

活性炭上化学气相沉积法生长纳米碳纤维

谷建宇^{1,2} 李开喜^{*,1} 刘 越^{1,2}

(¹ 中国科学院山西煤碳化学研究所, 太原 030021)

(² 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要: 利用流化床技术, 以天然气为碳源, 负载于活性炭上的纳米镍粒子为催化剂, 在 750 °C 下采用化学气相沉积法制备了气相生长纳米碳纤维(VGCNFs)/活性炭(AC)复合物。通过对样品进行 XRD、激光拉曼光谱、扫描电镜和氮吸附检测, 发现 VGCNFs 生长在活性炭的各个侧面上, 以顶部生长模式为主, 纤维的直径在 40~120 nm 之间, 由于粗糙的纤维表面和石墨片层的翘曲而缺陷较多。VGCNFs/AC 复合物与原料活性炭相比, BET 比表面积从 2367 m²·g⁻¹ 降到了 1474 m²·g⁻¹。实验结果表明, 以溶胶凝胶法负载催化剂, 利用化学气相沉积法在流化床上可以制备具有大比表面积和高性能的 VGCNFs/AC 复合物。

关键词: 化学气相沉积; 活性炭; 纳米碳纤维; 溶胶凝胶法

中图分类号: O614.81[†]; TQ342; TB383

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2009)08-1342-07

Growth of Carbon Nanofibers on Activated Carbon by Thermal CVD Method

GU Jian-Yu^{1,2} LI Kai-Xi^{*,1} LIU Yue^{1,2}

(¹Institute of Coal Chemistry Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001)

(²Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049)

Abstract: Vapor-grown carbon nanofibers(VGCNFs) with a diameter between 40 and 120 nm were synthesised at 1023K by thermal chemical vapor deposition (CVD) method, using nature gas as carbon resources, and nickle nanoparticle supported on activated carbon(AC) as catalyst. The morphology and structure of the samples grown were characterized by Raman and X-ray diffraction technology(XRD), nitrogen adsorption isotherms, TEM and SEM analysis. It was found that VGCNF, which had many defect because of the rough surface and the contorted graphite layers in fiber, could grow on the every side of AC. Comparing with the raw material AC's BET surface area of 2367 m²·g⁻¹, the BET surface area of CNFs/AC fell to 1474 m²·g⁻¹. The results indicated that CNFs/AC composite with high BET surface area could be produced in a fluidized bed reactor through loading the catalyst on AC by sol-gel method.

Key word: chemical vapor deposition; vapor grown carbon nanofibers; activated carbon; sol-gel method

0 引 言

纳米碳纤维(CNFs)从被发现以来, 由于其具有高强度、高模量、高结晶取向度、高导电和导热性能^[1], 而受到了广大研究者的关注。CNFs 的制备方法

有电弧法、激光法、火焰法和催化化学气相沉积法(CVD)等, 其中 CVD 法因为操作简单、产物纯度高, 易于量产而受到重视。CVD 法以纳米尺度的铁、钴、镍及其合金为催化剂, 碳氢化合物或一氧化碳为碳源, 在 400~1100 °C 范围内进行沉积反应, 生成气相

收稿日期: 2009-04-20。收修改稿日期: 2009-05-28。

太原市大学生创新创业专项(No.08122098)。

*通讯联系人。E-mail: likx99@yahoo.com, Tel: 0351-4250292

第一作者: 谷建宇, 男, 38 岁, 在读博士; 研究方向: 碳纳米纤维/碳纳米管及碳质功能材料的制备和应用。

生长纳米碳纤维(VGCNFs)^[2]。

CVD 法分为流动法和基体法两种。流动法便于大量生长 VGCNFs^[3],但对纤维直径和形貌无法控制^[4];基体法则可以通过调节沉积工艺和催化剂的成份、粒径等手段,方便地对纤维直径、结构和形貌进行控制^[5]。许多材料已作为基体用于 CNTs 或 VGCNFs 生长的研究,如:SiO₂^[6]、Al₂O₃^[7]、MgO、玻璃^[8]、金属^[9]、碳材料^[9-12]等。在碳材料的表面生长 VGCNFs 或 CNTs,可以减少后处理步骤,直接应用于许多场合,如 VGCNFs/碳纤维用于增强材料^[10],VGCNFs/碳布用于场发射^[11],VGCNFs/活性炭用于重金属回收^[12]和燃料电池研究^[13],是基体法的一个重要发展方向。基体法中所用制备技术多为固定床,投料量少,不适于量产,但可以对 VGCNFs 或 CNTs 的形貌进行较精确的控制。流动床技术用于在基体上制备 VGCNFs 或 VGCNTs 时,可以提高传热和传质效率,减少了对碳源气的浪费^[14-16],但相关的报导较少。

