

多孔 C/Fe 纳米复合材料的制备及表征

曹斌, 刘庆雷, 张荻

(上海交通大学金属基复合材料国家重点实验室, 上海 200240)

摘要: 以商业活性炭为原料, 采用真空浸渍法结合高温真空热处理工艺, 制备出多孔 C/Fe 纳米复合材料. 实验采用氮气吸附法测量了 C/Fe 纳米复合材料的比表面积和孔径分布, 并利用 XRD 和 TEM 表征了其结构和形貌. 实验结果显示: C/Fe 纳米复合材料的比表面积为 $450 \sim 650 \text{ m}^2/\text{g}$, 并保留了活性炭介孔尺度的多孔结构特性. C/Fe 纳米复合材料由非晶碳、碳纳米带以及铁纳米粒子构成, 纳米铁颗粒均匀分布在非晶碳基体中, 石墨化的碳纳米带包裹纳米铁颗粒并向外伸展相互连接, 形成碳纳米网络结构. 并就反应过程以及过渡金属对非晶碳石墨化的催化机理进行了探讨.

关键词: 活性炭; 碳纳米带; 催化石墨化; 纳米复合材料

中图分类号: TQ127

文献标识码: A

Synthesis and Characterization of Porous Carbon/Fe Nanocomposite

CAO Bin, LIU Qing-Lei, ZHANG Di

(State Key Laboratory of Metal Matrix Composites, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: Porous carbon/Fe nanocomposite was produced by vacuum impregnation method and following heat-treatment process using activated carbon as the raw material. The surface area (BET) and the pore size distribution of the nanocomposite were measured through nitrogen adsorption method at 77K. X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscope (TEM) were used to characterize the microstructure and morphology. Surface area of the C/Fe nanocomposite is $450 \sim 650 \text{ m}^2/\text{g}$, and the composite also has a similar pore size distribution to activated carbon in mesoporous range. The C/Fe nanocomposite is composed of amorphous carbon, graphene nano-ribbons and Fe nanoparticles. Fe nanoparticles that are encapsulated by graphitic layers distribute uniformly inside the amorphous carbon matrix. The graphene nano-ribbons extend throughout the amorphous carbon matrix and interconnect each other to form a graphene nano-ribbon network. Reaction process is investigated by a thermo gravimetric analysis (TGA) method, and the growth mechanism of carbon nano-ribbons is also discussed.

Key words: activated carbon; carbon nanoribbons; catalytic graphitization; nanocomposite materials

活性炭具有孔隙发达、高比表面积、耐腐蚀、环境友好的特性, 主要应用于气体吸附、水处理和催化载体等领域. 近年来活性炭越来越多应用于一些新领域, 例如储氢^[1-2]、超级电容^[3-6]、燃料电池等. 但是由于活性炭由非晶碳构成, 其内部结构零乱而不规则, 因而电子不能够自由移动, 导电性差, 这限制了其在电化学、能源领域的应用. 而石墨化程度高的碳(例如石墨、炭黑、碳纤维等)较非晶炭具有更完善的晶体结构, 从而具有更为优良的导电性和热稳定性. 因

此, 具有石墨化结构的多孔碳既拥有比表面积大、吸附能力强的特点, 又具有优良电化学特性, 受到越来越多的关注.

现阶段制备含有石墨结构的多孔碳的方法主要有三种: 一是以聚合物塑料、橡胶或有机物为原料, 并向其中添加一定的发泡剂再通过 $2200 \sim 3000^\circ\text{C}$ 超高温烧结的方法制备^[7]; 二是模板法^[8-11], 即利用硅胶、 Al_2O_3 、沸石等多孔材料为模板, 通过气相沉积、溶胶-凝胶等方法多次复合碳先驱体, 随后通过酸洗、

高温烧结等制备石墨多孔碳. 方法三是膨胀石墨法^[12],即以天然鳞片石墨为原料,与浓硫酸、重铬酸钾等作用后瞬间高温加热,石墨层间化合物急剧分解和气化,从而形成疏松多孔的石墨材料. 这些方法能在一定尺度范围内较为有效地调控孔隙及孔径分布,但制备工艺复杂、耗时长且对设备要求高.

