

载体焙烧及螯合剂种类对火焰法制备碳纳米管质量的影响

孙亚萍 翟 刚 贾小伟 郭永红 孙保民 康志忠

(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 为了实现 V 型火焰法可控批量生产碳纳米管, 以铁钼为活性中心, 纳米 Al_2O_3 为载体, 采用二次浸渍法合成 $\text{Fe}/\text{Mo}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂, 研究载体焙烧及螯合剂对碳纳米管形态的影响。通过对不同催化剂合成的碳纳米管进行扫描电镜、透射电镜和拉曼光谱表征分析。结果表明: 焙烧载体能够提高碳纳米管产量, 促使小直径碳管的生成。柠檬酸作螯合剂能有效改善产品质量, 形成长而细的碳纳米管。载体经过预处理并以柠檬酸为螯合剂制备的催化剂得到的碳纳米管产量高、缺陷少、平均直径小且管径分布窄。研究发现, 载体焙烧及螯合剂种类影响碳纳米管的平均直径、直径分布及结晶度, 可为调整碳纳米管性质提供简单且有效的途径。

关键词 碳纳米管, V 型火焰法, 载体焙烧, 螯合剂

Influence of carrier calcination and chelating agent on the quality of CNTs prepared by flame

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

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

Abstract In order to realize mass and controllable fabrication of carbon nanotubes (CNTs) with V-type flame method, the $\text{Fe}/\text{Mo}-\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst system were synthesized by the secondary impregnation method using iron and molybdenum as the active center and nano- Al_2O_3 as the carrier, then the influences of the carrier calcination and the chelating agents on the morphology of CNTs were studied. The SEM, TEM and Raman characterization results of CNTs synthesized by different catalysts showed that the calcined carrier could increase the yield of CNTs and promoted the formation of small diameter CNTs. Citric acid as a chelating agent can effectively improve the quality of CNTs, long and thin carbon nanotubes were formed. The CNTs synthesized using the catalyst with the carrier calcined and citric acid added as the chelating agent had higher yield, fewer defects, smaller average diameter and narrower tube diameter distribution. It was found that the carrier pretreatment and the type of chelating agent can impact the average diameter, diameter distribution and crystallinity of CNTs, which provided a simple and effective way to tune the properties of CNTs.

Key words carbon nanotube, V-type flame method, carrier calcination, chelating agent

碳纳米管 (CNT) 自 1991 年由 Iijima 发现以来^[1], 作为一种特殊的一维纳米材料, 有着独特的手性结构和优异性能。在过去 20 多年的研究中, CNT 在电学、力学、热学及化学等性能方面都表现优异, 在许多领域都有着广阔的应用前景^[2], 其中在能源和环境方面应用广泛, 如电极材料^[3]、交换膜^[4]、催化学^[5]、传感器^[6]、微电子元件^[7]、燃料电池^[8]等。CNT 的直径、长度和碳原子排列等性质对

其导电性能、热稳定性等特性有着重要影响^[9], 因此, 可控生产特定属性的 CNT 成为纳米材料领域的研究重点。

CNT 制备作为其中的一个重要环节, 发展十分迅速, 合成方法众多, 常用方法包括化学气相沉积法^[10]、激光烧蚀法^[11]、电弧放电法^[12]、微波辅助加热法^[13]及火焰合成法^[14]等。相对于其他合成方法, 火焰合成法具有设备简单、制备时间短、热源多

基金项目: 国家科技支撑计划项目 (2015BAA04B02); 中央高校基本科研业务费专项资金 (2018QN045)

作者简介: 孙亚萍 (1986-), 女, 博士研究生, 纳米材料制备及催化剂研究。

样化等优点,能够在常压下实现连续制备^[15]。制备过程中,影响 CNT 可控生长的主要因素包括合成气组分、催化剂种类、合成条件等^[16]。催化剂为 CNT 成核生长提供活性位点^[17],其制备方法和条件决定 CNT 的结构和质量,因此受到极大的关注。目前常用的制备催化剂的方法有原子溅射法、电子束蒸镀法、热蒸发法、浸渍法和溶胶-凝胶法等,其中浸渍法具有成本低、制备方法简单,常用于工业流化床批量生产 CNT^[18]。

