

文章编号:1000-582X(2002)08-0004-03

# 镍粒子在单壁碳纳米管生成中的催化机制\*

崔玉亭,王万录,廖克俊,刘高斌,赵作峰

(重庆大学理学院应用物理系,重庆 400044)

**摘要:**用 CVD 法制备单壁碳纳米管,一般加入镍金属颗粒作为催化剂。由于镍金属颗粒不同晶体表面对碳原子的吸附具有不同的活性,在制备单壁碳纳米管时,导致镍颗粒(液态)吸附的碳原子在其表面由活性小的晶面活性大的晶面扩散并沉积,结果围绕镍金属颗粒形成空腔,单壁碳纳米管得以生成。在单壁碳纳米管生长过程中,镍原子作为替位式原子,总是处在碳纳米管六角网络的最外端,起着缺陷稳定剂的并促进其生成。笔者阐述了镍金属颗粒催化剂的催化机制,并对单壁碳纳米管产物的形貌作了合理解释。

**关键词:**CVD;单壁碳纳米管;催化机制

**中图分类号:**TG127.11

**文献标识码:**A

1993 年日本学者 Iijima<sup>[1]</sup> 和美国 Betheune<sup>[2]</sup> 等人在掺过渡族金属催化剂的石墨电极间起弧放电,在制备产物中分别独立地发现了单壁碳纳米管(SWCNTs)。SWCNTs 是纳米碳管的极限形式,管壁仅由一层碳原子组成。理论研究表明,该材料具有极高的强度和弹性模量,被称为超级纤维,可用于高级复合材料的增强体<sup>[3]</sup>。SWCNTs 具有独特的电子能带结构,呈现金属导体或半导体特性,是理想的一维量子导线<sup>[4]</sup>。此外,SWCNTs 在场发射、扫描探针显微技术<sup>[5]</sup>、储氢材料<sup>[6]</sup> 等诸方面都有广阔的应用前景,因此激起了国内外学者的极大兴趣,已成为材料界以及凝聚态物理学研究的前沿和热点。SWCNTs 可用多种方法制备。目前能相对批量生产的主要有复合电极电弧催化法<sup>[1,7]</sup>,激光法<sup>[8]</sup> 和催化分解法<sup>[9]</sup>。在这 3 种方法中,为能制备一定规模的 SWCNTs,都不同程度地添加了 Fe、Co、Ni 等金属粒子作为催化剂。然而催化剂如何促使 SWCNTs 生长的机制,到目前为止,仍不甚清楚,亟待进一步研究,以便为工业化生产奠定基础。由于 CVD 法设备简单,条件易控,相对能大规模生产,并能直接生长在合适的基底上,倍受人们的青睐,有望获得更快发展。笔者就 CVD 法中 Ni 金属粒子催化剂促使生成 SWCNTs 及 SWCNTs 的生长机制作些介绍和讨论。

## 1 SWCNTs 的结构

SWCNTs 可看作二维的石墨片围绕中心轴按一定的螺旋度卷曲的结果。其理想结构是由六边形碳原子

网络围成的无缝、中空管体,两端通常由半球形的富勒烯分子罩住。封闭的两端半球形是由五元环参与形成的。实际制备的 SWCNTs 或多或少地存在这样那样的缺陷。用扫描电子显微镜对生成的产物观测发现,生成物大多呈丝状结构。用高分辨透射电子显微镜(TEM)对单个 SWCNT 观测发现:SWCNTs 呈现多种形态,有的接近直管;有的非常弯曲,甚而弯成圆环状;有的一端连接着金属微粒或被金属粒子所包裹;有的管壁内含有金属催化剂粒子。SWCNTs 的典型直径是从 0.75 ~ 5 nm,长径比一般 100 ~ 1 000<sup>[10]</sup>,有些更高。

## 2 SWCNTs 的生长机制

CVD 法采用碳氢化合物催化分解制备 SWCNTs,且大多添加过渡族金属粒子作为催化剂,Ni 更常用。CVD 法反应温度介于 700 °C ~ 1 200 °C,在此温度下,金属催化剂粒子呈液相<sup>[11]</sup>,相应反应腔中也存在金属催化剂原子。

