

Co²⁺含量对 CoAl-LDHs 焙烧产物结构、组成及其生长碳纳米管的影响

Halidou I. Hima 项 项 张 璐 李 峰* David G. Evans

(北京化工大学化工资源有效利用国家重点实验室, 北京 100029)

摘要: 采用成核晶化隔离法将 Co²⁺引入层状双金属氢氧化物(LDHs), 得到了含不同 Co²⁺/Al³⁺物质的量的比为 1:1, 2:1, 3:1 的二元钴铝碳酸根型 LDHs(CoAl-LDHs)。通过 X 射线衍射(XRD)、透射电镜(TEM)、扫描电镜-能量散射谱(SEM-EDS)、拉曼光谱(Raman)、程序升温还原(TPR)及 X 射线光电子能谱(XPS)等方法对 CoAl-LDHs 焙烧产物的结构、组成及其化学气相沉积(CVD)催化生长多壁碳纳米管(CNTs)进行了研究。结果表明: CoAl-LDHs 前体中钴的含量可以明显改变焙烧产物的组成分布和还原性能, 并最终影响 CNTs 的生长, 其中以 $n_{\text{Co}^{2+}}/n_{\text{Al}^{3+}}$ 比为 2/1 的 LDHs 作为催化剂前体可以得到管径均匀和石墨化程度高的 CNTs, 这与还原得到的纳米活性 Co 颗粒均匀分散有关。

关键词: 层状双金属氢氧化物; 碳纳米管; 催化; 钴

中图分类号: O631 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2008)06-0886-06

Influence of Cobalt Content on Structure and Composition of Calcined Co-Al Layered Double Hydroxides and Catalytic Property for the Carbon Nanotubes Formation

Halidou I. Hima XIANG Xu ZHANG Lu LI Feng* David G. Evans

(State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

Abstract: Multi-walled carbon nanotubes (CNTs) were prepared via catalytic chemical vapor deposition (CCVD) of acetylene over a series of Co-containing mixed metal oxides obtained by calcination of layered double hydroxides (LDHs) precursors with Co²⁺/Al³⁺ molar ratios ranging from 1:1 to 3:1. The materials were characterized by means of XRD, TPR, XPS, SEM-EDS, TEM and Raman spectroscopy. The results indicate that the cobalt content in precursor has a significant effect on the structure and composition of calcined LDHs and thus the growth of CNTs. Furthermore, it is found that the precursor with the Co²⁺/Al³⁺ molar ratio of 2.0 gives rise to much more uniform CNTs with higher graphitization due to the more uniform dispersion of active metallic Co nanoparticles obtained by reduction of calcined products.

Key words: layered double hydroxides; carbon nanotubes; catalysis; cobalt

自从 1991 年 Iijima^[1]发现碳纳米管(CNTs)以来, 其特殊的形态结构和物理化学性能引起了人们广泛的兴趣^[2,3]。催化化学气相沉积法(CCVD)是一种能够大规模便利生长 CNTs 的方法^[4], 使用的催化剂通常是 Fe、Co 和 Ni 等过渡金属及其合金, 而有关催化剂

种类、制备方法、组成、尺寸大小和分散度等的研究一直是人们探索高质量 CNTs 可控生长的热点。

层状双金属氢氧化物(LDHs, 也称类水滑石)是一类用途广泛的二维纳米材料^[5], 典型代表是镁铝碳酸根型水滑石[Mg₆Al₂(OH)₁₆CO₃·4H₂O], 其层板由

收稿日期: 2007-12-24。收修改稿日期: 2008-02-26。

国家自然科学基金(No.20631040, 20601002)和高等学校创新引智计划(B07004)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: lifeng@mail.buct.edu.cn