本研究使用自主研发的 V 型火焰燃烧器,采用二次浸渍法制备催化剂,选用纳米 Al_2O_3 为载体,以 Fe/Mo 溶液为浸渍液,采用腔内取样,研究催化剂载体焙烧及螯合剂对 CNT 产量、直径及结晶度的影响,进一步深化 V 型火焰法规模化可控生产 CNT 的研究工作。

1 实验部分

1.1 主要原料与仪器

九水合硝酸铁 $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$;四水合钼酸铵 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$;纳米氧化铝(Al_2O_3);柠檬酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$);氨水;去离子水。

电子天平;磁力搅拌器;水浴箱;电热鼓风干燥箱(101-1A 型);马弗炉。

1.2 催化剂的制备

采用二次浸渍法制备 Fe/Mo- Al_2O_3 催化剂:取适量纳米氧化铝,以 800°C 焙烧 2h,记为 I,未焙烧载体记为 II。制备 3 份相同浓度的九水合硝酸铁和四水合钼酸铵混合液,加入焙烧后载体进行负载,之后分别加入柠檬酸、氨水作为螯合剂,记为 A、B,不加任何螯合剂,记为 C。机械搅拌混合均匀后,磁力搅拌 2h,水浴 2h,过滤清洗两遍,干燥 2h, 800°C 焙烧 2.5h,升温速率为 $6^\circ\text{C}/\text{min}$,研磨,进行二次浸渍。以同样步骤制备载体不焙烧时的 3 种催化剂。6 种催化剂编号见表 1。

表 1 催化剂种类

载体焙烧与螯合剂	焙烧的载体(I)	无焙烧的载体(II)
柠檬酸(A)	I-A	II-A
无螯合剂(B)	I-B	II-B
氨水(C)	I-C	II-C

1.3 碳纳米管(CNT)的合成

采用自主研发的 V 型火焰燃烧器,见图 1。其中,A、B 为气体预混区,C 为加热区即 CNT 合成区,合成温度通过控制乙炔与空气的混合比实现。

选用 CO 为碳源, H_2 为保护气,氦气为载气,各气体流量通过质量流量计进行控制。

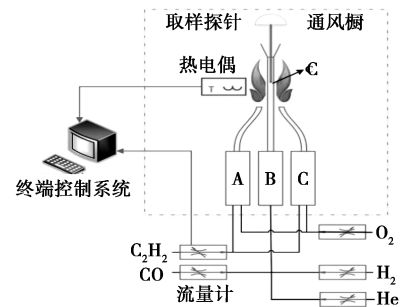


图 1 CNT 合成装置示意图

乙炔与合成空气按比例通入 A 腔进行预混,1min 后在出口处点燃,加热 C 腔。开启氦气阀门,排尽 B 腔和 C 腔的空气,随后减小氦气流量,通入 H_2 、CO,调节气体流量分别为 0.2sccm (标准 mL/min),0.3sccm 和 0.4sccm。待 C 腔温度稳定后,将涂有催化剂的 304 不锈钢针伸入 C 腔,取样时间为 5min,合成的 CNT 贴服在探针上。

1.4 表征方法

采用冷场发射扫描电子显微镜(SEM, S-4800 型,日本日立公司)和高分辨率透射电子显微镜(TEM, Tecnai G2 F30 型, FEI 公司)对产物的形态和生长状况进行观察,统计了每种工况下 50 根 CNT 的直径分布情况。通过高分辨单级拉曼光谱仪(RaL, HR-800 型, HORIBA Jobin Yvon 公司, 623nm, 氩离子激光器)测量样品的 RL 谱图,分析产物的石墨化程度。

SEM 和 RL 可以直接对沉积在探针上的样品进行表征。TEM 需要对样品进行后处理,即取少量样品超声震荡 10min,使样品分散于乙醇中,静置分层,用吸管取少量悬浮液滴到铜网格栅上,干燥后进行观察。

