

多壁碳纳米管在循环相变过程中结构变化初探^{*}

王震遐 王 森[†] 胡建刚 俞国军

(中国科学院上海应用物理研究所, 上海 201800)

(2005 年 11 月 18 日收到, 2005 年 1 月 24 日收到修改稿)

对由离子束辐照多壁碳纳米管(MWCNTs)产生的无定形碳纳米线(ACNWs)进行了高温退火(2400℃)处理,通过透射电子显微镜(TEM)观察发现,ACNWs 体部转变成与原来 MWCNTs 相似的管状石墨结构,而其封端区域的石墨晶体结构形态却与原来的 MWCNTs 完全不同,且变化多端.基于实验结果,对其相变过程机理提出了一个概念性的模型.

关键词:无定形碳纳米线,高温退火,相变,透射电子显微镜

PACC:6148, 0720K, 6460, 6116D

1. 引 言

碳基一维纳米结构,例如碳纳米管和碳纳米线,由于具有不寻常的机械^[1,2]、电学和光学特性^[3]以及在纳米技术领域广泛的应用前景^[4,5],而受到众多科学家的重视和大力研究.最近,在本组所进行的相关研究工作中,涉及到碳一维材料的相变问题,例如可以利用离子束辐照多壁碳纳米管(MWCNTs)使其转变成无定形碳纳米线(ACNWs)^[6].目前,在关于 ACNWs 向 MWCNTs 在高温条件下的转变研究结果中,有一些现象十分有趣,例如,由 ACNWs 退火形成的 MWCNTs 管体的晶格线(反映石墨的基本平面)一般都相当平直,但是在 MWCNTs 封闭端的结构却出现了种种奇异的变化.可以认为,虽然我们现在的结果和前人的工作^[7,8]都表明,管体在升温过程中可以重新晶化(石墨化),但封端区域的相变不是简单的石墨化,而是出现了与原来的 MWCNTs(ACNWs 在无定形化之前的母相)封端完全不同的结构,其中包括畸形的和由次结构组成的封闭端.本文除了公布一些典型的 MWCNTs 封端透射电子显微镜(TEM)结果之外,特别对造成这些结果的可能相变过程进行了讨论,并提出了对这类现象进一步研究的设想.

2. 实 验

2.1. 多壁碳纳米管到无定形碳纳米线的相变

化学气相沉积(CVD)方法生长的多壁碳纳米管(CVD-MWCNTs),在酒精中分散后滴在单晶 Si 片上制成样品,用由电磁同位素分离器中引出的能量为 40keV 的碳离子(C⁺)束(束流平均强度约 4 μ A,剂量 1 \times 10¹⁷ ion/cm²)进行辐照. TEM 检查发现其结果与文献[6]所报道的相似(见图 1);碳纳米管均已转变成无定形碳纳米线.

2.2. 无定形碳纳米线到多壁碳纳米管的相变

将无定形碳纳米线样品装入石墨坩埚内,在高频感应炉(KPG-100,工作频率 3500Hz)中进行退火,退火温度 2400℃,用 2kPa 高纯氦气氛保护,当坩埚温度升至所需温度后,保温 2h,再随炉冷却至室温.

用 TEM (PHILIPS CM200 FEG)和高分辨 TEM (HRTEM)对高温处理后样品的形貌特征和结构进行了观察分析.在对感兴趣的产物进行分析时,同时用能量色散 x 射线谱(EDX)测定其元素成分,证实其为纯碳结构.

^{*} 中国科学院知识创新工程重要方向项目(批准号:10375085)资助的课题

[†] E-mail: wangsen236@hotmail.com

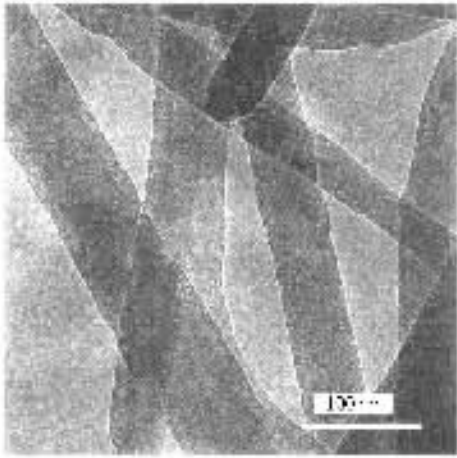


图 1 C^+ 束辐照后的 MWCNTs (C^+ 束流平均强度为 $4\mu A$, 离子辐照剂量为 $1 \times 10^{17} \text{ ion/cm}^2$)

