

文章编号: 1007-8827(2008)03-0235-06

低能甲烷和氢气混合离子束诱导产生石墨纳米晶包覆多壁碳纳米管的复合结构

李勤涛^{1,2}, 倪志春^{1,2}, 巩金龙¹, 朱德彰¹, 朱志远¹

(1 中国科学院 上海应用物理研究所, 上海 201800 2 中国科学院 研究生院, 北京 100049)

摘 要: 采用能量为 80 eV 的甲烷和氢气混合 (1:5) 离子束在 700°C 下辐照多壁碳纳米管得到了石墨纳米晶包覆多壁碳纳米管的复合物。扫描电子显微镜和透射电子显微镜观察表明离子束处理后的多壁碳纳米管被一层粗糙的碳质层包覆。高分辨透射电子显微镜观察显示, 该碳层由许多 (002) 面与碳纳米管管轴角度为 45°~90° 的石墨纳米晶构成, 层内的多壁碳纳米管空腔结构基本不变。甲烷的高温和沉积可认为是石墨纳米晶结构形成的主因, 而氢离子束对偏离其方向的石墨晶面的选择性刻蚀是导致最终沉积的石墨纳米晶晶面与纳米管管轴构成大角度分布的原因。

关键词: 多壁碳纳米管; 离子束沉积; 石墨纳米晶

中图分类号: TQ127.1⁺1

文献标识码: A

1 前言

碳纳米结构修饰的碳纳米管, 如金刚石或类金刚石碳包覆的单壁碳纳米管^[1,3]、带有石墨翅翼的多壁碳纳米管^[2]等, 因不同碳结构之间的局域化学键结构差异 (sp²键或 sp³键) 而具有很多新的复合特性。金刚石和类金刚石碳的包覆可为碳纳米管提供一层坚硬、耐刮擦、抗腐蚀介质层^[1,3]; 石墨翼的修饰使碳纳米管表面特征发生剧烈改变, 从而使碳纳米管的表面化学性质和物理性质 (如场发射) 发生很大变化^[2]。该类碳纳米结构修饰的碳纳米管在冷阴极电子源材料、生物器件抗腐蚀保护膜、微电子和纳电子系统的结构材料、催化剂^[4]等领域有潜在的应用价值。目前, 制备该类结构的方法有热化学气相沉积^[1], 等离子体增强化学气相沉积^[2]以及脉冲激光沉积^[3]等。众所周知, 低能碳氢离子沉积技术可以制备多种结构的炭材料, 如纳米金刚石^[5]、类金刚石碳^[6]。与脉冲激光和等离子体方法相比, 荷能离子技术具有很多优点, 如调节离子的能量、强度和方向控制对材料的破坏, 可以观察结构形成过程的不同阶段, 可以对离子束作用产生的破坏进行定性和定量描述 (核阻止和电子阻止本领、能量损失和传递、辐照诱导原子位移、缺陷的迁移和复合

等)。然而, 到目前为止, 利用低能离子技术制备该类复合结构鲜见报道。在本研究中, 笔者采用低能 (80 eV) 甲烷和氢气的混合离子束辐照多壁碳纳米管的方法制备了一种石墨纳米晶包覆多壁碳纳米管 (NG/MWCNT) 的复合物。

2 实验

将 CVD 法多壁碳纳米管, 在酒精中超声分散后滴在单晶 Si 片上制成样品 (把碳纳米管直接滴定在铜栅网上制备透射电子显微镜样品), 置入 Kaufmann 低能气体离子源靶室。利用能量为 80 eV 的离子束进行辐照, 离子源的工作气体为甲烷和氢气混合气体 (气体流量比 CH₄/H₂ = 1/5 mL/min)。辐照过程中, 气压为 2 × 10⁻¹ Pa 衬底温度在 300°C ~ 700°C 范围内, 离子束束流强度为 ~ 60 μA/cm², 处理时间为 1.5 h ~ 5 h。为进行对比, 进行了无离子束作用的退火实验, 实验条件 (温度、气氛、时间) 与上相同。

