

碳纳米管的高温处理及表征

王 巍, 黄 巍, 魏 飞, 罗国华, 余 皓, 艾合麦提江

(清华大学化学工程系, 北京 100084)

摘要 用真空高温炉对在纳米聚团流化床中用催化裂解法大批量制备的多壁碳纳米管进行了 1 500~ 2 150 的真空高温处理, 并用高分辨透射电镜、激光拉曼、X 射线晶体衍射及热重分析表征热处理效果。结果证明, 高温处理对碳纳米管具有显著的整形作用, 激光拉曼光谱可以有效地表征高温整形效果, 但是管壁的大缺陷很难得到修复。经过 1 800 处理以后, 碳纳米管中的金属催化剂和载体得到有效去除, 产品纯度高达 99% 以上。

关键词 碳纳米管; 高温处理; 晶化; 纯化

中图分类号 O 613.71, O 635.1, TQ 127.1⁺2 **文献标识码** A **文章编号** 0251-0790(2003)06-0953-05

碳纳米管是由单层或多层石墨片卷曲而成的无缝纳米管, 相邻层间距为 0.34 nm, 接近石墨层间距(0.335 nm)^[1]。理论分析表明, 高纯完美的碳纳米管具有高强度、高模量, 良好的导电、导热及场发射性能, 在许多领域具有潜在的应用价值^[2]。目前国内外正大力开展其在复合材料、电化学仪器、场发射仪器、纳米电子器件、储氢、传感器及探头等方面的应用研究^[3]。

纳米聚团床催化裂解法制备碳纳米管工艺成功地实现了碳纳米管的批量廉价制备^[4]。但是制得的碳纳米管管壁经常出现局部凹凸弯曲, 这是由于管壁存在缺陷所致。此外, 催化裂解法制备的碳纳米管产品中不可避免地混有金属催化剂及催化剂载体。碳纳米管产品的品质和纯度极大地限制了碳纳米管的应用研究^[5], 有必要对其进行整形及纯化。

关于高温处理能够提高碳纤维的石墨化程度早有报道^[6]。高温处理对碳纳米管同时具有整形和纯化作用。1993年, Saito 等^[7]发现在高温下用催化裂解法制备的多壁管的结构可以得到改善, 当 $t > 2\ 250$ 时, 其石墨层结构与电弧放电法制得的多壁管(反应温度 $t > 3\ 000$)是一致的。Andrews 等^[8]对催化裂解法制备的多壁碳纳米管样品在电阻炉中进行 1 600~ 3 000 的热处理, 发现在 1 800

以上, 样品中铁的含量显著减少。Bougrine 等^[9]对 Fe-Ni 催化剂下用石墨电弧法制备的单壁碳纳米管在氩气氛中于 1 400~ 2 400 进行了高温处理实验, 发现 1 600 是高温处理的转折温度, 到 1 600

时金属颗粒消失, 继续升温, 主要发生碳纳米管形态的变化, 单壁管聚集成束, 形成多壁管。由于碳纳米管的制备方法及产品形态不一, 因此它们在高温处理过程中的行为也会有所差异。这方面仍需要大量实验积累及更为深入的理论分析工作。

本研究考察了真空高温处理对在纳米聚团流化床反应器中用催化裂解法制备的多壁碳纳米管的整形及纯化效果。

1 实验部分

所用碳纳米管粗样品在纳米聚团床中由催化裂解法制得。碳源物质丙烯被氮气稀释后 [$n(N_2)$ $n(C_3H_6) = 5:1$] 以 0.1 mL/s 的流速进入反应器, 在 650 下使 Fe-Mo-Al₂O₃ 催化剂处于聚团流化状态, 气体与催化剂充分接触, 丙烯在催化剂上裂解沉积出的碳生长为碳纳米管。含有催化剂的碳纳米管粗样品为黑色粉末, 堆密度 50 kg/m³, 微观分析证明碳纳米管通过弯曲、缠绕形成了几微米至几百微米的团聚体^[10], 它们在反应器中也能够被流化, 因此碳纳米管的生长并不破坏反应器内的流化操作。

状态

1.1 样品处理

在真空烧结炉(HZS-30型)内对碳纳米管粗样品直接进行高温处理。真空炉采用石墨件加热,石墨毡隔热。样品热处理过程中炉内真空度控制在100 Pa以下,以保证碳纳米管本身不会因被氧化而损失。样品编号及对应的热处理温度和时间如表1所示。

