

碳纳米管粉体高温石墨化的研究

曹茂盛^{1,2}, 李辰砂¹, 朱 静¹

(1. 清华大学 材料科学与工程研究院, 北京 100084; 2. 北京理工大学 材料科学与工程学院, 北京 100081)

摘要: 对碳纳米管粉体在高温和高压进行处理, 使其中的非晶碳转变成晶态碳, 达到净化目的。通过透射电镜、拉曼光谱分析、比表面积测试、二氧化碳和空气氧化后的失重测试, 证实石墨化程度有显著提高。说明对碳纳米管粉体的高温石墨化可以改变碳纳米管性能。

关键词: 碳纳米管; 石墨化; 高温氧化

中图分类号: TB383 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-5053(2003)02-0030-04

碳纳米管(CNTs)是1991年日本NEC公司的Iijima^[1]用电弧法制备C₆₀时在阴极沉淀物中发现的。这种中空管状物的直径只有0.7~30nm,所以称作碳纳米管(CNTs)。1992年T. W. Ebbesen^[2]等人用电弧法成功地制出了克量级的CNTs,随后各种制备CNTs的方法相继出现。CNTs作为一种新型的碳材料,它的独特中空管状结构,纳米级的尺寸,高的有效比表面积,优异的电化学稳定性和电学性质,使其具有许多潜在的应用价值。围绕着如何提高碳纳米管原始粉体的石墨化程度,从而构想CNTs在工程材料的纳米增强相新型半导体材料、发光与显示材料、新型能源材料、催化剂载体等方面的应用研究成为近年来的重要课题。

CNTs属于晶态碳,其管壁与石墨的结构一样。但通常批量或规模化生产的CNTs粉体中含有不少非晶碳。这些因素降低了CNTs的性能,从而影响了CNTs的应用^[3]。对CNTs的处理是许多工作者多年研究的课题,有的工作者采用空气氧化或强酸处理法去除非晶碳^[4,5],产生了一定效果,但工序复杂,且原料损耗大。高温石墨化是提高碳基材料晶化程度,提高碳基材料各种性能的有效方法之一^[6,8]。本文实验在2200℃,4atm下对催化裂解法生产的CNTs粉体进行处理。使其中的非晶态碳转变为晶态碳,达到减少非晶碳的目的。通过对处理样品的透射电镜、拉曼光谱、比表面测试、空气和二氧化碳氧化后的失重比较等

多方面测试结果显示,本文的实验产生了很好的石墨化效果。

1 实验方法

1.1 CNTs粉体的高温石墨化

采用丙烯催化裂解法制备的CNTs,用氢氟酸和浓硝酸进行处理,去除其中硅藻土和金属粒子。采用球磨的方法将团块状CNTs适当分散后,即获得CNTs原始粉体。采用日本富士电波株士会社生产的HIGH MULTI5000多功能烧结炉,在高压惰性气体保护下高温石墨化,为了探索经济实用的CNTs的石墨化工艺,在不同温度、不同压力下和不同时间的条件下进行试验,最后得到一组较佳的石墨化处理工艺。

1.2 CNTs粉体的高温氧化失重试验

采用二氧化碳氧化和空气氧化两种方法进行高温氧化失重试验,将一定量的CNTs粉体(10g)均匀地平铺在石英舟内,放置于炭化炉内,于氩气保护下升温至预定温度800℃,改通二氧化碳,流量为2000m³/min,持续1h,重新通氩气降至常温;将一定量CNTs粉体(10g)均匀地平铺在石英舟内,在炭化炉炉门敞开的条件下,升温至预定温度,将石英舟放置于炭化炉内,持续20min,取出降至常温。

1.3 CNTs粉体的结构与性能表征方法

采用透射电镜直接观察CNTs粉体的微观结构,所用仪器为JEM-2010F透射电镜。比表面测试采用BET法,仪器为SORPTOMATIC1990. ThermoQuest Italia S. P. A. 拉曼谱测试采用RM2000拉曼光谱仪。用恒流法测出粉体电阻,换算成电阻率。

收稿日期: 2002-06-06; 修订日期: 2002-12-12

基金项目: 科技部 863 专项资助课题(2002AA305509)

