

碳纳米管的生长机理、可控生长及应用探索*

范守善 姜开利 刘亮 刘长洪 李群庆

(清华大学物理系 北京 100084)

(清华-富士康纳米科技研究中心 北京 100084)

摘要 碳纳米管的可控制生长及其宏观尺度结构的制备,对于碳纳米管的应用具有重要的意义,为了实现准确的生长控制,对碳纳米管生长机理的深入了解是不可缺少的前提条件.文章介绍了我们近年来在碳纳米管生长机理、可控生长及其应用方面的一些进展.通过引入 ^{13}C 标记法,我们证实了化学气相沉积法中碳纳米管以析出模式生长;实时改变生长的气相成份和流量,可以在碳纳米管阵列上留下标记序列,并据此测量出其生长速率及活化能.将超顺排碳纳米管阵列的合成扩展到4英寸规模,并发展了用挥发性有机溶剂处理碳纳米管的方法,大大提高了其强度和可操作性.处理后的碳纳米管阵列可以方便地用于热电子源、高电流密度冷阴极以及荧光灯等.热界面材料在IT产业中具有重要的应用背景,我们用碳纳米管阵列制备的复合材料具有极高的热导率和极低的界面热阻,同时发展了化学修饰、端部剪裁、金属集热层等新技术以制备高性能的碳纳米管热界面材料.

关键词 碳纳米管 析出模式 碳纳米管长线 热界面材料

Explorations on growth mechanism , controlled synthesis and applications of carbon nanotubes

FAN Shou-Shan JIANG Kai-Li LIU Liang LIU Chang-Hong LI Qun-Qing

(Department of Physics , Tsinghua University , Beijing 100084 , China)

(Tsinghua - Foxconn Nanotechnology Research Center , Beijing 100084 , China)

Abstract Controlled synthesis of carbon nanotubes (CNTs) and assembling them into macroscopic structures are of great importance to the applications of carbon nanotubes , and a deep understanding of the growth mechanism of carbon nanotubes would be an indispensable prerequisite for well-defined synthesis in a controllable way. Here we show some of our recent progress in carbon nanotube's growth mechanism , controlled synthesis , and applications. By introducing a ^{13}C labeling method , we revealed that the growth mechanism of the carbon nanotubes made by chemical vapor deposition (CVD) is the " extrusion model ". Serials of labels can be embedded into CNTs by tuning the composition and the flow rate of the reactive gases during the growth process , and the growth rate of CNT arrays can be calculated thereby. The fabrication of super-aligned CNT arrays was expanded to 4-inch wafer scale. A novel method was invented to process the raw yarn by passing through volatile organic solvents. As a result , both the strength and manipulability were improved substantially. The processed yarn can be applied as thermal electron sources , large current density field emitters and in fluorescent tubes etc. Thermal interface materials (TIMs) has significant importance in IT industry , we prepared CNT array-polymer matrix which has very high thermal conductivity and extremely low thermal resistance. Techniques like chemical modification , tip etching and surface metal layer were explored to enhance the thermal conductivity of the CNT thermal interface materials.

Keywords carbon nanotube , extrusion model , carbon nanotube yarn , thermal interface materials

* 国家自然科学基金 批准号 :10334060)、国家重点基础研究发展计划 批准号 2005CB623606)资助项目
2006-04-06 收到

1 引言

由于碳纳米管拥有密度低、强度高、导电、导热等众多的优异性质,自从 1991 年被发现起^[1],碳纳米管就成为纳米材料研究领域中的焦点之一。而由碳纳米管带来的新的应用也层出不穷,应用的领域包括纳米电子学和光电子学,场发射电子源,高强度复合材料,传感器与致动器(sensors and actuators),热导材料,光学材料,导电薄膜,纳米级的模版与孔洞(nanometer-sized template and channel)等。按照已故诺贝尔化学奖得主、 C_{60} 的发现者之一 Smalley 教授的话来讲:如果 C_{60} 的应用可以写满一页纸的话,碳纳米管的应用可以写一本书。对于这样一种有着这么多优异性质和广阔应用前景的纳米材料来说,我们坚信其产业化就在不久的将来!然而在产业界大规模应用碳纳米管之前,科学家们必须回答如下问题:碳纳米管的生长机理是什么?如何才能控制碳纳米管的生长位置、方向、直径、长度、螺旋度?在这些问题的驱使下,我们研究组自 1994 年起,就开始研究碳纳米管的控制生长、生长机理以及可能的应用等方面问题,现将我们过去这些年来的一部分研究结果与大家共享。

