

在镍基板上低温生长纳米碳管膜

王升高¹, 汪建华¹, 张保华¹, 马志斌¹, 王传新², 满卫东²

(1. 武汉化工学院 等离子体化学与新材料重点实验室, 湖北 武汉 430073;
2. 中国科学院 等离子体物理研究所, 安徽 合肥 220031)

摘 要: 纳米碳管在储能材料和场发射材料等方面具有非常广阔的应用前景。在纳米碳管的许多潜在用途中要求纳米碳管直接低温生长在具有导电能力的基板材料上。以镍片为基板材料, 利用微波等离子体化学气相沉积法在低温条件下合成了纳米碳管膜。研究表明, 高纯度纳米碳管的低温合成取决于氢等离子体对碳源的有效裂解以及在纳米碳管形成初期对碳素物质的刻蚀。同时, 随着微波功率的上升, 纳米碳管的纯度上升、生长速率加快且形状变得较直。

关键词: 纳米碳管膜; 微波等离子体化学气相沉积法; 氢等离子体; 镍基板; 低温
中图分类号: O646.9; TN304.055 **文献标识码:** A **文章编号:** 1006-7086(2003)02-0102-03

CARBON NANOTUBE FILMS GROWN ON Ni SUBSTRATE AT LOW TEMPERATURE

WANG Sheng-gao¹, WANG Jian-hua¹, ZHANG Bao-hua¹, WANG Chuan-xin², MAN Wei-dong²

(1. The Key Laboratory of Plasma Chemistry and New Materials,
Wuhan Institute of Chemical Technology, Wuhan 430073, China;
2. Institute of Plasma Physics, The Chinese Academy of Science, Hefei 220031, China)

Abstract: Electron sources and CNTs(carbon nano tubes) negative materials are two of the most promising applications of CNTs in the future. The synthesis of CNTs at low temperature has received a great deal of attention and becomes a challenging issue. Carbon nanotube films were synthesized on Ni substrate by microwave plasma chemical vapor deposition at low temperature. Because of the strong etching ability of hydrogen plasma, high pure carbon nanotubes can be produced at temperature range from 470 °C to 510 °C. The temperature of Ni substrate, which was determined mainly by the plasma intensity, affects the growth of CNTs. At a substrate of 470 °C, the CNTs are curly, whereas the CNTs were straight at temperature of 510 °C. The grown rate of CNTs increased with the increase of plasma intensity.

Key words: carbon nanotube film; microwave plasma chemical vapor deposition; hydrogen plasma; Ni substrate; low temperature

1 引 言

纳米碳管因其优异的物理化学性能而具有非常广阔的应用前景, 例如可用作结构增强材料、能源材料、催化剂载体等。特别是在电性能方面由于纳米碳管所具有的独特结构, 因而具有非常优异的电学性能。人们希望能使用以纳米碳管制成的电子元件, 并期望纳米技术因此而得以实现^[1~3]。在对纳米碳管的性能研究中, 许多研究人员十分关注纳米碳管的储能性能以及场发射性能。大量的研究表明纳米碳管有望成为性能优异的锂离子阴极材料, 或者制成性能优异的场发射装置。在当前纳米碳管储能性能的研究方面, 许多研究者

收稿日期: 2002-12-06.
基金项目: 湖北省教育厅重点资助项目(2002A20008)。
作者简介: 王升高(1969—), 男, 湖北省天门市人, 博士研究生, 从事纳米材料研究。

将合成的纳米碳管与一些树脂材料混合,黏贴在导体材料上后研究纳米碳管的储能性能,取得了较好的效果。但这类研究中所采用的高分子材料不可避免地会影响纳米碳管的储能能力。因此,直接在导体材料上合成纳米碳管膜不仅简化了工艺流程,而且排除了其他物质对纳米碳管性能的影响,减小了欧姆接触电阻。在纳米碳管场发射性能研究方面,要求合成温度低于基板材料所能承受的温度^[4]。因此纳米碳管的低温合成是当前纳米碳管制备的一个重要方向。从上述两点出发,本研究选用较难合成纳米碳管的镍为基板材料,保持相同的 CH_4/H_2 比例和腔体压力,利用微波等离子体化学气相沉积法在低温条件下合成了分布均匀的纳米碳管膜,并对微波功率及基板温度对纳米碳管形成的作用进行了分析。

