

合成时间对火焰法制备碳纳米管的影响 及其生长机理研究

翟 刚 郭永红 孙亚萍 吴楚瑜 贾小伟 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 以 Fe/Mo/Al₂O₃ 为催化剂,采用火焰法制备了碳纳米管,研究了合成时间对碳纳米管生长的影响及碳纳米管的生长机理。通过冷场发射扫描电子显微镜、能量色散谱仪、拉曼光谱仪、碳产率对催化剂和碳纳米管进行了详细观察和分析,结果表明经过氢气还原后催化剂分布更加均匀且颗粒明显变小,催化剂表面更加粗糙且检测到的铁元素含量明显增加,这说明氢气的还原作用对催化剂有重要的改变,对碳纳米管的合成也起到至关重要的作用。合成时间较短时,碳纳米管管簇较少且碳纳米管的长度较短、质量较差,大多数催化剂表面有毛绒状物质生成,说明碳纳米管的生长机理符合“溶解-扩散-析出”模式。合成时间延长到 5~6min 时,碳纳米管管簇的长度和密度均明显增加,而且合成的碳纳米管中杂质也明显减少。当合成时间超过 7min 后,虽然碳纳米管管簇的密度和产量有所上升,但是碳纳米管中因合成时间过长团聚的催化剂杂质变多,合成时间为 5~6min 可以得到产量和质量均较高的碳纳米管。

关键词 碳纳米管,合成时间,生长机理,催化剂

Influence of synthesis time on the preparation of CNTs by flame method and its growth mechanism

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

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

Abstract The catalyst of the experiment was Fe/Mo/Al₂O₃, the carbon nanotubes were synthesized by flame method. The influence of synthesis time on the growth of CNTs and the growth mechanism were emphatically discussed. Through the detailed observation and analysis of SEM, EDS, carbon yield and Raman, the results shown that the catalyst distribution was more uniform and the particle size was obviously smaller after reduction. The surface of the catalyst was rougher and the detected iron content was significantly increased, this indicated that the reduction of hydrogen had an important effect on the catalyst and played an important role in the synthesis of CNTs. When the synthesis time was relatively short, the tube clusters were less and the length and quality of CNTs were poor most catalysts had plush substances on the surface, indicating that the growth mechanism of CNTs was in accordance with the “dissolution-diffusion-precipitation” model. The length and density of CNTs increased significantly when the synthesis time increased to 5 to 6 minutes, and the impurities in the synthesized CNTs decreased obviously. When the synthesis time was more than 7 minutes, the density and yield of the tube cluster still increased, however, there were more impurities in the CNTs due to the agglomeration of catalysts resulted from excessive synthesis time. Therefore, the synthesis time should not be too short and too long, CNTs with better yield and quality can be synthesized when the synthesis time was kept for 5 to 6 minutes.

Key words carbon nanotube, synthesis time, growth mechanism, catalyst

自从 1991 年发现碳纳米管^[1]以来,研究者对于这种具有出色物理性质的纳米结构在电子^[2]、储氢、

生物探针^[3]、场发射^[4]、热传导^[5]、特性材料等领域的应用进行了系统广泛的研究^[6]。碳纳米管的制备

基金项目:中央高校基本科研业务费专项资金项目(2018QN045)

作者简介:翟刚(1994-),男,硕士研究生,研究方向为碳纳米管的制备。

方法主要有电弧放电法、激光蒸发法、化学气相沉积法和火焰法^[7-10]。与其他制备方法相比,火焰法具有大规模连续生产和反应设备简单的特点,而且反应在标准大气压下进行,且可以产生质量较高的碳纳米管^[11]。碳纳米管的生长模式包括外延生长模式^[12]、顶端和底端生长模式^[13]、“碳帽”生长模式^[14]和“溶解-扩散-析出”生长模式^[15]等。目前,有关火焰法制备碳纳米管的合成时间和生长机理的研究很少。本研究以 Fe/Mo/Al₂O₃ 为催化剂,采用火焰法制备了碳纳米管。通过冷场发射扫描电子显微镜、能量色散谱仪、拉曼光谱仪对合成的碳纳米管进行系统的分析,探究不同时间条件下碳纳米管的生长状况和生长机理。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

乙炔、氢气、一氧化碳、空气、氦气、九水硝酸铁[Fe(NO₃)₃·9H₂O]、四水钼酸铵[(NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O]、九水硝酸铝[(Al(NO₃)₃·9H₂O)、柠檬酸。

