

研究简报

微波等离子体化学气相沉积法低温制备直纳米碳管膜

王升高^{*1} 汪建华¹ 张保华¹ 王传新² 马志斌¹ 满卫东²⁽¹⁾ 武汉化工学院等离子体化学与新材料省重点实验室(材料科学与工程系), 武汉 430073)⁽²⁾ 中国科学院等离子体物理研究所, 合肥 220031)

关键词: 直纳米碳管膜 Fe-Co-Ni 合金 微波等离子体化学气相沉积法 低温 镍基板
分类号: O613.71 O611.4

自1991年发现纳米碳管以来, 纳米碳管以其优异的性能和众多的潜在用途吸引了人们的广泛关注。美国科学家 Zettl^[1]说: “要我比较 C60 和纳米碳管的应用前景, 如果我可以是一张纸来描述 C60, 那么就需要一整本书来介绍纳米碳管。”曾经作为合成 C60 所获得的副产品的纳米碳管以其独特的物理化学性能, 如独特的金属或半导体性能、极高的机械强度、良好的储氢能力、吸附能力和较强的微波吸收能力, 以及作为新型准一维功能材料、介孔材料而日益受到人们的重视。科学家们预测在不远的将来, 纳米碳管有望在储能材料、介孔组装材料、化学传感器以及场发射器方面取得较大的突破^[2]。目前合成纳米碳管的方法很多, 主要分为电弧法、激光蒸发法和化学气相沉积法三类。由于前两种方法的合成温度很高, 限制了纳米碳管的使用范围。同时当温度较高时, 纳米碳管容易相互缠绕在一起, 这必定会对纳米碳管的使用以及性能的测试带来不利影响。因此纳米碳管的低温合成是目前纳米碳管的一个重要研究方向。相对于电弧法和激光蒸发法而言, 化学气相沉积法的合成温度较低, 尤其是等离子体增强化学气相沉积法在低温合成纳米碳管方面具有很大的优势^[3,4]。但当采用较低的合成温度时, 在纳米碳管管壁结构中会形成一些缺陷, 从而导致纳米碳管弯曲, 这也会在一定程度上影响纳米碳管的性能测试及使用。因此低温制备具有较少缺陷的直纳米碳管具有非常重要的意义。在低温制备直纳米碳管方

面, 除 Sun L. F. 等^[5]利用化学气相沉积法在 820℃ 合成了直纳米碳管外, 尚未见其他有关报道。本研究则在负载在镍基板上的 Fe-Co-Ni 的催化作用下, 利用具有优异的低温沉积特点的微波等离子体化学气相沉积法在 610℃ 的温度条件下合成了质量较好的直纳米碳管膜, 这对相关的性能测试及潜在用途等具有重要的意义。

1 实验部分

1.1 实验仪器与原料

合成纳米碳管所用仪器为本实验室自行研制的微波等离子体化学气相沉积装置^[6]。电镀装置为自制的电镀槽及 40V 直流稳压电源。配制电镀液的硫酸镍、硫酸钴、硫酸亚铁及硼酸均为分析纯, 合成纳米碳管用碳源为甲烷, 载气为氢气, 纯度均大于 99.9%。

1.2 催化剂制备及纳米碳管合成

准确称取 10g $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、15g $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、15g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、30g H_3BO_3 加入到去离子水中配制成 1L 电镀液, 升温至 60℃。以经预处理后的镍片为阴极进行电镀, 电镀电压为 40V, 电镀时间为 1min。电镀完将镍片取出, 用去离子水冲洗, 烘干, 放入微波等离子体化学气相沉积装置中, 利用氢等离子体预处理 5min 后, 进行纳米碳管的合成。纳米碳管的合成条件为: 甲烷和氢气的流量分别为 $2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ (标准状态下) 和 $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ (标准状态

