

# 脉冲激光溅射下固液界面生长的碳纳米管及其机理初探\*

王育煌 张 强 刘朝阳 黄荣彬 郑兰荪

(固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门大学化学系, 厦门 361005)

**摘要** 以脉冲激光束直接溅射浸在水中的单质碳样品, 发现在固液界面也能产生碳纳米管. 实验还发现碳纳米管的形成与样品的结构有密切的关联: 石墨的层状结构越完整, 碳纳米管的形成越容易, 而且石墨层而相对于激光束的取向也会显著地影响碳纳米管的生成. 通过对实验结果的分析, 探讨了激光液相溅射产生碳纳米管的机理, 认为激光溅射产生的碳蒸气被水束缚在固液的界面内, 而完整的晶面使碳蒸气在界面内的分布具有准二维的性质, 为碳纳米管的生长提供了较为理想的环境.

**关键词:** 碳纳米管, 激光溅射, 固液界面

碳纳米管研究热潮的兴起与  $C_{60}$  的研究有密切的关联. 它先是在石墨电极电弧放电后的阴极沉积物中发现的<sup>[1]</sup>, 随后发现通过催化热解<sup>[2]</sup> 或燃烧某些碳氢化合物<sup>[3]</sup> 也能产生丰度颇高的碳纳米管. 虽然对于这些反应的机理都已有了一些解释<sup>[4-8]</sup>, 但都是仅仅针对某一合成条件与方法, 而且都还不能令人信服地说明碳纳米管六元环网络的形成细节. 因此, 要明确碳纳米管的生成机理, 还需要更进一步的实验研究, 努力寻求在不同条件下制备碳纳米管的方法, 并使制备方法更易于控制. 最近, Kroto 等<sup>[9]</sup> 通过熔盐法, 在凝聚相中合成了碳纳米管, 从而使纳米管的生长不再局限于气相. 而 Smalley 等<sup>[10]</sup> 则以脉冲激光束在氦气氛中蒸发高温环境下的石墨, 也产生了多层的碳纳米管, 由于在他们的实验中没有电场、氢原子或金属催化剂颗粒等诱导碳纳米管生长的条件, 因此认为吸附在层间的碳原子可能也是维持碳纳米管生长的因素.

几乎与 Smalley 等研究的同时, 我们也以激光溅射的方法产生了碳纳米管<sup>[11]</sup>, 只是溅射实验是在常温、常压下进行, 而作为样品的石墨则浸没在水中. 进一步的实验还发现在激光作用条件下, 碳纳米管的形成与碳源样品的结构有着密切的关联. 本文将介绍有关研究结果, 并由此探讨碳纳米管的生长机理.

## 1 实验

实验所用的激光是 Q- 开关的 Nd:YAG 激光器的倍频输出, 波长 532nm, 脉宽 7ns, 频率 10Hz. 以长焦距透镜聚焦后, 作用至样品的激光束斑约为  $1\text{mm}^2$ , 激光功率密度为  $5 \times 10^8 \text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$  左右. 实验的单质碳样品包括 HOPG、光谱纯的多晶态石墨、玻璃态碳以及碳电极放电后阴极上的沉积物. 实验时样品固定于容器的底部, 在实验过程中保持其表面恰好为二次蒸馏水所浸没.

各种样品均经激光作用约一小时. 样品在激光溅射前后均以 S-520 型扫描电镜观察. 激光溅射出的颗粒则收集后于 JEM-100CXII 型透射电镜下观察, 工作电压 100kV.

## 2 结果与讨论

1996-04-29 收到初稿, 1996-06-21 收到修改稿. 联系人: 郑兰荪. \* 国家杰出青年科学基金与国家教委“跨世纪人材计划”基金资助项目

HOPG 的结构形态是高度有序的, 接近单晶. 图 1(a) 的电镜图像显示了激光溅射浸入水中的 HOPG 产生的大量的碳纳米管. 玻璃态碳则完全不具有层状的结构, 其平均粒度仅为 25.Å 左右<sup>[12]</sup>. 在同样的实验条件下以玻璃态碳为样品, 在激光溅射的产物中却难以观察到纳米管, 相反地却如图 1(b) 所示, 产生了大量的碳球. 普通的石墨尽管也同 HOPG 一样具有六元环平面的层状结构, 但却是多晶态的, 晶面取向杂乱, 由此所产生的物种的形态介于上述二者之间. 可见, 各种不同结构形态的单质碳样品(碳源)在激光的作用下, 存在两个显著相反的趋势: 一方面: 随着碳源结构无序状态的增加, 趋于形成一种纳米碳球; 另一方面, 石墨的层状结构越完整, 越容易形成碳纳米管.

