

催化剂活性组分的负载方法对 CVD 法制备碳纳米管的影响

吕德义^{1,2} 徐铸德^{*,2} 徐丽萍¹ 陈卫祥² 刘宗健² 葛忠华¹

(¹ 浙江工业大学化工学院, 杭州 310014)

(² 浙江大学化学系, 杭州 310027)

催化剂是影响 CVD 法制备碳纳米管的主要因素。本文报道了用配合浸渍法制备的催化剂在碳纳米管制备中的应用。XRD 和 TEM 研究表明: 与普通浸渍法制备的催化剂(B-Co/SiO₂)相比, 用配合浸渍法制备的催化剂(A-Co/SiO₂)颗粒小, 金属分散度高, 生成碳纳米管的温度低。对于配合浸渍法制备的催化剂(A-Co/SiO₂), 低温(650 ~ 750℃)有利于生成直径小且管径均匀的碳纳米管; 高温(800 ~ 900℃)容易生成直径大且层数多的碳纳米管或碳纳米棒。

关键词: 碳纳米管制备 催化裂解 配合浸渍法
分类号: O613.71 O643.36⁺¹

作为碳纳米管的主要制备方法之一——CVD(Chemical Vapor Deposition)法已被广泛应用于^[1~3]。在 CVD 法中, 影响因素很多。例如催化剂的种类及制备方法、反应温度、作为碳源的碳氢化合物种类及流速、载气种类及流速等。在诸多影响因素中, 主要影响因素还是催化剂。用于制备碳纳米管的催化剂多种多样^[4~8], 其中以金属钴负载在二氧化硅上效果最好^[1]。到目前为止, 对催化剂的研究主要集中在所使用金属和载体上, 关于催化剂的制备方法对碳纳米管制备的影响则很少报道。本文通过 XRD 和 TEM 研究了金属钴以不同方式负载在二氧化硅上所制备的催化剂的微晶平均粒度, 进而研究催化剂的负载方法对碳纳米管制备的影响。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

实验中所用的试剂均为分析纯。氢气的纯度为 99.95%, 氮气的纯度为 99.999%, 乙炔气为瓶装普通乙炔气, 经过浓氢氧化钠以除去 H₂S, 再经过 5Å 分子筛干燥。纳米 SiO₂ 为舟山市明日纳米材料厂生产的市售产品。

用 JEM-100CX II 型透射电镜分别观察负载催化剂(A-Co/SiO₂ 和 B-Co/SiO₂)活性组分 Co 晶粒尺寸和碳纳米管形貌。

使用 voigt 函数拟合峰形曲线、半峰宽和积分宽等峰形指数分析 X 衍射峰形的方法, 按下式计算催化剂活性组分 Co 晶粒尺寸的平均值^[9]:

$$D = \lambda / \beta_c^f \cos \theta$$

式中: β_c^f 为结构增宽曲线函数 $f(x)$ 积分宽的 Cauchy 分量, θ 为衍射布拉格角, λ 为所用 X 射线波长, D 为微晶平均尺寸。

收稿日期 2001-04-19。收修改稿日期: 2001-08-03。

浙江省自然科学基金资助项目(No. 500105)和国家自然科学基金资助项目(No. 20003009)。

* 通讯联系人。E-mail: chexzd@mail.hz.zj.cn

第一作者: 吕德义, 男, 43 岁, 副教授, 浙江大学在职博士研究生, 研究方向: 催化。

X 衍射采用 Philips X'Pert MPD 全自动衍射仪, 功率为 $40\text{kV} \times 45\text{mA}$, 选用 $\text{Cu K}\alpha_1$ ($\lambda = 1.54056\text{\AA}$) 辐射, 采用连续扫描方式收集衍射峰形, 步速为 $3^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ 。使用仪器自带的 X'Pert Organiser 软件分离 $K\alpha_2$, 采用 NIST 提供的校准标样, 在同样的测试条件和 2θ 为 $20^\circ \sim 160^\circ$ 范围内收集各衍射的峰形, 得到仪器宽化曲线 $g(x)$ 。由 Philips Profile Fit 1.0C 软件得到被测试样的半峰宽 (FWHM) 和积分宽 (breadth)。