2 碳纳米管生长机理的研究

最初 Iijima 发现的碳纳米管是用电弧放电(arc discharge)的方法合成的^[1]。后来,美国 Rice 大学 Smalley 小组又分别于 1995 年和 1996 年发展了脉冲激光蒸发^[2]和化学气相沉积(CVD:chemical vapor deposition)^[3]两种方法合成碳纳米管。CVD 方法是用含碳气体作为前驱物,在管式炉中的催化剂上分解后形成碳纳米管。这种方法的优点是可控性好、合成温度低、与现有半导体工艺兼容、易于实现量产等,缺点是合成的碳纳米管缺陷密度比前两种高,但这个问题可通过后期热处理解决。因此在我们的研究中主要是采用该方法合成碳纳米管。

1996 年,中科院物理研究所的解思深老师领导的科研小组率先合成出了垂直于基底生长的碳纳米管阵列^[4](或称为“碳纳米管森林”)。1999 年,我们研究组与美国 Stanford 大学合作,利用半导体工业中的紫外光刻技术制备出一定形状的催化剂岛,用 CVD 方法合成出规则排列的碳纳米管阵列图形,初步实现了对碳纳米管生长位置和生长方向的控制。这种规则阵列有很好的场发射性能,有望用于场发

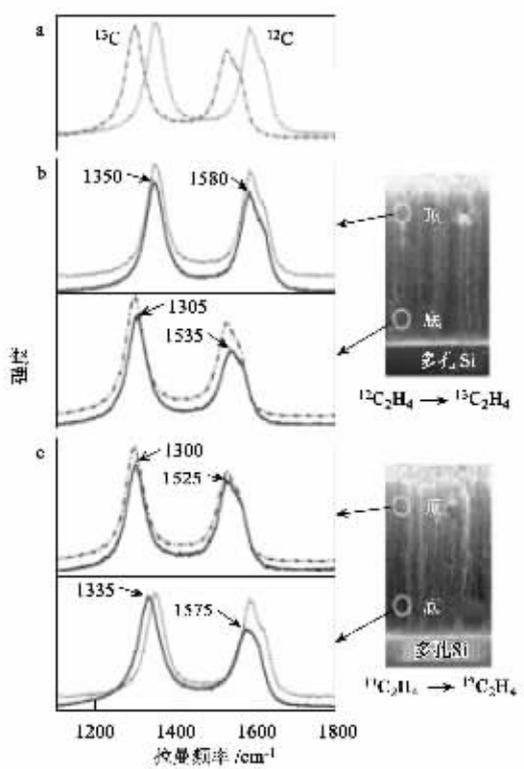


图 1 含有同位素标记的碳纳米管阵列的微区拉曼谱 (a) 纯的 ^{12}C (点线)和纯的 ^{13}C 碳纳米管阵列 (点划线)的拉曼谱 (b) 先通 ^{12}C 乙烯,再通 ^{13}C 乙烯 (c) 先通 ^{13}C 乙烯,再通 ^{12}C 乙烯。图中的实线为右侧白圈中的位置处采集的拉曼谱,纯 ^{12}C 和 ^{13}C 的谱也画出做为对比

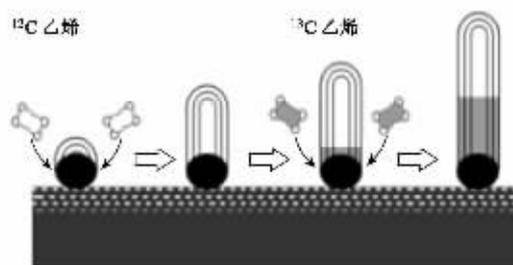


图 2 碳纳米管的析出生长模型(黑点表示附着在多孔硅衬底(白点区域)的催化剂颗粒。碳纳米管上灰色部分表示 ^{13}C ,白色部分表示 ^{12}C)

