

## CO<sub>2</sub> 激光辐照石墨产生的碳纳米结构

王震遐<sup>a</sup>      余礼平<sup>\*,a</sup>      马余刚<sup>a</sup>      朱志远<sup>a</sup>      何国伟<sup>b</sup>      胡 岗<sup>b</sup>  
陈 一<sup>b</sup>      王绍民<sup>c</sup>      黄富泉<sup>c</sup>      胡来归<sup>c</sup>

(<sup>a</sup> 中国科学院上海原子核研究所 上海 201800)

(<sup>b</sup> 复旦大学材料系 上海 200433)

(<sup>c</sup> 浙江大学物理系 杭州 310028)

**摘要** 用高分辨透射电子显微镜 (HRTEM) 检查连续波 CO<sub>2</sub> 激光束 (波长 10.6 μm, 功率 300 W) 辐照石墨后发现, 不但有通常所见的碳纳米多面体 (polyhedrons), 纳米洋葱 (onions) 和纳米管, 而且也有罕见的腔内充填大小不等空心洋葱 (hollow onions, HOs) 的碳纳米袋 (nano-bags). 同时, 在纳米袋中一些结构相似的碳 HO 聚生成为 HO 团簇. 根据这些团簇的排布情况, 我们认为这种聚生物有可能是 HO 结晶晶格生长的前体 (precursor).

**关键词** 碳纳米结构, CO<sub>2</sub> 激光辐照, 高分辨透射电子显微镜 (HRTEM)

## Production of Carbon Nanostructures by CO<sub>2</sub>-Laser Irradiating Graphite

WANG, Zhen-Xia<sup>a</sup>      YU, Li-Ping<sup>\*,a</sup>      MA, Yu-Gang<sup>a</sup>      ZHU, Zhi-Yuan<sup>a</sup>  
HE, Guo-Wei<sup>b</sup>      HU, Gang<sup>b</sup>      CHEN, Yi<sup>b</sup>  
WANG, Shao-Ming<sup>c</sup>      HUANG, Fu-Quan<sup>c</sup>      HU, Lai-Gui<sup>c</sup>

(<sup>a</sup> Shanghai Institute of Nuclear Research, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800)

(<sup>b</sup> Department of Material, Fudan University, Shanghai 200433)

(<sup>c</sup> Department of Physics, Zhejiang University, Hangzhou 310028)

**Abstract** A continuous-wave (CW) CO<sub>2</sub>-laser with wave length of 10.6 μm has been employed to irradiate graphite targets in air and various carbon nanostructures have been revealed by a high-resolution transmission electron microscope (HRTEM). It was found that not only carbon polyhedrons, onions and nanotubes but also unusual nano-bags filled with hollow-onions of variable diameters were produced, and that some of the similar hollow-onions agglomerated into clusters in which the hollow-onions appear to grow spontaneously. It is proposed that these agglomerated products may be a precursor for hollow-onion crystal lattice growth.

**Key words** carbon nanostructures, CO<sub>2</sub> laser irradiation, HRTEM

用连续波 (continuous-wave, 简称 CW) CO<sub>2</sub> 激光在 Ar 气氛中蒸发掺 Ni/Y 和 Ni/CO 催化剂的石墨柱, 可以生产单壳纳米管 (SWNTs)<sup>[1]</sup>. 本文给出的研究表明, 用连续波 CO<sub>2</sub> 激光在大气中加热石墨不仅可以合成多壳层碳纳米管 (MWNTs), 而且也能产生碳纳米洋葱、纳米柱、套装型多面体, 特别是装

填着纳米棒和空心洋葱的纳米袋 (nano-bags). 就我们所知, 在纯碳纳米结构物中, 除了套装式碳纳米多面体<sup>[2]</sup> 之外, 还有纳米管中装填富勒烯<sup>[3, 4]</sup> 以及碳原子链<sup>[5]</sup> 等结构的发现. 但在任意形状多壳石墨封闭物 (纳米袋) 中包含空心洋葱及其团簇的情况尚未见过先例. 在本文中, 我们特别对这种有趣现象进行

\* E-mail: yulp @sinr.ac.cn

Received December 12, 2001; revised March 1, 2002; accepted April 18, 2002.

中国科学院知识创新工程重要方向项目 (No. 26010031) 资助.

了讨论.

