

AAO模板法生长碳纳米管阵列及形成机理研究

韩凤梅 郭燕川 陈丽娟*

(中国科学院理化技术研究所, 北京 100101)

摘要: 采用阳极刻蚀法制备得到多孔氧化铝模板(AAO), 通过在二茂铁苯溶液中浸润而后热解的方法, 得到内壁附着纳米铁颗粒的 AAO 模板。用化学气相沉积(CVD)法在 AAO 模板孔内生长出两端开口的碳纳米管(CNTs)阵列。仅用盐酸浸泡就可除去 CNTs 表面上的催化剂颗粒, 得到高纯的 CNTs 阵列。高分辨透射电镜(HRTEM)和拉曼图谱(Raman)表明 CNTs 具有很低的石墨化结构。通过对 CNTs 形貌和形成过程的剖析, 认为 AAO 模板孔道的导向作用以及模板孔内壁催化剂铁颗粒大小分布不均形成低石墨化碳纳米管的主要原因。

关键词: 氧化铝模板; 碳纳米管; 形成机理; 纯化

中图分类号: O613.71 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4861(2005)07-1004-05

Preparation and Formation Mechanism of CNTs Array on AAO Template

HAN Feng-Mei GUO Yan-Chuan CHEN Li-Juan*

(Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101)

Abstract: Alumina template (AAO) was prepared by anodization method. Catalyst Fe particles were carefully deposited on the pore-wall of AAO templates by pyrolyzing ferrocene. Chemical vapor deposition (CVD) method was used to grow well-aligned carbon nanotubes (CNTs) with two open bottoms on template using C_2H_2 as carbon source. High array of CNTs were obtained. CNTs were immersed in HCl solution and catalyst particles were removed completely. The lower graphite structure of CNTs was characterized by HRTEM and Raman spectrum. The mechanism is also discussed. The formation of lower graphitized CNTs was mainly due to the orientation effect of AAO template channel as well as the uneven distribution of Fe catalyst particles on the inner wall of the template.

Key words: alumina template; CNTs; mechanism; purification

碳纳米管的独特电学、磁学性质及量子尺寸效应, 引起了国内外众多科学工作者对碳纳米管的研究热潮^[1-3]。为了使碳纳米管能够在纳米光电子器件、储能材料等方面进行实际应用, 要求碳纳米管具有良好定向性和两端开口的形貌特征, 这种结构可提高碳纳米管的电学性能^[4]及在材料组装中的可操作性。目前制备排列整齐的碳纳米管阵列的主要方法是化学气相沉积(CVD)法, 包括浮动催化剂法^[5]、等离子热丝法^[6]、模板法^[7]等。由于多孔阳极氧化铝

模板(AAO)具有制备简单、耐高温及孔径尺寸和孔密度便于控制等优点, 因此以 AAO 为模板, 制备排列整齐、管径可控的碳纳米管阵列成为一种切实可行的方法。本文就以 AAO 为模板制备出高度定向的碳纳米管束, 通过 HRTEM 和 Raman 表征发现, AAO 模板法制备的碳纳米管有很多的缺陷, 石墨化程度很低。就此现象, 本文提出了模板法生长碳纳米管的可能机理模式。

碳纳米管的纯度和管口形貌对碳纳米管的实际

收稿日期: 2004-12-27。收修改稿日期: 2005-04-05。

*通讯联系人。E-mail: chenlijuan@mail.ipc.ac.cn

第一作者: 韩凤梅, 女, 31 岁, 博士研究生; 研究方向: 纳米碳材料。

应用有着重要影响。如果制备的碳纳米管内残余 Fe、Co、Ni 等金属催化剂颗粒,它会捕获电子,降低碳纳米管电子器件的使用效率^[8],还会影响碳纳米管作为催化剂载体时所负载的金属催化剂的催化性能^[9]。另外,当用碳纳米管做复合材料时,具有端口开放结构的碳纳米管能有效实现金属材料的填充,对制备不同的金属纳米材料具有实际意义^[10]。从文献调研中发现,目前许多 CVD 法制备的碳纳米管往往是顶端封闭且含有催化剂颗粒的结构,有些催化剂颗粒甚至还会填充在管的内腔^[5]。使用这样的碳纳米管不但要做开口处理,而且在进行纯化时难度也很大。而本文采用 AAO 模板法制备的碳纳米管阵列,催化剂颗粒仅附着在管壁外,用盐酸溶液浸泡就可得到高纯、管口开放的碳纳米管阵列,可有效满足实际应用的要求,并使 AAO 模板法制备碳纳米管的技术更加成熟。

