

· 研究论文 ·

## 大管径碳纳米管的可控制备\*

李国强<sup>1,2</sup>, 熊亮<sup>1,2</sup>, 林浩强<sup>1</sup>, 瞿美臻<sup>1</sup>

(1. 中国科学院 成都有机化学研究所, 四川 成都 610041; 2 中国科学院 研究生院, 北京 100039)

**摘要:** 以乙醇为碳源, Ni-Fe/4 Å分子筛为催化剂, 采用化学气相沉积法制备碳纳米管(CNTs)。研究了反应温度和 Ni/Fe摩尔比对 CNTs管径的影响, 反应温度对碳产率的影响。利用 TEM和 SEM观察 CNTs形貌, 结果显示, CNTs管径随着反应温度的升高和 Ni/Fe摩尔比的降低而增大。

**关键词:** 碳纳米管; Ni-Fe; 管径; 制备

中图分类号: O613.71

文献标识码: A

文章编号: 1005-1511(2009)03-0300-04

## Preparation of Diameter-controlled Carbon Nanotubes

LI Guo-qiang<sup>1,2</sup>, X DNG Liang<sup>1,2</sup>, LI N Hao-qiang<sup>1</sup>, QU Mei-zhen<sup>1</sup>

(1. Chengdu Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610041, China;

2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 10039, China)

**Abstract:** Carbon nanotubes(CNTs) were prepared by chemical vapor deposition method using ethanol as a carbon source and Ni-Fe supported on 4 Å molecular sieve as a catalyst. The influence of reaction temperature and Ni/Fe molar ratio on the outer diameter of CNTs, and effect of reaction temperature on yield of carbon was studied. The morphology of CNTs was investigated by SEM and TEM. The results showed that the diameter of CNTs increased with the increasing of temperature but decreased with the increasing of the Ni/Fe molar ratio.

**Keywords:** carbon nanotubes; Ni-Fe; diameter; preparation

自从 1991年 Lijima<sup>[1]</sup>发现碳纳米管(CNTs)以来,与其有关的科学和技术取得了快速的发展。CNTs以其独特的结构及电子、机械等方面的特性,在催化剂载体<sup>[2]</sup>、合成的模板<sup>[3]</sup>、电池材料<sup>[4]</sup>、AFM的探针<sup>[5]</sup>等方面有着广泛的用途。目前, CNTs的主要制备方法有电弧放电法<sup>[6]</sup>、激光蒸发法<sup>[7]</sup>和化学气相沉积法<sup>[8]</sup>。与另两种方法相比,化学气相沉积法由于其工艺简单、成本低、可连续大批量生长等种种优点,具有重要的研究价值。Cheung等<sup>[9]</sup>发现 CNTs的管径与催化剂的粒径相关联,而催化剂的粒径可以通过化学气相

沉积法的生长参数来调控,如催化剂层的厚度<sup>[10]</sup>、反应温度<sup>[11]</sup>和反应时间<sup>[12]</sup>等。Willems等<sup>[13]</sup>的研究发现,通过改变催化剂的活性组分和载体也可以调控催化剂的粒径,进而控制 CNTs的管径,调控范围 7.5 nm ~ 18.0 nm。

本实验以 Ni-Fe/4 Å分子筛作催化剂,乙醇作碳源,于 400 ~ 800 °C 通过改变催化剂中镍和铁的摩尔比 [ $r = n(\text{Ni}) / n(\text{Fe})$ ],实现了大管径尺度下对 CNTs的外径控制,并且研究了温度对 CNTs管径和碳产率的影响。

\* 收稿日期: 2009-03-26

基金项目: 国家科学技术部重大科学研究计划资助项目(2006CB932703); 中国科学院知识创新工程重要方向资助项目(KJ951-A1-01)

