

# CVD 法制备碳纳米管的 TG-DTA 研究\*

## ——温度对 CVD 法制备碳纳米管的影响

吕德义<sup>a,b</sup>, 徐丽萍<sup>b</sup>, 徐铸德<sup>a,\*\*</sup>, 葛忠华<sup>b</sup>

(a. 浙江大学化学系, 杭州 310027; 浙江工业大学化工学院, 杭州 310014)

**摘要:** 基于碳纳米管粗产品中无定形碳和不同直径碳纳米管对氧的反应活性的差异, 通过差热-热重(TG-DTA)方法, 结合透射电镜(TEM)和X射线衍射(XRD)的测试结果, 研究了合成温度对以乙炔气体为碳源, 用CVD法制备碳纳米管的石墨化程度、碳纳米管直径以及直径分布的影响。结果表明: 反应中, 由于催化剂 Co/SiO<sub>2</sub> 中活性组分(Co)微晶随合成温度的升高而增大, 导致所制备的碳纳米管的直径增大, 从20~30 nm (650℃)增加到30~50 nm (750℃)。碳纳米管的石墨化程度随着反应温度的升高而增加。XRD实验结果还表明, 当合成温度从650℃增加到850℃时, 2θ值从25.8°增加到26.8°, (002)晶面的层间距从3.45 Å减小到3.32 Å, 即随着合成温度的升高, 碳纳米管(002)晶面的层间距减小。通过DTA放热峰的峰温和半峰宽的分析得出, 无定形碳的放热峰峰温  $T_p < 380^\circ\text{C}$ , 其含量随着温度的升高而减小。碳纳米管的DTA放热峰的峰温  $T_p$  随着碳纳米管的直径和石墨化的程度的增加而升高, 半峰宽随着碳纳米管的直径的分布范围增大而增宽。低温(650℃)有利于生成直径小且均匀的多层碳纳米管(20~30 nm), 而高温(大于750℃)则有利于生成直径大的多层碳纳米管(大于30~50 nm)。

**关键词:** 差热-热重分析; 碳纳米管; CVD法

中图分类号: O611.4 文献标识码: A

## 1 前言

自从1991年Iijima在石墨电弧放电形成的阴极沉积物中发现碳纳米管以来<sup>[1]</sup>, 又不断发明了多种制备碳纳米管的新方法。继电弧法后, 化学气相沉积法(CVD法)<sup>[2-5]</sup>、激光法<sup>[6]</sup>和等离子体喷射分解沉积法<sup>[7]</sup>等方法相继用于碳纳米管的制备。然而, 无论是用什么方法, 所得碳纳米管粗产品中不可避免地存在着无定形碳、石墨微粒、碳纤维<sup>[8]</sup>等杂质。尤其是电弧法和CVD法, 粗产品中杂质含量可达50%左右。因而, 如何简单而又直观定量地测量不同实验条件下所得粗产品中不同碳物质种类和各自含量就显得很重要了。

诚然, 透射电镜(TEM)是表征碳纳米管的有力工具, 但TEM只能对样品中碳物质种类和形貌进行描述。我们不可能仅通过一、两张TEM照片来确定

整个样品中各自成分的含量。即使花费大量的时间, 也只能得到具有统计意义上的半定量的分析结果<sup>[9]</sup>。因而, 能直观而又较简单地测量碳纳米管粗产品中碳物质种类及其含量仍旧是一个有待解决的问题。基于CVD法制备的碳纳米管粗产品中无定形碳和不同直径碳纳米管对氧的反应活性的差异, 我们用差热-热重分析(TG-DTA)以及TEM和X射线衍射分析(XRD)方法, 表征和研究了反应温度对CVD法制备碳纳米管的影响。

## 2 实验部分

### 2.1 试剂和仪器

六水硝酸钴、氟化氢、浓硝酸、氨水皆为市售分析纯试剂; 纳米二氧化硅为舟山市明日纳米材料有限公司生产的市售产品。氢气的纯度为99.95%, 氮气的纯度为99.999%, 乙炔气为瓶装普通乙炔

