

文章编号: 1000-324X(2003)06-1273-07

## 金属钴填充碳纳米管的微结构研究

马希骋<sup>1,2</sup>, 郑国斌<sup>3</sup>, 冯景伟<sup>3</sup>, 李凤照<sup>2</sup>, 温树林<sup>2</sup>

(1. 山东大学化学化工学院; 2. 山东大学材料科学与工程学院材料表征分析中心, 济南 250061; 3. 中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

**摘要:** 以 Co/ 硅胶为催化剂, 采用化学催化法制备了金属 Co 填充的碳纳米管, 并用高分辨透射电镜 (HRTEM), 微区电子衍射 (SAED) 及纳米束能谱分析 (EDS) 等现代手段对碳纳米管和填充物的形态和微结构进行了深入研究. 结果表明, 本实验采用的方法能获得大量的被金属 Co 填充的碳纳米管, 填充物为具有面心立方结构的  $\alpha$ -Co, 填充的  $\alpha$ -Co 经常出现孪晶. 本文还阐明了整个填充的微观过程并对生长机理进行了初步探讨.

**关键词:** 碳纳米管; 催化法; Co/ 硅胶; 微结构

**中图分类号:** TQ 127 **文献标识码:** A

### 1 引言

自 1991 年 Iijima<sup>[1]</sup> 首次用高分辨透射电镜发现碳纳米管 (CNTs) 以来, 碳纳米管及其相关材料便以其新颖的结构, 独特的性质及许多潜在的应用前景引起了科学界极大的关注, 其中用其它材料来填充碳纳米管一直是人们研究的热点之一<sup>[2~7]</sup>, 这不仅是因为将其它材料填充入碳纳米管后, 可以使得在一个封闭的环境中深入研究低维材料的性质成为可能, 同时将其材料填充入碳纳米管, 会赋予该种材料许多与宏观量时不同的奇特性能, 从而会引发许多新的用途. 如磁性金属粒子被广泛应用于磁数据记录材料, 静电复印的磁性调色剂、磁性墨水以及磁共振照片的对比介质等, 但该类粒子非常差的抗氧化性一直是目前限制其应用的一大障碍. 如果将该类粒子填充入碳纳米管, 则由于碳纳米管石墨层的保护作用, 可以防止其氧化, 同时由于石墨层将不同的磁性粒子彼此分开, 还可以避免由于磁性粒子相互过于靠近而引发的各种磁问题. 除此以外, 经碳纳米管包覆的磁性粒子, 其生物相容性和生物稳定性会大大提高, 从而在生物医学工程方面会有许多新的应用<sup>[8~10]</sup>.

迄今, 已能用多种方法来填充碳纳米管, 如基于碳纳米管毛吸作用的方法<sup>[11,12]</sup>, 电弧放电法<sup>[13]</sup>, 湿化学法<sup>[14~16]</sup>等, 不同的方法具有不同的特点, 获得的碳纳米管的形态也略有差异. 如基于毛吸作用的方法和湿化学法经常要涉及到两个步骤, 即首先将碳纳米管与强氧化剂作用使碳管开口, 然后将金属填充入碳管中, 因此得到的碳管多是开口的, 该法只能将具有低表面张力的物质填充入碳纳米管中; 以掺有 Fe, Co, Ni 等金属微粒的复合碳棒做阳极, 用电弧放电法也能将金属填充入碳纳米管中, 但电弧法往往需要非常高的温度, 并且获得的碳纳米管中被填充的碳管的比比例往往较低. 相比之下, 化学催化法是一种较理

收稿日期: 2002-10-08, 收到修改稿日期: 2002-01-13

作者简介: 马希骋 (1972-), 男, 博士研究生, 讲师. E-mail: maxch@sdu.edu.cn

想的获得填充碳纳米管的方法,它具有操作简单,成本低廉,反应温度较低,可大批量连续获得样品等优点.但是目前对该方法的研究远未深入,对反应过程的动力学、反应机理及填充物的确切结构等方面尚不十分清楚.本文以 Co/ 硅胶作催化剂,以苯为碳源气体,采用化学催化法制备了金属 Co 填充的碳纳米管,用高分辨透射电镜 (HRTEM),微区电子衍射 (SAED) 及纳米束能谱分析 (EDS) 等技术对碳纳米管及填充物的形态和结构进行了研究,并对其形成机理进行了讨论.