3. 结果和讨论

图 2 中给出了 ACNWs 经 2400°C 退火后所转变成 MWCNTs (R-MWCNTs) 的一组 TEM 和 HRTEM 照片. 图 2(a) 为热处理后一些 R-MWCNTs 的低倍 TEM 像, 从图中可以清楚地看出, 原来的 ACNWs (例如 图 1) 都转变成空心的碳纳米管. 图 2(b) 是一根典型 R-MWCNT 管体的 HRTEM 照片, 表明在我们的退火条件下, 无定形碳纳米线已经完全石墨化, 完成了从无序到有序的转变. 由于我们现在的相变实验并非 '原位' 观察的, 因此无法把 R-MWCNTs 直接与原始的 CVD-MWCNTs 加以比较, 但是, 据我们所知, 具有如此完美晶格线的 CVD-MWCNTs 是很难做到的. 因此, 从实验结果来看, 通过由 CVD-MWCNTs 无定形化生成的 ACNWs, 加热至 2400°C 重新石墨化而生成 R-MWCNTs 的方法是可行的.

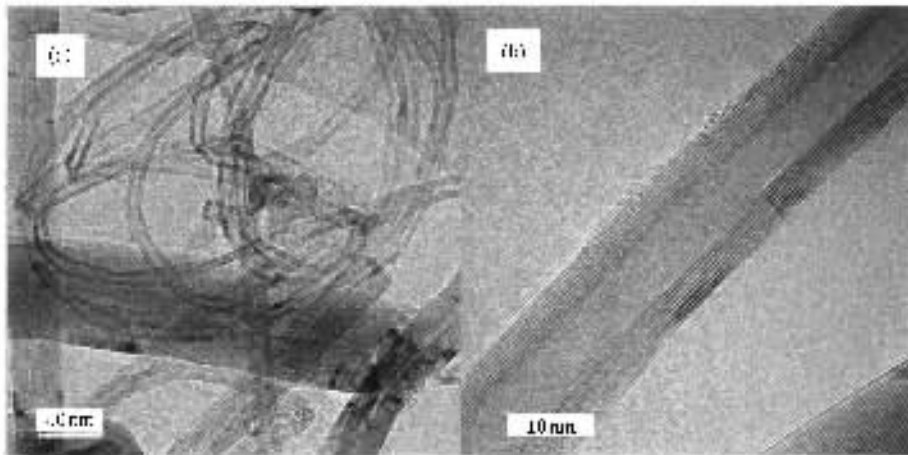


图 2 (a) 热处理后形成的 R-MWCNTs 低倍 TEM 像 (b) R-MWCNTs 管体的 HRTEM 像

另外, 注意到 R-MWCNTs 的封端区域的结构和形态变化是十分有趣的. 图 3 是一些具有典型意义的 R-MWCNTs 的封端区微结构照片. 图 3(a) 是一种显然与通常的 CVD-MWCNTs 不同的封端结构. 首先, 这根 R-MWCNTs 封端顶部的石墨层数远比管体部分的层数要少; 其次, 这个封端从内部来看 (见箭头指出) 其形状不仅不是半圆形, 而且相对于管轴线是不对称的. 从外部来看, 管端部具有较平整的由扰乱石墨晶格线组成的封顶.

图 3(b) 给出了一张表示 R-MWCNTs 封端的 HRTEM 照片, 可清楚地看出这根 R-MWCNTs 的端部由两组封闭层组成, 内腔封闭的晶格线是 8 层, 外顶

封闭线为 6 层, 它们的总和少于这根 R-MWCNTs 管壁晶格线的层数, 一部分管体晶格线可能在两组封闭层组间终止. 其封端内腔形态和外端的平顶结构与图 3(a) 中的 R-MWCNTs 相似. 这是一种在 CVD-MWCNTs 中从来未见过的有趣封端结构. 图 3(c) 中的 R-MWCNTs, 除了也具有类似的平顶状封端之外, 在平顶状封端之外还形成两个锥形突出结构. 而图 3(d) 则属于另一种类型的封端结构. HRTEM 像表明, 该 R-MWCNTs 体部具有清晰的平直石墨晶格线条纹. 虽然封端的结构不太清楚, 但是封端的顶部轮廓却明确可见. 若这种变形封端在 CVD-MWCNTs 中出现, 那将是不可思议的.

