

文章编号: 1000-324X(2007)04-0604-05

煅烧温度对气凝胶催化剂合成 SWNTs 催化活性的影响

糜裕宏^{1,2}, 张孝彬¹, 罗君航¹, 程继鹏¹, 刘 芙¹

(1. 浙江大学 材料科学与工程系硅材料国家重点实验室, 杭州 310027; 2. 福州大学 现代物理技术研究所, 福州 350002)

摘要: 研究了不同煅烧温度对 Fe/Mo/Al₂O₃ 气凝胶催化剂合成单壁碳纳米管 (SWNTs) 催化活性的影响. 考察了不同煅烧温度下该催化剂自身的物理化学变化以及催化生长的无定型碳含量, SWNTs 的含量、直径及石墨化程度. 研究表明: 不同温度的煅烧处理会影响催化剂的表面形态以及 Al₂O₃ 载体的晶化程度, 进而影响了 SWNTs 的生长. 600°C 煅烧时, 气凝胶催化剂具有最高的活性, 此时催化生长的无定型碳含量仅占粗产品的 1.7%, SWNTs 的含量高达 54.6%, 且合成的 SWNTs 质量高、管径分布非常均一, 为 0.86nm 左右.

关键词: 气凝胶催化剂; 单壁碳纳米管; 催化活性; 煅烧

中图分类号: O613 **文献标识码:** A

Influence of Calcining Temperature of Aerogel Catalyst on Its Catalytic Activity for Synthesizing SWNTs

MI Yu-Hong^{1,2}, ZHANG Xiao-Bin¹, LUO Jun-Hang¹, CHENG Ji-Peng¹, LIU Fu¹

(1. State Key Laboratory of Silicon Materials of Department of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China; 2. Institute of Modern Physical Technology, Fuzhou University, Fuzhou 350002, China)

Abstract: The influence of calcining temperatures of the Fe/Mo/Al₂O₃ aerogel catalyst on its catalytic activity for synthesizing single walled carbon nanotubes(SWNTs) was investigated. The main research aspects were the physical and chemical changes of the catalysts under different calcining temperatures, the content of amorphous carbon, and the content and diameter and graphitization degree of SWNTs synthesized by the catalysts. The results show that different calcining temperatures will change the surface morphology of the catalyst and result in the crystallization of the Al₂O₃ support, which influences the growth of SWNTs. When it is calcined at 600°C, the aerogel catalyst has the highest catalytic activity, the content of amorphous carbon is as low as 1.7%, and the content of SWNTs is as high as 54.6%. SWNTs synthesized by the catalyst in the raw products have high quality, with narrow diameter distribution of about 0.86nm.

Key words aerogel catalyst; single-walled carbon nanotubes; catalytic activity; calcination

1 引言

自单壁碳纳米管 (SWNTs) 发现以来, 由于其独特的结构特点和优异的电学、力学特性^[1-3], 被广泛地应用于气体储存^[4]、场发射^[5]、化学传感器^[6]

及高强度复合材料^[7]等方面. 目前, 制备 SWNTs 的方法主要有电弧放电法^[8]、激光烧蚀法^[9]和化学气相沉积法 (CVD)^[10]. 化学气相沉积法相对前两种方法具有设备简单, 操作容易, 并可实现连续化制备等特点, 被广泛用于 SWNTs 的制备. 由于催

收稿日期: 2006-07-16, 收到修改稿日期: 2006-10-11

基金项目: 国家博士点专项基金 (20030335071); 国家自然科学基金 (50571087)

作者简介: 糜裕宏 (1979-), 男, 博士研究生. 通讯联系人: 张孝彬. E-mail: zhangxb@zju.edu.cn

剂是 CVD 合成 SWNTs 的最主要影响因素, 各课题组分别采用各种方法来制备高活性的催化剂, 以用于 SWNTs 生长. 其中, 代表性的有 Cassell 等用溶胶-凝胶法制备的 Fe/Mo/Al₂O₃-SiO₂ 催化剂, 合成了含量 ~40wt% 的 SWNTs^[11], Su 等采用超临界干燥法制备了高比表面的 Fe/Mo/Al₂O₃ 催化剂, 获得了 ~50wt% 的 SWNTs^[12]. 同时各课题组也研究了催化剂组分^[13], 载体^[14], 及其制备方法^[15] 对合成 SWNTs 的影响, 但对于煅烧温度对催化剂催化活性的影响却没有系统的研究.

