

文章编号: 1000-324X(2008)04-0805-06

堇青石载镍催化剂对燃烧合成碳纳米管的影响

周秋玲, 李春忠, 顾 锋, 王兰娟

(超细材料制备与应用教育部重点实验室, 华东理工大学 材料科学与工程学院, 上海 200237)

摘 要: 借助于硝酸镍溶液, 利用浸渍法在堇青石表面均匀负载镍催化剂颗粒, 在甲烷扩散火焰中活化并催化生成碳纳米管. 实验结果表明, 生成的多壁碳纳米管直径为 30~50nm, 长度约为十几微米, 空腔比较小, 管壁石墨结晶结构良好. 提高浸渍液浓度, 催化剂颗粒尺寸明显变大, 但对碳纳米管的形态影响比较小. 延长浸渍时间, 可使催化剂颗粒密度提高, 碳纳米管出现成束生长现象. 结合碳管成核生长过程和火焰燃烧的特点, 探讨了催化剂对于碳纳米管生长的影响机制.

关 键 词: 碳纳米管; 燃烧合成; 甲烷; 堇青石

中图分类号: TB383 **文献标识码:** A

Effects of Ni Coated Cordierite Catalyst on Flame Synthesis of Carbon Nanotubes

ZHOU Qiu-Ling, LI Chun-Zhong, GU Feng, WANG Lan-Juan

(Key Laboratory for Ultrafine Materials of Ministry of Education, School of Materials Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: Catalyst particles coated uniformly on cordierite surface through dipping-method in nickel nitrate solution, were used to synthesize carbon nanotubes *via* methane diffusion flame method. Well-graphitized carbon nanotubes were synthesized with outer diameters of 30–50nm and length of tens of micron meter. The results show that diameters of carbon nanotubes are not affected by the size of particles on substrate surface, which increase with the concentration of dipping solution. When catalyst particles become denser with dipping time extending, the density of carbon nanotubes increases obviously with bound morphology. The catalytic mechanism is discussed in detail to propose the growth of carbon nanotubes and suggests the possible changes of particles during this process.

Key words: carbon nanotubes; flame synthesis; methane; cordierite

1 引言

1991 年日本科学家 Iijima^[1] 发现碳纳米管, 引发了全世界对碳纳米管的广泛研究. 碳纳米管是由石墨片结构卷曲而成的一维中空纳米管, 具有独特的力学、电学、磁学等性质, 可望在复合材料^[2]、微型电子装置^[3]、平板显示器^[4]以及储气载体^[5]等领域获得广泛应用. 目前碳纳米管的制备方法主要有三种: 电弧法^[6]、激光烧蚀法^[7]、化学气相

沉积法^[8]. 近期, 火焰燃烧方法制备碳纳米管也成为了新的研究热点^[9–14]. 本课题组采用甲烷扩散火焰在不锈钢基底上制备了直径均一的高密度碳纳米管^[15]. 与其他方法相比较, 火焰燃烧法具有节能、可控的优点. 因为火焰法中使用的含碳燃料, 一部分可以发生燃烧反应, 提供碳纳米管生长所需要的能量, 同时另一部分发生裂解反应, 提供碳纳米管生长所需要的碳. 因此, 火焰燃烧合成法是一

收稿日期: 2007-09-14, 收到修改稿日期: 2007-11-14

基金项目: 国家 863 计划 (2006AA03Z358); 国家自然科学基金重点项目 (20236020); 上海市重点实验室专项基金 (05DZ22302, 06DZ22008); 上海市纳米科技专项基金 (0552nm001, 0652nm034)

作者简介: 周秋玲 (1981–), 女, 博士研究生. 通讯联系人: 李春忠, 教授. E-mail: czli@ecust.edu.cn

种极具潜力的制备方法。

天然矿物具有良好的吸附性能,是优异的催化剂载体,能够制备分布均匀的催化剂^[16]。在化学气相沉积法合成碳纳米管时,沸石分子筛经常作为催化剂载体,通过浸渍或离子交换制备含 Fe 和 Co 的碳纳米管生长催化剂。除沸石外,海泡石、坡缕石和粘土矿物也可以用作 CVD 法合成碳纳米管催化剂的载体。首先在海泡石和坡缕石上合成金属氢氧化物,随后通过干燥烧结,在矿物表面形成催化剂金属,高温下直接裂解乙炔气体合成碳纳米管。