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

1.2 Fe/Mo/Al₂O₃ 催化剂的制备

采用溶胶-凝胶法制备催化剂 Fe/Mo/Al₂O₃,其中 Fe 为主催化剂,Mo 为助催化^[16],Al₂O₃ 为催化剂载体, $n(\text{Fe}):n(\text{Mo}):n(\text{Al})=1:0.17:16$ 。根据元素摩尔比,分别取相应质量的 Fe(NO₃)₃·9H₂O、(NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O、Al(NO₃)₃·9H₂O 和柠檬酸,溶解后得到混合溶液。将混合溶液置于 90℃ 水浴加热器中加热 12~16h,当溶液变成黏稠状溶胶物质时,将烧杯放入 150℃ 鼓风干燥箱干燥 8~12h。干燥后烧杯中形成蓬松多孔的块状固体物质,将块状固体打碎放入 800℃ 电加热炉焙烧,升温 2h 焙烧 30min,研磨后备用。

1.3 碳纳米管的制备

采用 V 型热解火焰燃烧器制备碳纳米管。

V 型热解火焰燃烧器由 A、B、C 三个腔室组成,顶部金属和连接金属管由厚 1mm 的 304 不锈钢构成。热解腔和合成腔彼此独立,因此更容易控制热解温度和合成温度,以制备质量优良的碳纳米管^[16]。反应气体的流量由气体质量流量控制器控制。氧气和乙炔被点燃后加热 B 腔室,通过调整氧炔焰的燃氧比,使得 B 腔室取样高度处的温度达到 760℃。在温度稳定的条件下,按照流量比 1:1.75:2 依次通入氦气、氢气和 CO。氦气作为载气,氢气主要用于还原催化剂。研究表明^[17-18],氢气会影响碳纳米管的形貌和晶体结构,它能在催化剂表面刻蚀热解碳,从而增强催化剂的活性。当气体质量流量控制器中示数稳定时,均匀涂覆催化剂粉末的探针被放置在 B 腔室顶部,在恒温下放置 5min 后移除探针,如果催化剂上有黑色物质生成,表明成功合成了碳纳米管。最后依次关闭 CO、氢气、乙烯和空气,当燃烧器冷却到室温时,关闭氦气。

1.4 测试与表征

采用冷场发射扫描电子显微镜观察催化剂样品的形态和碳纳米管的生成状况(直径、长度和杂质等);采用能量色散谱仪分析催化剂样品的元素分布和基本物质;采用拉曼光谱仪观察是否生成单壁碳纳米管及石墨化程度(径向呼吸峰、G 峰和 D 峰)。

2 结果与讨论

2.1 催化剂形貌分析

图 1 为 Fe/Mo/Al₂O₃ 催化剂及氢气还原 5min 后催化剂的 SEM 图。由图 1(a)可以看出,Fe/Mo/Al₂O₃ 催化剂呈块状,分布不均匀且催化剂大小不等。由图 1(b)可知,经过氢气还原后,催化剂颗粒变小且分布较均匀。通过对比图 1(c)和图 1(d)可以看出,Fe/Mo/Al₂O₃ 催化剂分布较密且含有大颗粒,与之相反,经过氢气还原的催化剂分布较分散且含有很多块状颗粒,这明显有利于碳纳米管的生长且合成的碳纳米管的质量也会相应提高^[10,19]。从图 1(e)和图 1(f)的对比可以看出,催化剂经过还原后表面粗糙程度加深。

利用能量色散谱仪分析催化剂中元素含量,分析结果见表 1。由表可以看出,经过氢气还原后,催化剂中大部分铁的氧化物被还原,氧元素含量明显下降,铁元素含量大幅度增加,这无疑对碳纳米管的合成起到促进作用。所以氢气还原是合成碳纳米管的关键。

