

文章编号: 1007-8827(2005)03-0250-05

等离子体射流辅助双催化剂原位 催化法合成碳纳米管

梁新宇^{1,2}, 王浩静¹, 刘颖¹, 晁兵¹, 周立公¹

(1. 中国科学院山西煤炭化学研究所, 山西太原 030001; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要: 以甲烷为碳源, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ 为固定相催化剂, 在常压条件下利用等离子体射流的高温将甲烷裂解生成碳自由基和氢气。同时联合原位催化法将碳自由基在 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ 双催化剂的共同作用下生长出碳纳米管。运用 TEM 和元素分析等测试手段对所得碳纳米管进行形貌、含量、结构的表征分析。结果表明, 在一定反应条件下, 可获得外径为 10 nm ~ 30 nm, 管长约数百纳米、产率为 75 % 左右的碳纳米管。与单催化剂相比, 双催化剂的联合催化作用更有利于碳管的生长。

关键词: 碳纳米管; 等离子体射流; 甲烷; 双催化剂; 原位催化裂解

中图分类号: TB 383 TQ 127.1¹ **文献标识码:** A

1 前言

碳纳米管是将石墨六角网平面按一定方式卷成的无缝管状物质, 具有石墨的优良本征特性, 如耐热、耐腐蚀、耐热冲击、传热和导电性好、高温强度高、优良性能^[1,2]。加之纳米尺度的细微结构、特殊的电学性质和碳碳键构筑的超高力学性能使它显示出非常重要的理论研究与实际应用价值^[3-7]。

目前, 碳纳米管的制备主要采用石墨/电弧法^[8,9], 碳氢化合物催化裂解法(CVD)^[10-13]。此外, 激光石墨棒法^[14], 热解聚合法^[15], 固相热解法^[16]等^[17-19]也可以合成碳纳米管, 但由于其产量较低而未被广泛采用。

本研究采用等离子体射流催化裂解碳氢化合物的方法制备碳纳米管, 初步考察了等离子体和碳氢化合物催化裂解工艺对碳纳米管合成的影响。

2 实验部分

2.1 原料

原料气: 采用甲烷(纯度为 99.99 % 的钢瓶气), 氩气(纯度为 99.9 % 的钢瓶气)。三氧化二铁(分析纯)。镍制衬底(10 cm × 2 cm)。

2.2 装置

实验反应装置主要包括等离子体射流发生器、

反应器和其他辅助单元设备, 其结构示意图见图 1。等离子体发生器电源: 采用逆变直流氩弧焊机 WS-160A 型硅整流装置, 额定输入功率为 5 kW。

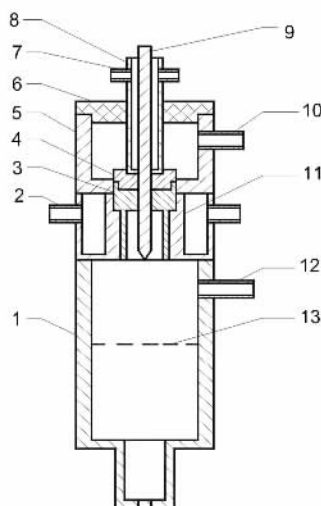


图 1 实验装置 (1) 反应器, (2) 冷却水出口, (3) 放电通道, (4) 陶瓷环, (5) 阴极, (6) 绝缘法兰, (7) 冷却水入口, (8) 电极套, (9) 阳极, (10) 氩气入口, (11) 水冷套, (12) 甲烷导入管, (13) 镍制衬底

Fig. 1 Sketch of experimental equipment. (1) Reactor, (2) The exit of cool water, (3) Channel of arc, (4) Pottery annulus, (5) Cathode, (6) Insulating flange, (7) The entrance of cool water, (8) Sheath of anode, (9) Anode, (10) The entrance of Ar, (11) Cool water, (12) The entrance of CH_4 and (13) Underlay

