文章编号： 1007-8827(2004)03-0209-05

纳米金属微粒催化制备的洋葱状富勒烯的结构表征

王晓敏[1]， 许并社[1]， 刘旭光[1]， 市野濑英喜[2]
（1. 太原理工大学 材料科学与工程学院，山西 太原 030024； 2. 东京大学 工学部材料系，日本 东京 113-0033）

摘 要： 采用金属 Cu，Al 微粒/石墨混合材料，用直流电弧放电方法制备了洋葱状富勒烯。对两种产物进行了 XRD、SEM、HRTEM 和 Raman 结构表征。结果表明：两种纳米金属微粒均可催化得到洋葱状富勒烯；所得产物中有单纯洋葱状富勒烯和内包纳米金属微粒洋葱状富勒烯，且石墨化程度都很高；纳米金属微粒尺寸大小不同决定洋葱状富勒烯的直径分布不均匀，从而造成其拉曼谱峰相对于石墨特征峰 1582 cm^{-1} 发生了频移；用汽-液-固(VLS)生长模型描述了洋葱状富勒烯生长机理，解释了汽态碳原子通过在液态催化剂中扩散和析出，逐渐长大成形的现象。

关键词： 洋葱状富勒烯；纳米金属微粒；结构表征；VLS 生长模型
中图分类号： TB 383 TQ 127.1 **文献标识码：** A

1 前言

自 1992 年洋葱状富勒烯(Onion-like Fullerenes，OFs)被发现以来[1]，其研究已成为炭素界以至整个新材料科学研究的新热点[2,3]。OFs 由若干层以 C_{60} 为核心的同心石墨球壳层组成较大的碳原子团簇，最内层有 60 个碳原子，各壳层碳原子数按 $60n^2$ (n 为层数)递增，层间距约为 0.34 nm[4]。由于 OFs 具有介观尺度和奇异的理化性能而被认为极具有理论研究意义和应用价值，预测在能源材料、高性能耐磨材料、复合材料、超导材料、化工材料、信息材料和生物医用材料等领域有着广阔的应用前景[5,6]。

Ugarte 利用 HRTEM 高能电子束照射碳纳米管使其转变成准球状的 OFs[1]，Xu 首次在较低能量电子束辐照和纳米金属微粒的催化作用下使非晶碳转变成了 OFs[7]，Kuznetsov 等用直径 3 nm ~ 6 nm 的超弥散金刚石微粒通过热处理制备了 OFs[8]，Cabioc'h 等采用碳离子束注入法制备出 OFs 及其薄膜[9]。文献中采用的方法虽然都能制备出 OFs，但无法实现宏量制备。为了进一步研究 OFs 形成机理及其各种性能和应用领域，大量合成 OFs 成为当前迫切需要解决的问题。

本研究在纳米金属微粒催化作用下采用直流电弧法制得 OFs，利用各种测试技术和分析手段对得到的 OFs 进行了结构表征，同时对其形成机理进行了初步探讨，为探索其超微结构和物性之间的关系，以及应用提供了实验数据和理论依据。

2 实验部分

样品制备采用直流电弧法。阳极石墨棒的直径为 8 mm，在其中央钻直径为 6 mm 的深孔，填入按一定比例配制的金属微粒(Cu 或 Al)与石墨的混合粉体，在 Ar 保护气体下放电，载气压为 6.33×10^4 Pa，放电电流 150 A，持续放电 20 min。放电过程结束后，收集阴极产物，并对其进行系列测试和分析。

采用 D/max-3CX 射线衍射仪、S-5200 场发射扫描电镜、JEM-2010 透射电镜(加速电压 200 kV，点分辨率 0.19 nm)和 JY-T64000 型拉曼光谱仪(氩离子激光器波长为 488 nm，功率 100 mW)对样品进行形貌观察和结构表征。