本工作提出一种简单有效的制备含有石墨结构的多孔碳的新方法:选择合适的孔径分布的商用活性炭为原材料,通过真空浸渍工艺引入纳米铁颗粒,在较低温度下催化多孔碳使其原位自生出石墨纳米结构,从而制备出 C/Fe 纳米复合材料.

1 实验

1.1 制备

C/Fe 纳米复合材料的制备过程如图 1 所示. 实验采用活性炭粉末(Activated Carbon, AC)(国药沪试, AR)为原料,将其浸渍于硝酸铁盐溶液(1mol/L),先使用超声清洗仪超声振荡 1h,再将其静置 48h,之后将溶液滤去,过滤所得固体在 80℃ 下烘干. 将烘干后的粉末研磨,并过筛(~74μm)后,置于真空烧结炉(ZRX-12-11,上海晨华电炉厂)内烧结. 烧结炉的真空度为 1×10^{-5} Pa,升温速度为 5℃/min,烧结目标温度为 700、800、900 和 1000℃,在温度达到目标温度后恒温 1h 再自然冷却至室温. 所得样品标记为 C/Fe- x , (x 为烧结温度(℃)).

将 C/Fe 纳米复合材料置于 10% 盐酸溶液中振荡 2h,再用去离子水清洗至中性,如此反复 5 次,除去 C/Fe 纳米复合材料中的 Fe 粒子.

1.2 表征

采用高分辨透射电镜(HRTEM)(JEOL JEM-2010)研究 C/Fe 纳米复合材料的微观结构. 利用 X 射线衍射(XRD)仪 Rigaku RINT-2000 system(35kV, 200mA)对样品进行物相分析, XRD 试验采用 Cu 靶 K α 辐射,步进式扫描,步长 0.02°,扫描角度 20° ~ 90°,入射波长 $\lambda = 0.154056\text{nm}$. 采用 77K 氮吸附等温线(ASA P2010 型测试仪)测试样品的孔径分布,并通过 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 方程式计算比表面积,以孔径体积和 BET 比表面积计算平

均孔径. 采用 Perkin-Elmer TGA-7 系列热重分析系统在氮气气氛中进行热重分析,实验采用的升温速度为 20℃/min.

2 结果与讨论

2.1 C/Fe 纳米复合材料的微观结构

通过检索 JCPDS-ICDD 标准卡片标定样品 XRD 谱图中的衍射峰. 图 2 为活性炭、浸渍处理后的活性炭以及 C/Fe-800 纳米复合材料的衍射谱图. 如图 2a 所示, $2\theta = 26^\circ$ 和 43° 处的宽峰分别对应碳(002)和(100)晶面,这说明活性炭结晶程度低,主要由非晶碳构成;如图 2b 所示,浸渍过硝酸铁并干燥后的活性炭主要由非晶态的碳和铁的水合氧化物 $\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$ 组成;而经过 800℃ 高温处理后,如图 2c C/Fe-800 所示,在 $2\theta = 26^\circ$ 处的衍射峰表示炭的石墨化结构形成, $2\theta = 44^\circ$ 处的尖峰表示铁主要以 $\alpha\text{-Fe}$ 形式存在,此外还含有少量渗炭体 Fe_3C . 图 3 为不同温度热处理所得 C/Fe 纳米复合材料的 XRD 图谱,从图中可以发现,随着热处理温度的升高, $2\theta = 44^\circ$ 处所对应的 $\alpha\text{-Fe}$ (110) 晶面衍射峰强且尖,说明其结晶度良好. 通过 Bragg 公式计算各真空热处理温度下所得样品的(002)晶面间距(表 1),可以发现随着温度的升高,晶面间距 $d_{(002)}$ 逐渐向理想石墨结构 0.3354nm 靠近,这说明碳的石墨化程度也愈高.