2 实验

2.1 实验仪器与原料

合成纳米碳管所用仪器为本实验室自行研制的微波等离子体化学气相沉积装置^[5]。电镀装置为自制的电镀槽及 40 V 直流稳压电源。配制电镀液的硫酸镍及硼酸均为分析纯,合成纳米碳管用碳源为甲烷,载气为氢气,纯度均大于 99.9%。

2.2 催化剂制备及纳米碳管合成

准确称取 30 g $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、30 g H_3BO_3 ,加入到去离子水中配制成 1 L 电镀液,升温至 60 ℃。以研磨抛光后的镍片为阴极进行电镀,电镀电压为 40 V,电镀时间为 1 min。电镀完毕后将镍片取出,用去离子水冲洗、烘干,放入微波等离子体化学气相沉积装置中进行纳米碳管的合成。纳米碳管的合成条件为:甲烷和氢气的流量分别为 1 mL/min(标准状态下)和 50 mL/min(标准状态下)。微波输入功率为 300~500 W,腔体内气压为 3 kPa。合成过程中等离子体球底部与镍板接触,合成时间为 30 min。在本研究中没有采用任何辅助加热措施,镍基板温度的上升源于等离子体的加热。

2.3 催化剂及纳米碳管结构表征

纳米碳管沉积前利用日本电子生产的 JSM-5510LV 型扫描电子显微镜观察镍片上镍镀层的情况以及镍颗粒大小。纳米碳管合成后,不经任何处理,直接利用扫描电子显微镜观察纳米碳管膜的均匀性及纳米碳管的分布情况。将部分镍片上的黑色沉积物刮下,超声分散于乙醇中,利用日本电子生产的 JEM-100CX II 型透射电镜观察纳米碳管的形貌,透射电镜工作时加速电压为 80 kV。

3 结果与分析

图 1[(a)~(c)]分别示出了不同微波功率条件下合成产物的 SEM 图谱。从图 1(a)可以发现,当微波功率为 300 W 时,沉积产物为石墨或其他碳素物质,而不是纳米碳管。随着微波功率的增大,纳米碳管形成,见图 1(b)和图 1(c)所示。上述结果可从等离子体的作用及纳米碳管的形成等方面进行分析。

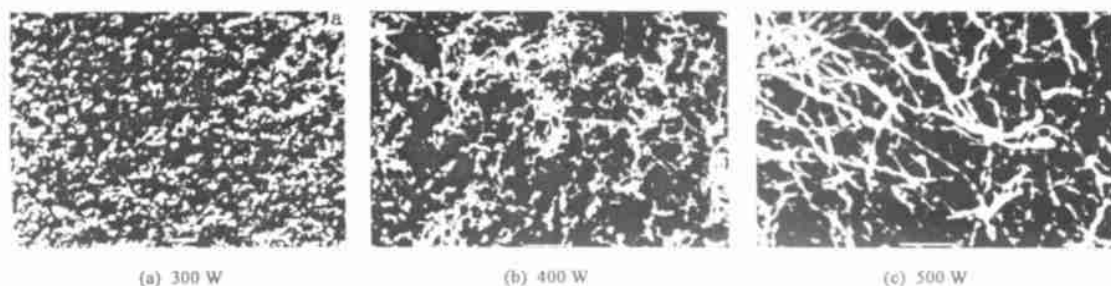


图 1 不同微波功率下沉积物的扫描电镜图谱

在利用化学气相沉积法合成纳米碳管时,碳氢化合物在等离子体中裂解为碳原子和氢原子。碳原子附着在催化剂纳米颗粒上并在过渡金属的催化作用下形成纳米碳管。过渡金属如铁、钴、镍的催化作用主要体现在它们能与碳形成介稳的碳化物,并且碳原子能在这些金属中很快地渗透,因此沉积在过渡金属纳米颗粒某一面上的碳原子渗透到颗粒的另一面而形成纳米碳管^[6]。

