

高效循环电弧放电法制备大量单壁纳米碳管的研究^{*}

王新庆^{1)†} 王 森^{1)†} 李振华³⁾ 刘子阳⁴⁾

¹⁾ 浙江大学物理系, 杭州 310027)

²⁾ 浙江大学微系统研究与开发中心, 杭州 310027)

³⁾ 浙江大学力学系, 杭州 310027)

⁴⁾ 浙江大学化学系, 杭州 310027)

(2003 年 7 月 18 日收到, 2003 年 9 月 24 日收到修改稿)

介绍一种利用电弧放电法高效率制备大量单壁纳米碳管的新方法. 以钨代替传统的石墨棒作为放电阴极, 采取循环式往返放电法. 同时利用高分辨透射电子显微镜及拉曼光谱对制备的单壁纳米碳管进行了观察、表征. 实验证明: 以钨为阴极的循环电弧放电法可以初步实现单壁纳米碳管的高效率、大批量生产.

关键词: 单壁纳米碳管, 钨电极, 拉曼光谱

PACC: 5280, 6148, 8110

1. 引 言

自从单壁纳米碳管被 Iijima^[1]发现以来, 以其非常优异而独特的电学、力学和填充特性, 成为科学家关注和研究的热点^[2,3], 使其在场发射、显微镜探针、化学传感器、场效应三极管以及纳米电子器件等方面都有非常广泛的应用前景^[4-9]. 若将单壁纳米碳管两端的“帽子”用化学方法打开, 就可以对单壁纳米碳管进行填充(如储锂^[10]), 同时也可以对碳管的端部引入具有活性的官能团^[11,12], 可使纳米碳管具有奇特的物理化学性能(例如光学、电磁学等). 随着对单壁纳米碳管研究的不断深入及扩展, 对单壁纳米碳管的产量及结构的要求就变得更为苛刻, 如何高效率地得到结构完美的单壁纳米碳管则成为研究的重点.

目前常用的制备单壁纳米碳管的方法包括电弧放电法^[2,3]、激光蒸发石墨法^[13]以及化学气相沉积法^[14]. 与化学气相沉积法相比, 前两种方法制备的单壁纳米碳管的结构比较完美, 使其有望在电学及纳米电子器件方面得到广泛应用. 目前利用电弧放电法制备单壁纳米碳管时, 不可避免地会在阴极产生大量的堆积物, 使单壁纳米碳管的产量和纯度都有大幅下降. 虽然成角度放电^[2,3]以及减小阴极面

积^[15]可以在一定程度上减少阴极的堆积物, 但不能从根本上解决这个问题. 为此, 本文采用钨代替传统的石墨棒作为阴极, 使堆积物比较整齐地堆积在钨电极上, 然后调换阴阳极, 使放电过程不断地反复进行, 直至阳极消耗完毕. 实验中以 70A 为放电电流, 在 26600 Pa 的氩保护下, 得到大量含有 55%—65% 左右单壁纳米碳管的烟炱. 通过高分辨透射电子显微镜及拉曼光谱的观察、分析, 可以证明利用此方法可以高效率、大批量制备单壁纳米碳管.

2. 实验过程

实验中采用与传统电弧法制备单壁纳米碳管基本相同的设备^[2,3], 用钨电极代替传统的石墨棒作为阴极, 以均匀含有、镍(含量分别为 1 at%, 4.2 at%)的高纯石墨棒为阳极, 直径为 6mm, 长度为 20cm(约为 11g), 在放电过程中不断调换阴阳极. 具体的实验条件如下: 充分排气后, 充入 26600 Pa 的氩作为放电的保护气, 接通电源, 调节阴阳极的间距在 1—2mm, 使放电电流稳定在 70A; 调换放电的阴阳电极, 使放电反方向进行. 如此循环下去, 直至石墨阳极消耗殆尽. 充分水冷后, 可以在容器壁上得到很厚的类似布状的烟炱(约为 10g). 取少量的烟炱制成样品, 利用透射电子显微镜(JEM-1200EX)及拉

^{*} 国家自然科学基金(批准号: 60271009)及浙江省自然科学基金(批准号: 501109)资助的课题.