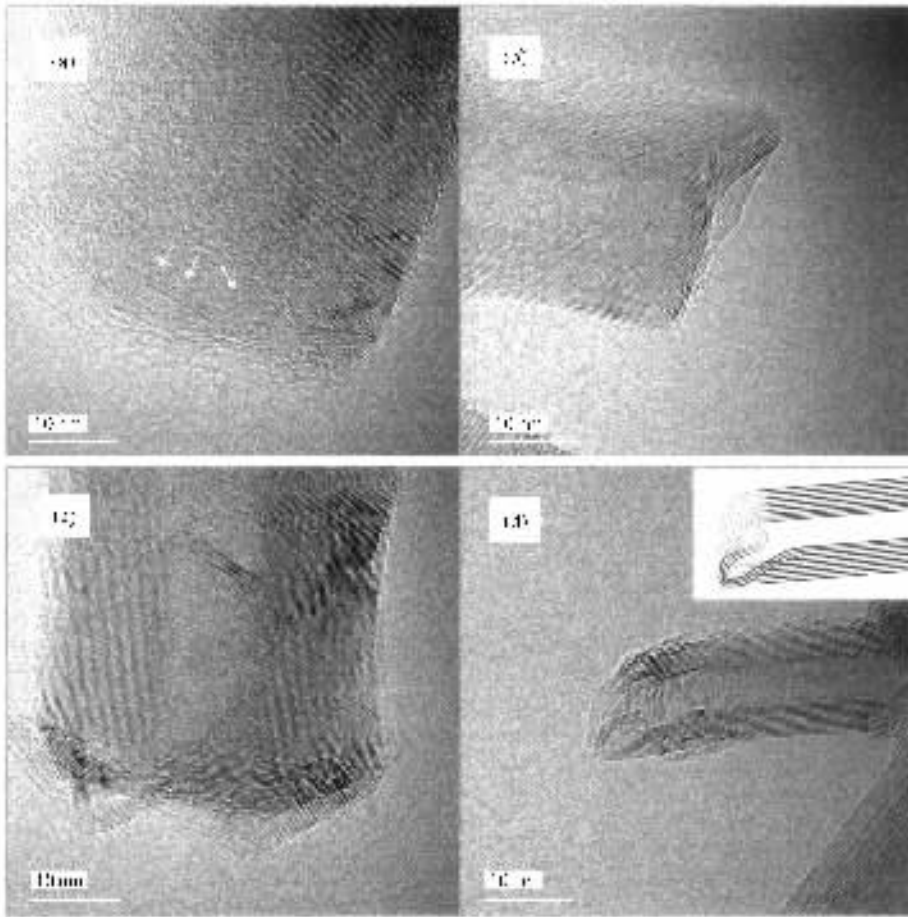


图 3 ACNWs 热处理后重新晶化的 MWCNTs (R-MWCNTs) 端部的 HRTEM 像 (a) 一种具有较薄平顶封端 (b) 一根可能具有两重薄层封端的 R-MWCNTs (c) 具有平顶和锥状突出物混合结构的 R-MWCNTs 封端 (d) 生长着弯曲变形封端的 R-MWCNTs, 插图为其结构示意图

