

# GdNi<sub>2</sub>合金选择性合成 Gd 金属包合物和单壁碳纳米管

Selective Synthesis of Gd-endohedral Fullerenes and Single-wall Carbon Nanotubes by Using GdNi<sub>2</sub> Alloy

俞海军<sup>1</sup>, 彭汝芳<sup>1</sup>, 王金刚<sup>1</sup>, 朱根华<sup>1</sup>, 金 波<sup>1</sup>, 楚士晋<sup>1,2</sup>

(1 西南科技大学 材料科学与工程学院, 四川 绵阳 621010; 2 中国工程物理研究院, 四川 绵阳 621000)

YU Hai-jun<sup>1</sup>, PENG Ru-fang<sup>1</sup>,  
WANG Jin-gang<sup>1</sup>, ZHU Gen-hua<sup>1</sup>, JIN Bo<sup>1</sup>, CHU Shi-jin<sup>1,2</sup>

(1 College of Materials Science and Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, Sichuan, China;  
2 China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621000, Sichuan, China)

**摘要:** 以 GdNi<sub>2</sub> 合金为金属源, 采用电弧放电法, 控制不同的 He 压选择性地合成了 Gd 金属富勒烯包合物和单壁碳纳米管。当 He 压为 16kPa 时, 主要得到 Gd 金属富勒烯包合物, 当 He 压为 80kPa 时, 选择性获得单壁碳纳米管。

**关键词:** 富勒烯包合物; 单壁碳纳米管; GdNi<sub>2</sub> 合金; 电弧放电合成

中图分类号: TB383 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2008)10-0321-03

**Abstract:** Gd-endohedral fullerenes and single-wall carbon nanotubes(SWNTs) were selectively synthesized with arc discharge method under different helium pressure, respectively, by using GdNi<sub>2</sub> alloy as the origin of metal. When the He pressure was 16kPa, Gd-endohedral fullerenes were mainly obtained, meanwhile, the He pressure was 80kPa, single-wall carbon nanotubes(SWNTs) were selectively synthesized.

**Key words:** endohedral fullerene; single-wall carbon nanotube; GdNi<sub>2</sub> alloy; arc discharge synthesis

自富勒烯<sup>[1]</sup>发现以来, 碳纳米管和富勒烯包合物研究领域取得了重大进展。碳纳米管特别是单壁纳米管(SWNTs), 被认为在场发射显示器、超级电容器、分子计算机、超高强度材料、氢气存储等众多领域有着巨大的应用潜力<sup>[2,3]</sup>。金属富勒烯包合物有许多优异的物理和化学性质, 这使得它们有可能发展成为超导、有机铁磁体、非线性光学材料、功能分子器件、核磁造影剂、生物示踪剂等新型材料, 它的研究成果对于电子学、电磁学、光学和药学等将产生重大影响<sup>[4-6]</sup>。

富勒烯包合物和单壁碳纳米管都可通过电弧放电法制备。其中金属富勒烯包合物是以金属和石墨的混合棒作为阳极, 在一定 He 压下电弧放电, 制备得到少量的产物<sup>[7,8]</sup>。单壁碳纳米管是 1993 年 Iijima<sup>[9]</sup>等人通过掺入 Fe, Co, Ni 等过渡金属催化剂的石墨电极间起弧放电时发现的, 采用双金属元素 Co/Ni, Fe/Ni, Y/Ni 作催化剂, 能够得到较高产率的单壁纳米管(SWNTs)。

富勒烯包合物和单壁碳纳米管通常分别采用不同的金属源制备, 且目前关于 GdNi<sub>2</sub> 催化合成 SWNTs 的研究报道较少。本工作利用 GdNi<sub>2</sub> 合金为金属源, 在电弧制备过程中, 优化电弧放电参数时, 发现通过控制不同的 He 压力可选择性地合成 Gd 金属富勒烯包合物和单壁碳纳米管。当 He 压力为 16kPa 时, 主要得到 Gd 金属富勒烯包合物; 在 He 压力为 80kPa 时, 选择性获得单壁碳纳米管。

