

文章编号:1674-2869(2009)12-0024-04

用含钒催化剂 CVD 法制备多壁纳米碳管

张孟雄,张 铭,吴洪特,吴亚萍

(长江大学工程技术学院化学工程系,湖北 荆州 434020)

摘 要:以甲烷为碳源,分别以 $2\text{CoO} \cdot 5\text{V}_2\text{O}_5$ 载体、 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{V}_2\text{O}_5$ 载体和 $2\text{NiO} \cdot 5\text{V}_2\text{O}_5$ 载体为催化剂,采用化学气相沉积(CVD)法通过催化裂解甲烷在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 制备出多壁纳米碳管(MWNTs),对这三个产品进行了扫描电子显微镜、高分辨率透射电子显微镜和激光拉曼光谱表征,结果表明:利用含钒的双金属催化剂可有效制备出石墨化程度高的多壁纳米碳管。

关键词:多壁纳米碳管;扫描电镜;拉曼光谱;高分辨率透射电镜

中图分类号:TB383 **文献标识码:**A

0 引 言

1991年日本 NEC 的 Iijima^[1]用真空电弧蒸发石墨电极,并对产物作高分辨透射电镜(HRTEM)分析,发现了具有纳米尺寸的多层管状物-纳米碳管(Carbon Nanotubes-CNTs)。1999年, Ishigami 等人^[2]对传统的电弧法进行改进,可连续制备多壁纳米碳管。2000年, Ando 等人^[3]利用直流电弧法制备了多壁纳米碳管。2001年, Lai 等人^[4]用多环芳烃作碳源前驱体,用氦气氛电弧法合成了纯度较高的纳米碳管并对其机理进行了深入探讨。张璐^[5]以 N_2 保护装置的管式电阻炉为反应装置,以有机金属化合物二茂铁和双鸭山精煤的混合物为反应物,在一定的实验条件下利用化学气相沉积法成功裂解制备得到多壁碳纳米管。曲江英^[6]以二茂铁为催化剂前驱体,环己烷为碳源,采用改进的浮游催化化学气相沉积技术实现了碳纳米管的原位控制组装,得到了多种具有规则几何结构的碳纳米管组装体。除了这些制备多壁纳米碳管的主要方法外,科学家们还开发了许多其他制备方法,如复合电极电弧催化法^[7]、等离子体喷射分解沉积法^[8]、激光蒸发气相催化沉积法^[9]、增强等离子体热流体化学蒸汽分解沉积法(PE HF CVD)^[10]以及固体酸催化裂解法^[11]等。目前比较成熟的制备多壁纳米碳管的方法有电弧法^[3-4]、化学气相沉积法^[5-12]和聚合物热解法^[13]。但直至目前,以钒和另一种金属作催化剂制备纳米碳管的技术仍鲜有报道。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

催化剂 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{V}_2\text{O}_5$ 载体、 $2\text{NiO} \cdot 5\text{V}_2\text{O}_5$ 载体的制备过程与上述过程一样,所用原料如表1所示。

表1 所用原料及生产厂家

Table 1 The chemical materials used in the experiments and their producing factories

原料	相对分子质量(规格)	生产厂家
MgO	40.30(AR)	汕头市西陇化工厂
NH_4VO_3	116.98(AR)	国药集团化学试剂有限公司
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	291.03(CP)	中国医药上海化学试剂站
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	404.00(AR)	汕头市西陇化工厂
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	290.80(AR)	汕头市西陇化工厂

为了制备高质量的多壁纳米碳管考察钒与不同金属配合而制备的催化剂的催化效果,本研究以甲烷为碳源,分别以 $2\text{CoO} \cdot 5\text{V}_2\text{O}_5$ 载体、 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{V}_2\text{O}_5$ 载体、 $2\text{NiO} \cdot 5\text{V}_2\text{O}_5$ 载体为催化剂,采用CVD法制备了多壁纳米碳管,并且对其进行了SEM、Raman、HRTEM表征,所使用的仪器规格及型号如表2所示。

表2 所用仪器

Table 2 The apparatuses used in the experiment

仪器名称	型号	生产厂家
箱式电阻炉	SK2-2-13	上海索普仪器有限公司
箱式电阻炉	SX2-5-12	上海实验仪器总厂
真空干燥箱	DZF-6020型	上海博讯实业有限公司
电子分析天平	FA1004	上海恒平科学仪器有限公司
超声波清洗器	KH-300B	昆山禾创超声仪器有限公司
激光拉曼光谱仪	JY IIR800	法国JY公司
扫描电镜	JSM 5900	日本电子公司
高分辨透射电镜	JEM-2010 UHR	日本电子公司