射平板显示器^[5]。

在这几项工作之前,碳纳米管主要是在过渡金属催化剂粉末上的无序生长。产物中的碳纳米管杂乱无章地纠缠在一起,直径分布很离散。与此截然不同,碳纳米管阵列中碳纳米管垂直于基底平行排列,是一种自组织形成的有序结构。此外阵列中的碳纳米管直径分布很集中均一,长度也几乎一致。因此,碳纳米管阵列是代表高质量碳纳米管的有序结构。

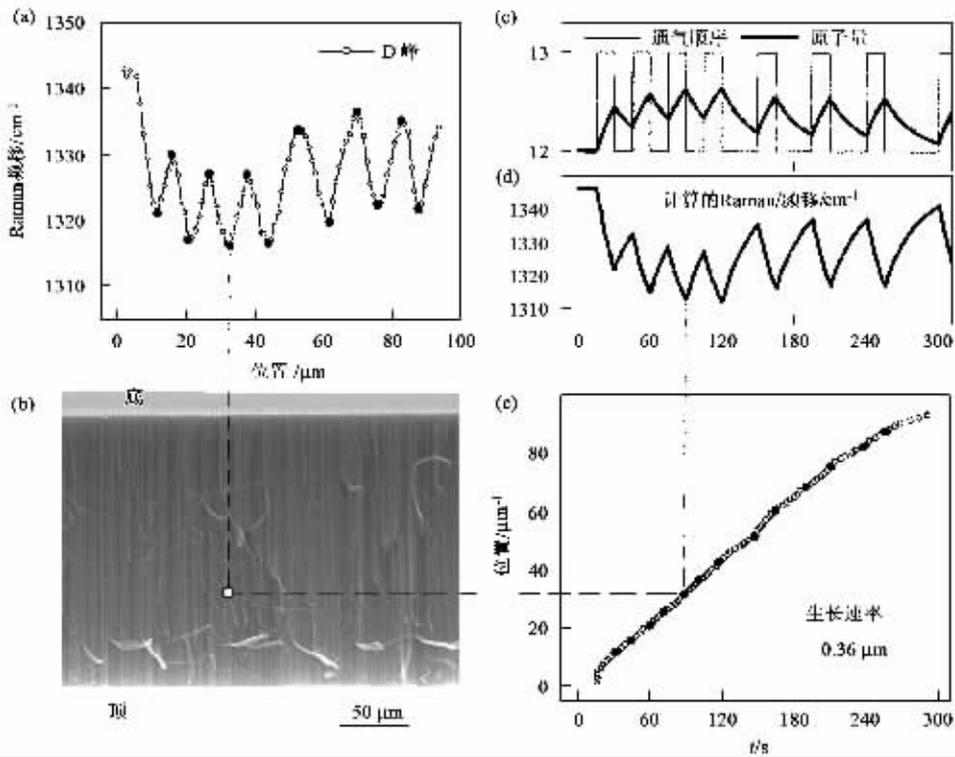


图 3 同位素标记法测量碳纳米管的生长速率 (a)拉曼谱的 D 峰随位置变化,从阵列顶部到底部 (b)碳纳米管阵列的 SEM 图像,为了对应方便而上下倒置 (c)同位素的通气顺序(细实线)和估算的衬底附近同位素成份(粗实线) (d)根据(c)估算的生长中的碳纳米管根部拉曼频移随时间的变化 (e)从头到尾绘出的碳纳米管阵列位置 - 时间图,黑实点代表可信度较高的拐点