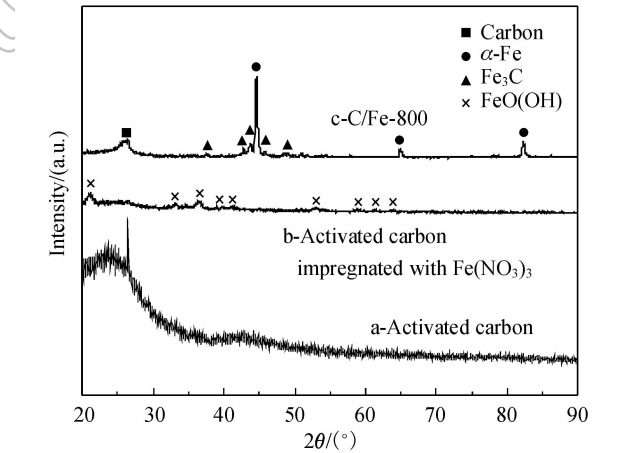


图 2 活性炭、浸渍处理后的活性炭以及 C/Fe-800 的 XRD 图谱
Fig. 2 XRD patterns of activated carbon, activated carbon impregnated with $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ and C/Fe-800

表 1 不同温度高温热处理下 C/Fe 纳米复合材料的碳 $d_{(002)}$ 晶面间距
Table 1 Change in lattice spacing of (002) plane (d_{002}) of carbon in the C/Fe nanocomposites with heat-treatment temperature

Specimen	C/Fe-700	C/Fe-800	C/Fe-900	C/Fe-1000
d_{002}/nm	0.3442	0.3371	0.3366	0.3363

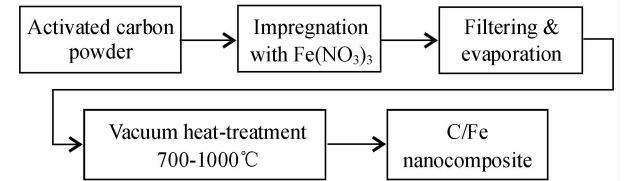


图 1 C/Fe 纳米复合材料制备过程
Fig. 1 Fabrication process of the C/Fe nanocomposite

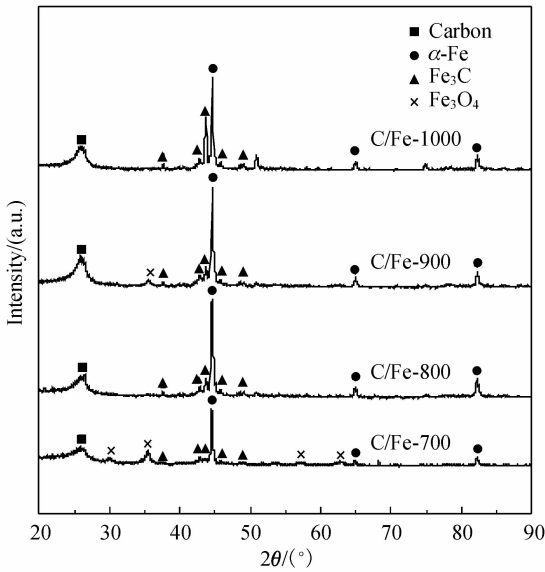


图 3 在 700、800、900 和 1000°C 高温热处理下的 C/Fe 纳米复合材料的 XRD 图谱
Fig. 3 XRD patterns of the C/Fe nanocomposites carbonized at 700, 800, 900 and 1000°C

根据 Franklin^[13] 和 Harris^[14-15] 等的研究, 活性炭主要由无定形碳中的难石墨化的碳 (non-graphitizing carbon) 构成, 难石墨化的碳是由非平面的五元碳环、六元碳环等构成的石墨微晶组成, 这些石墨微晶结构形状不规则且杂乱无序, 即使采用 3000°C 以上的

高温处理也无法转变成有序的石墨化结构. 而本研究中, 由 XRD 的结果 (图 3) 可以发现, 活性炭在 700°C 时便出现了石墨化结构. 为了进一步研究 C/Fe 纳米复合材料的微观结构, 对 C/Fe 纳米复合材料进行高分辨透射电镜观察.

