

新疆苏吉泉石墨中三角形碳矿物的结构特征

冯有利^{1,2}, 于立竟¹, 李 丽¹, 秦朝建²

(1. 河南理工大学 资源环境学院, 焦作 454003; 2. 中国科学院地球化学研究所 矿床地球化学国家重点实验室, 贵阳 550002)

摘要: 纳米碳管因其特殊的结构和性能引起了人们极大的关注, 它是当今材料科学学界研究的热点之一。为了探讨自然界中纳米碳管的特征及其形成机制, 对新疆苏吉泉石墨化花岗岩所含团块状石墨进行了扫描探针显微镜和 Raman 光谱分析, 分析表明, 其中存在三角形碳矿物, 三边均为碳管, 边长为 $1.5 \sim 2.0 \mu\text{m}$, 宽度为 $0.15 \sim 0.5 \mu\text{m}$, 长宽比为 $4 \sim 10$, 且呈 60° 夹角; 一级拉曼光谱出现 1355 cm^{-1} 、 1357 cm^{-1} 和 1578 cm^{-1} 、 1580 cm^{-1} 特征峰, 说明该矿物的石墨化程度很高; 二级拉曼光谱 2721 cm^{-1} 为单峰, 没有分裂峰和肩峰, 说明了天然纳米碳管的低维晶格。

关键词: 三角形碳矿物; Raman 光谱; 扫描探针显微镜; 苏吉泉

中图分类号: O 657.37 **文献标识码:** A **文章编号:** 1673-9798(2008)02-0159-04

Structural characteristics of triangle carbon mineral from Sujiquan graphite ore deposit, Xinjiang province, China

FENG You-li^{1,2}, YU Li-jing¹, LI Li¹, QIN Chao-jian²

(1. School of Resources and Environment, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454003, China; 2. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China)

Abstract: Carbon nanotube is a hot research area in the current material field because of its special properties and unique structural features. In order to probe the formation mechanism of carbon nanotubes in nature, the carbon mineral occurred in Sujiquan graphite ore deposit, Xinjiang province, has been analyzed by scanning probe microscopy and micro Laser Raman spectroscopy. The results show that there exists a kind of special triangle carbon mineral whose triad is composed of carbon tube. The length ranges $1.5 \sim 2.0 \mu\text{m}$, width $0.15 \sim 0.5 \mu\text{m}$ and the ratio of length to width from $4 \sim 10$, each angle is 60° . The special peaks of triangle carbon mineral locate at 1355 cm^{-1} , 1357 cm^{-1} and 1580 cm^{-1} , which indicates that the graphitization degree is higher. The second Raman 2721 cm^{-1} is a single peak means the lower dimension of the natural carbon nanotube.

Key words: triangle carbon mineral; Raman spectra; scanning probe microscopy; Sujiquan

0 引 言

自从 1985 年 KROTO 等^[1]用激光轰击石墨靶, 在生成物中发现 C₆₀ 分子以来, 因其特殊的性能,

收稿日期: 2008-02-17

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (40572025); 地质过程与矿产资源国家重点实验室开放课题 (GPMR200602); 第 41 批博士后科学基金资助项目 (20070410865); 河南省教育厅自然科学研究计划资助项目 (2008A430008); 河南理工大学博士基金资助项目 (648514)。

作者简介: 冯有利 (1963-), 男, 河南修武人, 博士, 教授, 从事材料矿物学教学与研究。

E-mail: fengyouli@hpu.edu.cn

人们对其进行了深入研究. 1991年, 日本 NEC公司的 Iijima^[2]在观察以碳为原料的电弧放电生成物时, 发现碳的一种新结构—纳米碳管. 随着人们研究的深入, 发现纳米碳管具有很多特殊的、十分优异的力学、电磁学和化学性能, 在场发射^[3]、超大容量电容器^[4]、吸附性能、复合材料等领域有着广阔的潜在应用价值. 许多学者采用了不同的方法合成纳米碳管, 主要有电弧法^[1]、激光蒸发法^[5]、化学气相沉淀法^[6]等. 当人们在研究纳米碳管的合成技术时, 天然纳米碳管也相继被发现^[7]. 为了探讨天然纳米碳管的结构特征, 本文对新疆苏吉泉石墨中的天然纳米碳管进行了拉曼光谱和扫描探针显微镜分析.

1 地质概况

苏吉泉石墨矿床位于新疆奇台县城北约 160 km 处, 处在新疆北部卡拉梅里山北麓准噶尔优地槽褶皱带哈萨坎背斜南翼. 矿区构造、岩浆活动剧烈, 其南面为卡拉梅里蛇绿岩带, 大面积的海西中期花岗岩出露在矿区. 矿体赋存于海西期花岗岩及与花岗岩同源的混染花岗岩中. 该矿床的石墨矿石以其独特的球状构造引起国内外矿床学家的广泛关注.

