

文章编号: 1000-324X(2006)06-1345-06

La-Ni-O 催化剂前驱体对碳纳米管生长影响的研究

宋利君, 江 奇, 易 锦, 朱晓彤, 赵 勇

(西南交通大学材料科学与工程学院 & 超导研究开发中心, 材料先进技术教育部重点实验室, 成都 610031)

摘 要: 采用柠檬酸络合法, 通过改变 La 和 Ni 的摩尔比例获得了一系列的 La-Ni-O 催化剂前驱体, 以 H_2 作为还原气体, N_2 为保护气体, C_2H_2 为碳源, 采用化学气相沉积法制备碳纳米管 (CNT). 用 XRD 研究所得催化剂前驱体还原前后的结构, TEM 观察所得 CNT 的形貌. 结果发现: 在所制备的一系列 La-Ni-O 催化剂前驱体中, 具有催化活性的物质只有: $LaNiO_3$ 和 La_2NiO_4 . 但由 $LaNiO_3$ 所制备的 CNT 的产率却大大高于由 La_2NiO_4 所制备的 CNT 的产率. 经分析认为, 这主要是与两者被还原后的产物中的纳米级金属 Ni 的 (111) 晶面含量有关, 纳米级金属 Ni 的 (111) 晶面含量和晶粒度越大, 其 CNT 的产率和内径也就越大.

关键词: 碳纳米管; La-Ni-O; 催化剂前驱体

中图分类号: O643, TB383 **文献标识码:** A

1 引言

自 1991 年日本的 Iijima^[1] 用电镜首次发现碳纳米管 (CNT) 后, 掀起了研究 CNT 的热潮. 随着研究的不断深入, CNT 这种一维管状结构在声学^[2]、光学^[3]、电学^[4~7] 中表现出了优异的物理化学性能, 其应用前景也不断显现出来. 然而制备技术却始终是 CNT 广泛应用的关键. 现在制备 CNT 的常用方法有: 电弧法^[8,9]、激光蒸发石墨法^[10,11]、化学气相沉积法 (CVD)^[12~15] 等. 用 CVD 方法制备 CNT 由于具有如下一些优点, 设备简单、收集方便、能耗低、容易提纯和容易实现批量化生产等, 使得 CVD 方法备受人们关注. 在 CVD 方法中, 影响 CNT 制备的因素有很多, 比如: 反应温度、碳源和催化剂等, 其中一种良好的催化剂对于 CNT 的产率和形貌具有决定性的意义. 据文献报道^[16], 催化剂中的活性金属颗粒大小和数量会影响 CNT 的产率和管径大小, 那么在不改变其他制备条件下, 通过控制活性金属颗粒的数量及大小, 就可以控制 CNT 的产率 (单位时间) 和管径. 梁奇等人采用 CVD 方法制备 CNT^[17], 在制备催化剂前驱体时, 将 La 引入其中; 在其还原后得到的 La_2O_3 均匀有效的分散金属 Ni 颗粒, 阻止了金属 Ni 颗粒的团聚和长大, 使有效成分金属 Ni 颗粒分布在有效的纳米级范围内, 从而得到了高产率的 CNT. 本文在此基础上, 通过改变 La 和 Ni 的摩尔比例获得了一系列的 La-Ni-O 催化剂前驱体, 在相同的条件下, 用 H_2 作为还原剂,

收稿日期: 2005-12-29, 收到修改稿日期: 2006-02-27

基金项目: 国家自然科学基金 (50372052); 四川省科技攻关计划 (04GG0363, 04GG1661, 04GG009-024-07, 05GG009-003); 西南交通大学科技发展基金 (2004A02)

作者简介: 宋利君 (1980-), 女, 硕士研究生. 通讯联系人: 江 奇. E-mail: jiangqi66@163.com

C_2H_2 为碳源, 采用 CVD 方法制备 CNT, 结果发现由于所制备的催化剂前驱体的不同, 将大大影响所得 CNT 的产率和形貌, 对于其原因也进行了探讨.

