

# 二茂铁在高温热解乙二胺制备 $CN_x$ 纳米管过程中的催化性能研究\*

丁 佩<sup>1)†</sup> 梁二军<sup>2)</sup> 张红瑞<sup>2)</sup> 郭新勇<sup>3)</sup> 杜祖亮<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> 郑州航空工业管理学院应用科学系, 郑州 450015 )

<sup>2)</sup> 郑州大学物理工程学院, 郑州 450052 )

<sup>3)</sup> 河南大学特种功能材料实验室, 开封 475001 )

(2003 年 6 月 24 日收到, 2003 年 7 月 22 日收到修改稿)

采用高温热解法, 以二茂铁/乙二胺有机溶剂为前驱液制备  $CN_x$  纳米管过程中, 改变前驱液配比, 对  $860^\circ\text{C}$  不同二茂铁含量条件下制备出的  $CN_x$  纳米管进行了产量统计、形貌结构观察和拉曼光谱研究。结果显示: 随着前驱液中二茂铁含量的相对增大, 不但  $CN_x$  纳米管产量随之增加, 而且产物中“竹节状”结构纳米管相对“中空”结构纳米管的比重也增大。拉曼光谱结果进一步证实了由于“竹节状”结构  $CN_x$  纳米管的含量或比重增加所带来的纳米管样品整体或平均含氮量的升高而导致的样品结晶有序程度的降低。对单独钴粉和二茂铁催化条件下生成  $CN_x$  纳米管的形貌观察进一步证实: 二茂铁在热解法制备“竹节状”结构  $CN_x$  纳米管过程中的浮动催化作用显著, 有利于实现含氮量较高、结构均匀的  $CN_x$  纳米管的可控制生长。

关键词:  $CN_x$  纳米管, 高温热解, 透射电子显微镜, 拉曼光谱

PACC: 7830, 8120V, 6116D

## 1. 引 言

在用化学气相沉积或催化热解法制备碳纳米管的过程中, 二茂铁被经常用作催化剂, 显示出优良的催化性能<sup>[1-7]</sup>, 但在碳氮( $CN_x$ )纳米管的制备过程中却很少被用到。与碳纳米管的制备方法相比, 受氮源的限制,  $CN_x$  纳米管的合成方法比较有限, 主要是高温热解和化学气相沉积<sup>[8-26]</sup>。实现含氮量高、结构均匀的  $CN_x$  纳米管的生长是其性能研究和应用的关键和基础。选择合适的催化剂有利于实现  $CN_x$  纳米管的可控制生长。我们在制备出“锥形嵌套”结构  $CN_x$  纳米管的基础上<sup>[26]</sup>, 利用高温热解法, 以溶有二茂铁的乙二胺溶液为前驱液, 提供碳源和氮源, 在  $780-1080^\circ\text{C}$  温度范围内合成了具有“纳米铃”聚合体结构到“竹节状”结构的  $CN_x$  纳米管。前驱液中的二茂铁进入反应区后热解出的铁纳米颗粒和预先放置在石英管中部的钴粉, 为  $CN_x$  纳米管的生长提供催化。为了进一步探索  $CN_x$  纳米管的催化生长条

件, 我们研究了二茂铁在高温热解有机溶剂制备  $CN_x$  纳米管过程中的催化性能, 通过改变前驱液中二茂铁的含量, 对  $860^\circ\text{C}$  条件下制备出的  $CN_x$  纳米管进行了产量统计、形貌结构观察以及 EDX 分析, 并对单独钴粉和二茂铁催化条件下生成  $CN_x$  纳米管的形貌结构进行比较研究。结果显示: 二茂铁有利于含氮量相对较高的“竹节状” $CN_x$  纳米管生成。拉曼光谱结果进一步证实了由于产物中“竹节状”结构  $CN_x$  纳米管的含量或比重增加所带来的纳米管样品整体或平均含氮量的升高而引起的结晶有序程度的降低。这些为我们进一步实现含氮量较高、结构均匀的  $CN_x$  纳米管的可控制生长提供了实验基础。