矿区出露的地层主要有: 中泥盆统平顶山组和卡拉美里组, 上泥盆统塔木岗组, 下石炭统南明水组, 中石炭统巴塔玛依内山组和双井子组. 该套地层以凝灰碎屑岩为主, 正常沉积岩为辅的海相喷发-沉积岩.

矿区花岗岩出露在清水泉—苏吉泉大断裂北侧, 该断裂是一条逆断层, 延伸数十公里, 为岩浆侵入的通道. 在该大断裂附近碱性花岗岩发育, 矿区东北出露含钠铁闪石的花岗岩即为典型的碱性花岗岩, 矿区西南出露黑云母花岗岩并侵入钠铁闪石花岗岩^[8].

该矿床中含有大量团块状石墨, 其团块直径最大可达 10 cm. 在研究苏吉泉花岗岩中的石墨时, 冯有利等首次发现了准纳米针状石墨和纳米石墨锥^[9-10].

2 样品制备及实验条件

实验样品产自中国新疆苏吉泉岩浆气液型石墨矿床中. 花岗岩为粗粒结构, 在光学显微镜下观察, 主要由钾长石、斜长石、石英和鳞片石墨组成. 含石墨的花岗岩用颚式破碎机破碎后, 用纯净水浮选烘干. 取样品 0.5 g, 加入到 200 ml PVC 杯中, 先加入 10 ml HNO₃, 然后再加入 5 ml HCl, 最后加入 5 ml HF, 以除去花岗岩中的硅酸盐矿物, 这样就得到了纯净的元素碳矿物样品.

扫描探针显微镜试样是将浮选出的样品研碎, 分散在乙醇中, 用超声波振荡 10 min 制成悬浮液, 取 1 滴置于云母片上, 静置待干后即可. 仪器为北京本原公司生产的 CSFM4000. 本次实验使用扫描探针显微镜的原子力显微镜功能, 在平行和垂直于样品表面方向的分辨率分别可达 0.1 nm 和 0.01 nm, 即可以分辨出单个原子, 具有原子级的分辨率; 测试在生物遗迹与成矿过程河南省重点实验室完成.

拉曼散射实验所用仪器为英国 Renishaw 公司的 Invia 激光拉曼光谱系统, 所用光源为 Ar+激光器, 激发波长为 514.5 nm, 到达样品表面的功率为 20 mW, 扫描时间 30 s. 测试单位为矿床地球化学国家重点实验室拉曼光谱室.

3 实验结果及讨论

3.1 Raman 分析

图 1 为进行 Raman 光谱分析时光学显微镜下的元素碳矿物的形貌像, 可以清楚地看到三角形矿物的 2 条边, 长度达 2 μm, 宽度为 0.5 μm, 长宽比为 4:1,

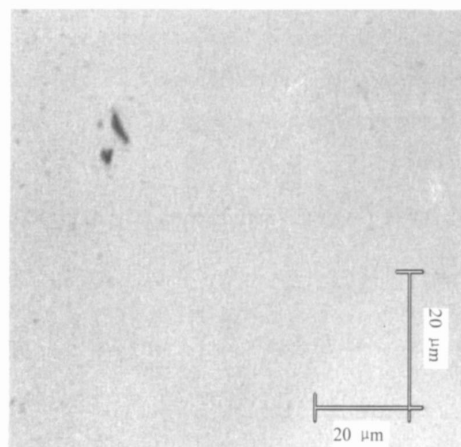


图 1 苏吉泉石墨矿床中三角形碳矿物的形貌像
Fig. 1 Topography of triangle carbon mineral in Sujiquan graphite ore deposit

且成 60 夹角。

由图 2、3 可知，三角形碳矿物的一级 Raman 光谱出现 $1\ 355\ \text{cm}^{-1}$ ， $1\ 357\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 578\ \text{cm}^{-1}$ ， $1\ 580\ \text{cm}^{-1}$ 特征峰；碳物质的二级拉曼光谱（图 3）中显示了在 $2\ 300 \sim 3\ 400\ \text{cm}^{-1}$ 的一些特征，本文研究的天然纳米碳物质的二级拉曼光谱 S1 ~ S4 峰的波数为 $2\ 426\ \text{cm}^{-1}$ ， $2\ 721\ \text{cm}^{-1}$ ， $3\ 249\ \text{cm}^{-1}$ ， $3\ 473\ \text{cm}^{-1}$ ，纳米碳管的二级 Raman 最明显的特征峰为 S2，出现在 $2\ 721\ \text{cm}^{-1}$ 附近。石墨的 $2\ 700\ \text{cm}^{-1}$ 谱峰反映石墨晶格发育的完善程度。当石墨三维晶格尚未发育时，只有单一的 $2\ 700\ \text{cm}^{-1}$ 谱峰^[11-12]；当发育石墨三维晶格时，该峰分裂，分裂程度与三维晶格完善程度成正比^[13]。