图 4 为高分辨透射电镜 (HRTEM) 照片. 如图 4(a) 所示, 活性炭中的石墨微晶弯曲形成微孔碳, 以杂乱不规则的形态存在. 图 4(b)(c) 显示的是活性炭经过超声浸渍 Fe(NO₃)₃ 后的透射电镜照片. 如图所示, 硝酸铁盐溶液中的铁离子与氢氧根离子进入了活性炭丰富的孔道之中, 并以鳞片状的针铁矿形式固定下来, 并均匀分散于非晶态的碳基体中. 在随后的高温热处理过程中, 针铁矿与周围的非晶碳发生反应, 产生 C/Fe 纳米复合结构 (图 4(d) ~ (f)). 如图 4(d) 所示, 纳米铁粒子均匀分布于碳基体中, 颗粒直径约为 20 ~ 50nm, 表明针铁矿经过高温热处理在活性炭还原作用下形成了 α-Fe 纳米颗粒. 进一步对图 4(d) 中的铁纳米颗粒结构分析, 见图 4(e), 纳米铁颗粒被石墨层包裹, 并环绕数量众多的碳纳米带. 这些碳纳米带宽度在 1 ~ 20nm 之间, 并向非晶碳基体内和外空间弯曲伸展, 相互交叉连接形成碳纳米带网络结构. 进一步对碳纳米带研究发现, 如图 4(f) 所示, 碳纳米带具有明显的石墨层状结构特征.

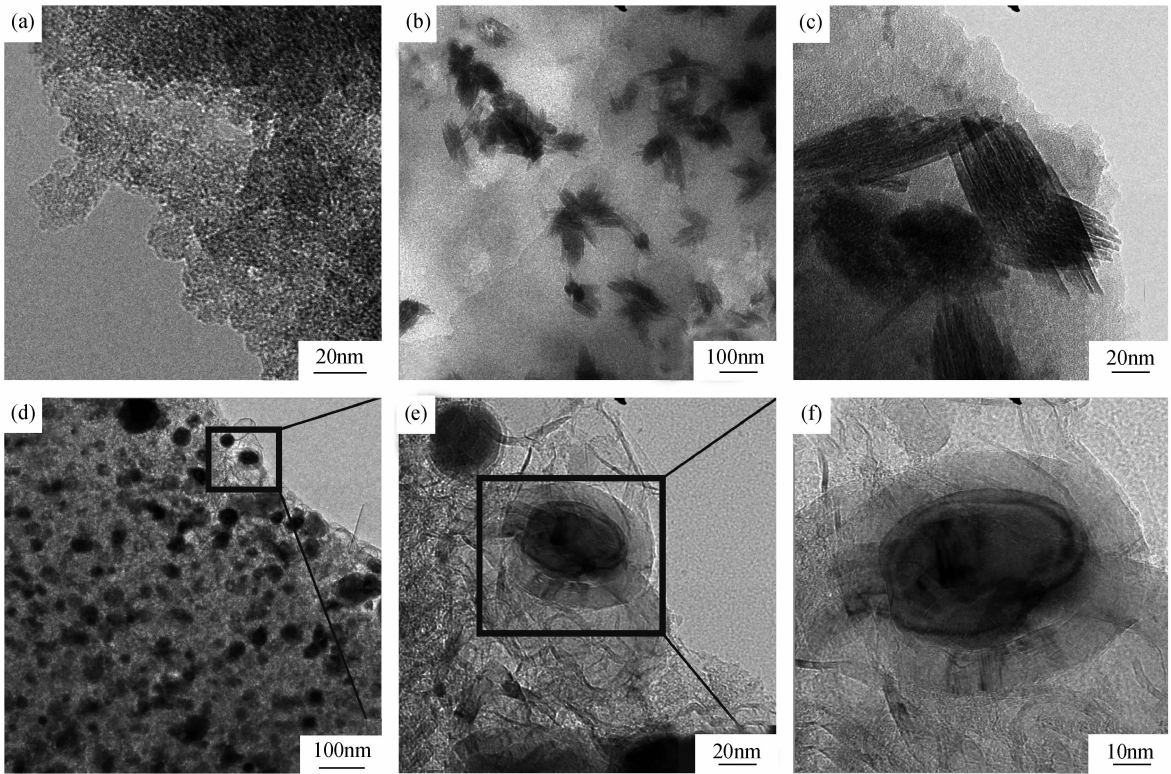


图 4 样品的透射电镜照片 (a) 活性炭; (b), (c) 浸渍处理后的活性炭; (d) ~ (f) 经过 1000°C 高温处理的 C/Fe 纳米复合材料
Fig. 4 Transmission electron micrographs of: (a) activated carbon; (b) and (c) activated carbon impregnated with Fe(NO₃)₃; (d) ~ (f) C/Fe nanocomposite heat-treated at 1000°C