收稿日期:2009-05-21

作者简介:张孟雄(1979-),男,湖北咸宁人,助教,硕士,研究方向:纳米材料。

1.2 实验方法

1.2.1 催化剂的制备 先将 0.292 1 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 0.585 1 g NH_4VO_3 溶于 100 mL 蒸馏水中,不断搅拌使其完全溶解.接着将 9.193 g MgO 加入上述溶液中,并不断搅拌使其混合均匀.然后用超声波在 70 $^{\circ}\text{C}$ 的水浴中振荡大约 30 min.接着将其放入蒸发皿蒸发至干,并将其研成粉末.将该粉末装入坩埚,放入马弗炉中在 800 $^{\circ}\text{C}$ 下焙烧 5 h.最后自然冷却至室温,得到的催化剂可以用化学式近似表示为 $2\text{CoO} \cdot 5\text{V}_2\text{O}_5$ 载体.

1.2.2 多壁纳米碳管的制备 取上述催化剂 0.500 g,置于石英舟中,将该石英舟放入反应炉内.接着缓缓通入氮气.在缓慢的 N_2 气氛中,加热到设定的反应温度(800 $^{\circ}\text{C}$),然后切换为 CH_4 (流量为 10.4 mL/s).自动控温仪的调节下恒温反应 30 min 后,关闭电源并将 CH_4 切换为 N_2 ,冷却至室温,取出产品并称重,并记下产品的质量.采用上述 3 个催化剂在 800 $^{\circ}\text{C}$ 下制备出 3 个 MWNTs 样品.其反应装置如图 1 所示.

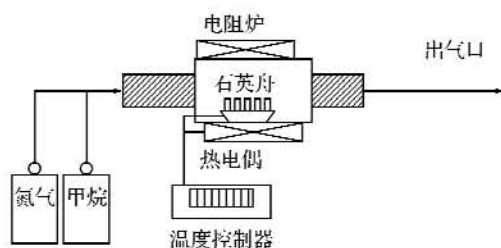


图1 CVD法制备装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the apparatus of chemical vapour deposition method

2 结果与讨论

2.1 扫描电子显微镜(SEM)分析

将上述所制得的 3 个纳米碳管样品进行了 SEM 分析.各样品对应的扫描电镜照片如图 2 所示.

图中(a)和(b)为 $2\text{CoO} \cdot 5\text{V}_2\text{O}_5$ 载体催化剂制备的碳管产品的照片,(c)和(d)为 $2\text{NiO} \cdot 5\text{V}_2\text{O}_5$ 载体催化剂制备的碳管产品的照片,(e)和(f)为 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{V}_2\text{O}_5$ 载体催化剂制备的碳管产品的照片.生长出来的蚯蚓状的纳米碳管有一定的弯曲,并相互缠绕在一起.可知,三种催化剂的产率均较高,管径大小均匀,管径分布较窄,管长约数微米.比较发现,它们的管径大小关系为: $2\text{NiO} \cdot 5\text{V}_2\text{O}_5$ 载体催化剂 $> 2\text{CoO} \cdot 5\text{V}_2\text{O}_5$ 载体催化剂 $> \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{V}_2\text{O}_5$ 载体催化剂;产率大小顺序也如此.(c)图和(d)图中的碳管的表面较为光滑,无定形碳堆积较少,表明 $2\text{NiO} \cdot 5\text{V}_2\text{O}_5$ 载体催化剂在制备多壁纳米碳管的过程中在产率上更具有选择性,催化活性较高.