2 结果与讨论

2.1 载体焙烧、催化剂和螯合剂对 CNT 形态的影响

通过 SEM 和 TEM 分析不同催化剂合成的碳纳米管的形态,结果见图 2。由图可知, I-A、I-B 和 I-C 产量较高,管径小,且管壁平滑,内部中空结构明显;而 II-A、II-B 和 II-C 扭曲严重,管壁出现竹节状结构,管内出现分段结构,缺陷较多且以缠绕的大管径 CNT 为主,质量较差。因此,焙烧载体能够有效提高所制 CNT 的质量和产量,且管径小于未焙烧载体制备的 CNT。主要原因可能是载体焙烧后增加了金属氧化物在催化剂表面的可还原

量^[19],导致催化剂表面用于 CNT 生长成核的活性组分增加,使其产量增加。另外经过焙烧的载体制得的催化剂,活性组分分散性好^[20],且 CNT 直径及质量受到催化剂分散度的影响,因此,焙烧载体得到的 CNT 质量好、直径小。

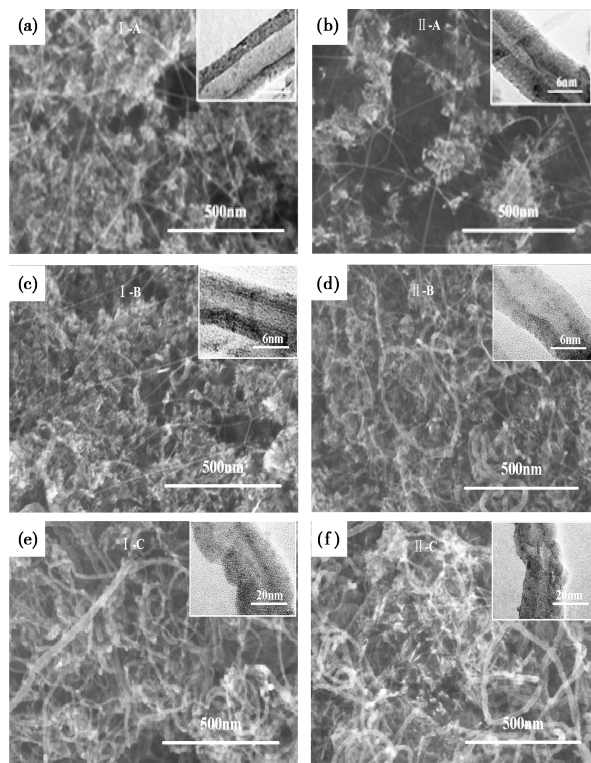


图 2 不同催化剂制备碳纳米管的 SEM 和 TEM 图
(插图为 TEM)

[(a) I-A; (b) II-A; (c) I-B; (d) II-B; (e) I-C; (f) II-C]

由图 2(a)和(e)可见,以柠檬酸为螯合剂得到的 CNT 直径均匀且管壁光滑,管径小,管长较长,产物缺陷少,细管的产量较多,总体形貌较好;TEM 显示产物管壁光滑而笔直,内径均匀。而以氨水为螯合剂时得到的产物质量明显下降,碳管以粗管为主,且出现断点,扭曲严重,管壁呈现凹凸状,产物质量差。

由图 2(b)、(d)和(f)可见,产物质量以加柠檬酸制得催化剂得到的 CNT 为最优,未加螯合剂得到的 CNT 出现缠绕的粗管,加氨水得到的 CNT 缠绕堆积严重,基本为管径较粗的 CNT,管壁凹凸不平,内部出现分段空间。

通过以上分析可知,柠檬酸为螯合剂得到的 CNT 无论从质量和产量上都要优于其他两种情况。可能是由于加入柠檬酸后消耗了载体表面的羟基,避免了活性组分的聚集性吸附,改善了活性组分在载体上的分散状况,粒径变小。而催化剂的粒径决

