

载气对注入 CVD 法制备碳纳米管和碳纳米纤维的影响

张 兵 郭燕川 陈丽娟 彭必先^{* *}

(中国科学院理化技术研究所 北京 100101)

摘要 采用注入化学蒸气沉积法,在石英管壁上制备得到了定向的多壁纳米碳管和纳米碳纤维.在相同的反应体系中,采用不同的载气,得到的碳材料的形态有较大不同.经 SEM, TEM 及 Raman 等证实,采用氩气和氮气作为载气时,得到了内部填充铁的碳纳米纤维,而且具有较好的类石墨晶体结构;用氢气作为载气时得到了中空的碳纳米管.通过控制氢气和惰性气体的比例,改变了碳纳米管的直径分布.

关键词 碳纳米管,碳纳米纤维,注入 CVD 法,载气,形貌

Effect of Carrying Gas on Preparation of Carbon Nanotubes and Nanofibers by an Injection Chemical Vapor Deposition Method

ZHANG, Bing GUO, Yan-Chuan CHEN, Li-Juan PENG, Bi-Xian^{*}

(Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101)

Abstract Aligned multi-walled carbon nanotubes and nanofiber films were grown in quartz tube reactor by an injection chemical vapor deposition method. Various carbon materials were produced with different carrying gas in the same system. Scanning electron microscope images, transmission electron microscope images and Raman spectrum reveal that carbon nanofibers synthesized in inert gases have highly crystalline properties and iron particles were circled with nanofiber wall, and carbon nanotubes with hollow cavity were prepared in hydrogen gas. The distribution of diameters was controlled by changing the ratio of hydrogen to inert gases.

Keywords carbon nanotube, carbon nanofiber, injection CVD, carrying gas, morphology

自 1991 年 Iijima^[1]发现碳纳米管以来就引起了科研工作者的广泛关注,它具有许多独特的物理化学性质^[2~6],在纳米材料科学领域具有非常重要的地位.碳纳米管的制备方法,尤其是大量制备的方法更值得人们深入研究.碳纳米管的制备方法主要包括电弧法^[1]、激光蒸发法^[7]、化学蒸气沉积法^[8]、等离子增强化学蒸气沉积法^[9]等.目前,化学蒸气沉积法是最为常用的.按照催化剂的加入或存在方式,可以分为三种:基体法、漂浮法和注入法.基体法生长的碳纳米管定向性很好,但产量直接取决于催化剂的数量,产量很低^[10~15];漂浮法是一种半连续的制备方法^[16~20];注入法与两者的重要不同之处在于此法可以实现连续制备,催化剂与液体碳源混合进入反应室,在石英管壁或基片上生长碳纳米管.对于注入法,溶液的气化方式又有不同, Kamalakaran^[21]和 Mayne 等^[22]采用雾化器,首先将苯和二茂铁的混合溶液

气化,然后直接进入沉积炉中进行热解制备. Andrews 等^[23]首先采用针头泵将二甲苯和二茂铁的混合溶液先打入预热炉进行气化,然后进入水平放置的沉积炉中进行热解,制备得到了排列整齐的碳纳米管. Zhu^[24]和 Ci 等^[25]将两段式炉由水平放置改变为垂直的装置进行制备,也分别制备得到了碳纳米管和碳纤维,但该法得到的碳纳米管不如水平炉制备碳管定向性好.对于水平炉注入法,文献中关于控制它的直径和长度方面也有许多详细的报道^[26~29],但是对于在相同体系中控制制备空心的及内部具有填充物的碳纳米管,文献中少有报道.

本文采用注入 CVD 法,将二茂铁的苯溶液通过恒流泵打入炉中,分别采用氩气、氮气、氢气以及氩氢混合气体作为载气,制备了定向排列的多壁碳纳米管和碳纳米纤维束,其中有的内部中空,有的内部有较多的填充物,讨论了载气对

^{*} E-mail: pengbx@ipc.ac.cn

Received March 1, 2004; revised and accepted July 12, 2004.