作者简介: 李国强(1983-),男,汉族,内蒙古呼和浩特人,硕士研究生,主要从事碳纳米管的研究。E-mail: lgq19830203@163.com

通讯联系人: 瞿美臻,研究员, Tel: 028-85228839, E-mail: mzhu@cic.ac.cn

### 1 实验部分

#### 1.1 仪器与试剂

FEI NSPECT型扫描电子显微镜 (SEM); JEOL JEM-100CX型透射电子显微镜 (TEM)。

硝酸铁和硝酸镍,分析纯,汕头西陇化工厂; 4 Å分子筛 (使用前均匀球磨),分析纯,天津科密欧化学试剂开发中心;无水乙醇,分析纯,安徽安特生物化学有限公司。

#### 1.2 催化剂的制备

在锥形瓶中加入蒸馏水 40 mL,  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ,  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 和 4 Å分子筛 1 g,于室温磁力搅拌 24 h。在烘箱内于 120 °C 干燥 12 h;置马弗炉内于 800 °C 煅烧 5 h。自然冷却至室温,研成粉末制得 Ni-Fe/4 Å分子筛催化剂。

控制  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 和  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  的量,使  $n$ 依次为 4, 1, 3, 1, 2, 1, 1, 1, 1, 2和 1, 3,对应的催化剂依次记为  $Cat^4$ ,  $Cat^3$ ,  $Cat^2$ ,  $Cat^1$ ,  $Cat^{1/2}$ 和  $Cat^{1/3}$ 。

#### 1.3 CNTs的制备

取  $Cat$  0.3 g均匀分散在石英舟底部,置管式炉的恒温区,在氮气保护下加热 ( $10\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ , 氮气流量 80 sccm)至反应温度,关闭氮气,用注射泵通入无水乙醇,反应 60 min。停止通无水乙醇,在氮气的保护下降至室温制得 CNTs粗品,按下式计算碳产率 (C)。

$$C = \frac{m_{total} - m_{cat}}{m_{cat}}$$

式中:  $m_{cat}$ 为催化剂的质量,  $m_{total}$ 为反应后的总质量

将 CNTs粗品加入 38% ~ 40% HF溶液 (HF可以溶解分子筛载体及所载金属粒子,并且使 CNTs内孔中的一些团聚无定形碳释放出来)中,搅拌 24 h后抽滤,滤饼用蒸馏水反复冲洗,于 120 °C 烘干得到纯化后的 CNTs。

### 2 结果与讨论

#### 2.1 反应温度对碳产率的影响

反应温度对碳产率的影响见图 1。

从图 1可以看出,当  $r = 1$  时,碳产率随着温度的升高而升高,在 600 °C 时达到最大值,温度继续升高时,碳产率降低。而当  $r < 1$  时,碳产率在 500 °C 达到最大。之所以这样是由于当  $r = 1$  时,镍的含量大,催化剂的活化温度低,在 500 °C 和 600 °C 都能很好的生长 CNTs(图 2),但是催化剂的活性在 600 °C 高于 500 °C,所以在 600 °C 的碳产率要大于 500 °C 的碳产率。而当  $r < 1$  时,镍含量的减少使得催化剂的活化温度升高,500 °C 不能使催化剂完全活化,但是由于无水乙醇的裂解温度较低,所以产生了大量的无定形碳和少

