第 48 卷 第 5 期 1999 年 5 月
1000-3290/1999/48(05)/0913-04

物 理 学 报
ACTA PHYSICA SINICA

Vol. 48, No. 5, May, 1999
©1999 Chin. Phys. Soc.

纳米碳管的分叉结构*

张孝彬[1)3)] 甘 波[2)] 杨杭生[2)] 齐仲甫[2)] 李文铸[2)] 张 泽[3)]

[1)](浙江大学材料系,杭州 310027)

[2)](浙江大学物理系,杭州 310027)

[3)](中国科学院凝聚态物理中心北京电子显微镜实验室,北京 100080)

(1998 年 6 月 23 日收到;1998 年 11 月 2 日收到修改稿)

应用催化剂热解碳氢气及热丝 CVD 两种不同的方法制备了含有分叉结构的纳米碳管,并用透射电镜考察了分叉碳管的形貌及微结构特征.结果表明:分叉结构的形态与制备方法有关,前者沿生长方向的呈规则节突状分布,而后者的分支碳管与未分支的形态类同.纳米碳管分叉结构的形成可能与制备条件的扰动有关,并因此改变其输运特性.

PACC: 6870; 8110; 6170

1 引 言

自从 Iijima 发现纳米碳管[1]以来,它便因为在分子器件和复合材料等领域的潜在应用价值成为凝聚态物理的研究热点.纳米碳管的形态特征包括内径、端口开合、层间距和螺旋度的研究已经取得了一些进展[2,3].理论研究表明,螺旋度对纳米碳管的输运性质具有决定作用:不同螺旋度的纳米碳管可分别呈现出金属或半导体的性质[4].此外,拓扑缺陷可用来修饰纳米碳管,不仅使其螺旋度产生突变,而且相对于六元环网络起到了掺杂作用,使纳米碳管成为分子半导体[5].实验已经观测到因拓扑缺陷的引入而呈现出二极管整流特性的单壁纳米碳管[3].带有分叉结构的纳米碳管可能与在二维方向上引入的拓扑缺陷有关,并将引起的螺旋度的突变.因而,其独特的几何结构和输运性质正成为又一研究热点[5,6].此外,带有分叉结构的纳米碳管作为网络状增强相还可应用于高性能复合材料中.本研究在两种不同的条件下制备了带有分叉结构的纳米碳管,利用透射电子显微镜观察了分叉结构的形貌特征和电子衍射花样,并讨论了可能导致纳米碳管分叉的起因.

2 实验方法

本文所发现的分叉结构纳米碳管呈现在以下两种不同制备方法的絮状反应产物中.

* 国家自然科学基金(批准号:59872030)、国家杰出青年基金(批准号:19625408)和浙江省自然科学基金(批准号:597004)资助的课题.

2.1 催化热解碳氢气法

将装有纳米氧化钴粉的陶瓷坩埚置于管式炉中,室温下先通以氢气(200 ml/min),2 h 后升温至 500℃,保温 0.5 h,将纳米氧化钴粉还原为活性的纳米金属钴粉作为催化剂.维持氢气流量,升温至 700℃再通入乙炔(5 ml/min)作为碳源,保温 2 h,然后通入氮气,终止氢气和乙炔气,自然冷却至室温.实验结束后在坩埚中得到大量黑色絮状物.

2.2 热丝 CVD 法

在用于生长金刚石膜的热丝 CVD 设备中,由于事先在反应室中利用灯丝加热进行过无氧铜工件的焊接,在生长金刚石膜的同时,发现在衬底上方进气口处的金属钼喷管的外壁有大量絮状物形成(焊接时蒸发出来的铜可能参与了催化作用).金刚石膜的生长条件如下:在 4×10^3—13×10^3 Pa 工作气压下,以氢气作载气,携带丙酮蒸汽作为气源(折合碳含量为 6 at%—15 at%,氧含量为 2 at%—5 at%,其余为氢),总的气流量为 250 ml/min;采用钽丝作为热解灯丝,温度为 2200—2400℃;灯丝距离薄膜生长的衬底为 3—10 mm,距离进气喷管为 50—70 mm;反应时间长达 100 h.

上述絮状物样品,分别在酒精中经超声波分散后,滴在带碳微栅的铜网上,干燥后供透射电镜(JEOL TEM 200CX)进行形貌及电子衍射花样的观察.