收稿日期 2004-07-08; 修回日期 2005-08-15

作者简介: 梁新宇(1976-)男, 山西交城人, 硕士研究生, 主要从事等离子体技术制备纳米材料技术研究。目前在复旦大学攻读博士学位。

E-mail: 041055028@fudan.edu.cn

2.3 工艺

首先将 Fe_2O_3 金属粉末(未经任何处理)和乙醇混合,搅拌均匀,趁其未沉淀,将适量混合液均匀地涂覆于镍制衬底上,静置干燥后放于反应器中进行催化热分解反应。氩气作为等离子体工作气体以 5.3 L/min 的流速引入反应体系。打开电源并将电流调节到 70 A ,此时阴极和阳极之间放电,将通入的氩气击穿产生等离子体射流。等离子体射流经过放电通道约束后延伸到反应器中。甲烷作为制备碳管的碳源以 0.25 L/min 的流速引入反应器,在无氧环境下被等离子体射流电离生成碳自由基和氢气。在还原气氛和高温环境中,氧化铁被还原生成纳米级的铁颗粒,提供了碳管生成的有利环境。同时裂解产物纳米炭附着于镍制衬底上,经过镍和铁联合催化生成碳纳米管,实现了催化剂制备和碳管生长同时进行。实验进行 25 min 后关闭电源,甲烷停止进气,继续通氩气直至冷却。整个反应体系的压力为常压,反应的产物主要为固相和气相,固相产物分布于衬底和反应器内壁上。最后分别从镍制衬底和反应器内壁回收沉积物。用透射电镜观察沉积物的颗粒大小和形貌,通过元素分析仪进行产物元素分析。

2.4 表征

借助 Hitachi H-600 型透射电镜观察固相样品的形貌和结构。

通过美国 TJA 公司生产的 Atom Scan 16 型电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP-CAS)进行产

物的元素分析。

气相产物分析采用北京普惠通分析仪器有限公司生产的 GC508A 型气相色谱,数据处理在上海计算技术所生产的 CDMC-4A 型色谱数据处理机上完成。

碳纳米管的产率计算为:

$$\text{碳纳米管产率} = m_{\text{CNT}}/m_{\text{CAT}}$$

式中 m_{CNT} :反应后所得碳纳米管的质量 m_{CAT} :反应前催化剂的质量。

3 结果与讨论

3.1 TEM 观察

图 2(a)是从衬底回收产物的透射电镜(TEM)图,可以看出产物的主要组成是碳纳米管,外径介于 $10 \text{ nm} \sim 30 \text{ nm}$ 之间,管长为数百纳米,产率约 75% 左右。碳管多为缠绕弯曲生长状,这可能是由于电弧等离子体的反应体系波动造成的。碳管内部和顶端的一些较深颜色的圆点是碳管生长时包覆的催化剂颗粒,这些颗粒的直径和碳管的内径相当。从这些颗粒所处的位置说明碳管的生长可以在催化剂颗粒两侧同时进行,也可以一侧生长,碳管一直被推动延伸,直到催化剂被包裹,碳管才停止生长。符合 G. G. Tibbets^[16]提出的碳管生长模型,即碳管直径由与之包裹的催化剂金属颗粒的大小控制。所以金属催化剂的大小直接影响碳纳米管的生成和直径^[20-22]。

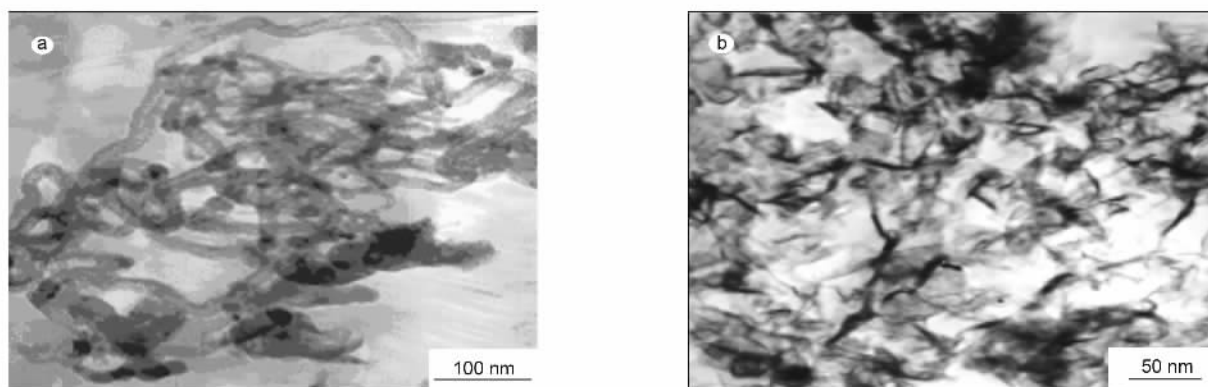


图2 不同部位回收产物的 TEM 照片 (a)衬底附着产物,(b)管壁附着产物

Fig. 2 TEM images of carbon nanotubes from different parts. (a)Products from underlay and (b)Products from reactor wall

