

高压退火对碳纳米管微结构转变的影响^{*}

张 明¹⁾²⁾ 贺端威²⁾ 许应凡²⁾ 王文魁²⁾ 梁 吉¹⁾ 魏炳庆¹⁾ 吴德海¹⁾

1)(清华大学机械工程系, 北京 100084)

2)(中国科学院物理研究所, 北京 100080)

(1997 年 7 月 7 日收到; 1997 年 8 月 6 日收到修改稿)

利用高分辨电子显微镜研究了在高压退火条件下碳纳米管的微结构变化规律, 发现在 5.5 GPa 下, 770 ℃ 退火后即发生了明显的结构改变; 在 950 ℃ 退火 25 min 后发现形成了类碳纳米洋葱和纳米碳条带结构. 碳纳米管转变成类碳纳米洋葱可以分成几个步骤, 首先碳纳米管破裂, 然后形成碳纳米球, 最后形成类碳纳米洋葱结构. 讨论了高压和退火温度对碳纳米管结构变化的影响.

PACC: 6146; 6250

1 引 言

长期以来, 金刚石和石墨结构被认为是碳元素的两种晶态结构形式, 但在 80 年代末, 发现了一些纳米尺寸的新型碳材料(C₆₀、碳纳米管、碳纳米洋葱等). 由于这些新型碳材料具有一些独特的物理化学性质, 并且它们在纳米复合材料和电子器件方面具有潜在应用前景, 近期人们对它们产生了极大的研究兴趣^[1-9]. 我们知道, C₆₀、碳纳米管、石墨和金刚石是准零维、一维、二维和三维的绝缘体、半导体和(或)半金属态. 如果我们能详细地了解它们的结构转变规律, 将使这些碳材料在实际应用方面得到充分的利用. 最近, 为了研究 C₆₀ 的笼结构的稳定性和结构变化并发现新结构, 有大量的文章报道了高压下 C₆₀ 的相变行为^[10-13], 发现虽然在室温条件下 C₆₀ 的笼结构在 20 GPa 压力以下是稳定的^[14], 但在一定的压力和温度下由聚合作用导致了一些新相的形成, 并且发现在 4.8 GPa, 850 ℃ 条件下, C₆₀ 的笼结构破裂并形成了非晶相. 非常有意义的是在文献[15]中发现, 碳纳米洋葱在 700 ℃ 和电子辐照同时作用下, 其核心部分形成了金刚石, 并且外层石墨片间距比内层的大, Banhart 等^[15]认为在这种情况下碳纳米洋葱本身作为微观压力容器使核心处产生高压导致了金刚石的形成. 据我们了解, 到目前为止还没有关于碳纳米管高压稳定性和结构转变方面的详细报道. 事实上研究碳纳米管在高压下的热稳定性和结构转变是非常有意义的, 它可为探索新结构碳材料及碳纳米管在纳米复合材料上的应用等方面打下基础.

本文利用高分辨电子显微镜研究了在 5.5 GPa 静水压下 650—950 ℃ 退火后碳纳米管的结构变化规律, 分析了碳纳米管结构发生转变的过程以及高压对碳纳米管结构转变的影响.

^{*} 中国博士后科学基金资助的课题.

2 实验方法

经过近几年在碳纳米管制备上的研究,目前已发展了多种制备碳纳米管的方法,其中电弧放电法和催化热裂解法都可以制备大量的碳纳米管,后者被认为是制备大量的不被其他形式的碳所污染的碳纳米管的有效方法.由于研究高压下碳纳米管的微结构转变行为需要比较纯的样品,所以我们采用催化剂汽相沉积法(CCVD)来制备样品,所选用的催化剂为Ni基材料.在900 K温度下在催化剂上裂解乙烯制备碳纳米管.为了获得纯的碳纳米管材料,利用稀硝酸和氢氟酸分别清洗所得到的碳材料.在制备高压实验样品过程中,先把清洗后大约100 mg的碳材料预压成圆柱形,放入直径约为4 mm,高约8 mm的圆柱形的BN容器中,再把它放入高压腔中,采用叶蜡石作传压介质,石墨加热.高压实验在Belt型压机上进行.为了准确测量温度,我们在高压腔中安放了一个NiCr-NiAl热电偶,热电偶丝通过叶蜡石、石墨套管伸入BN容器中测量高压状态下的温度,温度由温度控制仪控制,具体的高压实验样品安装示意图已在文献[16]中给出.由于热电偶安放在BN容器的底部,没有改变样品承受压力的面积,所以样品所承受的静压强的数值将不受影响.样品在5.5 GPa下退火25 min或4 h,然后在大约1 min内降到室温,再用1 h左右缓慢降至常压.在本实验中主要通过透射电子显微镜分析碳纳米管在高压退火后的结构变化.透射电子显微镜实验在H9000NAR型高分辨透射电子显微镜上进行.透射电子显微镜所观察的样品制备过程是:首先把碳纳米管样品充分溶入酒精中,利用超声技术分散后滴在网栅上,最后放入透射电子显微镜样品架上进行微结构观察.

