

超声波处理高序石墨合成碳纳米结构*

王震遐¹⁾ 余礼平¹⁾ 马余刚¹⁾ 朱志远¹⁾ 何国伟²⁾ 胡刚²⁾ 陈一²⁾

¹⁾ (中国科学院上海原子核研究所, 上海 201800)

²⁾ (复旦大学材料科学系, 上海 200433)

(2001 年 10 月 17 日收到; 2001 年 11 月 30 日收到修改稿)

用超声波处理水溶液中的高序石墨固体, 借助于高分辨透射电子显微镜和电子衍射, 不但看到了与电弧放电和激光烧蚀产物相似的碳纳米多面体和纳米管, 而且还发现了一种罕见的实心碳纳米球. 对这种由扰动石墨晶格组成物的形成过程给出一种可能的模型解释.

关键词: 高序石墨, 超声波处理, 碳纳米结构

PACC: 6146, 6180, 6116D

1. 引 言

近年来关于纳米尺寸石墨碳的研究, 不时地有新奇卷曲碳形成物的发现, 例如碳纳米管^[1]、洋葱^[2]、锥体^[3]、直角多面体^[4]和碳纳米树^[5]等等. 而合成这些产物的常用方法, 不外乎电弧放电^[6]和激光烧蚀 (laser ablation)^[7]. 早先, 我们曾经研究过超声波处理使石墨层弯折的规律性^[8,9], 最近, 在超声波处理高序石墨 (HOPG) 实验样品——碳碎片水溶液中, 不仅观察到碳纳米管、纳米多面体, 同时还发现为数不少的实心碳纳米球. 这些直径尺寸不等的球体, 不像纳米洋葱那样具有完美的石墨晶格线, 而是由扰动的石墨晶格线组成. 考虑到超声波辐射力的作用和水溶液影响的特点, 本文讨论了在本实验结果中出现的石墨晶体结构 (如纳米管、多面体) 和扰动石墨晶格结构 (实心碳纳米球) 生长的可能过程.

2. 实 验

体积约为 5mm × 10mm × 3mm 的高序石墨置于注入去离子水的试管中, 在 SCQ50 型 (50W) 超声装置 (槽中注入适量水) 中进行超声处理. 试管固定于水槽中心部位, 试管口塞封并露出水面足够高尺寸, 以避免水槽中被超声处理的水溅入管内. 在超声处

理过程中, 可以看到试管中的石墨表面不断有碎屑脱落, 以至于使水溶液逐渐变黑, 最后在试管壁上明显地存在一些黑色附着物. 超声时槽中水的平衡温度约为 50℃, 超声时间至 120h 后, 试管中的石墨块全部被粉碎并分散于水溶液中. 取处理后混合均匀的溶液少许, 滴于覆多孔碳膜的铜网格上制成 TEM 样品, 以供观察分析.

3. 结果与讨论

图 1 示出由数个通过“离壳现象”^[10]彼此关联的封闭多壳层结构. 清晰的间距约为 0.34nm 的石墨 (002) 面晶格线, 在物体的大部地区显示出来. 在有些地区, 虽然其轮廓走向明确可辨, 但是这里的晶格条纹却比较混乱.

图 2 示出超声波处理高序石墨所产生的另一些值得注意的结构. 在图的中心部分有一个由碳纳米管以及其他非管结构组成的堆积物, 在堆积物上部, 有一些碳纳米多面体存在 (用 P 标出). 在堆积物的右侧, 露出了一个锥形多壳碳纳米管顶端 (用 T 标出), 其下部与众多的因相互重叠而分不清楚的物体相连, 形成了很大的区域, 占据着整个图面的右半部分. 在这个区域的上边缘, 不但有上述的多面体, 还有被称为“巢式 (nest) 碳结构物 (用 N 标出) 存在. 特别值得提及的是这个区域上部向左伸展的突出部

* 中国科学院知识创新工程重要方向项目资助的课题.