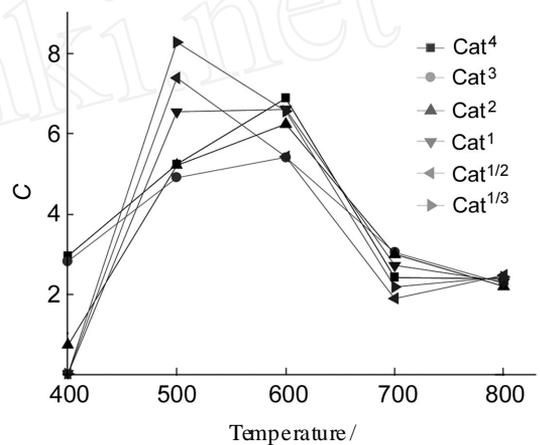


图 1 反应温度对碳产率 (C) 的影响

Figure 1 Effect of reaction temperature on carbon yield

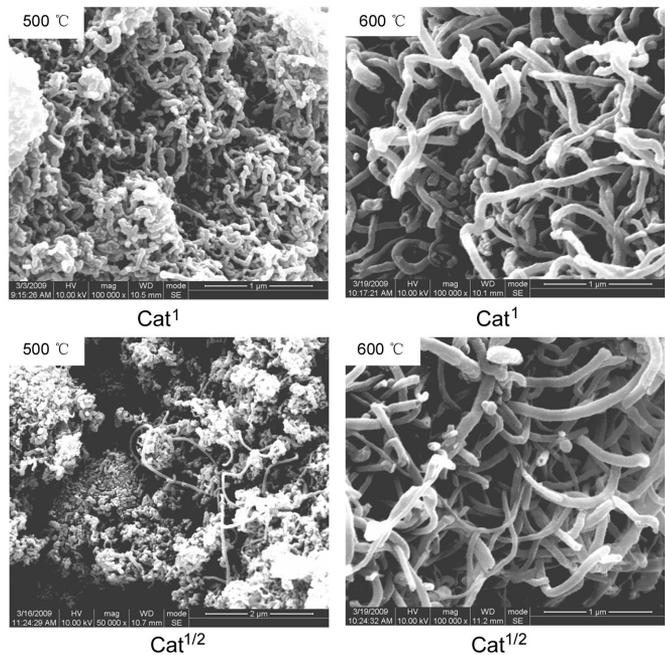


图 2 CNTs 的 SEM 照片

Figure 2 SEM images of CNTs

量的 CNTs(图 2),而在 600 时催化剂的催化活性很高,制备的 CNTs纯度很高,几乎没有无定形碳杂质(图 2),而在 500 时却产生了大量的无定形碳,所以 500 时的碳产率大于 600 的碳产率。当温度高于 600 时,由于温度的升高,催化剂发生烧结,颗粒变大,慢慢失去活性,所以碳产率降低。

图 3是用  $Ca^3$  在 600 下制备的 CNTs的 TEM照片。由图 3可见,CNTs的管形很好,管径在 70 nm左右,管长达到几微米。

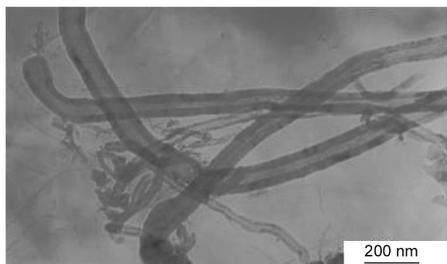


图 3 CNTs( $Ca^3$ , 600 )的 TEM照片

Figure 3 TEM image of CNTs

### 2.2 $r$ 对 CNTs管径的影响

图 4是在 600 制备的 CNTs的 SEM照片。从图 4可以看出,随着  $r$ 的减少,CNTs管径逐渐增加, $r = 4$ 时,CNTs管径约 60 nm;  $r = 1/3$ 时,CNTs管径增加到约 130 nm。这是由于添加镍有利于形成小颗粒的催化剂,随着镍含量的减少,催化剂颗粒的粒径逐渐变大,所以 CNTs管径逐渐增大。这与 Cheung等<sup>[9]</sup>报道的通过催化剂的粒径控制 CNTs管径相符合。本实验采用改变镍含量控制催化剂粒径,进而达到控制 CNTs管径的目的,相对于文献方法<sup>[10]</sup>更为简单方便。本实验制备的 CNTs管径调控范围从 7.5 nm ~ 18.0 nm<sup>[13]</sup>扩大至 60 nm ~ 130 nm。

### 2.3 反应温度对 CNTs管径的影响

图 5是用  $Ca^1$  分别于 500 , 600 和 800 制备的 CNTs的 SEM照片。从图 5可以看出,在 500 时,CNTs管径很细(约 50 nm),有少量无定形碳;在 600 时,CNTs的纯度很高,几乎

