

“锥形嵌套”结构 CN_x 纳米管的生长机理 及拉曼光谱研究*

丁佩¹⁾ 梁二军^{1)†} 张红瑞¹⁾ 刘一真¹⁾ 刘慧¹⁾ 郭新勇²⁾ 杜祖亮²⁾

¹⁾(郑州大学物理工程学院, 郑州 450052)

²⁾(河南大学特种功能材料实验室, 开封 475001)

(2002 年 5 月 1 日收到; 2002 年 6 月 26 日收到修改稿)

在氮气、氢气以及氯化铵热解产生的氨气环境下, 以钴作为催化剂, 在 780℃—940℃温度范围内使二甲苯与二茂铁受热分解, 合成了 CN_x 纳米管. 在高分辨率透射电子显微镜下观察, 合成的纳米管呈现“锥形嵌套”的形貌特征. 从不同结构的分子面形成能的角度探讨了 CN_x 纳米管的催化生长机理. 不同温度下所制备样品的拉曼光谱研究表明, I_D/I_G 值可以反映氮的掺杂所带来的纳米管结晶有序程度的降低, 并通过 G 带向高波数移动证实了氮的掺杂.

关键词: CN_x 纳米管, 生长机理, 透射电子显微镜, 拉曼光谱

PACC: 7830, 8120V, 6116D

1. 引 言

碳纳米管具有优越的电学和力学性质, 自从被发现以来^[1], 对它的物理性质的研究一直受到人们的广泛关注^[2-5], 最重要的成果之一就是合成了含有其他物质的碳纳米管^[6-14]. 其他类型的原子取代石墨状结构中原本碳原子的位置可以明显地改变碳纳米管的结构和电学性质. 理论研究已经预测在碳的石墨状结构中掺杂氮原子不但能够增强其导电性, 使 CN_x 纳米管(或纳米线)表现出金属性^[15], 而且还可以大大提高它的力学性能, 使其用作增强的纳米纤维^[16]. 对定向生长的 CN_x 纳米管的场发射研究表明, CN_x 纳米管在用作场发射器件方面比碳纳米管具有更优越的性能^[17]. 通过控制 CN_x 纳米管的成分, 可以制造出具有特定电学和力学性质的材料. 目前, 合成 CN_x 纳米管的方法主要是高温热解和等离子诱导化学气相沉积法. 例如, 在不同气体环境下, 选用合适的催化剂, 在 1000℃左右高温热解吡啶、三聚氰胺、二茂铁 C_{60} 等可以制备出含氮量不等的 CN_x 纳米管^[6-9]. 在等离子诱导化学气相沉积法

中, 用甲烷和氮气的混合气体也可以生成 CN_x 纳米管^[17,18]. 但是, 关于 CN_x 纳米管的生长机理, 目前尚缺少深入的研究. 拉曼光谱被广泛用于研究碳纳米管的结构^[19,20], 并显示出重要的作用, 却很少有关于 CN_x 纳米管拉曼光谱信息的报道. 本文介绍了一种新的制备 CN_x 纳米管的方法, 根据透射电镜观察得到的 CN_x 纳米管的形貌特征, 从能量角度探讨了 CN_x 纳米管的生长机理, 并提出拉曼光谱中 D 带与 G 带的相对强度以及 G 带的相对偏移可以反映出纳米管中氮原子的掺杂程度.

2. 实 验

样品制备在石英管式炉中进行, 温度控制在 780℃—940℃范围内, 具体实验装置见文献[21]. 将 1g 二茂铁溶于 15ml 二甲苯制成前驱液, 为 CN_x 纳米管形成提供碳源, 氯化铵加热分解释放氨气提供氮源, 铁离子和放在石英管中部的钴粉作为催化剂, 以氮气、氢气以及氨气为载气, 带动前驱液均匀流向石英管内并发生热解, 在催化剂的作用下生成 CN_x 纳米管.

* 河南省高校创新人才基金(批准号: 1999-125)资助的课题.