碳纳米管直径和分布的影响.

1 实验部分

1.1 实验材料

苯(分析纯)购于北京化学试剂公司,二茂铁(化学纯)购于北京维达化工有限公司.

1.2 碳纳米管的制备

用于制备定向碳纳米管的实验装置与 Andrews 等^[23]报道的基本相同.二茂铁分解产生铁团簇作为碳纳米管生长所需的催化剂,苯作为碳源,二茂铁的苯溶液(摩尔百分比为 1.2%)通过恒流泵打入预热炉中.预热炉的温度保持在约 180 °C,保证二茂铁完全升华.沉积炉的温度达到 750 °C 时,开始将溶液打入预热炉,流速为 12 mL/h,反应 30 min 后停止通苯,并在惰性气氛中冷却.载气分别采用氩气、氮气、氢气及混合气体,依实验条件而定.由于苯和二茂铁在预热炉中瞬间气化,导致石英管内压力突变,液体注入时的脉冲现象较为严重,因此对实验装置做了适当的改进,预热炉进样器的顶端做成封口的喇叭形,在四周留有孔隙,苯气化时从

周围的孔隙冲出,而不是从毛细管的一端冲出,大大减小了溶液的脉冲现象.产品主要生长在沉积炉的中部和后半部位置,采用刀片可从石英管壁上成片刮下,不会影响碳纳米管的整体形貌.

1.3 碳纳米管的表征

产品的表征是采用 XL-30-S-FEG 型扫描电镜;TECNAI-20 型透射电镜,操作电压 160 kV;Renishaw-2000 型显微激光拉曼光谱仪(激光功率 5 mW,激光波长 514 nm);M18AHF X 射线衍射仪和 Flash EA1112 元素分析仪,碳纳米管的分布范围和平均直径的测量是在扫描电镜照片上任意选取 200 根进行统计计算得到的.

2 结果和讨论

2.1 载气种类对碳纳米管形貌和直径分布的影响

分别采用氩气、氮气和氢气作为载气,流速为 120 mL/min,由图 1 的扫描电镜图像可以看出,采用三种不同的气体作载气时,均可以制备出较为定向的碳纳米管或碳纳米纤维,平均直径分别为 90, 57 和 32 nm.

