

超长定向碳纳米管列阵的制备*

解思深 潘正伟

(中国科学院物理研究所,中国科学院凝聚态物理中心,北京 100080)

摘要 利用化学气相沉积方法,成功地制备出长度达 2mm 的超长定向碳纳米管列阵,该超长碳纳米管的长度比现有碳纳米管的长度($< 100\mu\text{m}$)高 1—2 个数量级.

关键词 超长碳纳米管,定向,列阵

THE PREPARATION OF VERY LONG ALIGNED CARBON NANOTUBES

Xie Sishen Pan Zhengwei

(Institute of Physics, Center for Condensed Matter Physics, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

Abstract Very long aligned carbon nanotubes about 2mm long have been prepared successfully by chemical vapor deposition. These nanotubes are 1—2 orders of magnitude longer than those obtained previously.

Key words very long carbon nanotubes, aligned, array

自 1991 年发现碳纳米管^[1]以来,由于其奇特的物理、化学特性和其潜在的应用前景而日益受到人们的关注.碳纳米管是由多个碳原子六方点阵的同轴圆柱面套构而成的空心小管,相邻的同轴圆柱面之间的间距与石墨的层间距相当,约为 0.34nm.碳纳米管的直径约为几个至几十个纳米,长度为几个至几十个微米,且碳纳米管的直径和长度随不同的制备方法条件的变化而不同.

碳纳米管基本上可分为单层和多层碳纳米管两种类型,两者的物理性质都与它们的结构(如管直径、碳原子排列的螺旋度等)有关,对单层碳纳米管的各种性质的理论研究表明,单层碳纳米管的能带结构具有窄能隙的半导体属性或近似为金属性.作为典型的一维量子输运材料,用碳纳米管制成的三极管在室温下表现出典型的库仑阻塞和量子电导效应.碳纳米管中碳-碳原子的间距短,另外,单层碳纳米管的管径小($\sim 1\text{nm}$),使得结构中的缺陷不易存在,从

而使单层碳纳米管的杨氏模量估计可高达 5TPa.这是目前可制备出的具有最高比强度的材料.

目前,人们可以用电弧放电法、激光蒸发法和有机气体催化热解法来大量制备碳纳米管.但从碳纳米管的基本性质研究和实际应用要求来看,碳纳米管的制备技术仍存在 3 个方面的难题:第一,目前的样品多呈杂乱分布,碳纳米管之间相互缠绕,难以分散;第二,用电弧放电法制备的碳纳米管被烧结成束,束中还存在很多非晶碳等杂质,这就使得测量的各种物理和化学性质的结果比较分散,在导电性质和力学性质方面的测量结果与理论估计值相差甚远;第三,目前制备的碳纳米管的长度只有几十微米,只能用扫描隧道显微镜和原子力显微镜等非正规方法来测量其物理性能,这给实验测量

* 国家自然科学基金资助项目

1998 - 09 - 17 收到

带来极大困难.因此,制备出离散分布的高质量碳纳米管,成为人们追求的目标之一.在这方面国内外学者已做了大量的工作,并取得了许多重要进展.大体上可以将他们的工作分为如下几种类型:最早的一类工作以 Ajayan 等人^[2]为代表,将已生长出的碳纳米管用物理或化学的方法排列起来,即将电弧放电法制备的碳纳米管均匀分散在树脂(resin)之中,在树脂和碳纳米管的复合材料没有完全固化之前,将其切成薄片,利用切片机械力将碳纳米管排列起来; de Heer 等人^[3]改进了这一方法,他们先将碳纳米管的悬浮液通过一个具有 $0.2\mu\text{m}$ 微孔的滤片,然后将获得的均匀的薄状物转移到一衬底的表面上,后来人们认识到可以通过控制均匀分散的纳米催化剂颗粒来实现直接生长定向排列的碳纳米管阵列,但只是获得了部分的成功; Terrones 等人^[4]利用光刻技术,将金属钴的薄膜刻蚀成具有纳米金属钴颗粒的阵列,以它作为衬底,试图直接生长定向碳纳米管阵列,遗憾的是,人们发现只有在刻蚀区的边缘部分有少量的定向碳纳米管生长出来;中国科学院物理研究所的一个研究小组利用有机气体热解法在嵌有纳米铁颗粒的介孔 SiO_2 基底上生长出大面积、高密度、离散分布的定向碳纳米管阵列^[5],实现了定向碳纳米管阵列的模板(template)生长,模板生长的碳纳米管的长度只能达到 $\sim 100\mu\text{m}$ 左右,单纯地延长生长时间,只能导致碳纳米管变弯曲和停止生长.

那么,能不能生长出长度达毫米量级的定向碳纳米管阵列?为此,我们对碳纳米管的生长基底进行了改进,即用表面均匀分布着纳米 Fe/SiO_2 颗粒的薄膜状 SiO_2 基底代替了嵌有纳米铁颗粒的介孔 SiO_2 基底.我们发现,利用改进后的基底使得碳纳米管的生长模式成为可控的,并成功地实现了碳纳米管的顶部生长.最令人感兴趣的是利用顶部生长方法可生长出长度达 2mm 的超长定向碳纳米管阵列^[6],其长度比现有纳米管的长度提高了 $1\sim 2$ 个数量级.图 1 给出了我们所制备的超长定向碳纳米管阵列的扫描电镜和高分辨电镜照片.

