

铁基催化剂组成对热解火焰法合成碳纳米管的影响

翟 刚 贾小伟 郭永红 吴楚瑜 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 为了改善碳纳米管的产量和质量,改变催化剂的组成是一个重要的途径。在热解火焰法制备碳纳米管实验中,主要对比了催化剂中铁和镍含量对碳纳米管质量和产量的影响。通过扫描电子显微镜、拉曼光谱和透射电子显微镜等方法对生成的碳纳米管进行系统分析表征,结果表明 Fe 含量较低时,得到的碳纳米管质量较好,但产量很少;Fe 含量较高时,得到的碳纳米管产量较高,但杂质会明显增加,石墨化程度明显下降。实验发现,当催化剂中各元素物质的量比 $\text{Fe}:\text{Mo}:\text{Al}=1:0.17:16$ 时碳管的综合质量最好。在铁基催化剂 $\text{Fe}/\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 中加入少量 Ni 会提高碳纳米管的质量,但是若 Ni 过量碳纳米管的质量反而会下降,当 $\text{Fe}/\text{Ni-Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 中元素的物质的量比 $\text{Fe}:\text{Ni}:\text{Mo}:\text{Al}=1:0.5:0.17:16$ 时,合成的碳纳米管的产量较高、质量较好,且具有更好的定向性。

关键词 碳纳米管,催化剂, $\text{Fe}/\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Fe}/\text{Ni-Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$

Influence of the composition of iron based catalyst on CNTs synthesis by pyrolysis flame method

Zhai Gang Jia Xiaowei Guo Yonghong Wu Chuyu 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 yield and quality of carbon nanotubes, it is an important way to change the composition of catalyst. In the experiment of carbon nanotubes prepared by pyrolysis flame method, the effect of the content of iron and nickel on the quality and yield of CNTs in the catalyst were compared. The resulting CNTs were systematically characterized through SEM, Raman and TEM. The results showed that the quality of CNTs was better when the content of Fe was low, but the yield was very little. When the content of Fe was high, the yield of CNTs was higher, but the impurity in CNTs will increase obviously, and the graphitization degree of CNTs will decrease evidently. Therefore the overall quality of CNTs was the best when $\text{Fe}:\text{Mo}:\text{Al}=1:0.17:16$ in catalyst. Adding a small amount of Ni to the iron based catalyst- $\text{Fe}/\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ will improve the quality of CNTs, but the quality of CNTs will decrease after Ni overdose. When the ratio of elements in $\text{Fe}/\text{Ni-Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ was $\text{Fe}:\text{Ni}:\text{Mo}:\text{Al}=1:0.5:0.17:16$, the yield of CNTs in synthetic products was higher, quality was better and its orientation was better.

Key words carbon nanotube, catalyst, $\text{Fe}/\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Fe}/\text{Ni-Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$

自从碳纳米管 1991 年被发现以来^[1],其优良的物理性能使它在电子^[2]、氢气存储、热传导^[3]、生物探针^[4]、场发射^[5]和特性材料^[6-12]等领域中得到广泛关注,也是当下的研究热点,具有巨大的商业发展潜力。

目前碳纳米管比较成熟的制备方法主要有电弧放电法、激光蒸发法和化学气相沉积法。本课题组采用的热解火焰法^[13-14]是一种相对新型的合成方式,虽然还不是特别成熟,但该方法制备碳纳米管具

有成本低、能耗低,可以连续大量生产等优点,非常有利于商业化批量生产。在热解火焰法合成碳纳米管中,催化剂起着重要的作用。本课题组在研究热解火焰法制备碳纳米管的过程当中,以 CO 、 CH_4 、 C_2H_2 等为碳源, $\text{Fe-Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Co-Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 等双金属为催化剂,均得到了质量较好的碳纳米管^[15]。

在本研究中,通过调整 $\text{Fe-Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 中 Fe 的含量,研究了 Fe 的含量变化对产物中碳纳米管的影响。同时,与单一元素相比,混合催化剂如 $\text{Fe}/$

