

# 催化剂制备方法对碳纳米管质量和形态的影响研究

翟 刚 郭永红\* 吴楚瑜 贾小伟 孙亚萍 康志忠 孙保民

(华北电力大学, 电站设备状态监测与控制教育部重点实验室, 北京 102206)

**摘 要** 改变催化剂性质是提高碳纳米管质量的一个重要的途径。在火焰法制备碳纳米管实验中, 主要对比了溶胶-凝胶法和浸渍法 2 种催化剂制备方法。通过扫描电子显微镜、拉曼光谱仪和透射电子显微镜 3 种手段对合成的碳纳米管进行系统性表征。结果表明: 浸渍法制备的催化剂粘性更大, 更易于粘在探针或基板上, 有利于碳纳米管的大型化生产; 与溶胶-凝胶法相比, 用浸渍法催化剂合成的碳纳米管拉曼光谱中 D 峰与 G 峰的比值下降了 12.5%, 碳纳米管直径缩小了 18.1% 且碳管更平直, 石墨化程度更高。在催化剂制备工艺相近的条件下, 选择浸渍法可以改善碳纳米管的质量。

**关键词** 碳纳米管, 浸渍法, 溶胶-凝胶法, 催化剂

## Study on the influence of catalyst preparation on the quality and morphology of carbon nanotube

Zhai Gang Guo Yonghong Wu Chuyu Jia Xiaowei Sun Yaping  
Kang Zhizhong Sun Baomin

(Key Laboratory of Condition Monitoring and Control for Power Plant Equipment,  
North China Electric Power University, Beijing 102206)

**Abstract** In order to improve the quality of carbon nanotubes, it is an important way to change the nature of the catalyst, in the experiment of carbon nanotubes prepared by flame method, two methods for preparation of catalysts, sol-gel method and impregnation method, were compared. The resulting carbon nanotubes were systematically characterized in three ways: SEM, Raman and TEM. The results showed that the catalyst prepared by impregnation was more viscous and easier to dip onto the probe or substrate. It was beneficial to large-scale production of carbon tubes, in the Raman spectra of synthesized carbon tubes, the ratio of  $I_D/I_G$  was 12.5% lower than that of sol-gel method. TEM statistics showed that the diameter of carbon tubes decreased by 18.1%, and the carbon tubes were more flat and more graphitized. Therefore, the impregnation method can improve the quality of carbon nanotubes under almost the same catalyst preparation process.

**Key words** carbon nanotube, impregnation method, sol-gel method, catalyst

自 1991 年发现碳纳米管以来, 碳纳米管凭借优异的物理性能在电子、氢气存储、热传导<sup>[1]</sup>、特性材料等领域得到广泛应用, 具有相当大的商业发展潜力。

碳纳米管的制备方法很多, 其中催化裂解(CVD)法和火焰法<sup>[2-3]</sup>具有批量生产碳纳米管的特点。催化剂在碳纳米管制备中起着至关重要的作用, 其制备方法会影响碳纳米管质量。溶胶-凝胶法比较成熟且合成产物质量较好<sup>[4]</sup>, 浸渍法与溶胶-凝胶法制备催化剂的原理与步骤不同, 2 种方法制备的催化剂及合成的碳纳米管在形态、质量方面也有

差异。本研究对 2 种催化剂制备方法进行了对比, 旨在探究特定条件下合成碳纳米管的更好的催化剂制备方法。

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂的制备

#### 1.1.1 溶胶-凝胶法制备催化剂

溶胶-凝胶法制备的催化剂为  $\text{Fe}/\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , 其中 Fe 是起核心作用的催化剂, Mo 是助催化剂,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  是催化剂载体, 3 种元素物质的量比为 Fe:

基金项目: 国家科技支撑计划项目(2015BAA04B02)

作者简介: 翟刚(1994-), 男, 硕士研究生, 主要从事碳纳米管制备研究工作。

联系人: 郭永红(1975-), 女, 博士, 主要从事碳纳米管制备研究工作。

Mo:Al=1:0.17:16。根据该比例,分别取对应质量的九水硝酸铁 $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ 、四水钼酸铵 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 、九水硝酸铝 $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ 以及柠檬酸,溶解后按顺序进行混合。将混合溶液在 90℃ 水浴箱加热 12~16h,当溶液变成黏稠状溶胶时将烧杯放入 150℃ 鼓风干燥箱中干燥 8~12h。干燥后烧杯中形成蓬松多孔的块状固体物质,块状固体经打碎后放入 800℃ 电加热炉中焙烧,升温 2h,焙烧 30min。催化剂焙烧后呈粉末状,再通过研磨制备出 Fe/Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂。