用扫描电子显微镜 (SEM, LEO 1530VP) 观察了处理后样品的表观形貌, 用透射电子显微镜 (TEM, JEOL JEM 2010) 表征了其微观结构。另外, 还用 Raman (Dilor LabRaman-1B) 光谱表征了处理

收稿日期: 2007-05-01; 修回日期: 2008-09-07

基金项目: 国家自然科学基金 (10375085) 和国家重点基础研究发展计划 (2003CB716901)。

通讯作者: 巩金龙, E-mail: gongjnl@sinap.ac.cn

作者简介: 李勤涛 (1980-), 男, 湖北仙桃人, 博士, 主要从事离子束与炭材料的相互作用的研究。E-mail: liqinta@TZC.edu.cn

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

前后样品的石墨化程度。

3 结果与讨论

图 1 给出了初始碳纳米管的表面形貌和微观结构照片。SEM 观察结果 (图 1(a)) 表明初始的碳纳米管, 直径分布在 18 nm ~ 5 nm 范围内且外壁较为

平滑。TEM 和高分辨透射电镜 (HRTEM) 观察表明, 初始碳纳米管具有非常高的石墨化程度, 典型有 20 层 ~ 30 层石墨层。

图 2 给出了 80 eV 甲烷和氢气的混合气体离子处理后的多壁碳纳米管 SEM 和 TEM 照片。SEM 观察表明处理 1.5 h 后的样品外壁变得凹凸不平,

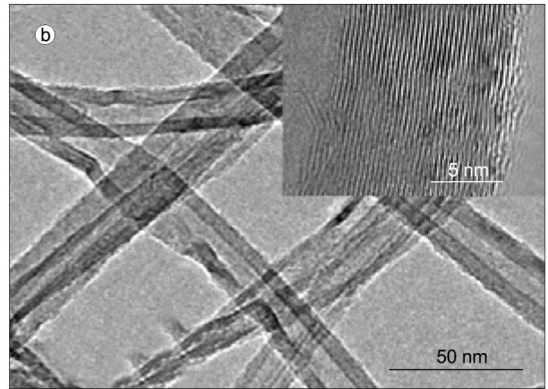
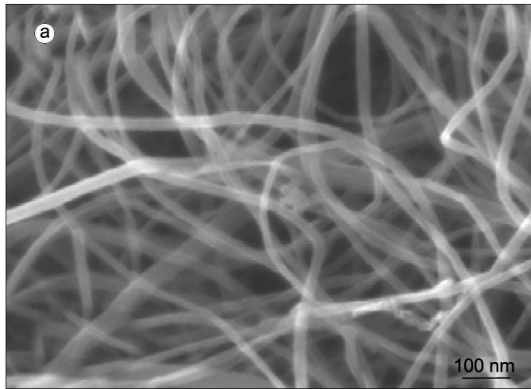


图 1 初始碳纳米管的表面形貌和微观结构: (a)典型的 SEM 照片; (b)典型的 TEM 照片,内嵌为 HRTEM 照片

Fig 1 Surface morphology and micro-structure of the as-grown CNTs (a) typical SEM image (b) typical TEM image and HRTEM image (the inset)

