

以液化石油气为碳源在球面上低成本批量制备碳纳米管阵列

张强 黄佳琦 魏飞* 徐光辉 王焱 蹇伟中 王德峥

(清华大学化学工程系, 绿色反应工程与工艺北京市重点实验室, 北京 100084. * 联系人, E-mail: weifei@fotu.org)

摘要 采用廉价的混和工业原料石油液化气作为碳源, 通过浮游过程在陶瓷球表面实现了碳纳米管阵列的大批量制备. 陶瓷球提供了的大比表面积和较好的流动性, 使碳纳米管阵列的连续批量生产有望实现. 在陶瓷球表面获得的碳纳米管阵列取向好, 直径可控, 原生阵列纯度高达 97.5%. 若进一步降低反应温度, 可以制备得到直径约为 13 nm 的小直径碳纳米管阵列. 因此, 通过直接采用工业燃料作为碳源、球表面作为生长基板, 可以低成本大批量制备碳纳米管阵列.

关键词 碳纳米管阵列 液化石油气 大批量 制备

自从 1996 年 Xie 等人^[1]首次制备出碳纳米管阵列以来, 碳纳米管阵列就一直成为纳米科学研究的焦点. 在碳纳米管阵列中, 碳纳米管平行取向排列, 具有很多优异的性能. 阵列中所有碳纳米管具有近乎一致的长径比、较好的取向和极高的纯度等极大的优势. 因此, 原生的碳纳米管阵列就可以直接作为场发射器件、各向异性导电材料、渗透膜、过滤膜材料、超级弹簧、灯丝、发热体、超强纤维、纳米刷和传感器等诸多功能材料. 即使我们破坏了阵列中碳纳米管的取向, 将其应用于复合材料导电、导热、增强领域, 我们仍然发现其体现出比单壁碳纳米管和聚团的多壁碳纳米管更为优异的性能. 实现这些应用并将其工业化, 关键在于批量低成本可控地制备碳纳米管阵列^[2]. 目前研究者们已经发展了多种制备碳纳米管阵列的方法, 包括孔道辅助化学气相沉积(CVD)^[1,3], 等离子体增强CVD^[4], 薄膜催化CVD^[5-7], 以及浮游催化CVD^[8-14]. 这些方法往往是利用单种纯碳源在平整基板上进行碳纳米管阵列的生长, 且大部分都是间歇操作^[3-14]. 但是, 对于一种材料的实用化, 往往需要发展一种批量连续化低成本的生产方法. 因此采用更为通用的生长基板、更为廉价的碳源, 是碳纳米管阵列低成本大批量可控制备的关键因素.

一般来说, 大部分研究者采用高纯碳源, 例如

CO以及包括甲烷、乙烯、乙炔、环己烷、苯、甲苯、二甲苯在内的烃类作为碳纳米管阵列合成的碳源前驱体^[3-17]. 相比一些廉价碳源, 如天然气、液化气、汽油、水煤气、催化裂化干气、煤等, 纯碳源前驱物价格较高, 供应有限. 但是, 这些廉价燃料里面往往还含有一些硫, 硫会使催化剂中毒. 因此, 目前直接采用液化石油气(LPG)、天然气或煤作为碳纳米管前驱物的报道不多^[18-22]. Prokudina等人^[18]采用LPG作为碳源制备了聚团多壁碳纳米管, 但是没有阐述液化气中硫对碳纳米管生长的影响. 我们研究小组采用Fe/Mo/Al₂O₃催化剂^[19], 含硫量为0.013%的LPG作为碳源, 发现和使用纯烃类, 如丙烯作为碳源生长的碳纳米管产物并未有显著差别. 近期我们研究小组发现, 使用LPG作为碳源可在平整基板上生长碳纳米管阵列^[1]. 但是, 采用平整基板, 其比表面积有限, 流动性差, 反应器往往存在短路, 造成最大生产规模仅为 1 g/h^[11]. 值得注意的是, 碳纳米管阵列的产量与基板有效比表面积成正比, 因此采用更大比表面积的载体是在一定体积反应器内获得更多碳纳米管的关键. 而球形是颗粒中比表面积最大的形状. 例如, 对于直径为 1 mm的廉价陶瓷球, 当其体积为 1 L时, 其具有的比表面积为 5 m², 此数值相当于近 10000 片一寸硅片的比表面积. 我们研究小组采用环己烷为碳源, 在陶瓷球表面实现了碳纳米管阵列的批量制

