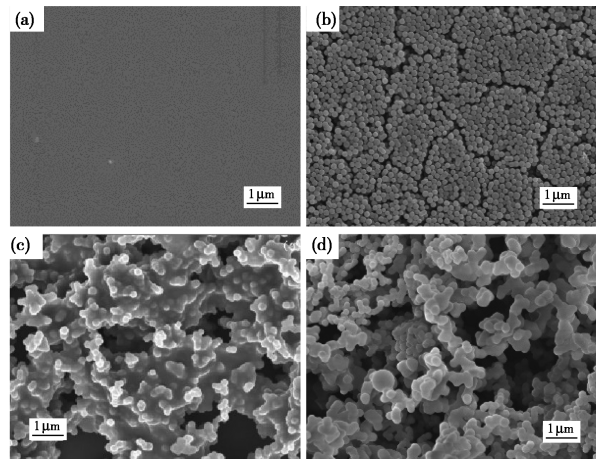


图 4 水热时间对碳球形貌的影响

[(a)2h;(b)4h;(c)6h;(d)8h]

尺寸均一的单分散纳米碳球。随着水热时间的进一步增加,成形的碳球持续发生变化,碳球之间产生交联现象,且随着时间的增加交联现象更加严重,球形形貌被严重破坏。因此,选择适当的水热时间是得到尺寸均一的单分散纳米碳球的关键,最佳水热时间为4h。

2.2.5 最佳工艺参数下制备碳球的形貌和粒径分析

图5为最佳工艺参数下制备的单分散纳米碳球的SEM和TEM图。由SEM图可知,其为纳米结构,尺寸约为200nm,碳球大小均一,彼此之间并未发生粘连,基本呈现出单分散状态,碳球表面具有不规则的沟壑;由TEM和HRTEM可知,碳球为实心结构,没有明显的晶格条纹,表明采用该方法制备的碳球为无定形结构。

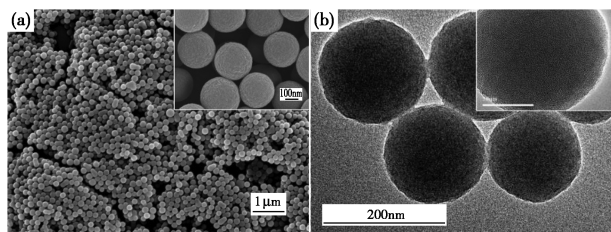


图5 最佳工艺参数下制备的单分散纳米碳球的SEM图(a)和TEM图(b)(插图为高倍下)

2.3 FT-IR 分析

为了分析碳球所含的基团种类,测试了不同工艺条件下所得碳球的FT-IR谱图,结果发现,不同工艺条件下制备的碳球均具有相同的基团。图6为最佳工艺条件下所制碳球的FT-IR谱图。

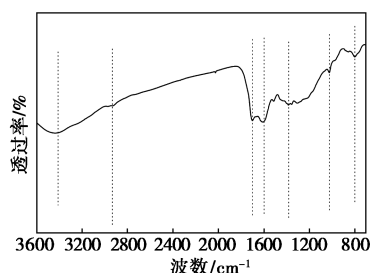


图6 最佳工艺参数下所制碳球的FT-IR谱图

由图可见,3455 cm^{-1} 处的宽化峰归属于羟基或羧基中—OH的伸缩振动;2933 cm^{-1} 处对应脂肪或烷烃中C—H的伸缩振动峰;1700 cm^{-1} 处为芳香环中(羰基、酯基和羧基)C=O的伸缩振动峰,而1616 cm^{-1} 处则对应于芳香环中C=C的面内伸缩振动峰;1400~1000 cm^{-1} 区域内的两个峰分别对应于芳香族羟基或酯基中C—O的反对称伸缩振动峰和羟基或羧基中—OH的弯曲振动峰;798 cm^{-1} 处