第一作者: Halidou I. Hima, 男, 30 岁, 博士; 研究方向: 复合金属氧化物的制备及其性能。

MgO₆ 八面体共用棱边构成,LDHs 中部分位于层板上的 Mg²⁺被半径相似的 Al³⁺同晶取代后,使层板带正电荷,层间可交换的阴离子 CO₃²⁻与层板上正电荷平衡。层板中的 Mg²⁺和 Al³⁺可以被半径相近的阳离子如 Ni²⁺,Fe²⁺,Co²⁺,Zn²⁺,Cu²⁺等二价金属阳离子和 Cr³⁺,Fe³⁺,Al³⁺,Sc³⁺等三价金属阳离子部分或全部同晶取代,层间可交换 CO₃²⁻可以被 NO₃⁻,Cl⁻,OH⁻,SO₄²⁻,PO₄³⁻,C₆H₄(COO)₂²⁻[6,7]等无机和有机离子以及配离子取代。一般情况下,分子式中 M²⁺/M³⁺物质的量的比介于 2~5 之间时能得到结构完整的 LDHs。层板组分由于受晶格能最低效应、晶格定位效应和组分间共价作用的影响,LDHs 中金属元素具有在分子水平上组成和结构均匀性的特征,因此其在高温处理后失去层状结构可以形成具有组分均匀分散的复合金属氧化物^[8]。

本工作利用 LDHs 层板元素可调控性特点,采用成核晶化隔离法^[9]将 Co²⁺引入 LDHs,合成得到了含不同 Co²⁺/Al³⁺物质的量的比的二元钴铝碳酸根型 LDHs(CoAl-LDHs),目的是通过结构规整和组分分布均匀的 CoAl-LDHs 前体焙烧后还原得到均匀分布的纳米活性 Co 颗粒,进而利用 CCVD 法催化生长 CNTs,重点研究不同含量 Co²⁺的引入对 CoAl-LDHs 焙烧产物结构和组成及其催化 CNTs 生长的影响,以为利用 LDHs 作为前体设计和制备钴基复合金属氧化物催化新材料提供一定的基础。

1 实验部分

1.1 样品制备

采用成核晶化隔离法^[9]制备 CoAl-LDHs。称取一定量的 Co(NO₃)₂·3H₂O 和 Al(NO₃)₃·9H₂O,按不同的 Co²⁺/Al³⁺物质的量的比用去离子水配成盐溶液($c_{\text{Co}^{2+}} + c_{\text{Al}^{3+}} = 1.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$),用 Na₂CO₃ 和 NaOH 配成碱性溶液($c_{\text{Co}^{2+}} + c_{\text{Al}^{3+}} = 2, c_{\text{NaOH}} / (c_{\text{Co}^{2+}} + c_{\text{Al}^{3+}}) = 1.8$),将上述的盐溶液和碱性溶液同时倒入成核晶化反应器中反应 2 min。然后将得到糊状浆液装入水热反应釜中 60 ℃静态晶化 6 h,抽滤,去离子水洗涤至 pH 值至中性,放入 60 ℃烘箱干燥 12 h,得到粉红色 CoAl-LDHs 固体。将上述制备的样品在马弗炉中煅烧,以 5 ℃·min⁻¹ 的速率升温至 700 ℃,保温 2 h,最后自然冷却至室温,将产物于密封袋中保存。

1.2 CNTs 生长

CNTs 生长在管式炉中水平的石英反应器内进行。将煅烧 CoAl-LDHs 样品均匀地铺在小瓷舟中并

将其置于石英管中部。随后管式炉中通入氮气(流量 60 mL·min⁻¹),并以 5 ℃·min⁻¹ 的升温速率逐渐将炉温升至 200 ℃后通入氢气(流量 6 mL·min⁻¹),继续升温至 500 ℃后保温 45 min。然后关闭氢气继续以 5 ℃·min⁻¹ 的速率将炉温升至 700 ℃保温。此时向石英管中通入 90 min 的乙炔(流量 6 mL·min⁻¹),保温结束后将乙炔气体关闭,继续通氮气,待管式炉自然冷却至室温后关闭氮气,取出瓷舟中黑色产物于密封袋中保存。

