

# 多孔氧化铝模板法制备取向 碳纳米管阵列的研究进展

居 艳 李凤仪 魏任重 张荣斌  
(南昌大学化学系,江西 南昌 330047)

**摘要:**利用化学气相沉积技术在多孔氧化铝模板上可以制备取向碳纳米管阵列。通过调节阳极氧化参数可以改变模板的孔结构,进而可控制碳纳米管在孔道中生长的形貌。用这种方法制备的碳纳米管的直径、长度和密度可以选择性控制,这将有利于研究碳纳米管的性质和它在电化学及其他领域的应用。介绍了多孔氧化铝模板的形成原理以及碳纳米管在多孔氧化铝模板上的生长机理,讨论了阳极氧化条件、催化剂和气相沉积温度对碳纳米管特性的影响,并指出了这种技术中一些需深入研究的问题。

**关键词:**碳纳米管;制备;模板;多孔氧化铝

中图分类号:O613.71;TB383;TQ127.11

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2004)04-0027-04

## Advances in synthesis of aligned carbon nanotube arrays in anodic aluminum oxide templates

JU Yan, LI Feng-yi, WEI Ren-zhong, ZHANG Rong-bin

(Department of Chemistry, Nanchang University, Nanchang 330047, China)

**Abstract:** Chemical vapor deposition (CVD) technique based on the porous anodic aluminum oxide (AAO) template was applied in the synthesis of highly aligned carbon nanotube arrays. The channel structure of AAO, thereby the morphology of carbon nanotubes inside the channel, could be easily regulated by altering anodization parameters. Carbon nanotubes with controllable diameters, lengths and densities could be formed by this synthetic method, which would be useful for study of properties of carbon nanotubes and potential applications in electrochemistry and other fields. The principles of AAO template forming, and the growth mechanisms of carbon nanotubes in AAO templates were introduced. Effects of conditions of electrochemical anodizing process, catalyst and temperature of CVD on characteristics of carbon nanotubes were discussed. Some problems to be explored further for this method were proposed.

**Key words:** carbon nanotubes; synthesis; template; anodic aluminum oxide(AAO)

碳纳米管具有奇异的物理、化学、力学和电学性能,作为应用前景广泛的新型准一维功能材料,正日益受到人们的关注<sup>[1-3]</sup>。目前,制备碳纳米管的方法主要有电弧放电法<sup>[4]</sup>、激光蒸发法<sup>[5]</sup>和化学气相沉积(CVD)法<sup>[6]</sup>等,但是这些方法制备的碳纳米管是自由取向的,形态各异,或积聚成束,或互相缠绕,或有许多非晶碳杂质,难以分离提纯。这些问题都严重影响了人们对碳纳米管性能的研究和实际应用。因此,制备取向碳纳米管已成为碳纳米管研究的热点之一。

随着人们对碳纳米管研究的深入和制备技术的不断改进,已有许多方法可以实现碳纳米管的取向生长<sup>[7-12]</sup>,其中模板法是一种较为简单有效的合成

方法。模板法是利用 CVD 技术在多孔模板上制备取向生长的碳纳米管阵列。用多孔性模板很容易控制碳纳米管的结构、形状和直径。常采用的模板有两种,一种是多孔氧化硅模板<sup>[13-17]</sup>;另一种是氧化铝(AAO)模板。AAO 模板具有耐高温、绝缘性好、制作简便、成本低,孔洞分布均匀,而且大小可控等优点,因此,近几年的模板法制备碳纳米管阵列的研究多采用 AAO 模板。

AAO 模板法制备碳纳米管的过程包括阳极氧化法制备 AAO 模板、在 AAO 模板上负载催化剂和采用 CVD 技术在模板上合成碳纳米管阵列等 3 个主要步骤。通过调节阳极氧化条件(如阳极氧化电压、阳极氧化所用电解质和阳极氧化温度等)可以得

收稿日期:2003-11-06;修回日期:2004-02-16

基金项目:国家自然科学基金(20263003)和江西省自然科学基金(0250009)资助课题

作者简介:居艳(1972-),女,博士生;李凤仪(1933-),男,前苏联副博士,教授,博士生导师,主要从事多相催化方面的研究,通讯联系人,0791-8305436, fy-li@sohu.com。

