

纳米洋葱状富勒烯的结构表征及其摩擦性能研究

摘 要

近年来, 纳米微粒在润滑领域的应用日益引起国内外人士的重视, 将纳米微粒用作润滑油添加剂已经成为纳米摩擦学的热点研究内容之一。由于纳米碳材料在摩擦过程中具有一定的润滑修复性能, 而被其广泛地应用于润滑领域, 例如, 碳纳米管、 C_{60} 、碳纤维等。做为富勒烯家族的成员, 纳米洋葱状富勒烯因其特殊的笼状结构和各向同性, 使其在润滑自修复方面具有潜在的应用价值。

本文采用水下电弧放电法和化学气相沉积法 (CVD) 制备了单纯和内包金属纳米Fe颗粒两种形貌不同的纳米洋葱状富勒烯; 采用回流的方法通过硬脂酸对单纯纳米洋葱状富勒烯进行了官能化处理。利用高分辨透射电子显微镜 (High Resolution Transmission Electron Microscope, HRTEM)、X-射线衍射 (X-ray Diffraction, XRD) 等对产物的结构和形貌进行了表征; 通过四球摩擦磨损试验机考察了纳米洋葱状富勒烯作为润滑油添加剂的摩擦性能, 并用场发射扫描电子显微镜 (Field Emission Scanning Electron Microscope, FESEM) 对使用该润滑液下的钢球磨斑形貌进行了观察分析。

结果表明:

第一、用水下直流电弧放电法制备了大量纯度较高的单纯纳米洋葱状富勒烯, 在一定范围内随着电流强度的增大纳米洋葱状富勒烯的产量

和产率都有不同程度的提高，但当电流超过 50A 时，过高的电流值又会使阳极的消耗速度加快，产生细小的石墨碎片，使纳米洋葱状富勒烯的产率和纯度有所下降。

第二、通过酯化反应纳米洋葱状富勒烯能够被硬脂酸包覆；经过硬脂酸修饰后的纳米洋葱状富勒烯在润滑油中的分散性和稳定性得到了显著提高。

第三、纳米洋葱状富勒烯作为润滑油添加剂可有效的改善基础油的润滑效果，使其承载能力和抗磨性能都有很大的提高，浓度过大，承载能力和抗磨性反而下降；润滑油添加剂能够大大的缩短基础油的磨合时间。碳纳米管和纳米洋葱状富勒烯都具有一定的抗磨减磨性能，但是纳米洋葱状富勒烯在抗磨减磨性能上要优于碳纳米管。

根据纳米粒子抗磨添加剂作用机理，推测纳米洋葱状富勒烯可以起到支承负荷“滚珠轴承”的作用，从而能有效地提高减磨和抗磨能力。

关键词：纳米洋葱状富勒烯，摩擦性能，结构表征，制备，添加剂

INVESTIGATION ON STRUCTURAL CHARACTERIZATION AND TRIBOLOGICAL PROPERTIES OF NANO ONION-LIKE FULLERENES

ABSTRACT

In recent years, the application of nanoparticles in the area of lubrication has attracted increasing attention to people at home and abroad and using nanoparticles as lubricant additives has become a hot part of the study. Carbon nano-materials have been widely used in the field of lubrication because they can restore their lubrication in the process of friction, such as carbon nanotubes (CNTs), C_{60} , carbon fibers. As a member of the family of fullerene, nano onion-like fullerenes (NOLFs) have potential values in restoration of its lubrication because of their special cage-like structure and the isotropy.

In this paper, individual NOLFs and Fe nanoparticles encapsulating nano onion-like fullerenes (nano-Fe@OLFs) were synthesized by DC arc-discharge in water and chemical vapor deposition (CVD). NOLFs were functionalized by refluxing with stearic acid (SA). Their morphology and structure were

characterized by high resolution transmission electron microscope (HRTEM), X-ray diffraction (XRD) and others. The tribological properties of NOLFs as lubricant additives were investigated by using a four-ball type tribometer, and the typical worn surfaces in four-ball test were analyzed by field emission scanning electron microscope (FESEM). The conclusion is as follows:

Firstly, individual NOLFs were synthesized by DC arc-discharge in water. The yield and productivity of NOLFs rose obviously with the increasing of current density in the range of 20 -50A. When the current above 50A, the higher current forced the accelerated consumption of anode. Graphite fragment was generated, so the yield and productive rate of NOLFs were falling.

Secondly, NOLFs were coated with a modified layer of SA. The dispersion capability and stability of SA coated NOLFs as lubricant additive were effectively improved.

Thirdly, NOLFs as a lubricant additive can improve the lubricating effect of base oil effectively by greatly improving carrying capacity and anti-wear properties, but the concentration inverse their carrying capacity and anti-wear properties; lubricant additives can greatly shorten the wear-in time of the base oil. CNTs and NOLFs has an anti-wear properties, however, the latter is superior in the anti-wear properties.

According to nanoparticles anti-wear additives role mechanism, we speculate on NOLFs can play role of bearing load "ball bearing", so it can

increase anti-wear ability effectively.

KEY WORDS: nano onion-like fullerenes, tribological property, structure characterization, synthesis, additive

声 明

本人郑重声明：所呈交的学位论文，是本人在指导教师的指导下，独立进行研究所取得的成果。除文中已经注明引用的内容外，本论文不包含其他个人或集体已经发表或撰写过的科研成果。对本文的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本声明的法律责任由本人承担。

论文作者签名： 姚延立 日期： 2008.5.20

关于学位论文使用权的说明

本人完全了解太原理工大学有关保管、使用学位论文的规定，其中包括：①学校有权保管、并向有关部门送交学位论文的原件与复印件；②学校可以采用影印、缩印或其它复制手段复制并保存学位论文；③学校可允许学位论文被查阅或借阅；④学校可以学术交流为目的，复制赠送和交换学位论文；⑤学校可以公布学位论文的全部或部分内
容(保密学位论文在解密后遵守此规定)。

签 名： 姚延立 日期： 2008.5.20

导师签名： 许开社 日期： 2008.5.20

第一章 文献综述

1.1 引言

摩擦存在于任何两个相互作用的表面之间,当两个表面相对运动时,它不仅导致机械能的损失,而且由于对偶表面之间的机械作用,还会导致材料的磨损。科学研究表明,全球生产的能源有 1/3-1/2 消耗在摩擦、磨损上,而且各种机器零件的损坏大约 80%是由于不同形式的磨损而引起的^[1]。西方发达国家如果将现代摩擦知识即摩擦、磨损和润滑科学合理而恰到好处地应用于润滑过程,则可节省能源达国内生产总值的 0.4%。可见摩擦、磨损所造成的经济损失不可估量,说明这一领域的研究工作在经济和生态上的重要性。

润滑是人们向摩擦、磨损作斗争的一种手段。一般来说,在摩擦副之间加入某种物质,用来控制摩擦、降低磨损,以达到延长使用寿命的措施叫润滑。能起到减低接触面间的摩擦阻力的物质都叫润滑剂(或称为减磨剂,包括液态、气态、半固体及固体物质)。润滑对机械设备的正常运转起着重要的作用。

(1) 润滑作用

发动机在运转时,如果一些摩擦部位得不到适当的润滑,就会产生干摩擦。实践证明,干摩擦在短时间内产生的热量足以使金属熔化,造成机件的损坏甚至卡死(许多漏水或漏油的汽车出现拉缸、抱轴等故障,主要原因就在于此)。因此必须对发动机中的摩擦部位给予良好的润滑。当润滑油流到摩擦部位后,就会粘附在摩擦表面上形成一层油膜,减少摩擦机件之间的阻力,而油膜的强度和韧性是发挥其润滑作用的关键。

(2) 冷却作用

润滑剂能够降低摩擦系数,养活磨擦热的产生。我们知道运转的机械,克服磨擦所做的功,全部转变成热量,一部分由机体向外扩散,一部分则不断使机械温度升高。采用液体润滑剂的集中循环润滑系统就可以带走磨擦产生的热量,起到降温冷却,使机械控制在所要求的温度范围内运转。

(3) 防锈作用

发动机在运转或存放时，大气、润滑油、燃油中的水分以及燃烧产生的酸性气体，会对机件造成腐蚀和锈蚀，从而加大摩擦面的损坏。润滑油在机件表面形成的油膜，可以避免机件与水及酸性气体直接接触，防止产生腐蚀、锈蚀。

（4）洗涤作用

磨擦副在运动时产生的磨损微粒或外来介质等，都会加速磨擦表面和磨损。利用液体润滑剂的流动性，可以把磨擦表面间的磨粒带走，从而减少磨粒磨损。在压力循环系统中，冲洗作用更为显著。在冷轧、热轧以及切削、磨削、拉拔等加工工艺中采用工艺润滑剂，除有降温冷却作用外，还有良好的冲洗作用，防止表面补固体杂质划伤，使加工成品（钢材）表面具有较好的质量和表面粗糙度。例如在内燃机汽缸中所用的润滑油里加入悬浮分散添加剂，使油中生成的凝胶和积炭从汽缸壁上洗涤下来，并使其分散成小颗粒状悬浮在油中，随同循环油过滤器滤除，以保持油的清洁，减少汽缸的磨损，延长换油周期。

（5）密封作用

蒸汽机、压缩机、内燃机等的气缸与活塞，润滑油不仅能起到润滑减磨作用，而且还有增强密封的效果，使其在运转中不漏气，提高工作效率的作用。润滑脂对于形成密封有特殊作用，可以防止水湿或其他灰尘、杂质浸入磨擦副。例如采用涂上润滑脂的油浸盘根，对水泵轴头的密封既有良好的润滑作用，又可以防止泄漏和灰尘杂质浸入泵体而起到良好的密封作用。

（6）消除冲击

载荷在压缩行程结束时，混合气开始燃烧，气缸压力急剧上升。这时，轴承间隙中的润滑油将缓和活塞、活塞销、连杆、曲轴等机件所受到的冲击载荷，使发动机平稳工作，并防止金属直接接触，减少磨损。

21 世纪科学技术的发展迫切需要解决的问题是节约能源和保护环境。新的机械设备朝着缩小体积、减轻重量、增大功率、提高效率、增加可靠性和环境友好的方向发展，对工业润滑油提出了更苛刻的要求。工业润滑油的发展趋势是提高产品的性能，特别是满足设备制造商（OEM）提出的性能要求，降低产品的成本和发展环境友好的产品。

润滑油技术的发展主要来自两个方面，一是通过基础油生产技术的改进来提高基础油的品质，二是通过润滑油配方技术的改进来提高产品的质量。其中，基础油是基

基础，添加剂是关键。

(1) 发展多功能添加剂。

润滑油添加剂是这样一些化学物质，将其以相对少量加入润滑油基础油中，即可以显著改善润滑油基础油的某些性质，或者赋予润滑油基础油某些原来并不具备的新性质。润滑油添加剂的应用对于提高润滑油产品的经济效益以及达到某些特定的技术指标起着不可忽视的，甚至是关键的作用。润滑油添加剂品种很多，不同品种的添加剂具有不同的功能。为了达到各种性能的提高和平衡，在一个润滑油配方中往往要加入几种甚至十几种添加剂，使配方复杂，加剂量高且增加了成本。国外致力于发展多功能添加剂，将具有不同功能的官能团结合于同一分子内，通过加入一种添加剂同时达到多种功能。最典型的例子是能起增粘、降凝和分散作用的稠化剂。在润滑油添加剂中，不同的添加剂会产生相互影响。例如，极压抗磨添加剂一般是含有硫或磷的化合物，它们可以在金属表面形成硫磷化合物膜，减少摩擦和防止磨损，但会影响抗氧化剂和防蚀剂作用的发挥。国外正发展一种既能减摩又能提高油品热氧化稳定性的添加剂。

(2) 提高复合配方技术，降低添加剂用量。

现代工业润滑油生产大多采用复合添加剂进行调合，不但调合工艺简单，而且可以降低总加剂量，节约成本。在复配技术中，除了采用多功能添加剂外，很重要的是研究添加剂的协同效应，两种添加剂在一起使用时的效果比单独使用一种添加剂使用时的效果要好得多，这样就可以大大降低添加剂的总加剂量。降低工业润滑油中添加剂的总加剂量是提高油品质量和降低成本的重要措施。目前，抗磨液压的总加剂量已经由过去的 1.5%-2.0% 降到 0.4%-0.6%；工业齿轮油的总加剂量也降至 1.2% 以下。汽轮机油在相同的加剂量下，抗氧化寿命已由原来的 3000-4000 小时提高到 10000 小时以上。某些单剂的加剂量也明显下降，如过去一般加 0.05%-0.1% 的破乳剂，现在只要加入 0.005% 就可起到较好的效果。

(3) 开发应用新技术。

为了人类有一个更好的生存环境，近年来，世界各国对环保的要求和立法越来越严格。由于设备的泄漏和润滑剂的废弃，工业润滑剂对环境的污染已经引起了公众的关注。无毒，可生物降解的特种润滑油产品已经成为 21 世纪最热门的研究课题。其中主要包括生物技术、纳米技术以及金属磨损自修复技术等。生物技术在润滑油中的

应用在于研究开发可生物降解的润滑油产品，如可生物降解液压油、链锯油、二冲程发动机油及润滑脂。用于生物降解润滑油的主要基础油有植物油与合成酯类油。目前植物油用的较多的是低介酸菜籽油、高油酸葵花籽油等；合成酯有醇与脂肪酸合成的多元醇酯、复合酯等。可生物降解润滑油具有良好的润滑性和粘温性能，粘度指数高，在空气中容易降解成二氧化碳和水。

使用润滑剂和润滑技术降低摩擦，以及减少或避免磨损，还起因于节省能源、环境保护和减少排放。在节省能源和资源以及削减排出物成为中心的环境问题之时代，润滑剂日益引起社会的关注。油基润滑剂随着石油工业的发展，其技术日趋成熟，同时由于其具有润滑性能好、粘度较高、对金属腐蚀性小等优点，目前广泛应用于各个工业部门。全世界每年需为其消耗矿物油四千万吨左右，约占石油产量的 2%^[2]。

1.2 纳米材料与润滑技术

21 世纪以生命科学、信息科学、纳米科学等为特征，开启了人类文明的新纪元，各学科在前所未有的广度和深度上交叉融合，迅速发展。其中，纳米科技、生命科学和新材料的紧密结合成为推动科学发展和社会进步的巨大力量，中国、美国、日本、韩国、西欧各国等许多国家对此都相当重视。中国通过“国家攻关计划”、“863 计划”、“973 计划”等的实施，纳米科技和纳米材料取得了较突出的成果，引起国际关注。

近年来，纳米技术和材料在润滑领域的应用得到了摩擦学科技工作者的高度重视。由于纳米材料具有比表面积大、高扩散性、易烧结性、熔点降低等特性，将纳米材料应用润滑油，以提高其抗磨损和抗极压性能的研究已经成为热门课题。因此以纳米材料为基础制备的新型润滑材料应用于摩擦系统中，将以不同于传统载荷添加剂的作用方式起减摩抗磨作用。这种新型润滑材料不但可以在摩擦表面形成一层易剪切的薄膜，降低摩擦系数，而且可以对摩擦表面进行一定程度的填补和修复，起到抗磨作用。目前有两种制备纳米材料润滑油的方法，第一种是一步法，即原位合成法，它以润滑油为介质，直接合成纳米材料润滑材料，并直接分散在润滑油中，粒径小于可见光波长，因而制备所得的润滑油是透明的；第二种方法是两步法，即先制备出油溶性纳米润滑材料，然后将其分散到润滑油中。润滑油中的纳米材料的量可根据需要自由调制；金属磨损自修复材料（ART）目前也是一个热门的研究课题。其作用机理不同于采用油性和极压添加剂或减摩剂，它不是通过在金属表面形成保护膜，也不是生成

减摩层,而是直接在摩擦能转换为热能的部位发生化学置换反应,生成减摩性能极为优良和显微硬度大幅提高的有机或无机复合涂层,这样就可以极大地提高设备的使用寿命。根据报道,使用 ART 的轴承,当寿命达到使用一般润滑油的 21 倍时,仍能保持初始的精度和游隙,基本上无磨损。

近年来一些国内外学者对各种纳米粒子作为油品添加剂所起到的减摩、抗磨作用作了一些考察验证工作,并且对其作用机理做出了一些推测。

(1) 支承负荷的“滚珠轴承”作用

张治军^[3]研究发现,二烷基二硫代磷酸(DDP)修饰的 MoS_2 纳米粒子在空气中的稳定性远远高于纳米 MoS_2 ,在油中的分散能力也大大提高。用作抗磨添加剂时,可以大大降低摩擦系数($\mu < 0.1$),而且提高了载荷能力。通过材料表面分析认为是由于 MoS_2 纳米粒子的球形结构使得摩擦过程的滑动摩擦变为滚动摩擦,从而降低了摩擦系数,提高了承载能力。

徐涛^[4]将超分散金刚石粉末(UDP)纳米粒子作为润滑油添加剂进行摩擦实验,发现 UDP 纳米粒子(粒径平均为 5nm 的球形或多面体微粒)具备优良的载荷性能和抗磨减摩能力,尤其能在高载荷作用下发挥效力。摩擦副表面的分析结果表明:在边界润滑条件下,UDP 粒子不仅支承摩擦件的负荷,而且可以避免摩擦副直接接触,当剪切力破坏润滑膜时,UDP 纳米粒子在摩擦副间的滚动作用可以降低摩擦系数,减少磨损。

Bhushan^[5-7]研究了 C_{60} 粉末作为固体润滑剂的作用机理。认为 C_{60} 由于具备中空对称的球状结构,分子间以范德华力结合,表面能低,化学稳定性高,其分子链异常稳定,在摩擦过程中的作用机理近似于 MoS_2 的层状结构,容易沉积在摩擦金属表面,形成沉积膜,并且由于 C_{60} 的球形结构使其可以在摩擦副间自由滚动,起到了减摩抗磨作用。薛群基^[8]发现:室温下, C_{60} 分子在机械涂擦作用下,就可以从六角密堆积结构转变为面心立方结构。 C_{60} 分子之间的滑移是比较容易产生的,而且这种滑移有点像所谓的“分子滚动”。

官文超^[9-14]和雷洪^[15-18]等通过自由基聚合,合成了新型纳米级 $\text{C}_{60}/\text{C}_{70}$ 、CNTs、 SiO_2 、 TiO_2 衍生物,TEM 分析表明其在水溶液中形貌为理想的核/壳型结构(球形或棒状)。四球机测试及磨斑表面的 SEM 分析结果表明,一定浓度的该类型衍生物可有效提高水基液的承载能力,增强抗磨能力。他们认为该类型衍生物微粒特殊的物理

结构模型(坚硬的 C_{60}/C_{70} 、CNTs、 SiO_2 、 TiO_2 内核, 相对较软且富于弹性的高分子链段外核)既起固体润滑剂的作用, 又发生微观弹性滚动润滑, 有效隔离两摩擦副表面, 从而起到了提高承载能力和降低磨损的作用。

根据以上研究者的结论可见他们关于纳米粒子减摩抗磨机理的解释主要基于边界润滑理论中的鹅卵石模型, 即认为纳米粒子尺寸较小, 可以认为近似球形或棒状, 在摩擦副间可像鹅卵石一样自由滚动, 起支承负荷的作用而使润滑膜的耐磨性提高。

(2) 薄膜润滑作用

刘维民^[19]以沉淀法合成了粒径为 3~5nm 的二烷基二硫代磷酸修饰的 PbS 纳米微粒, 并通过四球机考察其在润滑油中的摩擦行为。认为其良好的抗磨效果得益于摩擦过程中的高温高压导致 PbS 纳米粒子熔化, 并在摩擦表面形成了致密的边界润滑膜。

薛群基^[20]用沉淀法合成了二乙基己酸(EHA)表面修饰的 TiO_2 纳米粒子(平均粒径为 5nm), 添加在基础油中, 进行四球机摩擦磨损实验, 并用 X 射线电子能谱(XPS)测试分析摩擦表面后, 认为表面修饰的纳米二氧化钛之所以显示出良好的抗磨能力及良好的载荷性能, 是由于 TiO_2 纳米粒子在摩擦表面形成一层抗高温的边界润滑膜。

王其华^[21]将 SiO_2 纳米粒子(粒径小于 100nm)填充的聚醚醚酮(PEEK)(块状)紧压在滚动钢球上, 旋转钢球一定时间后, 用扫描电子显微镜观察钢球表面发现: 有 SiO_2 纳米粒子填充的聚醚醚酮对钢球的摩擦磨损作用显著降低, 而且随着载荷的增大, 摩擦系数相应减小; 钢球的磨损率随着纳米粒子添加量的增大而降低。辅以 SEM 观察分析后, 认为 SiO_2 纳米粒子在钢球表面形成一层超薄致密膜, 起到了减摩抗磨作用。

张华堂等^[22]研究了涂覆于 45 钢表面的碳纳米管的耐磨性。环块磨损试验机进行的磨损性能测试结果表明, 经激光处理后, 部分碳纳米管得到保留, 部分碳纳米管在 45 钢表面与 Fe 生成 Fe_3C , 并且产生一层含 2.5%~3.5%C 的亚共晶合金化层, 经进一步淬火后表面硬度可达 HRC70, 耐磨性也大大改善, 分别比 45 钢合金化、45Cr 熔凝和 40Cr 合金化提高 40%、18%和 31%。董浚修^[23]研究了硼酸盐、硅酸盐、烷基铝等无机材料纳米粒子作为极压添加剂的摩擦性能, 发现这些添加剂在极压条件下并未与摩擦金属表面发生化学反应, 而是其中有效元素如 B、Si 等渗入金属表面, 形成具有极佳抗磨效果的渗透层或扩散层, 并称这一过程为“原位摩擦化学处理”(in-situ tribo-chemical treatment)。以上研究者结合了 SEM、XPS 等微观测量设备观察摩擦件表面的分子结构、组成变化, 并结合纳米粒子高扩散性、易烧结的特点, 提出了纳米

粒子薄膜润滑^[24]的解释,对纳米粒子润滑作用有了深入的认识。

(3) “第三体”(the third body)抗磨机理^[25]

杜大昌用溶胶-凝胶法合成、乙醇超临界流体干燥技术得到粒径约为 20nm 的 TiO_2 微粒和粒径约为 10~70nm 纳米的 $\text{Ti}_3(\text{BO}_3)_2$ 微粒^[26,27]。用作润滑油添加剂时发现,纳米粒子在油中的分散稳定性远优于微米级的硼酸盐极压添加剂。摩擦试验的结果表明,纳米粒子添加剂的存在对摩擦后期摩擦系数的降低起决定作用。通过摩擦副的微观表面分析认为,纳米粒子添加剂对摩擦副凹凸表面的填充作用以及表面的摩擦化学反应形成了稳定的“第三体”(the third body),其稳定性优于传统上认为由磨粒磨屑构成的“第三体”,因而具备更优越的抗磨效果。