传统电弧法^[23-24]制备碳纳米管,产物中会有许多无定形炭的存在。这些无定形炭沉积在已经催化合成好的碳纳米管上,堵塞了碳纳米管的孔道,使其

管壁变厚甚至形成炭纤维,以使电子透射率降低产生较深的颜色。而本实验制备所得碳纳米管的 TEM 照片颜色较浅(如图 2(a))。这是由于在甲烷

的裂解过程中生成大量的氢气(经色谱分析氢气体积分数约占气相产物的 99.9%)。由于氢气具有很高的导热率,而且可以和碳形成 C—H 键,并能刻蚀非晶碳,极大地提高了碳管的产率和结构的完整性^[25, 26],进而降低了无定形炭的量,提高了碳管的纯净度。另外 A. Feigney^[27]等也指出:使用碳氢化合物原位催化分解法可以使具有催化活性的金属微粒(Fe、Co、Ni)和纳米碳管的生成同时进行。这样既可以明显降低碳管表面吸附的无定形炭,而且由于没有使用催化剂载体大大降低了纯化带来的不便。

从图 2(b)管壁附着产物的 TEM 照片可看出几乎没有碳纳米管生成,只有一些针状物、絮状物、纳米级颗粒以及纳米碳纤维生成。

3.2 元素分析

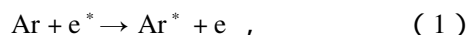
从元素分析结果可知:衬底回收产物中含 C(质量分数 84.7%)、Fe(质量分数 10.18%)、Ni(质量分数 3.98%),另外还含有微量的 Mn、Cr 元素,可能是电极以及反应器(不锈钢材质)在高温下挥发所产生的。管壁附着产物含 C(质量分数 92.7%)、Fe(质量分数 5.63%),其余为一些微量元素。

作为石墨化元素 Fe、Co、Ni 都有一定的碳溶解度,对于碳纳米管的生成有很好的催化效果。但作为铁制反应器,在反应中没有发挥催化剂的作用(由图 2(b)看出)。由此可以推断,催化剂的种类和表面状态都直接影响碳管的生成^[28]。同时也表明两种或更多种催化剂的作用会更有利于碳管的生长^[29],这可能是由于不同种类金属催化剂之间协同作用生成了更有利于碳管生长的晶体结构,从而增加了碳管生长的活性点,使 C 原子在它们中的扩散系数变大,表现出来就是 Fe、Ni 双催化剂得到的碳管产量很高。

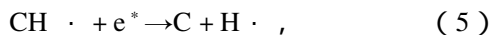
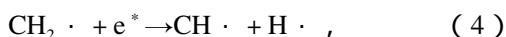
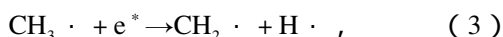
3.3 反应机理

借鉴 R. T. K. Baker^[30]、V. Ivanov^[31]和 N. M. Rodriguez^[32]等的观点,初步认为等离子体射流催化裂解碳氢化合物制备碳纳米管的机理为:

首先惰性气体氩气被电流击穿产生等离子体,



式中 e^* 表示在放电过程中从外加电场获得的高能电子。然后通入的甲烷在等离子体中发生非常复杂的化学反应,主要的反应可能为:



这里作为催化剂的铁、镍金属粒子存在着不同取向的晶面。只有那些晶格常数合适的晶面对碳氢化合物的吸附分解具有活性。生成 CNTs 的关键步骤是碳氢化合物在金属的活性晶面上吸附并分解,生成碳原子簇(Carbon species)。这些碳原子簇溶解在金属(液体)中并从活性金属晶面通过金属粒子体相扩散至对应的另一端晶面,在对应的另一端晶面上沉积并形成碳纳米管(CNTs)或纳米碳纤维(CNFs)。所以碳氢化合物催化分解制备的 CNTs 或 CNFs 一端向空中伸展,另一端则连接在催化剂颗粒上^[13, 32, 33]。在这一连串过程中,扩散是控速步。这已从碳原子簇的扩散活化能等于 CNTs 生成活化能^[20]得到证实。

