

化学气相沉积合成碳包裹镍纳米晶的初步研究

程继鹏* 张孝彬

(浙江大学材料科学与工程系, 杭州 310027)

关键词: 碳纳米管; 石墨层包裹; 镍纳米晶

中图分类号: O618.81+3; TB383; TQ127.1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2006)05-0967-04

Preliminary Study of Nickel Nanocrystals Encapsulated in Carbon Shells by Chemical Vapor Deposition

CHENG Ji-Peng* ZHANG Xiao-Bin

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

Abstract: Nickel nanocrystals encapsulated in carbon shells were prepared by the large body knowledge developed for the growth of carbon nanotubes (CNTs), i.e. chemical vapor deposition. The products were characterized by transmission electron microscopy, XRD and FTIR. The results showed that the oxidization of CNT surface made it possible to interreact with nickel ions in solution. Ni-impregnated CNTs transformed into monocrystalline nickel nanoparticles supported on CNTs at 600 °C in nitrogen atmosphere. Subsequently, they would be covered with graphene layers during reaction with acetylene at 600 °C. The formation mechanism has been preliminarily discussed on experimental results.

Key words: carbon nanotubes; carbon encapsulation; nickel nanocrystals

碳材料是理想的金属催化剂载体, 不仅耐酸碱腐蚀, 而且化学稳定性优越, 可以通过燃烧来回收贵重金属催化剂^[1]。碳纳米管具有纳米级的形态和大的比表面积, 是一种优异的催化剂载体, 使金属催化剂以纳米级的尺度均匀分布。已有的报道中, 碳纳米管能负载 Pt^[2]、Au^[3]、Ni^[4,5]等多种金属纳米颗粒。

处于纳米尺度的金属颗粒具有较高的活性, 暴露于空气中易被氧化, 将在很大程度上影响其物理化学性能。对具有特殊磁学性能的纳米颗粒, 石墨层的包裹不仅可以避免被空气氧化^[6], 使其具有生物适应性, 在多种酸碱介质中稳定存在, 而且能够保持原有特性^[7]。石墨层包裹的纳米磁性颗粒已引起人

们的广泛兴趣, 它们具有潜在的应用前景, 如: 高密度磁记录^[8]、医学成像、铁磁流体等, 被石墨层包裹的 Fe、Co、Ni 纳米晶也因此成为一种新型磁性材料。在掺金属石墨棒电弧放电后的产物中, Ruoff 等发现了碳包裹的纳米晶^[9], 此外, 离子束溅射^[8]、爆炸法、高温退火、等离子法、机械球磨、催化裂解^[10]等方法也能制备碳包裹金属材料, 但多数需要严格的工艺条件。在温和条件下大量合成碳包裹磁性纳米颗粒, 仍是一个有挑战的课题。

镍不仅具有铁磁性, 还能催化碳纳米管的生长, 对含碳气体具有催化裂解作用。本文在较低温度下 (600 °C), 采用基于合成碳纳米管的方法, 即化学气

收稿日期: 2005-10-10。收修改稿日期: 2006-03-29。

国家自然科学基金资助项目(No.50571087)。

*通讯联系人。E-mail: mseem@zju.edu.cn

第一作者: 程继鹏, 男, 27 岁, 博士后; 研究方向: 碳纳米材料制备和应用。

相沉积,高产率地合成了碳包裹镍纳米晶,并初步讨论了其形成机理。

1 实验部分

作为载体的碳纳米管是按文献^[11]方法以 Fe-Co/CaCO₃ 为催化剂经裂解乙炔制备的。为了除去碳酸钙和催化剂等杂质,将粗产物放在约 50% 的硝酸溶液中 140 °C 回流 1 h,过滤后,用蒸馏水清洗至中性并干燥。将大约 2 g 碳纳米管(经过硝酸氧化或粗产物)均匀分散于 50 mL 饱和 Ni(NO₃)₂ 水溶液中,室温下保持 2 d 左右,滤纸过滤后 130 °C 烘干。

将上述经过 Ni(NO₃)₂ 溶液浸渍的碳纳米管与乙炔反应,实验装置和操作过程见文献^[12]。首先在 600 °C 氮气氛围下将其保温 20 min,保持温度不变,随后通入乙炔和氮气的混合气,反应 20 min 后取出样品,进行分析测试。该实验过程主要是基于化学气相沉积合成碳纳米管的方法。

采用透射电子显微镜(TEM, JEM-200CX)和高分辨电镜(HRTEM, JEM-4000EX)观察产物的形态特征和微观结构。用日本理学公司的 X 射线衍射仪(D/max-rA, Cu K α 射线)来检测物相组成, Nicolet 公司的 AVATAR 360 傅立叶变换红外光谱仪对碳纳米管进行红外光谱测试。

