

碳纳米管表面金纳米颗粒的形成与结构转变^{*}

李 俊[†] 张凯旺 孟利军 刘文亮 钟建新

(湘潭大学材料与光电物理学院, 湘潭 411105)

(2007 年 4 月 2 日收到, 2007 年 5 月 22 日收到修改稿)

利用分子动力学模拟研究了室温下金纳米颗粒在碳纳米管表面的结构和作用能. 研究结果表明, 金纳米颗粒随着尺寸的增大会发生不同于孤立状态下的结构转变. 当原子数小于 130 时, 颗粒属于无序结构; 当原子数大于 140 时, 呈现面心立方晶体结构. 小金纳米颗粒和碳纳米管结合紧密, 相互作用能正比于面对碳纳米管的颗粒表面积.

关键词: 金纳米颗粒, 碳纳米管, 分子动力学模拟

PACC: 6146, 7115Q, 8715H

1. 引 言

近年来的实验发现, 金属原子可以在碳纳米管表面形成尺寸均匀分布的纳米颗粒^[1-6]. 这种新涌现的金属纳米颗粒-碳纳米管复合材料在燃料电池^[4,5]、催化剂^[1]、微波吸收材料、纳米电子器件和光电子器件^[5]等方面有着广泛的应用前景. 实验上, 金属纳米颗粒-碳纳米管复合材料主要通过化学^[1-5]和物理^[6]的方法获得. 化学方法是通过化学还原反应在碳纳米管上生成金属纳米颗粒, 而物理方法则是直接在碳纳米管上沉积气相金属原子. 实验结果显示^[2-5], 金属原子在碳纳米管上不是形成薄的二维膜状结构, 而是形成三维颗粒结构, 即颗粒沿管表面方向生长的同时必然伴随其高度方向的生长. 对于在碳纳米管上的金纳米颗粒, 较大的颗粒呈现明显的晶体结构^[7]. 这些纳米复合材料的生长机理不同于无基底下纳米颗粒的生长机理, 人们对它们的形成机理和结构的认识还十分有限.

最近, Zhong 等人^[8]在连续介质弹性理论基础上提出了一种金属纳米颗粒在碳纳米管上生长的模型, 指出碳纳米管巨大的表面曲率对确定颗粒的形状起决定性作用. 他们认为, 由于表面应力的影响, 金属纳米颗粒在纳米管表面不是以二维薄膜形式生长, 而是以三维颗粒形式生长. 这一结论和已有的实

验结果一致并得到了进一步的实验验证^[9]. 但是, 采用连续介质理论描述金属纳米颗粒-碳纳米管复合结构的一个重要前提是纳米颗粒必须具有块体金属的原子结构. 较大的金属纳米颗粒能满足这一条件, 小金属纳米颗粒却难以保证一定具有和块体金属一样的晶体结构. 由于实验上测定小金属纳米颗粒结构比较困难, 而采用第一性原理计算, 工作量又十分巨大, 因此采用原子尺度上的计算和模拟来研究小金属纳米颗粒在碳纳米管表面上的结构具有独特的优势. 本文采用分子动力学模拟的方法, 从原子尺度上模拟了随机分布在碳纳米管表面附近的金原子经过平衡和退火生成金纳米颗粒的过程, 并分析了金纳米颗粒的基本结构、能量以及它与碳纳米管的作用能. 结果发现小于 140 个金原子的金纳米颗粒具有完全不同于晶体金的原子结构.

2. 分子动力学模拟与势模型

分子动力学模拟是在原子、分子水平上求解多体问题的重要的计算机模拟手段, 通过求解所有粒子的牛顿运动方程, 可以模拟与原子运动路径相关的基本过程, 从而获得多粒子系统的动态特性. 由于基于经验势的分子动力学能够对包含成百上千甚至数百万分子组成的体系进行长时间模拟, 近年来被广泛用于研究纳米材料的结构、表面性质、热力学性

^{*} 湖南省教育厅重点项目(批准号 05A005)和长江学者奖励计划资助的课题.