综上,应用纳米粒子制备抗磨添加剂,不仅可以解决常规载荷添加剂无法解决的问题,例如新型陶瓷材料的润滑,而且该领域的研究处于纳米摩擦学、润滑学、纳米材料学、现代表面科学等先进科学的结合点,对于完善润滑理论,揭示薄膜润滑的机理都具有十分重要的理论意义。随着近年来微观摩擦学、薄膜润滑理论、边界润滑理论等的研究都深入到纳米级,现代摩擦学与润滑学的研究正在向表面与界面科学技术的发展方向发展,都将促进该项研究的进一步发展。

1.3 新型碳材料

碳的原子序号为 6,是自然界中普遍存在的与人类最密切相关、最重要的元素之一,也是元素周期表第 IV 主族中的最轻元素。碳原子的 6 个基态电子分布在 K 壳层 2 个 1s 轨道及可容纳 10 个电子的 L 壳层 4 个轨道 (2s、2p 轨道各有 2 个),因此极易和周围的碳原子形成共价键,且存在多样性的电子成键轨道 (sp 、 sp^2 、 sp^3 杂化),其中异向性的 sp^2 杂化轨道导致晶体的各向异性和原子排列的各向异性 (anisotropy)。正是因其特有的电子分布和成键轨道,碳有多种同素体 (allotrope) 存在,家族成员丰富多彩、形态各异。可以说没有任何其他元素能象碳这样,以单一元素形成如此多的结构 (零维、一维、二维,如图 1-1 所示) 和性质相差甚异的物质,从最软到最硬的、从超导体到绝缘体、从全透明到全吸光、从热的良导体到绝热体、从化学活性到化学惰性,几乎应有尽有。

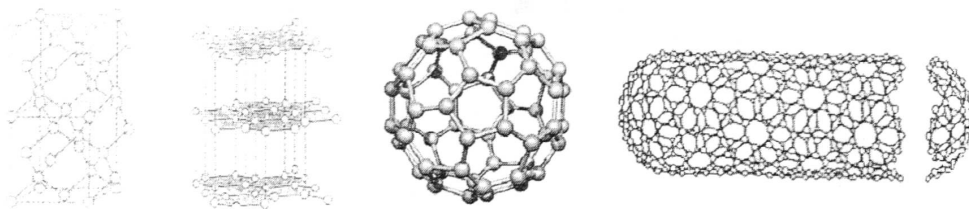


图 1-1 碳的同素异构体 (a) 金刚石, (b) 石墨, (c) C_{60} , (d) 碳纳米管

Fig.1-1 Allotropes of carbon element (a) Diamond, (b) Graphite, (c) C_{60} , (d) Nanotubes

自远古的木炭取火到当今核反应堆和航天材料,人类对碳材料的应用和研究从未停止过。当碳的另一种同素异构体富勒烯(fullerenes)被发现后,人们对碳材料的认识和理解发生了飞跃性的改变。1985年英国Sussex大学H.W. Kroto与美国Rice大学R.F. Curl和R.E. Smalley三位教授合作研究,用激光轰击石墨靶来制备长链碳分子,在检测时发现质谱图中存在一质量数为720的碳团簇强峰,该峰强度为邻峰的30倍。凭借敏锐的学术洞察力,他们提出了碳原子数为60的 C_{60} 分子足球状的完美构型,由20个六边形和12个五边形组成 C_{60} 的32个面,60个碳原子位于顶点的截角二十面体(truncated icosahedron, 属于Ih点群)。在随后对 C_{60} 等制备和研究的基础上, C_{70} 、 C_{76} 、 C_{78} 、 C_{80} 、 C_{82} 、 C_{84} 等物质相继被发现,这些具有类似笼状结构的物质被称为富勒烯^[28]。人们也曾大胆地预见到多种类似石墨结构超分子的存在,直到1991年,日本NEC公司的电镜专家S.Iijima教授首次使用高分辨透射电镜在电弧放电形成的阴极沉积物中发现一种针状碳单质,它们是由碳六元环构成的类石墨平面卷曲而成的纳米级中空管,卷曲角度的变化可导致其具有不同的螺旋度,Iijima命名其为碳纳米管(carbon nanotubes, CNTs),国内学者也称其为巴基管。这一不寻常的发现发表于1991年Nature杂志上^[29],并立即引起全球科学界的关注。

1.3.1 碳纳米管

CNTs是典型的富勒烯,其结构与球烯和石墨类似,为 sp^2 杂化的碳构成弯曲晶面,最短的碳-碳键长0.142nm。它是由碳原子形成的石墨片层卷成的无缝、中空的管体,一般可分为单壁碳纳米管(SWCNTs)和多壁碳纳米管(MWCNTs)。SWCNTs由单层石墨片同轴卷绕构成,其典型的直径和长度分别为1-3nm和1-50 μm ,被认为是准一维材料;MWCNTs一般由几层到几十层石墨片同轴卷绕构成,层间间距为

0.34nm 左右,其典型的直径和长度分别为 2-30nm 和 0.1-50 μ m。CNTs 形态多样,有圆柱形、线圈形、环型、竹节形等,正是由于独特的结构,CNTs 具有奇特的性能。

电磁性能 CNTs 的导电性能取决于其管径和管壁的螺旋角。当 CNTs 的管径大于 6nm 时,导电性能下降,当管径小于 6nm 时,CNTs 可以被看成具有良好导电性能的一维量子导线。CNTs 的电子输运过程中存在量子效应,量子化电导来自于细纳米线电子波的量子性质。人们用紧束缚近似模型计算了 CNTs 的能带结构,设 n 为构成 CNTs 一个周长的六元环结构的单元数,当管轴方向平行于 C-C 键时,由于 n 不同,CNTs 可能是导体,也可能是半导体,具体研究表明,当 n 为 3 的倍数时,CNTs 为金属性,否则为半导体^[30]。与其他碳材料不同,CNTs 具有负磁阻,具有比其他结构碳更大的磁化系数,常温下 CNTs 的轴向磁化系数为 $1.07 \times 10^{-7} \text{emu/g}$,为径向的 1.1 倍,是 C_{60} 的 30 倍。且磁化系数随温度降低而增大,CNTs 在磁场中会出现 AB 效应(Aharonov-Bohm effect)。计算表明,较小直径的 CNTs 需较大磁场才能观察到 AB 效应,随碳管直径增加所需磁场强度减小。

力学性能 CNTs 具有非凡的力学性质。理论计算表明,CNTs 具有极高的强度和极大的韧性。单层 CNTs 的杨氏模量据估计可高达 5TPa(而钢的杨氏模量只有碳纳米管的 1/5),可承担自身质量 3000 亿倍的拉力,其强度约为钢的 100 倍,而密度却只有钢的 1/6,因此,CNTs 被认为是强化相的终极形式。CNTs 还有极高的韧性而不脆,在轴向施加压力或弯曲 CNTs 时,当外加压力超过 Euler 强度极限或弯曲强度时,CNTs 不会断裂,而是首先发生大角度弯曲,然后打卷绞结在一起形成类似“麻花状”物体,当外力释放后 CNTs 又恢复原状。

光学性能 CNTs 具有良好的非线性光学性质。由于其中存在着碳的大 π 键共轭结构,并且相比于其他的聚合物结构,因为其只存在碳碳键而不存在其他聚合物中所共有的碳氢键,所以它不存在由于碳氢键引起的红外吸收,因而表现出了良好的非线性光学性质^[31,32]。直径细小的 CNTs 可以用来制作极细的电子枪,在室温及低于 80V 的偏置电压下,即可获得 0.1~1 μ A 的发射电流。另外,开口 CNTs 比封闭 CNTs 具有更好的场发射特性。与目前的商用电子枪相比,CNTs 电子枪具有尺寸小、发射电压低、发射密度大、稳定性高、无需加热和无需高真空等优点,有望在新一代冷阴极平面显示器中得到应用。

导热性能 CNTs 还有优异的导热性能^[33],是已知的最好的导热材料。CNTs 依

靠超声波传递热能, CNTs 在一维方向传递热能, 其传递速度可达到 10000m/s。适当排列 CNTs 可得到非常高的各向异性热传导材料, 即使将 CNTs 捆在一起, 热量也不会从一根 CNTs 传到另一根 CNTs, CNTs 优异的导热性能将能使它成为今后计算机芯片的导热板, 也将可用于发动机、火箭等各种高温部件。

1.3.2 中间相炭微球

20世纪60年代, 人们在研究焦炭形成过程中发现沥青热处理时, 发生热缩聚反应生成具有各向异性的中间相小球体, 这些中间相小球通过长大、相互融并, 最后形成中间相融并体。把中间相小球从沥青母体中分离出来, 并把分离出来的微米级球形材料称之为中间相炭微球(Mesocarbon microbeads, 简称MCMB) (见图1-2)。

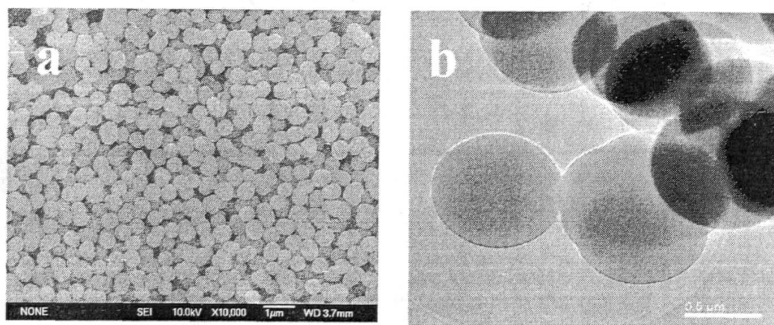


图 1-2 中间相炭微球的 (a) FESEM 像和 (b) HRTEM

Fig.1-2 (a) FESEM and (b) HRTEM image of MCMB

中间相炭微球具有杰出的物化性能, 如化学稳定性、热稳定性、优良的导电和导热性等, 是一种新兴的具有极大开发潜力和应用前景的碳材料。从中间相炭微球出发可以制备高密高强碳/碳复合材料、高性能液相色谱柱填料、高比表面积活性碳材料、锂离子二次电池负极材料等一系列高性能碳材料。

1.3.3 碳纤维

碳纤维是适应宇航、航空、原子能等尖端工业发展的需要而研制开发的一种新材料, 它具有高拉伸强度、高拉伸模量、低密度、耐高温、抗烧蚀、耐腐蚀、高电导和热导等奇特性能, 是理想的耐烧蚀、结构和功能性复合材料组元, 已成为开发各种复合材料不可缺少的原料。碳纤维是比铝轻、比钢强、比人发细、含碳量大于 90%的纤维状碳材料。目前它的制备方法可分为两种: 一种是有机纤维前驱体法, 另一种是气

相生长法。前者是将有机纤维经热氧化反应，加热至 1500℃，在保持原来纤维形态不变的条件下碳化而制成的碳纤维制品；后者是由低分子烃类化合物，经过 1100~1400℃ 高温催化裂解而形成的碳纤维。论其结构而言，它们是不完全的石墨结晶沿纤维轴向排列的物质，是由 sp^2 碳组成的六角形网面层状堆积物，层间距 (d_{002}) 约为 0.3360~0.3440nm，各平行层堆积不规则，缺乏三维有序排列，成乱层结构。

1.3.4 碳分子筛

碳分子筛 (Carbon Molecular Sieves, 简称 CMS) 是在 20 世纪末期发展起来的一种具有较为均匀微孔结构的碳质吸附剂，它具有接近被吸附分子直径的楔形狭缝状微孔，能够把立体结构大小有差异的分子分离开来。广义讲 CMS 依然属于多孔碳的范畴，狭义上则可认为是多孔碳的变种。它和沸石分子筛的孔隙结构不同，表面极性也存在较大差异，因此筛分作用也不同。CMS 的孔隙率远低于活性炭，其孔隙以微孔为主，微孔孔径分布集中在 0.3~1.0nm 的狭窄范围内，微孔的入口形状为狭缝平板型，其中，微孔体积占 CMS 全部孔隙体积的 90% 以上；理想的 CMS 应全部为微孔，其具体的尺寸大小因分离目标的不同而有所差异。作为碳质吸附剂材料，碳分子筛已经用于空气分离是制氮、催化剂载体、脱除天然气气中的杂质 CO_2 和 H_2O 、饮料的除臭、香烟的过滤嘴，从焦炉气、高炉气、重整废气或合成氨弛放气等气体中回收氢气，从燃烧烟气中回收高纯度的 CO_2 。

1.4 纳米洋葱状富勒烯

1.4.1 纳米洋葱状富勒烯的发现及结构特征

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颗粒的影响时，发现辐照可以使金纳米颗粒从碳纳米颗粒中移出，同时诱导纳米颗粒从平面转变为球状，接着，他用纯阴极碳灰重复了这个实验，使他确信的是：在电子束辐照下，碳纳米管和碳纳米颗粒可以转化为球状的同心壳层富勒烯，该研究成果发表于《Nature》^[34]，在这篇文章中首次使用了“碳洋葱” (carbon onions) 这个概念。

纳米洋葱状富勒烯是由若干层同心球状的石墨壳层组成较大的原子团簇，最内层

是由 60 个碳原子组成的 C_{60} ，各壳层碳原子数按 $60n^2$ (n 为层数) 公式计算，层与层间距约 0.34nm，与石墨的层间距接近 (见图 1-3)。

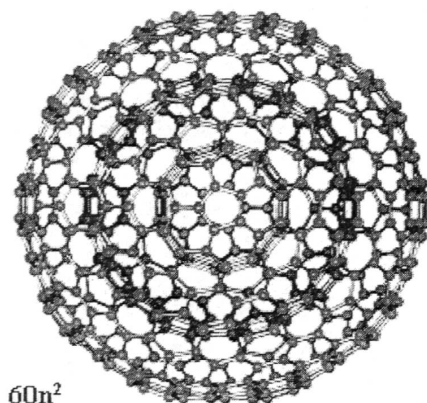


图 1-3 理想纳米洋葱状富勒烯的结构模型

Fig.1-3 Structure model of ideal nano onion-like fullerenes (NOLFs)

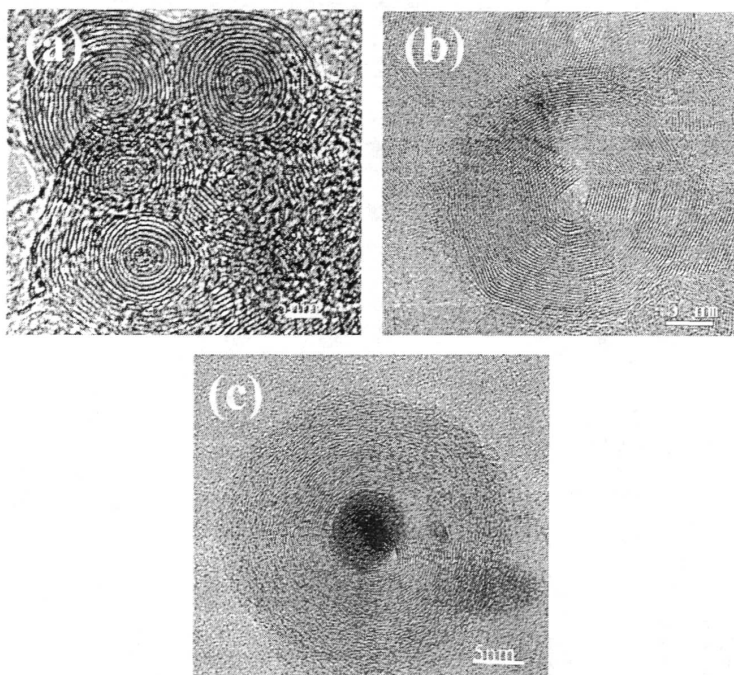


图 1-4^[35-37] 纳米洋葱状富勒烯的 HRTEM 像 (a) 多核, (b) 单核, (c) 内包金属

Fig.1-4 HRTEM images of (a) Multiple-nuclei nano onion-like fullerenes, (b) Single-nucleus nano onion-like fullerenes, (c) Metal encapsulating nano onion-like fullerenes

因为其直径不同而没有固定的分子量，在形貌上有相当大的差异。研究发现由电

弧放电、电子束照射法、化学气相沉积法等方法制备的纳米洋葱状富勒烯都各具形态，如图 1-4 (a) 为电子束照射和金属纳米微粒催化共同作用下，非晶态碳膜转变成的多核纳米洋葱状富勒烯^[35]；图 1-4 (b) 为真空热处理法制备得到的单核纳米洋葱状富勒烯^[36]；图 1-4 (c) 为化学气相沉积法^[37]得到的内包金属纳米洋葱状富勒烯。

1.4.2 纳米洋葱状富勒烯的制备方法

1) 电子束辐射法

电子束辐射法制备纳米洋葱状富勒烯的主要研究手段是高分辨透射电子显微镜 (HRTEM)，它易于进行原位组织观察、易于控制照射电子束密度、易于进行形成相成分分析和过程记录。

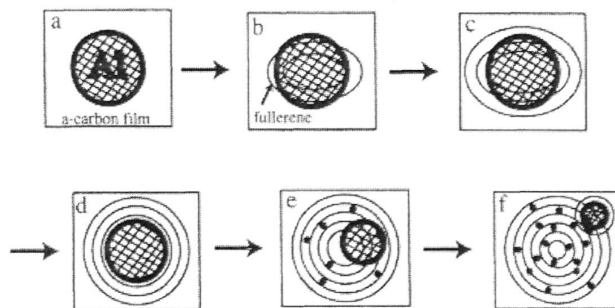


图 1-5^[41] 在 Al 纳米颗粒催化作用下低能电子辐照无定形碳形成纳米洋葱状富勒烯的系列示意图

Fig.1-5 Schematic diagram of a series of interaction behaviors between an Al nano-particles and an amorphous carbon under electron irradiation

从 1992 年开始，D.Ugarte^[34,38-40]开始陆续报道他在 300kV 的 HRTEM 中用一定强度的高能电子束照射电弧放电产生的多面体石墨微粒，使其转变成准球状的同心壳层纳米洋葱状富勒烯的研究结果，即碳材料从一种晶态向另一种晶态转变的现象。自 1995 年以来，许并社等^[35,41-42]在这方面开展了一系列卓有成效的工作。他们的研究与 D.Ugarte 工作不同之处在于在较低能量电子束辐照下和 Pt、Al、Au 等纳米微粒的催化作用下使非晶碳膜形成纳米洋葱状富勒烯，即研究碳材料由非晶态向晶态转变的现象及其机理 (图 1-5)，这是世界上首次研究了非晶碳膜在金属纳米微粒催化和电子束辐照下转变成纳米洋葱状富勒烯。

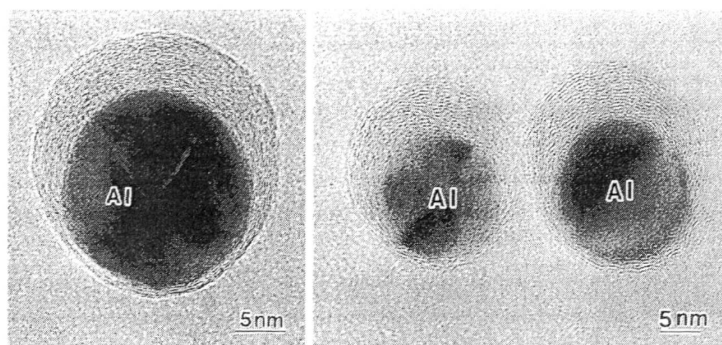


图 1-6^[41] 电子束辐照和 Al 纳米颗粒催化作用下非晶态碳膜转变为
纳米洋葱状富勒烯

Fig.1-6 HRTEM images of nano onion-like fullerenes from amorphous carbon film induced by
electron beam irradiation in presence of Al nanoparticle

除此之外，他们还研究了电子束辐照下 Al 纳米微粒催化非晶碳膜形成的单核纳米富勒烯可结合成多核的纳米洋葱状富勒烯（图 1-6），Pt 纳米粒子催化活性炭生成纳米洋葱状富勒烯的情况。其他人对电子束辐照下纳米洋葱状富勒烯的形成及富勒烯形态的转变也做了一些工作^[43-45]。1999 年，D.Golberg 等^[46]在高分辨透射电镜下，用电子束辐照 B_xC_{1-x} ($x \leq 0.2$) 进行原位观察，发现有纳米洋葱状富勒烯形成。

2) 气相直流电弧放电法

电弧法是生产富勒烯的传统方法^[29]。其基本原理是：当强电流使两个碳电极间形成电弧时，电弧放电使碳棒气化形成等离子体，阳极石墨棒不断被消耗，在惰性气氛中，小碳团簇经过多次碰撞形成稳定的富勒烯分子。

使用电弧法可制备不同结构类型的富勒烯材料。多年来，研究者们针对不同的需要对传统的电弧放电设备进行了许多改进，比如把常规的阴极改为一个可以冷却的铜电极，在其上接石墨电极，这样可以避免产物沉积时的烧结现象，减少产物缺陷及非晶物质在其上的粘附^[47]。若再对其进一步改进，就是将两个电极都安装在可被强力水冷的铜基座上，阴极采用 $\phi 30\text{mm}$ 、厚度仅为 10mm 的石墨圆片，改善了电极的冷却效果，同时用精密灵活的机械传动系统控制阳极的给进速度，保持两电极之间的距离约为 $1\sim 2\text{mm}$ 。由我国武汉大学设计加工的电弧发生器配有交、直流两种输出电源，可以在交流和直流两种方式下工作，此收集器用导热性好的铜制作，几乎设计成全封闭式的，可有效防止烟灰随保护气体的流失，该结构可在静态、动态保护气压下工作，

通用性好。1999 年,刘畅等^[48]用半连续氢弧法实现了制备过程的半连续化。同年, M.Ishigami 等^[49]将石墨电极插入到含有液氮的反应室内,与该反应室内已有的短铜棒(或石墨棒)阴极接触产生电弧后,在电弧区生成的产物落下并沉积在反应室的底部,实现了产物制备的连续化。2000 年, Y.Ando 等^[50]发明了电弧等离子体喷射法(APJ: arc plasma jet), 进一步提高了产率。