收稿日期: 2002-10-18。收修改稿日期: 2002-12-09。

湖北省教育厅重点资助项目 (No. 2002A20008)。

* 通讯联系人。E-mail: wyyg0984@sina.com

第一作者: 王升高, 男, 33 岁, 博士, 副教授; 研究方向: 无机纳米材料的制备。

下)。微波输入功率为 400W, 腔体内气压为 4kPa, 合成时间为 0.5h。为对照催化剂种类对纳米碳管形状的影响, 以 40g $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 取代上述三种金属盐配制成电镀液后, 采用与上面相同的实验条件制备催化剂膜并合成纳米碳管。为防止由于基板温度上升以及氢等离子体将沉积物全部刻蚀, 镍基板与等离子体球保持适当的距离。在本研究中没有采用任何辅助加热措施, 基板温度的上升源于等离子体的加热。经测试, 在上述条件下, 基板温度约为 610℃。

1.3 催化剂及纳米碳管结构表征

利用日本公司生产的 JSM-5510LV 型扫描电子显微镜观察利用氢等离子体预处理前后镍片上镀层颗粒的情况。纳米碳管合成后, 不经任何处理, 直接利用扫描电子显微镜观察纳米碳管膜的均匀性、纳米碳管的分布情况以及纳米碳管的形状。为进一步分析合金催化剂对纳米碳管结构的影响, 分别利用透射电子显微镜 (JEM-2010) 和拉曼光谱仪 (Renishaw System RM-1000) 分析不同形貌纳米碳管的管壁结构及缺陷情况。

2 结果与讨论

图 1 示出了氢等离子体预处理前后合金镀层颗粒的情况。从中可以发现在预处理前电镀沉积物形状不规则且比较疏松, 见图 1(a) 所示。经等离子体处理后, 由于等离子体的加热、刻蚀作用以及电镀沉积物向镍基板的扩散, 沉积的金属物质变为形状圆滑的 Fe-Co-Ni 颗粒 (见图 1(b))。同时经扫描电镜观察发现, 利用上述两种电镀液所获得的膜层及颗粒形貌大致相同。这里略去了单一的 Ni 金属镀层以及 Ni 颗粒的形貌图。

图 2 示出了在单一的 Ni 催化剂的作用下合成的纳米碳管的扫描电镜图谱。从中可以发现纳米碳管呈弯曲状态, 纳米碳管间相互缠绕。而对电镀沉积的 Fe-Co-Ni 合金催化剂而言, 合成的则为直纳米碳管, 如图 3 所示。图 3(a) 上示出的纳米碳管膜分布均匀, 呈交织状态, 但彼此分离, 没有发生缠绕现象。在整个视野中除数根稍弯曲的纳米碳管外, 其他的均为笔直的纳米碳管。对于这些弯曲的纳米碳管, 其在弯曲处的曲率半径也很大, 见图 3(b) 所示。

图 4 示出了分别在单质镍以及铁钴镍合金催化

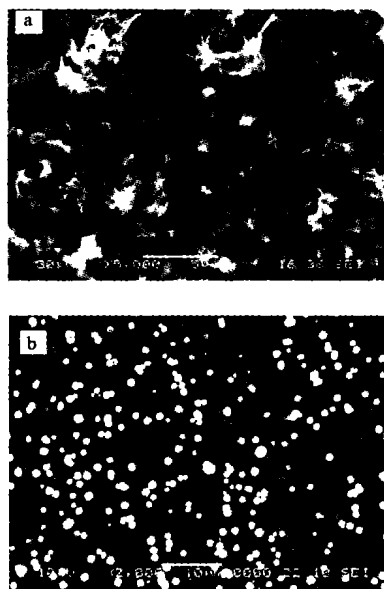


图 1 电镀沉积在镍基板上的 Fe-Co-Ni 合金的扫描电镜图谱

Fig. 1 SEM images of iron-cobalt-nickel alloy electro-deposited on Ni substrate

(a): before annealing, (b): after annealing

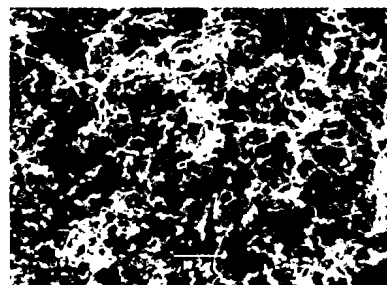


图 2 在镍基板上合成的弯纳米碳管膜的扫描电镜图谱

Fig. 2 SEM image of the curly carbon nanotube film grown on Ni substrate

作用下合成的纳米碳管的透射电镜图谱。从中可知在单质镍的催化作用下, 纳米碳管呈弯曲形状 (见图 4(a)); 而当采用合金催化剂时, 纳米碳管的管结构明显得到改善, 其内径和外径都比较一致 (见图 4(b))。纳米碳管形状的弯曲表明在该纳米碳管结构中存在更多的缺陷, 这可以从二者的拉曼光谱得以佐证。

