

研究简报

Cu-Ni/La₂O₃ 热解 C₂H₂ 制备碳纳米管的研究

唐长兴 瞿美臻* 周国民 张伯兰 于作龙

(中国科学院成都有机化学研究所, 成都 610041)

关键词: 碳纳米管 Cu-Ni C₂H₂
 分类号: O614.81+1 O614.33

0 引言

碳纳米管自1991年被日本电镜专家 Iijima^[1]首次发现以来,其制备技术得到广泛研究,各种制备碳纳米管的方法相继出现,如电弧法、激光烧蚀法、催化法等。但是比较而言,催化法由于碳纳米管产率高、成本低且规格易于控制,因而被人们最为看好。在催化法中,制备高产率和高质量碳纳米管的关键在于选择合适的催化剂。目前大多数催化剂是负载在二氧化硅、沸石等难除去物质上的3d金属(Fe、Co、Ni),因此碳纳米管的纯化处理非常麻烦,而且在纯化过程中,碳纳米管本身的损失也较大。此外,碳纳米管的产率和管径均匀性也不理想。为了克服上述催化剂的不足,梁奇^[2]、刘宝春^[3]等人采用钙钛矿氧化物 LaMO₃ (M = Fe, Co, Ni) 做催化剂制备碳纳米管。由于该催化剂的各种组分都易被一般酸溶液溶解,因此碳纳米管的纯化过程简单,同时碳纳米管的产率也得到一定程度地提高。但美中不足的是碳纳米管的管径分布较宽(一般在10~40nm范围内),而且碳纳米管的产率也有待进一步提高。为了获得产率更高和管径更均匀的碳纳米管,我们对催化剂前体 LaNiO₃ 作了进一步的优化,即用少量的铜对钙钛矿氧化物 LaNiO₃ 进行了掺杂制得了具有钙钛矿结构的复合氧化物 LaCu_{0.2}Ni_{0.8}O₃, 并以该复合氧化物为催化剂前体制备碳纳米管。实验结果表明,改进后的催化剂活性显著增强,碳纳米管的管径均匀性和产率得到大大改善:碳纳米管外径仅仅分布在

9~14nm 范围内,产率提高1~2倍。TG 和 XPS 分析结果表明:碳纳米管石墨化程度高,质量好。

1 实验部分

1.1 催化剂制备

催化剂前体 LaCu_{0.2}Ni_{0.8}O₃ 采用凝胶燃烧合成法制备。La(NO₃)₃·6H₂O(A. R.)、Ni(NO₃)₂·6H₂O(A. R.)、Cu(NO₃)₂·3H₂O(A. R.) 按物质的量之比为1:0.8:0.2分别称取,并将其溶于蒸馏水中。加入适量的柠檬酸作为络合剂,然后将溶液在70~80℃下不断搅拌蒸发。当溶液变为溶胶后,适当提高蒸发温度,这时溶胶会发生燃烧并生成疏松状的黑色粉末。将所得的黑色粉末放在马弗炉中,于800℃下灼烧6h即可得到催化剂前体 LaCu_{0.2}Ni_{0.8}O₃。催化剂前体 LaNiO₃ 采用相同方法制备。

1.2 碳纳米管制备、纯化及表征

碳纳米管的制备在一只长为130cm,直径为35mm的石英管(石英管置于管式电阻炉中)中进行。将一定量的催化剂前体放于一个小石英舟(其位于石英管中部)中,在氮气的保护下将温度升高到700℃后,通入 H₂ 和 N₂ (V_{H₂}: V_{N₂} = 1:9) 的混合气体对催化剂前体进行还原,反应进行30min后,再通入流速为20mL·min⁻¹的 C₂H₂ 和120mL·min⁻¹的 N₂ 的混合气体在600~800℃下进行反应,当反应进行30min后停止反应。在氮气的保护下让其冷却至室温,收集粗产品。用30%的硝酸将粗产品在锥形瓶(带盖)中浸泡3~4h,然后过滤并用蒸馏水反复冲

收稿日期:2003-03-18。收修改稿日期:2003-05-26。

中国科学院知识创新工程项目资助课题(No. KJCX1-06-04),国家863计划纳米专项课题(No. 2002AA302615)资助。

* 通讯联系人。E-mail: tcx6@163.net

第一作者:唐长兴,男,29岁,硕士;研究方向:碳纳米管制备。

洗数次。最后将纯化好的碳纳米管置于烘箱中, 于 150°C 下干燥 24h。这样便得到最终所需的碳纳米管。 $\text{LaCu}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_3$ 还原后用 XPS(VG ESCA MARK II) 进行表征。所得的碳纳米管分别用 TEM(Jeol JEM-100CX)、TG(VG ESCA MARK II)、XPS(VG ESCA MARK II) 进行表征。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的 XPS 分析