3 结果与讨论

3.1 XRD 分析

图 1 为两种不同纳米金属微粒催化制得产物的 X-射线衍射峰，a 谱以 Cu 作为催化剂，b 谱以 Al 作为催化剂。两种样品在 $2\theta = 26°$ 左右均有一衍射峰，即，a 谱 25.9°和 b 谱 26.1°，峰宽和峰强各不相同，这可能是两种产物中结构有序度的差异造成的。通过分析比较两者的峰形可大致判断其石墨结构的优

收稿日期：2004-05-09； 修回日期：2004-07-12
基金项目：国家自然科学基金(90306014，50025103)，中日国际合作项目(50311140138)，山西省自然科学基金(20031021，20031049)
通讯作者：许并社，Tel/Fax：+ 86-351-6010311，E-mail：xubs@public.ty.sx.cn
作者简介：王晓敏(1968-)，女，山西交城人，博士研究生，主要从事炭功能材料的研究。E-mail：xiaomin@sxbys.com.cn

劣，a 谱和 b 谱中的石墨峰，峰形强度尖锐，而半峰宽则狭小，没有发现弥散的峰宽，表明样品中碳原子堆积有序度高[10]。根据特征主峰位置（2θ = 25.9°，26.1°）计算出两样品石墨结构的层间距分别为 0.343 nm和 0.341 nm，比纯石墨（2θ = 26.4°）的 0.336 nm略大，与文献报道的 OFs 的结构是完全相同的[1,3]。

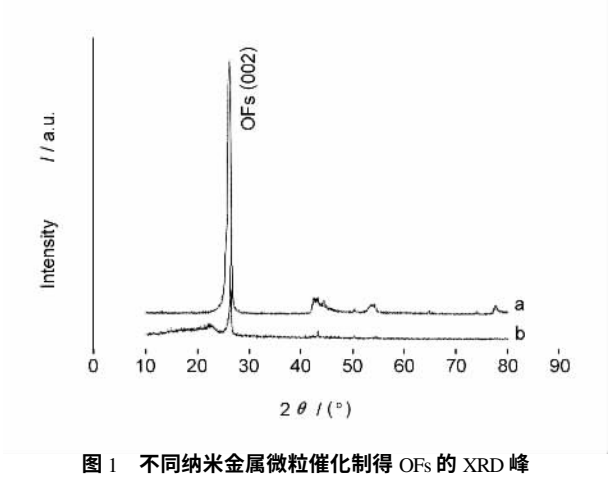

图 1 不同纳米金属微粒催化制得 OFs 的 XRD 峰
(a) Cu 催化剂，(b) Al 催化剂

Fig.1 The XRD spectra of OFs catalysed by the metal nano particles, (a) Cu and (b) Al

3.2 微观形貌分析

图 2 是两种样品的 SEM 照片。从图中可以看出两种产物均为颗粒状，直径大约分布在 10 nm ~ 30 nm范围内，其中以直径 20 nm 的颗粒居多。在纳米 Cu 催化的情况下（图 2a）形成的 OFs，一个接一个成为链状分布，即有‘粘连’现象；而在纳米 Al 作为催化剂时形成的 OFs（图 2b）无粘连现象。

图 3（a，b）为纳米 Cu 微粒催化下生成的 OFs。其中图 3（a）为单纯的 OFs，没有发现 Cu 微粒在其内部存在；图 3（b）为纳米 Cu 微粒被包围在 OFs 中而形成内包纳米金属的 OFs。图 3（c，d）为纳米 Al 微粒催化下得到的 OFs，与纳米 Cu 微粒催化剂结果相似。两种情况下形成的个别单纯 OFs 中存在有核心处不完整结构现象，可称其为中空 OFs，如图 3（c）箭头所示。从图 2、图 3 亦可看出，两种情况下所获产物体积分数的 80 % 以上均为 OFs。由于层数不等，直径分布在一定范围内，这与 SEM 结果一致，测量其层间距为0.343 nm左右，与 XRD 测试结果吻合得较好。OFs 壳层多少不等是由于纳米金属微粒直径大小不同的缘故，一般金属纳米微粒直径大，诱发生成的 OFs 直径就大，这与电子束照射下形成 OFs 的机理相同[2]。通过电镜分析可以得出：采用电弧法分别在纳米金属 Cu 和 Al 微粒催化作用下，都可宏量生成目标产物 OFs，且石墨化程度很高。生成单纯和内包纳米金属微粒两种形态的中空 OFs 与放电过程中纳米金属微粒的比例和反应条件有关[11,12]。