## 2. 实验方法

具体实验装置及样品提纯过程见文献 [26—29], 样品制备在石英管式炉中进行, 温度  $860^\circ\text{C}$ , 质量依次为 0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3 和 0.5g 的二茂铁溶入 15ml 乙二胺配成前驱液, 提供碳源和氮源。二茂铁

\* 河南省高校创新人才基金(批准号: 1999-125)及郑州航空工业管理学院青年科研基金资助的课题。

† E-mail: peiding76@sohu.com

热解出的铁纳米颗粒和放在石英管中部的 0.25g 钴作为催化剂,氮气/氢气(150sccm/30sccm)为载气,带动前驱液均匀流向( $\sim 0.25\text{ml}/\text{min}$ )石英管内并发生热解,在催化剂的作用下生成  $CN_x$  纳米管。

样品经过提纯后,用配有 x 射线能量色散谱仪(EDX)的 JEM2010 型透射电子显微镜(TEM)对其进行形貌观察并分析元素组成,用 RENISHAW RM2000 显微拉曼光谱仪进行拉曼光谱测试,所用激光波长为 532nm,到达样品的功率约为 1mW,拉曼光谱的各项参数由实验结果经洛仑兹线形拟合得到。

### 3. 实验结果与讨论

#### 3.1. 不同二茂铁/乙二胺配比下制备的 $CN_x$ 纳米管的形貌观察

图 1(a)–(d)反映了不同二茂铁/乙二胺浓度配

比下制备的  $CN_x$  纳米管的形貌特征。由图 1(a),不添加二茂铁,单独热解乙二胺,在钴催化条件下,纳米管直径分布在 40–80nm 之间,接近中空管结构,同时还伴随有无定型碳和胺盐类结晶颗粒生成;逐渐增加二茂铁的浓度,0.05g 二茂铁/15ml 乙二胺浓度配比下制备出的产物中不但有类似图 1(a)的中空管生成,还观察到“竹节状”结构的  $CN_x$  纳米管生成,如图 1(b)所示;继续提高前驱液中二茂铁的含量,0.2g 二茂铁/15ml 乙二胺浓度配比下制备出的  $CN_x$  纳米管管壁较薄,呈现较为规则的“竹节状”结构(如图 1(c));0.5g 二茂铁/15ml 乙二胺条件下制备出的纳米管更弯曲,普遍表现出“竹节状”结构(如图 1(d))。总体说来,单独钴催化和二茂铁/钴催化生成  $CN_x$  纳米管的形貌结构特征有差别,单独钴催化以管壁存在褶皱的“中空”结构纳米管为主,而添加二茂铁时,随二茂铁比重的增大,“竹节状”结构  $CN_x$  纳米管大量生成。

