

催化剂组分对制备单壁碳纳米管的影响*

牛志强† 方 炎

(北京市纳米光电子学重点实验室,首都师范大学物理系,北京 100037)

(2005 年 12 月 26 日收到,2006 年 2 月 15 日收到修改稿)

利用柠檬酸法制备出了 Mo-Fe-MgO、Mo-Co-MgO 和 W-Co-MgO 催化剂,在小型流化床中,以 Ar 气为载气,在 1123 K 下催化裂解 CH₄ 来制备单壁碳纳米管(SWCNTs)。利用透射电子显微镜和拉曼光谱方法研究了催化剂组分对 SWCNTs 制备的影响,并对 SWCNTs 的生长机理进行了探索,研究结果表明,柠檬酸法是一种制备负载型 SWCNTs 催化剂的有效方法,三种催化剂都能够得到质量较好的 SWCNTs。在 1123 K 左右,SWCNTs 在三种催化剂上的生长过程可能类似于“微液相模型”。催化剂的组分对 SWCNTs 的管径分布影响较小,不同催化剂所得到的 SWCNTs 在内部结构上存在一定的差异。催化剂中加入第二组分 Mo 和 W 能有效提高产物的碳产率。

关键词:单壁碳纳米管,催化化学气相沉积法,生长机理,拉曼光谱

PACC:8115H,6150C

1. 引 言

自从发现碳纳米管^[1]以来,由于碳纳米管潜在的应用价值,成为物理、材料、化学界的研究热点。单壁碳纳米管(SWCNTs)是一种结构的极限状态,具有独特的结构特征,如长径比大、结构缺陷少、端部曲率半径小等,这使得 SWCNTs 表现出奇异的力学、电学及磁学性质。可用于纳米电子器件^[2]、场发射^[3]、扫描探针显微技术^[4]、储氢材料^[5]和化学传感器^[6]等多个领域。

SWCNTs 的制备是 SWCNTs 研究中一个关键的环节,高纯度 SWCNTs 的大量制备是对其进行结构表征、性能测试以及进一步应用研究的前提和基础。目前 SWCNTs 通常由电弧法^[7]、激光烧蚀法^[8,9]及催化化学气相沉积法(CVD)^[10-17]来制备。CVD 法由于设备简单、条件易控、易于放大,受到人们的关注。

CVD 制备 SWCNTs 的过程中,催化剂的特性直接影响生成 SWCNTs 的质量。对于 CVD 制备 SWCNTs,催化剂的有效组分主要是铁、钴和镍等过渡金属。文献报道的用于合成 SWCNTs 的负载型催化剂多采用 Mo^[12,18-20]、W^[21,22]为第二组分。刘霁欣等人利用柠檬酸法得到了碳产率高于 100% 的 Mo-

Fe-MgO 催化剂,但文献中关于柠檬酸法制备 Mo-Co-MgO 和 W-Co-MgO 催化剂的报道较少。SWCNTs 的生长机理迄今尚未完全明晰,考虑到 SWCNTs 在纳米电子学等方面的大规模应用,必须能够遵从设计以可控的方式生长出形状、尺寸和螺旋度符合要求,甚至无缺陷的 SWCNTs,而对 SWCNTs 生长机理的深入了解是实现这种可控生长不可或缺的前提。

本文利用柠檬酸法制备出了 Mo-Co-MgO 和 W-Co-MgO 催化剂,在 1123 K 下,以 Mo-Fe-MgO、Mo-Co-MgO 和 W-Co-MgO 为催化剂,CH₄ 为碳源,利用小型流化床,制备出了质量较高的 SWCNTs。用透射电子显微镜和拉曼光谱对产物进行了表征,研究了催化剂组分对 SWCNTs 制备的影响,并对 SWCNTs 的生长机理进行了探索。

2. 实 验

2.1. 催化剂的制备

将 Mg(NO₃)₂·6H₂O、钼酸铵/钨酸铵、柠檬酸、水和 Fe(NO₃)₃·9H₂O/Co(NO₃)₃·9H₂O 混合于 100 ml 烧杯中,在 363 K 下搅拌 6 h,然后在 423 K 下烘 12 h,得到蓬松固体,研成粉末后,取 15 g 该粉末在 823