Table 1 Description of the CNT specimens

Specimen No.	1	2	3	4	5	6
Treatment condition	As-grown	1 500 , 0.5 h	1 800 , 3 h	2 000 , 2 h	2 000 , 5 h	2 150 , 0.5 h

1.2 表征方法

用高分辨透射电镜(JEOL 2010)观察高温处理前后碳纳米管样品的微观形态,重点考察管壁的石墨层结构;用激光拉曼(Renishaw N2000)和X射线衍射(DMAX-RB)定量表征高温处理对碳纳米管的整形效果;用热重(TA instruments TGA 2050)分析定量表征碳纳米管的纯度。其中电镜观察样品经乙醇超声分散后于铜网碳膜微栅上制样,其它分析样品未经特殊制样。

2 结果与讨论

2.1 高分辨透射电镜(HRTEM)观察

为了便于比较,图1显示了未经高温处理的碳纳米管样品的电镜照片。从图1(A)中可以分辨碳纳米管的中空结构,但是管壁碳原子排列非常混乱,说明石墨化程度很低。碳纳米管端部的黑色部分为被包埋的催化剂颗粒,约6 nm × 15 nm的椭球形。催化剂粒子的宽度与碳纳米管的内径基本相当。图1(B)中碳纳米管的中空结构更为清晰,管壁石墨层也更为规整,均平行于轴线方向排列,但也可以看到残留在碳纳米管内部的金属催化剂粒子。可见,在没有经过高温处理的碳纳米管样品中,管壁的石墨化程度差异很大,这与催化剂和碳纳米管晶体生长过程中的局部空间不均匀性有关。

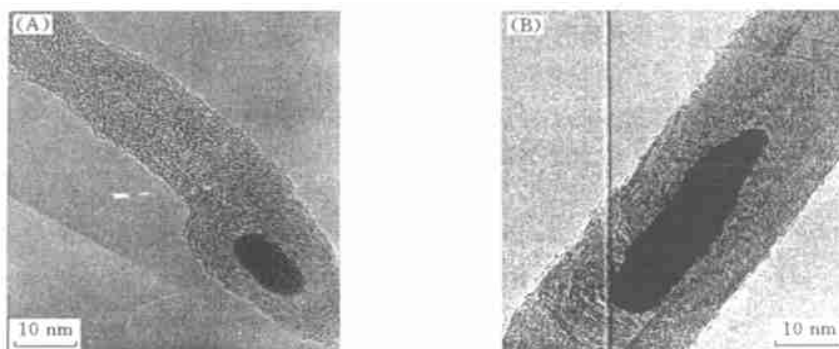


Fig 1 HRTEM photographs of the as-grown CNT specimen (No. 1)

经过高温处理以后,碳纳米管的石墨层排列规整度有显著提高。图2为于2 000 处理5 h的碳纳米管样品(样品5)的电镜照片。图2(A)显示样品中大量的管壁石墨层均呈平行排列,证明在真空高温条件下碳原子发生了重排,使管壁的许多小缺陷得以修复。但是如图2(B,C)所示,管壁原有的大缺陷——弯曲、断层和位错等并没有得到完全消除,这与Saito等^[7]的研究结果一致。

对高温处理后的样品进行观察,发现在管壁碳原子排列规整度提高的同时,碳纳米管端部和内部的金属粒子得到了有效去除[如图2(B)]。在样品5的微栅中没有找到含有金属粒子的碳纳米管,却观察到如图2(C)所示的球状空壳。推测此空壳内部原为催化剂粒子,它在反应条件下被碳源裂解沉积出的碳包埋失活,没有生长出碳纳米管。在高温处理过程中,催化剂粒子从碳层的缺口处气化除去,只留下石墨空壳。碳纳米管端部和内部催化剂粒子的消失与此同理。单质铁的气化温度为2 900 ,氧化铝的气化温度还要更高。它们能够在远低于常规气化温度的条件下气化,纳米粒子的小尺寸效应起到了重要作用。在高温条件下,纳米催化剂粒子能否通过气化除去,与催化剂的组成、粒子大小、温度及压力条件有关。