定了 CNT 的直径^[18,21-22],因此添加螯合剂制备的催化剂生成的 CNT 直径小。另外,由于活性组分负载量很小,能够在载体上均匀分散,因此得到的 CNT 管径分布较未添加柠檬酸时均匀。加氨水制备的催化剂,由于反应形成沉淀,焙烧后活性金属聚集,粒径较大,形成的 CNT 直径较大。

2.2 催化剂对 CNT 直径分布的影响

为了更好地说明催化剂制备条件对 CNT 直径的影响,测量统计了质量较好的 3 个样品的直径分布和平均直径,结果见图 3。通过对直径进行高斯拟合可以看出, I-A、II-A 和 I-B 得到的高斯拟合曲线半峰宽依次为 2.4nm、3.9nm 和 3nm,经过焙烧载体制备的催化剂相比未焙烧制备的催化剂制得的 CNT 直径分布窄,管径更小。以柠檬酸为螯合剂相比未加螯合剂时样品的直径分布窄,且以小直径为主,直径在 4~6nm 分布最多。图 3(d)为典型样品的平均直径,可以看出 I-A 得到的样品平均直径最小。通过分析可知,载体经过预处理且以柠檬酸为螯合剂的催化剂制备的 CNT 直径分布窄,主

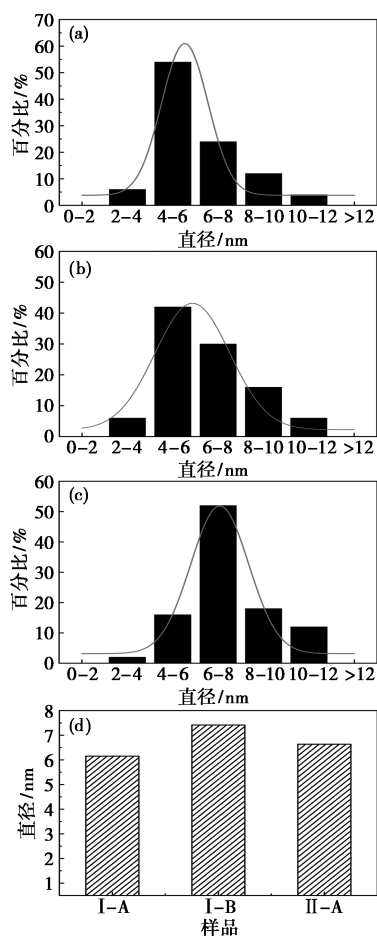


图 3 不同催化剂制备的 CNT 直径分布情况图
[(a) I-A; (b) II-A; (c) I-B; (d) 平均直径比较]

要分布在小直径范围内,且平均直径小。因此,通过载体焙烧及整合剂选取可以有效调控 CNT 直径。

2.3 催化剂对 CNT 结晶度的影响

G-band 是正切拉伸模,与石墨平面的 E_{2g} 拉曼振动模相关^[23],是六方晶格中 sp^2 碳碳键拉伸振动模的特征峰。D-band 是由于 CNT 中的缺陷,比如空穴、杂原子、五元环、七元环和边界的碳原子等引起的,因此 D 峰的强度反映了 CNT 中缺陷的多少。通常人们用 G 峰强度 I_G 和 D 峰强度 I_D 比值(I_G/I_D)大小来研究碳纳米管的缺陷含量, I_G/I_D 值越大,碳管中所含的缺陷越少。

图 4 为不同催化剂合成 CNT 的 RL 谱图和 I_G/I_D 比值直方图。从图 4(a)~(c)可见,所有样品在 1340 和 1590 cm^{-1} 附近都有强峰出现,分别为 D-band 和 G-band。由图 4(d)可知,3 种典型样品的 I_G/I_D 比值大小依次为 I-A>II-A>I-B。因此,载体经焙烧后制得的催化剂得到的 CNT 纯度高于未经焙烧载体制备的 CNT,缺陷少;加柠檬酸作为整

合剂制备的 CNT 的 I_G/I_D 值最大,缺陷最少。这与 TEM 和 SEM 结果吻合。因此,通过载体焙烧和添加适当整合剂可以提高 CNT 的质量,减少缺陷。

