

球磨方式对多壁碳纳米管形貌和结构的影响

孟振强, 刘如铁, 熊拥军, 赵福安, 李溪滨

(中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083)

摘 要: 对多壁碳纳米管(MWNTs)分别进行干式球磨和湿式球磨, 采用 TEM、XRD、XPS 和 Raman 光谱等方法分析球磨对 MWNTs 形貌和结构的影响。结果表明: MWNTs 在磨球的冲击作用下产生弯曲、扭结, 形成结构缺陷; MWNTs 容易在缺陷处断裂, 产生大量敞开的断口, 这些断口形态可发生转化; 与干式球磨比较, 湿式球磨后 MWNTs 的长度较平均, 多数端部处于敞开状态, 且其结构的损坏程度较小; MWNTs 的分散状态及其断口结构的稳定性是影响球磨效果的重要因素。

关键词: 碳纳米管; 球磨; 分散; 悬键

中图分类号: TQ127.1

文献标志码: A

Effect of ball milling on morphology and structure of multi-walled carbon nanotubes

MENG Zhen-qiang, LIU Ru-tie, XIONG Yong-jun, ZHAO Fu-an, LI Xi-bin

(State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The multi-walled carbon nanotubes (MWNTs) were treated by dry ball milling and wet ball milling, respectively. The morphological and structural characteristics of MWNTs were investigated using TEM, XRD, XPS and Raman spectrum. The results show that the fracture of MWNTs occurs easily at the sites of structural defects, such as bends and kinks, which fractures easily at defect. The new tips generated from fracture of MWNTs are mainly open and their morphologies may transform due to metastable structure. Compared with the dry-milled MWNTs, the wet-milled MWNTs seem to be more uniform in length, with more open tips and lower degree of structural collapse. The improved characteristics of the wet-milled MWNTs may be attributed to the effects of the milling media on both the dispersion of MWNTs and the morphological evolution of new tips.

Key words: carbon nanotubes; ball milling; dispersion; dangling bonds

自 1991 年被 IJIMA 发现^[1]以来,碳纳米管(CNTs)凭借特殊的结构和性能已经引起了人们的广泛关注。CNTs 是由碳原子形成的石墨烯卷成的无缝、中空的管体, 理论预测和实验研究表明 CNTs 具有优异的光学、电学和力学性能^[2-4], 因而迅速成为物理、化学和材料科学等领域的研究热点。然而, 作为典型的一维纳米材料, CNTs 在范德华力和缠绕作用的共同影响下, 容易形成多级团聚体。此外, CNTs 端部处于闭合状态, 难与其他材料润湿, 这些使 CNTs 的分散性

和化学活性较差, 成为 CNTs 在许多领域应用面临的主要障碍之一^[5]。

研究人员主要采用化学方法来改善 CNTs 的分散性和表面活性, 如通过氧化法切割 CNTs^[6], 或通过引入活性基团实现对 CNTs 的表面修饰^[7]。对 CNTs 改性的另一途径(机械球磨法)不太受重视。球磨具有工艺简单、容易规模化操作等特点, 不仅能够有效切割 CNTs, 而且可打开 CNTs 的端部, 已逐渐引起材料工作者的注意。早期的研究将 CNTs 单独或与其他粉末

混合在一起干式球磨, 如 GAO 等^[8]在对 CNTs 干式球磨后, CNTs 的长度大幅降低, 且其储锂能力得到明显提高; CHEN 等^[9]使用丙烯酸树脂(PMMA)与 CNTs 混合球磨, 发现球磨后 CNTs 能够均匀分散于二氯甲烷。近期的研究尝试对 CNTs 进行湿式球磨, 如 CHEN 和 XIE^[10]以乙醇和 KOH 为球磨介质对 CNTs 进行湿式球磨, 实现了一OH 基团对 CNTs 的化学修饰, 并且得到的 CNTs 在不加分散剂的条件下可溶于水。这些研究结果显示 CNTs 的球磨改性具有重要的现实意义, 但不同的球磨方法取得的效果存在差异。性能的变化源于微观结构和形貌的演化, 因此, 有必要深入研究球磨方式对 CNTs 形貌和结构的影响, 但目前这方面的文献还极为少见。

