

一种制备巴基葱的新方法

纳米碳化硅高温真空热分解法

杨修春¹⁾ 张孝彬²⁾ 张 泽³⁾ 丁子上²⁾ 周国治¹⁾

1)(北京科技大学物理化学系, 北京 100083)

2)(浙江大学材料科学与工程系, 杭州 310027)

3)(中国科学院北京电子显微镜实验室, 北京 100080)

(1997 年 10 月 13 日收到; 1997 年 12 月 17 日收到修改稿)

实验发现, 通过真空热处理碳化硅纳米粉末可以获得巴基葱. 透射电子显微镜和高分辨电子显微镜观测表明, 当碳化硅完全分解时, 形成空心准球状颗粒和葱状石墨颗粒; 当碳化硅分解不完全时, 形成碳包裹碳化硅结构, 该包裹层由准同心石墨壳层构成. 由实验结果知, 认为平面结构是石墨的最稳定形式的传统观点是值得讨论的.

PACC: 8120; 8140; 6146; 6116D

1 引 言

金刚石和石墨是人们所熟知的单质碳的两种同素异型体, C_{60} 的发现为碳家族增添了重要的新成员. 全碳分子是迄今为止最稳定的能单独存在于室温和大气条件下的团簇分子, 从而使团簇与凝聚态物理紧密地结合, 为二者提供了十分广阔而内涵丰富的研究领域, 给应用开拓了全新的材料系列. 早期的激光蒸发石墨法在研究碳团簇质谱时对发现 C_{60} , C_{70} 团簇分子, 起了重要的历史作用^[1,2], 但该方法所生成的 C_{60} 仅仅是微克量级, 给进一步的研究工作带来了困难. 1990 年, Krättschmer 等^[3] 采用石墨棒电弧蒸发法获得克量级的 C_{60} 产量, 从而有力地促进了全碳分子的研究. 电弧法所生成的碳灰中, 除全碳分子外, 其中大部分为石墨片. 全碳分子的产率与石墨电极大小、电流高低、惰性气体的种类及压力有关, 产率一般在 10%—15%, 也有报道可高达 25%—35% 的. 为了生成全碳分子, 必须在制备过程中防止与其他原子的结合, 特别应避免氧、氢、水汽等的存在. 目前, 电弧法已成为普遍采用的方法. 另外还有苯燃烧法^[4], 其过程如下: 将苯和氧的混合气体作为燃烧气体, 其中 C/O 之比为 0.717—1.070, 10% 的 Ar 气为稀释气体, 燃烧室的压力为 1.60—13.35 kPa, 火焰温度为 1800 K. 采用此法折合每千克碳可获得 3 克全碳分子. 在原有激光蒸发石墨的方法基础上, 衍生出高温激光法, 也是制备全碳分子十分有效的方法^[5]. 另外尚有用 MeV 的高能离子轰击有机固体产生全碳分子法^[6], 利用太阳能蒸发石墨^[7,8] 方法. 本文介绍一种新的制备全碳分子的方法——纳米碳化硅高温真空热分解法, 这种方法较为简便易行.

2 实验过程

将装有碳化硅纳米粉末的 Al_2O_3 坩埚放入高温真空炉中,密封后抽真空2 h,加热反应室至200 ℃,继续抽真空1 h,然后升温至1350 ℃并保温1 h.自然冷却后,将粉末取出并用超声波将其分散在无水乙醇中,供透射电子显微镜观测和分析用.

3 实验结果与讨论

碳化硅纳米粉末的透射电子显微镜观测结果见图 1.

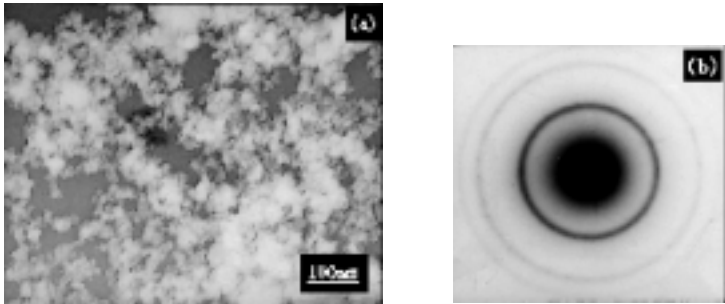


图 1 碳化硅纳米粉末的透射电子显微镜观测结果 (a)为透射电子显微镜照片, (b)为选区电子衍射图

由图 1 知,该粉末颗粒分布较窄,平均颗粒尺寸为 11 nm,选区电子衍射结果表明,该粉末由 $\beta\text{-SiC}$ 组成,化学分析结果为:SiC 为 97.8 wt%,C 为 0.9 wt%,O 为 1.3 wt%.

