

水对 800°C 下 CH₄ 在 Ar 气中分解制备单壁碳 纳米管的影响^{*}

欧阳雨[†] 方 炎

(北京市纳米光电子学重点实验室, 首都师范大学, 北京 100037)

(2004 年 3 月 25 日收到, 2004 年 7 月 10 日收到修改稿)

利用透射电子显微镜和拉曼光谱方法研究了水对 800°C 下 Ar 气中催化分解 CH₄ 制备单壁碳纳米管(SWCNTs)的影响. 结果表明, 反应气中少量水(室温下反应气的湿度约 5%)的引入提高了产物中 SWCNTs 的含量. 初步分析认为, 水在反应过程中起到了提纯作用, 从而降低无定形碳生成率. 此外, 还发现水的引入缩小了产物中 SWCNTs 的管径分布.

关键词: 单壁碳纳米管, 水, 拉曼光谱

PACC: 0660E, 0765E

1. 引 言

单壁碳纳米管(SWCNTs)有许多特殊的力学和电学性能^[1,2], 可用于多种领域^[3-5], 是当前纳米材料研究的热点之一. SWCNTs 的合成方法很多, 包括电弧放电法^[6], 激光蒸发法^[7,8]和催化化学气相沉积法(CCVD)^[9-13]. 由于能耗较低, 易于放大, 可以实现连续或半连续生产等原因, CCVD 法是目前最有前途大规模生产 SWCNTs 的方法.

CCVD^[7-11]法制备 SWCNTs 常用 Ar 为载气, CH₄ 为碳源, 反应温度多采用 800°C 左右. 由于 CH₄ 的自分解, 在催化裂解生成 SWCNTs 的同时, 也产生了无定形碳杂质. 据文献^[14]报道, 反应气中引入少量水能遏制无定形碳的产生. 为提高 800°C 下 CH₄ 催化分解产物中 SWCNTs 的含量, 我们在反应气中引入水. 实验结果表明水的引入提高了产物中 SWCNTs 的含量, 同时缩小了 SWCNTs 的管径分布. 这对今后大规模生产含量高、管径单一的 SWCNTs 具有重要意义.

2. 实 验

2.1. 催化剂制备

将 Mg(NO₃)₂ · 6H₂O, (NH₄)₆Mo₇O₂₄ · 4H₂O, C₆H₈O₇ · H₂O, H₂O 和 Fe(NO₃)₃ · 9H₂O 按质量比 10:0.07:4:1:1.6 混合于烧杯中, 90°C 搅拌 6h, 150°C 烘 12h 得到浅黄色蓬松固体, 研成粉末后, 在 550°C 下通入 1 dm³/min 的空气流化 30min, 得到橙色多孔状粉末催化剂.

2.2. 单壁碳纳米管的制备与纯化

图 1 为 SWCNTs 制备装置, 通过鼓泡池在反应气中引入少量水(室温下反应气的湿度约 5%). 制备过程和产物提纯如下: 取 100mg 催化剂加入反应器中, 在 200ml/min 的 Ar 气流中, 从室温以 10°C/min 的速度升至 800°C, 恒温 20min 后通入 60ml/min 的 CH₄, 反应 30min 后自然冷却至室温. 将粗产物经浓 HCl 浸洗 30min 除去 MgO 载体和大部分金属催化剂后, 水洗至中性, 然后放入烘箱中 473K 恒温干燥 3h 即得纯净的单壁碳纳米管.

2.3. 拉曼光谱测量

拉曼光谱测量是在英国 RENISHAW 公司制造的

^{*} 国家自然科学基金(批准号 20275024)和北京市自然科学基金(批准号 2982010)资助的课题.

[†] E-mail: ouyangyu1976@tom.com

RM2000 型激光拉曼光谱仪上进行的, 采用背反射模式, 激发线为 Ar 离子激光器的 514.5nm 激光线.