火焰燃烧法中所需的催化剂载体除了需要具备优良的吸附性能,还需要具有耐热性。堇青石(Cordierite, $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$)是具有六方骨架的结晶铝硅酸镁矿物,具有高机械强度和低热膨胀系数,耐热性好,适用于高温催化剂的载体^[17]。蜂窝状堇青石由于其蜂窝状的几何特点,广泛应用于汽车尾气、火力发电厂尾气和工业排放废气的净化等领域。从堇青石的结构来看,堇青石的晶体结构为斜方晶系,其基本构造单元为硅氧四面体和铝氧四面体相互关联组成的六方环,环间由 Al、Mg 连接。堇青石晶胞中由六方环所围成的空腔,其大小足可以容纳水分子,因此堇青石是结构不紧密晶体,过渡元素氧化物可固溶于其中。本工作采用堇青石作为火焰燃烧法的催化剂载体,通过浸渍硝酸镍溶液负载过渡金属催化剂,在甲烷火焰中制备了多壁碳纳米管,并研究了催化剂制备工艺对于催化剂形貌以及碳纳米管生长的影响。

2 实验部分

2.1 实验仪器、试剂

甲烷, 99.99%; 氧气、氮气、堇青石, 工业级; 六水合硝酸镍 ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 分析纯。

超声波清洗器, SK5500 型; 套筒式烧嘴反应器, 自制。

2.2 催化剂的制备

首先将蜂窝状堇青石裁剪成 $10\text{mm} \times 30\text{mm} \times 2\text{mm}$ 的厚片, 并将其放入马弗炉中 450°C 下焙烧 2h, 除去吸附的水, 待用。称取适量硝酸镍配制成所需浓度的浸渍溶液, 将焙烧好的堇青石片放入其中浸泡一段时间取出。浸泡后的堇青石呈绿色, 用洗耳球将其蜂窝孔道内多余的溶液吹出, 以防烘干后结块。将处理好的堇青石片放入烘箱中 120°C 烘干, 最后将其放入马弗炉中 450°C 下焙烧 2h。焙烧后的堇青石片为灰色。实验中采用了不同浓度

的硝酸镍溶液浸泡堇青石片, 分别为 3.3、6.25 和 12.5mol/L 。此外, 研究了不同浸泡时间对催化剂的影响, 分别浸渍 0.5h、1h 和 24h 制备不同的样品。

2.3 碳纳米管的制备

实验中采用自制的套筒式烧嘴和燃烧反应器(图 1), 中心管内径 10mm, 长 100mm; 外管内径 50mm, 长 600mm, 外管侧面开口进出样片。在中心管通入 $0.03\text{m}^3/\text{h}$ 的甲烷, 外管通入 $0.96\text{m}^3/\text{h}$ 的氧气和 $1.1\text{m}^3/\text{h}$ 的氮气, 建立稳定的燃烧火焰。将负载催化剂的堇青石厚片插入离中心管口 30mm 的火焰中心, 用夹具固定在该位置, 静置 15min。燃烧完成后, 取出堇青石厚片。

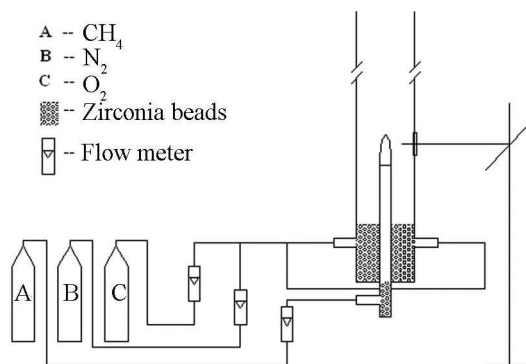


图 1 实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the experimental apparatus

2.4 测试与表征

采用激光拉曼仪 (inVia+reflex) 直接检测堇青石表面的产物, 所用 He-Ne 激光波长为 514nm。使用场发射扫描电子显微镜 (SIRION 200) 观察样品的表面形貌。将覆盖有产物的堇青石放在无水乙醇溶液中超声一段时间, 把产物的乙醇溶液滴在铜网上制得透射电镜样品。采用透射电镜 (JEM-100CXII) 观测生成产物的形貌。

