

碳纳米管氧化成环制备研究^{*}

张 萍 李萍剑 侯士敏 张琦锋 吴锦雷[†]

(北京大学电子学系, 北京 100871)

(2004 年 9 月 30 日收到, 2005 年 2 月 2 日收到修改稿)

采用化学气相沉积方法制备的碳纳米管, 用酸溶液进行弱氧化处理, 经适当温度在大气中烧灼后碳纳米管发生弯曲, 在样品中出现大量的环状结构. 利用原子力显微镜、透射电子显微镜和扫描电子显微镜对典型环直径为 300 nm 的碳纳米管环进行了表征. 烧灼温度和烧灼时间对环的结构和产率有重要的影响. 实验数据统计结果表明, 烧灼温度在 510—530 °C 区间内可得到超过 40% 的碳纳米管环产率, 并且烧灼时间延长到 120 min 有利于提高碳纳米管环的产率. 在加热情况下, 碳纳米管端结合的羧基官能团脱水成酯, 导致弯曲的碳纳米管结合成环.

关键词: 碳纳米管环, 化学气相沉积

PACC: 6148, 8120V, 8230H

1. 引 言

自从 1991 年日本科学家 Iijima 发现碳纳米管以来^[1], 这种直径为纳米量级、长度为微米量级的空心管状结构以其独特的微观结构和物理性质吸引了众多研究者的兴趣, 开辟了物理、化学以及微电子学等交叉学科一个崭新的研究领域. 碳纳米管可被简单地看成由石墨原子层沿不同轴向卷曲而成, 由于在周长方向上存在量子限制, 导致它们具有独特的、不同于体材料的新颖的物理性质, 如电子结构的变化、力学性能的改变等.

实验研究发现, 碳纳米管也会呈现多种弯曲的形状^[2-6]. Avouris 小组^[2, 3]的研究结果表明, 在强烈超声的情况下, 碳纳米管具有在溶胶中自发成环的倾向. Sano 等^[4]利用氧化后单壁碳纳米管两端的羧基在 DCC(二环己基碳二亚胺)缩合剂的作用下通过发生缩合效应制备环, 环的直径大部分在 500 nm 左右, 并通过理论计算说明了这样大小环的稳定性较高.

通过对碳纳米管掺杂和引入化学官能团, 利用一定条件下碳纳米管的自组装能力, 可以设计纳电子器件, 克服目前半导体微加工工艺中面临的器件

最小尺度已接近极限的难题. 单壁碳纳米管成环的发现, 使得在直的单壁管中很难研究的磁致电阻和 A-H(Aharonov-Bohm)效应等成为可能. 鉴于碳纳米管环的以上应用前景, 开展碳纳米管环的生长合成研究是一个有意义的课题. 综合目前的报道, 用液相化学方法来达到成环的实验已经做了很多研究, 但使用气相反应尤其是高温烧灼对碳纳米管成环产率的影响方面的研究还很少. 本文在大气环境下, 对化学气相沉积(CVD)方法生长的碳纳米管, 由酸溶液弱氧化处理后进行高温烧灼, 考察不同的烧灼温度、烧灼时间对碳纳米管成环的产率及形态的影响, 并对成环机理作了探讨.

2. 实 验

实验中采用的碳纳米管由 CVD 方法制备^[7], 经过稀 HCl 去除催化剂, 然后进行两个弱氧化过程: 首先用 2.5 mol/L 的稀 HNO₃ 回流 48 h, 再以 1:4 比例配制 H₂O₂:H₂SO₄, 对样品超声处理 30 min. 为了得到经过化学氧化富含羧基官能团的碳纳米管样品, 需要使用孔径为 200 nm 的滤膜进行抽滤并经 120 °C 烘干. 将这些碳纳米管样品在大气环境下升温烧灼并改变实验参数, 以考察各参数对碳纳米管环产

^{*} 国家重点基础研究发展规划(批准号: 2001CB610503)、国家自然科学基金(批准号: 50202002, 50202001, 90406014, 60471007)、北京市自然科学基金(批准号: 4032012, 4042017)和教育部博士点基金(批准号: 20020001003)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: jlwu@pku.edu.cn

率和形态的影响. 烧灼后取 0.5 mg 粉末溶于 1,2-二氯乙烷中,制成 3 ml 溶液,使用 200 W 功率的超声处理样品 2 h,再取出样品静置 10 h,用微量进样器取 5 μl 溶液滴样,这样就得到了可用于电子显微镜观察的样品.

