

# 改变基底合成不同形貌碳纳米管宏观结构\*

王 志 王 旭

(沈阳航空航天大学 沈阳 110136)

**摘 要** 采用化学气相沉积法, 选用不同基底和表面涂层合成了碳纳米管垂直阵列薄膜、管束和条带三种碳纳米管宏观结构, 并用扫描电镜 (SEM) 和透射电镜 (TEM) 进行了表征。结果表明: 在石英涂层上合成的定向碳纳米管薄膜厚度达毫米级; 在表面有  $\text{Al}_2\text{O}_3$  涂层的不锈钢基底上可合成碳纳米管垂直阵列薄膜和不同尺寸宏观管束结构; 在表面有  $\text{SiO}_2$  涂层的不同基底上实现了一种宏观条带的规模制备, 并在镍基底上定向生长出条带。结合实验结果探讨了在不同基底上碳纳米管宏观结构的形成机制。

**关键词** 无机非金属材料, 碳纳米管, 化学气相沉积, 基底

**分类号** O614.81, TB383

**文章编号** 1005-3093(2011)04-0444-05

## Synthesis of Carbon Nanotube Macroscopic Structures with Different Morphologies by Changing Substrates

WANG Zhi\*\* WANG Xu

(Shenyang Aerospace University, Shenyang 110136)

\* Supported by Aviation Science Foundation of China No.2010ZF54018 and China Postdoctoral Science Foundation No.20060390041.

Manuscript received December 20, 2010; in revised form March 20, 2011.

\*\* To whom correspondence should be addressed, Tel:(024)89723834, E-mail:ychwz@sohu.com

**ABSTRACT** Macroscopic carbon nanotube (CNT) arrays, bundles and ribbons were synthesized by chemical vapor deposition on different substrates with coating, and were characterized by scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) examinations. The results show that the well-aligned arrays were synthesized on the quartz glass and the length reaches millimeter range; CNTs macroscopic films or bundles with different diameter were prepared by self-organizing on the stainless steel with  $\text{Al}_2\text{O}_3$  coating; Macroscopic CNT ribbons were synthesized on different substrates with  $\text{SiO}_2$  coating, and aligned ribbons were prepared on nickel substrate. The formation mechanism of macroscopic structures was discussed.

**KEY WORDS** inorganic non-metallic materials, carbon nanotube, chemical vapor deposition, substrate

碳纳米管具有独特的结构和优异的力学、电学、热学等性能, 已成为现代纳米结构和纳米器件的理想构筑单元<sup>[1,2]</sup>。但是, 碳纳米管的微观尺度限制了对其性能的检测和工程上的应用。碳纳米管宏观结构能充分发挥其杰出的性能, 因此制备碳纳米管宏观结构已成为近年来的一个研究热点<sup>[3-6]</sup>。朱宏伟等<sup>[7]</sup>用化学气相沉积方法制备了长度为 20-40 cm 的单壁碳纳米管长丝, 其弹性模量达到 150 GPa。K.Hata 等<sup>[8]</sup>使用化学气相沉积法制备了 2.5 mm 厚的单壁碳纳米

管垂直阵列。Zhang 等<sup>[9]</sup>制备了厚度约为 6 mm 的碳纳米管垂直阵列。B.Vigolo<sup>[10]</sup>和 M.L.Terranova 等<sup>[11]</sup>将碳纳米管分散到溶液中, 经化学处理制备了矩形断面的宏观碳纳米管条带; Y.L.Li 等<sup>[12]</sup>利用原位纺丝技术实现了碳纳米管纤维的连续合成。但是这些制备方法具有产量低、可控性差、工艺条件要求苛刻等不足。本文采用化学气相沉积法, 通过改变基底材料和形貌制备宏观碳纳米管阵列薄膜、条带及管束。用扫描电子显微镜、透射电子显微镜对样品的形貌、结构进行表征, 探讨了基底材料和涂层结构对合成碳纳米管宏观结构的影响。

### 1 实验方法

选取石英玻璃、金属镍及不锈钢为制备碳纳米管宏观结构的基底, 并在基底上分别制备  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$