2 结果与讨论

图 1 显示了硝酸氧化后碳纳米管经 Ni(NO₃)₂ 溶液浸渍,与乙炔反应后产物的透射电镜照片。从中可以观察到,大部分金属纳米颗粒呈不规则多面体形态,它们均被厚度不一的石墨层完全包裹,且直径分布较宽,10~70 nm。另外,在图中还可以看到碳纳米

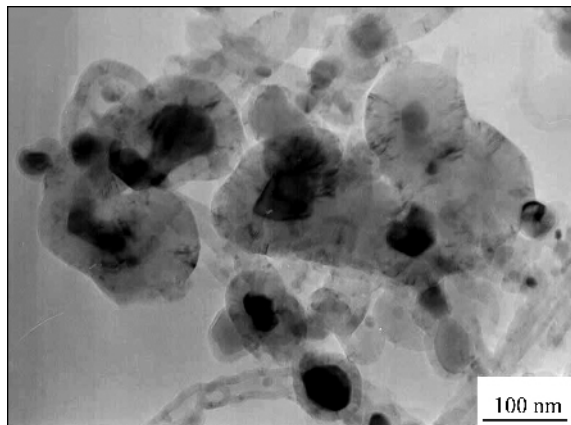


图 1 石墨层包裹镍纳米晶的 TEM 照片

Fig.1 TEM image of nickel nanoparticles encapsulated in carbon shells

管载体,能谱分析证实产物主要含有 C、Ni 和 O,其中氧来自于表面官能团。进一步放大观察,如图 2 所示的高分辨电镜照片,其中显示了 2 颗上下重叠的金属纳米颗粒,它们均被石墨层包裹,且能观察到石墨层的条纹,此外,碳纳米管的石墨层管壁也能在图中观察到。图 2 中小直径金属颗粒是单晶体,可以观察到与箭头方向一致的晶面,测量得到其面间距约 0.2 nm,与镍的(111)面间距相近。该产物的 X 射线衍射结果见图 3a,从图谱标定可以证实,产物主要是碳和金属镍(PCPD No.04-0850)。

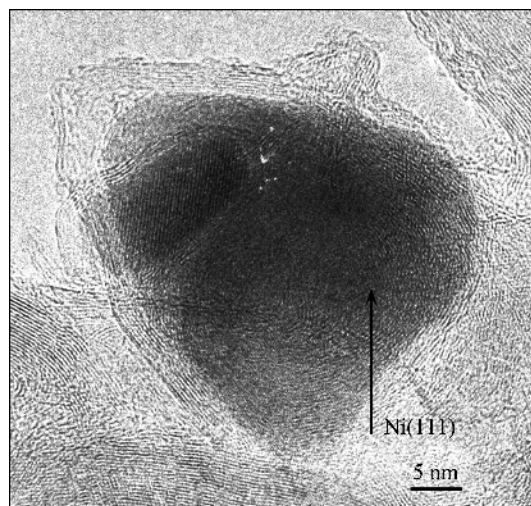


图 2 石墨层包裹镍纳米晶的 HRTEM 照片

Fig.2 HRTEM image of nickel nanocrystals encapsulated in carbon shells

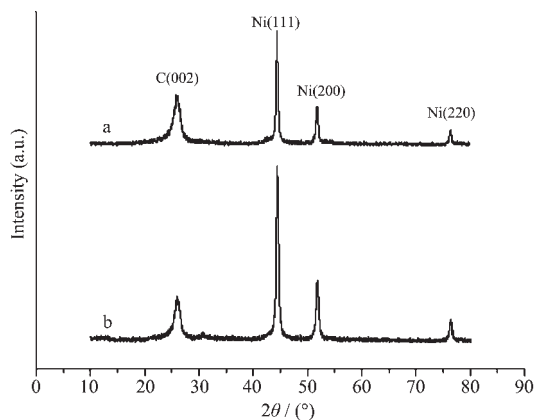


图 3 石墨层包裹镍纳米晶(a)和碳纳米管负载镍纳米晶(b)的 XRD 图

Fig.3 XRD patterns of (a) Ni nanoparticles encapsulated in carbon shells and (b) Ni nanoparticles deposited on CNTs

上述结果表明,硝酸氧化后的碳纳米管能够负载镍离子,并通过与乙炔作用形成碳包裹镍纳米晶。

镍离子被还原成金属镍的情况可能有两种,它可能在氮气氛下 600 °C 保温时发生,也可能是被乙炔还原的。因此,作者考察了在氮气氛下保温 20 min 后的中间产物,并进行了 X 射线衍射分析和透射电镜观察,分别见图 3b 和图 4。

