

研究简报

多壁碳纳米管包裹 Fe_3C 单晶纳米线的初步研究程继鹏¹ 张孝彬^{*1,2} 叶 瑛³ 刘 芙¹ 涂江平¹ 陈长聘¹⁽¹⁾ 浙江大学材料科学与工程系, 杭州 310027)⁽²⁾ 浙江大学硅材料国家重点实验室, 杭州 310027)⁽³⁾ 浙江大学地球科学系, 杭州 310027)

关键词: 碳纳米管 选区电子衍射 热重分析

分类号: O613.71

碳纳米管及其相关材料的合成和性能研究已成为现今人们研究的热点之一, 与其有关的文献报道层出不穷, 这也使得人们对这种特殊性能材料的了解日益加深^[1,2]。据报道多壁碳管的内孔可以填充多种金属及其复合物, 例如: Pb、Bi、Cs、Se、Fe 及其碳化物, 稀土族金属及其碳化物^[3-6]。如果碳管包裹了一些材料, 其物理化学性能将发生明显的改变^[7], 特别是包裹了磁性材料时, 将形成单磁畴纳米颗粒, 可用于高密度存储材料的开发^[8]。另外, 碳层的包裹可以避免材料和空气的作用而被氧化。如果被碳管包裹的材料具备一定的顺磁性或铁磁性, 就可以利用强磁场把含有包裹体的碳管和不含包裹体的碳管分离开来^[9]。

采用毛细作用在开口碳管中填入金属材料时^[3,4], 碳管除了充当被包裹材料的模板外, 其内孔的毛细作用也非常重要, 但这种方法仅对那些具有低表面张力的金属有效。制备碳纳米管的方法多数也可用来制备被碳管包裹的纳米材料。例如, 电弧放电法制备了包裹有锰碳化物的多壁碳管等^[10]; 高温热裂解法制备包裹金属纳米铁的多壁碳管^[11]。Liang 等采用化学气相沉积 (CVD) 法制备出了部分或全部被碳纳米管包裹的金属镍^[12]。

本文研究了由 CVD 方法制备出的填充有一维纳米单晶渗碳体的多壁碳管, 研究了形成 Fe_3C 的影响因素, 并根据实验结果讨论了其形成机理。

1 实验部分

坡缕缟石矿物粉末的酸处理和钛酸脂改性见文献^[13], 所用钛酸脂的分子式为: $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{-Ti-[OCH}_2(\text{CH}_2)_8\text{N-((CH}_2)_8\text{CH}_2\text{OH)}_2]_2$ 。改性后矿物超细粉末作为催化剂, 在不同温度下催化裂解乙炔气体, 实验条件和过程见文献^[13]。制备的样品在 Philips CM200 透射电镜下观察, 操作电压为 200kV, 同时结合选区电子衍射和能谱分析 (EDAX 分析器) 确定样品的晶体结构和元素成分。最后采用 Netzsch Sta 409 型热重分析仪在 12.5vol% 氧气氛下, $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温, 从室温到 1000°C 范围内测量样品中碳管的含量。

2 结果与讨论

在 700°C 和 750°C 条件下改性矿物催化乙炔裂解后均有大量的碳纳米管生成, 透射电镜观察发现, 有一部分碳管的内孔填充有一段或多段长短不一比碳管壁衬度深的线状物质。图 1 所示为在 750°C 制备的碳纳米管及其所包裹的线状物质 (如图 1 箭头所示), TEM 下内包物与碳管衬度的差异是由二者原子密度不同所引起的, 可以断定它是一种与管壁材料不同的外来物质。其外径和碳纳米管的内径大小类似, 形状细长, 形成了连续式间断的纳米线。