采用光电子能谱对还原后的催化剂组分 Cu, La 和 Ni 的电子结合能进行了研究分析。从图 1

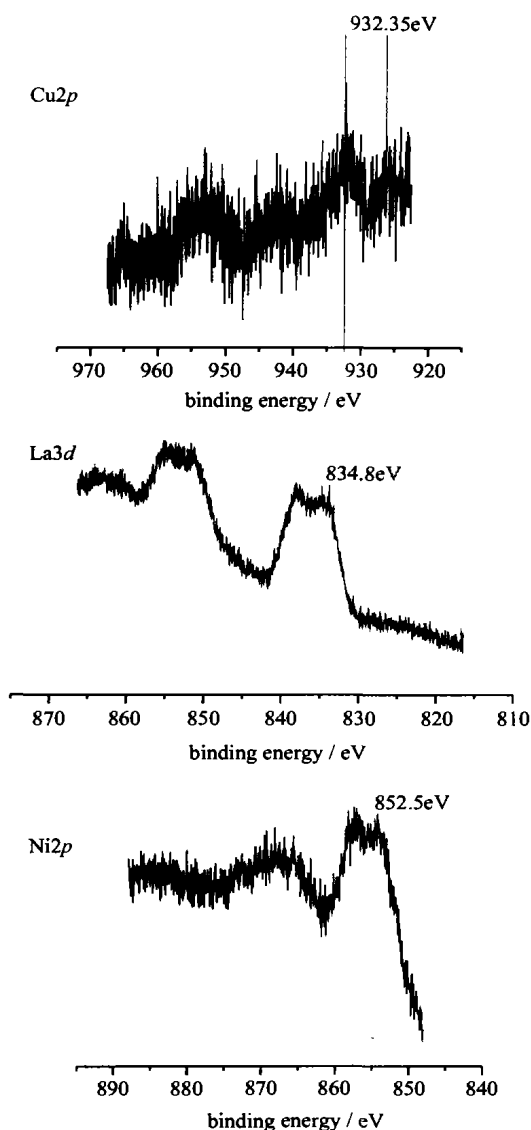


图 1 $\text{LaCu}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_3$ 还原后的 XPS 谱图

Fig. 1 XPS spectra of the product obtained by reduction of $\text{LaCu}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_3$ at 700°C

可以发现, $\text{Cu-}2p_{3/2}$ 结合能为 932.35eV , 与单质 Cu 的结合能相同, 因此还原后的 Cu 元素以单质形式存在。 $\text{Ni-}2p_{3/2}$ 的结合能为 852.5eV , 这表明元素 Ni 也是以单质形式存在。 $\text{La-}3d_{5/2}$ 的结合能为 834.8eV , 这表明元素 La 以 La_2O_3 的形式存在。因此由 $\text{LaCu}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_3$ 还原后所得的催化剂为 Cu-Ni/ La_2O_3 。

2.2 碳纳米管的透射电镜分析

图 2(a) 是由 Cu-Ni/ La_2O_3 制备的碳纳米管的透射电镜照片。从碳纳米管的电镜照片可以发现, 经过简单纯化后的碳纳米管非常干净, 碳纳米管的形貌规整, 管径均匀, 几乎所有的碳纳米管的外径都在 $9 \sim 14\text{nm}$ 范围内。而由 Ni/ La_2O_3 (图 2(b)) 制备的碳纳米管虽然也非常干净和规整, 但是碳纳米管的管径相对较粗, 管径分布相对较宽 ($10 \sim 40\text{nm}$ 范围内)。为了更准确地从整体上反映碳纳米管管径分布情况, 利用透射电镜对两种催化剂在相同反应条件下制备的碳纳米管的管径进行了统计。图 3 是由 Cu-Ni/ La_2O_3 和 Ni/ La_2O_3 制备的碳纳米管外径的统