2.2 C/Fe 纳米复合材料孔结构表征

为了研究 C/Fe 纳米复合材料微观结构的变化对活性炭孔结构及分布的影响,进行了氮吸附测试. 表2 为活性炭、酸处理前后的 C/Fe 纳米复合材料的 BET 比表面积、孔隙容积以及平均孔径,图 5 为活性炭、酸处理前后的 C/Fe 纳米复合材料的孔径分布. 如表 2 所示,商业活性炭孔径主要分布在 2~3nm 的介孔范围,BET 比表面积为 1906m²/g. 制备所得的 C/Fe 纳米复合材料比表面积和平均孔径随温度的上升而下降,C/Fe-700 的 BET 比表面积降为 645m²/g,孔隙容积下降至 0.441cm³/g,平均孔径上升至 2.736nm,直径为 2~3nm 的孔径比例大幅减少. 如图 5(a) 所示,随着热处理温度升高,C/Fe 纳米复合材料孔径分布从 2~3nm 向 10nm 左右的较大孔径偏移,平均孔径逐渐上升,比表面积下降明显. 这主要因为活性炭经过浸渍和烧结,原活性炭中的小孔被铁粒子占据,活性炭-铁界面处的碳参与还原铁的反应而消耗,并且由于碳的石墨化过程,原活性炭中部分不规则多孔的无定型碳转变成密实的石墨结构. 如表 2 和图 5 所示,C/Fe 纳米复合材料经过酸洗后的样品 BET 比表面积较未酸洗的样品提高约 200m²/g,20~50nm 范围孔径比例均有所提升,这说明铁纳米粒子的尺寸主要集中在 20~50nm,与 TEM 结果一致.

以上结果表明,利用控制热处理工艺的方法可以在一定范围内调整 C/Fe 纳米复合材料的孔径分布,这在超级电容的应用过程中至关重要^[16-19]. Qu^[16] 和 Salitra^[17] 等的研究表明,不同电解质的超级电容需要不同孔径分布的多孔碳材料,例如对于简单的无机水合离子电解质溶液,多孔碳的孔径需大于 0.5nm;对于 BF₄⁻ 离子电解质溶液,孔径需大于 2nm;对于 (C₂H₅)₄N⁺ 离子电解质溶液,孔径需大于 5nm. 而本研究可以在一定范围内调整 C/Fe 纳米复合材料的孔径分布,故在超级电容电极应用中具有一定优势.

表 2 活性炭、C/Fe 纳米复合材料以及酸处理后的碳纳米复合材料的孔径和比表面积

Table 2 Surface properties of activated carbon (AC), C/Fe nanocomposites before and after acid treatment

Specimen	BET surface area/(m ² ·g ⁻¹)	Pore volume/(cm ³ ·g ⁻¹)	Average pore size/nm
AC	1906	1.243	2.542
Fe/700 _{before}	645	0.441	2.736
Fe/800 _{before}	546	0.414	3.030
Fe/1000 _{before}	448	0.418	3.731
Fe/700 _{after}	786	0.545	2.771
Fe/800 _{after}	769	0.601	3.124
Fe/1000 _{after}	676	0.638	3.773