图 5 中曲线 a 和曲线 b 分别为上述弯曲纳米碳管和直纳米碳管的 Raman 光谱。相比较而言, 直纳米碳管位于 1340cm^{-1} 的 D 峰与位于 1570cm^{-1} 处的 G 峰的强度比值 I_D/I_G 远小于弯曲纳米碳管的 I_D/I_G 相比较, 这表明在弯曲纳米碳管中存在更多的结构缺陷, 石墨化程度更低。正是这些缺陷的大量存在

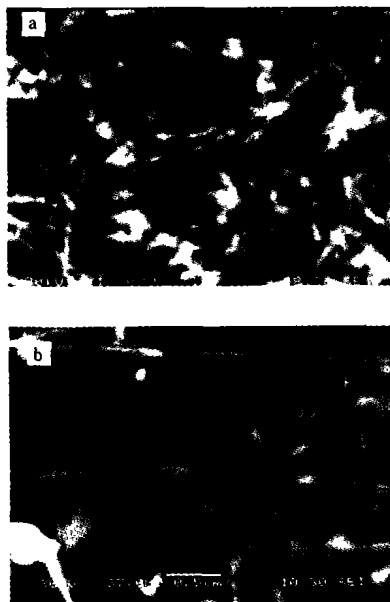


图3 在镍基板上制备的直纳米碳管膜

Fig. 3 Low-magnification (a) and high-magnification (b) SEM images of straight carbon nanotube films grown on Ni substrate

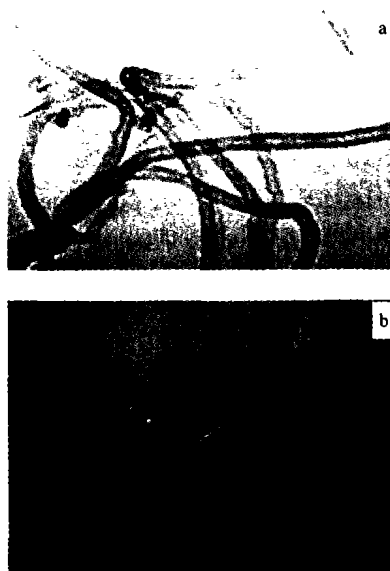


图4 不同形貌纳米碳管的透射电镜图谱

Fig. 4 TEM images of curve (a) and straight (b) carbon nanotubes ($\times 100000$)

而使纳米碳管呈弯曲状态。

一般认为,在利用等离子体化学气相沉积法低温合成纳米碳管时,温度是影响纳米碳管形状的一个重要因素,合成温度的提高有利于减小纳米碳管的弯曲程度,当合成纳米碳管的温度较低时,纳米碳管呈弯曲状态^[4]。在本研究组的前期工作中,在镍基

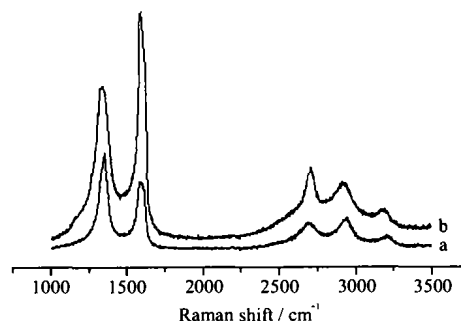


图5 不同结构纳米碳管的拉曼光谱

Fig. 5 Raman spectra of curly carbon nanotubes (a) and straight carbon nanotubes (b)

板上电镀沉积的镍颗粒的催化作用下合成的纳米碳管的形状与温度确实有很直接的关系,随着合成温度的上升,纳米碳管的弯曲程度降低。但以单纯的镍颗粒作为催化剂时很难制备出直纳米碳管。由此可见,除了通常所考虑的温度外,催化剂的种类在对纳米碳管形状的影响方面起着重要的作用。