2 实验

2.1 催化剂的制备

采用柠檬酸络合法制备催化剂. 考虑到硝酸盐有结晶水, 容易潮解, 为保证 La、Ni 摩尔量的计量准确, 采用无结晶水且不易潮解的氧化物来代替硝酸盐引入 La 和 Ni. 按摩尔比: 1:2、2:3、1:1、3:2 和 2:1 分别称取 Ni_2O_3 (分析纯) 和 La_2O_3 (分析纯) 溶入适量的浓硝酸中, 然后在搅拌下, 加入 4 倍摩尔量的柠檬酸进行络合. 将得到的溶液加热到 $80^\circ C$, 搅拌络合和蒸发, 最后得到疏松状的黄色固体. 将此黄色固体放入箱式炉中, 在 $600^\circ C$ 焙烧 3h 后, 升温到 $800^\circ C$ 再焙烧 6h 后得到催化剂前驱体.

2.2 碳纳米管的制备

将一定量的催化剂前驱体放入石英舟中, 而石英舟置于石英管 ($\phi=3cm, l=80cm$) 中部, 以 C_2H_2 为碳源, N_2 为保护气, H_2 为还原气制备 CNT. 具体操作如下: 以 $50mL/min$ 的流速率通 N_2 80min 便排除石英管中的空气, 同时, 管式炉以 $10^\circ C/min$ 的速度从室温加热到 $800^\circ C$. 然后切换为 H_2 , 在 $800^\circ C$ 以 $30mL/min$ 的速度通 H_2 60min 以便还原催化剂前驱体, 得到需要的催化剂 (纳米级金属 Ni), 然后重新切换成 N_2 ($30mL/min$), 待管式炉降到 $700^\circ C$ 时, 改为通入 N_2 和 C_2H_2 的混合气体 (体积比为 9:1) 进行反应, 60min 后关闭 C_2H_2 , 让其在氮气的保护下 ($30mL/min$) 冷却到室温, 收集粗产品.

2.3 碳纳米管的纯化

采用硝酸纯化法纯化 CNT. 具体操作为: 将上面收集到的粗产品溶解到适量的浓硝酸溶液中, 加热到 $80^\circ C$, 用搅拌器搅拌 1h, 然后过滤, 用蒸馏水清洗至 $pH=7.0$ 为止. 最后将得到的 CNT 在 $110^\circ C$ 真空干燥 48h, 待用.

每小时 CNT 产率 = (纯化后的 CNT 质量 / 催化剂的质量) $\times 100\%$

2.4 催化剂及其前驱体和碳纳米管的表征

催化剂及其前驱体的 XRD 表征采用 PANalytical 公司的 PWi3040/60 型 X 射线衍射仪, 工作条件: 铜靶, 石墨片滤波, 管压 30kV, 电流 30mA, 扫描范围 $20^\circ \sim 80^\circ$. 对催化剂前驱体还原前后的表征, 都分别采用定量的方式进行.

CNT 的形貌表征: 超声分散 10min 后滴在铜网上, 用 HITACHI H-700H 透射电子显微镜 (TEM) 进行表征.

3 结果和讨论

3.1 催化剂前驱体对碳纳米管产率的影响

用不同的镧镍摩尔比制备的催化剂前驱体, 在同样的制备条件下 (见实验部分内容) 来制备 CNT, 所得 CNT 的产率与所用催化剂前驱体的关系见图 1.

由图 1 我们可以看到, 在同样的制备条件下, 随着催化剂前驱体中 Ni 含量的增加, 刚开始时, CNT 的产率增加, 当 $n_{La} : n_{Ni} = 1:1$ 时 CNT 的产率达到其最大值 1328% (与热重分析所得的结果一致); 但是随着催化剂前驱体中 Ni 含量的进一步的增加, CNT 的产率却发生明显的下降. 一般而言, CNT 生长的有效催化成分是纳米级的铁、钴、镍金属颗粒. 在我们

的催化剂前驱体中, 如果其中的镍被还原后都能成为 CNT 的有效催化成分, 那么随着镍含量的增加, CNT 的产量就应该增加. 但是从图 1 中可以发现: 在所有的催化剂前驱体中, $n_{\text{La}} : n_{\text{Ni}} = 1:2$ 的催化剂前驱体中的镍含量最高, 而由其所制备的 CNT 的产率却只有 374%, 还不到由 $n_{\text{La}} : n_{\text{Ni}} = 1:1$ 的催化剂前驱体所制备的 CNT 产率的 1/3. 所以得到如下的结论: 由镍含量最高的催化剂前驱体所制备的 CNT 的产率不一定是最高的. 为了确定是何原因造成以上的结果, 我们对催化剂前驱体还原前后的产物进行了 XRD 检测.