为芳香烃C—H的面外弯曲振动峰。碳球中芳香环的出现表明葡萄糖在水热过程中发生了水解和芳构化过程,这是碳球生成的关键。同时碳球中含有大量的—OH、C=O和O—C=O等极性基团,提高了碳球在水中的分散性和稳定性,有利于进一步反应和表面功能化。

2.4 XRD 分析

最佳工艺参数下所制碳球的XRD谱图见图7。由图可见,在20~30°之间具有一个典型的宽化峰,表明碳球中的碳主要为无定形结构,除此之外在40~45°之间还有一个衍射强度更低的宽化峰,它代表石墨的结晶结构,表明在水热过程中具有低程度的结晶结构形成。

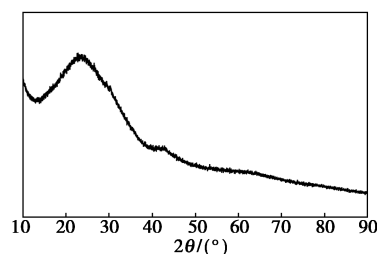


图7 最佳工艺参数下所制碳球的XRD谱图

2.5 XPS 分析

图8为最佳工艺参数下所制纳米碳球的XPS

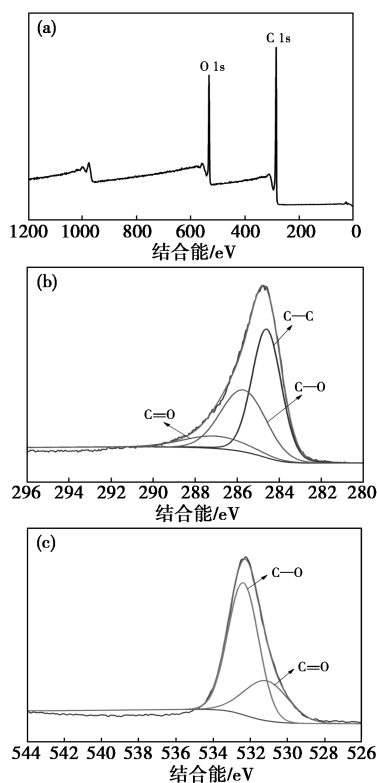


图8 最佳工艺参数下所制纳米碳球的XPS谱图

[(a)全谱;(b)C1s谱;(c)O1s谱]

谱图。由图可见,碳球中只有 C 和 O 两种元素,且 C 元素含量高于 O 元素,表明碳球以 C 为主体,并含有大量的含氧基团。对 C1s 谱进行分峰处理后,在结合能 284.6eV、286.0eV 和 287.2eV 处可以得到 3 个峰,分别对应 C—C 键、C—O 键和 C=O 键。纳米碳球的 O1s 分峰在结合能为 532.4eV 和 531.3eV 处,这两个特征峰分别对应 C—O 键和 C=O 键,高比例的氧含量可以有效地增加碳球的分散性,有利于表面功能化和进一步反应。

3 结论

对水热法合成葡萄糖基碳球的制备条件进行分析,得到了制备单分散纳米碳球的最佳工艺:葡萄糖浓度为 0.3mol/L,反应釜填充度为 40%,水热温度为 200℃,水热时间为 4h。最佳工艺参数下制备的纳米碳球尺寸约为 200nm,大部分为无定形结构,同时含有少量的结晶结构,碳球表面含有大量的含氧基团,表现出较好的分散性和稳定性。