\* 浙江省自然科学基金资助项目(500105, 298021)。\*\* 通讯联系人, E-mail: chexzd@mail.hz.zj.cn

收稿日期: 2001-08-14; 修回日期: 2001-08-25。

气,经过浓氢氧化钠以除去  $H_2S$  后,再经过 5A 分子筛干燥。

TG-DTA 实验在 WCT-1 型微机差热天平(北京光学仪器厂)上进行,以  $10^\circ C/min$  的升温速率在空气气氛条件下同步测定 TG 和 DTA 曲线,用 JEM-100CX II 型透射电镜和 JEM-200CX II 型高分辨透射电镜表征所制备的碳纳米管的直径、长度和形貌以及碳纳米管的多层结构。不同反应温度下制备的碳纳米管的石墨化程度和催化剂中活性组分 Co 的粒度随反应温度的变化,用 Philips X'Pert MPD 全自动衍射仪( $Cu K\alpha$ ,  $\lambda = 0.154056 nm$ )测定,并使用 Voigt 函数拟合峰形曲线、半峰宽和积分宽等峰形指数分析 X 衍射峰形的方法来表征<sup>[10]</sup>。

## 2.2 碳纳米管的制备和表征

用于制备碳纳米管的二氧化硅负载过渡金属钴催化剂( $Co/SiO_2$ ,其中钴的含量为 21.5%)用配位浸渍法<sup>[10]</sup>制备。浸渍液为硝酸钴的水溶液。在浸渍过程中,边搅拌边滴加氨水。氨水按金属钴与氨的摩尔比为 1:9 的量加入。浸渍 24 h 后,在  $90^\circ C$  蒸去水,随后在空气中  $550^\circ C$  焙烧 2 h 以除去硝酸根,得催化剂前驱体  $CoO/SiO_2$ 。

将上述所得到的催化剂前驱体 100~250 mg 薄薄地铺于石英舟中,再将石英舟置于平放的石英反应管中部的恒温区。在  $600^\circ C$  下,让  $V_{N_2}:V_{H_2} = 7:1$  的  $N_2/H_2$  混合气体通过催化剂前驱体 2 h,将  $CoO/SiO_2$  还原为  $Co/SiO_2$ 。紧接着让混合( $V_{N_2}:V_{C_2H_2} = 5:1$ )反应气以 240 mL/min 流速通过催化剂,在某温度下反应 30 min,得反应混合物。在室温下,将由上述反应所得混合物浸入浓硝酸和氟化氢中过夜,并不时搅拌,随后进行过滤、洗涤和干燥,以除去混合物中的催化剂  $Co/SiO_2$ 。由此,我们得到已除去催化剂  $Co/SiO_2$  的碳纳米管粗产品。图 1 于  $800^\circ C$  下在催化剂  $Co/SiO_2$  上制备的碳纳米管的高分辨率透射电镜的图像。由图 1 可见,实验条件下制备的碳纳米管为多层管,内径为不规则的空心圆筒,其尺寸为 10~15 nm,外径 60 nm,共计 65~70 层不等,层间距为  $(0.34 \pm 0.01) nm$ ,与石墨层间距 0.34 nm 相近。

## 3 结果与讨论

### 3.1 合成温度对催化剂活性组分粒度和碳纳米管石墨化程度的影响

关于合成温度对催化剂活性组分粒度和碳纳米管石墨化程度影响的 XRD 表征结果分别给出在图 2

和图 3 中。

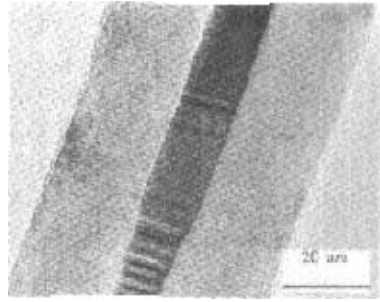


图 1  $800^\circ C$  时在催化剂  $Co/SiO_2$  上制备的碳纳米管高分辨透射电镜照片

Fig.1 HRTEM image of carbon nanotubes produced on catalyst  $Co/SiO_2$  at  $800^\circ C$  for 0.5 h

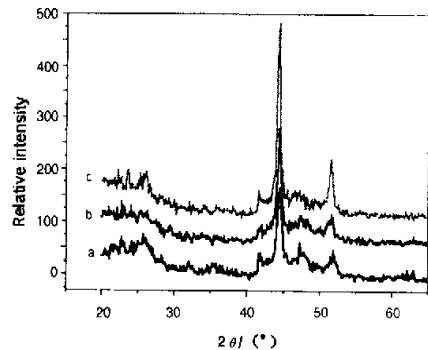


图 2 不同合成温度下催化剂中钴微晶(111)晶面的 XRD 谱  
a.  $650^\circ C$ , b.  $750^\circ C$ , c.  $850^\circ C$