1.2 催化剂的制备

用浸渍法平行制备两份催化剂前驱体 CoO/SiO_2 。其步骤为配制硝酸钴浓度为 $0.2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液体系, 按 $W_{\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} : W_{\text{SiO}_2} = 4:1$ 加入计量量的 SiO_2 。其中一份边搅拌边滴加浓度为 25% 的氨水以形成配合物, 滴加量按摩尔比为 $M_{\text{Co}} : M_{\text{NH}_3} = 1:9$ 计量。将浸渍好的两份催化剂边搅拌边蒸去水后置于高温炉中, 在空气气氛中于 550°C 焙烧 2 小时, 除去硝酸根后得催化剂前驱体 CoO/SiO_2 。在以下叙述中, 把在浸渍过程中形成钴铵配合物制得的催化剂称为 A 催化剂 ($\text{A-Co}/\text{SiO}_2$), 另一对比催化剂则称 B 催化剂 ($\text{B-Co}/\text{SiO}_2$)。

1.3 碳纳米管制备方法和条件

按文献^[1]用 CVD 法制备碳纳米管。其具体方法、步骤和条件是: 分别在二个石英舟中铺上一层催化剂 A 和催化剂 B 的前驱体 $\text{A-CoO}/\text{SiO}_2$ 和 $\text{B-CoO}/\text{SiO}_2$, 并将石英舟置于石英反应管中部恒温区, 在温度为 700°C 条件下, 让 $V_{\text{N}_2} : V_{\text{H}_2} = 7:1$ 的 N_2/H_2 混合气体通过催化剂前驱体 2 小时, 将前驱体 $\text{A-CoO}/\text{SiO}_2$ 和 $\text{B-CoO}/\text{SiO}_2$ 还原为催化剂 $\text{A-Co}/\text{SiO}_2$ 和 $\text{B-Co}/\text{SiO}_2$ 。紧接着让混合反应气 ($V_{\text{N}_2} : V_{\text{C}_2\text{H}_2} = 5:1$) 以 $240\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 流速通过催化剂, 在一定反应温度下反应 30min 后得碳纳米管粗产品。

2 结果与讨论

2.1 两种不同负载方法制备的催化剂的 TEM 和 XRD 分析

图 1 中 a 和 b 分别是催化剂 $\text{A-Co}/\text{SiO}_2$ 和催化剂 $\text{B-Co}/\text{SiO}_2$ 的 TEM 照片。从图中可以看

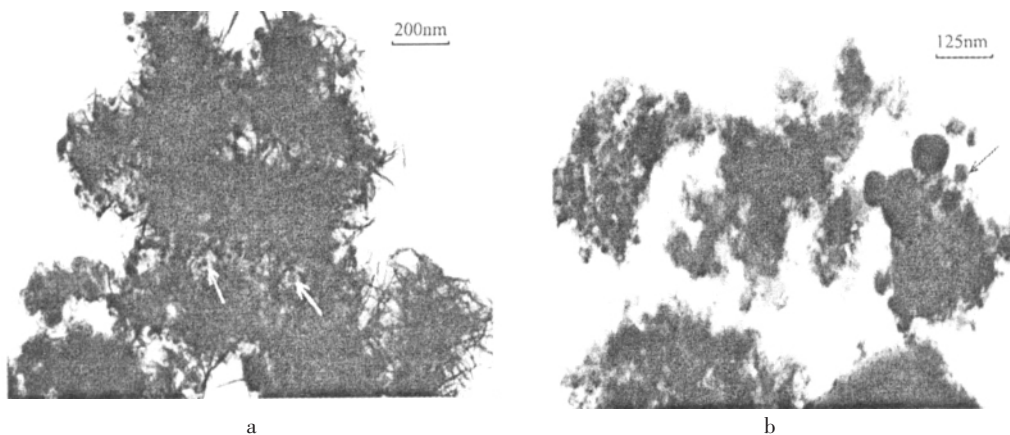


图 1 配合浸渍法制备的催化剂 $\text{A-Co}/\text{SiO}_2$ (a) 和传统浸渍法制备的催化剂 $\text{B-Co}/\text{SiO}_2$ (b) 的 TEM 照片

Fig. 1 TEM image of catalysts

- (a) catalyst $\text{A-Co}/\text{SiO}_2$ prepared by impregnation of silica-gel powder with aqueous solution of complex compound $\text{Co}(\text{NH}_3)_6(\text{NO})_3$
- (b) catalyst $\text{B-Co}/\text{SiO}_2$ prepared by impregnation of silica-gel powder with aqueous solution of $\text{Co}(\text{II})$ nitrate

出: 催化剂 A-Co/SiO₂ 载体成网状, 活性组分 Co 的晶粒尺寸约 20 ~ 40nm 不等, 粒径较小亦较均匀; 催化剂 B-Co/SiO₂ 的载体成团聚状, 活性组分 Co 的晶粒尺寸约 20 ~ 70nm 不等, 以大尺寸的晶粒为主。