3 实验结果与讨论

利用 TEM 观察发现,以上两种方法中产生的絮状物中都富含多层纳米碳管,部分纳米碳管具有分叉结构.催化热解碳氢气法中的分叉结构如图 1 所示.其中箭头 A 所示为分叉部分,箭头 B 所示为絮状产物中残存的催化剂颗粒.图中可见,分叉生长的同一根纳米碳管上有多处节突分叉,这些节突分叉点沿碳管的生长方向呈较规则的间隔排列.各分支的形态相近,都比较短,且端部封闭.热丝 CVD 法中的分叉结构如图 2 所示,其中图 2(a)箭头所指可见多处碳管的分叉,表明分叉结构在该方法生长的纳米碳管中较为普遍;图 2(b)和(c)为无任何重叠的独立分叉纳米碳管,箭头所指处分叉结构的细节清晰可见.与图 1 相比,图 2 中的分支通常较长(图 2(a)无杆箭头所指处例外),有的与主干部分难以区分,且分叉点较少,分支端部直径逐渐减小,收口处只有极薄的石墨层,近乎开口状.由于反应时间长达 100 h,热丝 CVD 法中所形成的纳米碳管相对较粗,约 40nm,而催化热解碳氢气法中的纳米碳管约为 25nm.此外,图 1 和图 2 中所有分叉结点和分支的顶端都未见催化剂颗粒的存在.由于难以保证 TEM 电子束与分叉所在平面垂直,分支之间的角度尚无法准确测定,从大

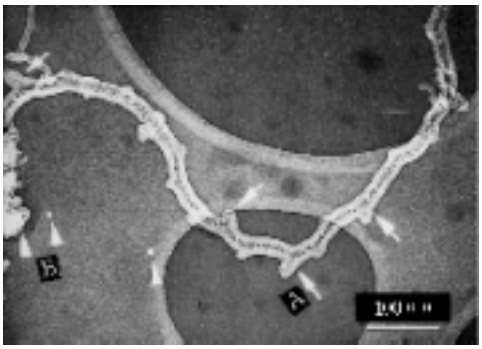

图 1 催化热解碳氢气法制备的分叉纳米碳管的 TEM 形貌

量形貌观察可见,大多数分叉在顺着生长方向的两分支之间的夹角小于其相邻的另两个角的角度.

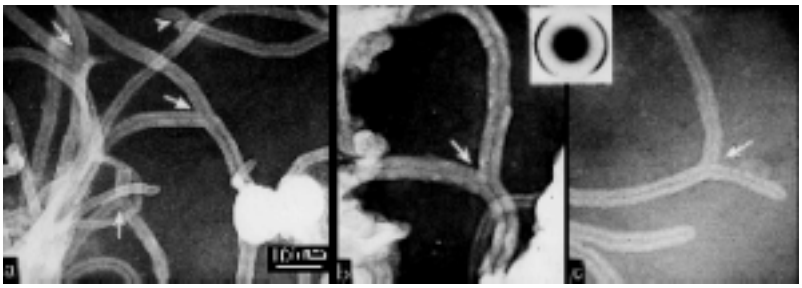

图 2　热丝 CVD 法制备的分叉纳米碳管的 TEM 形貌
(a)多处存在的分叉结构,(b),(c)独立分叉结构及其电子衍射花样

图 2(b)右上角的插图为典型的分叉结构的电子衍射花样,从图中看出,纳米碳管中对应于石墨(0002)面的两个对称的衍射斑点宽化为两段圆弧.这主要是因为分叉结点处各分支间石墨面的取向不一致以及这类方法生长的纳米碳管多呈弯曲状所致.显然,衍射花样中(0002)衍射环较强,表明分叉结构的纳米碳管石墨化程度较好.

图 1 和图 2 所示的纳米碳管中分叉结构的结点和分支的端帽处都没有发现催化剂颗粒,表明在分叉的初期催化剂没有出现分裂.因而分叉结构中分支的生长并不直接依赖于催化剂,而符合以内层纳米碳管作为模板的开口生长模型[7].一般而言,由石墨面构成的无缝纳米碳管的弯折是因为引入了五元环和七元环组成的拓扑缺陷对,其中七元环存在于负曲率面处,五元环存在于正曲率面处.从几何形态上看,分叉结构结点处只有新增的负曲率面,而没有相应的正曲率面,表明只有七元环而没有五元环存在.迄今为止,纳米碳管中拓扑缺陷产生的热力学和动力学机制尚不清楚.我们认为,反应室中气氛或温度的扰动可能使碳管的六元环网络中产生五元环或七元环拓扑缺陷,如果它们成对出现,则导致纳米碳管发生弯折;如果五元环缺陷择优出现,则会导致纳米碳管端口封闭,停止生长;如果七元环缺陷择优出现,则会导致分叉结构出现.分叉结构的生长很可能因为在某一特定的扰动条件下,七元环的稳定性可大于五元环.因而,如能把握七元环缺陷在这种特定扰动下的生长条件,就有望通过实验条件的优化,使纳米碳管的分叉生长得以控制.基于此,我们正进一步研究控制纳米碳管分叉生长的关键因素.