[†] E-mail: lijun@xtu.edu.cn

质^[10-15]。

模拟碳纳米管表面附近金原子的行为涉及三种相互作用：C-C、Au-Au 和 C-Au。我们选用 Tersoff 势描述 C-C 相互作用，Tersoff 势被认为是一种能比较好地描述碳纳米管性质的作用势^[16-19]。选用 Tight Binding 势来描述 Au-Au 之间的相互作用^[20]。对于 C-Au 作用，选用 Lennard-Jones 势，其形式为 $E = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$ ($\epsilon = 0.01273$ eV, $\sigma = 0.29943$ nm)^[1]。我们采用软件 Materials Explorer 3.0 (Ultra Version) 进行分子动力学模拟。模拟计算过程中，运动方程的数值积分采用 5 阶 Gear 预测修正算法，温度控制采用速度标度方法，模拟步长为 1 fs，截断距离为 1 nm，采用周期性边界条件。

3. 计算模拟结果

我们首先构造初始结构，即将一定数量的金原子随机分布在 (5,5) 型碳纳米管中部的表面附近，做 3 ps 的松弛。为了得到附着在纳米管上的金颗粒，做如下处理：先在 1350 K 稳定一段时间 (5 ps)，使分布在纳米管表面附近的金原子结合成颗粒。我们发现，在高温下模拟一小段时间的好处有二：一是可以大大缩短金原子聚集成团形成颗粒的模拟时间；二是

使得颗粒中的金原子处于完全熔化状态，保证其在进一步的退火模拟中不会陷在局部的能量最小处。考虑到实验结果都是在室温下 (298 K) 获得，接下来将系统以一定的速率退火到室温 (298 K) 并在室温下模拟一段时间，以使其达到平衡状态。为了分析颗粒结构特征，最后在较短时间内将系统从 298 K 退火至 0 K。结果发现，金颗粒 Au_N (N 为颗粒中的金原子数) 在 Au_{130} — Au_{140} 之间发生了结构转变：从无序结构转变为面心立方结构。

3.1. Au_{15} — Au_{130}

系统达到平衡状态的退火时间和稳定时间取决于金颗粒的大小。 Au_{15} 从 1350 K 退火至 298 K 的时间为 2 ps。 Au_{20} 、 Au_{25} 的退火时间为 10 ps。而对 Au_{30} — Au_{130} ，退火时间为 40 ps。退火后将系统在 298 K 下模拟 5 ps—200 ps (其中 Au_{100} — Au_{130} 为 200 ps，其他为 5 ps)。最后再将系统从 298 K 退火至 0 K，退火时间为 50 ps。得到最终结构后，计算金颗粒的径向分布函数 $g(r)$ ，分析其结构。颗粒的一些典型结构和其相应的径向分布函数如图 1(a)—(d) 所示。从结构图上看， Au_{40} 、 Au_{60} 、 Au_{100} 和 Au_{130} 中金原子分布杂乱。它们的径向分布函数具有共同特点，即都存在一个位于 0.27 nm 处的尖锐的孤立峰和许多峰值远小于第

