

1003-7713/2005/03-411-5

高质量单壁纳米碳管的 CVD 法合成 及催化剂酸碱性对碳管生长的影响*

李昱^{a,b}, 张孝彬^{a,b**}, 沈利华^a, 徐军明^a, 刘芙^a, 许国良^a, 王幼文^c
(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, c. 分析测试中心, 杭州 310027)

摘要: 采用燃烧法制备了 Fe/Mo/MgO 催化剂, 用化学气相沉积法在 1000 °C 下催化裂解甲烷制得了单壁纳米碳管. 实验结果表明, 550 °C 下焙烧的催化剂效果最好, 适宜的酸碱性应该是催化剂具有较高活性的原因. 用扫描电镜、透射电镜、高分辨透射电镜、热重分析和拉曼光谱等方法对制备的纳米碳管粗产品进行了表征. 结果表明, 该产物确为高质量单壁纳米碳管, 其形态基本都以束状存在, 且单壁纳米碳管直径分布较窄 (0.85 ~ 1.22 nm); 对反应气氛的考察表明, CH₄/N₂ = 50/300 为最佳, 该气氛下所制得粗产物中单壁碳管的含量接近 40%, 经稀盐酸室温处理后, 碳管含量可达到 75% 以上.

关键词: 燃烧法; 酸碱性; 单壁纳米碳管; 化学气相沉积法

中图分类号: O613.71 文献标识码: A

Synthesis of High Quality Single-Walled Carbon Nanotubes by CVD and Effect of Catalyst's Acidity-Basicity on Nanotubes Growth*

Li Yu^a, Zhang Xiaobin^{a,b**}, Shen Lihua^a, Xu Junming^a, Liu Fu^a, Xu Guoliang^a, Wang Youwen^c
(a. Institute of Material Physics and Microstructures, b. State Key Laboratory of Silicon Materials,
c. Analysis and Measurement Center, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract High quality SWNTs are synthesized by catalytic decomposition of CH₄/N₂ at 1000 °C on the Fe-Mo/MgO catalyst prepared by a combustion method. The best combustion temperature is 550 °C for the catalyst. The fitting acidity-basicity can explain the high catalytic performance. The as-prepared SWNTs have been characterized by SEM, TEM, HRTEM, TGA and Raman spectroscopy. The results show that the synthesized SWNTs are usually bundles and they have a narrow diameter distribution with 0.85 ~ 1.22 nm. The best reaction atmosphere is 50/300 for the catalyst. Under this ratio of CH₄/N₂, the content of the prepared raw SWNTs is close to 40% weighting over the catalyst. After the raw SWNTs are treated by diluted HCl at room temperature, the sample can contain yield of SWNTs to over 75%.

Key words Combustion method, Acidity-basicity, Single wall carbon nanotubes, Chemical vapor decomposition method

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (50172043) and the Special Funds for Major States Basic Research Projects of MOST, China (973) (G20000264-06).

** Corresponding author, Email: zhangxb@zju.edu.cn Received 19 February 2004; in final form 9 June 2004.

1 引言

自从纳米碳管(CNTs)被发现以来,由于其特殊的物理与化学性能,受到越来越多的重视和广泛的研究^[1-3]. 理论研究表明,不同螺旋度的单壁纳米碳管(SWNTs)可以表现出金属性或半导体的性质^[4]. 目前单壁纳米碳管的制备主要有三种方法:电弧放电法^[5]、激光烧蚀法^[6]和化学气相沉积法(CVD)^[7]. 尽管前两种方法能生产出高质量的单壁纳米碳管,但尚难实现大量化制备. 而与前两种方法相比,化学气相沉积法由于其操作简单、设备简易、反应温度易控及潜在的大量制备等优点成为了目前研究的热点.