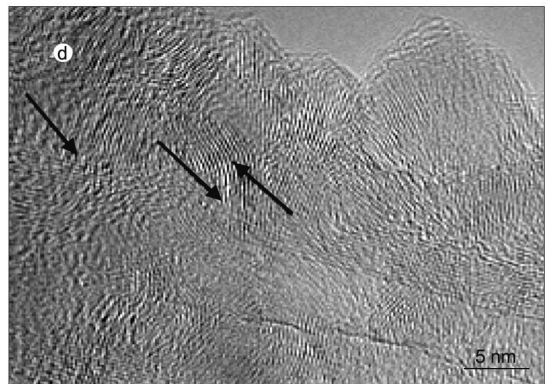
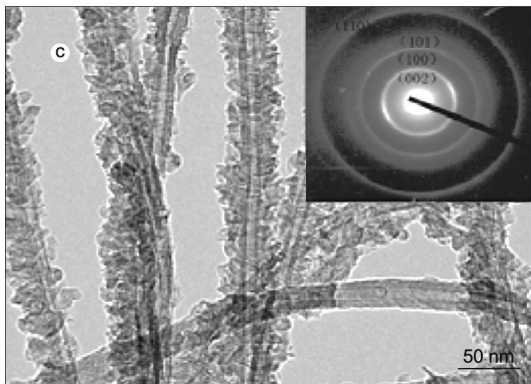
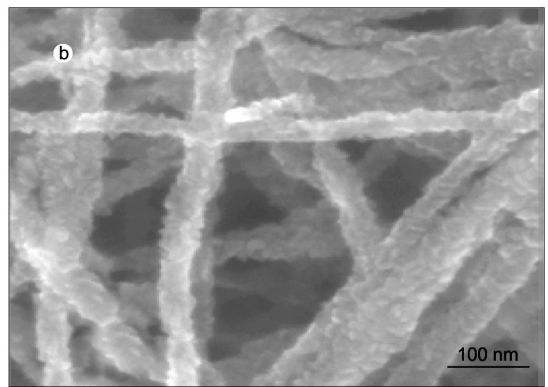
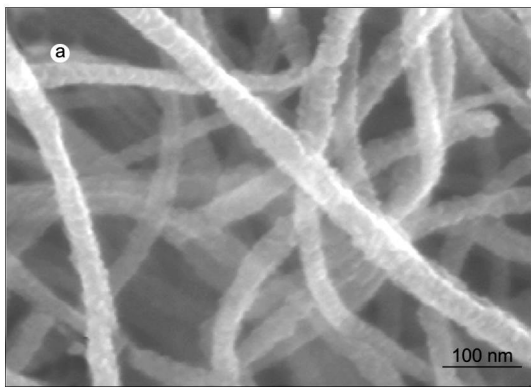


图 2 80 eV 混合离子 700℃ 处理后的 CNTs 表面形貌和微观结构。(a) 处理 1.5 h SEM 图, 处理 5 h (b) SEM 图, (c) TEM 图 (内嵌为选区电子衍射图), (d) HRTEM 图

Fig 2 Surface morphology and micro-structure of CNT treated with 80 eV at 700°C. (a) with 1.5 h treatment (SEM), with 5 h treatment (b) SEM image, (c) TEM image and the inset is the corresponding SAD image, (d) HRTEM image

较为粗糙,碳纳米管直径分布在 40 nm ~ 50 nm 之间;处理 5 h 后的碳纳米管表面更加粗糙,直径进一步变大,在 60 nm ~ 70 nm 范围内。从低倍 TEM 图(图 2(c))中可清楚地看到处理 5 h 后的碳纳米管外壁有粗糙的碳质层包覆(能量色散 X 射线能谱(EDX)分析表明样品为纯碳结构),该碳质层基本上由粒径在 15 nm ~ 20 nm 范围的纳米颗粒组成。同时,包覆层内的碳纳米管空心结构依然完好,其直径与原始管径基本相同。插图为该碳纳米管选区电子衍射图(SAD),其图案为典型的多晶石墨衍射环。由图 2(d)给出的高分辨 TEM(HRTEM)图像可以看到这些纳米颗粒为石墨纳米晶结构,且其(002)晶面与碳纳米管管轴成大角度(如图中箭头所示),角度分布范围为 45° ~ 90°。相比之下,对比实验的结果表明,无离子束作用下的 CNTs 其表面形貌和直径与初始 CNTs 基本一样(照片未给出)。

