

# 金属铈催化剂对单壁纳米碳管生长和结构的影响<sup>\*</sup>

李振华<sup>1)</sup> 王琴妹<sup>2)</sup> 王 淼<sup>2)†</sup>

<sup>1)</sup> 浙江大学力学系 杭州 310027)

<sup>2)</sup> 浙江大学物理系 杭州 310027)

(2004 年 7 月 13 日收到, 2004 年 9 月 30 日收到修改稿)

研究了一种利用新型催化剂制备单壁纳米碳管(SWNTs)的工艺方法. 将金属铈的氧化物( $\text{CeO}_2$ )与石墨粉按一定比例混合, 填充到已打好孔的石墨棒中制成复合石墨电极, 以其为阳极在高温氦电弧中实施电弧放电. 放电后的生成物经高分辨透射电子显微镜(HRTEM)和拉曼光谱(Raman)的观察及分析表明: 生成物中含有大量呈束状存在的单壁纳米碳管, 管径均匀, 平均直径为 1.20—1.32nm.

关键词: 单壁纳米碳管, 电弧放电, 透射电镜分析

PACC: 5280, 6146, 8110

## 1. 引 言

单壁纳米碳管(SWNTs)1993 年被发现以来<sup>[1,2]</sup>, 其独特的物理和化学性质, 成为科学家研究的热点. 与多壁纳米碳管相比, SWNTs 缺陷少, 长径比大, 结构简单, 在电子、光学、力学等方面均显示出优异的性能<sup>[3-7]</sup>. 随着 SWNTs 的合成技术的不断完善, SWNT 的研究也随着纳米技术的发展而不断发展. 科学工作者已经把 SWNTs 的研究深入到各个领域, 并且在许多方面取得了重要成果. SWNTs 可通过化学方法诸如取代、加成、包合、重氮化、氧化、还原等对表面或管内进行修饰<sup>[8]</sup>, 可以达到改善纳米碳管的强度、导电性、光学性能、磁性性能的目的, 使之有望成为光导材料、非线性光学材料、新型发光材料、软铁磁性材料、理想的分子载体.

SWNTs 的制备方法通常有电弧放电法<sup>[9-12]</sup>、激光蒸发法<sup>[13]</sup>、催化裂解法(CVD 法)<sup>[14]</sup>等. SWNT 自 1993 年成功制备以来, 其制备工艺中采用的催化剂大多是铁族及稀土族的磁性金属. 最近, 我们利用电弧放电法, 以金属铈的氧化物为催化剂, 在氦电弧中成功制备出了 SWNTs. 经 HRTEM 观察及分析表明: 生成物中含有大量呈束状存在的 SWNTs, 且管径均匀.

## 2. 实 验

SWNTs 的制备使用传统的电弧放电设备<sup>[8-11]</sup>, 我们在直径为 6mm 的高纯石墨棒中打好直径为 3.2mm 的孔(长为 40mm), 按一定比例在孔中掺入金属铈的氧化物( $\text{CeO}_2$ )和高纯石墨粉的混合粉末, 制成复合石墨电极, 并以其为阳极, 以直径为 10mm 的高纯石墨棒作阴极, 此阴极可以从蒸发室的外部向内部移动. 在蒸发室进行真空排气后, 关闭真空阀, 通入的氦气, 其压力控制在 0.0133—0.0800MPa 之间. 接通电源后, 通过调整阴极和阳极之间的距离, 使之在各低压气体中产生电弧放电, 放电电流控制在 50—70A 之间. 放电时从观察窗可以看到有大量的烟气产生, 放电时间在数分钟内完成. 充分水冷后, 在蒸发室内壁上可以获得大量含有 SWNTs 的生成物. 利用 HRTEM 和 Raman 光谱对含有 SWNTs 的生成物进行观察、分析与表征.