2007-06-19 收稿, 2007-09-07 接受

全国优秀博士论文专项基金(批准号: 200548)、国家自然科学基金(批准号: 20606020)、国家重大基础研究发展计划“纳米研究”项目(批准号: 2006CB932702)和教育部科学技术研究重点项目(批准号: 106011)资助

1) Huang J Q, Zhang Q, Wei F, et al. Liquefied petroleum gas containing sulfur as the carbon source for carbon nanotube forests. Carbon, 评审中

备, 规模可达 200 g/h^[23], 但是碳源价格高昂. 如果能够在这种球状基板上, 采用市售廉价燃料碳源, 如石油液化气, 实现碳纳米管阵列的制备, 就有望实现可控低成本批量获得碳纳米管阵列.

在本文中, 我们采用市售球磨陶瓷球作为碳纳米管阵列生长基板, 利用市售未净化的含硫 LPG 作为碳源, 通过浮游催化剂过程, 在陶瓷球表面低成本可控批量制备碳纳米管阵列. 这提供了一种降低阵列制备成本的方法, 也为阵列的广泛工程应用奠定了基础.

1 实验

() 实验用品. 采用两段炉作为反应器热源. 其中第一段(长度 350 mm)为内置二茂铁的瓷舟, 作为催化剂前体的给入控制; 第二段(长度 650 mm)为反应区域. 采用 $\phi 1750 \times 25$ mm 石英管作为反应器; 北京市朝阳区自动化仪表厂生产的 K 型热电偶及 CKW- 型温控作为反应器的温度控制系统; 曲阜卓越新能源科技公司生产的分析纯二茂铁作为催化剂前体; 北温气体制造厂生产的氩气(99.999%)和氢气(99.999%)作为载气; 采用民用市场购置的不作进一步纯化处理的 LPG 作为碳源.

() 碳纳米管阵列的制备. 取一定量的市售陶瓷球置于石英管中, 然后将石英管横置于管式炉中, 在氩气气氛保护下加热至反应温度. 然后以 Ar 400 sccm 和 H₂ 40 sccm 的流量通入载气, 根据实验需要以 50 sccm 的流量通入液化石油气. 反应一定时间后停止碳源进料, 将生长有碳纳米管阵列的陶瓷球收集起来. 详细的设备以及实验过程见参考文献^[23].

() 碳纳米管的表征. 用 JSM 7401F 超高分辨扫描电子显微镜对获得的表面生长碳纳米管阵列的陶瓷球形貌进行了表征. 用 JEM2010 超高分辨透射电子显微镜(HRTEM)对碳纳米管样品进行结构和形貌表征. 碳纳米管样品经过超声分散在乙醇溶液后, 取溶液滴到透射电子显微镜微栅上, 然后进行 HRTEM 分析. 使用 Raman 光谱对碳纳米管的石墨化程度进行表征. 采用 Renishaw RM2000 显微共焦 Raman 仪, 选用 He-Ne 激光器发射出的 633 nm 激光作为入射光, 收集波数位移在 100~2000 cm⁻¹ 内的信号. 采用 TGA TA2050 对碳纳米管阵列的纯度进行表征, 采用 20 °C/min 的升温速率, 升温到 900 °C 后结束

测试.

2 结果与讨论

图 1(a)和(b)是反应前后的陶瓷球照片, 从宏观照片可以看出, 陶瓷球的颜色已经由白色变为黑色, 且其宏观粒径变大. 内置于反应器内的所有陶瓷球表面上都已经沉积了一层碳材料(图 1(b)). 将生长后的陶瓷球在扫描电子显微镜下观察, 可以看出在陶瓷球的表面都沉积了一层碳纳米管阵列. 从图 1(c)可以看出, 碳纳米管阵列在小球的表面生长, 长度约为 200 μ m, 其根部连接在陶瓷球的表面, 垂直向外进行拓延生长. 取部分进一步放大(图 1(d)), 发现在每一束碳纳米管阵列中, 碳纳米管呈现较好的取向, 同时存在一定的曲折. 在图 1(d)中, 大部分碳纳米管阵列呈现相同的弯曲, 其曲折因子维持在 1.22 \pm 0.05 左右^[24], 同时还存在部分较为平直的碳纳米管. 两种碳纳米管能够相互作用, 这样使所有的碳纳米管可在球表面实现伴随应力的协同生长, 进而碳纳米管生长形成阵列结构^[25,26]. 相比基板, 球具有更大的比表面积, 且在图 1(b)中可以看出, 几乎在所有的球表面都实现了阵列的生长. 因此, 我们实现了采用极为廉价的液化气作为碳源, 在球形表面大批量制备碳纳米管阵列.