图 3 给出了初始碳纳米管和经 80 eV 离子束处理 5 h 后样品的微区 Raman 光谱图。从图中可以看到样品在 1000 cm⁻¹ ~ 2000 cm⁻¹ 之间存在碳纳米管的两个特征峰。1570 cm⁻¹ (G 峰)与石墨层六元环点阵中 sp²键碳原子振动相关的 E_{2g} 振动模式对应。1330 cm⁻¹ (D 峰)由无序化石墨碳原子的振动引起,如点阵缺陷、晶界和无定形化等。炭材料 Raman 光谱中 I_D/I_G 比值可作为样品石墨化程度的指标^[7-8]。经离子束处理后的样品 I_D/I_G 比值为 1.84 高于初始碳纳米管的 I_D/I_G 值(0.78)。初始碳纳米管具有非常高的石墨化程度,而离子处理后的碳纳米管被石墨纳米晶包覆,HRTEM 观察到石墨纳米晶的包覆层中存在大量的缺陷和晶界。这些缺陷和晶界是导致 I_D/I_G 比值增大的原因。

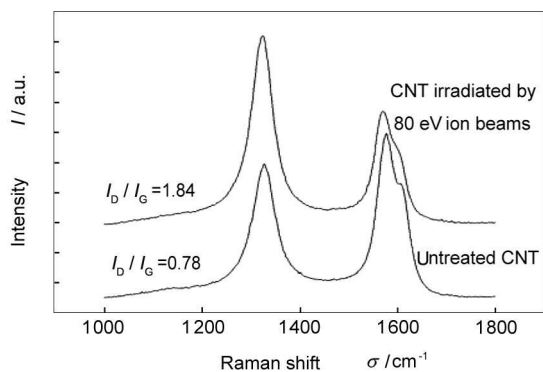


图 3 初始碳纳米管和混合离子束 700 °C 处理 5 h 后样品的 Raman 光谱

Fig. 3 Raman spectra of as-grown CNTs and CNTs treated at 700 °C for 5 h

上述结果表明,低能离子束处理后的多壁碳纳米管被石墨纳米晶包覆且纳米石墨晶的(002)面与碳纳米管管轴成 45° ~ 90°,即通过甲烷/氢气低能混合离子束处理多壁碳纳米管可得到石墨纳米晶包覆多壁碳纳米管的复合结构。Schittenhelm 等^[1]用 100 eV 的碳离子(C⁺)处理单壁碳纳米管得到类金刚石碳包覆的碳纳米管。他们认为 100 eV 的 C⁺在碳纳米管中的平均射程约 1 nm, C⁺的最初作用只破坏碳纳米管靠近表面的几层石墨层,但随着碳的沉积层厚度达到几纳米时,碳纳米管即被包覆层保护起来,使碳纳米管不再被破坏。这正是碳纳米管在 80 eV 的甲烷和氢气混合离子束作用下基本保持原样的原因。碳离子和甲烷和氢气混合离子的沉积技术除了修饰碳纳米管外,也可以用来制备纳米金刚石^[5]和类金刚石碳(DLC)薄膜^[6]。可以认为石墨纳米晶包覆多壁碳纳米管的复合结构也是甲烷和氢气混合离子沉积的结果。其中温度是至关重要的因素。众所周知,无定形结构为低温生长所得炭材料的共性。在能量粒子沉积制备 DLC 薄膜的过程中,随着沉积温度的升高,无定形碳有一个逐渐晶化的过程^[9]。由图 4 可看出,300 °C 处理的样品表面非常平滑(图 4(a)),TEM 照片表明碳纳米管被无定形碳包覆(图 4(b))。而 700 °C 处理后的碳纳米管被纳米石墨层包敷且表面非常粗糙。所以,甲烷的高温分解、沉淀是纳米石墨晶形成的最重要的原因之一。