## 2 实验

金属填充碳纳米管的合成是在一个被水平放置在管式炉中的内径为 8cm, 长为 120cm 的石英管中进行的,该管式炉的温度可由计算机精确控制,以保证反应能在设计的温度下顺利进行.

催化剂的制备如下:将适量分析纯  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  溶于去离子水中,加入一定粒度的硅胶,并充分搅拌,缓慢加入 5wt% 的稀氨水使钴析出形成  $\text{Co}(\text{OH})_2$  的胶体,加热至  $80^\circ\text{C}$ ,并在该温度下将该混合物逐渐搅拌至接近无水,然后再将该混合物放入真空干燥器中,在  $140^\circ\text{C}$  过夜至充分干燥,待  $\text{Co}(\text{OH})_2$  分解为  $\text{CoO}$  后进行充分研磨,形成细小的粉末催化剂.

金属填充碳纳米管的制备过程如下:取上述制备的催化剂放入一瓷舟,并置于石英管中.以苯作为碳源气体,用氢气通过苯的蒸发器使苯汽化,由氢气流量来控制苯的蒸发量和流量,氦气作为稀释气体,其流量为 100-300L/h.反应温度控制在  $1100\sim 1200^\circ\text{C}$ .通气的时间约为 5-15min.催化剂无需预还原,催化剂的还原和碳纳米管的形成可同时进行.所生成的碳纳米管非常容易随着气流流动,在石英管的右边出口处加有收集装置,以丙酮来收集被气流吹出来的碳纳米管,所得碳纳米管分散在丙酮中,用超声波清洗器清洗约 1min,然后在  $60\sim 85^\circ\text{C}$  下烘干.

制得的样品用乙醇超声分散后,取其一滴溶液滴在覆有碳膜的铜网上,使用 Phillip Tecnai20U 高分辨透射电子显微镜对样品进行形貌像、晶格像及纳米束能谱分析.该仪器不但可以进行微区电子衍射,还配置纳米束 EDS 能谱 (nanoprobe) 和自动结晶学分析系统 (ACT).本研究使用的加速电压为 200kV.

## 3 实验结果与讨论

透射电镜观察发现,用本实验方法得到的碳纳米管纯度较高,无定形碳等杂质含量较少.典型的管子大都为直形,只有极少量有弯曲扭折,碳管的直径在  $20\sim 80\text{nm}$  之间,大部分碳纳米管被金属粒子填充,填充的部位多出现在碳纳米管的中间,有时也出现在碳纳米管的一端,或同时出现在一根管子的两端.填充物的形态多数为梨形,椭球形或长棒形,有少量的碳纳米管甚至被非常长的金属纳米线填充.这种形态与文献 [17] 中报道的用电弧放电法获得的钴填充碳纳米管的形态非常相似.图 1 是一根典型的被金属 Co 填充的碳纳米管的低倍透射电镜照片,由该照片可见,碳纳米管对金属粒子的包敷非常完整,而金属粒子在碳纳米管中的填充往往是不连续的,在碳纳米管管腔的不同位置分别填充有不同尺寸和形态的金属粒子,在某些位置,金属粒子的尺寸小些,而在另外一些位置,金属粒子可以相互连接成近百纳米长的纳米棒.

