

多壁碳纳米管的 CVD 法制备

林天津, 朱燕娟, 张伟, 谢红波, 张春华, 黄亮国

(广东工业大学 物理与光电工程学院, 广东 广州 510090)

摘要: 系统地介绍 CVD 法制备多壁碳纳米管的各类装置, 并对影响碳纳米管生长的各种因素进行评述。CVD 法制备多壁碳纳米管主要的实验装置有固定催化床、沸腾催化床、喷淋催化床、双温区流动催化床等; 主要的影响因素有催化剂种类、反应气体、裂解温度、反应时间等。

关键词: 碳纳米管; CVD 法; 催化剂; 综述

中图分类号: O 613. 71

文献标识码: A

文章编号: 1007-7162(2007)04-0001-05

碳纳米管 (carbon nanotubes, CNTs) 自 1991 年发现以来^[1], 因其独特的结构和异乎寻常的性能引起科学家的极大关注。其超强的力学性能、优异的场发射性能、极高的储氢性能和潜在的化学性能等使它成为材料、物理和化学等学科的研究热点^[2-5]。近年来, CNTs 在生物方面的研究也十分活跃, 例如有关酶修饰的 CNTs 生物传感器的研究^[6]、特殊蛋白非共价功能化的 CNTs 用于临床检测与人体自身免疫疾病有关的抗体^[7]等方面的研究。目前, 碳纳米管特性和制备方法的研究已取得重大进展, 研究的重点将转移到碳纳米管的批量生产及应用上。化学气相沉积法 (chemical vapour deposition, CVD) 是近年来发展起来的碳纳米管的制备方法, 具有生长温度低、反应过程常压可控、设备简单成本低、生成物纯度高并容易实现规模化生产等特点, 是目前研究最热门、应用最广泛的制备方法。CVD 法又称催化裂解法, 以过渡金属或其氧化物或氢氧化物为催化剂, 在常压并在相对较低的温度下热解碳氢气体合成碳纳米管。该方法工艺简单, 可控性强。该法主要应用于多壁碳纳米管的制备, 其装置、催化剂、碳源、辅助气体以及反应条件等都会对产物的纯度、产量、形貌和性能产生影响。本文拟就 CVD 法制备多壁碳纳米管的设备装置及其影响因素进行系统的综述。

1 实验装置

1.1 固定催化床

固定催化床是 CVD 法制备碳纳米管最典型的制备装置, 原理图如图 1 所示。

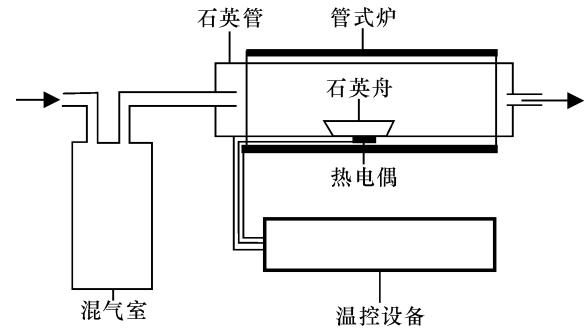


图 1 固定催化床催化裂解制备碳纳米管装置

制备碳纳米管时, 将催化剂放入固定催化床石英管中部的石英舟上, 在保护气氛中将反应炉慢速升温至催化剂的还原温度, 然后通还原气体, 待催化剂活化后升温至催化裂解所需的温度, 再通入反应气催化裂解。反应结束后反应炉降温至室温, 得到含催化剂的碳纳米管粗产物样品。本课题组采用固定催化床设备, 以 LaNi 稀土合金作催化剂, C₂H₂ 作碳源, H₂ 作还原气, 经 CVD 法合成了纯度较高的多壁碳纳米管^[8]。

采用固定催化床可以在较低的气体流速和反应温度下制备碳纳米管, 但因为反应时催化剂固定不动, 给碳纳米管提供生长空间有限, 产物移出困难, 只能进行间歇操作, 催化剂利用率低, 产量受限制, 因此不适宜工业化生产。

1.2 沸腾催化床

为了使制备碳纳米管的装置气固相接触良好, 能装载大量催化剂, 并可充分利用催化剂表面, 中国科学院成都有机化学研究所发明了沸腾床装置^[9], 其设备简图如图 2 所示。这种催化床是立式的, 并且