\* 航空科学基金 2010ZF54018 和中国博士后基金 20060390041 资助项目。

2010 年 12 月 20 日收到初稿; 2011 年 3 月 20 日收到修改稿。

本文联系人: 王 志

两种涂层。以正硅酸乙酯为前驱体,按照正硅酸乙酯:无水乙醇:硝酸:去离子水 = 1 : 7 : 0.085 : 3.8 的摩尔比配制溶胶,强烈搅拌 30 min 后陈化 24 h。将基底浸入配制的溶胶,用浸涂提拉法在其上获得厚度约  $1\ \mu\text{m}$  的  $\text{SiO}_2$  涂层。采用磁控溅射法在基底上沉积  $2\ \mu\text{m}$  厚的铝膜,然后将其在浓度为 10% 的氢氟酸溶液中浸泡腐蚀适当时间,得到  $\text{Al}_2\text{O}_3$  涂层。将涂有上述两种涂层的基底分别放入  $400\ ^\circ\text{C}$  的管式炉中,在空气气氛下退火 20 min。

采用化学气相沉积法,以二甲苯为碳源,二茂铁为催化剂在不同基底或涂层上制备碳纳米管宏观结构。实验装置为管式电阻炉,其内的反应室是一根长 1.5 m、内径 50 mm 的石英管。石英管分为蒸发区和反应区,具有独立的加热和温控系统,蒸发区的温度控制在  $250\ ^\circ\text{C}$  左右,反应区的温度为  $700\text{--}850\ ^\circ\text{C}$ 。将基底或其上有不同涂层的基底放入管式炉中的反应区,在氩气保护下升温至  $780\ ^\circ\text{C}$ ,然后通入氢气,氩气和氢气的流量分别控制在 2200 sccm 和 300 sccm。将二茂铁溶解于二甲苯中作为反应溶液,浓度为  $0.02\ \text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ;反应过程中使用蠕动泵连续向蒸发区供给反应溶液,进给量为  $0.4\ \text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ,通过加热套将蒸发区内反应溶液的气化温度保持在  $250\text{--}260\ ^\circ\text{C}$ 。反应溶液产生的气体沉积在基底或涂层表面,生成黑色碳纳米管。反应结束后,关闭氢气,在氩气保护下冷却至室温,将基底取出。

用场发射扫描电子显微镜 (LEO-1530) 和透射

电子显微镜 (JEOL-200CX) 观察分析碳纳米管样品的形貌和结构。

## 2 结果与讨论

图 1a 为石英玻璃基底上制备的碳纳米管垂直阵列,可见碳纳米管具有高度的定向性。随着反应时间的延长,碳纳米管垂直阵列薄膜的厚度增加,最大可达 6 mm。图 1(b-d) 为在表面覆有  $\text{Al}_2\text{O}_3$  涂层的不锈钢基底上制备的样品形貌,各样品制备工艺的差别在于氢氟酸溶液中浸泡时间的不同。浸泡 1 min 的薄膜样品表面有很多空隙和裂缝,碳纳米管管束密集排列形成定向薄膜,从倒伏部分可见碳纳米管垂直于基底生长,薄膜厚度约为  $700\ \mu\text{m}$ (图 1b)。浸泡 1.5 min 的碳纳米管形成垂直于基底生长的宏观管束结构,管束之间彼此分离,直径约为  $100\text{--}150\ \mu\text{m}$ ,长度超过  $500\ \mu\text{m}$ (图 1c)。浸泡时间为 2 min 的碳纳米管也形成了大量尺寸较为均匀的管束,但已不再垂直于基底,顶端弯曲且管径减小为  $15\text{--}25\ \mu\text{m}$ (图 1d)。以上结果表明,在不锈钢表面覆有  $\text{Al}_2\text{O}_3$  涂层制备的碳纳米管沿管束轴向密实排列,且与基底具有较强的结合力,碳纳米管生长到一定长度后停止生长,管束最长可达到 1 mm。

在不锈钢、金属镍和石英玻璃基底表面涂覆  $\text{SiO}_2$  涂层,在相同工艺下制备碳纳米管,都生成了一种宏观尺寸的带状结构。图 2 是涂覆  $\text{SiO}_2$  涂层后制备样品的典型 SEM 图像。图 2a 显示的是不锈钢