经真空热处理后,粉末的透射电子显微镜分析结果见图 2.

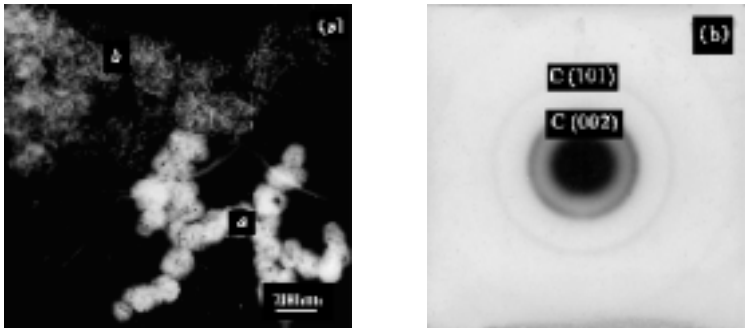


图 2 真空热处理后粉末的透射电子显微镜观察结果 (a)为透射电子显微镜照片, (b)为标识 b 处颗粒的选区电子衍射图

由图 2 知,真空热处理后,粉末基本上由两种形貌构成,一种为实心球形或近球形颗粒(标识 a 处),另一种为透明状近球形颗粒(标识 b 处).经选区电子衍射分析表明,这种透明状近球形颗粒由石墨构成,见图 2(b).对实心球形颗粒进一步分析,发现存在两种不

同的组成形式,见图 3、图 4.

由图 3 知,一种实心颗粒由 β -SiC 和石墨复相组成(图 3(a)),分析结果见它的选区电子衍射图(图 3(b)),另一种由球状石墨单相组成,分析结果见图 4(b).

图 4 给出的是不同颗粒的高分辨电子衍射图.

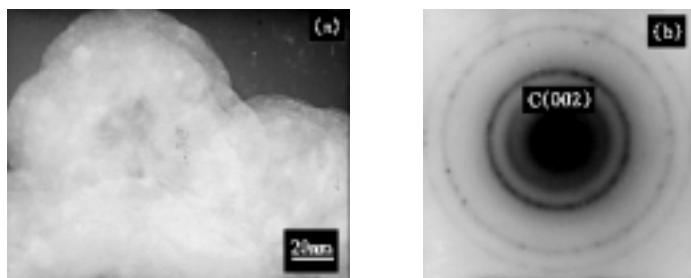


图 3 实心球形颗粒的两种不同组成形式 (a)为由 β -SiC 和石墨复相组成, (b)为选区电子衍射图

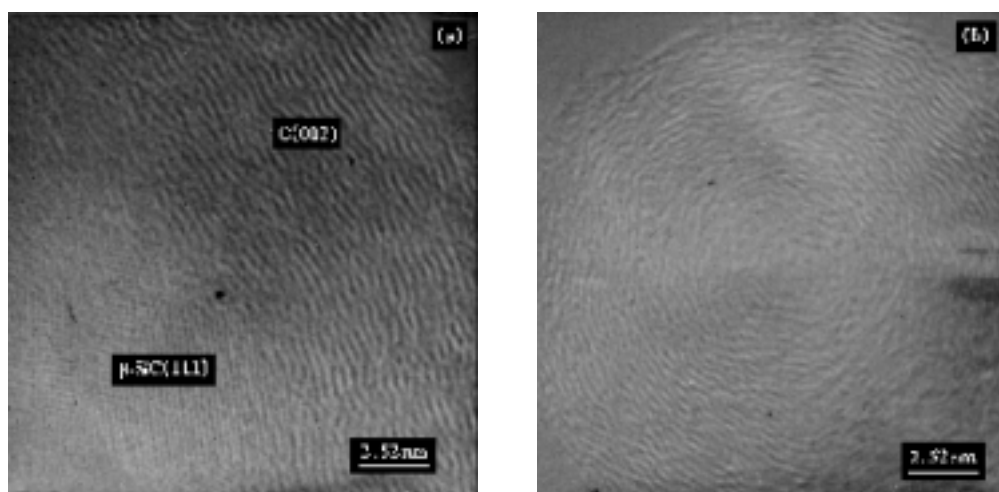
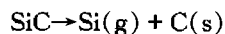