近来,用CVD法合成单壁纳米碳管有了很多报道^[8-15]. 其中以氧化铝或氧化硅作催化剂载体居多,如Cassell等采用了Fe/Mo/Al₂O₃-SiO₂^[8]、Su等采用气凝胶超临界干燥法制备的Fe/Mo/Al₂O₃^[9]、Kitiyanan等制备的Co/Mo/SiO₂^[10],刘忠范课题组在氧化铝载体上负载过渡金属^[11],Lyu等在Fe/Mo/Al₂O₃上合成了单壁纳米碳管^[12],但用氧化铝或氧化硅作载体对碳管的提纯不利. 而以氧化镁作载体时提纯简单,只需在稀盐酸里浸泡就能使碳管含量达65%以上^[13,14],Tang等在Co/Mo/MgO制备了产率较高的纳米碳管^[15],但产品里混杂有较多的多壁纳米碳管. Su等尽管用超临界干燥法制备的催化剂的单壁纳米碳管产率较高^[9],但其制备方法复杂,提纯也不方便,以目前的技术仍难以进行规模化制备. 本工作采用一种简单的燃烧法制备出以氧化镁为载体的Fe-Mo/MgO催化剂,在1000℃以甲烷为碳源制备出了高质量单壁纳米碳管,粗产品用盐酸室温处理后碳管纯度达到75%以上.

2 实验

2.1 实验原料及催化剂制备

九水合硝酸铁(Fe(NO₃)₃·9H₂O)、六水合硝酸镁(Mg(NO₃)₂·6H₂O)、四水合钼酸铵((NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O)和柠檬酸,全是分析纯试剂. 燃烧法制备催化剂的方法如下:按摩尔比10:0.05:130取含有铁、钼、镁的金属盐和等同于镁的物质量的柠檬酸,在蒸馏水中混合溶解形成透明溶液,加热搅拌形成凝胶后置入瓷舟,在马弗炉中450~750℃焙烧约15 min,形成的粉末冷却后取出研细,即可用于制备单壁纳米碳管.

2.2 实验方法

碳管的制备在固定床气体连续流动反应炉上进行. 典型的实验条件如下:将50 mg催化剂均匀平铺在石英舟上,放入炉中恒温区段,控制反应温度为1000℃,然后通入流速为50 cm³/min的甲烷与流速为300 cm³/min的氮气,反应30 min后制得黑色粉末状产物.

2.3 测试方法

使用扫描电镜(SEM)(JEOL, JSM-5610,加速电压20 kV)、透射电镜(TEM)(JEOL, JEM-200CX,加速电压160 kV)、高分辨透射电镜(HRTEM)(Philips CM200,加速电压为200 kV)、拉曼光谱(Thermo Nicolet, ALMEGA-Dispersive Raman, Nd:YAG,激光波长532 nm)和热重分析(TGA)(NETZSCH STA 409 PG/PC,升温速率10℃/min,燃烧气氛O₂/N₂=2/9,体积比)对制得的单壁纳米碳管进行了表征.

3 结果与讨论

3.1 催化剂焙烧温度的影响

众所周知,催化剂的焙烧过程也就是催化剂的活化过程,因此,催化剂的焙烧温度对催化剂催化性能有很大影响. 图1是催化剂在不同焙烧温度下于CH₄/N₂=50/300下制备的单壁纳米碳管的扫描电镜照片. 实验结果表明,在550℃焙烧时,反应效果最佳. 在这个温度下,基本没有无定型碳出现,而在650和750℃下,在扫描电镜下能明显看到无定型碳存在,这说明高温处理后,催化剂的活性反而不高,究其原因应该是650和750℃下焙烧时,一是部分催化剂被烧结,晶粒涨大而使催化剂活性降低,二是温度升高,催化剂的碱性降低导致酸性过强^[16],碳沉积于催化剂表面的速率不一致,因而有大量的无定型碳包覆在催化剂和碳管表面而使催化剂失活. 而在450℃时,仅有少量的单壁碳管生成,大部分催化剂被无定型碳包覆,应该与该温度下催化剂活化程度不够和碱性较强有关,使得催化性能变差.

3.2 TEM及HRTEM的表征

图2是550℃下焙烧的催化剂在CH₄/N₂=50/300下制备的单壁纳米碳管弯折处的TEM观察结果,显示单壁纳米碳管在透射电镜下的特有形貌:自组装成束状. 而且,碳管的表面很干净,基本没有无定型碳沉积在碳管表面,而且大量的电镜观察并没有发现多壁纳米碳管的存在.