另外, 在 800°C 制备的粗产品中, 也有大量的多

收稿日期: 2003-05-05。收修改稿日期: 2003-06-17。

国家重点基础研究发展规划资助项目 (No. G20000264-06)。

* 通讯联系人。E-mail: zhangxb@zjuem.zju.edu.cn

第一作者: 程继鹏, 男, 25 岁, 博士研究生; 研究方向: 碳纳米材料制备和应用。

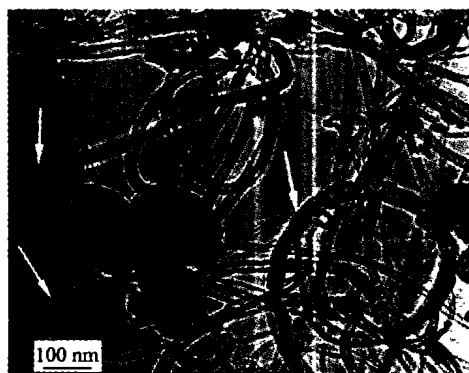


图 1 750℃条件下制备的碳纳米管. 图中可以看到被包裹的纳米线(箭头所示)

Fig. 1 TEM image of carbon nanotubes synthesized at 750℃ and being encapsulated nanowires (indicated by arrows)

壁碳纳米管和被碳管包裹的纳米线(如图 2a 所示)。进一步电镜观察发现所形成的纳米线长短不一,最长的达到 800nm 左右,短的仅十几纳米,而且其弯曲形状与包裹它的碳管一致,可以推断它们是以碳管内孔作为模板而生成的。图 2a 中显示了三根碳管中包裹了多根独立的纳米线,图中箭头所示的碳管的末端是开口的(图 2b 为该端口的高倍图象),而且碳管内部不远处嵌有一小段纳米线,可以断定该纳米线可能是通过碳管畅开的口进入的。图 2c 显示了碳管的高分辨像,可以清晰地观察到碳管的管壁是由 39 层与管轴平行的石墨层构成的,内部包裹了一个直径约为 17nm 的纳米线,该纳米线的端部呈球状;被包裹的纳米线的晶格不能够被识别,可能是由于所处的观察方位导致的。采用透射电镜所附带的能谱分析仪(可以确定 B 以上所有元素)分析该纳米线的元素成分,结果如图 2d 所示,只有 Cu,

Fe 和 C 元素存在。结合制备的实验条件分析,可以肯定,Fe 是纳米线的主要元素成分之一,其中 Cu 峰是由支撑样品的铜网形成的,C 可能是铜网所带的无定形碳膜、碳管或纳米线的成分。同时还可以肯定,Fe 是合成多壁碳纳米管的催化剂金属。

在 900℃催化时的样品中也有碳管生成;跟上述三个温度条件下制备的碳管相比,这时的碳管形状多样而且不规则,多数弯曲或呈竹节状(如图 3a 所示),其外径都较大,内孔直径细小而不平整,但仍有少部分碳管包裹了纳米线。上述不同温度条件下形成的纳米线的末端都是半球形的,这表明在纳米线形成时它是处于液态或粘流液态,为了降低自身的表面能,它的两端才形成了球状。图 3b 所示为包裹有纳米线的碳管的高倍图像,可以观察到两根连接在一起的纳米线的颈部较细,它没有碰到碳管的内壁,所以在碳管和纳米线之间留有一定的空间。由此可以判断,它是由两根空间距离很近的流态纳米线连接而构成的一根长的纳米线,进一步证明了纳米线在形成前是可以变形的^[11]。为了确定该纳米线的晶体结构,对其作选区电子衍射,其衍射花样如图 3c 所示。

上述四个不同温度条件下制备样品的热重分析(TGA)结果如图 4 所示。由于碳在高温下与 O₂ 反应,导致样品重量随温度的升高而降低。据 Kitiyanan 的研究表明,不同的碳产品其氧化温度不同,无定形碳氧化温度较低,通常在 330℃左右,而单壁和多壁碳管的氧化温度分别在大约 500~600℃和 700℃^[14]。根据这个标准判断,700℃条件下制备的产品中碳管质量分数为 14%,在 750℃制备时的产率为 40%,表明合成温度的升高有利于碳管的生长,而在 800℃和 900℃条件下的产率分别为 8% 和

