

不同氮掺杂量碳纳米管的合成和表征

王利军^{*,1} 王景伟¹ 李庆华¹ 袁 昊¹ 田 震¹ 解丽丽¹ 李全芝²

(¹上海第二工业大学环境工程系,环境功能材料实验室,上海 201209)

(²复旦大学化学系,分子催化与创新材料实验室,上海 200433)

摘要: 以不同氮含量的有机胺为碳和氮源,用催化方法合成出了不同氮含量的大管径碳纳米管。采用 Fe/SBA-15 分子筛为催化剂,有机胺经过 1073 K 高温裂解得到氮掺杂碳纳米管材料(CN_x)。比较了苯、三乙胺、二乙胺、乙二胺四种原料对合成 CN_x 形貌、产率、掺氮量和吸水率的影响;以二乙胺为原料合成出适中的氮碳比(N/C 原子比为 0.15)和较高产率(2.2 g·(g·cat)⁻¹)的竹节状 CN_x 材料。

关键词: 有机胺;竹节状;氮掺杂;碳纳米管;催化合成

中图分类号: O613.71; O613.61

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)06-1035-05

Synthesis and Characterization of Carbon Nanotubes with Different Amount of Nitrogen

WANG Li-Jun^{*,1} WANG Jing-Wei¹ LI Qing-Hua¹ YUAN Hao¹ TIAN Zhen¹ XIE Li-Li¹ LI Quan-Zhi²

(¹Department of Environmental Engineering, Shanghai Second Polytechnic University, Shanghai 201209)

(²Laboratory of Molecular Catalysts and Innovative Materials, Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai 200433)

Abstract: Nitrogen-doped, large-inner diameter carbon nanotubes (CN_x) with different nitrogen contents were synthesized by catalytic method using organic amines with different nitrogen contents as carbon and nitrogen sources. CN_x materials were synthesized with Fe/SBA-15 molecular sieve catalyst at high cracking reaction temperature of 1073 K. The effects of benzene, triethylamine, diethylamine and ethylene diamine on the shape, yield, N-doping content and water-adsorption content of CN_x were discussed. CN_x materials with moderate N/C ratio (0.15) and high yield (2.2 g·(g·cat)⁻¹) were synthesized using diethylamine as the raw material.

Key words: organic amine; bamboo-shaped; nitrogen-doped; carbon nanotubes; catalytic synthesis

碳纳米管是 1991 年被发现的一种新型碳结构^[1]。由于其显著的电学和力学性能,有关碳纳米管的合成、结构和性能表征的工作成为近年来研究热点之一。尽管纯碳纳米管有高强度、高韧性、良好的热稳定性和导电性能等优点,在实际应用中存在分散性差、亲水性差、选择吸附性能差等问题,大大限制其实际应用。通常采用后材料复合、表面改性、骨架元素掺杂等方法来克服上述缺点^[2,3]。

合成新结构掺杂碳纳米管可以改善甚至创造

出新性能^[4]。国内外研究 CN_x 材料的理论计算工作已见报道^[5]。CN_x 纳米管可用电弧法^[6]、CVD 法^[7]等合成方法,氮含量一般小于 9%。我们使用了一种以含铁微孔 SAPO-5 为催化剂、二乙胺为碳源和氮源催化合成 CN_x 方法^[8],所合成的 CN_x 材料制成新型电极显示出优异性能^[9]。

相对于一般的中孔分子筛,SBA-15^[10]具有较高的水热稳定性、更宽的孔径调节范围(5~30 nm),用于催化剂载体,可形成较大的催化活性中心。在催

收稿日期:2007-01-21。收修改稿日期:2007-04-27。

上海教委重点基金(No.06ZZ95)、国家自然科学基金青年基金(No.50503011)、上海市“浦江人才计划”(No.05PG14051)和上海重点学科(No.P1701)资助项目。

*通讯联系人。E-mail:ljwang@eed.sspu.cn

第一作者:王利军,男,34岁,副教授;研究方向:环境功能材料理论设计、制备与应用

化制备氮掺杂竹节状碳纳米管时,催化剂中铁活性中心颗粒大小将影响最终得到碳纳米管管径大小和形貌,而有效担载量增加将显著增加生成产物的量。相对于一般的微孔分子筛如 SAPO-5 或 SAPO-11^[11,12],采用 Fe/SBA-15 催化剂有如下优点:有效催化成份含量高,颗粒大小均匀,可得到更均一管径和较高的氮掺杂竹节状碳纳米管生成物产量。本文探讨了采用 SBA-15 做催化剂载体,通过改变有机胺原料,提高产物中掺氮的量和提高 CN_x 的产率,并考察产物中的 N/C 比和产物的吸水能力。