Fig.2 (111) plane XRD patterns of the catalyst Co supported on  $SiO_2$  at various reaction temperature

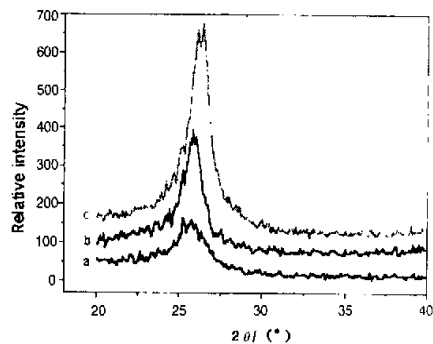


图 3 不同合成温度下在催化剂( $Co/SiO_2$ )上所得碳纳米管(002)晶面的 XRD 图谱  
a.  $650^\circ C$ , b.  $750^\circ C$ , c.  $850^\circ C$

Fig.3 (002) plane XRD patterns of carbon nanotubes obtained over catalyst  $Co/SiO_2$  at various reaction temperature

图2中钴微晶(111)晶面的特征衍射峰的 $2\theta$ 值为44.369,其半峰宽在不同合成温度(650、750、850 $^{\circ}\text{C}$ )下分别为0.6517、0.5769和0.4675,即随着合成温度的升高而减小,说明催化剂中的活性组分钴的晶粒随着合成温度升高而增大.图3结果表明不同合成温度下所得碳纳米管(002)晶面的特征衍射峰的强度和 $2\theta$ 值随着合成温度升高而增大,峰形随着合成温度升高更尖锐,而半峰宽则随着合成温度升高而减少.说明高温下合成的碳纳米管的石墨化程度更高.同时,我们还注意到, $2\theta$ 值随着合成温度升高而增大,当温度从650 $^{\circ}\text{C}$ 增加到850 $^{\circ}\text{C}$ 时, $2\theta$ 值从25.8 $^{\circ}$ 增加到26.8 $^{\circ}$ ,说明(002)晶面的层间距随合成温度升高而减小,从3.45 $\text{\AA}$ 减小到3.32 $\text{\AA}$ .进一步观察还发现,图3中合成温度为850 $^{\circ}\text{C}$ 下所得碳纳米管的XRD特征峰的精细结构是由两个较尖锐的衍射峰构成的,其 $2\theta$ 值分别为26.2 $^{\circ}$ 和26.8 $^{\circ}$ ,而在低温范围(650~750 $^{\circ}\text{C}$ )合成的碳纳米管,由于其石墨化程度低,在XRD衍射图上表现出一弥散的宽峰.

### 3.2 合成温度对碳纳米管直径及直径分布的影响

图4是合成温度为650 $^{\circ}\text{C}$ 时在催化剂 $\text{Co}/\text{SiO}_2$ 上制备的碳纳米管粗产品在空气中升温速率为10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的TG-DTA曲线,同一产品的TEM照片见图6a.图4中的TG曲线上明显的存在两个失重区间,相对应的DTA曲线上有两个放热峰,一个是峰温为357 $^{\circ}\text{C}$ 的尖锐放热峰,另一个是由一个尖锐峰和两个小肩峰构成的宽峰.说明粗产品中至少存在两种不同结构的碳物质.在碳纳米管的粗产品中,无定形碳的耐氧化性最差,根据Kitiyanan和Shi的研究结果<sup>[9,11]</sup>,图4中DTA曲线上峰温为357 $^{\circ}\text{C}$ 的峰为无定形碳的放热峰,其对应的TG曲线上的失重量为19.3%.

而碳纳米管为一宽的连绵的放热峰,其中峰顶温度为403 $^{\circ}\text{C}$ 的放热峰是含量最多的、直径范围为20~30 nm的碳纳米管的放热峰.

图5为不同合成温度下在催化剂 $\text{Co}/\text{SiO}_2$ 上生成的碳纳米管粗产品在空气中10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温速率的DTA曲线.图6是与图5相应合成温度下的碳纳米管粗产品的TEM照片.

