

射频等离子体辅助化学气相沉积方法生长碳纳米洋葱^{*}

陈小华^{1)†} 吴国涛²⁾ 邓福铭^{1)‡} 王健雄¹⁾ 杨杭生²⁾ 王 森²⁾ 卢筱楠²⁾ 彭景翠¹⁾ 李文铸²⁾

¹⁾ 湖南大学材料科学与工程学院, 长沙 410082)

²⁾ 浙江大学物理系, 杭州 310027)

(2000 年 7 月 3 日收到, 2000 年 12 月 16 日收到修改稿)

用射频等离子体辅助化学气相沉积方法生长碳纳米洋葱. 电子显微镜观察表明, 产物中无碳纳米管等伴随生成, 因而制得了较高产率、较高纯度的纳米洋葱. 尤其是 Co-SiO₂ 催化剂生长的碳纳米洋葱, 实心、光滑, 且内无催化剂颗粒, 其外层由未闭合的、呈波浪状的石墨片构成, 显示出与众不同的微观结构和性能. 提出了该方法中碳纳米洋葱的生长机理为碳笼由里向外嵌套形成球形粒子. 对波浪状、非闭合结构的形成过程进行了讨论.

关键词: 射频等离子体, 化学气相沉积, 碳纳米洋葱

PACC: 0720F, 8115H

1 引 言

碳由于能形成各种结构而具有独特的性能和用途, 吸引着科学家的研究兴趣. 近年来, 笼形结构分子 C₆₀ 及其家族、纤维状分子碳纳米管的发现, 开辟了碳材料研究和应用的新领域. 与此同时, 另一种碳的同素异形体——碳纳米洋葱的发现^[1, 2], 也引起了人们的关注. 碳纳米洋葱的微观形态为多层石墨面构成的洋葱状或多面体颗粒, 尺寸在纳米数量级, 可望在制备高强度复合材料及减磨材料上有广阔的应用前景. 碳纳米洋葱最初是在用激光法合成 C₆₀ 等富勒烯的同时伴随合成的^[1]. 在随后改进的直流电弧法合成富勒烯时, 又在阴极沉积物中发现了碳纳米管和碳纳米洋葱^[2]. 其他方法还有: 对碳烟灰进行冲击波处理^[3]、在等离子炬中碳的沉积^[4]、在高压容器中用激光将碳熔化^[5]、对富勒烯灰进行热处理等^[6, 7]. 此外, Ugarte 在对纳米碳管及无定形碳进行强电子束辐射时, 发现也能生成痕量的球形碳纳米洋葱^[8]. 然而, 在这些方法中一般需要高能的条件, 碳纳米洋葱仅仅是副产品, 产率极低, 难于从碳灰中分离出来, 而且常常包裹着金属颗粒, 这严重限制了碳纳米洋葱的研究和应用. 这也是目前碳纳米洋葱深入研究较少的主要原因. 因此, 寻求一种新的合成

方法, 克服以上技术的缺点, 对开展碳纳米洋葱的应用和研究至关重要. 近来, 杨修春等人^[9]利用纳米碳化硅高温真空热解制得碳纳米洋葱, 拓宽了碳纳米洋葱制备方法. 本文提出一种射频等离子体辅助化学气相沉积方法生长碳纳米洋葱, 得到了宏观量的、较纯净的碳纳米洋葱.

2 实 验

2.1 催化剂的制备

使用了两种催化剂: 钴催化剂和 Co-SiO₂ 催化剂. 金属钴粉(过 500 目筛)直接用作钴催化剂. Co-SiO₂ 催化剂是分散在硅胶中的金属钴, 即在硝酸钴溶液中加入硅胶, 搅拌一天, 取硅胶于瓷舟中, 150℃ 下干燥 12h, 接着在 500℃ 下、氮气气氛中焙烧 4h, 最后在 700℃ 下氢气气氛中还原 5h, 得到 Co-SiO₂ 催化剂.

2.2 碳纳米洋葱生长

把催化剂处于射频等离子体下, 用氢气作载气, 使甲烷气体连续流经反应室, 氢气和甲烷以 20:1 混合并保持流量 850 mL/min, 气压控制在 133 Pa 左右. 保持温度 573 K, 射频功率为 50 W, 输出电压为 35—50 V. 间隙生长 15 h 以后, 在含有催化剂的载体中发

^{*} 国家自然科学基金(批准号 59972031)资助的课题.