对于催化剂 A-Co/SiO₂ 仔细观察发现, 在活性组分的晶粒和载体之间存在着一个立体空穴(图 1a 中箭头所指), 这一立体空穴可能是配体 NH₃ 挥发后留下的。

催化剂 A-Co/SiO₂ 和催化剂 B-Co/SiO₂ 中 Co 的 (111) 晶面 XRD 分析结果见表 1 和图 2。

表 1 催化剂 A-Co/SiO₂ 和 B-Co/SiO₂ 中 Co(111)晶面的 XRD 分析结果

Table 1 XRD Results of the Plane (111) of the Catalyst Co Supported on SiO₂

catalyst	2θ	intensity	FWHM	breadth	D(average grain size)/nm
A-Co/SiO ₂	44.3113	64	0.6148	0.788	24.5
B-Co/SiO ₂	44.3913	177	0.4963	0.636	31.5

表 1 和图 2 结果表明, 用配合浸渍法制备的催化剂 A-Co/SiO₂, 其半峰宽和积分宽明显大于用传统浸渍法制备的催化剂 B-Co/SiO₂, 而平均晶粒尺寸为 24.5nm, 明显小于平均晶粒尺寸为 31.5nm 的催化剂 B-Co/SiO₂。

由 TEM 和 XRD 对两种不同方法制备的催化剂的表征可以看出尽管两者所用方法不同 (TEM 可直接测出单个晶粒大小, 而 XRD 测的是催化剂晶粒尺寸的平均数值), 但其结论是一致的。即用配合浸渍法制备的催化剂其晶粒尺寸小, 分散度高。

2.2 在不同负载方法制备的催化剂上所得碳纳米管的 TEM 分析

图 3 和图 4 是不同温度下在催化剂 A-Co/SiO₂ 和催化剂 B-Co/SiO₂ 上生成的碳纳米管粗产品的 TEM 照片。对于催化剂 A-Co/SiO₂ 从图 3 可以看出, 随着反应温度升高产物中碳纳米管的直径 (外径) 增大, 由 20nm 增加到

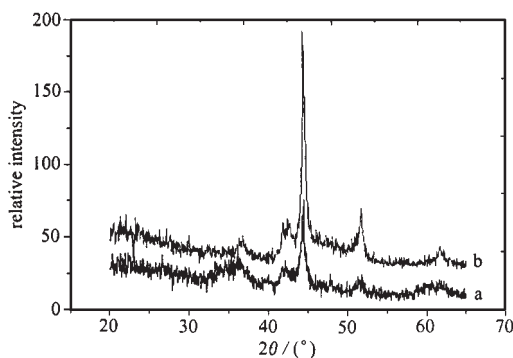


图 2 配合浸渍法和传统的浸渍法制备的负载催化剂中钴微晶 (111) 晶面的 XRD 图谱

Fig. 2 (111)plane XRD patterns of the catalyst Co supported on SiO₂

(a) A-Co/SiO₂, (b) B-Co/SiO₂

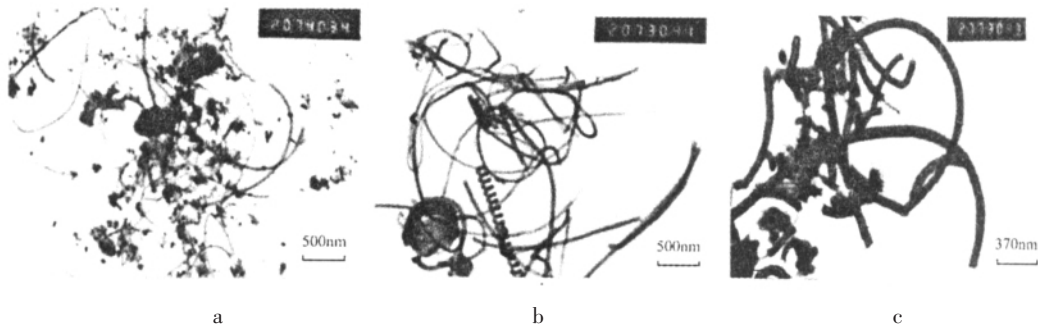


图 3 在催化剂 A-Co/SiO₂ 上制得的碳纳米管粗产品的 TEM 照片

Fig. 3 TEM image of the raw soot of carbon nanotubes produced on A-Co/SiO₂ catalyst at a reduced C₂H₂/N₂ (V_{N₂}: V_{C₂H₂} = 5:1) flow rate (240mL · min⁻¹) and at varying reaction temperature for 0.5h (a: 700°C; b: 750°C; c: 850°C)

