

# 催化裂解 CH<sub>4</sub> 制备碳纳米管的影响因素\*

陈程雯, 蔡云, 林银钟, 林敬东, 陈鸿博, 廖代伟\*\*

(厦门大学物理化学研究所, 厦门大学化学系, 固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门 361005)

**摘要:** 以柠檬酸法制备的 Fe-MgO、Co-MgO 和 Ni-MgO 为催化剂, CH<sub>4</sub> 为碳源气, H<sub>2</sub> 为还原气, 在 873、973 和 1073 K 制备出碳纳米管, 通过 TEM 和拉曼光谱表征, 讨论了催化剂、制备温度、反应时间等因素对碳纳米管形貌、产率和内部结构的影响。结果表明: 不同的催化剂在相同的温度下制备的碳纳米管的形态和内部结构有很大的差异。其中 Fe-MgO 催化剂制备的碳纳米管管径粗, 且大小不均匀, 而 Ni-MgO 催化剂制备的碳纳米管管径较细、较均匀。碳纳米管的产率随着裂解温度的变化而改变。Fe-MgO 催化剂制备碳纳米管的产率随制备温度的升高而提高, 而 Ni-MgO 催化剂制备碳纳米管的产率随制备温度的升高而降低。Fe-MgO 催化剂制备碳纳米管, 在 1073 K 甚至更高的制备温度才能达到其最高产率。Co-MgO 催化剂制备碳纳米管的产率在 973 K 左右产率较高, 而用 Ni-MgO 催化剂制备碳纳米管, 则在 873 K 甚至更低的制备温度就能达到最高产率。反应时间与碳纳米管的产率不成正比, 有一最佳反应时间, 如 Ni-MgO 催化剂的最佳反应时间为 2 h。

**关键词:** 碳纳米管; 催化裂解法; CH<sub>4</sub>; 影响因素

**中图分类号:** O642 **文献标识码:** A

## 1 引言

在众多的碳纳米管 (CNTs) 制备方法<sup>[1-8]</sup>中, 催化裂解法因其批量制备和低成本而显示出较好的工业应用前景。迄今已报道用于催化法制备碳纳米管或碳纳米纤维的催化剂主要有 Fe、Co、Ni、Pt、Ru、Cr、V 和 Mo 等的氧化物及其稀土复氧化物以及它们的某些合金<sup>[9-16]</sup>, CH<sub>4</sub>、CO、H<sub>2</sub>/CO、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 和苯等均可作为碳源。对碳纳米管的结构、性能及其应用的研究<sup>[17-20]</sup>也在广泛开展。催化剂、碳源和反应条件是催化裂解法制备碳纳米管的主要影响因素, 但对其催化生长机理还不十分清楚<sup>[21,22]</sup>。本文报道我们采用柠檬酸法<sup>[23]</sup>制备 Fe-MgO、Co-MgO 和 Ni-MgO 三种催化剂, 以 H<sub>2</sub> 为还原气, CH<sub>4</sub> 为碳源, 制备多壁碳纳米管 (MWNTs) 的实验结果, 并讨论其影响因素。

## 2 实验部分

反应装置为固定床流动反应器, 其中包括直径 1.5 cm、长 55 cm 的石英管和 AL-708 型人工智能工

业调节器。表征仪器为 JEOL JEM-100CX II (100 kV) 透射电镜和 Dilor LABRAM I 型拉曼光谱仪 (He-Ne Laser 波长 632.8 nm, 功率 2.5 mW)。碳纳米管产率计算公式为:

$$\text{碳纳米管产率} = \frac{m_1}{m_2} \times 100\%$$

其中,  $m_1$  为纯化后碳纳米管的质量,  $m_2$  为反应前催化剂的质量。

## 3 结果和讨论

### 3.1 催化剂的影响

**3.1.1 催化剂对碳纳米管形貌的影响** 对 973 K 下三种催化剂制备的碳纳米管产物进行 TEM 观测, 结果 (图 1) 表明, 以 Fe-MgO 为催化剂制备的碳纳米管较弯曲, 且有明显的节状结构, 管径大小和管壁的厚度很不均匀 (管径 10 ~ 80 nm), 其中直径较大的管管壁较厚, 管腔结构不明显, 倾向于棒状结构。以 Co-MgO 为催化剂制备的碳纳米管较直, 管径大小和管壁的厚度都较均匀 (管径约为 35 nm)。以 Ni-MgO 为催化剂制备的碳纳米管管径大小和管壁的厚度也

\* 国家自然科学基金 (29773037, 29933040, 20023001) 和福建省自然科学基金 (E9910001, E0010006) 资助项目。

\*\* 通讯联系人, Fax: 86 (592) 2183043, E-mail: dwliao@xmu.edu.cn

收稿日期: 2001-08-27; 修回日期: 2002-03-05。

很均匀,其管径和厚度比 Ni-MgO 催化剂制备的碳纳米管小(管径约为 20 nm).