[†] E-mail: xhchen@mail.hunu.edu.cn

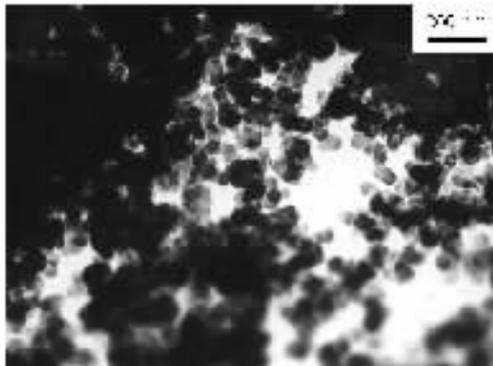
现有黑色物质沉积.取少量生成物于酒精中,先用超声波分散,将悬浊液滴在微栅铜网上用透射电子显微镜(TEM)观察(JEOL TEM 2010,加速电压为 200 kV,点分辨率为 0.19 nm).

3 结果与讨论

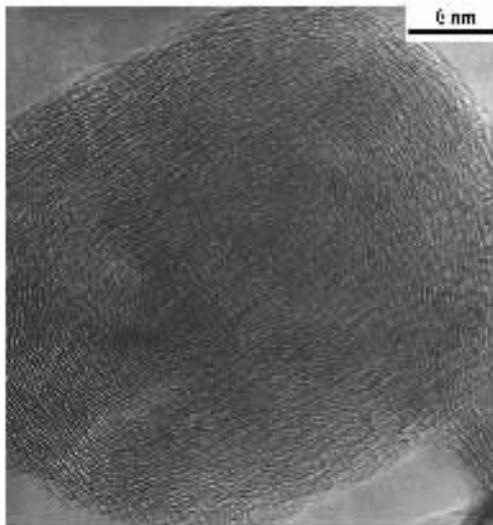
图 1 示出用钴催化剂所得到产物的形貌.从图 1 可看出较大的碳颗粒,其微观结构为若干石墨层弯曲成球体或椭球体,并包覆着催化剂颗粒,这就是所谓的纳米洋葱.碳洋葱直径约为 8 nm,面间距约为 0.35 nm.

在 TEM 下发现使用 Co-SiO_2 催化剂时,生成物中无碳纳米管生成,仅有较多的碳纳米洋葱生成(图 2(a)),其外形呈球状或椭球状.不同于电弧放电法制备的碳纳米洋葱(一般为多面体并有较大的中空), Co-SiO_2 催化剂上生成的纳米洋葱是实心结构,看不到有金属粒子被包住,且表面较光滑和干净.纳米洋葱平均直径约为 60 nm,大于用钴催化剂所合成的纳米洋葱的直径.从图 2(b)的高分辨率透射电子显微镜(HRTEM)中观察到,纳米洋葱的微观结构类似于经电子束辐射后所生成的、由同心的石墨面构成的碳纳米洋葱^[8],从 HRTEM 观察,其层间距与石墨层间距大致相同,约为 0.35 nm(半径为 25 nm,碳层数约为 70).从图 2 还可看出碳纳米洋葱内部有数个小洋葱,这可能是因为本文的实验是间歇性的,在下次碳沉积时,可能把前一次生成的相邻的几个小洋葱包了起来.从 HRTEM 中还应注意,纳米洋葱外层部分的石墨片并未形成闭合层,而是呈小的波浪状,其尺寸分布在 1—10 nm 范围.

与传统的生长碳纤维或碳纳米管的热解化学气相沉积过程是类似的,关键的差别是碳氢气体的分解原理不同.热解化学气相沉积技术使用传统的铁、钴、镍和它们的合金作为催化剂.迄今为止,用这种方法还未见有生长碳纳米洋葱的报道.可以认为,射频等离子体辅助化学气相沉积过程有利于五边形原子环的形成,它正是石墨层弯曲所必不可少的.



(a) 低分辨率相图



(b) 高分辨率相图

图 2 在 Co-SiO_2 催化剂上生长的碳纳米洋葱.产物中无碳纳米管形成,只有较纯净的碳纳米洋葱.纳米洋葱实心、光滑,内无催化剂颗粒

令人感兴趣的是,两种催化剂所生长的碳纳米洋葱的微观结构不同.钴催化剂上形成的碳纳米洋葱直径较小,且内含催化剂颗粒.这与早先报道的在过渡金属上生长碳纤维或碳纳米管的情形相类似^[10,11].而与此有着显著差别的是,在 Co-SiO_2 上形成的碳纳米洋葱是实心的,并未包覆催化剂颗粒,且直径较大.一般而言,催化剂为碳的输运起着重要的

