

# 机械球磨对石墨结构的影响\*

杨杭生<sup>1)</sup> 吴国涛<sup>1)</sup> 张孝彬<sup>2)</sup> 陈小华<sup>1)</sup> 卢筱楠<sup>1)</sup> 王 森<sup>1)</sup>  
王春生<sup>1)</sup> 何丕模<sup>1)</sup> 徐铸德<sup>3)</sup> 李文铸<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> 浙江大学物理系 杭州 310027)

<sup>2)</sup> 浙江大学硅材料国家重点实验室 杭州 310027)

<sup>3)</sup> 浙江大学化学系 杭州 310027)

(1999 年 8 月 11 日收到; 1999 年 9 月 4 日收到修改稿)

对石墨进行了 150 h 机械球磨, 发现石墨原有的晶体结构被破坏, 引入各种晶格缺陷的同时, 生成了巴基洋葱、三角架形碳纳米结构和纳米弓形等具有高度弯曲石墨面的碳纳米结构材料. 还研究了其结构特征, 并讨论了其形成机理.

PACC: 6164; 6170

## 1 引 言

最近纳米材料的制备越来越受到人们的广泛关注, 其中机械球磨是一种有效的方法. 碳材料, 特别是有较多晶格缺陷的硬碳, 具有比石墨的理论嵌锂量高一倍的高嵌锂容量, 是一种很有前途的锂离子电池的负极材料<sup>[1-3]</sup>, 而机械球磨同样被用来制备有晶格缺陷的碳材料<sup>[4-6]</sup>. 本文对石墨化度很高的六方石墨进行了 150 h 球磨, 用 X 射线衍射 (XRD)、Raman 光谱和高分辨率透射电子显微镜 (HRTEM) 测试了球磨后石墨的结构, 发现球磨除了能引进各种晶格缺陷外, 还能产生多种特殊的纳米碳结构, 包括高弯曲的石墨面、巴基洋葱、三角架形和纳米弓等结构.

## 2 实 验

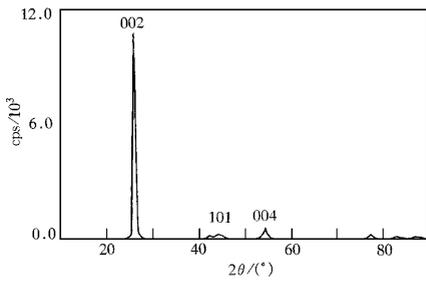
球磨过程在行星式球磨机中进行, 用纯度为 99.9%、平均粒度为 325 目的石墨粉作原料, 钢球与石墨的质量比为 40:1, 球磨罐用“O”型圈密封, 在氩气氛保护下以 270 r/min 不间断球磨 150 h. X 射线衍射在 Philips PW 1710 上 (CuK $\alpha$  线 0.15418 nm) 完成. Raman 光谱用氩离子激光器发射的波长为 514.5 nm 的激光, 能量为 150 mW, 散射光由

V1000 ISA 双光度计分散, 所测样品做成 0.5 mm、厚 3 mm 直径的圆片. 样品形貌观察由 JEOL 2010 HRTEM (200 kV, 点分辨率为 0.19 nm) 完成. 高分辨观察用样品为在酒精中超声分散后, 滴在碳微栅上制成.