到不同特性的模板,进而可以在其上定制出不同形状、结构和孔径的碳纳米管。另外,催化剂和气相沉积温度对碳纳米管的特性也有一定的影响。本文中介绍了多孔氧化铝模板的生成机理,讨论了阳极氧化条件、催化剂和气相沉积温度对碳纳米管特性的影响,同时介绍了碳纳米管在 AAO 模板上的生长机理。

## 1 多孔氧化铝膜的形成原理

多孔氧化铝膜呈现六角密排的竖直孔阵列。王振霖等<sup>[18]</sup>认为这种结构的形成原理为:铝首先在其表面氧化生成一层致密的非晶氧化铝阻挡层,当阻挡层达到一定厚度时,酸性电解液开始溶解阻挡层的表面形成孔,之后阻挡层溶解速率和阻挡层中氧化铝的生成速率达到平衡,阻挡层的厚度也就不再发生变化。铝在氧化形成氧化铝时体积膨胀,在铝层和氧化铝阻挡层的交界处产生非常大的应变,于是在氧化铝阻挡层中产生一个压应力,同时在铝层中产生张力。虽然阻挡层中的应力由于  $\text{Al}^{3+}$  的粒子流扩散作用大都被释放掉了,但相当一部分应力仍然被保留在了阻挡层中。这种应力使得阻挡层中的孔形成六角密排形状,因为六角密排形的多孔结构是使系统的应变势能达最低的排列方式。

## 2 阳极氧化条件对碳纳米管特性的影响

### 2.1 电压的影响

在一定范围内,AAO 模板的孔径、孔距和孔的有序性都与阳极氧化的电压成正比。若电压过高,在试样的移动处,电荷过于集中,氧化膜易被严重击穿,电压过高也会使氧化膜孔径过大,膜层变粗糙,孔的有序性下降<sup>[19]</sup>。若电压过低,则可能不能形成六角密排形的多孔结构。王爱华等<sup>[20]</sup>发现:在草酸中制备 AAO 膜时,30 V 电压下所得的氧化膜孔呈花纹状,不能形成六边形基本单元,而在 40 V 和 50 V 下氧化所得的膜孔是整齐有序的六边形。

电压对碳纳米管的结构也有一定的影响。一般在恒定电压下获得的是管径略大于模板孔径的直管碳纳米管,如果在阳极氧化过程中不断改变电压,则可以获得 Y 形、树枝形和竹节形等多种形貌的碳纳米管<sup>[21]</sup>。这是因为随着氧化电压的改变,模板的孔径也随之改变,因此就可以制成孔径不均匀一致的模板,在这种模板上能合成与膜孔结构相似的碳纳米管。还有研究<sup>[22]</sup>发现:在用较高氧化电压(60 V)制得的模板上可以生成多枝碳纳米管,而在用较低

电压(30 ~ 40 V)制得的模板上只生成管径均匀的直管碳纳米管。生成多枝碳纳米管只与在较高电压下氧化有关,与氧化时是否调节电压以及如何调节电压无关。这是因为较高的氧化电压下生成的氧化铝阻挡层是不连续、不稳定的,相应的膜孔尺寸和结构就不均匀,最终在该模板上就生成了多枝碳纳米管。进一步的研究<sup>[23]</sup>还表明:多枝碳纳米管的分枝数量会随氧化电压增大而增多。

### 2.2 电解液的影响

常用的电解液为草酸、硫酸和磷酸等酸性溶液。王爱华等<sup>[20]</sup>比较了铝箔在草酸和硫酸中的成膜情况,他们的研究表明:在草酸中更容易得到较理想的有序膜,制备的条件较宽,对电解液浓度的要求也较宽(0.1 ~ 0.5 mol/L)。而在硫酸中制备条件较窄,要仔细控制制备条件才能获得较好的膜。实验还表明:对电解液充分搅拌并加以冷却可以避免局部温度过热,使膜层均匀,孔排列有序。