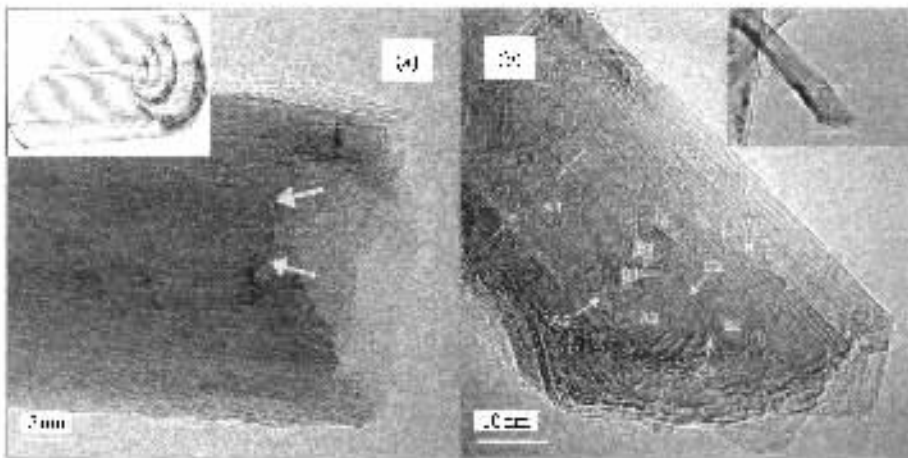


图 4 (a) 具有“发夹”状石墨层结构的 R-MWCNTs 顶端 (b) 充满子结构的 R-MWCNTs 封端

图 4(a) 给出了另一类与众不同的封端微结构图像. 这根 R-MWCNT 具有一个直径约 10nm 的空腔, 虽然这个空腔结构不规范, 甚至内部还分布着杂乱的晶格线, 但是由 10—12 条晶格线组成的封闭顶

端却清楚可见 (见箭头指出). 然而在封闭内管之外, 却出现了一些“发夹状”的石墨结构层, 与文献 [9] 和 [10] 报道的结构类似, 它们一叠一叠地包围着内部封闭管生长着 (见图 4(a) 插图), 长度都超出内部封

闭管,但参差不齐,无法封闭.显然,这根 R-MWCNT 的顶部是由一个内封端管和包围着内管的发夹状结构组成的复合结构.另外,在图 4(b)中我们又看到了一种更为有趣的结果.沿管轴附近,可以看到一段较长的空腔,像是这个 MWCNT 空腔的延续.但是有一些现象颇具特色:1)在较长空腔的右下方先是收拢、封闭,形成用 A1 标示(见图 4(b))的空区,接着与两侧的石墨晶格线围合成 A2 和 A3 空区.这个由 A1、A2 和 A3 组成的结构看来像一根变形的碳管,暂称之为 A 管;2)在 A 管的右上侧,先是与其他平行的石墨晶格线形成一个分裂的空间(用 $\rightarrow\leftarrow$ 表示),然后沿着 A 管平行处又形成一个 B 管,它有 B1 和 B2 两个空区,而 A 管和 B 管的交界处又形成了 3 个 C 空区(用 C1、C2 和 C3 指示),如图所示.再仔细看右上侧,还存在着 a、b、c、d 四个空区和一个更宽的分裂区(图中右侧 $\rightarrow\leftarrow$ 所示).实际上,从图 4(b)的内插图来看,很明显这是一根空心的 MWCNT,但是在封端区域却被一些上述所提到的次结构填充.

总之,从以上结果清楚地表明,ACNWs 在高温(2400°C)下向 R-MWCNTs 转变过程中,封闭端经常出现变形结构或子结构,特别是其微结构的变化多端非常引人注目.

用荷能离子束轰击 CVD-MWCNTs 使其形成 ACNWs,这是 CVD-MWCNTs 到 ACNWs 的相转变.对这种 ACNWs 样品进行加热处理,在 2400°C 的高温下保持 2h,ACNWs 已重新石墨化,生成了 R-MWCNTs,这是 ACNWs 到 R-MWCNTs 相变的结果.也许可以把上述两次相变形式上看成是“循环相变(A \rightarrow B 和 B \rightarrow A 的相变),然而实际上最后生成的 R-MWCNTs 在结构上,特别是端部的微结构与原始 CVD-MWCNTs 是不同的.对管体部分的微结构而言,A \rightarrow B 和 B \rightarrow A 的相变可以认为是“可逆”的,而对封端区的微结构,这种相变显然是不可逆的.当然我们无法肯定 R-MWCNTs 的管体微结构与原始 CVD-MWCNTs 的微结构完全相同,从表面看起来 R-MWCNTs 的体部石墨晶格线一般比 CVD-MWCNTs 的要更完美,相距

0.34nm 的平直晶格线特征是相同的.但是 R-MWCNTs 的封端与 CVD-MWCNTs 在微结构形态上的差异极为明显.在这里,一个有趣的问题发生了:为什么 R-MWCNTs 的封端微结构会发生如此显著的变化?换言之,为什么封端的结构相变是不可逆的?