石墨化程度等参数影响显著,其结果分别示于图 3 和图 4.

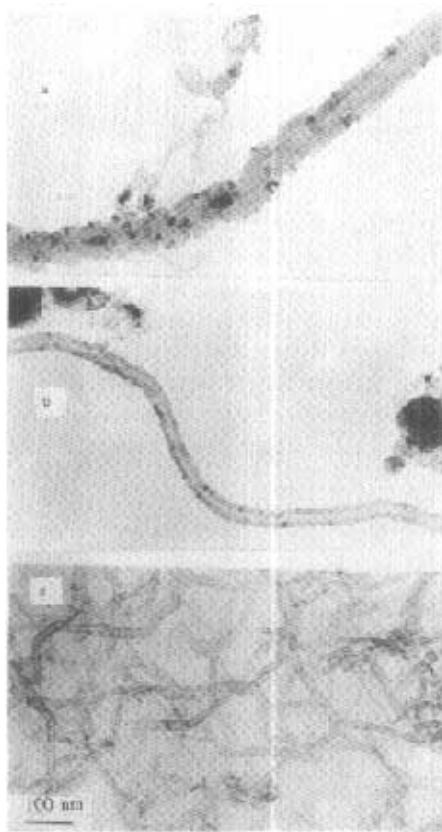


图1 制备温度为 973 K 的碳纳米管 TEM 图  
 a. Fe-MgO b. Co-MgO c. Ni-MgO  
 Fig. 1 TEM images of CNTs prepared at 973 K

3.1.2 催化剂对碳纳米管内部结构的影响 用拉曼光谱仪对 973 K 下三种催化剂制备的碳纳米管产物进行表征,其结果如图 2 所示.  $1320\text{ cm}^{-1}$  左右的峰被指认为 D 峰,该峰在高聚石墨(HOPG)的拉曼谱中是禁阻的,在碳纳米管中被认为是由于结构缺陷而引起的<sup>[24]</sup>.  $1580\text{ cm}^{-1}$  左右的峰被指认为 G 峰,相对于 HOPG 中的  $E_{2g}$  高频模<sup>[24]</sup>. 从以上 Raman 光谱图可以看出,在 973 K 制备温度下,不同催化剂所制得的碳纳米管在  $1580\text{ cm}^{-1}$  左右的 G 峰有一定位移,表明不同催化剂所制得的碳纳米管内部结构存在差异.

### 3.2 制备温度的影响

制备温度是影响碳纳米管生成的重要因素之一. 实验表明,制备温度对碳纳米管的产率、形貌和

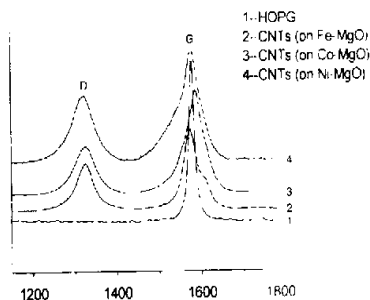


图2 三种催化剂分别在 973 K 下生成的碳纳米管产物的 Raman 光谱  
 Fig. 2 Raman spectra of CNTs prepared by three different catalysts at 973 K

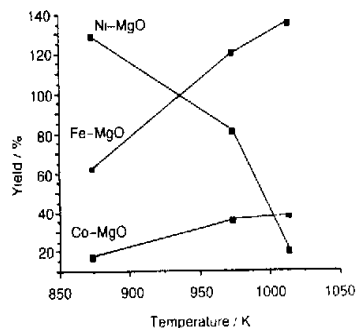


图3 制备温度与碳纳米管产率的关系曲线 (通  $\text{CH}_4$  气体 2 h)  
 Fig. 3 Curves of preparation temperature and yield of CNTs (decomposing  $\text{CH}_4$  for 2 h)