参考文献

- [1] Yang L, Wang S, Yuan H, et al. Preparation of mesoporous double layer carbon microsphere-based solid acid catalyst by hydrothermal method and its application in catalytic transesterification of waste frying oil[J]. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2019, 94(11): 3538-3547.
- [2] Ferrero G A, Preuss K, Fuertes A B, et al. The influence of pore size distribution on the oxygen reduction reaction performance in nitrogen doped carbon microspheres[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2016, 4(7): 2581-2589.
- [3] Song Z, Zhu D, Li L, et al. Ultrahigh energy density of a N, O codoped carbon nanosphere based all-solid-state symmetric supercapacitor[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7(3): 1177-1186.
- [4] Chen M, Wang W, Liang X, et al. Sulfur/oxygen codoped porous hard carbon microspheres for high-performance potassium-ion batteries [J]. Advanced Energy Materials, 2018, 8(19): 1800171.
- [5] Zhang L, Fu F L, Tang B. Adsorption and redox conversion behaviors of Cr(VI) on goethite/carbon microspheres and akaganeite/carbon microspheres composites[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 356: 151-160.
- [6] Xu H, Yin X, Li M, et al. Mesoporous carbon hollow microspheres with red blood cell like morphology for efficient microwave absorption at elevated temperature[J]. Carbon, 2018, 132: 343-351.
- [7] Wang X, Yu S, Wu Y, et al. The synergistic elimination of uranium (VI) species from aqueous solution using bi-functional

nanocomposite of carbon sphere and layered double hydroxide [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 342: 321-330.

- [8] Liu X, Jiang H, Ge W, et al. Green and facile synthesis of highly biocompatible carbon nanospheres and their pH-responsive delivery of doxorubicin to cancer cells[J]. RSC Adv, 2015, 5(23): 17532-17540.
- [9] Jambhrunkar M, Yu M H, Zhang H W, et al. Pristine mesoporous carbon hollow spheres as safe adjuvants induce excellent Th₂-biased immune response[J]. Nano Research, 2018, 11(1): 370-382.
- [10] Wang J, Yao C, Shen B, et al. Upconversion-magnetic carbon sphere for near infrared light-triggered bioimaging and photothermal therapy[J]. Theranostics, 2019, 9(2): 608-619.
- [11] 杨黎春. 锂离子电池纳米电极材料的研究[D]. 上海: 复旦大学, 2010.
- [12] Liu Y, Zhao X, Haridas A K, et al. Sulfur encapsulated porous rattle-type carbon sphere as cathode material for lithium sulfur batteries[J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2016, 16(10): 10730-10734.
- [13] Lu X, Jiang C, Hu Y, et al. Preparation of hierarchically porous carbon spheres by hydrothermal carbonization process for high-performance electrochemical capacitors [J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2018, 48(2): 233-241.
- [14] Liu J, Wickramaratne N P, Qiao S Z, et al. Molecular-based design and emerging applications of nanoporous carbon spheres[J]. Nature Materials, 2015, 14(8): 763-774.
- [15] 巩玉同. 生物质水热炭微球的可控合成、表征及应用研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2015.
- [16] Gong Y, Xie L, Li H, et al. Sustainable and scalable production of monodisperse and highly uniform colloidal carbonaceous spheres using sodium polyacrylate as dispersant[J]. Chemical Communications, 2014, 50(84): 12633-12636.
- [17] 李赛赛, 梁峰, 李发亮, 等. 葡萄糖水热炭化制备单分散炭微球的工艺优化研究[J]. 耐火材料, 2017, 51(1): 32-36.
- [18] 张素凤, 张璐璐, 钱立伟, 等. 一种压力辅助尺寸可控水热碳球的制备方法及其制备的水热碳球: CN108975310A[P]. 2018-12-11.
- [19] Sun X, Li Y. Colloidal carbon spheres and their core/shell structures with noble-metal nanoparticles [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2004, 43(5): 597-601.
- [20] Sevilla M, Fuertes A B. Chemical and structural properties of carbonaceous products obtained by hydrothermal carbonization of saccharides[J]. Chemistry-A European Journal, 2009, 15(16): 4195-4203.
- [21] Chen C Y, Sun X D, Jiang X C, et al. A two-step hydrothermal synthesis approach to monodispersed colloidal carbon spheres [J]. International Journal of Photoenergy, 2009, 4: 971-976.

收稿日期: 2019-11-15

修稿日期: 2020-01-07