## 1 实验

### 1.1 仪器与试剂

光谱纯石墨电极棒(8mm×300mm), 99.99%, 上海碳素厂; GdNi<sub>2</sub> 合金, 北京有色金属研究院; DMF, 分析纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司; 其他试剂均为分析纯。

电弧放电装置, 自制; BIFLEXIIMALDI-TOF 质

谱仪, 瑞士 Brucker; Renishaw InVia 型拉曼光谱仪, 英国 Renishaw 公司; STA449C 热分析仪, 德国耐驰公司; LTD S440 立体扫描电子显微镜, 英国 Leica Cambridge; Bucky prep 制备柱 (10mm 250mm), Cosmosil Nacalai Tesque 公司。

1.2 实验过程

将石墨电极棒沿轴向钻出 6mm 60mm 的孔, 填入磨细的 Gd, C 原子比为 1 12 的 GdNi<sub>2</sub> 合金和石墨的混合物, 将该复合石墨棒首先作为阳极在电弧炉真空状态下原位活化 20min。然后将体系抽真空, 充入一定压力的 He 气, 在电流 110A 下进行电弧放电, 得

到含相应 Gd 金属包合物和单壁纳米管的碳灰。收集含 Gd 金属包合物的碳灰, 选取适当溶剂, 提取分离和高效液相色谱分离, 再进行结构检测与表征; 收集含单壁纳米管的碳灰, 直接检测表征。

2 结果和讨论

2.1 He 压对 Gd 金属包合物和 SWNTs 的影响  
固定反应电流 110A, 其他条件不变, 将该复合石墨棒原位活化后, 改变 He 压力, 探讨 He 压对生成 Gd @C<sub>n</sub> 和 SWNTs 的影响, 结果见表 1。

表 1 He 压与碳灰中 Gd@C<sub>n</sub> 和 SWNTs 含量的关系  
Table 1 The amount of soot, yield of Gd@C<sub>n</sub> and SWNTs under different helium pressure

He Pressure/kPa	Amount of soot / g	Yield of Gd@C <sub>n</sub> in soot / %	Yield of SWNTs in soot / %	Appearance of soot
8	20	0.72	Ignoring	Loose
16	30	0.76	Ignoring	Loose
20	30	0.48	Low	A small amount of cloth-like product
40	25	0.25	30%~40%	More cloth-like product
80	25	0.17	60%~70%	A large amount of cloth-like product

由表 1 可知, Gd 金属富勒烯包合物的产率开始随着 He 压的升高而升高, 16kPa 时产率达到最大值 0.76% (质量分数), 而后随 He 压的升高, 产率不断降低; 而单壁纳米管的产率在 He 压小于 16kPa, 产率几乎可以忽略不计, 随着 He 压的升高, 产率不断增加, 80kPa 时产率达到最大值 60%~70% (质量分数), 表明 Gd@C<sub>n</sub> 和 SWNTs 两者之间呈相对的反比关系, 存在着竞争。相应地, 所得碳灰外观上也可见明显变化: 当 He 压低于 16kPa 时, 得到的碳灰是正常松散的富勒烯碳灰; 当压力高于 16kPa 时, 碳灰开始发粘, 在压力为 80kPa 生成的碳灰含有大量的布状物。

2.2 Gd 金属包合物的分离与表征

将 He 压为 16kPa 时产生并收集的碳灰用甲苯作溶剂常温下超声萃取直至无色, 萃取液进行激光解吸飞行时间质谱检验, 结果如图 1 所示, 由图 1 可见明显的 C<sub>60</sub>, C<sub>70</sub>, C<sub>84</sub> 等空心富勒烯碎片峰, 表明甲苯在常温下能有效提取出空心富勒烯。