利用 Tecnai XL-30 型扫描电子显微镜(SEM), Tecnai-G20 型透射电子显微镜(TEM)和 NT-MDT 型原子力显微镜(AFM)对样品进行表征. 其中 TEM 的电子束加速电压为 200 kV,AFM 工作在轻敲模式(tapping-mode).

3. 结果及讨论

3.1. 碳纳米管环的形貌

碳纳米管在用酸进行的弱氧化过程中,管端和管壁上结合了丰富的羧基官能团. 图 1 为典型的碳纳米管环的 TEM 图像. 烧灼过程中,碳纳米管弯曲,羧基脱水互相结合. 脱水成脂如果恰好发生在碳纳米管的两端,所形成的环就是在端口闭合的完

整环. 图 1(a)给出了一个单独的环,环壁光滑且厚度基本一致. 由于管壁同样有羧基官能团,也存在管壁与管壁、管壁与管端的羧基脱水相结合的现象,此时成环不再是光滑的单独环,在接口处会有碳纳米管延伸而出,如图 1(b)所示,在卷曲处接口和碳纳米管环两侧均有碳纳米管束伸出. 实验中还观察到了其他的独特形态结构,如图 1(c)显示的是一对环绕成“8”字形的碳纳米管环.

实验中观测到的不同形貌的碳纳米管环,为新型纳电子器件的构造提供了丰富的材料. Shea 等^[8]已经在低温下测量了碳纳米管环受门电压调制下体现的量子电导特性,并讨论了碳纳米管环量子电导特性机理与碳纳米管机理的区别. 如果一束相干电子被分开为两束且包围一定的磁通再重新组合为一束,将出现振幅随磁通量变化的振荡,该效应被称为 A-B 效应^[9]. 借助于图 1(b)中的环,以延伸的碳纳米管为电极导入相干电子,就可研究纳米尺度上的 A-B 效应.