3 结语

采用 CO 为碳源,氦气为载气, H_2 为保护气,通过 V 型火焰热解法,以不同催化剂制备 CNT。实验得出经过焙烧载体制备的催化剂生长的 CNT 产量高,更容易形成小直径碳管。整合剂对 CNT 的质量影响差异较大,相较于未加整合剂,添加柠檬酸能够明显改善 CNT 的质量,形成细而长的 CNT,管壁光滑,内径均匀,而以氨水为整合剂制得的 CNT 质量较差,管径粗且扭曲缠绕。载体经过预处理加柠檬酸作为整合剂制得的催化剂得到的产物质量最佳,纯度高,缺陷少,直径分布窄,直径以 4~6 nm 为主,平均直径小。因此,载体焙烧和调整整合剂种类,能够作为批量可控制备 CNT 的有效手段。

[致谢:感谢国家科技支撑计划项目(2015BAA-04B02)和中央高校基本科研业务费专项资金(2018QN045)对本研究做出的支持。]

参考文献

- [1] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon[J]. Nature, 1991, 354(6348): 56-58.
- [2] Ray H B, Anvar A Z, Walt A D H. Carbon nanotubes-the route toward applications[J]. Science, 2002, 297(5582): 787-792.
- [3] 王熙大,王志宁,高从塔. 纳米复合膜在膜分离领域的研究进展[J]. 应用化学, 2014, 31(2): 123-132.
- [4] Breuer O, Sundararaj U. Big returns from small fibers: a review of polymer/carbon nanotube composites[J]. Polymer Composites, 2004, 25(6): 630-645.
- [5] 季益刚,印亚静,郭琦,等. 碳纳米管载 Pd-Au 催化剂的合成及其对甲酸氧化的电催化性能[J]. 应用化学, 2014, 31(1): 69-75.
- [6] Terrones M. Carbon nanotubes: synthesis and properties, electronic devices and other emerging applications[J]. International Materials Reviews, 2013, 49(6): 325-377.
- [7] 章仁毅,张小燕,樊华军,等. 基于碳纳米管的超级电容器研究进展[J]. 应用化学, 2011, 28(5): 489-499.
- [8] Wang C, Waje M, Wang X, et al. Proton exchange membrane fuel cells with carbon nanotube based electrodes[J]. Nano Letters, 2004, 4(2): 345-348.
- [9] Mittal G, Dhand V, Rhee K Y, et al. A review on carbon nanotubes and graphene as fillers in reinforced polymer nanocomposites[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2015, 21(1): 11-25.

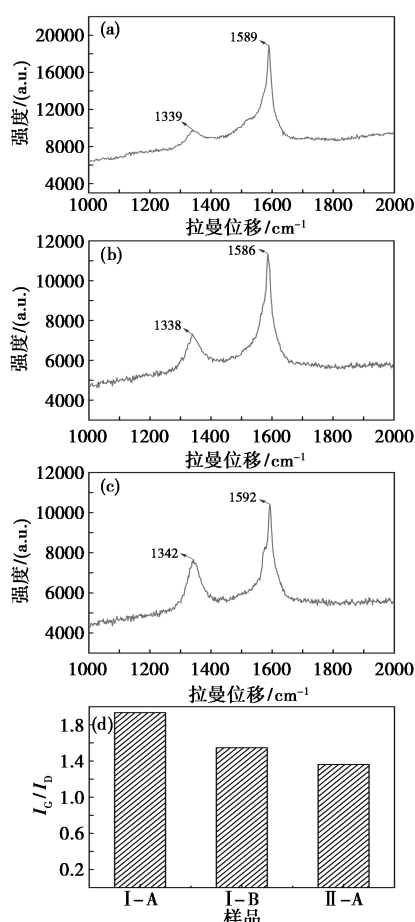


图 4 不同催化剂合成 CNT 的 RL 谱图(a~c)和 I_G/I_D 比值直方图(d)
[(a) I-A; (b) I-B; (c) II-A]