

文章编号: 1007-8827 (2005) 04-0355-05

# 乙炔催化裂解制备碳纳米带及其结构表征

郑瑞廷, 程国安, 赵 勇, 刘华平, 梁昌林

(北京师范大学材料科学与工程系 射线束技术与材料改性教育部重点实验室, 北京市辐射中心, 北京 100875)

**摘 要:** 以乙炔 ( $C_2H_2$ ) 为碳源, 铁为催化剂, 通过化学气相沉积技术在单晶硅衬底上制备了碳纳米带。采用场发射 SEM、TEM、激光 Raman 光谱等先进分析手段对其形态和结构进行了表征。研究发现: 碳纳米带是一种准二维材料, 厚度约 30 nm, 宽度在几百纳米, 长度在 100  $\mu m$  量级。碳纳米带的碳层沿着与其生长轴方向一致的 (002) 晶向排列, 碳层的边缘都弯曲折叠成封闭结构。碳纳米带中碳层的排列不很平直, 其中存在大量的层错。由此认为碳纳米带可用于能源等领域。

**关键词:** 化学气相沉积; 碳纳米带; 微观结构

**关键词:** TB 383 文献标识码: A

## 1 前言

自 1985 年 H. W. Kroto<sup>[1]</sup>发现碳的又一种新的同素异形体—富勒烯, 1991 年日本 NEC 公司电镜专家 S. Iijima<sup>[2]</sup>发现了碳纳米管以来, 在全世界掀起了一股碳纳米材料研究热。通过热解有机化合物所获碳沉积物的形态多种多样, 有薄片状、盘状、管状、尖锥状、球状以及蚯蚓状等。目前已有大量的文献<sup>[3-12]</sup>对于这些炭材料的形态、结构和形成机制进行了报道, 其中以碳纳米管为最。但是对于碳纳米带 (Carbon nanoribbons) 这样具有新颖结构的炭材料的相关报道和研究则很少。在 20 世纪 70 年代, H. P. Boehm<sup>[13]</sup>以  $Fe(CO)_5$  为前驱, 通过催化裂解 CO 制备碳纤维时, 就曾经获得过这种带状材料, 只是由于分析手段所限, 对其结构未能进行深入地分析。H. Murayama<sup>[14]</sup>在 1990 年采用同样的方法获得了碳纳米带, 他采用 1 l 的 CO 和  $H_2$  的混合气体加入体积分数为 0.8% 的  $Fe(CO)_5$  后, 在炉温为 700 的退火炉中再次获得了这种带状材料, 而且对其结构和生长模式进行了研究。此后 Y. Soneda 等也报道发现了这种结构<sup>[15]</sup>, 只是他们采用的催化剂是不锈钢板。不过他们对该材料并未进行深入的分析。到目前为止, 碳纳米带的发现都是在热解 CO 制备丝状碳的过程中发现的。由于制备条件苛刻, 所以报道很少, 研究也不够系统深入。

本研究利用 CVD 法, 以铁为催化剂, 乙炔为碳源, 通过催化裂解在单晶硅衬底上制备出了碳纳米带薄膜, 对碳纳米带的结构和形态进行了系统地研究, 并对其可能的应用进行了探讨。

## 2 实验

采用 n 型硅 111 晶向抛光片 (电阻率为  $4 \cdot cm \sim 4.8 \cdot cm$ ) 为衬底。硅片经超声波振荡清洗后, 利用磁过滤 MEVVA 源弧离子镀设备, 在硅片表面上沉积一层 5 nm 的铁作为催化剂。沉积铁之前, 先对硅表面进行离子轰击以清洁表面。碳纳米带的生长在 ZKL-2F 型自动控温扩散炉中进行。

将准备好的硅片放入石英舟, 把石英舟置于炉中石英管的中间位置, 密封后升温, 同时通入氮气以排出空气, 当温度达到 580 后通入氢气, 并恒温 30 min 以对铁膜进行充分还原。还原后再将温度升高到 750, 通入 100 mL/min 氮气对铁膜刻蚀 15 min。刻蚀后按 75:400 的体积比通入乙炔和氢气进行碳纳米带的生长。生长 60 min 以后, 停止通乙炔, 同时切断电流, 等扩散炉冷却到室温以后取出硅片。研究采用的乙炔气体纯度为 99.5%, 氢气和氮气纯度均为 99.9%, 作为刻蚀剂的氨气纯度为 99.99%。

