

W-Fe-MgO 催化分解 CH₄ 制备单壁碳纳米管*

刘霖欣 谢有畅

(北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871)

摘要 使用“柠檬酸法”制备了一系列较高比表面的 W-Fe-MgO 催化剂, 在较易放大的流化床反应器中, 1 100 °C H₂ 气流中分解 CH₄, 制得 SWCNTs 管束, 单管直径在 1 ~ 3 nm, 最高碳产率 36 mg/100 mg 催化剂. 经 TEM、微区 Raman、程序升温氧化(TPO)测量表明, 产物中无定形碳、MWCNTs 均较少, 为纯度较高、缺陷较少的 SWCNTs. 从 EDAX 结果并参考 W-Fe 相图推测 SWCNTs 生长的催化剂活性相可能为 W、Fe 的金属间化合物或富 Fe 的固溶体.

关键词: 单壁碳纳米管(SWCNTs), W-Fe-MgO, 流化床, CH₄ 分解

中图分类号: O643

自碳纳米管(CNTs)1991年被 Iijima^[1]发现以来,吸引了大量科学工作者从事此方面的研究. CNTs 有多方面的特性:超高的杨氏模量^[2],可作为理想的高强度材料和扫描隧道显微镜(STM)探针^[3];具备特殊的孔道式结构,使之可作为催化剂载体^[4]和制备其它纳米材料的模板^[5];另外,单壁碳纳米管(SWCNTs),随管径和螺旋度的不同,可表现为金属性或半导体性^[6],并可组装成各种各样的纳米电子学器件^[7].

近年来,低温(550 ~ 1 400 °C左右)催化化学气相沉积(CVD)法制备 CNTs 取得了广泛的成功. 随制备条件不同, CVD 法可得多壁碳纳米管(MWCNTs)或单壁碳纳米管(SWCNTs). 制备 SWCNTs 催化剂活性组分通常是 Fe 和 Co^[8-11], 这些催化剂中加入第二组分 Mo^[8, 10-11]往往可以提高 SWCNTs 产率. 与 Mo 同族的 W 作为添加剂制备 CNTs 的报导较少^[12-13], 含 W 的负载型催化剂制备 SWCNTs 尚未见报导. 本工作以“柠檬酸法”制备的 W-Fe-MgO 催化剂,使用温度分布均匀,易于放大的流化床反应器^[14-15],制得了纯度较高、缺陷较少的 SWCNTs, 碳产率在(22 ~ 36) g/100 g 催化剂.

1 实验

W-Fe-MgO 催化剂制备方法是: Mg(NO₃)₂ · 6H₂O、钨酸铵、柠檬酸、水和 Fe(NO₃)₃ · 9H₂O 按质

量比 15: 0. 15: 6: 1. 5: 0. 25(n + 1) (n = 2 ~ 6, 相应催化剂中三种金属的摩尔比为 W: Fe: Mg = 1: (n + 1): 100, 分别记为 WFe-n) 混合于 100 mL 烧杯中, 90 °C 搅拌 6 h, 150 °C 烘 12 h 得浅黄色蓬松固体. 研成浅黄色粉末后, 在 550 °C 以 1 L · min⁻¹ 速率通入空气焙烧 30 min, 得到橙色多孔状粉末催化剂. 同时还采用类似条件制备了无 W 的 Fe-MgO 和无 Fe 的 W-MgO 作对比, 其 Mg(NO₃)₂ · 6H₂O、钨酸铵、柠檬酸、H₂O 和 Fe(NO₃)₃ · 9H₂O 质量比分别为 15: 0: 6: 1. 5: 0. 5 (Fe: Mg = 2: 100, 记为 Fe-0), 15: 0. 15: 6: 1. 5: 0 (W: Mg = 1: 100, 记为 W-0).

将 100 mg 催化剂加入图 1 所示的流化床反应器中, 在 200 mL · min⁻¹ 的 H₂ 气流中, 从室温开始以 10 °C · min⁻¹ 的速率升至 1 100 °C, 恒温 20 min 后以 60 mL · min⁻¹ 的速率通入 CH₄, 反应 30 min 后自然冷却至室温. 反应得到黑色多孔物经浓 HCl 浸洗 30 min 除去 MgO 载体和大部分金属催化剂

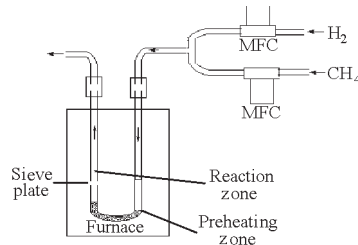


图 1 流化床反应装置示意图

Fig. 1 Sketch map of the fluidized bed reactor

表 1 W-Fe-MgO 催化剂组成、比表面积及其催化产物

Table 1 Composition, surface area of W-Fe-MgO catalysts and their catalytic products

| Catalyst | Fe-0 | W-0 | WFe-2 | WFe-3 | WFe-4 | WFe-5 | WFe-6 |
|---|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| W: Fe: Mg | 0: 2: 100 | 1: 0: 100 | 1: 3: 100 | 1: 4: 100 | 1: 5: 100 | 1: 6: 100 | 1: 7: 100 |
| $S_{\text{BET}}/\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ | 131 | 209 | 90 | 138 | 82 | 79 | 67 |
| Carbon yield(mg/100 mg) | 8 | 6 | 24 | 27 | 36 | 30 | 24 |
| RBM ^[16] * | No | No | Yes | Yes | Yes | Yes | Yes |

*RBM (radial breathing mode) peaks located at about 200 cm^{-1} in Raman spectra can judge the existence of SWCNTs.

