

温控电弧放电法大量制备单壁碳纳米管*

赵廷凯 柳永宁

(西安交通大学金属材料强度国家重点实验室 西安 710049)

(2003 年 12 月 17 日收到 2004 年 2 月 23 日收到修改稿)

采用可以控制真空室温度的改进型直流电弧炉,在氮气和氩气(1:1)混合气氛下,使用 Co-Ni(1:1wt%)合金催化剂,通过控制温度等工艺条件,在容器内壁生成了大量单壁碳纳米管,尤其在阴极与阳极之间有大量的宏观网状薄膜.通过两步纯化方法:在 500℃空气中烘烤 30min;再用 37% 盐酸浸泡 72h,用去离子水过滤至中性烘干.经 SEM,HRTEM,XRD,Raman 观察分析,纯化后其纯度高(>95%),管径均匀(1.24—1.38nm).实验结果表明,温度强烈影响单壁碳纳米管的产量,不同温度下管子的纯度、产量都有差异,在温度为 600℃时,其纯度达到 70%,产量为 12g/h.

关键词:单壁碳纳米管,电弧法,温度影响

PACC:8120,3220F,3220R

1. 引 言

1993 年,Iijima 和 Bethune 等人制备出了单壁碳纳米管^[1,2].相对于多壁碳纳米管,单壁碳纳米管的管壁仅仅由一层石墨片组成,可以看作是将一层石墨片从原点(0,0)沿 *c* 轴卷曲闭合而成,直径主要分布在 0.4—3nm 之间.可用螺旋矢量 $C_h = (n, m)$ 唯一确定单壁碳纳米管的结构.(*n*, 0)单壁碳纳米管称为锯齿(zig-zag)型(*n*, *m*)单壁碳纳米管称为扶手椅(armchair)型(*n*, *m*; *n* ≠ *m*)单壁碳纳米管称为螺旋(chiral)型.由于单壁碳纳米管代表了一维纳米材料的性能,为研究纳米材料的微观特性提供了一个最简单的模型.因此,研究单壁碳纳米管具有很大的理论和实际价值.

目前,制备单壁碳纳米管的方法主要有三种,即电弧放电法^[3-6]、化学气相沉积法(CVD)法^[7-9]和激光蒸发法^[10,11],但主要的方法为电弧放电法和激光蒸发法.采用传统电弧放电法制备碳纳米管,存在的主要问题是产量小.为了提高产量,许多研究者做了大量的研究.如 Ando 等人^[5]通过对传统电弧放电法的改进,利用电弧等离子体喷射(arc plasma jet,简称 APJ)法,在容器底部制得棉絮状产物,其中含有

50% 的单壁碳纳米管,制备单壁碳纳米管的最高产量为 1.24g/min;Cheng 等人^[4]发明了半连续氢弧放电法,制备出了大量网状及薄膜状单壁碳纳米管,其最高产量可达 2g/h;Smalley 等人^[10]利用激光蒸发(HiP_{co})法制备出纯度为 70% 的单壁碳纳米管;Takizawa 等人^[12]用直径为 50mm、长为 300mm 的石英管,利用电弧放电法,研究了温度变化对制备单壁碳纳米管的影响,其产量小,碳管管径约为 1.38nm.由于该设备管径较小,起弧放电温度对管内的温度影响很大,很难说明环境温度对实际制备过程温度的影响.目前文献报道的电弧设备^[13-16]通常不控制真空室内的温度,蒸发出的碳原子在真空室壁上大部分不成管,因此产量较低.为此,研究电弧放电法在一定条件下大量制备高纯度单壁碳纳米管仍具有重要意义.

2. 实 验

本实验制备单壁碳纳米管的装置为自行设计能够控温的电弧炉^[17],其简图如图 1 所示.其真空容器的直径为 300mm,长为 400mm.该设备的关键特点是在炉内增加了加热装置,能控制炉内的温度,可以在不同温度(25—900℃)下进行电弧放电.容器内

* 陕西省科技计划项目(批准号 2003K07-G12)资助的课题.

阳极转盘可同时放置6根直径为 10mm(或 6mm)的石墨电极,阴极为直径为 16mm 的纯石墨电极,可以自动或手动调节移动速度.通过调节阴、阳极间距($\sim 2\text{mm}$)使之产生放电电弧,在容器内壁形成絮状沉积物,尤其在阴、阳极之间形成大量的网状薄膜物.调节阳极转盘直至 6 根石墨电极全部蒸发完毕,通常用时约 10min 可消耗一根 80mm 长阳极,获取沉积物 2g.取容器内各部分堆积物进行微观形貌分析.