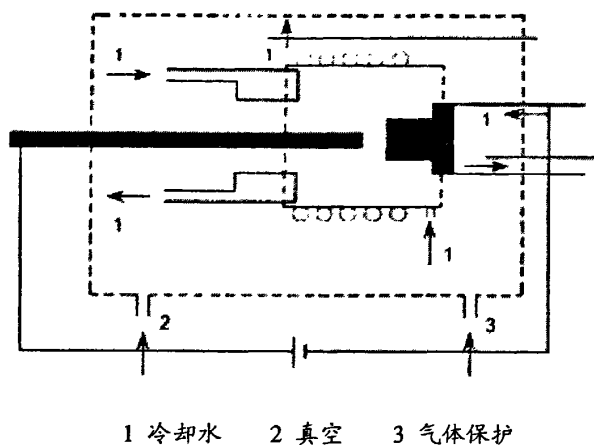


图 1-7^[36]电弧法实验装置图

Fig.1-7 The equipment of arc discharge

我们课题组结合自己的实际需要,自制了一套比较完善的电弧放电装置,如图 1-7 所示。该装置与传统的电弧放电装置基本相同,是由放电室、真空系统、机械传动系统、气路、冷却系统及放电电源等部分组成。放电室由不锈钢制双层套筒构成,上方有观察孔,电极引入时做高真空密封系统处理。阴阳极座由两纯铜棒构成。机械传动系统通过丝杆的驱动可以使阳极以一定的速度给进或后退,保证电极间距在 1~6mm 范围内,从而保证阳极石墨的持续稳定蒸发。冷却系统由放电室冷却、阳极水冷和阴极水冷组成,这样可以避免由于电弧放电过程中温度过高,而造成产物团聚长大的现象。放电电源为恒流直流电弧焊机,收集器用导热性好的铜制作,几乎设计成全封闭式的,可有效防止烟灰随保护气体跑到收集器之外;阴极、阳极采用可换的紧固装置,使用时对不同直径的石墨棒均可方便互换。在实验过程中,阴极采用 $\phi 30\text{mm}$ 的石墨圆片,阳极主要采用 $\phi 6\text{mm}$ 、 $\phi 8\text{mm}$ 、 $\phi 10\text{mm}$ 的光谱纯石墨棒,通过调节不同的工艺参数实现纳米洋葱状富勒烯的制备。

电弧放电温度高达 4000~5000K,生成的纳米洋葱状富勒烯缺陷少,便于研究。

但电弧放电通常十分剧烈，主要产物为 C_{60} 或碳纳米管，而纳米洋葱状富勒烯常以副产物的形式出现。鉴于此，通过改进放电工艺、采用不同催化剂（Ti、Fe、Ni、Cu、 CeO_2 、 Bi_2O_3 、 ZrO_2 等）等手段，已经摸索了较理想的实验参数，同时用较廉价的 Ar 作载气，既降低成本又直接大量制备了纳米洋葱状富勒烯，为纳米洋葱状富勒烯的宏量制备指明了方向。研究发现催化剂对纳米洋葱状富勒烯的直径、产量都有明显影响^[51]。图 1-8、1-9 分别是以 Cu 和 Bi_2O_3 为催化剂制得的纳米洋葱状富勒烯的 HRTEM 像^[52,53]。

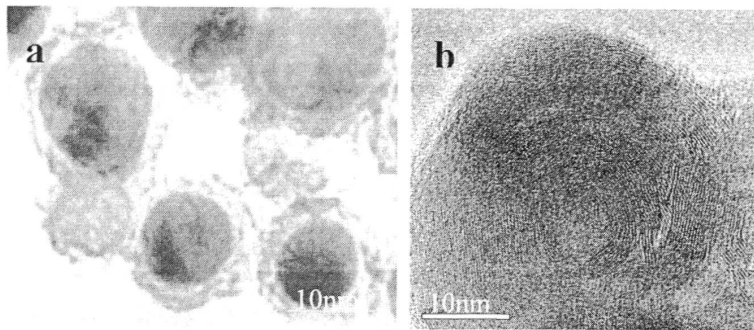


图 1-8^[52] Cu 作催化剂生成纳米洋葱状富勒烯的 HRTEM 像

(a) 内包 Cu 的纳米洋葱状富勒烯；(b) 单体纳米洋葱状富勒烯

Fig.1-8 HRTEM images of nano onion-like fullerenes using Cu as catalysts (a) Cu encapsulating nano onion-like fullerenes; (b) Single-nucleus nano onion-like fullerenes

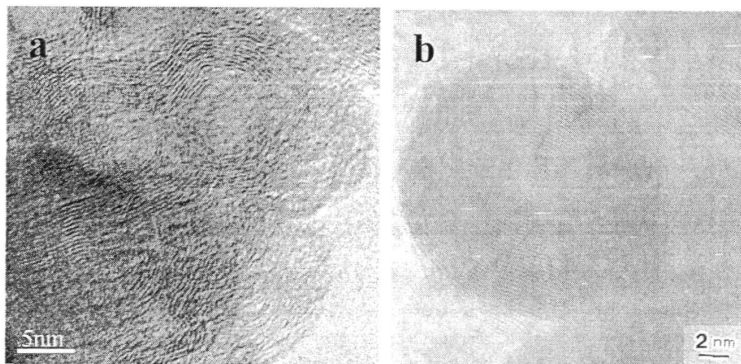


图 1-9^[53] Bi_2O_3 作催化剂生成纳米洋葱状富勒烯的 HRTEM 像

(a) 多核纳米洋葱状富勒烯；(b) 单核纳米洋葱状富勒烯

Fig.1-9 HRTEM images of nano onion-like fullerenes using Bi_2O_3 as catalyst

(a) Multi-nuclei nano onion-like fullerenes; (b) Single-nucleus nano onion-like fullerenes

3) 化学气相沉积法

化学气相沉积法（Chemical Vapor Deposition, CVD）通常是将含碳的有机金属

化合物放入石英管中，通入一定量的惰性气体（Ar、N₂等），排除管内氧气，在设定的反应温度和时间下化合物分解成金属颗粒，碳物质在金属微粒的催化作用下形成富勒烯材料；也可以将含碳有机气体混以一定比例的惰性气体，将金属催化剂置于石英管中，在一定温度下，有机气体在催化剂表面裂解形成碳源，碳源通过催化剂扩散，在催化剂后表面长出富勒烯类材料。制备过程中催化剂的选择、反应温度、保温时间、气流量等都会影响产物的质量、产率以及直径分布。

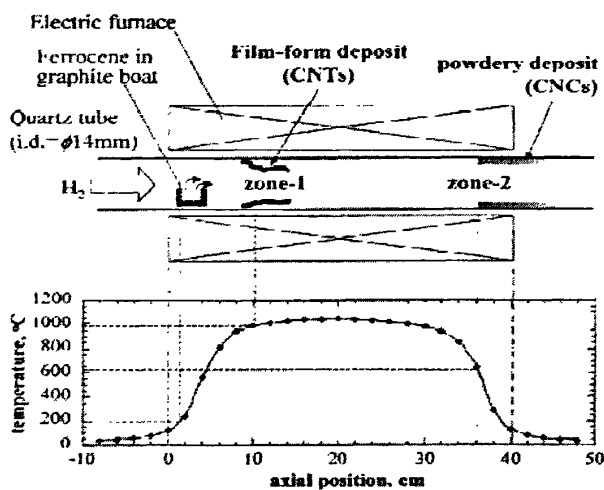


图 1-10^[57] 化学气相沉积法实验装置图

Fig.1-10 The equipment of chemical vapor deposition (CVD)

B.Maquin^[54]、V.Serin^[55]等用化学气相沉积法制备含碳、硼和氮的亚微细粉末及碳硼合金时，发现有纳米洋葱状富勒烯生成。本课题组运用化学气相沉积法，以二茂铁为催化剂前驱体，以乙炔作碳源，通过合理控制工艺参数，也得到了大量内包 Fe 颗粒的纳米洋葱状富勒烯。G.Nasibulin 等^[56]利用化学气相沉积法以乙酰丙酮化铜和乙酰丙酮化镍为催化剂前驱体，以一氧化碳为碳源制备了大量纳米洋葱状富勒烯，N.Sano 等^[57]在氢气氛围中热解二茂铁制得大量内包 Fe 颗粒的纳米洋葱状富勒烯，其实验装置如图 1-10 所示。

4) 机械球磨法

该法的原理是通过球磨机钢球和原料的高频碰撞产生纳米洋葱状富勒烯。基本工艺如下：在滚转的球磨机容器里填充碳纳米管和 Fe 粉（纯度>99.9%）作为原料，Ar 气氛保护，低于 100℃下球磨时间为 15~30min 时可观察到大量的纳米洋葱状富勒

烯。Li B.Y.等^[58]提出了碳纳米管向纳米洋葱状富勒烯的转变机理(如图 1-11、图 1-12 所示)。而且文献^[59]报道了用此法石墨粉也可转变为纳米洋葱状富勒烯,此法影响因素较多,如钢球和粉体的重量比,容器温度和球磨时间等,且易引入杂质,所得产物不均匀。

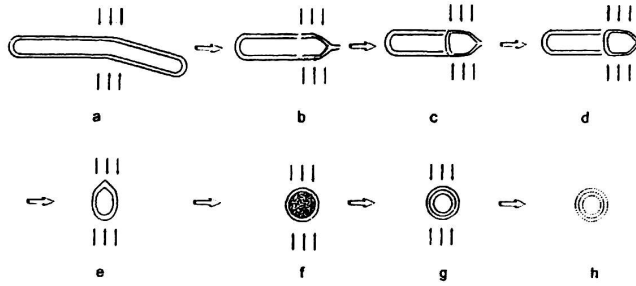


图1-11^[58] 碳纳米管向纳米洋葱状富勒烯的转变机理示意图

Fig. 1-11 Schematic illustration of carbon nanoparticles formation process

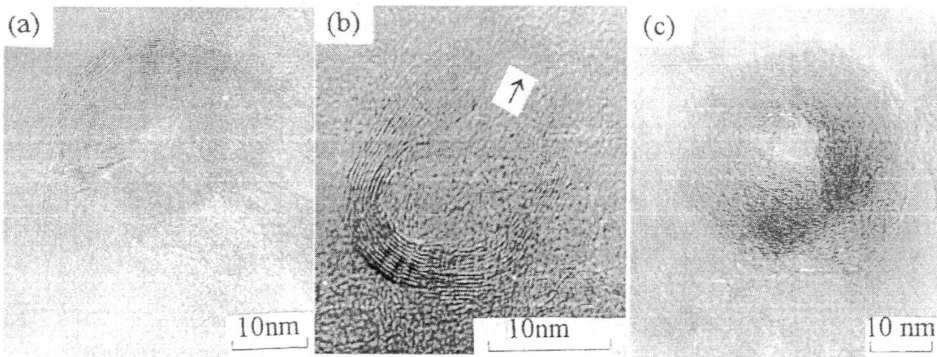


图1-12^[58] 碳纳米颗粒的TEM像

Fig. 1-12 TEM images of carbon nanoparticles

5) 碳离子束注入法

该方法的基本原理是:真空炉中高能碳离子(C^+)束注入到多晶物质基底上利用碳和基底物质的不融合性及溶解、扩散和过饱和沉积的机制形成纳米洋葱状富勒烯及其薄膜。

T.Cabioc'h 等^[60-64]用多晶 Cu 和 Ag 都制备了纳米洋葱状富勒烯及薄膜(如图 1-13 所示)。实验数据如下:首先抽真空到 10^{-5} Pa, 高纯(99.99%)多晶 Ag 或 Cu 基底温度为 $400\sim 1000^{\circ}\text{C}$, 碳离子的能量保持在 120keV , 碳离子束注入量为 $0.1\sim 5\times 10^{17}\text{cm}^{-2}$ 。

分析结果表明,在碳离子注入过程中合成三种不同的碳相。在注入过程的起始阶段(如低流量) Cu、Ag 表面和 Cu、Ag 离子界面形成了无定形碳。当碳原子浓度增加时,在金属基底内部发生了纳米洋葱状富勒烯的形核和生长过程。由于碳离子束注入的量、基底温度、基底的晶粒尺寸及取向都影响着纳米洋葱状富勒烯的生成、粒径和产量,所以此方法也较复杂且难以控制。

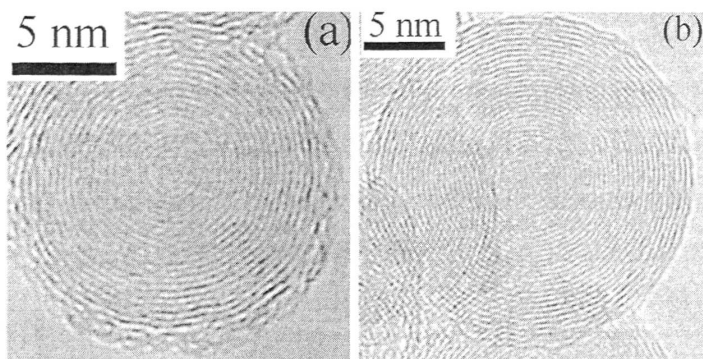


图1-13^[62] Ag基底上碳离子注入法生成的纳米洋葱状富勒烯

Fig. 1-13 HRTEM images of nano onion-like fullerenes synthesized by carbon ion implantations in silver

6) 水下电弧放电法

水下电弧放电法(arc discharge in water)制备纳米洋葱状富勒烯可以说是直流电弧放电法的一种装置改变。2001年, N.Sano 等^[65-66]在《Nature》杂志上发表了水中电弧放电生成纳米洋葱状富勒烯的最新研究报道。他们用水下电弧放电法制备了大量的纳米洋葱状富勒烯,装置及放电现象如图 1-14 所示。与众不同的是,这种电弧法没有用真空设备,而是将石墨电极浸入在去离子水中,当高纯阴极与阳极石墨棒接触时产生电弧,碳等离子体通过阳极的热蒸发产生。在这一研究中发现产物是漂浮在水面上的薄膜状物质,收集表征后发现有大量纳米洋葱状富勒烯存在。水下电弧放电法生成的纳米洋葱状富勒烯的直径约在 4~36nm 之间,并测得纳米洋葱状富勒烯的比表面积高达 $984.3\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,认为可用于气体的存储。测得其密度为 $1.64\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$,比水的密度大,但全漂浮在水的表面,这表明纳米洋葱状富勒烯具有疏水性(hydrophobic)。

邱介山等^[67]同样利用水下电弧法以填充 Fe 的煤基碳棒为原料制备出直径为 40~55nm 的内包 Fe 纳米颗粒的纳米洋葱状富勒烯。因此,通过这些方式有可能更加

经济、有效地制备出纳米洋葱状富勒烯。

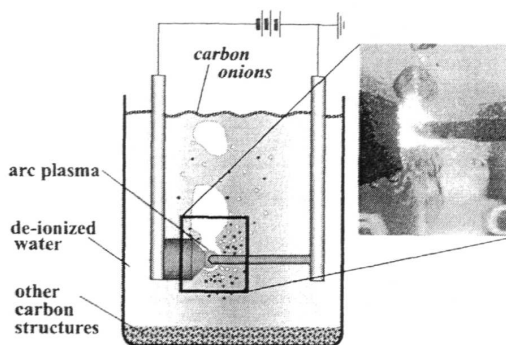


图 1-14^[66] 水下电弧放电法的装置图及其电弧模拟图

Fig. 1-14 Schematic diagram of the apparatus used for arc discharge in water with digital image of the discharge

7) 射频等离子体法

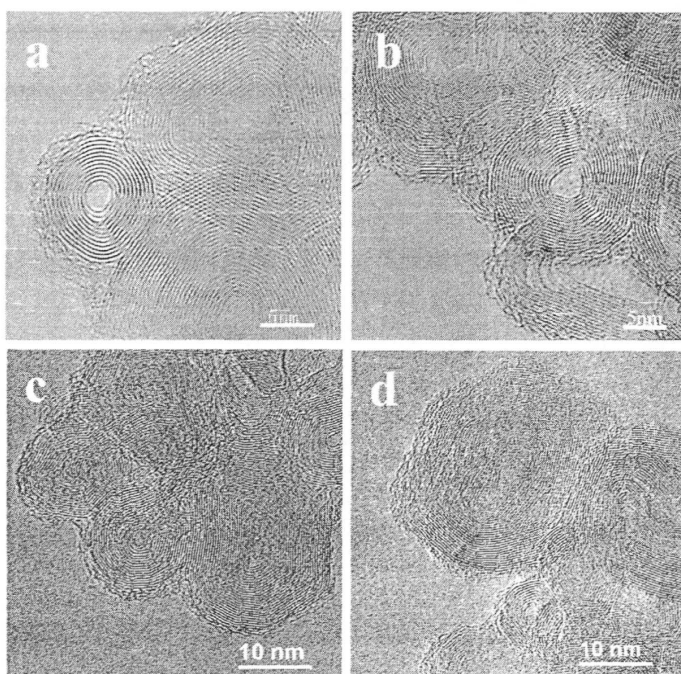


图 1-15^[69,71]等离子体法合成的纳米洋葱状富勒烯的 HRTEM 像

(a-b) 射频等离子体法; (c-d) 微波等离子体法

Fig.1-15 HRTEM images of nano onion-like fullerenes synthesized by plasma

(a-b) Radio frequency plasma; (c-d) Microwave plasma

等离子体是一种由电子、离子、原子和分子组成的电中性的高温、高能量密度带

电导体，它可以由惰性、中性、氧化性和还原性等不同气体形成该种气体或两种以上气体的等离子体。太原理工大学刘旭光等^[68]在利用热等离子体制备碳纳米材料方面做了一些研究。之后，本课题组杜爱兵和符冬菊等^[69-71]又开展了利用射频等离子体和微波等离子体制备纳米洋葱状富勒烯的工作，并分别制备了不同形貌的纳米洋葱状富勒烯，如图 1-15 所示。

另外，杨杭生等^[72]利用射频等离子体辅助化学气相沉积法合成了大量纯度较高的纳米洋葱状富勒烯，这些纳米洋葱状富勒烯没有内包催化剂，因此很容易将其与金属催化剂微粒分离，这为纳米洋葱状富勒烯的宏量合成提供了另一有利思路。

8) 真空热处理法

S.Tomita 等^[73]将粒径为 5nm 的金刚石微粒于真空状态在一定温度下进行退火处理时，发现在 1700℃处理时纳米金刚石微粒几乎全部转变为纳米洋葱状富勒烯，在 2000℃处理时纳米金刚石微粒几乎全部转变为多面体状纳米洋葱状富勒烯。本课题组鲍慧强等^[36]也采用真空热处理法进行了纳米洋葱状富勒烯的制备研究。

1.4.3 纳米洋葱状富勒烯的基本性能

物理性能：

1) 电学性能：S.Tomita 等^[74]用电子自旋共振分析了金刚石在不同的温度下分别转变为球状纳米洋葱状富勒烯和多边形纳米洋葱状富勒烯后的电子结构，发现球状纳米洋葱状富勒烯由于悬挂键导致的缺陷使其在 g 因子为 2.0020 处出现了一个窄的 ESR 峰，表明了球状纳米洋葱状富勒烯是由边缘带有缺陷的 sp^2 石墨畴构成的， π 电子被局限在这些畴内而不能做导电电子；而在多边形纳米洋葱状富勒烯的 ESR 图中出现了导电 π 电子的宽峰，说明多边形纳米洋葱状富勒烯被进一步石墨化，减少了悬挂键，从而导致了 π 电子能自由移动，充分表明了多边形纳米洋葱状富勒烯比球状纳米洋葱状富勒烯的结构更完善。

2) 磁学性能：K.H.Ang 等^[75]用振动样品磁强计对水下放电制备的内包金属颗粒进行了磁性测量。C.P.Chen 等^[76]也对直流电弧放电法制备的内包金属洋葱状富勒烯进行了磁性研究。G.H.Lee 等^[77]测试了内包金属 Co、Ni 的洋葱状富勒烯的磁性。以上结果均表明了内包金属的洋葱状富勒烯有磁性，这些纳米颗粒的磁性主要通过磁滞回线、矫顽磁力、饱和磁化等参数来表征。

3) 润滑性能: 纳米洋葱状富勒烯具有独特的结构, 被期望有好的润滑性能。A.Hirata 等^[78]对热处理金刚石团簇和颗粒得到的纳米洋葱状富勒烯, 用由硅片和钢球组成的球盘测试其摩擦性能, 表明在空气和真空状态下纳米洋葱状富勒烯有较小的摩擦系数和很低的磨损。颗粒较大的纳米洋葱状富勒烯的摩擦性能不如小颗粒是因为大颗粒的纳米洋葱状富勒烯最外层有更多的缺陷, 因此, 尺寸范围在 10nm 的准球形结构可能作为纳米级轴承。Cabioc'h 等^[79]对沉积有纳米洋葱状富勒烯的银薄膜进行了摩擦性能测试, 表明银薄膜耐磨性的提高是由于纳米洋葱状富勒烯的存在。

4) 电磁性能: 纳米洋葱状富勒烯还期望具有优良的电磁性能, 尤其是内包金属的纳米洋葱状富勒烯, 中心金属能受到外壳碳层的有效保护, 从而避免外界环境的不利影响。雷中兴等^[80]利用 CVD 法高温气相催化裂解甲烷的方法合成了内包 Fe、Co 的纳米洋葱状富勒烯, 测量了微波频率下材料的复介电常数和复磁导率, 结果表明材料中 Fe、Co 的比例对材料的电磁参数影响很大。此外, 葛爱英等^[81]对水下放电法和 CVD 法制备的纳米洋葱状富勒烯的电磁特性也进行了测试, 结果表明两种纳米洋葱状富勒烯都有较高的复介电常数和介电损耗; 而且只有内包金属 Fe 颗粒的纳米洋葱状富勒烯才有磁损耗。

化学性能:

S.Amo 等^[82]对水下电弧放电法制备的纳米洋葱状富勒烯进行了三种功能化的修饰。

1) 将水下电弧放电法得到的纳米洋葱状富勒烯先在 400℃ 焙烧 1 h, 然后在 HNO₃ 中微波热处理 48 h 后形成羧基功能化的纳米洋葱状富勒烯; 再次, 羧基功能化的纳米洋葱状富勒烯通过原位生成的氯化酰基发生酰胺反应, 再与聚己二醇己二酸 (PEG) 反应生成纳米洋葱状富勒烯的碳二亚胺衍生物。反应过程如图 1-16 所示:

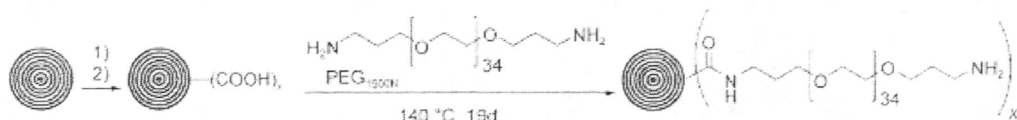


图 1-16 纳米洋葱状富勒烯的功能化过程示意图^[82]

Fig. 1-16 Functionalization of nano onion-like fullerenes

2) 将洋纳米葱状富勒烯与 1-十八胺 (ODA) 发生低聚烷基酰胺反应生成可溶的有机物, 反应过程如图 1-17 所示:

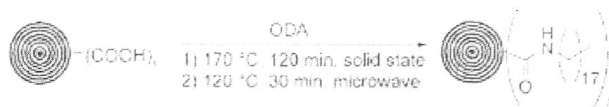


图 1-17 合成纳米洋葱状富勒烯的 1-十八胺 (ODA) 的衍生物^[82]

Fig. 1-17 Synthesis of ODA-derivatized nano onion-like fullerenes

3) 纳米洋葱状富勒烯的四氢化吡咯衍生物合成, 见图 1-18 所示:

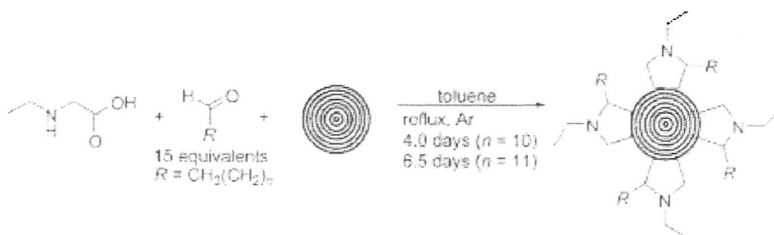


图 1-18 纳米洋葱状富勒烯的四氢化吡咯衍生物的合成^[82]

Fig.1-18 Synthesis of pyrrolidine-derivatized nano onion-like fullerenes

1.5 研究内容和目的

纳米洋葱状富勒烯以独特的中空笼状结构和电学、磁学、力学、化学等特殊性能而成为高科技材料领域的一颗新星。自发现纳米洋葱状富勒烯以来, 聚集了几乎全球科学家的关注, 理论计算和实践研究表明, 纳米洋葱状富勒烯潜在的应用价值十分巨大。近年来, 国际学术杂志上有关纳米洋葱状富勒烯的文章数量增加较快, 可以说纳米洋葱状富勒烯的研究正方兴未艾。

1.5.1 目前存在的问题和趋势

材料的制备是从基础研究到实际应用的必由之路, 是提高材料质量及降低成本的重要途径。实现材料结构和性能设计及新材料的发现能否获得实际应用, 取决于制备工艺和成本。同样, 纳米洋葱状富勒烯的大批量生产是其真正走向应用的前提, 同时也是制约洋葱状富勒烯应用技术产业化的瓶颈。所以, 人们正在努力寻求低成本、批量生产洋葱状富勒烯的最佳方法。在近十年内, 洋葱状富勒烯的制备和性能仍然是我们面临的首要问题。

摩擦存在于任何两个相互作用的表面之间, 当两个表面相对运动时, 它不仅导致机械能的损失, 而且由于对偶表面之间的机械作用, 还会导致材料的磨损。科学研究表明, 全球生产的能源有 1/3-1/2 消耗在摩擦、磨损上, 而且各种机器零件的损坏

大约 80% 是由于不同形式的磨损而引起的^[1]。可见摩擦、磨损所造成的经济损失不可估量,说明这一领域的研究工作在经济和生态上的重要性。提高润滑剂的润滑性能以减少磨损、防止烧结对国民经济有重大意义。

本文中采用的水下电弧放电法^[65,66]和 CVD 法^[37]将为宏量制备纳米洋葱状富勒烯提供一条捷径。通过研究纳米洋葱状富勒烯的表面改性,以减小团聚,并引入聚合物制备复合纳米粒子,增加其与润滑油的相容性,提高其分散性,并研究其作为润滑油添加剂的摩擦学行为。

1.5.2 研究内容

众所周知碳纳米管是良好的润滑剂,官文超等人^[83-88]对碳纳米管高分子衍生物“核—壳”型纳米微球“滚珠”润滑的研究取得了一定成果。但其管状结构与洋葱状富勒烯的球状结构相比,限制了它“滚珠”的作用。我们设想纳米球状结构的洋葱状富勒烯经过化学修饰后,以其坚硬的球状内核,外层包裹亲油性的高分子弹性链段,实现膜润滑的同时可实现变滑动摩擦为滚动摩擦。一定有较好的挤压抗磨性能。本文采用水下电弧放电法宏量制备了纳米洋葱状富勒烯,在对纳米洋葱状富勒烯高分子化学修饰的基础上,考察其在润滑油中的摩擦学特性,将为纳米洋葱状富勒烯的摩擦学研究提供新的思路与方法。

本文的研究重点是:

- 1) 用水下电弧放电法和化学气相沉积法分别宏量制备出纳米洋葱状富勒烯和内包金属 Fe 颗粒的洋葱状富勒烯;
- 2) 用硬脂酸回流对纳米洋葱状富勒烯官能化处理;
- 3) 应用 HRTEM、FESEM、XRD、EDS、RAMAN、FTIR、TGA 等研究手段对得到的产物进行表征和分析,讨论水下放电法制备纳米洋葱状富勒烯的生长机理;
- 4) 应用四球试验机对纳米洋葱状富勒烯作为润滑油添加剂的摩擦性能进行测试;
- 5) 应用 FESEM 对磨斑表面磨损情况进行分析与对比;
- 6) 分析总结实验数据,对纳米洋葱状富勒烯的高分子修饰规律及摩擦润滑机理进行探讨;

第二章 实验部分

2.1 水下电弧放电法制备纳米洋葱状富勒烯的实验

2.1.1 实验原理

电弧实质上是一种气体放电现象，在一定条件下是两电极间的空间介质导电，是电能转化为热能和光能的过程。基本原理是在反应室中充入一定介质（如惰性气体或去离子水等），采用面积较大的石墨棒作阴极，面积较小的石墨棒作阳极。当强电流使两个碳电极间形成电弧时，电弧放电使碳棒汽化形成等离子体，阳极石墨棒不断被消耗，在介质作用下，碳原子团簇经过多次碰撞形成稳定的富勒烯分子。

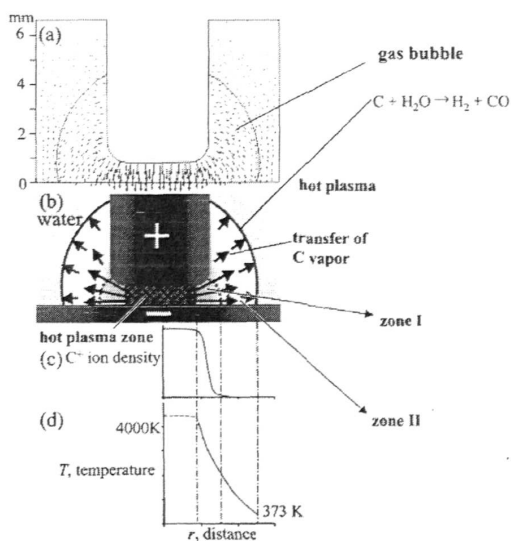


图 2-1^[66] 水下直流电弧放电的原理图

Fig. 2-1 Schematic diagram of the apparatus used for arc discharge in water

等离子体是物质存在的第四态，是一种由电子、离子、原子与分子组成的电中性的高温、高能量密度带电导体，它可以由惰性、中性、氧化性和还原性等不同气体形成该种气体或两种以上气体的等离子体。按照热力学性质的不同，等离子体可分为热平衡等离子体和非平衡等离子体，热平衡等离子体不仅电子温度高，重粒子温度也高，两者温度大约相等；非平衡等离子体的电子温度很高，可达 10^4K ，而重粒子的温度

却很低,只有 300~500K。非平衡等离子体中含有电子、离子、激发态粒子、亚稳态粒子、光子等,为开发新材料、新能源及全面革新半导体工业等方面开辟了新的研究方向,为薄膜制备、化学合成、表面处理及改性等方面提供了崭新的技术手段,因而备受重视,获得了广泛的应用。通常非平衡等离子体主要通过各种气体放电法如直流放电、射频放电及微波放电等方法而产生的,本文的研究工作是在水下直流电弧放电产生等离子体的基础上进行,因此这里就水下直流电弧的产生和性质作简要的介绍。

对于水下电弧放电来说,是以去离子水作为放电介质。电弧弧焰中心的温度约为 4000K,由弧中心沿半径向外,弧温逐渐下降,如图 2-1 所示^[66]。弧温与弧焰组成有密切的关系,这取决于弧焰中气体的电离电位与浓度。当有几个元素同时存在于弧焰中时,主要受电离电位最低的那个元素的浓度所控制。当在电弧中引入大量低电离电位元素时,弧柱内电子浓度增大,电阻减小,输入到电弧的能量减小。这是因为在给定的电弧电流下,能量消耗正比于电阻。随着输入能量减小,导致弧温下降。弧温随电弧电流改变不明显,这是因为电流增大,弧柱变宽,单位弧柱体积的能量消耗保持相对稳定;直流直弧放电的功率正比于分析间隙的弧柱长度及电流强度。因此,在实验过程中应严格控制电极间距不变,提高放电功率,从而提高电弧温度。

2.1.2 实验装置

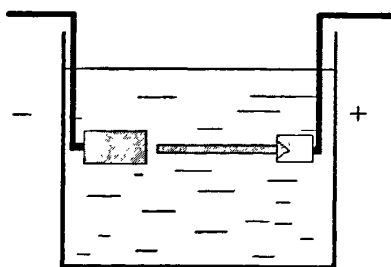


图 2-2 水下电弧法实验装置图

Fig.2-2 The equipment of arc discharge in water

实验所用的装置是由一个透明的耐热容器、手动旋进螺杆和自制的直流电弧供电装置(包括冷却系统及放电电源等部分)组成的。如图 2-2 所示,两电极在容器中水平放置,阴极采用 $\phi 12\text{mm}$ 的高纯高密度石墨短棒,阳极则根据实验需要选用不同直径的光谱纯石墨棒,阳极与阴极的轴线重合。

手动旋进螺杆可以控制阳极的给进速度、以及两电极间的距离;冷却系统起到保

护放电系统、控制电极温度的作用。

放电电源为直流电弧焊机，采用恒流工作方式，电流输出在 25~250A 范围内连续可调。通过调节放电电源的输出、配合电极间距，可以控制电弧放电的电流和电压。实验过程中，使用电压表和电流计对电弧电压和电流进行动态、实时的测量。

2.1.3 实验原料

本文在水下电弧放电法制备纳米洋葱状富勒烯的实验中，采用的原料有：

- 1) 光谱纯石墨棒。上海碳素厂生产，型号为 SES，规格是 $\phi 6 \times 300\text{mm}$ ；
- 2) 去离子水。太原理工大学煤化所中试基地生产，纯度为 99.99%。

2.1.4 水下电弧放电法制备纳米洋葱状富勒烯的实验步骤

1) 切断所有的电源和冷却水，将放电用的容器用自来水冲洗干净，然后用去离子水反复冲洗几次以除去上次实验过程中留下的残渣，去除阴极上所有沉积物和结疤。由于放电时会对阴极表面造成烧蚀，所以应将此表面用砂纸打磨光洁；

2) 将直径为 6mm 的石墨棒阳极固定在阳极夹头上。注意阳极石墨棒的轴线是否和阴极轴线重合，否则要重新调整设备。安放好的阳极石墨棒和阴极石墨棒应保持大约 3mm 的距离；

3) 体积约为 $410\text{mm} \times 140\text{mm} \times 220\text{mm}$ 的耐热容器中盛放 105mm 深的去离子水，两根电极平行浸入耐热容器中水面下 35mm。检查各接口和阀门的情况，使它们处于正确位置。

2.2 CVD 制备纳米洋葱状富勒烯的制备实验

2.2.1 实验原理

化学气相沉积法 (CVD) 是利用气态物质在一定的温度、压力条件下于固体表面进行反应，生成固态沉积物的过程。CVD 是一个复杂的过程，反应气体在基体表面经历热解、扩散、吸附、反应、解吸、再扩散以及排出等过程和步骤。这些步骤和过程均受工艺参数的影响和控制。CVD 的主要影响因素有^[89]：反应温度、反应原料、载气的组成及其流动状态、反应空间的压力等。

反应温度决定了沉积过程的进行，它是 CVD 过程的动力，决定沉积物的质量及沉积速度。一般说来，提高反应温度将促进气态源物质的分解，因而提高沉积速率，同时也改变着沉积物的特性。

反应原料气的流量是另一个主要因素。在沉积过程中，当气态物质流速大时，有充足的反应源物质进行反应，加快了沉积速度，但是反应未充分进行，就逸出反应区。当流速减缓时，气态反应源物质能吸收更多的热量，使反应速度加快，反应更加充分，但也促使空间反应物增加，影响沉积过程的正常进行。在反应空间内，气体的流动状态是较复杂的，而流动状态又影响着沉积过程的进行及沉积物的形貌。

催化剂的选择与制备对 CVD 过程产生的沉积物有很重要的影响，比如说催化剂分解颗粒的大小会直接影响到沉积物的形貌和尺寸，催化剂分解速度的快慢也会影响产物的最终形貌，选择合适的催化剂是 CVD 过程中必不可少的一环。

CVD 过程可以在负压下进行，也可在常压下进行。压力的大小对沉积过程有一定的影响，一般来说，压力大，沉积速度较快，空间反应激烈，影响沉积过程的进行；压力小，沉积速率较小，沉积物的质量较佳。

基体是沉积物附着的固体，其材料要求耐沉积温度，不和气态物质反应，要求沉积物和基体有良好的附着力。基体表面是沉积物晶体生长的基地，因此基体表面要求光洁、无杂质。

其它诸如碳源气体和载气种类，这些因素都会实质性地影响产物的最终形态。

2.2.2 实验装置

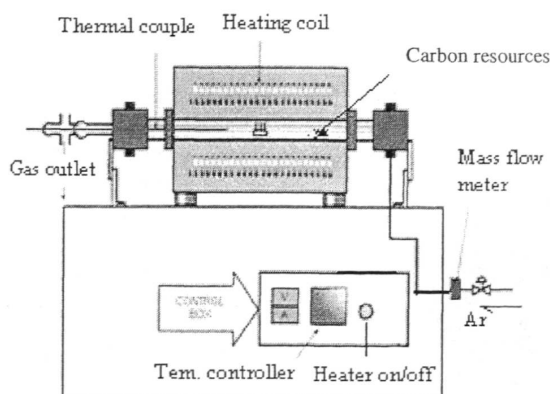


图 2-3 化学气相沉积的装置图

Fig. 2-3 Apparatus of chemical vapor deposition

运用化学气相沉积法^[89]，以二茂铁为催化剂前驱体，以乙炔为碳源，氩气为载气，通过合理控制工艺参数，得到了大量内包 Fe 颗粒的洋葱状富勒烯，其实验过程所用装置如图 2-3 所示。石英管有效加热长度为 720 mm，内径为 30 mm，TDW 系列温控仪控制管式电阻炉温，玻璃转子流量计控制气体流量。

2.2.3 CVD 制备内包 Fe 的纳米洋葱状富勒烯的原料

本文用 CVD 制备内包金属 Fe 颗粒的洋葱状富勒烯的实验中，采用的原料有：

- 1) 二茂铁。广东西陇化工厂生产，分子式为 $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ，分子量是 186.03，该固体为橙色晶体，有樟脑气味，能升华，易溶于苯、乙醚、汽油、柴油等有机溶剂中，耐高温达 400 °C，耐紫外光，熔点是 172~174 °C，纯度 (wt%) $\geq 98\%$ ，游离 Fe 的含量 $\leq 0.02\%$ ；
- 2) 乙炔气体；
- 3) 氩气；
- 4) 盐酸。天津科密欧化学试剂中心生产，分析纯，浓度为 30%；
- 5) 去离子水。太原理工大学煤化所中试基地生产，纯度为 99.99%。

2.2.4 CVD 制备内包 Fe 的纳米洋葱状富勒烯的实验步骤

2.2.4.1 实验前的准备工作

将实验用的石英管烘烤后用盐酸和去离子水冲洗干净，去除上次实验留下的残余物；用电子天平称取一定量的二茂铁粉末作催化剂，放在石英舟内置于管式炉的大石英管入气口处，并在石英舟附近放一个直径 25 mm，长为 150 mm 的小石英管，便于收集大量纯度较高的内包金属 Fe 颗粒的洋葱状富勒烯。

2.2.4.2 实验过程

1) 反应前先用氩气排除管内空气 10~20 min；然后打开温度控制按钮，使炉体缓慢升温至中央区温度为 1000°C，并保持一段时间（目的是使放置二茂铁的炉体边缘外部温度达到其挥发温度 200~250°C）。

2) 打开气体流量瓶阀门，通入乙炔气体，保持氩气和乙炔的流量比为 10:1（体积比），总流量控制在 350 mL·min⁻¹ 左右。移动大石英管使石英舟到炉边缘约 250°C 的区域使二茂铁受热挥发。此时通入乙炔的同时，二茂铁蒸气被混合气流带入高温区分解成纳米 Fe 颗粒作为催化剂参加反应，直到全部二茂铁完成反应，关闭乙炔气体，炉体在氩气气氛下冷却至室温。

2.2.4.3 样品收集

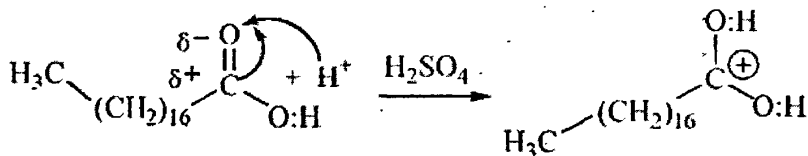
当石英管冷却后，取出小石英管，收集管内的沉积物。

2.3 纳米洋葱状富勒烯的高分子修饰实验

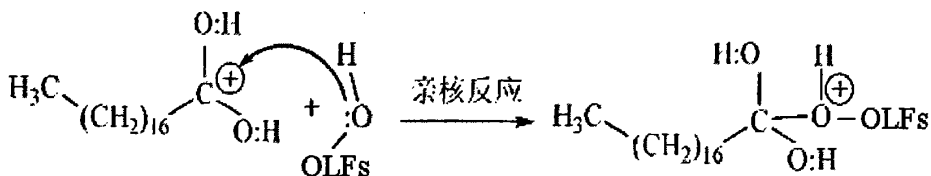
2.3.1 实验原理

对纳米洋葱状富勒烯进行高分子修饰，改善其溶解性能，就是通过一定的化学方法处理，实现对纳米洋葱状富勒烯的高分子修饰或改性。为了提高纳米洋葱状富勒烯在润滑油中的分散性和稳定性，对纳米洋葱状富勒烯进行表面修饰是必要的。采用硬脂酸修饰纳米洋葱状富勒烯是因为硬脂酸是一种带有COOH官能团的弱酸阴离子表面活性剂，具有很强的亲油能力。根据羧酸衍生物亲核取代反应机制，在酸催化剂存在时，硬脂酸中的羧基(COOH)能够被纳米洋葱状富勒烯羟基(OH)取代而形成羧酸衍生物，通过酯化反应硬脂酸可以包覆在纳米洋葱状富勒烯表面上。其反应机理涉及以下四步反应：

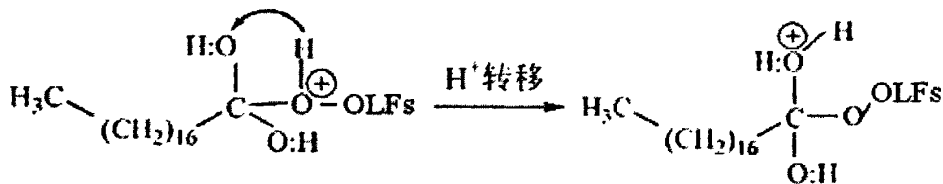
1. 酸性催化剂将硬脂酸的羧基质子化，使羧基碳带正电荷：



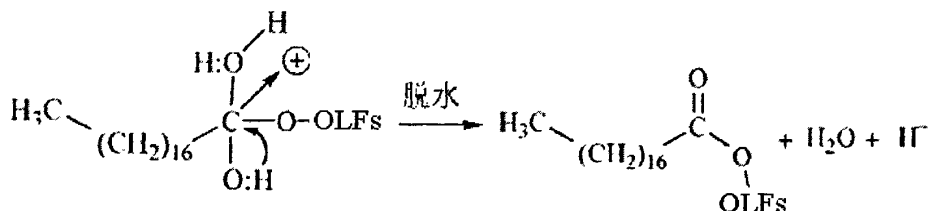
2. 亲核试剂纳米洋葱状富勒烯上的羟基对正电荷的硬脂酸羧基碳的加成：



3. 氢离子从纳米洋葱状富勒烯羟基部位转移到硬脂酸羧基部位的 OH 基上：



4. 消除水，生成脂：



2.3.2 实验设备

- | | |
|-------------|---|
| 1) 电子调温电热套 | 型号: MH500
额定温度: 420℃
产地: 北京科伟永兴仪器有限公司 |
| 2) 试管和试管夹 | |
| 3) 数控超声波清洗器 | 型号: KQ3200DA
产地: 昆山市超声仪器有限公司 |
| 4) 电子天平 | 型号: FA1004N
产地: 上海精密科学仪器有限公司 |
| 5) 球磨机 | 型号: XQM-4L
产地: 南京莱步科技实业有限公司 |
| 6) 真空干燥箱 | 型号: 6090
产地: 上海赛欧试验设备有限公司 |

2.3.3 实验所需药品及试剂

硫酸: 天津科密欧化学试剂中心, 分析纯;
 硝酸: 天津科密欧化学试剂中心, 分析纯;
 盐酸: 天津科密欧化学试剂中心, 分析纯;
 硬脂酸: 天津科密欧化学试剂中心, 分析纯;
 环己烷: 天津科密欧化学试剂中心, 分析纯;
 去离子水: 太原理工大学煤化所中试基地, 无色透明液体。

2.3.4 实验步骤

1) 将纳米洋葱状富勒烯放入分析纯(10mol/L)浓硫酸和浓硝酸混合液 $[V(H_2SO_4):V(HNO_3)=3:1]$ 中, 在煮沸状态下(100℃)加热回流 2h, 然后过滤并水洗中性, 使滤液 PH 值至中性。

2) 将过滤所得沉淀物再用 5mol/l 分析纯盐酸在煮沸状态下(100℃)加热回流 2h, 过滤并水洗中性, 使滤液 PH 值至中性, 于 100℃烘干样品。

3) 将所得样品在氮气保护下球磨 20h。

4) 按质量为 1:5 (样品:硬脂酸=1:5) 的比例称取球磨后的样品和硬脂酸混合后加入 2mol/l 的硫酸溶液中超声分散, 再经加热回流 2h, 然后通过真空抽气机过滤。

5) 所得沉淀物再用分析纯环己烷清洗剩余的硬脂酸。

6) 最后用去离子水冲洗至中性, 在 100℃下真空干燥, 得到硬脂酸修饰的产物, 产物在混合物中的含量为 35%左右。

2.4 结构分析和测试方法

2.4.1 X-射线衍射 (XRD)

在丹东射线仪器厂生产的 Y-2000 型 X-射线仪上, 利用 XRD 对粉状样品进行表征, 采用布拉格方程 $2d\sin\theta=n\lambda$ 确定衍射面的晶面间距, 并观察其石墨化程度。

实验采用铜靶, 管压为 30kV, 管流为 20mA, 工作温度保持在 $293\pm 1K$ 。铜靶产生的 K_α 辐射 ($\lambda=1.5406\text{\AA}$) 由位于测角仪接受狭缝处的石墨单色器选出, 发散狭缝和散射狭缝为 $1/2^\circ$, 接收狭缝为 0.20mm。扫描的角度范围为 $10\sim 90^\circ$, 对有衍射峰的角度范围进行分段测量, 扫描的步长为 0.05° , 计数时间随衍射峰角度的增加而增大。

2.4.2 场发射扫描电子显微镜 (FESEM)