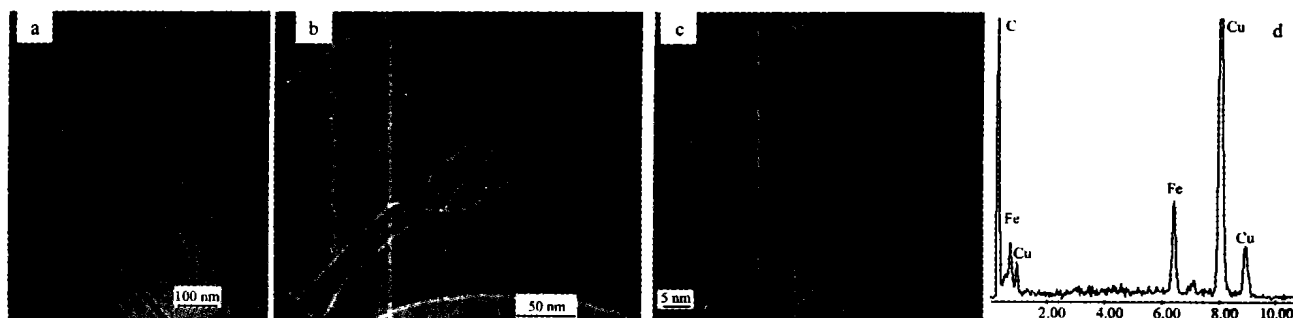


图 2 800℃条件下制备的碳纳米管透射电镜图像(a), (b), 高分辨图像(c)以及被包裹纳米线的能谱分析图(d)

Fig. 2 TEM images of nanotubes and encapsulated nanowires (a), (b), high resolution TEM image of nanotube(c) and EDS spectrum of nanowire(d) at 800℃

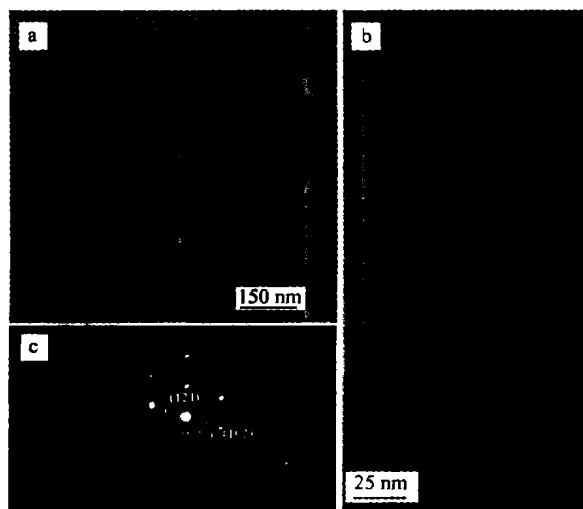


图 3 900℃条件下制备的碳纳米管透射电镜图像(a), 高倍图像(b)以及被包裹纳米线的选区电子衍射花样(c)

Fig. 3 TEM image of CNTs(a), HRTEM image of nanotube filled with nanowire(b) and corresponding SEAD pattern of the nanowire(c)

The reaction temperature is 900℃.

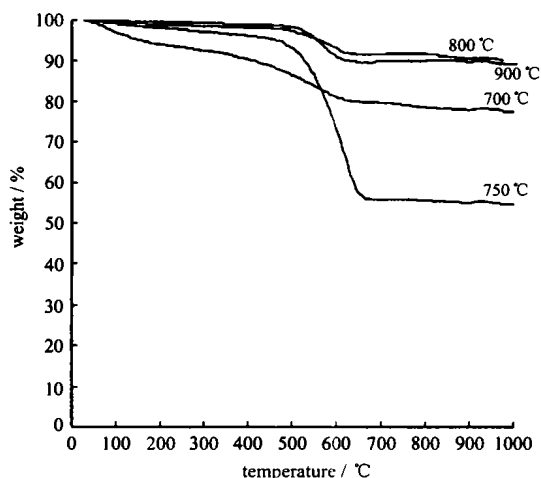


图 4 不同温度条件下制备产品的 TGA 分析结果

Fig. 4 TGA curves of the as prepared materials synthesized at different temperatures