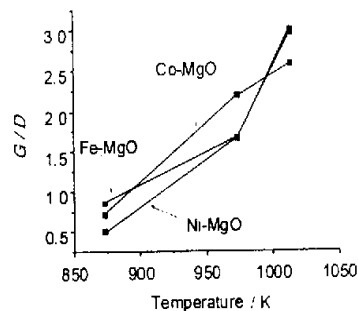


图4 制备温度与 G/D 值的关系曲线  
 Fig. 4 Curves of preparation temperature and G/D

3.2.1 制备温度对碳纳米管形貌的影响 分别对 873、973 和 1013 K 下三种催化剂制备的碳纳米管产物进行 TEM 观测,结果表明,以 Fe-MgO 为催化剂制备的碳纳米管随着制备温度的升高,管径有增大

的趋势(由 30 nm 增大至 100 nm),管腔结构变得不明显.而以 Co-MgO 为催化剂制备碳纳米管的管径无明显变化,但随着制备温度的升高,管腔结构变得明显.以 Ni-MgO 为催化剂制备碳纳米管管径亦无明显变化,但随着温度的升高,无定型碳的沉积变多.

3.2.2 制备温度对碳纳米管产率的影响 由图 3 可以看出,在 873 ~ 1073 K 内,以 Fe-MgO 为催化剂制备碳纳米管的产率随制备温度的升高而提高,在 1073 K 甚至更高的制备温度才能达到其最高产率.以 Co-MgO 为催化剂制备碳纳米管的产率在 973 K 左右产率较高.而以 Ni-MgO 为催化剂制备碳纳米管的产率随制备温度的升高而降低,在 873 K 甚至更低的制备温度达到最高产率.

3.2.3 制备温度对碳纳米管内部结构的影响 从碳纳米管的拉曼光谱图可以看出,随着制备温度的升高,碳纳米管的 G 峰变得尖锐,暗示着石墨化程度的提高.由于 D 峰被认为是源于碳纳米管的结构缺陷,故 G 峰和 D 峰的强度比值在一定程度上可以表征碳纳米管的石墨化程度. G/D 值越高,碳纳米管的石墨化程度越高.从图 4 可以看出,在 873 ~ 1073 K,三种催化剂制备的碳纳米管的 G/D 值均随制备温度的升高而提高,证实了在 873 ~ 1073 K,碳纳米管石墨化程度随制备温度的升高而提高.

### 3.3 反应时间的影响

在反应温度 973 K 下,以 Ni-MgO 为催化剂,考察了反应时间对碳纳米管产率的影响.从图 5 可以看出,反应 1 ~ 2 h,碳纳米管的产率明显增大,而 2 h 以后,产率没有明显的变化.其原因可能是,当反应时间达 2 h 后,绝大多数催化剂颗粒被碳包覆,因此不再有新的碳纳米管生成,致使碳纳米管的产率达到平衡.