炉内气氛为氩和氮气,压力为 $5.6 \times 10^4 \text{Pa}$,放电电流为 90A,放电时间约为 10min,催化剂为 Ni-Co (1:1wt%) 合金粉,与 98%(wt%) 的高纯石墨粉充分混合,充填在阳极直径为 10mm、长为 100mm 的石墨棒孔中(孔径为 6mm,长为 80mm).分析采用 XRD (RIGAKU D/MAX-2400),SEM (JEOL JEM-6700F),TEM (JEOL JEM-200CX),HRTEM (JEOL JEM-2010) 和 Raman (Nicolet company Raman 950, 波长 1064nm) 观察分析.

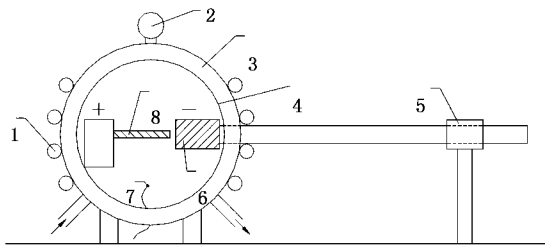


图1 温控电弧炉设备示意图 1 为水冷系统 2 为真空压力表, 3 为真空容器 4 为控温装置 5 为电极给进系统 6 为可移动阴极 7 为热电耦 8 为可转动阳极

3. 结果与讨论

图 2 为真空室内不控制温度状态,即起始电弧放电前真空室内为自然温度,随着电弧放电的进行,也伴有热的生成,真空室内的温度可以升至 100°C 左右.在炉壁上收集的主要产物是石墨片、碳纳米球等(见图中 *b* 处);单壁碳纳米管量非常少(见图中 *a* 处),仅约为 5%.

在本实验设定的相同条件下,温度分别在 300°C 、 400°C 、 500°C 、 600°C 和 700°C 时,把制备出的单壁碳纳米管制成样品,通过 TEM、SEM 分析研究.其在不同温度下的产量、纯度、管束直径等结果列于表 1. 300°C 和 600°C 的形貌 TEM 图如图 3 和图 4 所示.

表 1 温度对单壁碳纳米管的产量、纯度、管束直径的影响

温度 / $^\circ\text{C}$	单壁碳纳米管管束直径 /nm	纯度* /%	总产量 / (g/h)
300	10—40	~ 10	5.3
400	10—30	40	8
500	7—30	50	9.5
600	7—20	70	12
700	7—30	20	12.3

* 纯度值通过 TEM 观察 5 个样品的 4 个不同区域.

图 3 所示为 300°C 真空室内壁上沉积的产物,从照片可以看出有单壁碳纳米管生成,见图中 *a* 处,与文献 [18] 报道的单壁碳纳米管的形貌一致(详细的分析与证明见图 7—图 10),其中含有非晶碳纳米球等(见图中 *b*, *c* 处),单壁碳纳米管较少,都集结成束.图 4 所示 TEM 照片为 600°C 真空室内壁上沉积的产物,可以看出单壁碳纳米管束较均匀(见图中 *a* 处)除单壁碳纳米管束外,其余为石墨片、非晶碳、催化剂颗粒等(见图中 *b* 处),单壁碳纳米管束管径分布范围较小.

图 5 和图 6 给出真空室温度与单壁碳纳米管产量及管束平均直径的关系.随着环境温度的变化,其单壁碳纳米管产量、管束直径都发生相应的变化.从表 1 及图 5 和图 6 可以看出,单壁碳纳米管束在 600°C 时的产量和纯度都高,且在该温度下平均管径分布相对较小.综合考虑,我们选取 600°C 为最佳制备温度.

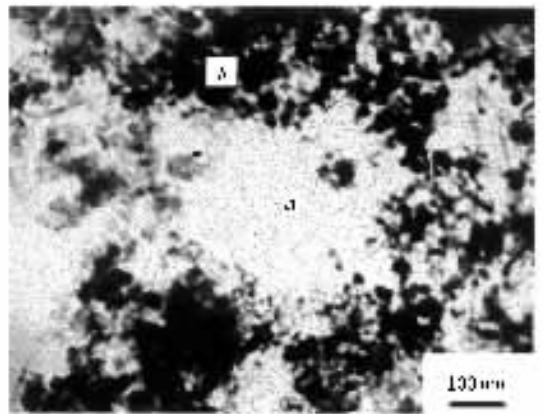


图 2 传统电弧放电法制备 SWNTs 的 TEM 图(温度为 25°C)