随后我们利用这种有序定向的结构进行了一系列碳纳米管生长机理的研究。

在 CVD 方法生长的碳纳米管中,经常可以观察到一端或者中间包覆着催化剂颗粒,而另一端为开口或空心端部的现象,这种结构究竟是怎么形成的?多壁碳纳米管的几层管壁是否同时生长出来?由于生长是一个高温、快速和微观的过程,原位观测很难实现,因此这些问题长期以来并没有相应的实验来回答.在 1999 年合成碳纳米管阵列^[5]的基础上,我们提出了一种碳同位素标记法,在生长碳纳米管的过程中有步骤地通入¹³C 乙烯,生长结束后再检测这些¹³C 标记的位置以推断碳纳米管阵列的生长情况.该方法可以给出碳纳米管阵列的生长模型、生长速率及其他一些生长图像的细节。

实验采用乙烯生长碳纳米管,结果如图 1 所示.图 1(b)为生长时先通一段¹²C 乙烯,再通¹³C 乙烯的样品,微区拉曼谱显示在碳纳米管阵列的顶部为纯¹²C 成份,而在底部则基本为¹³C;反过来先通¹³C 乙烯,再通¹²C 乙烯,则顶部为纯的¹³C 成份,底部基本为¹²C.由于显微分析表明催化剂颗粒一致地位于

阵列底部,此结果显示阵列顶部是先于底部生长出来的,这就明确地证实了碳纳米管是以“析出”模式(Extrusion model)生长的,如图 2 所示^[6]。

生长速率测定是研究碳纳米管生长动力学的一个重要步骤.早期的文献中往往直接用碳纳米管阵列的高度除以生长时间得到生长速率,但是由于碳纳米管的生长有潜伏期,生长终止时间也不确定,因此这种方法是很不精确的,而且不能反映生长速率随时间的变化.于是我们在 CVD 生长过程中引入¹³C 乙烯作为标记,然后用拉曼光谱检测这些标记序列的位置,结合相应的标记引入时间,就可以较为详细地描绘出整个生长过程中碳纳米管阵列的生长速率变化.图 3 是利用¹³C 标记序列测量生长速率的结果^[7].从图线中还可以看到碳纳米管阵列开始生长和停止生长时的速率变化。

通过研究我们发现,乙烯必须分解后才能与催化剂作用,因此其化学反应更复杂,对于研究生长动力学来讲不容易得到确切的结论.于是我们采用乙炔为前驱物合成碳纳米管.但由于没有相应的同位素乙炔源,所以我们又发展另外一种简易的方法来

标记生长过程,即在反应过程中引入另外一路的 Ar 气暂时吹走反应气体,从而在阵列中留下可见的标记序列(图 4),这些标记也可以用来测量碳纳米管阵列的生长速率^[8].通过测量不同温度和乙炔分压下的生长速率,我们测出了多壁碳纳米管生长的活化能为 159kJ/mol.进一步的分析表明,在我们目前的生长条件下,碳纳米管的生长并非扩散速率限制,而是由乙炔在催化剂表面的分解速率限制.并且要生长宏观长度的碳纳米管,必须使生长处在非扩散限制区.这个结果将有助于进一步阐明碳纳米管生长的微观化学机理.

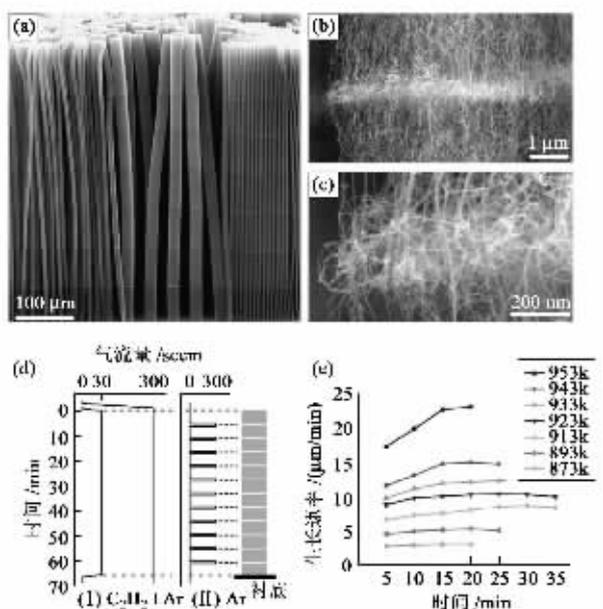


图 4 调制反应气流量测量生长速率 (a)带有明显标记的碳纳米管阵列 (b)、(c)标记处的放大照片 (d)反应气流量与时间的关系图线 (I)为反应气 C₂H₂ 和载气 Ar (II)为吹入的第二路 Ar,每 5 分钟吹入一次 (e)不同温度下测量的碳纳米管阵列生长速率

