

1003-7713/2003/06-433-2

快 报

固体单相催化剂 CVD 法制备成束或分散 MWCNT^{*}

徐军明^a, 张孝彬^{a,b**}, 李 昱^a, 陶新永^a, 陈 飞^a, 杨晓芳^a

(浙江大学 a. 材料物理与微结构研究所, b. 硅材料国家重点实验室 杭州 310027)

关键词: 纳米碳管, 成束多壁纳米碳管, CVD 法

中图分类号: O641 文献标识码: A

Solid Single Phase Catalyst for Growth of Bundled or Dispersed MWCNT by CVD^{*}

Xu Junming^a, Zhang Xiaobin^{a,b**}, Li Yu^a, Tao Xinyong^a, Chen Fei^a, Yang Xiaofang^a

(a. Department of Materials Science and Engineering, b. State Key Laboratory of Silicon Materials, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract Fe-Mo-Mg-O catalyst prepared by combustion method has great efficiency to grow carbon nanotubes with CVD method. Through investigation of TEM, it is found that bundles of multi-wall carbon nanotubes (MWCNT) can be got when the catalyst is directly used to synthesize the product in CH₄/H₂ atmosphere; however, the dispersed carbon nanotubes are obtained while the catalyst is reduced firstly in the H₂ before the synthesis. The morphology and structure of the catalysts before and after reduced are analyzed by TEM and XRD. The growth mechanism is suggested for the formation of these two kinds of carbon nanotubes.

Key words carbon nanotubes, bundle of MWCNT, CVD method

CVD 法制备纳米碳管的催化剂多是以 Al₂O₃、SiO₂ 或 MgO 为载体, Fe、Ni 或 Co 等过渡族金属为活性组分^[1-3]. 催化剂与载体之间的关系存在多种形式^[1], 其中固溶体催化剂^[4,5]使过渡金属离子能均匀地分布在载体的内部和表面. 在后续反应过程中, 均匀分布在表面或体内的金属离子被还原成具有催化活性的金属微粒. 此法称为“原位催化分解法 (in situ CVD 法)”, 常用于制备直径分布较为均匀的纳米碳管, 但以往的这些固溶体催化剂在制备纳米碳管的产量上并没有明显的改善. 本工作报道用燃烧法制备的 Fe-Mo-Mg-O 固溶体, 不但在用于 CVD 法生长纳米碳管时具有很高的产率, 而且该种

催化剂与载体之间的作用使其能在 CH₄/H₂ 气氛中制得的纳米碳管以束状存在, 而在 H₂ 中先还原处理后, 可使纳米碳管主要以分散状生长.

本实验的催化剂采用硝酸铁、硝酸镁、钼酸铵燃烧法制备^[6], 然后以两种不同途径的 CVD 法制备纳米碳管: 一种是直接将燃烧法制备的催化剂用于纳米碳管生长, 另一种是先将该催化剂在 700℃ 和 100 cm³/min H₂ 下还原 1 h 再用来生长纳米碳管.

制备纳米碳管的设备是一自制的卧式石英管炉. 待石英管炉在 N₂ 保护下升温至 1000℃ 后, 把载有 0.05 g 催化剂的石英舟推入石英管的恒温区, 通入 1 dm³/min 的 CH₄ 和 H₂ (950:50), 生长 30 min

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (50172043).

** Corresponding author, E-mail: zhangxb@zju.edu.cn Received 30 October 2003; in final form 4 November 2003.

后,关闭 CH_4 和 H_2 , 在 N_2 保护下冷却到室温取出。

用透射电镜(TEM)(JEOL, JEM-200CX, 160kV)观察制备的多壁纳米碳管和催化剂的形貌,高分辨透射电镜(HRTEM)(Philips CM200, 200 kV)观察多壁纳米碳管的微观形貌, X 射线衍射(XRD)(D/max-rA)表征了所制备的催化剂的相结构。

图 1a 是经焙烧研磨后的催化剂 TEM 图,显示的催化剂颗粒大小很不均匀,多数在 $1 \mu\text{m}$ 以上。图 1b 是原始催化剂经 H_2 还原后的 TEM 图,催化剂颗粒度大大减小,而且这些小颗粒之间有较大的孔隙,应该是由原来的大颗粒催化剂劈裂而成,这是导致纳米碳管分散的原因。图 2 则是催化剂还原前后的 XRD 谱图,还原前所有出现的衍射峰,包括一些没有标明的小衍射峰都与单相的 MgMoO_4 谱符合得很好。各衍射峰宽度很小,表明该单相催化剂的结晶状态非常好,还原后主要衍射峰为 $\text{Mg}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$, 同时也存在少量的 MgO 衍射峰。从图中还可见,在还原前后的催化剂中均未发现含铁相的衍射峰。XRD 测定, MgMoO_4 和 $\text{Mg}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ 的晶胞略有扩大。我们认为 Fe 离子已进入 MgMoO_4 的点阵,部分取代 Mg 离子的位置,形成了单相固溶体。