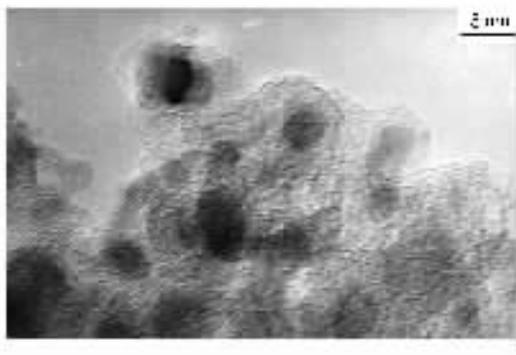


图 1 在钴催化剂上生长的碳纳米洋葱的 HRTEM 图.洋葱内含催化剂颗粒

实际上,射频等离子体辅助化学气相沉积过程

作用.碳氢气体在催化剂前表面吸附和分解成碳原子.碳原子通过催化剂的扩散,然后在后表面沉积,形成碳层.结果是催化剂颗粒被碳层所包覆.钴催化剂上生长纳米洋葱应属这种机制.而对于在 Co-SiO_2 催化剂,因为所生长的纳米洋葱并不包含催化剂,与催化剂是分分离开来的,表明有着明显不同的生长机制.

为了描述在 Co-SiO_2 上生长碳纳米洋葱的过程,本文提出了一个可能的机理.最初,碳氢气体在催化剂前表面吸附,同时,辉光放电过程使甲烷分解产生碳原子.碳原子有足够能量在同一表面沉积形成原子环,而不须通过催化剂扩散后沉积.加上生长条件有利于五边形环的形成,从而在催化剂表面生长成球形的纳米洋葱,而不包含催化剂颗粒.此外,由于等离子体中原子氢的存在,碳层中的自由价电子可形成 C—H 键,使碳层稳定.事实上, Co-SiO_2 催化剂在碳纳米管的生长过程中也有过类似的独特行为^[12].催化剂中 SiO_2 对碳纳米管和碳纳米洋葱的生长究竟起何作用,目前还不清楚,值得进一步研究.

本文生长碳纳米洋葱不像其他方法那样需要高能的条件,且纳米洋葱的微观结构也不相同.在电弧放电过程中,由于特别高的温度,碳主要以准液体或无定形碳的形成沉积在阴极,石墨层的形成和弯曲是在准液体碳的降温过程中发生的.而在对碳灰的高温处理和电子束辐射过程中,为了消除悬键,石墨面弯曲形成多面体或球体.然而,对于本文的射频等离子体辅助化学气相沉积方法生长碳纳米洋葱的方法,所需温度不高,无需高能条件,很明显其形成机理与上述方法不同.或许射频等离子体是一个关键因素.

还应该注意到一个有趣的事实,本文所生长的碳纳米洋葱的外层部分不但呈波浪形态,而且不是闭合的石墨层结构,与 Kang 等人^[13]利用混合价氧化物催化剂所得到的结果有相似之处.这类纳米洋葱的微观结构与生长时所形成的碳原子环的类型有关.众所周知,碳原子能形成三种不同的碳环.平面的石墨层由六边形碳环构成.加入五边形碳环将使六边形网向内弯曲,形成具有正曲率的曲面,而加入七边形碳环将使六边形网向外弯曲,形成具有负曲率的曲面.而五边形和七边形碳环的共同存在是碳纳米管闭合和弯曲的基础.仅有六边形碳环不可能形成封闭的笼形结构,除非加入一定的五边形环,如 C_{60} 分子.因此,对于本文碳纳米洋葱的形成过程,提出如图 3 所示模型加以描述.

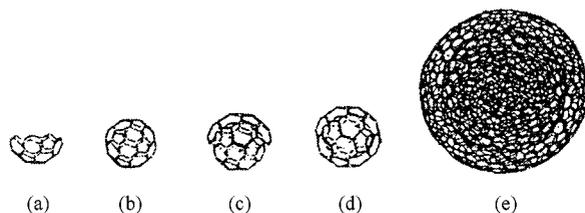


图 3 碳纳米洋葱的生长过程 (a)为富勒烯“帽子”的形成 (b)为“帽子”逐渐形成一个碳笼 (c)为第二个弯曲碳层成核在第一个碳笼上 (d)为新的碳层逐渐形成第二个碳笼并把第一个碳笼包裹 (e)为最终的球形粒子由许多碳笼嵌套而成

首先在催化剂表面形成 C_{60} 或 C_{70} 分子的一个富勒烯“帽子”,通过添加五边形和六边形“帽子”逐渐变成碳笼.第一个碳笼是碳层进一步成核的模板,由此而形成第二个、第三个、……碳笼.随着笼半径的增大,新的碳层可能包含有五边形、六边形和七边形,它们沉积时发生稍许扭曲,且与原来的石墨层错开.这样一种情形可解释所观察到的碳洋葱外部波浪形的、非闭合的结构.

