

文章编号: 1000-324X(2006)03-0576-07

微波等离子体法合成洋葱状富勒烯的研究

符冬菊¹, 刘旭光², 杜爱兵², 韩培德¹, 贾虎生¹, 许并社¹

(1. 太原理工大学材料科学与工程学院, 太原 030024; 2. 太原理工大学化学化工学院, 太原 030024)

摘 要: 在微波等离子体条件下, 以乙炔炭黑 / 二茂铁为原料, 低温合成纳米洋葱状富勒烯 (Nano-structured Onion-like Fullerenes: NSOFs). 采用 HRTEM、Raman 和 XRD 等分析方法对产物的形貌、尺寸、微观结构及其物相结构进行了表征. 结果表明, 以乙炔炭黑 / 二茂铁为原料可大量合成 NSOFs, 其外观呈准球状或多面体状、实心、直径分布均匀, 最外层由闭合的、呈波浪状的石墨片构成.

关 键 词: 纳米洋葱状富勒烯; 微波等离子体; 炭黑

中图分类号: TB383 **文献标识码:** A

1 引言

以 C_{60} 为代表的富勒烯类新型碳材料自发现以来^[1~3], 一直吸引着各国学者的研究兴趣. 作为其中一员的纳米洋葱状富勒烯 (Nano-structured Onion-like Fullerenes: NSOFs) 具有独特的中空笼状及同心壳层结构, 赋予了它许多特殊的性能, 有望在耐磨材料、超导材料、信息材料和生物医用材料等领域被广泛应用^[4]. 目前合成 NSOFs 的方法众多, 但难以实现宏量制备. 为了研究 NSOFs 形成机理及各种性能和应用领域, 进一步开发实用、价廉的宏量制备方法成为当前迫切需要解决的问题.

炭黑是由许多烃类物质经不完全燃烧或裂解生成的, 微晶具有准石墨结构, 且呈同心取向, 其粒子近乎球形, 因此常被人们称为类富勒烯碳. 此外微波等离子体法具有低温、低能耗和过程易于控制等优点, 因此在低温条件下合成纳米碳管、金刚石等新材料备受关注^[5~8]. 鉴于微波等离子体法的这些优点及炭黑与富勒烯结构的相似性^[9], 本文采用微波等离子体法, 以二茂铁为催化剂, 乙炔炭黑作为碳源合成了纯度较高的 NSOFs. 并结合微波等离子体的工艺参数和炭黑自身的结构特性探讨了炭黑向 NSOFs 的转化机理.

2 实验部分

2.1 原料及设备

收稿日期: 2005-06-13, 收到修改稿日期: 2005-11-21

基金项目: “973”计划项目 (2004CB217808); 国家自然科学基金重大研究计划项目 (90306014); 国家自然科学基金 (20471041); 山西省留学人员科研项目 (200428)

作者简介: 符冬菊 (1977-), 女, 硕士. 通讯联系人: 许并社. E-mail: xubs@public.ty.sx.cn

实验选用乙炔炭黑, 此炭黑是用热裂解乙炔法制备的, 炉温控制在 1900~2100K 左右, 以避免超温而引起炭黑石墨化. 对炭黑进行干燥后并研磨直接作为反应物或加入 25% 二茂铁 (质量比) 配成均匀混合物作为反应物. 实验所用装置为中科院等离子所研制的 800W 微波功率源, 其主体部分结构见图 1.