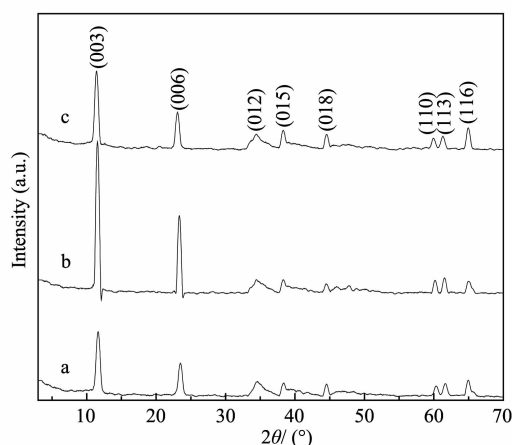
1.3 结构表征

采用日本岛津 XRD-6000 型 X 射线粉末衍射仪(XRD)表征样品晶体结构(石墨单色器滤波,Cu 靶,K α I 辐射, $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$,管电压 40 kV,管电流 30 mA,闪烁计数器计数,扫描范围(2 θ):3°~70°);采用 Philips 公司的 FEI TECNAI 20 型透射电子显微镜(TEM,电压 120 kV)进行形貌分析;采用日立-S4700 型扫描电子显微镜(SEM,工作电压 20 kV)和能量散射能谱(EDS,Oxford INCA)进行元素分析;采用 Jobin Yvon Horiba HR800 型显微共焦拉曼光谱仪(Raman)(氦离子激光器, $\lambda = 514.5 \text{ nm}$)在室温下对生长的 CNTs 进行结构测定;在自行组装的程序控温动态分析装置上进行程序升温还原实验(TPR)(主机部分为 MRCS-2000 色谱仪,数据采集分系统为 N-2000 双通道色谱工作站),将约 50 mg 的样品放入石英反应器中,先用 N₂ 在 200 ℃吹扫 2 h,并在 N₂ 吹扫下降温至 50 ℃以下后利用 4% H₂ 和 96% N₂ 组成的还原气还原,混合气体流速为 34 mL·min⁻¹,桥流 100.4 mA,还原升温速率设为 5 ℃·min⁻¹;X 射线光电子能谱(XPS)采用英国 VG 公司的 MKII 光电子能谱仪测定,X 光源是 Mg K α ,工作真空度是 $2 \times 10^{-6} \text{ Pa}$ 。

2 结果与讨论

2.1 CoAl-LDHs 及焙烧产物结构分析

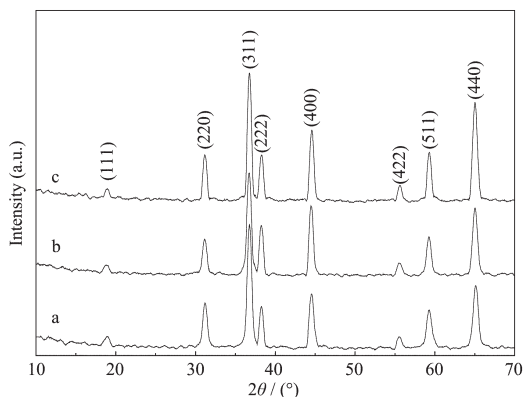
图 1 为 Co²⁺/Al³⁺物质的量的比分别为 1:1(a),2:1(b)和 3:1(c)时合成出的 LDHs 样品的 XRD 图。由图可见,XRD 基线平稳,出现了衍射强度较高的属于 LDHs 化合物(PDF No.38-0487)(003)、(006)、(012)和(110)晶面的特征衍射峰^[10],且衍射峰型窄且尖,说明此时所得 LDHs 的晶相单一,晶体结构较为完整。从 CoAl-LDHs 在 700 ℃煅烧后产物的 XRD 图(图 2)可以看出,焙烧后 LDHs 的特征衍射峰消失,失去了原有规整的层状结构,取而代之的是系列尖晶石型金