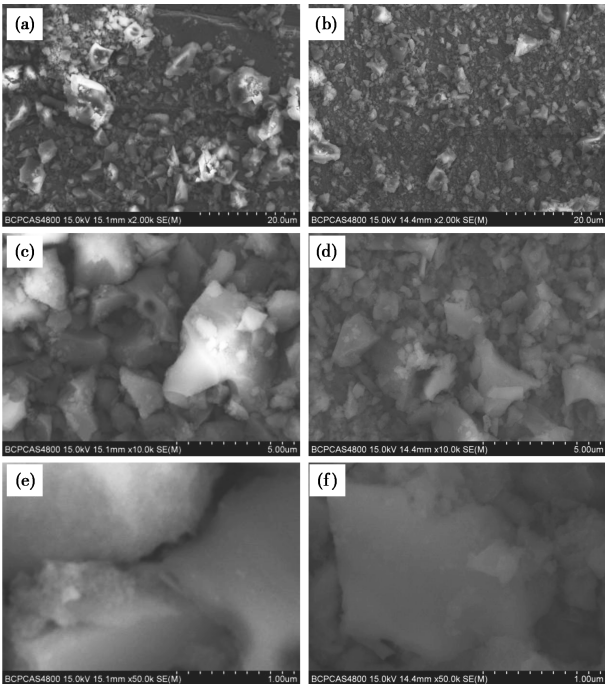


图 1 Fe/Mo/Al₂O₃ 催化剂及氢气还原 5min 后催化剂的 SEM 图

[(a) Fe/Mo/Al₂O₃ 催化剂; (b) 氢气还原 5min 后的 Fe/Mo/Al₂O₃ 催化剂; (c) 放大 10000 倍的 Fe/Mo/Al₂O₃ 催化剂; (d) 放大 10000 倍的氢气还原催化剂; (e) 放大 50000 倍的 Fe/Mo/Al₂O₃ 催化剂; (f) 放大 50000 倍的氢气还原催化剂]

表 1 Fe/Mo/Al₂O₃ 催化剂及氢气还原 5min 后催化剂中元素含量

样品	w(C)/%	w(O)/%	w(Fe)/%	w(Al)/%
Fe/Mo/Al ₂ O ₃ 催化剂	0	26.31	29.08	33.47
氢气还原催化剂	0	18.59	40.89	22.07

2.2 合成时间对碳纳米管的影响

图 2 为氢气还原 5min 后 Fe/Mo/Al₂O₃ 催化剂及不同时间合成的碳纳米管的低倍 SEM 图。从图 2(a)和图 2(b)的对比可知:开始通碳源后催化剂明显变黑,这表明催化剂开始溶解吸收碳源中的碳原子;合成时间为 1min 时,没有明显的碳纳米管生成;当合成时间延长到 2min 时,可以看到有零星的碳纳米管管簇产生[见图 2(c)],而且催化剂变得更加立体,这表明碳原子从催化剂中析出并开始合成碳纳米管。当合成时间延长到 3~4min 时,有明显的管簇生成,但是依然有不少的地方没有管簇产生。从图 2(f)可以看出,合成时间延长到 5min 时,碳纳米管管簇的密度和长度均大幅度增加,催化剂表面大部分被碳纳米管所覆盖。当合成时间超过 5min 时,从图 2(g)—2(i)可以看出,碳纳米管管簇的长度和密度进一步增加且催化剂表面基本被碳纳米

管簇所覆盖。通过对图 2 进行观察分析,发现随着合成时间的延长,碳纳米管管簇的密度和长度也相应增加。

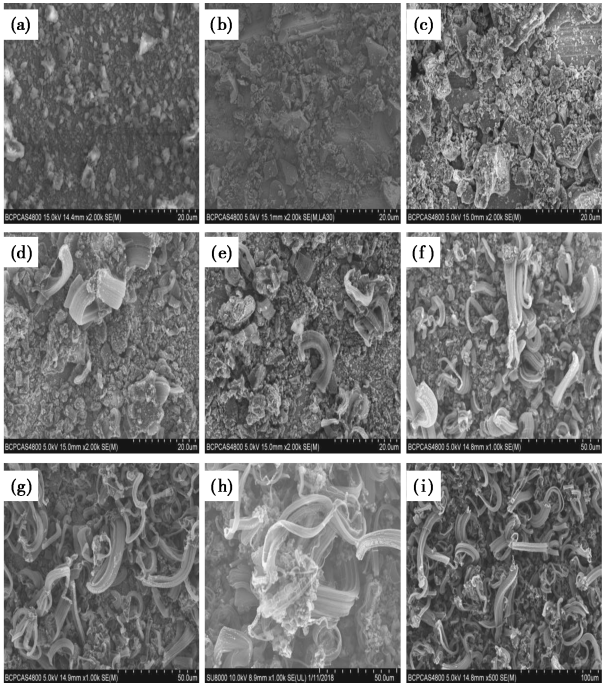


图 2 氢气还原 5min 后的 Fe/Mo/Al₂O₃ 催化剂及不同时间合成的碳纳米管的低倍 SEM 图

[(a) 氢气还原 Fe/Mo/Al₂O₃ 催化剂; (b) 合成时间 1min; (c) 合成时间 2min; (d) 合成时间 3min; (e) 合成时间 4min; (f) 合成时间 5min; (g) 合成时间 6min; (h) 合成时间 7min; (i) 合成时间 10min]