作者简介: 曹茂盛(1964), 男, 博士后, 教授, 主要从事低维纳米材料和纳米隐身材料研究。

2 实验结果及分析

2.1 非晶碳成因

伴生于CNTs的非晶碳是碳氢化合物气体在一定温度下分解而在催化剂粒子以外的载体上形成碳的沉积过程,首先是形成若干自由基,自由基经过凝结与聚合被吸附于基体表面。CNTs则是碳氢化合物气体分解而在纳米催化剂颗粒表面定向生长而成,管壁具有规则的石墨平面层结构。石墨结构为以六角环形平面状大分子构成的层片为主体,层片之间相互平行,以氢键作用相互结合。非晶碳也是以六角环形平面状大分子为主体,但是许多平面状大分子之间的相对位置并不呈有序排列,即紊乱的层状结构,因此显不出石墨晶体的性质。为使六角环形片状体进入“三维有序排列”阶段,必须使片状体互相接近和并合,这需要足够的能量,这个能量由高温和一定的压力提供^[7-9]。

2.2 高温石墨化过程分析

由非晶碳形成机理及石墨结构理论可知,晶态结构的石墨相对稳定,反应活性低,而非晶碳的微观缺陷多,反应活性高,前者抗氧化性高于后者^[6]。因此,在高温高压惰性气氛下对原始CNTs进行处理可以促进石墨化过程。为了确定经济高效率的石墨化工艺参数,详细考察了不同温度、压力和不同处理时间的石墨化工艺。试验结果表明,在惰性气氛中,2000℃以下,1~2MPa和4h处理,CNTs粉体的石墨化效果与原始CNTs粉体的石墨化程度相近,而在2200℃,4MPa和4h处理后的CNTs粉体石墨化程度较高。说明原始CNTs粉体的石墨化需要在高温高压和保护性气氛下才能实现。进一步实验结果证实,在惰性气氛中,2000℃下,1~2MPa对原始CNTs粉体处理通常需要10~20h才能获得石墨化程度较高的CNTs粉体^[9]。所以从节能和经济角度考虑,本文选择CNTs的高温石墨化工艺为:温度2200℃,压力

4MPa,时间4h。

为了检测CNTs的石墨化效果,首先通过高温下的空气和二氧化碳氧化实验来检验CNTs粉体的石墨化程度。从表1可以看出,经过石墨化处理的CNTs粉体的氧化失重率明显低于原始粉体,即经过800~900℃下直接暴露于空气下20min,原始粉体几乎全部烧毁(原始粉体中的CNTs石墨化程度很低,抗氧化能力较差),而石墨化后的粉体仍有剩余;经二氧化碳氧化作用后原始粉体有所损耗,而石墨化后的粉体未有减少或少量减少。说明经过石墨化处理CNTs粉体中,非晶碳含量已经大大降低,其石墨化程度显著提高。由于石墨化程度较高的CNTs在高温下结构比较稳定,而CNTs在空气和二氧化碳气氛下除了非晶碳因氧化而燃烧反应外,不存在其他异类反应可能性。因此,基本上可排除氧化失重实验后的CNTs粉体中存在其他物质的可能性^[9]。

图1中的拉曼光谱曲线显示,原始粉体的非晶碳的峰值强度(1349.6)明显高于石墨的峰值强度(1583),石墨峰值强度与非晶碳峰值强度之比只有75%,说明非晶碳含量高于晶态碳。石墨化处理后的CNTs粉体的石墨峰值强度(1581.4)又明显高于非晶碳的峰值强度(1341.8),相应的比值达2:1,说明经氧化处理的CNTs粉体晶态碳含量明显高于非晶碳含量,石墨化程度明显提高。图2a中,细长的中空管状物为CNTs,混杂在CNTs中的黑色絮状物或无规则形状物为非晶碳,该图显示原始CNTs管束中夹杂有大量非晶碳。图2b图显示经石墨化处理后,非晶碳转变为结构规整、棱角分明的晶态碳,它们一部分附着于管壁上,使管壁略微出现粗细不均,另一部分则游离于碳纳米管之外。图2c为在高分辨透射电镜下原始CNTs中的非晶碳图像,纹理为碳环平面的纵向断面,其取向杂乱,基本上没有清晰的点阵结构,呈现非晶态结构。图2d为在高分辨透射

表1 CNTs粉体的氧化失重率和比表面积

Table 1 The specific area and weight loss of CNTs before and after graphitization