3 实验结果与讨论

3.1 碳纳米管的形态

堇青石在 3.3mol/L 的硝酸镍溶液中浸渍 1h 后, 将其在 120°C 烘干并在 450°C 焙烧 2h 后制得催化剂样品, 其典型形貌如图 2(a) 所示。从图 2(a) 中可以看出, 堇青石表面均匀地覆盖着一层催化剂颗粒, 催化剂颗粒是没有棱角的圆形颗粒, 大小在 $70\sim 80\text{nm}$ 。图 2(b) 是甲烷火焰中负载催化剂表面生成产物的典型形貌。从图 2(b) 中可以看出在堇青石表面覆盖了一层细密的一维线状物, 长度在十几微米左右, 呈无序状缠绕。为了进一步研究产

物, 采用透射电子显微镜观察其形貌. 图 3 为产物的典型透射电子显微镜照片, 具有中空管状结构, 符合多壁碳纳米管的形貌特征. 碳纳米管的直径约 30~50nm, 管壁较厚, 空腔比较小.

图 4 是硝酸镍为前驱体制备的催化剂, 利用火焰制备产物的拉曼图谱. 由图谱可以看出, 在 1350、1580、2695 和 2938 cm^{-1} 处出现了四个比较明显的峰. 根据文献报道的结果^[18], 多壁碳纳米管通常在 1350 和 1580 cm^{-1} 处有明显的谱峰. 其中 1350 cm^{-1} 处为 D 峰, 主要是由于一些无序结构造成的, 如多壁碳纳米管中石墨晶格结构的缺陷以及一些无定型的碳杂质; 1580 cm^{-1} 处为 G 峰, 是两个 E_{2g} 拉曼活性振动模式产生的, 反映高对称性和高定向性的石墨结构. 2695 cm^{-1} 处为 D* 峰, 与石墨结构布里渊区的边界 K 点有关. 而拉曼图谱中 2938 cm^{-1} 处的谱峰, 可能是由于样品中残留的一些甲烷不完全分解产物的碳氢伸缩振动所造成的. 因此, 根据样品的拉曼图谱可以确定所生成的产物为多壁碳纳米管.

通常多壁碳纳米管的质量可以根据 D 峰和 G 峰强度的相对比值 I_D/I_G 或者 D* 峰和 G 峰强度的相对比值 (I_{D^*}/I_G) 来判定. I_D/I_G 的值越小, 或者 I_{D^*}/I_G 的值越大, 则生成的多壁碳纳米管的

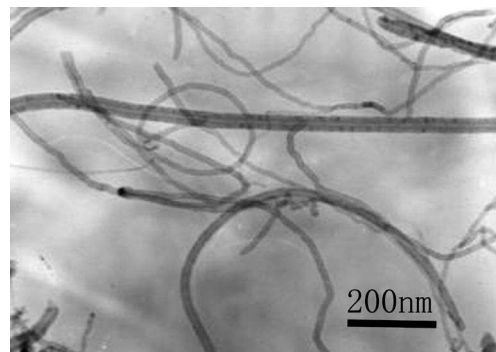


图 3 碳纳米管的 TEM 照片

Fig. 3 Typical TEM image of carbon nanotubes

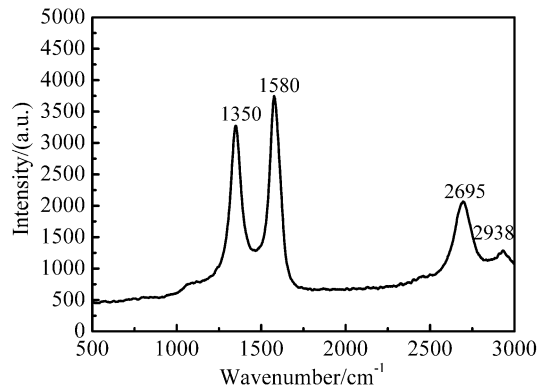


图 4 碳纳米管的 Raman 图谱

Fig. 4 Raman spectrum of the as-prepared carbon nanotubes

结构越有序, 石墨化程度越高, 质量越好. 在图 4 中可以看出, G 峰明显高于 D 峰. 根据图谱计算得到 $I_D/I_G=0.87$, $I_{D^*}/I_G=0.55$, 说明采用这种催化剂制备得到的多壁碳纳米管, 管壁石墨结晶结构缺陷少, 石墨化结构比较理想.