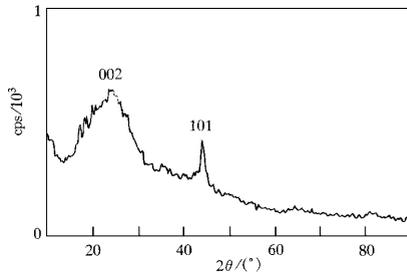
## 3 结果与讨论

图 1 示出球磨前后石墨样品的 XRD 谱. 具六方结构的石墨原料的 XRD 谱 (图 1(a)) 显示很尖锐的 [002] 峰, 说明其石墨化度很高, 经 150 h 连续球磨, [002] 峰强度下降且变宽 (图 1(b)), 其  $L_c$  值为 1.3 nm, 说明晶粒的平均厚度只有 4 个单胞, 且 (002) 面间距也从 0.335 nm 增大到 0.355 nm. Aladekomo 和 Bragg<sup>[8]</sup> 发现, 随着球磨时间的增加, (002) 面间距呈阶梯式增加, 并认为面间距的增加是因为球磨产生了大量的间隙碳原子, 间隙碳原子存在于石墨层之间, 如同石墨的插层化合物. 图 2 示出球磨前后石墨样品的 Raman 光谱, 原始石墨只在 1580  $\text{cm}^{-1}$  处有一尖锐的吸收, 说明这是石墨化度很高的六方石墨, 而在 1360  $\text{cm}^{-1}$  处的极微弱吸收可能是在制样过程中对样品的轻微研磨引起的. 经 150 h 机械球磨, 1580  $\text{cm}^{-1}$  峰减弱并变宽, 而在 1360  $\text{cm}^{-1}$  处出现了明显的吸收, 该吸收峰主要在玻璃状碳、多晶石墨和有晶格缺陷的石墨样品中出现. 对各种碳材料的球

\* 国家自然科学基金 (批准号: 59872030) 资助的课题.



(a) 未球磨的石墨样品



(b) 球磨 150 h 后的石墨样品

图 1 球磨前后石墨样品的 XRD 吸收

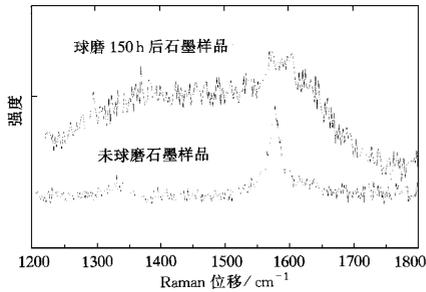


图 2 球磨前后石墨样品的 Raman 吸收

磨都产生这个吸收<sup>[9,10]</sup>,说明球磨破坏了石墨原有的晶体结构,同时引入了晶格缺陷,与 Nakamizo<sup>[10]</sup>和 Nikief<sup>[11]</sup>的实验一致.在 1620 cm<sup>-1</sup>出现的峰,随着球磨时间的加长而增强.有关该峰出现的原因,目前还不是很清楚,本文认为这是由间隙碳原子引起的.因为间隙碳原子是与一个石墨面作用的,在间隙碳原子邻近的碳原子会受到间隙碳原子的吸引,使得邻近的碳碳键加强,引起 Raman 吸收紫移<sup>[10,12]</sup>.间隙碳原子数量随着球磨时间的增加而增加,因此该峰也随着球磨时间的加长而增强<sup>[10]</sup>.所以从

XRD 和 Raman 光谱看,机械球磨能在石墨晶体中引入各种缺陷和间隙碳原子<sup>[6]</sup>.

与此同时,球磨后的石墨还显示了不少由石墨面高度弯曲而形成的特殊结构.图 3 示出典型的纳

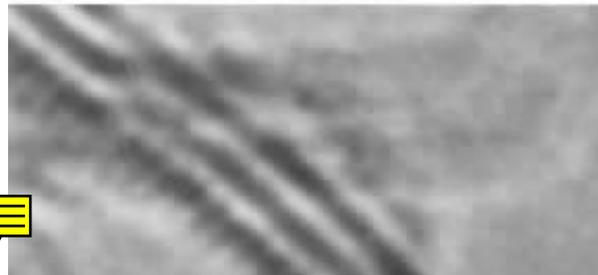


图 3 球磨过程中形成的纳米碳弓形结构的 HRTEM 相图

米级的面组成的弓形结构,并在球磨石墨样品中普遍存在.它一般由数层石墨弯曲而成,只有一端是封闭的.在 HRTEM 图中,随处可见石墨面弯曲形成的各种角度<sup>[7]</sup>(图 4 和图 7),由箭头可观察到约分