活性炭具有低廉的价格、高的比表面积和优良的物理化学稳定性,是一种优良的功能材料,但导电、导热性较差。因此许多研究者将活性炭与 VGCNFs 或 CNTs 相结合,希望获得同时具有高的比表面积和良好导热、导电性的 C/C 复合物^[12,17,18,20]。一种简单的处理方法是 CNFs 或 CNTs 与活性炭进行机械混合^[17,18]。但是,由于纳米材料的自聚集特性,不易分散均匀,必须对混合物进行球磨,这会大大损伤纳米纤维,影响材料性能。利用基体法在活性炭上直接生长 CNFs 或 CNTs 是一种有潜力的方法,这样不仅可以结合 AC 和 CNFs 的优点,而且使 CNFs 或 CNTs 固定在活性炭基体上,降低了纤维与活性炭的接触电阻,避免了飞散的 CNFs 和 CNTs 对健康的危害^[19]。在以活性炭为基体生长 CNFs 或 CNTs 的报导中,目前所使用的活性炭比表面积均较小,最大只有 1 500 m²·g⁻¹ 左右,再加上制备过程中采用浸渍法负载催化剂前驱体,使催化剂大量进入到活性炭的孔隙内部,当生长 VGCNFs 时,由于 CNFs 在活性炭内部生长和活性炭对碳源气的吸附并产生大量无定型碳而堵孔严重,导致样品比表面积损失高达 70%~90%,大大降低了复合材料的综合性能^[12,20]。

溶胶凝胶法是一种高效的纳米颗粒制备方法,广泛用于纳米金属氧化物催化剂的制备,其中 Co/SiO₂ 已用于生长 CNFs 和 CNTs。用溶胶凝胶法还可以实现纳米催化剂在活性炭上的高效负载而基本不发生堵孔^[21],但这一方法多用于二氧化钛光催化领

域,还没有发现用于催化生长 CNFs 和 CNTs 的报导。

针对上述问题,本文首次以高比表面积的活性炭为基体,并创新地采用溶胶凝胶法在活性炭表面负载颗粒相对较大的金属纳米催化剂来防止堵孔,利用化学气相沉积法在流化床上生长了 VGCNFs,最终获得了具有高比表面积的 CNFs/AC 复合材料。

1 实验部分

1.1 原料

实验中所用的活性炭为实验室自制的石油焦基活性炭。过筛后保留 74~177 μm(80~200 目)的粉末(BET 值 2 367 m²·g⁻¹)。五水硝酸镍(分析纯,北京化工厂);乙二醇(分析纯,北京化工厂);聚乙烯醇(分析纯,山西三维);三乙醇胺(分析纯,天津福晨化工有限公司)。氮气(纯度 99.9%),氢气(99.999%),瓶装天然气均为北京成功天宇气体有限公司供应。

1.2 催化剂在活性炭上的负载

用 10 mL 去离子水溶解 1.8 g 五水硝酸镍,然后在 70 ℃恒温水浴中搅拌并缓慢加入 0.7 g 聚乙烯醇,直到充分溶解,加 1~2 滴 10% 稀盐酸防止水解过快产生沉淀。然后加入 25 g 的乙二醇和 10 g 的三乙醇胺,并搅拌均匀,必要时加无水乙醇以调节溶液的粘度小于 15 Pa·s,制成均质透明的溶胶液体。在溶胶中加入 10 g 活性炭,超声处理 20 min,静置 24 h,然后在 110 ℃下烘干。物料放入高温炉内的瓷坩埚中,在 100 mL·min⁻¹ 的氮气流下加热到 400 ℃保持 2 h,然后升温到 500 ℃并通入氢气 2 h,得到负载于活性炭上的催化剂。