## 3. 结果与讨论

### 3.1. HRTEM 分析

取少量蒸发室内壁上的生成物, 在乙醇中分散

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金(批准号: 60271009)资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: miaowang@css.zju.edu.cn

后沉积在铜网上制成样品,利用 HRTEM 进行观察,图 1 所示的是氦的压力为 0.0800MPa、放电电流为 70A 时得到的生成物的总体照片,在照片上可以看出有大量成束的 SWNTs 生成,其中黑色圆形颗粒为金属催化剂,其直径为 5—15nm,被无定形碳所覆盖.在氦气、氢气的气体中没有观测到 SWNT 的生成,而在所定的其他压力情况下对 SWNT 的生成影响甚微.图 2(a)和(b)所示的是同条件下制备出的 SWNTs 放大的 HRTEM 照片,每束中单根 SWNT 清晰可见.从以上照片中还可以看出,所制得 SWNTs 管径均匀且较直,由于范德瓦尔斯力的作用,通常呈束状存在.图 2(b)中箭头所示为一根 SWNT,外径为 1.3nm,内径为 0.8nm.

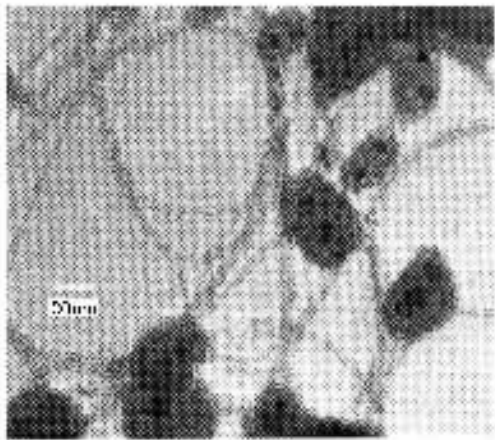


图 1 SWNTs 的总体 HRTEM 照片

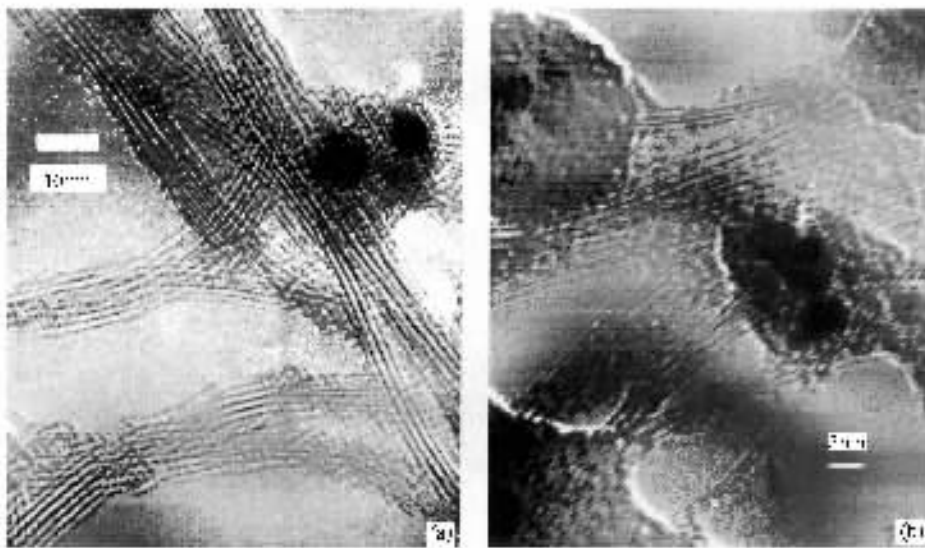


图 2 束状 SWNTs 的放大 HRTEM 照片

图 3 为有缺陷的 SWNTs 的 HRTEM 照片,箭头 A 所示处为弯曲的一束 SWNTs,弯曲部位是由于在 SWNTs 生长过程中,由于引入了石墨的五圆环结构所致.箭头 B 所示为一根从黑色金属颗粒上生长出的 SWNT.箭头 C 所示为一根从黑色金属颗粒上生长出一根直径为 1.4nm,长为 15nm 顶端封闭的 SWNT.