基于此, 本工作采用超临界干燥法^[12] 制备了 Al₂O₃ 气凝胶负载 Fe/Mo 催化剂, 并研究了不同煅烧温度对该催化剂合成 SWNTs 催化活性的影响. 主要考察了不同煅烧温度下催化剂自身的物理化学变化以及催化生长的无定型碳含量、SWNTs 的含量、直径及石墨化程度, 最后分析了煅烧温度影响催化剂活性的原因.

2 实验部分

2.1 Fe/Mo/Al₂O₃ 催化剂的制备

所有催化剂均采用超临界干燥法制备. 具体的制备过程如下: 将 7.39g 仲丁醇铝加入至 200mL 无水乙醇中, 于 80°C 下搅拌 0.5h 后形成澄清溶液. 添加 0.0176g 钼酸铵、0.808g 硝酸铁至上述溶液中, Fe/Mo/Al 的摩尔比例为 1:0.05:15, 继续搅拌 2h 后, 冷却至室温, 滴加数滴浓氨水直至凝胶生成. 将凝胶在室温下陈化 10h 后, 即可用于超临界干燥. 催化剂凝胶的超临界过程及生长 SWNTs 方法可参考文献^[16].

2.2 样品的表征

催化剂的形貌利用场发射扫描电镜 (FESEM, FEI, Sirion) 进行分析, X 射线衍射 (XRD) 测试在日本理学公司的 X 射线衍射仪 (D/max-rA) 上进行. SWNTs 粗产品利用透射电镜 (TEM, JEOL, JEM-200CX), 热重分析 (TGA, SDT Q600, 升温速率 10°C/min, 燃烧气氛: 空气) 和拉曼光谱 (Thermo Nicolet, ALMEGA-Dispersive Raman, Nd: YAG, 激光波长 532nm) 进行表征.

3 结果和讨论

3.1 催化剂的表征

不同温度煅烧的催化剂进行了 XRD 分析结果如图 1 所示. 从图中可以看出, 当煅烧温度较低时 ($\leq 700^\circ\text{C}$), 图谱中没有出现明显的衍射峰, 表明此

时催化剂主要以非晶形式存在. 当煅烧温度升高至 800°C 时, 图谱中已有微弱的衍射峰, 说明此温度下催化剂开始晶化. 进一步升高温度, 衍射峰的强度越来越高, 峰宽度越来越小. 这说明随着温度的升高, 样品结晶度越来越高, 催化剂的尺寸也逐渐增大. 到 1000°C 时, 衍射峰已非常尖锐, XRD 晶相标定可知形成的结晶相主要为 Al_{2.667}O₄, 是氧化铝载体的晶相. 由于催化剂中 Fe 和 Mo 的含量很少, 因而在图谱中没有出现 Fe、Mo 或其化合物的衍射峰.

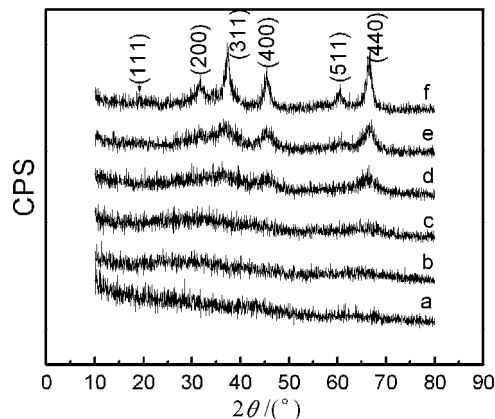


图 1 不同温度下煅烧催化剂的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of Fe/Mo/Al₂O₃ aerogel catalyst calcined at different temperatures

