

## 竹节状碳纳米管有序阵列的合成和表征

包建春<sup>1,2</sup> 王克宇<sup>2</sup> 张 宁<sup>2</sup> 徐 正<sup>\*,1</sup><sup>(1)</sup> 南京大学配位化学国家重点实验室, 南京 210093)<sup>(2)</sup> 南京师范大学化学系, 材料科学实验室, 南京 210097)

用 1, 4- 偶氮二异丁基腈作碳源, 以载有催化剂 Co 的多孔 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜作模板, 用化学气相沉积法在较低温度 (600℃) 下方便地制得了单分散碳纳米管有序阵列。透射电子显微分析表明, 所得碳纳米管的形态为竹节形状, 端口是闭合的, 这和同样用 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜作模板但以乙烯或乙炔作碳源热分解制得的中空碳纳米管的情形明显不同。对该纳米管的生成机理进行了初步探讨。

关键词: 碳纳米管 化学气相沉积 竹节形状 1, 4- 偶氮二异丁基腈  
分类号: O611.6 TB383

## 0 引言

自碳纳米管<sup>[1]</sup>被发现以来, 有关碳纳米管的合成、生成机理和性质受到物理界、化学界和材料科学界的广泛关注, 其独特的金属或半导体导电性、极高的机械强度、良好的储氢能力、较强的微波吸收能力以及优异的场电子发射性能, 使其在冷阴极平板显示器件、传感器、电池和燃料电池等方面有着重要的应用前景<sup>[2, 3]</sup>。目前已有多种合成碳纳米管的方法, 主要分为直流电弧放电法、激光蒸发法和化学气相沉积法等。取决于合成条件和所用的催化剂, 所得碳纳米管的形状有线状、螺旋状、卷材状、树枝状、章鱼骨状(octopus)等<sup>[4, 5]</sup>, 这些不同形态的碳纳米管表现出不同的物理化学特性。用于制备碳纳米管的碳源主要有石墨碳棒、甲烷、乙烯、乙炔、苯、二茂铁和一氧化碳等, 用其它碳源报道还较少; 另外, 在上述某些碳纳米管的潜在应用中, 需要单分散取向一致的碳纳米管有序阵列。本文用 1, 4- 偶氮二异丁基腈作碳源, 以多孔 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜作模板, 用化学气相沉积法在较低温度下方便地制得了碳纳米管有序阵列。透射电子显微分析表明, 所得碳纳米管的形态为竹节形状。

## 1 实验方法

将标称孔径为 100nm 的多孔 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜片(Whatman)的一面镀一层导电银浆, 烘干后置于自制电解池中, 用 dc 方法沉积少许金属钴用于催化热解碳氢化合物。将沉积 Co 的膜片置于石英管中央位置, 并在距膜片约 15cm 处放置盛有 1, 4- 偶氮二异丁基腈的瓷舟(图 1), 尔后将该石英管放入管式炉内, 通入 Ar 和 H<sub>2</sub> 混合气体(V/V: 95/5), 程序升温至 600℃ (200℃ · h<sup>-1</sup>), 保温 2h 后待慢慢冷至室温后取出膜片。

用 JEM-200CX 透射电镜(TEM)、JEOL-2010 高分辨透射电镜(HRTEM)、JEOL 5610 LV 扫描电镜(SEM)和共焦显微 Raman 光谱仪对样品进行形貌和结构分析; 用 PV9100 微分析仪(EDS)对样品进行成分分析。做电镜分析前预先用 6mol · L<sup>-1</sup> NaOH 溶液溶去 PAA 模板。

## 2 结果与讨论

## 2.1 碳纳米管有序阵列的结构分析

图 2a 是溶去基底 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 后的碳纳米管的 TEM 图。从该图可知, 碳纳米管管壁厚度均一, 约 10nm, 直径约 190nm。有趣的是, 通过 TEM 观察, 几乎所

收稿日期: 2002-06-18。收修改稿日期: 2002-07-12。

国家自然科学基金资助项目(No. 20073021)、江苏省自然科学基金资助项目(No. 1999HXX0000S72)和江苏省教育厅自然科学基金资助项目(No. 01KJB150005)。