1.3 CNFs 的生长

化学气相沉积过程在常压下进行,将 5 g 新制的负载了催化剂的活性炭放入内径 2.5 cm 的立式石英管电炉中部的不锈钢网上,催化剂层上 5 cm 处放置另一层不锈钢网,防止反应过程中气体将 Ni/AC 带出反应器。反应过程中气体从电炉下部进入反应器,使样品呈流化状态,热电偶与下层钢网接触以测定和控制反应温度。反应器先在氮气保护下以 10 ℃·min⁻¹ 的速度从室温升至 600 ℃,然后以 300 mL·min⁻¹ 通入氢气直到 750 ℃,再以 1/2 的比例和 800 mL·min⁻¹ 的流量通入氢气与天然气的混合气。反应 1.5 h 后,气体切换为氮气,停止加热,自然冷却。

1.4 结构表征

对溶胶过程中的胶体粒度分析由超细粒度分析仪(COULTER N4PLUS)完成。CNFs 的直径与表面形貌和催化剂的形貌用扫描电镜(SEM)进行观察(JSM-6360LV, 加速电压 10 kV)。实验中制备的碳纳米纤维的微观结构利用高分辨透射电镜(JOEL JSM2010, Japan)进行分析。样品和原料活性炭的比表面积与孔容由物理吸附仪在 77 K 进行氮吸附来测定(Tristar 3000, 美国迈克公司), 比表面积利用 BET 公式计算, 孔容由 t -plot 法计算, 孔分布根据脱附数据由 BJH 法计算。样品与原料的电导率用 GM-II 型多功能电导测试仪测定, (粉料放入 $\Phi 16$ mm 空柱体, 加压达到 (786 ± 2) N)。样品的石墨化程度用 Raman 光谱(JY-HR800, 法国)和 XRD(D8ADVANCE, BRUKER Cu $K\alpha$ 源, 步速 0.02° 单步时间 4 s)来表征。

表 1 原料、催化剂及样品的物理数据

Table 1 Physical property of raw material AC, Ni/AC, and CNFs/AC

SAMPLE	BET Surface Area / ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Total Pore Volume / ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Average Pore Diameter / nm	Powder Specific Resistance / ($\mu\Omega \cdot \text{m}^{-1}$)
Raw AC	2367	1.325 7	2.24	4 298
Ni/AC	1869	1.042 2	2.25	
CNFs/AC	1474	0.833 7	2.36	1 970

2.1 制备工艺对比表面积的影响分析

Chen 等^[12]在制备 CNFs/AC 的报导中, 使用的活性炭 BET 比表面积在 $1490 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 但在生长 CNFs 后, 复合材料的 BET 比表面积只剩下 $305 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 损失了 80%。其原因一方面是在 CVD 过程中, 部分碳源气被吸附到活性炭的孔隙中生成热解碳堵孔; 另一方面是使用浸渍法负载催化剂使大量金属离子留在了活性炭的中孔和微孔中, CVD 过程中 CNFs 直接在孔内生长, 发生堵孔所致。由图 1 中样品的 BET 分析数据可以看出, 本文在使用高比表面积活性炭($2367 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)的情况下, CVD 反应 90 min 后所制备的 CNFs/AC 仍保留了较大的比表面积($1474 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), 与文献相比有了明显的提高。从图 1 的孔结构分析可以发现, 负载催化剂后, Ni/AC 的 2~4 nm 的孔容与原料活性炭相比减少较多, 可能是催化剂制备过程中有部分有机物进入活性炭内部, 在热处理时分解不完全, 碳化堵孔。当活性炭上生长纤维后, 复合材料在 20~80 nm 孔径范围内的孔容比原料有了明显增加, 说明负载在活性炭外表面的催化剂催化了 CNFs 的生长, 因此对复合材料的中大孔孔容

2 结果与讨论

制备高性能 CNFs/AC 复合物的就是要在活性炭颗粒间形成由 CNFs 组成的网络以提高导电、导热性能, 同时尽可能减少制备过程中活性炭的比表面积损失, 其中催化剂的制备和在活性炭上的负载是关键技术。由于活性炭是粉末状固体, 具有复杂的三维表面和丰富的孔结构, 必须进行液体浸润才能保证催化剂在基体上的全面负载。常用的催化剂负载方法, 如金属高温溅射、金属蒸汽沉积等只适用于二维表面。传统的溶液浸渍法则会将大量金属离子留在孔隙中, 在生长 CNFs 的过程中, 由于堵孔而损失掉活性炭的大部分比表面积, 降低材料性能^[12,20]。我们采用溶胶凝胶法是为了在活性炭上实现催化剂的均匀负载, 同时减少基体比表面积损失^[21]。