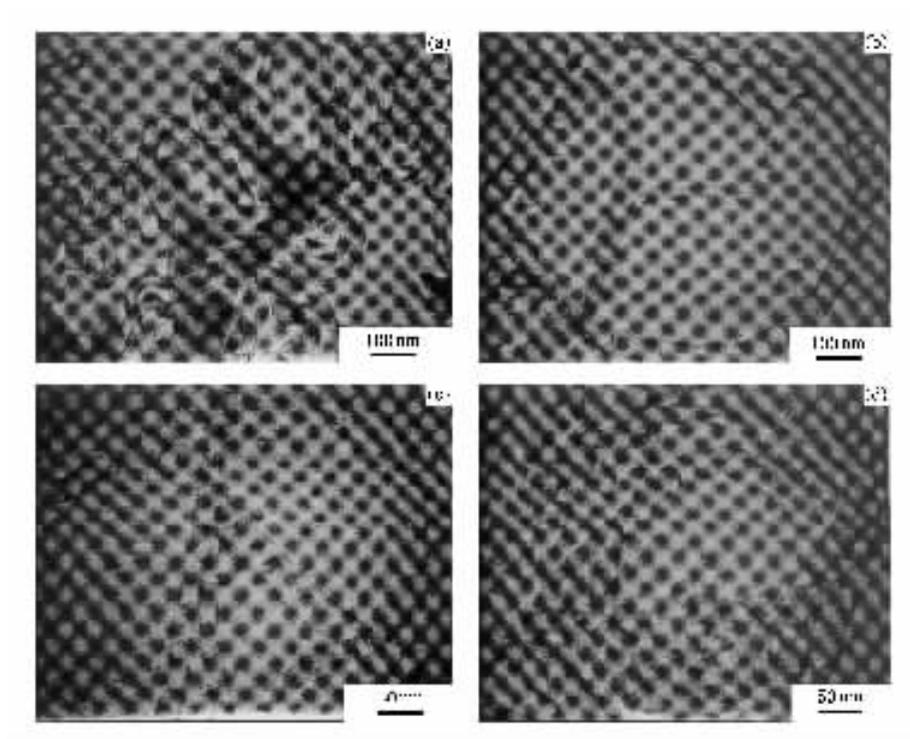


图 1 不同二茂铁/乙二胺浓度配比下制备的  $CN_x$  纳米管的透射电镜照片 (a)0g/15ml (b)0.05g/15ml (c)0.2g/15ml (d)0.5g 二茂铁/15ml 乙二胺

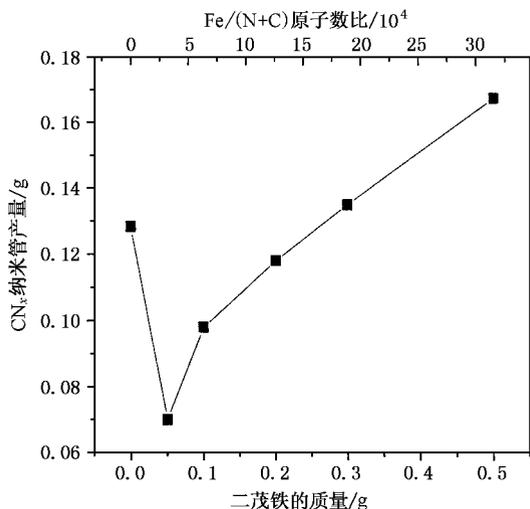
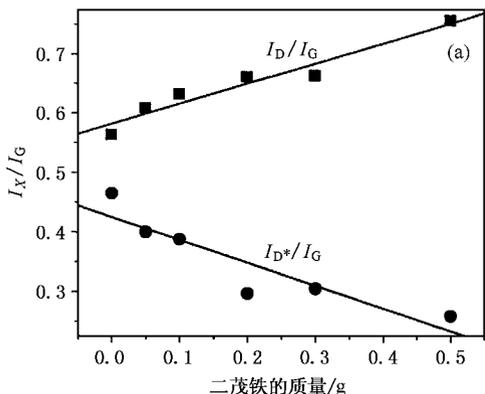


图2 CN<sub>x</sub> 纳米管的产量与前驱液中二茂铁质量以及 Fe/(C+N) 原子数比的变化关系

### 3.2. CN<sub>x</sub> 纳米管的产量对二茂铁含量的依赖关系

图2给出了提纯后, CN<sub>x</sub> 纳米管的产量对前驱液中二茂铁质量以及 Fe/(C+N) 原子数比的依赖关系. 没有二茂铁, 钴单独催化时, 产量较高, 但在透射电镜下观察到较多的胺盐类结晶物生成, 纳米管的实际产量应该较低. 当二茂铁参与反应, 随前驱液中二茂铁含量, 也就是 Fe/(C+N) 原子数比值的提高, CN<sub>x</sub> 纳米管的产量几乎线性提高. 对于实验所选用的二茂铁/乙二胺前驱液, 15ml 乙二胺中含的 C 和 N 原子数相等, 且远远高于 0.5g 二茂铁中的 C 原子数或铁原子数, 因此当二茂铁在 0—0.5g 间变化时, N/C 原子数比在 1.0—0.9436 之间、N/(C+N) 比在 50%—48.5% 之间变化, 实验中 N 的含量已经足够



高(接近 50%), N/(C+N) 比变化范围很小, 改变二茂铁的含量对 N/C 比影响不大, 但催化剂 Fe 的含量变化较大, 随二茂铁增多, 铁原子含量几乎成倍增长. 在这种情况下, 考虑到纳米管的催化生长机理, 催化剂颗粒的多少对 CN<sub>x</sub> 管的产率的影响就不难理解.