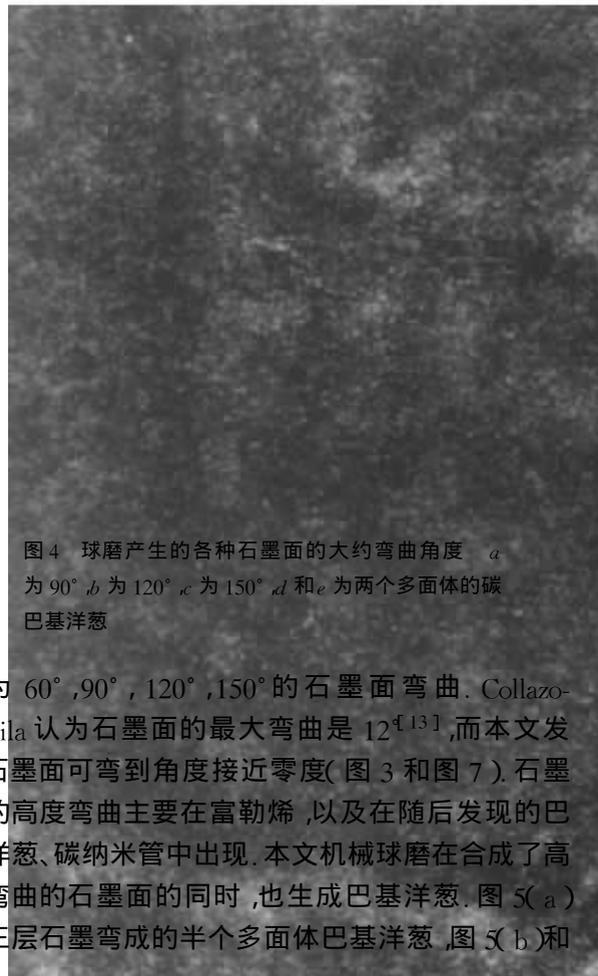


图 4 球磨产生的各种石墨面的大约弯曲角度 a 为 90°, b 为 120°, c 为 150°, d 和 e 为两个多面体的碳巴基洋葱

别为 60°, 90°, 120°, 150° 的石墨面弯曲. Collazo-Davila 认为石墨面的最大弯曲是 12<sup>[13]</sup>,而本文发现石墨面可弯到角度接近零度(图 3 和图 7).石墨面的高度弯曲主要在富勒烯,以及在随后发现的巴基洋葱、碳纳米管中出现.本文机械球磨在合成了高度弯曲的石墨面的同时,也生成巴基洋葱.图 5(a)为三层石墨弯成的半个多面体巴基洋葱,图 5(b)和

于三角架结构的纳米石墨微粒生成(图6),这种结构由 Le Normand<sup>[16]</sup>用化学汽相沉积方法合成产物中也有过类似的报道.

图7示出由两层邻近石墨面连接而成的最小的纳米弓形结构单元,这可能正是纳米弓形的结构基元和形成中心.由图7可以看出,纳米弓形的中心是一个由两层邻近石墨面连接而成的最小的纳米弓形