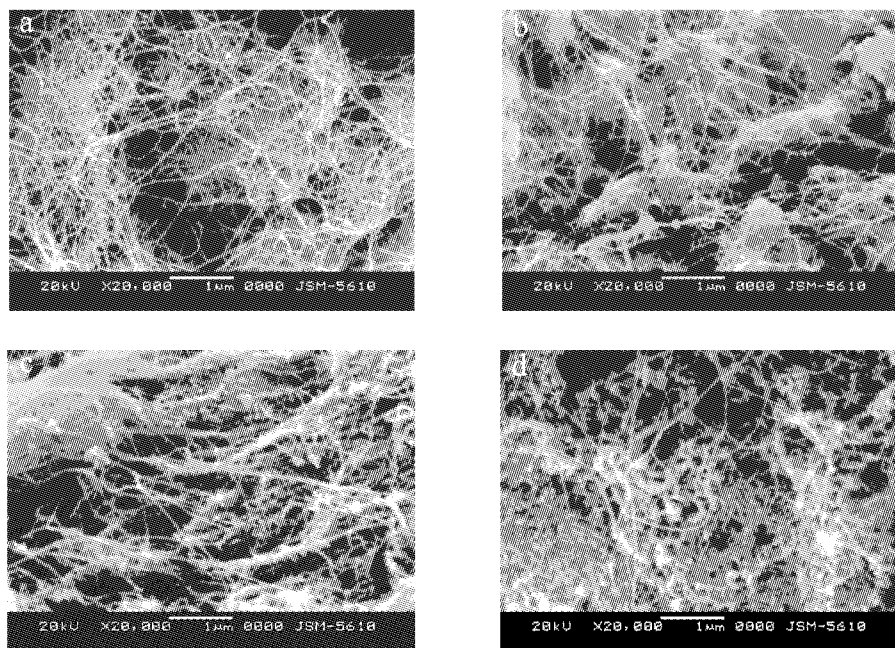


图1 不同焙烧温度下催化剂制备的单壁纳米碳管 SEM 照片

Fig. 1 SEM images of the prepared SWNTs on catalysts calcined at different temperatures

a. 550 °C; b. 650 °C; c. 750 °C; d. 450 °C.

