

# 一种可能的单壁碳纳米管成核机制

罗成林, 蔡琳晖, 何向东

(南京师范大学物理科学与技术学院, 江苏 南京 210097)

[关键词] 单壁碳纳米管, 成核机制, 紧束缚分子动力学, 气液固体模型

[中图分类号] O 552 6 [文献标识码] A [文章编号] 1001-4616(2007) 01-0122-03

## 0 引言

单壁碳纳米管是当前科学研究的热点, 虽然单壁碳纳米管的制备技术已有很大的进展, 但人们对其生长机制却仍然了解甚少. 单壁碳纳米管可以用电弧放电 ( arc discharge)<sup>[1]</sup>, 激光熔融 ( laser ablation)<sup>[2]</sup> 和化学气相淀积 ( chemical vapour deposition)<sup>[3]</sup> 等方法产生, 与多壁碳纳米管制备方法最大的不同点在于单壁碳纳米管的形成必须使用催化剂. 过渡金属、稀土金属催化剂如 Fe, Ni, Co 以及它们的混合物在单壁碳纳米管形成过程中起关键作用. 不同方法制备的单壁碳纳米管在形态上非常相似, 表明不同方法制备的单壁碳纳米管实际上遵循一个共同的机制. Maiti 等人<sup>[4]</sup> 认为, 依赖于催化剂金属颗粒的尺寸, 有两种不同的单壁碳纳米管催化生长模式: (1) 在远大于碳管直径的几十纳米口径的金属颗粒表面上直接淀积生长大量的单壁管<sup>[5, 6]</sup>; (2) 如果金属颗粒与碳管直径 (约 1 nm) 相仿甚至略小, 则金属颗粒在管端运动以阻止管口封闭而使碳管生长. 这两种模式都需要预先形成一个单壁管核, 但它们本身并没有说明在各种制备技术的高温过程中, 初始的管核如何形成. 最近, Gavillet 等人<sup>[7]</sup> 采用 1964 年为了解释硅晶须生长而引入的气液固体模型<sup>[8]</sup> 的概念提出了一个金属催化剂作用机制. 该机制认为: “在单壁碳纳米管的合成过程中, 第一步是形成含碳的过饱和液态金属纳米颗粒, 此纳米颗粒的尺寸决定于温度梯度、气压等反应条件. 随着温度下降, 碳的溶解度减小, 因此碳原子开始积聚在颗粒表面. 在这一阶段, 尽管存在着形成石墨碳和岛状聚集碳的竞争, 那些岛状聚集碳原子最终将在金属颗粒表面生长成形如刺猬状的单壁碳纳米管.” 然而, 按照这样的过程, 我们并不认为是那些在颗粒表面的岛状碳原子直接形成了碳管而继续生长, 而是认为单壁碳纳米管有可能是颗粒表面析出的一层一层的石墨碳弯曲而成. 通过紧束缚分子动力学模拟, 表明通过石墨碳弯曲形成单壁碳纳米管的机制是有可能的.

## 1 模拟和讨论

我们采用紧束缚分子动力学方法模拟石墨层转化为单壁碳管的过程. 如图 1, 设想在过渡金属颗粒表面上已经产生一个双层的石墨碳网, 层间距离取为石墨平衡时的层间距 0.334 nm, 沿石墨网边一个方向为扶手型形状, 另一方向为锯齿型形状, 扶手型边长度为 2.982 nm, 锯齿型边长度为 1.230 nm, 共包含 280 个碳原子. 选择这个尺寸的原因是它约为金属颗粒口径的 10%, 从而在不规则颗粒的表面完全有可能产生这样尺寸的石墨层, 而更大尺寸的平坦的石墨层则很难在颗粒表面上形成.