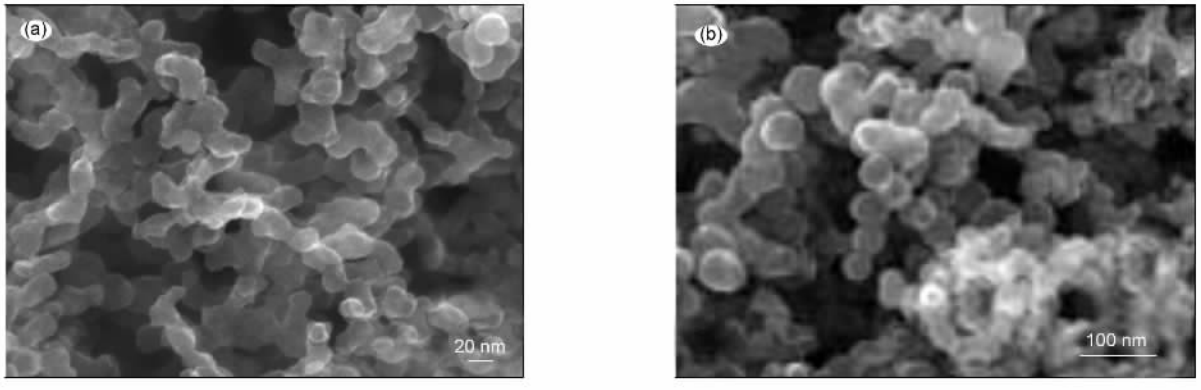

图 2 不同纳米金属微粒催化得到 OFs 的 SEM 像 (a) Cu 为催化剂；(b) Al 为催化剂

Fig.2 The SEM images of OFs catalysed by the metal nano particles (a) Cu and (b) Al

由于高温下 Cu、Al 与碳不易形成碳化物[13]，而且可作为热的载体，通过热运动使其本身和碳原子簇能够更好地相互接触，从而减小气相中的温度梯度，增加阳极芯部的高温区，创造平缓的温度梯度以易于 OFs 的生长[14,15]。

3.3 拉曼散射分析

图 4 是 1 200 cm^{-1} ~ 1 800 cm^{-1} 范围内样品的拉曼散射光谱，a 为 Cu 纳米微粒催化得到的 OFs，拉曼主峰在 1 589 cm^{-1}，b 为纳米 Al 微粒催化得到的 OFs，拉曼主峰在 1 586 cm^{-1}。根据文献[16,17]报道它们对应于石墨的特征峰 1 582 cm^{-1} 的 G 峰。从图中可以明显看出：两样品的拉曼谱峰相似，强度高，峰宽窄，从而证实样品结构的取向好，密度高。根据前面的电镜观察知道样品中主要为OFs，其碳原子

