

Growth Modes of Carbon Nanofibers Catalyzed by Nickel Nanoparticles on Silicon Template

Chun-cheng Hao^{1,2}, Xiao-jiao Li¹

¹College of Material Science and Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao, 266042, P.R. China

²State Key Laboratory of Electrical Insulation and Power Equipment, Xi'an Jiaotong University, Xi'an, 710049, P. R. China

Email: hao266042@163.com (Chun-cheng Hao)

Abstract: Nickel nanoparticles were deposited on monocrystalline silicon template by microwave heating method. These nanoparticles catalysed the growth of carbon fibers using acetylene as carbon source under hydrogen atmosphere. The reaction occurred in the tubular furnace. The pre-processing of silicon template was observed by high video microscope. The morphology of nickel nanoparticles and carbon fibers on silicon template were characterized by scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), and high-resolution transmission electron microscopy (HR-TEM).

Keywords: fibers; nickel nanoparticles; microwave heating; silicon template

硅基底上纳米镍粒子催化生长碳纤维的研究

郝春成^{1,2}, 李小娇¹

¹青岛科技大学, 材料科学与工程学院, 青岛, 中国, 266042

²西安交通大学, 电力设备电气绝缘国家重点实验室, 西安, 中国, 710049

Email: hao266042@163.com (郝春成)

摘要: 本文通过微波加热法, 在单晶硅基底上生长了镍纳米粒子, 并以镍纳米粒子为催化剂, 乙炔为碳源, 氢气为保护气, 在管式炉中制备了碳纤维。利用扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)及高分辨透射电子显微镜(HR-TEM)对碳纤维的形貌特征进行了分析表征。

关键词: 碳纤维; 镍纳米粒子; 微波加热; 硅基底

1 引言

纳米碳纤维大多通过催化热解烃类进行制备, 生成的产物形貌除直线型外, 还有螺旋型。为了高效率地生长纳米碳纤维, 催化剂一直是研究的热点。1991年, 日本电镜专家 S.Iijima^[1]发现了具有同轴空心圆筒结构的纳米碳管, Motojima^[2]利用工业乙炔作为碳源制备了螺旋状碳纤维。从此之后, 碳纤维和碳管所具有的特

基金项目: 国家自然科学基金项目(51077075); 山东省中青年科学家科研奖励基金项目(2007BS04003); 山东省教育厅科技发展计划项目(J07YA11-1); 电力设备电气绝缘国家重点实验室资助项目(EIPE10207)

殊机械、电磁、热学等性能引起了广大学者的研究兴趣。随着晶须状、分枝状、双向状、多向状、螺旋状等^[3-5]不同形貌碳纤维和碳管被成功的制备出, 与之相应得碳纤维和碳管的生长模式和机理也相继提出^[6-8]。早在70~80年代, 在研究碳纤维生长时, Baker等就对中空纳米碳纤维的生长机理进行了研究。目前研究者普遍认为纳米碳管的生长机理主要有两种模式: 开口生长模式和闭口生长模式, 也有研究者分别称他们为底部生长模式和顶部生长模式。

碳纳米纤维除了具有普通气相生长碳纤维的特性如低密度、高比模量、高比强度、高导电性等特性外,

还具有缺陷数量非常少、比表面积大、导电性能好、结构致密等优点，可望用于催化剂和催化剂载体、锂离子二次电池阳极材料、双电层电容器电极、高效吸附剂、分离剂、结构增强材料、场电子发射材料等。所有这些，都引起了人们对纳米碳纤维的研究工作的极大兴趣。

本文采用微波加热法，在硅基底上制备的纳米镍作为催化剂，通过催化裂解乙炔制备了纳米碳纤维。采用扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)和高分辨透射电子显微镜(HR-TEM)对碳纤维形貌进行观察，对其在硅基底上的生长机理进行研究与探讨。

2 实验部分

将处理好的硅片放入瓷舟中，并将瓷舟放入制备碳纤维的装置石英管中，将系统抽真空至 8Pa，再通入准备好的氢气、乙炔气体，随后开始加热；当温度升到 300 °C 时，再次将系统抽真空至 8Pa，然后通入准备好的乙炔气体，随后开始加热，直至加热到预设温度。当温度升到预设温度时，开始计时，保温 20min 后，切断电源；自然冷却后取出样品进行下一步检测分析。本论文实验过程采用 JEOL JSM-6700F 场发射扫描电子显微镜、JEM-2000EX 型透射电镜以及 JEOL JSM-2100 型高分辨电子显微镜进行测试。

3 结果与讨论

3.1 镍催化纤维形貌表征

图 1 是以 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为镍源，在硅基底上镀镍，在管式炉中加热到不同温度制备的纳米碳纤维 TEM 照片。