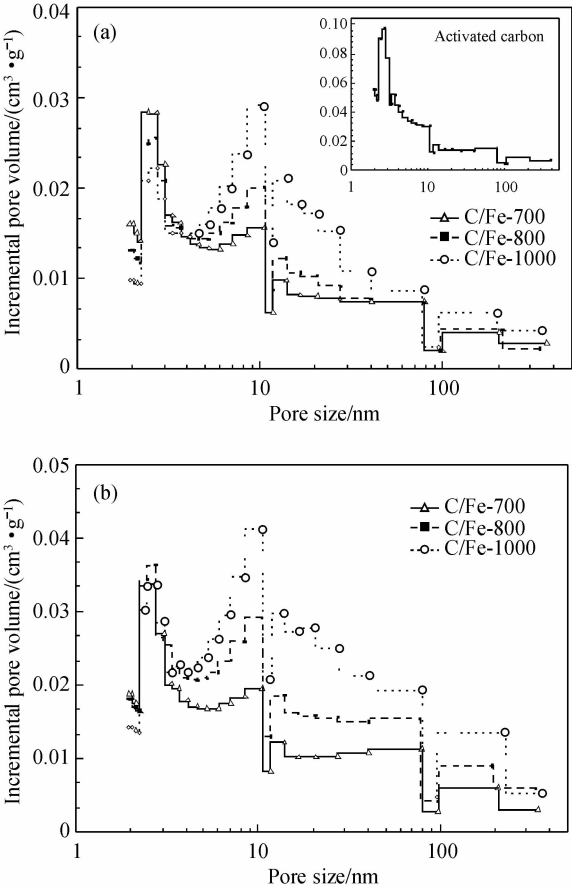


图 5 孔径尺寸分布图 (a) 活性炭、C/Fe-700、C/Fe-800 和 C/Fe-1000; (b) 酸处理除去铁粒子后的 C/Fe-700、C/Fe-800 和 C/Fe-1000
Fig. 5 Pore size distribution of (a) C/Fe-700, C/Fe-800 and C/Fe-1000; (b) C/Fe-700, C/Fe-800 and C/Fe-1000 washed by 10% HCl to remove iron particles
Inset: Pore size distribution of activated carbon (AC)

2.3 C/Fe 纳米复合材料的微观组织形成机理

图 6 为 C/Fe 纳米复合材料的热重分析实验(室温至 800℃)结果. 在开始阶段(<100℃),随着温度的上升,活性炭和浸渍过铁盐的活性炭都有不同程度的重量损失,活性炭质量损失 17wt%,浸渍过铁盐的活性炭质量损失 28wt%,这部分损失属物理脱水过程. 如图 6(c) 所示,当温度超过 80℃ 时,随着热处理温度进一步升高,活性炭出现稳定的重量损失-温度平台,质量不再随温度上升而明显减少,当热处理温度超过 550℃ 后开始出现连续失重,800℃ 时的失重率约为 42wt%,说明实验采用的活性炭本身含有少量杂质,在室温至 800℃ 的热处理过程中会逐渐分解释放出部分小分子化合物. 如图 6(a) 所示,浸渍处理过的活性炭在 100~800℃ 呈现近似线性的连续失重,800℃ 时的失重率约为 92wt%,这部分失重主要包括 250~500℃ 之间铁的水合氧化物中结晶水的受热分解失重和铁的还原反应产生的损失. 相关

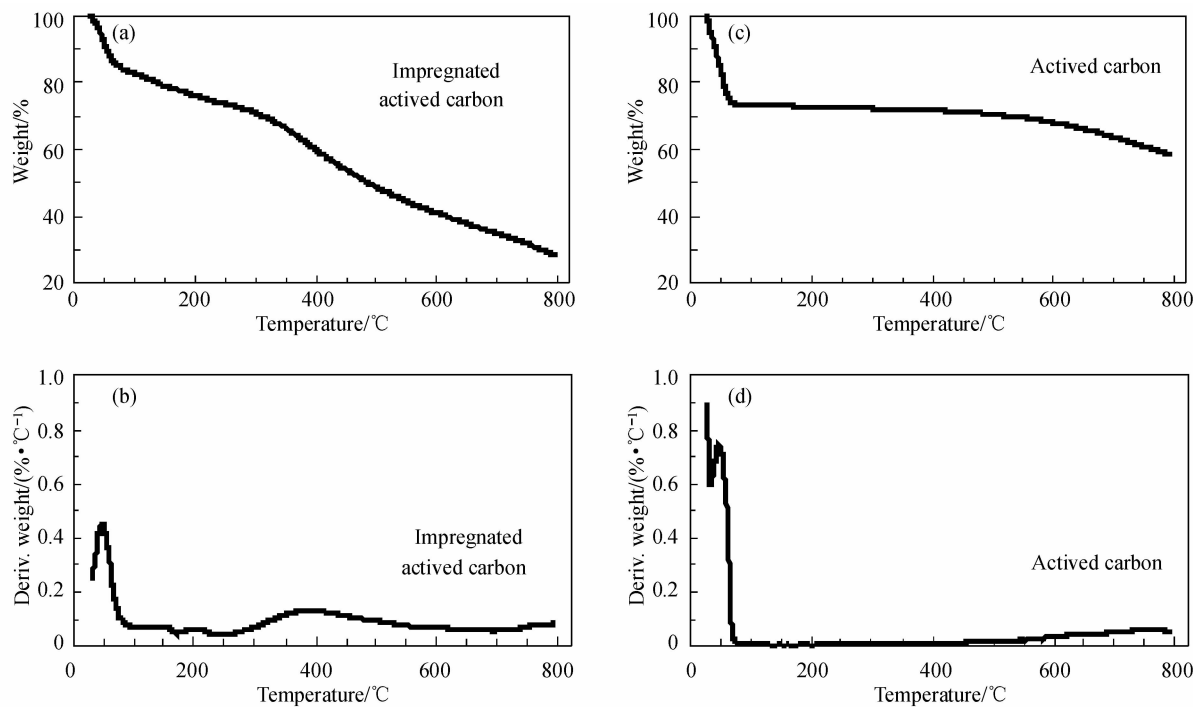
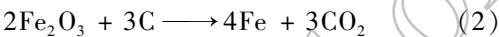
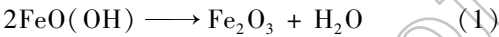