本文作者对多壁碳纳米管(MWNTs)分别进行干式球磨和湿式球磨, 对 MWNTs 的断裂机制及断口的形态演化进行分析, 比较两种球磨后 MWNTs 在形貌和结构上的差异, 并讨论这些差异产生的原因。

1 实验

实验采用的 MWNTs 由深圳纳米港有限公司提供, 通过化学气相沉积法(CVD)制备; 纯度高于 95%, 长度 1~2 μm , 外径 20~40 nm。MWNTs 的球磨处理在行星式球磨机上进行: 磨球为 GCr15 钢球, MWNTs 与钢球的质量比为 1:50。干式球磨时磨罐中气氛为空

气; 湿式球磨时, 磨罐中除了加入适量氨水浸没钢球外, 另加入少量阳离子表面活性剂(十六烷基三甲基溴化铵, CTAB), MWNTs 与 CTAB 的质量比为 4:1。球磨转速为 300 r/min。球磨时间分为两组(2 h 和 6 h)。

球磨后得到的样品用去离子水反复清洗、过滤后烘干, 然后对 MWNTs 的形貌、结构及表面化学元素进行分析: 用日本电子 JEM-2100F 透射电子显微镜(TEM)考察 MWNTs 微观形貌; 用日本理学 D/max2550 型 X 射线衍射仪进行 XRD 测试(Cu 靶, 18 kW); 拉曼光谱分析在 HORIBA 公司生产的 HR800 显微激光拉曼光谱仪上进行, 使用氦氖激光器, 功率 17 mW, 波长 633 nm; 通过 K-Alpha 1063 型 X 射线光电子能谱仪(XPS)分析球磨 6 h 后 MWNTs 表面的化学元素。

2 结果与分析

2.1 MWNTs 的形貌、结构和表面化学元素分析

球磨前后 MWNTs 的形貌如图 1 所示。球磨前 MWNTs(见图 1(a))的长度在微米级, 相互缠绕在一起; 图中只能看到少数 MWNTs 端部, 几乎全部处于闭合状态。经过 2 h 的球磨后, 无论对于干式球磨(见图 1(b))还是湿式球磨(见图 1(d)), MWNTs 的长度明显降低, 缠绕团聚的程度有所改善。球磨时间增至 6 h 后, 对于干式球磨(见图 1(c)), 有的 MWNTs 已被磨成条状碎片且团聚在一起, 另有少量仍比较长; 部分