\* 通讯联系人。E-mail: zhengxu@netra.nju.edu.cn

第一作者: 包建春, 男, 39 岁, 副教授, 博士研究生; 研究方向: 纳米材料化学。

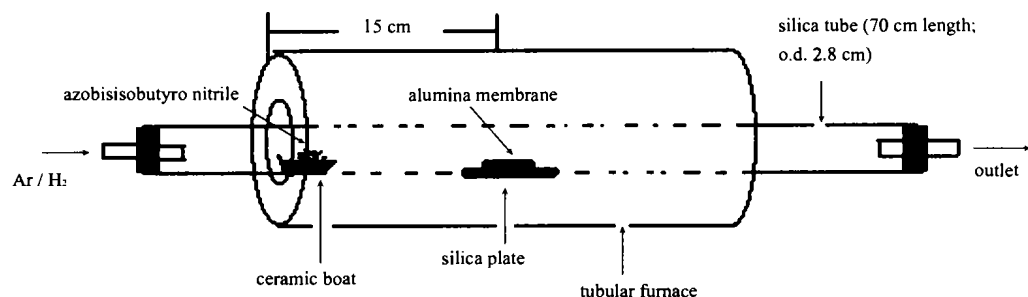


图 1 制备竹节状碳纳米管有序阵列的装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the apparatus used for the synthesis of bamboo-like carbon nanotubes

有的碳纳米管都呈竹节状结构, 端口变细且是闭合的, 这和用同样的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  作模板但以乙烯或乙炔作碳源热分解制备得到的碳纳米管明显不同<sup>[6-9]</sup>。图 2b 是图 2a 中样品相应的选区电子衍射(SAD)图, 该衍射图像表明碳呈多晶态。图 3 是竹节状碳纳米管的高分辨透射电镜图, 由该图可知管壁是不连续的层状结构, 表明碳还未完全石墨化, 进一步的证据可由共焦显微 Raman 光谱分析(图 4)所得。图 4 中  $1605\text{cm}^{-1}$  处为石墨结构的散射峰和  $1360\text{cm}^{-1}$  处为无定形碳的散射峰, 说明石墨化还不完全<sup>[10]</sup>。图 5 是溶去基底  $\text{Al}_2\text{O}_3$  后制得的碳纳米管的 SEM 图, 从图中可知, 用这种方法所得的碳纳米管阵列高度有序和紧密排列, 没有宏观缺陷, 管端是闭合的。

## 2.2 竹节状碳纳米管的生长机理

用其它方法制备竹节状碳纳米管的研究曾有报道。Saito 和 Kovalevski 等<sup>[11-13]</sup>分别报道了用电弧放电蒸发石墨的方法或高温( $1950 \sim 2600^\circ\text{C}$ )催化分解

烷烃制得竹节状碳纳米管。他们发现, 反应后催化剂位于碳管的顶端或管中间某处, 据此认为竹节状碳



图 3 竹节状碳纳米管的 HRTEM 图

Fig. 3 HRTEM image of the bamboo-like carbon nanotube

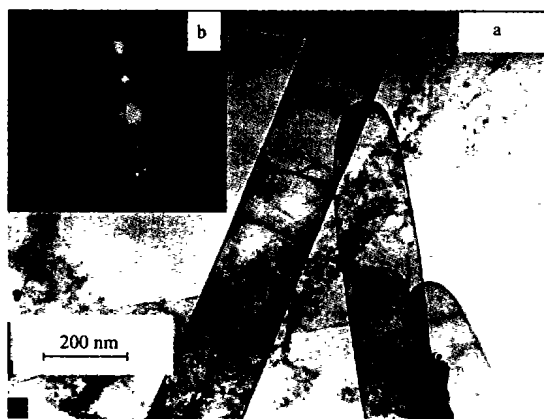
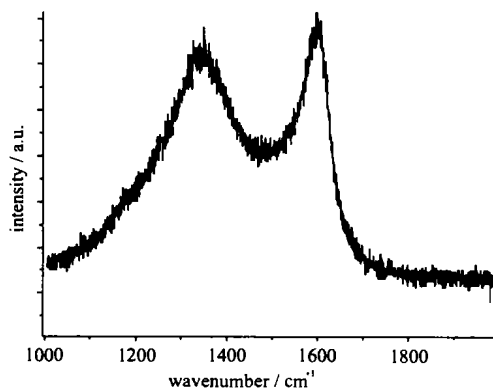
图 2 (a)溶去基底  $\text{Al}_2\text{O}_3$  后制得的碳纳米管的 TEM 图  
(b)图 2a 中样品相应的选区电子衍射(SAD)图Fig. 2 (a)TEM image of the carbon nanotubes after removing the alumina membrane  
(b)electron diffraction pattern taken from the TEM image (a)