## 1 实验

高纯度(99.995%)石墨片(由无定形碳和极少量晶体石墨小碎片组成)(直径50 mm,厚度5 mm)作靶材料,使用自己研制的快速轴流CO<sub>2</sub>激光器产生的100 W和300 W激光束(波长为10.6 μm)在连续波条件下垂直辐照石墨靶中心部分(束斑直径~1 cm).对300 W激光束实验而言,在辐照过程中激光束在靶表面形成了橘红色的束斑区.由此估计辐照区中心的温度可能在500℃以上,对100 W激光束辐照,温度要更低一些.

辐照后的靶点表面形成凹坑,边缘部分略带浅灰色,估计可能在辐照过程中,束斑周围产生了氧化现象.我们取近坑底部分靶表面材料,研细,置于乙醇溶液中超声处理后,滴于带多孔碳膜的铜网格上制成电镜样品.使用高分辨透射电子显微镜(HRTEM, Philips CM200-FEG型)分析时,电镜在200 kV高压条件下工作.对所有观测的纳米结构产物,均用EDX谱仪(TEM中的附加设备)进行了成分分析,结果没有发现杂质元素存在(未给出能谱),表明均为纯碳结构.

## 2 结果与讨论

TEM观察表明,100 W的激光辐照,由于束斑作用区温度较低,没有引起石墨靶表面层材料结构的显著改变,有一些短程有序区域存在,但具有较完整的碳纳米结构很少.与之形成对照,在300 W激光辐照后则有各种碳纳米结构出现.图1给出了一张典型的TEM照片.可以看出,在图中不仅有碳纳米多面体(用P标示),还有碳洋葱(用O标示)和多壳纳米管.图2给出了一个单独存在的多壳碳纳米管照片.在管子的下部,晶格条纹线相当清晰,线-线之间的距离约0.34 nm,与石墨(002)晶格面间距相当,表明这是一个典型的碳管.可以看出,这个长度/直径比约为10的碳纳米管的显著特点是:由下(图的下方)向(图的上方)上其管壁的晶格结构逐步被扰乱.先是生长良好的平行条纹线,随后这些平行线逐渐被扭曲,并开始出现颗粒状粘附物,最后这些颗粒物越来越多,以致掩盖了晶格线的存在.另外,注意到此管右侧的双壳层小碳管(用t表示)也是很有趣的.看来似乎这个双壳层管是从下部的一个小颗粒

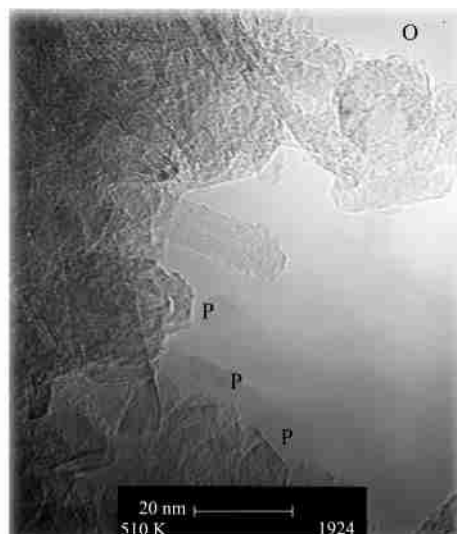


图1 CO<sub>2</sub>激光(连续脉冲)辐照石墨靶表面产生碳纳米结构的HRTEM图像

Figure 1 The HRTEM image of carbon nanostructures produced by continuous CO<sub>2</sub>-laser irradiating graphite surface

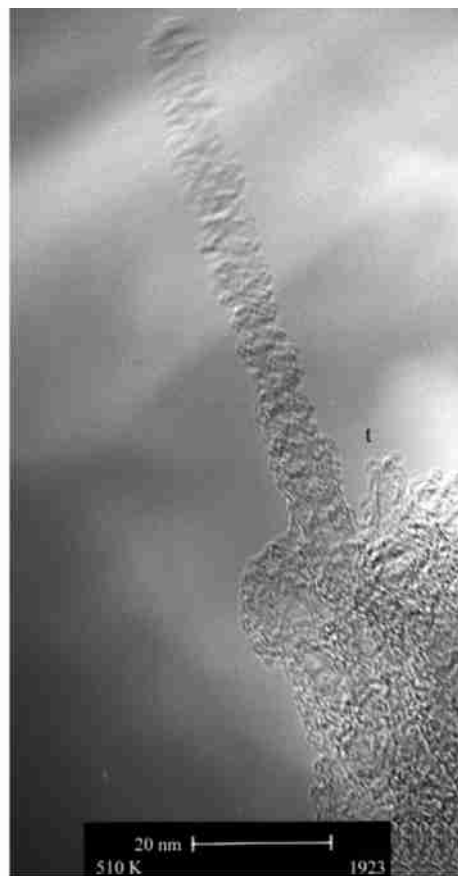


图2 一种具有特征的碳纳米管的典型HRTEM图像  
(实验条件见图1)