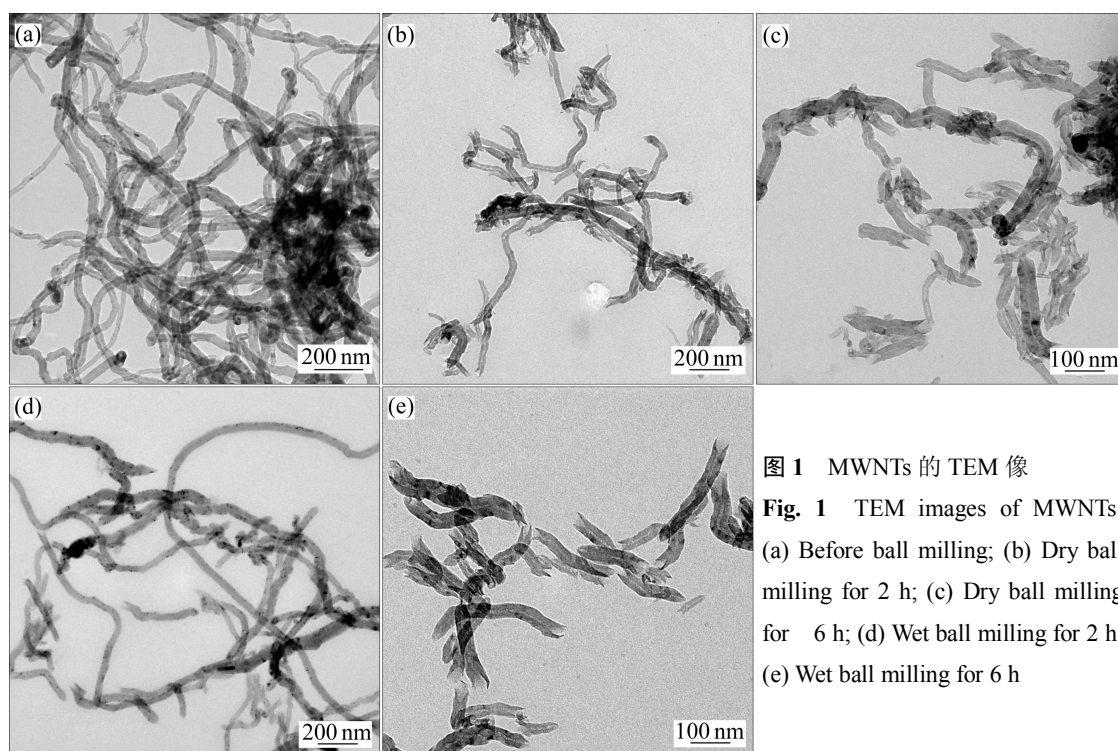


图 1 MWNTs 的 TEM 像

Fig. 1 TEM images of MWNTs: (a) Before ball milling; (b) Dry ball milling for 2 h; (c) Dry ball milling for 6 h; (d) Wet ball milling for 2 h; (e) Wet ball milling for 6 h

MWNTs 端部处于敞开状态。对于湿式球磨(见图 1(e)), MWNTs 形状为长度均匀的短棒状; 多数 MWNTs 的端部处于敞开状态。

图 2 所示为 MWNTs 的 XRD 谱。由图 2 可看出, MWNTs 主要衍射峰的位置和强度与石墨的相似, (002) 衍射峰出现在 2θ 角为 26° 附近(见图 2(a)), 根据布拉格公式计算出面间距约为 0.34 nm, 即 MWNTs 管壁相邻石墨层之间的距离。球磨后衍射峰的位置无明显变化, 说明 MWNTs 的晶体结构保存下来。

球磨对 MWNTs 结构的影响可从 Raman 光谱中得到进一步分析, 如图 3 所示。由图 3 可看出, MWNTs 的 Raman 谱存在两个主要的峰: 位于 1570 cm^{-1} 的 G 峰和位于 1320 cm^{-1} 的 D 峰。G 峰来源于石墨平面内的 E_{2g} 振动模, 是六边形晶格中碳原子伸缩振动的体

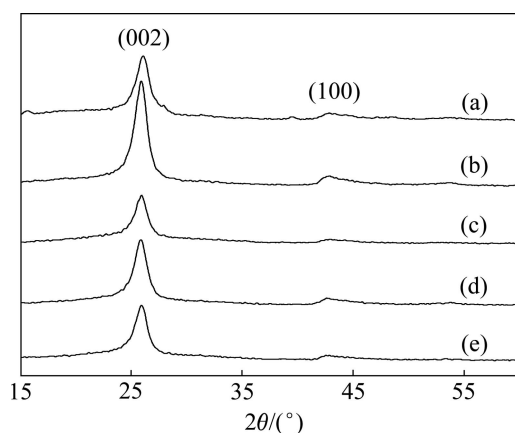


图 2 MWNTs 的 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of MWNTs: (a) Before ball milling; (b) Dry ball milling for 2 h; (c) Dry ball milling for 6 h; (d) Wet ball milling for 2 h; (e) Wet ball milling for 6 h

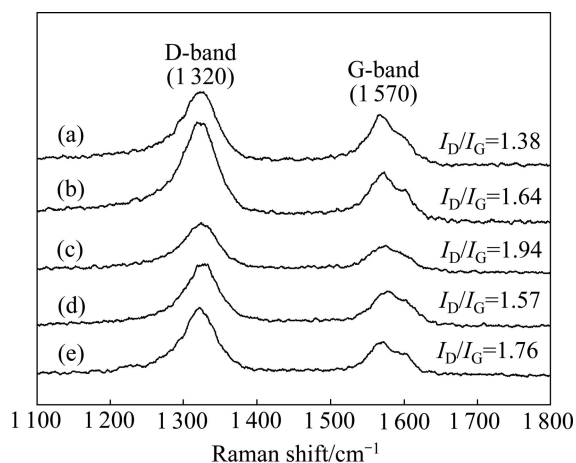


图 3 MWNTs 的 Raman 谱

Fig. 3 Raman spectra of MWNTs: (a) Before ball milling; (b) Dry ball milling for 2 h; (c) Dry ball milling for 6 h; (d) Wet ball milling for 2 h; (e) Wet ball milling for 6 h