氧化过程使碳纳米管带有羧基官能团,在烧灼过程中,管壁处的羧基会与其他管壁的羧基结合在

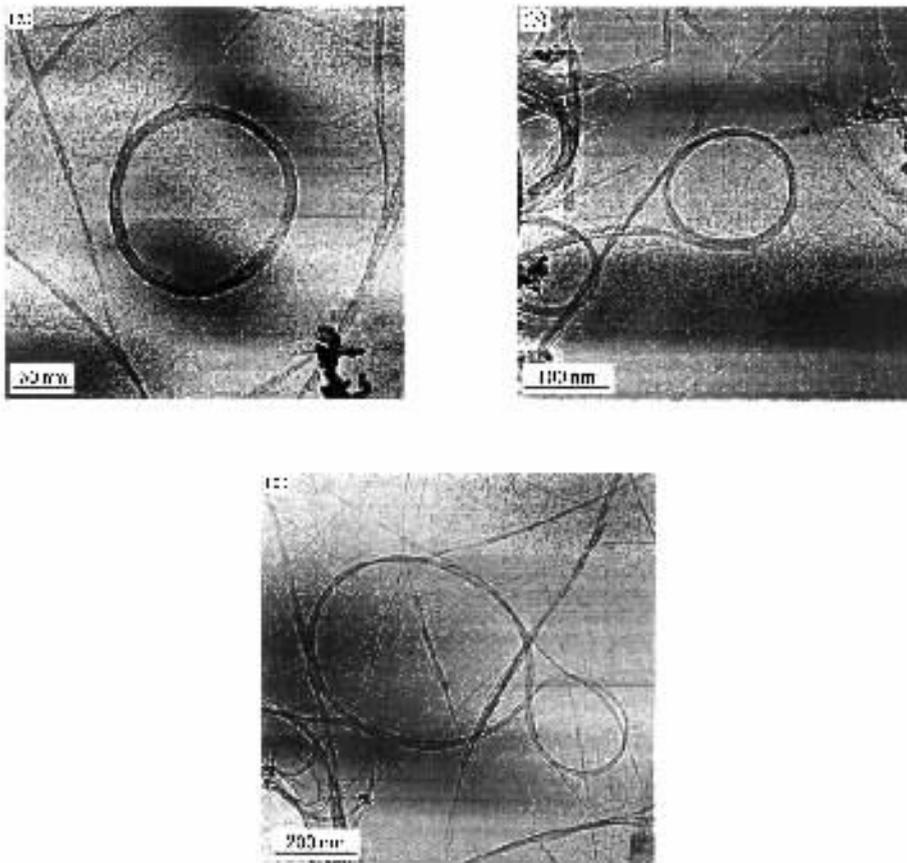


图 1 不同结构的碳纳米管环的 TEM 像 (a) 闭合环 (b) 非闭合环 (c) 环绕成“8”字形的环

一起,从而使管束增大.烧灼之后的碳纳米管束变得更宽,碳纳米管之间结合更紧密,每束可能包含几十到几百根碳纳米管.管与管之间除了范德瓦耳斯力,还有一部分是由于合成脂的化学力^[4].

为了进一步说明碳纳米管束是多根碳纳米管的聚合束,实验中考察了环的侧壁 TEM 像.图 2 显示一个碳纳米管环环壁的 TEM 像,可以看到环是由许多单根管组成的管束,多根管靠拢排列.图 2 中箭头标记处管壁宽度为 16 nm,而单壁碳纳米管的特征管径为 0.7—1.6 nm,典型的为 1.2 nm^[10],说明环壁上存在多根相互作用在一起的单根管.图 3 是一个完整圆环的 AFM 形貌像及对应的环壁 AFM 高度测量值分布曲线,环的直径约为 300 nm,环壁高度在 5 nm 左右,证明碳纳米管环壁为多根管共同弯曲的结果.这也可以解释图 1(a)中环的切线上出现宽度远小于环壁的管束.一种可能的解释是在受热氧化过程中,同一束里面的碳纳米管有一些可以找到对应的羧基脱水结合,而有个别的碳纳米管上的羧基没有与其对应的羧基,仍然保持了自由的状态.

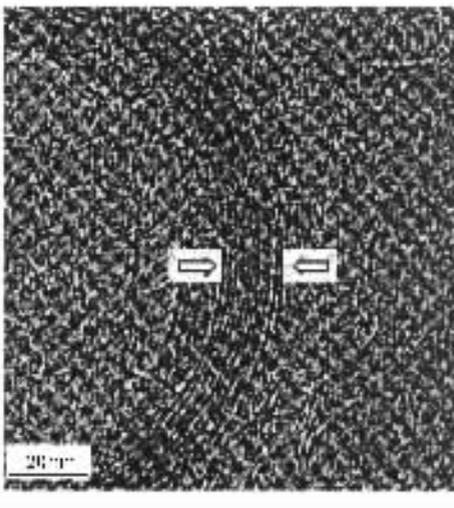


图 2 碳纳米管环侧壁的 TEM 像

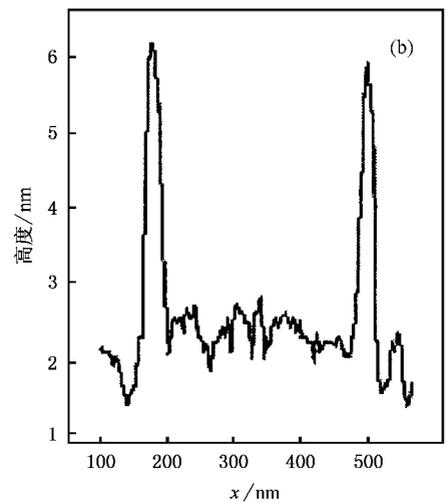
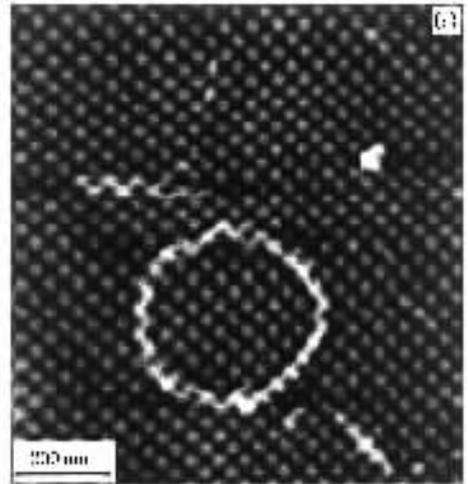


图 3 碳纳米管环的 AFM 像(a)和环的高度测量值分布曲线(b)

概率升高,但到达一定温度之后,碳纳米管直接参与燃烧,以致数量衰减,环的产率相应降低.