* 国家自然科学基金(批准号:20275024)、北京市自然科学基金(批准号:2982010)资助的课题。

† 通讯联系人,E-mail: niuzhiqiang83@sina.com

K 下通入空气流化 30 min, 得到多孔状粉末催化剂。

2.2. SWCNTs 的制备与纯化

制备过程 将 100 mg 催化剂粉末(40—80 目)装入流化床反应器中, 在 150 ml/min 的 Ar 气流中, 从室温以 10 K/min 的速度升至设定温度 1123 K, 恒温 20 min 后通入 45 ml/min 的 CH_4 , 反应 30 min 后, 在 Ar 气中冷却至室温。

SWCNTs 的纯化 将粗产物经浓 HCl 浸洗 30 min, 这样可以除去 MgO 和大部分金属催化剂。然后水洗至中性, 放入烘箱, 在 473 K 下恒温烘干 3 h, 即可得到纯净的 SWCNTs。碳产率 η 通过下式计算:

$$\eta = m_p / m_c \times 100\%$$
 m_p 为产物质量; m_c 为催化剂质量。

2.3. SWCNTs 产物的表征

用 Renishaw system 2000 光谱仪进行拉曼光谱测量, 激发线为 Ar 离子激光器的 514.5 nm 激光线。用日本日立 H-600 型透射电子显微镜对 SWCNTs 产物进行表征。

3. 结果与讨论

图 1 是不同催化剂制备的 SWCNTs 的电镜照片。图 1(a) 为 W-Co-MgO 催化剂制备的 SWCNTs 的电镜照片, 图 1(b) 为 Mo-Co-MgO 催化剂制备的 SWCNTs 的电镜照片, 图 1(c) 为 Mo-Fe-MgO 催化剂制备的 SWCNTs 的电镜照片。从图 1 可以看出: 柠檬酸法制备的催化剂能够得到质量较高的 SWCNTs, 并且大部分碳管以管束的形式存在。SWCNTs 的生长机理迄今尚未完全明晰, 但有几个假设已经较为接近实际的生长过程: 首先是 SWCNTs 生长过程中需要 C 的金属溶液存在^[23, 24], 其次是在 SWCNTs 生

长的初期需要生成类似于半个 fullerene 结构的初始核^[25], 而这一初始核的生成大多被认为与缺陷或杂质有关, 比较有代表性的观点有两种, 分别由 Gorbunov^[26] 和成会明^[27] 提出, 两种模型都认为 SWCNTs 的成核和生长过程是在液相金属的参与下完成的, 所不同的是在 Gorbunov 的模型中, 整个直径在 10—20 nm 的金属颗粒完全呈液相, SWCNTs 的初始核是在缺陷或杂质处生成的, 可称为“液相颗粒模型”。成会明的模型中同样尺寸的金属颗粒呈现固相, 其表面有许多低熔点杂质造成的液相微区, SWCNTs 的初始核就是在这些微液相区上生成的, 可称为“微液相模型”。

两种模型最主要的差别就在于液相区的大小。对于“液相颗粒模型”中 10—20 nm 直径的液相区, 从 C-Fe/Co 相图^[28]看: 虽然较小的颗粒尺寸会使金属的熔点有所降低, 但 10—20 nm 直径的颗粒熔点要从 C-Fe/Co 的共熔点降低到 1123 K 左右还是不大可能的, 所以以 Mo-Fe-MgO, Mo-Co-MgO 和 W-Co-MgO 为催化剂, 在 1123 K 左右 SWCNTs 的生长过程更可能类似于“微液相模型”。结合“微液相模型”, 我们对以 Mo-Fe-MgO, Mo-Co-MgO 和 W-Co-MgO 为催化剂, 在 1123 K 下催化裂解 CH_4 制备 SWCNTs 的生长过程给出了一个大致的描述。

图 2 为“微液相模型”示意图。图 2(a) 为由于温度的升高, 催化剂颗粒的表面出现了许多低熔点杂质造成的 Fe/Co 液相微区。随着温度逐渐升高, 催化剂颗粒表面的低熔点杂质造成的 Fe/Co 液相微区逐渐增多, 如图 2(b) 所示。(c) 为 CH_4 通入后, C 溶入液相微区, 随着碳原子不断的在液相微区中扩散, 碳原子从过饱和的液相微区中析出, 逐渐在固态催化剂颗粒表面和 C-Fe/Co 液相微区的界面附近生成 SWCNTs 的初始核, 随着 CH_4 的继续通入, SWCNTs 开始生长。(d) 为由于 SWCNTs 之间的范德瓦尔斯