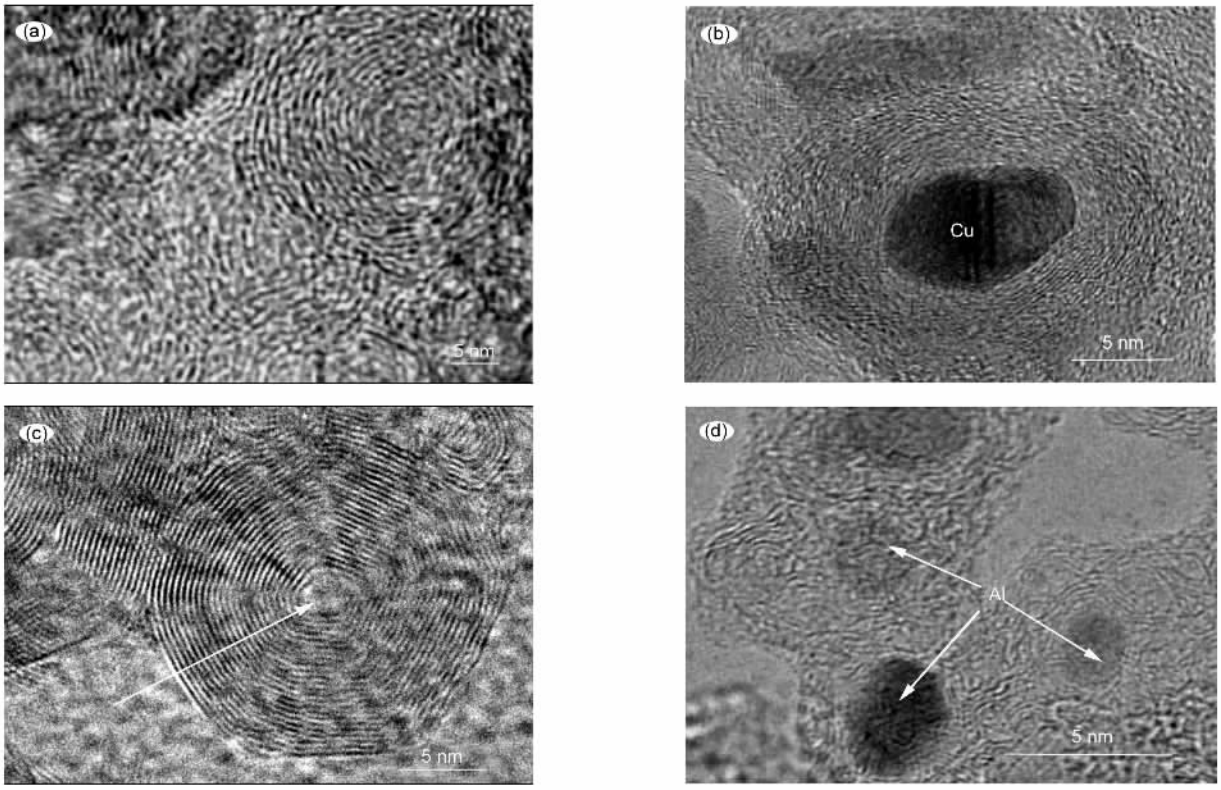

图 3　不同纳米金属微粒催化得到 OFs 的 HRTEM 像

(a)催化剂为纳米 Cu ;(b)纳米 Cu 被 OFs 包围 ;(c)催化剂为纳米 Al ;(d)纳米 Al 被 OFs 包围

Fig.3　The HRTEM images of OFs catalysed by the metal nano particles

(a) Cu ; (b) OFs encapsulating Cu ; (c) Al and (d) OFs encapsulating Al

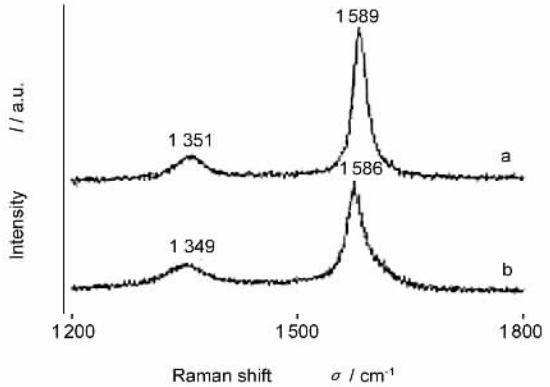

图 4　不同纳米金属微粒催化得到 OFs 的一阶拉曼散射光谱

(a)Cu 作为催化剂 ;(b)Al 作为催化剂

Fig.4　The one-phonon Raman spectra of OFs catalysed by the metal nano particles (a) Cu and (b) Al