为回答这个问题,目前我们考虑了以下两个方面:1)MWCNTs 的管体和封闭端的微结构是不同的,管体由同轴管状石墨壳套装,而封端却是同心的半富勒烯壳层组合;2)由此我们推测无定形化之后 ACNWs 的 sp^2 、 sp^3 结构和分布在上述两种区域可能也是不相同的.已知 MWCNTs 在离子辐照过程中的行为可与晶体石墨(高序石墨, HOPG)相比^[11],因此,辐照可以在其基本平面中引起大量的缺陷(空位和间隙原子),由于离位碳原子的徙动和聚集以及沿 c 轴所出现的扩散^[12],从而促使微石墨碎片(graphenes)的产生和原来基本平面(碳原子网络)的碎裂^[13],最后使 MWCNTs 坍塌^[14],空腔消失,变成了 ACNWs^[15].但是 MWCNTs 的封端结构与体部基本平面是有差别的.根据欧拉(Euler)定理, MWCNTs 的每层封端网络中必须有 6 个碳 5-环出现,从而形成一种由类富勒烯组成的多壁半球状或拱形封闭端.在离子辐照的情况下,由于在这种空心洋葱(hollow onions)型的封端碳网络结构系统中碳原子级联(cascades)可以发生,且碳原子可以沿所有晶向离位^[11],因此,碳原子网络的碎裂可能更加严重,其无序化程度可能较管体区更甚.换言之,在封端区域, sp^3 碳键成分较管体区域可能更多.由此可以设想,在管体区,碎裂的微石墨片虽然散乱,但是仍然具有在原来的晶格平面附近排列的倾向,而在封闭端区,碎裂的微石墨片比前者更小,基本上离开了原来的晶格分布范围.此时,当把 ACNWs 加热时,在管体区随着振动的加强和边缘态的激活,基本上按晶格面排列分布的微石墨片容易按原来的构架重新组合,而在 ACNWs 的端部,那些近于无定形微石墨片的分布与原来的晶格位置已无关联,因而在加热过

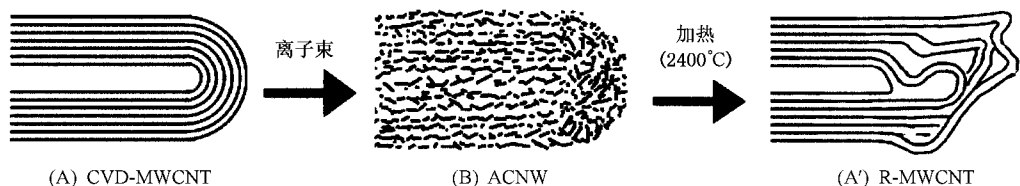


图 5 碳纳米管“循环相变”示意图

程中只能按当时的具体分布情况和能量最低原理组合,从而生成各种不常见的有趣结构.

图 5 给出了一个 CVD-MWCNTs \rightarrow ACNWs \rightarrow RMWCNTs 的转变过程示意图.图 5 中的(A)表示原来的 CVD-MWCNTs 为管状石墨相结构(B)为经过 C⁺ 束辐照后生成的无定形碳纳米线(ACNWs).但值得注意的是此时在纳米线的体部和端部,无定形化的程度是不同的.在退火过程中,ACNWs 的体部重建成为与 CVD-MWCNTs 体部相似的管状石墨晶体相结构,而其端部却转变成与 CVD-MWCNTs 封端完全不同的晶体结构(图 5(A')).这种现象十分有趣,但是这种结构变化的具体机理目前尚不完全清楚,需进一步研究.这里,我们提出一个概念性的看法:构成 ACNWs 的组分是石墨碎片(graphenes 或 carbon clusters),它们能否在高温退火过程中重新返转换成原来的晶体结构形态,主要取决于其无定形化的程度.如果设想 ACNWs 中的石墨碎片可能对其原来的晶体结构存在着某种“记忆”(memory),所谓“无定形化程度大小”就意味着“记忆力的强弱”.当石墨碎片失去对原初的晶体结构的“记忆”时,它们就只好在现实的条件按照系统能量极小原则进行重构,继而形成各种各样的晶体结构形态.在实验中所看到的那些结果,也许正是这种过程的反映.