1 实验部分

试剂:表面活性剂三嵌段共聚物 P_{123} ($\text{EO}_{20}\text{PO}_{30}\text{EO}_{20}$),Sigma-Aldrich 公司。苯、三乙胺、二乙胺、乙二胺、正硅酸乙酯(TEOS)、盐酸、硝酸铁为分析纯,上海化学试剂公司。

XRD 衍射图的测定在德国布鲁克 AXS(Bruker-AXS)D8 ADVANCE Diffractometer 上进行;Cu $K\alpha$ 射线,Ni 滤波片滤波($\lambda=0.15418\text{ nm}$),管电流 40 mA;管电压 40 kV;扫描范围: $0.6^\circ\sim 5^\circ$ 和 $5^\circ\sim 60^\circ$ 。采用美国 Micromeritics ASAP2020M 比表面分析仪测定样品的 BET 比表面积,液氮温度下测定。Philip XL-30 型测试仪 (SEM 和 EDS);TEM-1200EX 透射电子显微镜测试 TEM。吸水值为每克生成的材料在 308 K 下饱和氯化钠水溶液的蒸气中吸附 24 h 得到重量增加值。

SBA-15 合成及催化剂制备:2.0 g 表面活性剂 P_{123} ,45 g 水与 30 g $4\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的盐酸混合,在 311 K 下搅拌 1~2 h,直到表面活性剂全部溶解分散均匀;然后加入 4.25 g 正硅酸乙酯(TEOS)硅源,在 311 K 下搅拌 24 h。将所得到的混合溶液转移入聚四氟

乙烯瓶中,在 373 K 烘箱中水热反应 1 d,自然冷却后,经抽滤洗涤、室温自然干燥后得白色粉末。将所得白色粉末置于马弗炉中在空气气氛下,以 $0.75\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ 速率升温到 823 K,焙烧约 6 h 以除去表面活性剂 P_{123} ,得到焙烧后 SBA-15。称取 1 g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$,溶于 4 g 蒸馏水中,然后浸渍到 1 g 焙烧 823 K 后的 SBA-15 样品上。373 K 烘干后研细,823 K 焙烧 6 h 即得到每克 SBA-15 担载 Fe_2O_3 量为 0.20 g 的 Fe/SBA-15 催化剂。

氮掺杂碳纳米管合成:将 0.5 g Fe/SBA-15 催化剂装入小瓷舟中,加热到 1073 K,然后以 $20\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 的流速通入 Ar/有机胺混合气(体积比 0.92:0.08),恒温保持 1 h,自然冷却,即得不同掺氮量的黑色 CN_x 材料。

2 结果与讨论

2.1 SBA-15和 Fe/SBA-15 样品表征

合成的 SBA-15 样品和 Fe/SBA-15 样品的 XRD 和 SEM 图,如图 1 和图 2 所示。

图 1 中 SBA-15 的 XRD 显示出 1 个强度很大的衍射峰和 2 个较弱的衍射峰,分别可以指标化为二维六方结构的(100)、(110)、(200)3 个面,表明所得到的 SBA-15 具有典型的二维六角结构,与文献报道的结果一致^[10]。而且其峰强度非常高,证明合成的 SBA-15 的有序性非常好。从 SBA-15 的 SEM 图可以看到,SBA-15 外貌呈纤维束状。823 K 焙烧后样品 BET 比表面积为 $734\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,孔径 3.6 nm,远远高于微孔(一般在 $200\sim 400\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)的结果,预期有更高的活性铁担载能力。担载 Fe_2O_3 后,Fe/SBA-15 样品的 XRD 衍射峰强度明显减弱,但在衍射角 2θ 为 $5^\circ\sim 60^\circ$ 间未出现 Fe_2O_3 晶相出现,表明负载的 Fe_2O_3 是