### 1.1.2 浸渍法制备催化剂

先将纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在 900℃ 焙烧 2h(升温 2h),冷却后按 3 种元素物质的量比,即 Fe:Mo:Al=1:0.17:16 把 Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O、(NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O 水溶液浸渍到纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体表面,将混合溶液磁力搅拌 2h 后水浴 2h,当烧杯中剩少量水时把上层清液倒掉,用清水洗涤后过滤,所得滤饼于 110℃ 干燥 8~10h,放入马弗炉中以 800℃ 焙烧 2h(升温 2h),取出后进行第二次浸渍,方法同第一次浸渍。浸渍完成后将催化剂粉末进行研磨,达到指定细度则完成催化剂制备。

## 1.2 碳纳米管的制备

采用火焰法制备碳纳米管。V 型燃烧器包括 a、b、c 三个腔体,顶端的金属 V 型体和连接的金属管道均由 1mm 厚 304 不锈钢制成。反应气体流量由质量流量计(D07-7C 型)控制,先通氧气和乙炔加热 b 腔,通过调整氧炔焰的燃氧比使得 b 腔内探针取样高度处温度达到 760℃。当温度稳定后依次通入 He、H<sub>2</sub> 和 CO 并控制三者流量比为 1:1.75:2,将探针均匀地涂覆一定量的催化剂粉末并从 b 腔顶部探入。在稳定的气流和温度下反应 5min 后取出探针,探针涂抹催化剂的地方由黄色变为黑色即说明有碳纳米管生成。实验结束后依次关闭 CO、H<sub>2</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 和 O<sub>2</sub>,在 He 作用下使燃烧器冷却到室温,最后关闭 He。

### 1.3 表征手段

通过冷场发射扫描电子显微镜(SEM, S-4800 型,日本日立公司)观察催化剂形态和碳纳米管的生成状况(碳管直径、长度和杂质等);通过高分辨率透射电子显微镜(TEM, Tecnai G2 F30 型,美国 FEI 公司)观察单根碳纳米管的壁数和单根管的生长情况;通过高分辨单级拉曼光谱仪(Raman, HR-800 型,日本电子光学公司)观察有无单壁碳纳米管生成及石墨化程度(径向呼吸峰、G 峰和 D 峰)。

利用冷场发射扫描电子显微镜和拉曼光谱仪对产物的取样探针进行观察。利用透射电子显微镜表征分析时,首先将产物用超声波振荡 15~20min,使其分散到无水乙醇或乙醚中,沉淀静置 30min,然后用吸管吸取少量底层沉淀物上层清液并滴到铜网格栅(TEM 分析专用载物器件)上,干燥后即可进行 TEM 观察。

## 2 结果与讨论

### 2.1 SEM 分析

#### 2.1.1 催化剂对比

合成产物碳纳米管 SEM 图见图 1。如图 1(a)所示,溶胶-凝胶法制备的催化剂成薄片状,部分催化剂在稳定气流中脱落,部分被碳纳米管覆盖,并有少量分布在碳纳米管终端,而且合成的碳纳米管呈簇状。从图 1(b)看出,浸渍法制备的催化剂呈珊瑚状且生成的碳纳米管呈网状。溶胶-凝胶法制备的催化剂粘性较差,在稳定气流中一部分催化剂会脱落;而浸渍法制备的催化剂中载体纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 有较强的粘性,这会使催化剂牢固地粘在探针表面。由于溶胶-凝胶法制备的催化剂成片状分布,处于同一个平面的催化剂活性粒子较多,合成的碳管间距较短,所以碳纳米管多呈簇状。与之相反,浸渍法制备的催化剂成珊瑚状,附着在纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上的催化剂活性粒子基本不在同一平面,碳管间的距离较远,故碳纳米管呈网状分布。

#### 2.1.2 碳纳米管平直度及杂质对比

由图 1(c)可以看出,用溶胶-凝胶法制备催化剂合成的碳纳米管很密且碳管间相互交错。从图 1(d)看出,用浸渍法制备催化剂合成的碳纳米管较平直且碳管间交错较少,除此之外,碳纳米管中杂质也明显减少。用溶胶-凝胶法制备催化剂合成的碳纳米管呈密集的簇状,由于碳管间距离较短,碳纳米管在合成时容易相互粘连而导致碳管相互连接,从而导致碳管中杂质较多。浸渍法制备的催化剂表面很粗糙且呈珊瑚状,催化剂粒子在纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面分布较分散,碳纳米管生长受邻近碳管的影响很小,所以碳管之间交错较少,合成的碳纳米管较平直且杂质较少。