当碳源进入等离子体腔体内时,因等离子体的作用而快速裂解。同时由于实验中没有采用任何辅助热源,基板温度的上升源于等离子体的加热作用。在基板与等离子体的相对位置以及腔体内气压一定时,基板的温度只与微波功率有关。尽管研究中所使用的微波功率很小,但由于等离子体具有很强的裂解作用,腔体内的 CH_4 能有效地裂解而产生碳原子, H_2 则被裂解为具有高度活性的氢原子。当微波功率为 300 W 时,基板的温度相对较低,约为 400 °C,等离子体中裂解产生的大量的碳原子吸附在基板表面而不能在纳米催化剂中扩散或扩散速度极慢,因而不能形成纳米碳管。且在此条件下微波功率较低,氢等离子体不能有效地将沉积在基板表面上的碳素物质刻蚀。因此沉积产物为其他碳素颗粒而不是纳米碳管。随着微波功率的增大,基板温度上升,当微波功率为 400 W 时,基板温度约为 470 °C。此时碳原子在过渡金属催化剂中的渗透能力增强,一部分吸附在催化剂颗粒表面上的碳原子通过渗透进入催化剂颗粒中形成纳米碳管,另一部分碳原子由于与等离子体底部接触而被氢等离子体刻蚀。尽管此时沉积物质主要为纳米碳管,但其呈弯曲状态,见图 1(b) 所示。当微波功率为 500 W 时,基板温度约为 510 °C。在此条件下合成的纳米碳管的弯曲程度大大降低,镍基板上的纳米碳管膜成均匀分布的网状结构,见图 1(c) 所示。本研究同时发现在微波功率为 500 W 时所获得的纳米碳管长度大于微波功率为 400 W 时的纳米碳管的长度,这主要是因为较高的基板温度下碳原子在纳米催化剂颗粒中具有较高的渗透速率。

Qin 等^[7]利用微波等离子体化学气相沉积法在 900 °C 的温度条件下合成了纳米碳管膜。尽管其合成温度远高于本研究所采用的温度,但由于其 CH_4/H_2 量比为 15/10,甲烷的含量很高,沉积产物中存在较多的无定形碳颗粒。Young 等^[8]以硅片为基板材料,在基板温度为 520~700 °C 的条件下合成了纳米碳管。虽然 Young 等采用的合成温度远低于 Qin 等所采用的 900 °C,但 CH_4/H_2 较低,量比为 1/10,随着基板温度的上升,合成产物中的碳素颗粒逐渐减少。当合成温度为 700 °C 时,沉积产物主要为纳米碳管。由此可见,在利用微波等离子体化学气相沉积法合成纳米碳管时,合成产物的纯度除与基板温度有一定的关系外,等离子体中的氢原子发挥着非常重要的刻蚀作用。Young 等同时发现当纳米碳管的合成时间很短时,沉积产物中只有少量的纳米碳管。随着合成时间的延长,纳米碳管的比例逐渐增多。该研究者认为这是由于在合成初期碳原子以纳米碳管和纳米碳颗粒两种形式存在。当纳米碳颗粒形成后,氢原子开始对沉积产物进行刻蚀。由于纳米碳管的稳定性高于纳米碳颗粒的稳定性,因此随着时间的延续,反应产物中纳米碳管的含量逐步增加。

在利用化学气相沉积法合成纳米碳管时,纳米碳管首先必须经过一个核化过程^[6],此时碳原子被纳米催化剂吸收的速度较慢。一旦核化完毕,则以比较高的速度形成纳米碳管。因此为提高纳米碳管的纯度,必须在核化阶段降低碳素颗粒的沉积速度。当微波功率一定时,提高等离子体中氢原子的含量是一个非常有效的办法。因此在实验中采用了更低的 CH_4/H_2 量比,等离子体中裂解产生的有限的碳原子在纳米镍催化剂的催化作用下优先形成纳米碳管。在此条件下即使沉积了少量的碳素颗粒,也会被氢原子刻蚀。在实验中当微波功率为 400 W、反应时间仅为 5 min 时,尽管所采用的基板材料为具有很强的催化石墨能力的镍,但也没有出现如 Young 等发现纳米碳管壁上吸附的无定形碳颗粒的存在,见图 2 所示。这完全是因为等离子体中氢原子的强烈的刻蚀作用,但若微波功率增大较多,达到 700 W 时,无论是碳素颗粒还是纳米碳管都被氢原子刻蚀,因而无任何沉积物出现。

4 结 论

以镍为基板材料,利用微波等离子体化学气相沉积法在低温条件下合成了纯度较高的纳米碳管膜。等离子体中氢原子所具有的对碳素颗粒非常强烈的刻蚀作用为微波等离子体化学气相沉积法低温合成纳米碳管提供了可能。纳米碳管的形状及生长速率与基板材料的温度有关。随着温度的上升,生长速率加快、形状变直。

参考文献:

[1] CHEN P, LIN J, TAN K L. Carbon nanotubes: a future material of life[J]. IUBMB Life, 2000, 49(2): 105~108.