首先,低能甲烷和氢气混合离子的入射对碳纳米管卷曲石墨层具有一定的破坏作用^[10-11],在碳纳米管的表面产生大量缺陷。Krascheninnikov 等^[12-13]的模拟结果表明,低能荷能离子对碳纳米管的破坏主要以单空位缺陷为主。80 eV 甲烷和氢气混合混合离子束的入射会在碳纳米管表面产生大量的单空位缺陷和间隙原子。其次,为了降低系统的自由能,缺陷就会进行结构重组且被悬挂键饱和。理论计算结果表明^[12-13]单空位缺陷在结构重组后会出现五元环伴随着带饱和悬挂键的碳原子向平面外突出 0.05 nm ~ 0.07 nm。碳原子的突出,必然诱导产生一定的晶格应力,Trasobars 等^[2]的模拟结果表明缺陷诱导的应力有利于缺陷相邻的碳原子被进一步氢化,最终导致石墨翼的形成。同样在本实验条件下,应力也会导致缺陷相邻的碳原子进一步接受甲烷和氢气混合离子束的作用形成新的缺陷。在缺陷处,氢、甲烷和氢气混合离子或氢离子与碳纳米管相互作用形成的甲烷和氢气混合活性基团的吸附成为饱

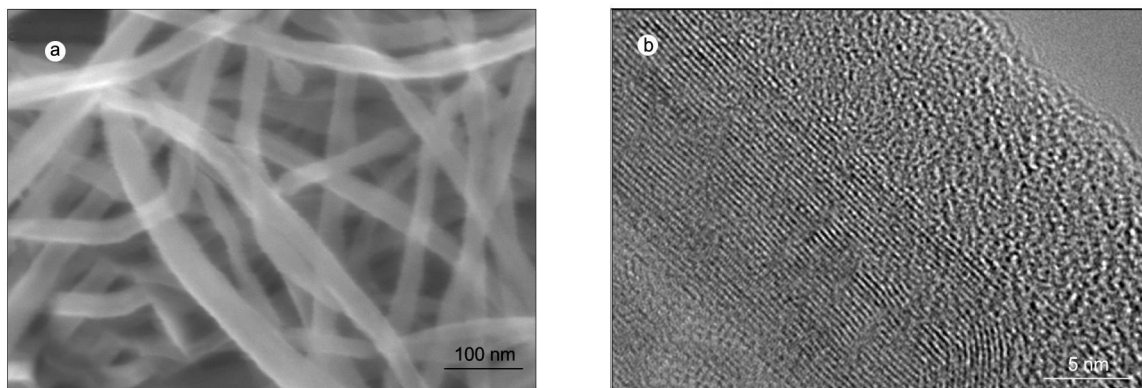


图 4 300℃处理 1.5h 后的碳纳米管. (a)典型的 SEM 图. (b)典型的 HRTEM 图

Fig 4 CNTs treated at 300℃ for 1.5h. (a) typical SEM image (b) typical HRTEM image

和缺陷的悬挂键。然后,重组后的缺陷和饱和缺陷的悬挂键有利于甲烷和氢气混合离子的沉积形成碳团簇。由于氢的吸附和脱附作用,悬挂键的甲烷和氢气混合键就会嫁接上新的碳原子形成碳的团簇。同时高温有利于形成的碳团簇以石墨晶核稳定存在。最后,伴随着甲烷和氢气混合离子沉积,石墨晶核开始长大。随着离子束作用延续,碳纳米管表面最终被石墨层包敷。

一般来讲,在大块衬底材料表面上沉积的石墨其 c 轴都垂直衬底表面,这是因为在与衬底结合的过程中石墨本身的各向异性要求其 (002) 面平行衬底表面才具有最低能量^[14-15]。本实验中碳纳米管表面沉积的石墨纳米晶的 (002) 面与碳纳米管管轴构成大角度 (45°~ 90°), 这似乎与大块衬底材料表面沉积的结果有所不同。之所以造成这种现象,可以认为主要是由于低能离子束沉积的碳层被氢离子刻蚀造成的。众所周知,离子束作用下,不同取向的晶面具有不同的刻蚀速率,一般沿离子束方向的晶面具有较低的刻蚀速率^[16-17]。对于石墨晶粒来讲,其 (002) 面原子密度最高,如果这一晶面在离子束作用过程中与束流方向平行,那么其结构破坏是最小的。在本实验中,碳纳米管平铺在硅衬底表面,在低能离子束作用下,氢离子的作用使多壁碳纳米管表面产生缺陷^[2], 缺陷的存在为碳基离子在碳纳米管表面的化学吸附并进而形成石墨晶核(热力学稳定性原因)提供了契机。一般情况下,石墨晶核的取向是随机的,且平行于多壁碳纳米管管轴的居多,即在多壁碳纳米管表面沉积形成的石墨纳米晶 (002) 面应该与多壁碳纳米管轴构成 0°~ 90° 角度,且成小角度的居多。不过,由于碳的沉积及石墨晶核的长大过程处于离子束作用环境下,氢离子束对

