

# 碳纳米管膜的高温纯化研究

李恒江<sup>1</sup>, 虞凯泓<sup>2</sup>

(1. 宁波涵洋纺织科技有限公司, 浙江 宁波 315000; 2. 嘉兴纳科新材料有限公司, 浙江 嘉兴 314000)

**摘要:** 为了获得纯度更高的碳纳米管膜, 保证材料发热稳定性, 需要对通过化学气相沉积法得到的碳纳米管膜进行二次纯化. 通过使用高温纯化炉, 在真空状态下, 从 1 700 ℃ 到 3 200 ℃ 分 7 挡温度对碳纳米管进行纯化, 并对其含碳量和方块电阻进行比较. 结果表明, 高温纯化后的碳纳米管膜含碳量从 95.0% 提高到 99.9%, 解决了含碳量低的问题. 同时, 在高温纯化中发现碳纳米管膜方块电阻从纯化前 3 Ω 降低到 0.5 Ω, 方块电阻的降低对碳纳米管膜具有十分重要的意义, 同样对碳纳米管膜后续产品的开发也有重要作用.

**关键词:** 碳纳米管膜含碳量; 高温纯化; 纯化温度; 纯化时间; 方块电阻变化

**中图分类号:** TB321

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1001-5132 (2021) 04-0093-04

碳纳米管外形是同轴圆管的纳米级石墨晶体. 在碳纳米管中, 每个碳原子通过  $sp^2$  杂化与周围 3 个碳原子完全键合, 呈现六边形排列编制<sup>[1]</sup>. 但是碳纳米管的实际结构比理想模型要复杂得多, 在六边形形成过程中还会出现五边形和七边形<sup>[1]</sup>, 所以碳纳米管并不总是笔直的. 多层碳纳米管的层与层之间保持大约 0.34 nm 的距离, 直径一般在 2~20 nm, 长度可达数微米, 根据纳米碳管中碳原子层数的不同, 可将其分为两类——单层壁管和多层壁管. 碳纳米管的石墨结构使得它具有很多优异的特性.

碳纳米管中的碳原子化学键间的  $120^\circ$  夹角(键角)符合杂化成键( $sp^2$  杂化)的最佳角度, 因而微观结构上具有很强稳定性, 使得碳纳米管具有高模量和高强度, 测试发现碳纳米管的抗拉强度有 50~200 GPa, 因此碳纳米管具有良好的力学性能<sup>[2]</sup>. 碳纳米管的碳原子最外层是 4 个电子, 当每个碳原子提供 1 个电子与另外 3 个碳原子成键之后, 剩下的 1 个电子变为游离态, 脱离单个碳原子的束缚, 在结构内自由运动, 显示金属一般的导电性. 因此, 碳纳米管具备很好的电学性能<sup>[3]</sup>. 单层壁管和多层壁管的碳纳米管都具有很高长径比, 因而其长度方向上的热交换性能很高, 轴向热导率为 2 000~

3 000  $W \cdot mK^{-1}$ , 但垂直方向的热交换性能较低, 所以通过合适地排列碳纳米管能合成很高的各向异性热传导材料.

碳纳米管制备的方法有很多, 目前主要有催化化学气相沉积法(CCVD)、催化裂解法、石墨电弧法、激光烧蚀法、模板法等<sup>[4]</sup>. 在制备碳纳米管上, 相比于其他制备方法, 化学气相沉积法操作简易, 实验成本更低, 过程可控, 所以本次实验选择化学气相沉积法为理想的制备方法.

但是在这些制备方法的过程中, 通常产物都会伴随产生许多杂质, 比如石墨碎片、富勒烯、无定型碳、结晶石墨和金属催化剂等<sup>[5]</sup>. 因此, 提纯碳纳米管就显得尤为重要.

提纯碳纳米管的方法主要分为物理提纯和化学提纯, 比如空间排阻色谱法、离心法、氧化法、高温退火等<sup>[6]</sup>. 物理提纯是在不破坏碳纳米管的情况下将杂质分离的方法, 但提纯的碳纳米管纯度并不理想. 化学提纯则相反, 能够很大程度上提纯碳纳米管, 但有时碳纳米管的结构会被破坏.

从其他的高温纯化实验中发现, 碳纳米管大多是在  $10^{-3}$ ~ $10$  Pa 下高温(1 500~2 150 ℃)退火, 此方法下纯化后的碳纳米管纯度较高, 并且杂质被蒸发, 碳纳米管结构保持较为完好<sup>[6]</sup>. 但在实际应

用中, 我们发现在纯度和方块电阻方面还有进一步优化的空间.