2.3 碳产率分析

碳产率计算方法见式(1):

碳产率 = (催化剂与合成产物总质量 - 催化剂质量) / 催化剂质量 (1)

根据式(1)得到合成时间不同时的碳产率(见表 2)。从表可以看出:在合成初期,由于氢气还原时间较短及碳源供应不足,碳产率不高;随着合成时

表 2 合成时间不同条件下的碳产率

合成时间/ min	催化剂质量/ mg	催化剂与合成 产物总质量/mg	碳产率/ %
1	1.13	1.21	7
2	1.16	1.32	14
3	1.17	1.48	26
4	1.15	1.55	35
5	1.11	1.68	51
6	1.13	1.89	67
7	1.15	1.94	69
10	1.13	1.96	73

间的延长,碳产率提高。当合成时间由 4min 延长到 5min 时,碳产率明显提高。当合成时间超过 6min 时,随着合成时间的延长,碳产率的增加明显放缓,这与大量碳纳米管管簇覆盖在催化剂表面及催化剂活性下降有关,该结果与 SEM 观察的现象基本一致。

2.4 碳纳米管中元素含量分析

合成时间不同时碳纳米管中元素含量见图 3。由图可以看出:在合成初期,随着合成时间的延长,碳元素含量增加;氧元素含量随着合成时间的延长而减少,由于氢气还原时间较短,大量铁的氧化物没有被还原,所以虽然碳纳米管管簇逐渐增多,覆盖了部分催化剂,但是由于有被还原的新铁生成,因而使得初期铁元素含量有了一定程度的增加,铝元素含量随着合成时间的延长而降低。当合成时间延长到 4~5min 时,由于碳纳米管管簇的密度已较大,覆盖了大部分催化剂表面,铁元素含量开始下降。合成时间为 5~6min 时,碳元素含量大幅度增加,从 SEM 图中也可以发现碳纳米管管簇的数量和长度均大幅度增加,碳产率分析结果与 SEM 分析结果一致。当合成时间超过 6min 后,4 种元素的含量基本保持稳定,表明碳纳米管合成过程基本结束。

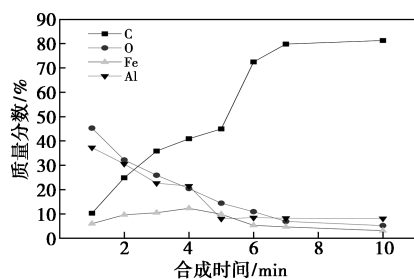


图 3 合成时间不同条件下碳纳米管中元素的含量

2.5 碳纳米管 SEM 分析

图 4 为氢气还原 Fe/Mo/Al₂O₃ 催化剂及放大 10000 倍的碳纳米管的 SEM 图。由图看出,氢气还原催化剂在探针上分布较均匀,通碳源 1min 后,没有明显的碳纳米管生成,但是催化剂表面有很多小突起,表明催化剂溶解吸收了碳源中的碳原子,当碳原子在催化剂内饱和后,碳原子开始析出形成碳纳米管。合成时间为 2min 时,开始出现碳纳米管管簇且大多数催化剂表面有毛绒状物质产生,这是碳析出的表现。合成时间延长到 3~4min 时,碳纳米管管簇的数量和长度明显增加,但是碳纳米管的质量一般,管簇上有较多的催化剂杂质。当合成时间延长到 5~6min 时,可以清楚地看到碳纳米管的质

量有了较大的提高,碳纳米管管簇上的杂质明显减少。但是当合成时间超过 7min 时,合成的碳纳米管管簇上出现了明显的杂质,这是催化剂长时间高温加热团聚所导致的。综合上述分析可知,碳纳米管最佳合成时间为 5~6min。