沉积物具有刻蚀作用,且这种作用对不同取向的石墨晶核具有差异,即对 (002) 面平行或基本平行于离子束方向的石墨晶核刻蚀速率较低。这样,在碳纳米管表面形成的各石墨纳米晶的消亡速度以及长大速度都存在一定的差异,那些 (002) 面垂直于离子束方向的石墨晶核最易被刻蚀,而平行或基本平行于离子束方向的石墨晶核容易被保留或长大,最终导致图 2 (d) 所示的结果,即大多数石墨纳米晶的 (002) 面与碳纳米管管轴构成 45°~ 90° 角度。图 5 给出了离子束作用下石墨纳米晶在碳纳米管表面形成及长大的示意图。图 5 中 (a) 表示平铺在衬底表

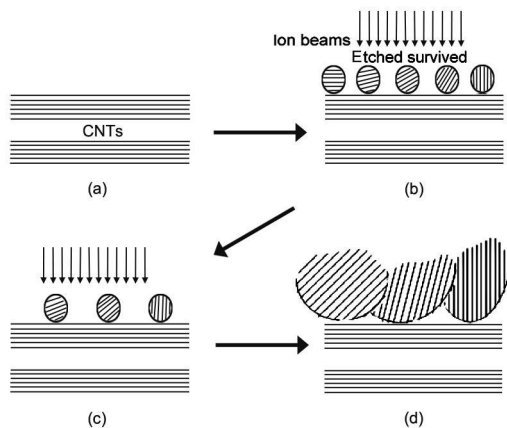


图 5 石墨纳米晶形成及生长示意图. (a) 初始碳纳米管, (b) 甲烷和氢气混合离子沉积形成各种晶粒取向的石墨晶核, (c) 晶面与离子束方向平行或成小角度的晶核保留, (d) 保留下来的晶核继续长大

Fig 5 The illustration of the formation and growth of nano-graphite (a) initial CNTs (b) disordered nano-graphite crystal nuclei induced by carbon hydrogen ions deposition (c) the nano-graphite crystal nuclei survived with (002) planes parallel to the direction of ion beams or planes having small angles with the direction of ion beams (d) the growth of retained crystal nuclei

面的多壁碳纳米管, (b) 表示氢离子的作用使碳纳米管表面产生大量缺陷, 缺陷有利于碳离子和碳基离子的沉积形成石墨核, 石墨核取向各异, (c) 为氢离子束选择性刻蚀作用下, 晶面与碳纳米管管轴成大角度的石墨晶核容易存活, 而与碳纳米管管轴平行或成小角度的晶核慢慢消亡, (d) 为保留下来的晶核继续长大, 最终结果为石墨纳米晶 (002) 面与碳纳米管管轴成大角度。