装有气体分散器,以便气体流过后能将催化剂“吹”成沸腾。

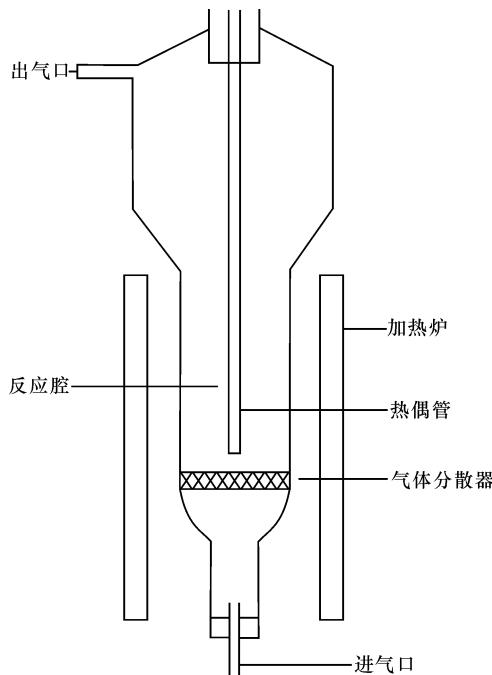


图 2 沸腾床催化裂解制备碳纳米管的装置

实验时,将催化剂放入沸腾床的反应腔,在保护气中升温至催化剂的还原温度,然后通还原气体。待催化剂活化后升温至催化裂解所需的温度,接着通入反应气体。调节反应气以适当的流速使催化剂处于“沸腾”状态,同时使反应气与催化剂始终接触良好。反应停止后,在保护气保护下冷却至室温,收集产物。催化裂解反应中,原料气体以一定的流速通过气体分布板,将活化了的催化剂“吹”成“沸腾”状态。催化剂颗粒一直在运动,相互间距离比固定催化床的催化剂颗粒间距大得多,因而其表面更易生长碳纳米管。又因催化剂颗粒的相互碰撞,碳纳米管易从其表面脱落下来,从而可保证高开口率碳纳米管的形成。沸腾床中催化剂量较大时,原料气体仍能与催化剂表面充分接触,可保证催化剂的高利用率。

1.3 喷淋催化床

要实现碳纳米管的大批量制备必须使催化剂能够连续投放并且反应产物能及时排出。喷淋催化床能很好地解决这两个问题,装置简图如图 3 所示。

实验原理是将催化剂按一定比例溶解于液体碳源中,在反应炉温度达到生长温度时,从喷洒头将溶解有催化剂的碳源直接喷洒到反应炉内,反应结束后,用保护气冷却至室温,收集产物。日本的 Yumura M^[10]研究小组使用喷淋催化床成功地制备出高质量的多壁和单壁碳纳米管。

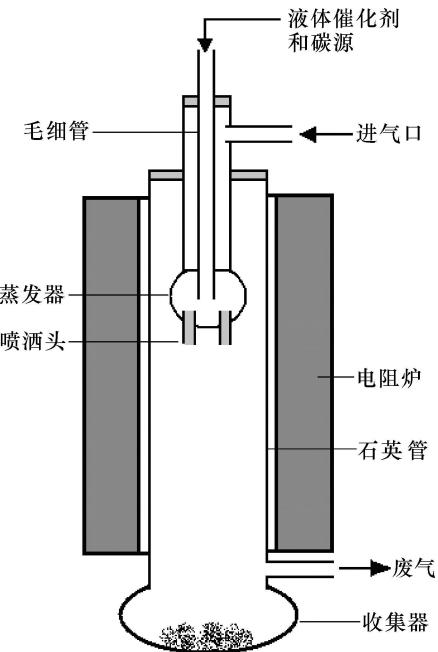


图 3 喷淋床催化裂解制备碳纳米管的装置

虽然使用喷淋床为大量制备碳纳米管提供了可能,但由于催化剂与碳源的比例难以优化,喷洒过程中催化活性颗粒分布不均,喷洒的催化活性颗粒很难以纳米级形式存在,因此碳纳米管所占比例少,而且常有大量炭黑生成。

1.4 双温区流动催化床

双温区流动催化床可解决 CVD 法制备碳纳米管过程中催化剂催化活性颗粒分布不均的问题,并能有效控制催化剂和碳源的投放量。它在低温区直接加热可气化的催化剂前驱体,使之以气体形式同烃类气体一起引入反应室,在高温区完成催化剂和烃类气体的分解。分解的催化剂原子在反应区聚集形成纳米级颗粒,浮游在反应空间,充分发挥催化作用,其实验装置简图如图 4 所示。