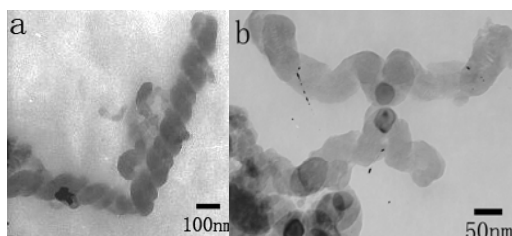


Figure 1 TEM micrograph of carbon nanofibers prepared at different temperature (a) 650 °C (b) 850 °C

图 1 不同制备温度的纳米碳纤维的透射电子显微照片 (a) 650 °C (b) 850 °C

图 1(a)为加热到 650°C 制备的纳米碳纤维，图(b)

为加热到 850°C 制备的纳米碳纤维。从图 1(a)、(b)可看出纳米碳纤维呈螺旋对称状生长，以一个纳米镍粒子为中心向两端对称生长出两个螺旋纳米碳纤维，这两根螺旋纤维的旋向总是相反的。即在同一个催化剂粒子上，具有两个相同的螺旋纤维，这两个螺旋纤维总是具有相同的螺旋数。图 1(a)中制备的纳米碳纤维，其直径约 100nm，螺距较小。图(b)中制备的纳米碳纤维，其直径约 75nm，螺距较大。催化剂粒子粒径约 30nm，呈球形。碳纤维制备温度升高，得到的纳米碳纤维的直径增大，螺旋对称生长的螺距变大。

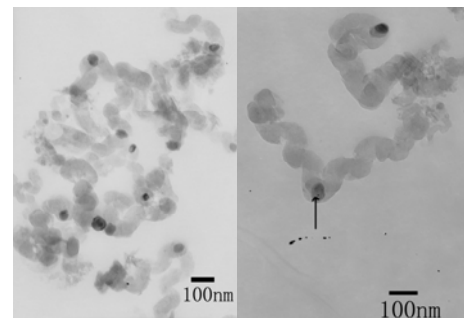


Figure 2 TEM micrograph of carbon nanofiber on silicon substrate
图 2 硅基底上纳米碳纤维的透射电子显微照片

图 2 是以 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为镍源在硅基底上镀镍，并用管式炉加热到 650 °C 保温 20 min，在镍催化剂上生长出纳米碳纤维的透射电子显微照片。由此图可看出，碳纤维是以镍粒子为中心对称生长的(图中箭头处为催化剂镍粒子)，其形状为螺旋状，直径约 80-100nm，与图 1 相比，螺距较大，长度较短。

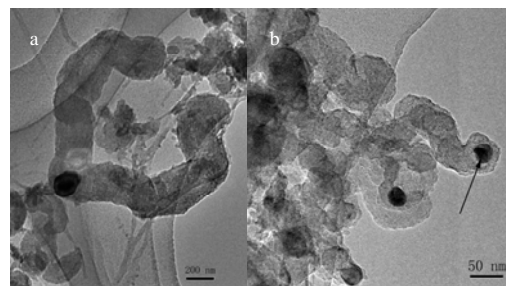


Figure 3 Low magnification HR-TEM micrographs of carbon nanofibers (a) symmetrical growth, (b) linear growth

图 3 纳米碳纤维低倍高分辨透射电子显微照片(a)对称生长(b)直线生长

3.2 硅基底上纳米碳纤维的 HR-TEM 分析

图 3 是以 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为镍源，在硅基底上镀镍，

在管式炉中加热到 650°C 制备的纳米碳纤维不同放大倍数的高分辨透射电子显微镜照片。从图 3(a)中可以看出以催化剂镍粒子为中心, 纳米碳纤维向外对称螺旋生长, 直径约 200nm。箭头处为催化剂粒子。镍催化剂粒子粒径约 80nm。图中也有部分直线型生长的纳米碳纤维, 直径比螺旋对称生长的碳纤维小, 仅有 50nm 左右。从图 3(b)中箭头处为镍催化剂粒子, 且催化剂粒子很小, 仅有 30nm 左右, 此处碳纤维以镍催化剂粒子为顶端, 对应图 3(a)中的直线型生长的纳米碳纤维。从图(a), (b)中可以看出硅基底上纳米碳纤维生长方式有螺旋对称型, 也有直线型, 螺旋对称生长的纳米碳纤维因催化剂粒子粒径较大而直径较大有 200nm, 直线型生长的纳米碳纤维因催化剂粒子粒径仅有 30nm 而直径较小约 50nm。

图 4 为图 3(a)中对称生长纳米碳纤维的高分辨透射电子显微镜照片。从图中可以清楚的看到碳和纳米镍的晶格相, 图中 A 点处为镍纳米粒子的晶格相, 其面间距 $d=0.1802\text{nm}$, 与面心立方晶体镍的标准 d 值 0.1770nm 相近, 对应(200)晶面, B 点外侧为碳纤维晶格相, 其面间距 $d=0.3578\text{nm}$, 对应面心立方 $C_{60}(400)$ 晶面。