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,主要研究方向为碳纳米管的制备。

Ni、Co/Ni 等能够显著提高碳纳米管的产量和质量^[16-18],因此本课题组通过在 Fe-Mo/Al₂O₃ 的基础上添加 Ni,来研究多元金属催化剂 Fe/Ni-Mo/Al₂O₃ 对热解火焰法实验产物的影响。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂:一氧化碳(99.99%)、氢气(99.999%)、氦气(99.999%)、乙炔(99.5%)、空气(21% O₂ 和 79% N₂),均来自北京南飞工贸有限公司;六水合硝酸钴(99%),山东西亚化学股份有限公司;九水合硝酸铁(99%)、六水合硝酸镍(99%)、四水合钼酸铵(99%)、九水合硝酸铝(99%)、柠檬酸(99%),均来自国药集团化学试剂有限公司。

仪器:V 型热解火焰燃烧器(5cm×2cm×50cm),北京南飞工贸有限公司;气体质量流量控制器(SLM),北京南飞工贸有限公司;热电偶(N 型),北京南飞工贸有限公司;电加热炉(SX-5-12),弗恩森电炉有限公司;水浴加热器(HH-1),荣华仪器制造有限公司;鼓风干燥箱(DHG-9140A),上海一恒科学仪器有限公司;取样设备(10cm),北京南飞工贸有限公司;冷场发射扫描电子显微镜(SEM,S-4800)、高分辨透射电子显微镜(TEM,JEM-2010)、拉曼光谱仪(HR-800),均来自日本日立公司。

1.2 催化剂的制备

本实验中延续课题组成熟的催化剂制备方式,催化剂均采用溶胶凝胶法制备。如表 1 所示,为了研究 Fe 含量变化的影响,本实验设计了 4 组工况(F1—F4);在研究多元金属催化剂对产物的影响时,设计了 2 组工况(N1 和 N2)。

表 1 实验工况设计

工况代号	元素物质的量比
F1	Fe:Mo:Al=0.5:0.17:16
F2	Fe:Mo:Al=1:0.17:16
F3	Fe:Mo:Al=1.5:0.17:16
F4	Fe:Mo:Al=2:0.17:16
N1	Fe:Ni:Mo:Al=1:0.5:0.17:16
N2	Fe:Ni:Mo:Al=1:1:0.17:16

在制备多元金属催化剂 Fe/Ni-Mo/Al₂O₃ 时,先按实验工况中物质的量之比,分别称取一定质量的九水合硝酸铁、六水合硝酸镍、六水合硝酸钴、四水合钼酸铵和九水合硝酸铝,将它们先分别在一定量的去离子水中溶解,然后取定量的柠檬酸也溶解在去离子水当中;将上述所有溶液混合,然后把盛有

混合溶液的烧杯在 90℃ 下水浴加热 10~16h;待烧杯中出现粘稠的胶状物质后,将烧杯放入鼓风干燥箱中,设置温度为 150℃,进行 10~15h 的鼓风干燥;最后将产生的蓬松多孔的块状物质送入 800℃ 的马弗炉中焙烧 30min,同时通入空气氧化;焙烧结束后,用研钵将固体物质仔细研磨,催化剂的制备过程结束。

对于双金属催化剂 Fe/Mo/Al₂O₃ 的制备,除无需加入六水合硝酸镍外,其余制备过程完全相同,在此不再叙述。

1.3 碳纳米管的合成

本实验采用的热解火焰法碳纳米管合成装置如图 1 所示。实验时,在 c 腔内通入空气与乙炔,混合完全后,在出口将混合气体点燃,调整空气乙炔比例,使 b 腔处温度为 760℃,此时形成的氧炔焰即可均匀的加热 b 腔;a 腔中通入一氧化碳、氢气和氦气的气体(流量比 CO:H₂:He=0.4:0.35:0.2,标准状况下),混合后到达 b 腔;此时将沾取好催化剂的探针从 b 腔顶部伸入放置 5min,b 腔里的碳源气体高温热解生成碳原子,遇到催化剂颗粒,碳原子就会在其表面开始合成碳纳米管。