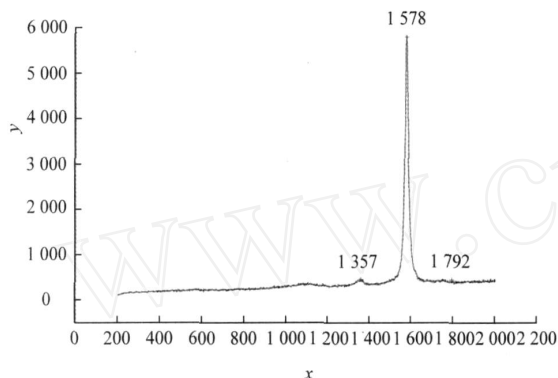


图 2 苏吉泉矿床中三角形碳矿物的一级 Raman 光谱图

Fig.2 First-order Laser Raman spectroscopy of triangle carbon mineral

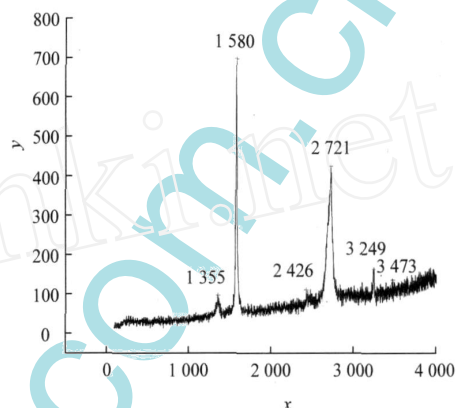


图 3 苏吉泉石墨矿床中三角形碳矿物的 Raman 光谱图

Fig.3 Laser Raman spectroscopy of triangle carbon mineral in Sujiquan graphite ore deposit

3.2 扫描探针显微镜 (AFM) 分析

原子力显微镜实验表明，苏吉泉石墨矿床中存在一种三角形的碳矿物，图 4 为其形貌像。该矿物长度达 $1\ 500\ \text{nm}$ ，宽度为 $150\ \text{nm}$ ，与图 1 矿物大小基本相同，且其宽度较纳米物质的尺寸 $100\ \text{nm}$ 稍大，所以将其命名为准纳米三角形碳矿物。三角形的三个顶点呈焊接状，为一种稳定的结构。

4 结 论

在新疆苏吉泉石墨矿床中发现的三角形碳矿物，是一种新的结构。三角形的三边均为碳管，这是一种稳定的结构。它的发现为研究碳材料提供了新思路，研究其成因具有十分重要的理论意义和实际意义。

致谢：在论文成文过程中，北京大学郑轶教授、中国科学院广州地球化学研究所陈鸣研究员和中山大学彭明生教授曾提出了宝贵意见，在此对他们表示诚挚的谢意。

参考文献：

- [1] KROTO H W, HEATH J R, BRIEN S C, et al C60: Buckminster-Fullerene [J]. Nature, 1985, 318: 162 - 163.
- [2] LIMMA S Helical microtubes of graphitic carbon [J]. Nature, 1991, 354: 56 - 58.

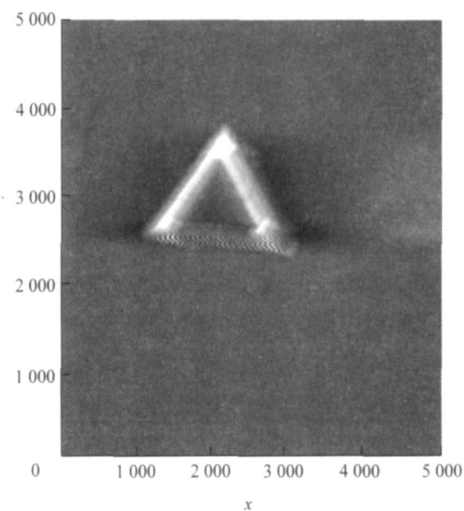


图 4 苏吉泉石墨矿床中三角形碳矿物原子力显微镜下的形貌像

Fig.4 Topography of triangle carbon mineral in AFM from Sujiquan graphite ore deposit

