

电弧放电法制备大面积高纯单壁碳纳米管薄膜

李振华¹ 姜源² 赵沛³ 尚学府³ 杨辉³ 王淼^{3,4,*}

(¹浙江大学力学系, 杭州 310027; ²沈阳工业大学物理系, 沈阳 110023; ³浙江大学物理系, 杭州 310027;

⁴浙江大学微系统研究与开发中心, 杭州 310027)

摘要: 介绍了一种制备大面积高纯度单壁碳纳米管(SWCNT)薄膜的新方法. 利用改进的电弧放电法, 在真空放电室内分别安装两枚石墨极板, 使之形成一个球冠型电容器. 使用这种新型装置, 可以在两枚球冠型石墨极板之间产生一个合适的附加电场和成膜基板, 通过控制放电时间, 可在阴极的球冠型石墨极板上制备出厚度从数微米至1毫米不等的SWCNT薄膜. 场发射扫描电子显微镜(FESEM)、高分辨透射电子显微镜(HRTEM)、拉曼光谱和热重分析(TGA)的表征结果表明, 这个方法可以高效地制备具有高纯度的SWCNT薄膜.

关键词: 单壁碳纳米管; 薄膜; 电弧放电法; 球冠形电容器; 拉曼光谱; 热重分析

中图分类号: O642; TB383

Synthesis of Single-Walled Carbon Nanotube Films with Large Area and High Purity by Arc-Discharge

LI Zhen-Hua¹ JIANG Yuan² ZHAO Pei³ SHANG Xue-Fu³ YANG Hui³ WANG Miao^{3,4,*}

(¹Department of Mechanics, Zhejiang University, Hangzhou 310027, P. R. China; ²Department of Physics, Shenyang University of Technology, Shenyang 110023, P. R. China; ³Department of Physics, Zhejiang University, Hangzhou 310027, P. R. China;

⁴Micro System Center for Research and Development, Zhejiang University, Hangzhou 310027, P. R. China)

Abstract: A novel method to synthesize single-walled carbon nanotube (SWCNT) films with large area and high purity was introduced. An arc-discharge facility was improved by adding two graphite plates to the electrodes to form a spherical cap capacitor in the vacuum cavity so that an additional electric field of appropriate intensity could be generated. Using this new facility, single-walled carbon nanotube films of different thicknesses ranging from a few microns to a millimeter (controlled by the discharge time) were synthesized on a spherical cathode graphite plate. The film structures were characterized by field emission scanning electron microscopy (FESEM), high resolution transmission electron microscopy (HRTEM), Raman spectroscopy, and thermogravimetric analysis (TGA). Results show that this is an efficient way to produce single-walled carbon nanotube films of high purity.

Key Words: Single-walled carbon nanotube; Film; Arc-discharge method; Capacitor of spherical cap; Raman spectrum; Thermogravimetric analysis

Iijima^[1]和 Bethune^[2]等发现 SWCNTs 以来, 这种新型的纳米碳材料就在各个研究领域表现出极大的应用前景^[3,4]. 它具有优异的电学、力学和填充特性, 在场发射、电镜探针、X 射线光源和微型纳米器件等方面都发挥了重要作用^[5-15]. 将 SWCNTs 两端“帽

状”封口利用氧化剂打开后, 可以填充活性金属^[16]或者有机官能团^[17,18], 从而使其表现出特殊的物理化学性质.

SWCNTs 最初是利用电弧放电法^[19,20]制备出来的, 后来又发展了激光蒸发法^[21]和化学气相沉积法^[22]

Received: April 20, 2009; Revised: July 21, 2009; Published on Web: September 8, 2009.

*Corresponding author. Email: miaowang@css.zju.edu.cn; Tel: +86-571-87953265.

The project was supported by the Natural Science Foundation of Zhejiang Province, China (Y1080543, Y107394).

浙江省自然科学基金(Y1080543、Y107394)资助项目

等其他的制备方法. 利用电弧放电法制备的SWCNTs具有结晶性好, 制备时间短等特点^[23,24], 因此一直被大部分研究工作所采用. 随着碳纳米管研究的不断发展, 许多应用方面的研究非常需要 SWCNT 薄膜. 然而已有的研究成果表明, 电弧放电法制备 SWCNTs 时, 电弧放电产生的温度分布范围大, 阳极的石墨在蒸发时因高温分解为原子状态, 然后散布于整个真空室内, 不能有效地生成碳管, 从而使 SWCNTs 的产量较低, 纯度也不高.