### 2.1 SWCNTs 的生成

研究表明<sup>[12]</sup>:金属粒子存在不同取向的晶面,只有那些晶格常数合适的晶面对碳氢化合物的分解具有活性,且有的金属晶面有利于碳的沉积,有的晶面不利于碳的沉积。Nakamura<sup>[13]</sup> 和 Yang<sup>[14]</sup> 结合电子衍射分析和分子轨道计算认为 Ni(100)和 Ni(110)面对分解碳氢化合物形成碳原子是最活泼的,而 Ni(111)和 (311)面比以上两晶面能提供与石墨平面更好的外延配合。Ivanov 等<sup>[15]</sup> 和 Rodriguez<sup>[16]</sup> 在对碳纳米管进行详细地理

\* 收稿日期:2002-04-10

作者简介:崔玉亭(1963-),男,山东单县人,副教授,重庆大学博士研究生。从事碳纳米管的生长机制及相关问题研究。

论研究后认为:金属催化剂粒子在表面吸附碳氢化合物,促进其分解,生成碳原子簇。这些生成的碳原子簇溶解在金属粒子中,由于金属粒子不同取向的晶面活性不同,溶解在金属(液体)中的这些碳原子簇就会从活性晶面通过金属粒子体相扩散至对应的另一端并沉积,结果导致碳原子围绕着不利于碳沉积的晶面形成“空腔”,这样便形成了 SWCNTs 的初始形貌。继续与反应室中其它碳原子结合,便生成 SWCNTs。

而 Kanzow<sup>[11]</sup>通过对 CVD 法中温度与催化剂形成过饱和和碳化合物关系的研究,并经过理论计算分析后认为:金属粒子表面分解的碳原子溶解在金属中,形成过饱和的金属-碳液相(或称碳化物相)。由于过饱和,必然导致碳原子的析出。析出的碳原子在液态金属粒子表面上及其表面层内运动,相互结合形成最初的石墨层,并继续生长。如果系统含有足够的动能,石墨面就会从金属粒子表面脱离,同时伴随着石墨面中碳原子的重排,导致在石墨层中产生五角环,引起缺陷,结果石墨面变成类似富勒烯形的球帽,且球帽尺寸与金属粒子尺寸相适应,这样便形成了 SWCNTs 的初始形貌。继续与反应室中其它碳原子结合,便长成 SWCNTs。

由上述可知,Ivanov 的模型<sup>[15]</sup>和 Kanzow<sup>[11]</sup>的模型尽管结果差异很大,但都起因于溶解的碳原子在金属粒子表面的扩散。关于扩散推动力的来源,目前还没有定论,存在 4 种说法<sup>[12,17]</sup>:1)浓度梯度说:认为吸附、分解生成的碳原子簇在具有活性的晶面上的浓度大于对应的另一端晶面上的浓度,从而推动碳原子簇从金属(液体)的一面向另一面扩散;2)温度梯度说:从热力学上来看,在具有活性的晶面上进行的碳氢化合物的吸附、分解是放热过程,而碳原子簇在对应的另一端面上沉积是吸热过程,温差的存在推动了碳原子的扩散;3)浓度梯度和温度梯度共同作用说:Yang 等<sup>[14]</sup>根据理论计算认为浓度梯度说和温度梯度说不是相互排斥的,扩散推动力是二者共同作用的结果;4)生成碳化物说:在气相和金属晶面之间的界面上生成了金属碳化物,该物相的存在推动了碳原子簇的扩散的进行。