3 实验结果及讨论

图1显示了原始碳纳米管样品的透射电子显微镜明场像.从图1可以发现利用CCVD法制备的碳纳米管具有典型的碳纳米管结构,例如围绕中心轴的多层管状中空结构等等.碳纳米管的外径比较均匀,大约为25—35 nm,而长度为微米量级.碳纳米管在所得碳材料样品中的含量大约为95%,非常重要的一点是除了微量的催化剂残留物外,所用的碳纳米管样品中不含其他形式的碳.但是,通过高分辨透射电子显微镜像,我们可以发现所制备的原始碳纳米管的管层是准有序排列的,即所制备的原始碳纳米管的管壁层不完全平行于纳米管的中心轴,且管层呈非完整性,这可能与制备样品的实验条件有关.X射线衍射实验表明,原始碳纳米管样品的层间距为0.344 nm,具有典型的碳纳米管的平均层间距.碳纳米管样品在1000 ℃真空常压下退火,其结构特性没有发生明显的变化.

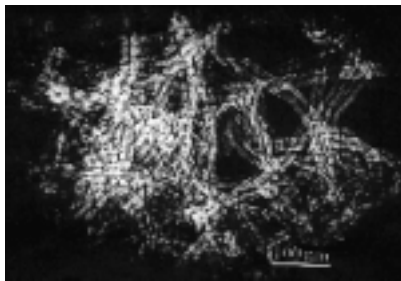


图1 原始碳纳米管样品的透射电子显微镜像

图2给出了碳纳米管在5.5 GPa下650 ℃退火25 min后的高分辨透射电子显微镜

像.从图2可以发现,碳纳米管的管层结构的有序性增加,可以看到明显的层条纹,但它们有变弯和破裂的趋势.图3则分别显示了相同压力下770℃退火25min和4h的高分辨透射电子显微图像.

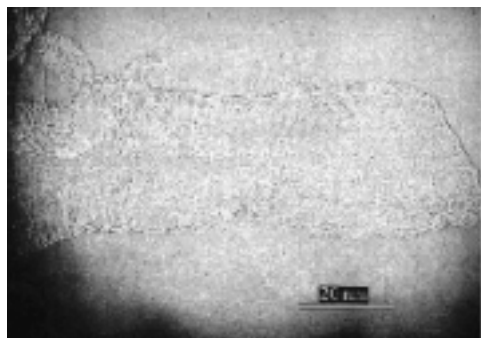


图2 碳纳米管在5.5 GPa下650℃退火25 min后的高分辨透射电子显微镜像

从图3(a)可以看出,碳纳米管的长管结构明显减短,并且可以发现大量的碳石墨层碎片,这说明此种条件下碳纳米管发生了破裂.而在图3(b)中碳纳米管的管结构已完全消失,没有看到碳纳米管的中空结构,形成了大量的碳纳米球.碳纳米球的外层的层结构比较完整,而内层为较无序结构,可以认为此碳纳米球是从外向内逐渐变完整的.碳纳米球的平均直径大约为42 nm.图4给出的是碳纳米管在5.5 GPa下950℃退火25 min后的高分辨透射电子显微照片,从中发现了类碳纳米洋葱和条带状的结构.

类碳纳米洋葱的直径大约为40 nm,而纳米碳条带的宽度大约为6—16 nm.由于纳米碳条带在边界有大量的悬键,它们有卷曲成类碳纳米洋葱结构的趋势.