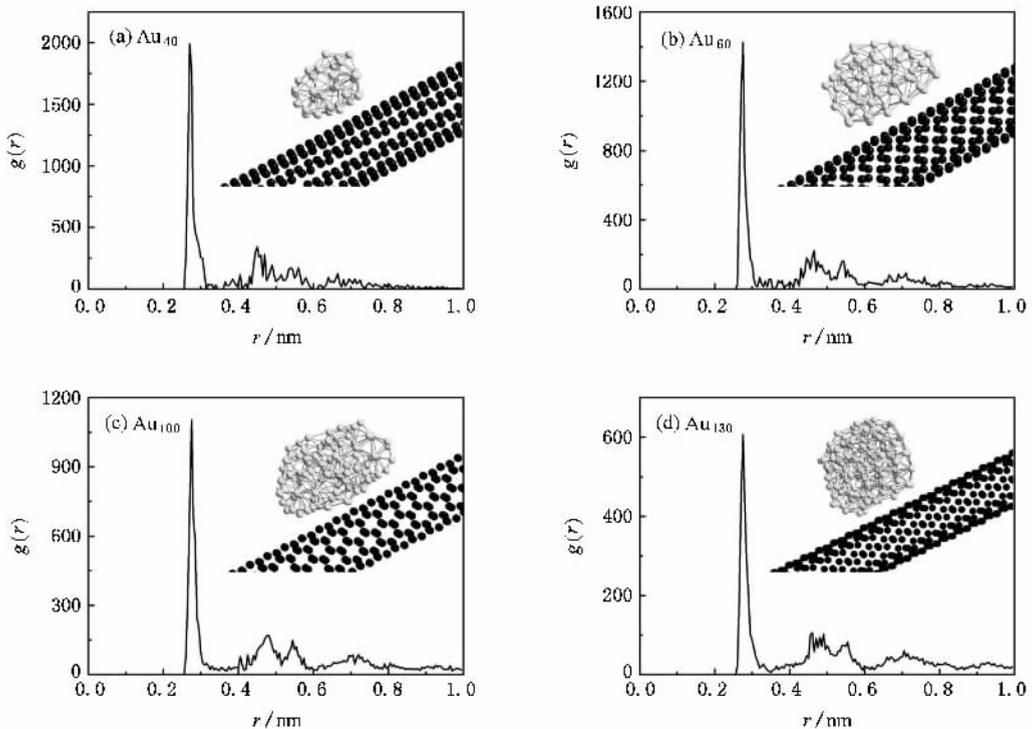


图 1 (5,5) 型碳纳米管上金纳米颗粒 Au_N 的结构与径向分布函数 $g(r)$

一峰并且分布平展的长程峰,表明颗粒没有形成有序结构.详细的计算和模拟发现,原子数在 20—130 范围内的金颗粒都呈现出如图 1 所示的无序结构特征.

3.2. Au_{140} — Au_{200}

系统经 40 ps 从 1350 K 退火至室温,再在室温下模拟 300 ps 以获得稳定结构,最后经过 50 ps 将系统退火至 0 K.我们发现所有颗粒出现有序的面心立方结构(fcc).典型结构如图 2(a)—(d)所示.对于 Au_{140} , Au_{150} 和 Au_{180} ,可以清楚地看到,径向分布函数的第一峰值位于 0.28 nm,第二峰值位于 0.395 nm,以后依次为 0.49 nm,0.535 nm 等,明显清晰,表现出很好的规则性.从颗粒的结构看,排列也是整齐有序的.从碳纳米管轴向看(图 2(a)),由于金原子和纳米管的相互作用, Au_{140} 颗粒底部出现明显的变形来适应纳米管的弯曲表面.金颗粒原子层的弯曲程度随金原子层的增加而逐渐变小.这一结果清楚地表明,正如连续介质模型所发现的那样,颗粒中存在由金属-碳纳米管相互作用和碳纳米管弯曲表面所致的严重的应变.

3.3. 颗粒能量

已有的研究表明^[22,23],在没有基底情况下的小

金纳米颗粒可能出现多种结构,如面心立方结构,正十二面体,正二十面体,无定型结构等,而在我们的研究中,由于金原子和纳米管相互作用的影响,附着于纳米管上的小金纳米颗粒只出现无序结构.为比较不同大小金纳米颗粒中金原子的结合情况,我们计算了 Au_{15} — Au_{200} 之间部分颗粒的单原子结合能 u ,如图 3 所示.曲线在 130—140 间有较明显的上升,这正是颗粒结构由无序转为有序的转折点.同时,金颗粒 Au_N 的结合能可以很好地拟合曲线 $u = A + B_1x + B_2x^2 + B_3x^3$,其中 $x = N^{-1/3}$, $A = 4.152$, $B_1 = -5.656$, $B_2 = 16.896$, $B_3 = -20.443$.这一关系表明小金纳米颗粒的单原子结合能随颗粒的尺寸变小而变小,具有和孤立金属纳米颗粒类似的性质^[20].