(a) 500°C; (b) 600°C; (c) 700°C; (d) 800°C; (e) 900°C; (f) 1000°C

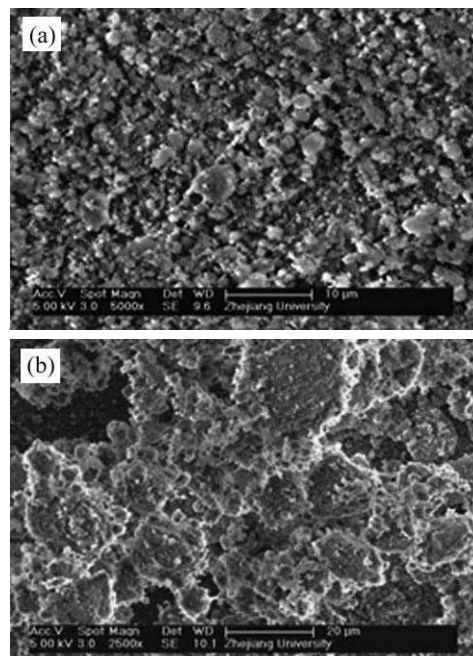


图 2 在 500°C(a) 和 1000°C(b) 煅烧的催化剂的 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of Fe/Mo/Al₂O₃ aerogel catalyst calcined at 500°C (a) and 1000 °C (b)

为直观观察催化剂的形貌,对煅烧处理后的催化剂进行了SEM观察,发现在较低温度下($\leq 700^{\circ}\text{C}$)煅烧的催化剂颗粒度小、孔隙多、表面粗糙、比表面较大,如图2(a)所示.当煅烧温度升高到 800°C 以上,催化剂颗粒明显长大并开始烧结,其表面也变的比较平坦, 1000°C 高温煅烧后,大部分催化剂已被烧结成很大的块体,如图2(b)所示.

3.2 SWNTs粗产物的 TGA 及电镜表征

SWNTs粗产物中不同碳材料的含量可通过TGA进行表征,图3是不同煅烧温度下催化剂合成粗产物的TGA曲线.根据文献报道^[17],碳纳米管粗产物中无定型碳的氧化温度一般在 $300\sim 500^{\circ}\text{C}$,SWNTs为 $500\sim 600^{\circ}\text{C}$,多壁碳纳米管(MWNTs)多为 700°C .

从图3(A)可以看出合成的SWNTs的含量随煅烧温度升高先增大后减小. 600°C 煅烧处理的催化剂合成的SWNTs含量达到了最高值(70%).至于氧化温度偏高是在此煅烧温度下生长的SWNTs质量更好的缘故,这可以从下文的Raman结果中

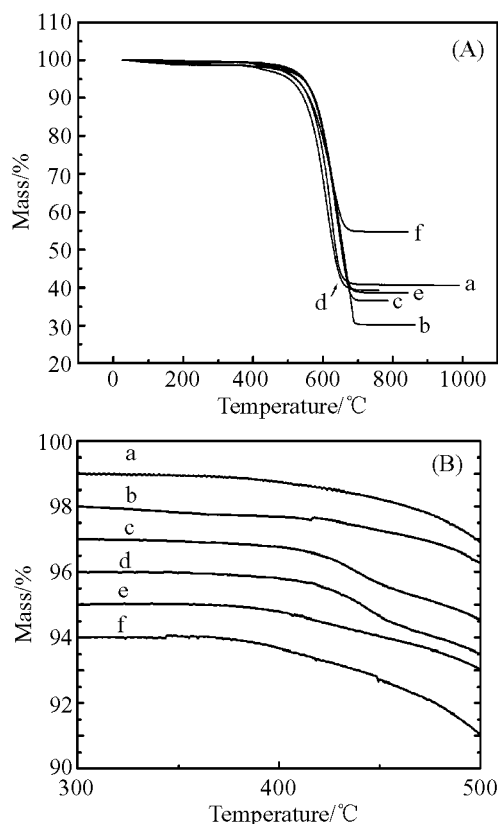


图3 用不同煅烧温度处理的催化剂合成的SWNTs的TGA曲线

Fig. 3 TGA curves of the SWNTs prepared by the catalyst calcined at different temperatures