1 实验部分

1.1 实验步骤

将高纯铝片(99.999%)在丙酮溶液中超声处理,除去表面有机污染物后,在高氯酸-乙醇(1:4,体积比)溶液中电化学抛光,除去表面的氧化膜,得到光亮的铝片。接着在 60 V 电压下,以 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液做电解液,电解 6 h; CuCl_2 溶液溶解除去 Al 基后,可看到无色透明的模板;最后用 10% H_3PO_4 溶液将阻挡层溶解,使模板孔道两端开口。

制备碳纳米管的方法与文献^[11]相似,实验装置与文献^[12]相似。但文献常采用电沉积的方法使催化剂沉积到模板孔内,而本文采用的是浸润热解法。先将模板浸在二茂铁苯溶液($0.006 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)中,使模板孔内充满溶液。取出模板,苯挥发后,二茂铁就会粘附在孔壁上。接着将该模板放入石英管内,一起置于预热炉内。炉温保持在 250~300 $^{\circ}\text{C}$,在 Ar 氛围中二茂铁分解,铁颗粒沉积在孔壁上。待沉积炉温度升至

700 $^{\circ}\text{C}$ 后,推动石英管,使管中放有模板的位置进入沉积炉中部。当体系温度稳定在 700 $^{\circ}\text{C}$ 时,通入载气 Ar(流速为 $62 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$)、 H_2 (流速为 $18 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$)和碳源气体 C_2H_2 (流速为 $10 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$)。反应 20 min 后,停止通 C_2H_2 和 H_2 ,Ar 保护下冷却到室温。

取出变黑的模板,浸在 NaOH 溶液中。待模板充分溶解后,去离子水冲洗至中性。最后离心干燥,得到碳纳米管样品。

1.2 仪器测试

扫描电镜(SEM)测试仪器型号为 XL-30-S-FEG;高分辨透射电镜的仪器型号为 JEM 2010;碳纳米管的成分分析在 XL30-S-FEG 能谱仪上测试;Raman 谱图用 Renishaw RM2000 测试。

2 结果与讨论

2.1 实验表征

图 1(a)是 60 V 电压下电解制备的 AAO 模板表面的 SEM,从图中可看到 AAO 模板的膜孔分布基本均匀有序,孔的平均直径约为 90 nm。图 1(b)是模板除去阻挡层后背面的 SEM 形貌,可知模板两面的形貌相似,孔道为两端开口结构。

采用该 AAO 模板制备碳纳米管时,在模板孔内壁沉积催化剂是关键的一步。将沉积有二茂铁的模板进行热分解时,升温速度要缓慢,这样可以保证二茂铁充分分解,分解后可观察到模板微微变黑。从图 1(c)可看到模板的孔道内有黑色的颗粒,那是二茂铁分解产生的铁颗粒沉积在孔壁上。图 1(d)是沉积催化剂后模板的电子衍射图,白色无序的亮点也可说明模板孔道内有金属催化剂。由(c、d)两图表明,催化剂颗粒在模板孔壁上呈不均匀分布,催化剂的晶相结构也不一致。

采用 CVD 法在模板孔内沉积碳制备得到 CNTs 后,使用碱液将 AAO 模板溶解除去,可得到高度定向的 CNTs 阵列。CNTs 管身平直,无任何缠绕现象,

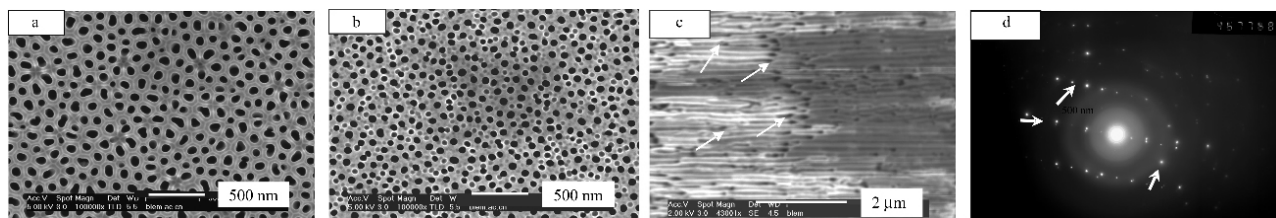


图 1 (a) 模板表面的 SEM, (b) 模板背面的 SEM, (c) 沉积催化剂后模板孔道的 SEM, (d) 沉积催化剂后模板的电子衍射图

Fig.1 (a) SEM image of the template surface, (b) SEM image of the template bottom, (c) SEM of the template channel after catalyst deposition, (d) Electron diffraction pattern of template after catalyst deposition