表 1 碳纳米管成环烧灼温度和时间

温度/°C	460	480	500	500	520	520	540
时间/min	60	120	60	120	60	120	60

3.2. 碳纳米管环产率与温度的关系

实验中考察了不同温度和同一温度不同烧灼时间处理的样品中碳纳米管环的富集度及形态区别,表 1 是实验中所采用烧灼温度和烧灼时间的几组条件.在成环过程中,碳纳米管最终完成的结构形态必须满足能量处于最低位置,使得在自然环境中能稳定存在.不同的烧灼温度和不同的烧灼时间对于碳纳米管施加的外力强弱存在区别,从理论上讲,温度越高管的弯曲程度越剧烈,两端羧基结合脱水的

图 4 给出了 480 °C 烧灼 120 min 和 520 °C 烧灼 120 min 碳纳米管环样品分布的 SEM 像.在 SEM 观察过程中发现,480 °C 处理后的样品,碳纳米管环的数量较少,在 5 μm × 5 μm 范围内,平均可以存在 3—4 个碳纳米管环.碳纳米管环的产率不是很高,整幅图中存在很多弯曲的碳纳米管,有逐渐成环的趋势.而 520 °C 处理的样品,碳纳米管环的产率提高,在 5 μm × 5 μm 范围内,平均存在 10 个左右碳纳米管环. SEM 观察表明,此时碳纳米管环产率已达到 40%

以上.

实验数据统计结果表明,当烧灼温度达到 460 °C 时,碳纳米管比未烧灼时的状态弯曲度增加,有部分碳纳米管已弯曲成 1/3 或 1/2 圆周,有少量的环状结构产生.随着烧灼温度的升高,产率逐步提高.实验发现 510—530 °C 为最优烧灼温度范围.当温度超过 550 °C 后,碳纳米管数量急剧减少,表现出环的数量也急剧减少,碳纳米管已经部分燃烧.当温度上升到 580 °C,碳纳米管只能残留极少数量.实验中还进行了 520 °C 温度下烧灼 60 与 120 min 的对比,SEM 表征中发现后者有利于碳纳米管环形成的高产率.

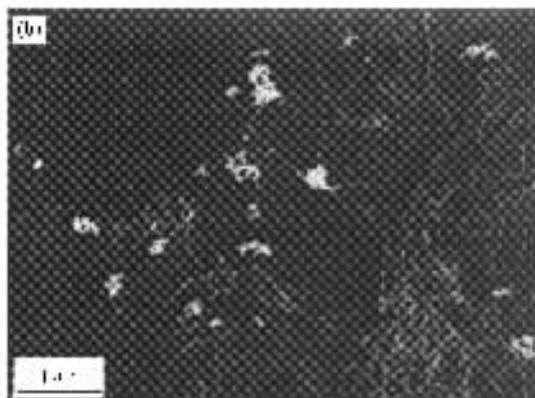
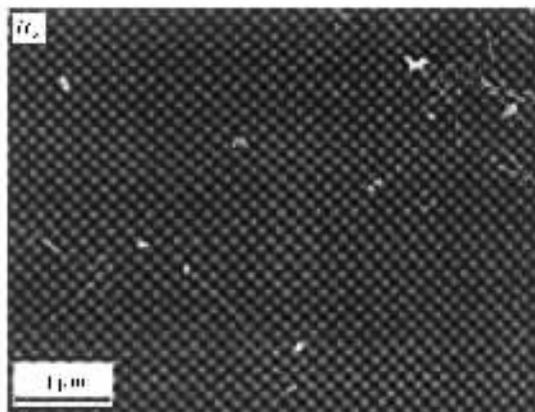


图 4 不同温度烧灼后的碳纳米管环分布的 SEM 图像 (a) 480 °C 烧灼 120 min (b) 520 °C 烧灼 120 min

图 5 是烧灼温度对碳纳米管环产量影响的直方图,图中纵轴数据代表每 $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ 范围内环的数量统计值.图 5 表明,520 °C 为最优烧灼温度,此温度下碳纳米管环的产量最高.

