

在氢气氛围下利用电弧放电法大量 制备纳米碳管的研究*

王 淼¹⁾ 李振华²⁾ 鲁 阳²⁾ 陈小华¹⁾ 陈忠才¹⁾ 齐仲甫¹⁾ 李文铸¹⁾

¹⁾ 浙江大学物理系 杭州 310027)

²⁾ 浙江大学力学系 杭州 310027)

(1999 年 11 月 5 日收到, 1999 年 12 月 8 日收到修改稿)

利用以石墨为电极的直流电弧放电法, 在氢气氛围下制备出了纳米碳管. 实验结果表明, 在阴极上形成的碳素堆积物中, 其前端表面及其内部都生成了纳米碳管. 经扫描电子显微镜和透射电子显微镜观察分析发现, 所生成的纳米碳管其形态构造在氢气的压强和直流电弧电流发生变化时, 没有显著差异. 在氢气压强为 11999 Pa, 直流电弧电流为 60 A 时, 得到了大量的、管径较均匀、直而长的纳米碳管.

PACC: 5280; 6146; 8110

1 引 言

九十年代初, 日本学者 Iijima 发现了纳米碳管^[1]后, 世界各国的科学家纷纷对纳米碳管进行了系统的、全面的研究, 并取得了一定的成果. 其中包括纳米碳管的制备方法, 纳米碳管的物理性质及其各种优异性能的发现, 此外还有纳米碳管及纳米材料的应用等. 在纳米碳管的制备方法中, 已经有了多种比较成熟的方法. 但是, 由于所采用的工艺条件不同, 制备出的纳米碳管的质量及数量也不一样. 因此, 研究如何采用先进的工艺方法制备出能满足研究与应用所需要的纳米碳管, 仍然具有重要的意义.

纳米碳管是由碳原子排列成六角网状的石墨薄片卷成具有螺旋周期的管状构造. 管子一般由多层组成, 两端封闭直径在几 nm 至数十 nm 之间, 长度为数 μm 左右的微小管状结晶^[2-4]. 为了测定纳米碳管的比热和磁化率等物性值, 制备大量纯度高的纳米碳管是进行上述研究的前提条件.

利用电弧放电法进行蒸发时所用的蒸发气体, 通常在 He 中包括 C_{60} 在内的富勒烯最易生成, 而在含有氢原子的气体中富勒烯完全没有生成. 相反, 在 CH_4 等含有氢原子的气体中, 可以得到包含少量球状纳米粒子在内的纳米碳管^[3]. 本研究利用电弧放

电法, 在气体中蒸发制备纳米碳管的传统工艺方面, 采用高纯氢气取代氦气等气体的新工艺, 成功制备出量大、纯度高的纳米碳管^[5]. 制备出的纳米碳管管径较均匀(直径为 20 nm 左右), 呈直线型, 长度为数 μm , 并且是结晶性良好、顶端封闭的多层空心管. 纳米碳管不仅存在于阴极堆积物的内部, 也存在于电弧放电终止后阴极堆积物的最前端面上. 这种多层管径较均匀的纳米碳管对于进一步研究纳米碳管的性质及其应用提供了良好的实验素材.

2 实验方法

制备纳米碳管的实验装置的模式图如图 1 所示. 使粗细不同的两根石墨棒电极水平放置, 阳极可同时放置直径为 6 mm 的石墨电极 6 根并固定不动, 阴极是直径为 8 mm 的石墨电极, 可以从蒸发室的外部向内移动. 首先将蒸发室进行真空排气后, 关闭真空阀, 通入 1333—26664 Pa 之间所定压力的 H_2 气体, 在此低压气体中, 阳极通入 30—80 A 间所定的直流电流. 通过调整阴极与阳极之间的距离使之产生电弧放电, 也就是 6 根阳极中的一根石墨电极将被蒸发, 此时在蒸发室内伴随有碳素的烟气产生. 其中的一部分附着在阴极表面形成碳素堆积物. 待这根石墨电极将被蒸发完毕后, 可通过蒸发室外部

* 留学回国人员基金(批准号 XG59901) 浙江省自然科学基金(批准号 Y96044) 和国家自然科学基金(批准号 59972031) 资助的课题.