构成的卷曲六角网格上碳 – 碳间振动与石墨平面层上的碳 – 碳间振动相似。虽然 OFs 存在不同层上的六角网络格间的螺旋扭转失配[3]，但从每层上来看其对 1 582 cm^{-1} 附近的谱峰是一样的，说明其具有类似石墨碳原子层的化学结构。同时，由于 OFs 的尺寸效应和直径分布不均匀，造成拉曼散射峰相对于 1 582 cm^{-1} 发生频移[18]。

石墨晶体中碳原子层如果弯曲，一定会引起层错或缺陷，破坏碳原子六角网络的完整性，产生 1 346 cm^{-1} 附近的 D 峰[19]。图 4 中，在 1 351 cm^{-1} 和 1 349 cm^{-1} 处有微弱的谱峰，与 G 峰相比几乎不明显，说明两种催化剂制得的 OFs 的结构比较规整。OFs 是由弯曲的六角网格排列的封闭层构成的，其层上任一处六角网格上碳 – 碳间振动都是等价的，不受晶体尺寸的影响，1 354 cm^{-1} 附近的峰强度不明显，这也反映了 OFs 是一种低维材料。

在拉曼测试中，D 峰和 G 峰的积分强度比 I_D/I_G 可以用来衡量所研究的炭材料的有序度和完整性[20]。从表 1 可以看出两样的 I_D/I_G 比值较小，反映其石墨化程度都很高，这与 HRTEM 结果相一致。

3.4　生长机理分析

电弧放电作为一种独立的放电形式，其特征在于低电压、大电流，弧柱区具有非常高的电导率，电

表 1 不同纳米金属微粒催化得到 OFs 的拉曼 I_D/I_G 比值 (a)Cu 催化剂,(b)Al 催化剂

Table 1 I_D/I_G ratio of two products OFs catalysed by the metal nano particles (a) Cu and (b) Al

	a	b
I_D/I_G	0.31	0.24

极和放电通路中发出强烈的光辐射,使阳极石墨连同催化剂熔化甚至汽化。由于 OFs 具有较低的自由焓[21],在反应过程中只要存在可以聚合的碳原子,就有可能形成富勒烯,金属微粒催化剂则可以促成 OFs 的形成[22]。

在电弧放电过程中石墨与金属颗粒处于汽、液、固三相共存状态,遵循汽-液-固(VLS)生长模型可以较为接近地解释金属微粒催化剂对洋葱状富勒烯生成的影响。汽态碳原子沉积在液态催化剂表面,沿催化剂液滴表面扩散,形成一维球面碳五元环或六元环,并不断沿切向和纵向由内向外长大;另一方面,碳原子还可能从以催化剂为溶剂的过饱和液相中不断析出,一个壳层形成后向另一个壳层逐渐过渡生成 OFs。OFs 不仅可以在催化剂外侧或远离催化剂处生成单纯 OFs,也可以沿催化剂表面生长成内包金属 OFs。

纳米金属微粒在高温下起催化作用[23],促进了 OFs 形核机率,从而为宏量制备创造条件。同时纳米金属微粒在汽化形成液态时,可能会由于温度梯度等因素的影响造成粒度的大小不匀[14],碳原子沉积在大小不同液态金属上,造成形成的 OFs 直径分布在一定范围内。

4 结论

在电弧放电过程中,以纳米 Cu 和 Al 微粒作催化剂成功制备出了 OFs。OFs 形貌分为单纯 OFs 和内包纳米金属微粒 OFs,结构具有类似石墨碳原子层的结构且石墨化程度很高。由于金属微粒在催化过程中其直径大小的不同造成 OFs 的尺寸分布不均匀,从而使拉曼谱峰相对于石墨特征峰 1 582 cm^{-1} 发生了频移。利用 VLS 生长模型初步讨论了 OFs 的生长机理,解释了在反应过程中汽态碳原子通过在液态金属催化剂中扩散和析出,逐渐长大形成 OFs 的现象。

参考文献

[1] Ugarte D. Curling and closure of graphitic networks under electron beam irradiation[J]. Nature, 1992, **359**, (6397): 707-709.