3.4. 颗粒-碳纳米管间相互作用能

我们研究了金颗粒与碳纳米管之间的相互作用能.两者的作用能随颗粒大小的变化如图 4 所示.金颗粒-纳米管相互作用能的大小基本上随颗粒尺寸的增大而增加,但当金颗粒的结构开始转化为 fcc 结构时,表现出较大的起伏.显然,如果颗粒和纳米管紧密结合,两者的相互作用能量将正比于面对纳米管的颗粒表面面积.对于 Au_N ,由于颗粒的线性尺

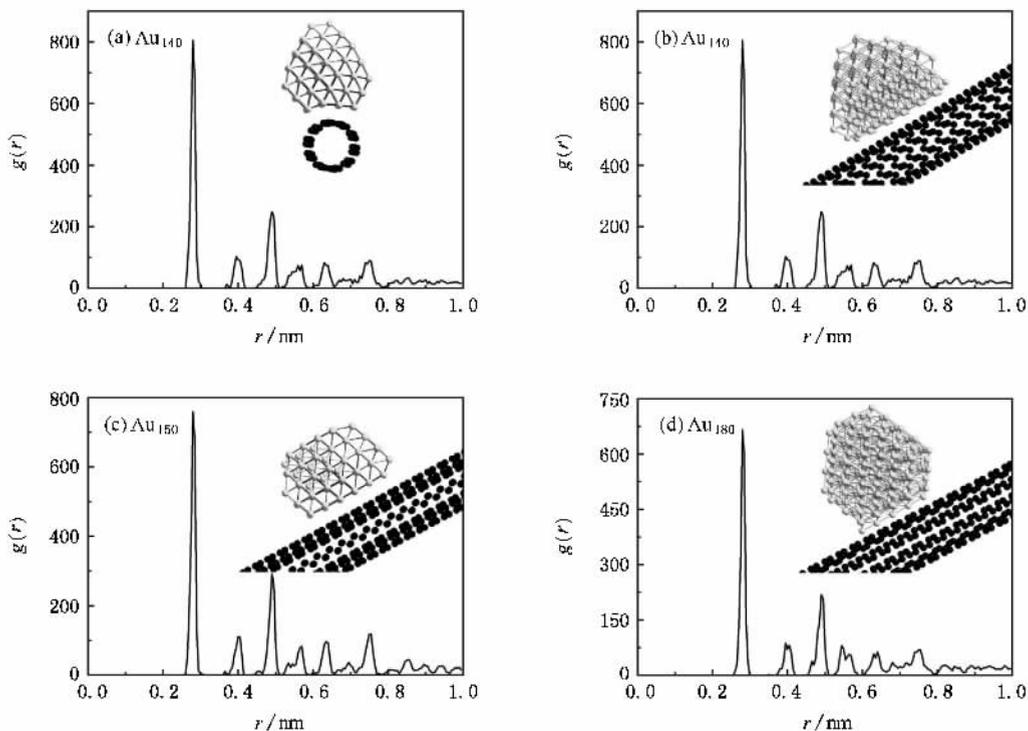


图 2 (5,5)型碳纳米管上金纳米颗粒 Au_N 的结构与径向分布函数 $g(r)$

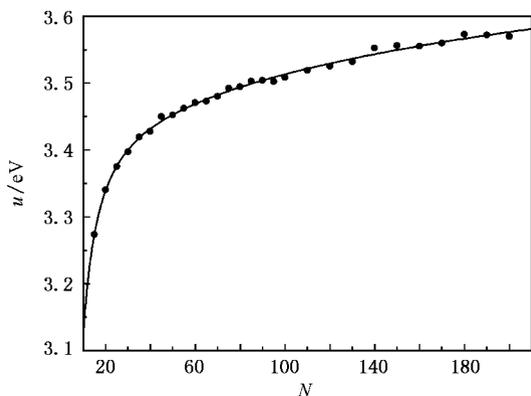


图3 金颗粒 Au_N 中单原子结合能随颗粒的大小变化 (实心点为计算数据,实线为拟合曲线)

度正比于 $N^{1/3}$, 其表面面积正比于 $N^{2/3}$. 因此, 我们预计紧密结合的金颗粒-纳米管体系的相互作用能正比于 $N^{2/3}$. 图4清楚地显示, 在 Au_{20} — Au_{200} 范围内, 颗粒-纳米管的相互作用能量的确可以很好地拟合成曲线 $e = aN^{2/3}$, 其中 e 为作用能, N 表示金原子数, $a = 0.1134$. 表明小金纳米颗粒和纳米管的相互作用能正比于面对纳米管的颗粒表面面积. 对于大于 Au_{100} 的颗粒, 作用能变化起伏大. 这一现象是可以理解的, 主要原因是具有 fcc 结构的较大金纳米颗粒具有不同大小的晶面 (见图2). 由于颗粒和纳米管的结合强弱正比于和纳米管相接触的颗粒表面面积, 不同的颗粒表面和纳米管接触将导致不同的相互作用能.

