

二茂铁催化制备 CN_x 纳米管的研究*

丁佩^{a,b,**}, 梁二军^b, 晁明举^b, 郭新勇^c, 张经纬^c

(a. 郑州航空工业管理学院应用科学系, 郑州 450015;

b. 郑州大学物理工程学院, 材料物理国家教育部重点实验室, 郑州 450052;

c. 河南大学特种功能材料实验室, 开封 475001)

摘要: 采用浮动催化法, 选用二茂铁做催化剂, 在 800 ~ 1040°C 热解乙二胺/二茂铁前驱液制备 CN_x 纳米管. 对不同温度下制备出的 CN_x 纳米管进行了透射电镜观察、拉曼光谱研究以及产量统计, 结果表明, 二茂铁催化下制备出的 CN_x 纳米管具备较均匀的“竹节状”结构, 并随制备温度的升高, CN_x 纳米管的平均直径增大, 结晶有序度提高, 产量也增加. X 射线光电子谱测试分析进一步验证了纳米管中氮原子的掺杂. 还对 CN_x 纳米管生长过程中二茂铁的催化机理进行了探讨.

关键词: CN_x 纳米管; 高温热解; 拉曼光谱; “竹节”状结构

中图分类号: TB383, O643.35 **文献标识码:** A

Synthesis of CN_x Nanotubes Catalyzed by Ferrocene*

Ding Pei^{a,b,**}, Liang Erjun^b, Chao Mingju^b, Guo Xinyong^c, Zhang Jingwei^c

(a. Department of Applied Science, Zhengzhou Institute of Aeronautical Industry Management, Zhengzhou 450015;

b. School of Physical Science and Engineering, Key Laboratory of Materials Physics, Ministry of Education of China, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052;

c. Laboratory of Special Functional Materials, Henan University, Kaifeng 475001)

Abstract CN_x nanotubes have been synthesized by thermal decomposition of ferrocene/ethylenediamine ($Fe(C_5H_5)_2/C_2H_8N_2$) mixture using ferrocene as the catalyst at 800 ~ 1040°C. Transmission electron microscopy (TEM) and Raman spectroscopic were used to characterize the CN_x nanotubes produced at different temperatures, whose yields were also investigated. It is shown that the CN_x nanotubes have bamboo-like structure, and the average diameter, crystallinity and yields increase with the temperature increasing. X-ray photoelectron spectrum (XPS) revealed the nitrogen incorporation of the CN_x nanotubes. The catalysis mechanism of ferrocene in the growth of the CN_x nanotubes is also discussed.

Keywords CN_x nanotubes, Thermal decomposition, Raman spectroscopy, “bamboo-like” structure

1 引言

碳纳米管的制备一直是研究领域的热点问题^[1-4], 用化学气相沉积或催化热解法的制备过程中, 二茂铁经常被用做催化剂, 显示出优良的催化性

能^[5-11], 但在碳氮(CN_x)纳米管的制备过程中却很少被用到. 研究发现, 与碳纳米管相比, CN_x 纳米管具有更优越的电学和力学性能^[12-17]. 我们采用高温热解法, 以乙二胺有机溶剂作为前驱液, 选用双催化剂, 成功制备出了具有“竹节状”结构的 CN_x 纳米

* Project supported by the Fund for University Creative Talent of Henan Province (1999-125) and the Youth Science Foundation of Zhengzhou Institute of Aeronautical Industry Management.

** Corresponding author, Email: peiding76@163.com Received 14 February 2004; in final form 2 June 2004.

管^[18-20].通过对实验结果的分析,我们发现将二茂铁溶于乙二胺前驱液中,随着前驱液中二茂铁含量的提高,“竹节状”结构的 CN_x 纳米管大量生成,二茂铁似乎比钴催化剂更利于碳氮原子团簇的溶解和扩散^[19].为了制备出含氮量更高、均匀性更好的 CN_x 纳米管,在 $800 \sim 1040^\circ\text{C}$ 、单独二茂铁催化下制备 CN_x 纳米管,对不同温度下制备出的 CN_x 纳米管进行了产量统计、透射电镜观察和拉曼光谱测试,X射线光电子谱(XPS)测试分析进一步验证了纳米管中氮原子的掺杂.