Smalley 等也曾以激光蒸发单质碳的方式产生了碳纳米管<sup>[10]</sup>. 但是相应的实验条件与本文所描述的实验条件有明显的差别: 其实验在氢气氛中进行, 环境的温度高达 1200°C. 当温度低于 200°C 时完全观察不到纳米管的产生; 而在我们在实验中, 样品浸没在水里, 实验在常温, 常压下进行. 显然, 水作为一种介质的存在, 对碳纳米管的生长起了至关重要的作用.

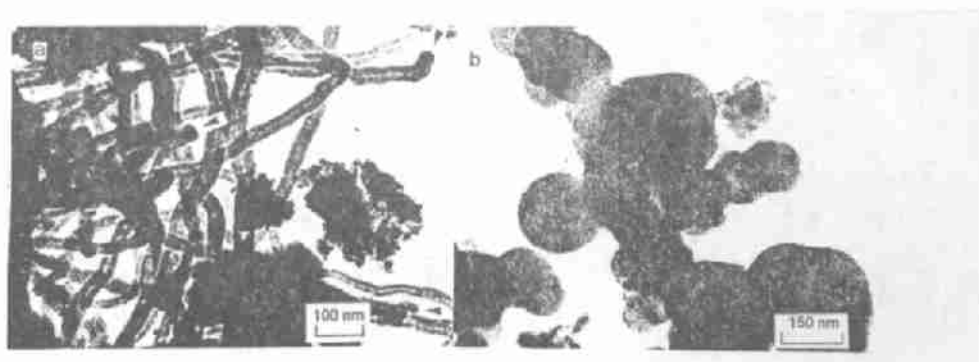


图 1 不同结构的碳源的激光溅射产物的典型 TEM 图象

Fig.1 TEM images of typical samples prepared at carbon-water interface by pulsed-laser ablation

(a) Highly oriented pyrolytic graphite(HOPG); (b) Glassy-carbon(GC)



图 2 脉冲激光溅射前碳源表面的 SEM 图象

Fig.2 Sem images of samples before pulsed-laser ablation

(a) HOPG; (b) polycrystalline graphite; (c) GC

实验所用的是脉冲激光, 它可以瞬间在样品表面集中极高的能量密度, 使之迅速气化并形成

碳原子(原子簇)蒸气与等离子体。Ogale 等<sup>[14]</sup>曾在类似的激光溅射实验中考察了铁-水、钨-苯等体系的固液界面,揭示了激光产生的高压等离子相。Venkatesan 等<sup>[15]</sup>发现 HOPG 在  $0.6\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$  ( $2\times 10^7\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) 的激光束直接作用下表面即可熔化,我们实验所施加的激光能流密度远高于此,由此所产生的碳蒸气密度应当是很高的。另一方面,实验所用的激光的脉宽只有 7ns,而相邻激光脉冲的间歇时间则有 0.1s。假设激光溅射的情况与电弧相似,产生一根  $1\mu\text{m}$  长的多层碳纳米管的生长时间约为  $0.02\text{s}$ <sup>[13]</sup>,由于在样品中未观察到长度远超过几微米的碳管,因此可以认为在本实验中,碳纳米管主要是在脉冲激光的间歇阶段生长起来的,因此,正是由于水对激光产生的碳蒸气的束缚作用,为碳纳米管的生长提供了密度足够高的生长单元。这也就是 Smalley 等<sup>[10]</sup>的实验需在氦气氛与高温下才能实现的原因。

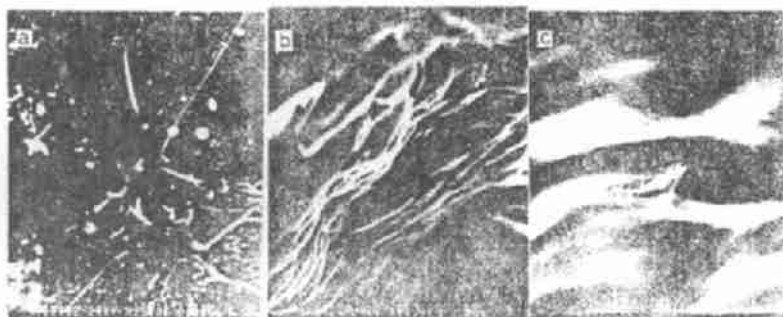


图 3 脉冲激光溅射后碳源表面的 SEM 图像

Fig.3 SEM images of samples after pulsed-laser ablation  
(a) HOPG; (b) polycrystalline graphite; (c) GC