由于电弧放电法制备 SWCNTs 需要的合成温度一般在 1000 °C 以上, 如何形成一个合适的温度区域对于合成高品质、高纯度 SWCNT 薄膜具有非常重要的意义. 本文报道采用改进的电弧放电法来生产大面积 SWCNT 薄膜.

1 实验部分

为制备出大面积 SWCNT 薄膜, 我们研发出一套由两枚大型球冠型石墨极板构成的装置. 我们把这套装置安装在常规的电弧放电设备(中国科学院沈阳科学仪器研制中心有限公司)的真空室内, 实验装置的示意图如图 1 所示. 把电弧放电法制备 SWCNT 薄膜装置的上球冠形石墨板 1 接在弧焊机的负极上, 而把下球冠形石墨极板 2 连接在弧焊机的正极上, 使之形成了一个球冠型电容器. 上球冠形石墨板与下球冠形石墨板之间的中心距离在 50–100 mm 范围内可以调整. 上下球冠形石墨极板的曲率半径为 100 cm, 在球冠型电容器两极板上分别安装石墨电极(石墨电极使用上海碳素有限公司生产的光谱纯石墨电极), 其中在下面球冠石墨极板上安装阳极石墨电极, 其直径为 6 mm, 在石墨电极的一端钻有直径为 4 mm、深度为 45 mm 左右的中空小孔内填充有铁粉(纯度为 99.3%)、石墨粉(上海碳素有限公司生产的高纯石墨粉)(质量比为 1:25)或氧化钨(纯度为 99.5%)、镍粉(纯度为 99.5%)和石墨粉(质量比为 5:2:5), 在上面的球冠石墨阴极板上安装阴极石墨电极棒. 通过调整阴极与阳极之间的距离, 使两只石墨电极之间的距离在 1–3 mm 之间, 接通直流电源使之产生电弧放电. 放电过程中放电电流强度控制在 60–90 A 之间, 氛围气体使用 0.013–0.080 MPa 的 H₂ 和 Ar 混合气体或者 He 气体.

2 结果与讨论

在对石墨电极实施电弧放电蒸发阳极石墨棒

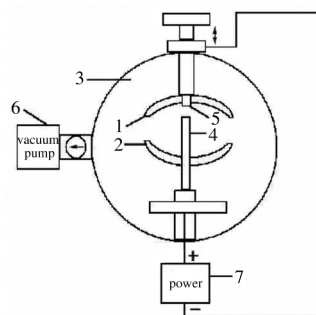


图 1 电弧放电法制备 SWCNT 薄膜的示意图

Fig.1 Scheme of the setup for preparing SWCNT films by the arc-discharge method

- 1) upper spherical cap graphite plate, 2) lower spherical cap graphite plate, 3) vacuum chamber, 4) graphite anode, 5) graphite cathode, 6) vacuum pump, 7) power

时, 因放电产生的高温, 在阴阳电极之间形成等离子体, 带正电的碳离子等的扩散运动方向会受到两枚球冠型电容器石墨电极的影响, 放电区域的温度、合成时间及电场作用等均对 SWCNTs 的合成产生影响. 两枚球冠型电容器的石墨电极形成的空间使等离子体的扩散受到限制, 使温度的变化相对稳定, 并形成有利于 SWCNTs 合成温度区域; 而上面球冠型石墨电极为阴极, 对带正电的碳离子有吸引作用, 有利于合成后 SWCNTs 附着其上而形成大面积薄膜. 因此, 使用两枚球冠型电容器的石墨电极装置, 可以有效地提高原材料的利用率、产物的采集率和 SWCNTs 的纯度.

在实验中, 上下两球冠形石墨板间的距离为 50–100 mm, 氛围气体采用氢气和氩气的混合气体, 铁粉为催化剂, 放电电流为 60–90 A, H₂ 和 Ar 混合气体压强为 0.030 MPa, 可制备出质量较好的 SWCNT 薄膜. 如果氛围气体压强太大或放电电流过大或上下两球冠形石墨板间的距离过小, 都会由于上极板影响碳蒸汽向上运动, 从而导致放电区域温度过高, 而影响 SWCNT 薄膜的合成. 氦气为氛围气体, 氧化钨和镍为催化剂, 放电电流为 60–90 A, 氛围气体压力为 0.080 MPa 时, 可制备出 SWCNT 薄膜. 如果氧化钨和镍催化剂的添加比例加大, 或者氛围气体的压强过高或上下两球冠形石墨板间的距离过小, 将会使 SWCNT 薄膜质量变得较差, 即 SWCNTs 纯度很低. 放电时间对于 SWCNT 薄膜的厚度和生成的面积有影响, 放电时间越长, SWCNT 薄膜越厚、面积越大. 当实施电弧放电时, 两枚石墨极板间的直流电压为 30 V, 故电弧放电时会产生相应强度的场强.