† 通讯联系人

为了提高 CN_x 纳米管的纯度和质量, 我们对所制备的 CN_x 纳米管进行了提纯. 首先在 550°C 左右进行氧化处理, 以除去无定形碳等非纳米管物质, 然后将其放入加有少量过氧化氢的稀盐酸(18%)中加热至微沸, 冷却后进行过滤, 以除去生成物中的铁和钴离子. 用 JEM2010 型透射电子显微镜对其形貌进行观察, 用 RENISHAW RM2000 显微拉曼光谱仪进行拉曼光谱测试, 所用激光波长为 532nm, 到达样品的功率约为 2.5 mW.

3. 结果与讨论

在实验所选择的 780°C — 940°C 温度范围内都有管状物生成. 780°C 时的生成物基本上都为管状物, 管壁有断裂缺陷, 纳米管的完整性和质量较差, 如图 1(a) 所示. 在 820°C 温度条件下, 透射电镜图像如图 1(b) 所示, 管子中空部位具有“锥形物”相互套入呈链状的形貌特征. 在 860°C — 940°C 温度范围内生成的纳米管仍然具有这种“锥形嵌套”的特征, 但“锥形物”结构伸长, 管壁比较“光滑”, 如图 1(c) 和 (d) 所示, 与相同实验条件下, 不提供氮源时所制备出的多壁碳纳米管相比, 具有不同的形貌特征^[21].

在所报道过的 CN_x 纳米管的合成方法及结果

中, 由于制备方法、条件各异, 生成 CN_x 纳米管中含氮量不等, 因此给出的 CN_x 纳米管的形貌特征不完全一样, 不但存在“锥形物”堆积结构^[4-7], 还出现了较规则的“竹节状”(bamboo-like) 结构^[9] 和“纳米铃聚合体”(nanobells) 结构^[17, 18]. 我们注意到, 不管 CN_x 纳米管呈现其中任何一种形貌特征, 其共同点是纳米管本身包含了许多首尾相接, 一端开口一端封闭, 长度在几个到几十纳米范围内的“短纳米管”, 只是这些“短纳米管”的具体形貌特征略有差别.

关于 CN_x 纳米管的特殊结构以及形成机理的研究目前还不多. 在管状的碳-氮化合物中, 氮原子主要与三个碳原子结合(以 sp^2 或 sp^3 键), 还有可能以“吡啶型”氮的形式存在. Sjöström 等人^[22] 研究了 CN_x 膜的生长机理, 通过总能量的计算推出: 在石墨层中形成含有碳原子五边形的结构与完整六边形结构相比, 形成能要高 $3.08 \times 10^5 \text{ J/mol}$, 这就是为什么在纯碳原子体系中更易于形成能量较低的六边形网格状结构, 而不易形成含五边形的弯曲结构. 但当有氮原子掺杂时, 对含有五边形缺陷的六边形结构体系来说, 一个氮原子出现在五边形的位置上比出现在六边形的位置上会使体系的形成能降低 $7.11 \times 10^4 \text{ J/mol}$. 如果五边形中有两个碳原子被氮原子所取

