

• 研究简报 •

## 利用 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/DR 膜作为催化剂前体在硅片上生长多壁碳纳米管

张智锋 许军舰 杨朝晖 张岩 朱素冰 李彦 曹维孝\*  
(北京大学化学与分子工程学院 北京 100871)

**摘要** Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米粒子与正离子性的重氮树脂在硅基底的表面形成稳定自组装膜, 还原后可通过化学气相沉积(CVD)法在硅基底的表面生长多壁碳纳米管. 以聚丙烯酸包裹 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米颗粒能够有效地防止纳米粒子的团聚, 并提高组装效率, 得到均匀的纳米粒子自组装膜, 从而获得在硅基底上均匀分布的多壁碳纳米管.

**关键词** 多壁碳纳米管; Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米粒子; 重氮树脂; 聚丙烯酸

## Growth of Multi-walled Carbon Nanotubes on Si Substrate with Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/DR Film as Catalyst Precursors

ZHANG, Zhi-Feng XU, Jun-Jian YANG, Zhao-Hui ZHANG, Yan  
ZHU, Su-Bing LI, Yan CAO, Wei-Xiao\*  
(College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871)

**Abstract** Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles produce stable self-assembly film with cationic diazo resin (DR) on silicon surface, after reduction of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> the multi-walled carbon nanotubes (MWNTs) were grown on the silicon substrate via chemical vapor deposition (CVD) method. The Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles capped with polyacrylic acid (PAA) can avoid the aggregation of the nanoparticles effectively as well as improving the efficiency of the self-assembly. As a result the thin films with evenly distributed Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles and the nanotubes uniformly distributed on Si substrate were obtained.

**Keywords** multi-walled carbon nanotube; Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticle; diazo resin; polyacrylic acid

碳纳米管是石墨烯碳层无缝中空的管体, 它的直径很小, 一般是几至几十纳米, 长度可达毫米甚至厘米级, 是一种准一维纳米材料. 石墨平面的烯碳键强度非常大, 理论预测是钢的百倍, 并有很好的柔韧性, 所以碳纳米管又可视为是一种超级纤维. 碳纳米管的这一特点, 已被研究用作为高级复合材料的增强体, 如用多壁碳纳米管增强环氧树脂<sup>[1]</sup>、聚苯乙烯<sup>[2]</sup>、聚丙烯<sup>[3]</sup>、高密度聚乙烯<sup>[4]</sup>、聚酰亚胺<sup>[5]</sup>等. 一般来说, 加 0.5~5 wt% 碳纳米管, 就有明显的增强效应, 如可使环氧树脂的杨氏模量和曲伏强度(yield strength)分别增加 2~4 倍. 对其它聚合体材料, 效应类似. 碳纳米管具有良好的传感性能, 被用于多种类型传感器的开发研究, 如用多壁碳纳

米管制备的质量传感器<sup>[6]</sup>、气体传感器<sup>[7]</sup>、葡萄糖传感器<sup>[8]</sup>等. 此外, 碳纳米管具有独特的电学性质, 有望在纳米电子器件等方面获得应用<sup>[9,10]</sup>.

制备碳纳米管的方法很多, 最常用的有电弧法、激光法、化学气相沉积法(CVD)等. 其中, CVD 法因不需要昂贵的设备和易于放大到工业规模, 以及具备比较高的可控性而倍受关注<sup>[11,12]</sup>. 以 CVD 法在硅片或其它基片上直接生长碳纳米管, 对构筑由碳纳米管组成的传感器及电子器件等有重要意义. 由 CVD 法在基片上制备碳纳米管的关键问题之一是如何使催化剂(通常是 Fe 等过渡金属)均匀分布在基片上<sup>[11]</sup>. 但由于纳米粒子通常具有自团聚的现象, 要做到均匀分布很困难. 本研究

\* E-mail: wxcao@pku.edu.cn

Received October 30, 2004; revised May 8, 2005; accepted September 22, 2005.

国家自然科学基金(Nos. 90406018, 20228101)资助项目.

是将催化剂前体  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  作为一个组分, 与正离子性的重氮树脂形成稳定的自组装膜, 以减少  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的团聚. 再由  $\text{H}_2$  气将  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  还原成 Fe, 然后用 CVD 法在基片上生长多壁碳纳米管. 用这种方法制备多壁碳纳米管, 还未见有文献报道.