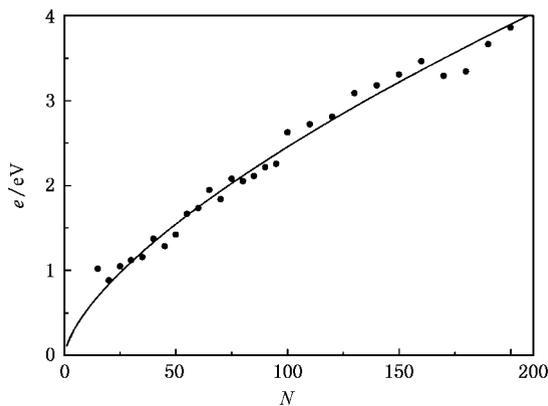


图4 金纳米颗粒 Au_N 与碳纳米管的作用能随颗粒大小的变化 (实心点为计算结果,实线为拟合曲线)

4. 结 论

本文采用分子动力学模拟方法在原子尺度上模拟了室温下金颗粒在碳纳米管上的形成过程, 并分析了这些金纳米颗粒的基本结构和结合能量. 研究表明, 由于金原子和纳米管之间的相互作用, 金原子在纳米管表面不会形成薄的二维膜状结构, 而是形成具有三维结构的岛状颗粒结构. 碳纳米管的弯曲表面对金颗粒的结构产生明显的影响. 不同于孤立金纳米颗粒的情形, 纳米管表面的金纳米颗粒 Au_N 随原子数目增加发生由无序结构到有序面心立方结构的转变. 转变点发生在 $130 < N < 140$. 金纳米颗粒中的结合能随 N 减小而减小, 并在转变点附近发生较为明显的变化. 我们还发现, 在小颗粒情况下 ($N < 100$), 金纳米颗粒与碳纳米管之间的作用能随 N 增大而增大, 且与面对碳纳米管的颗粒表面面积成正比, 表明小金纳米颗粒是和纳米管紧密结合的. 需要指出的是, 虽然分子动力学模拟结果验证了连续介质模型给出的岛状结构的基本结论, 但发现连续介质模型对处理小的金纳米颗粒 ($N < 130$) 是无效的, 因为小金纳米颗粒在碳纳米管表面不能形成和晶体金一样的面心立方结构.

对比碳纳米管上金纳米结构和硅纳米结构^[24, 25], 可以发现两者具有完全不同的特性. 当硅原子数目少于30时, 硅团簇 Si_N 随 N 的增加表现出从帐篷到球形再到实心颗粒的结构转变. 但金在纳米管上却总是保持实心颗粒的形状, 并和碳纳米管紧密接触. 另外, Si_N 在很大范围内 ($25 < N < 500$) 一直是无序结构, 而 Au_N 在 $N \geq 140$ 时即由无序结构转变为晶体结构. 我们认为, 导致这些差异的原因是 Si-C 作用远大于 Au-C 作用, 以及 Si-Si 键的方向性. 强的 Si-C 作用迫使 Si 团簇和碳纳米管接触并使 Si-Si 键偏离晶体状况下的方向, 从而使大 Si 颗粒也难以形成晶体结构. 由于 Au-Au 作用没有方向性并且 Au-C 作用较弱, 金颗粒可以通过增加原子层厚度来逐层释放应力, 从而较容易形成晶体结构. 这些原子尺度上的结构信息将对控制碳纳米管上不同类型纳米颗粒的生长具有指导意义.