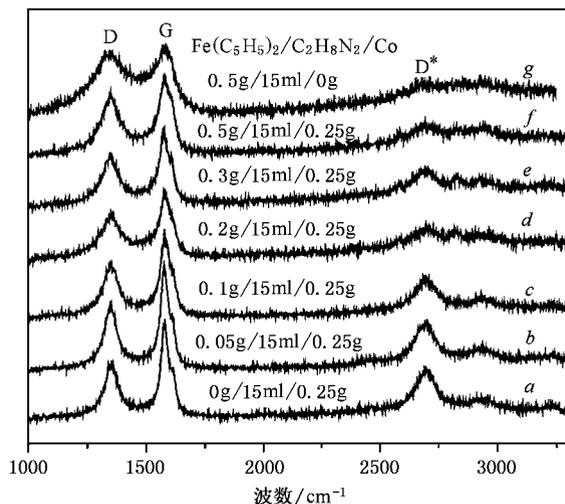


图3 曲线 a—g 为不同实验条件(二茂铁/乙二胺/钴)下制备的 CN<sub>x</sub> 纳米管的拉曼光谱, 曲线 a 为单独钴催化时 CN<sub>x</sub> 纳米管的拉曼光谱; g 为单独二茂铁催化时 CN<sub>x</sub> 纳米管的拉曼光谱

### 3.3. 不同二茂铁/乙二胺配比制备 CN<sub>x</sub> 纳米管的拉曼光谱表征

图3和4给出不同前驱液配比下制备的 CN<sub>x</sub> 纳米管的拉曼光谱及相关信息, 图4(a)中对应不同二茂铁含量的 ID/IG 值(D 峰与 G 峰的相对强度)以及 ID\*/IG 值(D\* 峰与 G 峰的相对强度)是从样品的多

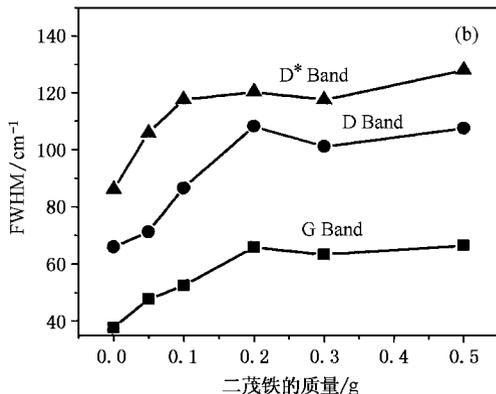


图4 D 带、G 带和 D\* 带随前驱液中二茂铁质量的变化关系 (a) ID/IG, ID\*/IG 值(图中直线为线性拟合结果) (b) 半高宽(FWHM)

个拉曼谱图中得到的平均值.在文献 [26] 中,我们已较为详细地讨论过由于氮的掺杂,结晶程度降低,而在拉曼光谱中所反映出来的  $I_D/I_G$  值增大、拉曼峰宽度增加及峰值位置偏移等方面的信息,提出了  $I_D/I_G$  值对于  $\text{CN}_x$  纳米管来说,可以反映氮的掺杂所带来的纳米管结晶程度的降低.从图 4 可以明显看出,随前驱液中二茂铁相对浓度的提高,  $I_D/I_G$  值逐渐变大,  $I_{D^*}/I_G$  呈相反变化趋势. D 带、G 带及  $D^*$  带半高宽也逐渐增大,说明生成  $\text{CN}_x$  纳米管的结晶有序度随前驱液里二茂铁含量的增大而降低.没有二茂铁,单独钴催化时生成的纳米管结晶度最高.