同时将剩下的碳灰自然风干后, 放入高压釜, 以 DMF 为萃取剂, 在 170℃ 连续提取 10 h, 萃取液蒸干再溶于甲苯, 进行激光解吸飞行时间质谱检测, 结果如图 2 所示, 可见明显的 Gd@C<sub>82</sub> 分子离子峰; 将该溶液进行初步的 HPLC 测试, 结果如图 3 所示, 由此可知 Gd 金属包合物纯度较高, 约 90% (质量分数), 表明在 He 压为 16kPa 及所选实验条件下, 能有效合成 Gd 金属包合物, 其中以 Gd@C<sub>82</sub> 为主要组分。

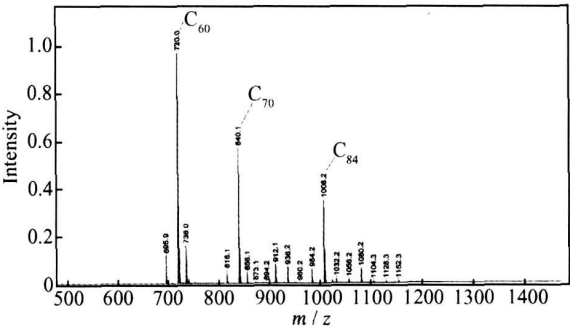


图 1 He 压为 16kPa 时产生的碳灰, 甲苯常温下萃取液的激光解吸飞行时间质谱  
Fig. 1 N-MALDI-TOF- mass spectrum of the extract from the soot produced at 16kPa helium pressure using toluene as extracting solvent at room temperature

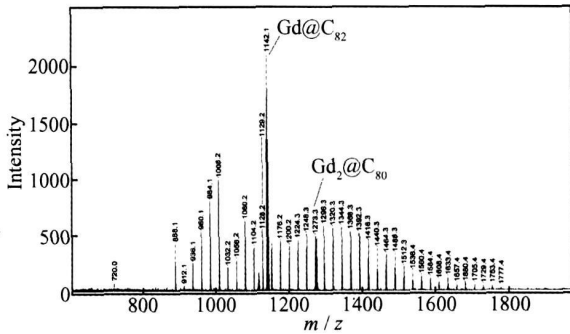


图 2 He 压为 16kPa 时产生的碳灰, DMF 高温高压萃取液的激光解吸飞行时间质谱  
Fig. 2 N-MALDI-TOF- mass spectrum of the extract from the soot produced at 16kPa helium pressure using DMF as extracting solvent under high temperature and high pressure conditions

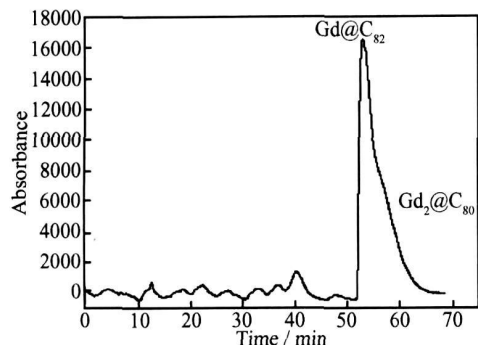


图3 从含金属包合物的碳灰萃取的 DMF 再溶解后的色谱图

Fig 3 HPLC of the extract from the soot produced at 16kPa helium pressure using DMF as extracting solvent under high temperature and high pressure conditions

## 2.3 SWNTs 的表征

将在 80kPa He 压时产生的碳灰进行扫描电子显微镜观察和拉曼光谱测试; 并进行热重分析, 实验气氛为空气, 升温速度为 20 /min, 实验温度范围从室温至 800 , 结果见图 4。