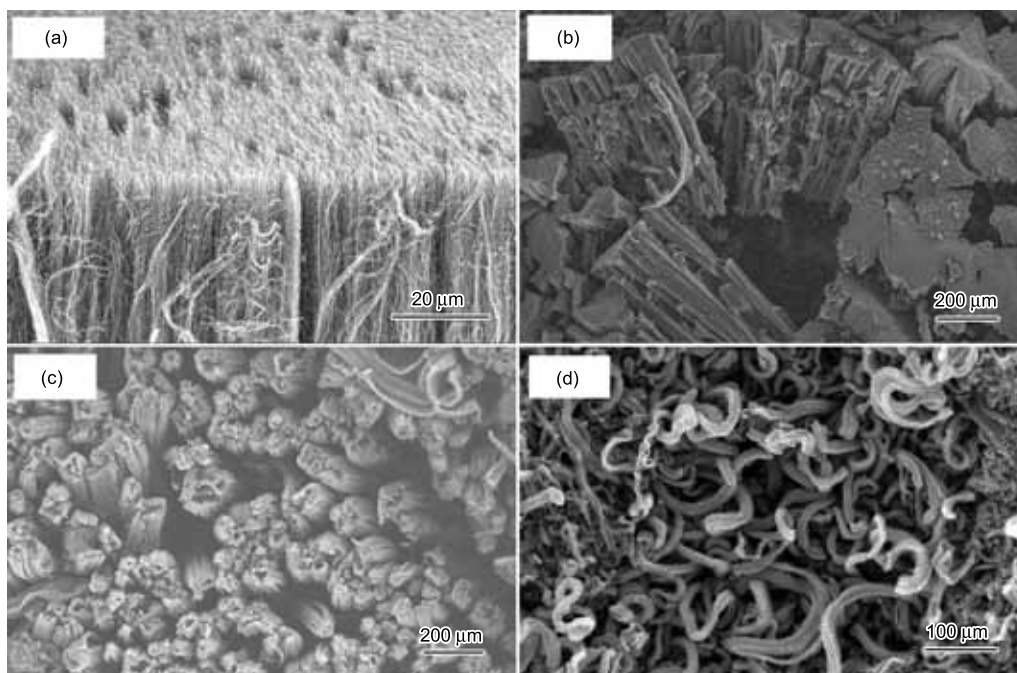


图 1 石英玻璃和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  涂层基底上样品的 SEM 形貌图

Fig.1 SEM images of samples on quartz glass and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  film (a) quartz glass, (b)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  film with HF treatment for 1 min, (c) 1.5 min and (d) 2 min

基底上的样品,可见杂乱分布着一些微米级的带状结构,倒伏在基底上,宽度约为 20–100  $\mu\text{m}$ ,厚度 10–30  $\mu\text{m}$ ,条带与基底的结合力很差,从管式炉中取出时很多条带已脱离了基底。图 2b 是在镍基底上涂覆  $\text{SiO}_2$  涂层后制备的样品形貌图,可见生成的带状结构与图 2a 类似,不同的是垂直于基底向上生长,条带组成了定向薄膜。2c 是在石英玻璃上制备的宏观条带,与不锈钢上制备的条带形貌类似,倒伏在基底上,但尺寸分布更宽,均匀度较差。图 2d–f 是单根条带结构的放大图,可见这些条带边缘光滑且棱角分明,呈现出较好的带状形貌。图 2d 和 2f 分别显示了单根条带的底端和顶端形貌,表明条带端面平整,显示为较为规则的矩形结构。上述条带的长度随着生长时间的延长而不同,在涂有  $\text{SiO}_2$  涂层的镍基底上的条带长得最好,生长 12 h 的平均长度可达 14 mm。

图 3a 给出了碳纳米管高倍 SEM 图像,可见碳纳米管管身平直,外径为 30–80 nm。图 3b 是 TEM 图像,可见碳纳米管具有典型的中空管状多壁结构,壁厚约为 10–20 nm。几种宏观体中碳纳米管结构和管径分布没有明显的差别,可见基底只是影响了宏观结构的形貌。