$n_{\text{Co}}/n_{\text{Al}}$: (a) 1:1, (b) 2:1, (c) 3:1

图 1 不同配比 CoAl-LDHs 的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns for CoAl-LDHs

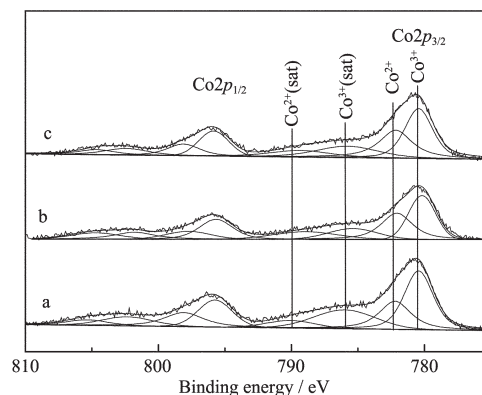


$n_{\text{Co}}/n_{\text{Al}}$: (a) 1:1, (b) 2:1, (c) 3:1

图 2 CoAl-LDHs 焙烧产物的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns for calcined CoAl-LDHs

属氧化物相的(311)、(400)和(440)等晶面的特征衍射峰。这是因为 CoAl-LDHs 前体高温煅烧后,可以形



$n_{\text{Co}}/n_{\text{Al}}$: (a) 1:1, (b) 2:1, (c) 3:1

图 3 CoAl-LDHs 焙烧产物 Co2p 的 XPS 谱图

Fig.3 XPS spectra of the Co2p regions for Calcined CoAl-LDHs

成尖晶石型 Co_3O_4 氧化物和 CoAl_2O_4 复合氧化物相,或另一种稳定的类尖晶石 $\text{Co}^{2+}(\text{Co}^{3+}, \text{Al})_2\text{O}_4$ [11]。

2.2 CoAl-LDHs 焙烧产物表面化学分析

图 3 为样品的 XPS 谱图。通过对 $\text{Co}2p_{3/2}$ 区域进行拟合分峰,可以看出 3 个样品表面均存在 2 种价态的钴物种,其中 780.3 eV 和 786.1 eV(卫星峰)对应于 Co^{3+} 的电子结合能,而 782.2 eV 和 789.7 eV(卫星峰)对应于 Co^{2+} 的电子结合能 [12]。从表 1 给出了 XPS 数据也可以发现,3 个样品中表面 Co^{3+} 含量均比 Co^{2+} 多,这说明前体焙烧后有大量的 Co^{2+} 氧化为 Co^{3+} ,因而生成尖晶石型的(复合)氧化物相,这与 XRD 的结果是一致的。此外,从表 1 也可以看出 Co/Al 比等于 2/1 时 Co^{2+} 的相对含量比其它样品略高,这有利于 Co^{2+} 与 Al^{3+} 发生相互作用生成更多 CoAl_2O_4 或 $\text{Co}^{2+}(\text{Co}^{3+}, \text{Al})_2\text{O}_4$ 形式的尖晶石相,通过惰性铝离子的阻隔使钴的分散更为均匀。

表 1 CoAl-LDHs 焙烧样品中 $\text{Co}2p_{3/2}$ 的 XPS 结果

Table 1 XPS characteristics of $\text{Co}2p_{3/2}$ region for the calcined CoAl-LDHs

$n_{\text{Co}}/n_{\text{Al}}$	Binding energy / eV				Peak intensities ratios	
	Co^{3+}	Co^{2+}	Co^{3+} satellite	Co^{2+} satellite	$\text{Co}^{2+} / \%^b$	$\text{Co}^{3+} / \%^c$
1:1	780.46(2.7 ^a)	782.32(3.4)	786.19(4.0)	789.61(3.6)	35.7	64.3
2:1	780.18(2.4)	782.11(3.3)	786.11(4.1)	789.71(3.2)	44.0	56.0
3:1	780.38 (2.5)	782.05(3.2)	786.05(4.4)	789.78(3.7)	40.1	59.9

^a Number in parentheses refers to FWHM in eV.