图 5 为图 3(b)中直线生长纳米碳纤维的高分辨透射电子显微镜照片, 图中黑斑为镍催化剂粒子。从图中可以清楚的看到碳和纳米镍的晶格相, 图中方框内碳的晶格相的面间距 $d=0.4826\text{nm}$, 对应面心立方 $C_{60}(400)$ 晶面, 碳的面间距因晶格相不完整而比标准值 0.3565nm 较大。方框内颜色深处为镍的晶格相, 其面间距 $d=0.2088\text{nm}$, 与面心立方晶体镍的标准

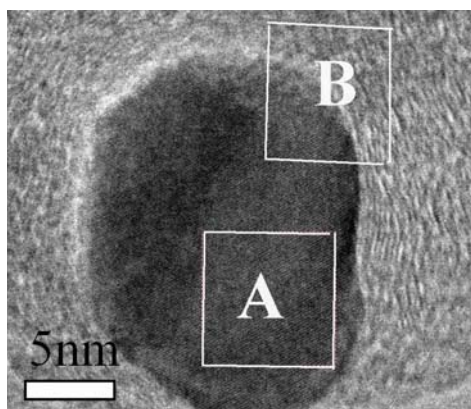


Figure 4 HR-TEM micrograph of symmetrical growth carbon nanofiber

图 4 对称生长纳米碳纤维的高分辨透射电子显微镜照片

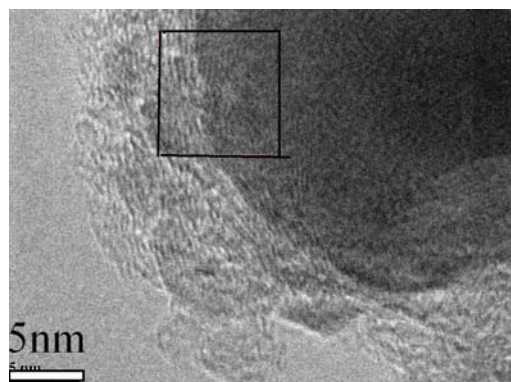


Figure 5 HR-TEM micrograph of linear growth carbon nanofibers

图 5 直线生长纳米碳纤维的高分辨透射电子显微镜照片

准 d 值 0.2041nm 相近对应面心立方镍的(111)晶面。这表明, 沿镍粒子(111)晶面生长的碳纤维为直线型生长。

4 结论

以硅基底上生长镍纳米粒子为催化剂, 制备的纳米碳纤维的生长方式部分为以催化剂粒子为中心向两端对称生长出两个螺旋纳米碳纤维, 这两根螺旋纤维的旋向总是相反的。即在同一个催化剂粒子上, 具有两个相同的螺旋纤维, 这两个螺旋纤维总是具有相同的螺旋数。螺旋对称生长时的催化剂粒子较大, 且随制备温度的增加其螺距变大。还有一部分碳纤维为直线型生长方式, 此时镍催化剂粒子的粒径较小, 在 20~30nm 之间。

5 致谢

作者在此感谢国家自然科学基金项目(51077075)、山东省中青年科学家科研奖励基金项目(2007BS04003)、山东省教育厅科技发展计划项目(J07YA11-1)以及电力设备电气绝缘国家重点实验室资助项目(EIPE10207)对本研究的资助。

References (参考文献)

- [1]Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon [J]. Nature, 1991, 354: 56.
- [2]Motojima S, Chen X Q. High-temperature heat treatment of carbon microcoils obtained by chemical vapor deposition process and their properties [J]. J Appl Phys, 1999, 85: 3919.
- [3]Motajima S, Kawaguchi M, Nozaki K. Preparation of coiled carbon fibers by catalytic pyrolysis of acetylene, and its morphology and extension characteristics [J]. Carbon, 1991, 29: 379
- [4]Motojima S, Asakura S, Kasemura T, Takeuchi S. Catalytic effects of metal carbides, oxides and Ni single crystal on the vapor growth of micro-coiled carbon fibers [J]. Carbon, 1995, 34: 289
- [5]Liyan Yu, Yong Qin, Lina Sui, Qian Zhang, Zuolin Cui. Two

- opposite growth modes of carbon nanofibers prepared by catalytic decomposition of acetylene at low temperature [J]. *J Mater Sci*, 2007, 43: 884
- [6]RTK Baker. Catalytic growth of carbon filament [J]. *Carbon*, 1989, 27: 315.
- [7]RTK Baker, RJ Waite. Formation of carbonaceous deposits from platinum-iron catalyzed decomposition of acetylene [J]. *J of Catalysis*, 1975, 37: 101.
- [8]Yongkui Wen, Zengmin Shen. Synthesis of regular coiled carbon nanotubes by Ni-catalyzed pyrolysis of acetylene and a growth mechanism analysis [J].*Carbon*, 2001, 39: 2369.