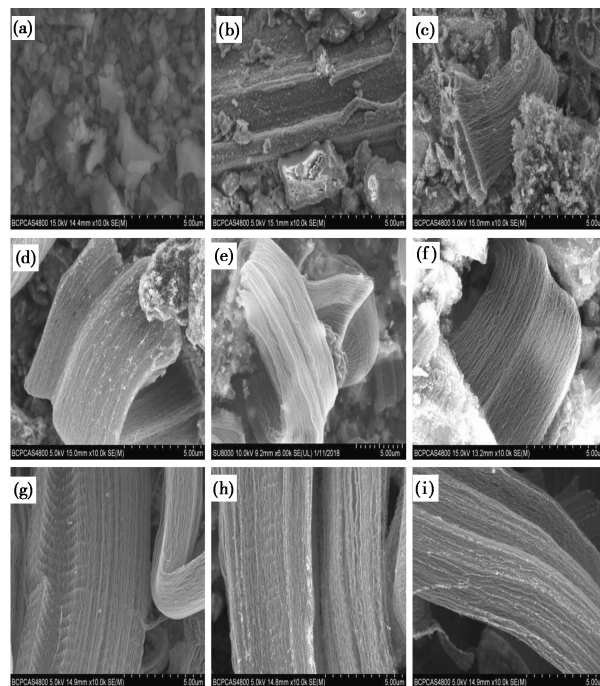


图 4 氢气还原 Fe/Mo/Al₂O₃ 催化剂

及放大 10000 倍的碳纳米管 SEM 图

[(a)氢气还原 Fe/Mo/Al₂O₃ 催化剂;(b)合成时间 1min;
(c)合成时间 2min;(d)合成时间 3min;(e)合成时间 4min;
(f)合成时间 5min;(g)合成时间 6min;(h)合成时间 7min;
(i)合成时间 10min]

图 5 为氢气还原 Fe/Mo/Al₂O₃ 催化剂及放大 50000 倍的碳纳米管 SEM 图。由图可以看出,氢气还原催化剂的表面较为粗糙,这是催化剂中部分氧化物被还原导致的,这有利于吸收碳原子和合成碳纳米管。合成时间为 1min 时,催化剂表面虽然还没有产生碳纳米管,但是有明显的碳析出,根据之前的描述,这基本论证了碳纳米管的生长机理符合“溶解-扩散-析出”生长模式^[15]。催化剂首先溶解吸收碳源,碳原子在催化剂内扩散,碳原子饱和后析出合成碳纳米管,从图 5(c)也可以看出这种生长模式。随着合成时间的延长,碳原子析出得更多,碳纳米管管簇的长度和数量也相应增加,但是合成时间为 3~4min 时,可以明显看出碳纳米管较短且弯曲,碳纳米管上的杂质也较多。与此同时,当合成时间延长到 7min 时,由于催化剂的聚集,碳纳米管上也会出现明显的催化剂杂质。当合成时间为 5~6min 时,合成的碳纳米管杂质明显较少,观察到的现象与

图 4 一致。

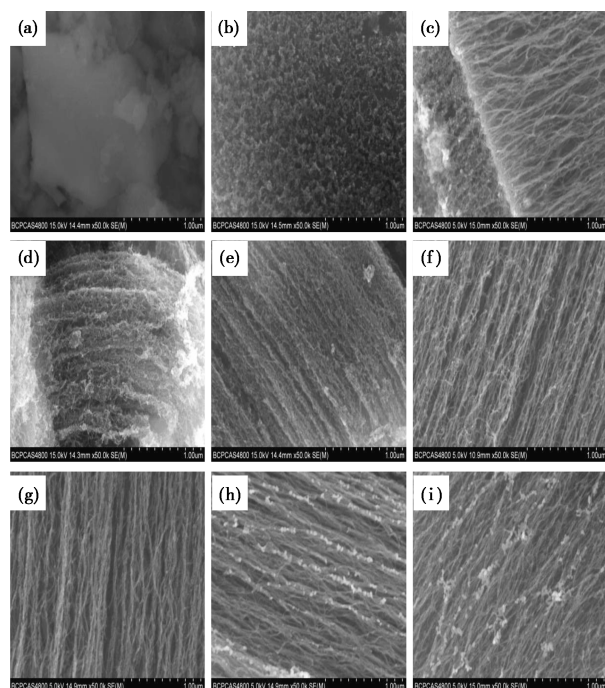


图 5 氢气还原 Fe/Mo/Al₂O₃ 催化剂
及放大 50000 倍的碳纳米管 SEM 图

[(a) 氢气还原 Fe/Mo/Al₂O₃ 催化剂; (b) 合成时间 1min;
(c) 合成时间 2min; (d) 合成时间 3min; (e) 合成时间 4min;
(f) 合成时间 5min; (g) 合成时间 6min; (h) 合成时间 7min;
(i) 合成时间 10min]