^b Intensity of the Co^{2+} peaks (main peak and sat.) in % of the total $\text{Co}2p_{3/2}$ area.

^c Intensity of the Co^{3+} peaks (main peak and sat.) in % of the total $\text{Co}2p_{3/2}$ area.

另外,我们也通过 TPR 考察了 CoAl-LDHs 焙烧产物活性组分钴的还原性能。从图 4 可以看出,当 $n_{\text{Co}}/n_{\text{Al}}=1/1$ 时,在 350~780 °C 温度区间出现了一个大

的钴物种的还原过程,实际上它是由相互重叠的两个还原峰组成,峰温分别约在 430 和 541 °C,归属于从 Co^{3+} 还原到 Co^{2+} 和 Co^{2+} 还原到 Co^0 的 2 个还原过

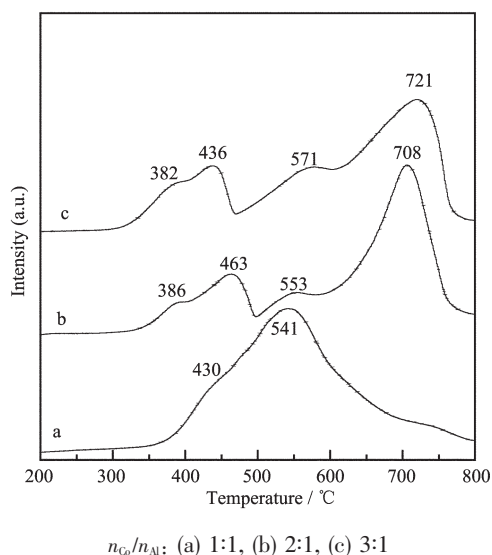


图4 CoAl-LDHs 焙烧产物的 TPR 曲线
Fig.4 TPR curves for calcined CoAl-LDHs

程, 该焙烧产物中钴氧化物主要是以 Co_3O_4 的形式存在^[13]。随着 $n_{\text{Co}}/n_{\text{Al}}$ 比增加到 2/1 (或 3/1), 分别在 300~500 °C 低温 (或 300~470 °C) 和 500~800 °C (或 470~800 °C) 高温区间出现了相互独立的两个还原过程。低温区间对应的也是 Co_3O_4 中 Co^{3+} 还原到 Co^{2+} 再进行 Co^{2+} 还原到 Co^0 的还原过程, 从图中可以明显看到此过程存在 2 个相互重叠的还原峰, 它们的还原峰温比 $n_{\text{Co}}/n_{\text{Al}}$ 为 1/1 的样品的低, 这可能与 3 个样品中 Co_3O_4 相存在的化学环境不同有关。高温区间对应的是焙烧产物中难被还原的以 CoAl_2O_4 或 $\text{Co}^{2+}(\text{Co}^{3+}, \text{Al})_2\text{O}_4$ 复合态钴氧化物形式存在的 Co^{3+} 还原到 Co^{2+} 再进行 Co^{2+} 还原到 Co^0 的过程, 此过程同样也存在 2 个相互重叠的还原峰。另外, 根据 TPR 曲线中复合态钴氧化物与 Co_3O_4 还原峰的耗氢峰面积比 $n_{\text{Co}}/n_{\text{Al}}$ 比为 2/1 时复合态钴氧化物的相对含量最多, 这一结果与 XPS 是一致的。以上结果说明样品

在 200~500 °C 进行还原, 以 Co_3O_4 形式存在的钴离子能够还原为零价的金属钴, 尤其对于 $n_{\text{Co}}/n_{\text{Al}}$ 比为 2/1 的样品, 较多复合态氧化物的存在可以在中温区间更容易还原得到分散均匀的纳米金属钴颗粒。