4. 结 论

1. 我们在对由离子束辐照 CVD-MWCNTs 产生的 ACNWs 进行高温退火(2400°C)之后,发现 ACNWs 可以晶化:ACNWs 体部转变成与原来 CVD-MWCNTs 相似的管状石墨结构,而 ACNWs 的封端区域的石墨晶体结构形态却与 CVD-MWCNTs 的完全不同,且变化多端.这是一种从未见过的新颖现象.

2. 在目前,虽然尚不清楚这类受限小量子系统相变过程的详细机理,但是我们提出了一个概念性的模型框架:(1)ACNWs 由 sp² 和 sp³ 键合的碳素组成.换言之,这是一种由微石墨碎片混合而成的体系.(2)无定形化程度由石墨碎片的微细化程度及其分布的有序度决定.(3)无定形化程度大小是决定其能否重新石墨化的一个重要因子,离子辐照后 MWCNTs 管体和封端区无定形化程度的不同,导致了它们在高温退火(2400°C)过程中石墨化的结构形态也截然不同.

3. 本文所提供的结果可能在以 MWCNTs 为基础的纳米器件制作方面是有用的.同时,这种相变过程及其特点在其他感兴趣材料的研究中也有借鉴和参考价值.

- [1] Robertson D H, Brenner D W and Mintmire J W 1992 *Phys. Rev. B* **46** 12592
- [2] Chopra N G, Benedict L X, Crespi V H, Cohen M L, Louie S G and Zettl A 1995 *Nature* **377** 135
- [3] Dresselhaus M S, Dresselhaus G and Avouris P 2001 *Carbon nanotubes: Synthesis, structures and applications* (Springer-Verlag, New York)
- [4] Baughman R H, Zakhidov A A and de Heer W A 2002 *Science* **297** 787
- [5] Ajayan P M 1999 *Chem. Rev.* **99** 1787
- [6] Wang Z X, Ding Y F, Li Y L, Yu L P, Zhang W, Zhu D Z, Zhu Z Y, Xu H J, Chen Y, He G W and Hu G 2003 *Acta Chim. Sin.* **61** 316 [王震遐、丁印锋、李玉兰、余礼平、张伟、朱德彰、朱志远、徐洪杰、陈一、何国伟、胡刚 2003 化学学报 **61** 316]
- [7] Ci L J, Wei B Q, Xu C L, Liang J, Wu D H, Xie S S, Zhou W Y, Li Y B, Liu Z Q and Tang D S 2001 *J. Cryst. Growth* **233** 823
- [8] Andrews R, Jacques D, Qian D and Dickey E C 2001 *Carbon* **39** 1681
- [9] Endo M, Kim Y A, Hayashi T, Yanagisawa T, Muramatsu H, Ezaka M, Terrones H, Terrones M and Dresselhaus M S 2003 *Carbon* **41** 1941
- [10] Rotkin S V and Gogotsi Y 2002 *Mat. Res. Innovat* **5** 191
- [11] Banhart F 1999 *Prog. Phys.* **62** 1181
- [12] Heggie M I 1992 *Carbon* **30** 71
- [13] Banhart F, Füller T, Redlich Ph and Ajayan P M 1997 *Chem. Phys. Lett* **269** 349
- [14] Chopra N G, Ross F M and Zettl A 1996 *Chem. Phys. Lett.* **256** 241
- [15] Niwase K 1995 *Phys. Rev. B* **52** 15785

Preliminary structural study of multi-wall carbon nanotubes in a returning phase transition process^{*}

Wang Zhen-Xia Wang Sen[†] Hu Jian-Gang Yu Guo-Jun

(*Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China*)

(Received 18 November 2004 ; revised manuscript received 24 January 2005)

Abstract

In this work, amorphous carbon nanowires (ACNWs), formed during ion irradiating multi-wall carbon nanotubes (MWCNTs), were annealed at a high temperature of 2400°C. Transmission electron microscopy observations revealed that the body of ACNWs had transformed to a tube-like structure similar to that of the original MWCNTs, but the tip structure had various forms and was quite different from the original MWCNTs. Based on the results, we proposed a conceptual model of phase transition mechanism.

Keywords : amorphous carbon nanowires, high temperature annealing, phase transition, transmission electron microscopy

PACC : 6148, 0720K, 6460, 6116D

^{*} Project supported by the " Knowledge Innovation " Program of Chinese Academy of Sciences (Grant No. 10375085).

[†] E-mail : wangsen236@hotmail.com