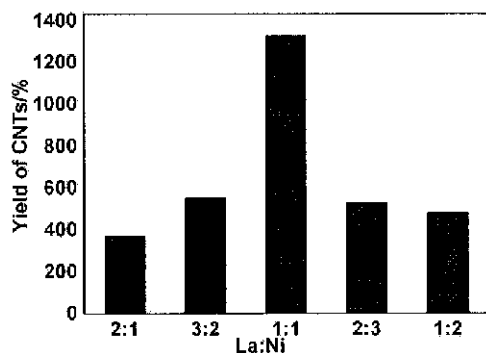


图 1 不同催化剂前驱体所制备碳纳米管的产率

Fig. 1 Yield of CNT with different catalyst precursors

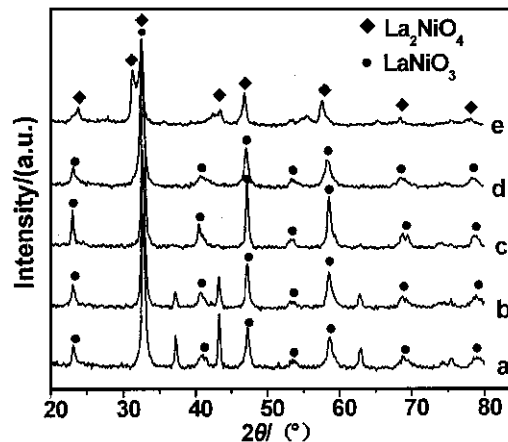


图 2 不同催化剂前驱体还原前的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of different catalyst precursors before reduction

a. $n_{\text{La}} : n_{\text{Ni}} = 1:2$; b. $n_{\text{La}} : n_{\text{Ni}} = 2:3$; c. $n_{\text{La}} : n_{\text{Ni}} = 1:1$; d. $n_{\text{La}} : n_{\text{Ni}} = 3:2$; e. $n_{\text{La}} : n_{\text{Ni}} = 2:1$

3.2 催化剂前驱体还原前后的 XRD 表征

从催化剂还原前的 XRD 图谱 (图 2) 可知, 在我们的制备条件下, 所得催化剂前驱体都具有良好的结晶性, 且催化剂前驱体随着镧镍摩尔比的变化, 晶体结构也发生了变化. 由 PWi3040/60 型 X 射线衍射仪的分析软件和所带的 PDF 数据库分析可知, 当 $n_{\text{La}} : n_{\text{Ni}} = 1:2$ 和 $n_{\text{La}} : n_{\text{Ni}} = 2:3$ 时 (图 2a、b), 所得到的催化剂有六方晶系结构的 LaNiO_3 的峰和 NiO 的峰; 当 $n_{\text{La}} : n_{\text{Ni}} = 1:1$ 时 (图 2c), 所得到的催化剂前驱体有六方晶系结构 LaNiO_3 的峰; 当 $n_{\text{La}} : n_{\text{Ni}} = 3:2$ 时 (图 2d), 所得到的催化剂前驱体有六方晶系结构的 LaNiO_3 的峰和 La_2O_3 的峰 (根据化学计量比还有 La 元素, 但 La_2O_3 的主峰和 LaNiO_3 的主峰重合); 当 $n_{\text{La}} : n_{\text{Ni}} = 2:1$ 时 (图 2e), 所得到的催化剂前驱体是正交晶系结构 La_2NiO_4 的峰.

由此可见, 在我们的实验条件下, 由不同的镧镍摩尔比所制备的催化剂前驱体中, 主要生成了两种不同的 La-Ni-O 化合物, 即六方晶系结构的 LaNiO_3 和正交晶系的 La_2NiO_4 . 只有在 $n_{\text{La}} : n_{\text{Ni}} = 2:1$ 时, 才会生成 La_2NiO_4 ; 否则生成 LaNiO_3 , 根据化学计量比多余的 La 或 Ni 分别以 La_2O_3 或 NiO 的形式存在. 而生成的 La_2O_3 由于没有 Ni 不具有催化活性; 生成的 NiO , 已经证明^[17,18] 虽然含有 Ni, 但由于没有辅助元素 La, 经 H_2 还原后, 会发生团聚, 造成 Ni 颗粒过大, 不能用于 CNT 的生长, 同样不具有催化活性. 所以在制备的这些催化剂前驱体中, 只有 La_2NiO_4 和 LaNiO_3 具有催化活性.