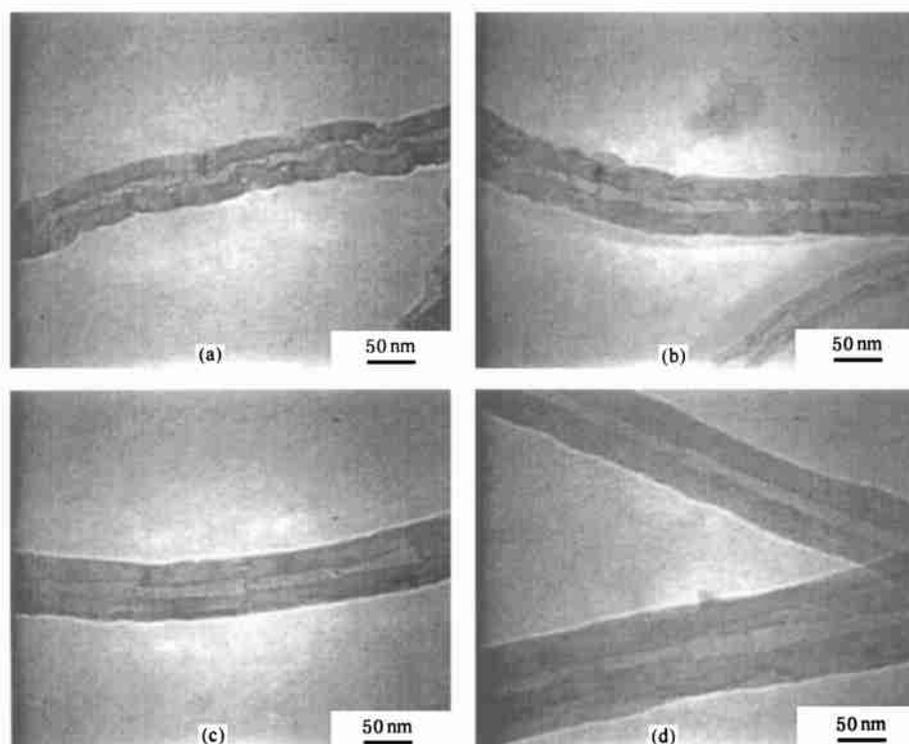


图 1 780°C (a); 820°C (b); 860°C (c) 和 940°C (d) 下制备的 CN_x 纳米管的透射电镜图像

代, 则其形成能可减少 $9.66 \times 10^4 \text{ J/mol}$, 也就是说在五边形结构的形成过程中, 氮原子处于五边形的位上替代碳原子会明显降低它的形成能. 因此我们认为, 随着氮的含量提高, 含氮的五边形结构更易于形成, 而且相对稳定. Hellgren 等人^[23] 通过研究含氮量对 CN_x 薄膜的影响, 提出当氮原子含量增加时 (5% 增加到 15%), 石墨状原子平面将发生弯曲或起皱, 显示在六边形网格状结构中出现奇数原子环, 很可能是五边形结构. 对于 CN_x 纳米管来说, 实验也已证实, 在石墨层弯曲或起皱部位的 N/C 原子含量比略高于平直部位^[9]. 所以我们认为, 氯化铵热解产生的氮离子促使氮杂化的五边形的形成, 产生大量弯曲、闭合的分子面, 是 CN_x 纳米管中“短纳米管”形成的主要原因.

金属催化剂颗粒对 CN_x 纳米管的生长具有重要的作用. 反应气体分子在催化剂金属颗粒一定晶面上吸附分解生成亚稳态的碳、氮化合物, 碳、氮化合物与金属颗粒形成固溶体, 并沿浓度梯度扩散, 在金属颗粒背面生成结晶有序的石墨层结构. 如果没有金属颗粒参与反应, 则更易形成无定形碳类物质^[24]. 氮原子的掺杂, 促使五边形结构形成, 分子面弯曲, 使石墨层结构像“帽子”似的盖在金属颗粒的背面. 大量碳物种不断扩散进入催化剂颗粒背面的生长区, 促使石墨层结构沿“帽子”边沿生长, 而纳米管的毛细作用与催化剂颗粒表面能的变化共同作用可能是使“帽子”被顶起的动力^[25]. 分子面沿着与金属颗粒表面垂直但有一定角度的方向生长, 这就形成了一端封闭, 而另一端长在催化剂颗粒上的“短纳米管”. 在“短纳米管”不断生长的同时, 由于氮原子的参与, 在其内部容易重新生成盖在催化剂颗粒表面的弯曲石墨层结构, 下一个“短纳米管”开始生长. 最终, 一个一个锥形“短纳米管”首尾相套, 形成图 1 所示的形貌结构.

图 2 为不同温度条件下 CN_x 纳米管的拉曼光谱. G 带 (1570 cm^{-1} 附近) 对应石墨状物质中的对称振动模 E_{2g}, 对于 CN_x 管来说, D 带 (1350 cm^{-1} 附近) 源自于晶粒边界、氮原子掺杂、杂化的 sp³ 碳原子及其他不纯引起的缺陷所造成的对石墨状区域尺寸的限制. 对于碳纳米管来说 D 带和 G 带的相对强度可以反映出样品的无序程度或缺陷密集度^[26]. 而对于 CN_x 管来说, 随着氮原子含量的增加, CN_x 纳米管的结构会发生变化, 因此比较不同温度条件下的拉曼光谱可以提供 CN_x 管的结构及相对含氮量的信息.