既然碳纳米管是由碳原子(原子簇)蒸气生长成的,那么为什么在我们的激光液相溅射实验中,样品的结构即石墨层结构的完整与取向又会显著地影响碳纳米管的形成呢?如前所述,水的束缚使得碳蒸气能够在一定时间内集中在样品的固液界面,因而这一界面的形态对碳纳米管的生长应当具有很大的影响。为了了解这些样品的表面形态及其在激光溅射下所发生的变化,我们记录了 HOPG、多晶态石墨、玻璃态碳三组样品激光溅射前后的扫描电镜(SEM)图像。图 2 是激光作用的 SEM 照片,由图看出象玻璃态碳这样的样品不具有规整的晶面,因此激光产生碳蒸气容易局限于样品表面的凹陷处,在水的张力作用下最终形成如图 1(b) 所示的纳米球体,而难以不断扩散,从而为碳纳米管的生长补充均匀的碳源。与此相反, HOPG 具有完整的层状晶面,使得激光产生的碳蒸气的由三维分布变为准二维分布,它们沉积的结果要么成为准二维的结构,也就是类似于石墨的平面层状态;要么沿着某一方向生长成为准一维的结构,如碳纳米管。可以想象,这种准二维的界面具有有利的特性,即某一碳纳米管生长过程中,可导致界面中碳蒸气密度以该方向为轴向两边递减,这对邻近纳米管的形成是有利的。而且碳纳米管一旦长成则对表面具有分割作用,在初生的碳纳米管的分割下, HOPG 样品表面某些方向的碳蒸气分布可能具有准一维的性质,因而更加有利于碳纳米管的生长。而原来在玻璃态碳中密集分布的微孔在激光作用后可能由于冷凝的碳蒸气的堵塞而完全消失。这些样品的表面形态在激光作用后的变化可以从图 3 的 SEM 照片中看出来,从图 2 与图 3 的 SEM 照片还能看出,多晶态石墨虽然也具有短程的规整的层状结构但是取向杂乱,激光束不可能均匀作用于表面,碳蒸气在固液界面的分布也因此受到影响。由于 HOPG 的完美的层状结构,实验中发现它的取向与碳纳米管的产生也

有密切的关联；当激光束与 HOPG 的 (0001) 晶面垂直时对碳纳米管的形成最有利，而平行时则几乎观察不到激光产生的碳纳米管。

事实上，HOPG 在激光的作用下也形成碳的微粒。在水的束缚作用下，只要最初形成的晶核具有一定的缺陷（如图 1 箭头所示，常可观察到末端颗粒沿长轴拉长），破坏了各向同性，使碳的进一步沉积具有一定方向性，将导致管状结构的形成。因此，在实验观察到的碳纳米管的末端，几乎都能找到这样的微粒。这和金属催化剂的作用<sup>[5]</sup>类似。在催化生长过程中；金属催化剂通常处于管的末端，也就是生长的前沿，初始时由于金属颗粒表面的催化活性不均一而导致生长方向具有一定的选择性，如果碳单元的提供速率稳定，则可生成基本上具有轴对称的碳纳米管，而在石墨电弧中，当两电极末端具有互相平行的表面时，碳纳米管的产量居于主要地位，若两电极之一为针形则有利于洋葱结构形成。Gamaly 等人<sup>[13]</sup>对制备球烯与碳纳米管的碳电极电弧的物理特性作了详尽的分析，提出：电场的存在导致碳单元的速率分布呈双峰分布，碳纳米管的生成取决于定向分布和 Maxwell 分布何者占优势，前者有利于碳纳米管的形成而后者决定纳米管的横向生长及洋葱的形成，而电极的形状影响了这种分布因而导致不同结果。可见，电弧法或是催化裂解法所以能生长碳纳米管，都是因为生长单元的速率分布具有一定的轴对称性。在激光液相溅射的条件下也是这样。