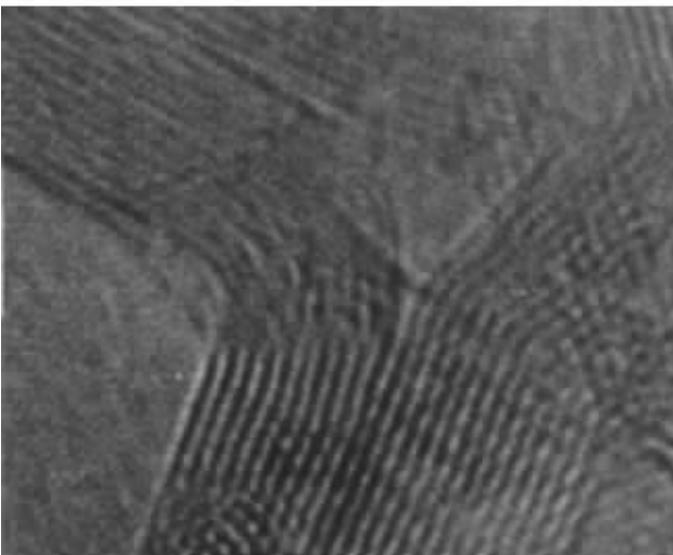
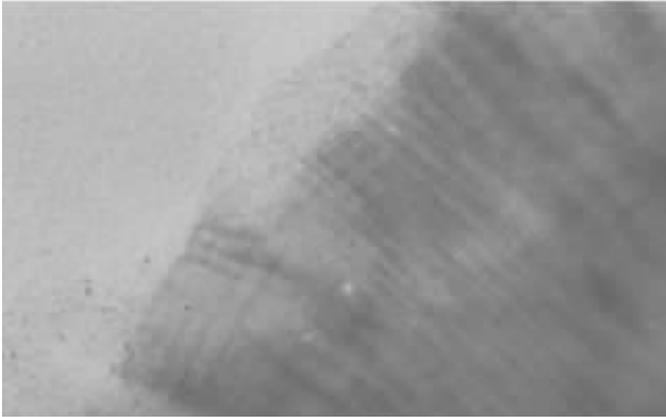
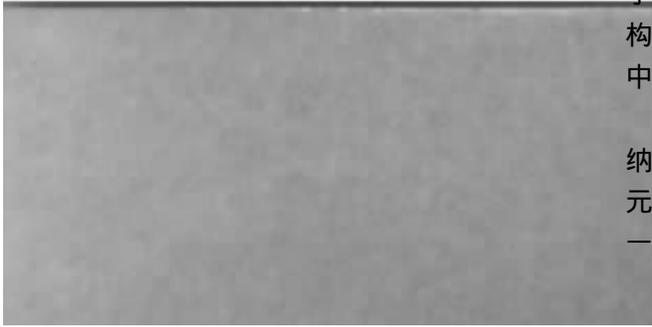


图5 (a)球磨过程中形成的半个多面体碳巴基洋葱 (b)一个有内包金属的碳巴基洋葱和(c)球磨生成的没有金属内包的碳巴基洋葱

(c)分别为球磨时形成的无内包金属的和有内包金属的碳巴基洋葱,其形状呈多面体结构,类似于电弧放电所合成的碳巴基洋葱<sup>[14]</sup>. Tidjan<sup>[15]</sup>发现,在球磨过程中会引入杂质,如杂质铁(以钢罐为球磨罐),并且随着球磨时间的增加,杂质含量也随之增加.球磨过程中杂质的引入,其后就可能形成内包金属的巴基洋葱.此外机械球磨后的石墨中还发现有类似