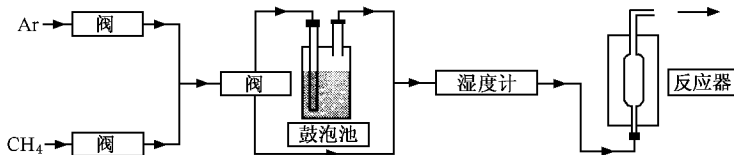


图 1 反应器示意图

3. 结果与讨论

图 2 为 SWCNTs 的透射电镜照片((a)无水合成 (b)加少量水合成). 图 2(a)显示 800℃ 下不加水时, CH₄ 在 Ar 载气中催化分解生成的 SWCNTs 大部分以管束形式存在, 管径为 1—3nm, 管壁有无定形碳附着物(如图中 A 处), 而且在 SWCNTs 管束上有无定形碳以及其他杂质形成的小结(如图中 B 处),

这是由于反应过程中 CH₄ 存在自分解, 在催化裂解生成 SWCNTs 的同时, 也产生了无定形碳杂质, 这些杂质在用盐酸提纯过程中并不能除掉. 在反应气中加入少量水后, 透射电镜结果显示(图 2(b))产物几乎全部由 SWCNTs 管束组成, SWCNTs 管壁洁净, 几乎没有无定形碳等附着物, 管径也更加均匀, 1nm 左右, 这说明水的加入有效地遏制了无定形碳的生成. 这与以下拉曼光谱观测结果是一致的.

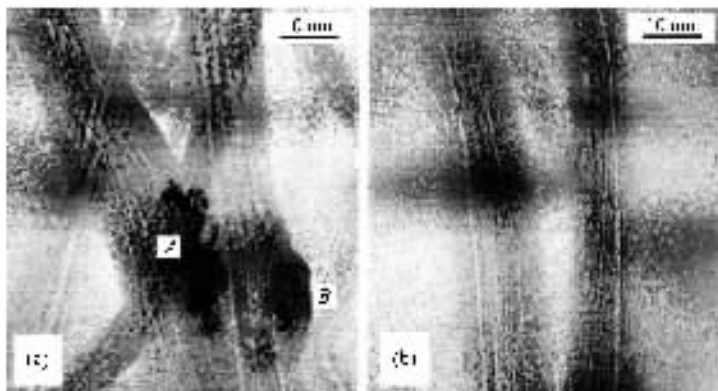


图 2 单壁碳纳米管透射电镜照片((a)无水合成 (b)有水合成)

碳纳米管的拉曼光谱中, 其主峰(G 峰)位于 1580cm⁻¹ 左右, 对应于石墨 E_{2g} 模. 此外, 在 1250cm⁻¹—1450cm⁻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, 碳纳米管的拉曼光谱中 D 模本来是禁戒的, 由于各种无序而被部分激活, 一般认为起源于无定形碳以及纳米尺寸的碳颗粒. 因此 D 模与 G 模的强度比 I_D/I_G 可反映样品中 SWCNTs 含量^[15]. 由 SWCNTs 拉曼光谱图(图 3)可以看出, 800℃ 温度下 Ar 载气中, 不加水时(图 3(a)), 位于 1340cm⁻¹ 附近 D 峰强度较高, 与 1580cm⁻¹ 附近的 G 峰的强度比 I_D/I_G 约为 0.05, 加少量水后(图 3(b))D 模强度显著降低, I_D/I_G 为 0.006, 约降至加水前的 1/10. 此外, 图 3 显示加水后在 1524cm⁻¹ 附近(归属于 E_{1g} 模)^[16] 和 1565cm⁻¹ 附近(归属于 E_{2g}

模)^[16] 出现两个肩峰. 这表明, 水的引入有效遏制了无定形碳的生成, 从而提高了产物中 SWCNTs 含量.

为进一步了解水对 800℃ 下 CH₄ 在 Ar 载气中催化分解生成 SWCNTs 的影响, 我们研究了加水前后碳产率的变化, 碳产率 η 通过下式计算:

$$\eta = m_p/m_c \times 100\% \quad (1)$$

式中 m_p 为产物质量; m_c 为催化剂质量.

计算结果显示, 不加水时, 碳产率为 114%, 反应气中引入少量水后, 碳产率为 110%, 这说明水的引入对碳产率并未造成大的影响.