下面通过考察不同的生长温度和时间对于碳纳米管阵列结构的调变作用, 以及 LPG 制备碳纳米管阵列过程的碳转化信息, 来进一步讨论可控制备碳纳米管阵列的可行性.

2.1 生长温度对于碳纳米管结构的调变

使用相同的陶瓷球, 我们研究了不同的生长温度对碳纳米管结构的精细调变. 800 °C 下生长在陶瓷球表面的碳纳米管阵列的透射电子显微镜照片见图 2(a)和(b). 从图 2(a)中可以看出, 生长在陶瓷球上的碳纳米管阵列纯度较高. 单根碳纳米管外径在 10~50 nm 之间, 壁数在 10~70 层之间. 从图 2(b)的高分辨透射电子显微镜照片中可以看到, 碳纳米管的石墨化程度较好, 且表面基本没有其他形式的碳存在. 在单根碳纳米管的管头具有石墨层包覆的铁催化剂颗粒, 且在碳纳米管管腔内部也存在催化剂颗粒, 说明使用该方法获得的碳纳米管并不完全是中空的. 图 2(d)给出了陶瓷球表面生长的碳纳米管阵列的 Raman 谱. 其所示的多壁碳纳米管在 Raman 光谱上主要在 1580 cm⁻¹(G 峰)和 1350 cm⁻¹(D 峰)附近有两个散射峰, 分

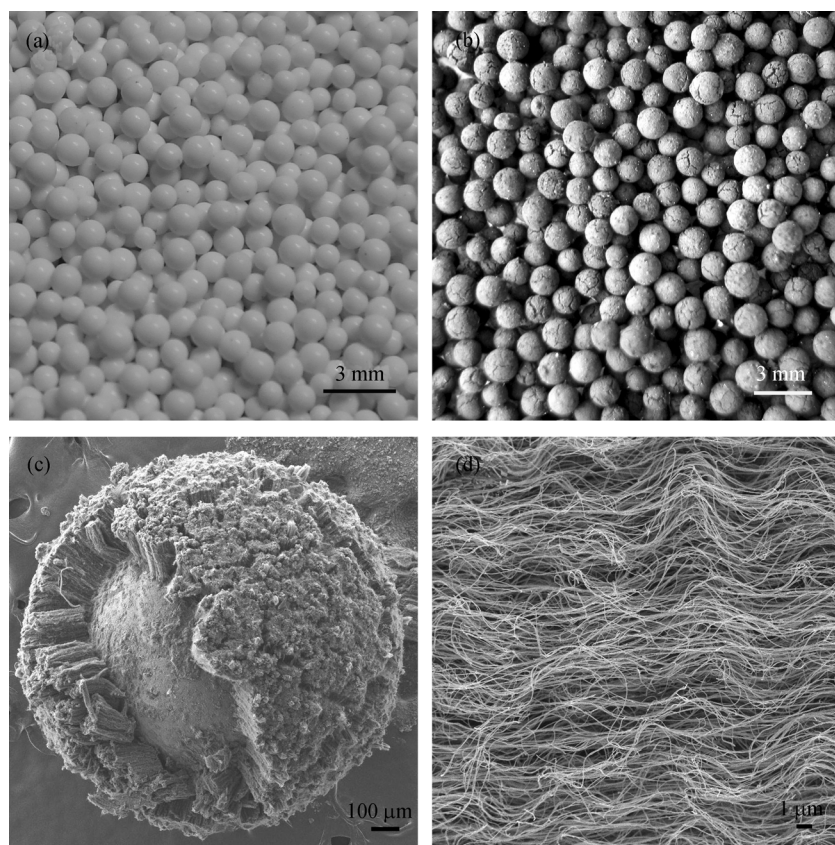


图 1 利用液化气为碳源前体, 陶瓷球表面生长碳纳米管阵列前后的宏观照片(a,b), 球形表面生长的碳纳米管形貌扫描电子显微镜照片(c)及碳纳米管阵列的高分辨扫描电子显微镜照片(d)