## 2.2 SWCNTs 的生长

众所周知,2、3、4 个碳原子可分别构成链,5 个以上可构成环。在 CVD 法中,这些状态甚至富勒烯碎片都能存在。一旦 SWCNTs 的初始形貌形成,无论是“空腔”还是富勒烯形球帽,其端口都存在着不饱和的碳原子悬挂键,与反应室中单个碳原子、碳原子链、环甚至富勒烯碎片结合,SWCNTs 得以生长。Andriotis<sup>[18]</sup>通过分子动力学模拟,经过从头计算方法和紧束缚方法研究指出:Ni 原子在 SWCNTs 的生长过程中同样也扮演着重要角色,起着缺陷稳定剂的作用,并促进 SWCNTs 生长。他认为,在 SWCNTs 生长过程中,Ni 原子与

SWCNTs 的开口端碳原子结合,构成扭曲的六角环(或六角环的部分),且结合稳定。当气体中的一个碳原子接近到 Ni-C 键长范围内,该 C 原子取代 Ni 原子,即 Ni 原子与进来的 C 原子交换位置,Ni 重新在环外占据位置,也就是说 Ni 原子总是处在环的最外端。如此反复,SWCNTs 得以生长。这种生长方式可称为“开端替换生长模式”。

已知,用 CVD 制备纳米碳管,若不加催化剂,难以得到 SWCNTs,加入过渡族金属粒子,产物中富含 SWCNTs。鉴于此,由上述讨论可知,催化剂 Ni 在制备 SWCNTs 中,不但促使 SWCNTs 形成,而且促进 SWCNTs 生长。纳米管的弯曲,众所周知,是 SWCNTs 生成过程中引入五角环/七角环对的结果。生成物中 SWCNTs 一端连接着金属粒子,可由 Ivanov 等的模型解释。因为按 Ivanov 模型,SWCNTs 生长的初始形貌是“空腔”状,而“空腔”本身就是吸附在液态金属粒子上的,SWCNTs 的另一端向空中伸展,显而易见,产物一端连接着金属粒子。若其它金属粒子扩散到该形成空腔的粒子附近,两粒子聚合,形成更大的金属粒子,因此碳管该端被包裹,这就是 TEM 下看到的 SWCNTs 一端被包裹于较大金属粒子中的原因。若形成空腔的金属粒子自身过小,或不能与其它金属粒子聚合,一旦 SWCNTs 生长到一定程度,由于 SWCNTs 有较强的毛细作用<sup>[19]</sup>,该金属粒子便会被吸附到 SWCNTs 内,这可能是 TEM 下看到的 SWCNTs 内含有金属粒子的原因。至于产物中两端都没有金属粒子的 SWCNTs,可由 Kanzow 的模型来解释:石墨层从金属粒子上脱离,变形成球帽状,与反应室中 C 原子结合,SWCNTs 生长,当条件变化,如当金属突然凝固,存在液态金属粒子的大量 C 原子被析出,管端口闭合,SWCNTs 停止生长,因此 SWCNTs 两端都不含金属粒子。

## 3 结 语

在 CVD 方法制备 SWCNTs 的过程中,无论反应腔中的温度、物质形态等相关因素的变化,还是 SWCNTs 生长的状况都是相当复杂的,确切阐明 Ni 金属粒子促使和促进 SWCNTs 生长的机制有相当难度。从本文中介绍的 SWCNTs 在 Ni 金属粒子催化下生成的两种生长机理的不同即可看出,对 SWCNTs 产物形态的解释也是定性的。但可以肯定,金属粒子催化剂在 SWCNTs 生长过程中确实起着关键性作用,促使 SWCNTs 生成并促进其生长。完善的模型和精确地理论计算都有待作进一步研究。

## 参考文献:

- [1] IJIMA S, ICHIHASHI T. Single-wall carbon nanotubes of 1-nm diameter[J]. Nature, 1993, 363: 603-605.