本次实验中, 我们采用特有的超高温纯化设备, 设备较为特殊, 其在真空环境下, 最高温度可达  $3\,200\text{ }^{\circ}\text{C}$ . 通过实验发现, 最终的碳纳米管纯度和方块电阻得到了优化, 并接近极限值.

## 1 实验方法

### 1.1 基本原理

以化学气相沉积法<sup>[7]</sup>和层压法制成的碳纳米管膜在真空环境下, 通过  $\geq 1\,700\text{ }^{\circ}\text{C}$  高温, 进行二次纯化(图 1).

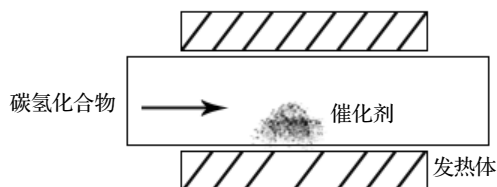


图 1 高温纯化与气相沉积炉示意图

#### 1.1.1 制备碳纳米管

碳纳米管的化学气相沉积法制备工艺主要是在高温条件下, 碳源气体在过渡金属纳米颗粒的催化作用下分解, 碳原子在催化剂粒子中熔解、饱和, 并析出碳, 形成了小管状的碳固体, 即碳纳米管. 如图 1 所示, 本实验制备碳纳米管碳源的烃类是乙炔, 以镍钼合金作为催化剂, 在  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  左右, 生长出纯度较高、尺寸分布较均匀的团簇状的碳纳米管.

#### 1.1.2 辊压、层压

通过将气相沉积制成的团簇状碳纳米管无序层先用压辊进行辊压, 再以特殊压板压合成膜.

从管式炉的石英炉体内取出团簇状态碳纳米管膜(厚  $3\sim 5\text{ cm}$ ), 然后铺张放置, 用直径  $10\text{ cm}$  的钢辊先在宽  $0.6\text{ m}$  金属平板上以  $3\,000\text{ N}$  压力进行辊压(图 2), 再在其上用  $500\text{ N}$  压力下平压成平均长  $1\text{ m}$ , 宽  $0.6\text{ m}$  的碳纳米管膜(图 3).

#### 1.1.3 纯化

平压成膜后, 用石墨辊卷绕成卷, 放入高温纯化炉内进行纯化(图 4). 进炉前, 碳纳米管膜一般卷成长  $1\text{ m}$ , 宽  $0.5\text{ m}$  的多张膜, 互相卷绕, 并且高温纯化后的管膜卷长与宽基本无变化.

高温纯化炉采用中频感应石墨发热体, 在真

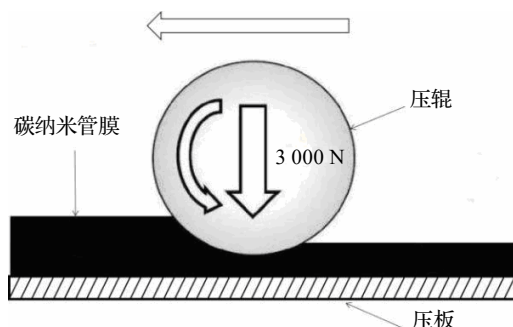


图 2 碳纳米管膜辊压工艺

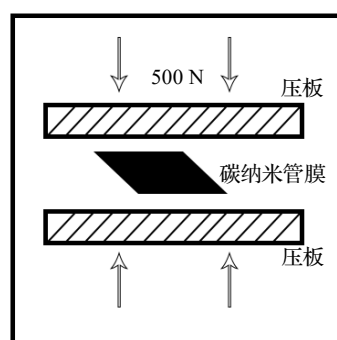


图 3 碳纳米管膜平压工艺

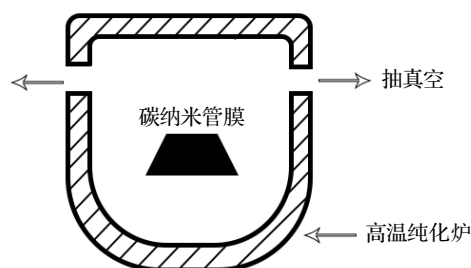


图 4 高温纯化炉示意图

表 1 高温纯化炉升温过程

| 稳定持续时间/min | 温度/ $^{\circ}\text{C}$ |
|------------|------------------------|
| 10         | 1 700                  |
| 15         | 1 800                  |
| 5          | 2 200                  |
| 5          | 2 400                  |
| 5          | 2 600                  |
| 5          | 2 800                  |
| 5          | 3 000                  |
| 5          | 3 200                  |

空状态下从  $1\,700\sim 3\,200\text{ }^{\circ}\text{C}$  分 7 挡升温(表 1), 对碳纳米管分别进行纯化. 每个升温 and 保温过程用时有所不同, 整个从室温升温加保温到  $3\,200\text{ }^{\circ}\text{C}$  过程持续时间  $16\text{ h}$ , 到  $3\,200\text{ }^{\circ}\text{C}$  后再降温  $38\text{ h}$  至室温, 然

后取出纯化后的碳纳米管膜, 测试其含碳量和方块电阻.