取少量不同方法生成的纳米洋葱状富勒烯, 研磨后, 用导电胶粘附于样品台上, 用 JSM-6700F 型冷场发射电子显微镜 (分辨率为 $1.0\text{nm}(15\text{kV})/2.2\text{nm}(1\text{kV})$, 加速电压为 $0.5\sim 30\text{kV}$, 放大倍数为 $25\sim 650K$, 束流强度为 $10^{-13}\sim 2\times 10^{-9}$) 对其形貌进行观察表征。

2.4.3 高分辨透射电子显微镜 (HRTEM)

取少量不同方法生成的纳米洋葱状富勒烯, 在乙醇中超声分散, 将悬浮液滴在微栅铜网上, 干燥后用 JEM-2010 型高分辨透射电镜 (加速电压为 200kV, 点分辨率为 0.19nm) 观察其形貌与结构。

2.4.4 热重分析 (TGA)

用法国 Separam 公司生产的 TGA-92 型热重分析仪定量表征纳米洋葱状富勒烯和内包金属 Fe 颗粒的洋葱状富勒烯的处理效果, 气流量为 $45\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 升温速率为 $10\text{ }^{\circ}\text{C}$, 温度范围为 $20\sim 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

2.4.5 拉曼散射 (RAMAN)

用 JY-T6400 型拉曼光谱仪进行谱峰分析, 光源为固体激光器, 波长 532nm, 功率 300mW, 180° 背向散射测量。从拉曼检测中可以得到更多的样品微观结构信息。

2.4.6 傅立叶红外光谱分析 (FT-IR)

美国 Bio-rad 公司制造, 规格型号 FTS-165, 波数范围: $7000\text{cm}^{-1}\sim 360\text{cm}^{-1}$, 分辨率 0.35cm^{-1} 。制备 KBr 压片时, 应取约 2mg 样品研磨, 然后与 100~200mg 干燥 KBr 粉末充分混合, 并再次用球磨机研磨 1~2min, 研磨时间将对最终的光谱外观有显著影响。再转入合适的模具中, 使之分布均匀, 抽空下压成透明薄片。装入压片夹以 KBr 空白压片作参比扫描红外光谱。查谱线索引找出标准谱图对照谱峰位置、形状和相对强度进行鉴定。

2.5 纳米洋葱状富勒烯的摩擦性能测试的实验部分

2.5.1 实验原理

利用国际通用的四球摩擦试验机来评价我们合成的聚合物基复合粒子的抗磨极压性能。四球机是一种点接触式试验机, 其测试方法为: 四个直径 12.7mm 的钢球成正四面体形放置, 下面三个球固定在不能转动的油杯中, 加入待测溶液, 使三个球

完全浸入溶液中，上面的钢球固定在以固定速度旋转的转轴上。通过机械系统及液压系统，可使下面的三个钢球向上面的钢球施加轴向负荷。试验时，可调节轴向负荷、时间、温度等，如图 2-4

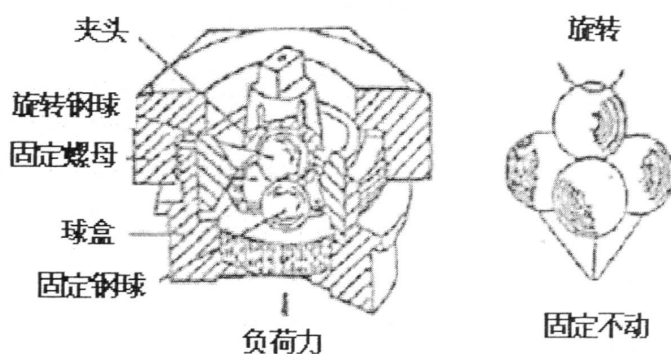


图 2-4 四球机磨擦副及油盒

Fig.2-4 The worn surface of four-ball apparatus and oil box

2.5.2 实验设备及条件

- | | |
|-------------|--|
| 1) 四球摩擦试验机 | 型号: MRS-10A
最大试验力: 10KN
产地: 济南试金集团有限公司 |
| 2) 恒温磁力搅拌器: | 型号: 85-2
产地: 金坛市富华仪器有限公司 |
| 3) 电子天平 | 型号: FA1004N
产地: 上海精密科学仪器有限公司 |
| 4) 场发射扫描电镜 | 型号: JSM-6700F
分辨率: 1.0nm(15kV)/2.2nm(1kV)
加速电压: 0.5~30kV
放大倍数: 25~650K,
束流强度: $10^{-13} \sim 2 \times 10^{-9}$ |

2.5.3 实验材料

基础油：长城牌 SE 级 15W-40 汽油机油

表 2-1 长城牌 SE 级 15W/40 汽油机油理化性能

Table 2-1 Physico-chemical properties of base oil

Properties	Base oil
Viscosity at 100℃/mm ² ·s ⁻¹	14.10
Viscosity at 40℃/mm ² ·s ⁻¹	106
Viscosity index	135
Flash point/℃	235
Pour point/℃	-27

无水乙醇：天津科密欧化学试剂中心，分析纯；

去离子水：太原理工大学煤化所中试基地，无色透明液体。

2.5.4 实验步骤

1) 称取一定量的基础油, 然后按所需的比例称取相对应质量的样品(纳米洋葱状富勒烯、碳纳米管以及硬脂酸修饰后的洋葱状富勒烯)添加到基础油中, 然后超声分散 30 min, 最后经过磁力搅拌器搅拌均匀, 得到含不同质量分数添加剂的润滑油。

2) 将基础油以及含不同质量分数添加剂的润滑油放入油盒中检测其润滑性能。

3) 实验后将摩擦副的上下表面经过无水乙醇超声清洗 30min、去离子水清洗并真空干燥。

4) 利用场发射扫描电子显微镜观测钢球的磨损表面的划痕。

5) 根据 $M = \sqrt{2} \frac{S_1 R}{r_{球} P_0} = \frac{S}{P_0}$ 计算摩擦系数, 其中: $r_{球} = 6.35\text{mm}$, P_0 : 轴向试验力

(N), R : 力矩轮半径 44.9mm, S : 测摩擦力的读数值 (N) $S = 10S_1$ 。

实验参数:

设备润滑形式: 油浴润滑

摩擦副材料: GCr15 钢标准钢球, 硬度为 HRC59-61, 表面粗糙度

$Ra = 0.012\mu\text{m}$

摩擦副接触形式：点接触

主轴转速：2003 r/min

实验温度：室温

第三章 纳米洋葱状富勒烯的结构表征

3.1 水下电弧放电法制备纳米洋葱状富勒烯

作为直流电弧放电法的一种改良，水下电弧放电法采用去离子水作为放电的介质具有诸多优点：无需真空系统，设备简单，从而极大地降低了制备成本；浸入水中的石墨电极比在惰性气体中放电时的冷却效率更高；用水作放电介质而不需要任何易爆或腐蚀性的材料；此外，产物中的纳米洋葱状富勒烯会自动浮在水面上，从而避免了产物的污染，显示出了宏量制备高纯度纳米洋葱状富勒烯的潜力。

本实验是通过浸没在去离子水中的两根石墨电极之间产生直流电弧来制备高纯度的纳米洋葱状富勒烯。据实验观察，生成的气体以气泡的形式逸出水面。当生成的气泡到达水面时，已冷凝的碳蒸气以小薄片的形式释放到水面，而尚未冷凝的碳蒸气则排入大气。制得的产物主要有两部分：漂浮在水面上的纳米洋葱状富勒烯和沉入水底的大量沉积物。

3.1.1 X-射线衍射分析

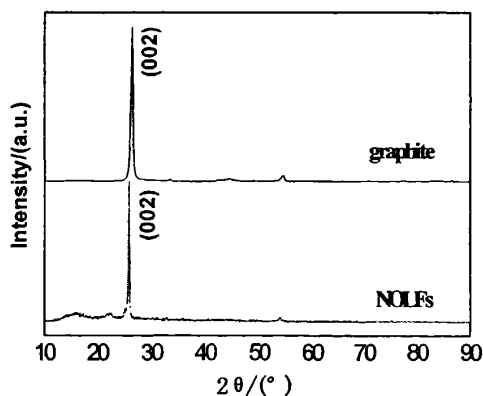


图 3-1 水下电弧放电法生成的纳米洋葱状富勒烯的 XRD 图

Fig.3-1 XRD pattern of nano onion-like fullerenes by arc-discharge in water

图 3-1 是用水下电弧放电法制备的单纯纳米洋葱状富勒烯的 XRD 图谱，同时给

出了石墨的 XRD 图谱以作对比。可以看出,单纯纳米洋葱状富勒烯在 $2\theta=25.84^\circ$ 处出现了一个尖锐的衍射峰,接近于石墨 (002) 面的 26.4° , 峰形尖锐, 规则, 峰宽较窄, 说明晶化程度很高。另外, 在 $2\theta=54.22^\circ$ 处出现另一个次强峰, 对应石墨的 (004) 面, 其晶面间距为 0.169nm 。根据特征主峰的位置 $2\theta=25.84^\circ$, 可以计算出单纯纳米洋葱状富勒烯样品中石墨层的层间距为 0.341nm , 比纯石墨 ($2\theta=26.4^\circ$) 的 0.336nm 略大, 这是因为单纯纳米洋葱状富勒烯中弯曲的石墨层之间拉应力的存在使其结构不同于石墨。

3.1.2 扫描电子显微分析

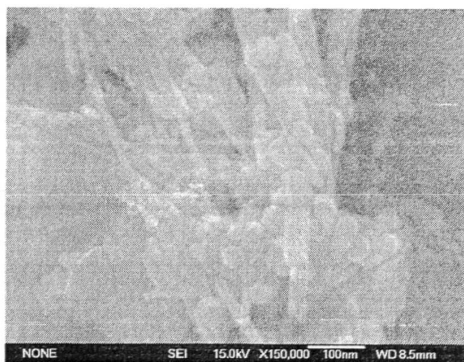


图 3-2 水下电弧放电法生成的单纯纳米洋葱状富勒烯的 FESEM 像

Fig.3-2 FESEM image of nano onion-like fullerenes by arc-discharge in water

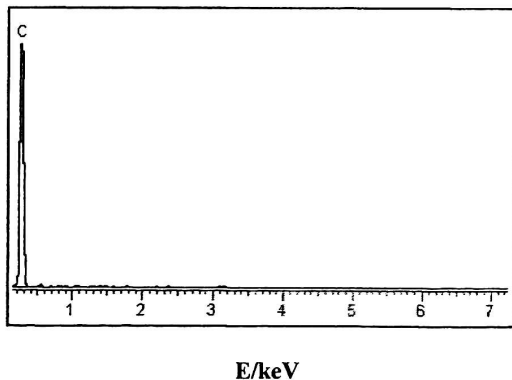


图 3-3 水下电弧放电法生成的单纯纳米洋葱状富勒烯的 EDS 能谱

Fig.3-3 EDS pattern of nano onion-like fullerenes by arc-discharge in water

图 3-2 是用水下电弧放电法制备的单纯纳米洋葱状富勒烯样品的 FESEM 像。从图中发现该方法制备的单纯纳米洋葱状富勒烯外貌都呈颗粒状。同时, 对样品进行

了 EDS 能谱测试，如图 3-3 所示，发现只有碳元素，没有其它元素。这与我们在实验中没有使用催化剂相一致。

3.1.3 高分辨透射电子显微分析

图 3-4 是用水下电弧放电法制备的单纯纳米洋葱状富勒烯的粒径分布图。从图中可以看出该方法生成宏量的单纯纳米洋葱状富勒烯直径分布在 20~30nm。

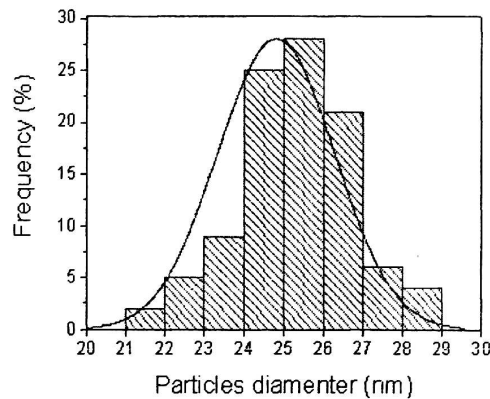


图 3-4 纳米洋葱状富勒烯的粒径分布图

Fig.3-4 Size distribution histogram of nano onion-like fullerenes

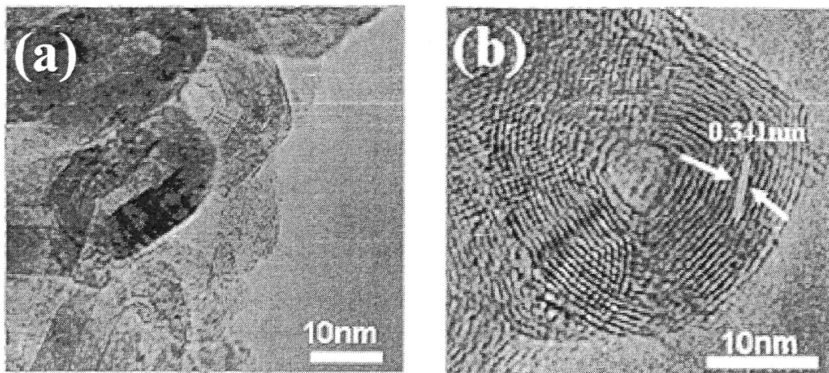


图 3-5 纳米洋葱状富勒烯的(a)TEM, (b)HRTEM 像

Fig.3-5 TEM (a) and HRTEM (b) image of nano onion-like fullerenes

图 3-5a 是用水下电弧放电法制备的单纯纳米洋葱状富勒烯的 TEM 像。从图中可以看出该方法生成宏量的单纯纳米洋葱状富勒烯并且具有很高的纯度，均呈准球状、球状或多边形状，都由十几个到几十个同心壳层构成；而且生成的单纯纳米洋葱状富

勒烯为中空结构，中空的直径大小各不相同。图 3-5b 是生成的单纯纳米洋葱状富勒烯的 HRTEM 像。从图中可以看出生成的单纯纳米洋葱状富勒烯是由石墨化程度较高的石墨层构成，层与层之间清晰可见，测量平均层间距为 0.341nm，比石墨的 0.336nm 层间距略大，与 XRD 的分析结果完全相吻合。

3.1.4 拉曼光谱分析

拉曼光谱是一种表征碳材料的有效方法，从拉曼检测中可以得到更多的样品微观结构信息^[90]。单晶石墨由于芳香构型层平面上碳-碳间的振动，拉曼散射峰的特征峰 G 模位于 1582cm^{-1} 附近^[91]。图 3-6 是 $800\text{-}2000\text{cm}^{-1}$ 范围内水下电弧放电法制备纳米洋葱状富勒烯的一阶拉曼散射光谱。它的拉曼主峰在 1567cm^{-1} 处出现，对应于石墨的 G 峰。从图中可以明显看出：拉曼谱峰强度高，峰宽窄，从而证实样品结构的取向好，密度高，具有类似石墨碳原子层的化学结构。同时，由于纳米洋葱状富勒烯的尺寸效应和直径分布不均匀，造成拉曼散射峰相对于 1582cm^{-1} 发生频移。在 1346cm^{-1} 附近的 D 峰处，峰强度较弱，表明产物中层错或缺陷较少，结构比较规整，说明了形成纳米洋葱状富勒烯的石墨化程度很高。

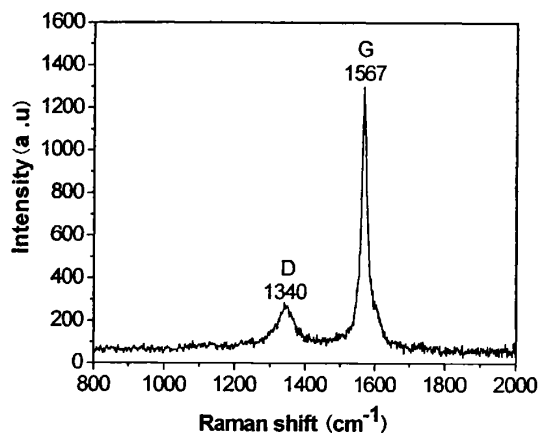


图 3-6 纳米洋葱状富勒烯的一阶拉曼散射光谱

Fig.3-6 The one-phonon Raman spectra of nano onion-like fullerenes

3.1.5 热重分析

为了确定纳米洋葱状富勒烯在空气中的分解温度,采用热重分析方法(TGA)对样品进行了分析。TGA 采用 WCT-2 型微机差热天平,温度范围从 20~900℃,升温速率为 $10^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$,样品在静止状态的空气中加热,得到如图 3-7 所示的曲线。从图中可以看出, TG 曲线从室温开始到 600℃ 范围内下降缓慢,说明这个过程对应着样品所吸附的水分和部分无定形碳的减少。当温度上升到 600℃ 以上时, TG 曲线的斜率增大,样品的重量损失加快,在 707℃ 左右出现明显失重峰,表明纳米洋葱状富勒烯具有较高的热稳定性。

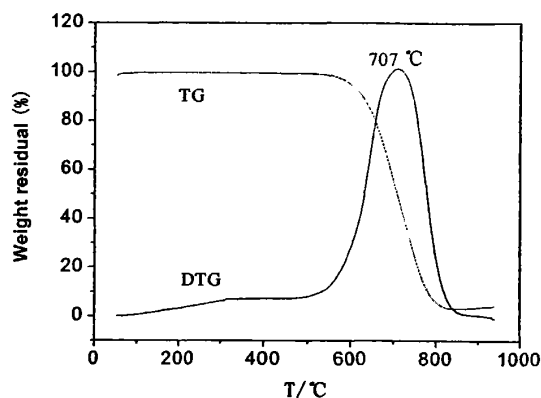


图 3-7 纳米洋葱状富勒烯的热重分析曲线图

Fig.3-7 TG curve of nano onion-like fullerenes

3.1.6 电流值对产物的影响

在其它条件固定不变的前提下,对不同电流值条件下制备纳米洋葱状富勒烯的产量和产率进行了比较:实验结果见表 3-1。

从表 3-1 的结果可以看出放电时电流值的大小对纳米洋葱状富勒烯产量和产率具有一定影响。在 20~100A 范围内通过调整电极间距均能起弧,纳米洋葱状富勒烯的产量随着电流值的升高而显著增大。但当电流超过 50A 时,过高的电流值又会使阳极的消耗速度加快,产生细小的石墨碎片,使纳米洋葱状富勒烯的产率和纯度有所下降。因此,得出制备纳米洋葱状富勒烯的最佳工艺是电流 50A,电压 22~24V,功率

约为 800~1200W。通过实验发现过高的电流和电压值会导致水温上升太快，不利于长时间放电，使总体产量降低。因此，为防止放电时的水温过高，在试验装置上配备上冷却装置，从而可以延长放电的时间同时提高纳米洋葱状富勒烯的产率和纯度。

表 3-1 不同电流值条件下制备的纳米洋葱状富勒烯

Table 3-1 Nano onion-like fullerenes synthesized under different current

Current value <i>I</i> / A	Anode consumption rate <i>q_m</i> /mg · min ⁻¹	Production rate <i>q_m</i> /mg · min ⁻¹	Productivity <i>w</i> / %
30	46.25	0.82	1.97
40	75.42	1.81	2.33
50	100.54	2.60	2.79
60	152.80	3.95	2.68
70	232.80	5.70	2.65

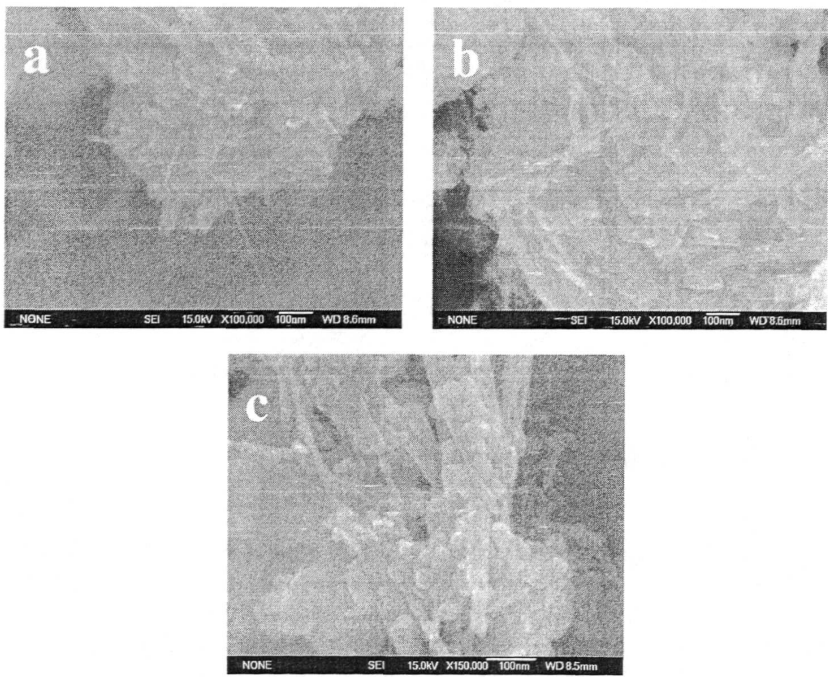


图 3-8 不同电流值下水下电弧放电法生成的纳米洋葱状富勒烯的 FESEM 像

Fig.3-8 FESEM image of nano onion-like fullerenes by arc-discharge in water at the current of (a) 40A, (b) 50A and (c) 60A

图 3-8 是分别在电流值(a) 40A, (b) 50A and (c) 60A 下采用水下电弧放电法所制备

产物的 FESEM 像。通过比较看出不同电流值条件下所制备的产物中都由颗粒状物质和少量的管状物质组成，图 3-8 (b)中产物外貌几乎全呈颗粒状，杂物最少，表明在 50A 电流值的条件下所制备纳米洋葱状富勒烯的纯度最高。

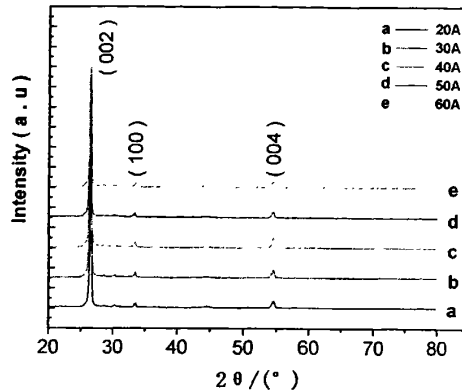


图 3-9 不同电流值下水下电弧放电法生成的纳米洋葱状富勒烯的 XRD 图

Fig.3-9 XRD pattern of nano onion-like fullerenes by arc-discharge in water at the different current