后,水洗至中性得到黑色蓬松粉末,即为最终产物. 碳产率 η 按下式计算:

$$\eta = m_p / m_c \times 100$$

m_p 为产物质量, m_c 为催化剂质量. 催化剂的比表面积 S_{BET} 采用 Micromeritics 的 ASAP2010C 吸附仪,在液氮温度下测量样品对 N_2 的吸附得到. TEM 图象是将产物在乙醇中超声 30 min 后,滴加在铜网上,采用 JEOL 的 JEM200CX 测定,所用电压为 120 kV,EDAX 结果在同样条件下测得. 产物的微区拉曼 (micro-Raman) 光谱采用 Renishaw system 1000 在室温下测定,使用 He-Ne 激光器,波长为 632.8 nm,功率密度 $2.5 \times 10^4 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$,每张图谱的数据是 5 个以上不同位置数据的平均值. 样品的 TPO (程序升温氧化)测定采用自制装置,在 3% 的 O_2/Ar 中升温氧化,升温速率为 $6 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$,尾气经除氧剂脱氧后,通过热导检测器的测量臂,热导检测器的参考臂流过 Ar,此种条件下测得的信号反映尾气中的 CO_2 含量,对应于该温度下氧化消耗掉的碳.

2 结果和讨论

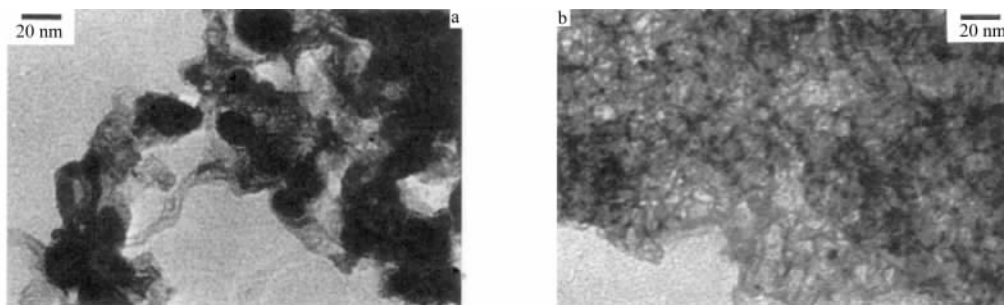
表 1 示出不同催化剂在 $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ 下 H_2 气流中催化分解 CH_4 的结果,其中不含 W 的催化剂 Fe-0 和不含 Fe 的催化剂 W-0 的产物在 micro-Raman 测量中不出现 200 cm^{-1} 附近的代表 SWCNT 的径向呼吸模(RBM)的峰^[16],表明这两种催化剂的产物中无 SWCNTs 生成. W、Fe 共存的催化剂 WFe-2 到

WFe-6 产物的 Raman 测量图谱中有明显的 RBM 峰,表明有 SWCNTs 生成. 从表中还可发现催化剂 WFe-2 到 WFe-6 的碳产率先随 Fe 含量增大而增加,在 WFe-4 处得极大值 $36 \text{ mg}/100 \text{ mg}$ 催化剂,然后再逐渐减小到 WFe-6 的 $24 \text{ mg}/100 \text{ mg}$ 催化剂.

图 2 也表明,仅含 Fe 的催化剂 Fe-0 的产物(图 2a)主要是被 C 层所包裹的较大 Fe 颗粒,和少量短粗的 MWCNTs;仅含 W 的催化剂 W-0 的产物(图 2b)则是许多缠绕在一起的实心短纤维,间有小颗粒,未见 CNTs. 这些结果与 Raman 光谱中不出现 RBM 峰完全一致.

W、Fe 共存催化剂 WFe- n 产物的 TEM 图中都可观察到大量的 SWCNTs,图 3 是其中部分催化剂产物的 TEM 图像,3a、3b 是 WFe-2 催化剂所得产物在不同分辨率时的 TEM,3c、3d 分别是 WFe-4、WFe-6 催化剂所得产物的高分辨 TEM 图. 从低分辨图 3a 可知,产物中主要为 SWCNTs 形成的管束,管束直径在 $10 \sim 60 \text{ nm}$ 之间,还含有少量包有金属催化剂的小颗粒,其含量较低,图中很少看到 MWCNTs,观察铜网上不同区域,结果与图 3a 类似,主要为 SWCNTs 形成的管束. 从高分辨图 3b、3c、3d 中可知,SWCNTs 的管径在 $1 \sim 3 \text{ nm}$ 之间,管间依靠范德华力自组装成为直径几十纳米的管束,间有一些金属小颗粒附着在管外和管头.