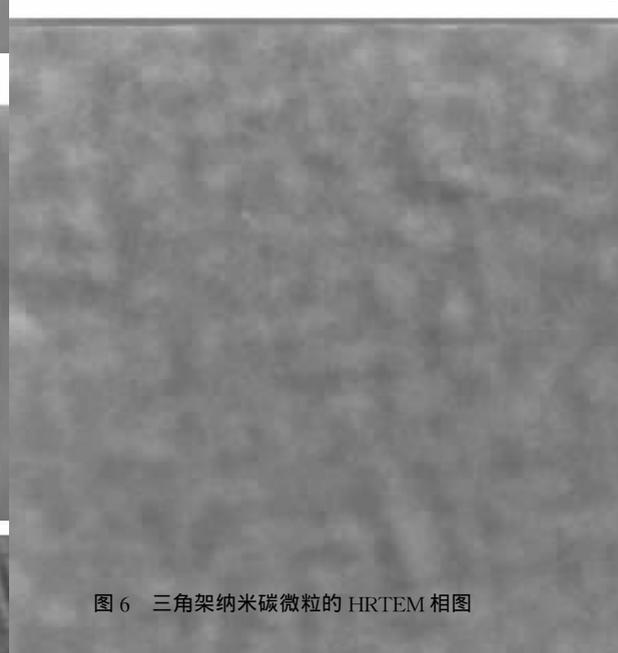


图6 三角架纳米碳微粒的 HRTEM 相图

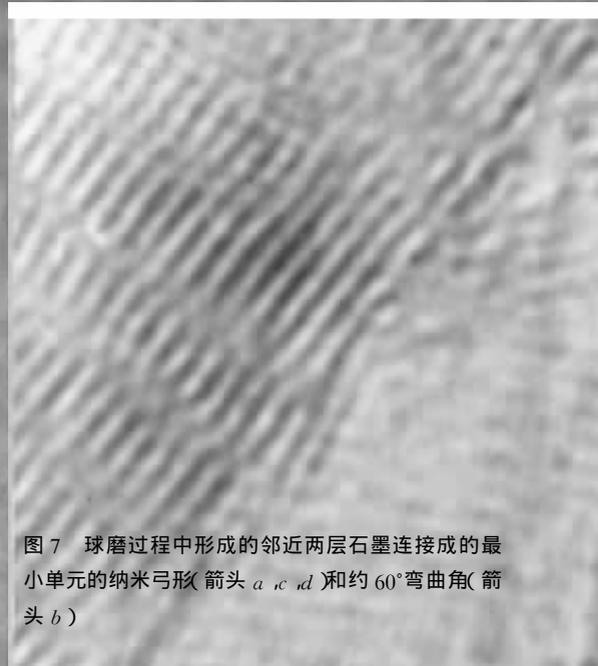


图7 球磨过程中形成的邻近两层石墨连接成的最小单元的纳米弓形(箭头 a、c、d)和约 60°弯曲角(箭头 b)

结构,其邻近也可见较多的这种结构.这种石墨结构还未见报道.本文认为这不可能是石墨面直接弯曲而形成的,可能是在球磨过程中引入的相邻两石墨面上的缺陷,经碳原子相互键合而消失的结果.如果一个石墨面只是部分被破坏,则形成箭头 c 所示形

状,如两个邻近的石墨面被完全破坏,则形成箭头  $d$  所示的形状.由此可见,石墨面的弯曲和纳米弓形的形成,除了可由石墨面直接弯曲而形成之外<sup>[7]</sup>,还可由石墨面局部被破坏后再由石墨化而形成(图7).

虽然用高温高压的方法或是用机械球磨的方法都能产生高度弯曲的石墨面,但其形成的机理不同.一般认为高温高压引起的石墨面的弯曲,是为了消除微小石墨片边缘的碳悬键,这种石墨面的弯曲被认为是能量降低的,是一种稳定结构.而在本文的情况,石墨面的弯曲是由平面状的  $sp^2$  片直接圈曲而成的,其中间隙碳原子可能起到一定的作用<sup>[6,12]</sup>,因为该过程中应力的产生和缺陷的引入使体系能量上升,结构不稳定.

机械球磨对石墨结构的影响,是由石墨本身的结构特征和球磨的特性决定的.一方面,石墨是层状结构的,层内是碳碳间由  $sp^2$  杂化轨道形成的牢固的共价键,而层间是由离域的  $\pi$  键结合而成的. $sp^2$  键比金刚石的  $sp^3$  键还要牢固,而  $\pi$  键又特别弱,这种结构特征使石墨有牢固的层内结构而层间的相互作用又很弱,因此层间的结构很容易被破坏而层内结构特别稳定.石墨的这种结构使其在受到外界的猛烈作用时,层间容易相对滑动,引入杂质、缺陷等,而层内结构能基本保持下来.另一方面,机械球磨能在局部产生  $2\text{—}6\text{ GPa}$ <sup>[7]</sup> 的瞬时压力,足以使石墨的层间结构发生变化,同时破坏局部的层内结构.结果引入了各种晶格缺陷,使石墨面弯曲并生成了纳米弓形和巴基洋葱等.