1.2 实验、测试设备与方法

1.2.1 实验设备

高温纯化与气相沉积炉(嘉兴纳科新材料有限公司), 型号: PVGC-3000.

沉积炉运行温度范围: 1 000~3 500 ℃, 属于可抽真空和惰性气体保护设备, 主要用于碳材料纯化及气相沉积使用. 并且具备在 1 700~3 200 ℃真空纯化的条件, 可除去碳元素以外的其他杂元素.

1.2.2 测试设备

X 射线能谱分析仪(中科院苏州纳米研究所), 型号: Inspect S.

X 射线能谱分析仪使用方式: X 射线射在样品表面, 鉴于不同元素反馈信号不同, 可利用此特性收集反馈信号, 用以判断元素的种类和含量. 其精度能达到 0.001, 属于精密的测量元素种类和含量的设备, 甚至能确定材料中的不同原子占比.

方阻仪(嘉兴纳科新材料有限公司), 型号: DMR-1C 型.

方阻仪使用方式: 仪器配有专用、带弹簧的四探针探头. 由于探针带弹簧, 使得测试时压力恒定, 接触可靠, 是一种专用于测量塑料薄膜金属镀层方块电阻的仪器, 精度能达到 0.001. 由于方块电阻与镀层厚度成反比, 因此也可以由方块电阻计算出镀层厚度.

2 实验结果

2.1 含碳量变化

由表2可见, 在经过 $\geq 1\,700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 高温纯化后, 碳纳米管的含碳量与温度成正比, 含碳量随着温度的攀升逐步提高, 直至  $3\,000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 后保持 99.9%. 实验稳定时间在  $1\,700\sim 1\,800\text{ }^{\circ}\text{C}$  间提高达到 15 min, 但在  $1\,800\sim 3\,200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 维持稳定时间均为 5 min.

由此实验可以发现, 在经过高温二次纯化后, 碳纳米管的含碳量从 95.0%提高到了 99.9%.

2.2 尺寸变化

对比纯化前后的碳纳米管膜主要技术参数(表3), 可以发现碳纳米管膜的尺寸略有收缩, 横向收缩 0.4%, 纵向收缩 0.5%. 碳纳米管膜的厚度也有收缩, 收缩率约为 2%.

表2 稳定持续时间、含碳量以及方块电阻变化

| 含碳量/% | 稳定持续时间/min | 温度/ $^{\circ}\text{C}$ | 方块电阻/ $\Omega$ |
|-------|------------|------------------------|----------------|
| 95.0  | 10         | 1 700                  | 1.800          |
| 97.0  | 15         | 1 800                  | 1.300          |
| 98.2  | 5          | 2 200                  | 1.000          |
| 98.8  | 5          | 2 400                  | 0.900          |
| 99.2  | 5          | 2 600                  | 0.800          |
| 99.8  | 5          | 2 800                  | 0.600          |
| 99.9  | 5          | 3 000                  | 0.500          |
| 99.9  | 5          | 3 200                  | 0.500          |

表3 纯化前后的碳纳米管膜主要技术参数

| 测试项目              | 纯化前规格   | 纯化后规格      |
|-------------------|---------|------------|
| 尺寸/ $\text{cm}^2$ | 10×30   | 9.96×29.95 |
| 厚度/mm             | 0.010 0 | 0.009 8    |
| 含碳量/%             | 93.0    | 99.9       |
| 单管壁层/层            | 7(平均)   | 7(平均)      |
| 方块电阻/ $\Omega$    | 3.000   | 0.500      |

2.3 方块电阻变化

从经过不同温度纯化处理的膜材料头尾部距边 10 cm 中间位置处各选取 3 个点, 在整张膜中间位置再选取 3 个点测试方块电阻, 得到电阻平均值. 方块电阻从纯化前的  $3\text{ }\Omega$  降低到纯化后的  $0.5\text{ }\Omega$ . 引起方块电阻变化原因主要是碳纳米管膜的含碳量. 如图 5 所示, 碳纳米管膜的方块电阻与其含碳量成反比, 随含碳量提高而逐渐降低, 回归方程为  $y = -0.3263x + 33.085$ ,  $R^2 = 0.9607$ .