3 连续碳纳米管线的制备、处理及其应用

2002 年我们发展了一种合成“超顺排”的碳纳米管阵列的方法,从该阵列中可以抽出连续碳纳米管管线^[9,10].最近我们将这种合成由 1 英寸扩展到了 4 英寸的规模^[11].

如图 5 所示,我们可以用电机从 4 英寸的超顺排的碳纳米管阵列中连续抽取碳纳米管管线.这种新抽出来的碳纳米管管线由于有很高的比表面积和非常洁净的表面,因此非常粘.一旦接触到其他物体的表面,强的范德瓦尔斯力使其粘到物体表面,再也取不

下来.这种特性大大地阻碍了其应用.

针对这种情况,我们发明了一种简单易行的处理碳纳米管的方法.如图 5 所示,4 英寸的超顺排碳纳米管阵列中抽出碳纳米管管线,然后通过乙醇等有机溶剂的液滴后收缩成直径约 20 微米粗的碳纳米管管线,然后在电机的带动下绕到转轴上.

经过有机溶剂处理后的碳纳米管管线,其中的碳纳米管紧密排列,形成了束状.由于比表面积大大降低,所以不再像未处理的那么粘了,可以很方便地用手操作,做成各种形状.与同样尺寸的碳纤维相比,这种处理后的碳纳米管管线表现得很柔韧.碳纤维轻轻一弯即折,而碳纳米管管线可以弯成各种角度.这就如同钢棒和钢丝绳的差别.同时强度也得到了大大的提高,其抗张强度可到 600MPa.另外由于挥发性溶剂最终会完全挥发掉,处理后的线仍是纯的碳纳米管管线.

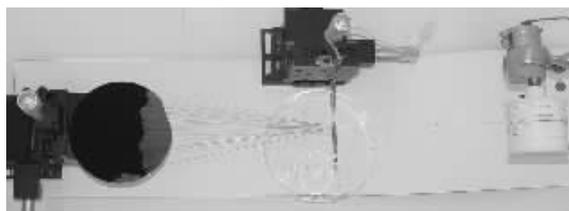


图 5 电机驱动下,从 4 英寸超顺排碳纳米管阵列中连续抽取碳纳米管管线,并通过酒精等挥发性有机溶剂的液滴处理碳纳米管管线,最后绕在线轴上

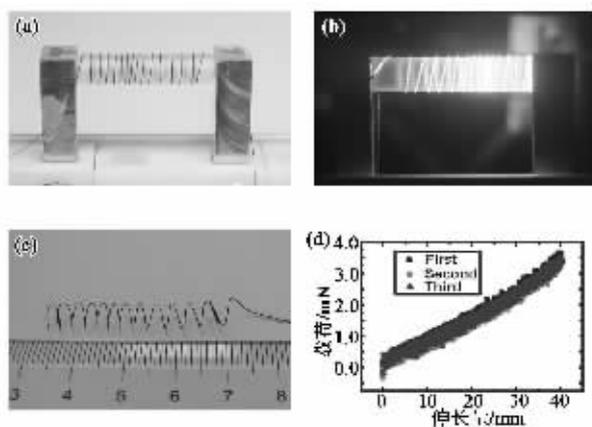


图 6 利用碳纳米管线的记忆效应制备碳纳米管弹簧

这种处理后的碳纳米管管线还有一个优异性质,就是热处理后的记忆效应.如图 6 所示,我们将一根 3 米长的线剪成等长度的 10 段,然后并在一起通过乙醇溶液后就变成一根粗的线.将此粗线绕到一根蓝宝石柱上,然后将两端用银胶粘到两侧电极上(图 6(a)),否则此线会由于自身的弹性而脱开.再