由此,等离子体射流在催化剂作用下通过裂解甲烷制备碳纳米管的过程可以概括为(1)甲烷在等离子体射流的作用下裂解生成碳物种及氢气;(2)碳物种扩散进入催化剂内部并在体相中迁移;(3)碳物种在一定的催化剂晶面上析出并以一定的方式堆积生成碳纳米管。

由于在碳纳米管的制备中采用了非石墨电极,反应过程中电极上没有大量沉积物,因此反应可以稳定进行相当长时间。本工艺设备的突出优势在于:成本低、操作简便、稳定运行时间长、可以在常压下进行。而且工艺过程环境友好,无 NO_x 、 CO_x 的排放的优点。

4 结 论

采用非石墨电极电弧放电,在双催化剂联合作用下将甲烷原位催化裂解生成碳纳米管。不需要单独进行催化剂的制备,大大降低了产物提纯带来的难度。甲烷裂解生成的氢气不但提供了还原气氛,还有利于对非晶态碳的刻蚀。整个系统环境友好,效率较高,简单快速。

参考文献

- [1] Endo M, Takeuchi K, Kobori K, et al. Pyrolytic carbon nanotubes from vapor-grown carbon fibers[J]. Carbon, 1995, 33: 873-881.
- [2] 李峰,白朔,成会明. 纳米碳管[J]. 新型炭材料, 2000, 15(3): 79-80.
(LI Feng, BAI Shuo, CHENG Hui-ming. Carbon nanotube [J]. New Carbon Materials, 2000, 15(3): 79-80.)