由以上电镜和拉曼光谱结果可以看出, 不加水时, 反应过程中 CH₄ 存在自分解, 在催化裂解生成 SWCNTs 的同时, 也产生了无定形碳杂质附着在 SWCNTs 的管壁上, 少量水的加入, 遏制了无定形碳

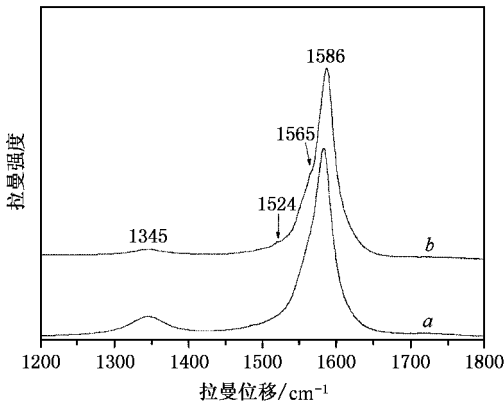


图3 单壁碳纳米管 DM 和 GM 拉曼光谱(*a* 为无水合成 ; *b* 为有水合成)

的生成,提高产物中的 SWCNTs 含量.据文献 [14] 报道,我们认为水在反应中和产物发生了有选择的氧化反应,消耗了产物中的无定形碳,而基本不和 SWCNTs 反应,从而提高了产物中 SWCNTs 含量.这是由于无定形碳为层状结构,其边缘存在较多能量较高的悬挂键,极易发生氧化反应而被纯化掉;单壁碳纳米管为两端封闭的管状结构,其表面主要由稳定的六元环组成,只在顶端部位存在极少五元环,而两端的碳原子数与碳纳米管的整体碳原子数相比是微不足道的,因此悬挂键极少,具有良好的化学稳定性,所以少量水的引入并没有引起单壁碳纳米管的氧化和减少.

此外,低波数区 SWCNTs 的拉曼光谱(图 4)观测结果显示水的引入缩小了 SWCNTs 的管径分布.在 SWCNTs 拉曼光谱研究中,位于 180cm^{-1} 附近的 RBM 的出现是 SWCNTs 的独特特征,理论计算显示 SWCNTs 的 RBM 的频移 ω_{RBM} 与 SWCNTs 的管径成简单的反比关系^[17]:

$$\omega_{\text{RBM}} = 248/d_i (\text{cm}^{-1}) \quad (2)$$

图 4 显示,加水前(图 4(a))在 140cm^{-1} — 220cm^{-1} 区域有六条拉曼峰,且各峰强度相当,这说明样品中 SWCNTs 的管径分布范围较大,而且各种管径的 SWCNTs 含量相当.加水后(图 4(b)), 151cm^{-1} , 164cm^{-1} 和 179cm^{-1} 附近的径向呼吸振动峰强度明

显减小, 192cm^{-1} , 202cm^{-1} 和 210cm^{-1} 附近峰显著增强并叠加为一个峰,由(2)式可知加水后大部分 SWCNTs 的管径约为 1.2nm ,这与透射电镜观察结果一致.这说明水的引入在遏制无定形碳产生的同时,也限制了 SWCNTs 的管径分布.这是因为水的极性远高于 CH_4 ,催化剂对水分子的吸附强于对 CH_4 的吸附,在反应气中加入水后,催化剂将优先吸附水分子,因此催化剂颗粒的有效催化面积减小,据文献 [18,19] 报道,SWCNTs 的管径分布将随之变化,小管径 SWCNTs 的生成量增加.

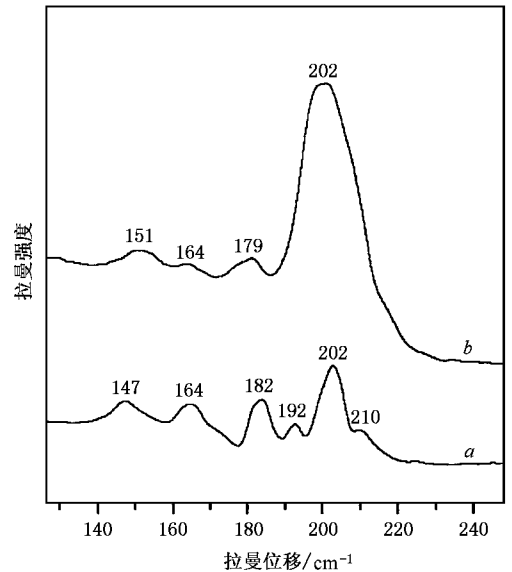


图4 单壁碳纳米管 RBM 拉曼光谱(*a* 为无水合成 ; *b* 为有水合成)