别代表石墨的共振峰和无序组分的散射峰. 因此, 可以用 D 线与 G 线强度的比值(I_D/I_G)来表征样品的石墨化程度. 生长在陶瓷球表面的碳纳米管阵列其 I_D/I_G 为 0.72, 说明其石墨化程度较好. 从图 2(e)所示的 TGA 曲线可以看出, 球表面生长的碳纳米管阵列具有较高的纯度, 纯度高达 97.5%.

当反应温度降到 700 时, 陶瓷球表面仍然有碳纳米管阵列. 700 下在陶瓷球表面制备的碳纳米管阵列的透射电子显微镜照片如图 3(a)和(b). 从图 3(a)中可以看到, 此时碳纳米管的管径明显变细, 其外径在 4~15 nm 之间, 内径维持在 2~10 nm 之间, 这样其空腔比例有所提高. 同时, 壁数也显著降低, 维持在 6~15 层之间. 从图 3(b)的高分辨透射电子显微镜照片中可以看到, 碳纳米管的石墨化程度较好, 且表面基本没有其他形式的碳存在. 但是此时单根碳纳米管的弯曲程度大大增加, 曲折因子维持在 1.41 ± 0.08 .

对比采用浮游催化剂法生长的碳纳米管阵列, 大部分报道中的生长温度集中在 800 [8-14,23,25,26], 或者催化剂的蒸发温度较高, 通入量较大, 造成碳纳米管的直径在 15 nm 以上. 本研究中严格控制较低的蒸发温度, 从而维持了较低的催化剂蒸发量, 使催化剂碰撞机会减少, 形核粒径变小. 同时, 较低的反应温度不利于催化剂进一步聚并. 所以, 700 的反应温度下更容易获得小直径的碳纳米管阵列. 但是此时碳纳米管的石墨层结晶度进一步下降. 从图 3(d)的 Raman 谱图来看, 其 I_D/I_G 为 1.35. 这说明在生长的阵列中, 碳纳米管的石墨缺陷程度进一步增加. 由于液化气中含有硫, 其与催化剂形成不稳定相, 使得碳纳米管的析出难以持续稳定进行, 同时较低的生长温度使碳的溶解度较低, 析碳速率进一步下降, 以上因素使生成的碳纳米管阵列的石墨化程度进一步下降, 曲折因子也进一步增加 [27-29].