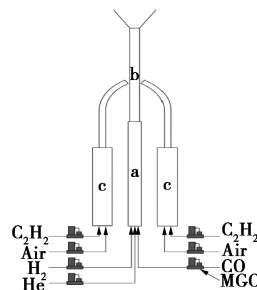


图 1 热解法火焰燃烧器示意图

在实验产物分析中,主要采用冷场发射扫描电子显微镜(SEM)、高分辨透射电子显微镜(TEM)以及拉曼光谱仪进行表征。通过扫描电镜来观察分析产物产量、形貌以及生成碳管的直径;用透射电镜来观察分析产物中碳管的质量、管壁层数和碳管内部;用拉曼光谱来分析产物中碳管的石墨化程度等。

2 结果与讨论

2.1 Fe/Mo/Al₂O₃ 催化剂合成碳纳米管实验分析

图 2 为 Fe 含量不同的 Fe/Mo/Al₂O₃ 催化剂的合成产物 SEM 高倍图像,放大倍数为 10 万倍,其中 Fe 含量依次增加。可以明显的观察到,在 Fe 含量较低的时候[图 2(a)],碳纳米管成网状分布,产量很低且排列杂乱,但碳管管路笔直清晰,浮于催

剂表面生长,较少与催化剂缠绕。碳纳米管管径分布均匀,大约在 10nm 左右,最细的能达到 3nm;催化剂以大的块状物存在,表面分布有细小的催化剂颗粒,正是因这些细小的催化剂颗粒的存在,合成的碳纳米管的直径也相应较小。图 2(b)、(c)、(d)中 Fe 含量依次增加,3 种工况下生成的碳管在高倍 SEM 下观察其形貌均成簇状,均有较好的定向性,具体到单根碳管可以看出,碳管并不笔直,管路上附着有细小的催化剂颗粒,但是并没有观察到明显的催化剂大块。它们的碳管直径明显比图 2(a)粗,数量也比图 2(a)高出许多。

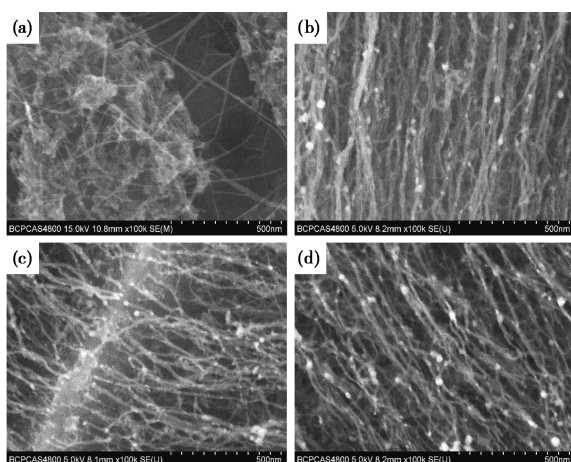


图 2 不同 Fe 含量情况下产物的 SEM 图

[(a)工况 F1;(b)工况 F2;(c)工况 F3;(d)工况 F4]

图 3 为 Fe 含量不同的 Fe/Mo/Al₂O₃ 催化剂的合成产物低倍 SEM 图像,放大倍数为 1 万倍,图 3(a)、(b)、(c)和(d)中 Fe 的含量依次增加。在低倍下可以观察到碳管生长的全貌。由图可见,图 3(a)中由于催化粒子较少,可以合成碳纳米管的活性位点较分散,碳管以网状分布,且密集分布在块状催化