(a) 500°C ; (b) 600°C ; (c) 700°C ; (d) 800°C ; (e) 900°C ; (f) 1000°C

得到证实.此后再进一步升高煅烧温度,SWNTs在粗产物中的含量开始降低,煅烧温度太高时,催化剂的活性会急剧下降, 1000°C 时SWNTs的含量迅速下降至42%.

图3(B)是图3(A)在 $300\sim 500^{\circ}\text{C}$ 区间的放大图.从图3(B)可以看出不同煅烧温度下催化剂合成的粗产物中无定型碳含量分别为:2.25%、1.70%、2.50%、2.50%、2.00%、3.00%. 600°C 煅烧的催化剂生长的SWNTs粗产物中无定型碳的含量最低为1.7%,进一步提高煅烧温度,无定型碳含量将会增加, 1000°C 下煅烧,无定型碳含量很高,达到了3%.

图4为 600°C 煅烧处理的催化剂合成的SWNTs的SEM照片.从图中可以看到该催化剂的活性很高,大量的SWNTs缠绕于催化剂的周围,图中光亮的颗粒为催化剂,纤维状物质为SWNTs.图5(a)是 600°C 煅烧处理催化剂合成的SWNTs的TEM照片,从图中可以看到大量的SWNTs生长于催化剂的周围,而且非常的长.图5(b)是SWNTs的HRTEM照片,从图中可以看到合成的SWNTs大部分成束状,这些碳管束基本上由 $8\sim 10$ 根SWNT组成,单根SWNT的平均直径为 0.8nm 左右,其管壁间的范德华力使它们自组装成束状^[18].为了精确地表征SWNTs的含量,对 600°C 煅烧处理的催化剂生长的SWNTs粗产物的HRTEM照片中的200根碳纳米管做了管壁层数的统计,结果如图6所示,发现78%以上的碳纳米管为SWNTs,10%左右的双壁管,三壁管和四壁管占12%左右,基本上没有层数很多的MWNTs.因此,催化剂在 600°C 煅烧时SWNTs含量最高,约为54.6%(70% \times 78%).

3.3 SWNTs粗产物的 Raman 表征

图7为SWNTs的拉曼谱图谱.图谱主要分为两个区: $100\sim 400\text{cm}^{-1}$ 区间是表征SWNTs的低频区,而 500cm^{-1} 以上区间则是SWNTs与MWNTs共有的高频区^[19].在高频区中,位于 1590cm^{-1} 的峰表征碳碳键伸缩振动(Graphite band, G-band),而 1345cm^{-1} 峰则表征碳碳键无序振动(Disorder band, D-band),两峰的强度比 $I_{\text{D}}/I_{\text{G}}$ 可以表征碳纳米管的质量,较低的 $I_{\text{D}}/I_{\text{G}}$ 值说明碳纳米管的六元环结构完整,质量较高^[20].通过积分计算,可以得到图中a至f各条Raman曲线中的 $I_{\text{D}}/I_{\text{G}}$ 值分别为0.424, 0.141, 0.161, 0.250, 0.335, 0.364. 600°C 下煅烧的催化剂合成的SWNTs的 $I_{\text{D}}/I_{\text{G}}$ 值最低,说明该煅烧温度下催化剂合成的SWNTs的石墨化程度最好,进一步升高煅烧温度,所得产物的 $I_{\text{D}}/I_{\text{G}}$ 值升高,

