

YETI FANGDIAN ZHIBEI

NAMI YANGCONGZHUANG FULEXI JISHU

液体放电制备 纳米洋葱状富勒烯技术

■ 刘 雯 编著



国防工业出版社

National Defense Industry Press

液体放电制备 纳米洋葱状富勒烯技术

刘 雯 编著

国防工业出版社

·北京·

TD 102

082780310

图书在版编目(CIP)数据

液体放电制备纳米洋葱状富勒烯技术 / 刘雯编著.

—北京:国防工业出版社,2014.3

ISBN 978-7-118-09164-9

I. ①液... II. ①刘... III. ①碳-纳米材料-制备 IV. ①TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 023880 号

国防工业出版社 出版发行

(北京市海淀区紫竹院南路 23 号 邮政编码 100048)

国防工业出版社印刷厂印刷

新华书店经售



开本 880 × 1230 1/32 印张 5 1/2 字数 132 千字
2014 年 3 月第 1 版第 1 次印刷 印数 1—1500 册 定价 28.00 元

(本书如有印装错误,我社负责调换)

国防书店:(010)88540777
发行传真:(010)88540755

发行邮购:(010)88540776
发行业务:(010)88540717

前 言

富勒烯(Fullerenes)是除金刚石、石墨和无定形碳以外的碳的第四种同素异形体,它的发现是人类科技发展史上的一个里程碑。富勒烯是笼状碳原子簇物质的总称,其分子式为 C_n , 其中 $n = 28, 34, 60, 70, \dots$, 表示其组成的碳原子数。由于其结构特殊,并具有奇特的物理、化学性质,富勒烯族的研究已成为当前世界各国科学家研究的焦点和热点之一,尤以 C_{60} (Buckminster Fullerenes)、碳纳米管(Carbon Nanotubes)和纳米洋葱状富勒烯(Nano-structured Onion-like Fullerenes, NOLFs)为主。在碳纳米材料的范畴中,碳纳米材料的制备技术具有非常重要的地位,人们可以通过制备纳米材料控制和挖掘材料的各种基本性质。

这些年来,碳纳米洋葱状富勒烯制备技术的不断进步使得碳纳米洋葱状富勒烯在性能和应用等方面的研究取得了很大进展。同时,关于碳纳米洋葱状富勒烯制备方法的研究也在不断发展,形成一个十分重要的研究领域。本书涉及碳纳米洋葱状富勒烯的结构、制备原理、形成机制、表征。书中对于各种液体介质电弧放电制备洋葱状富勒烯的技术做了详细介绍,并特别介绍了各种方法制备洋葱状富勒烯的形成机理。

本书在广泛收集国际和国内最新文献的基础上,总结作者及广大研究者在碳纳米洋葱状富勒烯领域的研究成果,经过系统的分析整理编写而成。本书内容直接取材于国内外期刊上发表的学术论文和研究生学位论文,大部分是作者发表的学术论文和硕士学位论文。编写本书的目的在于向读者介绍液体放电制备碳纳米洋葱状富勒烯技术的最新进展,以达到交流研究经验、推动碳纳米材料科学发展的目的。

作者感谢太原科技大学化学与生物工程学院博士启动基金(No. 2012-002)的大力支持;感谢山西省自然科学基金(No. 2013011014-5)和横向项目基金(No. 201380)的大力支持,对给予本书以启示的导师许并社、刘旭光教授表示衷心的感谢,对给予本书参考或支撑的有关文献作者表示衷心的感谢;对给予工作支持的太原科技大学化学与生物工程学院的领导、同事及亲友们表示谢意。

由于作者水平有限,涉足碳纳米科学甚为肤浅,谬误之处在所难免,敬请广大读者见谅并提出批评。在此表示衷心的感谢。

作者

2013年10月

目 录

第 1 章 基础理论	1
1.1 富勒烯简介	1
1.1.1 C_{60} 的发现和结构	1
1.1.2 碳纳米管的发现和结构	3
1.1.3 碳纳米管的制备方法	5
1.1.4 碳纳米管的性能和应用	5
1.2 纳米洋葱状富勒烯的发现与结构	6
1.3 纳米洋葱状富勒烯的制备	10
1.3.1 气相直流电弧放电法	10
1.3.2 电子束辐照法	13
1.3.3 化学气相沉积法	14
1.3.4 机械球磨法	15
1.3.5 碳离子束注入法	17
1.3.6 水下电弧放电法	18
1.3.7 射频、微波等离子体法	19
1.3.8 其他方法	20
1.4 纳米洋葱状富勒烯复合功能化	23
1.5 纳米洋葱状富勒烯的纯化与改性	24
1.6 纳米洋葱状富勒烯及其复合物的性能	26
1.6.1 电学特性	26
1.6.2 光学性质	26
1.6.3 磁学性质	27