分叉结构体现了拓扑缺陷对纳米碳管的二维修饰作用.Hamada[5]的理论计算表明,纳米碳管经过拓扑缺陷修饰后,不仅螺旋度发生改变,而且禁带中增加了新的杂质能级,成为分子半导体;从而,理论上可以用拓扑缺陷对纳米碳管进行一维、二维和三维修饰以得到纳米分子二极管并构造出网络状的二维或三维电路系统.最近 Collins[3]用 STM 测试单壁纳米碳管的伏安特性时,发现特定结构的纳米碳管具有二极管整流特性,并认为这是因为拓扑缺陷的引入导致同一碳管不同部位的螺旋度产生突变.显然,Collins 实验所用的纳米碳管体现了拓扑缺陷对纳米碳管的一维修饰,而分叉结构则是七元环缺陷对纳米碳管的二维修饰.因此可以预料,带有分叉结构的纳米碳管必有一些奇异的输运性质值得研究.

应该指出的是,与电弧法碳管相比,用催化剂热解碳氢气法制备的纳米碳管除了拓扑缺

陷外,往往还存在一些其他缺陷.因而探求制备高质量的分叉纳米碳管的有效途径,应在开发纳米碳管的应用上具有实际意义.

由于纳米碳管的纳米尺寸、极高的扬氏模量、强度和韧性[8],可作为增强相用于复合材料中.具有分叉结构的纳米碳管应用于复合材料中,由于其独特的几何结构,易于排成网络,不易在基体材料中滑动,从而增强了与基体材料的结合力,可具网络增强的效果.因而,与普通结构的纳米碳管相比,这种分叉结构的纳米碳管在复合材料中具有更大的应用前景.

4 结 论

在催化热解碳氢气法和热丝 CVD 法制备的纳米碳管中均发现了分叉结构,通过 TEM 形貌观察,发现分叉结点和分支端帽处均没有催化剂,因而分叉结构中分支的生长符合无催化剂作用下的开口生长模型.纳米碳管分叉的形成可能与特定扰动条件下七元环比五元环择优出现有关,纳米碳管的分叉结构有望通过优化实验条件来加以控制.分叉结构的发现,极大地增强了纳米碳管在电子器件和复合材料等领域的应用潜力.

[1] S. Iijima, *Nature*, **354**(1991), 56.
[2] Ihara S, Itoh S. Helically Coiled and Toroidal Cage Forms of Graphitic Carbon (Carbon Natotubes. NY, Pergamon, 1996), p.77.
[3] P. G. Collins, A Zettl, H Bando *et al.*, *Science*, **278**(1997), 100.
[4] Y. Miyamoto, S. G. Louie, M. L. Cohen, *Phys. Rev. Lett.*, **176**(1996), 2121.
[5] N. Hamada, *Mater. Sci. Eng.*, **B19**(1993), 181.
[6] T. Lenosky, X. Gonze, M. Teter *et al.*, *Nature*, **355**(1992), 333.
[7] X. F. Zhang, X. B. Zhang, G. V. Tendeloo *et al.*, *J. Cryst Growth*, **130**(1993), 368.
[8] E. W. Wang, P. E. Sheehan, C. M. Lieber, *Sicence*, **277**(1997), 1971.

PREPARATION AND TEM STUDY OF BRANCHED CARBON NANOTUBE*

ZHANG XIAO-BIN[1)3)] GAN BO[2)] YANG HANG-SHENG[2)]
QI ZHONG-FU[2)] LI WEN-ZHU[2)] ZHANG ZE[3)]
[1)] (*Department of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou* 310027)
[2)] (*Department of Physics, Zhejiang University, Hangzhou* 310027)
[3)] (*Beijing Laboratory of Electron Microscopy, Chinese Academy of Sciences, Beijing* 100080)
(Received 23 June 1998; revised manuscript received 2 November 1998)

ABSTRACT

Branch structure of carbon nanotubes was found in the specimen prepared by pyrolysis of hydrocarbon in two different ways. Morphological and structural aspects of these as-grown tubes were investigated by TEM. The topographic defects related to the branches were discussed and can be considered as a modification for the graphine network.

PACC: 6870; 8110; 6170

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 59872030), National Foundation for Outstanding Youths (Grant No. 19625408) and Natural Science Foundation of Zhejiang Province, China.