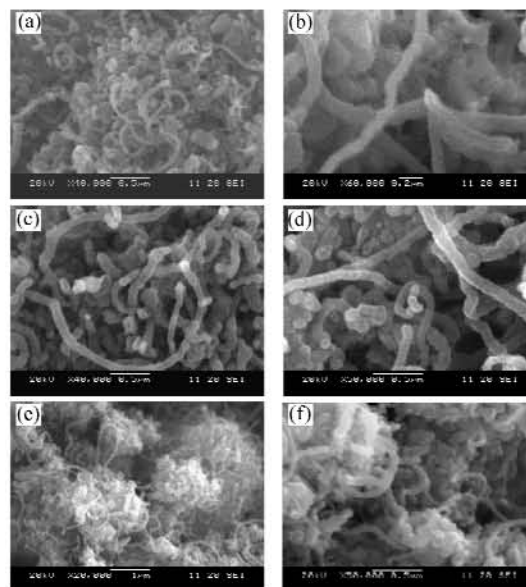


图2 基于不同催化剂制备的纳米碳管试样的扫描电镜照片

Fig. 2 SEM images of the samples of MWNTs grown over different catalysts

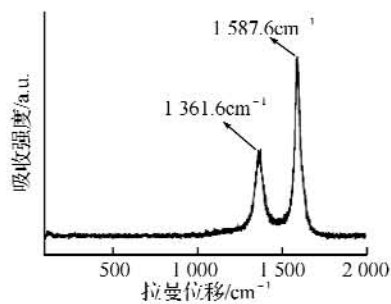
注:(a)和(b)为 $2\text{CoO} \cdot 5\text{V}_2\text{O}_5$ 载体催化剂,(c)和(d)为 $2\text{NiO} \cdot 5\text{V}_2\text{O}_5$ 载体催化剂,(e)和(f)为 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{V}_2\text{O}_5$ 载体催化剂.

2.2 激光拉曼光谱(Raman Spectra)分析

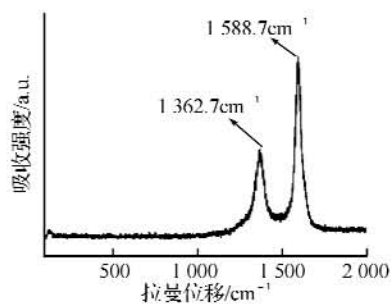
据报道,早期的拉曼光谱主要用于多壁纳米碳管的研究^[14].在一般的纳米碳管拉曼光谱图中,最先出现的两个峰(D峰和G峰)是多壁纳米碳管的特征峰^[15].由于多壁纳米碳管的直径较大,很难观察到与量子限制效应相联系的物理现象,故多壁纳米碳管拉曼谱图与高定向石墨的拉曼谱图非常相似^[16],反映了它们在结构上的类似性,如都是碳原子六角密排结构(sp^2 键),层间距均约为 0.34 nm.只是石墨是平面层状结构,而多壁纳米碳管为直径约几个到几十纳米、长度几十纳米到微米量级的石墨烯片沿某一轴卷曲的同轴套管.当利用碳氢化合物的催化裂解法生长纳米碳管时,由于含有很多结构缺陷,这种纳米碳管的拉曼特征光谱与活性炭非常相似^[17].因此多壁纳米碳管的无序结构主要来源于其结构缺陷,而不是因为石墨烯片卷曲成筒状.

上述催化剂制备的 3 个碳管样品的拉曼光谱图如图 3 所示.图 3 中编号顺序与图 2 一致.根据文献报道的特征峰值可以断定:3 个样品的主要产物是多壁纳米碳管.(a)、(b)和(c)为二元催化剂制备的产品的拉曼谱图.Lee 等人^[18]的研究结果表明:以 I_D 表示 D 模峰的强度,以 I_G 表示石墨峰强度,两峰谱线的强度比值 I_D/I_G 能够反映出纳米碳管表层的石墨化程度,比值越低,纳米碳管表层管壁的石墨化程度就越高.因此,根据图中计算

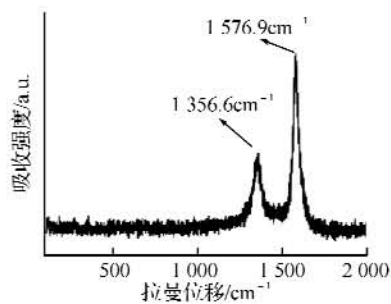
所得 I_D/I_G 值即可比较其结晶有序程度的大小. 通常多壁纳米碳管的 D 峰强度大于或近似等于 G 峰的强度. 而在此实验中, 经过计算, (a)、(b) 和 (c) 中的 I_D/I_G 值分别为 0.47、0.35 和 0.43. 这表明三者的结晶有高的石墨化程度, 三者的结晶有序程度顺序为: (b) $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{V}_2\text{O}_5$ 载体催化剂 > (c) $2\text{NiO} \cdot 5\text{V}_2\text{O}_5$ 载体催化剂 > (a) $2\text{CoO} \cdot 5\text{V}_2\text{O}_5$ 载体催化剂. 催化剂、产率以及 I_D/I_G 值如表 3 所示. 结合扫描观察的结果, 可以发现任何一种二元催化剂在改进产品的产率和结晶有序程度方面并不一定总是都占优势.