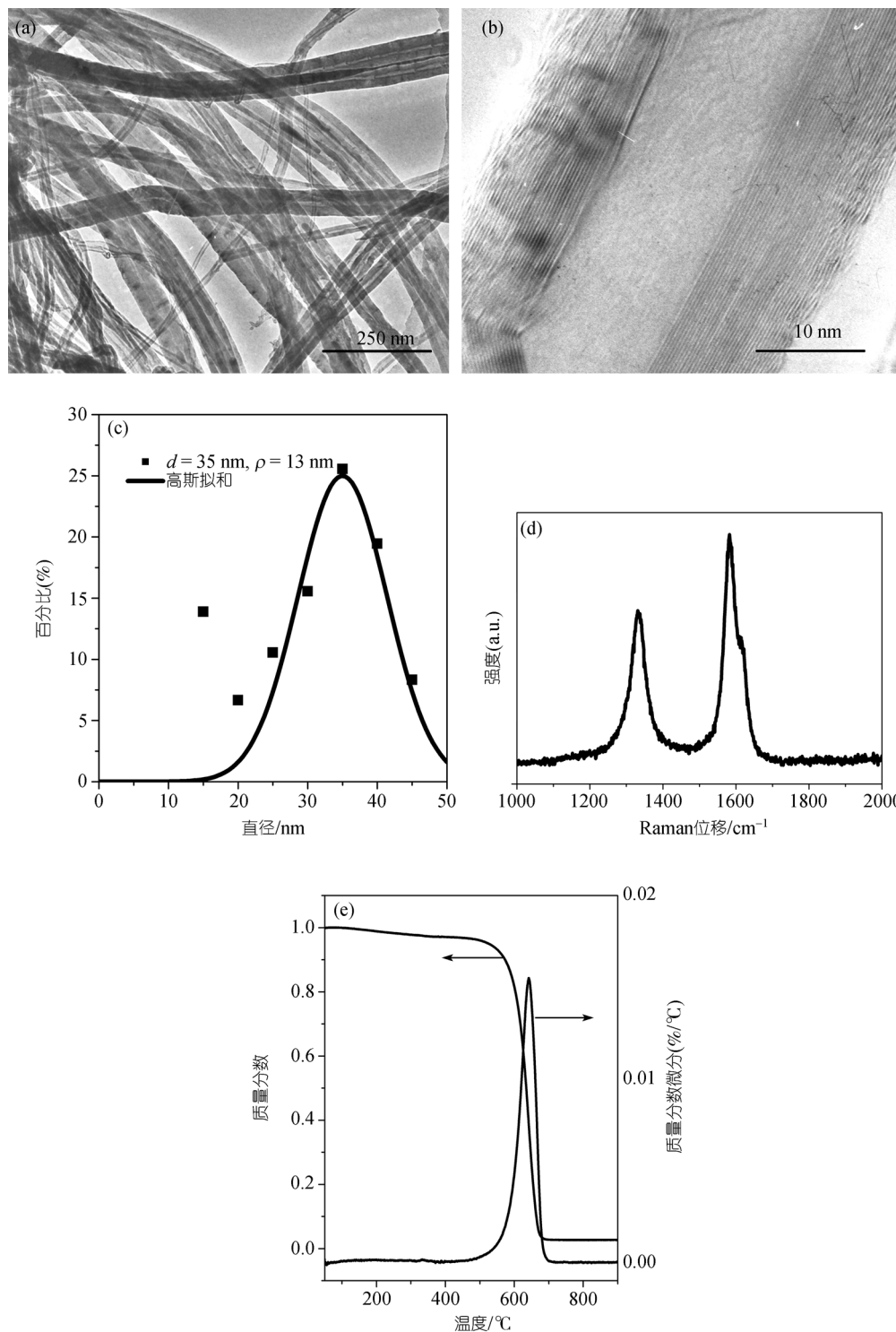


图2 800 下球形表面生长碳纳米管阵列的 TEM 照片(a), HRTEM 照片(b), 管径统计(c)以及阵列的 Raman 光谱(d)和热重曲线(e)