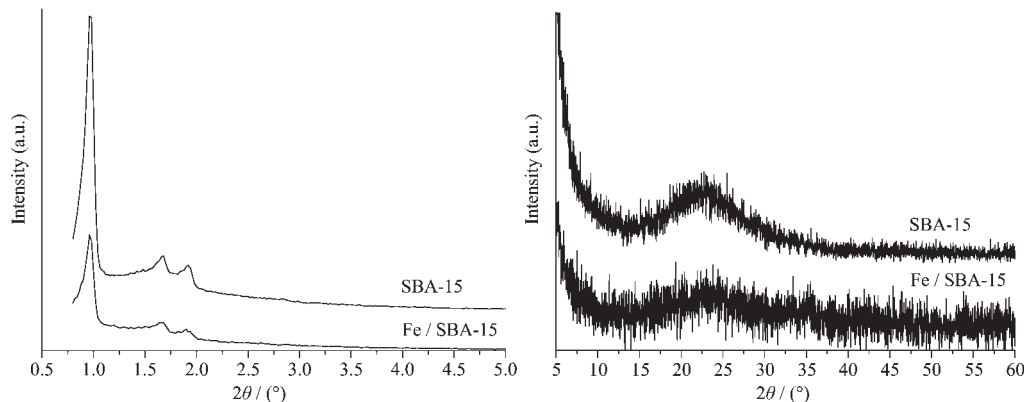


图 1 焙烧后 SBA-15 和 Fe/SBA-15 样品的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of calcined SBA-15 and Fe/SBA-15

以无定型形式存在的;从 Fe/SBA-15 样品的 SEM 图可看到,在 SBA-15 表面生成了颗粒状物质,纤维束状的 SBA-15 已部分被打乱。

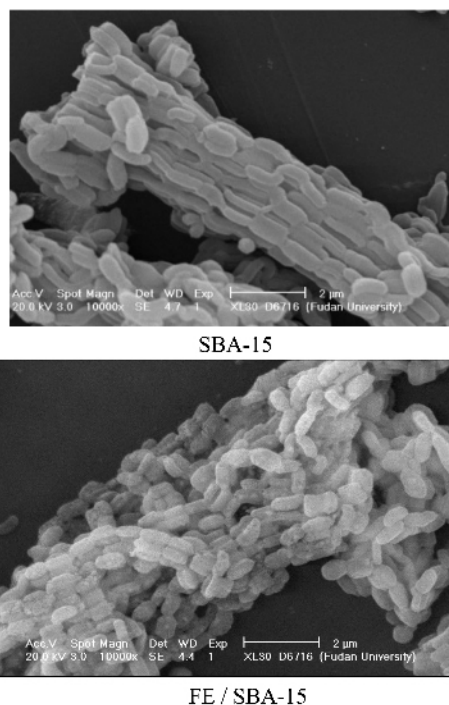


图 2 SBA-15 和 Fe/SBA-15 样品的 SEM 图

Fig.2 SEM images of SBA-15 and Fe/SBA-15

2.2 生成的 CN_x 材料

以苯、三乙胺、二乙胺、乙二胺为原料分别在 Fe/SBA-15 催化剂上 1073 K 高温裂解,得到氮掺杂竹节状碳纳米管的直径、产量及 SEM 结果如表 1 和图 3 所示。

可以看到,不同含氮量有机胺对生成的 CN_x 外观有一定影响,对生成的 CN_x 产量有非常大的影响。对不含氮的苯,生成的碳纳米管管径较小(10~30 nm),产率也比较低($0.23 \text{ g} \cdot (\text{g cat})^{-1}$)。一般来说,N 含量越高,竹节越短,管壁越粗糙^[13]。当原料中 N/C 比例提高到 0.25 时,生成的 CN_x 产量迅速提高,可达到 $2.2 \text{ g} \cdot (\text{g cat})^{-1}$,管径也有较大提高,达到 30~60 nm。以上结果表明原料中氮的引入对提高 CN_x 产量是十分有利的,但过多的氮会导致产物不稳定而致

产率下降。

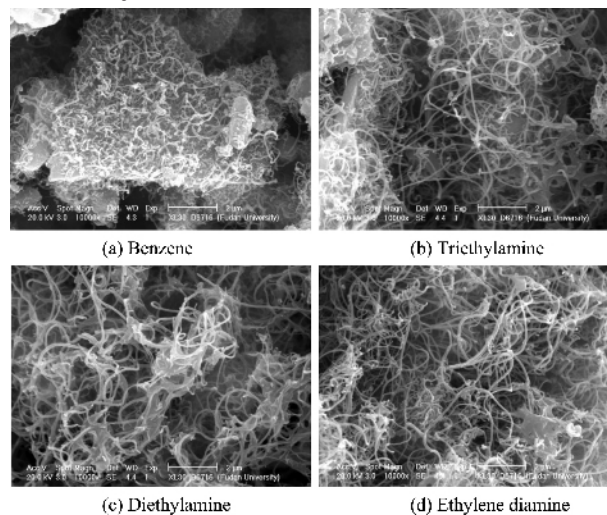


图 3 不同氮含量有机胺生成氮掺杂碳纳米管的 SEM 图

Fig.3 SEM images of N-doped carbon nanotubes formed from organic amines with different N contents