图 6 热重分析(TGA) (a)和(b) 浸渍处理后的活性炭; (c)和(d) 活性炭

Fig. 6 Thermogravimetric analyses (TGA) (a) and (b) activated carbon impregnated with $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$; (c) and (d) activated carbon

反应如下:



研究表明, 纳米尺度的过渡金属(Fe、Ni、Co)颗粒能催化非晶碳形成石墨结构^[20]. 在本实验中, 通过浸渍铁盐而在活性炭基体内形成的铁水合氧化物在随后的真空升温过程中, 首先脱水并被碳还原成纳米尺度的金属铁粒子, 然后再将原活性炭基体中的非晶碳催化石墨化, 并形成碳纳米结构. 目前对于过渡金属催化形成碳纳米结构的机理有着诸多的研究^[21-23], 通常认为碳纳米管等碳纳米材料的生长机制都是通过碳原子在催化剂颗粒中的扩散、析出两个阶段来实现的. 由于过渡金属颗粒对碳原子具有很强溶解能力^[24], 碳是直接以原子形式溶入金属铁颗粒中, 随着温度升高, 越来越多的碳溶解到金属中, 并在一定程度时达到饱和状态, 一部分碳原子开始在金属颗粒表面析出, 随着金属颗粒中的碳饱和程度加剧, 金属颗粒表面析出的碳形成了线性和多边形结构, 进而导致碳纳米结构形成. 根据 TEM 照片所示包裹特性, 本实验纳米金属颗粒催化非晶碳形成碳纳米带的原理符合“溶解-析出”模型. 但对于碳纳米带在固态非晶碳里的延伸生长的过程还有待进一步研究.

3 结论

本文提供了一种以活性炭为原材料, 通过简单

的真空浸渍工艺引入金属铁粒子, 并结合真空高温热处理制备含有多孔石墨结构的 C/Fe 纳米复合材料的新方法. 活性炭在铁纳米粒子的催化下, 在 700℃ 时便出现了石墨化结构. 随着温度的升高, 碳的石墨化程度也愈高. Fe 以纳米粒子的形式均匀分布于碳基体中, 并被石墨层包裹, 环绕延伸出碳纳米带. 这些碳纳米带宽度在 1 ~ 20nm 之间, 并相互交叉连接形成碳纳米带网络结构. C/Fe 复合材料继承了原活性炭的多孔结构, 孔径主要分布在介孔范围. C/Fe-700 的 BET 比表面积为 645m²/g, 孔隙容积为 0.441cm³/g, 平均孔径为 2.736nm. 利用控制热处理工艺的方法可以在一定范围内调整 C/Fe 纳米复合材料的孔径分布.