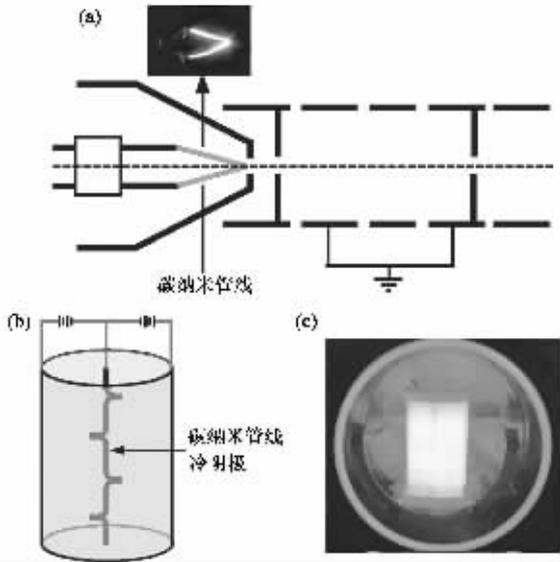


图 7 碳纳米管线在热电子源(a)和荧光灯上(b,c)的应用

将此装置放入真空腔中通电流加热至 2000°C (图 6 (b)) 处理几个小时后,取出,发现其能记住该螺旋形状,变成一个弹簧(图 6 (c)). 图 6 (d) 是多次拉伸该弹簧的测试曲线,发现其延伸可达 100% 仍不失弹性. 弹性系数为 0.1N/m .

对于处理前的碳纳米管线,我们已经展示了其作为紫外偏振片和灯泡灯丝的应用^[9,10]. 这种处理后的碳纳米管线,更容易操作,可以构筑各种各样的宏观物体,产生各种应用. 在这方面,我们研究组也作了一些探索. 图 7 (a) 显示的是用碳纳米管线弯成“V”字型,通以电流产生热发射电子,用于热电子源^[12]. 图 7 (b) 显示的是将碳纳米管线作为场发射阴极,做成无汞的荧光灯^[13]. 以及将碳纳米管线切短,每一个端面都可以成为大发射电流的冷发射体^[14]. 我们相信,随着时间的推移,碳纳米管线的应用会越来越广.

4 碳纳米管在热界面材料中的应用

随着集成电路的发展,芯片的线宽越小,集成度越高,单位面积的发热功率就越大,对散热的要求也越高. 芯片散热现在已逐渐成为制约大规模集成电路发展的瓶颈,因此热界面材料(TIM)的研究引起了人们的极大兴趣. 理论上,碳纳米管的热导率远远超过了目前已知的任何材料,分子动力学模拟给出的结果,一根单壁管的热导率可高达 $6600\text{W/m}\cdot\text{K}$ ^[15],实验上也测到了单根多壁管 $3000\text{W/m}\cdot\text{K}$ 的结果^[16]. 如果将碳纳米管掺入普通的热界面材料,

就极有希望大幅提高其散热性能.

我们曾在硅橡胶中掺入 4wt% 的碳纳米管,发现其热导率提高了 65%^[17],但这个结果并不令人满意,其原因可能在于分散的碳纳米管之间存在的热阻降低了整体性能. 理想的情况下,复合材料中的碳纳米管作为导热通路,应当平行排列,并从一个表面延伸到另一表面,如图 8 所示. 我们采用原位注模法,将导热硅胶(S160, Dow Corning 公司)注入碳纳米管阵列形成复合结构,固化后用氧等离子体刻蚀令碳纳米管的端部露出表面,这样就形成了接近理想结构的碳纳米管复合热界面材料(图 9)^[18].