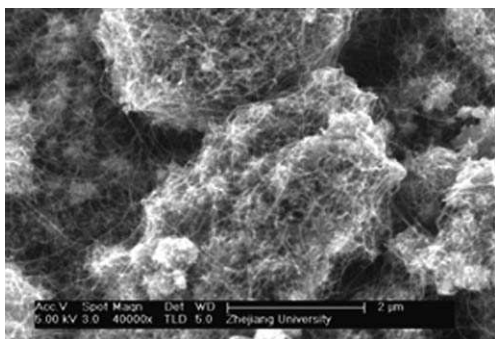


图4 催化剂在 600 °C 煅烧时合成的 SWNTs 的 SEM 照片

Fig. 4 SEM image of the SWNTs prepared by the catalyst calcined at 600 °C

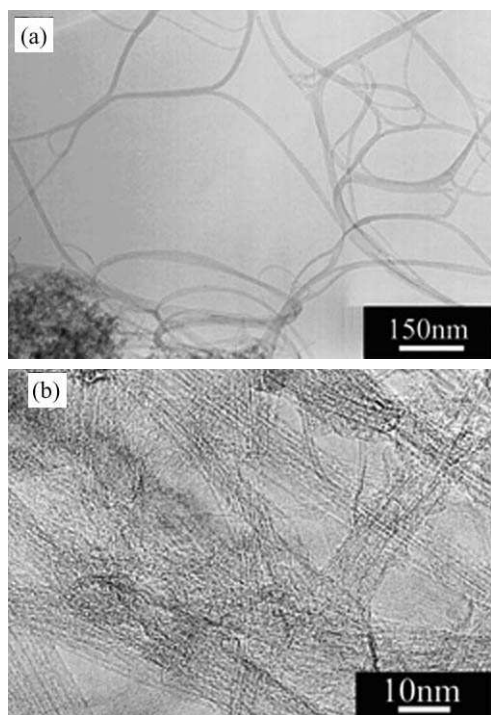


图5 催化剂于 600 °C 煅烧合成的 SWNTs 的 TEM 照片

Fig. 5 Electron microscopic images of the SWNTs prepared by the catalyst calcined at 600 °C

(a)TEM; (b) HRTEM

说明合成的 SWNTs 的质量开始下降, 这与 TGA 的分析结果一致.

低频区的径向呼吸峰 (Radial breaching mode, RBM) 与碳纳米管的直径有关. 观察低频区, 各催化剂合成的 SWNTs 都只在 271.5cm^{-1} 附近产生强烈的 RBM 峰, 说明该配比催化剂对此直径范围的 SWNTs 有很强的选择性. 采用了考虑碳管之间相互作用的公式 $\omega(\text{cm}^{-1}) = 224/d(\text{nm}) + 12^{[21]}$ 来计算碳管的直径, 计算结果表明, SWNTs 的直径为 0.86nm , 管径分布均一, 这与 HRTEM 的观察结果

一致. 从图中可以看出对于 600 °C 煅烧处理的催化剂, 其选择生长该直径范围 SWNTs 的活性最高, 随着煅烧温度升高, 催化剂合成该直径范围内的 SWNTs 在粗产物中的含量将开始下降. 到 1000 °C 时,

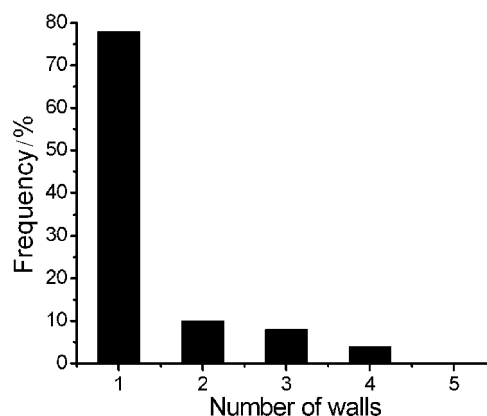


图6 催化剂在 600 °C 煅烧时合成的 CNTs 的管壁层数分布

Fig. 6 Distribution of the number of walls of the CNTs prepared by the catalyst calcined at 600 °C