CN_x 纳米管生成机理示意图如图 4 所示:

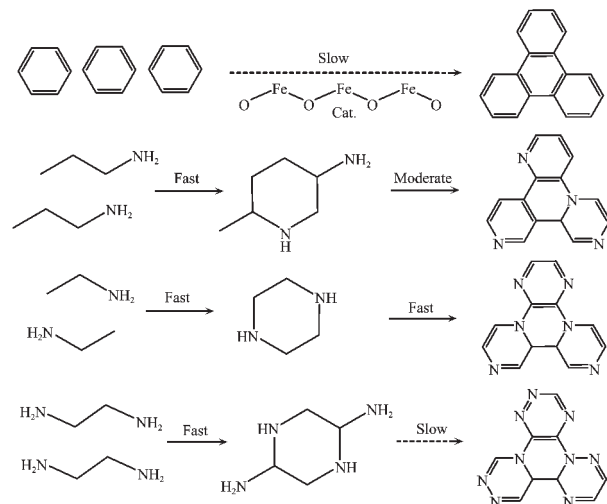


图 4 不同氮含量有机胺生成氮掺杂碳纳米管的生成机理示意图

Fig.4 Formation mechanism of N-doped carbon nanotubes formed from organic amines with different N content

有 $-NH_2$ 基团存在时, Fe_2O_3 催化剂反应活性较高,2 个有机胺分子可快速脱氢成环;苯因不含胺

表 1 不同氮含量有机胺对生成氮掺杂碳纳米管的影响

Table 1 Effects of different N contents on the formation of N-doped carbon nanotubes

Reactant	Sample No.	Diameter / nm	Yield / ($\text{g} \cdot (\text{g cat})^{-1}$)
Benzene (CN_0H_1)	a	10~30	0.23
Triethylamine ($CN_{0.17}H_{25}$)	b	30~50	1.7
Diethylamine ($CN_{0.25}H_{28}$)	c	30~60	2.2
Ethylene diamine (CN_1H_4)	d	30~60	0.68

基,反应最慢。再进一步三分子聚合时,因含氮量及与催化剂相互匹配程度不同,推测反应快慢和生成产物的量大小顺序是二乙胺>三乙胺>乙二胺>苯。

催化剂上以苯、三乙胺、二乙胺、乙二胺为原料催化反应后生成 CN_x 的 XRD 如图 5 所示。

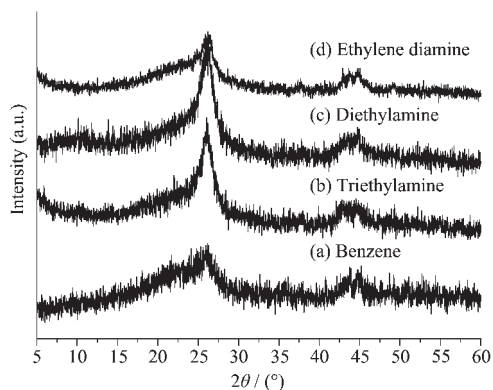


图 5 不同氮含量有机胺生成氮掺杂碳纳米管的 XRD 图

Fig.5 XRD of N-doped carbon nanotubes formed from organic amines with different N content

由图 5 可以看出,4 种产物中均出现了较弱的对应(002)晶面的 $2\theta=26^\circ$ 和对应(101)晶面的 $2\theta=44^\circ$ 的石墨晶相的衍射峰,表明生成的碳纳米管中有石墨层结构,但规则程度较差。