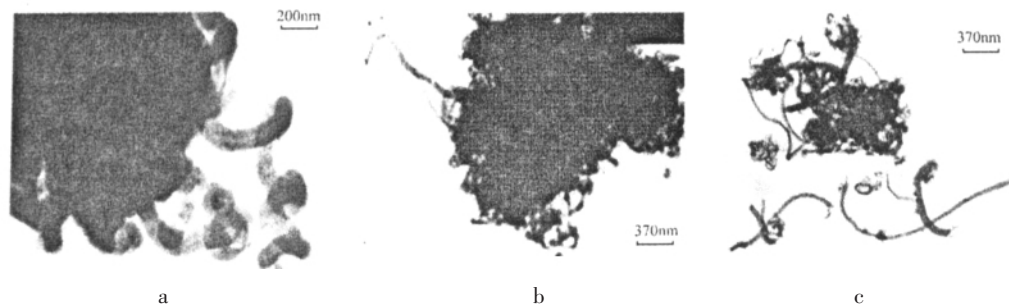


图 4 在催化剂 B-Co/SiO₂ 上制得的碳纳米管粗产品的 TEM 照片

Fig. 4 TEM image of the raw-soot of carbon nanotubes produced on B-Co/SiO₂ catalyst at a reduced C₂H₂/N₂ (V_{N₂}: V_{C₂H₂} = 5: 1) flow rate (240mL · min⁻¹) and at varying reaction temperature for 0. 5h (a: 700°C; b: 750°C; c: 850°C)

100nm。在低于 750℃ 时, 所生成的多层碳纳米管直径均匀且管壁光滑, 内外径比值较大(图 3a 和 b)。当温度高于 750℃ 时, 产物中碳纳米管的直径明显增大, 且内外直径比值减少, 直至生成碳纳米棒(图 3c)。而对于催化剂 B-Co/SiO₂ 而言, 图 4 TEM 照片表明温度低于 800℃ 时粗产品中碳纳米管的含量少且石墨化程度低, 主要成分是无定形碳或碳纤维(图 4a 和 b)。当温度升高到 850℃ 时, 有少量碳纳米管生成(图 4c), 且随着反应温度升高, 碳纳米管的含量稍有增加。

对于催化剂 A-Co/SiO₂ 和催化剂 B-Co/SiO₂ 由于制备方法不同, 温度对其生成碳纳米管的影响完全不一样。究其原因, 我们认为在催化剂的制备过程中, 滴加氨水后使得活性组分钴以部分配合离子形式均匀地负载在载体表面^[10], 如图 5 所示。

中心离子以部分配合的形式负载在载体表面, 使其处在具有一定空间结构的空框里, 避免了活性组分钴在干燥过程中集聚形成大颗粒晶体, 有利于提高金属分散度。在高温(550℃)分解硝酸根步骤中, 配体 NH₃ 在其挥发的同时将在金属活性组分周围留下了一个立体空间。而这一立体空间在随后的催化剂反应中有利于在金属活性组分周围形成局部较高的气相分压。根据气固相催化反应中反应物必须经历的扩散、吸附、表面反应的步骤以及碳纳米管生成机理和碳纳米管直径与催化剂活性组分晶粒大小的关系^[11, 12]可知: 局部较高的气相分压, 增加了扩散推动力, 有利于活性碳原子从被吸附的晶面通过(准液态)金属内部向碳纳米管生长晶面扩散。而较小的金属钴晶体颗粒使这一扩散过程更容易进行, 从而使催化剂 A-Co/SiO₂ 能在较低的温度下生成管径小且均匀的碳纳米管。而催化剂 B-Co/SiO₂ 由于其周围无法形成局部较高的气相分压, 加之活性组分金属钴的颗粒较大, 在较低温度下不易形成准液态金属, 又增加了扩散的路程, 使吸附碳原子通过金属内部扩散难以进行, 故产物中主要成分为无定形碳(图 4a, b)。在较高温(750℃ 以上)时, 一方面乙炔脱氢速率增加, 吸附碳原子数增多; 另一方面高温使大颗粒催化剂容易形成准液态金属, 减少了吸附碳原子的扩散阻力, 有利于活性碳原子扩