对 600°C 条件的单壁碳纳米管进行两步纯化:先在 500°C 空气中烘烤 30min,约有 30% 的重量损失,然后再用 37% 盐酸(分析纯)浸泡 72h,用去离子水冲洗多次后过滤至中性,最后在恒温干燥箱中恒

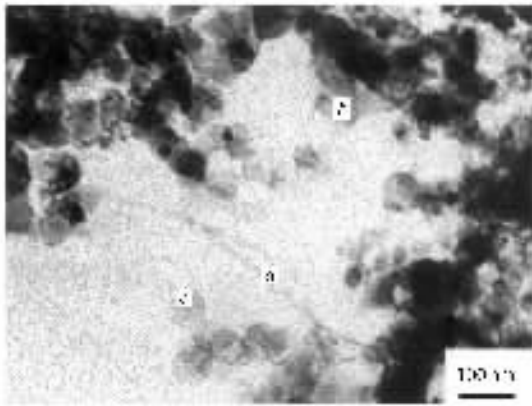


图 3 在容器内壁上 CNTs 的 TEM 图(温度为 300℃)

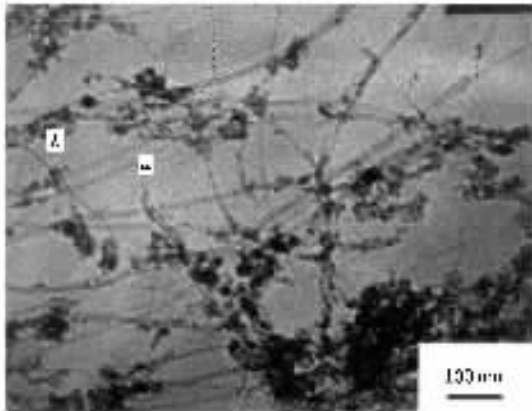


图 4 在容器内壁上 CNTs 的 TEM 图(温度为 600℃)