产量最多的以二乙胺为原料生成的氮掺杂碳纳米管的 TEM 如图 6 所示。

反应后,二乙胺在含 Fe/SBA-15 分子筛催化剂

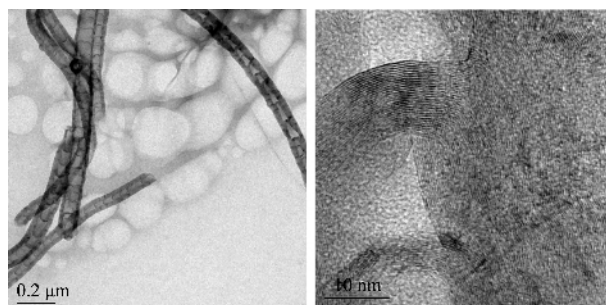


图 6 样品 c 的 TEM 图

Fig.6 TEM images of sample c

表面催化裂解,生成了大量弯曲的含氮竹节状碳纳米管,管径 30~60 nm,管壁厚度 20 nm;竹节长度在 30~60 nm。

2.3 产物 N/C 比和吸水值

以苯、三乙胺、二乙胺、乙二胺为原料得到氮掺杂竹节状碳纳米管的 N/C 摩尔比和吸水值结果如表 2 所示。

随着原料中氮含量的增加,产物中 N/C 物质的量的比从 0 逐渐增加到 0.35,吸水值也从 3.2 逐渐增加到 224.4。表明原料中氮含量增加,产物中有更多的氮元素留在了生成的 CN_x 材料中;同时生成的 CN_x 材料中氮含量越高,吸水能力越强。这是由于氮的引入增加了碳骨架的极性(C-N 键比 C-C 键极性更强),对 CN_x 材料提高吸水性能有利。

表 2 生成氮掺杂碳纳米管的 N/C 物质的量的比和吸水值

Table 2 N/C molar ratio and water adsorption results of N-doped carbon nanotubes

Reactant	Sample No.	N/C molar ratio of product	Water adsorption / ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)
Benzene (CN_0H_1)	a	0	3.2
Triethylamine ($CN_{0.17}H_{2.5}$)	b	0.06	98.1
Diethylamine ($CN_{0.25}H_{2.8}$)	c	0.15	196.8
Ethylene diamine (CN_1H_1)	d	0.35	224.4

3 结 论

与我们以前报道的含铁的微孔 SAPO-5 为催化剂、二乙胺为原料制备的氮掺杂竹节状碳纳米管^[8]相比,Fe/SBA-15 分子筛催化剂上得到的氮掺杂竹节状碳纳米管管径和管壁大小差别不大,但得到产物的量大大增加(每克含铁微孔 SAPO-5 为催化剂合成的氮掺杂竹节状碳纳米管最大量不超过 0.5 g),有利于原料进一步提纯和试验研究。而以二乙胺为原料生成的氮掺杂竹节状碳纳米管,有适中的氮掺杂量和产物得率。氮的引入提高材料极性,导致

吸水性能提高。

参考文献:

- [1] Iijima S. *Nature*, **1991**,**354**:56~58
- [2] WAN Jun(万 军), MA Zhi-Bin(马志斌), CAO Hong(曹 宏), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2006**, **22**(10):1838~1842
- [3] Xiong Y J, Li Z Q, Guo Q X, et al. *Inorg. Chem.*, **2005**,**44**(19): 6506~6508
- [4] BAO Jian-Chun(包建春), WANG Ke-Yu(王克宇), ZHANG Ning, et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*,

- 2002,18**(11):1097~1000
- [5] Hellgren N, Johansson M P, Broitman E, et al. *Phys. Rev. B*, **1999,59**(7):5162~5169
- [6] Ajayan P M, Terrones M, de la Guardia A, et al. *Science*, **2002,296**(5568):705~705
- [7] Suenaga K, Yudasaka M, Colliex C, et al. *Chem. Phys. Lett.*, **2000,316**(5~6):365~372
- [8] WANG Li-Jun(王利军), GUO Chang-Wen(郭昌文), TIAN Ting(田汀), et al. *Huaxue Xuebao(Acta Chim. Sinica)*, **2003,61**(10):1664~1666
- [9] Jia N Q, Wang L J, Liu L, et al. *Electrochem. Comm.*, **2005,7**(4):349~354
- [10] Zhao D, Feng J, Huo Q, et al. *Science*, **1998,279**(5350):548~552
- [11] Wang L J, Guo C W, Yan S R, et al. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2003,64**(1~3):63~68
- [12] WANG Li-Jun(王利军), HUANG Xi-Dan(黄茜丹), ZHAO Wei(赵伟), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2002,18**(6):559~562
- [13] WANG Li-Jun(王利军), XIE Li-Li(解丽丽), LI Yong-Lun(李永伦), et al. *Huaxue Xuebao(Acta Chim. Sinica)*, **2007,65**(10):913~916