从图 2 和表 1 可以看出, 780 °C 条件下得到的 CN_x 管的 I_D/I_G 比值最小, 而 820 °C 条件下的 I_D/I_G 值最大, 当温度继续升高时, I_D/I_G 值反而减小. 这表明, 在 780 °C 下生成的纳米管的含氮量最低, 而 820 °C 温度条件下含氮量最高, 温度继续升高时, CN_x 纳米管的含氮量呈下降趋势. 这与通过高分辨率透射电镜下观察样品形貌特征所获得的信息是一致的, 即在 780 °C 下几乎没有锥形物生成, 而在 820 °C 下不规则“锥形物”堆积结构最密集. 860 °C—940 °C 范围内“锥形物”结构逐渐伸长. 因此, 由以上 CN_x 纳米管的形成机理讨论及 D 带的起因, 我们可以根据 D 带和 G 带的相对强度判断 CN_x 纳米管中氮原子的掺杂程度. 另外, 相同实验条件下, 不提供氮源所生成的多壁碳纳米管的 G 带位于 1574 cm^{-1} , 而 CN_x 纳米管则在 $1578\text{—}1587 \text{ cm}^{-1}$ 出现此峰. 这与石墨层结构中出现氮会使拉曼峰向高波数移动相一致^[27]. 并且对于 780 °C 下制备的样品, I_D/I_G 值最小, 对应的 G 带偏移值也最小; 860 °C 时, I_D/I_G 值最大, G 带偏移值也最大, 如表 1 所示. 考虑到实验和测试过程的一些不确定因素, 我们推断, CN_x 纳米管中 G 带相对偏移量也可定性地反映氮的掺杂程度.

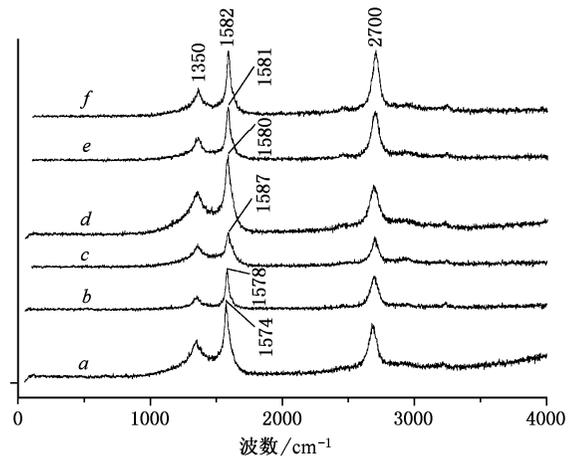


图 2 820 °C (a) 条件下制备的碳纳米管和 780 °C (b); 820 °C (c); 860 °C (d); 900 °C (e); 940 °C (f) 条件下制备的 CN_x 纳米管的拉曼光谱

表 1 不同温度条件下制备的 CN_x 纳米管的 I_D/I_G 值及其相对碳纳米管 (1574 cm^{-1}) 的 G 带偏移量

温度/°C	780	820	860	900	940
I _D /I _G	0.2820	0.6130	0.5480	0.3737	0.3461
G 带的相对偏移/cm ⁻¹	~4	~13	~6	~7	~8

4. 结 论

在氮气、氢气以及氯化铵热解产生的氨气环境下,以钴作为催化剂,在 780 °C—940 °C 温度范围内使二甲苯与二茂铁受热分解,合成了具有“锥形物嵌套”结构的 CN_x 纳米管.从形成能角度分析,氮杂化的五边形结构更易形成, CN_x 纳米管在生长过程中

产生大量弯曲、闭合的分子面,是锥形“短纳米管”形成的主要原因.与碳纳米管的催化生长机理类似,金属催化剂颗粒对 CN_x 纳米管的生长起到同样重要的作用.对不同温度下的 CN_x 纳米管样品进行拉曼光谱分析,通过对不同样品的 I_D/I_G 值的比较进一步验证了氮的掺杂所带来的纳米管结晶有序程度的降低,并通过 G 带向高波数移动证实了氮的掺杂.