[†] E-mail: miaowang@css.zju.edu.cn

曼光谱(由 532 nm 激光激发)对制备的单壁纳米碳管进行表征。

3. 实验结果与讨论

实验中的关键因素是控制工艺条件,使放电过程产生的阴极堆积物能够整齐有序地堆积在钨电极上面,这样可以保证放电过程可以不断反复地进行下去。在放电过程中,可以明显看到类丝状的粉尘大量飘散在容器中,同时在钨阴极上产生比较整齐的沉积物,且直径略小于放电阳极的直径。这样不断地调换阴阳极,可以保证整个电极完全消耗,极大地提高了阳极的利用率(可达 90% 以上)。

图 1 为在 70A 电流下 26600 Pa 的氦保护下制备

的单壁纳米碳管的透射电子显微镜照片。其中图 1 (a)为单壁纳米碳管的透射电子显微镜照片,从图中可以观察到样品中含有很多单壁纳米碳管,也包含少量的黑色金属催化剂颗粒。同时由于范德瓦尔斯力的作用,使单壁纳米碳管通常呈束状存在。图 1 (b)为在同等条件下制备出的单壁纳米碳管的高分辨透射电子显微镜照片,与图 1(a)相比,可明显看出单壁纳米碳管呈束状存在,但在单壁纳米碳管外壁包裹了一层很薄的无定形碳,同时也可以看到制备的单壁纳米碳管确实为中空的结构。另外,与激光蒸发石墨法^[13]的单壁纳米碳管相比,本文制备的单壁纳米碳管与它们具有相同的结构,而产量比较高。

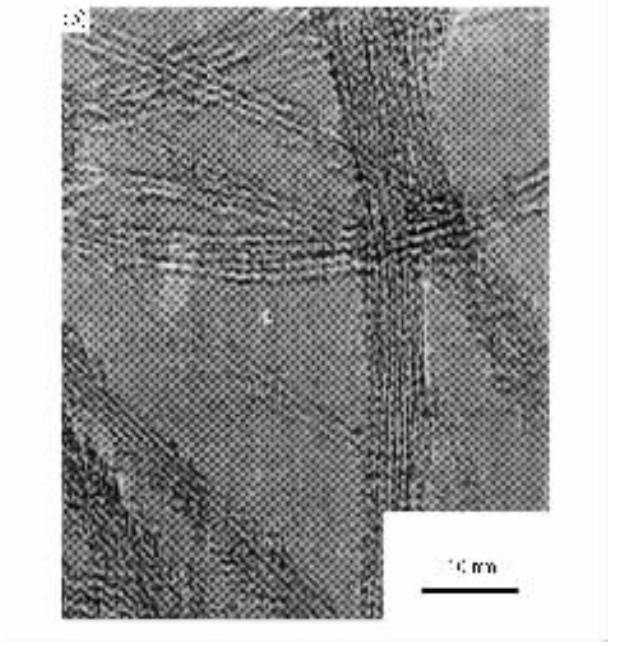
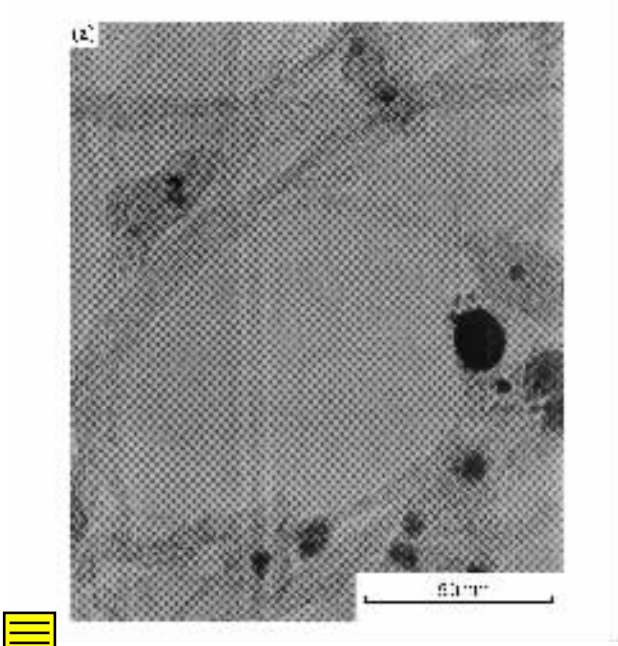


图 1 单壁纳米碳管的透射电子显微镜图

图 2 为制备的单壁纳米碳管的拉曼光谱(由 532 nm 激光激发)图,其中内插图显示为低频区 100—500 cm^{-1} 的拉曼光谱。图 2 代表单壁纳米碳管的拉曼光谱特征峰出现在 1583 cm^{-1} 左右,其对应类石墨结构的 E_{2g} 能级,而在 1336 cm^{-1} 左右的峰则是无定形碳的 sp^2 杂化峰。通过单壁纳米碳管和无定形碳的特征峰强度的对比(140000:3000),可以明显看出,本文制备的单壁纳米碳管只含有少量无定形碳,具有较高的纯度。这与透射电子显微镜照片分析的结构相符合,只在单壁纳米碳管外壁很薄的一层中含有少量无定形碳。另外,在 1583 cm^{-1} 特征峰的左侧