1.6.4	润滑性能	27
1.6.5	吸附和催化性能	28
1.7	应用预测	28
1.7.1	工程领域	28
1.7.2	电子与信息领域	28
1.7.3	能源领域	29
1.7.4	生物医药领域	29
1.7.5	化学化工领域	30
1.7.6	国防领域	30
	参考文献	30
第2章	纳米洋葱状富勒烯的制备	40
2.1	电弧放电法制备纳米洋葱状富勒烯	40
2.1.1	电弧放电的基本原理	40
2.1.2	实验设备	42
2.1.3	实验原材料	43
2.1.4	实验过程	43
2.2	液体放电法制备洋葱状富勒烯	45
2.2.1	水下和液氮电弧放电法	45
2.2.2	有机液体放电法	50
2.3	真空热处理法	53
2.3.1	真空热处理法制备纳米洋葱状富勒烯的 实验原理	53
2.3.2	实验材料	53
2.3.3	实验装置	54
2.3.4	实验步骤	54
2.4	化学气相沉积法	54
2.4.1	化学气相沉积法的实验原理	54
2.4.2	化学气相沉积法的实验装置	55

2.4.3	实验原料	56
2.4.4	实验步骤	56
2.5	射频等离子体法	57
2.5.1	实验原理	57
2.5.2	实验设备	59
2.5.3	实验原料	59
2.5.4	实验步骤	60
	参考文献	61
第3章	液体电弧放电制备纳米洋葱状富勒烯	63
3.1	水下电弧放电制备纳米洋葱状富勒烯	63
3.1.1	水下电弧放电法制备单纯 OLFs 的 过程 and 工艺	63
3.1.2	工艺条件对洋葱状富勒烯的影响	65
3.1.3	水下电弧放电法制备内包金属洋葱状 富勒烯	73
3.2	液氮电弧放电制备碳纳米材料	83
3.2.1	液氮电弧放电制备单壁碳管	83
3.2.2	液氮电弧放电制备一种新型碳纳米 结构——以内包镍的碳纳米囊为 中心的碳纳米角粒子	87
3.3	液苯介质电弧放电制备纳米洋葱状富勒烯	93
3.3.1	场发射扫描电子显微镜分析	94
3.3.2	高分辨率电子显微镜分析	94
3.3.3	X 射线衍射分析	97
3.3.4	液苯介质放电制备纳米洋葱状富勒烯的 影响因素	98
3.3.5	液苯放电生成纳米洋葱状富勒烯的生长 机理探讨	105

3.3.6 制取过程	106
3.4 以其他有机介质放电制备纳米洋葱状富勒烯	116
3.4.1 以环己烷为放电介质制备纳米洋葱状富勒烯	116
3.4.2 以糊精水溶液为放电介质制备纳米洋葱状富勒烯	120
3.4.3 以聚乙二醇水溶液为放电介质制备碳纳米材料	122
3.5 以盐的水溶液为放电介质制备内包金属碳纳米球	129
参考文献	134
第4章 纳米洋葱状富勒烯的生长机理	137
4.1 传统的电弧放电法制备纳米洋葱状富勒烯的生长机理	137
4.2 水下放电法制备纳米洋葱状富勒烯的生长机理	139
4.3 有机液体放电制备纳米洋葱状富勒烯的生长机理	142
4.4 射频等离子体法煤基纳米洋葱状富勒烯的生成机理	143
4.5 模板法制备碳纳米洋葱的生长机理	145
4.6 电子束辐照法制备纳米洋葱状富勒烯的生长机理	146
4.7 CVD 法制备内包金属纳米洋葱状富勒烯的生长机理	147
4.8 真空热处理中纳米洋葱状富勒烯的生长机理	151
参考文献	153