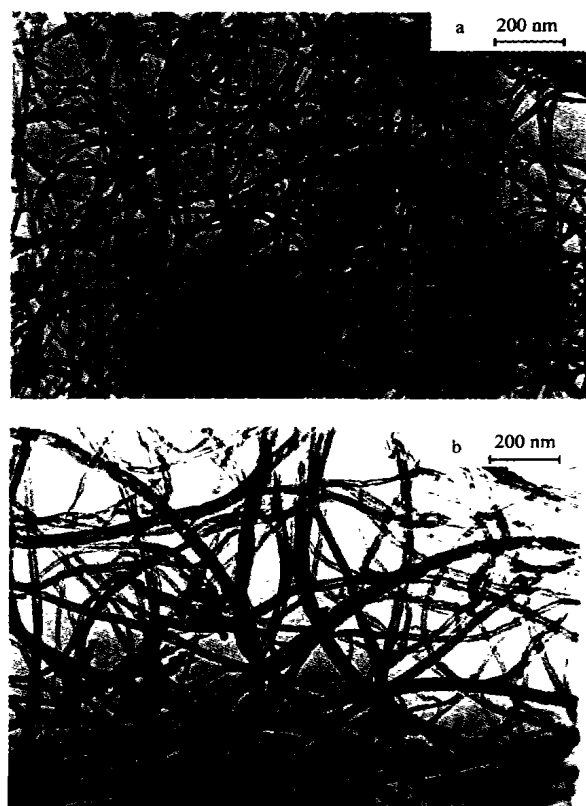


图 2 不同催化剂制备的碳纳米管的 TEM 照片

Fig. 2 TEM images of carbon nanotubes prepared by (a) Cu-Ni/ La_2O_3 , (b) Ni/ La_2O_3 at 680°C

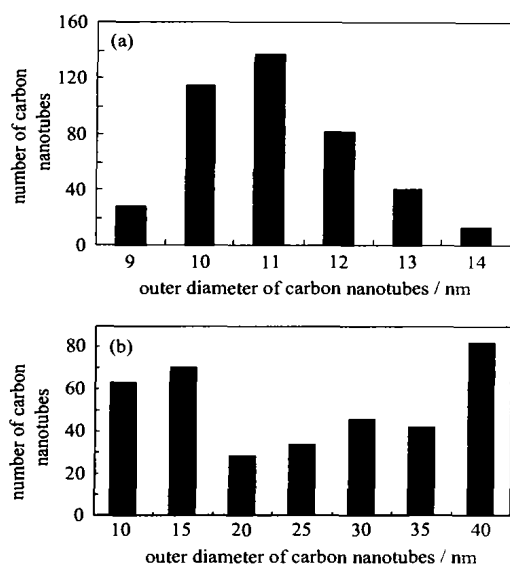


图3 不同催化剂在 680℃ 制备的碳纳米管外径分布图

Fig. 3 Distribution of outer diameter of carbon nanotubes obtained by (a) Cu-Ni/La₂O₃, (b) Ni/La₂O₃ at 680℃

计结果。根据图 3, Cu-Ni/La₂O₃ 制备的碳纳米管的外径分布很窄,主要集中在 10~12nm 范围内,碳纳米管的平均管径约为 11nm。而 Ni/La₂O₃ 制备的碳纳米管的外径分布相对很宽(10~40nm),其平均外径约为 25nm。显然, Cu-Ni/La₂O₃ 制备的碳纳米管管径比 Ni/La₂O₃ 制备的碳纳米管管径更小,更均匀。上述结果表明:双金属催化剂 Cu-Ni/La₂O₃ 比单金属催化剂 Ni/La₂O₃ 更有利于均匀管径的碳纳米管的形成。这与其他研究者的研究结果是一致的。Fazle Kibria^[4]的研究结果表明由双金属 Fe-Ni 催化剂制得的碳纳米管的外径也比单金属催化剂 Fe 或者 Ni 催化剂制备的碳纳米管的外径更小更均匀。Nagaraju^[5]也有类似的研究结果:他们发现由 Fe-Co/Al₂O₃ 制得的碳纳米管外径也比由 Fe/Al₂O₃ 或者 Co/Al₂O₃ 制得的碳纳米管外径更小更均匀。一般认为,在催化法中,碳纳米管的管径大小主要是由催化剂颗粒的大小决定的,反过来,碳纳米管的管径大小和均匀性也反映了催化剂的大小和均匀性。根据双

金属 Cu-Ni/La₂O₃ 制备的碳纳米管的管径非常均匀和相对较小这一事实,可以得出如下结论:通过还原催化剂前体 LaCu_{0.2}Ni_{0.8}O₃,可以得到粒径较小且均匀分散的 Cu-Ni/La₂O₃ 催化剂。