2.2 球形表面生长碳纳米管阵列的生长速度
碳纳米管的快速生长是有效获得大量碳纳米管

的关键因素。在本研究中,考察了不同时间碳纳米管的生长速度。从图4可以看出,使用液化气为碳源,

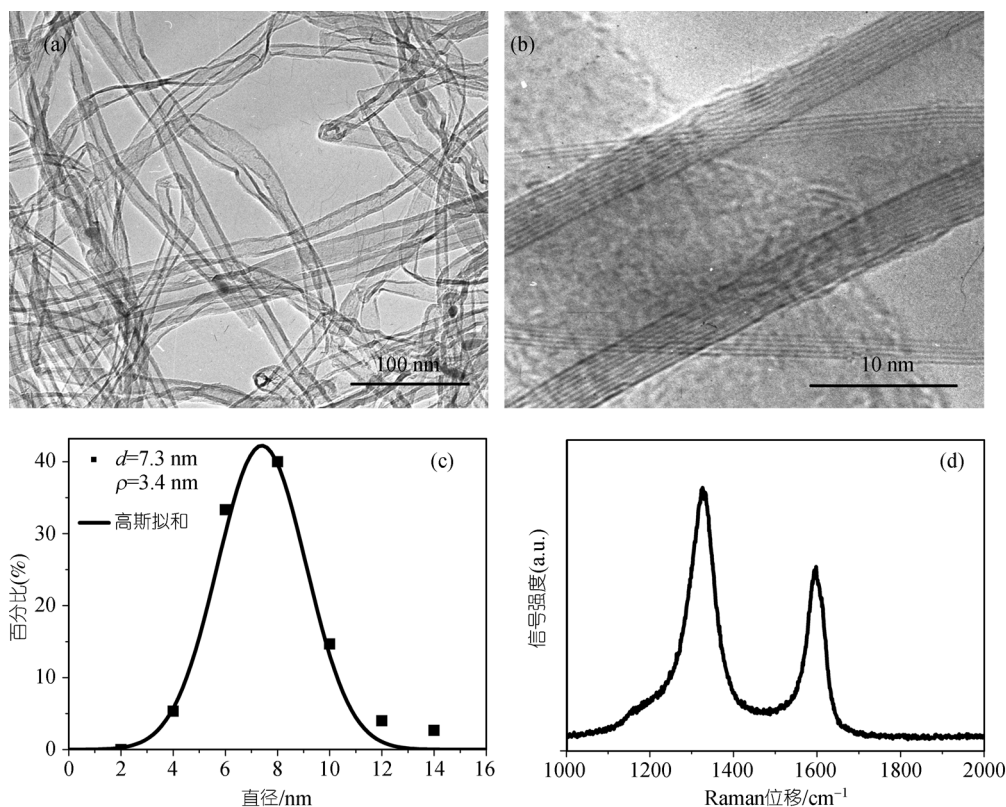


图 3 700 下球形表面生长碳纳米管阵列的 TEM 照片(a), HRTEM 照片(b), 管径统计(c)以及阵列的 Raman 光谱(d)

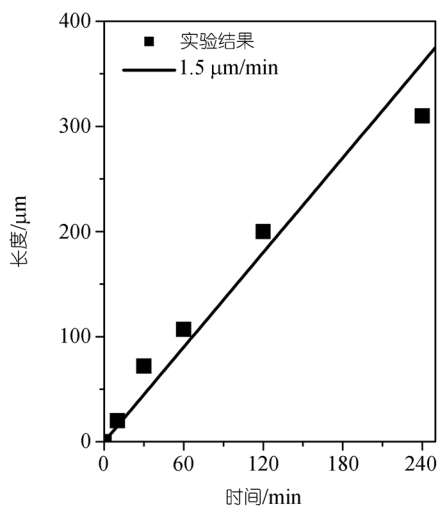


图 4 800 下球形表面生长碳纳米管阵列的生长速度

在 800 的生长温度下, 生长速率基本维持在 1.5 $\mu\text{m}/\text{min}$. 随着生长进行, 碳纳米管的长度不断增加, 但生长速率有逐渐变慢的趋势. 这与目前很多报道的结果一致 [14,15,25]. 相关研究人员对碳纳米管阵列

生长过程中催化剂的扩散、碳源的有效扩散 [30]以及维持碳纳米管阵列有效增长的相关因素等方面进行了很多探讨, 此方面深入普适的机理还有待进一步研究论证确认.

2.3 碳纳米管阵列生长过程的碳源转化

使用 LPG 作为碳源的特点之一是碳源 LPG 中除了碳氢化合物以外, 还有 0.020%的含硫化合物. 硫的存在使碳纳米管的生长速度变慢, 缺陷增多. 如果脱除液化气中的硫, 生长的碳纳米管质量有望得到进一步提高, 在此不作深入探讨. 在此我们进一步关注反应过程中液化气碳源的转化规律(图 5). 我们采用的是市售民用 LPG 作为碳源, 其主要成分是丙烷、丙烯、丁烷、丁烯. 反应中, 一方面 LPG 通过浮游催化剂过程, 其转变为碳纳米管阵列; 另外一方面, LPG 中的丙烷、丙烯、丁烷、丁烯也转变为其他碳氢化合物. 我们对浮游过程的尾气进行气相色谱检验, 发现在尾气中, 丙烷、丙烯、丁烷、丁烯的比例很低, 其总和小于 2.5%; 大部分尾气中的碳以甲烷和乙烯这样在高温下相对稳定的碳氢化合物形式存在, 占