图 4 碳纳米管有序阵列的 Raman 谱图

Fig. 4 Raman spectrum of the ordered array of carbon nanotubes

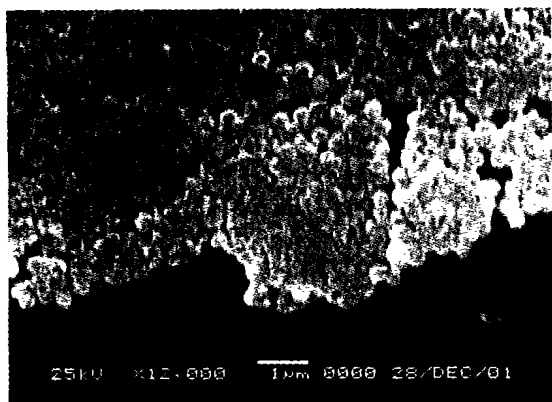
图 5 溶去基底  $\text{Al}_2\text{O}_3$  后的碳纳米管的 SEM 图

Fig. 5 SEM image of the carbon nanotubes after removing the alumina membrane

纳米管的形成是由于熔化的金属液滴的催化效应所致。Li 等<sup>[14]</sup>在  $650^\circ\text{C}$  以上热分解酞菁铁 (iron (II) phthalocyanine), 在石英玻璃基底上制得了竹节状碳纳米管。在我们所制得的样品中, 由 TEM 及能谱分析可知, 除碳纳米管底部含有 Co 金属颗粒外, 管中其它地方并未发现有 Co 金属颗粒 (图 6), 这意味着在本实验条件下竹节状碳纳米管的生成与文献所报道的不同。另外, 我们注意到, 反应结束后  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜片涂有银浆的那一面没有黑色的碳颗粒生成, 这暗示着碳是从  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜片未涂银浆的那一面进入孔道沉积的。我们认为竹节状碳纳米管的生成机理是与催化剂 Co 的粒子形状有关。由于是用电沉积的方法将 Co 电镀在 Ag 膜的基底上, 因此金属 Co 呈圆形薄膜形状, Co 催化剂活性较大的位置可能在膜的边缘。当偶氮二异丁基脒受热时分解为  $\text{CH}_4$ 、 $\text{C}_n$  和  $\text{N}_2$ , 这些碳的物种聚积在金属粒子的边缘, 并沿着  $\text{Al}_2\text{O}_3$  孔道向上生长, 形成碳纳米管。膜的表面, 相对来说

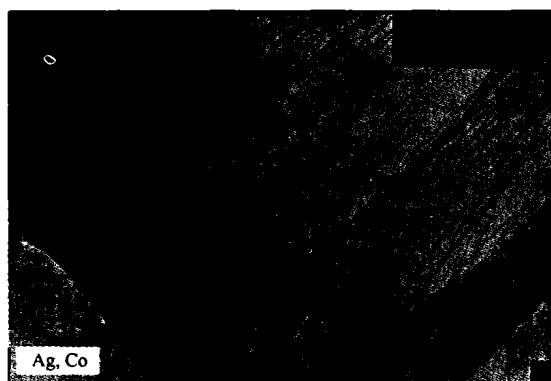
图 6 溶去基底  $\text{Al}_2\text{O}_3$  后的碳纳米管阵列底部的 TEM 图

Fig. 6 TEM image of the bottom part of the array of carbon nanotubes after removing the alumina membrane