	Loss quality of oxidation/ %				Specific area/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$		Specific resistance/ $\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$	
	Air oxidation		Oxidation of carbon dioxide					
	Original powders	Graphitization powders	Original powders	Graphitization powders	Original powders	Graphitization powders	Original powders	Graphitization powders
800℃	100%	70.12%	24.62%	0	198.67	152.56	0.434	0.189
900℃	100%	78.78%	51.44%	10.55%				

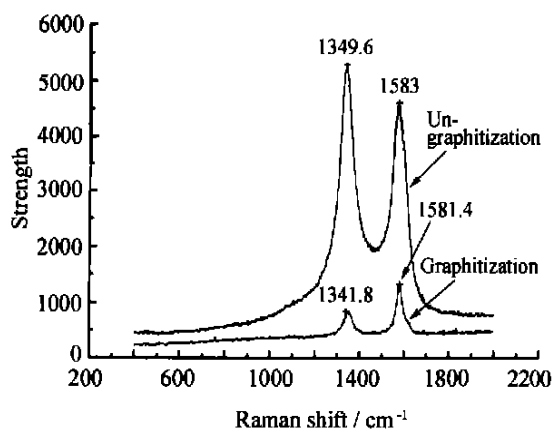


图 1 石墨化前后的 CNTs 粉体的拉曼图谱曲线

Fig. 1 Raman spectrum of CNTs before and after graphitization

电镜下石墨化处理后的 CNTs 中的晶态碳图像, 其中的纹理排列规整, 表明碳环平面经过互相接近和并合, 达到或接近石墨结构的规整排列状态。

2.3 石墨化前后的 CNTs 粉体的性能

应当指出, 石墨化后的 CNTs 粉体比表面积比原始粉体明显减小, 这是因为在石墨化过程中, 非晶碳中以六角环片状体大分子为构造单元在高温下逐渐互相平行并重叠, 相邻距离不断缩小, 使得原有的平面层团之间的缝隙和孔消失。从表 1 还可以看出, 石墨化后的粉体的比电阻比原始粉体显著下降, 由于高温石墨化处理过程中, 晶格结构发生转化, 非晶碳转变成晶态碳, 在三维上晶体长大, 晶格界面减小, 电子在晶界上的散射也减小, 电阻率降低。

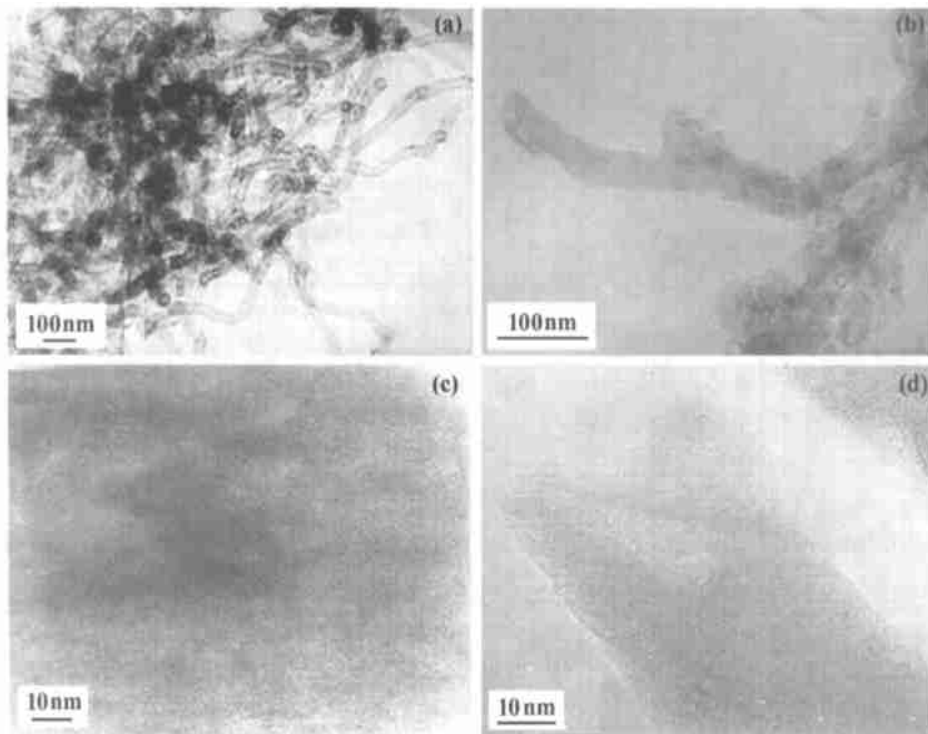


图 2 CNTs 的形貌与微结构

(a) 原始 CNTs 的透射电镜照片; (b) 石墨化后的 CNTs 的透射电镜照片; (c) 原始 CNTs 的高分辨透射电镜照片; (d) 石墨化后的 CNTs 的高分辨透射电镜照片