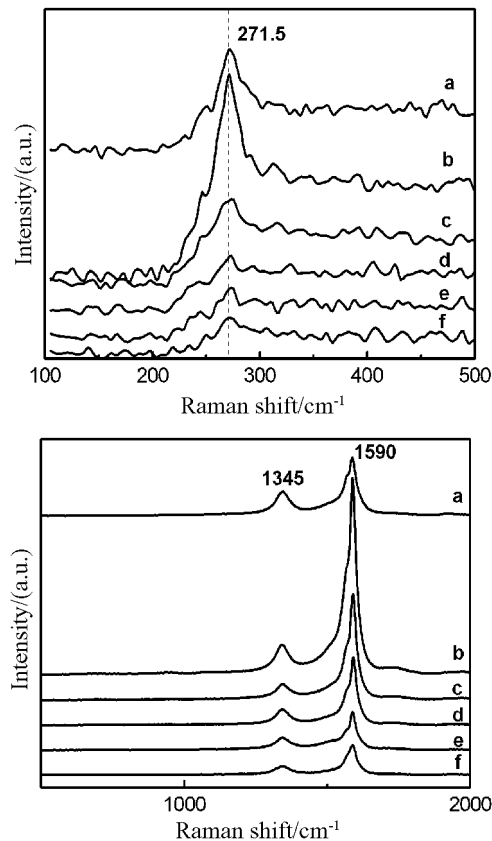


图7 不同煅烧温度处理催化剂合成 SWNTs 的 Raman 图

Fig. 7 Raman spectra of the SWNTs prepared by the catalyst calcined at different temperatures

(a) 500 °C; (b) 600 °C; (c) 700 °C; (d) 800 °C; (e) 900 °C; (f) 1000 °C

Raman 图谱中该直径范围的 SWNTs 峰已不是很强。

3.4 结果讨论

SWNTs 的生长主要取决于载体表面的金属催化剂颗粒的大小、催化活性组分的分散度以及催化剂的表面形态^[15,22]。对催化剂进行煅烧处理,一方面可以去除催化剂中物理吸附和化学吸附的水分子,加速载体内金属原子向表面扩散,增加载体表面催化活性组分的数量,提高催化剂的活性。另一方面,在高温煅烧过程中,载体比表面会下降,负载的金属晶粒会逐渐长大,金属的分散度变差,这样将导致催化剂活性中心数目的减少,因此选择合适的煅烧温度对催化剂的活性至关重要。Tamman 温度(T_t)是表征烧结速率的一个重要指标($T_t \approx 0.5T_m$, K : T_m : 熔点温度)。低于 T_t , 烧结速度慢,可以忽略不计。高于 T_t , 烧结迅速进行^[23]。催化剂中 Fe、Mo、 Al_2O_3 的熔点分别为 1535、2917、2032°C, 经公式 $T_t \approx 0.5T_m$ 计算可知 Fe、Mo、 Al_2O_3 的 Tamman 温度分别为 631、1322、879°C。因此在 630°C 以下煅烧时,催化剂烧结速度很慢,催化活性随迁移到载体表面金属原子数目增加而增强。而催化活性迁移到载体表面的迁移速度随温度升高而加快,因而当煅烧温度低于 630°C 时,催化剂的活性随煅烧温度的升高而升高。当煅烧温度为 700°C 时,虽然金属 Fe 原子按理论计算要开始烧结,但由于该温度下 Al_2O_3 载体还没有发生晶型转变,因而仍能保持蓬松的结构。金属 Fe 原子由于颗粒度很小,其在载体表面仍能较好的分散,因而不易烧结,所以催化剂仍能保持高的活性。当煅烧温度高于 800°C 时,从 XRD 结果中可以看出 Al_2O_3 载体已开始部分晶化,因此其蓬松的结构不能保持完好,这样必然影响金属催化剂原子在氧化铝载体上的分散,同时金属 Fe 原子容易互相接触,进而烧结在一起,催化剂的活性将会相对低温煅烧的催化剂活性低。到了 879°C 以后煅烧催化剂, Al_2O_3 载体也将开始迅速烧结,其比表面积则会迅速降低^[24],大量的催化活性组分在载体烧结时被埋没,所以 SWNTs 的含量必将急剧降低。