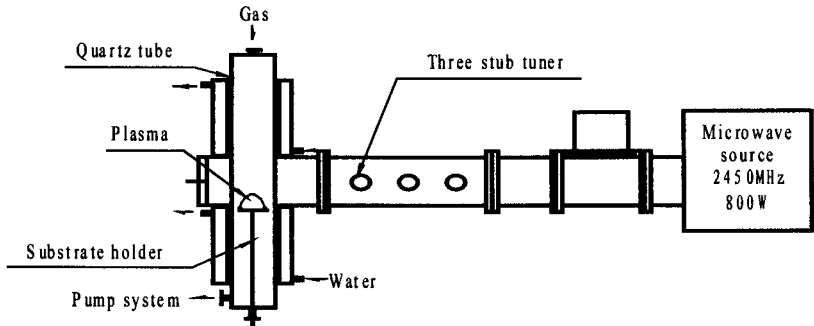


图 1 微波等离子体装置示意图

Fig. 1 Schematic of the microwave plasma apparatus

2.2 NSOFs的制备

将一定量反应物平铺瓷片放入反应腔, 本体真空抽至 10Pa 后通入 Ar 气, 为防止反应物被吹跑, Ar 气流速以 1mL/min 的速率慢慢升至到 16.0mL/min, 微波源功率 640~720W, 60min 后停止反应, Ar 气氛下冷却至室温, 其他工艺参数见表 1. 取出瓷片后发现样品都有团聚现象, 特别是 3# 样品表面发灰, 瓷片边缘发红. 收集反应后的产物直接用于形态分析.

表 1 实验部分工艺参数

Table 1 Part of experimental processing parameters

| Sample | Carbon source | Ar pressure/Pa | Catalyst |
|--------|---------------|----------------|-----------|
| 1# | Carbon black | 10^2 | No |
| 2# | Carbon black | 10^3 | No |
| 3# | Carbon black | 10^3 | Ferrocene |

2.3 NSOFs的表征

用 Rigaku D/max 型 X 射线衍射仪测试碳物种结构的有序度和催化剂存在状态, CuK α 为辐射源, 管压 40kV, 管流 100mA. 用 JEM-2010(加速电压 200kV, 点分辨率 0.19nm) 观察 NSOFs 的形貌、尺寸和结构. 用中科院物理所的 JY-T6400 型拉曼光谱仪进行谱峰分析, 光源为固体激光器, 波长 532nm, 功率 300mW, 180° 背向散射测量.

3 结果和讨论

3.1 XRD分析

图 2 为乙炔炭黑和不同反应条件下产物的 XRD 图谱. 由图可看出, 乙炔炭黑在 $2\theta=21.29^\circ$ 处有一宽化峰, 说明其有一定程度的晶化, 这和炭黑聚集体的有序程度介于结晶和无定型碳之间相吻合. 1# 样和 2# 样分别在 $2\theta=25.41^\circ$ 、 25.20° 出现最强峰, 2# 样的峰相对 1#

样来说峰形更尖锐、规则,说明晶化程度有很大提高. 3# 样的最强峰在 $2\theta=26.05^\circ$ 处,接近于石墨的 26.4° ,对应于石墨 (002) 晶面的衍射峰. 计算可得层间距为 0.342nm ,比石墨 (002) 的层间距 ($d=0.336\text{nm}$) 略大,分析原因可能是 NSOFs 结构与石墨不同以及产物中存在少量无定型碳或结构缺陷所致. 然而在 3# 样衍射图中未发现催化剂分解后产物的相应峰,EDS 分析表明无金属元素的存在,这可能是催化剂在加热过程中多数分解挥发或其在产物中含量过少的原因. 产物 1#、2#、3# 与原料乙炔炭黑衍射峰的位置存在差异,说明产物相对于反应物结构已经发生了变化.

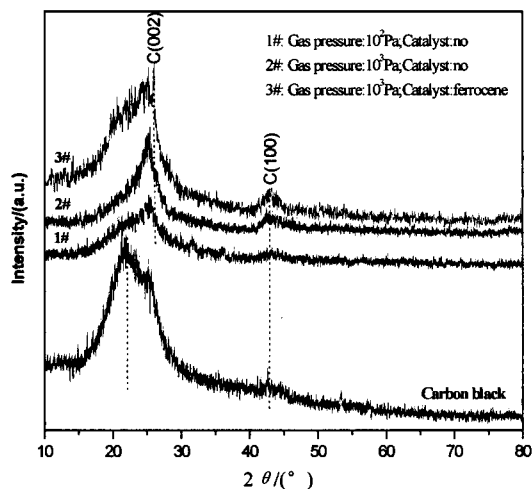


图2 原料和产物的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of the reactants and products

