

对电弧放电制备的离散碳纳米管进行 高温氧化的研究^{*}

常保和 张 昊 周维亚 钱露茜 潘正伟 毛建民 李文治

(中国科学院物理研究所, 中国科学院凝聚态物理中心, 北京 100080)

(1997 年 8 月 18 日收到)

用改进的电弧放电方法制备了大量离散分布的碳纳米管. 对此种碳纳米管样品在空气中进行了高温氧化处理, 研究表明此种碳纳米管能够在较高温度和较长时间的氧化处理后仍能保存下来. 离散分布的碳纳米管可在一定程度上减少其结构中的缺陷和不完整性, 因而提高了纳米管在氧化处理过程中的稳定性. 这一观点得到了 Raman 研究结果的支持.

PACC: 8110; 8140; 5280

1 引 言

自从碳纳米管于 1991 年被 Iijima^[1]发现以来, 由于其新颖的结构和广泛的应用前景而得到了大量的研究. 碳纳米管是由多个碳原子六方点阵的同轴圆柱面套构而成的空心小管, 直径仅几个纳米至几十个纳米, 长度可达微米量级, 是理想的准一维材料. 碳纳米管具有很高的强度和良好的柔韧性, 受到外力时弯曲而不断裂. 其导热性与金刚石相当, 因此可用来制造高强度、稳定性好的轻型复合材料. 其导电性可随圆柱面的卷绕方式的不同而异, 因而可用作分子间的分子导线以及未来超微电路中作为理想的纳米导线或纳米尺寸的半导体. 由于其很小的直径和优异的场发射特性, 可被用作 AFM 的探针及小型化的传感器探头. 另外, 它还可被用作制备新型一维材料的模板或催化剂的载体.

目前已有多种制备碳纳米管的方法, 但是碳纳米管的大量制备仍然以电弧放电法和有机气体催化热解法为主. 其中电弧放电法更具有特别的意义. 因为碳纳米管的获得虽然不再困难, 但要制备高质量的碳纳米管仍非易事, 只有在电弧放电的过程中才能达到 4000 K 的高温, 使所制得的碳纳米管具有较高程度石墨化结构. 利用这样的碳纳米管才能对碳纳米管的性能作出真实的评价或得到理论预期的优异性能^[2].

在电弧放电过程中, 碳纳米管的生长总是伴随有碳纳米颗粒或无定形碳等其他形态碳的生成^[1,3,4], 这就极不利于对碳纳米管的进一步研究和应用. 对碳纳米管的提纯已进行了大量的研究, 目前已寻找到了几种提纯碳纳米管的途径, 但仍不理想. 一种途径是把样品分散在具有氧化性的溶液中, 使提纯的碳纳米管产率高达 40%^[5]. 这种方法虽然可

^{*} 国家自然科学基金资助的课题.

去除碳纳米管之间其他形态的碳,但也使溶液中的其他元素结合在碳纳米管上,造成另一种意义的污染.另一种途径是在氧化性气氛中对碳纳米管高温焙烧^[6],虽然剩余的纯净碳纳米管只有原始样品的1%,但不会引入新的污染,这样的碳纳米管才可被用于各种性能的表征.应该指出这后一种方法只能除去样品中碳纳米管表面上的无定形碳和碳纳米颗粒,而不能有效除去碳纳米管微束或碳纳米管之间的碳纳米颗粒,若要进一步除去所有的无定形碳纳米颗粒等杂质也会损失大部分碳纳米管.

碳纳米管在氧化处理后的产率很大程度上取决于其本身结构的完整性和稳定性,因此,我们试图通过对电弧放电的改进来提高碳纳米管的质量.研究中得到了高额产率的离散分布的碳纳米管.在此,就这种碳纳米管进行氧化处理后的结果进行报道.

2 实 验

实验中我们采用直流电弧放电方法制得大面积离散分布的碳纳米管.在改进的电弧放电装置中,两电极均被紧密安放在可被强力水冷的铜基座上,阴极采用了 $\phi 30\text{ mm}$,厚度仅为 10 mm 的高纯高密度的石墨圆片,这样大大改善了对两电极在放电过程中的冷却效果.一套精密灵活的机械系统用于控制阳极的进给速度,可使其在 $0\text{--}3\text{ cm/min}$ 的范围内及时调整电极进给速度的大小与方向.该装置既可通过相关仪表来监测放电参数,也可通过玻璃窗口直接观察放电时电弧的实际状态.利用改进了的监测系统、机械系统以及对放电电源输出的控制,可对放电过程进行更有效的调控.