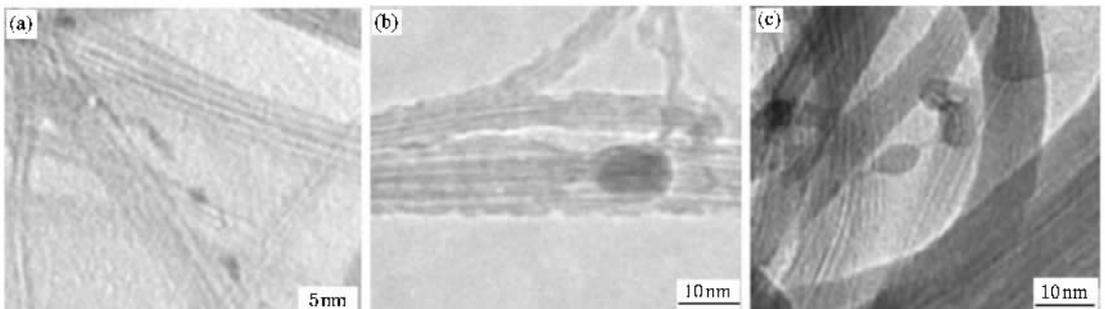


图 1 不同催化剂制备的 SWCNTs 的电镜照片

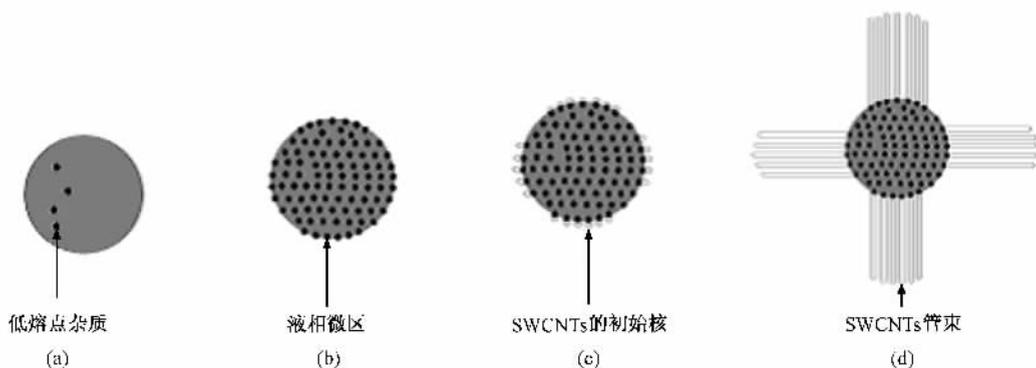


图 2 “微液相模型”示意图

力,最终生成空管头的 SWCNTs 管束.

我们利用透射电子显微镜对不同时间下 Mo-Fe-MgO 催化剂制备的 SWCNTs 进行了表征,结果显示:

在 1123 K 下催化裂解 CH₄ 制备 SWCNTs 生长过程类似于“微液相模型”.

图 3 是不同时间下 Mo-Fe-MgO 催化剂制备的

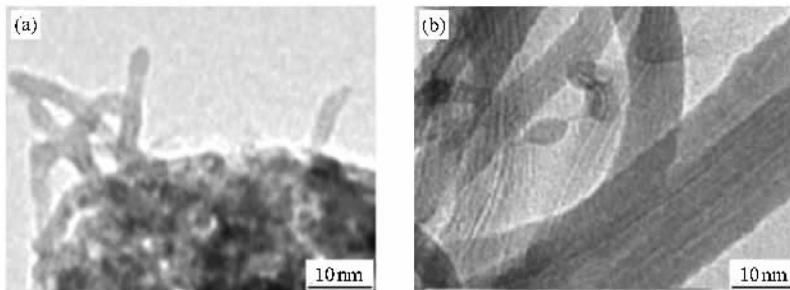


图 3 不同时间下 Mo-Fe-MgO 催化剂制备的 SWCNTs 的电镜照片

SWCNTs 的电镜照片.图 3(a)为 5 min 时 Mo-Fe-MgO 催化剂制备的 SWCNTs 的电镜照片,从图 3(a)可以看出,在 SWCNTs 的生长初期,SWCNTs 开始在催化剂颗粒表面长出,类似于“微液相模型”示意图中的图 2(c);图 3(b)为 30 min 时 Mo-Fe-MgO 催化剂制备的 SWCNTs 的电镜照片,由于生长时间相对较长,长的 SWCNTs 生成,SWCNTs 之间的范德瓦尔斯力使得 SWCNTs 以管束的形式存在,类似于“微液相模型”示意图中的图 2(d).不同时间下 SWCNTs 产物的电镜结果表明,在 1123 K 下 SWCNTs 的生长过程类似于“微液相模型”.