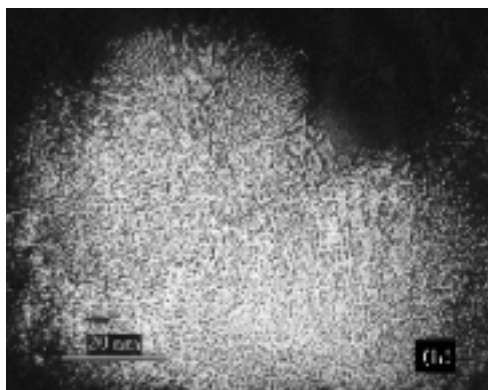
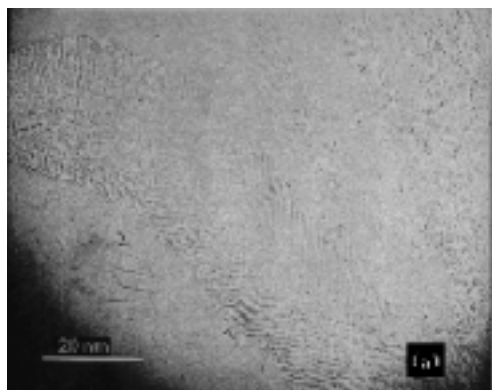


图3 碳纳米管在5.5 GPa下770℃退火25 min(a)和4 h(b)的高分辨透射电子显微镜像

我们知道,高压可以在高压腔中形成一个高真空的环境,所以碳纳米管的结构变化可以认为是在真空条件下进行的.根据以前的研究结果^[17],碳纳米管在常压及真空或惰性气体保护的情况下2800℃退火后,它的结构特征不仅不会改变而且还会改善,其中的层结构变得更加完整.这说明碳纳米管的热稳定性非常好.同时,Heer和Ugarte^[18]在研究电弧法制取的碳灰真空热处理结构变化过程中,发现纳米尺寸的碳纳米洋葱和纳米管在2400℃热处理后共同存在,这说明单纯的热处理并不可能使纳米管向碳纳米洋葱转变.但是在我们的实验中,在5.5 GPa下650℃退火后即发生改变,在770℃退火时碳纳米管破裂并形成碳纳米球,最后在950℃退火后转变成类碳纳米洋葱结构.这预示着高压退火下在纳米尺寸范围内的碳原子形成球形结构比形成管形结构更加容易.在文献[19]中Ugarte报道了具有破坏作用的强电子辐照碳纳米管后纳米管结构的微结构变化规律,发

现随着辐照时间的增加,碳纳米管的管结构变得更短,趋向形成碳纳米球,再经过一个从外向内石墨化过程形成准球形的碳纳米洋葱,我们发现在高压下可能也有一个类似的过程.虽然具体的结构转变机理还需要进一步研究,但可以认为高压在碳纳米管的结构转变上起着重要作用.高压可能打破碳纳米管中原子间作用的平衡,即高压可能改变碳纳米管中价键的键角,从而使碳纳米管处于非稳定态.这样,如果退火温度达到一个临界值后,价键振动破坏碳纳米管的管结构,从而使碳纳米管破裂.非常明显,在纳米尺度范围内,这些碳纳米管破裂后的碎片由于存在着大量的悬键而处于非平衡状态,这种非稳定性可以通过闭合成纳米球形而减小.通常在大尺度范围内石墨结构被认为是晶态碳材料的最稳定态.但对于纳米尺寸条件下情况可能并不是这样,形成球形结构以减小大量的悬键造成的不稳定性在能量上是有利的.总之,碳纳米管在高压下是亚稳的,在一定温度处理条件下,它将向球形碳纳米结构转变.

在我们的研究工作中可以看到高压下碳纳米管的结构转变是以固态形式进行的,这与以前报道的在气相过程中形成碳纳米洋葱的机理明显不同^[20,21].通过对形成机制的深入研究可以帮助我们进一步认识在陨石中发现碳纳米洋葱结构这种碳形式的原因.

4 结 论

利用高分辨透射电子显微镜研究了碳纳米管在高压退火后的微结构转变行为,发现碳纳米管在高压下是非稳定的,将向球形结构转变.其转变过程大致可分为三个过程,首先碳纳米管的管结构发生破裂,然后形成外层完整内层较无序的准球形结构,最后形成类碳纳米洋葱结构.高压在碳纳米管微结构转变过程中起着重要的作用,它可能是纳米管管结构破裂从而形成球形结构的主要原因.

感谢清华大学机械工程系徐才录博士在样品制备中的帮助.