4 结论

研究了不同煅烧温度下对 Fe/Mo/ Al_2O_3 气凝胶催化剂合成 SWNTs 催化活性的影响。结果表明,催化剂的活性随煅烧温度升高先增大后减小,600°C 煅烧时,气凝胶催化剂具有最高的活性,此时催化

生长的粗产品中无定型碳含量仅为 1.7%, SWNTs 的含量高达 54.6%,且合成的 SWNTs 质量高、管径分布均一,为 0.86 nm 左右。

参考文献

- [1] Salvetat J P, Briggs G A D, Bonard J M, *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 1999, **82**: 944-947.
- [2] De Pablo P J, Martinez M T, Colchero J, *et al.* *Mat. Sci. Eng. C*, 2001, **15**: 149-151.
- [3] Popov M, Kyotani M, Koga Y. *Diam. Relat. Mater.*, 2003, **12**: 833-839.
- [4] Zuttel A, Sudan P, Mauron Ph, *et al.* *Int. J. Hydrogen Ener.*, 2002, **27**: 203-212.
- [5] Yahachi S, Sashiro U. *Carbon*, 2000, **38**: 169-182.
- [6] Kong J, Franklin N R, Zhou C W, *et al.* *Science*, 2000, **287**: 622-625.
- [7] 钟 蓉, 丛洪涛, 成会明, 等. 材料研究学报, 2002, **16**: 344-348.
- [8] Journet C, Maser W K, Berner P, *et al.* *Nature*, 1997, **388**: 756-758.
- [9] Thess A, Lee R, Nikolaev P, *et al.* *Science*, 1996, **273**: 483-487.
- [10] 李 昱, 张孝彬, 徐军明, 等 (LI Yu, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2005, **20** (1): 71-76.
- [11] Cassell A M, Raymakers J A, Kong J. *J. Phys. Chem. B*, 1999, **103**: 6484-6492.
- [12] Su M, Zheng B, Liu J. *Chem. Phys. Lett.*, 2000, **322**: 321-326.
- [13] Tang S, Zhong Z, Xiong Z, *et al.* *Chem. Phys. Lett.*, 2001, **350**: 19-26.
- [14] Jing K, Cassella A M, Dai H. *Chem. Phys. Lett.*, 1998, **292**: 567-574.
- [15] Mehn D, Fonseca A, Bister G, *et al.* *Chem. Phys. Lett.*, 2004, **393**: 378-384.
- [16] 罗君航, 张孝彬, 李 昱, 等. (LUO Junhang, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2005, **20** (6): 1358-1362.
- [17] Kitiyanan B, Alvarez W E, Harwell J H, *et al.* *Chem. Phys. Lett.*, 2000, **317**: 497-503.
- [18] Ruoff R S, Tersoff J, Lorents D C, *et al.* *Nature*, 1993, **364**: 514-516.
- [19] Bandow S, Asaka S, Saito Y, *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 1998, **80**: 3779-3782.
- [20] Bachilo S M, Strano M S, Kittrell C, *et al.* *Science*, 2002, **298**: 2361-2366.
- [21] Dresselhaus M S, Eklund P C. *Adv. Phys.*, 2000, **49**: 705-814.
- [22] Dai H, Rinzler A G, Nikolaev P, *et al.* *Chem. Phys. Lett.*, 1996, **260**: 471-475.
- [23] 李承烈, 李贤均, 张国泰. 催化剂失活. 北京: 化学工业出版社, 1989. 36-37.
- [24] 陆常德译. 催化剂在使用过程中活性的变化, 北京: 化学工业出版社, 1892. 33-34.