4 结论

采用低能甲烷和氢气混合离子束沉积法制备了石墨纳米晶包覆多壁碳纳米管的复合物。SEM 和 TEM 观察结果表明处理后的多壁碳纳米管被一层粗糙的碳质层包裹; HRTEM 图像显示, 包覆的碳层由许多石墨纳米晶构成, 且纳米晶的 (002) 面与碳纳米管管轴构成大角度 ($45^\circ \sim 90^\circ$); 同时, 包覆层内多壁碳纳米管的结构基本不变。甲烷的高温分解和沉积有助于石墨纳米晶结构形成; 氢离子的选择性刻蚀是石墨纳米晶出现择优取向的原因。这种纳米石墨晶包覆的多壁碳纳米管其表面性质将发生剧烈变化, 在某些应用领域如碳纳米管的冷场发射、微电子和纳电子系统的结构材料等方面具有潜在的应用。纳米石墨晶包覆的多壁碳纳米管场发射性能正在研究中。

参考文献

[1] Schitterhelm H, Gehegan D B, Jellison G E, et al Synthesis and characterization of single-wall carbon nanotube-amorphous diamond thin-film composites [J]. Appl Phys Lett 2002, **81** (11): 2097-2099

[2] Trasobares S, Ewels C P, Birrell J, et al Carbon nanotubes with graphitic wings [J]. Adv Mater 2004, **16**(7): 610-613

[3] Terranova M L, Orlanducci S, Fiori A, et al Controlled evolution of carbon nanotubes coated by nanodiamond: the realization of a new class of hybrid nanomaterials [J]. Chem Mater 2005, **17**(12): 3214-3220

[4] Baughman R H, Zakhilov A A, de Heer W A. Carbon nano-

tubes: the route toward applications [J]. Science, 2002, **297**(5): 787-792

[5] Zhang W J, Sun X S, Peng H Y, et al Diamond nucleation enhancement by direct low-energy ion-beam deposition [J]. Phys Rev B, 2000, **61**(8): 5579-5586

[6] Aisenberg S, Chabot R. Ion-beam deposition of thin films of diamondlike carbon [J]. J Appl Phys 1971, **42**(7): 2953-2958

[7] Tuinstra F, Koenig J L. Raman spectrum of graphite [J]. J Chem Phys 1970, **53**(5): 1126-1130

[8] Ferrari A C, Robertson J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon [J]. Phys Rev B, 2000, **61**(20): 14095-14105

[9] Sharif M M, Kabga M K, Tetsuo S, et al Raman spectra of ion beam sputtered amorphous carbon thin films deposited from camphoric carbon [J]. Carbon, 2000, **38**(1): 127-131

[10] Wei B Q, Arcy-Gall J D, Ajayan P M, et al Tailoring structure and electrical properties of carbon nanotubes using kiloelectron-volt ions [J]. Appl Phys Lett 2003, **83**(17): 3581-3583

[11] Pomoeil J A V, Krashennikov A V, Nordlund K, et al Ion ranges and irradiation-induced defects in multiwalled carbon nanotubes [J]. J Appl Phys 2004, **96**(5): 2864-2870

[12] Krashennikov A V, Nordlund K, Keinonen J. Production of defects in supported carbon nanotubes under ion irradiation [J]. Phys Rev B, 2002, **65**(16): 165423-165430

[13] Krashennikov A V, Nordlund K, Sirviö M, et al Formation of ion-irradiation-induced atom-scale defects on walls of carbon nanotubes [J]. Phys Rev B, 2001, **63**(24): 245405-245410

[14] Gilbert G B, Poehler T O, Miller C E. Study of electron bombardment of thin films [J]. J Appl Phys 1961, **32**(8): 1597-1600

[15] Lee S-Tong, Chen S B, Raunstein G, et al Heteroepitaxy of carbon on copper by high-temperature ion implantation [J]. Appl Phys Lett 1991, **59**(7): 785-787

[16] Bradley R M, Harper J M E, Smith D A. Theory of thin-film orientation by ion bombardment during deposition [J]. J Appl Phys 1986, **60**(12): 4160-4164

[17] Dong L, Slovitz D J. Mechanism of texture development in ion-beam-assisted deposition [J]. Appl Phys Lett 1999, **75**(4): 584-586

Nano-graphite deposits on multi-walled carbon nanotubes induced by low energy ion beam irradiation in a methane and hydrogen mixture

