

Preparation of Helical Carbon Nanotubes by Chemical Vapor Deposition and the Growth Mechanism of Helical Carbon Nanotubes

Jian-guo Zhao^{1,2}, Quan-gui Guo², Xiang-yun Guo², Ling Gu¹, Jiang Li¹,
Wen-shan Qv¹, Yong Guo¹

¹Institute of Carbon Materials Science, Shanxi Datong University, Datong, 037009, China

²Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001, China

Email: jgzhaoshi@163.com, zhaojianguo@sxicc.ac.cn

Abstract: Helical carbon nanotubes were synthesized by a catalytic chemical vapor deposition using acetylene as a carbon source and a mixture of tin powder and cobalt nitrate as catalyst. The tin powder has great influence on the appearance, diameter and pitch of the helical carbon nanotubes. By adjusting the process parameters, it is easier to get helical carbon nanotubes with 80% purity, a diameter between 80 nm and 100 nm, and a pitch of 100 nm to 120 nm. The result shows that tin plays an important role in the formation of helix-shaped carbon nanotubes. Since the presence of liquid tin, the growth of carbon nanotubes isotropic environment has changed, so helix-shaped carbon nanotubes were synthesized.

Keywords: helical structure; carbon nanotube; chemical vapor deposition

化学气相沉积工艺制备螺旋形纳米碳管及其生长机理研究

赵建国^{1,2}, 郭全贵², 郭向云², 古玲¹, 李江¹, 屈文山¹, 郭永¹

¹山西大同大学炭材料研究所, 大同, 037009

²中国科学院山西煤炭化学研究所, 太原, 030001

Email: jgzhaoshi@163.com, zhaojianguo@sxicc.ac.cn

摘要: 本文利用化学气相沉积工艺制备了螺旋形纳米碳管, 并研究了纳米碳管的生长机理。结果表明, 用硝酸钴和金属锡粉的混合物作催化剂前驱体, 采用化学气相沉积工艺, 可以得到不同形貌的螺旋形纳米碳管; 通过调整工艺参数, 可以得到纯度为 80%, 螺距为 100~120nm, 直径范围是 80~100nm 的螺旋形纳米碳管。生长机理研究表明, 由于液态锡的存在, 使纳米碳管各向同性的生长环境发生了变化, 所以得到螺旋形纳米碳管。

关键词: 螺旋结构; 纳米碳管; 化学气相沉积

1 引言

纳米碳管自从 1991 年被发现以来已经引起国内外的广泛关注。纳米碳管是由单层或多层石墨片围绕中心轴按一定的螺旋角卷曲而成的无缝纳米级管, 作为准一维单分子材料, 具有很好的应用前景^[1]。纳米碳管具有独特的电学、光学性能, 是纳米器件的主流材料。纳米碳管具有极高的强度和弹性模量, 同时又具有炭材料优异的高温性能, 所以可用来作为高性能复合功能材料的

增强材料。目前纳米碳管的主要制备方法有电弧法、化学气相沉积法、固相热解法和激光法等, 其中化学气相沉积工艺不仅具有制备方法简便, 工艺条件容易控制, 适合于大规模生产等优点, 而且所得产品杂质含量少, 石墨化程度高, 所以成为制备纳米碳管的主要方法^[2,3]。由于制备条件的不同, 除通常的直线型管状纳米碳管之外, 也可以得到异性纳米碳管。异性纳米碳管由于其独特的形貌, 而具有特殊的性能^[4]。螺旋形纳米碳管因其具有特殊的螺旋形态而使材料具有典型的手征性、良好

的弹性、与基体的良好结合性, 大的比表面积、较高的导电性及介电常数, 从而增加了对电磁波的散射和吸收能力。用于复合材料中时克服直线状纳米碳管的缺点, 如碳管容易从基体中拔出、机械性能各向异性、伸长量小、耐冲击性低等缺点, 因此螺旋形纳米碳管可用于微波吸收材料、电磁屏蔽材料、微型电感、微弹簧等微机械元件和超强复合材料的制备^[5]。对于螺旋形纳米碳管的制备工艺, 国内外学者已经作了大量的研究工作^[6-13], 但所得的螺旋形纳米碳管产量低, 杂质多, 且难以纯化, 所以严重地制约着螺旋形纳米碳管的广泛应用。在本文中利用化学气相沉积催化裂解工艺制备了高产率易纯化的螺旋形纳米碳管, 并讨论了生长机理。

2 实验

2.1 试样的制备

首先将分析纯的硝酸钴晶体 ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 和 200 目的纯锡粉充分研磨均匀并将其置于瓷舟中。将上述瓷舟送入如图 1 所示的卧式化学气相沉积炉内, 在氩气的保护下 5 小时内升温到 800°C , 然后通入乙炔气体, 在 800°C 下反应 20 分钟, 然后关掉乙炔, 切断电源, 在氩气的保护下冷却到室温。将所得产物与 0.3mol/L 的稀盐酸反应 20 分钟, 并用蒸馏水清洗, 除去催化剂钴就可得到高纯度的螺旋形纳米碳管。