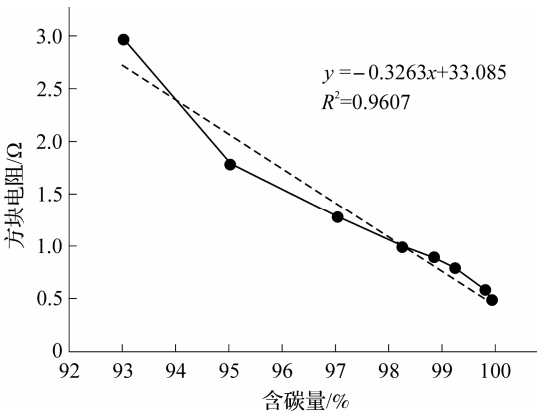


图5 方块电阻与含碳量关系示意图

3 结论

通过对化学气相沉积法制备的碳纳米管辊压、

层压、高温纯化,得到成品的碳纳米管膜。

本文对化学气相沉积法制备得到的碳纳米管在不同温度、不同持续时间进行纯化,对其含碳量和方块电阻进行比较,得到了纯化后含碳量 99.9% 的碳纳米管膜,成功解决了含碳量低的问题。并且发现碳纳米管的方块电阻随着含碳量的提高而逐渐降低,方块电阻从  $3\ \Omega$  降低到了  $0.5\ \Omega$ 。方块电阻的降低对碳纳米管膜的发热效率以及温度的稳定性具有重要意义,对以后碳纳米管膜的产品起到数据参考作用。

此外还发现真空环境下,高温纯化的碳纳米管纯度更高,且超过  $3\ 000\ ^\circ\text{C}$  后的碳纳米管纯度达到极限,温度再高,纯度也基本保持恒定不变。

#### 参考文献:

- [1] 魏任重. 碳纳米管制备方法的比较研究[D]. 南昌: 南昌大学, 2005.
- [2] 隋刚, 梁吉, 朱跃峰. 碳纳米管预处理方法对天然橡胶/纯化碳纳米管复合材料力学性能的影响[J]. 合成橡胶工业, 2004, 27(6):348-351.
- [3] 王东红, 闫丽丽, 王富强. 纯化碳纳米管/聚丙烯酸酯导电压敏胶的研究[J]. 现代化工, 2014, 34(7):81-84.
- [4] 唐文华, 邹洪涛, 张艾飞, 等. 碳纳米管纯化技术评价与研究进展[J]. 碳素, 2005(3):30-43.
- [5] 邹红玲, 杨延莲, 武斌, 等. CVD 法制备单壁碳纳米管的纯化与表征[J]. 物理化学学报, 2002, 18(5):409-413.
- [6] 宋维君, 张宁. 碳纳米管的纯化进展[J]. 广东化工, 2006, 33(1):50-53.
- [7] 王倩倩, 颜红侠, 李朋博, 等. 碳纳米管的纯化、性能及应用[J]. 化学工业与工程, 2010, 27(3):259-265.

## Purification process of carbon nanotubes membrane at high temperature

LI Hengjiang<sup>1</sup>, TUO Kaihong<sup>2</sup>

( 1.Ningbo How Young Textile Technology Co., Ltd., Ningbo 315000, China;

2.Jiaxing Naco New Material Co., Ltd., Jiaxing 314000, China )

**Abstract:** In order to obtain higher purity carbon nanotube membranes and ensure the thermal stability of materials, secondary purification of carbon nanotube membranes obtained by chemical vapor deposition is required. In this research work, carbon nanotubes are purified from  $1\ 700\ ^\circ\text{C}$  to  $3\ 200\ ^\circ\text{C}$  in vacuum using a high-temperature purification furnace, and their carbon content and square resistance are compared. The results show that the carbon content of the high temperature purified carbon nanotubes increases from 95.0% to 99.9%, which successfully tackles the problem of low carbon content. Meanwhile, also found is the high temperature purification of carbon nanotubes film sheet resistance shifting from  $3\ \Omega$  down to  $0.5\ \Omega$  before purification, during which process the low sheet resistance of carbon nanotube membrane heating efficiency and temperature stability is of great significance.

**Key words:** carbon content of carbon nanotube film; high-temperature purification; purification temperature; purification time; square resistance change

( 责任编辑 章践立 )