现。D 峰是布里渊区边界模, 一般认为是由管壁石墨结构的缺陷引起的, 因此通常用 D 峰强度(I_D)与 G 峰强度(I_G)之比 I_D/I_G 来描述石墨结构中缺陷的密集度^[11]。无论对于干式球磨还是湿式球磨, MWNTs 的 I_D/I_G 值都随时间的延长而明显增加: 球磨前 I_D/I_G 值为 1.38; 球磨 2 h 后, 分别为 1.64 和 1.57; 球磨 6 h 后, 达到 1.94 和 1.76。在同样的球磨时间下, 湿式球磨后 MWNTs 的 I_D/I_G 值较小, 说明结构的损坏程度较小。

球磨 6 h 后 MWNTs 的 XPS 谱如图 4 所示。从宽

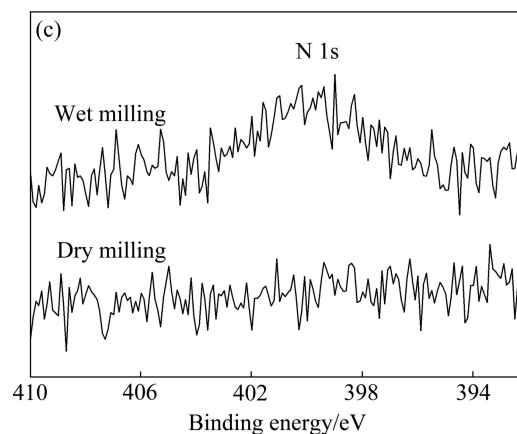
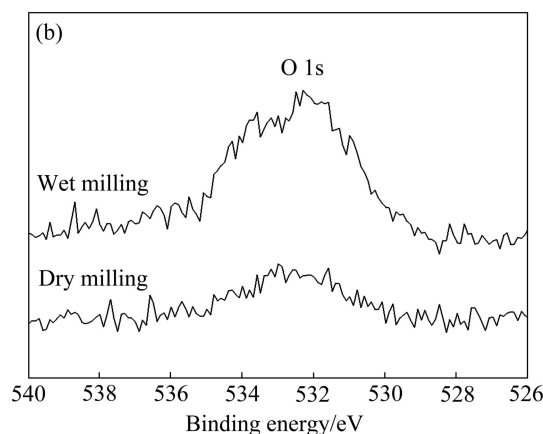
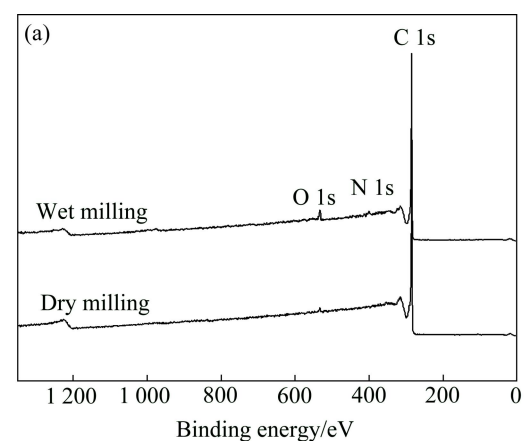


图 4 球磨后 MWNTs 的 XPS 谱

Fig. 4 XPS spectra of MWNTs after ball milling: (a) Wide scan spectra; (b) Narrow scan spectra of O 1s; (c) Narrow scan spectra of N 1s

区扫描谱(见图 4(a))可看出,除了在结合能为 284 eV 附近出现强 C1s 吸收峰外,还在 532 eV 附近还出现明显的 O1s 吸收峰。比较 O 元素的精细谱(图 4(b))可知,湿式球磨后 MWNTs 的 O1s 吸收峰强度较高,说明更多的含氧基团被引入到 MWNTs 表面。同时,比较结合能为 400 eV 附近的 XPS 精细谱(见图 4(c)),可以看出湿式球磨后 MWNTs 表面还存在少量 N 元素。可见湿式球磨 MWNTs 表面的化学结构发生了较大变化,活性基团的数量增加,这对改善 MWNTs 的化学活性和分散性是有利的。