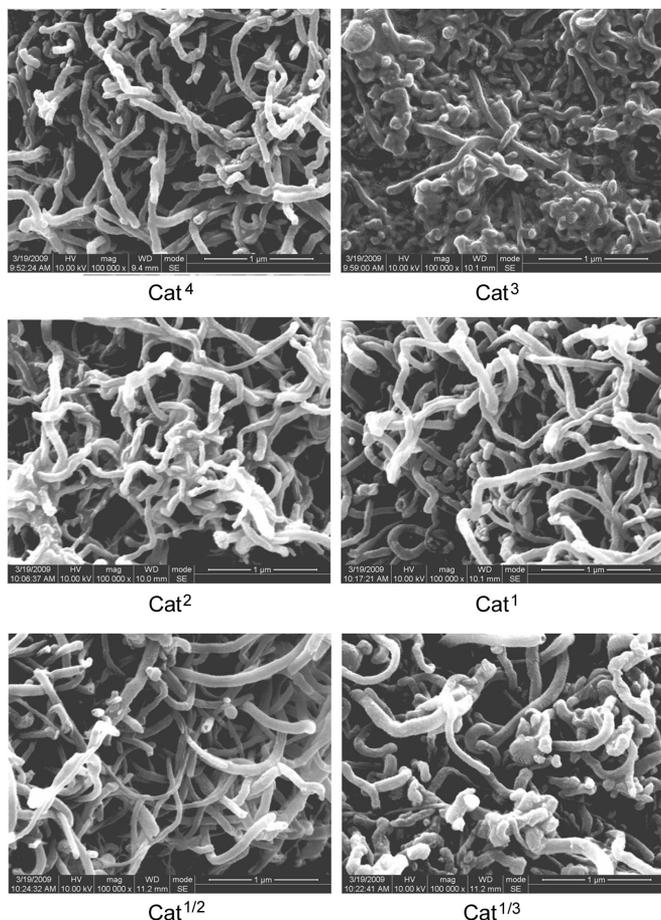


图 4 CNTs(600 )的 SEM照片

Figure 4 SEM images of CNTs

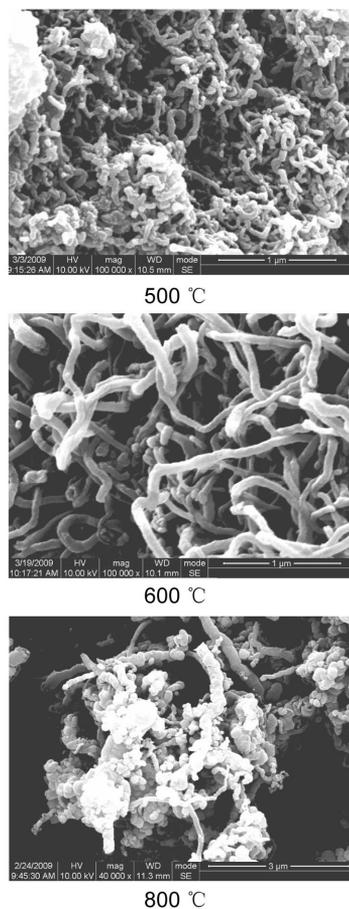


图 5 CNTs( $Ca^1$ )的 SEM照片

Figure 5 SEM images of CNTs

没有无定形碳,管径约 100 nm;在 800 °C 制备的 CNTs 管径进一步提高到 130 nm 以上,但是有大量的无定形碳。之所以管径随着温度的升高而增大,是由于催化剂随着温度的升高而发生团聚,催化剂的粒径变大,从而使 CNTs 管径增大。在 800 °C 时,催化剂团聚成大颗粒,大部分失去了催化活性,所以只有在少量粒径适合的催化剂上长了少量的大管径 CNTs。

### 3 结论

本文通过采用无水乙醇作碳源, Ni-Fe/4 Å 分子筛作催化剂,研究了不同温度和催化剂中  $n(\text{Ni})/n(\text{Fe})$  对碳纳米管管径的影响。通过控制碳纳米管的反应温度或者是  $n(\text{Ni})/n(\text{Fe})$ , 都可以有效的控制碳纳米管的管径。实验结果表明,随着反应温度的升高或  $n(\text{Ni})/n(\text{Fe})$  的减少,都有利于形成大管径的碳纳米管。当  $n(\text{Ni})/n(\text{Fe}) = 1$  时,碳产率在 600 °C 时达到最高值,而当  $n(\text{Ni})/n(\text{Fe}) < 1$  时,500 °C 时的碳产率最高。