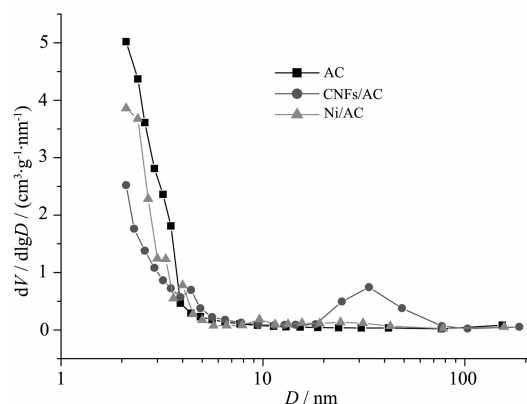


图 1 AC, Ni/AC 和 CNFs/AC 的孔结构分析

Fig.1 Pore diameter distribution of AC, Ni/AC, and CNFs/AC composite

有贡献。而 4 nm 以下的孔容下降近 50%, 主要缘于被活性炭吸附的碳源气热解生成无定型碳堵孔, 这是复合材料比表面积下降的根本原因。我们所得到的孔分布结果与 Chen^[7]等所得的结果规律不同。可能是因为所用的活性炭的孔集中在 5 nm 以下, 且 CNFs 的生长主要发生在活性炭外侧。

以上实验结果可以归纳为 3 条原因。首先是由

于使用了天然气为碳源。天然气的主要成份是甲烷,相比于乙炔、乙烯、丙烯等不饱和碳氢化合物,甲烷更加稳定,不易发生热解而产生无定型碳,提高了CVD过程中的反应选择性。其次是因为通过对催化剂负载的控制最大可能地减少了堵孔。利用溶胶凝胶法负载催化剂时,金属盐主要以胶束的形式存在,其粒径集中在20 nm左右,远大于活性炭的平均孔径(<3 nm),催化剂不能进入活性炭微孔内^[21]。在气相沉积过程中,气体首先与位于活性炭的外表面和大孔中的催化剂接触并发生反应,大部分被直接消耗掉,使其不易进入活性炭的微孔。这客观上对碳源气在微孔内的吸附和分解起到了抑制作用。第三,从工艺技术上,传统的CVD基体法制备CNTs或CNFs的报导中设备多使用固定床,催化剂铺在陶瓷舟底,一次投料量只有50~100 mg,由于遮蔽效应,气相沉积过程主要发生在物料的上表面,不仅不适于大规模生产,也不适于在复杂三维基体表面上生长CNFs。Mandeville等^[14]报道了流化床工艺生产碳纳米纤维的可能性。Pérez等^[15]在流化床中用铁制备出较纯的直径在8~25 nm多壁管。本文中应用流化床进行CNFs制备,使催化剂一直处于流化状态,混合气体与基体原料的各个侧面能够始终保持接触。这样既可以保证在基体的各个侧面上的生长速度基本一致,使CNFs在活性炭各个侧面上分散生长得更加均匀,也能减少无定型碳的生成,这一点也从图2中样品的SEM照片中得到了证实。纯CNFs的

BET比表面积在40~300 m²·g⁻¹之间^[22],实验所得复合材料的BET比表面积要比单纯的AC和CNFs二者混合物的比表面积低,说明仍有部分天然气进入活性炭内部后未与催化剂反应,而是直接附着在活性炭的孔内并碳化生成了无定型碳而造成堵孔。

2.2 催化剂和CNFs/AC的形貌分析

图2所示为催化剂和AC/CNFs的SEM照片,从图上可以看出,溶胶凝胶法制备的催化剂前驱体/活性炭复合物,经热分解处理和高温氢气还原后,催化剂在基体上附着较好,粒径分布分散,部分小颗粒形状近似球形。经过1.5 h的CVD反应后,纤维在活性炭表面分布的仍较稀疏,但在活性炭的各个侧面和大的裂隙中都可以看到有CNFs生成(图2~b, c)。纤维的直径在30~120 nm之间,主要集中在80 nm左右,且长度在1 μm到几十微米不等。在外形上,以扭曲生长的CNFs居多,偶尔有一些是笔直生长的。催化剂多数在纤维的顶部,属于顶部生长模式。从照片上可以发现有部分催化剂没发生反应,附着在AC表面。这可能是碳源气流量较小,不能满足所有催化剂同时催化生长所需,Tzeng^[23]也报导了相似的现象。从图2~d中的催化剂和纳米纤维直径分布统计图可以看出,二者分布规律基本一致,说明纤维直径是由催化剂的粒径决定的。CNFs的形貌同时受到催化剂和实验条件影响,催化剂粒度影响纤维的生长速度,较小的催化剂生长速度快,CNFs的直径细,在同样反应时间内所生成纤维的长度就更长^[5]。