2.3 反应温度对催化剂活性的影响

除了碳纳米管的均匀性外,碳纳米管的产率也是衡量催化剂活性高低的一个重要标准。为了进一步考察催化剂活性的大小,对两种催化剂在不同反应温度下制备碳纳米管的产率进行了研究。表 1 给出了两种催化剂分别在 600℃、650℃、680℃、700℃、750℃、800℃、850℃ 下碳纳米管的产率。从表 1 可以看出,对于催化剂 Cu-Ni/La₂O₃,在 600~850℃ 温度范围内,都有碳纳米管的生成。而对于催化剂 Ni/La₂O₃,仅仅在 650~750℃ 温度区间才有碳纳米管生成。显然,对于催化剂 Cu-Ni/La₂O₃ 而言,碳纳米管生长的温度区间要宽得多。而且,在 650~700℃ 的反应温度范围内,都可获得高产率的碳纳米管。当反应温度为 680℃ 时,碳纳米管的产率最高, Cu-Ni/La₂O₃ 制备的碳纳米管的产率为 16.8g/g catal., 远远高于 Ni/La₂O₃ 制备的碳纳米管的产率(6g/g catal.)。由 Cu-Ni/La₂O₃ 可获得高产率的碳纳米管,这可能与 Cu-Ni/La₂O₃ 活性物种粒径大小有关。随着催化剂活性颗粒粒径的减小,催化剂活性物种的数量会显著增加,从而使得碳纳米管的产率大大增加。

2.4 碳纳米管的 TG、XPS 及 Raman 分析

图 4 是碳纳米管在空气中的 TG 分析结果。由催化剂 Cu-Ni/La₂O₃ 制备的碳纳米管在 630℃ 才开始剧烈氧化,并持续到 703℃ 后,样品的氧化才基本完成。这充分说明由 Cu-Ni/La₂O₃ 制备的碳纳米管具有较好的抗氧化性能。根据碳纳米管具有较好的抗氧化性能,可推测该碳纳米管可能拥有较高的石墨化程度和较高的纯度(催化剂对碳纳米管的氧化也有催化作用,如果催化剂含量太高,碳纳米管的氧化温度也会大大降低)^[6]。最后的残余物重量(灰分)大约占样品总重的 1%,因此所制得的碳纳米管

表 1 不同反应温度下 Cu-Ni/La₂O₃ 和 Ni/La₂O₃ 制备的碳纳米管收率Table 1 Yield of Carbon Nanotubes Obtained by Cu-Ni/La₂O₃ and Ni/La₂O₃ at Various Temperatures

reaction temperature/℃		600	650	680	700	750	800	850
yield of carbon nanotubes(g/g catal.)	Cu-Ni/La ₂ O ₃	0.6	12.9	16.8	9.9	4.6	2.3	1.6
	Ni/La ₂ O ₃	0	5.3	6.1	4.8	0.5	0	0

C₂H₂ flow rate = 10mL · min⁻¹, H₂ flow rate = 30mL · min⁻¹, N₂ flow rate = 130mL · min⁻¹, reaction time = 1h.