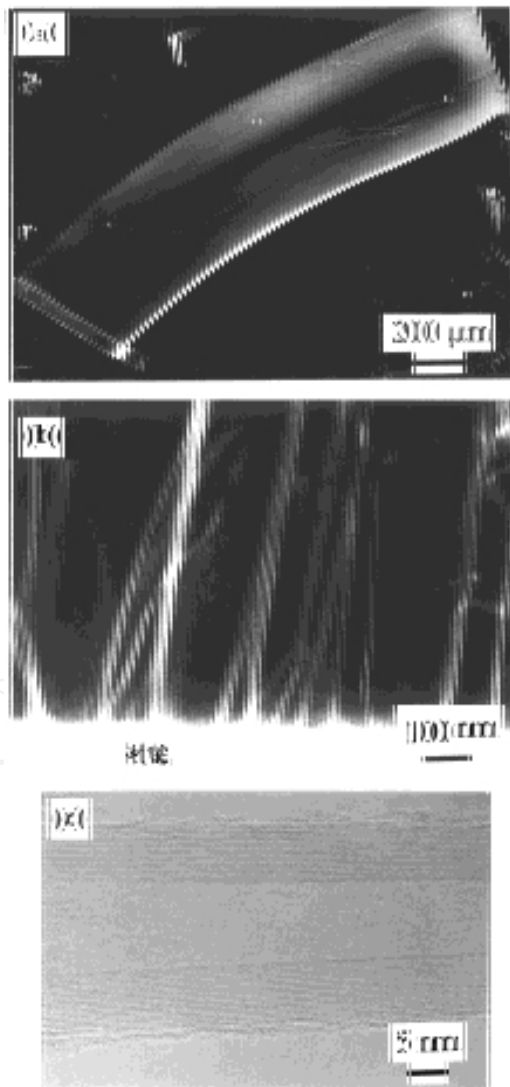


图 1 超长定向碳纳米管阵列的电镜像
(a) 低倍扫描电镜像; (b) 高倍扫描电镜像;
(c) 高分辨电镜像

由图 1 可以看出:

(1) 碳纳米管由基底表面垂直向上生长,从而形成高密度、离散分布的定向碳纳米管阵列.阵列中尽管有少量碳管在生长过程中发生轻微弯曲或缠绕,但大多数碳管沿其初始生长方向生长.

(2) 碳管的外径均匀一致,其尺寸范围为 $20\sim 40\text{nm}$,管与管之间的间距约为 100nm ,碳管的内径尺寸在 $10\sim 15\text{nm}$ 之间.

(3) 碳管的石墨化程度较高,仅在管的外层附着少量的非晶碳.

另外,我们还发现碳纳米管阵列很容易从基底上取下,从而得到纯净的定向碳纳米管阵列.剥去碳管后剩下的基底在经过再次还原后,仍可以用来生长碳纳米管,所生长的碳管的特性与原始碳管的一样.

超长碳纳米管阵列的成功制备使得用常规实验方法对其进行测试成为可能,这对碳纳米管的基本性质研究和实际应用都有重要意义.例如,可以更加容易地研究碳纳米管的电输运过程和热传导特性,易于用长管研究碳纳米管的力学性质,直接作拉伸实验测出它们的拉伸强度和最大延伸率;在应用上用长碳纳米管容易作成寿命更长的场发射器件,也可以用它们作为加强材料制成新型复合材料.正如1996年诺贝尔化学奖得主美国Rice大学的Smalley教授所说:“碳纳米管是非常重要的新型材料,但是在应用时受到长度过短的限制...”.相信随着研究的深入,超长碳纳米管对我们阐明碳纳米管的内在特性有非常重要的意义.

在本工作送交《Nature》后,评审人在评审意见中写道:“该文报道的碳纳米管的长度达到毫米量级,比现有碳纳米管的长度高1—2个数量级”.《Nature》杂志编辑对我们研究结果非常重视,他们在该期杂志(Volume 394, issue no. 6694)的“in this issue”栏目中对其进行了导读,并认为我们的工作拓展了热解法制备碳纳米管的方法.另外,英国金融时报(the UK Financial Times)在8月13日以“Nanotubes come in long version”为题对我们工作进行了介绍,认为我们首次将碳纳米管的长度提高到毫米量级.

参 考 文 献

- [1] S. Iijima, *Nature*, **354**(1991), 56.
- [2] P. M. Ajayan et al., *Science*, **265**(1994), 1212.
- [3] W. A. de Heer et al., *Science*, **268**(1995), 845.
- [4] M. Terrones et al., *Nature*, **388**(1997), 52.
- [5] W. Z. Li, S. S. Xie et al., *Science*, **274**(1996), 1701.
- [6] Z. W. Pan, S. S. Xie et al., *Nature*, **394**(1998), 631.

微米 BCN 棒的制备及相关材料的物理性质 *

王 恩 哥

(中国科学院凝聚态物理中心,表面物理国家重点实验室,北京 100080)

摘 要 轻元素共价键硼碳氮(BCN)化合物随组分和原子环境的变化,表现了由半金属到宽带隙半导体之间可调的物理性质.利用偏压辅助的热丝化学气相沉积方法,成功地制备了直径为20 μm 、长度为100 μm 的微量级BCN棒,并进一步研究了它的化学成分和原子键态.

关键词 硼碳氮棒,组分和键态,轻元素化合物

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF BORON CARBONITRIDE RODS AND RELATED MATERIALS

Wang Enge

(State Key Laboratory for Surface Physics, Center for Condensed Matter Physics,
The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

Abstract Covalently - bonded light element boron carbonitride(BCN) compounds show interesting properties between those of semimetals and wide - gap semiconductors depending on their

* 1998 - 06 - 24 收到初稿,1998 - 08 - 07 修回