### 3.2. Raman 光谱分析

图 4 为生成物的 Raman 光谱(由 488nm 的激光激发),图中可以看出代表 SWNTs 的拉曼光谱特征峰出现在  $1580\text{ cm}^{-1}$  左右,对应于类石墨结构的  $E_{2g}$  能级,而在  $1340\text{ cm}^{-1}$  左右的峰则是无定形碳的  $sp^2$  杂化峰.由 SWNTs 的特征峰和无定形碳的特征峰强

度的对比可以明显看出,我们制备的 SWNTs 只含有非常微量的无定形碳,具有较高的纯度.另外,在  $1580\text{ cm}^{-1}$  特征峰的左侧  $1555\text{ cm}^{-1}$  处有一个‘肩膀’,这也是利用电弧放电法制备 SWNTs 的一个特有的峰值.图 4 中插图为低频区  $150\text{—}230\text{ cm}^{-1}$  的拉曼光谱,在拉曼光谱低频区  $179.0, 188.5$  和  $196.5\text{ cm}^{-1}$  处可观测到三个 SWNTs 的呼吸振动模,由振动模的峰值所对应的频率值可以直接由公式  $d = 237.5/\omega$  ( $\omega$  为低频区特征峰的频率)计算出 SWNTs 的直径在  $1.20\text{—}1.32\text{ nm}$  之间.

### 3.3. XPS 分析

图 5 为生成物样品的 x 射线光电子能谱(XPS)分析,图中清楚的表示生成物中含有 C, O, Ce 和 Cu,

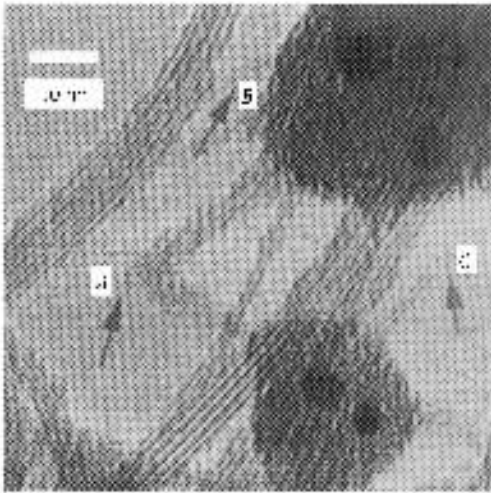


图 3 缺陷 SWNTs 的 HRTEM 照片

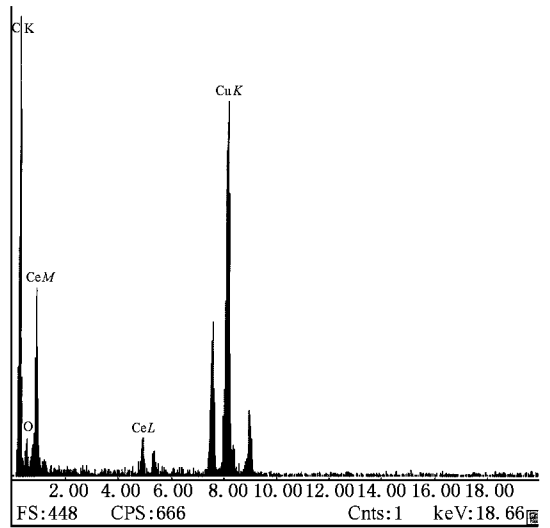


图 5 生成物样品的 XPS 分析

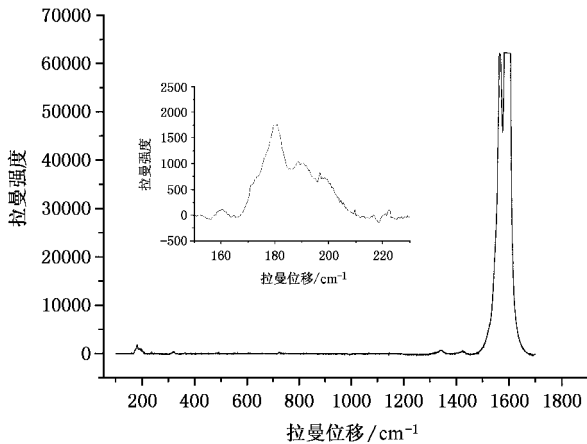


图 4 单壁纳米碳管的拉曼光谱

Ce 和 O 来自  $\text{CeO}_2$  的纳米粒子, Cu 的峰值为铜网所致. C 峰高度为 Ce 峰高的两倍以上, 可见 SWNTs 的含量较高.