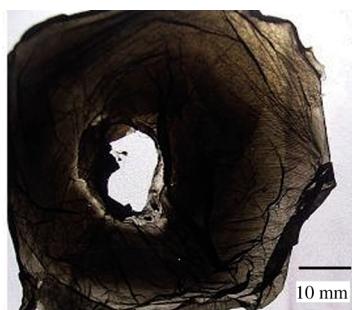


图2 SWCNT薄膜的光学照片
Fig.2 Optical image of SWCNT films

图2是上下两球冠形石墨板间的距离为80 mm,放电电流为80 A, H_2 和Ar(体积比为4:6)混合气体压力0.030 MPa,以金属Fe为催化剂制备的SWCNT薄膜的光学照片.在从球冠中央到边缘的不同位置,由于电场强度逐渐减弱,从照片上可以看出制备的SWCNT薄膜的厚度逐渐变薄.随着上下球冠形石墨板之间中心距离的增大(从50–100 mm范围内变化),两石墨板间的电场强度将逐渐减弱,制备的SWCNT薄膜的厚度也会逐渐变薄.

图3为与图2相同条件下制备的SWCNT薄膜的FESEM照片.从图3(a)可以看到有大量的线状物即SWCNT束,但同时也存在一些黑色催化剂颗粒. SWCNTs之间由于van der Waals力的作用,因而以束状存在.图4为与图2相同条件下制备的

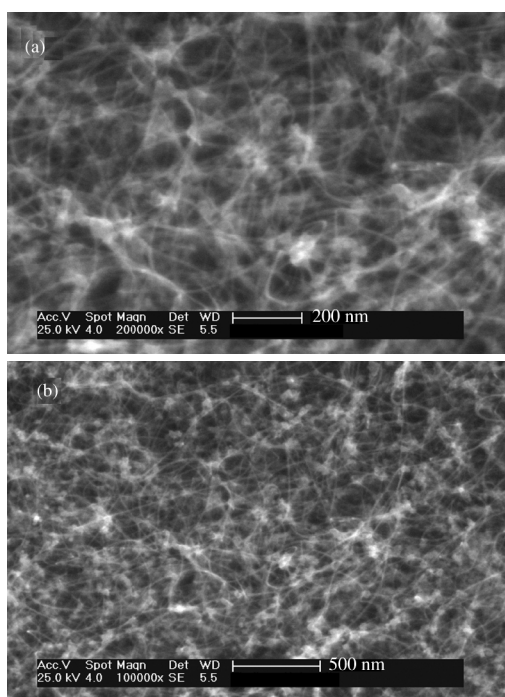


图3 SWCNT薄膜的FESEM照片
Fig.3 FESEM images of SWCNT films

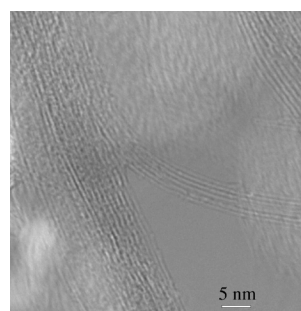


图4 SWCNT薄膜的HRTEM照片
Fig.4 HRTEM image of SWCNT films

SWCNT薄膜的HRTEM照片.在SWCNT束中,每根SWCNT清晰可见.

图5为放电电流为80 A, H_2 和Ar(体积比为4:6)混合气体压力0.030 MPa,以金属Fe为催化剂制备的SWCNT薄膜的拉曼光谱图(室温,激发波长为488 nm),其中内插小图为100–400 cm^{-1} 范围内的低频光谱. SWCNTs的拉曼光谱特征峰出现在1590 cm^{-1} 左右,而在1336 cm^{-1} 左右的峰则是无定形碳的 sp^2 杂化峰.这两个特征峰强度的对比可以明显看出制备的SWCNTs只含有少量无定形碳,具有很高的纯度.在拉曼光谱低频区可观测到SWCNTs的呼吸振动模(见内插图),该振动模的峰值可以直接反应出SWCNTs的直径 $d=223.75/\omega$ (ω 为低频区特征峰的频率)^[2],通过计算可知SWCNTs的平均直径为1.21 nm左右.