有一个“肩膀”(1560 cm^{-1}),这也是用电弧放电法制备的单壁纳米碳管的一个特有的峰值。在拉曼光谱低频区可观测到单壁纳米碳管呼吸振动模(见内插图),该振动模的峰值可以直接反应出单壁纳米碳管的直径 $d = 237.5/\omega$ (ω 为低频区特征峰的频率),通过计算可知在 186 cm^{-1} 对应的单壁纳米碳管的直径在 1.28 nm 左右,这与以往用相同催化剂制备的单壁纳米碳管^[3]的直径略减小。

4. 实验结论

以钨为阴极,调换阴阳极采取循环电弧放电可

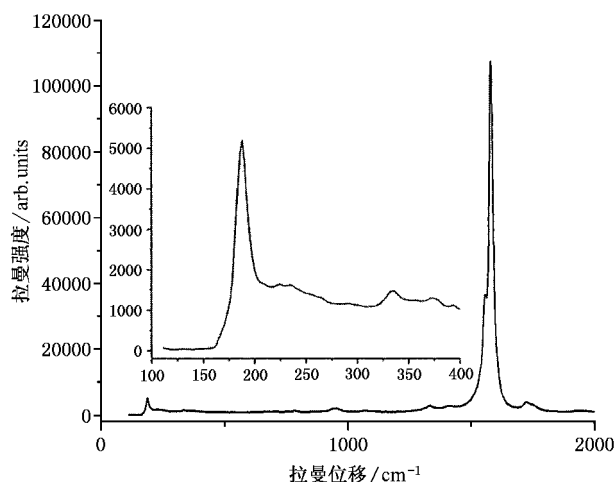


图 2 单壁纳米碳管的拉曼光谱图

极大地提高阳极的利用率,可以大批量高效率制备单壁纳米碳管.在 70A 电流下,以 26600Pa 的氦为保护气体,可以得到大量的含有 55%—65% 左右单壁纳米碳管的类布状烟贫.通过透射电子显微镜及拉曼光谱的观察、表征,可以表明该方法制备的单壁纳米碳管与以往的单壁纳米碳管具有相同结构,只是半径略变小,但在产量上有很大提高.

- [1] Iijima S and Ichihashi T 1993 *Nature* **363** 603
- [2] 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]
- [3] Li Z H *et al* 2002 *Chin. Phys. Lett.* **19** 91
- [4] Yahachi S and Sashiro U 2000 *Carbon* **38** 169
- [5] Stanislaus S W *et al* 1998 *Nature* **394** 52
- [6] Kong J *et al* 2000 *Science* **287** 622
- [7] Wang M *et al* 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 1106 (in Chinese) [王森等 2000 物理学报 **49** 1106]

- [8] Tans S J , Verschuere A R M and Dekker C 1998 *Nature* **393** 49
- [9] Liu H , Dong J M and Wan X G 2003 *Chin. Phys.* **12** 542
- [10] Shimoda H *et al* 2002 *Phys. Rev. Lett.* **88** 15502
- [11] Chen J *et al* 1998 *Science* **282** 95
- [12] Hamon M A *et al* 1999 *Adv. Mater.* **11** 834
- [13] Thess A *et al* 1996 *Science* **273** 483
- [14] Shigeo M *et al* 2002 *Chem. Phys. Lett.* **360** 229
- [15] Shi Z J *et al* 1999 *Carbon* **37** 1449

The study on the efficient method for producing large amount of single-walled carbon nanotubes with recirculated arc discharge^{*}

Wang Xin-Qing^{1 2)} Wang Miao^{1 2)} Li Zhen-Hua³⁾ Liu Zi-Yang⁴⁾

¹⁾(Department of Physics , Zhejiang University , Hangzhou 310027 , China)

²⁾(Micro System Center for Research and Development , Zhejiang University , Hangzhou 310027 , China)

³⁾(Department of Mechanics , Zhejiang University , Hangzhou 310027 , China)

⁴⁾(Department of Chemistry , Zhejiang University , Hangzhou 310027 , China)

(Received 18 July 2003 ; revised manuscript received 24 September 2003)

Abstract

By using Y-Ni-C composite rod as cathode , large amount of single-walled carbon nanotubes was produced by an improved arc discharge method , in which a tungsten rod was used as an electrode and the electrodes were exchanged after each discharge . The raw soot was characterized by high resolution electron microscope and Raman spectrum , and the results show that this is an efficient way to produce large amount of single-walled carbon nanotubes .

Keywords : single-walled carbon nanotubes , tungsten rod , Raman spectrum

PACC : 5280 , 6148 , 8110

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China(Grant No. 60271009) , and the Natural Science Foundation of Zhejiang Province , China(Grant No. 501109) .