催化活性较小, 碳原子积聚得较慢, 要隔一断时间才能形成一层碳膜, 因此随着碳纳米管不断的向上生长, 形成竹节 (图 7)。

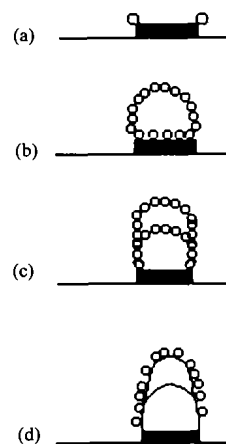


图 7 竹节状碳纳米管的生长机理示意图

Fig. 7 Schematic illustration of the proposed mechanism for the formation of the bamboo-like carbon nanotubes

作为碳纳米管重要的应用之一, 碳纳米管有序阵列被认为是制造新一代平面显示屏极有希望的材料之一, 但要求碳纳米管的合成温度低于显示器玻璃的转变温度 (约  $666^\circ\text{C}$ , 温度越低, 显示器玻璃所受的损害就越小)<sup>[15]</sup>。本文以易于操作的 1, 4- 偶氮二异丁基脒作碳源, 在相对较低的温度下 ( $600^\circ\text{C}$ ) 方便的制得了竹节状碳纳米管有序阵列。特别是由于碳纳米管的许多特性取决于它们的形态和结构, 因此同一般的由碳石墨片层卷曲而成的无缝中空碳纳米管相比, 竹节状碳纳米管在电子输运等方面可能会有不同的物理特性。有关该碳纳米管有序阵列的场发射性能的研究正在进行之中。

## 参 考 文 献

- [1] Iijima S. *Nature*, **1991**, **354**, 56.
- [2] Fan S., Chapline M. G., Franklin N. R. et al *Science*, **1999**, **283**, 512.
- [3] Chen P., Wu X., Lin J. et al *Science*, **1999**, **285**, 91.
- [4] Saito R., Dresselhaus G., Dresselhaus M. S. *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, Imperial College Press: London, **1998**.
- [5] Zhu H. W., Xu C. L., Wu D. H. et al *Science*, **2002**, **296**, 884.
- [6] Che G., Lakshmi B. B., Martin C. R. et al *Chem. Mater.*,

- 1998, 10, 260.
- [7] Li J., Papadopoulos C., Xu J. M. et al *Appl. Phys. Lett.*, **1999**, **75**, 367.
- [8] Suh J. S., Lee J. S. *Appl. Phys. Lett.*, **1999**, **75**, 2047.
- [9] Lee J. S., Gu G. H., Kim H. et al *Chem. Mater.*, **2001**, **13**, 2387.
- [10] Pingheng T., Zhang S. L., Tue K. T. et al *J. Raman Spectrosc.*, **1997**, **28**, 369.
- [11] Saito Y. *Carbon*, **1995**, **33**, 979.
- [12] Kovalevski V. V., Safronov A. N. *Carbon*, **1998**, **36**, 963.
- [13] Li Y., Chen J., Ma Y. et al *Chem. Commun.*, **1999**, 1141.
- [14] Li D., Dai L., Huang S. et al *Chem. Phys. Lett.*, **2000**, **316**, 349.
- [15] Ren Z. F., Huang Z. P., Xu J. W. et al *Science*, **1998**, **282**, 1105.

## Synthesis and Characterization of the Ordered Array of Bamboo-Like Carbon Nanotubes

BAO Jian-Chun<sup>1,2</sup> WANG Ke-Yu<sup>2</sup> ZHANG Ning<sup>2</sup> XU Zheng<sup>\*.1</sup>

(<sup>1</sup> State Key Laboratory of Coordination Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210093)

(<sup>2</sup> Chemistry Department, Laboratory of Materials Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210097)

The ordered array of monodispersed carbon nanotubes has been conveniently prepared by pyrolysis of azobisisobutyronitrile at 600°C using Co as catalyst and alumina membrane as template. Transmission electron microscopy shows that the deposited carbon nanotubes are bamboo-like structure and with the closed end, which is quite different from the case of that using acetylene or ethylene as carbon source. The formation mechanism of the bamboo-like carbon nanotubes is tentatively proposed and discussed.

**Keyword:** carbon nanotubes chemical vapor deposition bamboo-like 1, 4-azobisisobutyronitrile