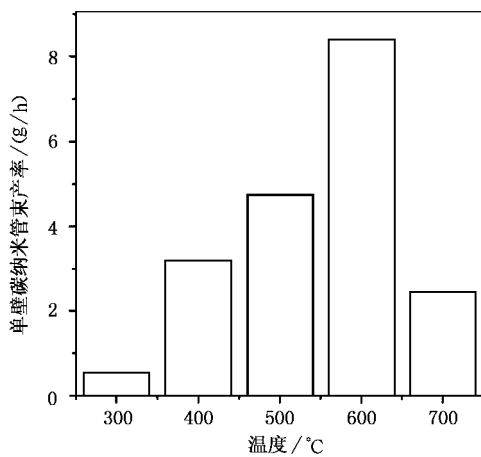


图 5 温度对单壁碳纳米管产率的影响

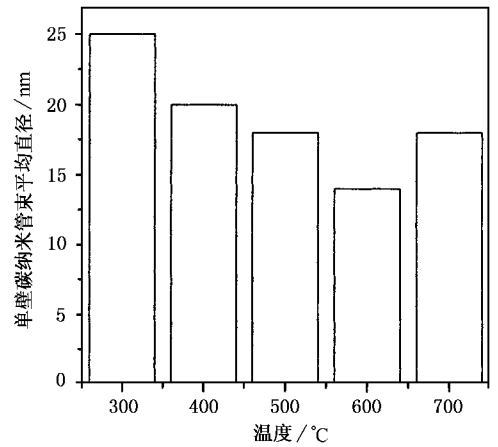


图 6 温度对单壁碳纳米管束平均直径的影响

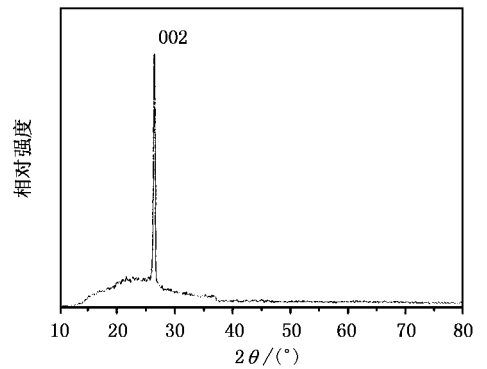


图 7 纯化后单壁碳纳米管的 XRD 谱图

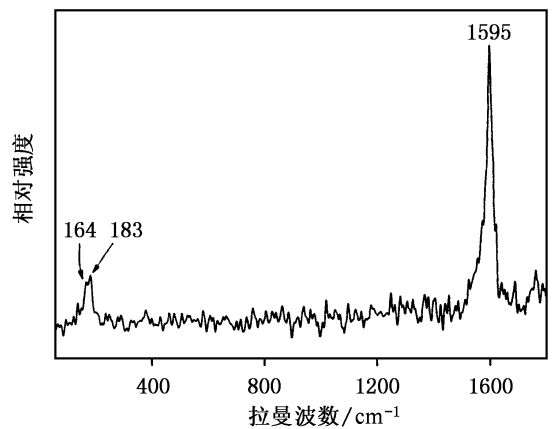


图 8 纯化后单壁碳纳米管的 Raman 谱图

温 120℃, 用时 30min 烘干. 纯化后的单壁碳纳米管宏观形貌为片状、质轻. 对纯化后单壁碳纳米管束进行表征, 其 XRD 谱图、Raman 谱图、SEM 和 HRTEM

图分别如图 7—图 10 所示. 从图 7 可以看出, 在 2θ 角为 26.26° (002 面) 处有一强峰 (而石墨的 (002) 峰值为 26.3°) 表明该单壁碳纳米管束具有很好的石墨晶化程度和一致的直径分布, 其晶体结构为完美

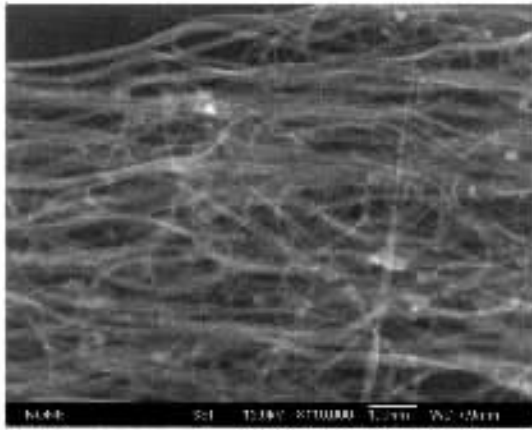


图 9 纯化后单壁碳纳米管的 SEM 图

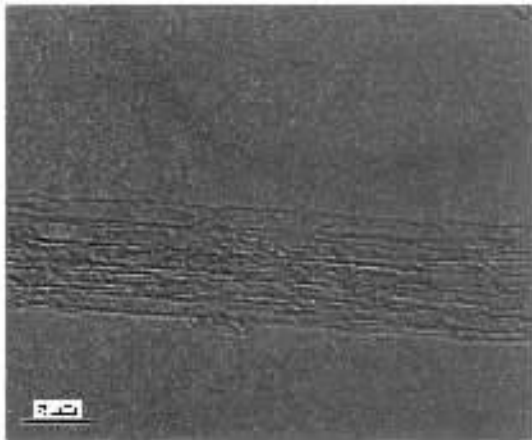


图 10 单壁碳纳米管的 HRTEM 图

的二维六边形.图 8 Raman 谱图表明,在径向呼吸模(RBM)处的峰值明显,有 164 和 183cm^{-1} 两处,根据 $d = 223.75/\omega_r$,其中 ω_r 为径向呼吸模频率^[20],分别对应的两种单壁碳纳米管管径为 1.38 和 1.24nm ,而波数在 $1000\text{—}1600\text{cm}^{-1}$ 段,其 G 峰(1595cm^{-1}

处)很强,且 D 峰(缺陷峰)很弱,进一步说明该单壁碳纳米管管径均匀、很纯、质量高,几乎没有太多的缺陷.图 9 的 SEM 图说明纯化后的单壁碳纳米管束纯度很高,其管束相互缠绕,管径分布均匀,与图 7 和图 8 的结果一致.通过 HRTEM 观察(见图 10),发现单壁碳纳米管的含量很高,几乎没有复壁碳纳米管,仅有极少量的非晶碳,其纯度可达 95% 以上,其结果与上述表征一致.

以上结果表明,电弧炉内温度对真空炉内壁的沉积物有较大的影响,这一现象目前尚未见到报道^[12~15].实验证明,温度对单壁碳纳米管的产量及纯度都有不同程度的影响.根据单壁碳纳米管一般生成机理^[20~22],我们认为,当温度改变时,主要是对单壁碳纳米管生长速率影响较大.随着温度的升高,温度预热催化剂颗粒的作用加强,缩短了催化剂活性起活的时间,提高了催化剂的活性,使碳原子 C_n ($n > 6$)与催化剂作用的数量增加,并使扩散加快,致使单壁碳纳米管的形成加快;但当环境温度达到一定程度后(本实验为 600°C)再继续升温,可能反而使催化剂的活性降低,或热降解部分单壁碳纳米管^[13],致使单壁碳纳米管的产量下降.