2 实验方法

具体实验装置见文献[21],样品制备在石英管式炉中进行,温度控制在 $800 \sim 1040^\circ\text{C}$.将 0.5 g 的二茂铁溶于 15 mL 乙二胺配成前驱液,为 CN_x 纳米管的生长提供碳源、氮源以及催化剂.在氮气环境下 ($120\text{ cm}^3/\text{min}$) 升温至设定温度后,以 N_2/H_2 ($150/30\text{ cm}^3/\text{min}$) 为载气,带动前驱液均匀流向石英管内 ($0.3\text{ mL}/\text{min}$) 并发生热解,在二茂铁热解出的铁纳米颗粒的催化作用下生成 CN_x 纳米管.反应进行约

60 min 结束,在 N_2 气 ($120\text{ cm}^3/\text{min}$) 保护下降至室温,在反应区中部收集到少量黑色粉末状产物,并伴随有光泽的胺盐类碎片生成.在反应区后部,冷却部位有明显的焦油状黄褐色沉淀物生成,说明在单独二茂铁热解催化生长 CN_x 纳米管的过程中,部分乙二胺转化成了高烃类物质^[22].随制备温度的升高,反应区中部生成胺盐类碎片减少,粉末状物质增多.

用配有 X 射线能量色散谱仪的日本 JEOL 公司 JEM2010 型透射电子显微镜、英国 Kratos Ltd. 公司的 Axis Ultra 型 X 射线光电子谱仪以及英国 RENISHAW 公司 RM2000 型显微拉曼光谱仪对收集的粉末状产物进行形貌观察、成分分析和拉曼光谱测试,其中拉曼光谱测试所用激光波长为 633 nm ,到达样品的功率约为 2 mW ,拉曼光谱的各项参数由实验结果经洛仑兹线性拟合得到.