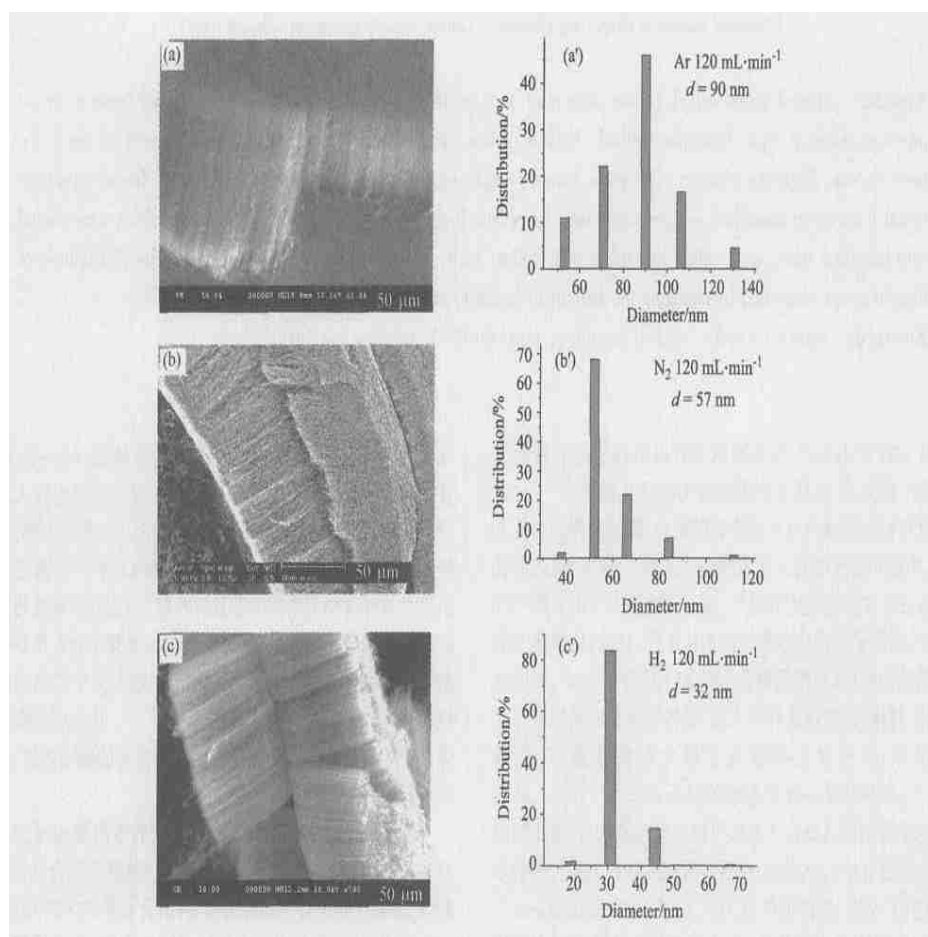


图 1 在不同载气中制备的碳纳米纤维和碳纳米管的整体形貌及其直径分布

(a) 氩气; (b) 氮气; (c) 氢气

Figure 1 SEM images and outer size distributions of the prepared carbon nanofibers (CNFs) and nanotubes (CNTs) in different carrying gases

(a) Ar; (b) N₂; (c) H₂

图 2(a) 是成束生长的碳纳米纤维的侧面图,可以看出该法生长的纤维具有较好的定向性,图 2(b) 是它的头部,顶端白色部分可能为催化剂颗粒。

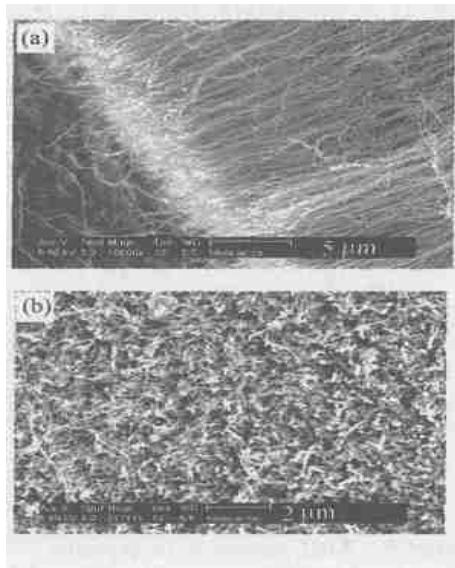


图 2 (a) 碳纳米纤维的侧面和 (b) 碳纳米纤维的头部

Figure 2 Side (a) and tip (b) images of the carbon nanofiber bundles

由图 3 的透射电镜图像可以看出,采用氩气和氮气作载气时,得到的产品基本为碳纳米纤维,有的内部中空,但内径极细,多数内部有颗粒状或柱状的填充物。图 4 是该法制得的碳纳米纤维的电子衍射照片,可以清晰地看到石墨 (002) 和铁的 (100) 面形成的衍射图像,这初步证实了该填充物为铁。图 5 是采用氮气为载气时制备的碳纳米管的能量分散 X 射线谱 (EDX), 由该谱图可以看出产品中含有碳和铁两种元素,表 1 是图 5 的成分数据,其中铁的质量和原子百分比分别为 21.06 和 5.43。元素分析结果标明,该产品中不含氢和氧,其中碳的质量百分比是 92.43,由此推测出采用该法制得的碳纳米纤维中填充物为铁,其质量百分比为 7.57。由于碳纳米纤维的头部及中部都有铁颗粒,推测其生长遵循顶部生长机制。二茂铁分解产生大量的铁原子,经连续碰撞而形成了铁团簇颗粒,与此同时,苯分解产生碳原子和碳簇。当碳原子溶解到催化剂颗粒的内部并扩散到另一端后形成了石墨层,碳纤维开始形成,催化剂颗粒被托起到碳纤维的头部。随着碳纳米纤维的不断生长,铁颗粒被其顶端不断挤压而变形,最终失去催化活性,碳纳米纤维的生长也随之终止。当碳纳米纤维顶端有新的催化剂颗粒附着时,又开始继续生长,因此,有的纤维中部有竹节状的铁颗粒。