3.2 催化剂制备工艺的影响

采用浸渍法制备催化剂时, 浸渍液的浓度对催化剂形貌及活性有很大的影响. 图 5(a) 和 (b) 为不同硝酸镍浸渍液浓度下制备的催化剂颗粒形貌图. 从 SEM 照片可以看出, 随着浸渍溶液浓度的增大, 催化剂颗粒的大小和形貌都发生了变化. 与图 2(a) 中的颗粒形貌相比较, 当硝酸镍溶液浓度为 6.25mol/L 时, 催化剂颗粒出现棱角, 颗粒大小为 100~200nm; 当硝酸镍溶液浓度增加至 12.5mol/L 时, 催化剂颗粒棱角分明, 呈现多面体形貌, 颗粒大小为 200~500nm.

图 5(c) 和 (d) 为上述催化剂颗粒所制备的碳纳米管的形貌图像. 随着浓度的增大, 生成的碳纳米管弯曲程度加大. 特别是当硝酸镍溶液浓度增加到 12.5mol/L 时, 由其制备的催化剂所生成的碳纳米管弯弯曲曲. 但是所生成碳纳米管的直径并没有随着催化剂颗粒的长大以及形状的变化而出现直径明显的变化. 由此可以推测, 在扫描电镜中所看到

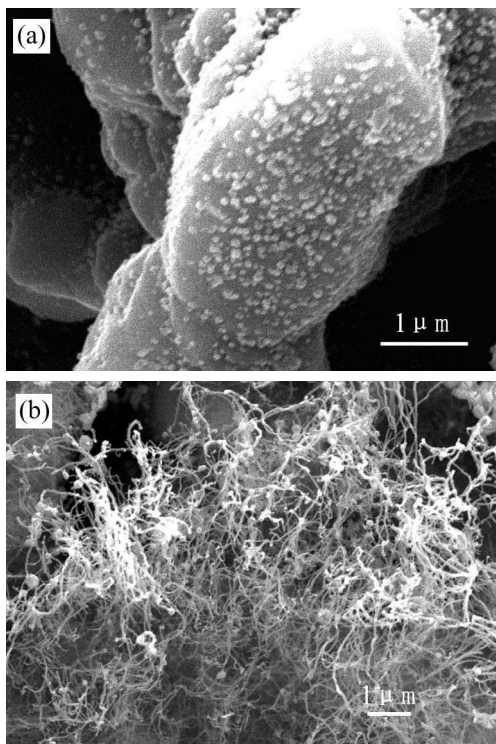


图 2 堇青石表面催化剂颗粒及碳纳米管 SEM 形貌
Fig. 2 SEM images of catalyst particles and carbon nanotubes on the cordierite surface