图 4a 是在 He 压在 80kPa 时产生碳灰的 SEM 图片, 可以看出有大量的单壁纳米碳管生成。

图 4b 是 He 压在 80kPa 下制备得到碳灰的拉曼光谱图(由 514.5nm 激光激发), 其中内插图显示为低频区 100~400cm<sup>-1</sup> 的拉曼光谱。有三个主要波段: 在 1580cm<sup>-1</sup> 附近的切向伸缩模(G 带), 178cm<sup>-1</sup> 附近的径向呼吸模(R 带)以及 1340cm<sup>-1</sup> 附近的 D 带, 这些是单壁碳纳米管的特征拉曼谱。另外, 在 1580cm<sup>-1</sup> 特征峰的左侧有一个肩膀(1560cm<sup>-1</sup>), 这也是用电弧放电制备单壁碳纳米管的一个特有峰<sup>[11]</sup>。图 4c 是 80kPa 的 He 压下制备得到样品的热重分析曲线, 相应产量 60%~70% (质量分数), 因此确定 He 压 80kPa 及所选实验条件下, 高效合成了 SWNTs。

以上结果表明, 以 GdNi<sub>2</sub>合金为金属源, 通过控制不同 He 压实现了选择性合成 Gd 金属富勒烯包合物和单壁碳纳米管。SWNTs 的末端帽结构可以被认为是高碳富勒烯的半球部分。以复合石墨棒为电极合成碳纳米管和富勒烯包合物的过程中, 碳粒子需要从外界获得一定能量并在电弧的高温区合成纳米碳管, 所需能量来自电弧中具有较高能量的气体原子(或离子)的撞击。低压下的缓冲气体不足以使参与碳纳米管形成过程的碳粒子得到足够的能量, 更有利于形成富勒烯包合物。与此相反, 在较高的缓冲气体压力下, 电弧等离子体中的电子和气体原子密度较大, 碰撞几率较大, 因而具有较高的能量, 这就为参与纳米碳管形成过程的碳粒子获得足够的能量提供了保障。同时, GdNi<sub>2</sub>合金中 Ni 的存在, 不仅有利于 Gd 金属富勒烯包合物的生