3.2 微观结构表征

图 3(a) 为原料乙炔炭黑的低倍 TEM 形貌图,可以看到乙炔炭黑是由小的球形颗粒组成,颗粒尺寸在 $50\sim 80\text{nm}$ 之间,所有炭黑的球形粒子不是单独存在的而是团聚在一起,聚结成链枝状. 进一步观察可看到炭黑颗粒是由石墨化程度差的碳微粒组成,每个碳粒具有类洋葱结构,中心为无序碳,外层可层层剥离,如图 3(b) 所示,测得其层间距为 0.375nm . 在透射电镜下观察发现 1# 样 (如图 4(a) 所示) 和 2# 样 (如图 4(b) 所示) 相对于乙炔炭黑来说,石墨化程度随着工作气压的增大而逐渐提高,与 XRD 结果完全吻合. 同时中心碳逐步有序化,但总体来看尚未形成非常规整有序的石墨壳层.

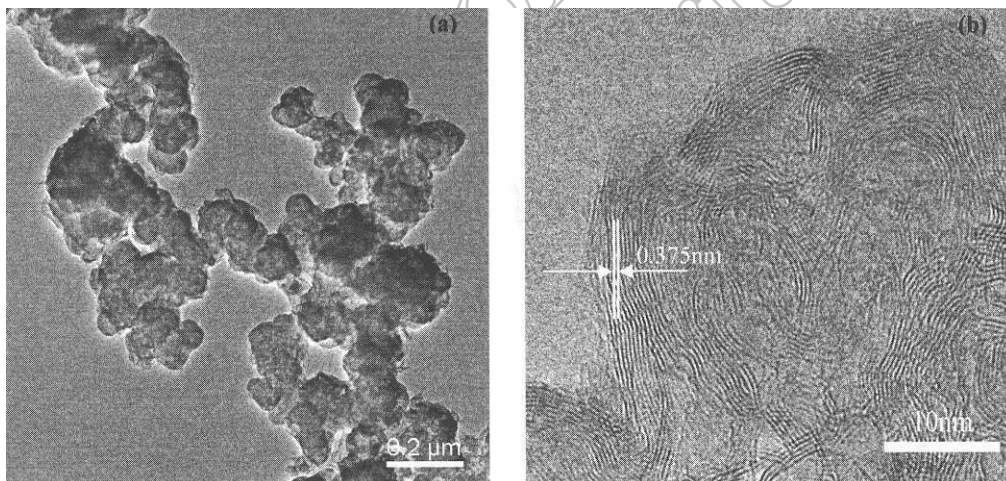


图3 乙炔炭黑的 TEM 图像 (a) 和 HRTEM 图像 (b)

Fig. 3 TEM image (a) and HRTEM image (b) of carbon black

图 5 和 6 是 3[#] 样的一系列 TEM 照片. 图 5 为低倍 TEM 形貌图, 从图中可以看到产物中有较多的碳纳米颗粒生成, 无管状物伴随生成, 看不到有纳米金属颗粒被包覆, 表面光