图 4 不同颗粒的高分辨电子衍射图 (a)为图 3(a)中的颗粒, (b)为球状石墨单相颗粒

由图 4(a)知,在颗粒内部存在 β -SiC 的(111)面晶格条纹($d_{111} = 0.252 \text{ nm}$),在颗粒表面的包裹层内存在弯曲的碳壳层,壳层间距在 0.341 nm 左右,与块状石墨的(002)面晶格条纹间距一致.结合其选区电子衍射分析结果可知,该颗粒表面的包裹层由石墨构成,颗粒内部由 β -SiC 构成.由图 4(b)可以观测到大笼套小笼洋葱状结构的全碳分子,层间间距与块状石墨的(002)面晶格条纹间距一致.Ugarte^[9]在高分辨电子显微镜下观测到相同的结构,当用高于正常观测能量 10—20 倍的高能电子轰击含有管状全碳分子的试样时,发现巴基管瓦解,生成由同心碳壳层构成的洋葱状多层结构.该全碳分子含有 70 多个碳壳层,直径可达 50 nm .文献[10, 11]认为,石墨壳层弯曲是为了消除在生长过程中存在于石墨边缘的高能悬挂键,通过卷曲达到自由能最小.长期以来,一直以为石墨是由以碳六边形为结构单元的层状结构,平面结构石墨是纯碳的最稳定形式.我们的观测结果进一步

表明该观点是值得讨论的.这是因为片状石墨是不完整的,在其边缘存在大量悬挂键,这些悬挂键通过吸附杂质(氢)而得到消除.球形葱状石墨是一种没有悬挂键的纯碳材料,且球状结构比平面结构有更均匀的应力分布.Ugarte^[9]希望通过热处理碳也能获得巴基葱.实验表明,直接真空热处理碳很难获得巴基葱,而通过真空热处理纳米碳化硅却可以获得巴基葱.这可能是由于碳的悬挂键已吸附了大量杂质,自由能低,重新形成葱状石墨较困难,而纳米碳化硅真空热分解形成的碳在实验条件下,只有形成葱状石墨结构才稳定.

根据以上实验结果,可以提出如下碳化硅真空热分解过程:



当碳化硅完全分解时,生成透明状石墨和葱状石墨结构;当碳化硅分解不完全时,形成碳包裹碳化硅结构.

4 结 论

1. 通过真空热处理碳化硅纳米粉末可以获得巴基葱.

2. 当碳化硅完全分解时,生成透明状石墨和葱状石墨结构;当碳化硅分解不完全时,形成碳包裹碳化硅结构.

3. 实验结果表明,认为平面石墨结构是纯碳的最稳定形式的传统观点是值得讨论的.

- [1] E.A.Rohlfing *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **81**(1994),3322.
- [2] H.W.Kroto *et al.*, *Nature*, **318**(1985),162.
- [3] W.Krättschmer *et al.*, *Nature*, **347**(1990),354; *Chem. Phys. Lett.*, **170**(1990),167.
- [4] J.B.Howand *et al.*, *Nature*, **352**(1991),139.
- [5] R.E.Smalley, *Acc. Chem. Res.*, **25**(1992),98.
- [6] G.Brinkmalm *et al.*, *Phys. Rev.*, **B47**(1993),7560.
- [7] R.E.Smalley *et al.*, *J. Phys. Chem.*, **97**(1993),8696.
- [8] C.L.Fields *et al.*, *J. Phys. Chem.*, **97**(1993),8701.
- [9] D.Ugarte, *Nature*, **359**(1992),707.
- [10] Q.L.Zhang *et al.*, *J. Phys. Chem.*, **90**(1986),525.
- [11] D.H.Robertson, D.W.Brenner, C.T.White, *J. Phys. Chem.*, **96**(1992),6133.

A NEW WAY OF MAKING BUCKY ONION BY THERMAL DECOMPOSITION OF SiC NANOMETER POWDERS UNDER HIGH-TEMPERATURE AND VACUUM

YANG XIU-CHUN¹⁾ ZHANG XIAO-BIN²⁾ ZHANG ZE³⁾ DING ZI-SHANG²⁾ ZHOU GUO-ZHI¹⁾

1)(*Department of Physical Chemistry, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083*)

2)(*Department of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027*)

3)(*Beijing Laboratory of Electron Microscope, Academia Sinica, Beijing 100080*)

(Received 13 October 1997; revised manuscript received 17 December 1997)

ABSTRACT

Bucky onions have been produced by decomposing SiC nanometer powders under high-temperature and vacuum. Transmission electron microscope and high resolution electron microscope observations show that when SiC particles decompose completely, they transform into quasi-spherical hollow carbon particles and onion-like particles composed of concentric graphitic shells. When SiC particles decompose incompletely, they become compound particles, which are composed of β -SiC in particles and of quasi-concentric graphitic shells on surface of particles. The results suggest that the traditional idea that planar graphite is the most stable form of pure carbon would then have to be seriously discussed.

PACC: 8120; 8140; 6146; 6116D