2.2 MWNTs 的断裂分析

根据 MWNTs 的结构特征,在轴向上由 sp^2 杂化而成的 σ 键构成,而相邻石墨层之间以离域的 π 键联接,决定 MWNTs 在轴向具有很高强度,径向模量相对较低,因此在球磨过程中更容易在径向发生扭曲和断裂。研究显示 MWNTs 的径向抗压力超过 5.3 GPa^[12],而磨球产生的冲击应力为 2~6 GPa^[13],说明 MWNTs 的断裂过程比较复杂,且一般发生在有缺陷的区域。

图 5 所示为两种常见的缺陷形式(弯曲和扭结),其中图 5(b)和(d)所示分别为图 5(a)和(c)的高分辨放大图。从图 5(b)可以看出,MWNTs 在受力点附近的石

墨层断裂,排列趋于无序,受力侧管壁向内凹陷,形成弯曲。MWNTs 的扭结可看作是高度弯曲后出现的一种特殊形态。当 MWNTs 受到较大的冲击应力时,受力侧管壁大量 σ 键断裂,层状结构损坏严重,导致 MWNTs 沿受力点产生大角度扭转,形成扭结。MWNTs 在产生弯曲的过程中积聚了很高的压缩应变,而扭结的形成可使这种应变得到缓释^[14]。

由于 MWNTs 在断裂前只能承受小于 15% 的形变,在高度弯曲或扭结的区域不容易通过进一步形变来吸收应力。同时,缺陷使 MWNTs 的力学强度下降,因此当受到磨球的挤压、剪切或摩擦作用时,这些地方很可能首先出现断裂(见图 5(d))。随着球磨的继续,断裂的石墨层越来越多,最终导致 MWNTs 完全断裂。

2.3 MWNTs 的断口形貌及其结构稳定性

球磨过程中 MWNTs 的断裂产生大量敞开的断口,它们是球磨后 MWNTs 端部的主要组成部分。MWNTs 敞开断口的形貌如图 6 所示。由图 6 中可以看出,石墨层在断裂处卷曲、变形,而其他区域的层状排列无明显变化,说明 MWNTs 的基本结构保存下来,这与 XRD 的分析结果是一致的。从图 6 中还可看出,MWNTs 的断裂面并不对称,也不完全垂直于管轴方向,而是呈一斜面,说明这种断裂是从弯曲或