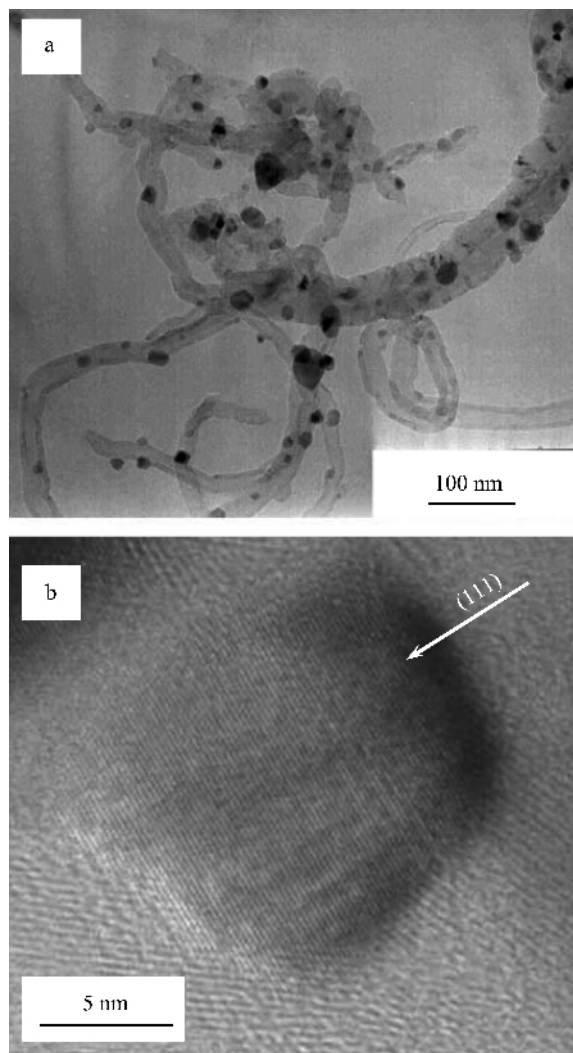


图4 沉积在碳纳米管上镍纳米晶的 TEM 照片
Fig.4 TEM images of nickel nanoparticles supported on CNTs

从图 4a 可以看到,许多金属纳米颗粒分散在碳纳米管的外表面,直径在 10~50 nm,碳纳米管充当了它们的载体。图 3b 的 X 射线衍射图与图 3a 相似,证明图 4 中沉积在碳纳米管表面的颗粒是镍纳米晶,该中间产物还是潜在的工业催化剂^[5]。图 4b 显示了一颗镍纳米晶的高分辨图像,从晶格条纹可以证实它是单晶体,测量其面间距约 0.2 nm,属于镍的(111)晶面(白色箭头标识);此外,还可以观察到碳纳米管管壁的石墨层,测量其面间距的平均值为

0.347 nm。由上述结果作者可以确信,吸附在碳纳米管上的镍离子是被碳纳米管的碳原子还原的。在合成碳纳米管负载金属镍时,通常需要氢气还原^[45],而采用本文报道的方法,可以避免氢气还原,简化实验工艺和步骤。

实验证实,采用本文方法不能在碳纳米管粗产物表面沉积镍纳米晶。碳纳米管的表面特性对镍纳米晶的形成具有重要作用,而且多数研究者都持这一观点^[2-5]。封闭的六边形石墨网络结构决定了碳纳米管表面的非极性,难以和极性溶液浸润,因此,表面未经改性处理的碳纳米管难以负载金属纳米颗粒。Derbyshire 等认识到碳表面含氧官能团的作用^[13],通过酸溶液的氧化在表面引入极性官能团,使其具有更多的酸性点位,提高它与金属盐溶液的浸润性,同时这些官能团与金属离子之间存在着相互作用,使得金属离子能够分布在碳表面。

图 5 显示了经过硝酸回流后碳纳米管的红外谱图。在约 3 500 cm^{-1} 处的吸收峰是 -COOH 或 -OH 的吸收峰,在 1 700 cm^{-1} 附近的为 -C=O 吸收峰^[5,14]。证实碳纳米管经硝酸回流后,表面产生了一定数量的 -OH, -COOH 等含氧官能团,使碳纳米管表现出极性,能均匀分散在水溶液中。另一方面,这些官能团与金属阳离子发生作用,溶液中的 Ni^{2+} 吸附在碳纳米管的表面,与改性碳纳米管吸附水中的 Pb^{2+} 相似^[14]。