图6为与图5相同条件下制备的SWCNT薄膜的TGA曲线.由于无定形碳在300–400 $^{\circ}C$ 时即可氧化除去,在该温度区间内失重大约在8%左右,与拉曼光谱图的无定形碳的特征峰强度的分析基本相符.400–650 $^{\circ}C$ 以下为SWCNTs的氧化温度,从热

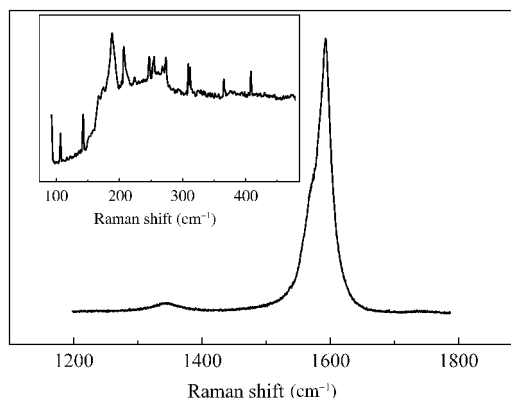


图5 SWCNT薄膜的拉曼光谱
Fig.5 Raman spectrum of SWCNT films
The insert is the Raman spectrum in the range of 100–400 cm^{-1} .

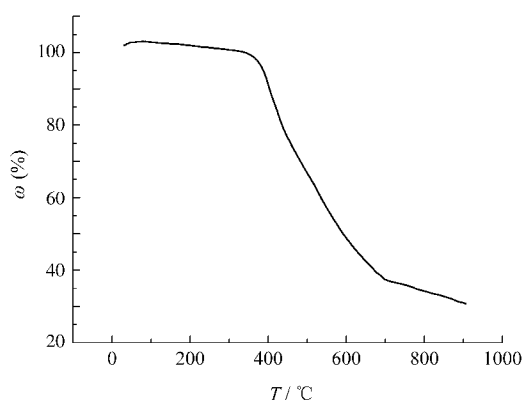


图6 SWCNT薄膜的TGA曲线

Fig.6 Thermogravimetric analysis of SWCNT films

重分析图中可知,薄膜中SWCNTs的含量约为50%。

通过控制放电时间的长短,能够制备大面积(50 cm²左右)并均匀附着于阴极球冠型石墨极板内表面上的SWCNT薄膜,其厚度在数微米到毫米量级之间,薄膜中SWCNTs的纯度在50%以上。

3 结论

通过自行研发的大型球冠型电容器式制备SWCNTs的成膜装置,成功制备出了大面积、厚度均匀的高品质SWCNT薄膜。这种装置在常规的电弧放电设备上均可安装,利用已有的电弧放电工艺制备SWCNTs,可以解决电弧放电法制备SWCNTs所存在产量和纯度低的问题。更重要的是这种方法解决了用电弧放电法不能制备大面积SWCNT薄膜的难题。巧妙利用两枚大曲率型球冠型石墨极板,对蒸发的碳原子的运动空间和运动方式进行约束,所形成的球冠型电容器所产生附加电场对碳离子运动方向进行约束,实现了大批量制备出的高质量SWCNT薄膜的目标,为SWCNTs在各个领域的应用研究提供了极好的素材。本研究提出的这种新的制备SWCNT薄膜的独特方法,将进一步拓展电弧放电法的用途和方向。