收稿日期: 2005-11-04; 修回日期: 2005-11-20

基金项目: 国家自然科学基金 (10275005), 北京市科技园萌芽计划和北京市优秀人才计划支持。

作者简介: 郑瑞廷 (1973-), 男, 浙江黄岩人, 工学博士, 副研究员, 主要从事纳米材料研究。

Tel: +86-10-62205403, E-mail: rtzheng@brc.bnu.edu.cn

采用菲利普 XL 30S - FEG 场发射扫描电子显微镜对生长有碳纳米带的样品进行了观察分析。该电镜放大倍率高达 80 万倍,可以观察到材料表面的纳米级细微结构。采用 JEOL JEM - 2010 高分辨透射电子显微镜对碳纳米带的晶体结构进行了显微分析。采用 Jobin Yvon-spex T6400 显微拉曼光谱仪测量碳纳米带的拉曼散射光谱,光谱仪所用激发光源为 532 nm 的 He-Ne 激光线,激光器输出功率约为 70 mW,扫描时间为 160 s,在不加检偏器的情况下沿背散射方向收集散射光。实验时,先扫描样品的全谱,然后按需要加长积分时间,扫描体现碳纳米带特征的谱线。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 碳纳米带的表现形貌

图 1 是采用场发射扫描电镜观察到的试样表现形貌。试样表面覆盖了大量的带状结构,带的宽窄不同,形态各异,缠绕在一起。在许多带的端部存在发亮的颗粒,能谱分析表明:这些带状物质的组成元素是碳,而顶端发亮颗粒的组成元素除了碳还有铁和氧。铁的存在说明该发亮颗粒是催化剂,而氧是由于样品长时间放置在空气环境中,催化剂颗粒氧化带来的。从碳纳米带的形态、催化剂的位置来看,碳纳米带可能是以类似于碳纳米管的顶端生长模式生长的<sup>[16]</sup>。

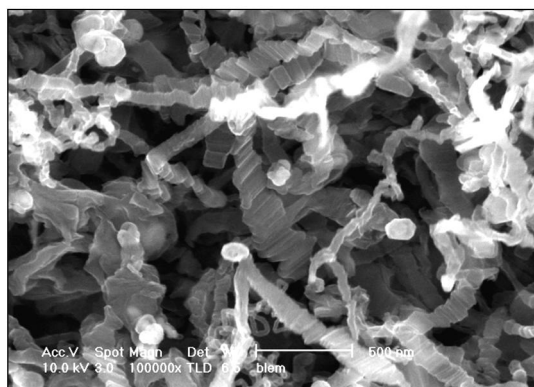


图 1 硅片表面生长的炭材料的表现形貌

Fig 1 The appearance of aggregated ribbon-like carbon materials grown on the silicon wafer

为了更加清晰地了解这种带状材料的形貌,对上述材料的局部细节进行了进一步的观察。图 2 是典型的带状物质的场发射 SEM 像。从图 2(a)中可以看出:这些带状物质是一种准二维材料,厚约 30 nm,宽几百纳米。长度不等但是都在 100  $\mu\text{m}$  量级。这种材料在宽度方向比较平直,但在长度方向上却经常发生弯折。图 2(b)是该碳纳米带的局部放大像,可以清楚的看到该碳纳米带的表面具有垂直于其长度方向的纹理,类似于一种“搓板”状的结构。而其宽度沿着其长度方向变化较大,没有固定的规律。碳纳米带的边缘光滑,而且比中间略宽,类似于一种镶边结构。