- [2] BETHUNE D S, KIANG C H, de VRIES M S, et al. Cobalt-catalyzed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls[J]. *Nature*, 1993, 363: 605-607.
- [3] TREACY M M J, EBBESEN T W, GIBSON J M. Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes[J]. *Nature*, 1996, 381: 678-680.
- [4] HAMADA N, SAWADA S, OSHIYAMA A. New one-dimensional conductors: graphite microtubes[J]. *Phys Rev Lett*, 1992, 68: 1579-1581.
- [5] 薛增泉, 刘惟敏. 单壁纳米管及其电学特性研究[J]. *中国科学(A辑)*, 2000, 30(4): 352-358.
- [6] CHENG H M, LIU C, FAN Y Y, et al. Hydrogen storage in single-walled carbon nanotube at room temperature[J]. *Science*, 1999, 286: 1127-1129.
- [7] JOUMET C, MASTER W K, BEMIER P, et al. Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique[J]. *Nature*, 1997, 388: 756-758.
- [8] THESS A, LEE R, NIKOLAEV P, et al. Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes[J]. *Science*, 1996, 273: 483-487.
- [9] CHEN H M, LI F, SU G, et al. Large-scale and low-cost synthesis of single-walled carbon nanotubes by the catalytic pyrolysis of hydrocarbons[J]. *Appl Phys Lett*, 1998, 72: 3282-3284.
- [10] UGARTE D, STOCKLI T, Bonard J M, et al. Filling carbon nanotubes[J]. *Appl. Phys. A*, 1998, 67: 101-105.
- [11] KANZOW H, LENSKI C, DING A. Single-wall carbon nanotubes diameter distributions calculated from experimental parameters[J]. *Phys Rev B*, 2001, 63(6): 125402-125408.
- [12] TIBBETTS G G. why are carbon filaments tubular? *J. Cryst. Growth*, 1984, 66: 632-638.
- [13] NAKAMUARA J, HIRANO H, XIE M, et al. Formation of a hybrid surface of carbide and graphite layers on Ni(100) but no hybrid surface on Ni(111)[J]. *Surface Sci. Lett*, 1989, 222: 809-817.
- [14] YANG R T, CHEN J P. Mechanism of carbon filament growth on metal catalysts[J]. *J. Catal*, 1989, 115: 52-64.
- [15] IVANOV V, NAGY J B, LAMBIN P, et al. The study of carbon nanotubules produced by catalytic method[J]. *Chem, Phys, Lett*, 1994, 223: 329-335.
- [16] RODRIGUEZ N M. Commentaries and reviews[J]. *J. Mater, Res*, 1993, 8(12): 3233-3250.
- [17] 吕德义, 陈万喜, 徐铸德. 纳米碳管的制备[J]. *化学通报*, 2000, 10: 15-21.
- [18] Andriotis A N, Menon M, Froudakis G. Catalytic action of Ni atoms in the formation of carbon nanotubes: a molecular dynamics study[J]. *Phys Rev Lett*, 2000, 85(15): 3193-3196.
- [19] DUJARDIN E, EBBESEN T W, HIURA H, et al. Capillarity and Wetting of carbon Nanotubes[J]. *Science*, 1994, 265: 1850-1851.

## Catalytic Mechanism of Ni Particles in the Formation of Single-Wall Carbon Nanotubes

CUI Yu-ting, WANG Wan-lu, LIAO Ke-jun, LIU Gao-bin, ZHAO Zuo-feng

(Department of Applied Physics, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

**Abstract:** Usually Ni-clusters are served as catalyst in the formed process of the single-wall carbon nanotubes by CVD. Because the different surfaces of Ni-clusters have different activity, carbon atoms adsorbed in Ni-clusters (liquid states) will be diffused from low-activity surfaces of Ni-cluster to high-activity ones and be deposited. As a result, the caves of carbon atoms surrounding the Ni-clusters are formed and the single-wall carbon nanotubes are produced. In addition, Ni-atoms served as substitutional atoms always located in the furthest outside of the network of single-wall carbon nanotubes are produced. In addition, Ni-atoms served as substitutional atoms always located in the furthest outside of the network of single-wall carbon nanotubes, and play a role of stabilization in growth of nanotubes, and promote their growth. Therefore, the catalytic mechanism of Ni-clusters as catalyst is introduced, and different morphologies of single-wall carbon nanotubes are also explained.

**Key words:** CVD; single-wall carbon nanotubes; catalytic mechanism

(责任编辑 吕赛英)