采用氮气作为载气时,检验了尾气回收瓶中水的 pH 值,制备后增加 0.6,这可能是由于在反应体系中,氮气与苯分解产生的氢气在 750 °C 时发生了合成氨反应,因此载气中包含了氨气所致。

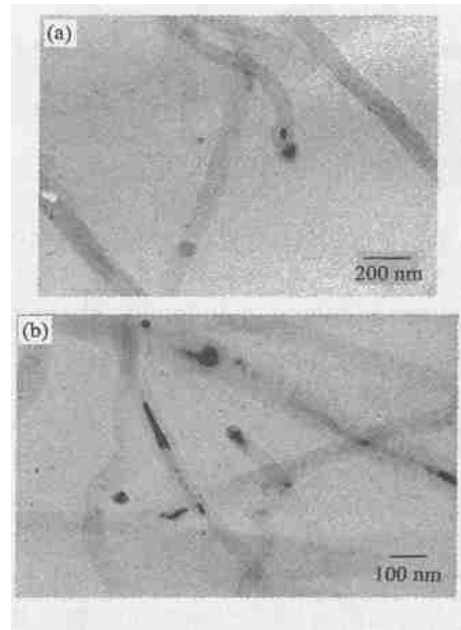


图 3 不同载气条件下制备的碳纳米纤维和碳纳米管的透射电镜图像

(a) 氩气; (b) 氮气

Figure 3 TEM images of the prepared carbon nanofibers and nanotubes in different carrying gases