但这两种具有催化活性的催化剂前驱体对 CNT 的产率也是不一致的: LaNiO_3 (催化剂前驱体 c) 的 CNT 产率是 La_2NiO_4 (催化剂前驱体 e) 的 CNT 产率的 3 倍多 (见表 1). 考虑到

这两种物质的含 Ni 量的不同, 为了排除由于含 Ni 量的不同而造成对 CNT 产率的差异, 针对这两种催化剂前驱体分别计算其每克 Ni 的 CNT 的产率 (见表 1). 从表中可以看到: 对于催化剂前驱体 LaNiO_3 , 其每克 Ni 的 CNT 产率为 5641% ($(g_{\text{CNT}}/g_{\text{Ni}}) \times 100\%$), 而催化剂前驱体 La_2NiO_4 的每克 Ni 的 CNT 产率为 2546%, 这说明由 LaNiO_3 还原出来的 Ni 更具有催化活性. 为什么同样是 Ni, 但由于其还原前前驱体的不同, 就造成其对 CNT 产率的不同, 为此我们研究了这些催化剂前驱体被 H_2 还原后的 XRD 图谱.

表 1 催化剂前驱体 LaNiO_3 和 La_2NiO_4 的碳纳米管产率

Table 1 Yield of CNT from the catalyst precursors LaNiO_3 and La_2NiO_4

Mol ratio of La to Ni	Catalyst precursor	Yield of CNT/%		Crystal face size of Ni particle/nm		
		$(g_{\text{CNT}}/g_{\text{Cata. prec.}}) \times 100\%$	$(g_{\text{CNT}}/g_{\text{Ni}}) \times 100\%$	(111)	(200)	(220)
1:1	LaNiO_3	1328	5641	27.5	11.8	22.1
2:1	La_2NiO_4	374	2546	13.7	28.5	27.0

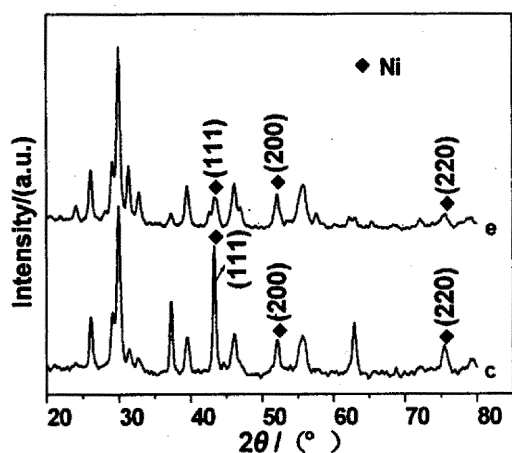


图 3 不同的催化剂前驱体还原后的 XRD 图谱
Fig. 3 XRD patterns of different catalyst precursors after reduction
c. LaNiO_3 ; e. La_2NiO_4

图 3 为催化剂前驱体还原后的 XRD 图谱. 由图谱分析 (根据仪器自带的分析软件及 PDF 数据库) 可以找到金属 Ni 和 La_2O_3 的峰. 其中金属 Ni 对应 (111)、(200) 和 (220) 晶面 3 个峰, (111) 晶面的峰都为主峰. 比较图 3 中曲线 c 和 e 上的金属 Ni 的 3 个峰的峰高, 可以发现曲线 c 上的金属 Ni 的 (111) 晶面峰的峰高较 (200) 和 (220) 晶面峰的峰高大, 而且大的强度明显大于曲线 e 上 (111) 晶面峰大于 (200) 和 (220) 晶面峰的强度, 这意味着催化剂前驱体 LaNiO_3 还原后的物质 c 中的金属 Ni 的 (111) 晶面含量大大高于催化剂前驱体 La_2NiO_4 还原后的物质 e 中的金属 Ni 的 (111) 晶面含量. 在 800°C La_2NiO_4 和 LaNiO_3 在 H_2 的作用下还原得到 Ni 金属, 依据晶体生长理论 Ni 形核长大, 它的 (111) 晶面相对 (200) 和 (220) 晶面网格密度大. 根据 VLS 机制^[19,20], 生长过程中碳溶解于催化剂中达到饱和浓度后析出, 催化剂中的碳会更容易在网格密度大的 (111) 晶面达到饱和和析出. 可能 (111) 晶面对 CNT 的生长有促进作用. 又考虑到表 1 中这两种催化剂前驱体的每克 Ni 的 CNT 的产率和在这些催化剂中只有金属 Ni 才具有 CNT 的催化活性等实验结果, 我们推断催化剂前驱体 LaNiO_3 的每克 Ni 的 CNT 的产率之所以大大高于催化剂前驱体 La_2NiO_4 的每克 Ni 的 CNT 的产率, 可能与其还原后的金属 Ni 的 (111) 晶面的含量有关, 即可能 (111) 晶面含量越大, 其每克 Ni 的 CNT 产率也就越高.