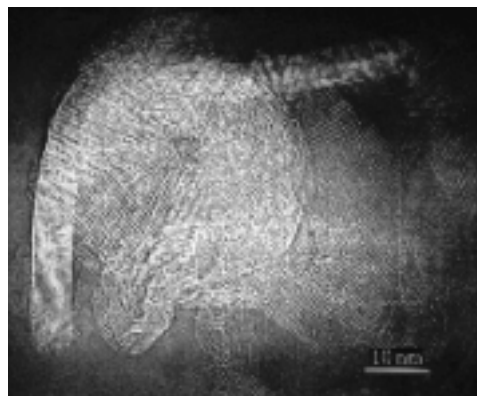


图4 碳纳米管在 5.5 GPa 下 950 ℃ 退火 25 min 后的高分辨透射电子显微镜像

- [1] C. N. Rao, Ram Seshadri, A. Govindaraj, Rahul Sen, *Mate. Sci. Eng.*, **R15**(1995), 209.
- [2] R. E. Smalley, *Mate. Sci. Eng.*, **B19**(1993), 1.
- [3] Henry Eherenrich, Frans Spaepen (eds.), *Solid State Physics-Advances and Applications*, Vol. 48 (Academic Press, INC., 1994), p. 1.
- [4] Marc Bockrath, David H. Cobden *et al.*, *Science*, **275**(1997), 1922.
- [5] Philip Ball, *Nature*, **382**(1996), 207.
- [6] Jean-Christophe Charlier, Alessandro De Vita, Xavier Blase, Roberto Car, *Science*, **275**(1997), 646.
- [7] T. W. Ebbesen, *Phys. Today*, **49**(1996), 26.

- [8] Chunming Niu, Enid K. Sichel, Robert Hoch *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **70**(1997), 1480.
- [9] D. L. Carroll, P. Redlinch, P. M. Ajayan *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **78**(1997), 2811.
- [10] G. A. Samara, L. V. Hansen, B. Morosin *et al.*, *Phys. Rev.*, **B53**(1996), 5211.
- [11] L. Marques, J. L. Hodeau, M. Nunez-Regueiro *et al.*, *Phys. Rev.*, **B54**(1996), 12633.
- [12] Y. Ywasa *et al.*, *Science*, **264**(1994), 1570.
- [13] M. Nunez-Regueiro, L. Marques, J. L. Hodeau *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **74**(1995), 278.
- [14] M. Nunez-Regueiro, P. Monceau, J. L. Hodeau, *Nature*, **355**(1992), 237.
- [15] F. Banhart, P. M. Ajayan, *Nature*, **382**(1996), 433.
- [16] F. X. Zhang, W. K. Wang, *Phys. Rev.*, **B52**(1995), 3113.
- [17] H. Alvergnat, S. Bonnamy, A. Hamwi *et al.*, The European Carbon Conference "Carbon 96" (Newcastle, UK, 1996), p. 715.
- [18] W. A. de Hee, D. Ugarte, *Chem. Phys. Lett.*, **207**(1993), 480.
- [19] D. Ugarte, *Chem. Phys. Lett.*, **207**(1993), 473.
- [20] Q. L. Zhang *et al.*, *J. Phys. Chem.*, **90**(1986), 525.
- [21] H. W. Kroto, K. McKay, *Nature* **331**(1988), 328.

EFFECT OF HIGH-PRESSURE ANNEALING ON MICROSTRUCTURAL TRANSFORMATION OF NANOTUBES

ZHANG MING¹⁾²⁾ HE DUAN-WEI²⁾ XU YING-FAN²⁾

WANG WEN-KUI²⁾ LIANG JI¹⁾ WEI BING-QING¹⁾ WU DE-HAI¹⁾

1)(Department of Mechanical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084)

2)(Institute of Physics, Academia Sinica, Beijing 100080)

(Received 7 July 1997; revised manuscript received 6 August 1997)

ABSTRACT

The microstructural transformations of carbon nanotubes under high-pressure annealing have been studied by high resolution transmission electron microscopy. It is found that under 5.5 GPa the microstructure of nanotubes has obviously changed at an annealing temperature of 770 °C, while onion-like and ribbon-like structures formed at 950 °C. The transformation from carbon nanotubes into quasi-spherical onion occurs in several steps, first the shells of nanotubes collapse, then spheres form and finally onion-like structures appear. The effects of high pressure and annealing temperature on microstructural changes are discussed.

PACC: 6146; 6250