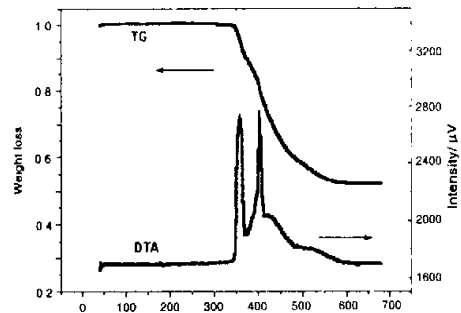


图4 650 $^{\circ}\text{C}$ 时制得的碳纳米管粗产品的TG-DTA曲线  
Fig. 4 TG-DTA curve of the raw-soot of carbon nanotubes, which was produced over  $\text{Co}/\text{SiO}_2$  catalyst at 923 K

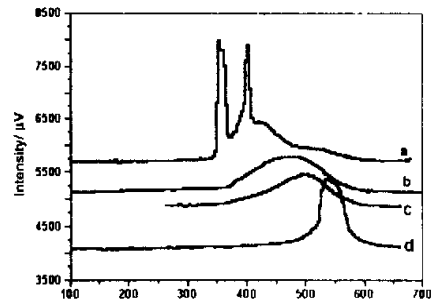
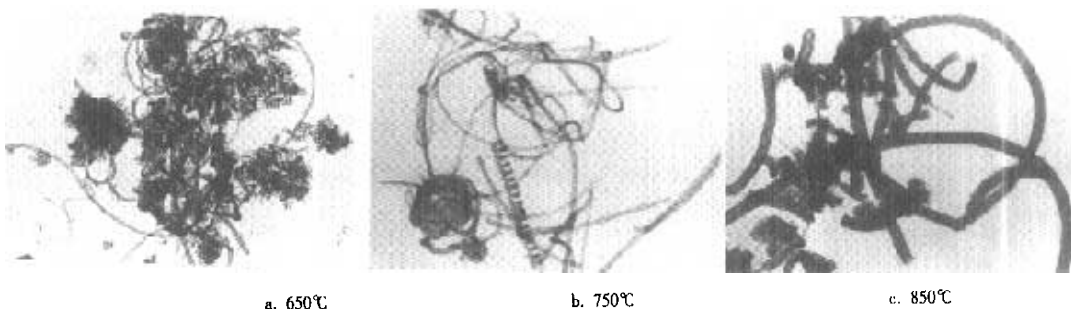


图5 不同合成温度下制得的碳纳米管粗产品的DTA曲线  
a. 650 $^{\circ}\text{C}$ ; b. 700 $^{\circ}\text{C}$ ; c. 750 $^{\circ}\text{C}$ ; d. 850 $^{\circ}\text{C}$

Fig. 5 DTA curve of the raw-soot of carbon nanotubes, which was produced over  $\text{Co}/\text{SiO}_2$  catalyst at varying reaction temperature



a. 650 $^{\circ}\text{C}$

b. 750 $^{\circ}\text{C}$

c. 850 $^{\circ}\text{C}$

图6 碳纳米管粗产品的TEM照片

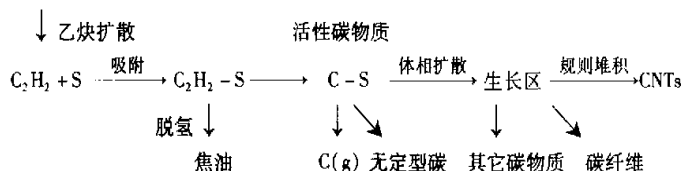
Fig. 6 TEM image of the raw-soot of carbon nanotubes

从图 5 可以看出随着合成温度升高,粗产品中无定形碳的放热峰的峰高和峰面积越来越小,碳纳米管的放热峰的峰温逐渐向高温移动,形成馒头峰。说明随着合成温度升高,碳纳米管粗产品中无定形碳的量越来越少(图 6)。碳纳米管放热峰温度随合成温度升高而升高,主要由两方面原因所致:首先是随着合成温度升高所生成的碳纳米管的石墨化程度增加(图 3);其二是随着合成温度升高,所生成的碳纳米管中主要成分的直径增大,这一现象与 Bando 研究合成温度对单壁碳纳米管管束的直径及直径分布的影响所得的结论<sup>[12]</sup>一致。图 6 中对对应合成温度下生成的碳纳米管的 TEM 照片所示的结果证实了上述 TG-DTA 的表征和分析。由图 6 可知,与合成温度为 650℃ 和 750℃ 所对应碳纳米管的直径分布范围分别为 10~50 nm 和 25~65 nm,主要成分的直径分别为 20~30 nm 和 30~50 nm,即随着合成温度升高,碳纳米管及其主要成分的直径增大。当合成温度为 850℃ 时,所生成的碳纳米管放热峰的峰温达 536℃,碳纳米管的直径达 100 nm。但此时直径分布范围反而变小(70~100 nm),反映在 DTA 曲