Figure 2 The classic HRTEM image of carbon nanotubes with certain characters

Under the same experimental condition shown in Fig. 1

上开始生长的,其壳层生长得十分完好,而且内径约 0.5 nm,与已经报道的结果<sup>[6]</sup>相似,表明它的封闭端可能是 C<sub>36</sub>的一半.

图 3 给出了一个俄罗斯娃娃状的套装多面体碳纳米结构[平行的原子晶格线清晰可见,间距约 0.34 nm,相当于晶体石墨的(002)面间距],它是由 6~7 个具有近于六边形截面的多壳层多面体一个套一个组成的.与以前我们在石墨电弧放电实验中观察到的套装结构<sup>[2]</sup>相比,这个结构具有如下特点:(1)有些多面体的截面已为曲面代替;(2)多面体与多面体之间出现了不少“离壳现象”<sup>[7]</sup>,形成了彼此较复杂的关联.



图 3 一种多面体套装结构的 HRTEM 图像

实验条件见图 1. 图中的箭头标明发生“离壳生长”现象之处

**Figure 3** The HRTEM image of one kind of inter-nested carbon polyhedrons

The same experimental condition shown in Fig. 1, where the arrows marked in the figure show the phenomena of off-shell growing

另外,在样品中我们特别注意到一些罕见的结构,一个典型结构物已在图 4 中给出.由图可以看出,具有不规则外形的袋状物(我们姑且称之为“纳米袋”).其中却包含着很多更小的纳米结构物.诸如多面体,管以及空心洋葱(HO)等结构.

(1) 纳米多面体.在图 4 中用 P 标出 2 个典型的六边形多壳层多面体和一个三角形结构(在图 4 中左侧一个小袋状物体中).左边一个较大的多面体内包含着一些小圆环,它们可能是 HO 结构.最右侧一个多面体中和一个截面为三角形结构中,也明显地有 HO 结构存在.

(2) 纳米管,在图 4 中用 t 标出. t-t 是一个长纳

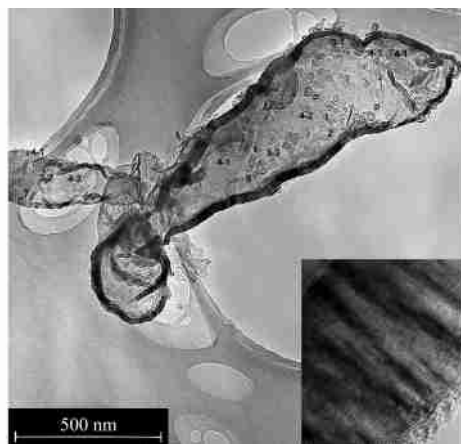


图 4 一种典型的碳纳米袋结构的 TEM 照片

实验条件同图 1. 内插图为袋壁的 HRTEM 像,等距离平行线的间隔为 0.34 nm,相当于石墨晶体(002)面间距,袋中的装填物清晰可见

**Figure 4** The HRTEM image of a classic nanobag structure

Many filled structures in this nanobag can be seen clearly. The image of nanobags wall shown in the inset has a distance of 0.34 nm between every parallel sheets

米管,另外还存在着一些短管.特别要提到的是在大袋状物右侧的纳米管中,似乎包含着富勒烯.在金属催化放电和脉冲激光蒸发情况下,曾发现过这种纳米管-富勒烯装填现象<sup>[3,4]</sup>,我们现在看到的是一种纳米袋-空心洋葱装填,其生长机制可能更加有趣.