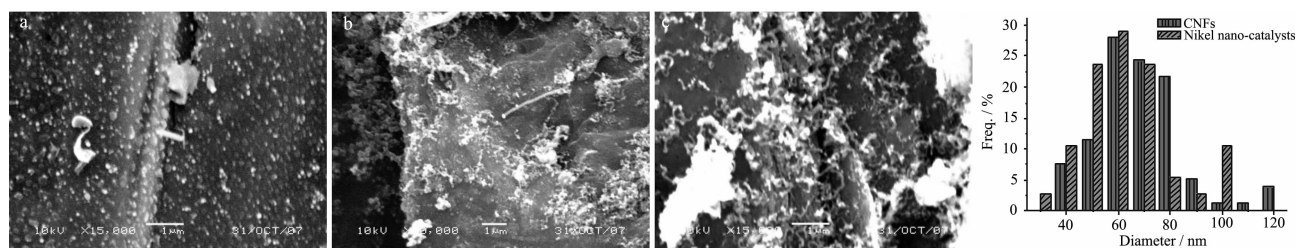


图2 催化剂和CNFs/AC的扫描电镜照片及金属纳米粒子与CNFs的直径分布

Fig.2 SEM images of catalyst (a), CNFs/AC(b and c), and the diameter distribution of the nickel nano-particles and CNFs

图3所示为从CNFs/AC上剥离的CNFs的高分辨透射电镜照片。从图中可以看出,CVD反应后,产生了直棒状和扭曲状两种实心纳米纤维,所有的纤维均是顶部生长模式,与SEM观察的结果一致。直棒状的CNFs的石墨片层呈规整排列,其法线方向与纤维轴向一致,由于石墨片层的长度不一致,致使纤维的表面粗糙不平(图3-b)。相似结构的CNFs已有报导^[24],但其使用的生长体系是Fe/Al₂O₃和CO/

H₂。扭曲状纳米纤维的微观结构更加复杂,其中的石墨片层呈不连续分布,中间夹杂着无明显晶相的结构碳(图3-d)。因此扭曲状纳米纤维和粗糙的纤维表面是CNFs缺陷的来源。扭曲的纤维形状说明纤维具有较多的缺陷,这也与拉曼光谱和XRD分析的结果相一致。从以上分析可知,纤维微观结构不仅是由催化剂的结构决定,也与流化床中催化剂表面的碳源浓度呈脉冲式波动有关,这种波动造成纤维生长

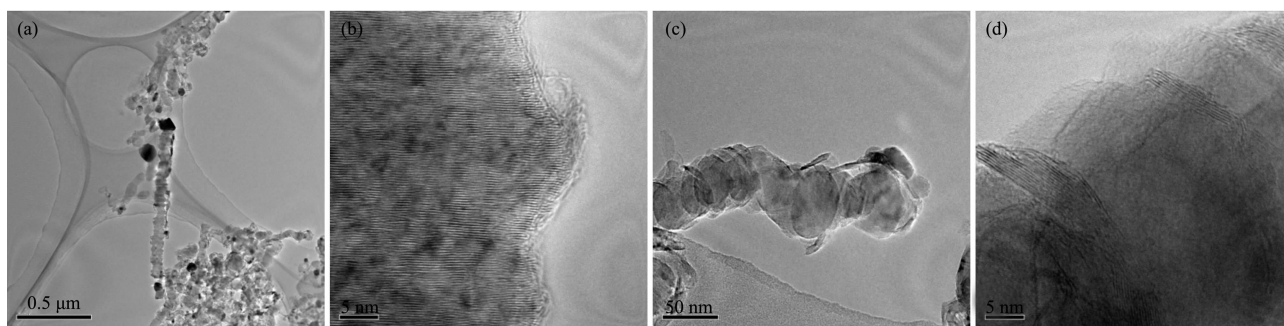


图 3 活性炭上碳纳米纤维的透射电镜照片,其中 a 为全貌图,b 为直纤维的 HRTEM 照片, c 为扭曲状纤维照片, d 为扭曲状纤维 HRTEM 照片

Fig.3 TEM images of CNFs(a and c) and the HRTEM images of CNFs(b and d)