[2] Xu B S, Tanaka S I. Formation of giant onion-like fullerenes under Al nanoparticles by electron irradiation[J]. Acta Mater, 1998, **46**: 5249-5251.

[3] Kroto H W. Carbon onions introduce new flavor to fullerene studies [J]. Nature, 1992, **359**: 670-671.

[4] Xu B S, Tanaka S I. Fomation of a new electric material: fullerene/metallic polycrystalline film[J]. Mat Res Soc Symp, 1997, **472**: 179-182.

[5] 闫小琴, 张瑞珍, 卫英慧, 等. 富勒烯制备方法的研究进展[J]. 新型炭材料, 2000, **15**(3): 63-69.
(YAN Xiao-qin, ZHANG Rui-zhen, WEI Ying-hui, *et al*. Research developments of the methods for preparing fullerenes[J]. New Carbon Material, 2000, **15**(3): 63-69.)

[6] 徐正, 徐大鹏. 富勒烯的化学和物理[J]. 新型炭材料, 2001, **16**(4): 79-80.
(XU Zheng, XU Da-peng. Chemistry and physics of fullerene[J]. New Carbon Materials, 2001, **16**(4): 79-80.)

[7] Xu B S, Tanaka S I. Multiple-nuclei onion like fullerenes cultivated by electron beam irradiation[A]. Proc Int Conf ICSE[C]. Cambridge, 1997. 355-359.

[8] Kuznetsov V L, Chuvilin A L, Butenko Y V, *et al*. Onion-like carbon from ultra-disperse diamond[J]. Chem Phys Lett, 1994, **222**: 243.

[9] Cabioc'h T, Thune E, Riviere J P, *et al*. Structure and properties of carbon onion layers deposited onto various substrates[J]. Journal of Applied Physics, 2002, **91**(3): 1560-1567.

[10] Moschel C, Reich A, Jansen M, *et al*. Onion-like marbles and bats: new morphological forms of carbon[J]. Chem Phy Let, 2001, **335**: 9-16.

[11] 章海霞, 王晓敏, 许并社, 等. 电弧法制备洋葱状富勒烯的工艺研究[J]. 新型炭材料, 2004, **19**(1): 61-64.
(ZHANG Hai-xia, WANG Xiao-min, XU Bing-she, *et al*. The preparation of nano-onion-like fullerence by arc discharge[J]. New Carbon Material, 2004, **19**(1): 61-64.)

[12] 雷中兴, 刘静, 王建波, 等. 催化剂结构与形态对碳纳米管生长的影响[J]. 新型炭材料, 2003, **18**(4): 271-276.
(LEI Zhong-xing, LIU Jing, WANG Jian-bo, *et al*. The effects of catalyst structure and morphology on the growth of carbon nanotubes [J]. New Carbon Materials, 2003, **18**(4): 271-276.)

[13] 郑利民, 朱声渊. 简明元素化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 1999. 54.
(ZHENG Li-min, ZHU Sheng-yuan. Concise Elemental Chemistry [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1999. 54.)

[14] Shi Z J, Zhou X H, Jin Z X, *et al*. High yield synthesis and growth mechanism of carbon nanotubes[J]. Solid State Commun, 1996, **97**: 371.

[15] Bethune D S, Johson R D, Salem J R, *et al*. Atoms in carbon cages: the structure and properties of endohedral fullerenes[J]. Nature, 1993, **366**: 123.

[16] Kurti J, Kresse G, Kuzmany H. First-principles calculation of the radial breathing mode of single-wall carbon nanotubes[J]. Phys Rev

B，1998，**58**，R：8869-8872.

[17] Dresselhaus M S，Dresselhaus G，Eklund P C，et al. Carbon nanotubes：many researches have predicted remarkable and unique properties for carbon nanotubes[J]. Physics World，1998，**11**：33.

