

不锈钢基底碳纳米管阵列制备及基底弯曲研究

孙成祥^{a,b}, 李阳^{a,b}, 陆明月^b

(南京航空航天大学 a. 机电学院; b. 江苏省仿生功能材料重点实验室, 江苏 南京 210016)

摘 要:通过化学气相沉积法在不锈钢基底上制备定向度良好的垂直定向碳纳米管阵列。研究中发现,在超薄柔性金属基底上制备碳纳米管阵列时,基底会随化学气相沉积过程发生弯曲变形。通过对比实验分析导致基底弯曲的原因,确定了变形与沉积的对应关系。采用预弯曲处理的方法克服了金属基底在制备碳管阵列时发生弯曲的问题。

关键词:垂直定向碳纳米管阵列;化学气相沉积;超薄不锈钢基底;基底弯曲

中图分类号:TB34 **文献标志码:**A **文章编号:**1671-5276(2020)06-0010-03

Research on Carbon Nanotube Arrays Grown on Stainless Steel Substrate and Substrate Bending

SUN Chengxiang^{a,b}, LI Yang^{a,b}, LU Mingyue^b

(a. College of Mechanical and Electrical Engineering; b. Jiangsu Key Laboratory of Bionic Functional Materials, Nanjing university of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China)

Abstract: In this paper, vertically aligned carbon nanotube arrays with good orientation is grown on a metal substrate by chemical vapor deposition. It is found that when carbon nanotube arrays is grown on an ultra-thin flexible metal substrate, the substrate bending deformation appears during chemical vapor deposition. The cause of the substrate bending is analyzed, and the corresponding relationship between bending and deposition is determined. In addition, the metal substrate bending appearing during the grown of carbon nanotube arrays is overcome by pre-bending treatment.

Keywords: vertically aligned carbon nanotube arrays; chemical vapor deposition; stainless steel substrate; substrate bending

0 引言

碳纳米管因其具有优异的力学性能、良好的导电、导热性能和化学稳定性,在电学、热力学、摩擦学等领域得到广泛的应用^[1-2]。垂直定向碳纳米管阵列是由碳纳米管在自组织生长过程中通过管间相互作用形成的垂直定向排列有序结构^[3],在结构敏感的应用中(例如场发射材料、热界面材料、黏附材料等)具备独特优势^[4-6]。

碳纳米管阵列通常是在硅基底上制备,硅基底能够使碳纳米管生长所需的纳米尺度催化剂颗粒保持稳定^[7]。然而,在面向电学、热界面材料应用时,硅基底上制备的碳纳米管阵列需要通过后处理转移至金属基底^[8],极易破坏碳纳米管阵列结构的完整性。因此,直接在导电金属基底上制备碳纳米管阵列,不仅避免了繁琐的后处理工艺,还能够保证完整的阵列结构,有利于充分发挥其优异的性能。例如 LI Detian 等人在不锈钢基底上制备碳纳米管阵列,并证实其具有良好的场发射性能^[9]。不锈钢基底含有铁、铬、镍等元素,自身可同时作为碳纳米管生长所需的催化层和支撑层^[10],但原始的不锈钢基材表面存在富铬钝化层,因此很难实现直接在基底表面进行垂直定向排列碳纳米管阵列

的制备。为了提高在不锈钢基底上制备碳纳米管阵列的质量和效率,现有研究提出了多种策略对原始不锈钢基底进行预处理,例如酸蚀刻、等离子轰击等手段^[11-13]。

本文提出在不锈钢基底表面沉积额外金属催化层制备垂直定向碳纳米管阵列,并分析形貌和结构特点。在探索超薄不锈钢(厚度 ≤ 0.1 mm)基底碳纳米管阵列的制备工艺时发现,不锈钢基底发生弯曲变形,这一现象极大地限制了材料的实际应用。为解决这一问题,通过对比实验,分析化学气相沉积过程中导致基底发生变形的原因,并提出控制基底弯曲变形的有效方法,有效地抑制了超薄不锈钢基底在生长过程中的弯曲变形。

1 实验

1.1 碳纳米管阵列制备

通过化学气相沉积系统在超薄不锈钢 304 基底上制备垂直定向排列碳纳米管阵列。首先将厚 0.1 mm 的不锈钢薄片切分为 10×10 mm² 的方形小片作为生长基底,然后依次在丙酮、酒精、水溶液中分别超声清洗 20 min,干燥处理后利用磁控溅射技术在基底表面沉积金属催化层。将处理好的基底放入管式炉(OTF-1200X)中,通入氩气和