- [1] Iijima S 1991 *Nature* **354** 56
- [2] Treacy M M J, Elbese T W and Gibson J M 1996 *Nature* **381** 678
- [3] Liu X, Si J, Chang B *et al* 1999 *Appl. Phys. Lett.* **74** 164
- [4] Zhang Z H *et al* 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1150 (in Chinese) [张振华等 2001 物理学报 **50** 1150]
- [5] Sun J P *et al* 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1805 (in Chinese) [孙建平 等 2001 物理学报 **50** 1805]
- [6] Sen Rahul, Satishkumar B C, Govindaraj A *et al* 1998 *Chem. Phys. Lett.* **287** 671
- [7] Terrones M, Terrones H, Grobert N *et al* 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 3932
- [8] Terrones M, Redlich P, Grobert N *et al* 1999 *Adv. Mater.* **11** 655
- [9] Han W Q, Kohler-Redlich P, Seeger T *et al* 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 1807
- [10] Satishkumar B C, Govindaraj A, Hanikumar K R *et al* 1999 *Chem. Phys. Lett.* **300** 473
- [11] Han W Q, Barilo Y, Kurashima K *et al* 1998 *Appl. Phys. Lett.* **73** 3085
- [12] Bai X D, Guo J D, Yu J *et al* 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 2624
- [13] Terrones M, Benito A M, Manteca-Diego C *et al* 1996 *Chem. Phys. Lett.* **257** 576
- [14] Zhang H R *et al* 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2901 (in Chinese) [张红瑞等 2002 物理学报 **51** 2901]
- [15] Migamoto Y, Cohen M L and Louie S G 1997 *Solid State Commun.* **102** 605
- [16] Hernandez E, Goze C, Bernier P *et al* 1999 *Appl. Phys. A: Mater Sci. Process* **68** 287
- [17] Ma X C, Wang E G, Zhou W Z *et al* 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 3105
- [18] Ma X C, Wang E G, Tilley R D *et al* 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 4136
- [19] Zhang H Y, Chen J *et al* 2000 *Chin. Phys.* **9** 375
- [20] Zhang H Y *et al* 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 444 (in Chinese) [张海燕等 2002 物理学报 **51** 444]
- [21] Liang E J *et al* 2001 *Chinese Journal of Light Scattering* **13** 205 (in Chinese) (梁二军等 2001 光散射学报 **13** 205)
- [22] Sjöström H, Stafström S, Boman M *et al* 1995 *Phys. Rev. Lett.* **75** 1336
- [23] Hellgren N, Johansson M P, Broitman E *et al* 1999 *Phys. Rev. B* **59** 5162
- [24] Sinnott S B, Andrews R, Qian D *et al* 1999 *Chem. Phys. Lett.* **315** 25
- [25] Zhang X X, Li Z Q, Wen G H *et al* 2001 *Chem. Phys. Lett.* **313** 509
- [26] Kawashima Y and Katagiri G 1995 *Phys. Rev. B* **52** 10053
- [27] Kaufman J H, Metin S and Saperstein D D 1989 *Phys. Rev. B* **39** 13053

Growth mechanism and Raman spectroscopic study of “interlinked-cone” shaped CN_x nanotubes^{*}

Ding Pei¹⁾ Liang Er-Jun^{1)†} Zhang Hong-Rui¹⁾ Liu Yi-Zhen¹⁾

Liu Hui¹⁾ Guo Xin-Yong²⁾ Du Zu-Liang²⁾

¹⁾ (School of Physical Science & Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China)

²⁾ (Laboratory of Special Functional Materials, Henan University, Kaifeng 475001, China)

(Received 1 May 2002; revised manuscript received 26 June 2002)

Abstract

CN_x nanotubes have been generated by thermal decomposition of ferrocene kylene over cobalt powder at 780 °C—940 °C in an atmosphere of N_2 , H_2 and NH_3 released from NH_4Cl pyrolyzing at 300 °C. The high-resolution transmission electron microscope (HRTEM) images show that the tubes consist of unusual “interlinked-cone”. The catalytic growth mechanism of CN_x nanotubes is discussed based on the formation energy of different structures. Raman spectroscopic studies show that the I_D/I_G ratio represents the crystallinity of the CN_x nanotubes. The shift of the Raman band to higher frequencies confirms the nitrogen incorporation.

Keywords: CN_x nanotubes, growth mechanism, TEM, Raman spectroscopy

PACC: 7830, 8120V, 6116D

^{*} Project supported by the Fund for University Creative Talent of Henan Province (Grant No. 1999-125).

[†]To whom correspondence should be addressed.