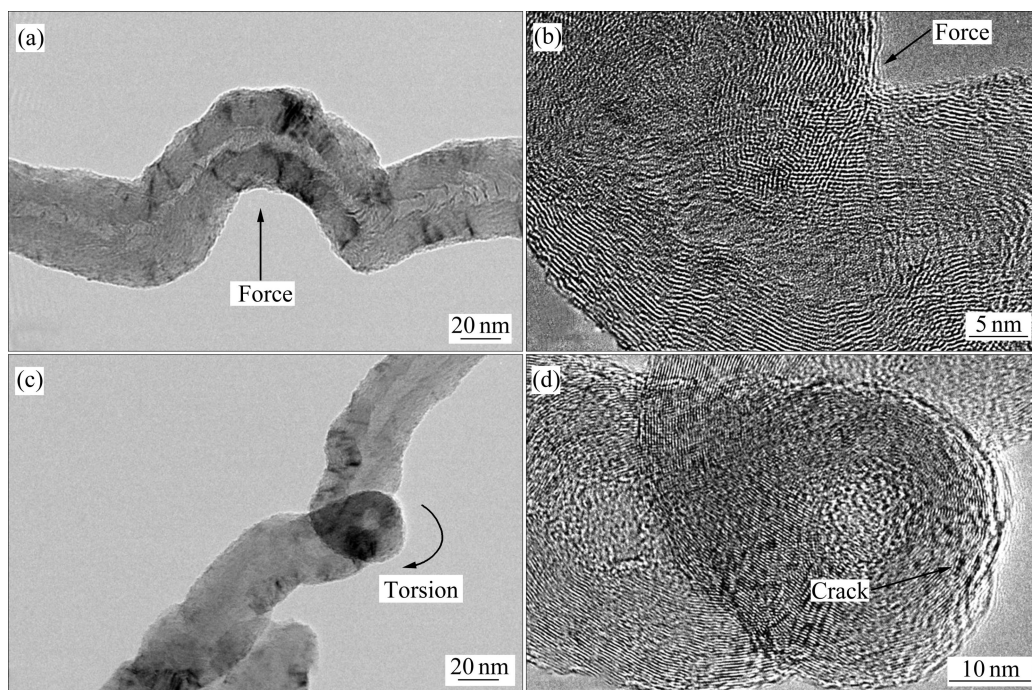


图 5 MWNTs 的结构缺陷

Fig. 5 Structure defects of MWNTs: (a) TEM image of bend; (b) HRTEM image of bend; (c) TEM image of kink; (d) HRTEM image of kink

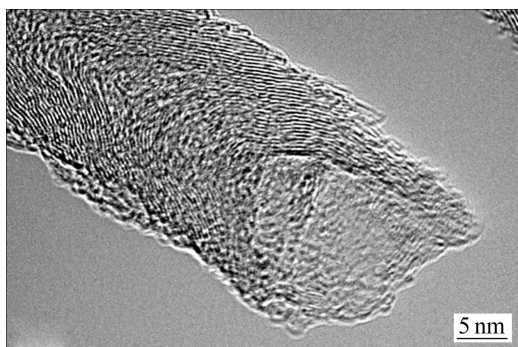


图 6 MWNTs 断口的 HRTEM 像

Fig. 6 HRTEM image of fracture of MWNTs

扭结处发展而成^[15]。

根据 PONOMARENKO 等^[16]的研究结果, 敞开的 CNTs 端部的稳定性取决于断口体系能量的大小。对于球磨产生的 MWNTs 断口来说, 由于存在大量碳碳悬键, 体系具有高能量而使其结构处于亚稳态。研究发现, MWNTs 破碎的碳原子层可卷曲形成小直径的管状结构^[17]; MWNTs 的石墨结构受压缩而向内塌陷后, 碳碳键还可以通过一种纳米塑性机制从 sp^2 杂化向 sp^3 杂化转变^[18], 每个碳原子通过 4 个 σ 键与其他碳原子连接, 形成封闭的笼形富勒烯结构。这说明断口处的悬键可重新组合形成其他结构, 从而使其形态上存在由敞开态向闭合态转化的趋势。此外, 球磨产生的碳质碎片如石墨、富勒烯和无定形碳等, 它们可吸附在 MWNTs 上, 碎片中的碳原子可能进一步与管壁的碳原子发生化学结合。如图 7 所示的笼形富勒烯结合在 MWNTs 的弯曲处, 两者外层断裂的碳原子层联结在一起。这些碳质碎片也可能堵塞在 MWNTs 的断口处, 对断口的敞开状态产生不利影响, 如图 8 所示。