上述结果表明,在相同实验条件下,在不同基底或涂层表面制备碳纳米管其宏观形貌不同。在石英

玻璃上能制备出高度达毫米级的碳纳米管垂直阵列薄膜,而在不锈钢、金属镍及未经 HF 处理的铝膜基底上制备碳纳米管杂乱无序,不能实现定向生长。为了满足碳纳米管的生长,必须保证二茂铁分解出的纳米级铁催化剂粒子均匀分布在基底上,而又没有剧烈的凝聚长大。铁催化剂容易与大多数金属形成合金,因此碳纳米管在金属基底上很难生长。同时,若基底与催化剂粒子的作用力太弱,剧烈的热运动会使催化剂粒子发生团聚,从而失去催化活性。 $\text{SiO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  是适合碳纳米管生长的理想基底<sup>[13,14]</sup>。图 3c 是 Al 膜经 HF 酸浸泡和热处理后的基底形貌,可见基底覆有一层多孔粗糙的岛状薄膜,EDX 分析显示主要成分是 Al 和 O,表明 Al 膜经处理后形成了  $\text{Al}_2\text{O}_3$  载体膜,碳纳米管生长在这种粗糙的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  涂层上。改变铝膜厚度及 HF 浸泡时间,可以调整  $\text{Al}_2\text{O}_3$  涂层覆盖程度及空隙大小,从而改变管束或薄膜的结构。

图 3d 为在不锈钢基底上涂覆  $\text{SiO}_2$  薄膜后的基底形貌图,可见溶胶–凝胶法制备的  $\text{SiO}_2$  薄膜经过热处理后很容易发生龟裂,各碎片之间形成了宽度为微米级的大量裂缝。图 3e 是碳纳米管生长 2 min 后的样品形貌图,表明碳纳米管更趋向于在  $\text{SiO}_2$  薄膜之间的缝隙处生长,而在薄膜表面则很少生长。由于缝隙处低于薄膜平面,气体带入的铁催化剂更容易粘

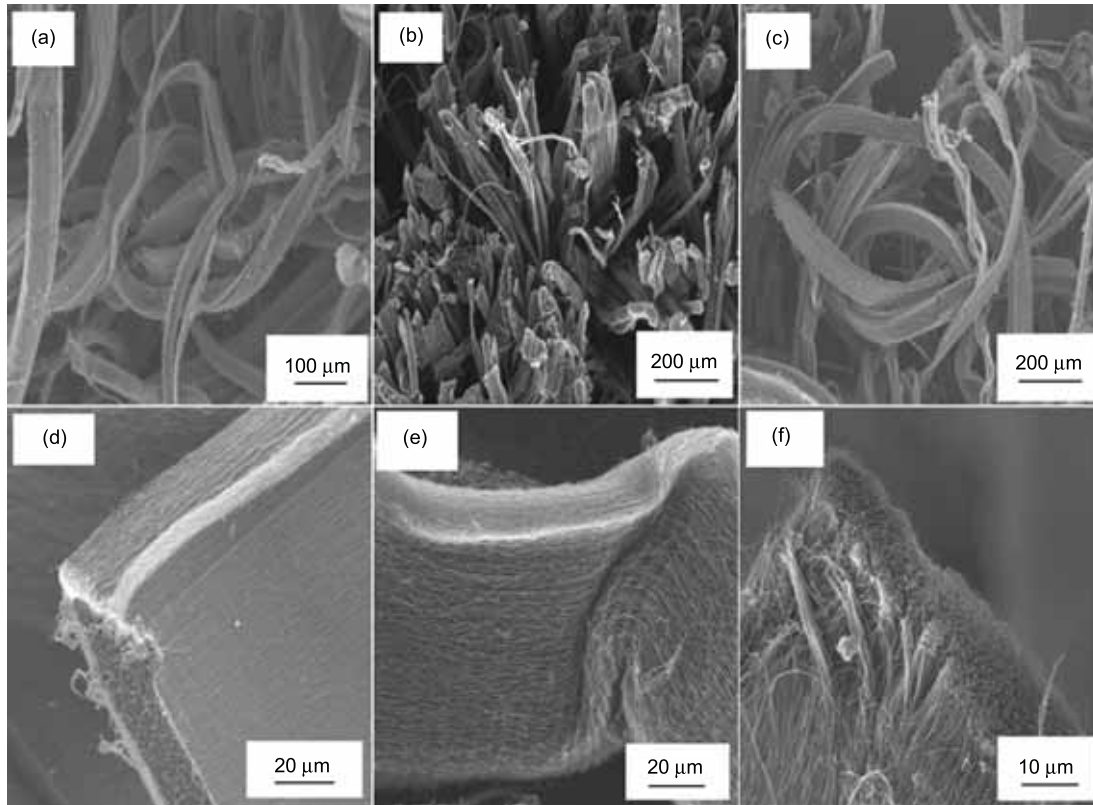


图 2 涂覆  $\text{SiO}_2$  涂层不同基底上样品的 SEM 形貌图

Fig.2 Typical SEM images of samples on  $\text{SiO}_2$  film (a) stainless steel (b) nickel (c) quartz glass (d) bottom (e) side and (f) top morphology of an individual ribbon