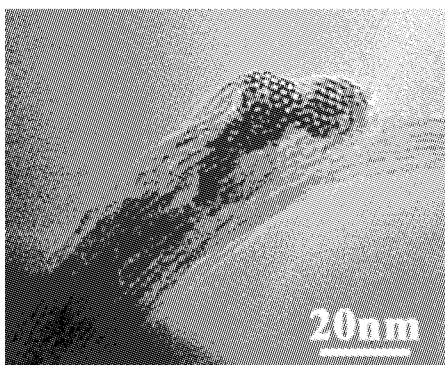


图2 制备纳米碳管弯折处的透射电镜照片

Fig. 2 A cross-section TEM image of the as-prepared SWNTs

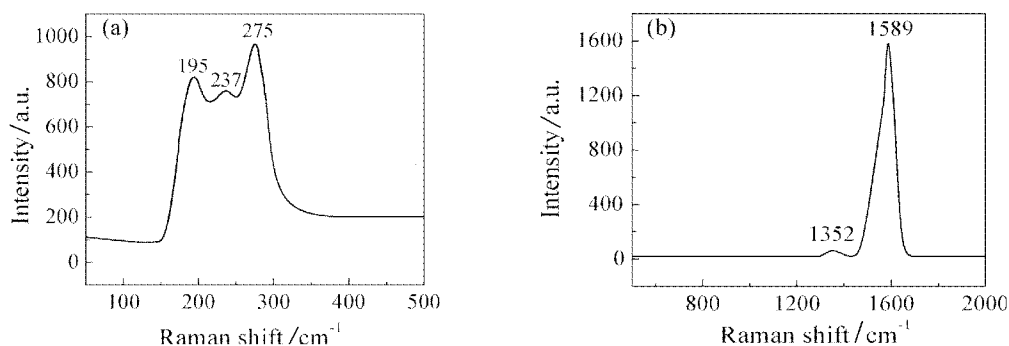
3.3 拉曼光谱分析

纳米碳管的拉曼谱图分为两个区: 位于 $100 \sim 500 \text{ cm}^{-1}$ 的表征单壁纳米碳管的低频区和 500 cm^{-1} 以上单壁纳米碳管与多壁纳米碳管共有的高频区^[17]. 我们采用了倍频 Nd: YAG 激光器, 波长为 532 nm 的激光对 550 °C 下焙烧催化剂在 $\text{CH}_4/\text{N}_2 = 50/300$ 下所制备的碳管粗产品进行了表征, 实验结果见图 3. 从图 3b 看出, 表征碳-碳键伸缩振动 (Graphite band, G-band) 的 1589 cm^{-1} 峰显得十分高而尖, 而表征碳-碳键无序振动 (Disorder band, D-band) 的 1352 cm^{-1} 峰很低, 说明所制得的单壁纳米碳管的六元环结构完整, 缺陷少. 碳-碳无序振动的

强度 I_D 或两峰的强度比 I_D/I_G 可以表征碳管的石墨化程度^[18]. 通过积分计算, 制备的碳管两峰的强度比 I_D/I_G 为 0.03, 说明本工作的单壁碳管的石墨化程度很高. 而在表征与碳管直径有关的径向呼吸峰 (Radial breathing mode, RBM) 的低波数范围里有三个峰, 分别是 195 、 237 和 275 cm^{-1} 峰, 可见制备的碳管直径有一个较窄的分布, 见图 3a. 考虑到我们制备的碳管基本上都是成束的, 我们采用了考虑碳管之间相互作用的公式^[19] ($w = 224/d + 12$) 来计算碳管的直径. 计算结果表明, 单壁碳管的直径为 $0.85 \sim 1.22 \text{ nm}$, 与电镜观察结果较一致.

3.4 热重分析

图 4 a ~ c 显示出了不同气氛流量下制备的单壁纳米碳管粗产品在升温速率为 10 °C/min 、燃烧气氛为 $\text{O}_2/\text{N}_2 = 2/9$ 下的 TGA 数据. 据报道, 碳管中无定型碳氧化温度一般为 330 °C , 单壁纳米碳管为 $500 \sim 600 \text{ °C}$, 而多壁纳米碳管多为 700 °C ^[10]. 从图 4 中可以看出, 反应气氛为 $\text{CH}_4/\text{N}_2 = 50/300$ 或 $\text{CH}_4/\text{N}_2 = 75/300$ 时, 产物的热氧化失重温度高, 说明所制备的碳管质量好, 这与拉曼分析结果相一致; 此外, TGA 曲线在 400 °C 以前有少量的降低 (约 3.5%), 说明产物中有少量的无定型碳存在, 扣除这一部分, 可估算制得的单壁碳管含量超过 35% .

图3 粗产品拉曼谱图($\text{CH}_4/\text{N}_2 = 50/300$)

a. RBM 区放大图; b. 拉曼谱图 G 峰与 D 峰.

Fig. 3 Raman spectrum of the as-prepared SWNTs ($\text{CH}_4/\text{N}_2 = 50/300$)

a. Enlarged RBM region; b. Raman spectrum of the D-band and G-band)

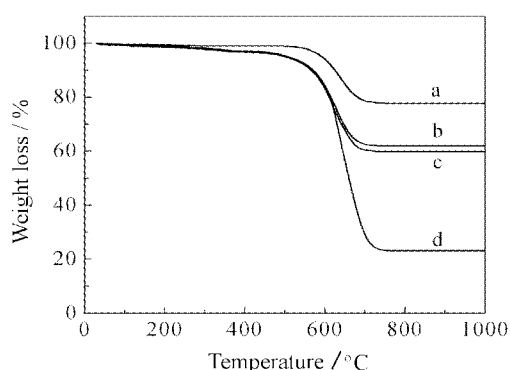


图4 不同气氛下制备的粗产品及纯化 TGA 曲线图

a. $\text{CH}_4/\text{N}_2 = 30/300$; b. $\text{CH}_4/\text{N}_2 = 75/300$;
c. $\text{CH}_4/\text{N}_2 = 50/300$; d. $\text{CH}_4/\text{N}_2 = 50/300$ 下纯化.

Fig. 4 TGA curves of the as-prepared SWNTs at different atmosphere and purified SWNTs

a. $\text{CH}_4/\text{N}_2 = 30/300$; b. $\text{CH}_4/\text{N}_2 = 75/300$;
c. $\text{CH}_4/\text{N}_2 = 50/300$;
d. Purified SWNTs produced at $\text{CH}_4/\text{N}_2 = 50/300$.