(a) $2\text{CoO} \cdot 5\text{V}_2\text{O}_5$ 载体催化剂



(b) $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{V}_2\text{O}_5$ 载体催化剂



(c) $2\text{NiO} \cdot 5\text{V}_2\text{O}_5$ 载体催化剂

图 3 基于不同催化剂制备的纳米碳管的拉曼谱图

Fig. 3 Raman Spectrums for MWNTs grown over different catalysts

2.3 高分辨率透射电子显微镜(HRTEM)分析

图 4 是上述三个样品的透射电镜照片. (a) 图中显示的是在 $2\text{CoO} \cdot 5\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 456\text{MgO}$ 催化剂上

表 3 多壁管催化剂及对应的产率和 I_D/I_G 值

Table 3 catalysts for synthesis of MWNTs and the corresponding I_D/I_G values

催化剂	产率/%	I_D/I_G 值	拉曼图号
$2\text{CoO} \cdot 5\text{V}_2\text{O}_5$ 载体催化剂	18.3	0.47	(a)
$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{V}_2\text{O}_5$ 载体催化剂	19.4	0.35	(b)
$2\text{NiO} \cdot 5\text{V}_2\text{O}_5$ 载体催化剂	21.7	0.43	(c)

生长出来的一根多壁管, 管层清晰可见. 它的一端被纳米碳球覆盖. 经测定, 其内外径分别是 6 nm 和 21 nm. 外表面较光滑, 结晶有序程度较好. (b) 图显示的是在 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 456\text{MgO}$ 催化剂上生长出来的一根多壁纳米碳管. 经测定, 其内外径分别是 7 nm 和 30 nm. (c) 图中显示的是在 $2\text{NiO} \cdot 5\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 456\text{MgO}$ 催化剂上生长出来的一根多壁管, 其外表面无定形碳覆盖很少. 经测定, 其内外径分别为 3 nm 和 27 nm. 由此可见, 高分辨率透射电镜研究结果进一步证实了拉曼研究的结果, 即产物主要是多壁纳米碳管.

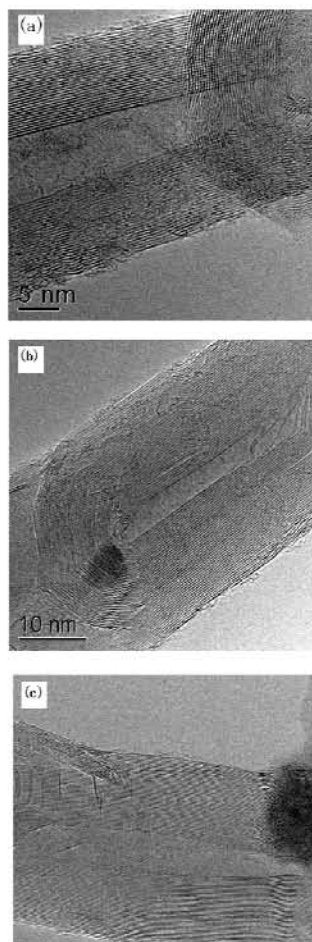


图 4 基于不同催化剂制备的

纳米碳管的透射电镜照片

Fig. 4 HRTEM images of MWNTs grown over different catalysts

注: (a) $2\text{CoO} \cdot 5\text{V}_2\text{O}_5$ 载体催化剂; (b) $2\text{NiO} \cdot 5\text{V}_2\text{O}_5$ 载体催化剂; (c) $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{V}_2\text{O}_5$ 载体催化剂.