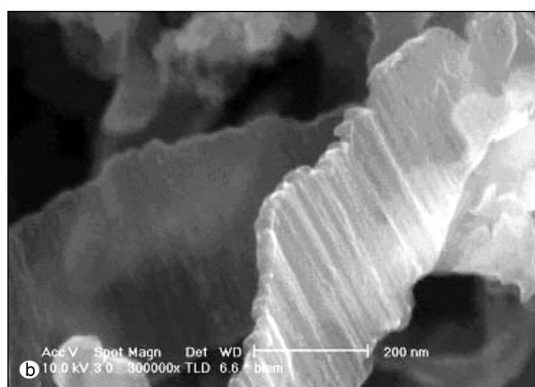
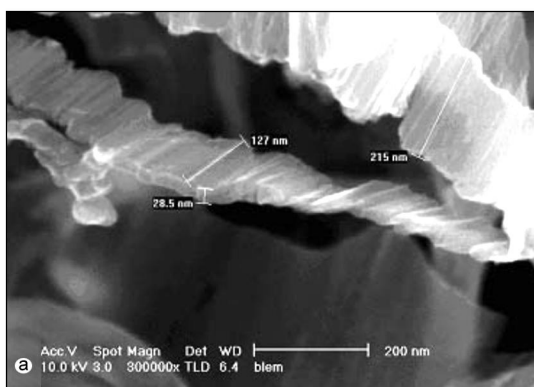


图 2 典型碳纳米带的场发射 SEM 像 (a)碳纳米带的尺寸, (b)碳纳米带的表面形貌

Fig 2 The FESEM images of carbon nanoribbons (a) The size of carbon nanoribbons, (b) the surface morphologies of carbon nanoribbons

#### 3.2 碳纳米带的晶体结构

图 3 是碳纳米带的高分辨 TEM 像,其中右上角是其衍射斑。如图 3 所示:这种碳纳米带并非类似于碳纳米管的中空结构,而是实心的。在碳纳米带上碳层具有统一的排列,即沿着垂直于碳纳米带的

生长轴方向层叠。在扫描电镜中,碳纳米带上垂直于其长度方向的纹理大致来源于此。碳纳米带的边缘基本上是一种褶边结构,每几层碳层的边缘都弯曲折叠成封闭结构。这就是在扫描电镜中看到镶边结构的原因。在碳纳米带的表面沉积有一些无定形

炭,所以在高分辨相下,碳带表面有很多凹凸不平的地方,碳层也是时断时续。另外从图 3 中也可以看出:碳层的排列并不平直,碳层之间存在很小的偏转角。碳纳米带的晶体结构中存在的少量层错造成了碳层的不连续,有序排列的碳层被那些不连续点分割成许多尺寸在几十纳米量级的有序微晶区。

在碳纳米带的电子衍射花样(图 3 右上角)中,可以看到(100)和(110)衍射环以及(002)、(004)衍射斑。衍射环的存在说明这是一种纳米多晶结构,而(002)衍射斑的位向与碳纳米带的生长轴方向相一致则说明这种碳纳米带是沿着垂直于其碳层的(002)方向生长的。(004)衍射斑不大清楚,但是(002)衍射斑展宽成半月形的衍射弧。这说明该材料中存在类似多晶织构的结构,反应出碳纳米带中(002)碳层平面的取向出现了一定的松弛,这点在高分辨 TEM 照片上可以清楚看到。

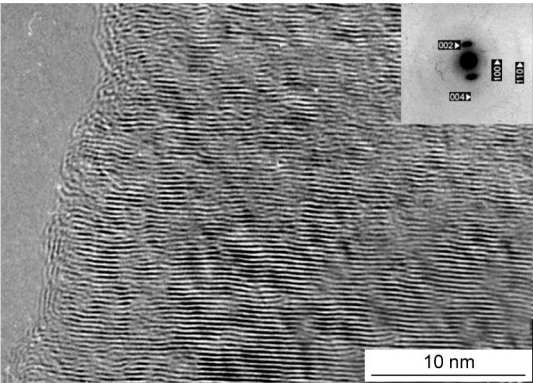


图 3 碳纳米带的高分辨 TEM 像及其衍射斑  
Fig 3 The HRTEM image and diffraction pattern of carbon nanoribbons

3.3 碳纳米带的 Raman 光谱

Raman 光谱是表征炭材料(如高取向热解石墨、热解石墨、无定形炭、碳纳米管等)的有利手段。由于拉曼光谱可以无损检测炭材料的结构信息,在此笔者对碳纳米带进行了拉曼光谱的研究,探讨其特征峰,并与其他炭材料进行对比。碳纳米带的拉曼光谱如图 4 所示。所有拉曼谱线的光谱参数都是用洛伦兹线型以最小二乘法拟合得到的,结果列在表 1 中。