3 结果与讨论

图 1 给出了 $800 \sim 1040^\circ\text{C}$ 反应区中部生成的黑色粉末状产物的透射电镜照片.较低温度范围内

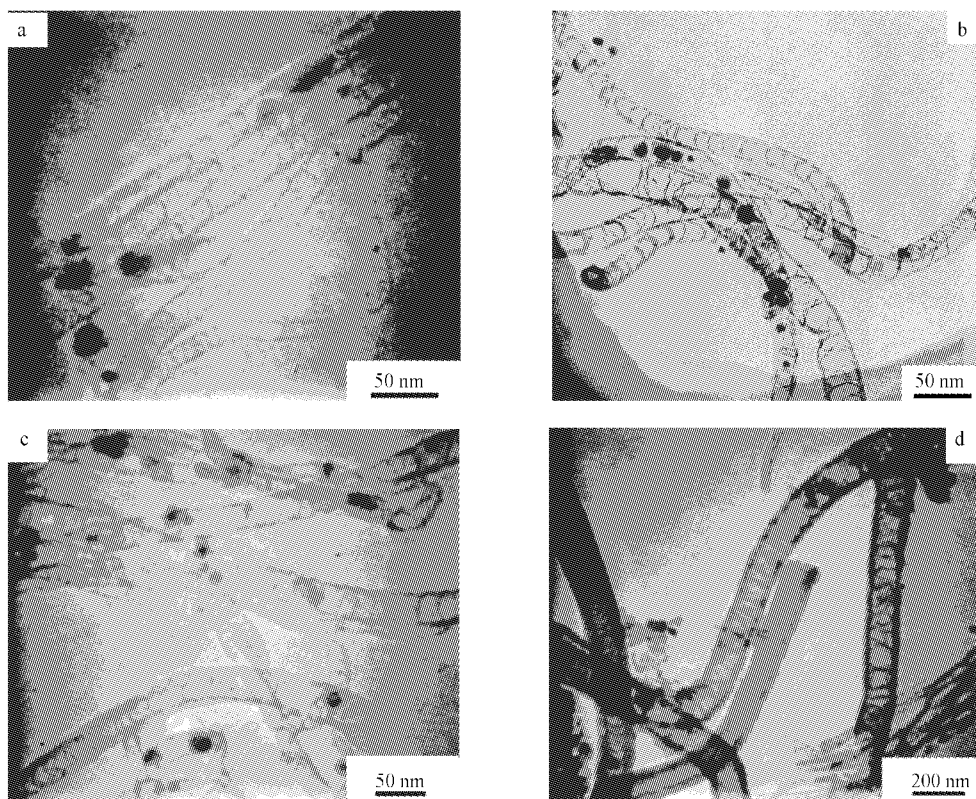


图 1 不同温度下二茂铁催化制备的 CN_x 纳米管的透射电镜照片

Fig.1 TEM images of CN_x nanotubes produced by the ferrocene catalyst at different temperatures

a. 800°C , b. 860°C , c. 920°C , d. 1040°C .

制备出的 CN_x 纳米管直径为 20 ~ 40 nm, 具有明显的“竹节”状结构(图 1a ~ c); 随制备温度的升高, CN_x 纳米管直径分布范围明显增大, 1040 °C 下制备的样品除了直径 40 nm 左右的纳米管外, 还有直径超过 100 nm 的粗管生成(图 1d). 同时在不同温度下的样品中都观察到了被包裹在管体内的催化剂颗粒, 说明纳米管生长过程中有“毛细”现象^[23,24]发生(图 1). 高分辨率透射电镜照片进一步显示管体存在的大量弯曲分子面是 CN_x 纳米管表现出“竹节状”结构的原因, 同时弯曲分子面也造成管壁存在大量的石墨层开口端, 如图 2 所示.



图 2 860 °C 二茂铁催化制备的 CN_x 纳米管的高分辨率透射电镜照片

Fig. 2 High resolution TEM images of the CN_x nanotube produced by the ferrocene catalyst at 860 °C

在 CN_x 纳米管的生长过程中, 氮原子的掺杂有利于石墨层结构中氮杂化的五边形结构形成, 产生大量弯曲分子面, 使 CN_x 纳米管普遍表现出“竹节状”结构^[25-31]. 与采用高温热解法, 不提供氮源所制备出的“中空”多壁碳纳米管相比, 具有不同的形貌特征^[21]. 对 860 °C 下二茂铁催化生成的产物进行成分分析, EDX 测试显示纳米管中除了碳氮组份外, 还有铁元素的存在, 既被包裹在管体内的催化剂颗粒; XPS 测试结果进一步表明, 样品中碳氮原子

数比 $C/N = 97.6/2.4$, 证实了纳米管中确实有氮的掺杂, 如图 3 所示.

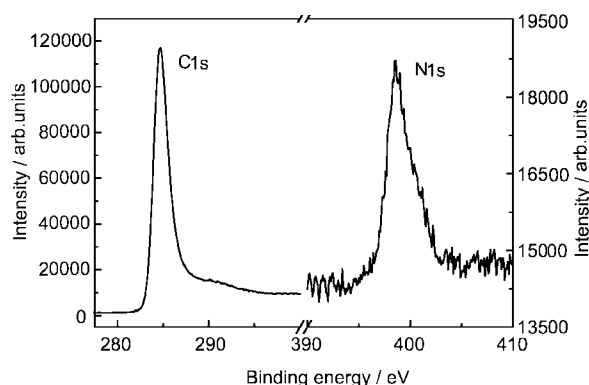


图 3 860 °C 二茂铁催化制备的 CN_x 纳米管的 XPS

Fig. 3 X-ray photoelectron spectrum of the CN_x nanotubes produced by the ferrocene catalyst at 860 °C

图 4 是 800 ~ 1040 °C 内, 二茂铁催化制备的 CN_x 纳米管的拉曼光谱, 图 5 给出了 D 模与 G 模的强度比 (I_D/I_G) 和 D 带、G 带半高宽随制备温度的变化关系. 对 CN_x 纳米管来说, 较高的含氮量有利于氮杂化的五边形结构形成, 产生大量弯曲分子面, 使 CN_x 纳米管中节状结构或弯曲分子面更密集, 晶粒尺寸减小, 造成纳米管的结晶有序程度降低^[25-30]. 我们已较为详细地讨论过由于氮原子的掺杂, 纳米管结晶程度降低, 而在拉曼光谱中所反映出来的 I_D/I_G 值增大、拉曼峰宽度增加及峰值位置偏移等方面的信息, 提出了对于 CN_x 纳米管来说, I_D/I_G 值以及拉曼峰宽度的变化可以反映由于氮的掺杂程度不同所带来的纳米管结晶程度的变