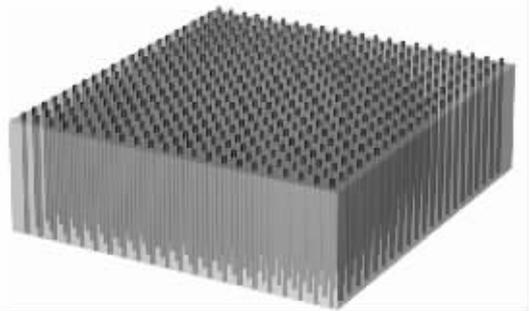


图 8 理想的碳纳米管复合热界面材料(结构示意图),平行排列的碳纳米管从一个表面延伸到另一表面

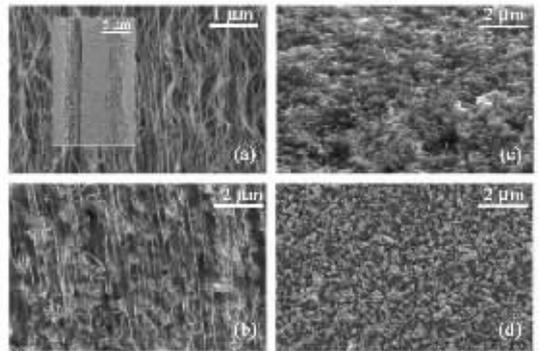


图 9 碳纳米管-S160 硅胶复合热界面材料 (a) 碳纳米管阵列 SEM 照片,内插图为一根碳纳米管的 TEM 照片 (b) 注入 S160 固化后,可见碳纳米管仍保持平行排列 (c) 复合材料的表面,未处理 (d) 经过氧等离子体刻蚀后,碳纳米管的端部露出表面

热导率的测量依照美国测试与材料学会(American Society of Testing and Materials, ASTM)的 D5470 标准,采用稳态法测量. 掺入 0.4% 体积比的碳纳米管阵列使得体系的热导率由纯 S160 硅胶的 $0.52\text{W/m}\cdot\text{K}$ 提高到了 $1.21\text{W/m}\cdot\text{K}$,而相比之下,掺入同样比例的分散碳纳米管对提高热导率基本没有帮助. 我们还试验了国产的 706 硅橡胶(无锡百合花胶粘剂厂生产)掺入 0.4% 体积比的碳纳米管

阵列使其热导率由 $0.22 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ 提高到了 $0.88 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ 。为了便于比较,我们将碳纳米管的体积百分比换算成质量百分比,则 0.4% 体积比对应于 0.3% 质量比,结果如图 10 所示。

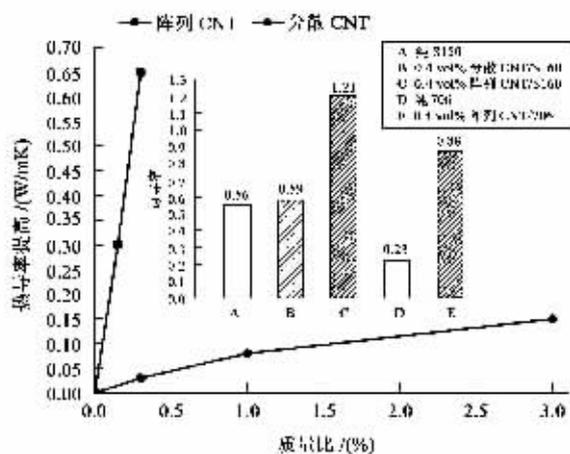


图 10 热导率提高的数值与碳纳米管装载率的关系(碳纳米管阵列的效果明显强于分散碳纳米管)

我们看到,对于碳纳米管阵列这种有效的热传导结构,仅仅很少量的碳纳米管比例就能够显著提高材料的整体热导率。如果通过控制碳纳米管阵列的生长密度或其他方法,使得碳纳米管的体积比提高到 10% ,那么其复合材料的热导率就将比目前市售的任何产品高出一个数量级。