线上,其峰宽变窄。根据 CVD 法制备碳纳米管的生长机理<sup>[13]</sup>推测,这是由于高温下活性组分钴微晶因聚集长大所致。

碳纳米管半径增大,与其对应的放热峰峰温相应升高,说明半径大的碳纳米管的抗氧化性较强。这一点可能是碳纳米管的直径对其物理化学性质的影响所致。我们知道,碳纳米管的电子性质与其结构和直径有关<sup>[14]</sup>。Ugarte 通过定义碳纳米管中碳原子  $sp^2$  杂化轨道平面与  $\pi$  键之间的夹角  $\theta_{\text{on}}$  偏离 90° 的差值——锥形角  $Q_p$  ( $Q_p = \theta_{\text{on}} - 90^\circ$ )<sup>[15]</sup>,来反映碳纳米管的电子结构、管壁上石墨网络的张力和碳原子  $sp^2$  杂化轨道与  $sp^3$  杂化轨道之间再杂化程度。研究表明,碳纳米管的直径越小,  $Q_p$  值越大,导电性能越差、石墨网络的张力也越大,反之亦然。很显然,碳纳米管的结构稳定性随着其管壁石墨网络中张力的增大而减小,从而对氧的反应活性也随之增加,抗氧化性能也就越差。

由 DTA、XRD 和 TEM 所表征的合成温度对碳纳米管粗产品中的成分和碳纳米管直径及直径分布的影响,可用如下机理解释:



Rodriguez 认为<sup>[16]</sup>,在上述机理中,扩散是速控步。在催化剂周围孔隙间,脱氢后的吸附碳与碳蒸气达到近似的动态吸附平衡。吸附碳原子从吸附晶面通过(准液态)金属体相扩散到碳纳米管生长晶面的步骤与气相碳原子沉积生成无定形碳的步骤构成平行反应。低温时,由于扩散阻力大,只有那些吸附在小颗粒上的碳原子能从被吸附晶面通过(准液态)金属相扩散到碳纳米管生长晶面。根据 Colomer 提出的生长模型<sup>[13]</sup>,此时所生成的碳纳米管中主要成分为小直径的碳纳米管。更多的吸附碳原子通过气相沉积生成了无定形碳,正如图 6a 所表征的那样。

升高合成温度,一方面更有利于活化能大的速控步;另一方面减少了吸附碳原子通过(准液态)金属相扩散时的阻力,使得吸附在较大催化剂晶粒上的碳原子也能够从被吸附的晶面通过(准液态)金属相扩散到碳纳米管生长晶面。从而使粗产品中无定形碳的含量减少,生成的碳纳米管及其中主要成

分的直径向直径增大的方向移动,且石墨化程度增高,表现在 DTA 曲线上就是放热峰向高温方向移动。当合成温度达到 850℃ 时,碳纳米管直径达到 100 nm。DTA 曲线的放热峰峰温升高但半峰宽变窄。这时粗产品中以多壁大直径的碳纳米管为主。究其原因,我们认为是在高温下小晶粒催化剂的晶格遭到破坏,同时产生了烧结现象,使小晶粒催化剂长成了大晶粒催化剂所致。

## 4 结论

可以通过 DTA 曲线上放热峰峰温的高低来表征以乙炔气体作为碳源,用 CVD 法生产的粗产品中多壁碳纳米管的石墨化程度高低,直径大小和直径分布的变化。研究表明,多壁碳纳米管石墨化程度越高、直径越大、层数越多,则放热峰峰温越高。TG-DTA 和 XRD 分析以及 TEM 照片表明,在实验温度(650~850℃)范围内,多壁碳纳米管的直径和石墨