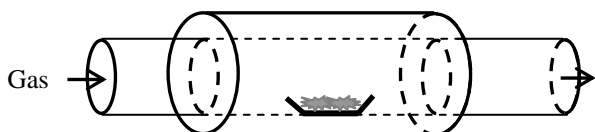


Fig. 1 Schematic diagram of the horizontal CVD furnace
图 1 卧式化学气相沉积炉示意图

2.2 电镜实验

高分辨扫描电镜 (SEM) 为 JEOL 的 JSM-6700F 冷场发射扫描电子显微镜。

3 结果与讨论

3.1 螺旋形纳米碳管的微观形貌

图 2 所示是在不同的反应条件下所得螺旋形纳米碳管的微观形貌^[14]。从图 2-A, B 可见能制备由直径为 200nm 纳米碳管所绕成的直径为 $1\mu\text{m}$ 的螺旋形纳

资助信息: 中科院炭材料实验室基金(KFJJ0904), 煤转化国家实验室基金(09-909), 山西省高校优秀青年学术带头人支持计划资助。

米碳管。也可以得到如图 2-C, D 所示的双螺旋或多螺旋套叠结构的螺旋形纳米碳管。图 2-E, F 所示为实验中获得的纯度较高, 产率较大的螺旋形纳米碳管。所得螺旋形纳米碳管的纯度为 80% , 碳纳米管的产率为 $620\text{g}/100\text{g-cat}$ 。螺旋形纳米碳管的螺距为 $100\sim 120\text{nm}$, 直径范围是 $80\sim 100\text{nm}$ 。

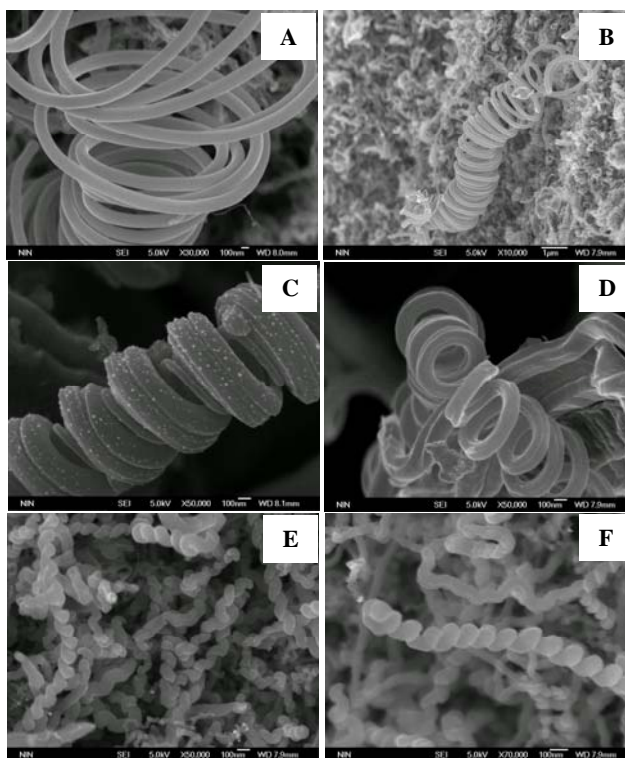


Fig.2 SEM images of the helical carbon nanotubes
图 2 螺旋形纳米碳管的 SEM 形貌

3.2 螺旋形纳米碳管生长机理

锡粉具有较低的熔点 (232°C) 和较高的沸点 (2270°C)。它在反应气氛中熔化为液态, 但由于沸点很高, 在制备条件下的温度内蒸汽压很低, 其液滴将还没有熔化的硝酸钴粉末紧紧包覆, 由于锡粉的量远远大于催化剂硝酸钴粉的量, 所以熔融的液态锡将硝酸钴粉末有效的分割成点阵分布, 在还原气氛中生成的金属钴单质颗粒也不容易融并长大, 所以由于液态锡的分散包覆作用, 可以得到纳米级分布的催化剂钴粒子。金属粒子存在着不同取向的晶面, 但只有那些晶格常数合适的晶面对碳氢化合物的吸附分解具有活性。生成纳米碳管的关键步骤是碳氢化合物在金属的活性晶面上吸附并分解, 首先生成碳原子簇, 这些碳原子簇溶解在(液体)金属中并从活性晶面通过金属