从图 4 中可以看出:碳纳米带的拉曼光谱类同于单晶石墨的一级拉曼光谱,均有 1580 cm<sup>-1</sup>附近的 G 谱峰和位于 1350 cm<sup>-1</sup>附近的 D 谱峰。碳纳米带的 G 峰中心与高取向热解石墨(HOPG)的 G 峰位置基本相同,不存在类似于碳纳米管的 E<sub>2g</sub>模

表 1 碳纳米带的拟合拉曼光谱参数

Table 1 Fitting data of Raman spectra for carbon nanoribbons			
Peak number	Peak position /cm <sup>-1</sup>	Peak width b/cm <sup>-1</sup>	Integrated intensities I/a.u.
1	1343.9	112.020	33817.0
2	1579.5	91.886	19062.0
3	1610.2	74.799	5345.0
4	2682.5	64.530	2813.0

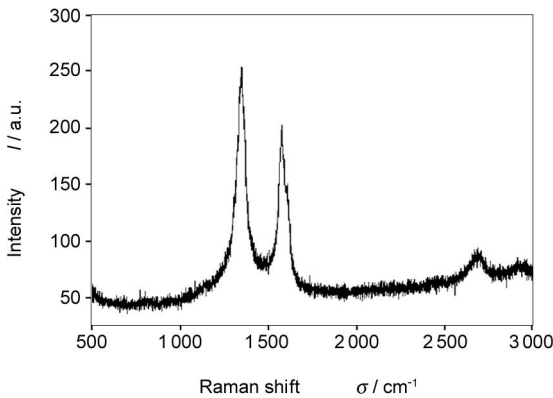


图 4 碳纳米带的拉曼光谱  
Fig 4 The Raman spectra of carbon nanoribbons

的软化。位于 1350 cm<sup>-1</sup>附近的 D 谱峰被解释为石墨中一定小尺寸结晶晶畴引起的波矢弛豫效应,D 峰随结晶尺寸的减小而增强。与具有良好晶体结构的碳纳米管以及 HOPG 不同,碳纳米带的 D 峰远高于 G 峰, I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> 达到 1.77。这说明碳纳米带的石墨化程度不好,其中含有大量碳纳米管或 HOPG 所不具备的层错结构、小尺寸晶域、结构缺陷或无定形炭。碳纳米带的 D 峰位置在 1344 cm<sup>-1</sup>附近,与 HOPG 的 D 峰相比,向低波数移动了 6 个波数。除了这两个特征峰以外,碳纳米带的拉曼光谱在 G 峰旁边的 1610 cm<sup>-1</sup>处存在肩峰 D'。D' 峰与 D 峰同样被认为是由于晶粒尺寸效应和晶格形变造成的<sup>[17]</sup>。在同样条件下所制碳纳米管的拉曼光谱中不存在这个峰,因此笔者认为该肩峰与碳纳米带的结构密切相关。图 3 中显示的层错结构和小尺寸晶域导致了 D' 模的出现。图 4 中二阶拉曼图谱在 2683 cm<sup>-1</sup>处存在峰值,为 D 峰的倍频谐振峰(2D 或 D<sup>+</sup>),频率大约为 D 峰频率的两倍。

与有机气体催化裂解制备的碳纳米管、碳纳米纤维等具备良好晶体结构的炭材料相比,碳纳米带的结构含有较多的缺陷,强度不高。但从另一角度看,却可能在能源材料领域大有用处。由于炭材料被广泛用作锂离子二次电池的负极活性材料,石墨

层间贮锂是其主要的贮锂机制<sup>[18]</sup>。与碳纳米管不同,碳纳米带的碳层完全是一种开放的结构,这使得锂离子在插入和脱出石墨片层时运行的距离较短,储锂插层反应更容易进行。这对于提高锂离子电池的充放电效率,节约能源大有益处。另外碳纳米带作为纳米材料,有非常大的比表面积( $\sim 110\text{m}^2/\text{g}$ ),它将在有害气体吸附、储氢材料以及催化剂载体等领域有广阔的应用前景。另外它的上下表面具有大量边缘碳原子可以吸附大量的官能团,在功能材料领域也具有光明的前途。

## 4 结论

(1)碳纳米带是一种准二维材料,该材料的表面具有垂直于其长度方向的纹理,是一种“搓板”状的结构,其边缘光滑,而且比中间略宽,类似于一种镶边结构。

(2)碳纳米带中碳层沿着与其生长轴方向一致的(002)晶向排列,碳层的边缘都弯曲折叠成封闭结构。碳纳米带中(002)碳层平面的取向出现了一定的松弛,碳层的排列不很平直,其中存在大量的层错。