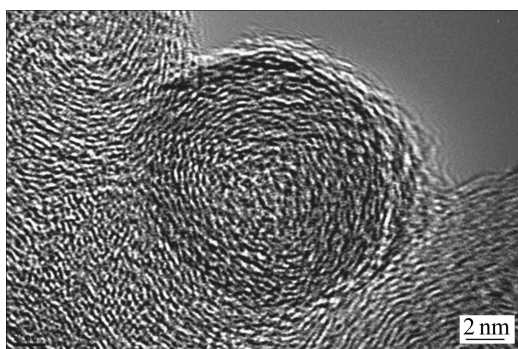


图 7 笼形富勒烯在 MWNTs 弯曲处的联结

Fig. 7 Combination of spherical onion-like fullerene with MWNTs at site of bend

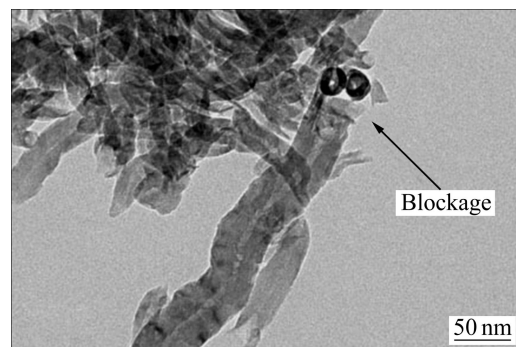


图 8 碳质碎片堵塞在 MWNTs 断口处的形貌

Fig. 8 Morphology of carbonaceous debris blocked at fracture of MWNTs

2.4 球磨效果存在差异的原因分析

由 2.1 节的测试结果可知, 与干式球磨比较, 湿式球磨后 MWNTs 的长度较均匀, 多数端部处于敞开状态, 且其结构的损坏程度较小。分析认为, MWNTs 的分散状态及其断口结构的稳定性存在差异, 是两种球磨效果不同的可能原因。

一方面, 两种球磨过程中 MWNTs 的分散不同。对于干式球磨, MWNTs 易于团聚并被磨球挤压成较大的团块^[19]。当受到磨球的高能冲击时, 各部分 MWNTs 对能量的吸收不平衡, 内层 MWNTs 受力小而不易断裂, 而外层 MWNTs 的结构易受到严重损坏。MWNTs 团聚的另一影响在于: 球磨产生的碳质碎片和 MWNTs 直接接触, 使石墨及富勒烯等碳质碎片通过化学键合作用堵塞断口的可能性增大。对于湿式球磨, 氨水和 CTAB 的共同作用使 MWNTs 之间的范德华力减弱, 团聚倾向降低, 在磨球的搅拌作用下能够形成均匀的悬浮液, 使球磨更加均匀。同时, 良好的分散状态也减小了碳质碎片堵塞断口的概率, 对于保持断口的敞开状态是有利的。

另一方面, 不同球磨环境下 MWNTs 断口结构的稳定性存在差异。湿式球磨时液相与 MWNTs 之间的作用力导致悬键的能量显著降低^[19], 减弱悬键重新组合的趋势, 从而有效避免断口形貌由敞开态向闭合态的转化。此外, 由 XPS 分析结果可知湿式球磨后 MWNTs 表面引入了含氧、氮的化学基团, 而化学基团与碳原子之间的结合需要克服很高的能量壁垒, 因此一般发生在存在较多悬键的区域^[20], 即化学基团更容易在敞开的断口处修饰 MWNTs。很明显, 化学基团通过悬键与碳原子的联结可以减少悬键的数量, 提高断口结构的稳定性, 这也是湿式球磨后 MWNTs 具有更多敞开断口的一个原因。

3 结论

1) 在机械球磨过程中, MWNTs 的断裂一般发生在弯曲、扭结等存在结构缺陷的地方。由于存在大量悬键, 断裂产生的敞开断口结构处于亚稳态, 可能向其他结构转化。

2) 干式球磨与湿式球磨对 MWNTs 形貌和结构的影响存在差异。与干式球磨比较, MWNTs 在湿式球磨过程中分散良好, 球磨更加均匀, 导致球磨后 MWNTs 长度较平均, 且结构的损坏程度较小。此外, 湿式球磨后, 更多 MWNTs 端部呈敞开状态, 其原因可能在于: 良好的分散抑制了球磨产生的碳质碎片对 MWNTs 敞开断口的堵塞作用; 湿式球磨时, 液相和表面化学基团的共同作用提高了 MWNTs 断口结构的稳定性, 从而有利于断口维持敞开状态。