Y. C. Sui 等<sup>[23]</sup>分别在 0.16 mol/L 草酸和 1.2 mol/L 硫酸中制得了 AAT1 和 AAT2 模板,然后将它们同时在 650 °C 下裂解乙炔生长碳纳米管。结果在这 2 种模板上都生成了带分枝的碳纳米管,只是在 AAT2 模板上长出的碳纳米管分枝较短小,有的碳纳米管上还有一些竹节状的结构;而在 AAT1 模板上长出的碳纳米管管面较为光滑,分枝更多更长,但没有竹节状结构。另外,2 种碳纳米管的管壁结构都相同。这说明多枝碳纳米管的生成和其管壁结构与制备模板所用的电解液种类无关。但当他们将上述 2 种模板经水煮处理后再用来制备碳纳米管时却发现:在 AAT1 模板上生成的是碳纳米纤维;而在 AAT2 模板上仍然只有碳纳米管生成,与未经水煮处理生成的碳纳米管相比,管壁结构并未发生变化,只是竹节状结构有所增加。这说明水煮处理提高了乙炔在 AAT1 模板上的沉积速率,所以水煮后生成了实心的碳纤维而不是空心的碳管,但水煮处理对 AAT2 模板并未起到同样作用。由于氧化铝模板自身对乙炔的气相沉积有一定的催化作用<sup>[24]</sup>,而水煮处理对模板的这种催化活性有不同的影响。在 AAT1 模板的阻挡层中含有草酸根离子,水煮处理会提高这种模板对乙炔分解的催化活性;而水煮处理对含有硫酸根离子的 AAT2 模板的催化活性并无影响。这其中的详细原因还需进一步的实验研究。

## 3 催化剂对碳纳米管特性的影响

在氧化铝模板上负载催化剂的常用方法有浸渍

法和交流电沉积法。李梦珂<sup>[25]</sup>将经浸渍处理和交流电沉积处理过的2种模板和未经任何处理的模板同时进行化学气相沉积,结果发现:经浸渍处理的模板上生长的碳纳米管阵列有极高的取向性,且贯穿整个模板,长度与模板厚度相同。而经交流电沉积处理和未经任何处理的2种模板上生长的碳纳米管阵列的效果都不如经浸渍处理的模板上生长的好。在电镜下还可以观察到经浸渍处理的模板上长出的碳纳米管大部分是两头开口的。这种两头开口的碳纳米管很适合用于在其中填充其他物质。

从目前的研究来看,无论是交流电沉积法还是浸渍法都很难精确控制催化剂在AAO模板孔道中的沉积,而这必将影响到所生长的碳纳米管的产量和质量。因此还需要进一步改善催化剂的负载方法。Fe、Co、Ni等过渡金属是催化裂解碳氢气体常用的催化剂,催化剂种类不同,对碳纳米管的特性也有不同的影响。X. Y. Zhang等<sup>[26]</sup>在800℃下催化裂解乙炔和氮气的混合气制备高度石墨化碳纳米管阵列时发现:用Co-Ni合金催化剂制成的碳纳米管的壁厚要大于用Co作催化剂制成的碳纳米管的壁厚,这意味着催化剂对碳沉积有一定的影响。

#### 4 气相沉积温度对碳纳米管特性的影响

气相沉积温度是影响碳纳米管特性的一个重要因素。G. L. Hornyak等<sup>[27]</sup>在AAO模板上催化裂解丙烯制备了比表面积高达1 000~7 000 m<sup>2</sup>/g的高度取向碳纳米管阵列。他们的研究表明:随着裂解温度从500℃提高到800℃,碳纳米管的石墨化程度提高,其外观从亮黑逐渐变成银白色,其层状结构逐渐增加,电阻降低。当温度高于800℃时,碳纳米管的石墨化程度、层状结构和电阻没有进一步改变。

X. Y. Zhang等<sup>[28]</sup>在催化裂解乙炔和氮气制备高密度的碳纳米管阵列时也发现:随着反应温度的升高,所生成的碳纳米管的石墨化程度会增加。F. H. Kaatz等<sup>[29]</sup>在630~830℃范围内不同温度下催化裂解乙炔和氮气制备碳纳米管的实验结果表明:碳纳米管的直径随反应温度呈指数增加。Y. C. Sui<sup>[22]</sup>在催化裂解乙炔时则发现:650℃和550℃是碳纳米管生长的适宜温度,当裂解温度低于500℃时不会生成碳纳米管和碳纤维。

#### 5 多孔氧化铝模板法制备碳纳米管阵列的机理

一般认为CVD法生长碳纳米管的机理为:首先

是碳源气体吸附到催化剂表面并发生分解形成碳原子,然后碳原子溶解在催化剂颗粒中并扩散。当碳原子在催化剂中的溶解过饱和时,碳原子就会不断从催化剂中析出并沉积生成碳纳米管。根据碳原子析出部位的不同,碳纳米管可能按顶端方式生长,也可能按底端方式生长。若碳原子是从催化剂与基底之间的区域沉积出来,则是顶端生长方式,不断生成的碳纳米管将催化剂颗粒从基底表面抬起,催化剂颗粒最后就停留在碳纳米管的顶端。若碳原子是从催化剂颗粒的上面析出则是底端生长方式,在所生成的碳纳米管的底部可以观察到催化剂颗粒。