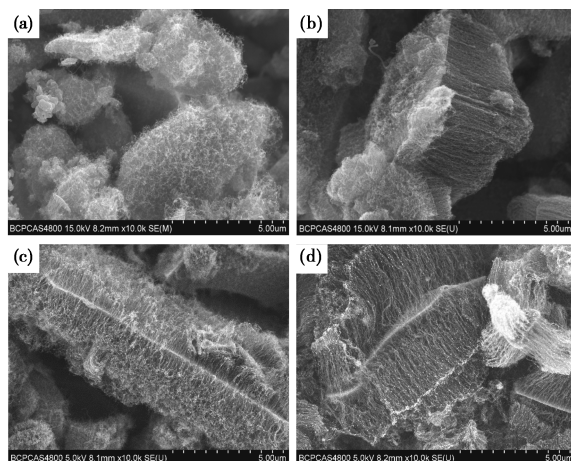


图 3 不同 Fe 含量情况下产物的 SEM 图

[(a)工况 F1;(b)工况 F2;(c)工况 F3;(d)工况 F4]

剂上。图 3(b)中由于催化粒子分布较密,明显看到碳管呈密集簇状生长,长度大于 5μm,一端有明显的亮度,表明有催化剂颗粒的存在,侧面说明了部分碳纳米管服从顶端或低端生长模式。图 3(c)中的碳管在催化剂片层的两侧呈须状生长,两侧生长的长度差别不大,直径分布均匀,但是长度较图 3(b)要短,大约在 2~3μm 之间,而且管路较为弯曲,周围也能看到在催化剂表面定向生长的碳纳米管,且产量很高。图 3(d)中的碳管仍然在催化剂的两侧呈须状生长,不同的是,其管路长度比前一种工况[图 3(c)]要长,大约在 3~4μm,而且管路也更直,碳纳米管的产量有了进一步的提升。

图 4 是不同 Fe 含量情况下产物的 TEM^[19-20] 图像。由图可见,图 4(a)中碳管分布的密度较小,且均为少壁碳管,直径为 10nm 左右;图中为一根三壁碳管,可以看出其内部杂质较少且碳管较平直。图 4(b)中碳纳米管的分布密度有了提升,产量也有了一定的提高;碳管有一定的定向趋势,单根碳管并不十分笔直;碳管主要以少壁碳管为主,同时还有一定量的多壁碳管产生,出现了一部分碳纳米管胶囊和非晶碳杂质。随着 Fe 含量的增加,碳管的密度得以进一步增加,在图 4(c)中,碳纳米管直径较图 4(b)有所增大,右边是一簇未充分分散的碳纳米管簇,且出现了较多的多壁碳纳米管。图 4(d)由于催化粒子浓度很大,Fe 原子聚集,所以产物全部为多壁碳纳米管,且碳管直径明显增加。

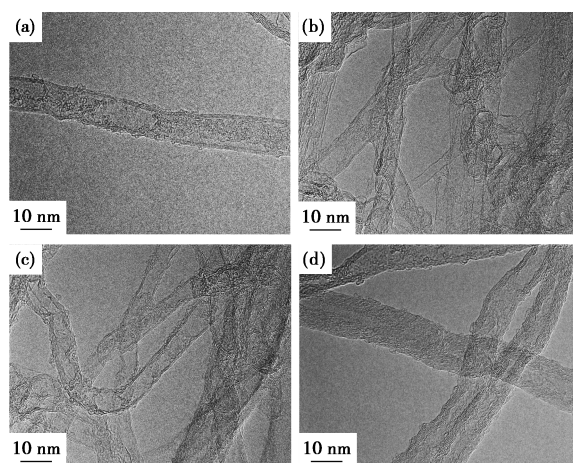


图 4 不同 Fe 含量情况下产物的 TEM 图

[(a)工况 F1;(b)工况 F2;(c)工况 F3;(d)工况 F4]

图 5 是 Fe 含量不同的 Fe/Mo/Al₂O₃ 催化剂的合成产物的拉曼谱图,采用的激光波长为 633nm。其中图 5(a)和图 5(b)中出现了径向呼吸峰(RBM 峰),表明 Fe 含量较低时能够生成单壁碳

纳米管^[21]。同时,可以看出铁含量较低时,如图 5(a)和图 5(b),拉曼谱图中的 G 峰峰值要大于图 5(c)和图 5(d)中所示的工况,这说明此时生成的碳管石墨化程度高,质量较好。表 2 是 4 种工况下拉曼光谱中 D 峰^[22-23]和 G 峰的强度比值(I_D/I_G),从 F1 到 F4 其 I_D/I_G 逐渐增加,这说明生成碳管的结构缺陷也依次递增。随着 Fe 含量的增加,虽然生成碳管产量得以增加,但是质量有一定的下降。