[18] Liang J E，Ding P，Zhang H R，*et al*. Synthesis and correlation study on the morphology and Raman spectra of CNx nanotubes by thermal decomposition of ferrocene/ethylenediamine[J]. Diamond and Related Materials，2004，**13**：69-73.

[19] Cardona M，Guntherodt G. Light Scatterering in Solids Ⅲ[M]. Berlin：Springer-Verlag，1982.

[20] Hiura H，Ebbesen T W，Tanigaki K，*et al*. Raman studies of carbon nanotubes[J]. Chem Phys Lett，1993，**202**：509.

[21] Bethune D S，Johson R D，Salem J R，*et al*. Atoms in carbon cages：the structure and properties of endohedral fullerenes[J]. Nature，1993，**366**：123.

[22] **许并社，闫小琴，王晓敏，等. 电弧放电中洋葱状富勒烯生成机理的研究[J]. 材料热处理学报，**2001，**22**(4)：9-12.
(XU Bing-she，YAN Xiao-qin，WANG Xiao-min，*et al*. Formation mechanism of nano onion-like fullerenes by arc discharge[J]. Transaction of Material Heat Treatment，2001，**22**(4)：9-12.)

[23] Bertoni G，Cepek C，Romanato F，*et al*. Growth of multi-wall and single-wall carbon nanotubes with in situ high vacuum catalyst deposition[J]. Carbon，2004，**42**：440-443.

Structural characteristics of Onion-Like Fullerenes synthesized by metal nanoparticle catalysis

WANG Xiao-min[1]，　XU Bing-she[1]，　LIU Xu-guang[1]，　Hideki Ichinose[2]

(1. *College of Materials Science and Engineering，Taiyuan University of Technology，Taiyuan*　030024，*China*；
2. *Department of Materials Science，The University of Tokyo，Tokyo*　113-0033，*Japan*)

Abstract：　Onion-like Fullerenes (OFs) were synthesized by an arc-discharge technique，with different metal nanoparticles as catalysts. The microstructure of the products was characterized and analysed by XRD，SEM，HRTEM and Raman spectroscopy. Results indicated that two kinds of OFs can be prepared in the presence of metal nanoparticle catalysts：1) individual OFs and 2) OFs encapsulating metal nanoparticles. The structure of OFs with a high degree of graphitization were shown to be similar to graphite. The diameters of OFs were unevenly distributed because of the effect of the size of the metal nanoparticles，which caused Raman spectra showing a frequency shift. A vapour-liquid-solid growth model was used to explain some experimental phenomena during OF formation.

Keyword：　Onion-like Fullerenes(OFs)；Metal nanoparticles；Characterization；VLS growth model

---

Foundation item：National Natural Science Foundation of China (90306014，50025103)，Joint Project of NSFC and JSPS (50311140138)，Natural Science Fund of Shanxi Province (20031021，20031049)

Corresponding author：XU Bing-she，Tel/Fax：+86-351-6010311，E-mail：xubs@public.ty.sx.cn

Author introduction：WANG Xiao-min(1968-)，female，Ph.D.Student，engaged in the research of new carbon functional materials.
E-mail：xiaomin@sxbys.com.cn

如何写好中英文摘要

1.**文摘应包含正文的要点。一般来说，文摘应包含研究对象(目的)，研究方法(所用的设备、材料)，结果与结论。**
2.**文摘要尽量简短，尽可能删掉课题研究的背景信息。**
3.**文摘中出现的数据应该是最重要、最关键的数据。**
4.**不需要自己标榜自己的研究成果。**
5.**二次文献信息应脱离原文而独立存在，因此文摘中不能出现图表参数。**
6.**文摘中的内容应在正文中出现，文摘不能对原文进行补充和修改。**
7.**文摘中的缩写名称在第一次出现时要有全称。**
8.**文摘句子应尽量简短。**

——摘自“2004 年中国地区美国工程信息公司数据库工作会议资料”