

单电极冷等离子体射流制备碳纳米颗粒

张禹涛¹, 郭英², 王达望³

(1. 湖南科技大学 物理学院, 湖南 湘潭 411201; 2. 湖南科技大学 计算机科学与工程学院, 湖南 湘潭 411201;
3. 大连理工大学 三束材料改性教育部重点实验室, 辽宁 大连 116024)

摘要: 采用常压单电极氩冷等离子体射流分解乙醇/去离子水溶液制备碳纳米颗粒。相对于传统制备方法, 该方法不需要加热, 也不需要使用催化剂, 不会引进杂质。采用扫描电镜对产物进行表征, 发现通过调节放电参数可以很好地控制产生的碳纳米颗粒粒径, 对类辉光模式, 颗粒平均粒径2~10 nm, 可以形成均匀的薄膜; 对丝状放电模式, 颗粒平均粒径增加到80~300 nm。

关键词: 纳米粒子; 冷等离子体; 辉光放电

中图分类号: O539; TB383

文献标志码: A

文章编号: 1673-9833(2010)05-0020-03

Preparation of Carbon Nanoparticles by a Single Electrode Cold Plasma Jet

Zhang Yutao¹, Guo Ying², Wang Dawang³

(1. School of Physics, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan Hunan 411201, China;
2. School of Computer Science & Engineering, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan Hunan 411201, China;
3. Key Laboratory of Materials Modification by Laser, Ion and Electron Beams, Ministry of Education, Dalian University of Technology, Dalian Liaoning 116024, China)

Abstract: To prepare carbon nanoparticles, a single electrode atmospheric argon plasma jet is used to dissociate ethanol/de-ionized water solution. Compared to traditional methods this system is not heated, no catalyst is used, and no impurity be introduced. Scanning electron microscope is used to characterize the samples. It is found that the average size of produced carbon nanoparticles is determined by discharge parameters. For a glow-like mode the diameter is about 2-10 nm, and a homogeneous film is obtained. For a filamentary mode the diameter increases to 80-300 nm.

Keywords: nanoparticle; cold plasma; glow discharge

0 引言

碳纳米管、富勒烯、石墨烯等各种形式的碳纳米材料近年来一直是世界各国科学界的研究热点, 有望在光电、磁性材料、超导及催化剂等领域获得广泛应用^[1-2]。在纳米材料的制备方法中, 电弧放电可方便迅速地产生高温, 引发化学反应, 从而成为常用的手段之一^[3-4], 但电弧放电在能耗、放电参数及产物可控性

方面有待改善, 并且由于电弧温度较高, 通常产生的碳纳米颗粒粒径较大, 而粒径大小及均匀性对碳纳米颗粒的性质具有重要影响^[5]。为减小碳纳米颗粒粒径, 本文实验考虑采用温度相对较低的常压非平衡等离子体, 它可以产生大量高能电子(1~10 eV)、激发态、亚稳态原子和自由基等活性粒子, 且离子温度接近常温, 能耗低, 放电参数易于调节, 在材料科学领域已引起人们的重视, 但目前国际上利用冷等离子体射流

收稿日期: 2010-07-09

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50807011)

通信作者: 张禹涛(1970-), 男, 吉林东辽人, 湖南科技大学讲师, 博士, 主要从事等离子体材料科学方面的教学与研究工作,
E-mail: zhangyutao1974@126.com

制备碳纳米颗粒的研究还较少^[6]。本文采用单电极常压非平衡冷等离子体射流分解乙醇/去离子水溶液制备碳纳米颗粒, 研究其基本特性, 并对实验结果进行表征和分析。

1 实验

实验装置简图见图1。高压电极是一根内径 $\Phi 2$ mm、外径 $\Phi 2.5$ mm、长15 cm的不锈钢细管, 将30 mL乙醇/去离子水溶液(体积比4:1, 分析纯)添加到容积为50 mL的刚玉坩埚中, 电极和液面之间距离 d 可自由调节, 工作气体为氩气(纯度为99.99%), 最大流量 Q_{Ar} 控制在0.6 L/min范围内。电源为南京苏曼电子有限公司生产的中心频率50 kHz、最高电压30 kV、最大功率500 W的高频交流电源。采用Tektronix公司生产的TDS220(100 MHz)示波器记录电压电流波形, 其中高压探头型号为P6015A, 电流探头型号为Pearson 4100。气相碳纳米颗粒沉积在距离高压电极10 cm的气流出口处的300目黄铜网上, 由日本电子公司生产的JSM 6700F扫描电镜表征其外貌并进行能谱分析。放电图片使用Canon PowerShot A720相机拍摄。