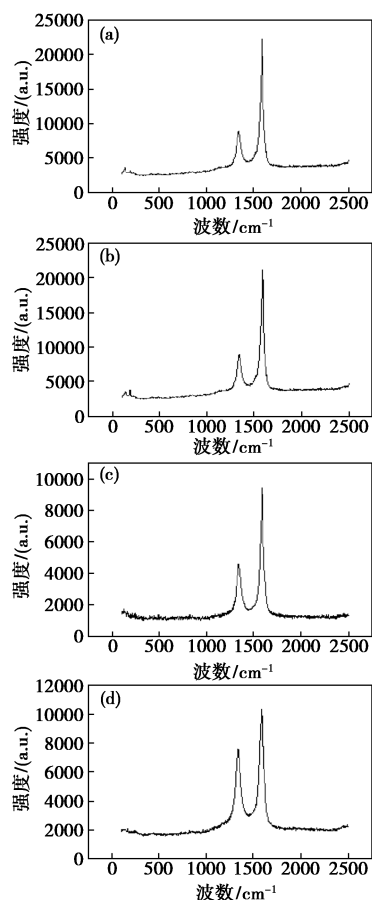


图 5 不同 Fe 含量情况下产物的拉曼谱图
[(a)工况 F1;(b)工况 F2;(c)工况 F3;(d)工况 F4]

表 2 不同 Fe 含量下 D 峰和 G 峰的强度比

工况	元素物质的量比	I_D/I_G
F1	Fe:Mo:Al=0.5:0.17:16	0.408
F2	Fe:Mo:Al=1:0.17:16	0.425
F3	Fe:Mo:Al=1.5:0.17:16	0.491
F4	Fe:Mo:Al=2:0.17:16	0.727

通过以上分析可知,当催化剂物质的量比为 Fe:Mo:Al=0.5:0.17:16(工况 F1),即 Fe 含量很低时,生成的碳纳米管质量较高,有单壁、少壁碳纳米管生成,但产量较低;随着 Fe 的比例升高到 Fe:Mo:Al=1:0.17:16(工况 F2),碳纳米管的产量有

了较大提高,且有簇状的碳纳米管阵列生成,簇的长度可以达到 5 μ m 以上,碳管的石墨化程度也较高;当 Fe 的比例为 Fe:Mo:Al=1.5:0.17:16(工况 F3)和 Fe:Mo:Al=2:0.17:16(工况 F4)时,有呈区域分布的碳纳米管阵列生成,产量很高,但是碳管的石墨化程度有明显的下降,杂质较多。实验结果表明,Fe 含量较低时,碳管产量较少;Fe 含量较高时,碳纳米管中杂质会明显增加,碳管石墨化程度明显下降。综上所述,当催化剂中 Fe:Mo:Al=1:0.17:16 时,碳管的综合质量是最好的。

2.2 Fe/Ni-Mo/Al₂O₃ 催化剂合成碳纳米管实验分析

图 6 表示了不同 Ni 含量的 Fe/Ni-Mo/Al₂O₃ 催化剂合成产物的 SEM 图像,放大倍数为 2 万倍。由图可见,图 6(a)中碳管向两侧笔直生长,管径较细,长度较为均匀,且碳管上部 and 顶端有较小的催化剂颗粒分布。而图 6(b)中随着 Ni 含量的增加碳管虽然也是定向生长,但是其管路弯曲,呈絮状生长,管子的长度不一,均匀性较差。

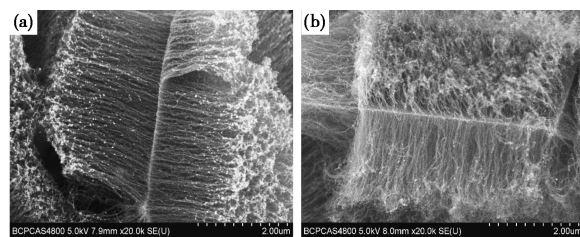


图 6 不同 Ni 含量情况下产物的 SEM 图
[(a)工况 N1;(b)工况 N2]