(a) Catalyst particles; (b) Carbon naotubes

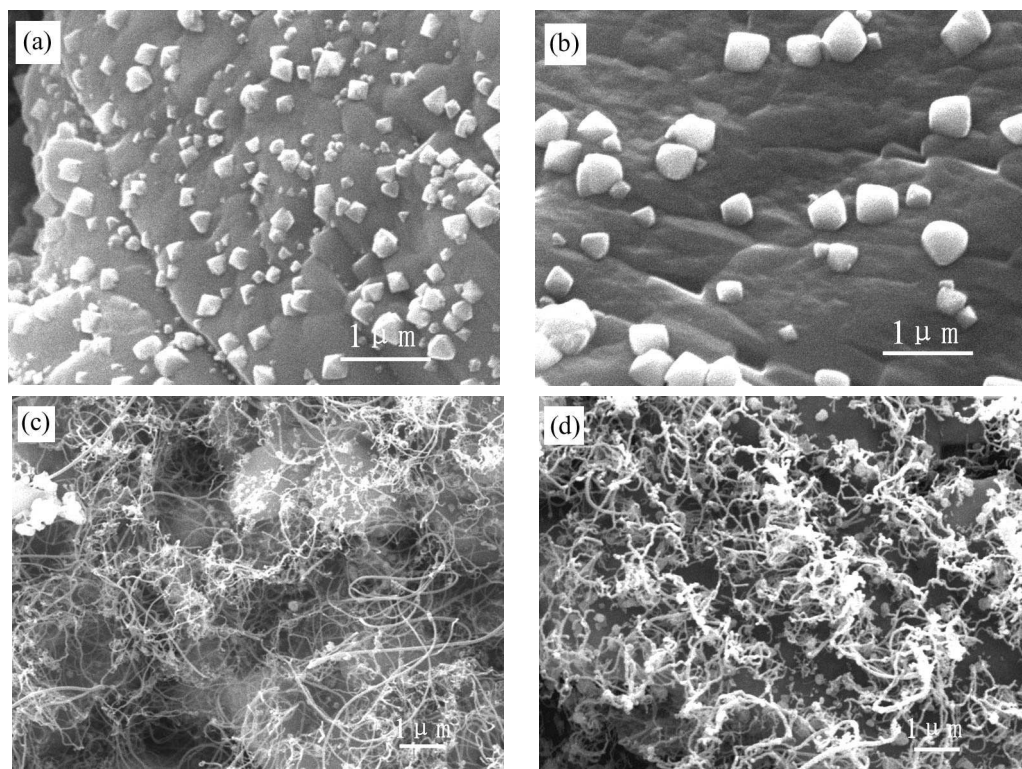


图 5 不同浸渍液浓度下催化剂颗粒及碳纳米管的 SEM 照片

Fig. 5 SEM images of catalyst particles and carbon nanotubes on cordierite surface with different concentrations of dipping solution

(a)(b) Catalyst particles prepared with 6.5mol/L and 12.5mol/L solution, respectively; (c)(d) Carbon nanotubes grown from the catalyst particles of (a) and (b), respectively

的颗粒并非单纯是一颗催化剂颗粒, 有可能其上有好几个活性位。

实验还研究了浸渍时间对于催化剂颗粒形貌的影响。图 6(a) 和 (b) 为堇青石经过浸渍不同时间后表面负载催化剂的 SEM 形貌。堇青石在硝酸镍溶液中的浸渍时间对于制备的催化剂颗粒大小没有明显的影响, 颗粒大小在 70~80nm 左右, 但是对负载颗粒的数量有很大的影响。与图 2(a) 相比, 浸渍时间减少至 30min 时, 负载颗粒密度下降, 如图 6(a)。随着浸渍时间的延长, 催化剂颗粒的数量和密度有了很大提高。在实验观测过程中发现, 当浸渍时间延长至 24h, 负载密度显著提高, 如图 6(b) 所示呈密集状。

催化剂颗粒密度的变化, 导致生成碳纳米管的形态也有所不同。图 6(c) 为在浸渍 30min 载体上生成的碳纳米管形貌图。在低催化剂颗粒密度下, 碳纳米管在载体表面上生长呈弯曲盘绕状。在高催化剂颗粒密度下, 碳纳米管出现了成束生长的趋势, 如图 6(d) 所示。这种密集成束生长与图 6(c) 有显著的不同点。导致出现成簇生长的原因, 可能是由于表面负载颗粒密集后, 碳纳米管生长更为密集, 管与管之间的近距离使管间范德华力增强。

碳纳米管在范德华力的作用下, 朝着一个方向生长, 出现了成束生长现象。

3.3 机理分析

碳纳米管催化生长需要合适的催化剂。通常认为, 金属氧化物是不具备催化活性的, 碳纳米管形成所需要的催化剂是金属态的^[19]。而且其必须具备适中的溶碳能力, 能够及时将碳由金属体相扩散到表面形成石墨结构, 保证碳纳米管的正常生长^[20]。因此通常在采用载体型催化剂制备碳纳米管时, 以 Fe、Co、Ni 等盐类作为前驱体焙烧得到金属氧化物, 再引入氢气将负载在基板表面的金属氧化物还原成金属, 然后将其用来制备碳纳米管。

堇青石表面通过浸渍法负载的物质在焙烧以后是以镍的氧化物的形式存在。在研究过程中, 事先没有采用氢气将金属氧化物还原。因此可以推测堇青石表面的金属氧化物在火焰中首先被还原成了适合碳纳米管生长的金属态。也就是说在火焰中发生了甲烷分解反应, 不仅为碳纳米管的生长提供足够的碳源, 而且能够释放出足量的氢气将负载在堇青石表面的金属氧化物活化成活性金属态催化剂。由此可以说明, 采用裂解碳氢气体制