10%, 造成这个结果是由于在 875℃时坡缕缟石发生了相变, 导致其内部隧道孔的倒塌和比表面积降低^[13]。另外从图中还可以观察到, 不同温度下制备的产品中无定形碳的含量则随其制备温度的升高而减少, 表明温度的升高有利于碳管产品的生成。由于大量催化剂及杂质矿物的存在, 被包裹的纳米线的相对产率通过大量的电镜观察和统计分析, 表明在 800℃催化时纳米线的相对含量较高。

纳米线的晶体结构是根据选区电子衍射标定来确定的。图 3c 的衍射花样是由碳管侧壁的花样和纳米线的花样重合构成的, 表明纳米线是单晶体。首先可以确定碳管侧壁的两个对称点(002)_c(已标出), 根据相机长度可以计算出碳管的(002)_c面间距约为 0.34nm。以此为内标计算得到该纳米线的 2 个最大面间距分别为 0.24nm 和 0.21nm, 测量二者呈 106°夹角。能谱分析已表明 Fe 是纳米线的主要元素, 虽已有碳管包裹 Fe 的报道^[11, 15], 但是理论计算的 α -Fe 和 γ -Fe 在电子衍射中所能显示的最大面间距分别为 0.2nm 和 0.21nm, 均小于 0.24nm, 所以可以排除它是 Fe 纳米线的可能。理论计算渗碳体 Fe₃C (正交晶系, $a = 0.5091\text{nm}$, $b = 0.674\text{nm}$, $c = 0.4527\text{nm}$) 的 (121)₁ 和 (102)₁ 面间距与电子衍射计算的结果相同, 而且二者夹角也是 106°。结合能谱分析, 所以可以确定它是 Fe₃C 纳米线, 入射电子束平行于晶体的 $[\bar{4}32]$ 方向。样品制备后大约 3 个月才进行电子衍射测试, 从强烈的电子衍射斑点可以进一步证实碳管对所包 Fe₃C 纳米线的保护作用, 可避免活泼的纳米材料与空气中氧气的作用。

由于碳管包裹外来材料的机理还没有被人们完全掌握^[11, 16], 根据上述实验观察结果我们做出下面推论。插入矿物晶格中的钛酸酯的有机基团在高温下完全分解, 其产物为 H₂ 和 CO, 高温下它们还原矿物中存在的氧化铁(铁元素的存在见文献^[13]), 形成次纳米级的 Fe 颗粒; 同时 CO 和乙炔也可以和氧化铁反应生成次纳米级的 Fe₃C 颗粒^[17, 18]。由于形成的 Fe 和 Fe₃C 次纳米级颗粒具有极高的比表面能和活性, 通过矿物中的孔道杂乱地聚集到矿物的表面^[19], 在矿物表面为了减小各自表面能而形成大的 Fe 和 Fe₃C 纳米颗粒。纳米 Fe 颗粒催化多壁碳纳米管的生长; 而 Fe₃C 颗粒则不能催化乙炔的分解, 其表面仅覆盖很少量的碳原子^[18], 由于具有纳米级的粒径, 故其熔点必将降低(Fe₃C 熔点为 1227℃), 在较低的温度下保持了液态或粘流态^[20]。如果事先形成的碳管是开口的(图 2b), 它强烈的毛细作用可以将那些流态的 Fe₃C 纳米颗粒吸入其内孔, 甚至一根碳管中吸入数个 Fe₃C 颗粒(图 2a), 而在碳管中形成多根独立的纳米线, 高温下那些距离相近的 Fe₃C 纳米线为了减小比表面能, 它们就连接形成一根更长的纳米线(图 3b)。