图 7 为不同 Ni 含量情况下产物的 TEM 图像,放大倍数为 2 万倍。由图可见,两种工况下的碳纳米管都能表现出一定的定向性,且碳管的准直性也较好,产物以多壁碳纳米管为主。图 7(a)中碳管管壁较少且平直,管径也更加均匀,而图 7(b)中出现了壁数很多的碳管,且碳管管壁多弯曲。

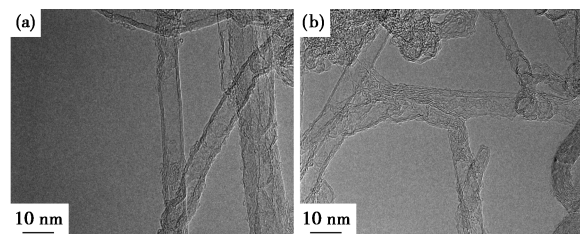


图 7 不同 Ni 含量情况下产物的 TEM 图
[(a)工况 N1;(b)工况 N2]

将工况 N1 与 Fe/Mo/Al₂O₃ 催化剂的工况 F2 产物对比观察可知,加入适量的 Ni,在同样保持碳纳米管较高产量的同时,可以改善产物中碳纳米管的质量,增强其定向性。这是由于 Ni 和 Fe 都属于

过渡金属元素,同样具有催化合成碳纳米管的效果。但 Fe 含量过高使催化剂极易聚集成团,而加入 Ni 之后就形成了合金性质的催化剂,降低了由于颗粒团聚造成的催化剂颗粒减少,同时也能够保证催化剂稳定的分散在载体之上。但是,由于 Ni 也同样可以作为催化剂,当 Ni 的含量过高时,则会使局部催化剂含量过多,从而使生成的碳纳米管管壁增多。综上所述,当催化剂中 Fe: Ni: Mo: Al=1: 0.5: 0.17: 16 时, Ni 的加入对碳管质量具有积极作用。

3 结论

在铁基催化剂通过热解火焰法合成碳纳米管的实验中, Fe 含量对产物的产量和质量有非常重要的影响。当 Fe 含量较低时,碳管产量较低,但能够生成管壁较少、管径较细、管路笔直的高质量碳管;随着 Fe 含量的增加,即 Fe 的物质的量比从 0.5 上升到 2 时,碳管的产量也会随之增加,但碳管的石墨化程度会相应下降,有簇状定向碳纳米管生成。当 Fe 的比例升高到 Fe: Mo: Al=1: 0.17: 16 时,碳管的质量和产量都能保持一个较高的水平;但当 Fe 的比例升高到 Fe: Mo: Al=2: 0.17: 16 时,管壁明显变粗,碳管的质量也有下降。因此,采用 Fe: Mo: Al=1: 0.17: 16 的比例,合成大批量适用于工业的多壁碳管更为合适。

在 Fe/ Mo/ Al₂O₃ 催化剂中增加适量的 Ni 形成 Fe/ Ni- Mo/ Al₂O₃ 多元金属催化剂,可以改善铁基催化剂的活性,增强生成碳管的定向性和质量。与原有 Fe/ Mo/ Al₂O₃ 双金属催化剂相比,当加入 Ni 的比例为 Fe: Ni: Mo: Al=1: 0.5: 0.17: 16 时,合成产物中碳管的产量较高,质量较好,且具有更好的定向性。