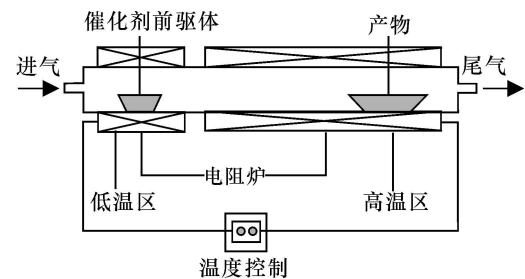


图 4 双温区流动催化床制备碳纳米管的装置

采用双温区流动催化床制备碳纳米管时,由于从有机化合物分解出的催化剂颗粒可在三维空间内分布,且催化剂挥发量可以直接控制,因此单位时间内产量较大,可连续生产。夏玉学等^[11]采用双温区流动催化床,成功地制备出了直径在 20~80 nm 之

间的碳纳米管.

2 影响因素

在 CVD 法制管过程中, 影响碳纳米管生长的因素很多, 其中主要的影响因素是催化剂、反应气及其流速、反应温度及时间等.

2.1 催化剂

研究表明, 催化剂的种类及颗粒大小对碳纳米管的产率、纯度及管径等都有较大的影响^[12-14]. 当前 CVD 法制备碳纳米管常用的催化剂有下面 3类.

1) 负载型催化剂: 负载型催化剂是 CVD 法制备碳纳米管使用最多的催化剂, 这种催化剂常用的是 Fe、Co、Ni 等过渡金属, 常见的载体有 Al₂O₃、SiO₂、MgO、Al₂O₃-SiO₂ 及沸石等. 本课题组以硝酸镍和正硅酸乙酯为主要原料制得 SiO₂ 负载 Ni(OH)₂ 或 NiO 的纳米复合粉体催化剂, 并用此催化剂裂解 C₂H₂ 制备出管径细且均匀、产量较高的多壁碳纳米管^[15-16]. 王红娟等^[17] 将钼酸铵溶液、硝酸铁溶液和 MgO 粉末混合超声震荡, 磁力搅拌后沉淀烘干制得浅黄色 Fe-Mo-MgO 催化剂粉末, 用此催化剂在 700℃ 的 Ar-H₂ 气氛下还原, 再通入合适流量的乙炔, 得到平均外径为 18 nm 的 CNTs 经硝酸和空气纯化处理后得到较好的产品.

有研究表明, 负载型催化剂中不同的金属在 CNTs 合成中表现出不同的活性^[18-19], 例如 CNTs 的生长速度按 Fe > Co > Ni 的顺序依次增大, CNTs 的管径也按 Fe > Co > Ni 的顺序依次增大, 而 CNTs 的石墨化程度却按 Fe < Co < Ni 的顺序依次降低, 其中 Fe 是最适合于单壁碳纳米管生长的催化活性金属, Ni 主要用来催化生长多壁碳纳米管. 因此必须按照制备的主要目的选择活性金属.

对于负载型催化剂的载体也有人用碳纳米管做载体制备二次碳纳米管^[20-21], 这对碳纳米管的质量和纯度都有一定的提高, 但不多见.

2) 金属粉体催化剂: 过渡金属粉体也可直接催化制备不定向 CNTs, 但制备的 CNTs 的质量和产量都比较差, 所以通常采用合金粉末作为催化剂.

Benito 等^[22] 曾用金属镍粉(粒径在 3 μm 左右) 为催化剂, 甲苯为碳源, 氩气为载气, 在 950~1 000℃ 下制得外径在 20~100 nm 的碳纳米管^[2]. 但是纯度不高, 管壁外黏附着很多无定型碳. 张海燕等^[23] 以 LaNi₅ 合金粉末(粒径范围在 30~50 μm) 为催化剂, 乙炔为碳源, 合成了杂质少、产量高的多壁碳纳米管. 实验发现, LaNi₅ 合金粉末在高温下分

解为纳米级的 N 和 La 金属颗粒, N 微粒在反应中作为催化活性中心, 而 La 起分散作用.