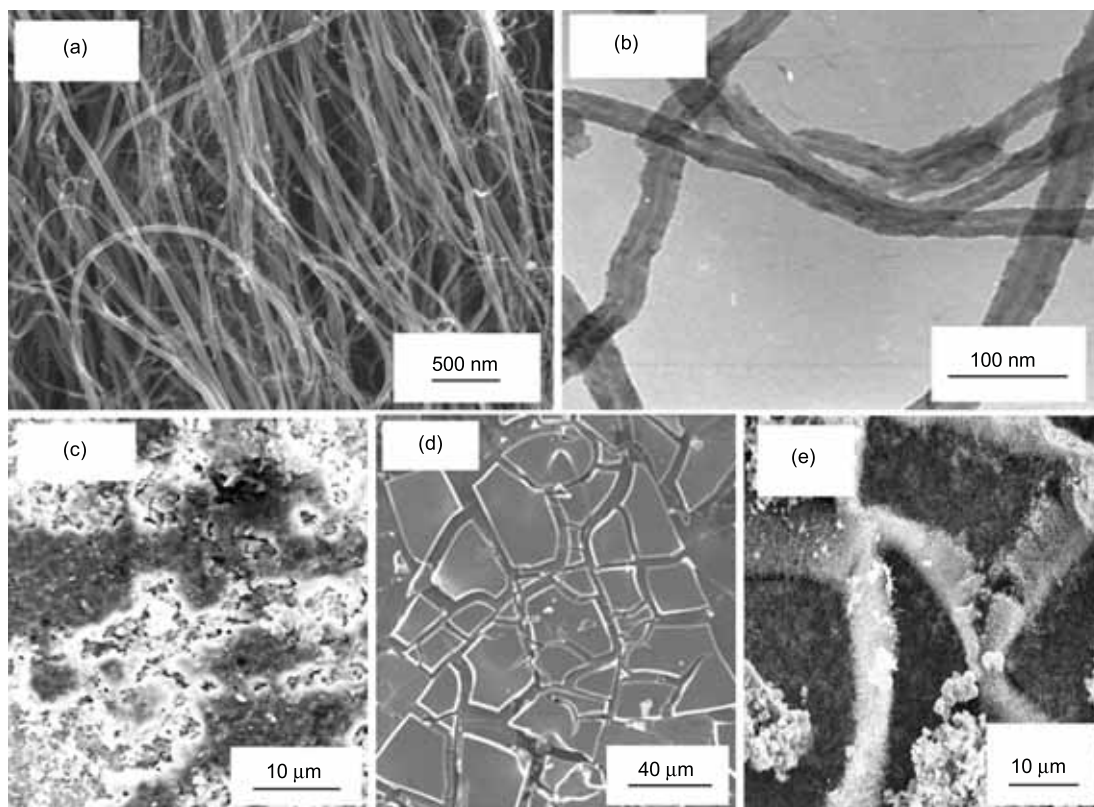


图 3 碳纳米管和生长基底形貌图

Fig.3 Micrographs of CNTs and substrates (a) high-magnification SEM image and (b) TEM image of CNTs in the macroscopic structures (c) typical region of the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  film without CVD (d)  $\text{SiO}_2$  film without CVD and (e) with CVD for 2 min

附在裂缝处并被固定,在裂缝区域碳纳米管大量形核生长,形成了排列紧密、定向性很好的阵列,而缝隙的形状限制了生长区域,因而形成了宏观的条带状结构。在薄膜表面,由于催化剂颗粒较难附着和固定,碳纳米管的形核点少,分布比较稀疏,只能生长出少量无方向性的碳纳米管<sup>[15,16]</sup>。