图 2 是一根典型的被金属 Co 填充的碳纳米管的高分辨电镜照片及相应位置的微区电子衍射花样 (图中右上角所示). 照片显示, 该碳纳米管的管壁石墨层数超过 30, 层与层之间

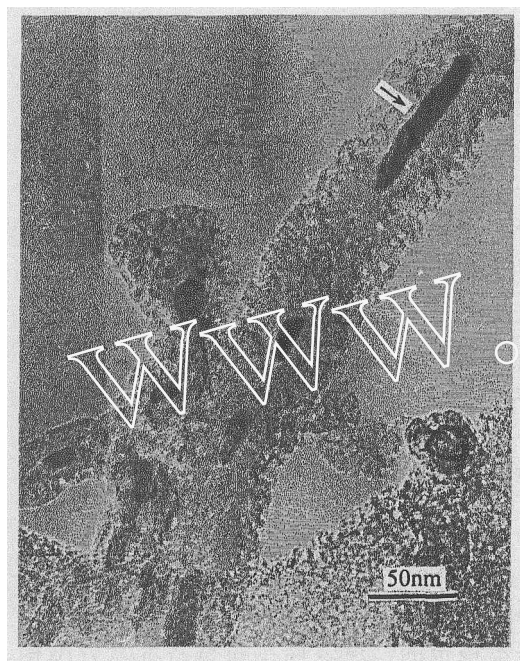


图 1 金属填充碳纳米管的低倍形貌

Fig. 1 TEM image at low-magnification of the metal-filled carbon nanotubes

Arrow points an encapsulated metal nanorod

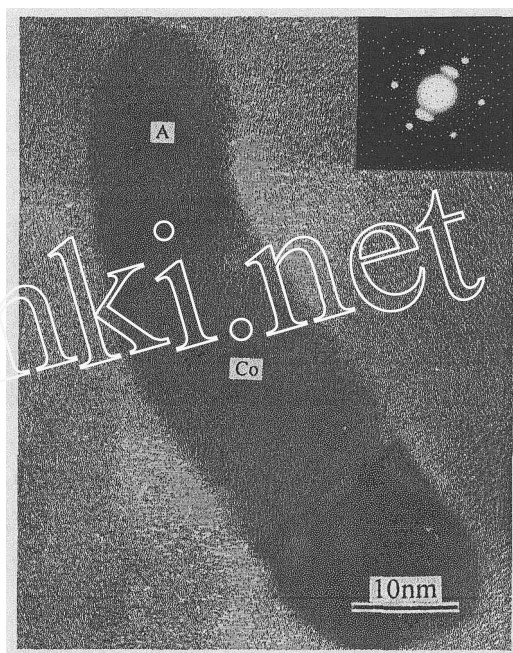


图 2 金属填充碳纳米管的高倍形貌及相应的微区电子衍射花样

Fig. 2 HRTEM of a metal-filled carbon nanotube and its corresponding SAED

The metal at position A exhibits two-dimensional lattice fringes

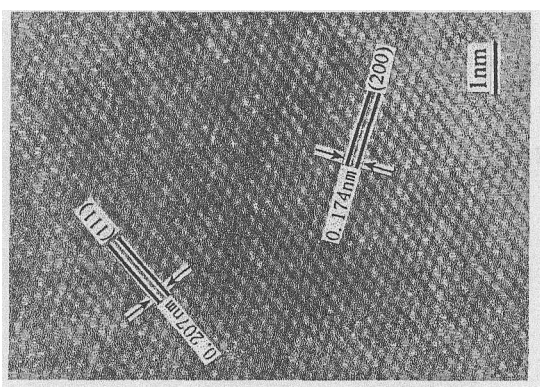


图 3 图 2 中 A 位置的进一步放大像

Fig. 3 An enlarged version of the position marked by "A" in Fig.2

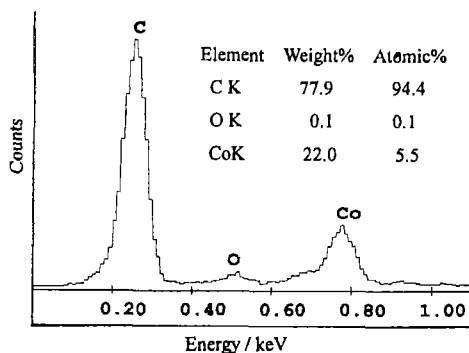


图 4 图 2 所示金属填充碳纳米管的纳米束能谱

Fig. 4 EDS of the metal-filled carbon nanotubes in Fig.2

的间隔约为 0.34nm, 这与 Iijima 的结果一致<sup>[1]</sup>. 该碳纳米管的内壁和被填充的金属粒子之间在原子尺度上是紧密连在一起的, 二者之间没有中间相, 碳纳米管的石墨层的延伸方向与