(3)碳纳米带的拉曼图谱中D峰远高于G峰, $I_D/I_G$ 达到1.77,在G峰旁边的 $1610\text{cm}^{-1}$ 处还存在肩峰D'。这说明碳纳米带中含有大量碳纳米管或HOPG所不具备的湍层结构、小尺寸晶域、结构缺陷或无定形炭。

## 参考文献

- [1] Kroto H W, Heath J R, Brien S C O, *et al* C-60-buckminsterfullerene[J]. *Nature*, 1985, **318**: 162-163.
- [2] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon[J]. *Nature*, 1991, **354**: 56-58.
- [3] Ugarte D. Curling and closure of graphitic networks under electron-beam irradiation[J]. *Nature*, 1992, **359**: 707-709.
- [4] Guangyu Zhang, Xin Jiang, Enge Wang. Tubular graphite cones[J]. *Science*, 2003, **300**: 472-474.
- [5] 陈秀琴. CVD法制备微旋管状炭纤维的微观形貌[J]. *新型炭材料*, 2000, **15**(3): 23-25.  
(CHEN Xiu-qin. The micro-morphologies of micro-helix carbon fibers prepared in a vapor phase[J]. *New Carbon Materials*, 2000, **15**(3): 23-25.)
- [6] 章海霞, 王晓敏, 王海英, 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, WANG Hai-ying, *et al* The preparation of nano-onion-like fullerenes by arc discharge[J]. *New Carbon Materials*, 2004, **19**(1): 61-64.)
- [7] 戈敏, 沈曾民. 气相催化裂解法制备微米级螺旋形炭纤维的研究[J]. *新型炭材料*, 2003, **18**(1): 31-36.  
(GE Min, SHEN Zeng-min. Study of carbon micro-coils prepared by a vapor phase catalytic cracking process[J]. *New Carbon Materials*, 2003, **18**(1): 31-36.)
- [8] 王茂章, 李峰, 杨全红, 等. 由不同碳源合成及制备纳米碳管的进展[J]. *新型炭材料*, 2003, **18**(4): 250-264.  
(WANG Mao-zhang, LI Feng, YANG Quan-hong, *et al* Advances in synthesizing and preparing carbon nanotubes from different carbon sources[J]. *New Carbon Materials*, 2003, **18**(4): 250-264.)
- [9] 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-xin, 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.)
- [10] 刘云芳, 沈曾民, 马宝海, 等. 碳源对碳纳米管形态的影响[J]. *新型炭材料*, 2003, **18**(4): 295-299.  
(LIU Yun-fang, SHEN Zeng-min, MA Bao-hai, *et al* The effect of carbon source on the morphology of carbon nanotubes[J]. *New Carbon Materials*, 2003, **18**(4): 295-299.)
- [11] 卢怡, 朱珍平, 刘振宇. 催化剂对爆炸法合成碳纳米管的影响[J]. *新型炭材料*, 2004, **19**(1): 1-6.  
(LU Yi, ZHU Zhen-ping, LIU Zhen-yu. Effect of catalyst on the growth of carbon nanotubes using a detonation approach[J]. *New Carbon Materials*, 2004, **19**(1): 1-6.)
- [12] 李天保, 许并社, 韩培德, 等. 洋葱状富勒烯的 CCVD 法制备及其形貌特征[J]. *新型炭材料*, 2005, **20**(1): 23-27.  
(LI Tian-bao, XU Bing-she, HAN Pei-de, *et al* Morphology analysis of onion-like fullerenes prepared by CCVD[J]. *New Carbon Materials*, 2005, **20**(1): 23-27.)
- [13] Boem H P. Carbon from carbon monoxide disproportionation on nickel and iron catalysts: morphological studies and possible growth mechanisms[J]. *Carbon*, 1973, **11**: 583-590.
- [14] Murayama H, Maeda T. A novel form of filamentous graphite[J]. *Nature*, 1990, **345**(28): 791-793.
- [15] Soneda Y, Makino M. Formation and texture of carbon nanofibers by the catalytic decomposition of CO on stainless-steel plate[J]. *Carbon*, 2000, **38**: 475-494.
- [16] 杨子芹, 沈曾民, 陈晓红, 等. Co催化热分解制备弯曲状碳纳米管的研究[J]. *新型炭材料*, 2000, **15**(2): 34-38.  
(YANG Zi-qin, SHEN Zeng-min, CHEN Xiao-hong, *et al* Preparation of curved carbon nanotubes using Co-catalyzed pyrolysis[J]. *New Carbon Materials*, 2000, **15**(2): 34-38.)
- [17] Tsu R, Gonzalez J H, Hernandez I C. Observation of splitting of the mode and two phonon spectrum in graphite[J]. *Solid State Commun*, 1978, **27**: 507-511.
- [18] 唐致远, 庄新国, 李建钢, 等. 炭材料贮锂机理研究的现状[J]. *新型炭材料*, 2001, **16**: 71-76.  
(TANG Zhi-yuan, ZHUANG Xin-guo, LI Jian-gang, *et al* Recent study of mechanisms for lithium storage in carbon mate-

