

研究快讯

高纯单壁纳米碳管大量制备的新方法和工艺条件^{*}

王 淼

(浙江大学物理系, 杭州 310027)

李振华

(浙江大学力学系, 杭州 310027)

(2000 年 6 月 11 日收到, 2000 年 9 月 24 日收到修改稿)

在单壁纳米碳管大量制备方面提出了新方法和工艺条件. 反复实验及电子显微镜分析表明, 利用该方法和工艺条件, 可以获得高产量、高纯度单壁纳米碳管. 单根给定长度的含有金属的复合石墨阳极与阴极成一定角度在高温氩电弧中放电数分钟, 即可获得 1.0g 以上含有 60% 左右的单壁纳米碳管的生成物. 这为高纯单壁纳米碳管的规模化生产奠定了基础.

关键词: 单壁纳米碳管, 电弧放电, 透射电子显微镜分析

PACC: 5280, 6146, 8110

近几年来, 随着纳米碳管^[1]及纳米材料研究的不断深入, 其广阔应用前景也不断地显现出来. 首先, 纳米碳管作为场发射电子源用作微型电子原件^[2], 微型齿轮^[3], 雷达波吸收材料等存在着巨大的潜力; 其次, 纳米碳管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, 达到其改善纳米碳管的强度、导电、光学、磁性等性能, 并可望成为光导材料、非线性光学材料、新型发光材料、软铁磁性材料、理想的分子载体等; 第三, 格林(Green)等已经将活性物植入到纳米碳管中, 预期有可能作为生物传感器, 有望攻克长期困扰人们的癌症, 使 Fullerene 化学在生物研究和药物合成方面的工业化成为可能^[4].

国内外对纳米碳管的研究已成为热点, 并不断取得科研成果. 例如: 中国科学院物理研究所在超长定向纳米碳管阵列的合成^[5]和清华大学在硅衬底上制备纳米碳管阵列^[6]已处于世界领先地位, 显示了纳米碳管在场发射平面和纳米器件方面的应用前景; 中国科学院金属研究所的研究人员, 在单壁纳米碳管储氢材料的研究中, 也获得了可喜成果^[7].

国内外科研人员在对单壁纳米碳管的各种物理结构等^[8]进行基础研究的同时, 仍在研究纳米碳管及纳米材料的制备和纯化等技术, 因为实现纳米碳管性能及应用研究的前提是大量制备出适合于研究用的高纯度单壁纳米碳管. 目前, 制备纳米碳管的方法已有几种, 但是, 利用电弧放电法制备出高纯度(60% 以上)、高产量(实验用小型设备的一次制备量可达 1g 以上)单壁纳米碳管的方法还未见报道. 因此, 研究高纯度单壁纳米碳管的大量制备技术仍具有重要的意义.

大量、高纯度单壁纳米碳管的制备设备同传统的电弧放电制备纳米碳管^[9, 10]的设备基本相同, 但实验方法和工艺条件有所不同. 首先, 放电用阳极采用含有金属 Y, Ni 的复合电极(金属 Y 1.0wt%, Ni 4.2wt% 比例均匀混合在石墨棒中); 其次, 使阴阳电极在同一侧成角度实施放电. 具体的制备工艺如下: 把复合电极作阳极, 与阴极同一侧放置, 并与阴极成一定角度. 在蒸发室进行真空排气后, 关闭真空阀, 通入 1333—26660 Pa 间所定压力的氩气. 接通电源后, 通过调整阴极与阳极之间的距离使之在此

^{*} 国家教育部留学回国人员基金(批准号 G59901)资助的课题.

低压气体中产生电弧放电,放电电流控制在 50—80A 之间,放电时间均在数分钟内完成.充分水冷后,在蒸发室内壁等处,可获得含有大量单壁纳米碳管的生成物.这种新的制备纳米碳管的方法,具有以下特点:首先,生成物呈黑色布状,均匀地分布在蒸发室内壁等处,可用刷子收集起来;其次,生成物的产率和纳米碳管的纯度高;第三,生成的纳米碳管均为单壁纳米碳管且呈束状;第四,制备大量单壁纳米碳管所需的时间很短.