速度也是脉冲式的^[2]。碳源气浓度的波动和基体活性炭的运动,造成了纤维的扭曲生长。

2.3 CNFs/AC 的光谱分析

标准碳材料样品的拉曼光谱主要有 D 峰和 G 峰 2 个强的衍射峰,其中 D-band 属缺陷诱生的类石墨基频模散射峰^[25],G-band 是石墨结构的特征峰,两个峰的强度之比可以表征 CNTs 或 CNFs 表层的石墨化程度,当两峰强度比($R=I_D/I_G$)越小时,说明碳管表层的石墨化程度越高。图 4 所示为 CNFs/AC 样品与原料的拉曼光谱,从中可以发现,样品的 D 峰与 G 峰的衍射强度都比原料有大幅度增加,峰形变得更尖锐,说明反应过程中生成了大量的 CNFs。CNFs/AC 样品的 D 峰出现在 1324 cm^{-1} ,比报导的数据 1360 cm^{-1} 相差了近 36 cm^{-1} ,G 峰位于 1574 cm^{-1} ,与报导数据接近。经计算,样品的 $I_D/I_G=1.14$,与纯 CNFs 的测定值相比要大 26 cm^{-1} ,也说明样品中 CNFs 的比例较小,纤维缺陷多。通过 I_D/I_G 值,还可以计算得到微晶宽度 $La(La(\text{nm})=4.4[I_D/I_G])$ ^[27],CNFs/AC 样品的微晶宽度为 5 nm 。 $1150\sim 1200\text{ cm}^{-1}$ 左右

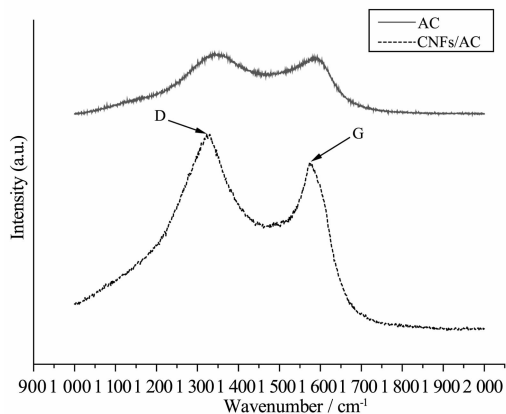


图 4 原料活性炭(AC)和 CNFs/AC 的拉曼光谱

Fig.4 Raman spectrum of AC and CNFs/AC

的弱峰是由 $\text{C}=\text{O}$ 类官能团形成的,而 $1400\sim 1500\text{ cm}^{-1}$ 的谱线是由无定形碳形成的。原料 AC 与样品在这 2 个区域峰形和强度均一致,说明该两处峰主要是由原料中的结构引起的。

用 X 射线衍射(XRD)能够表征 CNFs 的石墨化程度并获得石墨晶体的信息。从图 5 中可以看到,原料 AC 的谱线只是在 2θ 值分别为 29.46° 、 43.58° 和 44.68° 的 3 处有非常弱的石墨晶体衍射峰,说明基本是由无定型碳和微晶构成的。而 CNFs/AC 的谱线上则有非常强的石墨特征衍射峰,样品的 C(002)峰出现在 26.5° ,而 C(111)与 Ni(111)在 44.5° 附近,并基本重合,Ni(200)和 Ni(220)的强度极弱,分别出现在 52° 和 76° 附近。C(002)峰是石墨结构的特征峰,与纯碳纳米管的出峰位置相近^[9],峰形头部尖锐且强度很高,说明样品中生成了大量的 CNFs,峰的底部较宽,显示反应过程中生成了多种结构的碳,CNFs 的缺陷较多,这与拉曼光谱分析结果相一致。图中催化剂衍射峰 Ni(111)明显,说明有部份催化剂保持了金属晶体的结构,未参加 CVD 反应,这一点也从扫描电镜观察到的结果得到了证明。