3.3. 碳纳米管成环原理探讨

对于碳纳米管环的形成机理方面的研究,针对所成环是否为闭合环,目前有两种观点.Liu 等^[5]报

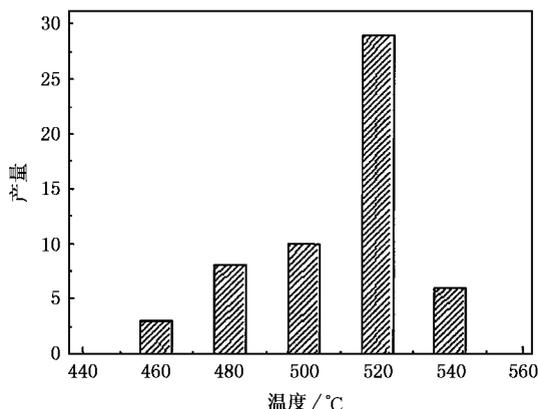


图 5 烧灼温度对碳纳米管环产量影响的直方图

道,在他们用激光蒸发法制备的单壁碳纳米管中,发现了单根管组成的碳纳米管环,AFM 图像显示,在碳纳米管环的环周没有间断、缺陷以及重叠,表明所观测到的环为真正的环状结构而非卷曲的管.Sano 等^[4]也支持这种观点,他们在研究中发现,采用不同的化学、物理方法,并不能使碳纳米管环打开,从而证明这些环在本质上为闭合的环,导致闭合的原因是因为环端口处羧基脱水连接.

另有报道指出^[11],碳纳米管环并非是完整的闭合圆环,所谓的环只是一根管卷曲之后两端重叠,因为在 TEM 图像中可以看到这种重叠的影像.Ahlskog 等^[6]用实验结果进一步阐述了这种观点,他们认为观察到的碳纳米管环为碳纳米管螺旋中的一部分,在缺陷处被截断之后压缩在硅片基底上,他们所观察到环中的某一段会出现增厚,暗示重叠在该处发生.

在我们的实验中采用的碳纳米管为 CVD 方法生长,经过了稀 HNO_3 和 $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ 的弱氧化,再置于大气中烧灼.基于这些处理过程,实验中所观测到的碳纳米管环,其形态更倾向于闭合环的结构.

在 CVD 方法生长的碳纳米管样品中,合成的碳纳米管都倾向于自组织形成较大直径的束,越长的碳纳米管倾向于越粗的管束.样品经过稀硝酸处理,可以有效地将大部分碳纳米颗粒杂质去除,再使用 $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ 来氧化碳纳米管可以有效地去除无定形碳等杂质,同时起到化学截短碳纳米管的作用.最重要的作用是,弱氧化过程可以使管端封闭的碳纳米管开口,在管端引入羧基官能团,成为高纯度的羧基化的单壁碳纳米短管,这种羧基官能团也存在于管壁上有缺陷的位置.有实验证明,氧化剂

$\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ 具有在碳纳米管上引入羧基的很强能力,使碳纳米管在这种处理方式下最富含羧基官能团^[12].

碳纳米管添加羧基官能团之后,在大气中以一定温度烧灼,碳纳米管在空气中 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 下的加热是一种剧烈的氧化过程.它与酸的处理具有类似的作用,通常最先氧化的位置处于碳纳米管端口和管壁上的缺陷处.我们认为,在烧灼过程中,碳纳米管的管壁上会出现大量拓扑学缺陷,如键旋转缺陷或所谓 Stone-Wales 成对的五元环/七元环,碳纳米管的端口因有五边形的缺陷以及由缺陷引起的维度弯曲,使其反应灵活性增加^[13].在烧灼受热的过程中,五元环、七元环等缺陷处对热量受力反应不均,引起维度弯曲,碳纳米管束将改变原来的长直状态,逐步趋于能量更低、更稳定的卷曲状态.在本实验前期的弱氧化处理中,碳纳米管的管端脱帽、开口,管端和管壁结合了羧基官能团,在加热的情况下脱水形成酯,最终导致弯曲的碳纳米管结合成环.如果这种羧基脱水成酯恰好发生在碳纳米管的两端,所形成的环就是闭合的完整环.如果一个碳纳米管束中部分碳纳米管两端羧基脱水,除了有部分闭合的碳纳米管环,也有不闭合以切线形式伸出的碳纳米管.图 6 显示了直的碳纳米管在烧灼作用下管端羧基脱水后弯曲成环的基本原理.