实验结果表明,两种催化剂制备纳米碳管的效

率都很高:未经还原的催化剂 0.5 h 制备的碳管产量能达到原始催化剂重量的 40 倍,而还原后催化剂的碳管产量则有所下降,约为 30 倍。由图 3a 可见,纳米碳管成束状,碳管的一端能看到催化剂聚集在一起。图 3b 中显示纳米碳管相互缠绕在一起,但已不再成束,跟普通的多壁纳米碳管形貌相似,而且通过大量的透射电镜观察未发现在碳管产物中有聚集成团或成块的催化剂。由图 4 可见,制备的纳米碳管的石墨层非常清楚,表明纳米碳管结晶好。

通过对催化剂和产品的详细考察和对反应过程的理解,我们提出了未还原催化剂用于成束纳米碳管的生长机理和还原后催化剂生长分散状纳米碳管的机理。

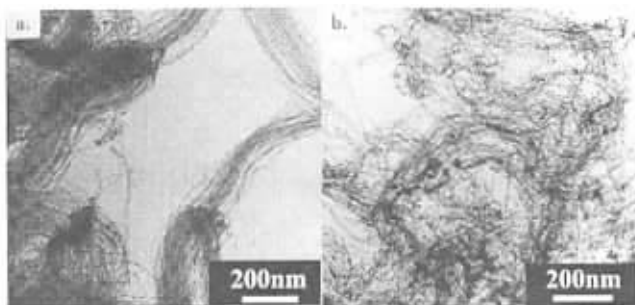


图 3 束状(a)和分散状(b)纳米碳管的 TEM 图

Fig. 3 TEM images of bundled (a) and dispersed (b) MWCNT

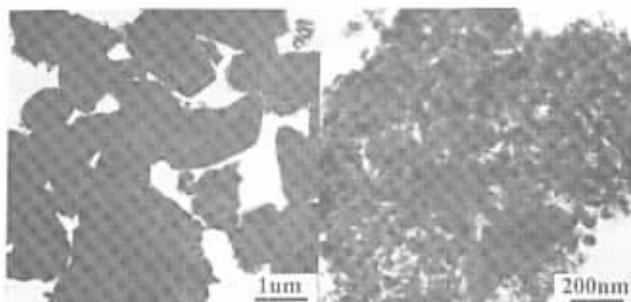


图 4 纳米碳管高分辨 TEM 图

Fig. 4 HRTEM of carbon nanotubes

参 考 文 献

- [1] Lu Deyi (吕德义), Chen Wanxi (陈万喜), Xu Zhude (徐铸德). *J. Chem.* (化学通报), 2000, **10**: 15
- [2] 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
- [3] Chen Chengwen (陈程雯), Cai Yun (蔡云), Lin Yinzong (林银钟), et al. *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2002, **15**: 123
- [4] Peigney A, Laurent C, Dobigeon F, et al. *J. Mater. Res.*, 1997, **78**: 2811
- [5] Chen P, Zhang H B, Lin G D, et al. *Carbon*, 1997, **35**: 1495
- [6] Xu Junming (徐军明), Zhang Xiaobin (张孝彬), Li Yu (李昱), et al. Chinese Patent (中国专利): 03141574. 1



a. pristine catalyst b. reduced catalyst

图 1 催化剂的 TEM 图

Fig. 1 TEM images of catalyst

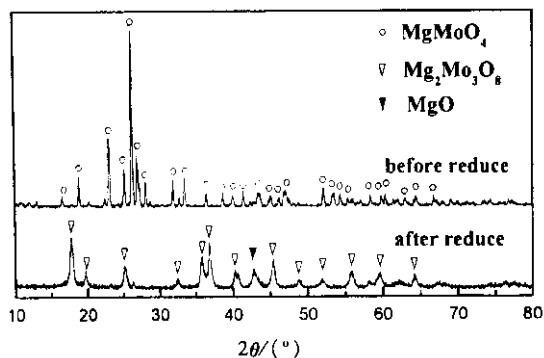


图 2 催化剂的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD spectrum of catalyst