应用该装置,我们可以使放电过程除了在起弧的短暂期间外都能保持极为稳定的状态.在阳极进给停止的情况下,适当的条件就可使阳极不断消耗和阴极不断生长的同时,保持两电极规则的圆柱状几何外形不变和放电端面的间距不变.大面积离散分布的碳纳米管就是在这种条件下获得的.当用 $\phi 6\text{ mm}$ 的石墨棒作为阳极时,放电参数为密封氦气的气压约 $6.7 \times 10^4\text{ Pa}$ 、电流 $50\text{--}65\text{ A}$ 、电压约 20 V .对放电所得碳纳米管样品的形貌用扫描电子显微镜(SEM)观察所得结果如图1所示.样品中除了大面积离散分布、无烧结现

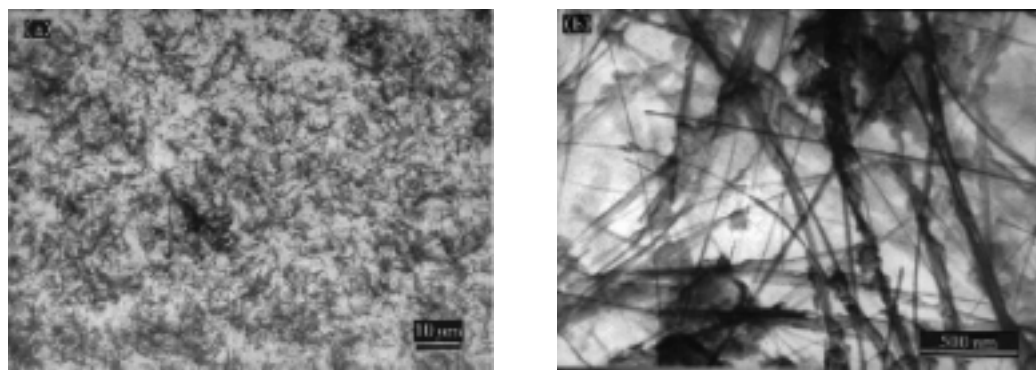


图1 用改进的电弧放电装置制得含有大面积离散碳纳米管样品 (a)为低倍SEM像;(b)为高倍SEM像

象存在的碳纳米管之外,还含有数目甚多的碳纳米颗粒,TEM的分析表明这些颗粒为碳纳米洋葱.

对所制得的样品,首先在空气中进行了高温热处理.热处理是在坩埚炉内进行的,采用 DWT-702 精密温度控制装置进行温度控制,控温精度为 $\pm 10\text{ }^{\circ}\text{C}$. 高温热处理的过程中先将炉温升至预设的温度,待温度稳定后将盛有样品的石英舟置入炉内,在空气气氛中热处理至一定时间即将其取出.用 SEM 分析样品热处理前后的变化.

3 结果与讨论

实验中采用一系列不同温度对含有离散分布碳纳米管的样品进行了氧化处理.为了便于比较,所有的样品都由同一次放电的产物中取得,然后进行热处理.结果发现离散分布的碳纳米管可以在很高的温度(约 $900\text{ }^{\circ}\text{C}$)下和长时间(1 h 以上)的氧化后仍能大量保存下来.

图 2 是在几个典型温度下对样品热处理后得到的 SEM 照片,处理时间均为 1 h.当处理温度低于 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,处理前后的样品未见任何变化,SEM 下亦未见碳纳米颗粒的减少.图 2(a)为 $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 热处理后所得样品的 SEM 像,与图 1 中所示状态一致.当热处理温度升高至 $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 后,才观察到碳纳米颗粒的减少,但效果仍不显著,如图 2(b)所示.当处理