由实验结果可以对新工艺合成 SWNTs 的机理作如下解析: 首先由于电弧放电产生催化剂金属和碳的蒸气, 该蒸气与氛围气体氦气分子碰撞而被冷

却, 如果到达过饱和状态便产生凝聚, 形成催化剂金属和碳的化合物微粒子. 这些微粒子由于对流边上升边被冷却, 因温度变低时碳的溶解度下降, 在微粒子的表面碳将被析出、成核而形成 SWNTs 顶端封闭的‘帽子’, 如图 3C 所示. 这些核在微粒子的表面上互相碰撞, 形成了核的集团. 而后 SWNTs 生长可以认为是由碳管根部的碳所供给的‘根部生长’或由碳管顶端从气相中的碳分子所供给的‘顶端生长’两种生长模式.

## 4. 结 论

利用电弧放电法, 采用金属铈的氧化物 ( $\text{CeO}_2$ ) 为催化剂时, 大量制备了 SWNTs. 由拉曼光谱分析可知, 所制备的 SWNTs 直径在 1.20—1.32 nm 之间, 无定形碳的含量很少. HRTEM 及 XPS 的观察及分析表明, 在高温氦电弧中可以获得大量成束的 SWNTs, 其管径较均匀, 比传统的工艺如以 Y 和 Ni 为催化剂制备 SWNTs<sup>[8]</sup> 时的产率略高.

- [1] Iijima S *et al* 1993 *Nature* **363** 603  
 [2] Bethune D S *et al* 1993 *Nature* **363** 605  
 [3] Pan Z W *et al* 1998 *Nature* **394** 631  
 [4] Fan S S *et al* 1999 *Science* **283** 512  
 [5] Collins P G, Bradley K, Ishigami M and Zettl A 2000 *Science* **287** 1801

- [6] Riggs J E, Walker D B and Carroll D L 2000 *J. Phys. Chem. B* **104** 7071  
 [7] Xing J Y *et al* 2002 *Chin. Phys.* **11** 1047  
 [8] Li Bo, Lian Z H, Shi Z F, Shi Z J and Gu Z N 2000 *Chemical Journal of Chinese Universities* **21** 1633  
 [9] Li Z H *et al* 2002 *Chin. Phys. Lett.* **19** 91

- [ 10 ] Wang M *et al* 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 290 ( in Chinese ) 王 森 等 2003 物理学报 **52** 290 ]
- [ 11 ] Wang M and Li Z H 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 790 ( in Chinese ) 王 森、李振华 2001 物理学报 **50** 790 ]
- [ 12 ] Wang M *et al* 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 1106 ( in Chinese ) 王 森 等 2000 物理学报 **49** 1106 ]
- [ 13 ] Thess A *et al* 1996 *Scienc* **273** 483
- [ 14 ] Shigeo M *et al* 2002 *Chem. Phys. Lett.* **360** 229

## Influence of cerium metal as catalyst on the growth and structure of single-walled carbon nanotubes<sup>\*</sup>

Li Zhen-Hua<sup>1)</sup> Wang Qin-Mei<sup>2)</sup> Wang Miao<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> ( Department of Mechanics , Zhejiang University , Hangzhou 310027 , China )

<sup>2)</sup> ( Department of Physics , Zhejiang University , Hangzhou 310027 , China )

( Received 13 July 2004 ; revised manuscript received 30 September 2004 )

### Abstract

A method to prepare single-walled carbon nanotubes ( SWNTs ) by using a new type of catalyst is presented. With a certain proportion , cerium oxide (  $CeO_2$  ) and graphite powders were mixed. The mixture was then filled into the longitudinal holes of graphite sticks used as composite graphite electrode. With it as the anode , arc discharge was carried out in He atmosphere. The resultant collected was observed and analyzed by using HRTEM and Raman spectroscopic analysis , indicating that a large amount of SWNTs with a uniform diameter were close-packed in bundles and the average diameter of SWNTs was about 1.20nm—1.32nm.

**Keywords** : single-walled carbon nanotubes , arc-discharge , HRTEM

**PACC** : 5280 , 6146 , 8110

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 60271009 ).