当CVD是在AAO模板上进行时,碳纳米管的生长情况就会变得更复杂。首先,碳源气体在模板孔内的压力和流速明显与模板外的不相同,孔道的有限空间又限制了碳纳米管只能取向生长,因此孔的大小、形状和长度对碳纳米管的生长有很大影响,这就是所谓的“模板效应”。另一方面氧化铝模板本身对碳纳米管的生长也是一种有效的催化剂<sup>[24]</sup>。

从文献[26, 28, 30]的电镜照片可以发现,催化剂颗粒都是位于碳纳米管的底部,在其他部位没有发现催化剂粒子,这表明在AAO模板上生长的碳纳米管符合底端生长机理。Yang等<sup>[30]</sup>对底端生长机理的解释是:催化剂颗粒是碳纳米管生长的“核”,它们能催化碳源物质分解成碳原子并促进碳在催化剂颗粒上面不断沉积,孔道内的空间限制作用和孔壁自身的催化作用促使碳纳米管沿着孔的内壁向上生长,当碳纳米管长到孔顶端时,由于悬挂键作用它们还会连续向外生长出一段长度,但由于范德华力的存在,使得长出孔外的碳纳米管的顶端会相互纠缠在一起,因此而产生的作用力会使碳纳米管的延续生长很快停下来。他们还认为在AAO模板上生长的碳纳米管管壁不规则是由于铝和碳物质之间晶格不吻合所造成的,如果AAO模板不存在,在相同条件下催化裂解生成的碳纳米管的石墨化程度将会很高。

#### 6 结语

用多孔氧化铝模板法制备取向碳纳米管阵列不仅是碳纳米管制备技术上的一项重要突破,而且克服了碳纳米管研究和可能应用的主要障碍,为利用常规实验手段测试碳纳米管的物理化学特性提供了条件,有助于进一步阐述碳纳米管的内在特性和潜在应用前景。到目前为止,在这项技术中还有许多富于挑战性的问题,如模板结构的控制、催化剂和负

载方法的选择、各种气相沉积参数对碳纳米管生长特性的影响以及模板对碳纳米管生长的详细作用机理等,还需要进一步深入研究。可以相信随着研究的不断深入,这项技术必将使碳纳米管的研究和应用水平提高到新的层次。