SWCNTs 的拉曼光谱中,在 180 cm⁻¹附近的径向呼吸模(RBM)的出现是 SWCNT 的独特特征.理论计算显示 SWCNTs 的 RBM 的频移 ω_{RBM} 与 SWCNTs 的管径成反比关系^[29],即

$$\omega_{RBM} = (238/d_t)^{0.75}. \quad (1)$$

图 4 是不同催化剂制备的 SWCNTs 产物在低波

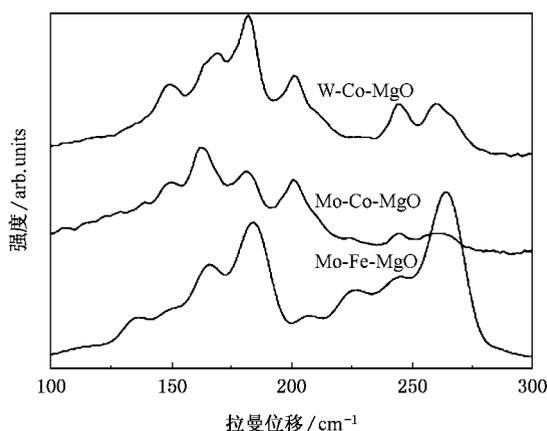


图 4 不同催化剂制备的 SWCNTs 产物在低波数区的拉曼光谱

数区的拉曼光谱.根据(1)式,图 4 中各 RBM 峰对应的 SWCNTs 管径的分布为 1.3—2.3 nm.这与电镜照片是一致的.从图 4 可以看出,SWCNTs 的 RBM 峰的位置随催化剂组分的变化较小,这表明催化剂组分对 SWCNTs 的管径分布影响较小.

SWCNTs 的拉曼光谱中,其主峰(G 峰)位于 1580 cm^{-1} 左右,对应于石墨 E_{2g} 模.此外,在 1250 cm^{-1} — 1450 cm^{-1} 还有一个弱峰,对应热解石墨中的 D 峰,为布里渊区边界模. SWCNTs 的拉曼光谱中 D 峰本来是禁戒的,由于各种无序而被部分激活,一般认为起源于无定型碳以及纳米尺寸的碳颗粒,因此 D 峰与 G 峰的强度比 I_D/I_G 可反映产物中 SWCNTs 含量^[12],弱的 D 峰表明产物中碳纳米管的含量较高,并且 SWCNTs 的质量较好. SWCNTs 的缺陷较少.图 5 是三种不同催化剂制备的 SWCNTs 产物的拉曼光谱中的 D 峰和 G 峰.图 5 显示三种催化剂制备的 SWCNTs 产物的 D 峰与 G 峰的强度比 I_D/I_G 都较小,这表明在三种催化剂上均能够得到质量较好的 SWCNTs.但从图 5 中可以看出与 Mo-Fe-MgO 相比,以 Mo-Co-MgO 和 W-Co-MgO 为催化剂制备的 SWCNTs 产物的 D 峰与 G 峰强度比 I_D/I_G 更小,表明与 Mo-Fe-MgO 相比,以 Mo-Co-MgO 和 W-Co-MgO 为催化剂制备的 SWCNTs 产物中 SWCNTs 的含量可能更高.图 5 显示不同催化剂所得到的 SWCNTs 在 1580 cm^{-1} 左右的 G 峰有不同的位移,表明不同催化剂所得到的 SWCNTs 在内部结构上存在一定的差异.