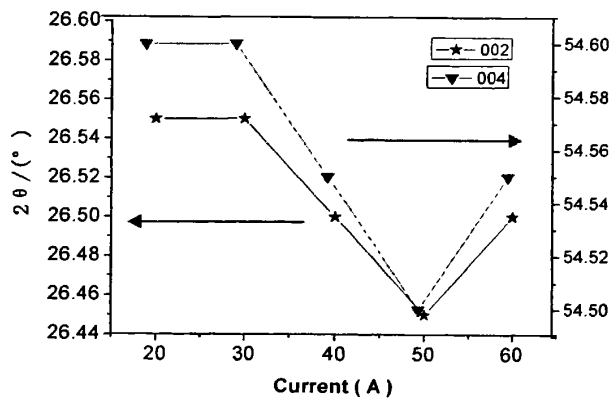


图 3-10 XRD 的(002)和(004)的峰位置随电流值的变化曲线

Fig.3-10 Positions of the peaks [002] and [004] varied with current

图 3-9 为不同电流值下制得产物的 X 射线衍射，各种产物在 $2\theta=26^\circ$ 左右均有一衍射峰，其峰宽各不相同。通过分析比较峰强可大致判断其石墨结构的优劣，在各谱

线的石墨峰中，峰形强度尖锐，而半峰宽狭小，没有发现弥散的峰宽，表明样品中碳原子堆积有序度高^[92]。

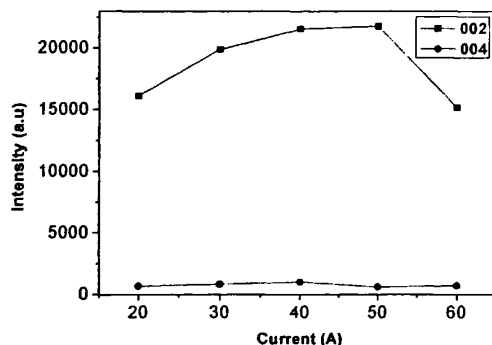


图 3-11 XRD 的(002)和(004)的峰强随电流值的变化曲线

Fig.3-11 Intensity of the peaks [002] and [004] varied with current

随着电流值的增加谱线的（002）峰和（004）峰位置的变化如图 3-10 所示，发现电流值在 50A 时谱线的强度最高同时对应于最小的半峰宽。其强度随电流值的变化曲线如图 3-11 所示均有相同的变化趋势。根据特征主峰位置（ $2\theta=25.84^\circ$ ）计算出纳米洋葱状富勒烯中石墨结构的层间距分别为 0.341nm，比纯石墨（ $2\theta=26.4^\circ$ ）的 0.336nm 略大，与文献报道的纳米洋葱状富勒烯的结构完全相同^[93,99]。表明此时制备的洋葱状富勒烯的石墨化程度最高。

3.1.7 生长机理

本文中所用的水下直流电弧放电法与传统的直流电弧放电法的不同之处在于反应介质，前者是在液相的去离子水中进行，后者则是在惰性气体的氛围中进行的。传统的电弧放电法生成纳米洋葱状富勒烯是建立在 Y.Saito 等提出的模型^[94]和汽-液-固生长模型^[51]的基础上。介于能进一步认识水下放电法制备单纯纳米洋葱状富勒烯的过程，我们对水下放电法生成单纯纳米洋葱状富勒烯的生长机理进行探讨，纳米洋葱状富勒烯的生成过程示意图如图 3-12。根据低能电子束照射下非晶碳转化为纳米洋葱状富勒烯的实验结果^[41]和自由焓较低的推断^[95]，可以认为只要存在可以聚合的碳原子，就可以形成富勒烯。在放电过程中，阳极芯部区域的高温破坏了石墨层的结构，生成

大量的 C_2 , C_3 碳原子碳簇^[52], 这些碳原子团簇在电场中运动时, 一部分发生电离形成离子流从阳极流向阴极。此时, 电子流和离子流场在弧区产生高温, 温度约为 4000K, 相当于碳的升华温度。同时在阴极和阳极之间出现一个被气泡包围的较小等离子体区域, 这个气泡可以看作是使电弧迅速冷却的一个微冷反应区, 其主要成分是 CO 和 H_2 , 这是由于蒸发的碳原子蒸汽与周围的水在汽-液界面发生反应的缘故, 也因此说明气态碳原子充满整个气泡。从热等离子体区域到汽-液界面存在很明显的温度梯度, 由于在等离子体区域较近的地方存在有一定取向 C^+ 离子流, 气态碳原子容易沿着离子流的方向发生定向生长而形成碳纳米管沉在底部, 而在等离子体区域较远的地方不存在离子流, 这些碳原子团簇随机的与匹配的团簇自由组合, 为了降低能量, 发生卷曲, 并借助五元碳环生成正曲率的半球形, 随后与匹配的半球相遇形核, 其余的碳原子团簇不断沉积在表面直接凝固成为五元环或六元环壳层, 这样由内层向外层推进逐渐形成单纯的纳米洋葱状富勒烯^[96]。与射频等离子体制备纳米洋葱状富勒烯类似^[69], 当所有的同心石墨层以相同的取向排列, 在所有的拐角处五边形原子环完美叠加的话, 会形成多面体的纳米洋葱状富勒烯; 当同心石墨层的五边形原子环没有叠加好的话, 会形成准球状的纳米洋葱状富勒烯。当以较大的半球形核时, 中空较大, 否则较小。

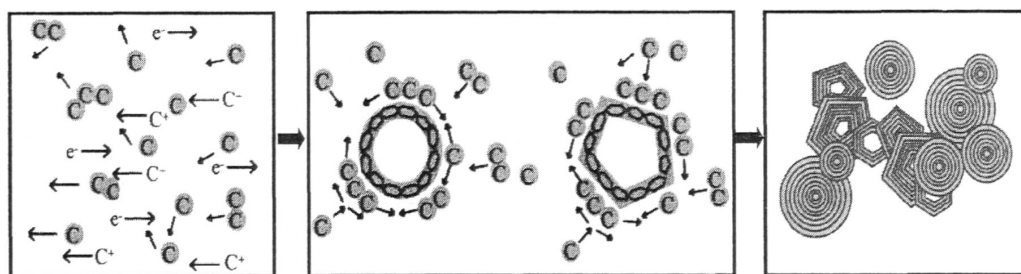


图 3-12 纳米洋葱状富勒烯的形核、生长机理模型图

Fig.3-12 Formation mechanism for nano onion-like fullerenes by arc-discharge in water

3.2 CVD 制备内包金属 Fe 的纳米洋葱状富勒烯

3.2.1 X-射线衍射分析

图 3-13 是用 CVD 法制备的内包金属 Fe 颗粒的纳米洋葱状富勒烯的 XRD 图谱。

不难看出，内包金属 Fe 纳米洋葱状富勒烯 (002) 面对应的石墨峰非常尖锐，这说明所制得的内包金属 Fe 纳米洋葱状富勒烯具有很高的石墨化程度。与图 3-1 相比，图中 C 峰的峰宽、峰强和衍射峰位置与其各不相同，并且图 3-13 中内包金属 Fe 颗粒纳米洋葱状富勒烯的晶化程度显然不及图 3-1 中纳米洋葱状富勒烯的晶化程度，原因可能是 CVD 法的温度为 1000℃ 左右，比起水下放电的温度 (4000℃) 要低得多，从而导致两种产物的结构和有序度不同。

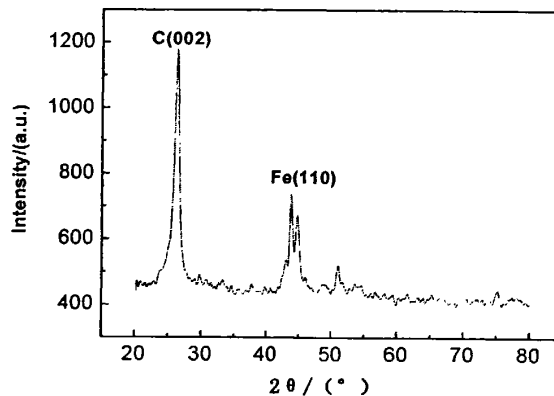


图 3-13 CVD 法制备内包金属颗粒 Fe 的纳米洋葱状富勒烯的 XRD 图

Fig.3-13 XRD patterns of nano-Fe@OLFs by CVD

由图还可以看出，产物在 $2\theta = 25.54^\circ$ 处出现一个强度较高的衍射峰，对应于石墨的 (002) 晶面。根据特征主峰的位置 $2\theta = 25.54^\circ$ ，可以计算出内包金属 Fe 颗粒纳米洋葱状富勒烯样品中碳层的平均层间距为 0.349nm，比纯石墨 ($2\theta = 26.4^\circ$) 的 0.336nm 略大，这是因为内包金属 Fe 颗粒纳米洋葱状富勒烯中弯曲的石墨层拉应力的存在使得其结构不同于石墨。另外，图 3-13 中在 2θ 为 44.44° 处出现了相对较强的衍射峰，对应于 Fe 的 (110) 晶面。

3.2.2 扫描电子显微分析

图 3-14 是用 CVD 法制备的内包金属 Fe 颗粒纳米洋葱状富勒烯的 FESEM 像。从图中发现该方法制备的内包金属 Fe 颗粒纳米洋葱状富勒烯外貌都呈颗粒状；而且生成的内包金属 Fe 颗粒纳米洋葱状富勒烯同样堆积在一起，与水下放电法生成的单纯纳米洋葱状富勒烯所类似。

从图 3-14 的衬度（如箭头指示处）还可以发现，图 3-2 中的单纯纳米洋葱状富勒烯和图 3-14 中内包金属 Fe 颗粒不同，由此可以说明内包金属 Fe 颗粒纳米洋葱状富勒烯中心部和外部的化学组成是不同的。同样，对其产物进行 EDS 分析，如图 3-15 所示，结果进一步表明 CVD 法制备的内包金属 Fe 颗粒纳米洋葱状富勒烯中含有 Fe 元素，这与 XRD 的结果一致。

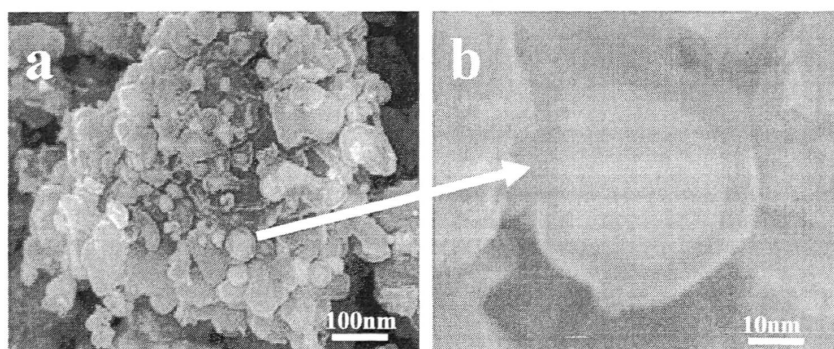


图 3-14 CVD 法生成的内包金属 Fe 颗粒的纳米洋葱状富勒烯的 FESEM 像: (b)为(a)中局部放大像

Fig.3-14 FESEM image of nano-Fe@OLFs by CVD: (a) overall views; (b) the partially magnified FESEM images of (a)

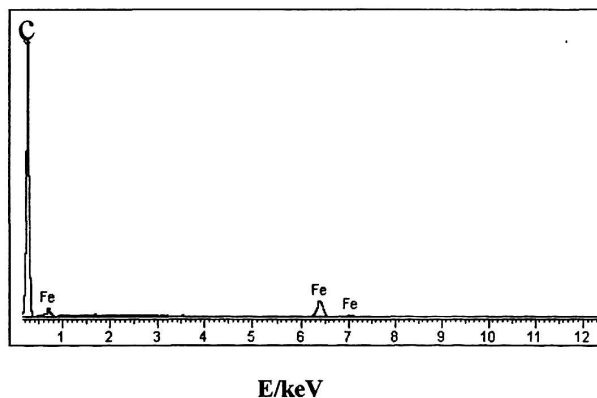


图 3-15 CVD 法生成的内包金属 Fe 颗粒的纳米洋葱状富勒烯的 EDS 能谱

Fig.3-15 EDS pattern of nano-Fe@OLFs by CVD

3.2.3 高分辨透射电子显微分析

图 3-16 是 CVD 法制备的内包金属 Fe 颗粒的纳米洋葱状富勒烯的 HRTEM 像。图 3-16a 为低倍图，b 为高倍图。从图 3-16 中知道，产物中有大量的纳米洋葱状富勒

烯的生成，并且可以发现生成的纳米洋葱状富勒烯内包有金属颗粒，从 HRTEM 像和衍射斑可以进一步证实内包颗粒是纯结晶型 Fe 而不是其碳化物，证明了获得的产物是内包金属 Fe 颗粒的纳米洋葱状富勒烯。从 HRTEM 像亦可看出石墨层的晶化程度不及水放电法生成的纳米洋葱状富勒烯，与 XRD 的结果相吻合。

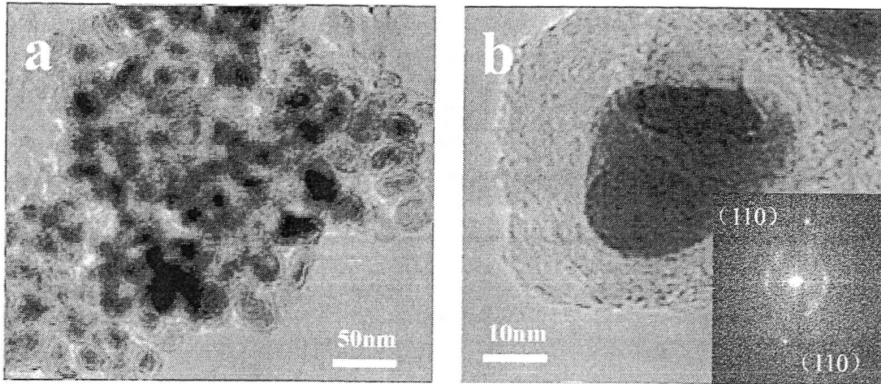


图 3-16 CVD 法生成的内包金属 Fe 颗粒的纳米洋葱状富勒烯的 HRTEM 像

Fig.3-16 HRTEM images of nano-Fe@OLFs by CVD

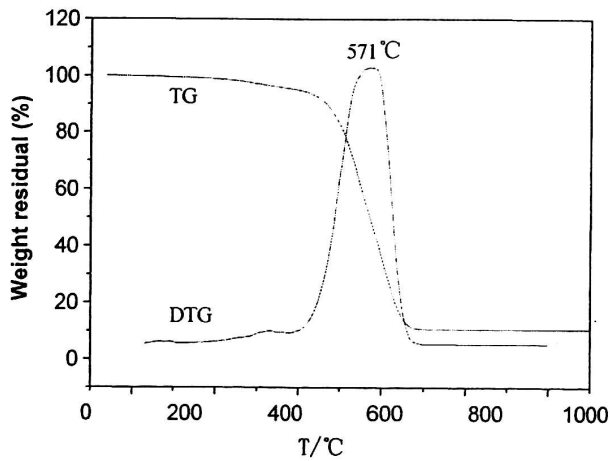


图 3-17 内包金属 Fe 纳米洋葱状富勒烯的热重分析曲线图

Fig.3-17 TG curve of nano-Fe@OLFs

3.2.4 热重分析

采用热重分析方法（TGA）研究了内包金属 Fe 颗粒的纳米洋葱状富勒烯的热力

学性能。TGA 采用 WCT-2 型微机差热天平, 温度范围从 20~900℃, 升温速率为 10℃·min⁻¹, 样品在静止状态的空气中加热, 得到如图 3-17 所示的曲线。从图中可以看出, TG 曲线在 200~411℃范围内还有一个较小的重量损失, 说明这个过程对应着样品所吸附的水分和部分无定形碳的减少。当温度上升到 480℃以上时, TG 曲线的斜率增大且一直保持到 655℃处, 样品的重量损失加快, 意味着这一过程应为内包金属 Fe 颗粒的纳米洋葱状富勒烯的大量燃烧, 在此过程中曲线的斜率一致, 表明此过程中燃烧的内包金属 Fe 颗粒的纳米洋葱状富勒烯是纯净的。当温度上升至 655℃后, 曲线变为平缓, 表明在此过程中内包金属 Fe 颗粒的纳米洋葱状富勒烯已经完全燃尽。至此, 曲线趋于一固定值, 为总重的 10.3%, 未燃烧的残存物质是包在纳米洋葱状富勒烯内部的金属 Fe 颗粒或其氧化物。通过对 TG 曲线的分析, 确定样品中碳含量约为 92.8%, 铁含量为 7.2%。

3.3 纳米洋葱状富勒烯的高分子修饰

3.3.1 引言

纳米洋葱状富勒烯, 由于其独特的结构和性质以及潜在的应用价值引起了科学家的广泛关注, 成为近年来物理学、化学、材料学以及生命科学等众多学科及相关应用领域研究的热点^[97]。随着对纳米洋葱状富勒烯的合成技术和纯化研究的不断完善^[98], 它的研究方向开始转向化学修饰和应用等方面的研究。然而由于纳米洋葱状富勒烯的化学性质非常稳定且不溶于水和有机溶剂, 极大地限制了其在光电材料、生物医学、化学工业等领域的应用。因此, 对纳米洋葱状富勒烯进行化学修饰, 改善其溶解性能, 是纳米洋葱状富勒烯应用基础研究中的一个重大课题。纳米洋葱状富勒烯是由多层石墨壳层按一定的方式卷曲而成的纳米级笼状分子同心球, 因其与 C₆₀ 有相似的富勒烯结构, 因而通过一定的化学方法处理, 能够实现对纳米洋葱状富勒烯的高分子修饰或改性。

3.3.2 红外分析

图 3-18 是经过修饰前后纳米洋葱状富勒烯的红外光谱图。从图 3-18a 中可以看到, 酸氧化后在 3444 cm⁻¹ 和 1730 cm⁻¹ 处出现了羟基和羧基的吸收峰, 在 1588 cm⁻¹ 处出

现了碳环结构的平面吸收峰, 这表明经过混合酸处理后的纳米洋葱状富勒烯表面具有丰富的含氧官能团, 而并没有改变纳米洋葱状富勒烯本身的结构。

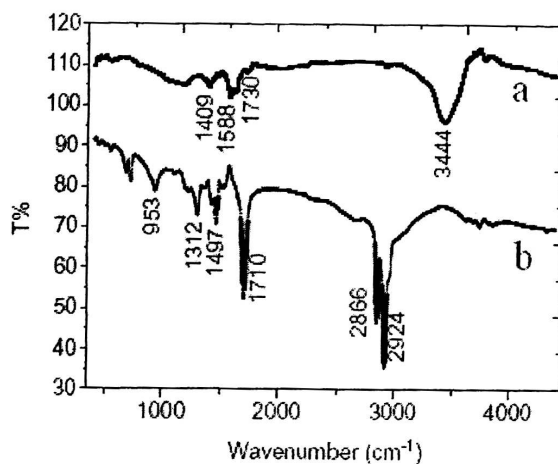


图 3-18 纳米洋葱状富勒烯的红外谱图(a) 修饰前; (b) 修饰后

Figure 3-18 Infrared spectrum of nano onion-like fullerenes:

(a) before modification; (b) after modification

从图 3-18b 的红外谱图中可以发现, 经硬脂酸修饰后, 原来位于 3444 cm^{-1} 处的吸收峰基本消失, 而在 2924 cm^{-1} 、 2866 cm^{-1} 、 1312 cm^{-1} 和 953 cm^{-1} 处出现了新的吸收峰, 根据光谱分析知识可知, 2924 cm^{-1} 和 2866 cm^{-1} 处的吸收峰归属于亚甲基(CH_2) 的反对称和甲基(CH_3) 对称伸缩振动峰, 纳米洋葱状富勒烯的羧基吸收峰和碳环结构的平面吸收峰向低波数方向偏移, 分别在 1710 cm^{-1} 和 1497 cm^{-1} 处出现。这说明了在硫酸催化剂作用下, 纳米洋葱状富勒烯表面上的羟基和硬脂酸的羧基发生了酯化反应, 纳米洋葱状富勒烯表面被硬脂酸包覆。

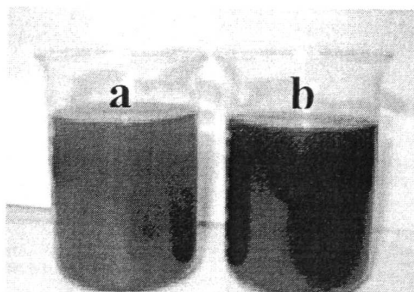


图 3-19 纳米洋葱状富勒烯在润滑油中的光学照片 (a) 原样品; (b) 修饰后

Figure 3-19 Optical photo of nano onion-like fullerenes in lubricant: (a) As synthesized; (b) after modification

表 3-2 纳米洋葱状富勒烯在润滑油中的稳定性

Table 3-2 Stability of nano onion-like fullerenes in lubricant

Time/Day	As synthesized	After modification
1	无分层，底部有少量黑色沉积物	无分层，倾斜无沉淀
7	明显分层	无分层，底部有少量黑色沉积物
14	—	无分层，黑色沉积物量无变化
30	—	无分层，黑色沉积物量无变化

3.3.3 稳定性

从图 3-19 和表 3-2 的结果可以看出，将添加纳米洋葱状富勒烯的润滑油静止 1 天后，润滑油没有分层，底部有少量黑色沉积物生成，静止 7 天后，出现明显分层现象；将添加硬脂酸修饰的纳米洋葱状富勒烯的润滑油静止 1 天后，润滑油没有分层，倾斜烧杯没有沉淀，静止 7 天后，底部有少量黑色沉积物生成，静止 30 天后，硬脂酸修饰的纳米洋葱状富勒烯在润滑油中仍然没有出现明显分层，黑色沉积物量无变化。这可能因经过硬脂酸修饰后，能够降低纳米洋葱状富勒烯的表面能，并且在纳米洋葱状富勒烯表面的硬脂酸能够形成单分子吸附层，亲水基朝向纳米洋葱状富勒烯表面，亲油基朝向外，这一方面使纳米洋葱状富勒烯颗粒具有亲油性，另一方面吸附在纳米洋葱状富勒烯上的硬脂酸能够在润滑油中形成位阻层，阻碍纳米洋葱状富勒烯的碰撞团聚和重力沉淀，从而提高了纳米洋葱状富勒烯在润滑油中的分散性和稳定性 [100-102]。

3.4 小结

- 1) 用水下电弧放电法制备了大量纯度较高的单纯纳米洋葱状富勒烯，由于纳米洋葱状富勒烯具有疏水性，所以漂浮在水面上；生成的单纯纳米洋葱状富勒烯有着不同的形状和大小，且呈中空状，中空的直径大小各不相同，石墨化程度高。
- 2) 在一定范围内随着电流强度的增大纳米洋葱状富勒烯的产量和产率都有不同程度的提高，但当电流超过 50A 时，过高的电流值又会使阳极的消耗速度加快，产

生细小的石墨碎片，使纳米洋葱状富勒烯的产率和纯度有所下降。电流值在 50A 时制备的产物最佳，石墨化程度最高。

3) 用化学气相沉积法以二茂铁为催化剂，乙炔为碳源，氩气为载气制备了大量纯度较高的内包金属 Fe 颗粒的纳米洋葱状富勒烯。所得到的内包金属 Fe 颗粒的纳米洋葱状富勒烯形貌尺寸较好，石墨化程度高。