## 1 实验部分

### 1.1 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米颗粒的制备<sup>[13]</sup>

快速机械搅拌下, 将 500 mL  $0.7 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{NH}_4\text{OH}$  溶液加入含有 40 mL  $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{FeCl}_3$  和 10 mL  $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{FeCl}_2$  ( $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{HCl}$ ) 的混合溶液中, 形成黑色的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  水分散液, 继续搅拌 30 min. 用磁铁吸附的方法, 使分散液分层. 用滴管吸去上层的大部分清液, 离心后得黑色的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  固体. 将其分散在 100 mL 水中, 在剧烈的搅拌下, 分三次加入总量为 45.55 g 质量浓度为 10% 的  $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{OH}$  水溶液, 得到稳定的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  水分散液. 经 TEM 测定, 平均粒径为 11 nm. 重氮树脂(DR)按文献[14]制备,  $M_n$  约  $1.5 \times 10^3 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

### 1.2 重氮树脂- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 自组装膜

作为基片的硅片(或石英片), 先在 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$  与  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (体积比为 3:7) 的混合液中煮沸 30 min, 以形成亲水表面. 将上述处理过的基片, 交替浸到重氮树脂(DR)溶液( $1 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ )和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子的水分散液( $1 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ ,  $\text{pH}=9$ )各 5 min, 每吸附一层后, 用去离子水充分洗涤 3 min, 并用凉风吹干. 重复上述操作  $n$  遍, 在基片两面各形成了  $(\text{DR}/\text{Fe}_3\text{O}_4)_n$  多层膜.

### 1.3 通过 $\text{DR}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 自组装膜, 在 Si 上生长碳纳米管

将带有  $\text{DR}/\text{Fe}_3\text{O}_4$  自组装膜的硅片置于瓷盘中, 将瓷盘置于管式反应炉内的石英管中央, 在  $200 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  的 Ar 气氛下, 升温至反应温度  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  并恒定. 先用  $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  的  $\text{H}_2$  还原 5 min, 再通入  $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  的  $\text{C}_2\text{H}_2$  反应, 5 min 后, 停止通  $\text{H}_2$  和  $\text{C}_2\text{H}_2$ , 并停止加热, 最后在  $200 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  的 Ar 保护下, 冷却至  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  以下后, 取出硅片.

## 2 结果与讨论

图 1 给出不同层数  $\text{DR}/\text{Fe}_3\text{O}_4$  组装膜的紫外-可见光谱(岛津-2100, 日本).  $386 \text{ nm}$  处为 DR 重氮基 ( $\text{N}_2^+$ ) 的吸收峰, 插图表示其吸光度与组装层数呈线性关系, 表明每个组装循环, 组装的 DR 量是相等的, 从而也可以推理, 组装上的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  大致也是相等的.

图 2 是从  $\text{DR}/\text{Fe}_3\text{O}_4$  组装膜(4 组装层)制备的多壁碳纳米管的 SEM 照片. 纳米管生长很好, 但其分布仍不是

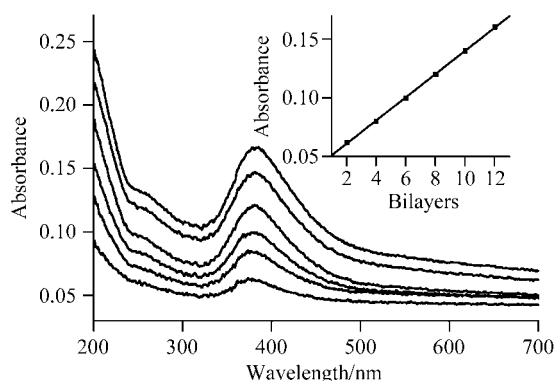


图 1 不同层数(从下至上: 2, 4, 6, 8, 10, 12)  $\text{DR}/\text{Fe}_3\text{O}_4$  自组装膜的 UV-vis 光谱. 插图表示  $386 \text{ nm}$  吸光度与层数的线性关系  
Figure 1 The UV-vis absorption spectra of  $\text{DR}/\text{Fe}_3\text{O}_4$  films with different bilayers (bottom to top: 2, 4, 6, 8, 10, 12). Inset plot show the linear relationship between the absorbance at  $386 \text{ nm}$  and the bilayers

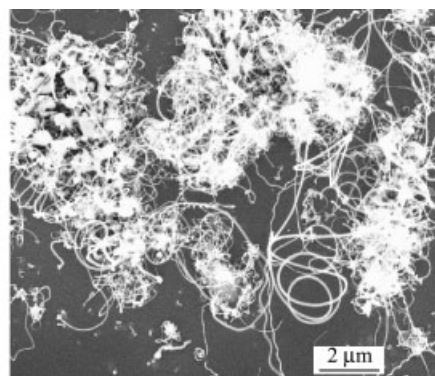


图 2 从  $(\text{DR}/\text{Fe}_3\text{O}_4)_4$  膜在硅片上制备的多壁碳纳米管的 SEM 照片

Figure 2 SEM image of MWNTs grown on Si substrate using  $(\text{DR}/\text{Fe}_3\text{O}_4)_4$  as a mediate film

很均匀. 组装层以 4 层比较合适, 小于 4 层, 碳纳米管的密度较小, 4 层以上时, 随层数增加时, 纳米管生长未见有明显变化.