#### 2.1.3 碳管直径及长度对比

用浸渍法制备催化剂合成的碳纳米管直径[图 1(f)]基本比溶胶-凝胶法制备催化剂合成的碳纳米管直径小[见图 1(e)],并且合成的碳纳米管更平直更长。催化剂颗粒尺寸决定碳纳米管直径,溶胶-凝

胶法制备的催化剂中 Fe、Mo、Al 3 种金属粒子在高温下易成团使催化剂颗粒变大,因此碳纳米管直径也随之增大。由于溶胶-凝胶法制备的催化剂活性粒子分布较密,使得碳纳米管在生成时易相互影响,从而导致碳纳米管较短且弯曲。相比之下,浸渍法制备的催化剂中纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  载体较大且多孔分散,Fe 和 Mo 金属粒子在载体上分布较分散且催化剂颗粒较小,因此合成的碳纳米管直径较小,碳管较平直且更长。

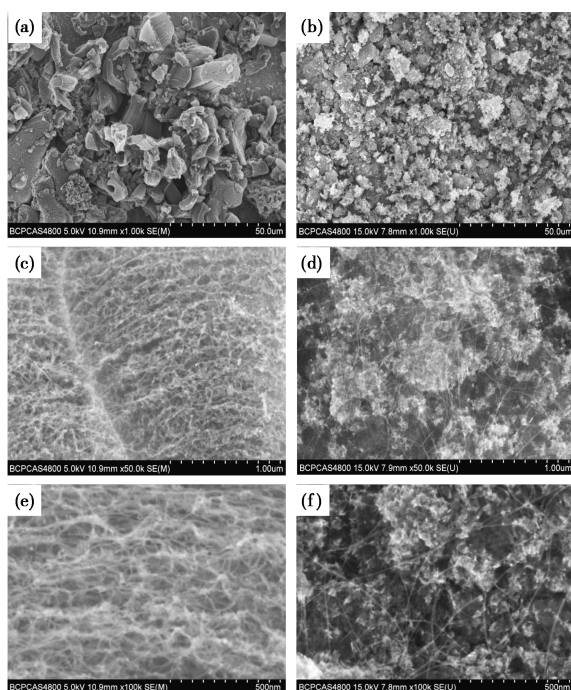


图 1 合成产物碳纳米管 SEM 图

- [(a)用溶胶-凝胶法制备催化剂合成的碳纳米管( $\times 1000$ );  
(b)用浸渍法制备催化剂合成的碳纳米管( $\times 1000$ );  
(c)用溶胶-凝胶法制备催化剂合成的碳纳米管( $\times 50000$ );  
(d)用浸渍法制备催化剂合成的碳纳米管( $\times 50000$ );  
(e)用溶胶-凝胶法制备催化剂合成的碳纳米管( $\times 100000$ );  
(f)用浸渍法制备催化剂合成的碳纳米管( $\times 100000$ )]

## 2.2 拉曼光谱分析

### 2.2.1 径向呼吸峰对比

图 2(a)为溶胶-凝胶法制备催化剂合成的碳纳米管拉曼谱图,图 2(b)为浸渍法制备催化剂合成的碳纳米管拉曼谱图。拉曼光谱的径向呼吸模位于  $160\sim 300\text{cm}^{-1}$  的低频区间,这个谱带出现了单壁碳纳米管的特征振动峰<sup>[5]</sup>,因此可以根据此特征峰判断样品中是否有单壁碳纳米管生成。另外,利用此峰还可以推算出单壁碳纳米管的直径和类型<sup>[6-8]</sup>。