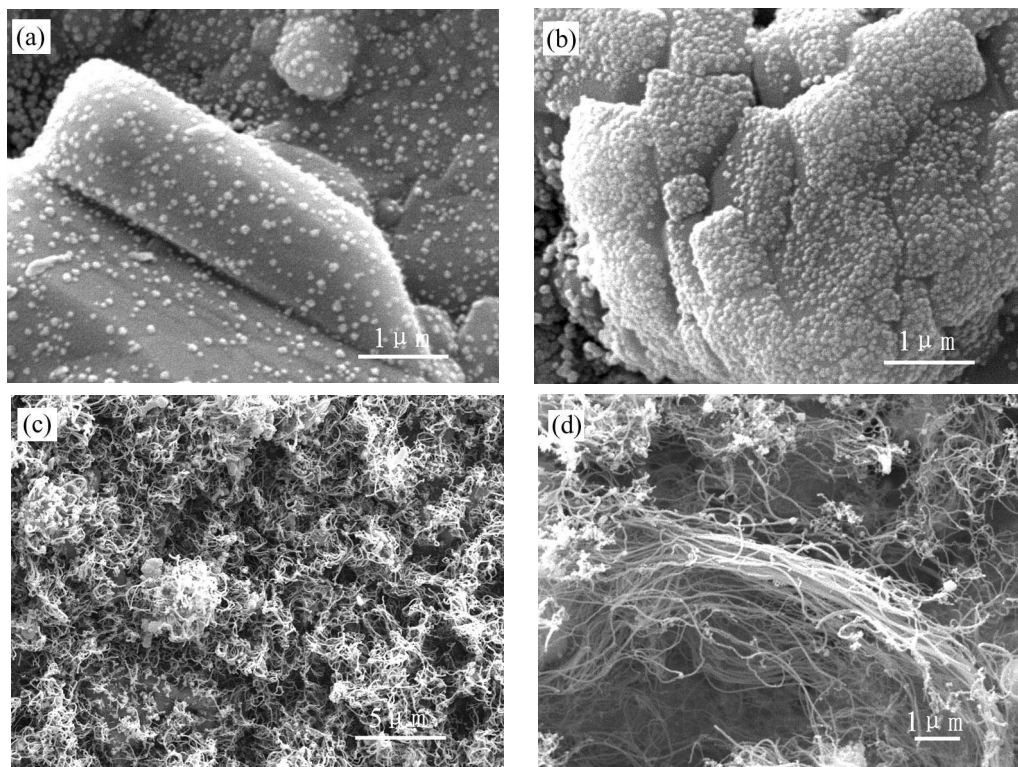


图 6 不同浸渍时间下催化剂颗粒及碳纳米管的 SEM 照片

Fig. 6 SEM images of catalyst particles and carbon nanotubes on cordierite surface with different dipping times
(a)(b) Catalyst particles prepared by dipping cordierite for 30min and 24h respectively; (c)(d) Carbon nanotubes grown from the catalyst particles of (a) and (b) respectively

备催化剂的过程中, 不需要额外增加还原步骤, 完全可以依靠本身裂解反应生成的氢气活化催化剂。

在甲烷火焰燃烧所提供的高温环境中, 部分甲烷参与裂解反应产生氢气将金属氧化物还原成金属相后, 进而裂解反应产生的碳扩散进入金属相, 形成金属碳化物。根据“分解-溶解-扩散-沉积”的碳纳米管生长机理, 一旦金属碳化物过饱和后, 碳扩散至表面。碳在催化剂表面沉积形成石墨层, 利用催化剂颗粒的曲率卷曲形成一维中空结构的碳纳米管^[21]。

碳纳米管的直径与催化剂颗粒的尺寸密切相关^[22]。在实验过程中观察到, 负载在堇青石表面的金属氧化物颗粒尺寸比较大, 尤其在高硝酸镍浓度时, 催化剂颗粒甚至达到 500nm, 远远大于所生成的碳纳米管的直径。但是这些大颗粒经过还原后, 依旧具有催化活性, 所生成的碳纳米管直径尺寸并没有随着催化剂颗粒的变化产生明显的改变。采用透射电镜观察从基板上刮下的样品时发现, 部分碳管管端残留的催化剂颗粒尺寸小于沉积在堇青石表面的颗粒尺寸, 而与所生成的碳管尺寸一致。所以可以推测在金属氧化物转变为活