2.6 拉曼光谱分析

对合成时间不同的碳纳米管进行了拉曼光谱分析^[10], 碳纳米管合成时间与 I_D/I_G 关系曲线见图 6。由图可知: 合成初期, 碳纳米管管簇较少, 大量催化剂外露, D 峰的强度很高, 导致 D 峰与 G 峰的强度比 (I_D/I_G) 很大; 随着合成时间的延长, 碳纳米管管簇的密度大幅度增加, 碳纳米管的石墨化程度加深, 合成时间为 5~6min 时, 合成的碳纳米管杂质最少, 质量最高。当合成时间超过 7min 后, 由于合成时间过长导致催化剂聚集, 因此碳纳米管石墨化程度明显下降。拉曼光谱分析表明, 合成时间保持在 5~6min 较合理, 这与之前的分析结果一致。

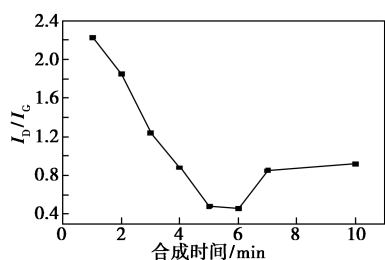


图 6 碳纳米管合成时间与 I_D/I_G 关系曲线图

3 结论

(1) 以 Fe/Mo/Al₂O₃ 为催化剂、氢气为载气, 采用火焰法制备了碳纳米管。通过对比 Fe/Mo/Al₂O₃ 催化剂和氢气还原 5min 后的催化剂, 发现还原后催化剂分布更加均匀且颗粒明显变小, 催化剂表面变粗糙且检测到的铁元素含量增加 40%, 这说明氢气的还原作用可以改变催化剂的结构和组成, 对碳纳米管的合成也有重要的影响。

(2) 冷场发射扫描电子显微镜、能量色散谱仪、拉曼光谱分析表明, 生长初期, 由于碳源供应不足和氢气还原时间较短, 只有少量碳纳米管管簇产生, 且合成的碳纳米管长度和质量一般, 当合成时间为 5~6min 时, 由于碳源供应较充足, 碳纳米管管簇的密度大幅度增加, 催化剂表面基本被碳纳米管所覆盖, 且碳纳米管的长度较长、质量较好。当合成时间超过 7min 时, 虽然碳纳米管管簇的密度有一定增加, 但碳纳米管的杂质含量明显提高, 其质量下降较明显。所以最佳合成时间为 5~6min。通过深入分析, 基本确定碳纳米管管簇的生长机理符合“溶解-扩散-析出”模式。

参考文献

- [1] Iijima S, Ichihashi T. Single-shell carbon nanotubes of 1nm diameter[J]. Nature, 1993, 363(6430): 603-605.
- [2] Zhou O, Shimoda H, Gao B, et al. Materials science of carbon nanotubes: fabrication, integration, and properties of macroscopic structures of carbon nanotubes[J]. Accounts of Chemical Research, 2002, 35(12): 1045-1053.
- [3] Kong J, Franklin N R, Zhou C, et al. Nanotube molecular wires as chemical sensors[J]. Science, 2000, 287(5453): 622-625.
- [4] De J N, Lamy Y, Schoots K, et al. High brightness electron beam from a multi-walled carbon nanotube[J]. Nature, 2002, 420(6914): 393-395.
- [5] 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.
- [6] Baughman R H, Zakhidov A A, Heer W A D. Carbon nanotubes the route toward applications[J]. Science, 2002, 297(5582): 787-792.
- [7] 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[J]. 人工晶体学报, 2009, 38(6): 1506-1510.
- [8] Wal R L V. Flame synthesis of substrate-supported metal-catalyzed carbon nanotubes[J]. Chemical Physics Letters, 2000, 324(1): 217-223.

(下转第 143 页)