把制备出的纳米碳管制成样品,通过透射电子显微镜(TEM)分析研究,其在新的制备方法和工艺条件下的形貌特征如图 1 和图 2 所示.图 1 所示的是氦气的压力为 13330 Pa、放电电流为 70A 时所得生成物的 TEM 照片(6×10^4 倍),可以看出有大量的单壁的纳米碳管生成,其中的黑色颗粒为金属催

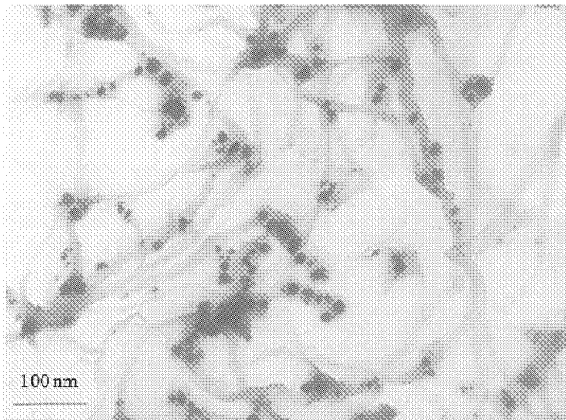


图 1 新方法制备出的大量单壁纳米碳管形貌

化剂.图 2 所示的是同条件下制备出的单壁的纳米碳管的高倍(10^5 倍)TEM 照片,从中可以看出碳管为空芯、单壁管.

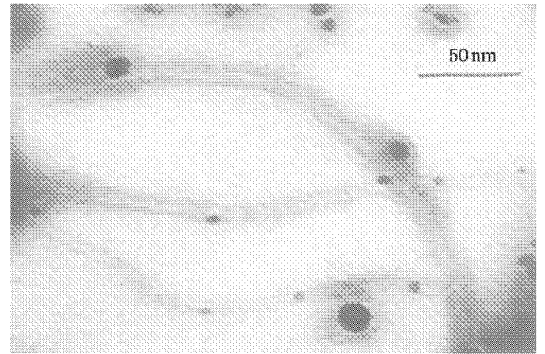


图 2 新方法制备出的单壁纳米碳管的高倍相

使用含有金属 Y、Ni 作为催化剂的复合电极,可以明显改善纳米碳管的形态和产率.通常的电弧放电是阴阳极呈直线型的端面间放电,含有多壁纳米碳管的生成物附着在阴极上,且产量小,而阴阳极同侧放置,并成一定角度后,阴阳极间的放电变为点与点间放电,生成物成片附着在蒸发室内壁等处,这样大幅度增加了单壁纳米碳管的产量.而且,在 Y、Ni 等金属催化剂作用下,单壁纳米碳管的生长速度加快,并生长出直径更小的单壁纳米碳管.通过反复实验,摸索出了能够制备出纯度高、产量大的单壁纳米碳管的工艺条件,即氦气的压力为 13330 Pa,阳极用含有金属 Y、Ni 的复合电极,阴极用高纯石墨电极,放电电流为 70A,阴阳电极的放电角度为 40° — 50° .

- [1] S. Iijima, *Nature*, **354**(1991), 56.
- [2] B. I. Yakobson, *Amer. Scient.*, **85**(1997), 324.
- [3] R. F. Service, *Science*, **281**(1998), 940.
- [4] W. G. Zhang, *Shanghai Chemical Industry*, **23**(1998), 26 [in Chinese] 张文根, *上海化工*, **23**(1998) 26.]
- [5] Z. W. Pan, S. S. Xie *et al.*, *Nature*, **394**(1998), 631.
- [6] S. S. Fan *et al.*, *Science*, **283**(1999), 512.
- [7] C. Liu, Y. Y. Fan, M. Liu, H. T. Cong, H. M. Cheng, *Science*, **286**(1999), 1127.
- [8] H. N. Li, Y. B. Xu *et al.*, *Acta Phys. Sin.*, **48**(1999), 273 (in Chinese) 李宏年等, *物理学报*, **48**(1999), 273.]
- [9] M. Wang, X. Zhao, M. Ohkohchi, Y. Ando, *Fullerene Sci. Tech.*, **4**(1996), 1072.
- [10] M. Wang *et al.*, *Acta Phys. Sin.*, **49**(2000), 1106 (in Chinese) 王 森等, *物理学报*, **49**(2000), 1106.]

A NEW METHOD TO FABRICATE LARGE AMOUNT OF SINGLE-WALLED CARBON NANOTUBES*

WANG MIAO

(*Department of Physics , Zhejiang University , Hangzhou 310027 , China*)

LI ZHEN-HUA

(*Department of Mechanics , Zhejiang University , Hangzhou 310027 , China*)

(Received 11 June 2000 ; revised manuscript received 24 September 2000)

ABSTRACT

A new method to prepare large amount of high purity single-walled carbon nanotubes is reported. In this method , a fixed - length metallic graphite anode is arranged at a given angle with the cathode , and then discharged for several minutes in high-temperature helium arc. By using this method , more than one-gram product containing about 60 percent single-walled carbon nanotubes can be obtained , which has been confirmed by the repetitive experiments and transmission electron microscopy (TEM) analysis.

Keywords : single-walled carbon nanotubes , arc-discharge , TEM

PACC : 5280 , 6146 , 8110

* Project supported by the Scientific Research Foundation of the State Education Ministry for Returned Overseas Chinese Scholars (Grant No. G59901).