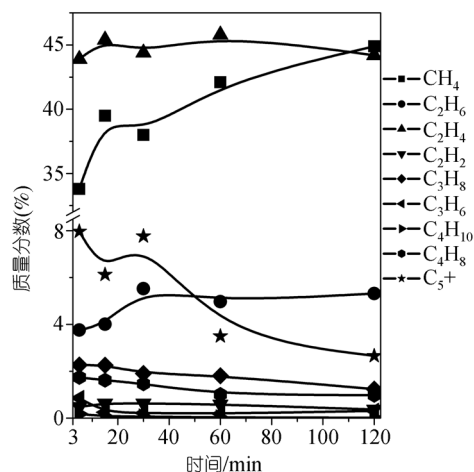


图5 800 °C下球面生长碳纳米管阵列过程中LPG转化规律

到总和 85%左右。随着反应的进一步进行, 甲烷的比例升高。同时高于碳五的烃类比例也大概维持在 8% 以下, 且随着反应时间的进行, 其比例有所下降。LPG的转化规律相对复杂, 详细的机理有待进一步探索。但是应当注意到, LPG虽然具有复杂的烃类组成, 但是没有显著影响碳纳米管阵列的生长, 仍然可以较好地转化为碳纳米管阵列, 且在球面生长的碳纳米管阵列具有极高的纯度, 未经纯化的阵列纯度维持在 97.5%。同时, 副产的其他烃类化合物, 例如甲烷、乙烯, 也是生长碳纳米管阵列的重要原料^[4,15-17]。不同的原料对应不同的操作窗口, 通过反应器的空速不同, 但是我们注意到通过合适的控制, 这些原料也有望转化为碳纳米管阵列。同时我们注意到, 制备碳纳米管阵列对碳源的种类要求不高, 所以其他廉价工业燃料, 如天然气、汽油、水煤气、催化裂化干气, 也有望用于低成本大批量制备高性能的碳纳米管阵列。

3 结论

当使用 LPG 作为碳源时, 在浮游过程原位形成的铁催化剂作用下, 一方面, LPG 转化为像甲烷和乙烯这些更轻的碳氢化合物, 以及碳五以上的碳氢化合物; 另一方面, LPG 有效地转化为高纯度的碳纳米管阵列。此时, 碳纳米管阵列在球面生长, 通过 4 h 的反应, 阵列长度可以达到 300 μm, 原生纯度高达 97.5%。通过进一步调变反应温度, 发现阵列中碳纳米管的直径可以变为约 13 nm。由于其在球面生长, 提供了极大的比表面积, 同时球形形状使颗粒保持

了良好的流动性, 可以原位地移入移出反应器。采用廉价的液化气作为碳源, 可以低成本大批量制备碳纳米管阵列。

参 考 文 献

- Li W Z, Xie S S, Qian L X, et al. Large-scale synthesis of aligned carbon nanotubes. *Science*, 1996, 274: 1701—1703[DOI]
- 魏飞, 张强, 蹇伟中, 等. 碳纳米管阵列研究进展. *新型碳材料*, 2007, 22(3): 271—282
- 俞国军, 王森, 巩金龙, 等. 乙醇作为碳源的碳纳米管阵列氧化铝模板法制备. *科学通报*, 2005, 50(1): 20—23
- Ren Z F, Huang Z P, Xu J W, et al. Synthesis of large arrays of well-aligned carbon nanotubes on glass. *Science*, 1998, 282: 1105—1107[DOI]
- Fan S S, Chapline M G, Franklin N R, et al. Self-oriented regular arrays of carbon nanotubes and their field emission properties. *Science*, 1999, 283: 512—514[DOI]
- Murakami Y, Chiashi S, Miyauchi Y, et al. Growth of vertically aligned single-walled carbon nanotube films on quartz substrates and their optical anisotropy. *Chem Phys Lett*, 2004, 385: 298—303[DOI]
- Zhu L B, Xu J W, Xiao F, et al. The growth of carbon nanotube stacks in the kinetics-controlled regime. *Carbon*, 2007, 45: 344—348[DOI]
- Andrews R, Jacques D, Rao A M, et al. Continuous production of aligned carbon nanotubes: A step closer to commercial realization. *Chem Phys Lett*, 1999, 303: 467—474[DOI]
- Zhang X F, Cao A Y, Wei B Q, et al. Rapid growth of well-aligned carbon nanotube arrays. *Chem Phys Lett*, 2002, 362: 285—290 [DOI]
- 于洪涛, 赵慧敏, 全雯, 等. TiO₂ 包覆阵列碳纳米管的制备与表征. *科学通报*, 2006, 51(8): 1851—1853
- Singh C, Shaffer M S P, Koziol K K K, et al. Towards the production of large-scale aligned carbon nanotubes. *Chem Phys Lett*, 2003, 372 (5-6): 860—865[DOI]
- Zhao Z B, Qu J Y, Qiu J S, et al. Water-assisted fabrication of aligned microsized carbon tubes made of self-assembled multi-wall carbon nanotubes. *Chem Comm*, 2006, 14: 594—596
- Puretzky A A, Geoghegan D B, Jesse S, et al. In situ measurements and modeling of carbon nanotube array growth kinetics during chemical vapor deposition. *Appl Phys A*, 2005, 81: 223—240[DOI]
- Singh C, Shaffer M S, Windle A H. Production of controlled architectures of aligned carbon nanotubes by an injection chemical vapour deposition method. *Carbon*, 2003, 41: 359—368[DOI]
- Wang Y, Wei F, Luo G H, et al. The large-scale production of carbon nanotubes in a nano-agglomerate fluidized-bed reactor. *Chem Phys Lett*, 2002, 364: 568—572[DOI]
- Wang M Z, Li F, Yang Q H, et al. Advances in synthesizing and preparing carbon nanotubes from different carbon sources. *New*