LI Q in-Tao^{1,2}, NI Zhì-Chun^{1,2}, GONG Jin-Long¹, ZHU De-Zhang¹, ZHU Zhì-Yuan¹

(1 Shanghai Institute of Applied Physics Chinese Academy of Sciences Shanghai 201800 China;

2 Graduate School of the Chinese Academy of Sciences Beijing 100049 China)

Abstract Nano-graphite (NG) deposits were formed on multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) lying on a single-crystal silicon plane by irradiating them with an 80 eV ion beam perpendicular to the plane. The ion beam was produced using a methane and hydrogen mixture (1:5) at 700 °C. Electron microscopy indicates that there is an angle in the range 45°–90° between the (0002) planes of the formed NG particles and the axis of the MWCNTs. The MWCNTs retained their inner hollow structure. The formation of the NGs can be ascribed to the high temperature decomposition and deposition of methane, and the observation of specific angles (45°–90°) between the (0002) planes of the NGs and the MWCNT axis may be attributed to the selective etching or removal by the hydrogen ions of NG nuclei with 0°–45° between their (0002) planes and the MWCNT axis.

Keywords Multi-walled carbon nanotubes; Ion beam deposition; Nano-graphite

Foundation item: National Natural Science Foundation of China (10375085) and National Basic Research Program of China (2003CB716901).

Corresponding author: GONG Jin-Long, E-mail: gongjinlong@sinap.ac.cn

Author introduction: Li Q in-Tao (1980–), male, Ph.D., engaged in research of modification of carbon materials with ion beams. E-mail: liqintao@sinap.ac.cn

纳 米 炭 粉

上海海诺炭业有限公司是专业生产超细炭粉的厂家,在大别山区投资建造 80 门炭窑,采用日本图纸和技术专业烧制高温竹炭,脩长炭,导电炭,木炭,椰壳活性炭。并在上海青浦工业园区建有微米炭粉和纳米炭粉生产线,利用军工设备和技术专业生产超细竹炭粉,木炭粉,导电炭粉,活性炭粉,脩长炭粉,橡木白炭粉。产品经英国马尔文激光粒度仪和德国新帕泰克纳米粒度仪检测,平均粒径达 2μm,最细可达 20 纳米,广泛用于军工,化工,纺丝,食品,塑胶,涂料,油漆油墨,电池电容,环保,功能性材料等。纳米竹炭粉和纳米竹炭浆用于粘胶,丙纶,涤纶等短丝和长丝的生产。

我公司生产的超细炭粉,具有强大的比表面积和吸附性,导电性强,活化性高,易分散,和树脂相容性好,碘吸附值大于 1260mg/g 亚蓝大于 260mg/g,比表面积 1400m²/g~3200m²/g 负离子浓度 7150 个/cm³,远红外线发射率 92%,导电率 Ω·2Ω。

我公司座落在上海青浦工业园区,有自营进出口权和自主知识产权,是国家特种超细粉体工程技术中心上海超细炭粉产业化实验基地。

主要产品

- 一. 2000 目 ~ 12500 目导电炭粉, 纳米导电炭粉, 纳米导电炭浆。
- 二. 1500 目 ~ 12500 目竹炭粉, 纳米竹炭粉, 纳米竹炭浆。
- 三. 1500 目 ~ 12500 目木炭粉, 纳米木炭粉。
- 四. 1500 目 ~ 12500 目脩长炭粉, 纳米脩长炭粉。
- 五. 2000 目 ~ 12500 目椰壳活性炭粉, 纳米椰壳活性炭粉。
- 六. 2000 目橡木白炭粉。
- 七. 超级活性炭 (BET: 2500m²/g~3200m²/g)。

生产厂家: 上海海诺炭业有限公司

生产地址: 上海青浦工业园区外青松公路 5000 号

联系人: 李继仙 电 话: 021-59700798, 13816485851 传 真: 021-59700782 E-mail: xianrenlj123@sina.com