3 结 论

(1) 高温合成的多壁碳管内孔中包裹了一定数量的长短不同的一维单晶渗碳体纳米线, 最长可达微米级。

(2) 在渗碳体纳米线形成时它们是处于流态或粘流态的, 碳管的内孔充当了模板。

(3) 750℃ 时合成碳管的产率较高, 而且反应温度升高无定形碳产率降低。

参 考 文 献

- [1] Dresselhaus M. S., Dresselhaus G., Eklund P. *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, Academic Press: New York, 1996.
- [2] Terrones M., Hsu W. K., Kroto H. W., Walton D. R. M. *Nanotubes: A Revolution in Materials Science and Electronics*. In: Hirsch A, Editor, Fullerenes and Related Structures, Topic in Current Chemistry, Vol. 199, Springer: Heidelberg, 1998, p189.
- [3] Ajayan P. M., Lijima S. *Nature*, 1993, 361, 333.
- [4] Ajayan P. M., Ebbesen T. W., Ichihashi T., Lijima S., Tanigaki K., Hiura H. *Nature*, 1993, 362, 522.
- [5] Dujardin E., Ebbesen T. W., Hiura H., Tanigaki K. *Science*, 1994, 265, 1850.
- [6] Sanito Y. *Carbon*, 1994, 33, 979.
- [7] Laasonen K., Andreoni W., Parrinello M. *Science*, 1992, 258, 1916.
- [8] Ebbesen T. W. *Physics Today*, 1996, 19(6), 26.
- [9] Subramontey S., Ruoff R. S., Lorents D. C., Chan B., Malhorta R., Dyer M. *J. Carbon*, 1994, 32, 507.
- [10] Liu M., Cowley J. M. *Carbon*, 1995, 33, 749.
- [11] Liu Z. J., Che R. C., Xu Z. D., Peng L. M. *Synthetic Metals*, 2002, 128, 191.
- [12] Liang C. H., Meng G. W., Zhang L. D., Shen N. F., Zhang X. Y. *Journal of Crystal Growth*, 2000, 218, 136.
- [13] CHENG Ji-Peng(程继鹏), YE Ying(叶 瑛), ZHANG Xiao-Bin(张孝彬), TU Jiang-Ping(涂江平) et al *Kuangwu Xuebao (Acta Mineralogica Sinica)*, 2002, 22, 303.
- [14] Kitiyanan B., Alvarez W. E., Harwell J. H., Resasco D. E. *Chemical Physics Letters*, 2000, 317, 497.
- [15] Grobert N., Hsu W. K., Zhu Y. D., Hare J. P., Kroto H. W., Walton D. R. M., Terrones M., Terrones H., Redlich Ph., Ruhle M., Escudero R., Morales F. *Applied Physics Letters*, 1999, 22, 3363.
- [16] Li D. C., Dai L., Huang C. S., Mau A. W. H., Wang Z. L. *Chemical Physics Letters*, 2000, 316, 349.
- [17] Bian G. Z., Oonuki A., Koizumi N., Nonoto H., Yamada M. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2002, 186, 203.
- [18] Hernadi K., Fonseca A., Nagy J. B., Fudala A. Bernaerts D., Kiricsi I. *Applied Catalysis A: General*, 2002, 228, 103.
- [19] Bakas T., Moukarika A., Papaefthymiou V., Ladavos A., Gangas N. H. *Clays Clay Miner.*, 1994, 42(5), 634.
- [20] Li Y. D., Chen J. L., Ma Y. M., Zhao J. B., Qin Y. N., Chang L. *Chemical Communications*, 1999, 12, 1141.

Preliminary Study of Single Crystal Iron Carbide Nanowires Encapsulated in Multiwalled Carbon Nanotubes

CHENG Ji-Peng¹ ZHANG Xiao-Bin^{*1,2} YE Ying³ LIU Fu¹ TU Jiang-Ping¹ CHEN Chang-Pin¹

(¹ Department of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

(² State Key Laboratory of Silicon Materials, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

(³ Department of Earth Science, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Multi-walled carbon nanotubes were fabricated by chemical vapor deposition with acetylene as carbon source and titanate modified palygorskite as catalyst at high temperature. A part of as-grown nanotubes was partially filled with foreign material in the shape of nanowire by transmission electron microscopy (TEM) observations. The encapsulated nanowires was single crystalline iron carbide upon selected area electron diffraction(SAED) patterns and X-ray energy dispersive spectrum (EDS) results. Thermal gravimetric analyses (TGA) on the as-grown samples indicated that the yield of carbon nanotubes was largest at 750℃ and the content of amorphous carbon decreased with increasing temperature. Furthermore, the growth mechanism was discussed on the experimental results in the paper.

Keywords: carbon nanotubes selected area electron diffraction thermal gravimetric analysis