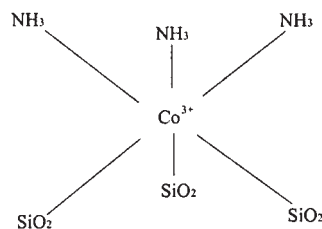


图 5 SiO₂ 上负载 Co(NH₃)_x³⁺ (x ≤ 6) 的结构示意图

Fig. 5 Sketch of complex ion Co(NH₃)_x³⁺ (x ≤ 6) supported on silica-gel

散,使得大颗粒催化剂上吸附碳原子也可以扩散到碳纳米管的生长晶面上。对于催化剂 B-Co/SiO₂, 部分吸附碳原子通过扩散生成少量碳纳米管(图 4c)。而对于催化剂 A-Co/SiO₂, 高温导致多壁、大直径的碳纳米管和碳纳米棒生成(图 3c)。这可能是由于高温导致催化剂 A-Co/SiO₂ 活性组分的微晶烧结,晶粒变大所致。

3 结 论

与普通浸渍法制备的催化剂(B-Co/SiO₂)相比较,配合浸渍法制备的催化剂(A-Co/SiO₂)其颗粒度小,活性组分具有更高的分散度。在制备过程中通过配体的挥发在活性组分周围留下的空框结构有利于形成局部较高的气相分压,增加了吸附碳原子的扩散推动力,促进了碳纳米管的生长。对于配合浸渍法制备的催化剂(A-Co/SiO₂),低温(750℃以下)有利于生成管径小且均匀,管壁洁净的碳纳米管。高温(750℃以上)容易生成多壁、大直径的碳纳米管或碳纳米棒。

参 考 文 献

- [1] Ivanov V., Nagy J. B., Lambin P. et al *Chem. Phys. Lett.*, **1994**, **223**, 329.
- [2] Li W. Z., Xie S. S., Qian L. X. et al *Science*, **1996**, **274**, 1701.
- [3] Mukhopadhyay K., Koshio A., Tanaka N. et al *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1998**, **37**, 1257.
- [4] Hernadi K., Fonseca A., Nagy J. B. et al *Synthetic Metals*, **1996**, **77**, 31.
- [5] Peigney A., Laurent Ch., Dobieon F. et al *J. Mater. Res.*, **1997**, **12**(3), 613.
- [6] TANG Zi-Chao(唐紫超), WANG Yu-Huang(王育煌), HUANG Rong-Bin(黄荣彬), ZHENG Lan-Sun(郑兰孙) *Yingyong Huaxue(Chinese J. Appl. Chem.)*, **1997**, **14**(2), 32.
- [7] LI Feng(李 峰), CHENG Hui-Ming(成会明), WEI Yong-Liang(魏永良) et al *Cailiao Yanjiu Xuebao(Chinese J. Mater. Res.)*, **1999**, **13**(4), 401.
- [8] Kitiyanan B., Alvarez W. E., Harwell J. H. et al *Chem. Phys. Lett.*, **2000**, **317**, 497.
- [9] TH. H. de keijser, Langford J. I., Mittemeijer E. J. et al *J. Appl. Cryst.*, **1982**, **15**, 308.
- [10] JIN Song-Shou(金松寿) *Organic Catalyze(有机催化)*, Shanghai :Shanghai Science and Ttechnology Press, **1986**, p504.
- [11] Rodriguez N. M. *J. Mater. Res.*, **1993**, **8**(12), 3233.
- [12] Tibbetts G. G. *Cryst. Growth*, **1984**, **66**, 632.

Effects of the Supporting Method of the Active Constituent of Catalyst on the Syntheses of Carbon Nanotube using CVD Method

LU De-Yi^{1,2} XU Zhu-De^{*,2} XU Li-Ping¹ CHEN Wei-Xiang² LIU Zong-Jian² GE Zhong-Hua¹

(¹ *Department of Chemistry Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 320014*)

(² *Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027*)

The effect of preparing methods for supported cobalt catalysts on the syntheses of carbon nanotubes has been studied. XRD and TEM analyses show that catalyst(A-Co/SiO₂), prepared by complex impregnation supporting method, has smaller cobalt grain size and better dispersion than its reference catalyst(B-Co/SiO₂) prepared by traditional method. Experiments indicate catalyst A-Co/SiO₂ more suitable for the syntheses of carbon nanotubes by the CVD process. During the preparation of the catalyst, the volatilization of the complex builder (NH₃) could result in some of small hollow structures that may induce a higher local partial pressure, hence promote the growth of carbon nanotubes. The experimental results also show that, for catalyst A-Co/SiO₂, low temperature (923 ~ 1023K) is favorable for the production of thinner carbon nanotubes with the diameter from 20nm to 50nm while higher temperature(1073 ~ 1173K) is favorable for the production of multi-wall, thicker carbon nanotubes (diameter from 70nm to 120nm) or carbon nanorods.

Keywords: carbon nanotubes supported catalyst complex impregnation