参考文献:

[1] Texier-Mandokia N, Dentzer J, Piqueroa T, *et al.* Hydrogen storage in activated carbon materials: role of the nanoporous texture. *Carbon*, 2004, **42** (12/13): 2744-2747.
[2] Dillon A C, Heben M J. Hydrogen storage using carbon adsorbents: past, present and future. *Appl. Phys. A*, 2001, **72** (2): 133-142.
[3] Frackowiak E, Beguin F. Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors. *Carbon*, 2001, **39** (6): 937-950.
[4] Qu D Y. Studies of the activated carbons used in double-layer supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 2002, **109** (2): 403-411.
[5] Shi H. Activated carbons and double layer capacitance. *Electrochim. Acta*, 1996, **41** (10): 1633-1639.
[6] 周鹏伟, 李宝华, 康飞宇, 等. 椰壳活性炭基超级电容器的研制

- 与开发. 新型炭材料, 2006, **21**(2): 125-131.
- [7] Chen C, Kennel E B, Stiller A H, *et al.* Carbon foam derived from various precursors. *Carbon*, 2005, **44**(8): 1535-1543.
- [8] Fuertes A B, Alvarez S. Graphitic mesoporous carbons synthesised through mesostructured silica templates. *Carbon*, 2004, **42**(15): 3049-3055.
- [9] Barata-Rodrigues P M, Mays T J, Moggridge G D. Structured carbon adsorbents from clay, zeolite and mesoporous aluminosilicate templates. *Carbon*, 2003, **41**(12): 2231-2246.
- [10] Kyotani T, Ma Z X, Tomita A. Template synthesis of novel porous carbons using various types of zeolites. *Carbon*, 2003, **41**(7): 1451-1459.
- [11] Su F B, Zeng J H, Yu Y S, *et al.* Template synthesis of microporous carbon for direct methanol fuel cell application. *Carbon*, 2005, **43**(11): 2366-2373.
- [12] Inagaki M, Suwa T. Pore structure analysis of exfoliated graphite using image processing of scanning electron micrographs. *Carbon*, 2001, **39**(6): 915-920.
- [13] Franklin R E. Crystallite growth in graphitizing and non-graphitizing carbons. *Proc. Roy. Soc.*, 1951, **A209**(1097): 196-218.
- [14] Harris P J F. New perspectives on the structure of graphitic carbons. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 2005, **30**: 235-253.
- [15] Harris P J F, Liu Z, Suenaga K. Imaging the atomic structure of activated carbon. *J. Phys. Condens. Matter*, 2008, **20**(36): 362201-1-5.
- [16] Qu D, Shi H. Studies of activated carbons used in double-layer capacitors. *Journal of power sources.*, 1998, **74**(1): 99-107.
- [17] Salitra G, Soffer A, Eliad L, *et al.* Carbon electrodes for double-layer capacitors I. relations between ion and pore dimensions. *J. Electrochem. Soc.*, 2000, **147**(7): 2486-2493.
- [18] 孟庆函, 刘玲, 宋怀. 特定孔径分布活性炭的制备及电容性能研究. *功能材料*, 2005, **2**(36): 228-230.
- [19] 庄新国, 杨裕生, 嵇友菊, 等(ZHUANG Xin-Guo, *et al.*). 超级电容器炭电极材料孔结构对其性能的影响. *物理化学学报*(Acta Phys.-Chim. Sin.), 2003, **19**(8): 689-694.
- [20] Sevilla M, Fuertes A B. Catalytic graphitization of templated mesoporous carbons. *Carbon*, 2006, **44**(3): 468-474.
- [21] Ding F, Bolton K, Rose' n A. Nucleation and growth of single-walled carbon nanotubes: a molecular dynamics study. *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**(45): 17369-17377.
- [22] Harris P J F. Solid state growth mechanisms for carbon nanotubes. *Carbon*, 2007, **45**(2): 229-239.
- [23] Gorbunov A, Jost O, Pompe W, *et al.* Solid-liquid-solid growth mechanism of single-wall carbon nanotubes. *Carbon*, 2002, **40**(1): 113-118.
- [24] Moisala A, Nasibulin A G, Kauppinen E I. The role of metal nanoparticles in the catalytic production of single-walled carbon nanotubes: a review. *J. Phys.: Condens. Matter*, 2003, **15**(42): S3011-S3035.