第1章 基础理论

1.1 富勒烯简介

碳原子序号为6,属于元素周期表的第四主族,它能以不同的成键方式,形成结构和性质迥异的同素异形体。金刚石、石墨和无定形碳是人们所熟知的三种以单质形式存在的碳的同素异形体。其中石墨为层状结构,金刚石呈四面体结构,无定形碳是由石墨层状结构的分子碎片相互大致平行地堆积,间或有碳按四面体成键方式相互键联而成的无序结构,其存在形式有焦炭、木炭、炭黑、玻璃炭等。因此有人推测,E元素的纳米颗粒将具有更丰富的结构和性质。

1.1.1 C_{60} 的发现和结构

1970年,日本学者大泽映二在日文杂志《化学》上发表的“非苯系芳烃化学——超芳香族”一文中提出:碳原子如果 sp^2 杂化键合可形成球形分子,并在当时就准确画出了 C_{60} 图形^[1]。1984年,爱克森(Exxon)石油公司一个小组在研究碳团簇时认为,当 $1 \leq n \leq 30$ 时,碳团簇 C_n 都是存在的,而当 $30 \leq n \leq 90$ 时,只有 n 为偶数的碳团簇 C_n 才是稳定的。一年之后,英国 Sussex 大学的 Kroto 教授到美国 Rice 大学与 Curl 和 Smalley 进行合作研究,利用激光蒸发团簇束的实验设备来制备碳团簇。在对合成的碳团簇进行质谱分析时,发现在碳团簇的质谱图上质量数为720的地方存在一个强峰,其强度为其他峰强度的30倍^[2],说明有60个原子的碳团簇存在。然而60个碳原子在空间如何排列成一个大分子,并且使其具有最小的能量、最稳定的结构呢?他们在对实验结果进行反

复论证和分析后,受到建筑师 Buckminsterfuller1965—1967 年在蒙特利尔万国博览会上使用五边形和六边形建造薄壳圆穹顶的启发,提出了由 60 个碳原子组成的具有类似于足球形状的截顶 20 面体的完美对称性的新结构。在这个结构中,60 个碳原子位于此 32 面体的 60 个顶点上。在此笼状结构中,碳原子没有悬键,各个原子成键情况完全相同。随后的一系列实验证实了这些设想。因此,将 C_{60} 分子以及具有相似结构的这一类物质(如 C_{36} 、 C_{70} 、 C_{84} 等)命名为富勒烯(Fullerene)或笼碳。这一发现为碳科学开辟了全新的研究领域,引起了科学家们的极大兴趣,并掀起了一股富勒烯的研究热潮^[3-6]。三位教授因在这一领域的突出贡献而获得了 1996 年的诺贝尔化学奖。1990 年,德国的 Kratschmer 等人采用电弧蒸发石墨电极的方法成功地实现了 C_{60} 的大量制备,从而进一步推动了富勒烯研究的深入开展^[7]。

C_{60} 的几何描述:一种呈截顶正 20 面体的几何球形芳香分子,由 12 个正五边形和 20 个正六边形镶嵌而成,具有 32 个面和 60 个连接点的球形分子,直径约为 0.7nm。在 C_{60} 中,碳原子价都是饱和的,以 2 个单键和 1 个双键彼此相连,整个分子具有芳香性。 C_{60} 分子对称性很高,仅次于球对称。通过每个顶点存在 5 次对称轴,每个顶点为 2 个正六边形和 1 个五边形的聚合点。两者的内角分别为 120° 和 108° 。 C_{60} 分子中的每个碳原子都处于等价位置,如图 1-1 所示。