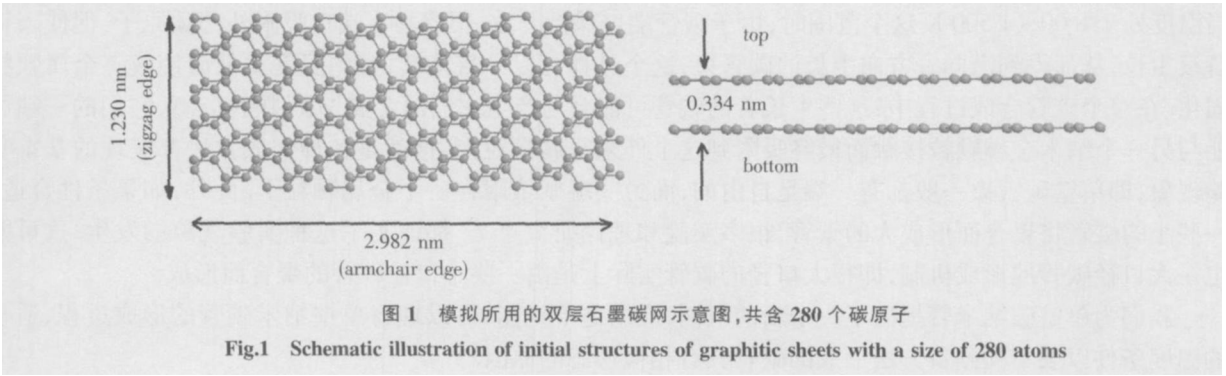
我们在温度为  $T = 500\text{ K}$ ,  $1000\text{ K}$ ,  $1500\text{ K}$ ,  $2000\text{ K}$ ,  $2500\text{ K}$  的情况下进行了模拟, 发现在以上所有温度, 两层石墨网首先沿扶手型边中的一边以类似于拉链的机制进行连接成键, 然后再沿另一扶手型边连接成键, 最终形成一个以 (10, 0) 单壁碳管为基本结构的碳管. 随着温度上升, 这种由石墨层网向管状结构的

收稿日期: 2006-11-28 修回日期: 2006-12-30

基金项目: 江苏省教育厅自然科学基金 (05KJB150055)、南京师范大学自然科学基金 (111080B142) 资助项目.

作者简介: 罗成林 (1963—), 教授, 博士生导师, 主要从事凝聚态物理的教学与研究. E-mail: clh@njnu.edu.cn

转化过程将进行得更快,整个过程可在 0.4 ps内完成.



尽管在 500K 的温度下双层石墨网也能转变成管状结构,但在碳管合成过程中,要形成含过饱和碳的金属颗粒,500 K 的温度可能太低了.此外,模拟结果显示,在 500 K 时,石墨网将转变成端口封闭的碳管.显然,500 K 不是合成单壁碳管的合适温度.实验表明,单壁碳管只能在 800~1500 K 范围内生长<sup>[9-11]</sup>,虽然,气液固体模型(VLS)已被较多研究者接受,也能解释一些实验现象,但该模型却不能解释单壁碳管只能在确定温度范围内生长的事实.这里,依据我们的计算结果可定性的解释这一现象.模拟结果表明,在 1000 K 时,石墨网转变成一端封闭、一端开口的碳管;在 1500 K 时,得到两端均是开口的碳管;而在 2000 K,2500 K 时,最终形成的则是两端封闭的碳管.人们已经确认,端口开放是碳管顺利生长的重要条件<sup>[12-14]</sup>,因此在碳管合成过程中,保持端口开放至关重要.而我们的模拟结果恰恰表明,只有在 1000~1500 K 温度时,由石墨网转变成的碳管维持着端口开放的状态.因此,依据模拟结果,我们猜测维持碳管生长的适当温度应是 1000~1500 K,这与实验观测符合.值得注意的是,依据我们其它的模拟结果,虽然一些更大的石墨网在更高的温度范围依然能形成端口开放的更大口径的碳管,但这种很大的石墨层显然不能在尺度只有数十纳米的金属颗粒上产生.据此,我们猜测那些很大口径的碳管并不是直接由石墨层转变而来.根据以上的讨论,结合 Gavillet 等人<sup>[7]</sup>的 VLS 模型的概念,我们提出一个新的机制来理解单壁碳纳米管的形成.