而在 $\text{CH}_4/\text{N}_2 = 30/300$ 气氛下,其 TGA 曲线在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 以前基本没什么变化,表明基本没有无定型碳生成,但所制得的产物中碳管的含量较低. 以上的实验结果表明,反应气氛及其流量对单壁纳米碳管的产率和质量有影响. 对于前两种气氛下的样品,透射电镜下明显观察到较多的催化剂被碳产物包住,这可能是因为甲烷流量较大时,造成过量碳沉积在催化剂表面形成无定型碳包覆催化剂,但此时碳气氛较充足,碳管的含量仍然较高,而且图 4 b 与 c 上显示二者基本无差别,这可能是催化剂被无定型碳包住后活性降低,过量的甲烷不能在催化剂上分解导致. 而对 $\text{CH}_4/\text{N}_2 = 30/300$,碳气氛相对较少,碳管

的含量降低,同时无定型碳沉积较少,但由于碳气氛少,碳管的成核较慢,制得碳管的量少. 综合考虑,认为气氛以 $\text{CH}_4/\text{N}_2 = 50/300$ 为好,毕竟,无定型碳可以通过适当的后处理除去. 图 4d 即为 $\text{CH}_4/\text{N}_2 = 50/300$ 下粗产品在稀盐酸室温下处理后的 TGA 结果,从中可以看出,处理后的碳管含量能达到 75% 以上,与粗产品相比曲线没有大的变化,说明用稀盐酸处理并没破坏碳管结构.

3.5 催化剂酸碱性对碳管生长机理的影响

对催化剂的 SEM 表征表明反应前催化剂呈颗粒状(图 5). 从上面结果看出,制备的 Fe-Mo/MgO 催化剂具有较好的催化性能. 我们知道,氧化镁是带有弱碱性的多孔载体,而 Fe-Mo 是带有弱酸性的活性中心,其中,Mo 起助催化剂的作用,这与以前 Mo 作主催化剂的作用不同^[20,21]. 而钼的加入能够调变催化剂的酸碱性,钼加入量越多,表面酸性越强^[22]. 这种载体与催化剂活性中心的酸碱性调变使活性中

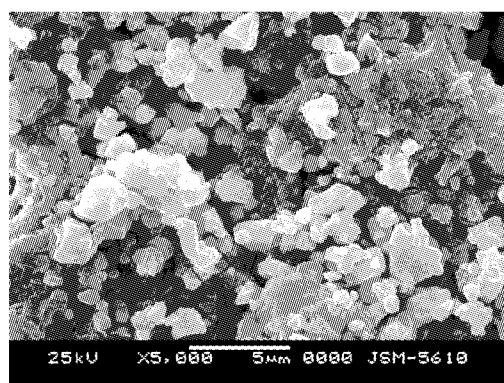


图5 制备催化剂扫描照片

Fig. 5 SEM image of the catalyst

心颗粒能更均匀的分布在 MgO 载体表面, 导致单位面积活性中心较多应该是催化剂具有较高活性的直接原因. 温度升高会使催化剂酸性增强^[16], 因此温度升高后也会引起催化剂的酸性增加, 这样不利于载体对活性中心颗粒的束缚, 在反应过程中部分活性颗粒容易流失或脱离载体表面, 导致单位面积活性中心减少, 活性反而降低, 这时碳管生长主要按照顶部模式生长, 如图 6 左. 我们以前的研究也表明酸性太强不利于碳管的生长^[21]. 而在焙烧温度低时, 一是催化剂活化不够, 同时也与催化剂碱性强度有关, 碱性太强, 载体对催化剂活性颗粒束缚作用强, 不利于 Fe-Mo 活性颗粒在载体表面的分散, 催化剂活性也低. 此时碳管生长主要按照底部模式生长, 如图 6 右. 因此可以认为, 适宜的酸碱性对碳管的生长很重要, 这与我们以前的研究结果也相一致^[21]. 这也是 550℃ 下焙烧催化剂具有最高活性的原因: 在此温度下焙烧的催化剂具有最适宜的酸碱性. 通过大量的电镜观察, 本工作纳米碳管以底部生长模式为主.