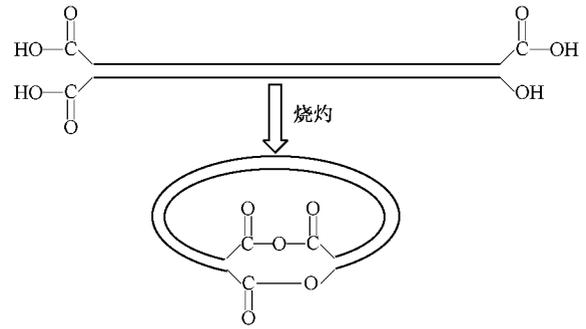


图 6 直的碳纳米管在烧灼作用下管端羧基脱水后弯曲成环原理图

4. 结 论

本文研究了碳纳米管经过酸的弱氧化处理后,在管壁和管端引入羧基官能团,在加热烧灼的过程中,管壁由于缺陷产生受力不均,逐渐弯曲.弯曲过程中,一部分碳纳米管两端处羧基相互结合,脱去一个水分子,形成环的结构,而另一部分碳纳米管没有羧基结合的机会而部分弯曲.实验表明,烧灼温度、烧灼时间对碳纳米管成环的产率有极大的影响.通过改变烧灼参数设定,统计实验数据得出最优的烧灼温度范围是 $510\text{—}530\text{ }^\circ\text{C}$,适当延长烧灼时间有利于碳纳米管环产量的提高,以 120 min 为佳.

- [1] Iijima S 1991 *Nature* **354** 56
- [2] Martel R , Shea H R , Avouris P 1999 *Nature* **398** 299
- [3] Martel R , Shea H R , Avouris P 1999 *J. Phys. Chem. B* **103** 7551
- [4] Sano M , Kamino A , Okamura J *et al* 2001 *Science* **293** 1299
- [5] Liu J , Dai H , Hafner J H *et al* 1997 *Nature* **385** 780
- [6] Ahlskog M , Seynaeve E , Vullers R 1999 *Chem. Phys. Lett.* **300** 202
- [7] Dai H J , Rinzer A G , Nikolaev P *et al* 1996 *Chem. Phys. Lett.* **260** 471
- [8] Shea H R , Martel R , Hertel T *et al* 1999 *Microelectron. Eng.* **46** 101
- [9] Xue Z Q , Liu W M 2003 *Nano Electronics* (Beijing : Electronic Industry Press) p16 (in Chinese) [薛增泉、刘惟敏 2003 纳米电子学 (北京 : 电子工业出版社) 第 16 页]
- [10] Bethune D S , Kiang C H , Vries M S *et al* 1993 *Nature* **363** 605
- [11] Zhang X F , Zhang Z 1995 *Phys. Rev. B* **52** 5313
- [12] Bahr J L , Mickelson E T , Bronikowski M J *et al* 2001 *Chem. Commun.* **2** 193
- [13] Cheng H M 2002 *Carbon Nanotubes Synthesis , Microstructure , Properties and Applications* (Beijing : Chemical Industry Press) p28 (in Chinese) [成会明 2002 纳米碳管制备、结构、物性及应用 (北京 : 化学工业出版社) 第 28 页]

Fabrication of carbon nanotube rings^{*}

Zhang Ping Li Ping-Jian Hou Shi-Min Zhang Qi-Feng Wu Jin-Lei[†]

(*Department of Electronics , Peking University , Beijing 100871 , China*)

(Received 30 September 2004 ; revised manuscript received 2 February 2005)

Abstract

Nanotube rings were fabricated with a high yield by heating the lightly etched carbon nanotubes under ambient conditions that were produced by chemical vapor deposition method. These rings , typically 300 nm in diameter , were characterized using atomic force microscopy , transmission electron microscopy and scanning electron microscopy. The structure and yield of nanotube rings depended strongly on the heating temperature and time. Our researches suggest that the optimal heating temperature ranges from 510 °C to 530 °C , and that the heating time up to 120 min is favorable for the increase of the yield. At high temperatures , the esterification of carboxyl functional groups attached at the nanotube ends resulted in the bending of straight nanotubes into closed rings.

Keywords : carbon nanotube ring , chemical vapor deposition

PACC : 6148 , 8120V , 8230H

^{*} Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. 2001CB610503) , the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 50202002 , 50202001 , 90406014 , 60471007) , the Natural Science Foundation of Beijing , China (Grant Nos. 4032012 , 4042017) , and the Doctorate Foundation of the Ministry of Education of China (Grant No. 20020001003) .

[†] Corresponding author. E-mail : jlwu@pku.edu.cn