4. 结 论

采用温控电弧炉,在氮气和氦气(1:1)混合气氛下,使用 Co-Ni(1:1wt%)合金催化剂,通过控制温度等工艺条件,在容器内壁生成了大量单壁碳纳米管.实验结果表明,温度强烈影响单壁碳纳米管的产量,不同温度下管子的纯度、产量都有差异;温度为 600°C 时,其纯度达到 70% ,产量为 12g/h ;纯化后其纯度可达 95% ,管径为 $1.24\text{—}1.38\text{nm}$.

[1] Iijima S and Ichihashi T 1993 *Nature* **363** 603[2] Bethune D S *et al* 1993 *Nature* **363** 605[3] Journet C *et al* 1997 *Nature* **388** 756[4] Liu C *et al* 1999 *Carbon* **37** 1865[5] Ando Y *et al* 2000 *Chem. Phys. Lett.* **323** 580[6] Wang M and Li Z H 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 790 [in Chinese] 王森、李振华 2001 物理学报 **50** 790][7] Cheng H M *et al* 1998 *Appl. Phys. Lett.* **72** 3282[8] Nikolaev P *et al* 1999 *Chem. Phys. Lett.* **313** 91[9] Maruyama S *et al* 2002 *Chem. Phys. Lett.* **360** 229[10] Thess A *et al* 1996 *Science* **273** 483[11] Zhang H Y *et al* 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 444 [in Chinese] 张海燕等 2002 物理学报 **51** 444][12] Takizawa M *et al* 1999 *Chem. Phys. Lett.* **302** 146[13] Dresselhaus M S, Dresselhaus G and Avouris P 2001 *Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties and Applications* (Berlin Heidelberg Springer)[14] Harris P J F 1999 *Carbon Nanotubes and Related Structures: New Materials for the Twenty-First Century* (London: Cambridge University Press)

- [15] Cheng H M 2002 *Carbon Nanotubes : Synthesis , Microstructure , Properties and Applications*(Beijing : Chemical Industry Press [in Chinese] 成会明 2002 纳米碳管制备、结构、物性及应用(北京 : 化学工业出版社)]
- [16] Zhu H W , Wu D H and Xu C L 2003 *Carbon Nanotubes*(Beijing : Mechanics Industry Press [in Chinese] 朱宏伟、吴德海、徐才录 2003 碳纳米管(北京 : 机械工业出版社)]
- [17] Liu Y N and Song X L 2002 *An Electric Arc Furnace for Producing Carbon Nanotubes*(Patent No. 01240373.3 [in Chinese] 柳永宁、宋小龙 2002 纳米碳管电弧发生炉(专利号 01240373.3)]
- [18] Zhang Y *et al* 2000 *Carbon* **38** 2055
- [19] Bae J C *et al* 2002 *Carbon* **40** 2905
- [20] Smalley R E 1993 *Mater . Sci . Eng . B* **19** 1
- [21] Iijima S , Ichihashi T and Ando Y 1992 *Nature* **356** 776
- [22] Iijima S 1993 *Mater . Sci . Eng . B* **19** 172

Large scale synthesis of single-walled carbon nanotubes by an arc-discharge method at controlled temperatures^{*}

Zhao Ting-Kai Liu Yong-Ning

(State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials , Xi ' an Jiaotong University , Xi ' an 710049 , China)

(Received 17 December 2003 ; revised manuscript received 23 February 2004)

Abstract

Large amounts of single-wall carbon nanotubes(SWNTs) deposited on all the wall of the chamber have been obtained in helium and nitrogen mixed atmosphere using Co-Ni alloy catalyst with a modified arc furnace which can control the temperature during arcing process. Additionally , there are many web-like deposition products located between the cathode and anode. By two-step purification the as-grown SWNT was heated in air at 500°C for 30min , then soaked in 37% hydrochloric acid for 72h and filtered with deionized water. Microanalysis was carried out by Transmission electron microscopy(TEM) , high-resolution TEM and Raman spectroscopy. The results obtained indicate that the purified SWNTs have high purity(higher than 95%) and uniform diameter (from 1.24 to 1.38nm). This experiment indicates that the temperature strongly affects the production of SWNT ; the production and purity of SWNT increase with temperature. When the temperature is 600°C , the purity is about 70% and the production of SWNT is 12g/h.

Keywords : single-wall carbon nanotubes , arc-discharge , temperatures effect

PACC : 8120 , 3220F , 3220R

* Project supported by the Science Foundation of Shaanxi Province , China(Grant No. 2003K07-G12).