从上面的讨论可知,最终的球形粒子实际上是多个碳笼嵌套而成.随着碳笼直径的增大,碳层将出现畸变.一个大的球形粒子的形成必须有五边形 (n_5)和七边形 (n_7)的配对,且它们的数目应满足^[14] $n_5 - n_7 = 12$.然而,五边形与七边形直接相连是不稳定的,必须通过六边形网相连.因此,五边形、六边形和七边形可组成三种不同的组合形式来构成碳层,如图 4 所示.图中向下弯折的角代表五边形环,向上弯折的角代表七边形环,而直线则代表了六边形环.正是五边形环和七边形环的同时存在,导致了碳层的波浪形行为.

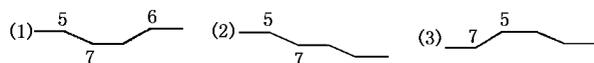


图 4 由五边形(1)、六边形(2)和七边形(3)组合构成的碳层的二维结构模型

4 结 论

高能电子束辐射和电弧放电等方法制备的、具有闭合石墨层结构的纳米洋葱具有优异的物理和力学性能.不过这些方法只生成痕量的碳纳米洋葱,且分离困难,尚无实用价值.本文的射频等离子体辅助化学气相沉积方法制备了宏观量的、较纯净的碳纳米洋

葱克服了上述方法的缺点. 这为制备大量的、高纯度的碳纳米洋葱提供了一条有效的途径.

- [1] H. K. Kroto , J. R. Heath , S. C. O 'Brien , R. F. Curl , R. E. Smalley , *Nature* **318** (1985) , 162 .
- [2] W. Kratschmer , L. D. Lamb , K. Foristopoulos , D. R. Huffman , *Nature* , **347** (1990) , 354 .
- [3] K. Yamada , H. Kumishige , A. B. Sawaoka , *Naturwissenschaften* , **78** (1991) , 450 .
- [4] N. Hatta , K. Murada , *Chem. Phys. Lett.* **217** (1994) , 398 .
- [5] L. S. Weathers , W. A. Basset , *Phys. Chem. Minerals* **15** (1987) , 105 .
- [6] W. A. De Heer , D. Ugarte , *Chem. Phys. Lett.* **207** (1993) , 480 .
- [7] D. Ugarte , *Carbon* **32** (1994) , 1245 .
- [8] D. Ugarte , *Nature* **359** (1992) , 707 .
- [9] X. C. Yang *et al.* , *Acta Physica Sinica* **47** (1998) , 1052 (in Chinese) [杨修春等 物理学报 **47** (1998) , 1052] .
- [10] A. Sacco , P. Thacker , T. N. Chang , T. S. Chiang , *J. Catal.* , **85** (1984) , 224 .
- [11] J. S. Speck , M. Endo , M. S. Dresselhaus , *J. Cryst. Growth* **94** (1989) , 843 .
- [12] V. Ivanov , J. B. Nagy *et al.* , *Chem. Phys. Lett.* **223** (1994) , 329 .
- [13] Z. C. Kang , Z. L. Wang , *Philosophical Magazine* **B73** (1996) , 905 .
- [14] D. E. H. Jones , *The Inventions of Daedalus* (Freeman , Oxford , 1982) , pp. 118—119 .

GROWING CARBON BUCKONIONS BY RADIO FREQUENCY PLASMA-ENHANCED CHEMICAL VAPOR DEPOSITION*

CHEN XIAO-HUA^{1,2*} WU GUO-TAO²⁾ DENG FU-MING^{1,2)} WANG JIAN-XIONG¹⁾ YANG HANG-SHENG²⁾
WANG MIAO²⁾ LU XIAO-NAN²⁾ PENG JING-CUI¹⁾ LI WEN-ZHU²⁾

¹⁾ College of Materials Science and Engineering , Hunan University , Changsha 410082 , China)

²⁾ Department of Physics , Zhejiang University , Hangzhou 310027 , China)

(Received 3 July 2000 ; revised manuscript received 16 December 2000)

ABSTRACT

The preparation of carbon buckonions is reported. Large quantities and high percentage of carbon buckonions can be synthesised by radio frequency plasma-enhanced chemical vapor deposition on the Co catalysts and Co-SiO₂ catalysts. The product contains no carbon tubes , only carbon onions , which are solid , smooth and clean and can be separated easily from the catalytic particles . The growth of carbon buckonions is based on the formation of many cages in successive stages from the core to the surface . High-resolution transmission electron microscopy indicates that the outer layers of the carbon buckonions produced on Co-SiO₂ comprise un-closed small waving graphitic flakes . The formation process of these graphitic flakes is discussed .

Keywords : radio frequency plasma , chemical vapor deposition , carbon onions

PACC : 0720F , 8115H

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 59972031) .

† E-mail : xhchen@mail.hnu.edu.cn