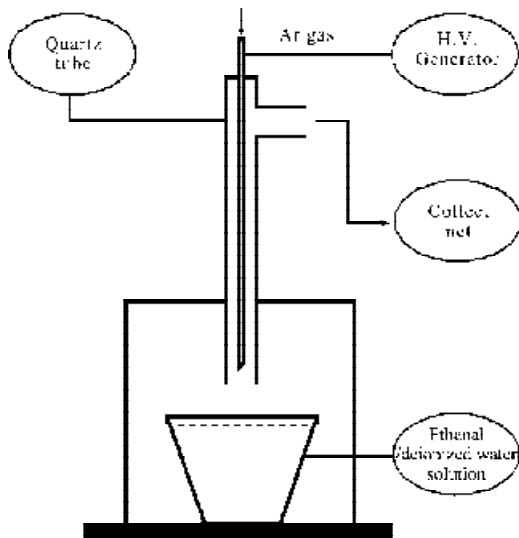


图1 实验装置简图

Fig. 1 A schematic diagram of the experimental device

2 结果与讨论

由于单电极放电是以无穷远处为地电极, 平均场强低于传统的双电极发生器, 因此需要较高的点火电压。但是单电极放电对高压电极和液面之间的距离不敏感, 当液面高度由于放电加热蒸发而降低时, 对气相碳纳米颗粒沉积反应影响较小。由于乙醇/去离子水溶液起到类似介质的作用, 可有效防止放电过渡到火花状态。由于本实验中没有采用常规介质阻挡放电

中的石英、陶瓷等介质, 因此产物中不会引入杂质, 既可提高产品纯度, 又不会发生介质受热断裂等事故, 系统简单可靠, 这是单电极放电的优点。等离子体射流的长度和放电模式可通过电极与液面之间距离 d 、电压 U 和流量 Q_{Ar} 灵活调节。当 $d=3 \sim 25$ mm、电压 $U=3 \sim 5$ kV时, 可产生稳定的类辉光和丝状流光放电。如图2是 $U=3$ kV, $d=22$ mm, $Q_{Ar}=0.3$ L/min时的放电图片, 图3是对应的电压电流波形, 可以判断此时放电属于类辉光模式。当 d 小于8 mm, 其它条件不变时, 产生的电流波形呈现多个脉冲的丝状流光放电。该射流在类辉光模式下运行2 h后, 被处理溶液的温度经水银温度计测量仅升高5~10 K, 在丝状流光放电模式下升高10~30 K, 根据文献^[6-8], 此时等离子体温度约533 K。

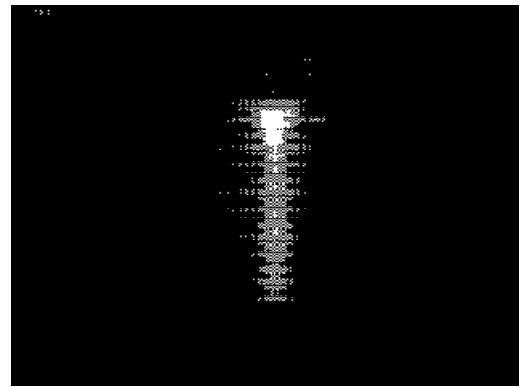


图2 等离子体放电图像

Fig. 2 Discharge photographs of plasma

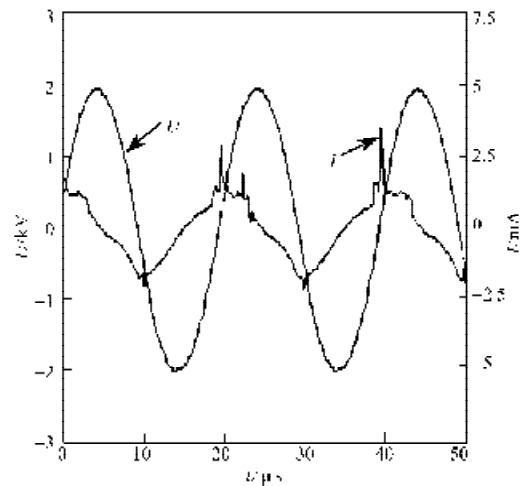


图3 电压电流波形图

Fig. 3 The waveform of voltage U and current I

放电模式对产物形貌具有显著影响。图4中 a 图是当 $U=5$ kV, $d=22$ mm, $Q_{Ar}=0.3$ L/min时产物的扫描电镜图片, 其粒径范围80~300 nm, 均匀性较差。相应的EDX谱见图5, 铜(40.21%原子比)和锌(25.13%原子比)来源于黄铜网, 较小的碳峰(14.25%原子比)来源于乙醇分解, 相对高的氧峰(20.42%原子比)表明