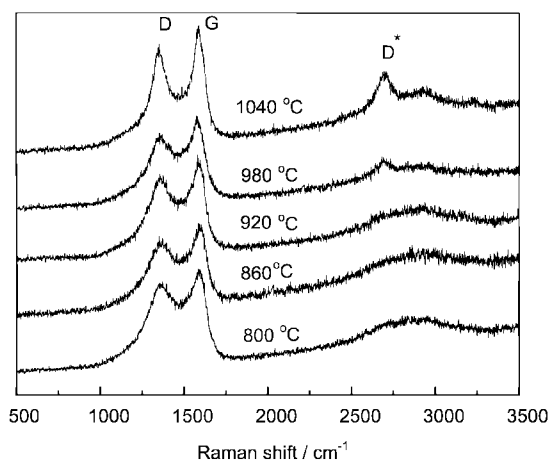
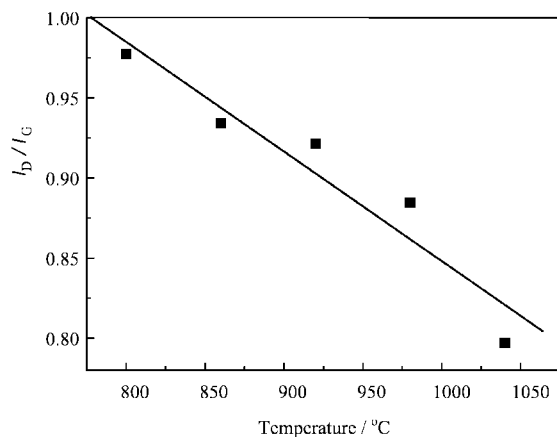


图 4 二茂铁催化制备的 CN_x 纳米管的拉曼光谱

Fig. 4 Raman spectra of the CN_x nanotubes produced by the ferrocene catalyst

化^[18,19,31].从图4和图5可以看出,随制备温度的提高, I_D/I_G 值和D带和G带半高宽都减小,可以推断较高温度下制备的纳米管由于平均含氮量相对较低而结晶程度得到提高;同时,较低温度下制备出的



“竹节状”CN_x纳米管由于具有较高的氮掺杂程度,石墨化结晶程度降低,表现出较大的 I_D/I_G 值和较宽的D带.

当二茂铁进入反应区后高温分解,提供大量分

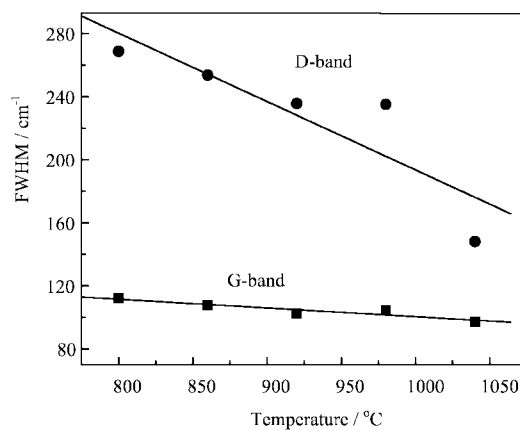


图5 I_D/I_G 值和D带、G带半高宽随制备温度的变化关系(实线是线性拟合的结果)

Fig. 5 Changes with the increasing temperature: I_D/I_G and the FWHM of the G-band and D-band (The solid lines are linear fits to the data)

散在环境中的铁原子或离子团簇,这些纳米级的金属团簇在富含碳源和氮源的环境下,很容易成为CN_x纳米管生长的形核点.氮原子的掺杂使CN_x纳米管在生长过程中产生大量弯曲分子面,而纳米管的毛细作用与催化剂颗粒表面能的变化共同作用使液态的金属颗粒与包裹在其表面的“帽子”状石墨层结构间存在周期性的吸吮,应该是CN_x纳米管“竹节状”堆积结构形成的动力.^[32]当液态的金属颗粒不能完全从“碳帽”“拉出”时,就会有少量催化剂颗粒被包裹在纳米管中.我们分析在较高温度下,催化剂颗粒尺寸较大,催化活性降低,不利于易挥发的富含氮的碳氮族吸附溶解,使得石墨层结构从催化剂表面沉积出时,氮杂化的五员环的数目相对较少,这可能是随着温度升高,CN_x纳米管平均直径变大而含氮量降低,结晶有序度提高的主要原因.