- [3] YAHACHIS, UEMURA S. Field emission from carbon nanotubes and its application to electron sources [J]. Carbon, 2000, 38: 1 679 - 1 682
- [4] 朱宏伟, 吴德海, 徐才录. 碳纳米管 [M]. 北京: 机械工业出版社 2003
- [5] THESS A, LEE R, NIKOLAEV P, et al. Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes [J]. Science, 1996, 273: 483 - 487.
- [6] YACAMAN, YOSHIDA M M, RENDON L. Catalytic growth of carbon nanotubes of fullerene structure [J]. Appl Phys Lett, 1993, 62 (6): 657 - 659.
- [7] VELASCO - SANTOS C, MARTÍNEZ - HERNÁNDEZ A L, CONSULTECH IA, et al. Naturally produced carbon nanotubes [J]. Chem. Phys Lett, 2003, 373: 272 - 276
- [8] 张国新, 胡蔼琴, 张鸿斌, 等. 新疆苏吉泉石墨矿床成因的碳同位素证据 [J]. 地球化学, 1996, 25 (4): 379 - 386
- [9] 冯有利, 郑辙, 郭延军, 等. 天然准纳米针状石墨的发现及其结构特征 [J]. 新型炭材料, 2004, 12 (4): 309 - 311.
- [10] 冯有利, 于立竟. 天然纳米石墨锥的发现及其意义 [J]. 硅酸盐通报, 2007, 26 (1): 10 - 13
- [11] 黄福敏, 余国滔, 谭平恒, 等. 碳纳米管的拉曼光谱及其温度效应 [J]. 光散射学报, 1998, 10 (1): 10 - 16
- [12] 李凡庆, 左健, 陆斌, 等. 碳纳米管的拉曼散射 [J]. 光谱学与光谱分析, 1997, 17 (6): 7 - 9
- [13] TSU R, GENZALEZ H, HERNADEZ I. Observation of slitting of E_{2g} mode and two - phonon spectrum in graphite, Solid State Communications [J]. Jour. Chem. Phys. 1978 (27): 507 - 510.

(责任编辑 宫福满)

《河南理工大学学报 (自然科学版)》作者须知

1 论文撰写的几点要求

(1) 摘要: 中英文摘要务必不少于 200 字, 其内容务必包括研究的目的、方法、结果和结论等重要信息, 摘要中不用图表、化学结构式和非公知的符号术语, 也不宜引用图表、公式和参考文献序号等。

(2) 关键词: 以 3~5 个为宜, 中英文关键词一一对应。

(3) 作者简介: 姓名 (出生年 -), 性别, 籍贯, 职称, 学位, 研究方向, 电子信箱, 联系电话。

(4) 基金项目: 项目应注明名称 (如国家重大攻关项目、国家自然科学基金项目、省重点攻关项目等) 和编号。

(5) 文稿中应注意外文字母的大小写、上下标、正斜体等, 如英文字母 S C O P 等的大小写应标注清楚。

(6) 图名、表名应使用中英文两种文字, 不得以图序、表序或附图、附表代替图名、表名, 文中表格一律使用三线表。图中线条、数字、字母要标注清楚、无误, 应与文中表述一致。

(7) 参考文献只列出在正文中被引用过并且已正式发表的文献资料 (学位论文与研究报告除外), 参考文献中的作者姓名应写出前 3 位, 余者写 “, 等”, 参考文献的序号应在正文引用处相应的序号标注。

2 几种常用参考文献的著录格式

(1) 连续出版物: 作者. 文题名 [J]. 刊名 (外文刊名可缩写), 出版年, 卷号 (期号): 起 - 止页码。

(2) 专 (译) 著: 作者. 书名 [M]. 版本 (第 1 版不标注), (译者). 出版地: 出版者, 出版年. 起 - 止页码。

(3) 论文集: 作者. 析出文题名 [C] / 文献的责任者. 论文集名. 出版地: 出版者, 出版年. 起 - 止页码。

(4) 学位论文: 作者. 文题名 [D]. 保存地点: 保存单位, 学位授予年。

本刊重视研究论文的完备性, 论文要重视对学术史的介绍, 力求文章具有较好的启发与引导意义。论文字数应在 8 000 字 (包括图表) 以上。经审定录用者, 2 个月内通知作者, 对不符合以上各项基本要求的稿件, 本刊一概不予受理。对经过审稿拟录用的稿件, 除特别约定的稿件外, 本刊将按规定标准收取发表费。

文章及发表费请寄: 454003 河南省焦作市 河南理工大学学报 (自然科学版) 编辑部, 搞稿可发电子邮件, E-mail: zkxb@hpu.edu.cn 联系电话: (0391) 3987068, 3987253