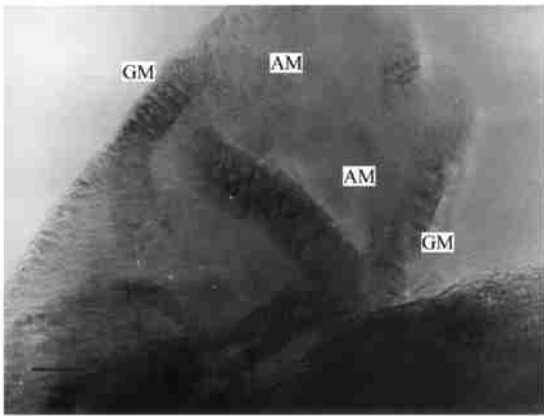


图1 超声波处理高序石墨产生的碳多层封闭结构的高分辨透射电子显微镜图 标尺为10nm

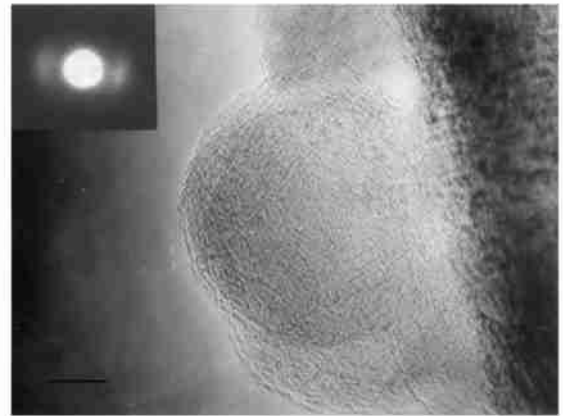


图3 在图1实验条件下产生的一种罕见实心碳纳米球的高分辨透射电子显微镜图和电子衍射花纹 标尺为10nm

分,这里包含着很多内部结构虽然不够清晰,但外边缘却相当明确的微区,它们当中的一些,很可能就是巢式碳纳米结构形成过程的快照(snapshots).换言之,上述微区结构所表现出的这种形态,很可能反映出这些微区的碳正处于自行装配(self-assemble)成某种结构的过程中某一刻的状况.但是,看来这种过渡结构在室温下也是稳定的,应当说它们也是一种特定的碳纳米结构形态.

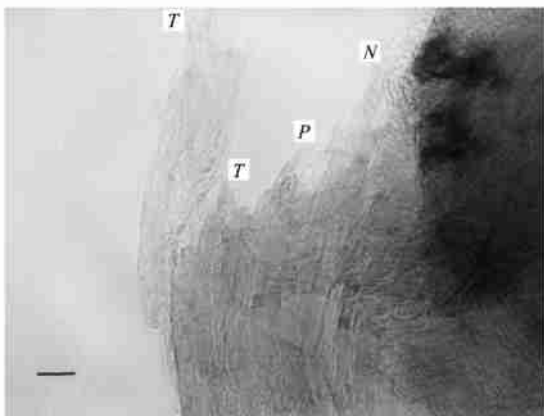


图2 在上述实验条件下形成的碳纳米管(T)、多面体(P)和巢式结构(N)等形成物的高分辨透射电子显微镜图 标尺为7nm

另外,在高分辨透射电子显微镜分析超声波处理的石墨样品中,还发现一种罕见的实心碳纳米球状结构(见图3).这种碳球结构其外边缘十分清楚,球体则由受到扰动的晶格线堆积而成.但是在某些区域,尤其在靠近外边缘处,尚能看到短程的平行条纹,它们之间最短的间距约为0.34nm,与石墨晶体的(002)面间距极其接近.联系到图形3中插入的电子衍射花纹,可以认为这种碳纳米球具有石墨晶体

结构特征,我们把它称为“类石墨纳米实心球”.