(3) 空心洋葱及其聚集.袋的包含物中有不少 HO 存在,特别清楚可见的是一些以大于 C<sub>60</sub>的和巨型富勒烯为基础生长的结构[空心洋葱的最内壳层是一个富勒烯结构,以此为基础发展成空心洋葱],其中可能包括内壳为 C<sub>500</sub>的 HO(直径~21 nm)和更大(C<sub>1500</sub>和 C<sub>6000</sub>等)者.特别有趣的是一些大小相近的上述结构物的聚集现象.在图 5 中我们用 f<sub>2</sub>, f<sub>3</sub>, f<sub>4</sub>, ..表示 2,3,4 等个空心洋葱聚集而成的团簇 f<sub>2</sub>-n (n=1,2,3),其中的 n 表示不同数目 HO 的 3 种排布方式.可看到 f<sub>2</sub>和 f<sub>3</sub>具有一维链和二维平面排布特点.特别有趣的是, f<sub>6</sub>-2 和 f<sub>7</sub>-2 看来也是二维平面排列,若从分子晶体的一个单层来考虑,显然可看出它们具有向斜方六面体(rhombohedral)相发展的趋向.另外,从 f<sub>3</sub>-3 来看,这种排列也有可能发展成正交晶相(orthorhombic phase).已知,关于斜方六面体和正交体的 C<sub>60</sub>分子结晶已有不少研究<sup>[8,9]</sup>,但是对空心洋葱(可以视为分子)的结晶问题尚未见到过报道.在我们实验中所看到的这种空心洋葱带有晶格结构特征的聚集现象,是一个值得注意的有趣问题.

当然,对多壳层结构而言,在结构上全同的“分子”群体的出现几率是很小的,因此完美的晶体结构看来不太可能实现.但是,在结构相近的“分子”之间弱相互作用力(如 van der Waals 力或氢键力)的支配下,长程有序组装的出现也许是可能的<sup>[10]</sup>.









$f_n \backslash n$	1	2	3
$f_2$	$\infty$	—	—
$f_3$			
$f_4$			
$f_6$	—		—
$f_7$	—		—

图5 聚集构型

Figure 5 Possible modes for the agglomeration of carbon hollow onions

我们知道,在短脉冲(fs)辐照石墨时,大量和迅速的能量转移,足以使碳原子断键并可能把辐照的表面层熔化,从而在很短时间内产生高度荷能的熔融的“碳浆(carbon puddle)”,随后在退火过程中形成可能的纳米结构<sup>[11]</sup>.具有波长为 10.6  $\mu\text{m}$  连续波  $\text{CO}_2$  激光(在空气中)辐照情况下,在石墨靶上可以形成一个炽热的表面层,并不断对表面层外侧的空气加热,防止表层等离子(或热反应)区的快速冷却.这种激光-石墨-空气-等离子体相互作用的维持,可能是产生上述所见到的碳纳米结构的合适条件.

### 3 结论

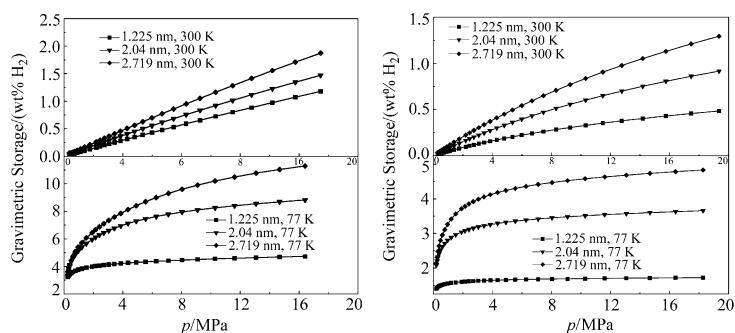
(1) 在我们的实验条件下,CW- $\text{CO}_2$  激光辐照石墨靶表面层材料中,有诸如碳纳米多面体和纳米管,特别是碳纳米袋生成.就我们所知,这种装填着大小不等的碳空心洋葱(HO)及其小团簇的纳米袋,是第一次报道.

(2) 根据实验观察到的 HO 团簇的排布情况,我们认为它们有可能成为 HO 团簇晶格形成的前体(precursors).