3) 金属有机化合物催化剂: 金属有机化合物催化剂又称浮动催化剂. 与其他催化剂不同, 金属有机化合物既是催化活性中心的提供者, 又是碳源. 这类催化剂一般以气态进入, 催化效率很高, 而且有利于 CNTs 的定向.

米万良等^[24] 以二茂铁为催化剂前驱体, C₂H₂ 为碳源, 在 700~800℃ 下半连续生长了定向的单壁碳纳米管和多壁碳纳米管的混合物. 赵艳珩等^[25] 也以二茂铁为催化剂, 乙炔为碳源, 在 700℃ 下分别制备出定向碳纳米管薄膜和非定向碳纳米管薄膜.

2.2 反应气体

2.2.1 碳源气体

碳源气体主要为碳氢化合物和碳氧化合物等, 常用的有甲烷 (CH₄)、乙炔 (C₂H₂)、乙烯 (C₂H₄)、丙烯 (C₃H₆)、一氧化碳 (CO) 及苯 (C₆H₆) 等.

王起才等^[26] 用负载型催化剂 Fe-MgO 制备了碳纳米管, 并研究了碳源气体种类对 CNTs 的影响. 他们发现: 含碳量少的碳源反应气体如 CH₄、CO 等制备出的 CNTs 纯度高, 对于单壁碳纳米管的生长有利; 而含碳量多的碳源反应气体, 如 C₂H₂、苯蒸汽等制备出的 CNTs 生成物中大部分为多壁碳纳米管且无定型碳的成分相对较多.

2.2.2 辅助气体

CVD 法制备碳纳米管的辅助气体通常有 H₂、Ar 或 N₂ 等. H₂ 作用主要是还原催化剂和刻蚀非晶碳. Ar 或 N₂ 的作用是保护催化剂及碳纳米管不被氧化, 同时也起到载气的作用. H₂ 通过刻蚀催化剂可减少或避免催化剂被碳包覆而停止生长, 通过刻蚀非晶碳可提高 CNTs 的纯度. H₂ 含量低, 刻蚀性弱, 产物中非晶碳含量相对较多, CNTs 纯度较低; H₂ 含量高, 刻蚀性强, 产物中 CNTs 纯度较高, 但生长较慢; 若 H₂ 含量过高, 则刻蚀性太强, 可能把催化剂及刚生成的 CNTs 刻蚀掉, 导致没有可用的产物生成.

本课题组以 LaNi₅ 稀土合金作催化剂, C₂H₂ 作碳源, H₂ 作还原气, N₂ 作保护气, 研究了 H₂ 流量 (0~125 sccm (sccm 是体积流量单位, standard cubic centimeter per minute, 标准状态 mL/min, 标准状态为 0℃, 1.013 25 × 10⁵ Pa 下同)) 对合成的 CNTs 管径、产量、纯度、形态及石墨化程度的影响^[8]. 结果表明: 在所研究的范围内, 随着 H₂ 流量增大, CNTs 管径先减小后增大, 而其产量、纯度及石墨化程度则先

提高后下降。

2.3 反应条件

2.3.1 裂解温度

CVD法制备碳纳米管的裂解温度一般在 600~1 200℃之间。不同碳源其裂解温度不同; 不同催化剂其裂解温度也有差异; 其他条件相同时, 不同裂解温度对 CNTs 的形貌和产率都有影响。陈程雯等^[27]分别以 Fe-MgO、Co-MgO 和 Ni-MgO 为催化剂, CH₄ 为碳源气, H₂ 为还原气, 研究了裂解温度在 873~1 073 K 范围内对碳纳米管产物的形貌和产率的影响。他们发现: Fe-MgO 催化剂制备碳纳米管的产率随制备温度的升高而提高, 而 Ni-MgO 催化剂制备碳纳米管的产率随制备温度的升高而降低。Fe-MgO 催化剂制备碳纳米管, 在 1 073 K 甚至更高的制备温度才能达到其最高产率。Co-MgO 催化剂制备碳纳米管的产率在 973 K 左右产率较高, 而用 Ni-MgO 催化剂制备碳纳米管, 则在 873 K 甚至更低的制备温度就能达到最高产率。3 种催化剂制备的碳纳米管在 873~1 073 K 之间石墨化程度随制备温度的升高而提高^[27]。