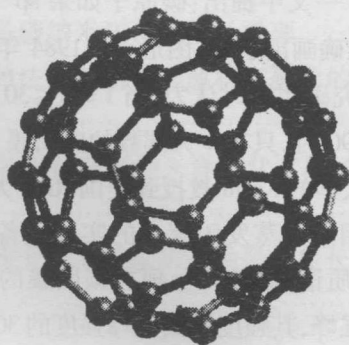


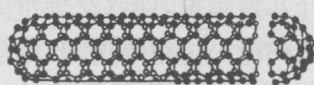
图 1-1 C_{60} 分子结构模型

除 C_{60} 外,还有 C_{70} , C_{84} , $\dots$, C_{540} 等,其中 C_{70} 具有 25 个六边形,形似橄榄球。

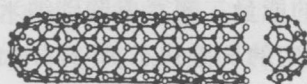
1.1.2 碳纳米管的发现和结构

继 1990 年 C_{60} 批量合成后,1991 年,日本的饭岛用高分辨透射电子显微镜观察电弧放电阴极沉积物时,发现阴极炭黑中含有一些针状物,由直径为 $4 \sim 30\text{nm}$ 、长约 $1\mu\text{m}$ 、 $2 \sim 50$ 个同心管构成。这种新石墨结构中最迷人的是长形中空纤维比以前看到的更细小、更完整。这就是今天被广泛关注的碳纳米管。该结果发表在《自然》杂志上^[8]。碳纳米管是继发现 C_{60} 以来碳化学领域的又一重大发现。

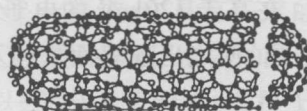
碳纳米管是指由碳原子组成的圆柱状分子,基本上可以认为是由石墨层卷成的圆柱体。碳纳米管包括单壁碳纳米管和多壁碳纳米管。单壁碳纳米管直径最小为 0.33nm ,根据碳纳米管中碳六边形沿轴向的不同取向可以将其分成锯齿型、扶手椅型和螺旋型三种(图 1-2)。多壁碳纳米管是由几个到几十个单壁纳米管同轴构成(图 1-3),相邻的同轴空心管间距约为 0.34nm ,与石墨的 $\{002\}$ 面间距相当。其外径一般为几纳米至几十纳米,内径为 0.5nm 至几纳米,长度为几微米至几十微米,甚至几毫米。



扶手椅型碳纳米管 $(n,n) \theta=30^\circ$



锯齿型碳纳米管 $(n,0) \theta=0^\circ$



螺旋型碳纳米管 $(n,m) 0^\circ < \theta < 30^\circ$

图 1-2 单壁碳纳米管的结构示意图

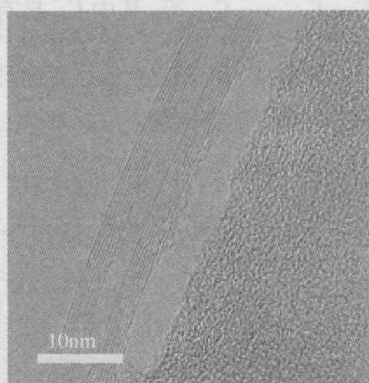


图 1-3 多壁碳纳米管的形貌

碳纳米管与金刚石相似,处于亚稳态,即热力学不稳定而动力学稳定的状态。碳纳米管可看成是由一长方形的石墨烯沿一条边的方向卷起直至另两个边完全对接而成。孤立的石墨烯片在其边缘由于存在大量的悬键,能量较高而不稳定。将石墨烯卷成管形可消除两边的悬键,由于悬键的减少,系统总能量也相应降低。因此碳纳米管的能量低于相应的石墨烯,这就是碳纳米管在自然界中可存在的原因。另外,将石墨烯卷起形成碳纳米管必将改变石墨烯上碳—碳网格的完美拓扑几何构型,即改变键角引入应力能。应力能的大小随碳纳米管的直径减小呈指数增加,最终将超出由于减少孤立石墨烯片边缘上悬键所带来的能量降低,相应地,碳纳米管的能量也就高出石墨烯片的能量。随着单壁碳纳米管直径变大,曲率变小,能量也逐渐趋于稳定的石墨状态,即直径大于 1.8 nm 的碳纳米管,碳原子的能量基本接近于石墨片层的能量。在电子束辐照下,单壁碳纳米管不稳定。在高于 120keV 的电子辐照时,电子可将碳原子从碳纳米管表面打出,使之出现表面重构及结构变化。碳纳米管表面失去一个碳原子后,会在管壁上出现一空位,空位扩大以后就形成空洞,出现了缺陷而产生悬键,使碳纳米管在能量上不稳定,管壁连续失去碳原子以后,碳纳米管可变得很不稳定而出现原子重

整,通过产生收缩来消除空洞^[9]。

1.1.3 碳纳米管的制备方法^[10]