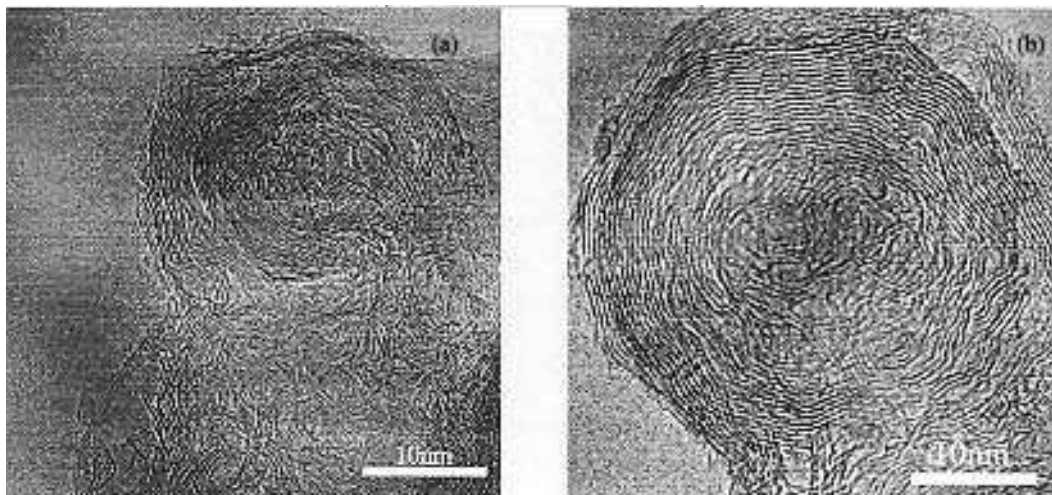


图 4 1[#]、2[#] 样的 HRTEM 图像

Fig. 4 HRTEM images of (a) 1[#], (b) 2[#] product

滑、干净. HRTEM 分析表明这些碳纳米颗粒为 NSOFs, 外形呈准球状或多面体状(如图 6(a)、(b) 箭头所示), 由几个到几十个同心石墨层套构而成, 实心、光滑, 内无催化剂颗粒. 其粒径分布范围较窄, 约为 10~30nm, 石墨层纹路清晰. 其中准球状的 NSOFs 最内层非常小, 直径约为 1nm 左右, 接近于 C_{60} (见图 6(b)). 与电弧法所得的 NSOFs 结构不同(一般为中空较大的多面体状), 但类似于电子束辐照法制备的 NSOFs^[3], 测量其层间距为 0.342nm, 略大于石墨的层间距 ($d=0.336\text{nm}$), 但小于原炭黑的层间距 ($d=0.375\text{nm}$), 与 XRD 结果相吻合. 值得注意的是外层部分的石墨片并未形成完整的闭合层, 而是呈波浪状的非晶态碳, 和射频等离子体辅助 CVD 法合成的 NSOFs^[6] 有相似之处, 这是点缺陷和层面间错位导致的结果. 这种表面结构为下一步 NSOFs 的表面修饰与功能化提供了很好的反应中心. 图 6(b) 左下角箭头所示为最内壳层直径约为 1.1nm, 共 21 层, 直径约 15nm 的完美球状 NSOFs, 最外三层石墨化程度相对较低, 呈小的波浪状. 这类 NSOFs 的微观组织与所形成的碳原子环的类型有关^[10]. 炭黑自身存在的许多结构缺陷和位错, 为在等离子体条件下转化成更为稳定的 NSOFs 提供了有利的条件.