金属粒子的外表面是平行的,这说明在碳纳米管的生长过程中,被填充的粒子起到了催化剂的作用,碳纳米管的生长和形态要受被填充粒子的影响.在该照片中,被填充的金属粒子呈现出了非常清晰的二维晶格条纹,根据条纹的间距及夹角,我们可以很准确的确定被填充粒子的物相.图3是图2中A区域的进一步放大像,利用图中的标尺可以量得两个方向的晶格条纹的间距分别为0.207nm和0.174nm,两个方向之间的夹角为 $55^\circ$ ,这些数值分别与文献中报道的具有面心立方结构(fcc)的 $\alpha$ -Co的(111)和(200)面的晶格间距及其夹角相一致,文献中报道的具有面心立方结构 $\alpha$ -Co的(111)和(200)面的晶格间距分别为0.205nm和0.177nm.它们之间的夹角为 $54.7^\circ$ ,据此我们可以断定被填充的金属粒子是具有面心立方结构的 $\alpha$ -Co.这一结果还可以从相应的微区电子衍射花样和纳米束能谱分析(EDS)的结果得到验证.图2中右上角显示的是相应的微区电子衍射花样,该衍射花样清楚显示了 $\alpha$ -Co的(111)和(200)晶面的衍射斑点.图4是相应的纳米束能谱(EDS)的分析结果.该结果清楚显示了元素C,Co和少量O的存在,C来自于碳纳米管的石墨层,微量氧的存在表明在碳纳米管中可能尚存在微量的Co的氧化物.我们认为这可能是在碳纳米管的制备过程中,由于催化剂的还原不充分,而残留微量的CoO,在催化制备碳纳米管时也被包敷在一些管腔而造成的.该微量存在的CoO可能是以非晶态的形式存在,所以在电镜观察中,虽然我们曾尝试找到它们的晶格像,但始终没有发现.

在碳纳米管中主要填充的是金属Co,而不是Co的碳化物,这是我们事先预料到的,因为据报道在高于 $500^\circ\text{C}$ 时,Co的任何碳化物都是不稳定的,而我们的实验温度要高于 $1000^\circ\text{C}$ .然而非常有趣的是,常温下Co的fcc相是不稳定的,稳定存在的是密堆六方结构(hcp)相,Co的fcc相只有在高于 $450^\circ\text{C}$ 时才会稳定存在.在碳纳米管中填充的是Co的高温fcc相,而不是更稳定的hcp相,我们认为,这可能是因为在实验温度下,首先填充在碳纳米管中的是在该温度下较稳定的fcc相,随着反应的结束和温度的降低,高温fcc相要向hcp相转变,就需要足够的能量和空间,来调整其空间原子的排列,然而由于碳纳米管的石墨层紧紧地将被填充的金属粒子包敷着,使得这种晶型的转变没有足够的空间和能量,因此高温fcc相也就保留了下来.该相即使在常温下也仍然能够稳定存在.

在电镜观察过程中,我们还注意到,填充入碳纳米管的金属Co经常出现孪晶,如图5中箭头所示.孪晶的出现可能来自两个方面,一是在催化剂的还原过程中形成的,二是在碳纳米管的形成过程中形成的.一般认为在碳纳米管形核之初催化剂颗粒是液态,随着反应温度的降低及碳纳米管的形成,处于熔融状态的催化剂有个重结晶过程,在该过程中如果实验条件适合,就会形成孪晶.很多研究表明,孪晶的形成对材料某些物理性能的发挥常常是有益的.因此,进一步研究工艺条件和孪晶形成的关系,以便得到适宜数量的孪晶将具有非常重要的意义.