(下转第 123 页)



图2 微波功率为 500 W 时获得的纳米碳管的透射电镜图谱

参考文献:

- [1] 毕龙生. 低温容器应用进展及发展前景(一)[J]. 真空与低温, 1999, 5(3): 125~134.
- [2] 徐烈. 我国低温绝热与贮运技术的发展与应用[J]. 低温工程, 2001, (2): 1~8.
- [3] 蒋吉林, 陈海鹏. 关于在用低温液体贮运容器夹层真空度的探讨[J]. 深冷技术, 2002, (1): 10~12.
- [4] NAIXIN XU, LINGYUAN ZHAO, CUIHONG DING, *et al.* Laboratory observation of dew formation at an early stage of atmospheric corrosion of metal[J]. Corrosion Science, 2002 44: 163~170.
- [5] NO HEE CHEON, PARK HYUN SIK. Non-iterative condensation modeling for steam condensation with non-condensable gas in a vertical tube[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2002, 45(4): 845~854.

(上接第 92 页)

- [23] ISO/DIS 3570. Vacuum gauges-Standard methods for calibration-Part 1: Pressure reduction by continuous flow in the pressure range of 10^{-1} to 10^{-5} Pa [S]. United Kingdom, 1975.
- [24] 李得天. 热阴极与冷阴极电离规稳定性的比较研究[J]. 真空与低温, 2002, 4: 201.
- [25] TILFORD C R. Reliability of high vacuum measurements[J]. J. Vac. Sci. Technol. A, 1983, 1: 152.
- [26] BERMAN A. Total pressure measurement in vacuum technology[M]. New York: Academic, 1985. 338~354.
- [27] WATANABE F. Comparative effects of gauge-wall materials on the outgassing rate of a hot-cathode ionization gauge[J]. J. Vac. Sci. Technol. A, 1993, 11: 432.

(上接第 104 页)

- [2] DEKKER C. Carbon nanotubes as molecular quantum wires[J]. Physics Today, 1999, 52(5): 22~28.
- [3] SEVICK R F. Superstrong nanotubes show they are smart, too[J]. Science, 1998, 282(5391): 1105~1107.
- [4] REN Z F, HUANG Z P, XU J W, *et al.* Synthesis of large arrays of well-aligned carbon nanotubes on glass[J]. Science, 1998, 282(5391): 1105~1107.
- [5] 王升高, 汪建华, 满卫东, 等. 微波等离子体化学气相沉积法低温合成纳米碳管的生长机理研究[J]. 无机化学学报, 2002, 18(6): 611~615.
- [6] SINNOTT S B, ANDERWS R, QIAN D, *et al.* Model of carbon nanotubes growth through chemical vapor deposition[J]. Chem. Phys. Lett., 1999, 315(1,2): 25~30.
- [7] QIN L C, ZHOU D, KRAUSS A R, *et al.* Growing carbon nanotubes by microwave plasma-enhanced chemical vapor deposition[J]. Appl. Phys. Lett., 1998, 72(26): 3437~3439.
- [8] CHOI Y C, BAE D J, LEEY H, *et al.* Growth of carbon nanotubes by microwave plasma-enhanced chemical vapor deposition at low temperature[J]. J. Vac. Sci. Technol. A, 2000, 18(4): 1864~1868.

(上接第 112 页)

小而减小, 对于尺寸较大的两级脉冲管制冷机, 适当减小长径比可以减小以上 2 种热损失, 有助于制冷量的提高。在减小脉冲管长径比的同时, 必须加强脉冲管冷热两端的导流装置, 良好的导流器可以在很大程度上改善脉冲管内的气流, 防止制冷性能恶化。

参考文献:

- [1] 边绍雄. 小型低温制冷机[M]. 北京: 机械工业出版社, 1994. 72~73.
- [2] 杨鲁伟. 脉冲管制冷机的深入研究与实用化[R]. 博士后研究报告. 北京: 中科院低温技术实验中心, 1998, 10.
- [3] YANG L W. Shuttle loss in pulse[J]. Cryocoolers, 2001, 11: 353~362.