碳纳米管主要制备方法有电弧法、热解法和激光蒸发法。其中电弧法与 Wolfgang - Kratschmer 法制备富勒烯类似,在惰性气体气氛中,两根石墨电极直流放电,阴极上产生碳纳米管。热解法就是采用过渡金属作催化剂,在 700 ~ 1600K 的条件下,通过碳氢化合物的分解得到碳纳米管。激光刻蚀法采用激光刻蚀高温炉中的石墨靶子,碳纳米管就存在于惰性气体夹带的石墨蒸发产物中。碳纳米管的形成过程就是游离态的碳原子或者碳原子团发生重新排布的过程。制备 SWNT 时,必须添加一定数量的催化剂,如过渡元素(Ni、Co、Fe 等)或者镧系元素(Ld、Nd、La、Y 等),或者它们的混合物,这是制备 SWNT 与 MWNT 的主要差异。催化剂在 SWNT 的生长过程中,能够降低弯曲应力,促进碳原子排列整齐并且阻止 SWNT 两端的富勒烯分子的形成。得到的碳纳米管的直径和直径分布主要取决于制备方法、催化剂种类、生长温度等反应条件。

1.1.4 碳纳米管的性能和应用^[10]

碳纳米管的导电性质与其结构密切相关,由碳纳米管的结构参数不同可以是金属性的、半导体性的。这个结果已经通过扫描隧道电子显微镜(STM)的观察证实。电子能带结构比较特殊,波矢被限定于轴向,在小直径的碳纳米管中量子效应尤为明显,实验中已经发现 SWNT 是真正的量子导线。与此同时,通过理论计算表明,如果把一根具有金属性的 SWNT 和一根具有半导体性的 SWNT 连接,可以形成全碳的 SWNT 杂化结,它具有一定的半导体特性,可以用作纳米级热敏电阻和光激发或电压激发的电子开关,可能用于微电子器件,而解决当前以硅为基础的电子装置微型化过程的器件中发热限制。

碳纳米管具有特别的场发射性能,可以用作电子枪,具有尺寸小、

发射电压低、发射密度大、稳定性高、不需要加热和高真空等优点,可以应用于平板显示器中。

石墨烯平面中碳—碳键是自然界中已知的最强的化学键之一,石墨中 C_{11} 的弹性常数达 1060 GPa。碳纳米管的结构是比较完整的石墨烯网格,而且由于缺陷很少,SWNT 的强度应该接近于碳—碳键强度。理论计算表明,SWNT 的弹性模量与其直径以及螺旋角无关,弹性模量和剪切模量与金刚石相当,强度可以达到 1.0 TPa 以上。其强度大约为钢的 100 倍,而密度却只有钢的 1/6。在一定的温度范围内,用透射电子显微镜(TEM)测量碳纳米管自由尖端热振动,得到它的振动频率来大致估计它们的弹性模量,结果碳纳米管的弹性模量要大于 1 TPa,超过石墨基平面的值。同时,实验观察也表明 SWNT 具有一定柔韧性,这表明它们能够在大的应力下不发生脆性断裂。此外,SWNT 具有直径小、长径比大的特点,因此可以作为超级纤维,用于高级复合材料的增强体或者形成轻质、高强的绳索,可能用于航空航天及其他高技术领域。

通过对 SWNT 的吸氢过程研究发现^[10],氢可能以固体形式填充到 SWNT 的管体内部以及 SWNT 束之间的孔隙,因此 SWNT 具有极佳的储氢能力。推测 SWNT 的储氢量可达 10% (重量比),因此可以用作储氢材料。为了使 SWNT 能够储氢,美国能源部(DOE)在储氢计划中制订的可商业使用、可以重复使用的氢吸附标准为 6.5% (存储的氢重量占整个系统的百分比)或者体积密度为 63 kg H_2/m^3 。氢分子吸附在纯 SWNT、MWNT 和碱金属掺杂 SWNT 中,极大地刺激了对碳纳米材料储氢性能的理论 and 实验研究,经济、安全的氢存储介质是氢燃料交通系统的关键部分。