(a) Ar; (b) N₂



图 4 碳纳米纤维的电子衍射图像

Figure 4 SAED pattern of the prepared CNFs

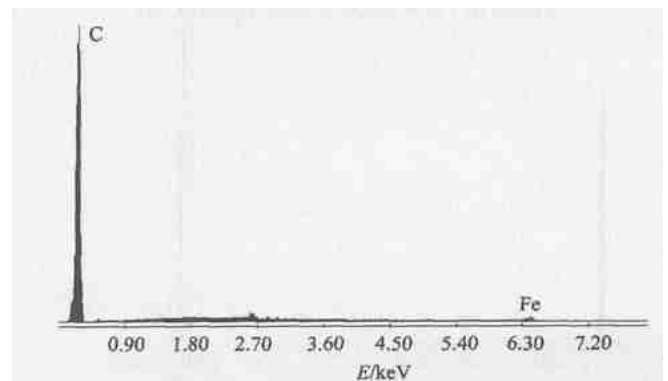


图 5 碳纳米纤维的 X 射线能量色散谱

Figure 5 EDX spectrum of the prepared CNFs

表 1 碳纳米纤维的成分分析

Table 1 Components data of the prepared CNFs

成分	C	Fe	Total
元素质量百分比	78.94	21.06	100.00
原子数量百分比	94.57	5.43	100.00

由图 6 的透射电镜图像可以看出,采用氢气作载气制备的碳纳米管的内径较大,有中空的结构,内部基本没有任何填充物.根据文献报道^[16,30],单壁和双壁纳米碳管的制备温度较高,一般为 1000 以上,而且直径很小,外径最大为 5 nm.本文自制碳纳米管的管壁厚经测定为 5 nm 以上,空腔为 5~10 nm,这两个参数均大于单壁和双壁碳管,文中所采用的温度为 750,远远低于单壁和双壁碳纳米管的制备温度,因此经鉴定确定为多壁纳米碳管,而非单壁或双壁.图 7 是它的能量分散谱,产品中所含的元素仅为碳而无其它.由此可以推测出氢气与惰性气体作为载气时,碳纳米管的生长机制可能是有所不同的,其生长机理可能遵循基底生长模式.二茂铁分解后产生的铁团簇首先沉积在石英管壁上,苯分解后产生的碳原子簇吸附到催化剂表面,也是经溶解和扩散到催化剂颗粒的另一端形成碳纳米管,与顶部生长机理不同的是碳源从基底处供应,而不是在顶部.在生长过程中催化剂始终位于底部而不被托起,碳管的另一个末端始终与催化剂颗粒相连. Singh^[29]曾考察了氢气浓度对碳纳米管长度和结晶化程度的影响,结果表明氢气浓度越高,碳纳米管越短,因此产量越低,但不会影响碳纳米管的结晶化程度.

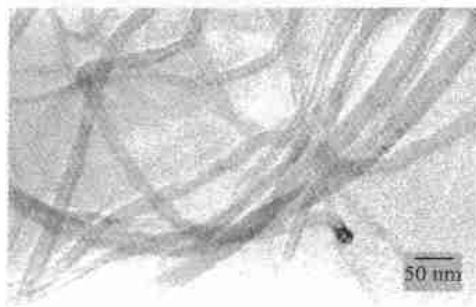


图 6 碳纳米管的透射电镜图像

Figure 6 TEM image of the prepared CNTs

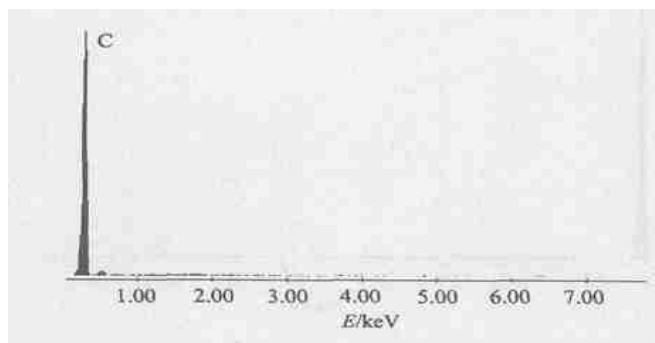


图 7 碳纳米管的 X 射线能量色散谱

Figure 7 EDX of the prepared CNTs

图 8 是采用氮气作为载气,制备得到的碳纳米纤维的 X 射线衍射图,从中可以看出 26.33 出现的衍射峰非常的尖锐,石墨标准样品的 XRD 的 2 θ 角是 26.38°,对应于石墨 (002) 的衍射峰,该峰的根部较宽,是无定型炭和石墨层缺陷的特征,而位于 44.87 的峰则代表碳纤维 (101) 面.