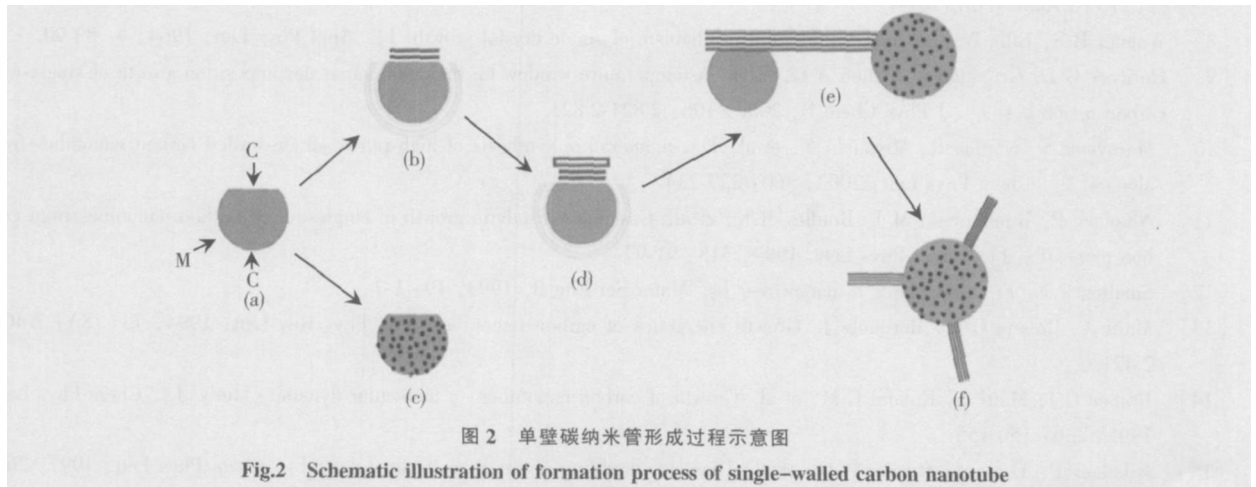


图 2 是我们提出机制的示意图,如 Gavillet 等人认为,碳管合成的第一步是形成含过饱和碳的液态纳米金属颗粒,这可以在颗粒表面通过分解和吸收富碳结构而实现.第二步开始于冷却过程,由于碳的溶解度降低,碳原子开始由颗粒内部向颗粒表面积聚,在这一阶段,颗粒表面的相对平坦区域析出的碳原子将形成石墨层(图 2b),而在其它区域则形成岛状非晶碳(图 2c).最可能的平衡结构是纳米颗粒被在相对平坦区域的石墨层和凸凹区域的非晶碳所包围.由于表面的不稳定性,在平坦区域将出现连续的层状碳原子生长过程,从而导致石墨碳层的形成,一旦产生双层的石墨碳,该双层碳网将卷曲形成一个单壁碳管核(图 2b~d),这个碳管成核过程完全类似于我们前面对双层石墨碳网转变成单壁碳管的模拟图像.碳管核形成后,它将通过在其端口吸附碳原子进一步生长.同时,通过层状生长过程,在平坦区域继续形成新的碳

层,进而产生新的单壁碳管核.这一阶段,将持续产生很多小口径的单壁碳管,且它们均沿同一方向排列.当温度处于 800~1500 K 这个范围时,由于碳管端口保持开放,很容易在端口吸附外部碳原子,促使碳管持续生长,从而得到沿同一方向生长的碳管束,这个过程可以一直持续,直到温度太低而使液态金属颗粒固化.在整个碳管合成过程中,这些生长着的碳管可能会与产生它们的金属“母”颗粒分离,它们的一端可能与另一个纳米金属颗粒接触而最终吸附到这个外来金属颗粒上,这就是各种合成方法都展现的基本实验现象,即单壁碳管束一般都有一端是自由的,而另一端则依附在一个金属颗粒上.此外,如果条件合适,一些小的碳管将聚合而形成大的碳管,很多实验和理论研究<sup>[15-17]</sup>都证实了这种实验现象的发生.这可能也是大口径碳管的形成机制,即很大口径的碳管实际上是由一些小口径碳管的聚合而形成.