### 3 结 论

对于在不同基底或涂层表面合成的碳纳米管宏观结构,基底或涂层表面的形貌是制备宏观结构的决定因素, $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 是碳纳米管生长的理想基底材料,改变其表面形貌可实现宏观阵列薄膜、管束和条带的可控生长。表面涂层克服了基底材料对碳纳米管生长质量的影响,改变涂层结构及形貌可直接合成具有不同形貌的宏观结构。

### 参 考 文 献

- 1 S.Iijima, Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature*, **354**, 56(1991)
- 2 R.H.Baughman, A.A.Zakhidov, W.A.D.Heer, Carbon nanotubes-the route toward applications, *Science*, **297**, 787(2002)
- 3 L.M.Ericson, H.Fan, H.Q.Peng, Macroscopic, Neat, Single-Walled Carbon Nanotube Fibers, *Science*, **305**, 1447(2004)
- 4 Y.L.Li, X.H.Zhong, A.H.Windle, Structural changes of carbon nanotubes in their macroscopic films and fibers by electric sparking processing, *Carbon*, **46**(13), 1751(2008)
- 5 J.Amadoua, D.Begin, P.Nguyena, J.P.Tessomiera, T.Dintzera, E.Vanhaeckea, M.J.Ledouxa, C.Pham-Huua, Synthesis of a carbon nanotube monolith with controlled macroscopic shape, *Carbon*, **44**(12), 2587(2006)
- 6 H.Chen, A.Roy, J.B.Baek, L.Zhu, J.Qu, L.M.Dai, Controlled growth and modification of vertically-aligned carbon nanotubes for multifunctional applications, *Materials Science and Engineering: R*, **70**(3-6), 63(2010)
- 7 H.W.Zhu, C.L.Xu, D.H.Wu, Direct synthesis of long single-walled carbon nanotube stands, *Science*, **296**, 884(2002)
- 8 K.Hata, D.N.Futaba, K.Mizuno, T.Namai, M.Yumura, S.Iijimal, Water-assisted highly efficient synthesis of impurity-free single-walled carbon nanotubes, *Science*, **306**, 1362(2004)
- 9 X.F.Zhang, A.Y.Cao, B.Q.Wei, Rapid growth of well-aligned carbon nanotube arrays, *Chem. Phys. Lett.*, **362**, 285(2002)
- 10 B.Vigolo, A.Penicaud, C.Coulon, C.Sauder, R.Pailler, C.Journet, Macroscopic fibers and ribbons of oriented carbon nanotubes, *Science*, **290**, 1331(2000)
- 11 M.L.Terranova, S.Orlanducci, E.Fazi, V.Sessa, S.Piccirillo, M.Rossi, D.Manno, A.Serra, Organization of single-walled nanotubes into macro-sized rectangularly shaped ribbons, *Chem. Phys. Lett.*, **381**, 86(2003)

- 12 Y.L.Li, I.A.Kinloch, A.H.Windle, Direct spinning of carbon nanotube fibers from chemical vapor deposition synthesis, *Science*, **304**, 276(2004)
- 13 C.Y.Li, H.W.Zhu, K.Suenaga, J.Q.We, K.L.Wang, D.H.Wu, Diameter dependent growth mode of carbon nanotubes on nanoporous SiO<sub>2</sub> substrates, *Materials Letters*, **63**(15), 1366(2009)
- 14 T.D.Arcos, Z.M.Wu, P.Oelhafen, Is aluminum a suitable buffer layer for carbon nanotube growth *Chem. Phys. Lett.*, **380**, 419(2003)
- 15 Z.Wang, D.Z.Wang, L.J.Ji, J.J.Wu, R.Wang, J.Liang, Direct synthesis of macroscopic multi-walled carbon nanotube ribbons, *Chemical Vapor Deposition*, **12**, 417(2006)
- 16 ZHANG XianFeng, CAO AnYuan, SUN QunHui, XU CaiLu, WU DeHai, Patterned Growth of Well-aligned Carbon Nanotube Arrays on Quartz Substrates by Chemical Vapor Deposition, *Chinese J. of Inorganic Materials*, **18**(3), 613(2003)  
(张先锋, 曹安源, 孙群慧, 徐才录, 吴德海, 定向碳纳米管阵列在石英玻璃基底上的模板化生长研究, *无机材料学报*, **18**(3), 613(2003))