Fig. 2 The micrograph and microstructure of CNTs

(a) TEM of original CNTs; (b) TEM of CNTs after graphitization;

(c) HREM of original CNTs; (d) HREM of CNTs after graphitization

3 结束语

高温石墨化可以有效地减小 CNTs 粉体内的非晶碳, 提高粉体的晶态程度, 是改善 CNTs 性质, 提高其应用功能的一条有效途径。也就是说, 对 CNTs 经 2200 °C 和 4atm 压力处理后, 明显地提

高了石墨化程度, 降低了非晶碳含量, 是纯化 CNTs 粉体的有效方法。

参考文献:

- [1] IJIMA S. Helical microtubules of graphitic carbon[J]. Nature, 1991, 354(6348): 56-58.

(下转第 38 页)

Preparation and characterization of nano-SiO₂/PI on-target hybrid composite films

XU Yi-kun, ZHAN Mao-sheng

(Department of Materials Sciences and Engineering, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083, China)

Abstract: Nano-SiO₂/PI on-target hybrid composite films with different contents of SiO₂ were prepared by insitu polymerization. Experiments showed that nano-SiO₂/PI hybrid film produced by sol-gel insitu polymerization process was still transparent, even when the content of SiO₂ amounted to 20wt%. According to the results of scanning electron microscopy (SEM), SiO₂ nanoclusters with uniform diameter were dispersed in polyimide matrices homogeneously. The thermal resistance, the dynamic mechanical property and the tensile property were increased to different extent with the increase of the content of SiO₂, while the hygroscopicity decreased. All the results indicated that the precursors of SiO₂ were 'fixed' onto the carboxyl groups (-COOH) of polyamic acid (PAA) macrochains at the beginning of the chemical reaction, and the SiO₂ nanoclusters were produced insitu during the following imidization process. There are a lot of silhydroxyl groups (-Si-OH) with high activity on the surface of SiO₂ nanoclusters, which can react with carbonyl groups (>C=O) of the PI macrochains to form into hydrogen bonds, so it is expected to achieve on-target hybrid composite films.

Key words: polyimide; nano-SiO₂; on-target hybrid; sol-gel process; film; molecular structure

* * * * *

(上接第 32 页)

- [2] EBBESEN T W, AJAYAN P M. Large-scale synthesis of carbon nanotubes[J]. Nature, 1992, 358(6383): 220-222.
- [3] CHUNMING N, SICHEL E K. High power electrochemical capacitors based on carbon nanotube electrodes[J]. Appl Phys Lett, 1997, 709(11): 1480.
- [4] BANDOW S, RAO A M, WILLIAMS K A. Purification of single-wall carbon nanotubes by microfiltration[J]. J Phys Chem B, 1997, 101(44): 8839-8842.
- [5] ZHANG Y, SHI Z, GU Z, et al. Structure modification of single-wall carbon nanotubes[J]. Carbon, 2000, 38: 2055-2059.
- [6] 贺福, 王茂章. 碳纤维及其复合材料[M]. 北京: 科学出版社, 1995.
- [7] 李圣华. 炭和石墨制品[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1983.
- [8] 曹茂盛, 曹传宝, 徐甲强. 纳米材料学[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学出版社, 2002.
- [9] 李辰砂. 基于碳纳米管的双电层电容器及抗静电纤维的研究[D]. 北京: 清华大学, 2002.

An approach of graphitizing carbon nanotubes at high temperature

CAO Mao-sheng^{1,2}, LI Chen-sha¹, ZHU Jing¹

(1. School of Material Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2. School of Material Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: The powders of carbon nanotubes (CNTs) are graphitized under condition of high temperature and pressure to transform amorphous carbon in CNTs. Measurement results, which are got through TEM, measurement of specific area, measurement of quality loss after being oxidized by CO₂ and air, show that the amorphous carbon has been changed to crystalline carbon. The degree of graphitization of carbon nanotube powders is significant elevated. All these show that the properties of CNTs can be changed by means of the treatment of graphitizing.

Key words: nanotube carbon; graphitization; high temperature oxidation