2.3 CNTs 的结构和形貌分析

图 5 为 CoAl-LDHs 焙烧样品上生长 CNTs 后的 XRD 图, 从图中可以看出, 除了弱的尖晶石型氧化物相特征衍射峰外, 在 2θ 为 44.3° 和 51.4° 附近也出现了较强的金属单质 $\alpha\text{-Co}$ 和 $\beta\text{-Co}$ 特征衍射峰^[14]。同时也可以看出, 每个样品在 2θ 为 26.2° 附近均出现了一个强且对称的特征衍射峰, 对应于石墨碳 (002) 的晶面间距 ($d=0.349$ nm, PDF No. 75-1621), 证明产物中存在较好的石墨化结构碳。

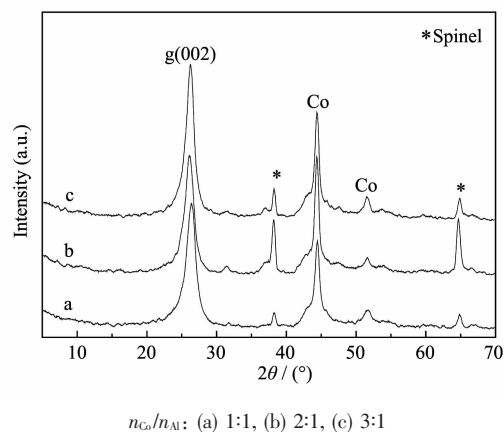


图5 CoAl-LDHs 焙烧产物催化生长 CNTs 的 XRD 图
Fig.5 XRD patterns of grown CNTs over calcined CoAl-LDHs

图 6 为不同 $n_{\text{Co}}/n_{\text{Al}}$ 比的 CoAl-LDHs 焙烧产物上生长得到的 CNTs 的 TEM 照片。从图中可以观察到 3 种样品均生长出了大量中空的 CNTs, 并且管壁呈现为多层, CNTs 的部分管顶端包裹着球形的黑色金属催化剂颗粒, 符合 CNTs 的顶端生长机理^[15]。此

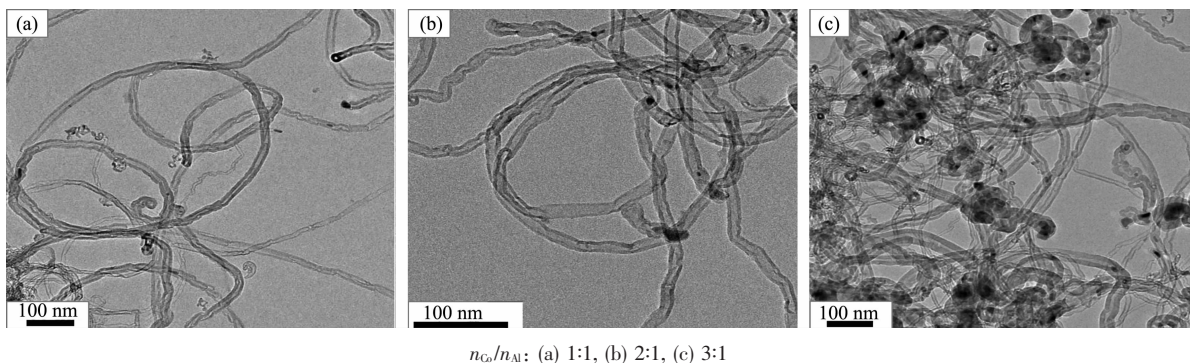


图6 不同 CoAl-LDHs 焙烧产物催化生长的 CNTs 的 TEM 图
Fig.6 TEM images of the grown CNTs over the calcined CoAl-LDHs