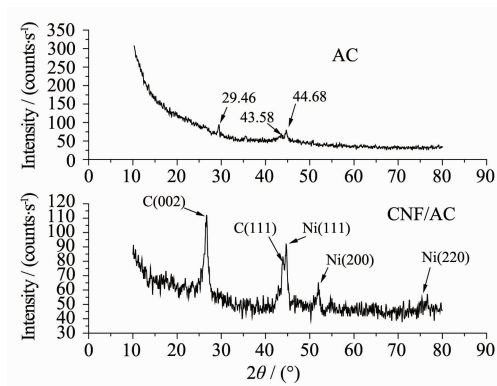


图 5 原料 AC 和 CNFs/AC 样品的 XRD 图

Fig.5 XRD patterns of CNFs/AC and raw material AC

2.4 在活性炭上生长 CNFs 的机理分析

大量的实验研究对气相生长碳纤维(VGCNFs)的组织结构、生长条件以及基本性能等都已经有了深刻的认识,对生长机理也进行了很多探讨。一般认为 VGCNFs 连续生长包括了化学吸附气体分解-碳溶入催化剂-碳的扩散迁移-碳的定向析出几个过程。其中碳在催化剂内部的迁移是控制步骤,决定了 VGCNFs 的生长速度^[2]。因此,催化剂粒度越小纤维直径越细且生长速度越快。VGCNFs 的生长过程中分为顶部生长模式和底部生长模式,催化剂颗粒分别位于纤维的顶部和根部与基体之间。当催化剂与基体结合作用较强时,以底部生长模式为主;当催化剂与基体作用不强时,以顶部生长模式为主。活性炭上 VGCNFs 的生长机理如图 6 所示,在 CVD 过程中,甲烷首先吸附到金属镍的表面并发生分解(2),分解产生的氢气释放而碳则熔入金属内部形成介稳态的碳镍化合物(3);当碳镍化合物在催化剂中积累到一定浓度后又开始不断分解成金属镍和石墨(4),石墨在催化剂表面定向析出,由于金属与活性炭基体间作用力弱,石墨不断在催化剂底部表面持续析出(5),推动着催化剂离开基体表面,即顶部生长模式。在流化床上,物料处在不断翻滚中,多数基

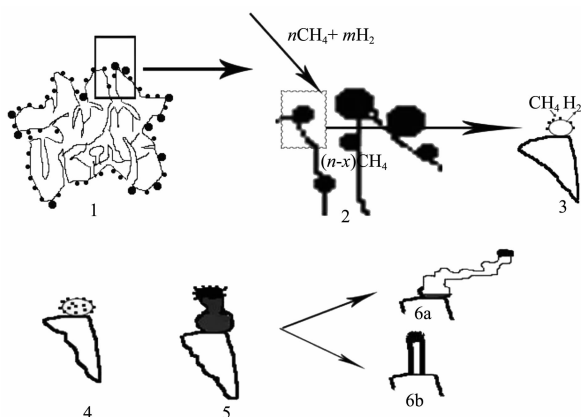


图 6 活性炭上负载金属镍催化甲烷生长纤维生长机理示意图

Fig.6 Mechanism for the nucleation and growth of carbon nanofibers: Catalyst reduce the methane absorption on AC (1 and 2), methane deposited on nickle catalyst (3) and then carbon separate out from the catalyst (4), the nucleation of carbon nanofibers and catalyst was pushed off the supports (5), pulse growth lead to a contorted fiber (6a) and continuous smooth growth lead to a straight fiber (6b)

体的特定表面在不同的时间里接触的碳源气浓度是不稳定的,因此纤维呈现为脉冲式生长,在催化剂两侧析出碳的速度不同时,纤维就会以扭曲状态生长,形成扭曲纤维(6a)。当碳源气流量稳定,纤维生长速度也稳定时,形成平直的纤维(6b)。

对于活性炭上生长 VGCNFs 而言,除了上述过程外,还存在一个重要的竞争反应烃类的直接热解。碳源气进入反应区域后,不仅会在催化剂上吸附,也会在基体和已生成的 CNFs 表面吸附并分解。尤其是活性炭作为基体时,其丰富的比表面对碳源气有很强的吸附作用,活性炭的微孔在不断吸附和分解碳源气的过程中会因积累大量无定型碳而堵塞,使复合材料的比表面积下降。当催化剂粒度过大或者碳源气的流量超过催化剂上的 CVD 反应速度时,热解碳会覆盖催化剂表面,使图 6 所示 CVD 过程停止,催化剂失活。

3 结 论

利用溶胶过程在活性炭上负载了 Ni 纳米催化剂,通过热 CVD 法,以天然气为碳源、氢气为载气,750 °C 下在流化床上制备了 VGCNFs/AC,其中纤维的直径在 30~120 nm 之间,VGCNFs/AC 的比表面积达到了 1474 m²·g⁻¹。