从图 2 可以清晰地看到径向呼吸峰,表明 2 种方法都可以合成单壁碳纳米管。图 2(b)中径向呼吸模区域只有 1 个共振加强的峰,表明生成的单壁

碳纳米管直径分布较集中;图 2(a)中呼吸模区域有 2 个较不明显的峰,表明生成的碳纳米管直径分布较分散。图 2(a)和图 2(b)中碳纳米管样品均在  $1590\text{cm}^{-1}$  附近达到 G 峰,Ren 等<sup>[9]</sup>研究表明在  $1590\text{cm}^{-1}$  附近达到 G 峰的单壁碳纳米管是半导体型,由此可知合成的单壁碳纳米管均为半导体型。图 2(a)中碳纳米管样品在  $136.605, 189.125\text{cm}^{-1}$  处出现径向呼吸峰,图 2(b)中碳纳米管样品在  $201.857\text{cm}^{-1}$  处出现共振加强的径向呼吸峰,根据  $d=248/w$  ( $d$  为直径,  $\text{cm}$ ;  $w$  为频移,  $\text{cm}^{-1}$ ) 可求出每个频移对应的单壁碳纳米管直径<sup>[10]</sup>。表 1 为不同催化剂合成的单壁碳纳米管的相关参数及类型对比。

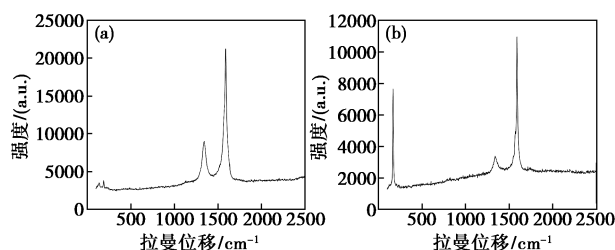


图 2 合成产物碳纳米管拉曼谱图

[(a)用溶胶-凝胶法制备催化剂合成的碳纳米管;

(b)用浸渍法制备催化剂合成的碳纳米管]

表 1 不同催化剂合成的单壁碳纳米管相关参数及类型对比

| 催化剂制备<br>方法 | 径向呼吸峰<br>频移/ $\text{cm}^{-1}$ | 直径/<br>nm | 碳纳米管<br>类型 |
|-------------|-------------------------------|-----------|------------|
| 溶胶-凝胶法      | 136.605                       | 1.82      | 半导体型       |
| 溶胶-凝胶法      | 189.125                       | 1.31      | 半导体型       |
| 浸渍法         | 201.857                       | 1.23      | 半导体型       |

### 2.2.2 D 峰与 G 峰强度比值对比

碳纳米管 Raman 光谱中 D 峰位于  $1250\sim 1450\text{cm}^{-1}$  区间, D 峰表示入射光照射到碳纳米管中石墨片层的空位和原子取代等缺陷所引发的散射现象,是表示碳纳米管缺陷的一种拉曼模式<sup>[11]</sup>。通常情况下,单壁碳纳米管 Raman 光谱中 D 峰与 G 峰的强度比值( $I_D/I_G$ )可用来表示碳纳米管的石墨化程度<sup>[12]</sup>。从表 2 可知,浸渍法的  $I_D/I_G$  比溶胶-凝胶法的  $I_D/I_G$  下降 12.5%,表明浸渍法制备的碳纳米管的石墨化程度较高且缺陷较少,该结果与 SEM 观察到的现象一致。

表 2 不同方法制备的碳纳米管  $I_D/I_G$  对比

| 催化剂制备方法 | $I_D/(\text{a. u.})$ | $I_G/(\text{a. u.})$ | $I_D/I_G$ |
|---------|----------------------|----------------------|-----------|
| 溶胶-凝胶法  | 9042.66              | 21259.7              | 0.425     |
| 浸渍法     | 3345.56              | 10962.6              | 0.305     |

注:  $I_D$  为 D 峰强度;  $I_G$  为 G 峰强度。

### 2.3 TEM 分析

合成产物碳纳米管 TEM 图见图 3。从图 3(a)和图 3(c)可以看出,用溶胶-凝胶法制备催化剂合成的碳纳米管中出现单壁碳管,且生成的碳管多为少壁(两壁或三壁),碳管间相互交错且管壁凹凸不平。从图 3(b)和 3(d)可以看出,用浸渍法制备催化剂合成的碳纳米管中也有单壁碳管,且多为两壁、三壁碳管。与图 3(a)相比,图 3(b)中碳纳米管间交错较少且管壁较平直。出现这种现象的主要原因是用溶胶-凝胶法制备催化剂合成的碳纳米管多是簇状且碳管多相互连接,而浸渍法制备催化剂合成的碳纳米管多以单根管的形式存在,碳管间交错较少且相互独立。