### 参考文献

- [1] Kang J, Franklin N R, Zhou C, *et al.* [J]. *Science*, 2000, 287: 622 - 625.
- [2] Li X S, Zhu H W, Ci L J, *et al.* [J]. *Carbon*, 2001, 39: 2077 - 2079.
- [3] Che Guangli, Lakshmi B B, Fisher E R, *et al.* [J]. *Nature*, 1998, 393: 346 - 349.
- [4] Ebbesen T W, Ajayan P M. [J]. *Nature*, 1992, 358: 220 - 222.
- [5] Guo T. [J]. *Chem Phys Lett*, 1995, 243: 49 - 54.
- [6] 王敏炜, 彭年才, 李凤仪. [J]. *现代化工*, 2002, 22(4): 18 - 21.
- [7] Ajayan P M, Stephan O, Colliex C, *et al.* [J]. *Science*, 1994, 265: 1212 - 1214.
- [8] De Heer W A, Bacsá W S, Chatelain A, *et al.* [J]. *Science*, 1995, 268: 845 - 846.
- [9] Lee C J, Son K H, Park J, *et al.* [J]. *Chem Phys Lett*, 2001, 338: 113 - 117.
- [10] Young Chul Choi, Dong Jae, Young Hee Lee, *et al.* [J]. *Synthetic Metal*, 2000, 108: 159 - 163.
- [11] Ho G W, Wee A Ts, Lin J, *et al.* [J]. *Thin Solid Films*, 2001, 388: 73 - 77.
- [12] Han J, Kim J, Yang M, *et al.* [J]. *Materials Science and Engineering C*, 2001, 16: 65 - 68.
- [13] Li W Z, Xie S S, Qian I. X, *et al.* [J]. *Science*, 1996, 274: 1701 - 1703.
- [14] 潘正伟, 常保和, 孙连峰, 等. [J]. *中国科学(A 辑)*, 1999, 29(8): 743 - 749.
- [15] Fan S S, Chapline M G, Granklin N R, *et al.* [J]. *Science*, 1999, 283: 512 - 514.
- [16] 徐东升, 郭国霖, 桂琳琳, 等. [J]. *中国科学(B 辑)*, 2000, 30(4): 289 - 293.
- [17] Xu Dong-sheng, Guo Guo-lin, Gui Lin-lin, *et al.* [J]. *Appl Phys Lett*, 1999, 75: 481.
- [18] 王振霖, 王太宏. [J]. *微电子技术*, 2001, 29(5): 17 - 20.
- [19] 苗丕峰. [J]. *四川工业学院学报*, 1996, 15(2): 46 - 50.
- [20] 王爱华, 管荻华, 周维亚, 等. [J]. *无机化学学报*, 2002, 18(5): 447 - 450.
- [21] Yuan Zhi-hao, Huang Hua, Liu Liang, *et al.* [J]. *Chemical Physics Letters*, 2001, 345: 39 - 43.
- [22] Sui Y C, González-León J A, Bermúdez A, *et al.* [J]. *Carbon*, 2001, 39: 1709 - 1715.
- [23] Sui Y C, Cui B Z, Guardiola R, *et al.* [J]. *Carbon*, 2002, 40: 1011 - 1016.
- [24] Patermarakis G, Moussoutzanis K, Chandrino S J. [J]. *Appl Cat A: Gen*, 1999, 180(1 - 2): 345 - 358.
- [25] 李梦軻. [J]. *西北师范大学学报(自然科学版)*, 2000, 36(1): 27 - 30.
- [26] Zhang X Y, Zhang L D, Li G H, *et al.* [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2001, 308: 9 - 12.
- [27] Hornyak G L, Dillon A C, Parilla P A, *et al.* [J]. *Nanostructured Materials*, 1999, 12: 83 - 88.
- [28] Zhang X Y, Zhang L D, Zhong M J, *et al.* [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2001, 223: 306 - 310.
- [29] Kaatz F H, Siegal M P, Overmyer D L, *et al.* [J]. *Materials Science and Engineering C*, 2003, 23: 141 - 146.
- [30] Yang Y, Hu Z, Wu Q, *et al.* [J]. *Chemical Physics Letters*, 2003, 373: 580 - 585. ■

## QFJ 纤维超细剪磨机由浙江丰利研制成功

一种高性能、适应性广的新一代高速旋转剪切式超细粉碎设备——QFJ 纤维超细剪磨机(又名 CXJ 超细纤维粉碎机)由浙江丰利粉碎设备有限公司研发成功,并于日前通过浙江省新产品技术鉴定。

浙江丰利公司在引进德国 HOBBER 超微粉体先进技术的基础上,采用轮流单角剪切的粉碎原理,有效解决了纤维性物料批量化超细粉碎的难题,其中精制棉的粉碎细度可达 80 目以上(97%通过率),单位能耗仅为国内其他机型的 70%左右。

该机结构新颖,转子上分布有若干把动刀,静刀床上有若干把定刀,动刀和定刀成一剪切角,其间隙按需可调,最小可调至 0.5 mm;采用高速粉碎设计,理论粉碎能力可达 10 万刀/min 以上;动、定刀采用强度高、抗冲击性好的特种合金耐磨材料,刀具使用寿命长且可多次修磨;运用计算机辅助设计的箱体具有腔内气流通畅、出料流畅、噪音小等特点,减少了细粉物料的粘壁现象;物料的粉碎是在常温下进行的,通过高速旋转产生的强大气流可适时带走粉碎时产生的热量,确保粉碎温升低;操作程序安全可靠,维护保养、物料清理简单、快捷、方便。

以 QFJ 纤维超细剪磨机为主机和其他配套附机组成的纤维超细粉碎成套设备,是在常温下粉碎制取超细纤维性物料的全套工艺流程设备,可广泛适用于化工、塑料、橡胶、造纸等行业:干法超细粉碎绒状、絮状棉纤维,纤维素醚类产品以及薄膜类产品(如:精制棉、棉麻;光纤、泡沫;橡胶、塑料薄膜、胶片等)等物料。单机产量可达 500 kg/h 以上,粉碎细度为 20 ~ 325 目(可调整粉碎间隙来调节粉碎细度)。(吴宏富)