- [3] 陈晓红,宋怀河.多壁碳纳米管填充丁苯橡胶复合材料的研究[J].新型炭材料,2004,19(3):214-218.
(CHEN Xiao-hong, SONG Huai-he. Multi walled carbon nanotube filled SBR rubber composites[J]. New Carbon Materials, 2004, 19(3):214-218.)
- [4] 童昕,赫秀娟,成会明.添加纳米碳管对高密度聚乙烯力学行为和结晶过程的影响[J].新型炭材料,2004,19(4):261-267.
(TONG Xin, HE Xiu-juan, CHENG Hui-ming. Effect of carbon nanotubes on mechanical properties and crystallization process of high density polyethylene[J]. New Carbon Materials, 2004, 19(4):261-267.)
- [5] 佟钰,任文才,赵志刚,等.真空度对纳米碳管场发射性能的影响[J].新型炭材料,2003,18(2):101-105.
(TONG Yu, REN Wen-cai, ZHAO Zhi-gang, et al. Influence of working pressure on the field emission properties of carbon nanotubes[J]. New Carbon Materials, 2003, 18(2):101-105.)
- [6] 戴贵平,刘敏,王茂章,等.纳米碳管电化学储氢的研究进展[J].新型炭材料,2002,17(3):70-74.
(DAI Gui-ping, LIU Min, WANG Mao-zhang, et al. Research progress of electrochemical hydrogen storage in carbon nanotubes[J]. New Carbon Materials, 2002, 17(3):70-74.)
- [7] 王敏伟,李凤仪,彭年才.碳纳米管——新型的催化剂载体[J].新型炭材料,2002,17(3):75-79.
(WANG Min-wei, LI Feng-yi, PENG Nian-cai. Carbon nanotubes: A new catalyst support[J]. New Carbon Materials, 2002, 17(3):75-79.)
- [8] Joumet C, Maser W K, Bernier P, et al. Large-scale synthesis of carbon nanotubes[J]. Nature, 1997, 388(6644):756-758.
- [9] 刘畅,丛洪涛,成会明.氢等离子体电弧法半连续制备单壁纳米碳管[J].新型炭材料,2000,15(2):1-5.
(LIU Chang, CONG Hong-tao, CHENG Hui-ming. Synthesis of single-walled carbon nanotubes by a semi-continuous hydrogen arc method[J]. New Carbon Materials, 2000, 15(2):1-5.)
- [10] Yacaman M J, Yoshida M, Rendon L. Catalytic growth of carbon microtubes with fullerene structure[J]. Appl Phys Lett, 1993, 62(6):657-659.
- [11] 王敏伟,李凤仪,彭年才. Ni-La-Mg 上催化裂解甲烷生成碳纳米管的研究[J].新型炭材料,2005,20(1):28-32.
(WANG Min-wei, LI Feng-yi, PENG Nian-cai. The synthesis of carbon nanotubes by the catalytic decomposition of CH₄ on a Ni-La-Mg catalyst[J]. New Carbon Materials, 2005, 20(1):28-32.)
- [12] 李颖,李轩科,刘朗.不同原料气催化热解法制备碳纳米管的研究[J].新型炭材料,2004,19(4):298-303.
(LI Ying, LI Xuan-ke, LIU Lang. The production of CNTs by catalytic decomposition of different source gases[J]. New Carbon Materials, 2004, 19(4):298-303.)
- [13] 杨子芹,沈曾民,陈晓红,等. Co 催化热分解制备弯曲状碳纳米管的研究[J].新型炭材料,2000,15(2):34-38.
(YANG Zi-qin, SHEN Zeng-min, CHEN Xiao-hong, et al. Preparation of curved carbon nanotubes using Co-catalyzed pyrolysis[J]. New Carbon Materials, 2000, 15(2):34-38.)
- [14] Guo T, Nikolaev D, Rinzler A D, et al. Self-assembly of tubular fullerene[J]. J Chem Phys, 1995, 243:49-54.
- [15] Cho W S, Hamada E, Kondo Y, et al. Synthesis of carbon nanotubes from polymer[J]. Appl Phys Lett, 1996, 69(2):278-280.
- [16] Tibbetts G G. Why are carbon filaments tubular[J]. Cryst Growth, 1984, 66:632-638.
- [17] 朱宏伟,慈立杰,梁吉,等.浮游催化法半连续制取碳纳米管的研究[J].新型炭材料,2000,15(1):48-51.
(ZHU Hong-wei, CI Li-jie, LIANG Ji, et al. Study on semi-continuous preparation of carbon nanotube by floating catalyst method[J]. New Carbon Materials, 2000, 15(1):48-51.)
- [18] 潘春旭, Liming Yuan, Saito K. 扩散火焰合成碳纳米管研究[J].新型炭材料,2001,16(3):24-27.
(PAN Chun-xu, YUAN Li-ming, Saito K. Study of nanotubes synthesis from diffusion flame[J]. New Carbon Materials, 2001, 16(3):24-27.)
- [19] 王茂章,李峰,杨全红,等.由不同碳源合成及制备纳米碳管的进展[J].新型炭材料,2003,18(4):250-264.
(WANG Mao-zhang, LI Feng, YANG Quan-hong, et al. Advances in synthesizing and preparing carbon nanotubes from different carbon sources[J]. New Carbon Materials, 2003, 18(4):250-264.)
- [20] Iijima S, Ichihashi T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter[J]. Nature, 1993, 363:603-605.
- [21] Zhang X B, Zhang X F, Bernastri D, et al. The texture of catalytically grown coil-shaped carbon nanotubes[J]. Euro Phys Lett, 1994, 27(2):141-144.
- [22] Hsu W K, Zhu Y Q, Trasobares S, et al. Solid-phase production of carbon nanotubes[J]. Appl Phys A, 1999, 68(4):493-495.
- [23] Iijima S. Helical microtubes of graphitic carbon[J]. Nature, 1991, 354(6348):56-58.
- [24] Shi Z J, Lian Y F, Zhou X H, et al. Production of single-wall carbon nanotubes at high pressure[J]. J Phys Chem B, 1999, 103:8689-8691.
- [25] Wang X K, Lin X W, Mesleh M, et al. The effect of hydrogen on the formation of carbon nanotubes[J]. J Mater Res, 1995, 10(8):1997.
- [26] Hernadi K, Fonseca A. Nagy J B, et al. Catalytic synthesis and purification of carbon nanotubes[J]. Synthetic Metals, 1996, 77:31-34.
- [27] Feigney A, Laurent C, Dobigeon F, et al. Carbon nanotubes grown in a novel catalytic method[J]. J Mater Res, 1997, 12(3):613-615.
- [28] 雷中兴,刘静,王建波,等.催化剂结构与形态对碳纳米管生长的影响[J].新型炭材料,2003,18(4):271-276.
(LEI Zhong-xin, LIU Jing, WANG Jian-bo, et al. The effects of catalyst structure and morphology on the growth of carbon nanotubes[J]. New Carbon Materials, 2003, 18(4):271-276.)
- [29] Thess A, Lee R, Nikolaev P, et al. Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes[J]. Science, 1996, 273:483-487.
- [30] Baker R T K, Haris P S, Thomas R B, et al. Formation of filamentous carbon from iron, cobalt and chromium catalyzed decomposition of acetylene[J]. J Catal, 1983, 30:86-95.