2.3.2 裂解时间

反应时间直接影响 CNTs 的产量, 对碳纳米管的长度也有影响。李轩科等^[28]以甲烷为碳源气, 以氢气为载气和还原气, 以自制纳米 N₂O/SiO₂ 气凝胶为催化剂, 研究了反应时间对产物产率和形貌的影响^[28]。实验结果表明, 随反应时间的延长, 碳纳米管的产率不断提高, 一定时间后增长趋于平缓。在一定反应时间内随反应时间延长, 碳纳米管的长径比也随之增加, 而直径的变化不大。表明碳纳米管产率的增加与其长度的增长关系较大。

2.3.3 碳源流量

碳源流量对 CNTs 产量和结构有很大影响。曹章轶等^[29]用低压化学气相沉积法在不同碳源流量下, 以镍片为催化剂, 制备碳纳米管薄膜。研究了乙炔流量对碳纳米管薄膜产量和结构的影响。他们发现随乙炔流量的增加, 碳纳米管薄膜厚度增加, 产量增大。在乙炔体积流量为 10 sccm 下制备的碳纳米管直径分布范围最小(10~100 nm), 石墨化程度最高, 缺陷密度最小, 晶形最完整。随着乙炔体积流量的增大(30~90 sccm), 碳纳米管的直径分布范围增大(10~300 nm), 石墨化程度降低, 缺陷密度增大, 非晶化程度增加。因此, 通过碳源流量可以控制碳纳米管薄膜的厚度和结构。

3 结语

碳纳米管作为纳米材料和纯碳分子的一个新成员, 以其独特的物理和化学性质受到人们日益广泛的关注。人们正在努力探索各种制备 CNTs 的物理和化学新方法, 以期获得高纯度、产量大、管径均匀可控、缺陷少、操作方便且成本低廉的 CNTs, 以拓宽应用领域。虽然 CNTs 的制备方法很多, 但最有可能实现工业化生产的是 CVD 法。CVD 法虽已得到较多研究, 但仍有许多细节问题有待进一步完善, 提高产量和纯度、降低成本、管径可控将是碳纳米管制备技术的主攻方向。

参考文献:

- [1] LIJIA S Helical microtubules of graphitic carbon [J]. Nature, 1991, 354: 56~58.
- [2] GAO Yan WANG Zhenjia WANG Ruji et al Preparation and characterization of MW CNTs/E44 [J]. Materials Science & Technology, 2006, 22(1): 117~122.
- [3] 张文锋, 曾葆青, 赵艳珩, 等. 碳纳米管 聚四氟乙烯复合材料场发射特性研究 [J]. 功能材料, 2006, 37(7): 1118~1120.
- [4] 易双萍, 张海燕, 欧阳玉, 等. 真空热处理碳纳米管的储氢性能研究 [J]. 物理学报, 2006, 55(5): 2644~2650.
- [5] KING Jilan, ZHOU Shangqi QIN Ren, et al Study of Electroless Ni-P-CNTs Composite Plating [J]. Chemical Physics, 2006, 19(3): 259~264.
- [6] ZHAO Yuandi BI Yan-hua ZHANG Wei-de The interface behavior of hemoglobin at Carbon Nanotubes and the Detection for H₂O₂ [J]. Talanta, 2005, 65: 489~494.
- [7] MAREK Trojanowicz Analytical applications of Carbon Nanotubes a Review [J]. Trends in Analytical Chemistry, 2006, 25(5), 480~489.
- [8] 朱燕娟, 林天津, 张国富, 等. 稀土合金催化裂解乙炔合成管径可控的碳纳米管 [J]. 中国稀土学报, 2005, 23(3): 286~290.
- [9] 刘宝春, 唐水花, 高利珍, 等. 利用沸腾床反应器制备碳纳米管 [J]. 催化学报, 2001, 22(2): 151~153.
- [10] AGO H, OHSHIMA S, YUMURA M, et al Formation mechanism of carbon nanotubes in the gas-phase synthesis from colloidal solutions of nanoparticles [J]. Current Applied Physics, 2005, 5(2): 128~132.
- [11] 夏玉学, 王维彪, 陈明, 等. 无氢化学气相沉积法制备碳纳米管 [J]. 功能材料与器件学报, 2005, 11(4): 411~414.
- [12] IVANOV V, NAGY J B, LAMBIN P, et al The study of carbon nanotubes produced by catalytic method [J].