REFERENCES

- [1] IIJIMA S. Helical microtubules of graphitic carbon[J]. *Nature*, 1991, 354(6348): 56–58.
- [2] CANESTRARO C D, SCHNITZLER M C, ZARBIN A J G, DALUZ M G E, ROMAN L S. Carbon nanotubes based nanocomposites for photocurrent improvement[J]. *Applied Surface Science*, 2006, 252(15): 5575–5578.
- [3] HANG B T, HAYASHI H, YOON S H, OKADA S, YAMAKI J. Fe₂O₃-filled carbon nanotubes as a negative electrode for an Fe-air battery[J]. *Journal of Power Sources*, 2008, 178(1): 393–401.
- [4] YU M F, LOURIE O, DVER M J, MOLONI K, KELLY T F, RUOFF R S. Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load[J]. *Science*, 2000, 287(5453): 637–640.
- [5] RASTOGI R, KAUSHAL R, TRIPATHI S K, SHARMA A L, KAUR I, BHARADWAJ L M. Comparative study of carbon nanotube dispersion using surfactants[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2008, 328(2): 421–428.
- [6] TRAN M Q, TRIDECH C, ALFREY A, BISMARCK A, SHAFFER M S P. Thermal oxidative cutting of multi-walled carbon nanotubes[J]. *Carbon*, 2007, 45(12): 2341–2350.
- [7] SHAO Lu, BAI Yong-ping, HUANG Xu, GAO Zhang-fei, MENG Ling-hui, HUANG Yu-dong, MA Jun. Multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) functionalized with amino groups by reacting with supercritical ammonia fluids[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2009, 116(2/3): 323–326.
- [8] GAO B, BOWER C, LORENTZEN J D, FLEMING L, KLEINHAMMES A, TANG X P, MCNEIL L E, WU Y, ZHOU O. Enhanced saturation lithium composition in ball-milled single-walled carbon nanotubes[J]. *Chemical Physics Letters*, 2000, 327(1/2): 69–75.
- [9] CHEN Li, PANG Xiu-jiang, ZHANG Qing-tang, YU Zuo-long. Cutting of carbon nanotubes by a two-roller mill[J]. *Materials Letters*, 2006, 60(2): 241–244.
- [10] CHEN Li-fei, XIE Hua-qing. Surfactant-free nanofluids containing double- and single-walled carbon nanotubes functionalized by a wet-mechanochemical reaction[J]. *Thermochimica Acta*, 2010, 497(1/2): 67–71.
- [11] 郑瑞廷, 程国安, 赵勇, 刘华平. 碳纳米管阵列拉曼光谱的对比研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2006, 26(6): 1071–1075.
- [12] ZHENG Rui-ting, CHENG Guo-an, ZHAO Yong, LIU Hua-ping. A comparative Raman study of carbon nanotubes arrays[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2006, 26(6): 1071–1075.
- [13] SHEN W, JIANG B, HAN B S, XIE S. Investigation of the radial compression of carbon nanotubes with a scanning probe microscope[J]. *Physics Review Letters*, 2000, 84(16): 3634–3637.
- [14] HUANG J Y, YASUDA H, MORI H. Highly curved carbon nanostructures produced by ball-milling[J]. *Chemical Physics Letters*, 1999, 303(1/2): 130–134.
- [15] MAITI A. Mechanical deformation in carbon nanotubes – bent tubes vs tubes pushed by atomically sharp tips[J]. *Chemical Physics Letters*, 2000, 3319(1): 21–25.
- [16] KONYA Z, ZHU J, NIESZ K, MEHN D, KIRICSI I. End morphology of ball milled carbon nanotubes[J]. *Carbon*, 2004, 42(10): 2001–2008.
- [17] PONOMARENKO O, RADNY M W, SMITH P V. Energetics and stability within the microscopic, empirical model for finite, open-ended, single-walled carbon nanotubes[J]. *Physics Letters: Part A*, 2003, 310: 203–206.
- [18] 谷万里, 盛文斌. 碳纳米管在与铜粉混合球磨过程中的形态演化[J]. *中国有色金属学报*, 2008, 18(9): 1674–1679.
- [19] GU Wan-li, SHENG Wen-bin. Morphology transformation of carbon nanotubes mixed with copper powder during mechanical ball milling process[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2008, 18(9): 1674–1679.
- [20] SRIVASTAVA D, MENON M, CHO K. Nanoplasticity of single-wall carbon nanotubes under uniaxial compression[J]. *Physics Review Letter*, 1999, 83(15): 2973–2976.
- [21] AHNA J H, SHIN H S, KIM Y J, CHUNG H. Structural modification of carbon nanotubes by various ball milling[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2007, 434/435(S): 428–432.
- [22] RICCA A, DROCCO J A. Interaction of O₂ with a (9, 0) carbon nanotube[J]. *Chemical Physics Letters*, 2002, 362(3/4): 217–223.

(编辑 李艳红)