基金项目:国家自然科学基金项目(51705247);南京航空航天大学研究生创新基地开放基金项目(kfj20181501)

第一作者简介:孙成祥(1995—),男,江苏连云港人,硕士研究生,研究方向为碳纳米管阵列制备。

氢气作为保护气体和还原气体,升温至 750 ℃,然后通入乙烯作为碳源,在氩气、氢气和乙烯的氛围中沉积 60 min。在氩气氛围中降至室温后取出样品。

1.2 表征方法

通过场发射扫描电子显微镜(SEM, SIGMA 500)观察不锈钢基底上制备的碳纳米管阵列的表面和侧面形貌。将碳纳米管样品在酒精溶液中超声清洗 10 min 以均匀分散,然后将所得溶液滴在铜栅上热风干燥,再通过高分辨率透射电子显微镜(HRTEM, Tecnai G2 F20)观察单根碳纳米管的微观形貌和结构。借助激光共聚焦拉曼光谱仪(LABRAMHR)分析碳纳米管阵列的缺陷和石墨化程度。利用光学显微镜和游标卡尺对金属基底的变形情况进行观测以及定量分析。

2 结果与讨论

2.1 金属基底制备的碳纳米管阵列形貌

在化学气相沉积过程中,通过对生长时间、流量比例等工艺参数的调整,在超薄不锈钢基底上制备碳纳米管样品,如图 1 所示。图 1(a)和图 1(b)分别显示了在不锈钢基底上制备碳纳米管阵列前后的俯视图。经过化学气相沉积工艺,基底完全被黑色薄膜覆盖。



图 1 不锈钢基底上沉积碳纳米管阵列前后的俯视图

图 2 为不锈钢基底上覆盖的黑色薄膜的微观形貌。从顶端形貌图 2(a)可以看出,样品表面沉积了致密的碳纳米管,并且样品表面裂痕处可以看出碳纳米管为高度有序的排列结构。在侧面形貌图 2(b)和图 2(c)中可以看出,碳纳米管垂直于金属基底整齐排列,并且具有较高的定向度和密度。这可能归因于相邻碳纳米管之间的拥挤效应,从而限制了向其他方向的生长,保证了一致性^[14]。图 2(d)表明碳纳米管样品为多壁中空管状结构,而且碳纳米管管径较为均匀,管壁较为干净。

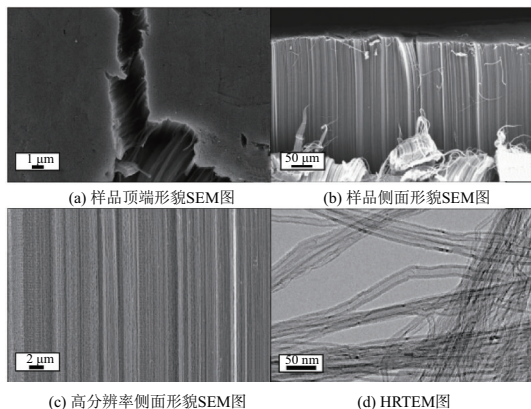


图 2 不锈钢基底表面制备的碳纳米管微观形貌

碳纳米管的拉曼光谱通常具有特征峰:1 350 cm^{-1} 处的 D 峰和 1 580 cm^{-1} 处的 G 峰,如图 3 所示。其中 D 峰为缺陷峰,来源于碳纳米管的结构缺陷和杂质;G 峰为石墨峰,表示碳纳米管的石墨化结晶程度。一般用 D 峰和 G 峰的强度比 I_D/I_G 来综合表征碳纳米管的无序程度和缺陷密集度。由图 3 中不锈钢基底上制备的碳纳米管阵列的拉曼光谱可知, I_D/I_G 强度比为 0.68,表明制备的碳纳米管阵列纯度较高,具有较好的结晶度。