$\text{CN}_x$  纳米管的形貌特征与含氮量密切相关,较高的含氮量有利于氮杂化的五边形结构形成,会使  $\text{CN}_x$  纳米管中节状结构或弯曲分子面更密集,晶粒尺寸减小,纳米管的结晶有序程度降低<sup>[20-26]</sup>.在我们的实验中,改变二茂铁含量对前驱液中的含氮量影响不大,二茂铁含量在 0.05—0.5g 间变化时,都能制备出具有“竹节状”结构的  $\text{CN}_x$  管(如图 1 (b)–(d))所示,但透射电镜下观察到前驱液中不含二茂铁时,制备出的主要是中空纳米管,当二茂铁含量相对较高时,有大量“竹节状”纳米管生成,而且 0.05g 和 0.5g 二茂铁催化的  $\text{CN}_x$  纳米管样品中空管和具有“竹节状”结构纳米管所占的比重有较大差别.我们推测,二茂铁有利于“竹节状”结构的  $\text{CN}_x$  管的催化生长.随二茂铁在前驱液中的比重增加,反应区中提供催化的铁原子团簇数量增多,铁颗粒的浮动催化作用占优,产物中“竹节状”结构纳米管的数量和所占比重也随之增加.与中空纳米管相比,“竹节状”结构纳米管由于氮杂化的五边形结构或弯曲分子面更密集,石墨结构中晶粒尺寸变小,缺陷程度增加,结晶有序度因此降低.拉曼光谱表现的是一定数量的纳米管的光谱信息,由以上  $I_D/I_G$  或  $I_{D^*}/I_G$  的变化趋势,可以反映产物中由于“竹节状”结构  $\text{CN}_x$  管的含量或比重增加,纳米管样品整体或平均含氮量的升高而引起的样品结晶有序程度的降低.拉曼峰宽度的变化同样可以用来衡量纳米管的结构缺陷或无序度.随前驱液里二茂铁含量的增加,拉曼活性模宽度增加也证实了  $\text{CN}_x$  纳米管结晶有序程度的降低.在图 4 (b)中,二茂铁含量在 0—0.2g 之间时,拉曼峰半高宽增长明显.0.2—0.5g 之间,谱带变宽接近饱和,这可能与此范围内生成产物中“竹节状”纳米管占主体,二茂铁含量继续升高对样品的

结构均匀性影响减小有关.

为了进一步验证二茂铁在高温热解法中对“竹节状” $\text{CN}_x$  纳米管生长的重要作用,我们又选择了在相同温度,没有钴催化,0.5g 二茂铁/15ml 乙二胺条件下制备  $\text{CN}_x$  纳米管.对生成的原始黑色粉末样品进行透射电镜观察显示纳米管都具有较规则的“竹节状”结构,管壁较薄且平滑,几乎不存在无定型碳,“竹节状”结构明显、均匀,如图 5 所示.

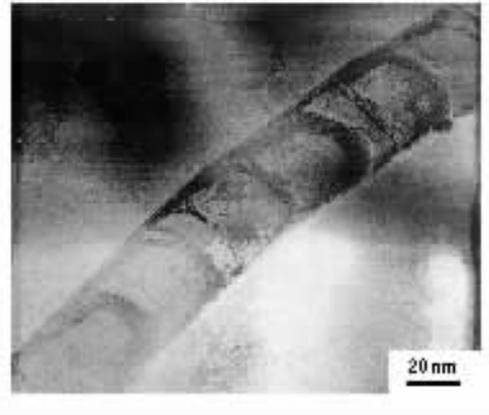


图 5 0.5g 二茂铁/15ml 乙二胺/0g 钴实验条件下制备的结构均匀的  $\text{CN}_x$  纳米管的透射电镜照片

根据图 5 透射电镜照片,与前面单独钴催化的实验结果(图 1 (a)所示)相比,进一步证实了二茂铁热解出的浮动在富含碳、氮环境内的铁催化颗粒更利于“竹节状”结构的  $\text{CN}_x$  纳米管生成,而钴催化剂更偏向直径较粗、管壁较厚的空心管生成. x 射线能量色散谱仪(EDX)结果显示,单独二茂铁(0.5g)催化生成的  $\text{CN}_x$  纳米管的平均含氮量(25.8at%)比双催化剂(0.2g 二茂铁/0.25g 钴—0.5g 二茂铁/0.25g 钴)制备出的  $\text{CN}_x$  纳米管的平均含氮量(15.9—18.4at%)都要高.拉曼光谱结果也显示,单独二茂铁催化生成的  $\text{CN}_x$  纳米管的  $I_D/I_G$  平均值为 0.9124,不但远高于单独钴催化时的平均值( $I_D/I_G = 0.5633$ ),而且高于双催化,不同浓度配比条件下生成  $\text{CN}_x$  纳米管的  $I_D/I_G$  平均值, D 和 G 带也明显展宽,如图 3. 根据透射电镜观察,从单独二茂铁催化时,整体上具有“竹节状”结构的  $\text{CN}_x$  纳米管占生成物的比例较高,氮掺杂的弯曲分子面更密集,尺寸较小的石墨化晶粒更多、结构更无序等方面考虑,拉曼光谱的结果不难理解.