在利用化学气相沉积法制备纳米碳管时,在纳米碳管的合成过程中,碳源在较高温时裂解生成碳原子。碳原子附着在催化剂纳米颗粒上并在过渡金属的催化作用下形成纳米碳管。过渡金属如铁、钴、镍的催化作用主要体现在它们能与碳形成介稳的碳化物,并且碳原子能在这些金属中很快地渗透,因此沉积在过渡金属纳米颗粒某一面上的碳原子渗透到颗粒的另一面而形成纳米碳管^[7]。晶面不同,则碳原子的扩散速度不同,从而容易导致纳米碳管弯曲。Sun L. F. 等研究认为,以单晶作为合成纳米碳管的催化剂时,不同的晶面具有不同的催化性能,因而纳米碳管在各个方向上的生长速度不同,从而获得弯曲的纳米碳管。而合金的作用在于能形成规则的球形催化剂颗粒,在各个方向具有相同的生长速度^[5]。因此,制备在各个方向具有相同的扩散速度的催化剂颗粒是低温制备直纳米碳管的关键。

3 结 论

在 Fe-Co-Ni 合金的催化作用下,利用微波等离子体化学气相沉积法在 610℃ 的低温条件下合成了直纳米碳管膜。直纳米碳管的形成除与通常所认为的合成温度有关外,催化剂颗粒的内部晶体结构起着更重要的作用。制备在各个方向上具有相同扩散速度的球形催化剂颗粒是合成直纳米碳管的关键。

参 考 文 献

- [1] Service R. F. *Science*, **1998**, **281**(5379), 940.
- [2] Heer W. A de, Martel R. *Physics World*, **2000**, **13**(6), 49.
- [3] Dai H. *Physics World*, **2000**, **13**(6), 43.
- [4] Choi Y. C., Bae D. J., Lee Y. H., Lee B. S., Park G. S., Choi W. B., Lee N. S., Kim J. M. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **2000**, **18**(4), 1864.
- [5] Sun L. F., Mao J. M., Pan Z. W., Chang B. H., Zhou W. Y., Wang G., Qian L. X., Xie S. S. *Appl. Phys. Lett.*, **1999**, **74**(5), 644.
- [6] WANG Sheng-Gao(王升高), WANG Jian-Hua(汪建华), MAN Wei-Dong(满卫东), MA Zhi-Bin(马志斌), WANG Chuan-Xin(王传新) *Wuji Huaxue Xuebao (Chin. J. Inorg. Chem.)*, **2002**, **18**(6), 611.
- [7] Sinnott S. B., Andrews R., Qian D., Rao A. M., Mao Z., Dickey E. C., Derbyshire F. *Chem. Phys. Lett.*, **1999**, **315**(1, 2), 25.

Synthesis of Straight Carbon Nanotube Films by Microwave Plasma Chemical Vapor Deposition at Low Temperature

WANG Sheng-Gao^{*·1} WANG Jian-Hua¹ ZHANG Bao-Hua¹

WANG Chuan-Xin² MA Zhi-Bin¹ MAN Wei-Dong²

(¹ Province Key Laboratory of Plasma Chemistry and Advanced Materials(The Department of Material Science and Engineering), Wuhan Institute of Chemical Technology, Wuhan 430073)

(² Institute of Plasma Physics, The Chinese Academy of Science, Hefei 220031)

Among the three main methods for the synthesis of carbon nanotubes (CNTs), chemical vapor deposition (CVD) has received a great deal of attention since CNTs can be synthesized at significantly low temperature. Plasma chemical vapor deposition methods can synthesize CNTs at lower temperature than thermal CVD. But in the usual catalytic growth of CNTs by CVD, CNTs are often tangled together and have some defects. These will limit the property research and potential applications. How to synthesize the straight CNTs at low temperature becomes a challenging issue. In this letter, straight carbon nanotube (CNT) films were achieved by microwave plasma chemical vapor deposition (MWPCVD) catalyzed by round Fe-Co-Ni alloy particles on Ni substrate at 610°C. It was found that, in our experimental condition, the uniform growth rate along the circumference of round alloy particles plays a very important role in the growth of straight CNT films. And because the substrate is conducting, the straight CNT films grown at low temperature may have the benefit for property research and offer the possibility to use them in the future applications.

Keywords: straight carbon nanotube films Fe-Co-Ni alloy microwave plasma chemical vapor deposition
low temperature Ni substrate