### 参考文献

- [1] Sumio Iijima Helical microtubules of graphitic carbon [J]. Nature, 1991, **354** (7): 56 - 58
- [2] XiuLian Pan, Zhongli Fan, Wei Chen, *et al* Enhanced ethanol production inside carbon-nanotube reactors containing catalytic particles[J]. Nature, 2007, **6**: 507 - 511.
- [3] Hua-Qiang Wu, Xian-Wen Wei, Ming-Wang Shao, *et al* Synthesis of zinc oxide nanorods using carbon nanotubes as templates[J]. Journal of Crystal Growth, 2004, **265**: 184 - 189.
- [4] T Prem Kumar, R Ramesh, Y Y Lin, *et al* Tin-filled carbon nanotubes as insertion anode materials for lithium-ion batteries [J]. Electrochemistry Communications, 2004, **6**: 520 - 525.
- [5] L Marty, A Iaia, M Faucher, *et al* Self-assembled single wall carbon nanotube field effect transistors and AFM tips prepared by hot filament assisted CVD [J]. Thin Solid Films, 2006, **501**: 299 - 302
- [6] D S Bethune, C H Klang, M S de Vries, *et al* Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls[J]. Nature, 1993, **363** (17): 605 - 607.
- [7] Andreas Thess, Roland Lee, Pavel Nikolaev, *et al* Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes [J]. Science, 1996, **273** (26): 483 - 487.
- [8] W Z Li, S S Xie, L X Qian, *et al* Large-scale synthesis of aligned carbon nanotubes[J]. Science, 1996, **274** (6): 1701 - 1703.
- [9] Chin Li Cheung, Andrea Kurtz, Hongkun Park, *et al* Diameter-controlled synthesis of carbon nanotubes[J]. J Phys Chem B, 2002, **106** (10): 2429 - 2433.
- [10] Z F Ren, Z P Huang, J W Xu, *et al* Synthesis of large arrays of well-aligned carbon nanotubes on glass [J]. Science, 1998, **282** (6): 1105 - 1107.
- [11] Cheol Jin Lee, Jeunghee Park, Yoon Huh, *et al* Temperature effect on the growth of carbon nanotubes using thermal chemical vapor deposition [J]. Chemical Physics Letters, 2001, **343**: 33 - 38.
- [12] Xianbao Wang, Yunqi Liu, Daoben Zhu Controlled growth of well-aligned carbon nanotubes with large diameters [J]. Chemical Physics Letters, 2001, **340**: 419 - 424.
- [13] I Willem s, Z Konya, J F Colomer, *et al* Control of the outer diameter of thin carbon nanotubes synthesized by catalytic decomposition of hydrocarbons[J]. Chemical Physics Letters, 2000, **317**: 71 - 76.

(上接第 287 页)

- [6] Zhang X M, Ma M, Wang J B. Catalytic asymmetric [2,3]-sigmatropic rearrangement of sulfur ylides generated from carbenoids and allenic 2-methylphenyl sulfide [J]. Chinese Journal of Chemistry, 2003, **21**: 878 - 882.
- [7] Bachmann S, Fielenbach D, Jørgensen K A. Cu(II)-carbenoid and Ag(I) Lewis acid-catalyzed asymmetric intramolecular insertion of  $\alpha$ -diazo compounds into N-H bonds[J]. Org Biomol Chem, 2004, **2**: 3044 - 3049.
- [8] Doyle M P. Catalytic methods for metal carbene transformations[J]. Chem Rev, 1986, **86**: 919 - 939.
- [9] Padwa A, Hombuckle S F. Ylide formation from the reaction of carbenes and carbenoids with heteroatom lone pairs[J]. Chem Rev, 1991, **91**: 263 - 309.
- [10] Ye T, McKervey M A. Organic synthesis with  $\alpha$ -diazo carbonyl compounds[J]. Chem Rev, 1994, **94**: 1091 - 1160.