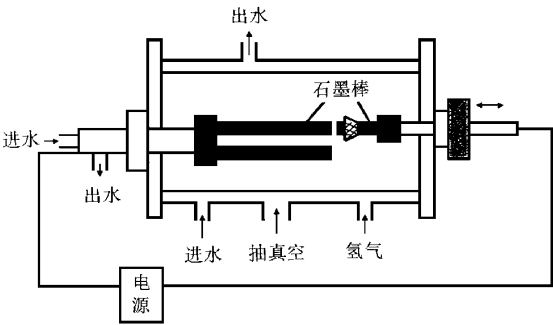


图 1 电弧法制备碳管的模式图

阳极转盘的调整,继续下一根石墨电极的蒸发,直到 6 根石墨电极全部蒸发完毕。这样可得到大量的碳素堆积物。蒸发结束后,使蒸发室充分冷却后,取出阴极上的堆积物,并对其进行适当处理,然后,用扫描电镜 (SEM) 对附着在阴极石墨棒上碳素堆积物的最前端及其内部进行观察分析,可以确认有大量的管径较均匀的纳米碳管生成。对在改变氢气的压强和直流放电电流的工艺条件下,进行反复实验,并对各种条件下的生成物进行电镜观察分析,均发现有较多的、并且质量好的纳米碳管生成。

3 实验结果及分析

要了解纳米碳管的微观形貌,需要进一步用扫描电镜和透射电镜 (TEM) 的观察分析。通过观察可以发现:氢气氛围下的电弧放电法制备纳米碳管,同传统工艺方法制备的纳米碳管比较,具有管径较均匀(直径为 20 nm 左右)、碳素堆积物中纳米碳管生成量高等特点。利用氢气氛围下的电弧放电法制备纳米碳管,为何具有上述特点呢?我们可以对此进行以下分析。

在通常条件下,纳米碳管的生成条件,与气体的种类、压强及电弧放电时的电流值有关。而纳米碳管的生成量则与气体的种类有显著关系。在惰性气体 He 氛围下,经过电弧放电,在阴极石墨上生成的碳素堆积物,利用电镜观察,发现生成物中有纳米碳管,但纳米粒子则以相当高的比例与其共存。在含有 H 原子的 CH_4 氛围下,电弧电流相对不太大时,比 He 氛围下生成的纳米碳管的生成效率高,纳米粒子的含量也较少^[3,4]。

在本次实验的 H_2 氛围下,设定电弧放电时间相同,在气体压强不变时,只改变电流强度进行实验,发现随着电弧电流值的增大,附着在阴极上的碳

素堆积物的量也不断增加;在电弧是流值不变的情况下,当气体压强增加时,附着在阴极上的碳素堆积物的量并不随之增加。在电弧电流值为 60 A、氢气压强为 11999 Pa 时,由石墨电极蒸发而产生的纳米碳管的效率最高,这些纳米碳管大多管径较均匀、较直且长度大致相同,而纳米粒子的含量最少。图 2 即为上述条件下,用 SEM 观察拍摄到的纳米碳管的照片。从照片上可以看出,有大量的纳米碳管生成。图 3 为同一条件下的 TEM 照片,电镜观察表明:纳米碳管中部均有 2 nm 左右的空心,其外径为 20 nm 左右,且孔径较均匀。而纳米粒子的直径为 20—50 nm,其中心部也有 2 nm 左右的空心。纳米碳管和纳米粒子的外形不同,但实际上本质是相同的,即内部都有 2 nm 左右的孔心。