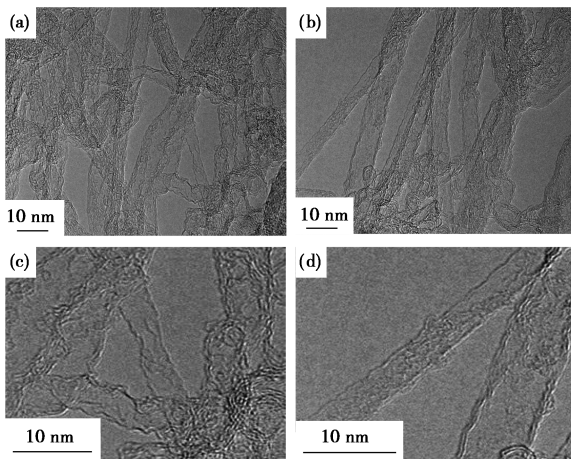


图 3 合成产物碳纳米管 TEM 图

[(a)用溶胶-凝胶法制备催化剂合成的碳纳米管;  
(b)用浸渍法制备催化剂合成的碳纳米管;  
(c)为(a)的局部放大图;(d)为(b)的局部放大图]

用不同催化剂合成的碳纳米管长度、直径及杂质对比见表 3。

表 3 用不同催化剂合成的碳纳米管长度、直径、杂质对比

| 催化剂制备方法 | 碳管长度 | 碳管直径 | 碳管平直程度 | 碳管杂质 |
|---------|------|------|--------|------|
| 溶胶-凝胶法  | 较短   | 较大   | 较差     | 较多   |
| 浸渍法     | 较长   | 较小   | 较好     | 较少   |

分别选 200 根不同催化剂合成的碳纳米管用于统计直径分布,直径分布如图 4 所示。从图 4 可知,浸渍法制备的碳纳米管直径在 0~10nm 之间的数量明显大于溶胶-凝胶法制备的碳纳米管,并且碳纳米管直径很少大于 15nm。统计结果表明,用浸渍法制备催化剂合成的碳纳米管的平均直径为 8.24nm,用溶胶-凝胶法制备催化剂合成的碳纳米管平均直径为 10.06nm,浸渍法制备的碳纳米管直

径缩小了 18.1%。由此可见,用浸渍法制备催化剂合成的碳纳米管直径较小,统计结果与 SEM 观测到的现象基本一致。

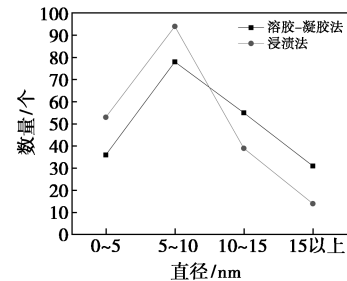


图 4 碳纳米管直径分布图

### 3 结论

(1)对催化剂 2 种制备方法进行了对比,催化剂制备方式会改变催化剂性质,从而影响碳纳米管的质量。

(2)溶胶-凝胶法制备的催化剂呈薄片状而浸渍法制备的催化剂呈珊瑚状;与溶胶-凝胶法相比,浸渍法制备的催化剂更易粘在取样探针上,有利于扩大化生产。

(3)通过 SEM 可以看出浸渍法制备催化剂合成的碳纳米管直径更小、杂质更少且更平直。从 Raman 光谱分析可知,浸渍法的  $I_D/I_G$  比溶胶-凝胶法的  $I_D/I_G$  下降 12.5%,表明浸渍法制备的碳纳米管的石墨化程度较高且缺陷较少。

(4)碳纳米管直径分布统计显示,用浸渍法制备催化剂合成的碳纳米管平均直径为 8.24nm,用溶胶-凝胶法制备催化剂合成的碳纳米管平均直径为 10.06nm,浸渍法制备的碳纳米管直径缩小了 18.1%。

(5)从提高碳纳米管质量考虑,在催化剂制备难易程度相似的情况下,选择浸渍法更有利。

### 参考文献

- [1] Chen X H, Wang J F, Lin M, et al. Mechanical and thermal properties of epoxy nanocomposites reinforced with amino-functionalized multi-walled carbon nanotubes [J]. Materials Science and Engineering A, 2008, 492(1/2): 236-242.
- [2] 刘远超,孙保民,赵惠富,等. V 型热解火焰合成碳纳米管的影响因素研究与分析 [J]. 人工晶体学报, 2009, 38(6): 1506-1510.
- [3] Vander Wall R L. Flame synthesis of substrate-supported metal-catalyzed carbon nanotubes [J]. Chemical Physics Letters, 2000, 324(1/2/3): 217-223.

(下转第 95 页)