4) 在硫酸催化剂作用下，通过酯化反应纳米洋葱状富勒烯能够被硬脂酸包覆；经过硬脂酸修饰后的纳米洋葱状富勒烯在润滑油中的分散性和稳定性得到了显著提高。

第四章 纳米洋葱状富勒烯的摩擦性能研究

4.1 引言

纳米微粒由于其特殊的物理化学性能和较小的粒子尺寸, 作为润滑油添加剂已成为近年来润滑领域的研究热点。碳纳米管具有极高的韧性^[102], 结构与石墨和 C_{60} 相似, 其管壁具有石墨层的六边形结构, 因此具有优异的自润滑性^[103]。将碳纳米管作为增强相加入其它材料中形成复合材料, 利用其特殊的管状结构和高韧性, 在提高基体力学性能和耐磨性能等方面已经取得了一定的进展^[104,105]。然而, 由于碳纳米管本身的管状、容易缠绕等几何特性, 碳纳米管无法像某些球形纳米粒子一样产生有效的滚动而成为“微轴承”, 因而其减摩作用有限。纳米洋葱状富勒烯避免了碳纳米管的管状结构, 其球形结构可以产生有效的滚动而起到支承负荷的“滚动轴承”作用, 从而提高润滑油膜的减摩性能^[106]; 其次, 由于纳米洋葱状富勒烯的多壁结构在室温下层间很容易发生滑动, 部分洋葱状富勒烯还能够起到自润滑的作用, 提高润滑油的减摩性能; 因此在摩擦对之间形成缓冲层, 减少磨粒磨损的形成, 具有柔性金属纳米粒子的减摩抗磨性能^[107,108]。

随着纳米材料和纳米技术的发展, 为研制先进的润滑防护材料和技术提供了新的途径, 研究工作者已经通过对纳米粒子的表面进行修饰, 显著提高基础油的减摩抗磨性能, 有效地减少或防止磨损。例如张泽抚等^[109]合成了含氮有机物修饰的纳米氢氧化铜, 其在液体石蜡中具有较高的承载能力和良好的抗磨减摩性能。陈爽等^[110]采用油酸修饰 PbO 纳米微粒作为润滑油添加剂表现出良好的摩擦学性能。将纳米洋葱状富勒烯表面进行修饰作为润滑油添加剂, 能够显著提高其在润滑油中的分散性和稳定性, 在抗磨减摩性能方面有望起到更好的效果, 为纳米洋葱状富勒烯在纳米润滑材料中的应用开拓一个新的领域。

4.2 纳米洋葱状富勒烯的摩擦性能研究

图4-1 是纳米洋葱状富勒烯的添加量(质量分数 wt%)与极压值的关系曲线。可见, 随着纳米洋葱状富勒烯添加量的增加, 极压值也在逐步提高。当纳米洋葱状富勒烯的

添加量为 0.02% 时, 极压值达到最大, 为 755N。继续增大纳米洋葱状富勒烯的添加量, 极压值呈现下降趋势, 并趋于稳定至 700N 和 670N。说明纳米洋葱状富勒烯添加量的加入有效的提高润滑油的承载能力。

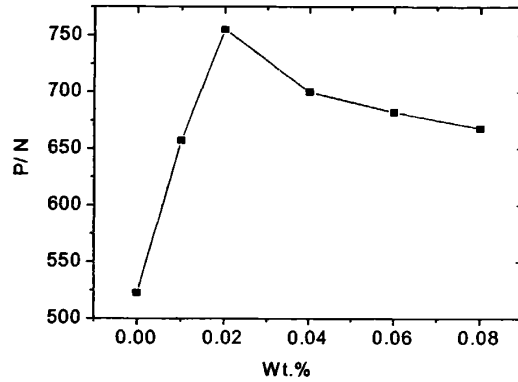


图 4-1 承载能力与纳米洋葱状富勒烯浓度的关系曲线

Fig.4-1 Variation of bearing capacity as a function of nano onion-like fullerenes addition during wear test

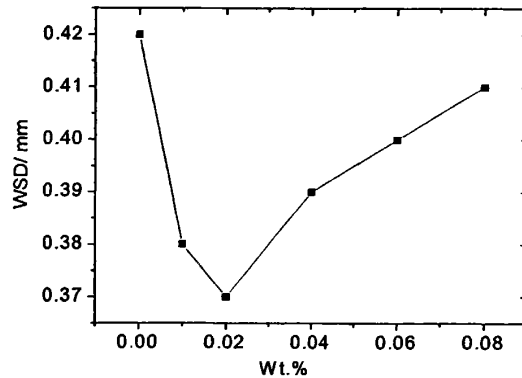


图 4-2 磨斑直径与纳米洋葱状富勒烯浓度的关系曲线

Fig.4-2 Variation of wear scan diameter as a function of nano onion-like fullerenes addition during wear test

图 4-2 是纳米洋葱状富勒烯的质量分数 wt% 与磨斑直径的关系曲线。可见随着质量分数 wt% 的增加, 磨斑直径先有所下降, 当质量分数为 0.02% 时, 磨斑直径达到最小值 ($D_{30}^{300} = 0.37 \text{ mm}$), 随着质量分数 wt% 的继续增加, 磨斑直径逐步提高, 说明纳

米洋葱状富勒烯的加入有效的提高润滑油的减磨性能。

图4-3 所示为载荷100N和300N条件下，上试样的磨损率随纳米洋葱状富勒烯添加量变化的关系曲线。可见：在基础润滑油中加入纳米洋葱状富勒烯后，上试样的磨损率显著降低；不同载荷下，磨损率随纳米洋葱状富勒烯含量的变化趋势相同，即随着纳米洋葱状富勒烯添加量的增加，磨损率先降低，达到最小值后，继续增加纳米洋葱状富勒烯含量，磨损率反而有所提高，两种载荷下纳米洋葱状富勒烯的最佳添加量约为0.02%，其中在载荷100N下添加纳米洋葱状富勒烯后磨损率最大降幅达42.8%，在载荷300N下磨损率的最大降幅达36.4%。

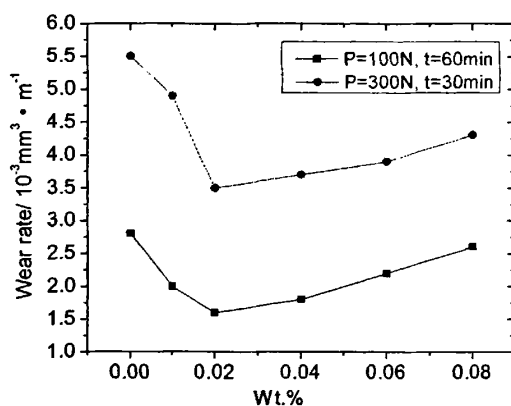


图 4-3 磨损率随纳米洋葱状富勒烯质量分数变化的关系曲线

Fig.4-3 Variation of wear rate as a function of nano onion-like fullerenes addition during wear test at room temperature

以上数据显示，添加微量的纳米洋葱状富勒烯可以显著改善润滑油的抗磨性能，这是由于纳米洋葱状富勒烯具有良好的力学性能。纳米洋葱状富勒烯可以填充摩擦副表面的凹坑而起到降低其表面粗糙度的作用，同时在摩擦副之间起到“隔离”作用，纳米洋葱状富勒烯能够滚动而降低磨损，特别是在添加量达到0.02%左右时最为明显。浓度继续提高后由于纳米洋葱状富勒烯易发生团聚而减弱其抗磨性能。磨损率随纳米洋葱状富勒烯添加量的变化趋势与其它纳米微粒添加剂相似。

图 4-4 是纳米洋葱状富勒烯在质量浓度为 0.02% 时的磨斑直径与时间的关系曲线，可见在整个摩擦磨损试验过程中，含纳米洋葱状富勒烯添加剂的润滑油润滑下的钢球表面磨斑直径均比基础润滑油润滑下的磨斑直径小得多，有纳米洋葱状富勒烯添

加剂润滑下的磨斑直径随摩擦时间的延长,开始增加较快,后增加缓慢,分别于 5min 和 8min 后基本趋于稳定,而纯基础润滑油润滑下的磨斑直径随摩擦时间的延长磨斑相应增大,16min 以后磨斑直径才基本不变。说明纳米洋葱状富勒烯添加剂可以大大缩短磨合期,提高润滑油的抗磨性。

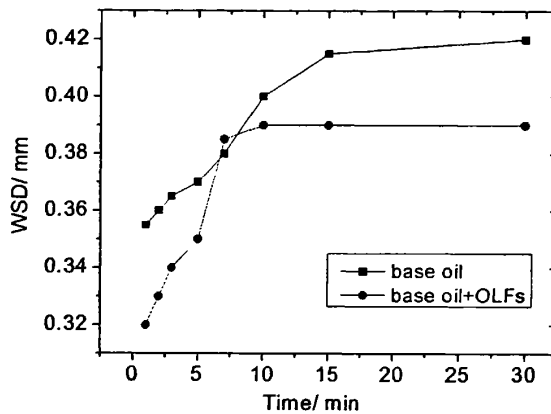


图 4-4 磨斑直径与磨合时间的关系曲线

Fig.4-4 Variation of wear scan diameter with seating time during wear test

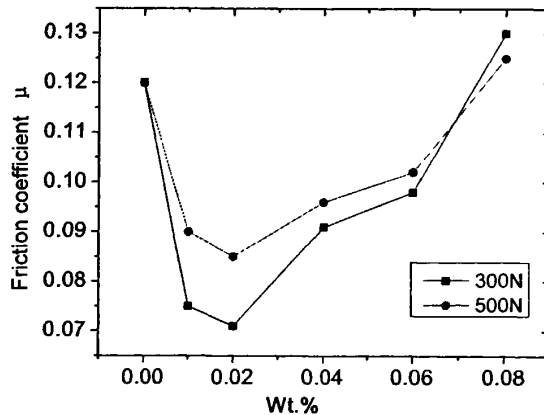


图 4-5 润滑油的摩擦系数随纳米洋葱状富勒烯质量分数变化的关系曲线

Fig.4-5 Variation of friction coefficient as a function of nano onion-like fullerenes addition during wear test at room temperature under a load of 300N and 500N

图 4-5 所示为不同载荷下稳态摩擦系数随纳米洋葱状富勒烯添加量变化的关系曲

线,两种不同载荷下纳米洋葱状富勒烯的最佳添加量约为 0.02%,基础油润滑下稳态摩擦系数为 0.12,摩擦系数随纳米洋葱状富勒烯含量的变化趋势相同,呈先减小后增大的趋势。在载荷 300N 时摩擦系数降低到 0.071,达到了最小值,随着纳米洋葱状富勒烯质量分数的增加在两种不同载荷下摩擦系数趋于相等。表明添加微量的纳米洋葱状富勒烯可以降低摩擦系数,这是由于纳米微粒能够在摩擦副表面有效的滚动,起到“微轴承”的作用从而降低摩擦系数,特别是在添加量达到 0.02%左右时最为明显,质量分数继续提高后由于纳米洋葱状富勒烯发生团聚而破坏摩擦副表面润滑油膜的完整性,引起油膜局部扰动,使摩擦系数增大^[111,113]。当载荷增大至 500N 时,油膜已经受到一定程度的破坏,摩擦副表面出现直接接触而发生犁刨现象,此时纳米洋葱状富勒烯又可以起到一定的隔离作用降低摩擦系数。

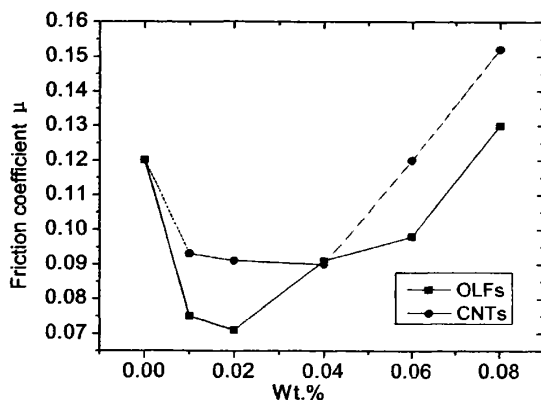


图 4-6 润滑油的摩擦系数随纳米洋葱状富勒烯和碳纳米管质量分数变化的关系曲线

Fig.4-6 Variation of friction coefficient as a function of nano onion-like fullerenes or carbon nanotubes addition during wear test at room temperature under a load of 300N

图 4-6 所示为载荷 300N 条件下稳态摩擦系数随纳米洋葱状富勒烯和碳纳米管添加量变化的对比关系曲线。随着添加量的增加摩擦系数均为先减小后增大的趋势并超过了基础润滑油润滑时的摩擦系数。添加碳纳米管的油样的摩擦系数均高于含有纳米洋葱状富勒烯的油样。在碳纳米管的添加量达到 0.04%左右时其摩擦系数与相同质量分数纳米洋葱状富勒烯添加量油样的摩擦系数相接近。在碳纳米管的添加量达到 0.04%左右时其摩擦系数达到最小值,最大降幅达 35%;质量分数为 0.08%时含纳米洋葱状富勒烯油样的摩擦系数提高近 8.1%,含碳纳米管油样的摩擦系数提高近 24.4%。

这由于碳纳米管本身的管状、容易缠绕等几何特性，碳纳米管无法像纳米洋葱状富勒烯一样产生有效的滚动而成为“微轴承”，因而其减摩作用有限。纳米洋葱状富勒烯避免了碳纳米管的管状结构，其球形结构可以产生有效的滚动而起到支承负荷的“滚动轴承”作用，从而提高润滑油膜的减摩抗磨性能；其次，由于纳米洋葱状富勒烯的多壁结构在室温下层间很容易发生滑动，部分纳米洋葱状富勒烯还能够起到自润滑的作用，提高润滑油的减摩抗磨性能；另外，纳米洋葱状富勒烯的本身具有高强高韧性，在受力作用时可进行较大的变形而不发生破裂，因此在摩擦对之间形成缓冲层，减少磨粒磨损的形成。

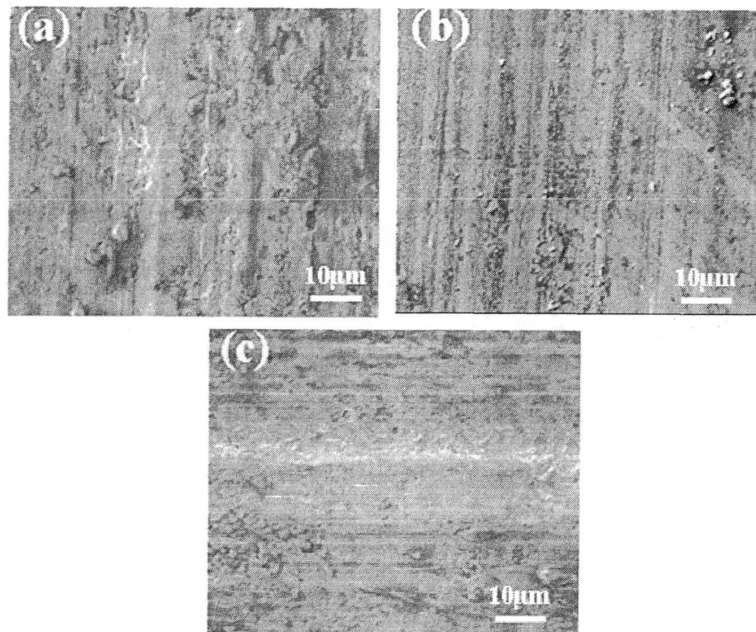


图4-7 磨斑表面形貌SEM照片(a)基础油, (b)含碳纳米管的润滑油, (c)含纳米洋葱状富勒烯的润滑油

Fig.4-7 SEM micrographs of worn surfaces in (a) base lubricant, (b) lubricant with nano onion-like fullerenes and (c) lubricant with carbon nanotubes at room temperature under a load of 300N

图 4-7 为载荷 300N 条件下，分别在基础油和含碳纳米管添加剂的润滑油以及含纳米洋葱状富勒烯添加剂的润滑油润滑条件下，下试样表面磨损相貌的 SEM 照片。通过比较可以看出，加入纳米洋葱状富勒烯后其磨损表面的划痕最细最浅，且分布均匀、平整，可见纳米洋葱状富勒烯在摩擦副之间的填充、隔离作用改善了磨损表面的

形貌。

4.3 小结

纳米洋葱状富勒烯添加剂的加入有效的提高润滑油的承载能力；其球形结构可以产生有效的滚动而起到支承负荷的“滚动轴承”作用,说明纳米洋葱状富勒烯添加剂可以大大缩短磨合期，有效的提高润滑油膜的减摩抗磨性能；纳米洋葱状富勒烯在摩擦副之间的填充、隔离作用改善了磨损表面的形貌。

第五章 结论

5.1 结论

本文分别采用水下电弧放电法和化学气相沉积法制备了单纯纳米洋葱状富勒烯和内包金属 Fe 颗粒的纳米洋葱状富勒烯。探索了不同电流值对制备单纯纳米洋葱状富勒烯产量和产率的影响,对不同电流值下所制备产物进行了比较分析。在硫酸催化剂作用下,通过硬脂酸处理对水下电弧放电法制备的单纯纳米洋葱状富勒烯进行了官能化处理并对其润滑性能进行了考察。主要结论如下:

1. 用水下电弧放电法制备了大量纯度较高的单纯纳米洋葱状富勒烯,生成的单纯纳米洋葱状富勒烯均呈准球状、球状或多边形状,都由十几个到几十个同心壳层构成,而且生成的单纯纳米洋葱状富勒烯为中空结构,中空的直径大小各不相同,其石墨化较高程度的,层与层之间清晰可见,平均层间距为 0.341nm。

2. 在一定范围内随着电流强度的增大纳米洋葱状富勒烯的产量和产率都有不同程度的提高,但当电流超过 50A 时,过高的电流值又会使阳极的消耗速度加快,产生细小的石墨碎片,使纳米洋葱状富勒烯的产率和纯度有所下降。电流值在 50A 时制备的产物最佳,石墨化程度最高。

3. 用化学气相沉积法(CVD)以二茂铁为催化剂,乙炔为碳源,氩气为载气制备了大量纯度较高的内包金属 Fe 颗粒的纳米洋葱状富勒烯。所得到的内包金属 Fe 颗粒的纳米洋葱状富勒烯形貌尺寸较好,石墨层的晶化程度不及水下电弧放电法生成的纳米洋葱状富勒烯,石墨层间距为 0.349nm,生成的产物中有无定形碳和裸露的金属 Fe 颗粒存在。

4. 在硫酸催化剂作用下,通过酯化反应纳米洋葱状富勒烯能够被硬脂酸包覆;经过硬脂酸修饰后的纳米洋葱状富勒烯在润滑油中的分散性和稳定性得到了显著提高。

5. 纳米洋葱状富勒烯添加剂的加入有效的提高了润滑油的承载能力;其球形结构可以产生有效的滚动而起到支承负荷的“滚动轴承”作用,说明纳米洋葱状富勒烯添加剂可以大大缩短磨合期,有效的提高润滑油膜的减摩抗磨性能;纳米洋葱状富勒烯在摩擦副之间的填充、隔离作用改善了磨损表面的形貌。

5.2 展望

本文采用水下电弧放电法制备了单纯纳米洋葱状富勒烯,探索了不同电流值对制备单纯纳米洋葱状富勒烯产量和产率的影响,通过硬脂酸对水下电弧放电法制备的单纯纳米洋葱状富勒烯进行了官能化处理并对其润滑性能进行了初步探讨。但是没有探索水位的深度对纳米洋葱状富勒烯产量和产率的影响;只是探讨了单纯纳米洋葱状富勒烯作为润滑油添加剂的润滑性能,没有探讨硬脂酸处理后的纳米洋葱状富勒烯的润滑性能,而且内包金属的纳米洋葱状富勒烯也可以用作润滑油添加剂,并可以探讨官能化处理后内包金属的纳米洋葱状富勒烯的润滑性能;单纯纳米洋葱状富勒烯和内包金属的纳米洋葱状富勒烯也可以用作水基润滑液的润滑添加剂。综上所述,我们还需在以下几方面进一步进行研究:

1. 探索水位的深度对纳米洋葱状富勒烯产量和产率的影响;
2. 探讨硬脂酸处理后的纳米洋葱状富勒烯作为润滑油添加剂的摩擦性能;
3. 探索和研究内包金属的纳米洋葱状富勒烯和官能化处理后内包金属的纳米洋葱状富勒烯作为润滑油添加剂的摩擦性能;
4. 探索单纯纳米洋葱状富勒烯以及内包金属的纳米洋葱状富勒烯的水溶性改性,分析水溶性改性对其作为水基润滑液润滑添加剂的影响。

参考文献

- [1] 温诗铸.摩擦学原理.北京:清华大学出版社,1990.25-26
- [2] 王汝霖.润滑剂摩擦化学.北京:中国石化出版社,1994.1-5
- [3] Zhang Z.J.,et al.Hexagonal metastable phase formation in Ni₃RM(RM=Mo, Nb, Ta) multilayered films by solid-state reaction.J.Phys.Chem,1994,(98):12973-12977
- [4] Tao Xu,et al.Load Shedding of Fatigue Fracture in Ship Structures.Tribology Transaction,1997,40(1):178-182
- [5] Bhushan B,et al.Atomic force microscopic study of the micro-cracking of magnetic thin films under tension.Appl.Phys.Lett.,1993,62(25):3253-3255
- [6] Gupta B.K.,Bhushan B..Nanoscale tribophysics and tribomechanics.Lubr.Eng.1994, 50(7):524-528
- [7] Bhushan B.,et al.Measurement of fracture toughness of ultra-thin amorphous carbon films.Tribology Transaction,1993,16(4):573-580
- [8] Xue Q. J., et al. Sliding wear behavior of nitrocarburized bearing steel. Chinese Science Bulletin,1994,39(10):819-822
- [9] 李学锋,官文超,陈坤.聚苯乙烯-碳纳米管(PSt-CNTs)乳液作水溶性润滑添加剂的研究.高分子通报,2004,(5):69-74
- [10] Xuefeng Li, Wenchao Guan, Lan Huang.Fabrication and Atomic Force Microscopy/ Friction Force Microscopy(AFM/FFM)Studies of Polyacrylamide Carbon Nanotubes Copolymer Thin Films.Materials Chemistry and Physics, 2004,(88):53-58
- [11]官文超,王姗姗,李仕民.水溶性 C60/衍生物的合成及润滑性能研究.材料保护, 2001,34(10):60-63
- [12]官文超,卢海峰,吴春炜.碳纳米管-乙烯基吡咯烷酮聚合物的润滑性能研究.摩擦学报,2002,22(8)sup.:86-89
- [13]W.C.Guan,C.Y.Shen.Synthesis of fullerene-itaconic acid copolymer nanoball and its