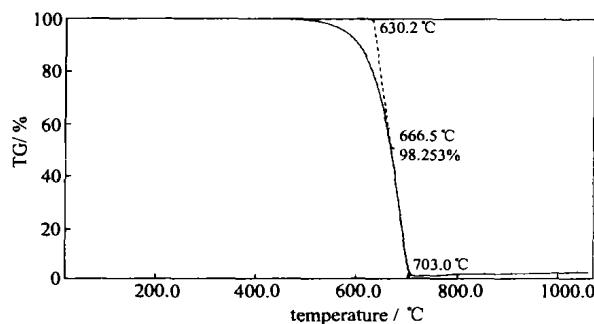
图 4 Cu-Ni/La₂O₃ 制得的碳纳米管的热重分析曲线

Fig. 4 TG curve of carbon nanotubes prepared by Cu-Ni/La₂O₃ at 680°C

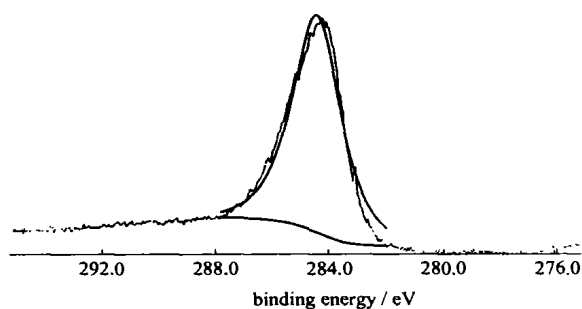
图 5 Cu-Ni/La₂O₃ 制得的碳纳米管的 XPS 谱图

Fig. 5 XPS spectrum of carbon nanotubes prepared by Cu-Ni/La₂O₃ at 680°C

的纯度高,这与电镜的观察结果是吻合的。图 5 是由 Cu-Ni/La₂O₃ 制备的碳纳米管的 XPS 谱图。整个 XPS 谱图仅有一个位于 284.466 eV 的峰存在。284.466 eV 对应的是碳纳米管的 C-C 的键合能,这与石墨的 C-C 的键合能 (284.3 eV) 非常接近。这说明由 Cu-Ni/La₂O₃ 制得的碳纳米管表面碳原子的化学状态与石墨表面碳原子的化学状态很类似。

图 6 是 Cu-Ni/La₂O₃ 制得的碳纳米管的 Raman 谱图,它提供了该碳纳米管表面分子的振动信息,从而揭示其微观结构。根据图 6,在 1349 cm⁻¹ 和 1585 cm⁻¹ 处各有一尖峰,分别为 D 峰和 G 峰。后者是多晶石墨的特征峰,该结果表明 Cu-Ni/La₂O₃ 制

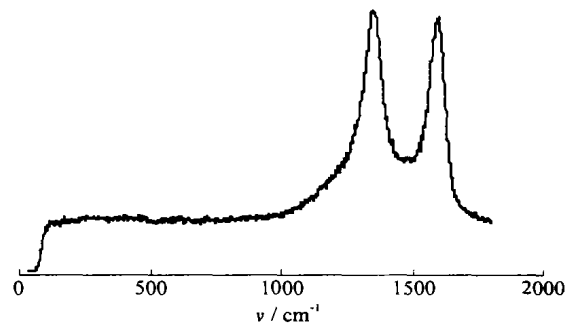
图 6 Cu-Ni/La₂O₃ 制得的碳纳米管的 Raman 谱图

Fig. 6 Raman spectrum of carbon nanotubes prepared by Cu-Ni/La₂O₃ at 680°C

得的碳纳米管具有良好的 sp^2 杂化成键。

3 结 论

由 Cu-Ni/La₂O₃ 催化剂在 650 ~ 700°C 下催化分解 C₂H₂ 可获得高收率和管径均匀的碳纳米管。所得碳纳米管管径分布在 9 ~ 14 nm, 产率为 16.8 g/g catal., 是相同反应条件下 Ni/La₂O₃ 催化剂制备的碳纳米管产率的 2 ~ 3 倍。XPS、Raman 及 TG 分析结果表明: 由 Cu-Ni/La₂O₃ 制备的碳纳米管的石墨化程度高、质量好。

参 考 文 献

- [1] Iijima S. *Nature*, **1991**, *354*, 56.
- [2] Liang Q., Gao L. Z., Li Q. et al *Carbon*, **2001**, *39*, 897.
- [3] Liu B. C., Gao L. Z., Liang Q. et al *Catalysis Letters*, **2001**, *71*(3-4), 225.
- [4] Fazle Kibria A. K. M., Mo Y. H., Nahm K. S., Kim M. J. *Carbon*, **2002**, *40*, 1241.
- [5] Nagaraju N., Fonseca A., Konya Z., Nagy J. B. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2002**, *18*, 57.
- [6] Kitiyannan B., Alvarez W. E., Harwell J. H. et al *Chemical Physics Letters*, **2000**, *317*, 497.

A Study on the Preparation of Carbon Nanotubes by Catalytic Decomposition of C₂H₂ over Cu-Ni/La₂O₃

TANG Chang-Xing QU Mei-Zhen* ZHOU Gu-Ming ZHANG Bo-Lan YU Zuo-Long

(Chengdu Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610041)

Nano-sized and well-dispersed Cu-Ni/La₂O₃ can be obtained by reduction of LaCu_{0.2}Ni_{0.8}O₃ with the structure of perovskite. Using Cu-Ni/La₂O₃ as catalyst and C₂H₂ as carbon source, carbon nanotubes with a high yield and narrow diameter distribution can be obtained in the reaction temperature range of 650 ~ 700°C. Outer diameter of carbon nanotubes ranges from 9nm to 14nm. TG, Raman and XPS analysis indicate that carbon nanotubes prepared by Cu-Ni/La₂O₃ are relatively higher in graphitic degree.

Keywords: carbon nanotubes Cu-Ni C₂H₂