- [31] Ivanov V , Nagy J B , Lambin P , *et al.* The study of carbon nanotubes produced by catalytic method[J]. Chem Phys Lett , 1994 , **223** : 329-335.
- [32] Rodriguez N M. Commentaries and reviews[J]. J Mater Res , 1993 , **8**(12) : 3 233-3 250.
- [33] Jose-Yacaman M , Miki-Yoshida M , Rendon L. Catalytic growth of carbon microtubes with fullerenes structure[J]. Appl Phys Lett , 1993 , **62**(6) : 657-659.

Plasma jet assisted synthesis of carbon nanotubes by in-situ bimetallic catalysts

LIANG Xin-yu^{1,2} , WANG Hao-jing¹ , LIU Yin¹ , CHAO Bin¹ , ZHOU Li-gong¹

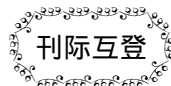
(1. Institute of Coal Chemistry , Chinese Academy of Sciences , Taiyuan 030001 , China ;

2. Graduate School of the Chinese Academy of Sciences , Beijing 100049 , China)

Abstract : Carbon nanotubes were synthesized in a methane plasma by using $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ as catalysis. Methane is pyrolyzed efficiently into nano-carbon and H_2 by the plasma jet under atmospheric pressure , during which Fe_2O_3 is reduced by H_2 to form nanometer sized metallic particles , which together with Ni are used as bimetallic catalysts for the preparation of nanotubes. The carbon nanotubes were examined using TEM and chemical element analysis , etc. Results show that the carbon nanotubes present an appearance of entangled morphologies with outer diameters of 10 – 30 nm , length of several hundred nanometers , and the yield is about 75 % . Compared with the single catalyst , the bimetallic catalyst is advantageous for the mass production of carbon nanotubes.

Keywords : Carbon nanotube ; Plasma jet ; Methane ; Bimetallic catalysts ; In-situ catalysis

Author introduction : LIANG Xin-yu (1976-) , male , Master , engaged in research of carbon nanotube materials and plasma chemistry. He is presently working on his Ph. D. at fudan university. E-mail : 041055028@fudan.edu.cn



《宇航材料工艺》征订启事

· 中国科技论文统计用刊 · 中国中文核心期刊

· 国际宇航文摘(IAA)、美国化学文摘(CA)、金属文摘(METADEX)收录核心期刊

《宇航材料工艺》创刊于 1971 年 , 由航天材料及工艺研究所主办 , 是国内外公开发行的国家级技术期刊。入《中国学术期刊(光盘版)》、中国期刊网及万方数据资源系统数字化期刊群等 , 在第二届国家期刊奖评比活动中获百种重点期刊奖。

主要报道我国材料及工艺的科技进展、科研成果和工程实践。主要栏目有 : 专论、综述、新材料新工艺、测试分析、工程实践、知识窗、科技信息、成果简介以及会议信息等。适合于航空航天、冶金、石油化工、机械电子、轻工、汽车、造船等部门 , 从事材料工艺研究生产的科研技术人员、管理人员及高校师生阅读。

刊号 CN 11 – 1824/V , 国际标准刊号 ISSN 1007 – 2330 , 双月刊 64 页 , 国际大 16 开本 , 激光照排 , 逢双月出版 , 每期 10.00 元 , 全年 60.00 元 2006 年的征订工作已经开始 , 欢迎各界读者从速订阅。

本刊参加了天津半导体杂志社的联合证订 , 可汇款至天津半导体杂志社 , 邮编 300220 , 注明“ 订阅宇航材料工艺 , 代号 9769 ”。

也可直接在编辑部订阅 , 信汇至北京市工商银行方庄支行东高地分理处 703 所 , 帐号 : 0200006509014409480(务必将订单与银行回执复印件寄回)

编辑部地址 : 100076 北京市 9200 信箱 73 分箱 18 号 , 电话 010-68383269