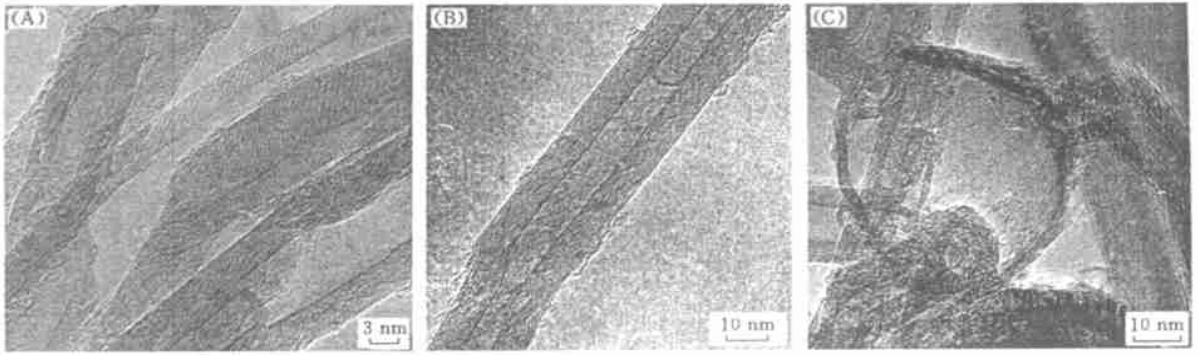


Fig 2 HRTEM photographs of the annealed CNT specimen (No 5)

2.2 激光拉曼光谱(Raman)分析

利用高分辨透射电镜虽然可以直接观察到高温处理前后碳纳米管样品的微观结构变化,但是不能给出样品石墨化程度的宏观评价指标。通过激光拉曼光谱分析可以分辨碳纳米管管壁的石墨化程度。石墨单晶的拉曼谱图中仅在 1580 cm^{-1} 处呈现谱峰,而多晶或非晶碳材料则在 1360 cm^{-1} 处有不同强度的谱峰。因此碳材料在拉曼谱图中两峰谱线强度的比值 I_{1360}/I_{1580} 可以反映出试样的石墨化程度。比值越小,微晶越大,结晶也更为完整,样品的石墨化程度越高。以激光拉曼谱峰的比值反映样品的石墨化程度已被研究碳材料的学者广泛接受。

同碳纤维^[6]一样,碳纳米管的高温整形效果也在拉曼谱中有明显反映。图3为表1中所列的6个碳纳米管样品的激光拉曼谱分析结果,从中可比较有无高温处理及不同高温处理条件对碳纳米管的整形效果。比较图3(A)中各样品谱线可以看出,随着处理温度的升高和处理时间的延长, 1580 cm^{-1} 处的谱峰明显增强。将不同处理条件下的拉曼分析结果以 I_{1360}/I_{1580} 的形式绘于图3(B),可以更清晰地反映出高温整形效果。1号样品未经高温处理,将其处理温度以反应温度代替绘入图中。比较各碳纳米管样品的 I_{1360}/I_{1580} 值可见,未经高温处理的样品 I_{1360}/I_{1580} 最大,高于0.9,证明其石墨化程度最低;随着处理温度升高, I_{1360}/I_{1580} 显著降低,说明处理温度越高,越有利于提高样品石墨化程度。比较样品4和5的分析结果可以看出,2000℃下处理5h的碳纳米管样品比处理2h的 I_{1360}/I_{1580} 值低,说明碳原子的重排并不是一个快速过程,需要一定时间完成,在相同温度条件下,延长处理时间有利于提高样品的石墨化程度。

将碳纳米管与碳纤维的高温整形结果进行比较[见图3(B)],发现在比较低的温度条件下碳纳米管的石墨化程度优于碳纤维;当处理温度达到2000℃以上时,二者结果接近。这是由于碳纤维的直径远大于碳纳米管,而且没有中空结构,使碳纤维中的碳原子重排更为困难,因此其中低温条件下整形效果不及碳纳米管;随着处理温度的升高,碳原子获得的能量更高,二者的整形效果逐渐趋于接近。总之,无论对于碳纳米管还是碳纤维,激光拉曼光谱分析都是表征高温整形效果的一种有效手段。