我们为单壁碳纳米管提出了一个新的机制,应用这个机制,可以理解单壁纳米碳管的形成过程、适合的温度条件以及不同制备方法形成的碳管具有相似形态的原因.

### [参考文献]

- [1] Joumet C, Maser W K, Bemier P, et al. Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique[J]. *Nature*, 1997, 388: 756-758.
- [2] Thess A, Lee R, Nikolaev P, et al. Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes[J]. *Science*, 1996, 273(5274): 483-487.
- [3] Tans S J, Devoret M H, Dai H J, et al. Individual single-wall carbon nanotubes as quantum wires: quantum conductance of carbon nanotubes[J]. *Nature*, 1997, 386: 474-477.
- [4] Maiti A, Brabec C J, Bemholc J. Kinetics of metal-catalyzed growth of single-walled carbon nanotubes[J]. *Phys Rev B*, 1997, 55(10): R6097-R6100.
- [5] Zhou D, Seraphin S, Wang S. Single-walled carbon nanotubes growing radially from  $Y_2C_3$  particles[J]. *Appl Phys Lett*, 1994, 65: 1593-1596.
- [6] Saito Y, Okuda M, Fujimoto N, et al. Single-wall carbon nanotubes growing radially from Ni fine particles formed by arc evaporation[J]. *Jpn J Appl Phys*, 1994, 33: L526-L529.
- [7] Gavillet J, Loiseau A, Joumet C, et al. Root-growth mechanism for single-wall carbon nanotubes[J]. *Phys Rev Lett*, 2001, 87(27): 275504-1-275504-4.
- [8] Wagner R S, Ellis W C. Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal growth[J]. *Appl Phys Lett*, 1964, 4: 89-90.
- [9] Homyak G L, Grigorian L, Dillon A C, et al. A temperature window for chemical vapor decomposition growth of single-wall carbon nanotubes[J]. *J Phys Chem B*, 2002, 106: 2821-2825.
- [10] Manyase S, Kojima R, Miyauchi Y, et al. Low-temperature synthesis of high-purity single-walled carbon nanotubes from alcohol[J]. *Chem Phys Lett*, 2002, 360: 229-234.
- [11] Nikolaev P, Bronkowskij M J, Bradley R K, et al. Gas-phase catalytic growth of single-walled carbon nanotubes from carbon monoxide[J]. *Chem Phys Lett*, 1999, 313: 91-97.
- [12] Smalley R E. From dopyballs to nanowires[J]. *Mater Sci Eng B*, 1993, 19: 1-7.
- [13] Maiti A, Roland C M, Bemhole J. Growth energetics of carbon nanotubes[J]. *Phys Rev Lett*, 1994, 73(18): 2468-2471.
- [14] Brabec C J, Maiti A, Roland C M, et al. Growth of carbon nanotubes: a molecular dynamics study[J]. *Chem Phys Lett*, 1995, 236: 150-155.
- [15] Nikolaev P, Thess A, Rinzler A G, et al. Diameter doubling of single-wall nanotubes[J]. *Chem Phys Lett*, 1997, 266: 422-426.
- [16] Terrones M, Terrones H, Banhart F, et al. Coalescence of single-walled carbon nanotubes[J]. *Science*, 2000, 288(5469): 1226-1229.
- [17] Kawai T, Miyamoto Y, Sugino O, et al. General sum rule for chiral index of coalescing ultrathin nanotubes[J]. *Phys Rev Lett*, 2002, 89(8): 085901-1-085901-4.

[责任编辑: 丁 蓉]