外,我们通过对生长的 CNTs 管径分析发现:随着 $n_{\text{Co}}/n_{\text{Al}}$ 比从 1/1 增大到 3/1, CNTs 的内径变化较小,而外径变化较大(外径大致分别在 13~18, 13~16 和 12~20 nm 范围)。从 TEM 中可以看出,当 $n_{\text{Co}}/n_{\text{Al}}$ 为 1/1 时,管径分布窄,但还存在有少量非管状结构,根据 TPR 可知这可能是由于大量的活性钴还原后分散不均引起的;当 $n_{\text{Co}}/n_{\text{Al}}$ 为 2/1 时,管径分布非常均匀,很难发现非管状结构,这是由于作为催化剂的钴纳米粒子均匀分散的缘故,这与 XPS 和 TPR 分析得出:在 $n_{\text{Co}}/n_{\text{Al}}$ 比为 2/1 时,还原得到了更多分散均匀的纳米金属钴颗粒一致;当 $n_{\text{Co}}/n_{\text{Al}}$ 为 3/1 时,管径分布很宽,出现了被无定形碳包覆形成的大的催化剂颗粒,这是由于样品中绝对数量更多的 Co_3O_4 还原形成了较大 Co 纳米粒子造成的。

图 7 为 $n_{\text{Co}}/n_{\text{Al}}$ 为 2/1 的 LDH 焙烧产物催化生长的 CNTs 的 SEM-EDS 的谱图,可以看到生长过后产物中主要元素是碳,形成了大量 CNTs。而不同 $n_{\text{Co}}/n_{\text{Al}}$ 比的样品生成碳产物的产率结果表明,随着 $n_{\text{Co}}/n_{\text{Al}}$ 的增大产率逐渐减少,分别为 346%, 191% 和 187%。根据 TPR 的结果可知,对于 $n_{\text{Co}}/n_{\text{Al}}$ 为 1/1 样品,在 CNTs 生长的还原条件下大部分的活性钴物种可以被还原成金属纳米颗粒,因而具有较好的催化活性;随着 $n_{\text{Co}}/n_{\text{Al}}$ 比的增加,焙烧产物中那些大量存在于尖晶石型复合氧化物中活性 Co 物种在 CNTs 生长的还原温度下并没有被还原成金属颗粒,从而降低了催化活性。

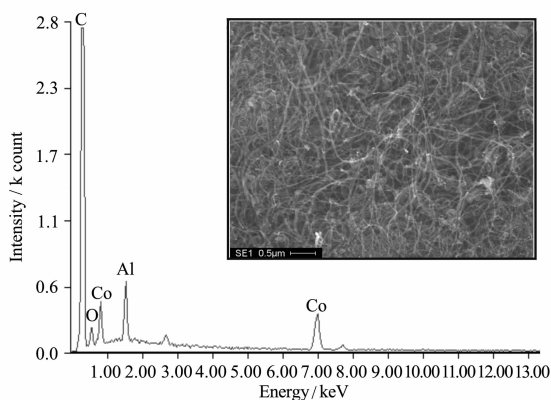
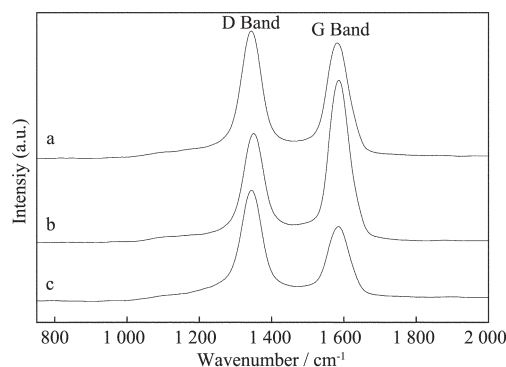


图 7 $n_{\text{Co}}/n_{\text{Al}}$ 为 2:1 的 CoAl-LDH 焙烧产物催化生长的 CNTs 的 EDS 谱图

Fig.7 EDS spectrum of grown CNTs over calcined CoAl-LDH with $n_{\text{Co}}/n_{\text{Al}}$ molar ratio of 2:1

此外,我们还对生长的 CNTs 进行了 Raman 分析以确定其晶形结构完整程度。从图 8 看到, 1344 cm^{-1} 和 1579 cm^{-1} 处出现了 2 个强峰,分别对