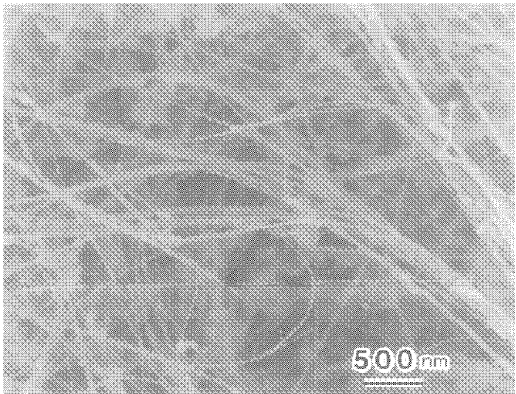


图 2 H_2 中制备的碳管的 SEM 照片

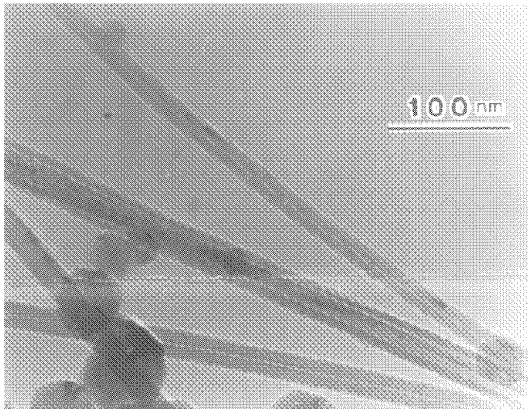


图 3 H_2 中制备的碳管的 TEM 照片

对上述各种实验条件下的实验结果综合分析如下:在压强相同时电弧电流值越大,电弧的温度就越高,阳极 C 原子被电离成 C^+ 离子就越多,这些离子在电场的作用下,被阴极吸引大量附着在阴极石墨上形成纳米碳管;在电弧电流值不变压强越高,阳极

C 原子被电离成的 C^+ 离子,在向阴极运动过程中与 H_2 分子碰撞的概率也就越大,因此附着在阴极上的碳素堆积物值的质量则越小;在氢气中的电弧放电和其他气体中的电弧放电中,其电弧的温度是不同的,在氢气中的电弧的温度高,阳极 C 原子被电离成的 C^+ 离子的比率也高,这些 C^+ 离子大量附着在阴极上,形成了大量的纳米碳管.而且在阴极和阳极间的电场强度和气体的压强也较均匀,因此在阴极上的碳素堆积物中,纳米碳管的直径较均匀、长度也大致相同,且分布范围非常狭窄.又由于阳极石墨共有六根,可以提供大量的 C 原子蒸发源,因此,在一定的实验条件下,阴极的石墨棒上可以获得较多的纳米碳管.

1 结 论

在氢气氛围下,以六根石墨棒的其中一根为阳极,以一根石墨棒为阴极,进行直流电弧放电,成功制备出了大量的、管径较均匀、直而长的纳米碳管.

纳米碳管的生成条件,与气体的种类、压强及电弧放电时的电流值有关.通过 TEM 观察分析发现,在氢气的压强和直流电弧电流值发生变化时,所生成的纳米碳管其形态构造没有显著差异.但制备出的纳米碳管中所含的纳米粒子的量,与 He 等氛围下产生的纳米粒子的量相比大幅减少.这对于如何制备出高质量的、纯净的、定向排列的纳米碳管,提供了一种新的方法.对于认识纳米碳管的各种物理性质^[6,7]具有重要意义.

- [1] S. Iijima, *Nature* **354**(1991), 56.
- [2] Y. Ando, *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**(1993), L1342.
- [3] M. Wang, X. Zhao, M. Ohkohchi, Y. Ando, *Fullerene Sci. Tech.* **A**(1996), 1072.
- [4] X. Zhao, M. Wang, M. Ohkohchi, Y. Ando, *Jpn. J. Appl. Phys.* **35**(1996), A451.
- [5] X. Zhao, M. Ohkohchi, M. Wang, S. Iijima, T. Ichihashi, Y. Ando, *Carbon* **35**(1997), 153.
- [6] X. B. Zhang, B. Gan *et al.*, *Chin. Phys. Soc.* **48**(1999), 913.
- [7] Z. X. Wang *et al.*, *Chin. Phys. Soc.* **46**(1997), 1567.

PREPARATION OF LARGE AMOUNTS OF CARBON NANOTUBES IN HYDROGEN ATMOSPHERE BY ARC-DISCHARGE*

WANG MIAO¹⁾ LI ZHEN-HUA²⁾ LU YANG²⁾ CHEN XIAO-HUA¹⁾ CHEN ZHONG-CAI¹⁾ QI ZHONG-FU¹⁾ LI WEN-ZHU¹⁾

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

²⁾ (Department of Mechanics, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

(Received 5 November 1999; revised manuscript received 8 December 1999)

ABSTRACT

Making use of graphite as electrode, we have prepared carbon nanotubes by the direct current arc-discharge method. The experimental results indicate that the carbon nanotubes are generated on the front-end surface and within the carbon accretion on the cathode. Using SEM and TEM, we find no significant difference for the shapes and the structures of the generated carbon nanotubes when the pressure and the direct arc-current change. Under the pressure of hydrogen gas 11999 Pa and direct arc-current 60 A, we obtain a large number of straight and long carbon nanotubes with uniform calibers.

PACC: 5280; 6146; 8110

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 59972031) and the Natural Science Foundation of Zhejiang Province (Grant No. 596044).