我们分析采用高温热解法制备“竹节状”结构  $\text{CN}_x$  纳米管时,二茂铁所表现出的优越的催化性能

可能是与二茂铁热解出的大量纳米级铁原子团簇在反应区能与碳、氮原子充分接触,并且碳与铁金属颗粒形成固溶体,以石墨层结构在颗粒另一侧沉积出来所需的温度为 500℃,而钴为 750℃<sup>[30-32]</sup>有关。我们推断,实验所选的 860℃ 温度条件下,碳、氮在铁纳米颗粒里相对较高的溶解度使铁比钴催化颗粒更利于氮的溶解和弥散,当石墨层结构从铁颗粒表面沉积出来时,有更多的氮能够掺杂进去形成五圆环结构,从而生长出具有大量弯曲分子面的“竹节状”结构  $CN_x$  纳米管<sup>[13 23 26]</sup>。

## 4. 结 论

在 860℃,二茂铁/乙二胺/钴粉实验条件下,利用高温热解法生成  $CN_x$  纳米管的基础上,我们改变前驱液中二茂铁/乙二胺的配比,制备出了“中空”和“竹节状”结构共存的  $CN_x$  纳米管样品。根据透射电

镜观察和拉曼光谱分析,我们发现提高前驱液中二茂铁的含量,更利于“竹节状”结构的  $CN_x$  纳米管生成, $I_D/I_G$  或  $I_{D^*}/I_G$  值以及拉曼峰的半高宽可以帮助我们衡量和分析产物中两种结构  $CN_x$  纳米管所占的比重,反映产物里“竹节状”结构的  $CN_x$  管的含量或比重增加所带来的纳米管样品整体或平均含氮量的升高而引起的结晶有序程度的降低。产量统计也表明,提纯后的  $CN_x$  纳米管的质量几乎随前驱液中二茂铁含量的增加而线性增加。我们推断,与钴催化剂相比,铁纳米颗粒中氮的溶解度相对较高,更有利于富含氮的原子团簇吸附和扩散,可能是其催化性能优越的原因。实现含氮量高,结构均匀的  $CN_x$  纳米管的可控生长是其性能研究和应用的关键和基础。对二茂铁在热解有机溶剂制备  $CN_x$  纳米管过程的催化性能研究为我们进一步探索和提高  $CN_x$  纳米管的合成技术,提供了实验依据。