性金属催化剂过程中, 原始形态的催化剂颗粒发生了破裂, 形成了适合碳纳米管生长的金属催化剂。这可能是由于在还原过程中, 不同相态之间的表面张力不同而造成的破裂。此外, 也有可能在高温条件下, 表面金属氧化物还原成金属后, 金属在高温下大颗粒表面熔融形成了多个具有一定曲率的熔融态金属催化剂液滴。这些液滴成为了碳纳米管生长的真正催化剂。因此, 改变硝酸镍浸渍液浓度后, 虽然负载在堇青石表面的金属氧化物颗粒形貌及大小发生了变化, 但是对于所生成的碳纳米管的直径确没有明显的影响。

4 结论

采用浸渍法在堇青石表面负载均匀颗粒, 其在甲烷火焰中活化形成具有良好催化性能的催化剂并制备出多壁碳纳米管。多壁碳纳米管的直径为 30~50nm, 长度约为十几微米。碳纳米管空腔比较小, 管壁较厚, 管壁石墨结晶结构良好。提高浸渍液浓度, 负载颗粒尺寸明显变大, 但是对于碳纳米管的形态影响比较小, 因为负载于堇青石表面的单颗颗粒, 在火焰中产生多个催化活性位, 催生

碳纳米管. 实验还发现随着浸渍时间的延长, 堇青石表面负载颗粒密度提高. 在高密度催化剂条件下, 由于范德华力的作用, 碳纳米管出现成束生长现象.

参考文献

- [1] Iijima S. *Nature*, 1991, **354** (6348): 56–58.
- [2] Salvetat-Delmotte J-P, Rubio A. *Carbon*, 2002, **40** (10): 1729–1734.
- [3] Tsukagoshi K, Yoneya N, Uryu S, *et al.* *Physica B*, 2002, **323** (1-4): 107–114.
- [4] Bonard J M, Croci M, Klinke C, *et al.* *Carbon*, 2002, **40** (10): 1715–1728.
- [5] Becher M, Haluska M, Hirscher M, *et al.* *Comptes Rendus Physique*, 2003, **4** (9): 1055–1062.
- [6] Ebbesen T W, Ajayan P M. *Nature*, 1992, **358** (6383): 220–222.
- [7] Thess A, Lee R, Nikolaev P, *et al.* *Science*, 1996, **273** (5274): 483–487.
- [8] Andrews R, Jacques D, Rao A M, *et al.* *Chemical Physics Letters*, 1999, **303** (5-6): 467–474.
- [9] Vander Wal R L, Ticich T M, Curtis V E. *Journal of Physical Chemistry A*, 2000, **104** (31): 7209–7217.
- [10] Vander Wal R L, Ticich T M. *Journal of Physical Chemistry B*, 2001, **105** (42): 10249–10256.
- [11] Okuno H, Issi J P, Charlier J C. *Carbon*, 2005, **43** (4): 864–866.
- [12] Yuan L M, Saito K, Hu W C, *et al.* *Chemical Physics Letters*, 2001, **346** (1-2): 23–28.
- [13] Nakazawa S, Yokomori T, Mizomoto M. *Chemical Physics Letters*, 2005, **403** (1-3): 158–162.
- [14] Height M J, Howard J B, Tester J W, *et al.* *Carbon*, 2004, **42** (11): 2295–2307.
- [15] Zhou Q L, Li C Z, Gu F, *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*, DOI: 10.1016/j.j.allcom. 2007.09.021.
- [16] 程继鹏, 张孝彬, 叶 瑛. 矿物岩石, 2006, **26** (1): 9–12.
- [17] 华金铭, 蔡英灵, 林性贻, 等. 催化学报, 2003, **24** (7): 513–519.
- [18] Liu Y L, Pan C X, Wang J B. *Journal of Materials Science*, 2004, **39** (3): 1091–1094.
- [19] Jiang Z W, Song R J, Bi W G, *et al.* *Carbon*, 2007, **45** (2): 449–458.
- [20] Deck C P, Vecchio K. *Carbon*, 2006, **44** (2): 267–275.
- [21] Sinnott S B, Andrews R, Qian D, *et al.* *Chemical Physics Letters*, 1999, **315** (1-2): 25–30.
- [22] Chai S P, Zein S H S, Mohamad A R. *Carbon*, 2007, **45** (7): 1535–1541.