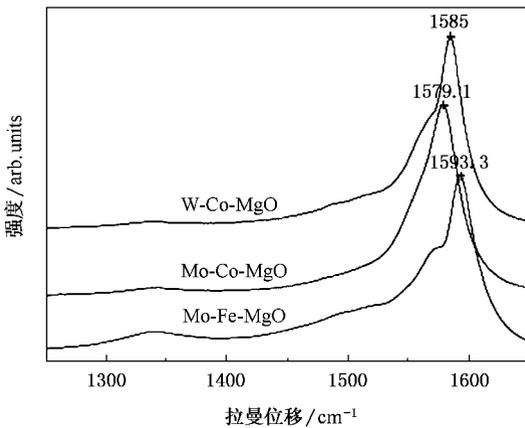


图 5 不同催化剂制备的 SWCNTs 的拉曼光谱中的 D 峰和 G 峰

文献 [12, 14] 中报道在催化剂中加入第二组分

Mo 往往能够提高产物的碳产率.图 6 是三种催化剂制备的 SWCNTs 产物的碳产率,从图 6 可以看出,三种催化剂得到的 SWCNTs 产物的碳产率较高,这与文献 [30] 中报道的柠檬酸法制备的 Co-MgO, Fe-MgO 催化剂得到的 SWCNTs 产物的碳产率相比有较大的提高. Mo-Co-MgO 催化剂所得到的 SWCNTs 产物的碳产率高达 152%. 这表明加入第二组分 Mo 和 W 能有效提高产物的碳产率.图 6 显示 Mo-Co-MgO 催化剂所得产物的碳产率比 W-Co-MgO 催化剂所得产物的碳产率要高,这表明,与 W 相比,Mo 可能更有效地提高产物的碳产率.

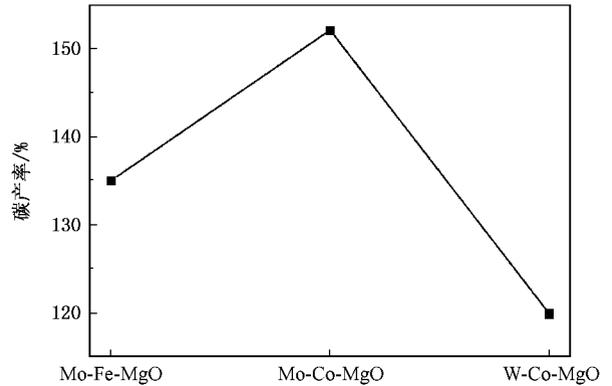


图 6 三种催化剂制备的 SWCNTs 产物的碳产率

4. 结 论

以柠檬酸法制备的 Mo-Fe-MgO, Mo-Co-MgO 和 W-Co-MgO 为催化剂,在小型流化床中,以 Ar 气为载气,在 1123 K 下催化裂解 CH_4 得到了质量较好的 SWCNTs,在 1123 K 左右,SWCNTs 在三种催化剂上的生长过程可能类似于“微液相模型”.催化剂组分对 SWCNTs 的管径分布影响较小,不同催化剂得到的 SWCNTs 在内部结构上存在一定的差异.催化剂中加入第二组分 Mo 和 W 能有效提高产物的碳产率.与 W 相比,Mo 可能更有效地提高产物的碳产率.

- [1] Iijima S 1991 *Nature* **354** 56
 [2] Tans S J, Devoret M H, Dai H J, Thess A, Smalley R E, Goerlign L J, Dekker C 1997 *Nature* **386** 474
 [3] de Heer W A, Chatelain A, Ugaarte D 1995 *Science* **270** 1179

- [4] Dai H J, Hafner J H, Rinzler A G, Colbert D T, Smalley R E 1996 *Nature* **384** 147
 [5] Liu C, Fan M, Cong H T, Cheng H M, Dresselhaus M S 1999 *Science* **286** 1127