4. 结 论

少量水的引入,提高了 800°C 下 Ar 载气中 CH_4 催化分解产物中 SWCNTs 的含量.初步分析认为水在反应中和产物发生了有选择的氧化反应,消耗了产物中的无定形碳,从而提高了产物中 SWCNTs 含量.同时,水的引入缩小了产物中 SWCNTs 的管径分布.这对今后大规模生产含量高、管径单一的 SWCNTs 具有重要意义.

[1] Treacy M M J, Ebbesen T W and Gibson J M 1996 *Nature* **381** 678

[2] Ebbesen T W *et al* 1996 *Nature* **382** 54

[3] Hafner J H, Cheung C L and Lieber C M 1999 *Nature* **398** 761

[4] Lefebvre J, Antonov R D, Radosavljevic M, Lynch J F, Llaguno M and Johnson A T 2000 *Carbon* **38** :1745

[5] Zhang Z X *et al* 2002 *Acta. Phys. Sin.* **51** 438 (in Chinese) [张兆

- 祥等 2002 物理学报 **51** 438]
- [6] Jourmet C *et al* 1997 *Nature* , **388** 756
- [7] Thess A *et al* 1996 *Science* **273** 483
- [8] Zhang H Y *et al* 2002 *Acta . Phys . Sin .* **51** 444 (in Chinese) 张海燕等 2002 物理学报 **51** 444]
- [9] Li Q W *et al* 2002 *J . Mater . Chem .* **12** 1179
- [10] Cassell A M , Raymakers J A , Kong J and Dai H J 1999 *J . Phys . Chem . B* **103** 6484
- [11] Colomer J F , Stephan C , Lefrant S , Van Tendeloo G , Willems I , Konya Z , Fonseca A , Laurent C and Nagy J B 2000 *Chem . Phys . Lett .* **317** 83
- [12] Hafner J H , Bronikowski M J , Azamian B R , Nikolaev P , Rinzler A G , Colbert D T , Smith K A and Smalley R E 1998 *Chem . Phys . Lett .* **296** 195
- [13] Hornyak G L , Grigorian L , Dillon A C , Parilla P A , Jones K M and Heben M J 2002 *J . Phys . Chem . B* **106** 2821
- [14] Liu J X , Ren Z and Xie Y C *Acta Chemica Sinica* (accepted)
- [15] Rao A M *et al* 1997 *Science* **275** 178
- [16] Kataura H , Kumazawa Y and Maniwa Y 2000 *Carbon* **38** 1691
- [17] Laurent A *et al* 2000 *Chem . Phys . Lett .* **316** 186
- [18] Wei Y Y *et al* 2001 *Appl . Phys . Lett .* **78** 1394
- [19] Cheng R S *et al* 2003 *Vacuum Science and Thechnology* **23** 43

The effects of H₂O on the synthesis of SWCNTs by decomposing CH₄ in Ar at 800°C^{*}

Ouyang Yu[†] Fang Yan

(Beijing Key Laboratory of Photoelectronics , Capital Normal University , Beijing 100037 , China)

(Received 25 March 2004 ; revised manuscript received 10 July 2004)

Abstract

The effects of H₂O on the synthesis single-wall carbon nano-tubes(SWCNTs)by decomposing CH₄ in Ar at 800°C were studied by TEM and Raman scattering. It is shown that the water existing in the reacting gas increases the percentage composition of the SWCNTs in the products. Preliminary analyses indicate that the water is involved in the purification course , and the generation of the amorphous carbon is brought about. Furthermore , the water can affect the distribution of the SWCNTs ' diameter.

Keywords : SWCNTs , H₂O , Raman spectrum

PACC : 0660E , 0765E

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

[†]E-mail :ouyangyu1976@tom.com