为了对金属填充碳纳米管的结构有更深入细致的理解,常常希望能观察到碳纳米管的截面形貌,也就是电子束和碳纳米管的管轴平行时的形貌.将超声振荡后的碳纳米管的溶液滴在铜网上后,碳纳米管的管轴方向在铜网上是散乱分布的,当进行电镜观察时,很有可能存在或多或少的碳纳米管,尤其是那些长径比稍小的碳纳米管,其管轴方向平行或接近平行于电子束的方向,因此通过倾斜样品杆,很可能观察到某些碳纳米管的截面形貌.碳纳米管的截面形貌和纳米粒子的形貌非常相似,在电镜观察中可以简单的通过倾斜样品杆或通过照片的衬度差别来区分它们<sup>[18]</sup>.在我们的电镜观察中,通过多次倾斜样品杆,我

们观察到了某些碳纳米管的截面形貌, 图 6 是其中的一例. 该照片显示, 碳纳米管的管壁石墨层数超过 30 层, 碳管中心较深的衬度表明了金属 Co 的存在, 另外该照片还显示, 在管中的 A 位置和 B 位置处衬度有明显的差别, A 位置要比 B 位置稍暗些, 这种差别从 A 到 B 是逐渐变化的. 据电镜的成像原理不难推测, A 位置的金属粒子要比 B 位置的厚些, 换言之, 该照片可能显示了被填充的金属粒子的生长过程, 即: 首先在 A 处形核, 然后朝 B 方向生长. 据照片显示的晶格条纹知道, AB 方向与  $\alpha$ -Co 的 (111) 面垂直. 这表明碳纳米管的形成及其填充几乎是同时形成的. 此外, 该照片还显示, 碳管的截面近乎三角形, 这与理想的圆柱模型有较大差别. 我们认为, 在碳纳米管的形成及其填充过程中, 碳纳米管的生长及被填充的金属粒子的生长是相互影响的, 一方面碳纳米管的包敷作用会使金属粒子沿管轴的方向拉长, 变成棒状或圆锥状, 另一方面, 由于金属晶体的生长总是优先沿着某一晶面进行, 其结果, 会在管截面方向上成长为多面体状, 由于碳纳米管的管壁总是紧紧得包敷着该成长中的晶体, 作为结果, 碳纳米管也被往外推成多面体状, 如图 6 所示.

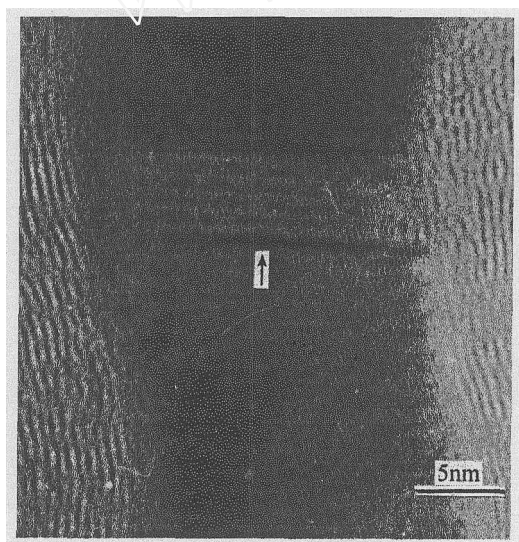


图 5 碳纳米管中  $\alpha$ -Co 的孪晶

Fig. 5 Microtwins inside the encapsulated  $\alpha$ -Co as indicated by the arrow