粒子体相扩散至对应的另一端晶面，在对应的另一端晶面上沉积并形成纳米碳管。所以碳氢化合物催化分解法制备纳米碳管一端向空中伸展，另一端则连结在催化剂颗粒上。扩散是速控步，扩散推动力是浓度梯度和温度梯度。热解炭在金属晶体不同晶面上择优沉积，其结果导致碳原子围绕着不利于碳沉积晶面生长。由于液态锡的存在，使纳米碳管各向同性的生长环境发生变化，所以得到螺旋形纳米碳管。

4 结论

- (1) 用硝酸钴和金属锡粉的混合物作催化剂前驱体，采用化学气相沉积工艺，通过调整工艺参数，可以得到不同形貌的螺旋形纳米碳管；
- (2) 由于液态锡的存在，使纳米碳管各向同性的生长环境发生变化，所以得到螺旋形纳米碳管。

References (参考文献)

- [1] T. H. Henning, F. Salama. Carbon in the Universe [J]. *Science*, 1998, 282(12): 2204-2210.
- [2] V. Ivanov, J. B. Nagy, P. Lambin. The study of carbon nanotubes produced by catalytic method [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 1994, 223: 329-335.
- [3] N. Q. Zhao, Q. R. Cui, C. N. He. Synthesis of carbon nanostructures with different morphologies by CVD of methane [J]. *Materials science and engineering A*, 2007, 460-461: 255-260.
- [4] Bingchun Xue, Wensheng Cai, Xueguang Shao. Multi-Terminal Carbon Nanotube Junctions [J]. *Progress in Chemistry*, 2008, 20(10): 1501-1508 (Ch).
薛冰纯, 蔡文生, 邵学广. 异型碳纳米管[J]. *化学进展*, 2008, 20(10): 1501-1508.
- [5] Jiaqi Huang, Qiang Zhang, Fei Wei. Coiled carbon nanotubes [J]. *Progress in Chemistry*, 2009, 21(4): 637-643 (Ch).
黄佳琦, 张强, 魏飞. 螺旋状碳纳米管[J]. *化学进展*, 2009, 21(4): 637-643.
- [6] Dinghe Guo, Chaodan Zheng, Xiangjun Fan. Influence of catalyst on the growth of coiled carbon whiskers [J]. *Journal of Functional Materials and Devices*, 2004, 10(1): 49-54 (Ch).
郭定和, 郑朝丹, 范湘军. 催化剂对螺旋形碳晶须生长的影响[J]. *功能材料与器件学报*, 2004, 10(1): 49-54.
- [7] Feng Peng, Jingwen Jiang, Bichun Huang, Datong Zhang. Carbon nanofibers with multi-directional helical structures [J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2003, 19(11): 1160-1162 (Ch).
彭峰, 姜靖雯, 黄碧纯, 张大同. 具有多向螺旋结构的碳纳米纤维[J]. *无机化学学报*, 2003, 19(11): 1160-1162.
- [8] Mei Lu, Xinyong Guo, Zhe Wang, Hulin Li. Preparation of regular coiled carbon nanotubes by reduced-pressure catalytic chemical vapor deposition[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2004, 25(8): 1541-1544 (Ch).
陆梅, 郭新勇, 王喆, 力虎林. 减压化学气相沉积法制备规则螺旋状纳米碳管[J]. *高等学校化学学报*. 2004, 25(8): 1541-1544.
- [9] R. B. Pipes, P. Hubert. Helical carbon nanotube arrays: mechanical properties [J]. *Composites Science and Technology*, 2002, 62(3): 419-428.
- [10] M. Q. Liu, J. M. Cowley. Structures of the helical carbon nanotubes [J]. *Carbon*, 1994, 32(3): 393-403.
- [11] Q. H. Kong, J. H. Zhang. Synthesis of straight and helical carbon nanotubes from catalytic pyrolysis of polyethylene [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2007, 92(11): 2005-2010.
- [12] X. S. Qi, W. Zhong, Y. Deng, C. T. Au, Y. W. Du. Synthesis of helical carbon nanotubes, worm-like carbon nanotubes and nano-coils at 450 °C and their magnetic properties [J]. *Carbon*, 2010, 48(2): 365-376.
- [13] T. Somanathan, A. Pandurangan. Helical multiwalled carbon nanotubes (h-MWCNTs) synthesized by catalytic chemical vapor deposition [J]. *New Carbon Materials*, 2010, 25(3): 175-180.
- [14] Lang Liu, Jianguo Zhao, Quanguo Guo, Jingli Shi, Gengtai Zhai. A method of manufacture the helix Carbon nanotubes[P]. *Chinese National Invention Patent*, 200710061437.6, 2007-08-01 (Ch).
刘朗, 赵建国, 郭全贵, 史景利, 翟更大. 一种制备螺旋形纳米碳管的方法[P]. *中国*, 200710061437.6, 2007-08-01.