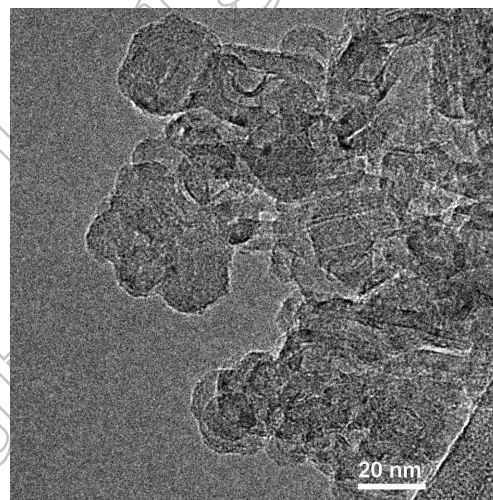


图 5 3[#] 样的 TEM 像

Fig. 5 TEM image of 3[#] product

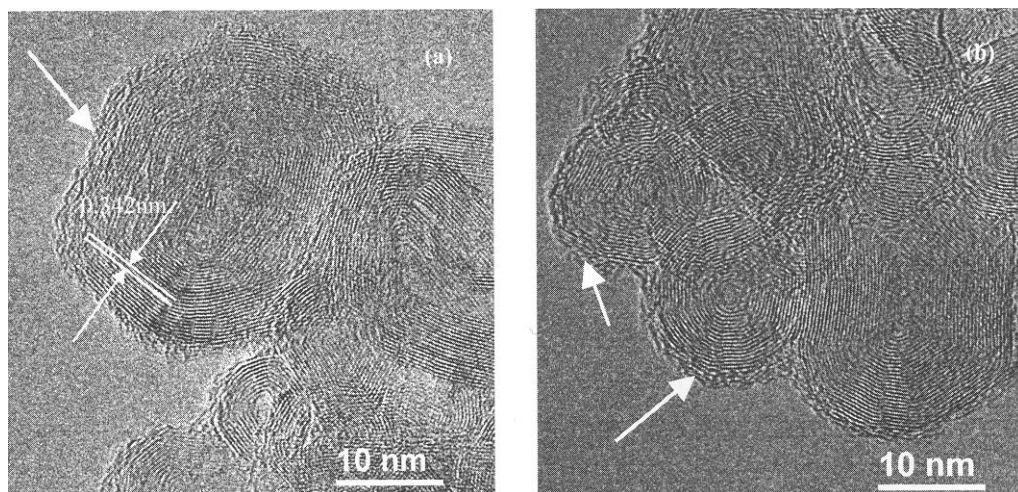


图 6 3# 样各种形状的 NSOFs 的 HRTEM 像

Fig. 6 HRTEM images of various of NSOFs from 3# product

(a) Polyhedral NSOFs; (b) Quasi-spherical NSOFs

3.3 拉曼散射分析

拉曼光谱是一种表征碳材料的有效方法,从拉曼检测中可以得到更多的样品微观结构的信息^[11].单晶石墨由于芳香构型层平面上碳-碳间的振动,拉曼散射的特征峰 G 模位于 1582cm^{-1} 附近^[12].图 7 是 $1000\sim 2000\text{cm}^{-1}$

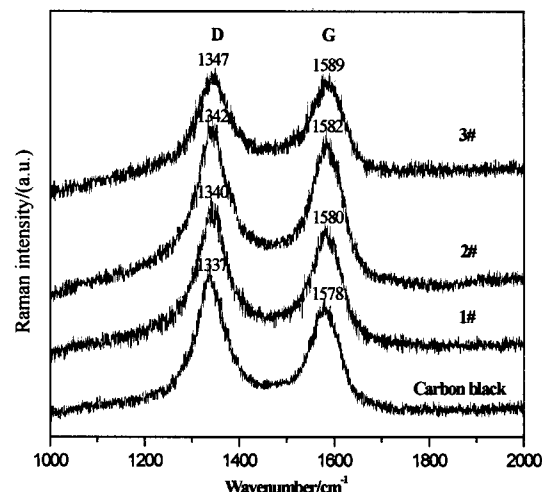


图 7 原料和产物的一价拉曼散射光谱

Fig. 7 One-phonon Raman spectra of the reactants and products

范围内乙炔炭黑和样品的一价拉曼散射光谱.它们的拉曼主峰分别在 1578 、 1580 、 1582 、 1589cm^{-1} 处出现,对应于石墨的 G 峰.和其他样品相比,3# 样的拉曼谱峰相对石墨的谱峰发生了较大的偏移, E_{2g} 模硬化 7cm^{-1} ,这和王晓敏等^[13]得到的结果一致.原因可能是 3# 样中主要为 NSOFs,其由碳原子构成的卷曲的六角网络格上碳-碳间振动与石墨平面层上的碳-碳间振动相似,具有类似石墨碳原子层的结构.同时由于 NSOFs 的尺寸效应而造成谱峰蓝移现象. D 模是由于晶粒尺寸、无序结构和缺陷引起的.乙炔炭黑和样品的 D 峰相对于石墨的 1354cm^{-1} 均发生了频移.炭黑和 1#、2# 样较强的 D 峰说明处理后的炭黑仍呈无序态而出现 D 模. 3# 样的 D 峰相对较弱,反映了 NSOFs 有序度高, D 模高于 G 模,说明 3# 样中存在一定量的纳米级有限尺寸晶态和晶面,这可能是由于其外层呈波浪状的石墨片存在一定的缺陷而部分激活 D 模.但从 Raman 谱峰的位置和明确的峰形可以确认其石墨层较为有序.人们常用 I_D/I_G 表征碳材料的石墨化结晶程度,比值越小,则晶化程度越高^[11].从表 2 可以看出 3# 样的晶化程度最高,这与 TEM 结果相一致.