虽然,具有上述结构的碳纳米球的形成机理目前尚不清楚,但是可以根据高分辨透射电子显微镜和电子衍射的分析结果,提出一个关于这种实心碳纳米球形成过程的讨论模型.一般而言,在水溶液中被超声波处理的高序石墨,由于受到超声波场辐射力(F_{acoust})的作用,其表面碳网络平面将逐渐脱落并被粉碎,形成了一些尺寸极小的碳原子网络片断(包括5-原子环和6-原子环等等),甚至是 C_3 , C_2 (乃至碳原子),它们混合在水溶液中,这种溶液姑且称之为“原子汤(atomic soup)”.另外,超声波处理水溶液可能引起化学反应^[11],例如超声波作用于水,可以发生下列反应: $H_2O \xrightarrow{H} H + OH$, $H + H \xrightarrow{H} H_2$, $OH + OH \xrightarrow{H} H_2O_2$.

从第一式可以看出,在超声波处理的水中有氢原子产生.人们已知,在一种碳纳米结构尚处于按某种模式生长过程中时,其生长端的碳原子悬挂键若被氢原子饱和,就有可能改变它原来的形成模式.这些在水溶液中不断作类似布朗运动的碳原子素(species),它们有机会在碰撞过程中互相结合,在考虑到氢的可能影响下,从而形成并发展成所见到的各种碳纳米结构.在本文的实验中,可以把所见到的碳纳米结构生长概括为下述几种模式:

(1) 石墨晶格完好的结构(例如纳米管和纳米多面体等).在碳5-原子环和6-原子环甚至碳原子网络片断(graphene sheets, GS)存在情况下, C_2 和 C_3 等的适当结合,可以产生碳纳米结构前体(precursor).另外,尺寸足够小的GS,为满足表面能量极小原则和饱和其边缘的悬挂键,也易于弯曲而促进成核^[12],从而发展成完好的某种碳纳米结构.我们把

通过这种模式形成的结构称为“生长型 (growth model, GM) ”结构。

(2) 具有扰动石墨晶格的结构. 处于无序状态的碳原子网络碎片 (sp^2 结构碳) 在超声辐射力作用的水溶液中,除了本身自然卷曲有利于生长型结构合成之外,还可能由于受力(超声辐射力, van der Waals 力)作用而按照图 4 所给出的可能途径聚集,并凝结成不同产物. 通过这种模式形成的结构可称之为“聚集型 (aggregation model, AM) ”结构,实心碳纳米球就是一种聚集结构的典型。

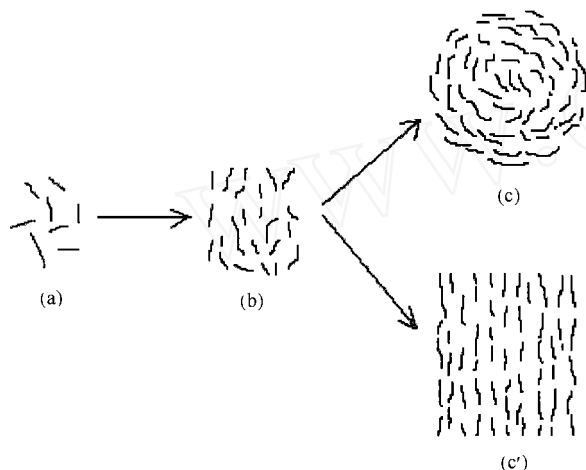


图 4 碳网络碎片在超声波处理水溶液中可能的聚集模式示意图
图 (a) 为各向同性排列, (b) 为二维向列, (c) 和 (c') 为三维向列

(3) 上述两种过程的混合. 图 1 中的碳封闭结构,可能是上述两种生长模式 GM 和 AM 的混合. 图 1 中的 GM 和 AM 标示区可以分别在一个多壳层结构的不同处出现。