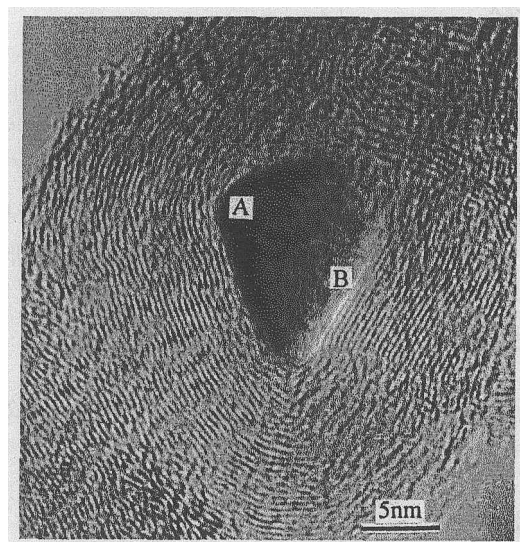


图 6 金属填充碳纳米管的截面形貌

Fig. 6 HRTEM image of a cross section of a metal-filled carbon nanotube

The contrast differences between position A and B indicate the metal at A is a little bit thicker than at B

人们对用化学催化法制备碳纳米管的过程中, 金属催化剂如 Fe, Co, Ni 等所起的作用, 已有所共识, 普遍认为, 金属催化剂不但为碳提供形核中心, 同时也是含碳气体分解的活性中心, 但具体到金属 Co 的催化行为, 及碳纳米管的填充机理尚不十分清楚. 据实验过程中我们观察到的一些现象提出了如下可能的机理. 首先在实验条件下, CoO 被  $H_2$  缓慢还原为金属 Co 颗粒, 一旦金属 Co 颗粒形成, 含碳气体便在其表面吸附, 接着分解成的碳原子通过其表面向其内部扩散, 溶解并与之形成固态溶液, 然后是溶解在颗粒内的过饱和碳原子在其表面析出, 便形成了碳纳米管. 随着碳原子不断在 Co 颗粒和已形成的碳管界面上析出, 碳纳米管便继续生长, 形成的碳纳米管趋向于紧紧地包裹着金属 Co 粒子以降低能量. 在碳纳米管生长的同时, CoO 也不断被还原成金属 Co, Co 颗粒也同时在长大, 如前所述,

碳纳米管的生长和 Co 颗粒的生长是相互影响的。众所周知, 纳米微晶的熔点与其粒径密切相关; 理论计算也已表明填充入碳纳米管中的金属粒子的熔点会大大降低<sup>[19]</sup>, 这些都说明在我们的实验温度下, 金属 Co 的超微细颗粒可能处于熔融的液态或半液态。此外据报道, 处于熔融状态的金属可以通过碳纳米管的毛吸作用进入碳纳米管的管腔中<sup>[20]</sup>。具体到我们的实验, 一旦碳纳米管生长到足够长, 部分熔融的金属 Co 就可能通过毛吸作用进入到碳纳米管中, 随着碳纳米管的不断生长, 会有越来越多的金属 Co 进入到碳管的管腔, 当温度降低时, 它们会在碳管的不同部位中重新结晶, 从而形成碳管中不连续的填充。至于碳纳米管中较长的金属纳米棒的形成则有两种可能, 一是碳纳米管形成后, 填充在管内的不同颗粒在较高的反应温度下相互烧结而形成纳米线; 二是在碳纳米管形成之前, 催化剂颗粒就已经相互烧结成纳米线, 然后碳原子在该纳米线中扩散, 溶解, 并在其周围析出形成碳纳米管。

#### 4 结论

以 Co/ 硅胶为催化剂, 苯为碳源气体, 利用化学催化法获得的碳纳米管纯度较高, 无定形碳等杂质含量较少, 其中大部分的碳纳米管被金属 Co 填充, 填充物的形态多为球形、梨形或长棒形, 碳纳米管的石墨层对填充物的包敷非常完整, 填充物在管腔内分布往往是不连续的。高分辨透射电镜及微区电子衍射和纳米束能谱分析表明, 填充物为具有 fcc 结构的  $\alpha$ -Co, 被填充的  $\alpha$ -Co 经常出现孪晶。研究表明, 碳纳米管的形成及其填充几乎是同时进行的, 二者相互影响, 部分催化剂微粒靠碳纳米管的毛吸作用下进入碳管的管腔中可能是形成不连续填充的原因之一。

致谢 山东大学材料分析与表征中心的伦宁、敖青在高分辨电镜的操作上给予了大力帮助, 在此一并表示感谢!