- [1] Serp P , Corrias M , Kalck P 2003 *Appl. Catal. A* **253** 337
- [2] Ye X R , Lin Y H , Wang C M , Engelhard M H , Wang Y , Wai C M 2004 *J. Mater. Chem.* **14** 908
- [3] Choi H C , Shim M , Bangsaruntip S , Dai H J 2002 *J. Am. Chem. Soc.* **124** 9058
- [4] Yoshitake T , Shimakawa Y , Kuroshima S , Kimura H , Ichihashi T , Kubo Y , Kasuya D , Takahashi K , Kokai F , Yudasaka M , Iijima S 2002 *Physica B* **323** 124
- [5] Matsumoto T , Komatsu T , Arai K , Yamazaki T , Kijima M , Shimizu H , Takasawa Y , Nakamura J 2004 *Chem. Commun.* **7** 840
- [6] Kong J , Chapline M G , Dai H J 2001 *Adv. Mater.* **13** 1384
- [7] Xue B , Chen P , Hong Q , Lin J Y , Tan K L 2001 *J. Mater. Chem.* **11** 2378
- [8] Zhong J X , Stocks G M 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 133105
- [9] AuBuchon J F , Chen L H , Daraio C , Jin S 2006 *Nano. Lett.* **6** 324
- [10] Li G P , Zhang M L 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 2873 (in Chinese) [李公平、张梅玲 2005 物理学报 **54** 2873]
- [11] Liu W L , Zhang K W , Xiao H P , Meng L J , Li J , Stock G M , Zhong J X 2007 *Nanotechnology* **18** 215703
- [12] Chen K Y , Li Q C 1992 *Acta Phys. Sin.* **41** 1813 (in Chinese) [陈魁英、李庆春 1992 物理学报 **41** 1813]
- [13] Wang C Q , Jia Y , Ma B X , Wang S Y , Qin Z , Wang F , Wu K L , Li J X 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 4313 (in Chinese) [王昶清、贾瑜、马丙现、王松有、秦臻、王飞、武可乐、李新建 2005 物理学报 **54** 4313]
- [14] Luo C L , Zhou Y H , Zhang Y 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 54 (in Chinese) [罗成林、周延怀、张益 2000 物理学报 **49** 54]
- [15] Wu Z M , Wang X Q , Yang Y Y 2007 *Chin. Phys.* **6** 405
- [16] Tersoff J 1986 *Phys. Rev. Lett.* **56** 632
- [17] Ohira T , Ukai O , Noda M , Takeuchi Y , Murata M , Yoshida H 1996 *MRS Symp. Proc.* **408** 445
- [18] Tersoff J 1989 *Phys. Rev. B* **39** 5566
- [19] Roger S 1992 *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **67** 335
- [20] Cleri F , Rosato V 1993 *Phys. Rev. B* **48** 22
- [21] Luedtke W D , Landaman U 1999 *Phys. Rev. Lett.* **82** 3835
- [22] Wilson N T , Johnston R L 2000 *Eur. Phys. J. D* **12** 161
- [23] Michaelian K , Rendón N , Garzón I L 1999 *Phys. Rev. B* **60** 2000
- [24] Meng L J , Zhang K W , Zhong J X 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 1010 (in Chinese) [孟利军、张凯旺、钟建新 2007 物理学报 **56** 1010]
- [25] Meng L J , Zhang K W , Stocks G M , Zhong J X 2006 *J. Appl. Phys.* **100** 126107

Formation and structure transition of gold nanoparticles on surface of carbon nanotube *

Li Jun[†] Zhang Kai-Wang Meng Li-Jun Liu Wen-Liang Zhong Jian-Xin

(Faculty of Material and Photoelectronic Physics , Xiangtan University , Xiangtan 411105 , China)

(Received 2 April 2007 ; revised manuscript received 22 May 2007)

Abstract

Formation and structure of gold nanoparticles at room temperature on the surface of carbon nanotube have been studied by molecular dynamics simulation. It was shown that, different from isolated gold nanoparticles, a gold nanoparticle Au_N sitting on the surface of carbon nanotube undergoes a structural transition. Small gold nanoparticles with $N \leq 130$ have disordered structures while larger particles with $N \geq 140$ have the face centered cubic structure of bulk crystalline gold. The binding energy per atom of Au_N decreases as its size decreases. It was also shown that the strength of the interaction between a small gold nanoparticle and the carbon nanotube is proportional to their contact surface area, indicating a close contact between the two structures.

Keywords : gold nanoparticle , carbon nanotube , molecular dynamics simulation

PACC : 6146 , 7115Q , 8715H

* Project supported by Research Foundation of Education Bureau of Hunan Province (Grant No. 05A005) and the Cheung Kong Scholars Programme of China.

[†] E-mail : lijun@xtu.edu.cn.