参考文献

- [1] Iijima S, Ichihashi T. Opening carbon nanotubes with oxygen and implications for filling[J]. *Nature*, 1993, 362: 522-525.
- [2] Zhou O, Shimoda H, Gao B, et al. Materials science of carbon nanotubes: fabrication, integration, and properties of macroscopic structures of carbon nanotube[J]. *Acc Chem Res*, 2002, 35(12): 1045-1053.
- [3] 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.
- [4] Kong J, Franklin N R, Zhou C, et al. Nanotube molecular wires as chemical sensors[J]. *Science*, 2000, 287: 622-625.
- [5] Jonge N D, Lamy Y, Schoots K, et al. High brightness electron beam from a multi-walled carbon nanotube[J]. *Nature*, 2002, 420: 393-395.
- [6] Wang X D, Wang Z N, Gao C J, et al. Synthesis, biological activity and electrochemical properties of ferrocenyl 1,3,4-triazoles derivatives[J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2014, 31(12): 455-461.
- [7] Breuer O, Sundararaj U. Big returns from small fibers: a review of polymer/carbon nanotube composites[J]. *Polymer Composites*, 2004, 25(6): 630-645.
- [8] Zhang Y Q, Yang L L, Ge Y, et al. Properties and osteogenicity of twocalcium sulfate materials with micro or nano morphology[J]. *J Nanosci Nanotechnol*, 2017, 17: 4931.
- [9] Bae S H, Lee Y, Sharma B K, et al. Graphene-based transparent strain sensor[J]. *Carbon*, 2013, 51(1): 236-242.
- [10] Terrones M. Review of Bi₂O₃-based glasses for electronics and related applications [J]. *International Materials Reviews*, 2013, 49: 325.
- [11] Wu X, Yao S S, Hou J L, et al. Effect of nickel coated multi-walled carbon nanotubes on electrochemical performance of lithium-sulfur rechargeable batteries[J]. *J Nanosci Nanotechnol*, 2017, 17(4): 2482-2487.
- [12] Wang C, Waje M, Wang X, et al. Proton exchange membrane fuel cells with carbon nanotube based electrodes[J]. *Nano Letters*, 2004, 4(2): 345.
- [13] 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.
- [14] Vander Wall R L. Flame synthesis of substrate-supported metal-catalyzed carbon nanotubes[J]. *Chemical Physics Letters*, 2000, 324(1-3): 217-223.
- [15] 丁开翔, 孙保民, 郭永红, 等. 催化剂焙烧温度和乙炔焰温度对火焰法催化裂解乙烯制备碳纳米管的影响[J]. *人工晶体学报*, 2016(1): 41-46.
- [16] Li Z, Chen J, Zhang X, et al. Catalytic synthesised carbon nanostructures from methane using nanocrystalline Ni[J]. *Carbon*, 2002, 40: 409-415.
- [17] Tsoufis T, Xidas P, Jankovic L, et al. Catalytic production of carbon nanotubes over Fe-Ni bimetallic catalysts supported on MgO[J]. *Diam Relat Mater*, 2007, 16(1): 155-60.
- [18] Flahaut E, Govindaraj A, Peigney A, et al. Synthesis of single-walled carbon nanotubes using binary (Fe, Co, Ni) alloy nanoparticles prepared in situ by the reduction of oxide solid solutions[J]. *Chem Phys Lett*, 1999, 300(1-2): 236-242.
- [19] Helveg S, Lopez-Cartes C, Sehested J, et al. Atomic-scale imaging of carbon nanofibre growth [J]. *Nature*, 2004, 427(6973): 426-429.
- [20] Behr M, Mkhoyan K, Aydil E, et al. Orientation and morphological evolution of catalyst nanoparticles during carbon nanotube growth[J]. *ACS Nano*, 2010, 4(9): 5087-5094.
- [21] Zhong H Y, Louis E Brus. (n, m) Sturctural assignments and chirality dependenece in single-wall carbon nanotube Raman scattering[J]. *J Phys Chem B*, 2001, 105(29): 6831.
- [22] Osswald S, Flahaut E, Gogotsi Y. In situ Raman spectroscopy study of oxidation of double- and single-wall carbon nanotubes[J]. *Chem Mater*, 2006, 18: 1525-1533.
- [23] Strano M S, Dyke C A, Usrey M L, et al. Electronic structure control of single-walled carbon nanotube functionalization[J]. *Science*, 2003, 301: 1519-1522.