从  $(\text{DR}/\text{Fe}_3\text{O}_4)_4$  膜制备的碳纳米管样品的 Raman 光谱(图 3)可清楚地看到多壁碳纳米管的特征谱带, 即位于  $1600 \text{ cm}^{-1}$  附近的有序石墨结构峰, 以及位于  $1330 \text{ cm}^{-1}$  附近的代表无序碳结构的峰, 证明在基片上生成了多壁碳纳米管. 其它组装膜上生成的碳纳米管样品的 Raman 光谱与此类似.

以  $\text{DR}/\text{Fe}_3\text{O}_4$  膜为催化剂中介膜制备多壁碳纳米管, 主要的一个问题是纳米管在基片上的分布很不均匀, 这主要是由于  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒在基片上的不均匀分布造成的.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粒子在溶液中的团聚可造成其在基片上不均匀分布. 此外由于  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒表面所带的负电荷较少, 其与带正电荷的表面(组装膜的 DR 层)相互作用不够强, 导致  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒不能有效地组装也是一个原因. 如果将  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒用带负电荷的高分子包裹起

来, 再与 DR 组装, 就可避免  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒的团聚并提高组装效率, 就能制出  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  均匀分布的基片.

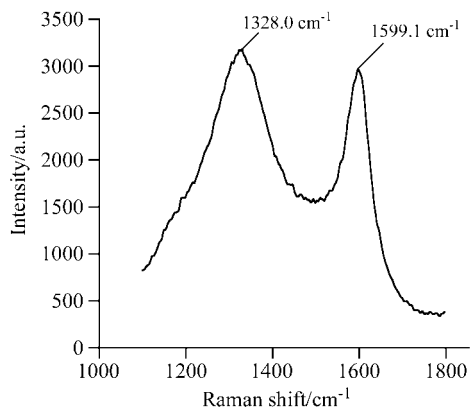


图 3 从  $(\text{DR}/\text{Fe}_3\text{O}_4)_4$  膜制备的碳纳米管的 Raman 光谱

Figure 3 Raman spectrum of the carbon nanotube using  $(\text{DR}/\text{Fe}_3\text{O}_4)_4$  as the mediate film

聚丙烯酸包裹  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的纳米颗粒已有文献报道<sup>[15]</sup>, 我们将聚丙烯酸包裹的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒与 DR 组装, 这种组装膜在选择性曝光下能形成分布均匀的图像(图 4). 暗区域是显影后留下的含有  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒的膜, 亮区域是显影后露出的基片(硅片)表面, 从而表明  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒在整个基片上均匀分布.

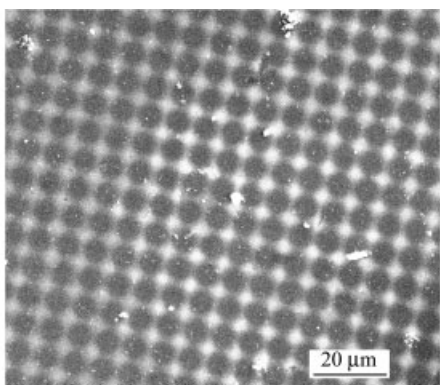


图 4  $(\text{DR}/\text{PAA})_3/(\text{DR})_3/(\text{PAA-capped Fe}_3\text{O}_4)_3$  膜的图像(亮区圆点的直径: 约  $4 \mu\text{m}$ )

Figure 4 Pattern formed from  $(\text{DR}/\text{PAA})_3/(\text{DR})_3/(\text{PAA-capped Fe}_3\text{O}_4)_3$  film (diameter of the bright circle:  $\sim 4 \mu\text{m}$ )

我们将上述组装膜用于碳纳米管生长, 分布不均匀的问题明显得到改善. 图 5 是用这种组装膜制得的多壁碳纳米管的 SEM 照片.

从图上可以看出, 碳纳米管的分布比较均匀, 而且整个基片上的分布基本上都是如此. 可见, 用聚丙烯酸包裹  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒对防止颗粒团聚并获得  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  均匀分布的组装膜是很有效的.