我们还注意到,与同温度下的二茂铁/钴或二茂铁/镍催化剂相比,热解乙二胺前驱液(15 mL),单独二茂铁催化(0.5 g)得到的粉末状产物较少,但透射电镜观察显示其中基本上没有无定型碳类物质生成,不需要提纯就可以得到较纯净的CN_x纳米管,并且CN_x纳米管的产量在实验所选温度范围内呈上升趋势(图6).而双催化剂下热解乙二胺制备CN_x纳米管更容易生成无定型碳类物质,要得到较为纯净的CN_x纳米管还需要进一步提纯^[19].15 mL

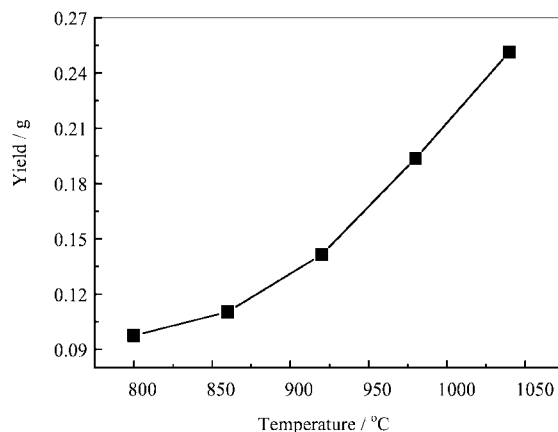


图6 不同温度下的CN_x纳米管产量

Fig. 6 Yield of the CN_x nanotubes at different temperatures

乙二胺溶液中C和N原子数相等,且远高于0.5 g二茂铁中的C原子数或Fe原子数,乙二胺/二茂铁(15 mL/0.5 g)前驱液中N/C原子数比达到0.9436,Fe/(C+N)原子数比只有 3.152×10^{-3} ,制备过程中胺盐类及焦油状附加产物的生成说明在单独二茂铁浮动催化作用下,乙二胺生长为纳米管的转化率较低.我们分析,可能是由于单独二茂铁催化时,尽管浮动在反应区内的铁颗粒能与碳源和氮源充分接触,但受二茂铁在乙二胺溶液中的溶解度限制,催化剂颗粒数量有限,并因为缺少有效的载体,

催化剂及前驱物在反应区停留的时间较短,大量乙二胺热解物来不及吸附溶解就被吹出反应区,同时受到气流引起的温度梯度和浓度梯度的影响^[33],导致胺盐类或焦油状物质生成.因此与双催化剂相比,单独二茂铁提供催化时 CN_x 纳米管的结构均匀性及纳米管的含氮量都得到提高^[19],但还需要进一步优化实验参数,提高产量.

4 结论

采用浮动催化法,选用二茂铁做催化剂,在 800~1040℃ 热解乙二胺/二茂铁前驱液制备 CN_x 纳米管.透射电镜观察和产量统计表明,二茂铁催化下制备出的 CN_x 纳米管具备较均匀的“竹节状”结构,并随制备温度的升高, CN_x 纳米管的平均直径增大,产量也增加. XPS 测试分析验证了纳米管中氮原子的掺杂.拉曼光谱信息则显示,随温度升高,由于氮掺杂程度降低, CN_x 纳米管的结晶程度得到提高.本工作还对 CN_x 纳米管生长过程中,二茂铁的催化机理进行了探讨.