## 4 结 论

通过对石墨样品的机械球磨,使高度石墨化的

六方石墨转化成有大量晶格缺陷的纳米碳结构,同时形成了由高度弯曲的石墨面,用球磨合成巴基洋葱、三角架纳米碳结构和纳米弓结构,并从石墨的结构特征和机械球磨的特性讨论了形成各种特殊结构的原因.

- [1] I. Kuribayashi, M. Yokoyama, M. Yamashita, *J. Power Sources*, **73** (1995) 54.
- [2] A. Omarru, H. Azuma, H. Imoto *et al.*, Ext. Abstract from the 58th Meeting of Electrochemical Society of Japan (1991), p. 158.
- [3] D. Guyomard, J. M. Tarascon, U. S. Patent **5** (1993) p. 192.
- [4] W. B. Xing, R. A. Dunlap, J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **145** (1998) 62.
- [5] F. Salver-Disma, C. Lenain, B. Beaudoin *et al.*, *Solid State Ionics*, **98** (1997) 145.
- [6] C. S. Wang, G. T. Wu, W. Z. Li, *J. Power Sources*, **76** (1998), 1.
- [7] J. Y. Huang, H. Yasuda, H. Mori, *Chem. Phys. Lett.*, **303** (1999) 130.
- [8] J. B. Aladekomo, R. H. Bragg, *Carbon*, **28** (1990) 897.
- [9] T. D. Shen, W. Q. Ge, K. Y. Wang *et al.*, *Nanostructured Materials*, **7** (1996) 393.
- [10] M. Nakamizo, H. Honda, M. Inagaki, *Carbon*, **16** (1978) 281.
- [11] L. Nikiel, P. W. Jagodzinski, *Carbon*, **31** (1993) 1313.
- [12] J. Abrahamson, R. G. A. MacLagan, *Carbon*, **22** (1984) 291.
- [13] C. Collazo-Davila, E. Bengu, C. Leslie *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **72** (1998) 314.
- [14] W. Kratschmer, L. D. Lamb, K. Foristopoulos *et al.*, *Nature*, **347** (1990) 354.
- [15] M. Tidjani, J. Lachter, T. S. Kabre *et al.*, *Carbon*, **24** (1986) 447.
- [16] F. Le Nomand, L. Constant, G. Ehret *et al.*, *J. Mater. Res.*, **14** (1999) 560.

## THE INFLUENCE OF BALL-MILLING ON THE STRUCTURE OF GRAPHITE \*

YANG HANG-SHENG<sup>1)</sup> WU GUO-TAO<sup>1)</sup> ZHANG XIAO-BIN<sup>2)</sup> CHEN XIAO-HUA<sup>1)</sup> LU XIAO-NAN<sup>1)</sup>  
WANG MIAO<sup>1)</sup> WANG CHUN-SHENG<sup>1)</sup> HE PI-MO<sup>1)</sup> XU ZHU-DE<sup>3)</sup> LI WEN-ZHU<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>*(Department of Physics, Zhejiang University, Hangzhou 310027)*

<sup>2)</sup>*(State Key Laboratory of Silicon Materials, Zhejiang University, Hangzhou 310027)*

<sup>3)</sup>*(Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027)*

(Received 11 August 1999 ; revised manuscript received 4 September 1999)

### ABSTRACT

After 150 h of ball milling, the structure of the pristine well-crystalline graphite is damaged and a great many of defects are induced. The ball milling produces a mixture consisting of high curved carbon sheets, carbon nanoarches, onions and tripods. The characters of above graphite structures and their possible mechanism of structural transformation are also discussed.

**PACC** : 6164 ; 6170