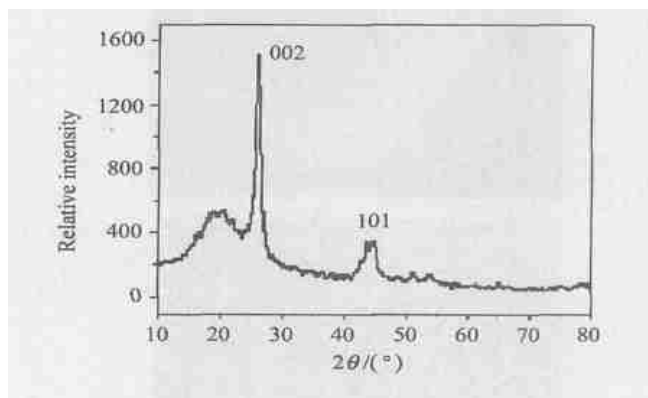


图 8 碳纳米纤维的 X 射线衍射图

Figure 8 XRD pattern of the prepared CNFs

图 9 是碳纳米纤维的拉曼光谱图,表明在碳球中含有两种形态的碳.其中 1580 cm^{-1} 为碳纳米纤维的 G 峰,是由石墨的 E_{2g} 模式产生的,对应于石墨层中二维六方晶格内 sp^2 杂化碳原子的振动. 1352 cm^{-1} 处出现的峰为 D 峰,代表无序石墨中平面末端碳原子的振动. D 峰与 G 峰的比值通常用于衡量碳材料中无序结构与碳纳米纤维(或碳纳米管)的比例, I_D/I_G 越小,则碳纳米纤维(或碳纳米管)中缺陷越少.图 7 中,定向碳纳米纤维 I_D/I_G 为 0.4,说明碳纳米纤维具有较好的类石墨晶体结构,这与 XRD 的结果基本一致.