平均直径为 97 nm,如图 2 所示。从图中能看到除去模板后依然整齐排列的碳纳米管束,表明由 AAO 模板法制备的碳纳米管定向性与其他方法无法比拟的。图 2 中还可清楚观察到管壁上附着有催化剂颗粒,而在管口处却没有催化剂颗粒,生成的碳纳米管端口为开口结构。表 1 是对碳管上附着有催化剂颗粒的区域进行成分分析的数据,表中数据显示铁的质量分数为 22.55%,可进一步说明管壁上的物质为金属铁颗粒,同时也说明催化剂铁在形成碳纳米管的过程中没有发生移动。

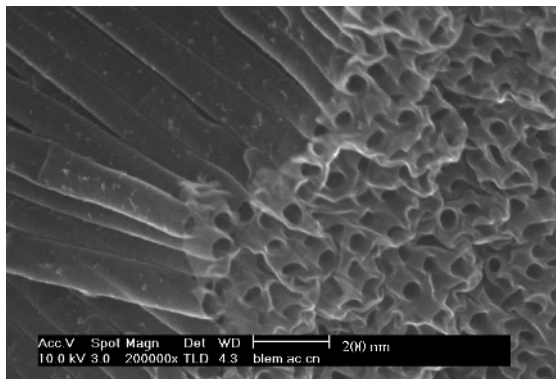


图 2 碳纳米管阵列的 SEM

Fig.2 SEM image of CNTs array

表 1 碳管壁上附着的催化剂颗粒的成分分析(EDX)

Table 1 EDX of catalyst particle clinging to the wall of CNTs

Element	Weight / %	Atom / %
C	74.65	91.48
O	2.81	2.58
Fe	22.55	5.94
Total	100.00	100.00

2.2 碳纳米管可能的形成机理

对模板法制备的碳纳米管进行表征,从图 3a 碳纳米管的 HRTEM 可以清晰看到模板法制备的碳纳米管属于多壁碳纳米管,壁厚约为 4.2 nm,管壁为水纹状的湍层石墨结构,石墨化程度很低。

分析图 3b 碳纳米管的 Raman 谱图,可知 1588.9 cm^{-1} 为碳纳米管的 G 峰,是由石墨的 E_{2g} 模式产生的,对应于石墨层中二维六方晶格内 sp^2 杂化碳原子的振动, 1329.6 cm^{-1} 处出现的峰为 D 峰,代表无序石墨中平面末端碳原子的振动。D 峰与 G 峰的比值 I_D/I_G 常用于衡量碳材料中无序结构与碳纳米管的比, I_D/I_G 比值越小,则碳纳米管的缺陷越少。本文制备的碳纳米管 I_D/I_G 接近 1,进一步说明碳纳米管石墨化程度低,缺陷较多。

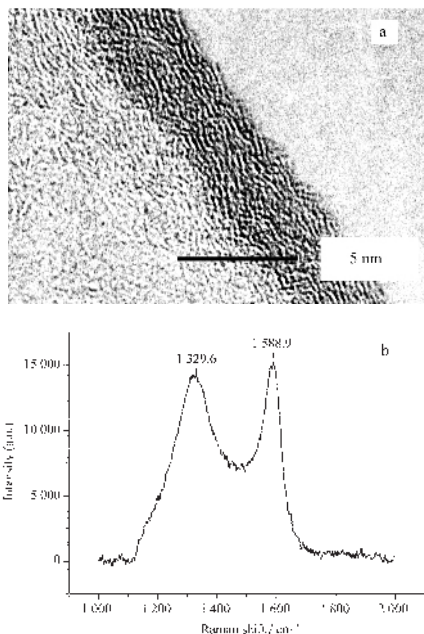


图 3 碳纳米管的 HRTEM 和 Raman 谱图

Fig.3 HRTEM (a) and Raman spectrum (b) of CNTs

文献^[13,14]中认为碳纳米管石墨化程度低,是由于 CVD 法的合成温度低,本文实验采用的温度在 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右,在这个温度下,采用 CVD 法制备碳纳米管的报道中,有些文献^[15]也得到了石墨化很好的碳纳米管,而本文采用模板法制备的碳纳米管的石墨化程度却很低,可推测除了温度影响碳纳米管的石墨化程度外,还应该有其他的原因,就此本文推测了 AAO 模板法制备碳纳米管可能的形成机理。