为了增强碳纳米管和复合基底的热传导,我们还进一步研究了碳纳米管的表面化学修饰对复合材料热导的影响^[19],为了进一步降低 TIM 和芯片/散热器之间的界面热阻,我们在碳纳米管复合材料的表面蒸镀了一层 $1 \mu\text{m}$ 厚的铝膜,实验证明可以把界面接触热阻降低 50% ^[20]。这方面的工作还在继续研究中。综合上述这些方法,可望在不久的将来做出性能极为优异的碳纳米管热界面材料。

5 结论

长期以来,我们研究小组一直致力于碳纳米管等一维材料的基础应用研究。我们的研究思路是:研究清楚生长机理,可控地生长出器件和应用所需要的一维纳米材料和结构,探索碳纳米管等一维材料的实际应用。在这样的目标驱动之下,我们对碳纳米管的生长机理进行了比较系统的研究,并试图控制其生长方向、长度、直径以及生长速度等。我们合成了超顺排碳纳米管阵列并从中抽出连续不断的碳纳

米管长线,这种长线可构建白炽灯丝、紫外偏振片等,将超顺排碳纳米管阵列的合成扩展到 4 英寸规模,并发展了用挥发性有机溶剂处理碳纳米线的方法,大大提高了其强度和可操作性。处理后的碳纳米管阵列可以方便地用于热电子源、高电流密度冷阴极以及荧光灯等,经过适当的热处理提高强度之后,有可能织成各种各样用途的宏观物体,例如防电磁辐射材料、防弹衣等,可望将碳纳米管用在宏观尺度的技术领域。碳纳米管阵列采用原位注模法可制成具有极高导热率的热界面材料,有望解决半导体行业中的散热瓶颈问题,推动大规模集成电路继续向前发展。碳纳米管是一种具有非常优异性能的一维纳米材料,它拥有极为广泛的潜在应用价值,我们只是在其中几个很小的方面进行了初步的探索。相信在不久的将来,随着人们对碳纳米管性能的进一步了解,以及制备手段的提高,碳纳米管必将在诸多应用领域内大放异彩。

参 考 文 献

- [1] Iijima S, Ichihashi T. Nature, 1991, 354 : 56
- [2] Guo T, Nikolaev P, Thess A *et al.* Chem. Phys. Lett., 1995, 243 : 49
- [3] Dai H, Rinzler A G, Nikolaev P *et al.* Chem. Phys. Lett., 1996, 260 : 471
- [4] Li W Z, Xie S S, Qian L X *et al.* Science, 1996, 274 : 1701
- [5] Fan S S, Chapline M G, Franklin N R *et al.* Science, 1999, 283(5401) : 512
- [6] Liu L, Fan S S. J. Am. Chem. Soc., 2001, 123(46) : 11502
- [7] Fan S S, Liu L, Liu M. Nanotechnology 2003, 14(10) : 1118
- [8] Liu K, Jiang K L *et al.* Carbon 2005, 43 : 2850
- [9] Jiang K L, Li Q Q, Fan S. Nature, 2002, 419 : 801
- [10] 姜开利,李群庆,范守善. 物理, 2003, 32 : 506
- [11] Zhang X B, Jiang K L, Feng C *et al.* Accepted by Adv. Mater. 2006
- [12] Liu P, Jiang K L, Zhang X B *et al.* Submitted to Phys. Rev. B 2006
- [13] Wei Y, Jiang K L *et al.* to be submitted.
- [14] Wei Y, Weng D, Yang Y C *et al.* Submitted to Appl. Phys. Lett. 2006
- [15] Berber S, Kwon Y K, Tomanek D. Phys. Rev. Lett., 2000, 84 : 4613
- [16] Kim P, Shi L, Majumdar A *et al.* Phys. Rev. Lett., 2001, 87 : 215502
- [17] Liu C H, Huang H, Wu Y *et al.* Appl. Phys. Lett., 2004, 84 : 4248
- [18] Huang H, Liu C H, Wu Y *et al.* Adv. Mater., 2005, 17 : 1652
- [19] Liu C H, Fan S S. Appl. Phys. Lett. 2005, 86 : 23106
- [20] Wu Y, Liu C H, Huang H *et al.* Appl. Phys. Lett., 2005, 87 : 213108