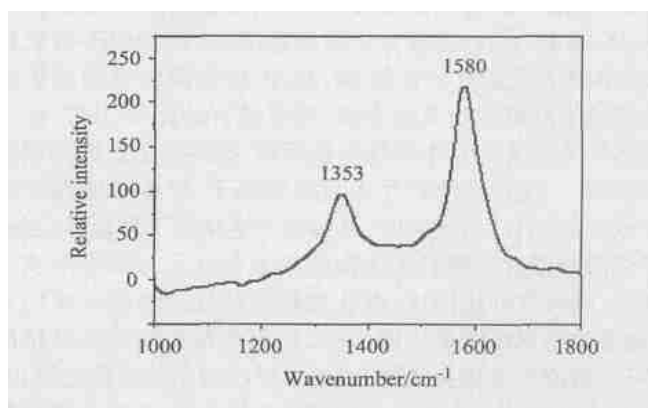


图 9 碳纳米纤维的拉曼光谱图

Figure 9 Raman spectrum of CNFs

2.2 载气中惰性气体与氢气比例对碳纳米纤维直径和形貌的影响

在沉积温度为 750,二茂铁浓度为 1.2 mol %,反应时间为 30 min,载气总流速为 120 mL/min 条件下,考察了氩气

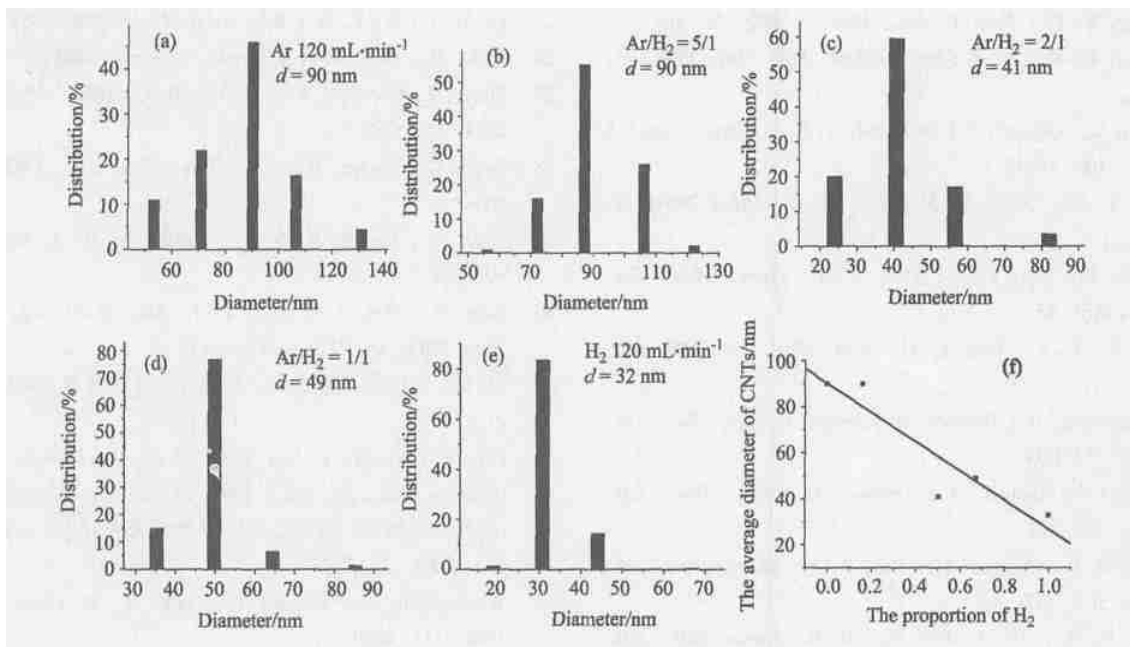


图 10 在不同氩气与氢气比例条件下制备的碳纳米纤维或碳纳米管的直径分布

Figure 10 Size distributions of CNFs in different ratio of the Ar and H₂

与氢气分别为 5:1, 2:1, 1:1 以及载气完全为氩气和完全为氢气时,碳纳米管直径的变化。

由图 10 可以看出,随着载气中氢气比例的增大,碳纳米纤维的直径呈现逐渐减小的趋势,其直径的分布范围也逐渐变窄。H₂ 作为载气可以分解不具有催化活性的金属碳化物,形成具有催化活性的金属,而且它可以除去覆盖在金属表面的石墨层,减少了碳纳米管表面无定型炭的沉积。根据刘伟等^[31]报道,利用脉冲等离子反应器,用 C₂H₂/Ar, CH₄/Ar, C₆H₆/Ar 放电合成碳簇分子和离子,采用飞行时间质谱 (TOF-MS) 和激光电离技术检测到了 C₁, C₂... 等小碳簇;同时, Wakabayashi^[32] 在高真空条件下,激光烧蚀石墨,采用 TOF-MS 也检测到了 C₁, C₂... 等小碳簇。本工作使用的是高温裂解法,虽然热解温度 (750 °C) 没有一般激光烧蚀的瞬间温度高,但是热解的持续时间远比激光烧蚀的长,加上催化剂的加速作用,大量的类似 C₁, C₂, C₃... 这些小团簇的产生是可能的。惰性气体 (Ar, N₂) 的存在,只起到局部稀释作用。所以,裂解团簇的沉积促进了实心碳纤维的形成,而活性气体 H₂ 的引入,会有相当的 H₂ 裂解原子与 C₁ (或 C₂) 结合生成最简单的气态小烷烃分子 (甲烷、乙烷) 而逸出,这种一边沉积一边气化的反应,在一定程度上促进了碳纳米空心管的形成,而且随着反应室中碳源数量的减少,碳簇在催化剂表面的堆积就会减少,碳纳米管的直径必定会变小。

3 结论

采用注入法,分别以氮气、氩气、氢气以及混合气体作为载气,制备得到了不同直径分布的碳纳米纤维和碳纳米管。X 射线衍射和拉曼光谱表明碳纳米管 (纤维) 具有较好的类

石墨晶体结构。惰性气体作载气时,碳纳米纤维的内部空腔小而且有填充物,经电子衍射、能谱及元素分析等手段证实为铁。氢气作为载气时,可得到开口且具有中空管腔的多壁碳纳米管。碳纳米管的直径分布随混合载气中氢气比例的增大而减小。