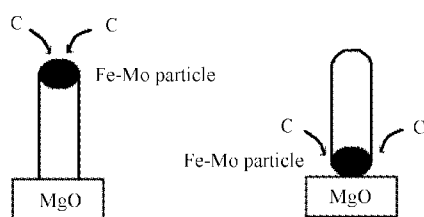


图 6 单壁纳米碳管生长模式
 左边: 顶部生长模式, 右边: 底部生长模式.
 Fig. 6 The growth model of SWNTs
 Left: tip-model, right: base-model.

4 结 论

采用简单的燃烧法制备了用于制取单壁纳米碳管的 Fe/Mo/MgO 催化剂, 实验结果表明, 550℃ 下焙烧的催化剂具有较好的催化性能. 分析认为, 适宜的酸碱性是催化剂具有较高活性的直接原因. 扫描电镜、透射电镜和热重分析等显示 550℃ 下焙烧的催化剂, 在 $\text{CH}_4/\text{N}_2 = 50/300$ 下制备的碳管纯度接近 40%; 粗产品用稀盐酸处理后, 碳管含量达到了 75% 以上, 因此综合效果考虑, 认为反应气氛以 $\text{CH}_4/\text{N}_2 = 50/300$ 为佳. 拉曼光谱和热重分析结果表明, 本工作所制得的单壁纳米碳管质量很高. 相关的公式计算表明碳管的直径在 0.85 ~ 1.22 nm. 我们也在进一步对催化剂和反应条件进行优化, 以实

现单壁纳米碳管的大量制备.

参 考 文 献

- [1] Dresselhaus M S, Dresselhaus G, Eklund P C. *Science of Fullerenes and Carbon nanotubes*, Academic Press: San Diego, 1996.
- [2] Ajayan P M. *Chem. Rev.*, 1999, **99**: 1787
- [3] Cumings J, Zettl A. *Science*, 2000, **289**: 602
- [4] Collins P G, Zettl A, Bando H, *et al. Science*, 1997, **278**: 100
- [5] Iijima S, Ichihashi T. *Nature*, 1993, **363**: 603
- [6] Thess A, Lee R, Nikolaev P, *et al. Science*, 1996, **273**: 483
- [7] Dai H J, Rinzler A G, Nikolaev P. *Chem. Phys. Lett.*, 1996, **260**: 471
- [8] Cassell A M, Raymakers J A, Kong J. *J. Phys. Chem. B*, 1999, **103**: 6484
- [9] Su M, Zheng B, Liu J. *Chem. Phys. Lett.*, 2000, **322**: 321
- [10] Kitiyanan B, Alvarez W E, Harwell J H, *et al. Chem. Phys. Lett.*, 2000, **317**: 497
- [11] Wei Z (魏忠), Chen Y (陈言), Liu Z F (刘忠范). *Acta Phys. Chim. Sin.* (物理化学学报) 2001, **17**: 718
- [12] Lyu S C, Liu C, Lee T J, *et al. Chem. Commun.*, 2003, **6**: 734
- [13] Flahaut E, Peigney A, Laurent Ch, *et al. J. Mater. Chem.*, 2000, **10**: 249
- [14] Colomer J F, Stephan C, Lefrant S, *et al. Chem. Phys. Lett.*, 2000, **317**: 83
- [15] Tang S, Zhong Z, Xiong Z, *et al. Chem. Phys. Lett.*, 2001, **350**: 19
- [16] Malinowski St, Szczepanska S, Bielanski A, *et al. J. Catal.*, 1965, **4**: 324
- [17] Rao A M, Richer M E, Bandow S, *et al. Science*, 1997, **275**: 187
- [18] Basca R R, Laurent C H, Peigney A, *et al. Chem. Phys. Lett.*, 2000, **323**: 566
- [19] Dresselhaus M S, Eklund P C. *Adv. Phys.*, 2000, **49**: 705
- [20] Xu J M (徐军明), Zhang X B (张孝彬), Li Y (李昱), *et al. Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2003, **16**: 433
- [21] Li Yu, Zhang Xiaobin, Tao Xinyong, *et al. Chem. Phys. Lett.*, 2004, **386/1-3**: 105
- [22] Chang S C, Leugers M A, Bare S R. *J. Phys. Chem.* 1992, **96**: 10358