- Carbon Mater, 2003, 18: 250—264
- 17 Zhang Q, Qian W Z, Wen Q, et al. The effect of phase separation in Fe/Mg/Al/O catalysts on the synthesis of DWCNTs from methane. Carbon, 2007, 44: 1645—1650[DOI]
- 18 Prokudina N A, Shishchenko E R, Joo O S, et al. Carbon nanotube RLC circuits. Adv Mater, 2000, 12: 1444—1447[DOI]
- 19 Qian W Z, Yu H, Wei F, et al. Synthesis of carbon nanotubes from liquefied petroleum gas containing sulfur. Carbon, 2002, 40: 2968—2970[DOI]
- 20 Wang Z Y, Zhao Z B, Qiu J S. In situ synthesis of super-long Cu nanowires inside carbon nanotubes with coal as carbon source. Carbon, 2006, 44: 1845—1847[DOI]
- 21 Wang Z Y, Zhao Z B, Qiu J S. Synthesis of branched carbon nanotubes from coal. Carbon, 2006, 44: 1321—1324[DOI]
- 22 Qiu J S, Li Q X, Wang Z Y, et al. CVD synthesis of coal-gas-derived carbon nanotubes and nanocapsules containing magnetic iron carbide and oxide. Carbon, 2006, 44: 2565—2568[DOI]
- 23 Xiang R, Luo G H, Qian W Z, et al. Large area growth of aligned CNT arrays on spheres: Towards the mass and continuous production. Chem Vapor Depos, 2007, doi:10.1002/cvde.200704249
- 24 Zhou W P, Wu Y L, Wei F, et al. Elastic deformation of multi-walled carbon nanotubes in electrospun MWCNTs-PEO and MWCNTs-PVA nanofibers. Polymer, 2005, 46: 12689 — 12695[DOI]
- 25 Xiang R, Luo G H, Qian W Z, et al. Encapsulation, compensation, and substitution of catalyst particles during continuous growth of carbon nanotubes. Adv Mater, 2007, 19: 2360—2363[DOI]
- 26 Zhang Q, Zhou W P, Qian W Z, et al. Synchronous growth of vertically aligned carbon nanotubes with pristine stress in the heterogeneous catalysis process. J Phys Chem C, 2007, 111: 14638—14643[DOI]
- 27 Ren W C, Li F, Cheng H M. Evidence for, and an understanding of, the initial nucleation of carbon nanotubes produced by a floating catalyst method. J Phys Chem B, 2006, 110: 16941—16946[DOI]
- 28 Luo T, Chen L Y, Bao K Y, et al. Solvothermal preparation of amorphous carbon nanotubes and Fe/C coaxial nanocables from sulfur, ferrocene, and benzene. Carbon, 2006, 44: 2844 — 2848[DOI]
- 29 Barreiro A, Kramberger C, Rummeli M H, et al. Control of the single-wall carbon nanotube mean diameter in sulphur promoted aerosol-assisted chemical vapour deposition. Carbon, 2007, 45: 55—61[DOI]
- 30 Zhong G F, Iwasaki T, Robertson J, et al. Growth kinetics of 0.5 cm vertically aligned single-walled carbon nanotubes. J Phys Chem B, 2007, 111: 1907—1910[DOI]