#### 参考文献

- [1] Iijima S. *Nature*, 1991, **354**: 56-58.
- [2] Seraphin S, Zhou D, Jiao J, et al. *Nature*, 1993, **362**: 503.
- [3] Ruoff R S, Lorents D C, Chan B, et al. *Science*, 1993, **259**: 346-348.
- [4] Setlur A A, Dai J Y, Lauerhaas J M, et al. *Carbon*, 1998, **36**: 721-723.
- [5] Meyer R R, Sloan J, Dunin-Borkowski R E, et al. *Science*, 2000, **298**: 1324-1326.
- [6] Koga K, Gao G T, Tanaka H, et al. *Nature*, 2001, **412**: 802-805.
- [7] Liu Z J, Che R, Xu Z, et al. *Synthetic Metals*, 2002, **128**: 191-195.
- [8] Bogdanov A A, Martin C, Weissleder R, et al. *Biochim. Biophys. Acta*. 1994, **1193**: 212.
- [9] Pauser S, Reszka R, Wagner S. *Anti-Cancer Drug*. 1997, **112**: 125.
- [10] Liu B H, Ding J, Zhong Z Y, et al. *Chem. Phys. Lett.*, 2002, **358**: 96-102.
- [11] Pederson M R, Broughton J Q. *Phys Rev Lett*, 1992, **69**: 2689-2692.
- [12] Ajayan P M, Iijima S. *Nature*, 1993, **361**: 333-334.
- [13] Loiseau A, Pascard H. *Chem Phys Lett*, 1996, **256**: 246-252.
- [14] Dujardin E, Ebbesen T W, Hiura H, et al. *Science*, 1994, **265**: 1850.
- [15] Kiang C H, Choi J S, Tran T T, et al. *J. Phys. Chem. B* 1999, **103**: 7449.

- [16] Sloan J, Novotny M C, Baily S R, *et al.* *Chem. Phys. Lett.*, 2000, **329**: 61.
- [17] Gurret-Piecourt C, Le Bouar Y, Loiseau A, *et al.* *Nature*, 1994, **372**: 761-765.
- [18] Bursill L A, Peng J, Fan X. *Phil. Mag. A*, 1995, **71**: 1161.
- [19] Jiang Q, Aya N, Shi F G. *Appl. Phys. A*, 1997, **64**: 627.
- [20] Bilariuk M, Howe J M. *Interface. Sci.*, 1998, **6**: 317.

## Micro-structural Features of Co-filled Carbon Nanotubes

MA Xi-Cheng<sup>1,2</sup>, ZHENG Guo-Bin<sup>3</sup>, FENG Jing-Wei<sup>3</sup>, LI Feng-Zhao<sup>2</sup>, WEN Shu-Lin<sup>3</sup>

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University, Jinan 250061, China; 2. School of Material Science and Engineering, Characterization and Analysis Center for Materials, Shandong University, Jinan 250061, China; 3. Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

**Abstract:** Cobalt-filled carbon nanotubes were prepared in situ in the decomposition of benzene over Co/silica-gel catalysts. Transmission electron microscopy (TEM) investigation showed that the products contained abundance of carbon nanotubes (CNTs) and most of them were filled with metallic nanoparticles or nanorods. High-resolution TEM (HRTEM), selected area electron diffraction (SAED) patterns and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) confirmed the presence of Co inside the nanotubes. The encapsulated Co was further identified as alpha-Co with fcc structure, which frequently consists of twinned boundaries. Based on the experimental results, a possible growth mechanism of the Co-filled nanotubes was proposed.

**Key words** carbon nanotubes; catalysis; Co/silica-gel; microstructure