实验中偶然可以观察到极少数碳管末端含颗粒（图 4），维持其生长端开口的动力可能来自吸附在层间碳原子的稳定作用<sup>[10]</sup>。从电镜照片还可以看出，由激光溅射产生的大多数碳纳米管的形态并不理想，管身弯曲，表面存在着严重的非晶化。这种情形与由热解法生长的碳纳米管<sup>[2]</sup>十分相似。由于实验中无法实现一个理想的二维固液界面环境，碳蒸气在样品表面的分布不可能十分均匀，而且会不断扩散，形成碳纳米管的单元向生长端的提供速率不够稳定，也就是说其速率分布只能近似满足定向分布的要求，生长具有一定的随机性。因而所生成的碳纳米管存在着种种缺陷。



图 4 激光溅射产生的管端不含颗粒的碳纳米管的 TEM 图像

Fig.4 TEM image of carbon nanotube with domed end produced at HOPG-H<sub>2</sub>O interface by pulsed-laser ablation

### 3 小结

首次通过脉冲激光溅射浸在水中的石墨产生了碳纳米管。与 Smalley 等<sup>[10]</sup>的激光气相蒸发实验相比，液相溅射可以在常温、常压下生成碳纳米管。在研究中还比较了 HOPG、多晶态石墨及玻璃态碳等各种单质碳样品，发现碳纳米管的形成与这些样品的结构有密切的关联：石墨的层状结构越完整，碳纳米管的形成越容易，并且石墨层面与激光束取向同样影响碳纳米管的形成。

在分析实验结果的基础上，初步探讨了在脉冲激光溅射的固液界面产生碳纳米管的机理。我们认为：覆盖于样品表面的水将激光蒸发的碳蒸气束缚在样品表面，为碳纳米管的形成提供了足够的生长单元；完整的层状石墨晶面则使碳蒸气在固液界面的分布具有准二维的性质，形成有利于碳纳米管生成的环境。

- 1 Iijima S. *Nature*, **1991**, **354**:56
- 2 Ivanov V, Nagy J B, Laubin Ph, *et al.* *Chem. Phys. Lett.*, **1994**, **223**:329
- 3 Howard J B, Chowhury & Van der Sande J B. *Nature*, **1994**, **370**:603
- 4 Iijima S, Ajayan P M & Ichihashi T. *Phys. Rev. Lett.*, **1992**, **69**:3100
- 5 Amelinckx S, Zhang X B, Bernaerts D, *et al.* *Science*, **1994**, **265**:635
- 6 Saito Y, Yoshikawa T, Inagaki M, *et al.* *Chem. Phys. Lett.*, **1993**, **204**:277
- 7 Smalley R E. *Mater. Sci. Eng.*, **1993**, **B19**:1
- 8 Gamaly E G, Ebbesen T W. *Phys. Rev. B*, **1995**, **52**(3):2083
- 9 Hsu W K, Hare J P, Terrones M, *et al.* *Nature*, **1995**, **377**:687
- 10 Guo T, Nikolaev P, Rinzler A G, *et al.* *J. Phys. Chem.*, **1995**, **99**:10694
- 11 程大典, 余荣清, 刘朝阳等. *高等学校化学学报*, **1995**, **16**(6)948-949
- 12 Yoshikawa M, Nagai N, Matsuki M, *et al.* *Phys. Rev. B*, **1992**, **46**(11):7169
- 13 Polman A, Sinke W & Saris F W. *Appl. Phys. Lett.*, **1988**, **52**(7):535
- 14 Ogale S B, Patil P P, Phase D M, *et al.* *Phys. Rev. B*, **1987**, **36**(16):8237
- 15 Venkatesan T, Jacobson D C & Gibson J M. *Phys. Rev. Lett.*, **1984**, **53**(4):360

### Production of Carbon Nanotubes at Carbon/Water Interface by Pulsed-Laser Ablation

Wang Yuhuang Zhang Qiang Liu Zhaoyang Huang Rongbin Zheng Lansun  
(Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005)

**Abstract** Carbon nanotubes have been produced by laser ablation of graphite sample immersed in water. The experiment reveals the dependence of nanotube production on the structures of the sample. The more perfect the layer structure of the graphite sample is the easier is the production of the carbon nanotubes. Production of the carbon nanotubes is also affected by the orientation of the lattice surface of the graphite sample. Glassy carbon cannot produce nanotube at all. Based on careful analysis of the experimental results, mechanism for the production of carbon nanotubes on the carbon/water interface is suggested. Water on the sample quenches the laser-vaporized species on the surface of the sample so as to provide the reactive material for the growth of the nanotubes. The perfect crystal lattice on the graphite sample surface can distribute the vaporized material to be nearly two-dimensional and the environment favorites the production of the carbon nanotubes.

**Keywords:** Carbon nanotubes, Laser ablation, Solid/liquid interface