从图 2 的碳纳米管 SEM 观察了解到,在碳管外壁上附着有催化剂颗粒,而在碳管的端口处没有发现催化剂颗粒,说明催化剂在碳管生长过程中没有发生移动,由此推测碳纳米管在生长过程中应遵循底部生长的机理。其过程大致如此:催化剂沉积在模板孔壁后,乙炔进入反应体系。在 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$,由于催化剂 Fe 的催化作用使乙炔分解,产生的碳原子和金属催化剂融合并扩散进入金属颗粒的内部,在催化剂铁颗粒的底部析出并形成石墨片。新的碳原子沿铁颗粒的外表面沉积。如果没有模板,根据底部生长机理,碳纳米管应以垂直基底的方向生长,即沿垂直孔壁的方向不断向上沉积,催化剂留在碳管的一端。但此时催化剂是沉积在 AAO 模板的孔壁上,而 AAO 模板孔壁对碳原子的沉积也有导向作用,它使碳原子沿着模板孔道方向沉积在孔壁表面。这样两种相互矛盾的导向作用,加之模板孔道的不平整,使碳原子的沉积发生紊乱,沉积方向变为无序。但在整个过

程中,模板对碳原子沉积的导向作用最终起了主要的作用,使碳原子沿着孔壁沉积,形成的碳管几乎完全复制了模板孔道的形貌。当到管口时,没有催化剂存在,碳管就停止生长,模板的限制作用也不存在

了,此时得到的碳纳米管为两端开口的结构。图 4 是碳原子在模板孔壁沉积形成碳纳米管的示意图。通过这个过程可以合理地解释为什么 AAO 模板法生长的碳纳米管具有较低的石墨化结构。

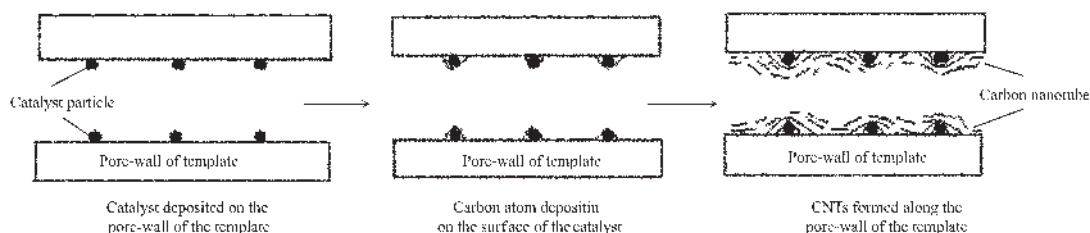


图 4 AAO 模板中碳纳米管形成机理示意图

Fig.4 Schematic diagram for the formation of CNTs on the AAO template

2.3 碳纳米管的纯化

由于模板法制备的碳纳米管催化剂颗粒只附着在管的外壁,将碳纳米管浸在盐酸溶液中就可以使铁颗粒反应除去。图 5 是用盐酸处理前后碳纳米管

的 SEM, 可以看到碳纳米管酸处理前, 表面有大量的颗粒状物质(图 5a), 但盐酸处理后的碳纳米管表面已经没有颗粒物, 很干净(图 5b)。说明纯化方法虽简单, 但效果良好。