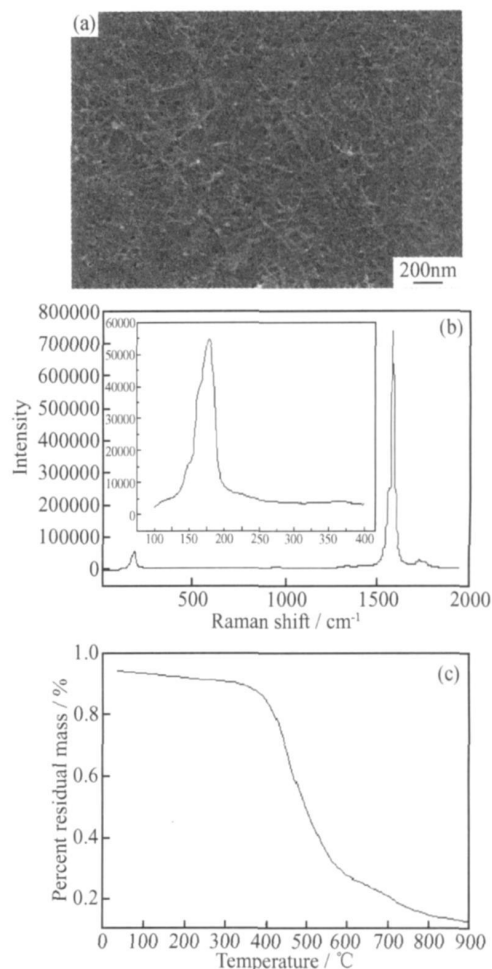


图4 在 He 压 80kPa 时产生的碳灰

(a) 扫描电镜图; (b) 拉曼光谱图; (c) 热重分析曲线

Fig 4 The soot produced at 80kPa helium pressure

(a) SEM image; (b) Raman spectra; (c) TG curve

成<sup>[8]</sup>, 而且 Ni 也是合成单壁碳纳米管的有效催化剂<sup>[13]</sup>。

## 3 结论

(1) 利用 GdNi<sub>2</sub>合金为金属源, 采用电弧放电法, 通过控制不同的 He 压力选择性地合成了 Gd 金属富勒烯包合物和单壁碳纳米管。

(2) 当 He 压力为 16kPa 时, 主要得到 Gd 金属富勒烯包合物, 属富勒烯包合物, 在 He 压力为 80kPa 时, 选择性获得单壁碳纳米管。

## 参考文献

- [1] KRATSCHMER W, LAMB L D, FOSTIROPOULOS K D, et al. Solid C<sub>60</sub>: a new form of carbon[J]. Nature, 1990, 347: 354 - 358.
- [2] MARRS B, ANDREWS R, RANTEL T, et al. Augmentation of acrylic bone cement with multiwall carbon nanotubes[J]. J Biomed Mater Res A, 2006, 77(2): 269- 276.

(下转第 327 页)

- [2] WEBSTER T J, ERGUN C, DOREMUS R H, et al. Enhanced osteoclast-like cell functions on nanophase ceramics[J]. *Biomaterials*, 2001, 22: 1327– 1333.
- [3] DENG X, HAO J, WANG C. Preparation and mechanical properties of nanocomposites of poly(D, L-lactide) with Ca-deficient hydroxyapatite nanocrystals[J]. *Biomaterials*, 2001, 22: 2867– 2873.
- [4] MASUNXIK, SRICHIRU I, SHIZUKO Z, et al. Self-organization mechanism in a bone-like hydroxyapatite/collagen nanocomposite synthesized in vitro and its biological reaction in vivo[J]. *Biomaterials*, 2001, 22: 1705– 1711.
- [5] 郑昌琼, 冉均国. 新型无机材料[M]. 北京: 科学出版社, 2003.
- [6] LIU H S, CHIN T S, LAI L S, et al. Hydroxyapatite synthesized by a simplified hydrothermal method[J]. *Ceram Int*, 1997, 23: 19– 25.
- [7] BEZZI G, CELOTTI G, LANDI E, et al. A novel sol-gel technique for hydroxyapatite preparation[J]. *Mater Chem Phys*, 2003, 78: 816– 824.
- [8] CHAI C S, BEN- NISSAN B. Bioactive nanocrystalline sol-gel hydroxyapatite coatings[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 1999, 10(8): 465– 469.
- [9] FURUZONO T, WALSH D, SATO K. Effect of reaction temperature on the morphology and size of hydroxyapatite nanoparticle in an emulsion system[J]. *J Mater Sci Lett*, 2001, 20(1): 111– 114.
- [10] LIN G K, WANG J. Formation of nanohydroxyapatite in nonionic emulsion[J]. *Langmuir*, 1995, 15: 7472– 7477.
- [11] LIMIN Q, JIMING M. Microemulsion-mediated synthesis of calcium hydroxyapatite fine powder[J]. *Journal of Materials Science letters*, 1997(16): 1779– 1781.
- [12] MURRAY M G S, PONTON C B, MARQUIS P M. Processing of ultrafine grained hydroxyapatite bioceramics britain ceramic

processings[J]. *Nanoceramics*, 1993, 51: 25– 30.