又根据图 3 中金属 Ni 的 3 个峰各自的半峰宽, 由 Sherrer 公式计算出两种催化剂前驱体 (LaNiO_3 , La_2NiO_4) 被还原后的金属 Ni 的 3 个晶面的晶粒度, 列于表 1. 从表 1 的数据可以看到, 这些晶面的晶粒度都在纳米级范围内, 从理论上讲, 都适合 CNT 的生长.

3.3 碳纳米管的表征

图 4 为由两种催化剂前驱体所制备得到的 CNT 的透射电子显微镜照片 (其中 (a) 用的是催化剂前驱体 LaNiO_3 , (b) 用的是催化剂前驱体 La_2NiO_4). 由图 4 可知, 所得到的 CNT 都是多壁 CNT, 而且表面都较光滑. 图 4(a) 中的 CNT 的外径约为 30~50nm, 内径约为 25~30nm; 而图 4(b) 中的 CNT 的外径约为 20~30nm, 内径约为 10~15nm(除图 4 外, 还结合大量的 TEM 观察的结果). 将这些 CNT 的内径与表 1 中金属 Ni 的各晶面的尺寸比较会发现, 由 LaNiO_3 还原出的催化剂所制备出的 CNT 的内径正对应于其还原出的金属 Ni 的 (111) 晶面的晶粒度; 而由 La_2NiO_4 还原出的催化剂所制备出的 CNT 的内径也正对应着由其还原出的金属 Ni 的 (111) 晶面的晶粒度. 这点也和我们上面的推断一致: 金属 Ni 颗粒的 (111) 晶面对 CNT 生长具有重要的意义.

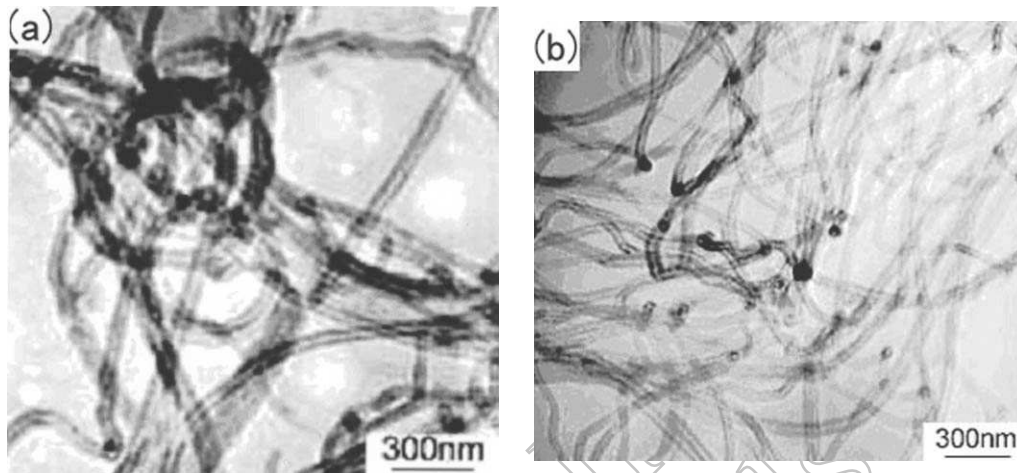


图 4 由两种催化剂前驱体所得到的碳纳米管的 TEM 照片

Fig. 4 TEM images of carbon nanotubes grown with different catalyst precursors

(a) LaNiO_3 ; (b) La_2NiO_4

4 结论

通过改变 La 和 Ni 的摩尔比例获得了一系列的 La-Ni-O 催化剂前驱体, 但具有催化活性的物质只有两种: 六方晶系结构的 LaNiO_3 和正交晶系结构的 La_2NiO_4 . 而这两种物质对 CNT 的产率是不一致的: 由 LaNiO_3 为催化剂前驱体所制备的 CNT 的产率是 La_2NiO_4 为催化剂前驱体所制备 CNT 的 3 倍多, 排除 Ni 含量的不同, LaNiO_3 经还原后所制备的 CNT 的产率也是 La_2NiO_4 所制备 CNT 的 2 倍多. 说明由 LaNiO_3 还原出的金属 Ni 比 La_2NiO_4 还原出的金属 Ni 更具有活性, 经分析比较认为主要是由于两者被还原后的产物中的纳米级金属 Ni 的 (111) 晶面含量不一致所造成, 纳米级金属 Ni 的 (111) 晶面含量越大, 其每克 Ni 的 CNT 产率也就越高.