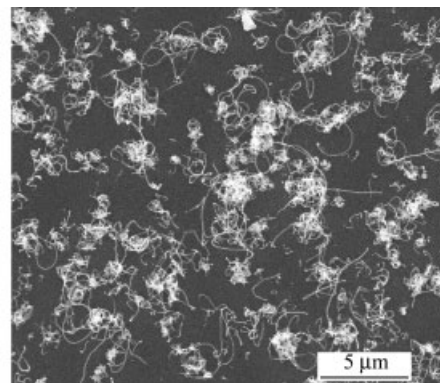


图 5 从  $(\text{DR})_3/(\text{PAA-capped Fe}_3\text{O}_4)_3$  膜上生长的多壁碳纳米管的 SEM 照片

Figure 5 SEM image of MWNTs grown on Si substrate using  $(\text{DR})_3/(\text{PAA-capped Fe}_3\text{O}_4)_3$  as the mediate film

### 3 结论

利用  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子表面所带负电荷与带正电荷的重氮树脂通过静电相互作用, 在硅基底上获得了稳定的含  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子的自组装膜. 将  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  还原后作为催化剂, 以乙炔为碳源, 通过化学气相沉积法在硅表面上得到了多壁碳纳米管. 聚丙烯酸包裹  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒能有效地防止纳米粒子的团聚并提高组装效率, 有效地改善了多壁碳纳米管在硅基底上分布不均匀的问题. 用 CVD 法制备碳纳米管时, 将  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  尤其是包裹了聚丙烯酸的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒与重氮树脂形成的自组装膜作为催化剂前体, 是在基片表面均匀生长碳纳米管的一种新方法.

### References

- Allaoui, A.; Bai, S.; Chen, H. M.; Bai, J. B. *Compos. Sci. Technol.* **2002**, 62, 1993.
- (a) Thostenson, E. T.; Chou, T. W. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2002**, 35, L77.  
(b) Watts, P. C. P.; Ponnampalam, D. R.; Hsu, W. K.; Barnes, A.; Chamber, B. *Chem. Phys. Lett.* **2003**, 378, 609.
- Kashiwagi, T.; Grulke, E.; Hiding, J.; Groth, K.; Harris, R.; Butler, K.; Shields, J.; Kharchenko, S.; Douglas, J. *Polymer* **2004**, 45, 4227.
- (a) Zou, Y. B.; Feng, Y. C.; Wang, L.; Liu, X. B. *Carbon* **2004**, 42, 271.  
(b) Tang, W. X.; Santare, M. H.; Advani, S. G. *Carbon* **2003**, 41, 2779.
- Ogasawara, T.; Ishida, Y.; Ishikawa, T.; Yokota, R. *Composites, Part A* **2004**, 35, 67.
- Mateiu, R.; Davis, Z. J.; Madsen, D. N.; Molhave, K.; Bolgild, P.; Rasmussen, A. M.; Broesen, M.; Jacobsen, C. J. H.; Boisen, A. *Microelectron. Eng.* **2004**, 73~74, 670.

- 7 (a) Jang, Y. T.; Moon, S. I.; Ahn, J. H.; Lee, Y. H.; Ju, B. K. *Sens. Actuators G* **2004**, *99*, 118.  
(b) Wang, S. G.; Zhang, Q.; Yang, D. J.; Sellin, P. J.; Zhong, G. F. *Diamond Relat. Mater.* **2004**, *13*, 1327.
- 8 (a) Ye, J. S.; Wen, Y.; Zhang, W. D.; Gan, L. M.; Xu, G. Q.; Sheu, F. S. *Electrochem. Commun.* **2004**, *6*, 66.  
(b) Wang, S. G.; Zhang, Q.; Wang, R. L.; Yoon, S. F. *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **2003**, *311*, 572.
- 9 Javey, A.; Guo, J.; Wang, Q.; Lundstrom, M.; Dai, H. J. *Nature* **2003**, *424*(6949), 654.
- 10 Rueckes, T.; Kim, K.; Joselevich, E.; Tseng, G. Y.; Cheung, C. L.; Lieber, C. M. *Science* **2000**, *289*(5476), 94.
- 11 An, L.; Liu, J.; Owens, J. M.; McNeil, L. E.; Liu, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13688.
- 12 Tang, D. S.; Xie, S. S.; Pan, Z. W.; Sun, L. F.; Liu, Z. Q.; Zou, X. P.; Li, Y. B.; Ci, W.; Liu, L. J.; Zou, B. S.; Zhou, W. Y. *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *362*, 285.
- 13 Massart, R. *IEEE Trans. Magn.* **1981**, *MAG-17*, 1247.
- 14 Cao, S.; Zhao, C.; Cao, W. X. *Polym. Int.* **1998**, *45*, 142.
- 15 Zhang, H.; Wang, R.; Zhang, G.; Yang, B. *Thin Solid Films* **2003**, *429*, 167.

(A0410302 ZHAO, C. H.; ZHENG, G. C.)