产物已被空气中的氧所氧化,此时在针尖处沿着放电通道有黑色积炭生成,直径约1 mm。图4中**b**图是针尖处黑色积炭的扫描电镜图片,粒径范围60~80 nm,均匀性较好。积炭生成后充当尖端电极功能,放电发生在积炭尖端和液面之间,随着时间推移积炭逐渐向液面生长,其生长速度0.5~0.6 $\mu\text{m/s}$ 。积炭在乙醇/去离子水溶液中可长期保存,若一旦暴露在空气中,30 min内就挥发完毕,这一点不同于电弧放电产生的积炭。在其它条件不变的情况下降低电压,例如 $U=3.5\text{ kV}$, $d=22\text{ mm}$, $Q_{\text{Ar}}=0.3\text{ L/min}$,放电从丝状流光放电过渡到类辉光放电,放电通道变细,等离子体区变小,局限在电极尖端附近,此时可产生细小均匀的碳纳米颗粒,粒径范围9~15 nm,见图4中**c**图。此时仍有积炭存在,但被等离子体包围,不再充当放电电极,生长速度降低至0.2~0.3 $\mu\text{m/s}$,直径减小至约0.1 mm。继续降低电压到 $U=3\text{ kV}$,纳米颗粒粒径减小到5~10 nm,见图4中**d**图。此时由于粒径均匀,没有明显的大颗粒,相当于一层碳膜覆盖在基底上。产生这一现象的主要原因,笔者推断应该是类辉光放电相对于丝状流光放电来讲,具有较低的温度且消耗较低的功率,因此转移的电量少,减轻了小颗粒之间的凝聚现象^[9]。

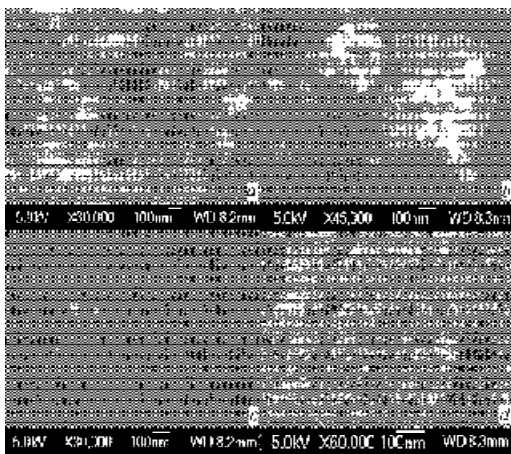


图4 产物SEM图片

Fig. 4 SEM micrograph of the produced nanoparticles

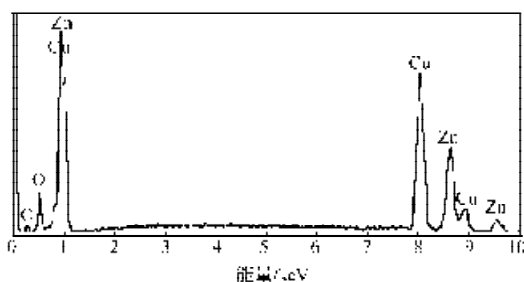


图5 图4中a图样品的能谱图

Fig. 5 EDX spectrum of sample displayed in Figure 4a

3 结语

采用单电极氩冷等离子体射流分解乙醇/去离子水溶液制备出碳纳米粒子,发现放电模式对产物粒径大小具有重要影响。丝状流光放电由于温度和转移电量均高于类辉光放电,生成的纳米粒子粒径大于后者。该方法不需要高温和真空环境,相对于电弧放电能耗大幅度降低,可以连续生产,易于规模化,该方法具有实际应用前景。

参考文献:

- [1] Yanguas-Gil A, Hueso J L, Cotrino J, et al. Reforming of Ethanol in A Microwave Surface-Wave Plasma Discharge[J]. Appl. Phys. Lett., 2004, 85(18): 4004-4006.
- [2] Yafarov R K. Production of Nanodiamond Composites in A Low-Pressure Microwave Gas-Discharge Plasma[J]. Technical Physics, 2006, 51(1): 40-46.
- [3] Muthakarn P, Sano N, Charinpanitkul T, et al. Characteristics of Carbon Nanoparticles Synthesized by A Submerged Arc in Alcohols, Alkanes, and Aromatics[J]. J. Phys. Chem. B, 2006, 110(37): 18299-18306.
- [4] Sano N, Wang H, Alexandrou I, et al. Properties of Carbon Onions Produced by an Arc Discharge in Water[J]. J. App. Phys., 2002, 92(5): 2783-2788.
- [5] Vons V, Creighton Y, Schmidt-Ott A. Nanoparticle Production Using Atmospheric Pressure Cold Plasma[J]. Journal of Nanoparticle Research, 2006, 8(5): 721-728.
- [6] Li Shouzhe, Huang Wentong, Zhang Jialiang, et al. Discharge Characteristics of an Atmospheric-Pressure Argon Plasma Column Generated with a Single-Electrode Configuration[J]. Physics of Plasmas, 2009, 16(7): 073503-073503.6.
- [7] Sarani A, Nikiforov A Y, Leys C. Atmospheric Pressure Plasma Jet in Ar and Ar/H₂O Mixtures: Optical Emission Spectroscopy and Temperature Measurements[J]. Physics of Plasmas, 2010, 17(6): 063504-063504.8.
- [8] Li Shouzhe, Huang Wentong, Wang Dezhen. Spectroscopic Study of a Long High-Electron-Density Argon Plasma Column Generated at Atmospheric Pressure[J]. Physics of Plasmas, 2010, 17(2): 020702-020702.4.
- [9] De Vries, Hindrik Willem. Short Pulse Atmospheric Pressure Glow Discharge Method and Apparatus: Japan, WO2007/091891[P]. 2007-08-16.

(责任编辑:李玉珍)