化程度随着合成温度升高而增大,而碳纳米管的(002)晶面的层间距则随着合成温度升高而减小。

### 参 考 文 献

- [1] Iijima S. *Nature*, 1991, **354**: 56
- [2] Ivanov V, Nagy J B, Lambin P, et al. *Chem. Phys. Lett.*, 1994, **223**: 329
- [3] Hemadi K, Fonseca A, Nagy J B, et al. *Synthetic Metals*, 1996, **77**: 31
- [4] Dong Shurong (董树荣), Tu Jiangping (涂江平), Wang Chunsheng (王春生). *Carbon (炭素)*, 1998, **28**: 28
- [5] Chen Weixiang (陈卫祥), Wu Guotao (吴国涛), Wang Chunsheng (王春生), et al. *Chin. J. Chem. Phys. (化学物理学报)*, 2001, **14**: 88
- [6] Thess A, Lee R, Nikolaev P. et al. *Science*, 1996, **273**: 483
- [7] Hata N, Murata K. *Chem. Phys. Lett.*, 1994, **217**: 398
- [8] Yang Hangsheng (杨杭生), Xu Zhude (徐铸德), Wu Guotao (吴国涛), et al. *Chin. J. Chem. Phys. (化学物理学报)*, 2000, **13**: 323
- [9] Kitiyanan B, Alvarez W E, Harwell J H, et al. *Chem. Phys. Lett.*, 2000, **317**: 497
- [10] Lü Deyi (吕德义), Xu Zhude (徐铸德), Xu Liping (徐丽萍), et al. *Chin. J. Inorg. Chem. (无机化学学报)*, 2001, **17**: 775
- [11] Shi Z, Lian Y, Liao F, et al. *Solid State Communications*, 1999, **112**: 35
- [12] Bandow S J, Asaka S. *Phys. Rev. Lett.*, 1998, **80**: 3779
- [13] Colomer J F, Bister G, Willerms I, et al. *Chem. Commun.*, 1999: 1343
- [14] Hamada N, Saada Shin-ichi, Oshiyama A. *Phys. Rev. Lett.*, 1992, **68**: 1579
- [15] Ugarte D, Stockli T, Bonard J M, et al. *Appl. Phys. A*, 1998, **67**: 101
- [16] Rodriguez N M. *J. Mater. Res.*, 1993, **8**: 3233

## Application of Thermogravimetry and Differential Thermal Analysis in Catalytic CVD Synthesis of Carbon Nanotubes\*

### ——Effect of Reaction Temperature on the Production of Carbon Nanotubes

Lü Deyi<sup>ab</sup>, Xu Liping<sup>b</sup>, Xu Zhude<sup>\*\*</sup>, Ge Zhonghua<sup>b</sup>

(a. Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027;

b. Department of Chemical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 320014)

**Abstract** Multi-walled carbon nanotubes (MW-CNTs) were prepared by chemical vapor deposition (CVD) method with the decomposition of acetylene over Co/SiO<sub>2</sub> catalyst. TG-DTA technique was used together with TEM and XRD to study the effect of reaction temperature on the composition, graphitized extent, and diameter distribution of the produced raw CNTs based on their oxidization resistance. During the decomposition, the micro-crystallite of the active constituent (Co/SiO<sub>2</sub>) were growing up as the reaction temperature rising. This in turn resulted in an increase of the diameter distribution range of produced MW-CNTs. The average diameter increased from 20~30 nm (650°C) to 30~50 nm (750°C). XRD results also showed the graphitized extent of MW-CNTs was enhanced meanwhile the spacing between the layers ( $d_{002}$ ) decreased from 3.45 Å (650°C) to 3.32 Å (850°C) with the reaction temperature raised. TG-DTA data showed that the exothermic peak of the amorphous carbon was below 380°C and its content would decrease as temperature increasing. In summary, for CVD production of CNTs using acetylene gas on Co/SiO<sub>2</sub> catalyst, low temperature (about 650°C) favored producing thinner MW-CNTs with the diameter from 20 to 30 nm while higher temperature (about 850°C) is favored thicker MW-CNTs (diameter from 70 to 100 nm).

**Key words** Thermogravimetry, Differential Thermal Analysis, carbon nanotubes, CVD method

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of Zhejiang province (500105, 298021).

\*\* To whom correspondence should be addressed, E-mail: chexzd@mail.hz.zj.cn