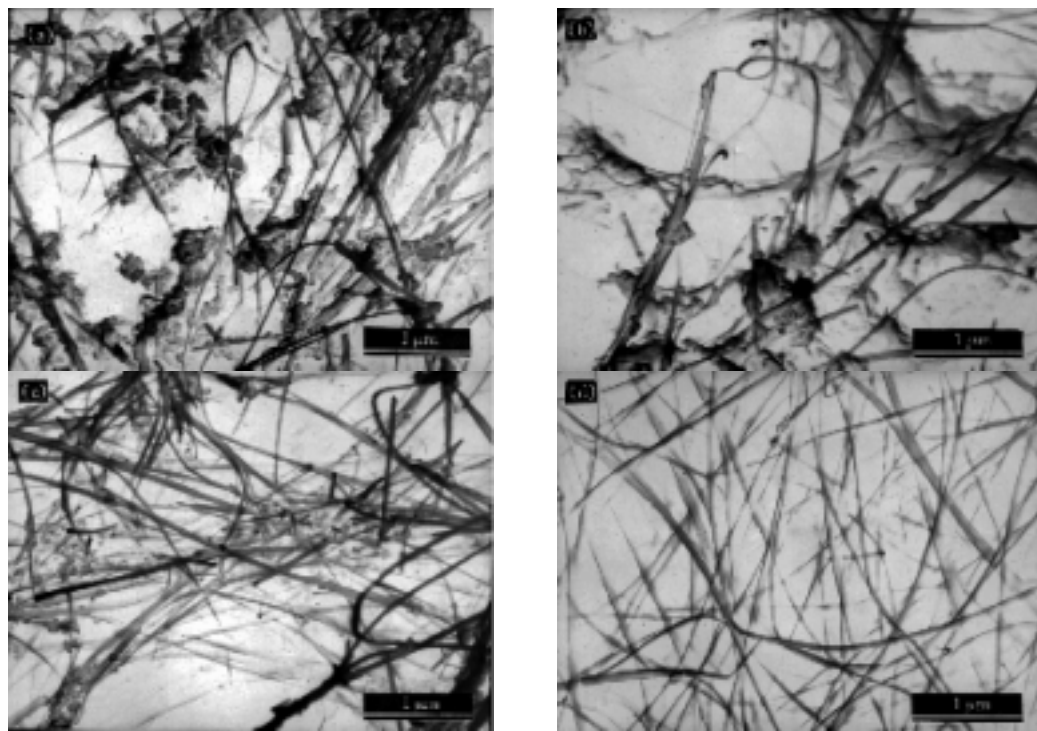


图 2 对图 1 所示样品在不同温度下热处理后所得到的结果(SEM 像) (a)为 $550\text{ }^{\circ}\text{C}$, 1 h; (b)为 $650\text{ }^{\circ}\text{C}$, 1 h; (c)为 $750\text{ }^{\circ}\text{C}$, 1 h; (d)为 $850\text{ }^{\circ}\text{C}$, 1 h

温度进一步升高至 $750\text{ }^{\circ}\text{C}$, 则碳纳米管含量显著提高,碳纳米颗粒明显减少,但仍有少量颗粒夹杂在纳米管之间,如图 2(c)所示.为了彻底除去碳纳米颗粒,将热处理温度进一步

提高,直到将温度升至 $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ 才得到了纯的碳纳米管,如图 2(d)所示。

实验中对氧化时间与样品净化结果的关系也进行了研究。为此,在一系列温度下对样品分别进行了 15, 30, 60, 90 和 120 min 的热处理。结果表明,热处理时间的影响强烈地受到热处理温度的限制。当温度低于 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,不同的热处理时间得到的结果并无区别,样品中碳纳米管和碳纳米颗粒的含量没有变化。当温度升高超过 $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,只有氧化时间达 60 min 后才可观察到碳纳米颗粒的减少;虽然增加热处理时间至 120 min,仍可进一步减少碳纳米颗粒的含量,但效果并不显著。当热处理温度升高至 $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,30 min 的氧化处理就可观察到碳纳米颗粒的减少,当热处理时间达 60 min 后才可得到完全纯净的碳纳米管;若再将处理时间延长至 120 min 则会造成整个样品的减少。

根据实验和文献报道,通常电弧放电法制得的碳纳米管在空气中加热处理时所能承受的温度较低而且时间也较短。Ajayan 等^[7]在对电弧放电所得样品进行氧化处理时,将碳纳米管加热至 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上,样品就会有大幅度的减少;若加热温度为 $850\text{ }^{\circ}\text{C}$,仅加热 15 min 就使整个样品完全消失。Ebbesen 等^[6]在对电弧放电的样品进行提纯时,采用的热处理温度仅为 $750\text{ }^{\circ}\text{C}$,热处理时间也不超过 30 min,这样就可使样品中的碳纳米颗粒全部被消除掉,但是样品重量的减少已达 99%。Colbert 等^[4]对电弧放电中得到的碳纳米管在空气中 $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时氧化 30 min 便得到了大面积的纯净碳纳米管,但也只有离散的碳纳米管保留了下来,成束的碳纳米管已经全部被烧掉。

通过对离散碳纳米管在热处理过程中温度及时间与处理结果的关系可见,我们制得的离散碳纳米管具有更好的耐氧化性。当温度高达 $860\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,热处理 1 h 以上仍然有大量的碳纳米管保存下来。图 3 所示即为在该条件下氧化处理后得到的大面积、纯净碳纳米管的 SEM 照片。由图 3 可以看到纯净碳纳米管有很高的密度,并且保持离散的状态。氧化前后碳纳米管都是相互缠绕无头尾可察,尽管无法判断纳米管长度的变化,但可以确定氧化后碳纳米管的长度仍然可达几十微米以上。