- [ 1 ] Rao C N R *et al* 1998 *Chem. Comm.* **15** 1525
- [ 2 ] Andrews R *et al* 1999 *Chem. Phys. Lett.* **303** 467
- [ 3 ] Kamalakaran R *et al* 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 3385
- [ 4 ] Ci L *et al* 2001 *Carbon* **39** 329
- [ 5 ] Zhang X *et al* 2002 *Chem. Phys. Lett.* **351** 183
- [ 6 ] Singh C *et al* 2002 *J. Phys. Chem. B* **106** 10915
- [ 7 ] Zhu H W *et al* 2002 *Science* **296** 884
- [ 8 ] Ma X C *et al* 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 3105
- [ 9 ] Merkulov V I *et al* 2002 *J. Phys. Chem. B* **106** 10570
- [ 10 ] Bai X D, Zhong D Y, Zhang G Y *et al* 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 1552
- [ 11 ] Zhong D Y *et al* 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 3500
- [ 12 ] Sen Rahul *et al* 1998 *Chem. Phys. Lett.* **287** 671
- [ 13 ] Han W Q *et al* 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 1807
- [ 14 ] Ma X C *et al* 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 4136
- [ 15 ] Sung S L *et al* 1999 *Appl. Phys. Lett.* **74** 197
- [ 16 ] Sung S L *et al* 2000 *J. Mater. Res.* **15** 502
- [ 17 ] Zhang W D *et al* 2002 *Appl. Phys. A* **74** 419
- [ 18 ] Li W Z, Wen J G and Ren Z F 2002 *Appl. Phys. A* **74** 397
- [ 19 ] Ducati C *et al* 2002 *J. Appl. Phys.* **92** 3299
- [ 20 ] Terrones M *et al* 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 3932
- [ 21 ] Terrones M *et al* 1999 *Adv. Mater.* **11** 655
- [ 22 ] Terrones M *et al* 2002 *Appl. Phys. A* **74** 355
- [ 23 ] Zhang G Y *et al* 2002 *J. Appl. Phys.* **91** 9324
- [ 24 ] Wang X B *et al* 2002 *J. Phys. Chem. B* **106** 2186
- [ 25 ] Huang Z P *et al* 2002 *Appl. Phys. A* **74** 387
- [ 26 ] Ding P *et al* 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 237 [ in Chinese ] 丁 佩等 2003 物理学报 **52** 237 ]
- [ 27 ] Liang E J *et al* 2001 *Chinese Journal of Light Scattering* **13** 205 [ in Chinese ] 梁二军等 2001 光散射学报 **13** 205 ]
- [ 28 ] Zhang H R *et al* 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 290 [ in Chinese ] 张红瑞等 2002 物理学报 **51** 2901 ]
- [ 29 ] Zhang H R *et al* 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 1808 [ in Chinese ] 张红瑞等 2003 物理学报 **52** 1808 ]
- [ 30 ] Yudasaka M *et al* 2002 *Appl. Phys. A* **74** 377
- [ 31 ] Marsh H and Warburton A P 1970 *J. Appl. Chem.* **20** 133
- [ 32 ] Robertson S D 1969 *Nature* **221** 1044

# Study of the effect of ferrocene on the growth of $\text{CN}_x$ nanotubes by thermal decomposition of ethylenediamine \*

Ding Pei<sup>1</sup> 2)† Liang Er-Jun<sup>2)</sup> Zhang Hong-Rui<sup>2)</sup> Guo Xin-Yong<sup>3)</sup> Du Zu-Liang<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup>( Department of Applied Science , Zhengzhou Institute of Aeronautical Industry Management , Zhengzhou 450015 , China )

<sup>2)</sup>( School of Physical Science & Engineering , Zhengzhou University , Zhengzhou 450052 , China )

<sup>3)</sup>( Laboratory of Special Functional Materials , Henan University , Kaifeng 475001 , China )

( Received 24 June 2003 ; revised manuscript received 22 July 2003 )

## Abstract

The yield , morphology and Raman spectroscopy of  $\text{CN}_x$  nanotubes produced by thermal decomposition of ferrocene/ethylenediamine with different mixture ratio at 860°C are studied. It is shown that not only the yield , but also the proportion of  $\text{CN}_x$  nanotubes with “bamboo-like” structure to those with “hollow” structure in the sample have increased when the ratio of ferrocene/ethylenediamine is increased. Raman spectroscopic studies reveal that the crystallinity of the sample reduces with the increase of the whole or average N content in the sample , which is due to more  $\text{CN}_x$  nanotubes with “bamboo-like” structure. Comparing the morphologic structure of  $\text{CN}_x$  nanotubes produced using Co catalyst with that using ferrocene catalyst , we find that  $\text{CN}_x$  nanotubes with “bamboo-like” structure grow preferentially when the latter are used , and ferrocene benefits the control growth of  $\text{CN}_x$  nanotubes with higher nitrogen content and well-distributed “bamboo-like” structure.

**Keywords :**  $\text{CN}_x$  nanotubes , thermal decomposition , TEM , Raman spectroscopy

**PACC :** 7830 , 8120V , 6116D

\* Project supported by the Foundation for University Creative Talent of Henan Province ( Grant No. 1999 – 125 ) and the Youth Science Foundation of Zhengzhou Institute of Aeronautical Industry Management .

† E-mail : peiding76@sohu.com