- [6] Kong J , Franklin N R , Zhou C W , Chapline M G , Peng S , Cho K J , Dai H J 2000 *Science* **287** 622
- [7] Wang M , Li Z H 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 790 (in Chinese) [王 淼、李振华 2001 物理学报 **50** 790]
- [8] Journet C , Master W K , Benier P , Loiseau A , Delachapelle M L , Lefrant S , Demard P , Lee R , Fischer J E 1997 *Nature* **388** 756
- [9] Zhang H Y , Chen Ke-Xin , Zhu Yan-Juan 2002 *Acta. Phys. Sin.* **51** 444 (in Chinese) [张海燕、陈可心、朱燕娟 2002 物理学报 **51** 444]
- [10] Zhang M , Yudasaka M , Iijima S 2001 *Chem. Phys. Lett.* **336** 196
- [11] Kong J , Cassell A M , Dai H 1998 *Chem. Phys. Lett.* **292** 567
- [12] Resasco D E , Alvarez W E , Pompeo F 2002 *J. Nanoparticle Res.* **4** 131
- [13] Li Q W , Yan H , Cheng Y *et al* 2002 *J. Mater. Chem.* **12** 1179
- [14] Cassell A M , Raymakers J A , Kong J , Dai H J 1999 *J. Phys. Chem. B* **103** 6484
- [15] Colomer J F , Stephan C , Lefrant S , Van Tendeloo G , Willems I , Konya Z , Fonseca A , Laurent C , Nagy J B 2000 *Chem. Phys. Lett.* **317** 83
- [16] Hafner J H , Bronikowski M J , Azamian B R , Nikolaev P , Rinzler A G , Colbert D T , Smith K A , Smalley R E 1998 *Chem. Phys. Lett.* **296** 195
- [17] Hornyak G L , Grigorian L , Dillon A C , Parilla P A , Jones K M , Heben M J 2002 *J. Phys. Chem. B* **106** 2821
- [18] Cassell A M , Raymakers J A , Kong J , Dai H 1999 *J. Phys. Chem. B* **103** 6484
- [19] Su M , Zheng B , Liu J 2000 *Chem. Phys. Lett.* **322** 321
- [20] Kitiyanan B , Alvarez W E , Harwell J H , Resasco D E 2000 *Chem. Phys. Lett.* **317** 497
- [21] Liu J X , Ren Z , Xie Y C 2004 *Chin. J. Catal.* **7** 561 (in Chinese) [刘霁欣、任 钊、谢有畅 2004 催化学报 **7** 561]
- [22] Herrera J E , Resasco D E 2003 *J. Phys. Chem. B* **10** 3738
- [23] Kukovitsky E F , Lvov S G , Sainov Chem N A 2000 *Phys. Lett.* **317** 65
- [24] Gorbunov A A , Friedlein R , Jost O , Golden M S , Fink J , Pompe W 1999 *Appl. Phys. A* **69** 593
- [25] Dai H , Rinzler A G , Nikolaev P , Thess A , Colbert D T , Smalley R E 1996 *Chem. Phys. Lett.* **260** 471
- [26] Gorbunov A , Jost O , Pompe W , Graff A 2002 *Carbon* **40** 113
- [27] Cheng H M 2002 *Carbon Nanotubes synthesis , Microstructure , Properties and Applications* (Beijing : Chemical industry Press) p104 [成会明 2002 纳米碳管制备、结构、物性及应用(北京 : 化学工业出版社) 第 104 页]
- [28] Yu J Q , Yi W Z , Chen B D *et al* 1987 *Phase-diagrams of bimetallic alloy* (Shanghai : Shanghai science and technology press) p245 (in Chinese) [虞觉奇、易文质、陈邦迪等 1987 二元合金状态图集 , (上海 : 上海科学技术出版社) 第 245 页]
- [29] Alvarez L , Righi A , Rols S , Anglaret E , Sauvajol J L , Munoz E , Maser W K , Benito A M , Martinez M T , Dela Fuente G F 2001 *Phys. Rev. B* **63** 153401
- [30] Chen C W , Cai Y , Lin Y Z *et al* 2002 *Chin. J. Chem. Phys.* **2** 123 (in Chinese) [陈程雯、蔡 云、林银钟等 2002 化学物理学报 **2** 123]

The effect of composition of the catalysts on the preparation of single-walled carbon nanotubes^{*}

Niu Zhi-Qiang[†] Fang Yan

(Beijing Key Laboratory for Nano-Photonics and Nano-Structure , Department of Physics , Capital Normal University , Beijing 100037 , China)

(Received 26 December 2005 ; revised manuscript received 15 February 2006)

Abstract

The Mo-Co-MgO and W-Co-MgO catalysts were first prepared by the citric acid method. The single-walled carbon nanotubes (SWCNTs) were synthesized by decomposing CH₄ in Ar over the Mo-Fe-MgO , Mo-Co-MgO and W-Co-MgO catalysts at 1123 K in the fluidized bed reactor. The effects of composition of the catalysts on the synthesis of SWCNTs were studied by Raman spectroscopy and transmission electron microscopy (TEM). And the mechanism of growth of SWCNTs was discussed. The results show that the citric acid method is effective for to preparing the catalysts and the high-quality SWCNTs were synthesized over the three catalysts. At 1123 K , the growth of SWCNTs over the catalysts may be similar to the liquid micro-area model. The dependence of diameter distribution on the composition of the catalysts was weak. There were some differences in the inner structure of SWCNTs synthesized over the three different catalysts. The carbon yield rates of products were increased by the addition of W and Mo in the catalysts.

Keywords : SWCNTs , chemical vapor deposition , growth mechanism , Raman spectroscopy

PACC : 8115H , 6150C

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 20275024) and the Natural Science Foundation of Beijing , China (Grant No. 2982010).

[†] E-mail : niuzhiqiang83@sina.com