### References

- Maser, W. K.; Munoz, E.; Benito, A. M.; Martinez, M. T.; De La Fuente, G. F.; Maniette, Y.; Anglaret, E.; Sanvajol, J.-L. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 292, 587.
- Wang, Z.-X.; Zhu, F.-Y.; Wang, W.-M.; Xu, X.-J.; Ruan, M.-L. *Acta Phys. Sinica* **1998**, 47, 960 (in Chinese).  
(王震遐, 朱福英, 王玟珉, 许浔江, 阮美龄, 物理学报, **1998**, 47, 960.)
- Sloan, J.; Dunin-Borkowski, R. E.; Hutchison, J. L.; Coleman, K. S.; Clifford, W. V.; Claridge, J. B.; York, A. P. E.; Bailey, S. R.; Xu, C.-G.; Brown, G.; Friedrichs, S.; Green, M. L. H. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, 316, 191.
- Bandow, S.; Takizawa, M.; Hirahara, K.; Yudasaka, M.; Iijima, S. *Chem. Phys. Lett.* **2001**, 337, 48.
- Wang, Z.-X.; Ke, X.-Z.; Zhu, Z.-Y.; Zhang, F.-S. *Phys. Rev.* **2000**, B61, 2472.
- Sun, L.-F.; Xie, S.-S.; Liu, W.; Zhou, W.-Y.; Liu, Z.-Q.; Tang, D.-S.; Wang, G.; Qian, L.-X. *Nature* **2000**, 403, 384.
- Wang, Z.-X.; Yang, J.-Q.; Wang, W.-M.; Yu, G.-Q.; Ruan, M.-L. *Acta Chim. Sinica* **1999**, 57(3), 383 (in Chinese).  
(王震遐, 杨锦晴, 王玟珉, 俞国庆, 阮美玲, 化学学报, **1999**, 57(3), 383.)
- Xu, C.-H.; Scuseria, G. E. *Phys. Rev. Lett.* **1995**, 74, 274.
- Nunez-regueiro, M.; Marques, L.; Hodeau, J.-L.; Berthou, Q.; Perroux, M. *Phys. Rev. Lett.* **1995**, 74, 278.
- Sakamoto, Y.; Kaneda, M.; Terasaki, O.; Zhao, Q.-Y.; Kim, J. M.; Stucky, G.; Shin, H. J.; Ryoo, R. *Nature* **2000**, 408, 449.
- Scott, C. D.; Arepalli, S.; Nikolaev, P.; Smalley, R. E. *Appl. Phys.* **2001**, A72, 573.

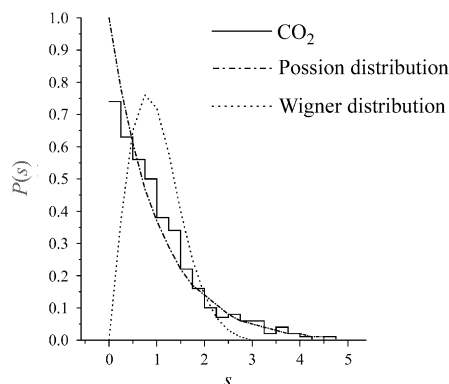
### A Density Functional Study of Hydrogen Adsorption in Single-Walled Carbon Nanotube Arrays



ZHANG, Xian-Ren; WANG, Wen-Chuan  
*Acta Chimica Sinica* **2002**, 60(8), 1396

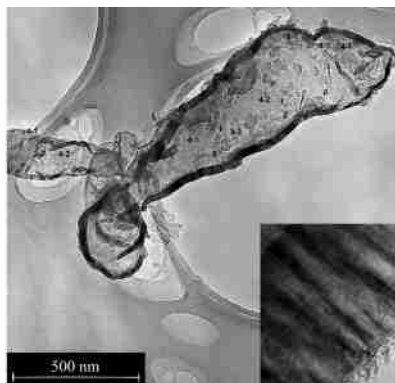
Simulated gravimetric storage density of hydrogen both inside tubes (left) and in the interstitial pores (right) of SWNT array with different nanotube diameters at different temperatures.

### Assignment and Statistical Distribution of the Highly Excited Vibrational Energy Levels of CO<sub>2</sub>



ZHOU, Yan-Zi; XIE, Dai-Qian; LU, Yur-Hui  
*Acta Chimica Sinica* **2002**, 60(8), 1405

### Production of Carbon Nanostructures by CO<sub>2</sub>-Laser Irradiating Graphite



WANG, Zhen-Xia; YU, Li-Ping; MA, Yur-Gang; ZHU, Zhi-Yuan; HE, Guo-Wei; HU, Gang; CHEN, Yi; WANG, Shao-Ming; HUANG, Fu-Quan; HU, Lai-Gui  
*Acta Chimica Sinica* **2002**, 60(8), 1411

Nanobags are synthesized by continuous-wave (CW) CO<sub>2</sub>-laser irradiation on graphite targets in air. The unusual nanobags are filled with hollow onions (HOs) of variable diameters, and some of the similar HOs are coalesced into clusters which may be a precursor for HOs crystal lattice growth.