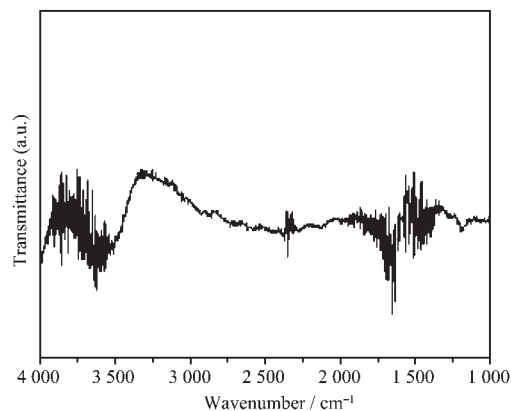


图5 经硝酸回流后碳纳米管的红外谱图
Fig.5 FTIR spectrum of CNTs refluxed in nitric acid solution

从上述结果,作者可以初步推断形成碳包裹镍纳米晶的过程:经硝酸回流处理,在碳纳米管表面产生了大量含氧亲水官能团,当浸渍在 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中时,这些官能团成为活性点位吸附 Ni^{2+} 。尽管经过

干燥处理, Ni^{2+} 仍然吸附在碳纳米管的表面, 在氮气氛 600 °C 下保温时, 它首先与官能团中的氧作用, 形成氧化镍(XRD 证实保温 5 min 时, 产物主要是 NiO 和碳), 随后氧化镍被碳纳米管表面的碳原子还原成金属镍纳米晶(见图 4), 整个还原过程不需要氢气参与。分布在碳纳米管表面的镍纳米晶与乙炔发生作用时, 它与乙炔裂解的碳形成固溶体, 只有当碳的浓度达到饱和时, 才从固溶体中析出, 在金属颗粒表面形成石墨层^[10]。由于反应温度低等因素, 石墨层趋向于沉积在金属表面, 形成包覆层, 金属中多余的碳也不能以碳化物的形式稳定存在^[15], 该过程与实验条件密切相关。

3 结 论

表面经过氧化的碳纳米管能负载镍离子, 通过化学气相沉积合成碳包裹镍纳米晶, 同时还能获得一种中间产物, 即负载于碳纳米管上的镍纳米晶。在 600 °C 惰性气氛中, 碳纳米管的碳原子将二价镍还原成金属镍, 不需要氢气参与。本文实验工艺简便, 易于操作, 适合于大量合成。

参考文献:

- [1] Auer E, Freund A, Pietsch J, et al. *Appl. Catal. A*, **1998**, **173**: 259~271
- [2] YAO Yan-Li(姚彦丽), ZHANG Dai(张岱), XIA Xing-Hua(夏兴华). *Wuli Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2004**, **20**: 531~535
- [3] Ma X C, Lun N, Wen S L. *Diam. Relat. Mater.*, **2005**, **14**: 68~73
- [4] Liu H P, Cheng G A, Zheng R T, et al. *J. Mol. Catal. A-Chem.*, **2005**, **225**: 233~237
- [5] JIN Ya-Xu(金亚旭), LIU Zong-Jian(刘宗健), CHEN Wei-Xiang(陈卫祥), et al. *Wuli Huaxue Xuebao(Acta Phys.-Chim. Sin.)*, **2002**, **18**: 459~462
- [6] CHENG Ji-Peng(程继鹏), ZHANG Xiao-Bin(张孝彬), YE Ying(叶瑛), et al. *Wuli Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2003**, **19**: 1269~1272
- [7] Dravid V P, Host J J, Teng M H, et al. *Nature*, **1995**, **374**: 602~602
- [8] Hayashi T, Hirono S, Tomita M, et al. *Nature*, **1996**, **381**: 772~774
- [9] Ruoff R S, Lorents D C, Chan B, et al. *Science*, **1993**, **259**: 346~348
- [10] Yu F, Wang J N, Sheng Z M, et al. *Carbon*, **2005**, **43**: 3018~3021
- [11] Cheng J P, Zhang X B, Luo Z Q, et al. *Mater. Chem. Phys.*, **2006**, **95**: 5~11
- [12] Cheng J P, Zhang X B, Ye Y, et al. *Microp. Mesop. Mater.*, **2005**, **81**: 73~78
- [13] Derbyshire F J, de Beer V H J, Abotsi G M K, et al. *Appl. Catal.*, **1986**, **27**: 117~131
- [14] WANG Shu-Guang(王曙光), LI Yan-Hui(李延辉), GONG Xiao-Yan(宫小燕), et al. *Kexue Tongbao(Chinese Sci. Bull.)*, **2002**, **47**: 1865~1867
- [15] Jiao J, Seraphin S. *J. Phys. Chem. Solids*, **2000**, **61**: 1055~1067