1.2 纳米洋葱状富勒烯的发现与结构

NOLFs 的偶然发现与碳纳米管有着相似的经历。早在 1980 年, Iijima 教授用高分辨透射显微镜(HRTEM)研究电弧放电法制得碳膜

时,观察到了间距约为 0.34nm 的同心圆环,并指出了最内层直径约为 0.71nm,这显然就是通过片层石墨的弯曲和封闭产生的 NOLFs,但由于当时 C_{60} 还未被表征,此工作未受到重视^[11]。1991 年,饭岛在《自然》杂志上报道发现了碳纳米管之际,莫斯科化学物理学院的研究人员几乎同时独立发现了长径比较小的碳纳米管。当时研究人员将这种形状的碳纳米管称为“桶烯”。这种结构实际上就是现在的准 NOLFs,但并未引起世人的注意。

1992 年,在瑞士工作的巴西电镜专家 D. Ugarte 在研究电子束辐照对内包金和氧化镧的纳米微粒的影响时,发现辐照可以使金纳米微粒从碳纳米微粒中移出,同时诱导纳米微粒从平面转变为球状,接着,他用纯石墨放电得到的烟灰重复了这个实验,这次使他确信的是:在电子束辐照下,碳纳米管和碳纳米微粒可以转化为准球状的同心壳层富勒烯(图 1-4),该研究成果发表于《自然》杂志上^[12],在这篇文章中首次使用了“碳洋葱”(Carbon Onion)这个概念。

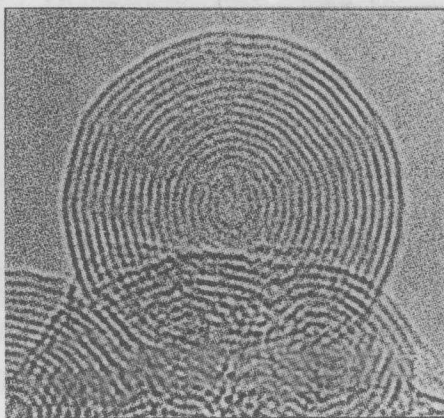


图 1-4 理想 NOLFs 的形貌

1995 年,Xu 和 Tanaka 同样应用 HRTEM,通过较低能量的电子束辐照,在金属纳米微粒 Al、Pt、Au 的诱发下,使非晶碳膜转变为洋葱富勒烯^[13]。继 C_{60} 和碳纳米管之后,NOLFs 的发现又在科学界引起了极

大轰动。

NOLF_s的理想模型是由若干碳原子同心壳层组成的较大的原子团簇,最内层由 60 个碳原子组成,第二层、第三层、第四层等以 $60n^2$ 的数量递增,因此,前五层碳原子数分别为 C_{60} 、 C_{240} 、 C_{540} 、 C_{960} 、 C_{1500} ,最内层的直径约为 0.7nm,接近于 C_{60} 的直径,层与层间距约为 0.34nm,与石墨的层间距接近(图 1-5)。实际制得的 NOLF_s 可能并不严格符合理想模型,包括准球体和多面体状同心壳层的富勒烯,还包括金属内包的 NOLF_s、金属插层的 NOLF_s、具有不规则结构的各种形状的纳米胶囊以及具有不规则结构的同心壳层富勒烯。所以,广义上,NOLF_s 可以定义为具有同心壳层结构的准球状或多面体状的富勒烯的总称。

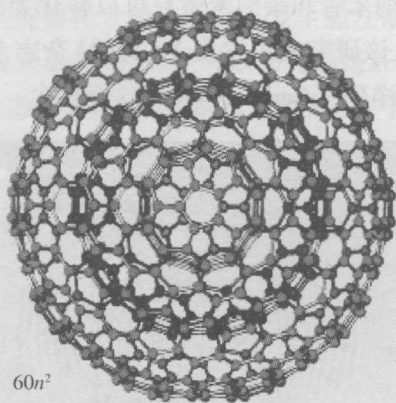


图 1-5 理想纳米洋葱状富勒烯的结构模型

球形 NOLF_s 结构应该是大型团簇中最稳定和能量最低的排列方式,主要基于以下三点:①这种封闭结构使空档键得以消除。②球形结构使石墨片层弯曲产生的应力均匀分布。反之,石墨片层的应力将大量集中于多边形顶或角部。③这种结构使壳与壳之间的范德华力最优化。 C_{240} 和 C_{540} 两个同心壳层之间对 20 面体和笼状结构而言,范德华结合能分别为 -12.3eV 和 -17.7eV,表明球状或笼状结构在能