$n_{\text{Co}}/n_{\text{Al}}$: (a) 1:1, (b) 2:1, (c) 3:1

图 8 CoAl-LDHs 焙烧产物催化生长的 CNTs 的拉曼谱图

Fig.8 Raman shift of grown CNTs over calcined CoAl-LDHs

应为 CNTs 的 D 峰和 G 峰,其中 G 峰是由 CNTs 管壁上 sp^2 杂化的碳原子在二维方向上振动产生的,它的峰值大小可以用来说明 CNTs 的石墨化结晶程度,而 D 峰是由于无序碳原子的出现而产生的;D 峰和 G 峰的比值($I_{\text{D}}/I_{\text{G}}$) 越小, CNTs 的缺陷越少, CNTs 晶形结构也越完整^[6]。可以看出随着 $n_{\text{Co}}/n_{\text{Al}}$ 比的升高,得到的 CNTs 的 $I_{\text{D}}/I_{\text{G}}$ 比值分别为 1.04、0.79 和 1.34,说明 $n_{\text{Co}}/n_{\text{Al}}$ 为 2/1 时催化生长的 CNTs 石墨化程度最高。

3 结 论

采用成核晶化隔离法将 Co^{2+} 引入 LDHs 合成得到了不同 $n_{\text{Co}}/n_{\text{Al}}$ 比的 CoAl-LDHs; 通过 CoAl-LDHs 焙烧后还原得到的纳米活性 Co 颗粒可以成功催化生成多壁 CNTs; CoAl-LDHs 前体中金属 Co 含量决定着焙烧产物的结构和组成,通过改变 CoAl-LDHs 前体的组成可以进一步调控 CNTs 的生长; $n_{\text{Co}}/n_{\text{Al}}$ 比为 2/1 时可以得到管径最均匀和石墨化程度最高的 CNTs,这与形成的纳米活性 Co 颗粒的均匀分散有关。

致谢:感谢中国科学院生物物理所生物电镜中心提供的测试服务,感谢孙飞老师在电镜测试中给予帮助。

参考文献:

- [1] Iijima S. *Nature*, **1991**, *56*:354~356
- [2] Treacy M M J, Ebbesen T W, Gibson J M. *Nature*, **1996**, *381*: 678~680
- [3] Wong E W, Sheehan P E, Lieber C M. *Science*, **1997**, *277*:

- 1971~1975
- [4] Dupuis A C. *Progress in Materials Science*, **2005**,**50**:929~961
- [5] Evans D G, Slade R C T. *Structure & Bonding*, **2006**,**119**:1~87
- [6] Li F, Duan X. *Structure & Bonding*, **2006**,**119**:193~223
- [7] Li F, Liu J J, Evans D G, et al. *Chem. Mater.*, **2004**,**16**: 1597~1602
- [8] Zou L, Li F, Xiang X, et al. *Chem. Mater.*, **2006**,**18**:5852~5859
- [9] Zhao Y, Li F, Zhang R, et al. *Chem. Mater.*, **2002**,**14**:4286~4291
- [10] Busetto C, Del Piero G, Mamara G, et al. *J. Catal.*, **1984**,**85**: 260~266
- [11] Pérez Ramirez J, Mul G, Kapteijn F, et al. *J. Mater. Chem.*, **2001**,**11**:821~830
- [12] Martin K J, Pinavaia T J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**,**108**: 541~542
- [13] Hilmen A M, Schanke D, Holmen A. *Catal. Lett.*, **1996**,**38**: 143~149
- [14] Khassin A A, Anufrienko V F, Ikorskii V N, et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2002**,**4**:4236~4243
- [15] Terrones M, Grobert N, Olivares J, et al. *Nature*, **1997**,**388**: 52~55
- [16] Saito R, Dresselhaus G, Dresselhaus M S. *Physical Properties of Carbon Nanotubes*. London: Imperial College Press, **1998**. 183