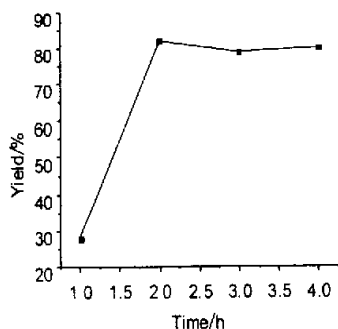


图 5 反应时间与碳纳米管产率的关系曲线

Fig. 5 Curves of preparation time and yield of CNTs

### 参 考 文 献

- [1] Iijima S. *Nature*, 1991, **354**: 56
- [2] Lü Deyi (吕德义), Chen Wanxi (陈万喜), Xu Zhude (徐铸德). *J. Chem.* (化学通报), 2000, **10**: 15
- [3] Guo T, Nilolaev P, Thess A, et al. *Chem. Phys. Lett.*, 1995, **243**: 49
- [4] Cho W S, Hamada E, Kondo Y, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 1996, **69**: 278
- [5] Hsu W K, Zhu Y Q, Trasobares S, et al. *Appl. Phys. A*, 1999, **68**: 493
- [6] Alvarez L, Bemier P, Laplaze D, et al. *Synth. Metals*, 1999, **103**: 2476
- [7] Alvarez L, Micholet V, Anglaret E, et al. *Synth. Metals*, 1999, **103**: 2488
- [8] Guillard T, Cetout S, Alvarez L, et al. *European Phys. J. Appl. Phys.*, 1999, **5**: 251
- [9] Baker R T K, Harris P S. New York: Marcel Dekker, 1978, **14**: 83
- [10] Audier M, Oberlin A, Oberlin M, et al. *Carbon*, 1981, **19**: 217
- [11] Hernadi K, Fonseca A, Nagy J B, et al. *Zeolites*, 1996, **17**: 416
- [12] Oberlin A, Endo M, Koyama T J. *Cryst. Growth*, 1976, **32**: 335
- [13] Dresselhaus M S, Dresselhaus G, Sugihara K, et al. *Springer Series in Materials Science* 5, 1988.
- [14] Figueiredo J L, Bernardo C A, Baker R T K, et al. *NATO ASI Series*, 1989, **177**: 405
- [15] Rodriguez N M. *J. Mater. Res.*, 1993, **8**: 3233
- [16] 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**: 324
- [17] Zhan Yehong (詹业宏). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 1999, **12**: 575
- [18] Zhang Zhenhua (张振华), Peng Jingcui (彭景翠), Chen Xiaohua (陈小华), et al. *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2001, **14**: 198
- [19] 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
- [20] Li Hongjian (李宏建), Peng Jingcui (彭景翠), Chen Xiaohua (陈小华), et al. *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2001, **14**: 211
- [21] Ivanov V, Nagy J B. *Lamb in Petal. Chem. Phys. Lett.*, 1994, **223**: 329
- [22] Rodriguez N M. *J. Mater. Res.*, 1993, **8**: 3233

- [23] Chen Ping (陈萍), Zhang Hongbin (张鸿斌), Lin Guodong (林国栋), et al. *Chem. J. Chin. Univ.* (高等学校化学学报), 1998, 19: 765
- [24] Han Hexiang (韩和相), Wang Zhaoping (汪兆平), Li Guohua (李国华), et al. *Chin. J. Light Scat.* (光散射学报), 1999, 11: 187

## The Factors of Preparation of Carbon Nanotubes by Catalytic Decomposition of Methane \*

Chen Chengwen, Cai Yun, Lin Yinzong, Lin Jingdong, Chen Hongbo, Liao Daiwei \*\*

(State Key Laboratory of Physical Chemistry on Solid Surfaces, Department of Chemistry,  
Institute of Physical Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005)

**Abstract** Using Fe-MgO, Co-MgO and Ni-MgO catalysts prepared by citric acid method, carbon nanotubes (CNTs) were synthesized from decomposition of methane at 873 K, 973 K and 1013 K, respectively, and were characterized by TEM and Raman spectra. The effects of catalysts, preparation temperature and reaction time on the shape, yield and inter-structure of carbon nanotubes were discussed.

TEM results and Raman spectra show that the shapes and inter-structures of carbon nanotubes produced on different catalysts at the same temperature are quite different. Carbon nanotubes synthesized on Fe-MgO incline to be rods, with very thick wall, and the diameter varied greatly from 10 nm to 80 nm. However, the diameter of carbon nanotubes produced on Co-MgO is about 35 nm, and about 20 nm on Ni-MgO. As can see from the Raman spectra, the G peaks of carbon nanotubes produced on the three catalysts shift slightly, which indicate the difference of the inter-structure of nanotubes.

The experiments show that the yield of carbon nanotubes varied with decomposition temperature. Using Fe-MgO catalysts, yield of carbon nanotubes grows with the decomposition temperature. However, using Ni-MgO catalysts, the yield drops when the temperature increases. The reaction temperature with the largest yield of carbon nanotubes is higher than 1013 K on Fe-MgO catalysts, about 973 K on Co-MgO catalysts, and lower than 873 K on Ni-MgO catalysts, respectively.

The results also show that the yield of carbon nanotubes does not increase with the decomposition time. There is a saturation time of the carbon nanotube growth. The carbon nanotubes do not grow any more when the saturation time reaches. For example, on Ni-MgO catalysts, the carbon nanotubes stop growing after decomposition of CH<sub>4</sub> for 2 h.

**Key words** Carbon nanotubes, Catalytic decomposition, Methane

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (29773037, 29933040 and 20023001) and the Natural Science Foundation of Fujian province (E9910001 and E0010006).

\*\* To whom correspondence should be addressed, Fax: 86 (592) 2183043, E-mail: dwliao@xmu.edu.cn