References

- 1 Iijima, S.; Ichihashi, T. *Nature* **1991**, 354, 56.
- 2 Eric, W. W.; Paul, E. S.; Charles, M. L. *Science* **1997**, 277, 1971.
- 3 Vincenzo, L.; Nan, Y.; James, W. *Chem. Mater.* **2001**, 13, 733.
- 4 Dujardin, E.; Ebbesen, T. W.; Hiura, H. *Science* **1994**, 265, 1850.
- 5 Rao, A. M.; Eklund, P. C.; Bandow, A. *Nature* **1997**, 388, 257.
- 6 Ye, Y.; Ahn, C. C.; Witham, C. *Appl. Phys. Lett.* **1999**, 74, 2307.
- 7 Thess, A.; Lee, R.; Nikolaev, P. *Science* **1996**, 273, 483.
- 8 Li, W.-Z.; Xie, S.-S. *Science* **1996**, 274, 1701.
- 9 Ren, Z.-F.; Huang, Z.-P.; Xu, J.-W. *Science* **1998**, 282, 1105.
- 10 Pan, Z.-W.; Xie, S.-S.; Chang, B.-H. *Nature* **1998**, 394, 631.
- 11 Hernadi, K.; Fonseca, A. *Carbon* **1996**, 34, 1249.
- 12 Gobert, N.; Terrones, M. *Appl. Phys. A* **2000**, 70, 175.
- 13 Nerushev, O. A.; Morjan, R. E. *Physica B* **2002**, 323, 51.
- 14 Huang, S.-M.; Dai, L. *Physica B* **2002**, 323, 333.

- 15 Zhang, W.-D. ; Wen, Y. *Appl. Phys. A* **2002**, 74, 419.
- 16 Cheng, H.-M. ; Li, F. ; Su, G. *Appl. Phys. Lett.* **1998**, 72, 3282.
- 17 Singh, C. ; Quested, T. ; Boothroyd, C. B. *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 10915.
- 18 Fan, Y.-Y. ; Cheng, H.-M. ; Wei, Y.-L. *Carbon* **2000**, 38, 789.
- 19 Ci, L.-J. ; Rao, Z.-L. ; Zhou, Z.-P. *Chem. Phys. Lett.* **2002**, 359, 63.
- 20 Bai, S. ; Li, F. ; Yang, Q.-H. *Chem. Phys. Lett.* **2003**, 376, 83.
- 21 Kamalakaran, R. ; Terrones, M. ; Seeger, T. *Appl. Phys. Lett.* **2000**, 77, 3385.
- 22 Mayne, M. ; Gobert, N. ; Terrones, M. *Chem. Phys. Lett.* **2001**, 338, 101.
- 23 Andrews, R. ; Jacques, D. ; Rao, A. M. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, 303, 467.
- 24 Zhu, H.-W. ; Xu, C.-L. ; Wu, D.-H. *Science* **2002**, 296, 884.
- 25 Ci, L.-J. ; Li, Y.-H. ; Wei, B.-Q. *Carbon* **2000**, 38, 1933.
- 26 Endo, M. ; Kim, Y. A. ; Takeda, T. *Carbon* **2001**, 39, 2003.
- 27 Zhang, X.-F. ; Cao, A.-Y. ; Wei, B.-Q. *Chem. Phys. Lett.* **2002**, 362, 285.
- 28 Singh, C. ; Shaffer, M. S. P. *Chem. Phys. Lett.* **2003**, 372, 860.
- 29 Singh, C. ; Shaffer, M. S. P. ; Windle, A. H. *Carbon* **2003**, 41, 359.
- 30 Jiang, B. ; Wei, J.-Q. ; Ci, L.-J. ; Wu, D.-H. *Chin. Sci. Bull.* **2003**, 48, 2116 (in Chinese).
(江斌, 韦进全, 慈立杰, 吴德海, 科学通报, **2003**, 48, 2116.)
- 31 Liu, W. ; Zhang, L.-C. ; Dong, Z.-J. *J. Liaoning Normal University (Nat. Sci. Ed.)* **2000**, 23, 289 (in Chinese).
(刘伟, 张澜萃, 董振江, 辽宁师范大学学报(自然科学版), **2000**, 23, 289.)
- 32 Wakabayashi, T. ; Monose, T. ; Shida, T. *J. Chem. Phys.* **1999**, 111, 6260.

(A0403013 CHENG, B.)