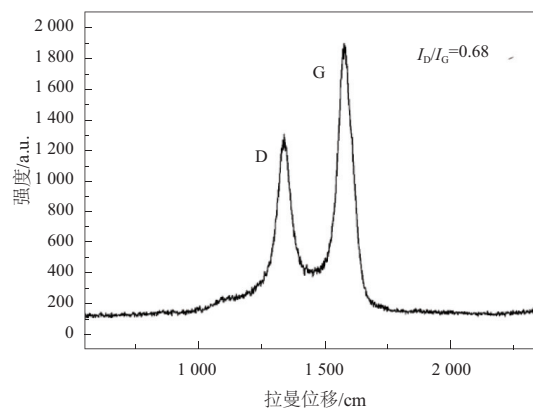


图 3 不锈钢基底表面制备的碳纳米管阵列的拉曼光谱

2.2 金属基底的变形原因分析

图 4(a)和图 4(b)分别为不锈钢基底上沉积碳纳米管阵列前后的光学图片(侧视图),可以看出沉积后基底发生了明显的弯曲。

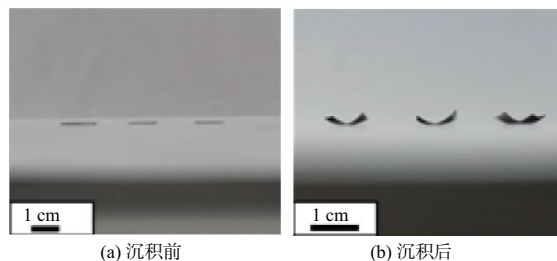


图 4 不锈钢基底沉积碳纳米管阵列前后的侧视图

考虑到化学气相沉积过程中高温环境以及多种气体氛围对不锈钢基底的影响,通过对比试验探究导致弯曲变形的原因,设计的系列对照实验组以及相应的实验结果如表 1 所示。首先针对高温因素,通过管式炉在大气氛围中对基底进行 750 ℃ 加热,结果发现并未出现弯曲现象,因此排除弯曲仅仅是高温环境所致。然后考虑气体氛围因素,引入不同的气体氛围,如表中对照组 1~组 4,发现并非是单纯的气氛因素导致变形。通过对照组 4 和组 5,发现即使在相同氛围中,如果温度达不到碳源裂解温度,也不会发生沉积现象,同时不会弯曲变形。通过对照组 5 和组 6,发现在满足碳源裂解条件时,会导致碳纳米管的沉积,并导致基底发生弯曲变形。综上所述,不锈钢基底的弯曲与沉积现象同步出现,而且是沉积导致了弯曲的出现,进一步判断出弯曲是由于碳在基底表面溶解以及高温下分层结构的热致收缩。

表1 金属基底弯曲对照实验

对照组	实验条件	变形结果	沉积结果
1	大气氛围(750 ℃)	×	×
2	Ar 氛围(750 ℃)	×	×
3	Ar-H ₂ 氛围(750 ℃)	×	×
4	Ar-H ₂ -C ₂ H ₄ 氛围(600 ℃)	×	×
5	Ar-H ₂ -C ₂ H ₄ 氛围(750 ℃)	✓	✓
6	Ar-C ₂ H ₄ 氛围(750 ℃)	✓	✓

注:表中“×”表示未发生,“✓”表示已发生。

2.3 通过预处理抑制金属基底弯曲

在分析不锈钢基底在生长过程中弯曲变形的原因后,考虑通过调整生长基底的形状以及参数来抑制弯曲。为了对比相同尺寸规格的不锈钢基底弯曲变形的程度,使用游标卡尺测量弯曲基底的高低差 d ,以此为弯曲指标对基底弯曲变形进行量化(图5(a))。

沉积过程所致的基底弯曲,方向一致为凹形,基于此提出在沉积前对金属基底进行预弯曲处理。原理如图5(b)所示,利用外力使平整基底弯曲,方向与沉积导致的弯曲方向相反,通过设计适当的预弯曲数值,以期在沉积后获得较为平整的样品。

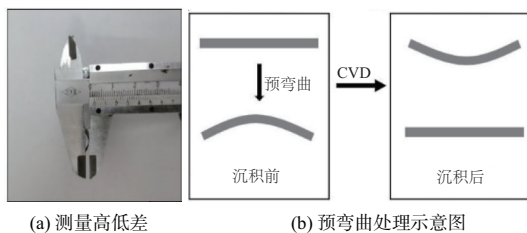


图5 基底弯曲程度量化与预弯曲处理

设计系列预弯曲值,具体参数以及实验结果如表2所示,其中负值表示基底发生凹形弯曲,正值表示基底发生凸形弯曲。对系列预弯曲处理后的基底进行沉积实验,结果显示,当对金属基底样品施加高低差约为1 mm的预弯曲时,在生长后可以得到基底较为平整的样品。