- [13] 王志强, 马铁成, 韩趁涛. 等. 湿法合成纳米羟基磷灰石粉末的研究[J]. *无机盐工业*, 2001, 33(1): 3– 5.
- [14] TAS A C. Synthesis of biomimetic Ca-hydroxyapatite powder at 37 °C in synthetic body fluid[J]. *Biomaterials*, 2000, 21(14): 1429– 1438.
- [15] YAMAGUCHI I, TOKUCHI K, FUKUZAKI H. Preparation and microstructure analysis of chitosan/hydroxyapatite nanocomposites[J]. *Journal of Biomedical Materials Research*, 2000, 55(1): 20– 27.
- [16] 黄立业, 徐可为. 纳米针状羟基磷灰石涂层的制备及其性能的研究[J]. *硅酸盐学报*, 1999, 27(3): 351– 356.
- [17] SHIRKHANZADEH M. Direct formation of nanophase hydroxyapatite on cathodically polarized electrodes[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 1998, 9(2): 67– 72.
- [18] 陈际达, 王远亮, 蔡绍哲. 等. 纳米羟基磷灰石复合材料制备方法研究[J]. *生物物理学报*, 2001, 17(4): 778– 784.
- [19] 林开利, 成荣明, 常江. 超声化学法合成纳米羟基磷灰石粉体的研究[J]. *材料导报*, 2006, 20(专辑): 182– 184.
- [20] SUSLIC K S. Sonochemistry[J]. *Science*, 1990, 247: 1439.
- [21] 华缜, 靳正国, 程志捷. 超声条件下羟基磷灰石纳米针状晶体的制备[J]. *材料导报*, 2003, 17: 75– 77.

基金项目: 宁波市科学与技术局(2007B10053) 资助课题与宁波大学王宽诚幸福基金资助课题

收稿日期: 2008-06-25; 修订日期: 2008-08-20

作者简介: 邱杨(1983), 男, 硕士研究生, 研究方向为生物陶瓷材料, 联系地址: 宁波大学光电子功能材料重点实验室(315211)。E-mail: g07b08100125@email.nbu.edu.cn.

(上接第 323 页)

- [3] 朱绍文, 贾志杰. 碳纳米管及其应用的研究现状[J]. *功能材料*, 2000, 3(2): 119– 120.
- [4] KATO H, KANAZAWA Y, SHINOHARA H, et al. Comparative reactivity measurements:  $M@C_{2n}(OH)_x$  ( $M = La, Ce, Gd, Dy, Er$ )[J]. *J Am Chem Soc*, 2003, 125(14): 4391– 4397.
- [5] SHU C Y, GAN L H, WANG C R, et al. Synthesis and characterization of a new water-soluble endohedral metallofullerene for MRI contrast agents[J]. *Carbon*, 2006, 44: 496– 500.
- [6] YAKIGAYA K, TAKEDA A, SAWA H, et al. Superconductivity of doped  $Ar@C_{60}$ [J]. *New J Chem*, 2007, 31(6): 973– 979.
- [7] 张娅, 施祖进, 顾镇南. 等.  $Ca@C_{88}$  和  $Ca@C_{90}$  的合成、分离和表征[J]. *物理化学学报*, 2004, 20(6): 573– 576.
- [8] LIAN Y F, SHI Z J, ZHOU X H, et al. High-yield preparation of dimetallofullerenes by the improved DC arc discharge method[J]. *J Phys Chem Solids*, 2000, 61(7): 1037– 1040.
- [9] 孙淑清, 刘志强, 邢俊鹏. 等. 高温高压法提取金属富勒烯  $Ln_m@C_{2n}$  ( $Ln = Y, Gd, Tb$ )[J]. *高等学校化学学报*, 2002, 23(2):

300– 302.

- [10] IJIMA S, ICHIHASHI T. Single wall carbon nanotubes of 1nm diameter[J]. *Nature*, 1993, 363: 603– 605.
- [11] DUESBERG G S, LOA I, BURGHARD M, et al. Polarized Raman spectroscopy on isolated single-wall carbon nanotubes[J]. *Phys Rev Lett*, 2000, 85: 5436– 5439.
- [12] 姚明光, 刘冰冰, SUNDQVIST B. 等. Ho/Ni 作为催化剂合成单壁碳纳米管[J]. *新型炭材料*, 2006, 21(1): 70– 74.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(10576026); 国家 863 资助项目(2007AA03Z329)

收稿日期: 2008-06-14; 修订日期: 2008-07-20

作者简介: 俞海军(1978), 男, 硕士研究生, 主要从事富勒烯包合物的制备研究, 联系地址: 四川绵阳西南科技大学东 8A 座 302 室(621010)。E-mail: yu\_hai\_1978jj@163.com