图 7 是 $1000\sim 2000\text{cm}^{-1}$ 范围内乙炔炭黑和样品的一价拉曼散射光谱.它们的拉曼主峰分别在 1578 、 1580 、 1582 、 1589cm^{-1} 处出现,对应于石墨的 G 峰.和其他样品相比,3# 样的拉曼谱峰相对石墨的谱峰发生了较大的偏移, E_{2g} 模硬化 7cm^{-1} ,这和王晓敏等^[13]得到的结果一致.原因可能是 3# 样中主要为 NSOFs,其由碳原子构成的卷曲的六角网络格上碳-碳间振动与石墨平面层上的碳-碳间振动相似,具有类似石墨碳原子层的结构.同时由于 NSOFs 的尺寸效应而造成谱峰蓝移现象. D 模是由于晶粒尺寸、无序结构和缺陷引起的.乙炔炭黑和样品的 D 峰相对于石墨的 1354cm^{-1} 均发生了频移.炭黑和 1#、2# 样较强的 D 峰说明处理后的炭黑仍呈无序态而出现 D 模. 3# 样的 D 峰相对较弱,反映了 NSOFs 有序度高, D 模高于 G 模,说明 3# 样中存在一定量的纳米级有限尺寸晶态和晶面,这可能是由于其外层呈波浪状的石墨片存在一定的缺陷而部分激活 D 模.但从 Raman 谱峰的位置和明确的峰形可以确认其石墨层较为有序.人们常用 I_D/I_G 表征碳材料的石墨化结晶程度,比值越小,则晶化程度越高^[11].从表 2 可以看出 3# 样的晶化程度最高,这与 TEM 结果相一致.

表 2 原料和产物的拉曼 I_D/I_G 比值
Table 2 I_D/I_G ratio of the reactants and products

| | Carbon black | 1 [#] | 2 [#] | 3 [#] |
|-----------------|--------------|----------------|----------------|----------------|
| I_D/I_G ratio | 1.282 | 1.158 | 1.049 | 1.011 |

3.4 NSOFs的形核与生成机理

NSOFs 生长模型不只由它的合成方法所决定, 原料及系统中条件或工艺参数也能改变其生长模式. 本文合成的 NSOFs 为实心, 与电子束照射法得到的 NSOFs 相似^[3]. 外延式生长形成的中空较大的 NSOFs 在强电子束轰击下是不稳定的, 实心的 NSOFs 是大量碳石墨化的最终结果^[14]. 本实验过程中温度不高, NSOFs 的生长经历了与电子束照射法相反的过程, 而与射频等离子体法^[5] 相同, 是由内向外卷曲生长的.

微波等离子体是一种非平衡态低温等离子体, 其电子温度高达 10^4K , 而离子和原子之类重粒子温度却低至 $600\sim 800\text{K}$. 二茂铁升华及分解温度分别为 373 和 673K , 随着等离子体的轰击二茂铁先升华到等离子体中心区, 与 Ar^+ 猛烈撞击快速分解形成纳米 Fe 粒子, 提供了 NSOFs 形核的依附点. 只有纳米尺度的颗粒才具有催化活性^[15], 作者用微米级铁粉做催化剂在同样的工艺条件下均未得到 NSOFs 也更好地说明了这一观点. 同时炭黑颗粒内部结构长程无序, 主要由无定型碳和结晶不完整的石墨碎片构成 (见图 3(b)). 相对于平整的石墨片层, 炭黑中存在着 $[5-7-7-5]^{[10]}$ 结构缺陷的高弯曲度拱形石墨层, 具有更高的反应活性和应力, 为炭黑向 NSOFs 转变提供了更为有利的条件. 炭黑被 Ar^+ 击发到等离子体区而受到高能电子猛烈轰击和碰撞, 大部分被破坏分解成 C_1 、 C_2 或更大的石墨碎片. 因此, 这些碎片和炭黑自身存在的五元碳环与七元碳环在纳米 Fe 颗粒表面键合发生卷曲, 由内向外通过螺旋网络机理^[2] 不断长大, 而不需通过催化剂扩散后沉积. 此外, 较大的石墨碎片单元直接构建模块时会生成多面体状的 NSOFs (如图 6(a) 所示). 而最终催化剂颗粒可能是在冷却过程随氩粒子流被抽出反应区而“逃逸”. 随着 NSOFs 长大, 新的碳层可能包含有五元环、六元环、七元环, 它们沉积时稍许扭曲而发生层面间错位, 导致其外碳层呈小的波浪状 (如图 6 所示).