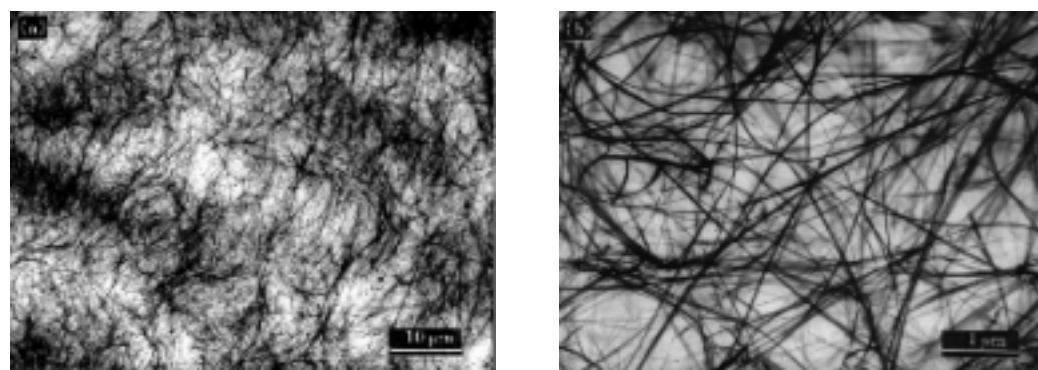


图3 大面积提纯的碳纳米管($860\text{ }^{\circ}\text{C}$ 空气中氧化 1 h) (a)为低倍 SEM 像;(b)为高倍 SEM 像

碳纳米管在空气中高温提纯的原理在于氧原子对纳米颗粒和纳米管上具有活性的碳原子的氧化作用。由于在纳米管的头部和整个碳纳米洋葱中都有局部的剧烈弯曲以及非六元环造成的缺陷存在,这些部位就具有较强的反应活性。因此,在高温氧化的过程中,一

般情况下碳纳米管的头部和碳纳米洋葱首先被氧化破坏掉,最后只留下具有完整碳原子六元环网络的柱状结构.因为这样的完整结构具有较高的稳定性,所以此后氧原子与碳原子的反应就变得缓慢下来,此时停止氧化就可以得到提纯的碳纳米管.

但是,实际上碳纳米管并不总是具有理想的完整碳原子六元环网络的柱状结构,由于生长条件的差别其质量的好坏会有很大的差异.碳纳米管结构的不完整性包括以下两个方面:首先,管子可能是类似于卷轴的结构而非完整闭合的同轴柱面,或者是由许多小石墨碎片拼凑起来^[8];另外,即使碳纳米管是无缝的也会具有一定数量的缺陷,这些缺陷可以是拓扑类缺陷、再次杂化的缺陷和不完全键等^[2].

拓扑类缺陷是由于非六元的碳环如五元环和七元环的出现而造成的碳纳米管外形的变化.通常外形的变化并不一定容易觉察,但是五元环和七元环却仍可以大量存在.由于碳纳米管的横截面并非总是圆形,还可以是多边形,这样就容易在 sp^2 杂化的网络之间形成 sp^3 杂化的线缺陷.如果碳纳米管上形成了有位错的边,还会有不完全键的存在.

所以,事实上当碳纳米管在空气中高温氧化时并不都是从头部开始被破坏的,圆柱部分缺陷存在处也会成为反应的起始部位,使得碳纳米管的圆柱部分与其头部以及碳纳米洋葱同时被氧化.若碳纳米管中的缺陷太多,就很容易导致整个碳纳米管的破坏.因此,碳纳米管在氧化处理中的稳定性可在一定程度上反映出纳米管中缺陷的多少和质量的优劣.

Raman 振动谱可以反映材料内部的微观结构.根据文献中对碳纳米管 Raman 谱的研究,碳纳米管的一阶谱包含两个强峰:G 峰(约在 1570 cm^{-1} 处)和 D 峰(约在 1340 cm^{-1} 处)^[9,10].其中 D 峰是由于碳纳米管中的结构缺陷引起的所谓无序峰.有报道指出 D 峰强度的增大与碳纳米管中缺陷浓度的增多相一致^[11].可见,由 Raman 谱中 D 峰的强弱可以说明碳纳米管中缺陷的多少.因此,我们对含有大面积离散碳纳米管的样品进行了 Raman 光谱的研究,结果如图 4 所示.