- Chem Phys Lett 1994, 223: 329-332
- [13] FONSECA A, HERNADIK K, PEDIGROSSO P, et al Synthesis of single- and multi-wall carbon nanotubes over supported catalysts [J]. Applied Physics A, 1998, 67: 11-22
- [14] SUN L F, PAN J M, CHANG B H, et al Growth of straight nanotubes with a cobalt-nickel catalyst by chemical vapor deposition [J]. Applied Physics Letters, 1999, 74(5): 644-647.
- [15] ZHU Yanjuan LIN Tianjin, ZHANG Chunhua, et al The effect of nickel content of composite catalysts synthesized by hydrothermal method on the preparation of carbon nanotubes [J]. Materials Science and Engineering B, 2006, 127(2-3): 198-202
- [16] 朱燕娟, 邓淑华, 易双萍, 等. 水热法合成氧化镍-二氧化硅催化剂及其用于碳纳米管的制备 [J]. 无机材料学报, 2003, 18(6): 1267-1271
- [17] 王红娟, 彭峰, 黎志欣, 等. Fe-Mo/MgO 催化剂 CVD 法制备碳纳米管 [J]. 化学反应工程与工艺, 2005, 21(1): 76-80
- [18] 张爱民, 王仰东, 谢德, 等, 过渡金属氧化物和金属负载型沸石催化剂上合成纳米碳管及其表征 [J]. 化学学报, 2000, 58(7): 876-883
- [19] 魏忠, 陈言, 刘忠范, 等, 单壁碳纳米管的 CVD合成及管径分布 [J]. 物理化学学报, 2001, 17(8): 718-722
- [20] OTSUKA K, ABE Y, KANAI N, et al Synthesis of carbon nanotubes on Ni/carbon-fiber catalysts under mild conditions [J]. Carbon, 2004, 42(4): 727-736
- [21] LM S, SHIMIZU A, YOON S H, et al High yield preparation of tubular carbon nanofibers over supported Co-Mo catalysts [J]. Carbon, 2004, 42(7): 1273-1277
- [22] BENITO A M, MANIETTE Y, MUÑOZ E, et al Carbon nanotubes production by catalytic pyrolysis of benzene [J]. Carbon, 1998, 36(5-6): 681-683
- [23] ZHANG Haixian CHEN Ying, LI Shunhua, et al Hydrogen storage for carbon nanotubes synthesized by the pyrolysis method using lanthanum Nickel alloy as catalyst [J]. Journal of Appl Phys, 2003, 94(11): 6417-6421
- [24] 米万良, LIN Y S 李永丹, 等. 化学气相沉积法制备碳纳米管过程中 NH₃对其微观结构和石墨化程度的影响 [J]. 化工学报, 2006, 57(4): 964-969.
- [25] 赵艳玲, 曾葆青, 赵约瑟, 等. 定向碳纳米管薄膜的制备 [J]. 材料导报, 2006, 20(F05): 112-113.
- [26] 王起才, 李梦轲, 力虎林, 等. MgO 载体化学气相沉积法制备碳纳米管的影响因素 [J]. 真空科学与技术学报, 2004, 24(1): 55-58
- [27] 陈程雯, 蔡云, 廖代伟, 等. 催化裂解 CH₄ 制备碳纳米管的影响因素 [J]. 化学物理学报, 2002, 15(2): 123-126
- [28] 记道王君, 李轩科, 汪厚植, 等. 反应时间对 VCD 法制备多壁碳纳米管产率和形貌的影响 [J]. 炭素技术, 2002, 5: 10-13
- [29] 曹章铁, 孙卓, 郭平生, 等. 碳源流量对碳纳米管厚膜形貌和结构的影响 [J]. 无机材料学报, 2006, 21(1): 75-80

Synthesis of Multwall Carbon Nanotubes by CVD Method

LIN Tian-jin, ZHU Yan-jian, ZHANG Wei, XIE Hong-bo, ZHANG Chun-hua, HUANG Liang-guo
(Faculty of Physics & Optoelectronic Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510090, China)

Abstract In this paper each kind of equipment was systematically introduced, and the factors to affect the carbon preparation are in detail narrated. Synthesis of Multwall carbon nanotubes by CVD Method need the following main equipment: fixed catalytic bed, boiling catalytic bed, spray catalytic bed, two-temperature fluidized catalytic bed, etc. The main influencing factors are the catalyst, the reaction gases, pyrolysis temperature, reaction time and so on.

Key words Carbon nanotubes; CVD; catalysts; summary