参考文献

- [1] Iijima S. *Nature*, 1991, **354**: 56-58.
- [2] Penza M, Antolini F, Vittori-Antisari M. *Thin solid films*, 2005, **472** (2): 246-250.
- [3] Chen C F, Lin C L, Wang C M. *Thin solid Films*, 2003, **427** (2): 64-70.
- [4] Portet C, Taberna P L, Simon P, et al. *Journal of power sources*, 2005, **139** (2): 371-375.

- [5] Elzbieta F, Francois B. *Carbon*, 2002, **40** (10): 1775–1781.
- [6] 江 奇, 卢晓英, 赵 勇, 等. 物理化学学报, 2004, **20** (5): 546–549.
- [7] 张爱黎, 翟秀静, 符 岩, 等 (ZHANG Ai-Li, *et al*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Material), 2004, **19** (1): 244–248.
- [8] Ebbesen T W, Ajayan P M. *Nature*, 1992, **358**: 220–226.
- [9] Iijima S, Ajayan P M, Ichihashi T. *Physic Reviw Letter*, 1992, **21** (69): 3100–3105.
- [10] Guo T, Nitolaev P, Thess A, *et al*. *Chemic Physic Letter*, 1995, **243** (2): 49–53.
- [11] Qin L C, Iijima S. *Chemic Physic Leter*, 1997, **266** (2): 65–70.
- [12] 刘霁欣, 谢有畅. 物理化学学报, 2003, **19** (11): 1096–1098.
- [13] 陈 飞, 张孝彬, 孙沿林, 等 (CHEN Fei, *et al*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Material), 2004, **19** (4): 931–934.
- [14] Marangoni R, Serp P, Feurer R, *et al*. *Vahlas*, 2001, **39** (3): 443–449.
- [15] Amelinckx S, Zhang X B, Bernaerts D, *et al*. *Science*, 1994, **5172**: 635–639.
- [16] Dai H, Rinzler A G, Nikolaev P, *et al*. *Chem. Phys. Letr.*, 1996, **261** (3): 471–478.
- [17] Liang Q, Gao L Z, Li Q, *et al*. *Carbon*, 2001, **39** (3): 897–901.
- [18] Ruckenstein E, Hu Y H. *Carbon*, 1998, **36** (3): 269–273.
- [19] Benissad F, Gadelle P, Coulon M, *et al*. *Carbon*, 1988, **26**: 425–432.
- [20] Helveg S, Carlos L, Sehested J, *et al*. *Nature*, 2004, **427**: 426–429.

Effect of the La-Ni-O Catalyst Precursor on Carbon Nanotubes Growth

SONG Li-Jun, JIANG Qi, YI Jin, ZHU Xiao-Tong, ZHAO Yong

(Key Laboratory of Advanced Technologies of Materials (Ministry of Education of China), Superconductivity Research and Development Center & School of Materials Science and Engineering, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031, China)

Abstract: A series of La-Ni-O compounds were synthesized with modifying the mol ratio of La to Ni by citric acid complexometry and used as the catalyst precursors to prepare carbon nanotubes (CNT) by the chemical vapor deposition method (CVD). At the same time, H₂, N₂ and C₂H₂ were used as the reduction gas, protection gas and carbon source gas, respectively. The structures of the catalyst precursors before and after reducing by H₂ were characterized by XRD and the patterns of the CNT obtained from the catalyst precursors were characterized by TEM. The results show that only chemical compounds LaNiO₃ and La₂NiO₄ in the series La-Ni-O catalyst precursors have the ability to prepare CNT. However, the yield of CNT from the catalyst precursor LaNiO₃ is greatly higher than that from the catalyst precursor La₂NiO₄. And the reason is that the content of nano-meter metal Ni (111) crystal face in the productions from LaNiO₃ after being reduced is higher than that from La₂NiO₄. That is to say, the higher the content of nano-meter metal Ni (111) crystal face and the larger the grain size, the higher the yield of CNT and the larger the inner diameter of CNT.

Key words carbon nanotubes; La-Ni-O; catalyst precursor