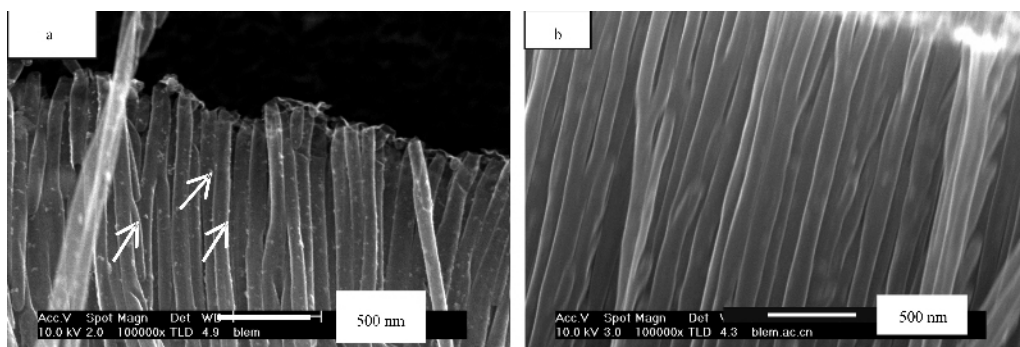


图 5 碳纳米管酸化前(a)和酸化后(b)的 SEM

Fig.5 SEM of CNTs before (a) and after (b) acid treatment

对酸处理前后的碳纳米管进行成分分析, 数据对比列于表 2。酸处理前的碳纳米管成分分析(EDX)显示碳元素是碳纳米管的主要成分, 质量比占 89.84%, Fe 作为催化剂含量为 8.60%。而盐酸处理后的碳纳米管的 EDX 数据显示碳元素含量升高到 96.41%, 未测出含有铁元素, 说明催化剂 Fe 已经完

全除去。进一步说明模板法制备的碳纳米管易于纯化, 能够满足实际应用的要求。

3 结 论

本文应用浸润热分解法在模板孔道内沉积催化剂, 而后通过 CVD 法制备得到了碳纳米管, 纯化过程简便易行。这种方法制备的碳纳米管具有高度定向且两端开口结构。这一特点对于加强碳纳米管的可操作性和进一步研究碳纳米管的量子效应具有重要意义。

通过对碳纳米管形貌和生长过程的分析, 认为碳纳米管的生长受催化剂颗粒大小和无序分布及模板孔道导向性双重作用, 其中模板的限制作用对于中空管形貌的形成起着关键作用。较多的缺陷及其中混乱的湍层石墨结构主要与模板内壁的不平整、不均匀性和纳米金属催化剂大小不一、分布不均匀

表 2 碳纳米管纯化前后的成分分析数据

Table 2 EDX analysis data of CNTs before and after purification

Element	Before treating with HCl		After treating with HCl	
	Weight / %	Atom / %	Weight / %	Atom / %
C	89.84	97.27	96.41	97.28
O	0.60	0.29	3.60	2.72
Si	0.96	0.44	—	—
Fe	8.60	2.00	—	—
Total	100.00	100.00	100.00	100.00

有关,从而造成生长的碳纳米管的石墨化程度很低。对碳纳米管生长机理的深入分析,有助于更深层次地理解碳晶结构在金属表面的形成过程,弄清碳与金属在两相界面的相互作用,为实现有目的和可控的新型碳材料的研制奠定基础。

参考文献:

- [1] Ebbesen T W, Ajayan P M. *Nature*, **1992**,**358**:220~222
- [2] Ramirez A P, Haddon R C, Zhou O, et al. *Science*, **1994**,**265**: 84~86
- [3] Lyu S C, Liu B C, Lee S H, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2004**,**108**: 1613~1616
- [4] Che G, Lakshmi B B, Ellen R, et al. *Nature*, **1998**,**393**:346~349
- [5] BAI Shuo, LI Feng, YANG Quan-Hong, et al. *Chem. Phys. Lett.*, **2003**,**376**:83~89
- [6] CHEN Xin(陈 新), HU Zheng(胡 征), WANG Xi-Zhang (王喜章), et al. *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao(Chemical Journal of Chinese Universities)*, **2001**,**22**(5):731~733
- [7] Kyotani T, Tsai L F, Tomita A. *Chem. Mater.*, **1996**,**8**:2109~2113
- [8] Ohdaira T, Suzuki R, Kobayashi Y, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2002**,**194**:291~295
- [9] YU Rong-Qing, CHEN Lu-Wei, LIU Qi-Ping, et al. *Chem. Mater.*, **1998**,**10**:718~722
- [10] Zhang Z L, Li B, Shi Z J, et al. *J. Mater. Res.*, **2000**,**15**(12): 2658~2661
- [11] Hornyak G L, Dillon A C, Parilla P A, et al. *Nanostructured Materials*, **1999**,**12**:83~88
- [12] Satishkumar B C, Govindaraj A, Rao C N R. *Chem. Phys. Lett.*, **1999**,**307**:158~162
- [13] CI Li-Jie, WEI Bing-Qing, XU Cai-Lu, et al. *Journal of Crystal Growth*, **2001**,**233**:823~828
- [14] CHE Guang-Li, Laskhmi B B, Fisher E R, Martin C R. *Nature*, **1998**,**393**(28):346~349
- [15] Lee Y T, Kim N S, Park J, et al. *Chem. Phys. Lett.*, **2003**, **372**:853~859