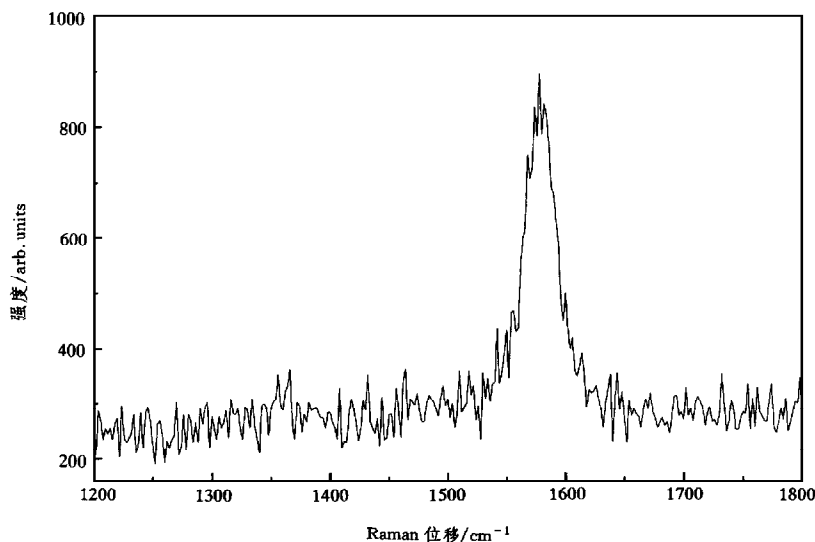


图 4 含有大面积离散碳纳米管样品的 Raman 谱

由图 4 可见,在碳纳米管的 Raman 谱中 D 峰位处的强度极为微弱.这表明与通常放电所得的碳纳米管相比较离散的碳纳米管中缺陷的数目极少,具有更好的结构完整性.因此,离散的碳纳米管在氧化处理过程中能够经受更高的温度和更长的时间,最后得到了大面积的纯净碳纳米管.

4 结 论

通过适当改进电弧放电工艺和条件,可以得到大面积且离散分布的碳纳米管.这种不同以往的碳纳米管的获得大大减少了纳米管中缺陷的数目,使其结构更加完整,具有更好的稳定性.因此,在氧化处理过程中,碳纳米管经过更高的温度(850 ℃)和更长的时间(1 h)后仍然能够保留下来.最后得到的大面积纯净碳纳米管仍然保持了很长的长度(可达几十微米)和离散的状态.

- [1] S. Iijima, *Nature*, **354**(1991), 56.
- [2] T. W. Ebbesen, *Physics Today*, **49**(1996), 26.
- [3] T. W. Ebbesen, P. M. Ajayan, *Nature*, **358**(1992), 220.
- [4] D. T. Colbert, J. Zhang, S. M. McClure *et al.*, *Science*, **266**(1994), 1218.
- [5] H. Hiura, T. W. Ebbesen, K. Tanigaki, *Adv. Mater.*, **7**(1995), 275.
- [6] T. W. Ebbesen, P. M. Ajayan, H. Hiura *et al.*, *Nature*, **367**(1994), 519.
- [7] P. M. Ajayan, T. W. Ebbesen, T. Ichihashi *et al.*, *Nature*, **362**(1993), 522.
- [8] O. Zhou, R. M. Fleming, D. W. Murphy *et al.*, *Science*, **263**(1994), 1744.
- [9] H. Hiura, T. W. Ebbesen, K. Tanigaki *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **202**(1993), 509.
- [10] W. S. Bacsá, D. Ugarte, A. Chatelain *et al.*, *Phys. Rev.*, **B50**(1994), 15473.
- [11] K. L. Lu, R. M. Lago, Y. K. Chen *et al.*, *Carbon*, **34**(1996), 814.

STUDY ON HIGH-TEMPERATURE OXIDIZATION OF LOOSELY-ENTANGLED CARBON NANOTUBES PREPARED BY ARC-DISCHARGE

CHANG BAO-HE ZHANG HAO ZHOU WEI-YA QIAN LU-XI

PAN ZHENG-WEI MAO JIAN-MIN LI WEN-ZHI

(*Institute of Physics, Center for Condensed Matter Physics, Academia Sinica, Beijing 100080*)

(Received 18 August 1997)

ABSTRACT

A large quantity of loosely-entangled carbon nanotubes was prepared by arc-discharge method. Samples containing the nanotubes were oxidized at high temperatures. The tubes can remain after a relatively long time(over 1h) and high-temperature (of 850 ℃) oxidization. The amounts of the defect and other structure imperfections might be substantially minimized in the loosely-entangled nanotubes, so the stability of the tubes was greatly improved and the nanotube could have much more opportunities to survive during oxidization. This is consistent with Raman scattering results.

PACC: 8110; 8140; 5280