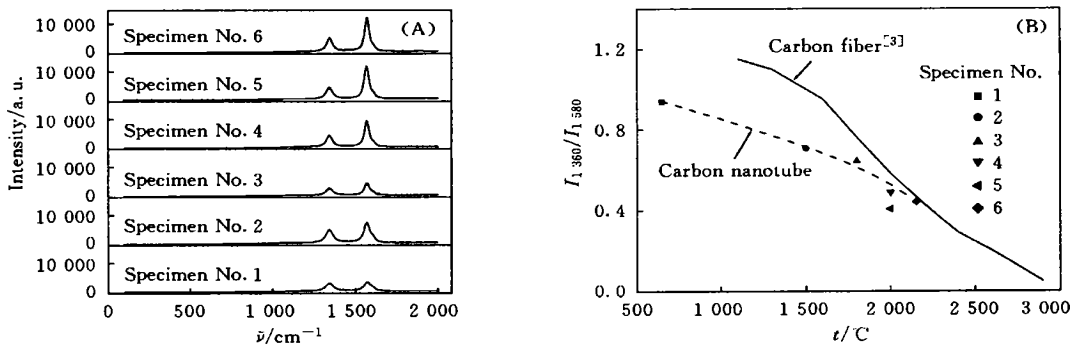


Fig 3 Raman spectra of the CNT specimens(A) and the relationship between the I_{1360}/I_{1580} value and the treatment temperature (B)

2.3 X射线衍射(XRD)分析

X射线衍射(XRD)是研究晶体结构的一种重要手段,可以表征气相生长的碳纤维高温处理以后的结构变化^[6].热处理以后,碳纤维(002)的XRD谱在 $2\theta=26^\circ\sim 27^\circ$ 处出现高而锐的特征峰,表明石墨层平面非常完整而且平行

图4为催化剂和碳纳米管的X射线衍射分布图谱,其中图4(A)为催化剂的特征谱,图4(B)为高温处理前碳纳米管样品的XRD谱图,图4(C)为高温处理后碳纳米管样品的XRD谱图.图4(B)表明,尽管未经高温处理的碳纳米管粗样品中含有催化剂,但是由于催化剂的含量有限,碳纳米管在 $2\theta=20^\circ\sim 20^\circ$ 处出现的宽大的特性峰完全掩盖了催化剂的特征峰.经过高温处理,碳纳米管(002)的特征峰强度有所增大,但是峰形及峰位均没有明显变化.根据X射线衍射结果,无法比较不同条件下的高温整形效果

用X射线衍射表征碳纳米管的高温整形效果不如表征碳纤维有效,这是由于本研究采用的碳纳米管管壁石墨层数较少,因此(002)特征峰不够突出,致使高温处理前后的差异在谱图中无法充分反映.通过与文献[11]结果比较可以初步判定,管壁越厚则XRD表征整形效果越有效

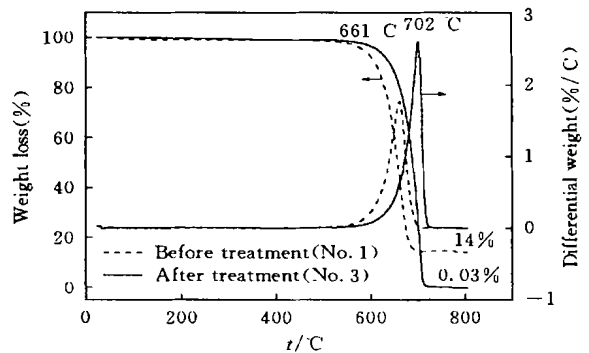
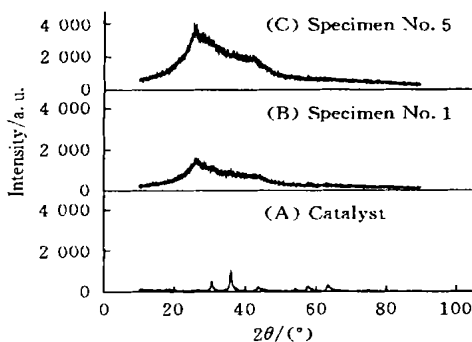


Fig 4 XRD results of the catalyst and CNT specimens Fig 5 Results of TGA of the as grown specimen (No. 1) and the annealed CNT specimen (No. 3)

2.4 热重(TGA)分析

尽管电镜观察已经反映出在真空高温条件下,碳纳米管内部与端部的催化剂粒子能够被气化去除,甚至连被碳层大面积包覆的催化剂颗粒也被除掉了,但是电镜观察毕竟视野有限,不能给出产品纯度的准确数据.高温处理的纯化效果及产品的纯度还需通过热重分析确定.在空气气氛中进行热重分析,升温速率 $20^\circ/\text{min}$,使碳完全燃烧,未燃烧的残余物即为催化剂及载体.根据失重率确定产品纯度,失重率越高,则表明产品纯度越高