表2 预弯曲处理的基底在沉积前后高低差 d 的变化 单位:mm

	0.00	0.50	1.00	1.50	2.00	2.50
沉积前 d	0.00	0.50	1.00	1.50	2.00	2.50
沉积后 d	-1.60	-0.96	0.12	0.80	1.20	1.73

3 结语

本文通过化学气相沉积法在超薄不锈钢基底上制备碳纳米管阵列,获得定向度良好、高度致密的碳纳米管阵列,针对实验中发现的基底弯曲现象进行原因分析并提出解决方案。结果表明,化学气相沉积过程中单一的高温环境或者气体氛围并不会导致基底变形,发生弯曲变形是由表面沉积碳纳米管引起。基于对变形特性的考虑,提出对基底预弯曲处理,从而使不锈钢基底在碳纳米管阵列制备

过程中发生弯曲变形的问题得到解决。该实验有助于促进碳纳米管在柔性金属基底上沉积的研究,提出的解决方法将推动超薄金属基底上制备碳纳米管阵列在电学、热学等领域的应用。

参考文献:

- [1] MICHAEL F L De Volder, TAWFICK Sameh H, BAUGHMAN Ray H, et al. Carbon nanotubes: present and future commercial applications[J]. Science, 2013, 339: 535-539.
- [2] 支马楠,杨晓翔,何旭川. 氧化石墨烯/碳纳米管复合薄膜制备及表征[J]. 机械制造与自动化, 2019, 48(3): 9-11.
- [3] MESHOT Eric R, ZWISSLER Darwin W, BUI Ngoc, et al. Quantifying the hierarchical order in self aligned carbon nanotubes from atomic to micrometer scale[J]. ACS Nano, 2017, 11(6): 5405-5416.
- [4] QU Liangti, DAI Liming, STONE Morley, et al. Carbon nanotube arrays with strong shear binding-on and easy normal lifting-off[J]. Science, 2008, 322: 238-242.
- [5] PING Linquan, HOU Pengxiang, LIU Chang, et al. Vertically aligned carbon nanotube arrays as a thermal interface material[J]. APL Materials, 2019, 7(2): 20902-20910.
- [6] TAKAYUKI Watanabe, KIMURA Hiroe, HANO Shigeki, et al. Examining the structural contribution to the electrical character of single wall carbon nanotube forest by a height dependent study[J]. Carbon, 2016, 108: 106-111.
- [7] JAN Prasek, DRBOHLAVOVA Jana, CHOMOUCKA Jana, et al. Methods for carbon nanotubes synthesis: review[J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 40(21): 15872-15884.
- [8] YANG Li, ZHANG Hao, YAO Yagang, et al. Transfer of vertically aligned carbon nanotube arrays onto flexible substrates for gecko-inspired dry adhesive application[J]. RSC Advances, 2015, 58(5): 46749-46759.
- [9] LI Detian, CHENG Yongjun, WANG Yongjun, et al. Improved field emission properties of carbon nanotubes grown on stainless steel substrate and its application in ionization gauge[J]. Applied Surface Science, 2016, 365: 10-18.
- [10] PATTINSON Sebastian W, VISWANATH Balakrishnan, ZAKHAROV Dmitri N, et al. Mechanism and enhanced yield of carbon nanotube growth on stainless steel by oxygen-induced surface reconstruction[J]. Chemistry of Materials, 2015, 27(3): 932-937.
- [11] CHARAN Masarapu, WEI Bingqing. Direct growth of aligned multiwalled carbon nanotubes on treated stainless steel substrates[J]. Langmuir, 2007, 23(17): 9046-9049.
- [12] SHIN Eui Chul, JEONG Goo Hwan. Highly efficient carbon nanotube growth on plasma pretreated stainless steel substrates[J]. Thin Solid Films, 2012, 521: 102-106.
- [13] ELEFThERIA Roumeli, DIAMANTOPOULOU Marianna, MARC Serra Garcia, et al. Characterization of vertically aligned carbon nanotube forests grown on stainless steel surfaces[J]. Nanomaterials, 2019, 9(3): 444.
- [14] XU Ming, FUTABA Don N, YUMURA Motoo, et al. Alignment control of carbon nanotube forest from random to nearly perfectly aligned by utilizing the crowding effect[J]. ACS Nano, 2012, 6(7): 5837-5844.

收稿日期:2019-11-11