References

- Iijima, S.; Ichihashi, T. *Nature*, **1993**, **363**: 603
- Bethune, D. S.; Kiang, C. H.; Vries, M. S.; Gorman, G.; Savoy, R.; Vazquez, J.; Beyers, R. *Nature*, **1993**, **363**: 605
- Wong, S. S.; Joselevich, E.; Woolley, A. T.; Cheng, C. L.; Lieber, C. M. *Nature*, **1998**, **394**: 52
- Kong, J.; Franklin, N. R.; Zhou, C. W.; Chapline, M. G.; Peng, S.; Cho, K. J.; Dai, H. J. *Science*, **2000**, **287**: 622
- Yahachi, S.; Sashiro, U. *Carbon*, **2000**, **38**: 169
- Sugie, H.; Tanemura, M.; Filip, V.; Iwata, K.; Takahashi, K.; Okuyama, F. *Appl. Phys. Lett.*, **2001**, **78**: 2578
- Saito, Y.; Nakahira, T.; Uemura, S. *J. Phys. Chem. B*, **2003**, **107**: 931
- Graham, A. P.; Duesberg, G. S.; Hoenlein, W.; Kreupl, F.; Liebau, M.; Martin, R.; Rajasekharan, B.; Pamler, W.; Seidel, R.; Steinhögl, W.; Unger, E. *Appl. Phys. -Mater. Sci. Process.*, **2005**, **80**: 1141
- Zhang, W.; Xi, Z. H.; Zhang, G. M.; Wang, S.; Wang, M. S.; Wang, J. Y.; Xue, Z. Q. *Appl. Phys. -Mater. Sci. Process.*, **2007**, **86**: 171
- Bai, X.; Wang, M. S.; Zhang, G. M.; Yu, J.; Zhang, Z. X.; Guo, D. Z.; Zhao, X. Y.; Xue, Z. Q. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **2007**, **25**: 561
- Zhang, Z. X.; Zhang, H.; Zhang, G. M.; Hou, S. M.; Gu, Z. N.; Zhao, X. Y.; Liu, W. M.; Xue, Z. Q. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **2002**, **41**: 5755
- Zhang, G. M.; Zhang, Z. X.; Zhang, H.; Sun, J. P.; Hou, S. M.; Zhao, X. Y.; Liu, W. M.; Xue, Z. Q.; Shi, Z. J.; Gu, Z. N. *Appl. Surf. Sci.*, **2002**, **195**: 20
- Zhu, Y. Z.; Wang, S.; Wei, X. L.; Ding, L.; Zhang, Z. Y.; Liang, X. L.; Chen, Q.; Peng, L. M. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2008**, **24**: 2122 [朱玉振, 王 胜, 魏贤龙, 丁 力, 张志勇, 梁学磊, 陈 清, 彭练矛. 物理化学学报, **2008**, **24**: 2122]
- Wang, R.; Xu, H. M.; Li, D.; Liang, J. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2007**, **23**: 565 [王 锐, 徐化明, 李 聃, 梁 吉. 物理化学学报, **2007**, **23**: 565]
- Zhang, Z. F.; Luo, G. H.; Fan, Z. J.; Xiang, R.; Zhou, L.; Wei, F. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2006**, **22**: 296 [张增富, 罗国华, 范壮军, 项 荣, 周 丽, 魏 飞. 物理化学学报, **2006**, **22**: 296]
- Shimoda, H.; Gao, B.; Tang, X. P.; Kleinhammes, A.; Fleming, L.; Wu, Y.; Zhou, O. *Phys. Rev. Lett.*, **2002**, **88**: 015502
- Chen, J.; Hamon, M. A.; Hu, H.; Chen, Y. S.; Rao, A. M.; Eklund, P. C.; Haddon, R. C. *Science*, **1998**, **282**: 95
- Niu, J. L.; Zou, H. L.; Zhang, J.; Liu, Z. F. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2004**, **20**: 1 [牛佳莉, 邹红玲, 张 锦, 刘忠范. 物理化学学报, **2004**, **20**: 1]
- Ando, Y.; Iijima, S. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1993**, **32**: L107
- Wang, M.; Zhao, X.; Ohkohchi, M.; Ando, Y. *Fullerene Sci. Tech.*, **1996**, **4**: 1027
- Thess, A.; Lee, R.; Nikolaev, P.; Dai, H. J.; Petie, P.; Robert, J.; Xu, C. H.; Lee, Y. H.; Kim, S. G.; Rinzler, A. G.; Colbert, D. T.; Scuseria, G. E.; Tomanek, D.; Fischer, J. E.; Smalley, R. E. *Science*, **1996**, **273**: 483
- Maruyama, S.; Kojima, R.; Miyauchi, Y.; Chiashi, S.; Kohno, M. *Chem. Phys. Lett.*, **2002**, **360**: 229
- Li, Z. H.; Wang, M.; Wang, X. Q.; Zhu, H. B.; Lu, H. M.; Ando, Y. *Chin. Phys. Lett.*, **2002**, **19**: 91
- Wang, X. Q.; Wang, M.; Li, Z. H.; Zhu, H. B.; Wang, F. F. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2003**, **19**: 428 [王新庆, 王 森, 李振华, 朱海滨, 王凤飞. 物理化学学报, **2003**, **19**: 428]
- Bandow, S.; Asaka, S.; Saito, Y.; Rao, A. M.; Grigorian, L.; Richter, E.; Eklund, P. C. *Phys. Rev. Lett.*, **1998**, **80**: 3779