rials[J]. New Carbon Materials, 2001, 16: 71-76.)

## Preparation and characterization of carbon nanoribbons produced by the catalytic chemical vapor deposition of acetylene

ZHENG Rui-ting, CHENG Guo-an, ZHAO Yong, LIU Hua-ping, LIANG Chang-lin

(Key Laboratory of Radiation Beam Technology and Materials Modification of Ministry of Education, Department of Materials Science and Engineering, Beijing Normal University; Beijing Radiation Center, Beijing 100875, China)

**Abstract:** Carbon nanoribbons (CNRs) are obtained by Fe catalyzed chemical vapor deposition on a silicon substrate using  $C_2H_2$  as carbon source. The morphology and microstructure of this novel carbonaceous material was observed by field emission scanning electron microscopy, high-resolution transmission electron microscopy and Raman spectroscopy. It is found that CNRs are of the order of  $100\mu m$  long, and most have a nearly rectangular transverse section several hundred nanometers wide and  $30 nm$  thick. The carbon layers of the CNRs have an uniform orientation perpendicular to the ribbon axis; the orientation is characterized to be the (002) direction. The microstructure of the CNRs arises from stacked open sheets of carbon layers, and the ridges of carbon layers are folded every several layers. The arrangement of carbon layers in CNRs is not very regular, and many stacking faults have been found. Potential applications of CNRs as energy materials are suggested.

**Keywords:** Chemical vapor deposition; Carbon nanoribbons; Microstructure

**Foundation item:** National Natural Science Foundation of China (10275005), Project of Beijing Academy of Science and Technology and Elite Cultivation Project of Beijing Government

**Author introduction:** ZHENG Rui-ting (1973-), male, Doctor of Engineering, Associate Professor, engaged in the research of nano materials  
Tel: +86-10-62205403, E-mail: rtzheng@brc.bnu.edu.cn



久星导热油网  
www.9xchem.com

### 网站内容:

- 导热油资讯、导热油产品、供求信息、论文中心、俱乐部、化工 e 圈
- 久星导热油网是目前导热油行业中规模最大、辐射面最广的门户网站之一
- 可了解最新行业资讯、国际国内油料动态、导热油产品大全、企业新闻、.....
- 可获得丰富的生产管理、工艺技术经验
- 参加网上论坛可在线专家答疑解惑 .....
- 可对导热油寿命进行测试

### 公司生产经营:

导热油系列、导热油修复剂系列、热油炉清洗剂系列、高温链条油系列、导热油增寿剂、电加热专用导热油、低温导热油 ( - 50 )、道生导热油、橡胶行业专用导热油、食品行业专用导热油等

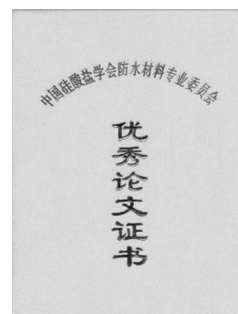
上海久星化工有限公司

德国施罗德化工集团有限公司合作商

地址: 上海市茂兴路 96 号 (仁恒广场二座) 6G 邮编: 200127

总机: +86-21-28828212, 38810490, 58899066, 58390955

E-mail: bqp@9xchem.com, jiuxingd@online.sh.cn



优秀  
导热  
油论  
文证  
书