4 结论

利用微波等离子体法, 以乙炔炭黑作碳源, 用二茂铁做催化剂合成 NSOFs, 生成的 NSOFs 外观呈准球状或多面体状, 实心、光滑、直径较均匀, 约为 $10\sim 30\text{nm}$, 其外层由闭合的、呈波浪状的石墨片构成, 为低成本合成 NSOFs 提供了一条新途径. 通过对 NSOFs 生成机理的讨论, 认为微波等离子条件下 NSOFs 是由内向外卷曲生长的.

参考文献

- [1] Kroto H W, Heath J R, Brien S C O, et al. *Nature*, 1985, **318**: 162–164.
- [2] Kroto H W. *Nature*, 1992, **359**: 670–671.
- [3] Xu B S, Tanaka S-I. *Acta Mater.*, 1998, **46(15)**: 5249–5257.
- [4] Brunsmann E M, Sutton R, Bortz E, et al. *J. Appl. Phys.*, 1994, **75**: 5882–5884.
- [5] Chen X H, Deng F M, Wang J X, et al. *Chem. Phys. Lett.*, 2001, **336**: 201–204.
- [6] Tsai S H, Lee C L, Chao C W, et al. *Carbon*, 2000, **38**: 775–785.

- [7] 石玉龙, 姜 丰 (Shi Yu-Long, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2004, **19**(1): 253–256.
- [8] 杜爱兵, 刘旭光, 许并社 (Du Ai-Bing, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2005, **20**(4): 779–784.
- [9] Donnet J B, Johnson M P, Norman D T, *et al.* *Carbon*, 2000, **38**: 1885–1886.
- [10] Buchholz D B, Doherty S J, Chang R P H. *Carbon*, 2003, **41**: 1625–1634.
- [11] Tuinstra F, Koenig J L. *J. Chem. Phys.*, 1970, **53**: 1126–1130.
- [12] Hiura H, Ebbesen T W, Tanigaki K, *et al.* *Chem. Phys. Lett.*, 1993, **202**: 509–512.
- [13] 王晓敏, 刘旭光, 张 艳, 等. 物理化学学报, 2004, **20**(7): 731–734.
- [14] Ugarte D. *Carbon*, 1995, **33**: 989–993.
- [15] 李志飞, 罗国华, 魏 飞, 等. 催化学报, 2002, **23**: 173–178.

Synthesis of Nano-structured Onion-like Fullerenes by MW Plasma

FU Dong-Ju¹, LIU Xu-Guang², DU Ai-Bing², HAN Pei-De¹, JIA Hu-Sheng¹, XU Bing-She¹

(1. College of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China; 2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: Nano-structured onion-like fullerenes (NSOFs) were synthesized from C₂H₂ carbon black/ferrocene by microwave plasma. High resolution transmission electron microscope (HRTEM), Raman and X-ray diffraction (XRD) techniques were used to characterize the morphologies and structures of the products. Results indicated that NSOFs could be prepared from C₂H₂ carbon black/ferrocene. The particles displayed a clear polyhedral or spherical morphology, with cores and waving out layers.

Key words nano-structured onion-like fullerenes; microwave plasma; carbon black