显然,图 1 的多壳层碳网络封闭物中相当一部分是由完整的晶格条纹组成,而图 2 中的碳纳米管

状结构有平行度比较好的晶格条纹. 类似的纳米多面体和巢式多壳层结构也具有完好的晶格结构特征. 它们基本上都属于按“生长型”模式根据欧拉 (Euler) 定理自组装而成的碳纳米结构. 但是,图 3 所给出的实心碳纳米球显然是“聚集型”的生长物. 尽管高分辨透射电子显微镜给出的扰动晶格线间距 (最靠近处) 约为 0.34nm,电子衍射花纹也具有石墨晶体特征,但是整个球体总的看来是长程无序排列. 组成球体的众多短线条,很可能就是上述提及的碳网络碎片的原子晶格像,它们由于 van der Waals 力和亲水 (hydrophilic) 力的作用而聚集起来,形成了近于球或椭球状碳纳米颗粒. 当然,这种聚集过程的发展,可能受到诸如超声波 (包括散射和反射) 辐射力 (F_{acoust}) 作用的方向性、运动碳素 (包括碳网络碎片, C_n , $n = 1, 2, 3, \dots$) 的局域密度、超声波引起水溶液流的冲击运动,甚至氢原子的饱和作用等因素的影响,根据能量最小原理,从而分别形成不同的稳定相. 例如,图 3 中的实心碳纳米球体属于三维向列 (3D-nematic) 相. 而图 2 中由右向左延伸的突出部分中却存在可能属于图 4 列出的 (c) 或 (c') 类不同的三维向列结构相,等等。

4. 结 论

1. 用低功率 (50W) 超声波在略高于室温 ($\sim 50^\circ\text{C}$) 条件下处理高序石墨,可以产生碳纳米管、纳米多面体和纳米实心球。
2. 实心碳纳米球是一种具有扰动石墨晶格的新颖结构,从碳纳米材料研究角度看,对这种有趣结构的进一步探索十分必要。
3. 用超声波辐射方法合成碳纳米结构,是一种有趣的新方法,值得进一步探索。

- [1] Iijima S 1991 *Nature* **354** 56
- [2] Ugarte D 1992 *Nature* **359** 707
- [3] Blank V D *et al* 1999 *Thin Solid Films* **346** 86
- [4] Saito Y and Matsumoto T 1998 *Nature* **392** 237
- [5] Ajayan P M *et al* 2000 *Nature* **404** 243
- [6] Ebbesen T W and Ajayan P M 1992 *Nature* **368** 200
- [7] Thess A *et al* 1996 *Science* **273** 483
- [8] Wang Z X, Hu J, Wang W M, Yu G Q and Yuan M L 1998 *Acta Phys. Sin.* **47** 1853 (in Chinese) [王震遐、胡 钧、王玟珉、俞国庆、阮美玲 1998 物理学报 **47** 1853]
- [9] Wang Z X, Hu J, Li A G and Ruan M L 2001 *Appl. Phys. A* **72** 1
- [10] Wang Z X, Yang J Q, Wang W M, Yu G Q and Ruan M L 1999 *Acta Chem. Sin.* **57** 383 (in Chinese) [王震遐、杨锦晴、王玟珉、俞国庆、阮美玲 1999 化学学报 **57** 383]
- [11] Ultrasound, 1998 *Its Chemical Physical and Biological Effect* ed by K S Suslick (VCH: Weinheim)
- [12] Ugarte D 1992 *Chem. Phys. Lett.* **198** 596

The production of carbon nanostructures by ultrasonic treatment on high-oriented plane graphite *

Wang Zhen-Xia¹⁾ Yu Li-Ping¹⁾ Ma Yu-Cang¹⁾ Zhu Zhi-Yuan¹⁾ He Guo-Wei²⁾ Hu Gang²⁾ Chen Yi²⁾

¹⁾ (Shanghai Institute of Nuclear Research, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

²⁾ (Department of Materials Science, Fudan University, Shanghai 200433, China)

(Received 17 October 2001; revised manuscript received 30 November 2001)

Abstract

After the high-oriented plane graphite has been treated by ultrasonic wave in water, by using high resolution transmission electron microscope and electron diffraction, we have found that carbon nanopolyhedron and carbon nanotube, which are similar to those found by means of arc discharge and laser-ablation, have been produced. More importantly, we have also found a kind of novel carbon nano-solid-ball which consists of disturbed crystal lattice lines. In addition, we put forward a possible model to explain the growth process of these nanostructures.

Keywords: high-oriented plane graphite, ultrasonic treatment, carbon nanostructure

PACC: 6146, 6180, 6116D

* Project supported partially by Major Project of Knowledge Innovation Program of Chinese Academy of Sciences.