- lubrication properties study.Science in China.SeriesA,2001,44(s):136-141
- [14]官文超,段标.富勒烯(C60/C70)-丙烯酸的自由基共聚.高等学校化学学报,1998,19(3):492-494
- [15]Lei Hong,Guan Wenchao,Liao Daoxun.Experimental Study on tribological properties of fullerene copolymer nanoball.Chinense Journal of Mechanical Engineering, 2000, 13(3): 201-205
- [16]官文超,雷洪,廖道训.C60-苯乙烯-顺丁烯二酸酐的三元自由基共聚.高等学校化学学报,2000,21(7):1149-1150
- [17]雷洪,官文超.富勒烯-苯乙烯-顺丁烯二酸酐三元共聚物的摩擦学行为.应用化学,2000,17(2):180-182
- [18]Hong Lei,Wenchao Guan,Jianbin Luo.Tribological behavior of fullerene-styrene sulfonic acid copolymer as water-based lubricant additive.Wear.2002,(252):345-350
- [19]刘维民.表面修饰 PbS 纳米微粒的合成及其抗磨性.摩擦学学报,1997,17(3):260-262
- [20]Xue Q.J.,et al.Investigation of adhesion wear of filled polytetrafluoroethylene by BESCA,AES and XRD.Wear,1997,(213):29-32
- [21]Wang Q.H.,et al.Friction and wear properties of nanometer SiO₂ filled polyetheretherketone.Tribology International,1997,30(3):193-197
- [22]杨冬青,张华堂,朱少峰等.巴基管增强镍基自熔合金喷涂层在油润滑条件下的摩擦磨损特性.摩擦学学报,2002,22(6):430-434.
- [23]Dong J.X.,etal.Preparation and tribological properties of nanoparticle lanthanum borate.Lubr.Eng.,1994,(22):124-128
- [24]雒建斌,温诗铸等.NGY-2 型纳米级润滑膜厚度测量仪.润滑与密封,1994,6:2-10
- [25]Ludema K.C.,Maurice G.22nd Leeds Lyon Symposium "The Third Body", Lyon 1995,(21):997-1001
- [26]Hu Z.S., Dong J.X..Study on antiwear and reducing friction additive of nanometer titanium borate.Wear,1998,(216):87-91[46]Hu Z.S., Dong J.X..Study on antiwear and reducing friction additive of nanometer titanium oxide.Wear,1998,(216):92-96
- [27]Hu Z.S., Dong J.X..Study on antiwear and reducing friction additive of nanometer

- titanium oxide. *Wear*, 1998, (216):92-96
- [28] Kroto H.W., Heath J.R., O'Brien S.C., et al., Buckminsterfullerenes, *Nature*, 1985, 318, 162-163
- [29] Iijima S., Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature*, 1991, 354, 56-58
- [30] 孙晓刚. 碳纳米管的特性及应用. *中国粉体技术*, 2001, (7):29-33
- [31] Kin Liao, Sean Li. Interfacial characteristics of a carbon nanotube-polystyrene composite system. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, 79(25):4225-4227
- [32] Wengang Lu, Jinming Dong, Zhenya Li. Optical properties of aligned carbon nanotube systems studied by the effective-medium approximation method. *Phys. Rev. B*, 2001, 63(3):33401-33404
- [33] Berber S., Kwon Young K., Tomanek D.. Unusually high thermal conductivity of carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 2000, (84):4613-4619
- [34] Ugarte D., Curling and closure of graphitic networks under electron-beam irradiation, *Nature*, 1992, 359 (6397), 707-709
- [35] Xu B. S., Tanaka S. I., Multiple-nuclei onion-like fullerenes cultivated by electron beam irradiation, *Proc. Int. Conf. ICSE, Cambridge*, 1997, 355-360
- [36] 鲍慧强, 洋葱状富勒烯的提纯及 XRD 结构精修, [硕士学位论文], 太原, 太原理工大学材料科学与工程学院, 2005
- [37] 李天保, 刘光焕, 刘旭光等, 内包铁洋葱状富勒烯的合成和表征, *材料热处理学报*, 2005, 26 (3), 28-30
- [38] Ugarte D., Formation Mechanism of quasi-spherical carbon particles induced by electron bombardment, *Chemical Physics Letters*, 1993, 207, 473-479
- [39] Ugarte D., High-temperature behavior of "fullerene black", *Carbon*, 1994, 32(7), 1245-1248
- [40] Ugarte D., Morphology and structure of graphitic soot particles generated in arc-discharge C₆₀ production, *Chemical Physics Letters*, 1992, 198 (6), 596-602
- [41] Xu B. S., Tanaka S. I., Formation of giant onion-like fullerenes under Al nanoparticles by electron irradiation, *Acta Mater.*, 1998, 46 (15), 5249-5257
- [42] Xu B. S., Jia H. SH., Zhou H. F., et al., Transformation of active carbon to onion-like

- fullerenes under electron beam irradiation, *Mat. Res. Soc. Symp.*, San Francisco, 2001, 675, pw7.5.1
- [43]Terrons H., Terrones M., The transformation of polyhedral particles into graphitic onions, *J. Phys. Chem. Solids*, 1997, 58(11), 1789-1796
- [44]Stephan O., Bando Y., Dussarrat C., et al., Onion-like structures and small nested fullerenes formation under electron irradiation of turbostratic BC-N, *Appl. Phys. Lett.*, 1997, 70(18), 2383-2385
- [45]Banhart F., Fuller T., Ajayan P. M., et al., The formation, annealing and self-compression of carbon onions under electron irradiation, *Chem. Phys. Lett.*, 1997, 269, 349-355
- [46]Golberg D., Bando Y., Kurashima K., et al., Fullerene and onion formation under electron irradiation of boron-doped graphite, *Carbon*, 1999, 37, 293-299
- [47]Colbert D. T., Zhang J., McClure S. M., et al., Growth and sintering of fullerene nanotubes, *Science*, 1994, 266, 1218-1222
- [48]Liu C., Cong H. T., Li F., et al., Semi-continuous synthesis of single-walled carbon nanotubes by a hydrogen arc discharge method, *Carbon*, 1999, 37, 1865-1868
- [49]Ishigami M., Cumings J., Zettle A., et al., A simple method for the continuous production of carbon nanotubes, *Chem. Phys. Lett.*, 2000, 319, 457-459
- [50]Ando Y., Zhao X.L., Hirahara K., et al., Mass production of single-wall carbon nanotubes by the arc plasma jet method, *Chem. Phys. Lett.*, 2000, 323(5-6), 580-585
- [51]许并社, 闫小琴, 王晓敏等, 电弧放电中纳米洋葱状富勒烯生成机理的研究, *材料热处理学报*, 2001, 22(4), 9-12
- [52]王海英, 王晓敏, 许并社等, 电弧放电制备内包金属纳米洋葱状富勒烯的研究, *材料热处理学报*, 2003, 23(4), 41-43
- [53]章海霞, 王晓敏, 王海英等, 电弧法制备洋葱状富勒烯的研究, *新型碳材料*, 2004, 19(1), 61-64
- [54]Maquin B., Derr'e A., Labrugere C., et al., Submicronic powders containing carbon, boron and nitrogen: their preparation by chemical vapor deposition and their characterization, *Carbon*, 2000, 38, 145-156

- [55]Serin V., Brydson R., Scott A., et al., Evidence for the solubility of boron in graphite by electron energy loss spectroscopy, *Carbon*, 2000, 38, 547-554
- [56]Albert G. Nasibulin, Anna Moisala, David P. Brown, et al., Carbon nanotubes and onions from carbon monoxide using $\text{Ni}(\text{acac})_2$ and $\text{Cu}(\text{acac})_2$ as catalyst precursors, *Carbon*, 2003, 41, 2711-2724
- [57]Noriaki Sano, Hiroshi Akazawa, Takeyuki Kikuchi, et al., Separated synthesis of iron-included carbon nanocapsules and nanotubes by pyrolysis of ferrocene in pure hydrogen, *Carbon*, 2003, 41, 2159-2162
- [58]Li B.Y., Wei B. Q., Liang J., et al., Transformation of carbon nanotubes to nanoparticles by ball milling process, *Carbon*, 1999, 37, 493-497
- [59]Huang J.Y., Yasuda H., Mori H., Highly curved nanostructures produced by ball milling, *Chemical Physics Letters*, 1999, 303, 130-134
- [60]Cabioc'h T., Riviere J. P., Delafond J., et al., Carbon-based hard films produced by high temperature ion-implantation, *J. Mater. Sci.*, 1995, 263, 162-168
- [61]Cabioc'h T., Jaouen M., Girard J. C., et al., Thin film spherical carbon on silver, *Carbon*, 1998, 36, 499-502
- [62]Cabioc'h T., Jaouen M., Thune E., et al., Carbon onions formation by high-dose carbon ionimplantation into copper and silver *Surface and Coatings Technology*, 2000, 43, 128-129
- [63]Cabioc'h T., Thune E., Jaouen M., Carbon-onion thin-film synthesis onto silica substrates, *Chemical Physics Letters*, 2000, 320, 202-205
- [64]Thune E., Cabioc'h T., Guerin Ph., et al., Nucleation and growth of carbon onions synthesized by ion-implantation: a transmission electron microscopy study, *Materials Letters*, 2002, 54, 222-228
- [65]Sano N., Wang H., Chhowalla M., et al., Synthesis of carbon'onions' in water, *Nature*, 2001, 414, 506-507
- [66]Sano N., Wang H., Alexandrou I., et al., Properties of carbon onions produced by an arc discharge in water, *J. Appl. Phys.*, 2002, 92(5), 2783-2788
- [67]Qiu J.S., Li Y.F., Wang Y.P., et al., Preparation of carbon-coated magnetic iron

- nanoparticles from composite rods made from coal and iron powders, *Fuel Processing Technology*, 2004, 86, 267-274
- [68]刘旭光, 贾虎生, 许并社, 等离子体条件下非晶态碳向纳米碳管类物质的转化, 纳米材料和技术应用进展-全国第二届纳米材料和技术应用会议录(上卷), 北京, 中国材料研究学会, 2001, A111-114
- [69]杜爱兵, 刘旭光, 许并社, 煤基纳米洋葱状富勒烯制备及其结构表征, *无机材料学报*, 2005, 20(4), 779-784
- [70]Liu X.G, Du A.B., Fu D.J., et al., Coal-derived onion-like fullerenes by radio frequency plasma, *Carbon2005, Korea*, 2005, 101-102
- [71]符冬菊, 刘旭光, 杜爱兵等, 微波等离子体法合成洋葱状富勒烯的研究, *无机材料学报*, 2006, 21(3), 576-582
- [72]杨杭生, 张孝彬, 陈抗生等, 一种生长巴基洋葱的新方法-射频 CVD 法, *化学物理学报*, 1999, 12(6), 646-650
- [73]Tomita S., Andrzej B., John C.D., et al., Diamond nanoparticles to carbon onions transformation: X-ray diffraction studies, *Carbon*, 2002, 40(9), 1469-1474
- [74]Satoshi Tomita, Takurai Sekurai, Hitoshi Ohta, et al., Structure and electronic properties of carbon onions, *Journal of Chemical Physics*, 2001, 114(17), 7477-7482
- [75]Ang K.H., Alexandrou I., Mathur N.D., et al., The effect of carbon encapsulation on the magnetic properties of Ni nanoparticles produced by arc discharge in de-ionized water, *Nanotechnology*, 2004, 15, 520-524
- [76]Chen C.P., Chang T.H., Wang T.F., Synthesis of magnetic nano-composite particles, *Ceramics International*, 2001, 27, 925-930
- [77]Lee G. H., Huh S. H., Jeong J. W., et al., Excellent magnetic properties of fullerenes encapsulated ferromagnetic nanoclusters, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2002, 246, 404-411
- [78]Atsushi Hirata, Masaki Igarashi, Takahiro Kaito, Study on solid lubricant properties of carbon onions produced by heat treatment of diamond clusters or particles, *Tribology International*, 2004, 37, 899-905
- [79]Cabioc'h T., Thune E., Riviere J. P., et al., Structure and properties of carbon onion

- layers deposited onto various substrates, *Journal of Applied Physics*, 2002, 91(3), 1560-1567
- [80]雷中兴, 刘静, 李轩科等, CVD 法制备的碳包裹(Fe,Co)纳米粒子的结构及电磁特性, *磁性材料及其器件*, 2003, 34(4), 4-6
- [81]葛爱英, 许并社, 王晓敏等, 洋葱状富勒烯电磁特性的研究, *物理化学学报*, 2006, 22(2), 203-208
- [82]Arno S. R., Bevan Elliott, Joan S. Hudson, et al., Preparation and functionalization of multilayer fullerenes (carbon nano-onions), *Chem. Eur. J.*, 2006, 12, 376 - 387
- [83]段标. 纳米滚珠型聚合物润滑添加剂的合成及摩擦学特性研究: 博士学位论文. 华中理工大学, 1997.
- [84]雷红. 水溶性富勒烯共聚物纳米微球润滑添加剂的合成及摩擦学特性研究: 博士学位论文. 华中理工大学, 2000.
- [85]刘晓明. 核/壳型聚合物微球的合成及其润滑性能的研究: 硕士学位论文. 华中理工大学, 1999.
- [86]吴春炜. 碳纳米管的化学修饰及其性能的研究: 硕士学位论文. 华中科技大学, 2002.
- [87]危锋. 无机纳米粒子 (SiO_2 、 TiO_2) 的化学修饰及其润滑性能的研究: 硕士学位论文. 华中科技大学, 2003.
- [88]卢海峰. 碳纳米管的高分子化学修饰及其性能的研究: 硕士学位论文. 华中科技大学, 2004.
- [89]Bacas D. S, Ugarte D., Chatelain. A, et al., *Chem. Phys. Lett.*, 1993, 211, 346-349.
- [90]Obraztsova. E. D., Fujii. M., Raman identification of onion-like carbon, *Carbon*, 1998, 36: 821-824.
- [91]Moschel C, Reich A, Jansen M, et al. Onion-like marbles and bats: new morphological forms of carbon, *Chem. Phys. Lett.*, 2001, 335: 9-16.
- [92]Guo J.J., Wang X.M., Yao Y.L., et al., Structure of nanocarbons prepared by arc discharge in water, *Chem. Phys. Lett.*, 2007, 105: 175-178.
- [93]鲍慧强, 韩培德, 李天保等, 洋葱状富勒烯的提纯研究, *物理化学学报*, 2005, 19(3) 296-299
- [94] Saito Y., Yoshikawa T., Inagaki M., Growth and structure of graphitic tubules and polyhedral particles in arc-discharge, *Chem. Phys. Lett.*, 1993, 204(3-4), 277-282

- [95]朱宏伟, 吴德海, 徐才录, 碳纳米管, 北京: 机械工业出版社, 2003, P156-160
- [96]闫小琴, 张瑞珍, 卫英慧等, 富勒烯制备方法研究进展, 新型炭材料, 2000, 15(3): 63-69
- [97]Chen X. H., Deng F. M., Wang J. X., et al., New method of carbon onion growth by radio-frequency plasma enhanced chemical vapor deposition, Chem. Phys. Lett., 2001, 336: 201-204
- [98]姚延立, 王晓敏, 郭俊杰等, 电流值对水下电弧法制备洋葱状富勒烯的影响, 材料热处理学报, 2007, 28:348-350
- [99]Wang L.Y., Tu J.P., Chen W.X., et al., Friction and wear behavior of electroless Ni-based CNT composite coatings, Wear, 2003, 254: 1289-1293.
- [100]Chen C.S., Chen X.H., Xu L.S., et al., Modification of multi-walled carbon nanotubes with fatty acid and their tribological properties as lubricant additive, Carbon 2005, 43: 1660-1666.
- [101]姚延立, 王晓敏, 郭巧梅等, 石墨微球的制备及化学修饰功能材料, 功能材料, 2007, 38: 3935-3937
- [102]Treacy M M J , Ebbesen T W , Gboms J M. Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nano tubes[J]. Nature, 1996, 381: 678-680.
- [103]Salvetat J P, Bonard J M , Thomson N H. Mechanical properties of carbon nano tubes[J]. Appl Phys, 1999, 69 (3) : 255-260.
- [104]Noguchi T, Magario A , Fukazawa S, et al. Carbon nano tube/aluminium composites with uniform dispersion [J]. Materials Transactions, 2004, 45 (2) : 602-604.
- [105]Chen X H, Zhang G, Chen C S, et al. Tribological behavior of eletroless Ni-P-carbon nano tube composite coating [J]. Journal of Inorganic Materials, 2003, 18 (6): 1320-1324.
- [106]Song H J, Zhang Z Z, Men X H, Surface-modified carbon nanotubes and the effect of their addition on the tribological behavior of a polyurethane coating[J]. European Polymer Journal, 2007, 43: 4092-4102
- [107]豆立新, 崔占平, 分散在润滑剂中的柔性金属微粒的摩擦学行为的实验研究. 润滑与密封, 2002, 21: 23-25

- [108]John H. Z, Canan G. G, James E. K. Fabrication and tribological properties of titanium nitride coatings incorporating solid lubricant microreservoirs. *Surface & Coatings Technology*, 2008, 202: 2023–2032
- [109]Zhang Z F, Liu W M, Xue Q J. The tribological behaviors of succinimide-modified lanthanum hydroxide nanoparticles blended with zinc dialkyldithiophosphate additives in liquid paraffin. *Wear*, 2001, 248: 48–54
- [110]陈爽, 刘维民, 亲油性ZnS 纳米微粒的合成. *高等学校化学学报*, 2000, 21(3): 472–474
- [111]党鸿辛, 赵彦保, 张治军. 铋纳米微粒添加剂的摩擦学性能研究[J]. *摩擦学报*, 2004, 24 (2) : 185—187.
- [112]Xue H M, Zhao Z Z, Hao J S. Functionalization of carbon nanotubes to improve the tribological properties of poly(furfuryl alcohol) composite coatings, *Composites Science and Technology*, 2008, 68:1042–1049
- [113]Matsumoto N., Joly-Pottuz L., Kinoshita H.. Application of onion-like carbon to micro and nanotribology, *Diamond & Related Materials*, 2007, 16: 1227–1230

致 谢

本论文是在我尊敬的导师许并社教授和王晓敏教授的悉心指导和关怀下完成的。导师严谨务实的作风、平易近人的优良品质、兢兢业业的工作态度、渊博的学识以及敏锐的科学洞察力将使学生受益终身！值此论文完成之际，学生谨向导师致以深深的敬意和衷心的感谢。

本论文从实验到写作，还得到了刘旭光教授、贾虎生教授、陆路老师、赵兴国老师、郭瑞萍老师、李雪梅老师、樊秀珊老师的热情帮助和关怀，几位老师认真负责的态度给学生留下了深刻的印象，在此向支持帮助我的各位老师表示深深的谢意。

感谢课题组郁军老师、张艳老师、李天保老师、杨永珍老师、吉卫云、张春一、王存景及已毕业的杨晓伟、马艾丽等硕士的热情帮助。特别感谢郭俊杰、郭巧梅、杜文、张宏伟、周永生、刘虹的无私帮助，在此表示由衷的感谢。

感谢我的家人和朋友多年来对我的理解、支持和帮助。

最后，谨向给予我帮助和支持的老师和同学表示由衷的谢意！

攻读硕士期间发表的论文及研究成果

期刊论文:

1. Yao Yanli, Wang Xiaomin, Guo Junjie, Yang Xiaowei, Xu Bingshe. Tribological property of Onion-like fullerenes as lubricant additive, *Materials Letter*, 2008, 62: 2524-2527
2. 姚延立, 王晓敏, 郭俊杰, 杨晓伟, 马艾丽, 许并社. 电流值对水下电弧法制备洋葱状富勒烯的影响. *材料热处理学报*, 2007, 28: 348-350
3. 姚延立, 王晓敏, 郭巧梅, 杜文, 许并社. 石墨微球的制备及化学修饰. *功能材料*, 2007, 38: 3935-3937
4. Wang Xiaomin, Yao Yanli, Yang Xiaowei, Ma Aili, Junjie Guo, Xu Bingshe. Structure characterization of Pt/CS composite nanoparticles. *Acta Scientiarum Naturlium Universitatis Sunyatseni*, 2007, 46: 318-319
5. 杨晓伟, 姚延立, 郭俊杰, 王晓敏, 刘旭光, 许并社. Pt/洋葱状富勒烯复合纳米微粒的制备. *电子显微学报* 2006, 25: 64
6. 王晓敏, 姚延立, 郭俊杰, 杨晓伟, 马艾丽, 许并社. Fe@洋葱状富勒烯的拉曼特征. *功能材料*, 2007, 38: 2335-2336
7. Guo Junjie, Yang Xiaowei, Yao Yanli, Wang Xiaomin, Liu Xuguang, Xu Bingshe. Pt/Onion-like Fullerenes as catalyst for Direct Methanol Fuel Cell, *Rare Metal*, 2006, 25: 305-308
8. Guo Junjie, Wang Xiaomin, Yao Yanli, Yang Xiaowei, Liu Xuguang, Xu Bingshe. Structure of nanocarbons prepared by arc discharge in water, *Materials Chemistry & Physics*, 2007, 105: 175-178

会议论文:

1. Yao Yanli, Guo Junjie, Wang Xiaomin, Yang Xiaowei, Liu Xuguang, XU Bingshe. Formation of onion-like of fullerenes in deionized water by arc discharge. The Twelveth Beijing conference and Exhibition on Instrumental Analysis (BCEIA2007)
2. Wang Xiaomin, Yao Yanli, Yang Xiaowei, Ma Aili, Guo Junjie, Xu Bingshe.

Characterization of Pt/Cs Composite Nanoparticles in the Fuel Cells. 3rd International Conference on Energy and Environment Materials (ICEEM-3)

3. Wang Xiaomin, Yao Yanli, Guo Qiaomei, Du Wen, Yang Xiaowei, Guo Junjie, Xu Bingshe. Homogeneous carbon nano particles synthesized by CVD on zeolite. The Twelveth Beijing conference and Exhibition on Instrumental Analysis (BCEIA2007)

4.. Guo Junjie, Yang Xiaowei, YaoYanli, Wang Xiaomin, Liu Xuguang, Xu Bingshe. Pt/onion-like fullerenes as catalyst for direct methanol fuel cell. 2006 Beijing International Materials Week (2006BIMW)

5. Guo Junjie, Yang Xiaowei, YaoYanli, Wang Xiaomin, Liu Xuguang, Xu Bingshe. Carbon Onions Supported Pt Nanoparticles for Methanol Electrooxidation. 3rd International Conference on Energy and Environment Materials (ICEEM-3)

6. 杨晓伟, 姚延立, 郭俊杰, 王晓敏, 许并社, 山西—福建博士论坛论文集
专利:

1. 许并社, 郭俊杰, 姚延立, 王晓敏, 刘光焕, 刘旭光, 卫英慧, 粒径均匀的空心洋葱状富勒烯的制备方法, 申请号: 200610048397.7

2. 许并社, 王晓敏, 姚延立, 郭俊杰, 杨晓伟, 粒径均匀的洋葱状富勒烯复合材料的制备方法, 申请号: 200610048398.1