图5为样品高温处理前后的热重分析结果,图5中虚线代表高温处理前的样品(样品1),实线代表高温处理后的样品(样品3).通过比较失重曲线可知,在粗样品中,碳的含量约为86%;经过 1800°C 高温处理3h后,样品中碳的含量可达99%以上.根据热失重温度,结合电镜观察结果,可知样品中的碳以多壁碳纳米管的单一形态存在.因此,经过高温处理得到了纯度大于99%的碳纳米管样品.如此高纯度的碳纳米管在国内外文献中尚未见报道.比较热重微分曲线发现,高温处理以后样品的起燃温度、最大燃烧速率温度和燃烧终点温度均增大了约 40°C .燃烧温度增高,一方面可能与高温整形使碳纳米管更稳定有关;另一方面可能是因为高温脱除了金属,从而失去了其对燃烧的催化作用

3 结 论

催化裂解法制备的多壁碳纳米管缺陷较多,石墨化程度较低,而且粗产品中往往混有金属催化剂粒子及载体,直接影响产品性能.在真空条件下对碳纳米管进行高温处理,能够有效地提高碳纳米管的石墨化程度.在实验范围内,热处理温度越高,时间越长,所得产物的石墨化程度越高.但是于 2150°C 的热处理不能修复弯曲、断层和位错等较大的晶体缺陷.经过 1800°C 高温处理,碳纳米管中的催化剂粒子及载体可以气化除去,获得纯度高于99%的多壁碳纳米管

参 考 文 献

- [1] LI W. Z , XIE S. S , QIAN X. *et al.* Science[J], 1996, **274**: 1 701—1 704
- [2] Dekker C. Physics Today[J], 1999, **52**(5): 22_ 28
- [3] Ray H. Baughman, Anvar A. Zakhidov, Walt A. de Heer. Science[J], 2002, **297**: 787—790
- [4] LI Zhi-Fei(李志飞), LUO Guo-Hua(罗国华), WEI Fei(魏 飞) *et al.* Chinese Journal of Process Engineering(过程工程学报)[J], 2002, **2**(3): 224—229
- [5] Endo M. , Saito R. , Dresselhaus M. S. *et al.* Carbon Nanotubes: Preparation and Properties[M], Boca Raton, FL: CRC Press, 1997: 35—110
- [6] HE Fu(贺 福), WANG Mao-Zhang(王茂章). Carbon Fibre and Its Compound Materials(碳纤维及其复合材料)[M], Beijing: Science Press, 1995
- [7] Saito Y. , Yoshikawa T. , Bandow S. *et al.* Phys Rev. B[J], 1993, **48**: 1 907—1 909
- [8] Andrews R. , Jacques D. , Qian D. *et al.* Carbon[J], 2001, **39**: 1 681—1 687
- [9] Bougrine A. , Dupont-Pavlovsky A. , Naji A. *et al.* Carbon[J], 2001, **39**: 685—695
- [10] WANG Yao(王 翀), WU Jun(吴 隼), WEI Fei(魏 飞) *et al.* Journal of Chinese Electronic Microscopy Society(电子显微学报)[J], 2002, **21**(4): 422—427
- [11] Ci Lijie, Wei Bingqing, Xu Cailu *et al.* Journal of Crystal Growth[J], 2001, **233**: 823—828

High Temperature Treatment and Characterization of Carbon Nanotubes

WANG Yao^{*}, HUANG Wei, WEI Fei, LUO Guo-Hua, YU Hao, A HEMA I Ti-Jiang
(*Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China*)

Abstract Multi-walled carbon nanotubes (MWNTs) produced by the catalytic chemical vapor deposition (CCVD) method in a nano-agglomerated fluidized-bed reactor (NAFBR) have been treated in a vacuum furnace at the temperatures between 1 500 and 2 150 . High resolution transmission electron microscopy (HRTEM), laser Raman spectroscopy, X-ray diffraction (XRD) and thermogravimetric analysis (TGA) were performed to characterize the annealed and purified MWNTs. The results reveal that the graphite layers of the tube-walls are more regular after the high temperature treatment, which can be characterized by Raman analysis. However, large defects in tube-walls can not be healed completely. Heating the nanotubes up to 1 800 essentially results in the removal of nanometer catalyst particles, and MWNTs with a purity of more than 99% can be obtained.

Keywords Carbon nanotubes; High temperature treatment; Crystallization; Purification

(Ed : M , G)