参 考 文 献

- [1] Cheng H M, Li F, Su C, *et al. Appl. Phys. Lett.*, 1998, **72**: 3282
- [2] Lv D Y (吕德义), Xu L P (徐丽萍), Xu Z D (徐铸德), *et al. Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2002, **15**: 118
- [3] Chen C W (陈程雯), Cai Y (蔡云), Ling Y Z (林银钟), *et al. Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2002, **15**: 123
- [4] Huang H (黄辉) Zhang W K (张文魁), Ma C A (马淳安), *et al. Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2003, **16**: 131
- [5] Rao C N R, Sen R, Satishkumar B C, *et al. Chem. Comm.*, 1998, **15**: 1525
- [6] Andrews R, Jacques D, Rao A M, *et al. Chem. Phys. Lett.*, 1999, **303**: 467
- [7] Kamalakaran R, Terrones M, Seeger T, *et al. Appl. Phys. Lett.*, 2000, **77**: 3385
- [8] Gi L, Wei J, Wei B, *et al. Carbon*, 2001, **39**: 329
- [9] Zhang X, Cao A, Li Y, *et al. Chem. Phys. Lett.*, 2002, **351**: 183
- [10] Singh C, Quesada T, Boothroyd C B, *et al. J. Phys. Chem. B*, 2002, **106**: 10915
- [11] Zhu H W, Xu C L, Wu D H, *et al. Science*, 2002, **296**: 884
- [12] Migamoto Y, Cohen M L, Louie S G, *Solid State Commun.*, 1997, **102**: 605
- [13] Hernandez E, Goze C, Bernier P, *et al. Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process*, 1999, **68**: 287
- [14] Ma X C, Wang E G, Zhou W Z, *et al. Appl. Phys. Lett.*, 1999, **75**: 3105
- [15] Zhong D Y, Liu S, Zhang G Y, *et al. J. Appl. Phys.*, 2001, **89**: 5939
- [16] Zhang G Y, Ma X C, Zhong D Y, *et al. J. Appl. Phys.*, 2002, **91**: 9324
- [17] Golberg D, Dorozhkin P S, Bando Y, *et al. Appl. Phys. A*, 2003, **76**: 499
- [18] Liang E J, Ding P, Zhang H R, *et al. Diamond and Related Materials*, 2004, **13**: 69
- [19] Ding P (丁佩), Liang E J (梁二军), Zhang H R (张红瑞), *et al. Acta Phys. Sin.* (物理学报), 2004, **53**: 1546
- [20] Ding P (丁佩), Chao M J (晁明举), Liang E J (梁二军), *et al. Acta Phys. Sin.* (物理学报), 2004, **53**: 2786
- [21] Liang E J (梁二军), Zhang H R (张红瑞), Liu Y Z (刘一真), *et al. Chin. J. Light Scattering* (光散射学报), 2001, **13**: 205
- [22] Soneda Y, Duclaux L, Beguin F, *et al. Carbon*, 2002, **40**: 965
- [23] Lee C J, Park J, Han S, *et al. Chem. Phys. Lett.*, 2001, **337**: 398
- [24] Choi G S, Cho Y S, Hong S Y, *et al. J. Appl. Phys.*, 2002, **91**: 3874
- [25] Terrones M, Terrones H, Grobert N, *et al. Appl. Phys. Lett.*, 1999, **75**: 3932
- [26] Terrones M, Redlich P, Grobert N, *et al. Adv. Mater.*, 1999, **11**: 655
- [27] Terrones M, Ajayan P M, Banhart F, *et al. Appl. Phys. A*, 2002, **74**: 355
- [28] Zhang G Y, Ma X C, Zhong D Y, *et al. J. Appl. Phys.*, 2002, **91**: 9324
- [29] Wang X B, Liu Y Q, Zhu D B, *et al. J. Phys. Chem. B*, 2002, **106**: 2186
- [30] Huang Z P, Wang D Z, Wen J G, *et al. Appl. Phys. A*, 2002, **74**: 387
- [31] Ding P (丁佩), Liang E J (梁二军), Zhang H R (张红瑞), *et al. Acta Phys. Sin.* (物理学报), 2003, **52**: 237
- [32] Zhang X X, Li Z Q, Wen G H, *et al. Chem. Phys. Lett.*, 2001, **313**: 509
- [33] Andrews R, Jacques D, Rao A M *et al. Chem. Phys. Lett.*, 1999, **303**: 467