实验结果表明,流化床法可以实现在基体的各个表面同时生长 CNFs,溶胶凝胶法使催化剂附着过程主要发生在活性炭的外表面,抑制了碳源气进一步向活性炭孔隙内部的扩散,降低了碳源在基体表面上吸附、分解的速度。

参考文献:

- [1] Thostenson E T, Ren Z F, Chou T W. *Comp. Sci. Techn.*, **2001**,**61**:1899~1912
- [2] De Jong K P, Geus J W. *Cat. Rev. -Sci. Eng.*, **2000**,**42**:481~510
- [3] PENG Feng(彭 峰), JIANG Jing-Wen(姜靖雯), HUANG Bi-Chun(黄碧纯), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2003**,**19**(11):1160~1162
- [4] Park C, Baker R T K. *J. Catal.*, **1998**,**179**(2):361~374
- [5] Park C, Keane M A. *Langmuir*, **2001**,**17**(26):8386~8396
- [6] SONG Li-Jun(宋利君), JIANG Qi(江 奇), ZHU Xiao-Tong(朱晓彤), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2006**,**22**(7):1130~1134
- [7] LÜ De-Yi (吕德义), XU Zhu-De (徐铸德), XU Li-Ping (徐丽萍), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*,

- 2002,18**(5):475~480
- [8] BAI Xiao-Dong (拜晓东), WANG Ye (王 野), WU Jian-Jun (吴建军), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2005,21**(3):304~308
- [9] YANG Yong (杨 勇), HU Zheng (胡 征), CHEN Yi (陈 懿). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2003,19**(7):771~773
- [10] Zhang M, Atkinson K R, Baughman R H. *Science*, **2004,306**(19):1358~1391
- [11] Boskovic B O, Golovko V B, Cantoro M. et al. *Carbon*, **2005,43**(13):2643~2648
- [12] Su D S, Chen X, Weinberg G, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005,44**:5488~92
- [13] Otsuka K, Ogihara H, Takenaka S. *Carbon*, **2003,41**:223~233
- [14] Mandeville W H, Truesdale L K, Tennent H, et al. *US* 5500200, **1996**.
- [15] Pérez-Cabero M, Rodríguez-Ramos I, Guerrero-Ruiz A. *J. Catal.*, **2003,215**:305~316
- [16] LIU Shao-Wen(刘少文), LI Yong-Dan(李永丹). *Petrochem. Techn. (Shiyou Huagong)*, **2004,33**(12):551~553
- [17] LIU Chen-guang(刘辰光), FANG Hai-tao(方海涛), WANG Da-wei(王大伟), et al. *New Carbon Mater. (Xinxing Tancailliao)*, **2005,20**(3):205~210
- [18] DAI Kai (代 凯), SHI Li-Yi (施利毅), FANG Jian-Hui (方建慧), et al. *J. Mater. Eng. (Cailiao Gongcheng)*, **2006**,(2): 15~19
- [19] Warheit D B. *Carbon*, **2006,44**:1064~1069
- [20] Chen X W, Timpe O, Hamidc S, et al. *Carbon*, **2008,47**: 340~343
- [21] LI You-Ji (李佑稷), LI Xiao-Dong (李效东), LI Jun-Wen (李君文), et al. *Mater. Sci. Techn. (Cailiao Kexue Yu Gongyi)*, **2005,13**(5):537~543
- [22] Poirier E, Chahine R, Bose T K, et al. *Intern. J. Hydrogen Energy*, **2001,26**:831~835
- [23] Tzeng S S, Hung K H, Ko T H, et al. *Carbon*, **2006,44**:859~865
- [24] Zhou J H, Sui Z J, Li P, et al. *Carbon*, **2006,44**:3255~3262
- [25] TAO Xin-Yong (陶新永), ZHANG Xiao-Bing (张孝彬), CHENG Ji-Pen (程继鹏), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2004,20**(5):563~566
- [26] Sungho L A, Tack-Rae K, Amod A, et al. *Synth. Metals*, **2007,157**:644~650
- [27] Park S H, Jo S M, Kim D Y, et al. *Synth. Metals*, **2005,150**:265~270
- [28] Keller N, Maksimova N I, Roddatis V V, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002,41**(11):1885~1888