3 结 语

在不同催化剂的作用下,以 CH_4 为碳源,利用 CVD 法分别成功制备了多壁纳米碳管,并且分别对它们进行了 SEM、HRTEM 和 Raman 测试. 研究结果表明:

a. 通过对三个纳米碳管样品进行 SEM 测试后发现,同样质量的 $2\text{NiO} \cdot 5\text{V}_2\text{O}_5$ 载体催化剂在制备多壁纳米碳管的过程中产率高达 21.7%,催化活性更高.

b. 根据三个纳米碳管的拉曼谱图进行精确的测量和计算,三个催化剂生长出来的纳米碳管的 I_D/I_G 值分别为 0.47、0.35 和 0.43,三者均有较高的结晶有序程度. 其结晶有序程度顺序为: $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{V}_2\text{O}_5$ 载体催化剂 $> 2\text{NiO} \cdot 5\text{V}_2\text{O}_5$ 载体催化剂 $> 2\text{CoO} \cdot 5\text{V}_2\text{O}_5$ 载体催化剂. 可知 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{V}_2\text{O}_5$ 载体催化剂在提高多壁纳米碳管的石墨化程度方面更占优势.

c. 高分辨率透射电镜研究结果进一步证实了拉曼研究的结果,即产物主要是多壁纳米碳管.

参考文献:

- [1] Iijima S. Microtubes of Graphitic Carbon [J]. *Nature*, 1991, 354: 56 - 58.
- [2] Ishigami M, Cumings J, Zettl A, et al. A simple method for the continuous production of carbon nanotubes [J]. *Chemical Physics Letters*, 2000, 319: 457 - 459.
- [3] Ando Y, Zhao X, Shimoyama H. Structure analysis of purified multiwalled carbon nanotubes [J]. *Carbon*, 2001, 39: 569 - 574.
- [4] Lai H J, Lin M C C, Yang M H, et al. Synthesis of carbon nanotubes using polycyclic aromatic hydrocarbons as carbon sources in an arc discharge [J]. *Materials Science and Engineering C*, 2001, 16: 23 - 26.
- [5] 张瑞. 多壁纳米碳管的制备[D]. 北京: 北京交通大学, 2007.
- [6] 曲江英. 化学气相沉积法可控制备碳纳米管组装体[D]. 大连: 大连理工大学, 2009.
- [7] Li M W, Hu Z, Wang X Z, et al. Low-temperature synthesis of carbon nanotubes using corona discharge plasma reaction at atmospheric pressure [J]. *Journal of Materials Science Letters*, 2003, 22 (17): 1223 - 1224.
- [8] Hata N, Murata K. Very long graphitic nanotubes synthesized by plasma-decomposition of benzene [J]. *Chemical Physics Letters*, 1994, 217 (4): 398 - 402.
- [9] Glushchenko G A, Bulina N V, Novikov P V, et al. Synthesis and properties of plasma-deposited carbon condensates [J]. *Technical Physics Letters*, 2003, 29 (11): 933 - 935.
- [10] Cervantez G O, Morales G R, Lopez J O. CVD growth of carbon nanotubes on catalyst patterns generated with AFM lithography [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2007, 18(11): 1163 - 1166.
- [11] Deck C P, McKee G S B, Vecchio K S. Synthesis optimization and characterization of multiwalled carbon nanotubes [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2006, 35(2): 211 - 223.
- [12] Li Y, Zhang X B, Tao X Y, et al. Growth mechanism of multi-walled carbon nanotubes with or without bundles by catalytic decomposition of methane on Mo/MgO [J]. *Chemical Physics Letters*, 2004, 386: 105 - 110.
- [13] Cho W S, Hamada E, Kondo Y, et al. Synthesis of carbon nanotubes from bulk polymer [J]. *Applied Physics Letters*, 1996, 69: 278 - 279.
- [14] Huong P V, Cavagnat R, Ajayan P M, et al. Temperature-dependent vibrational spectra of carbon nanotubes [J]. *Physics Review B*, 1995, 51 (15): 10048 - 10051.
- [15] Kibria AKMF, Mo Y H, Nahm K S. Synthesis of carbon nanotubes over nickel-iron catalysts supported on alumina under controlled conditions [J]. *Catalyst Letters*, 2001, 71(3-4): 229 - 236.
- [16] 李峰. 有机物催化热解法制备单壁纳米碳管及其物理性能[D]. 沈阳: 中国科学院金属研究所, 2001.
- [17] Tan P H, Zhang S L, Yue K T, et al. Comparative Raman Study of Carbon Nanotubes Prepared by Arc Discharge and Catalytic Methods [J]. *Journal of Raman Spectroscopy*, 1997, 28(5): 369 - 372.
- [18] Lee C J, Park J, Huh Y, et al. Temperature effect on the growth of carbon nanotubes using thermal vapor deposition [J]. *Chemical Physics Letters*, 2001, 343: 35 - 39.

(下转第 31 页)

- [9] Chen Jin Yi, Zhou Pei Jiang, Li Jia Lin, et al. Studies on the photocatalytic performance of cuprous oxide/chitosan nanocomposites activated by visible light [J]. Carbohydrate Polymers, 2008, 72: 128 - 132.
- [10] 马丽丽, 余颖, 黄文姬, 等. 多元醇法制备 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CNTs}$ 复合材料的研究 [J]. 化学学报, 2005, 63: 1641 - 1645.
- [11] 钟爱国. 负载氧化亚铜可见光催化分解亚甲基蓝 [J]. 科学技术与工程, 2006, 6(17): 2733 - 2734.
- [12] 孙家寿. FMA 型沸石吸附剂制备及其在含磷铬废水处理中的应用 [J]. 非金属矿, 1995, (5): 40 - 42.
- [13] 孙家寿, 刘羽, 鲍世聪, 等. 天然沸石吸附剂除铅性能 [J]. 武汉化工学院学报, 1998, 20(3): 32 - 36.
- [14] 孙家寿, 刘新星. 天然沸石吸附剂处理含磷废水的研究 [J]. 离子交换与吸附, 1992, 8(1): 20 - 25.
- [15] 孙家寿, 冯晓丽. 复合无机 FMA 吸附剂处理含磷废水的研究 [J]. 武汉化工学院学报, 1992, (2): 33 - 38.
- [16] 余颖, 杜飞鹏. 纳米氧化亚铜的制备方法研究 [J]. 化学通报, 2004, 67: 1 - 6.

Study on preparation and performance of Cu_2O photocatalyst supported on Zeolite

CHEN Mao-rong, CHEN Jin-yi, ZHANG Wen-rong, ZHANG Jing, SUN Jia-shou

(School of Environmental and Civil Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: With natural zeolite as carrier, the composite photocatalytic materials of zeolite/ Cu_2O were prepared by improved chemical deposits. The obtained products were analyzed by XRD and the SEM, and results indicated that Cu_2O with diameter of 50-100nm's disperse homogeneously in the zeolite aperture; Analysis of UV-vis diffuse reflection spectra displayed that the composite photocatalytic materials absorption range was about 450 600 nm, with halide lamp as the light source used, an photocatalytic degradation experiment on the Methylene blue solution was carried on. The experimental results indicated that prepared composite of zeolite/ Cu_2O had a good catalytic activity in the visible region.

Key words: zeolite; Cu_2O ; methylene blue; photocatalytic

本文编辑:张 瑞



(上接第 27 页)

Synthesis of multiwall carbon nanotubes by decomposition of methane over vanadium container catalysts

Zhang Meng-xiong, Zhang Ming, Wu Hong-te, Wu Ya-ping

(Department of Chemical Engineering, College of Technology & Engineering, Yangtze University, Jingzhou 434020, China)

Abstract: MWNTs with high-graphitic degree have been synthesized by catalytic chemical vapour deposition of CH_4 over three vanadium containing catalysts ($2\text{CoO} \cdot 5\text{V}_2\text{O}_5/\text{MgO}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{V}_2\text{O}_5/\text{MgO}$ and $2\text{NiO} \cdot 5\text{V}_2\text{O}_5/\text{MgO}$) at 800 °C. The morphologies and microscopic structure of the prepared MWNTs were characterized by SEM, HRTEM and Raman spectroscopy. The results indicated that MWNTs with high graphitic degree could be successfully prepared by using the vanadium containing bimetallic catalysts. In addition, high yield of multiwall carbon nanotubes could be obtained using $2\text{NiO} \cdot 5\text{V}_2\text{O}_5/\text{MgO}$ as catalyst, compared with $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{V}_2\text{O}_5/\text{MgO}$ and $2\text{CoO} \cdot 5\text{V}_2\text{O}_5/\text{MgO}$ catalyst. This result showed that $2\text{NiO} \cdot 5\text{V}_2\text{O}_5/\text{MgO}$ catalyst has a higher catalytic activity among the three catalysts.

Key words: multiwall carbon nanotubes; scanning electron microscopy; Raman spectroscopy; high resolution transmission electron microscopy

本文编辑:张 瑞