部分产物的 Raman 谱示于图 4(a、b、c),都有 200 cm^{-1} 附近的 RBM 峰. 其中 $149、215、252 \text{ cm}^{-1}$

图 2 Fe-MgO 和 W-MgO 催化剂在 $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ 所得产物的 TEM 图Fig. 2 TEM images of products obtained by Fe-MgO and W-MgO catalysts at $1100 \text{ }^\circ\text{C}$

a)Fe-MgO (Fe-0), b)W-MgO (W-0)

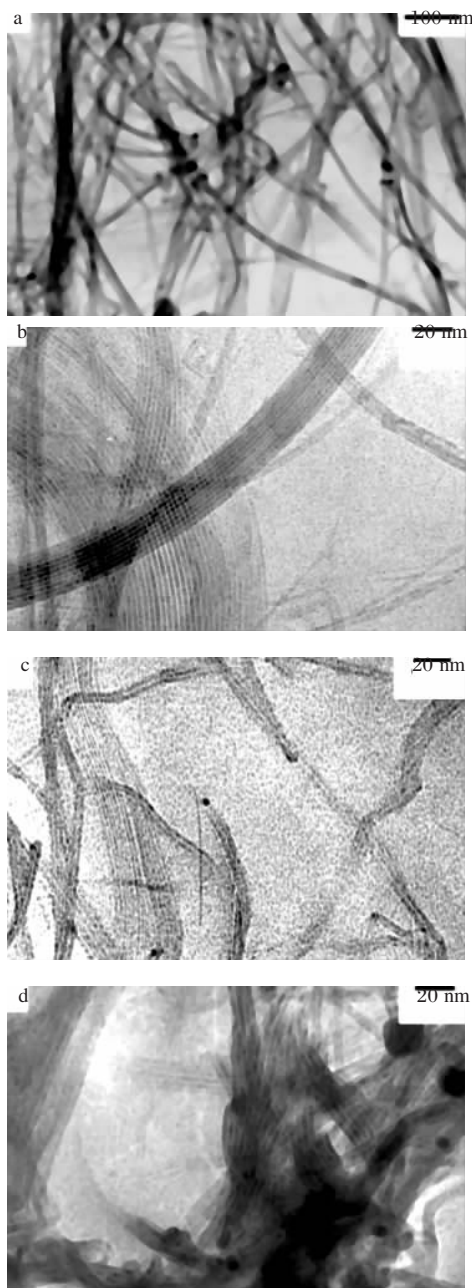


图3 部分催化剂产物的 TEM 图

Fig. 3 TEM images of products from several catalysts

a)WFe-2, b)WFe-2, c)WFe-4, d)WFe-6

附近较为明显, 根据文献^[16]公式, 管径 $d(\text{nm}) = 2238/\sigma$ (波数, 单位 cm^{-1}) 可算得, 产物中含有管径约为 150、104 和 89 nm 的 SWCNTs. 由于 Raman 信号反映的是能与激发波长共振的碳管的信息, 所以并非全部 TEM 显示的管径 1~3 nm 的 SWCNTs 都有 Raman 图中的对应峰出现. Raman 谱图中在 1340 cm^{-1} 附近的峰, 根据文献应是代表石墨层中缺陷的 D 带, 其强度远低于 1580 cm^{-1} 附近代表良好石墨层结构的 G 带峰. 根据文献^[17], I_D/I_G 越小则

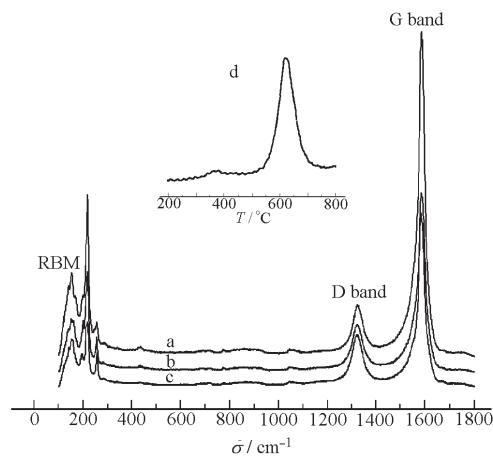


图4 部分产物的 Raman, TPO 图谱

Fig. 4 Raman spectra and TPO pattern of several products

a, b, c) Raman spectra of WFe-4, WFe-6, WFe-2, respectively, d) TPO pattern of WFe-4

说明产物中 SWCNTs 的含量越高, 无定形碳含量越低, 据此可认为产物中 SWCNTs 含量较高. 为进一步证明这一点, 我们对催化剂 WFe-4 的产物进行了程序升温氧化实验. 图 4d 示出 WFe-4 产物的 TPO, $380\text{ }^\circ\text{C}$ 附近代表无定形碳氧化的低温峰很小, 表明产物中无定形碳很少. 产物氧化的温度主要集中在 $550\sim 700\text{ }^\circ\text{C}$, 峰值在 $630\text{ }^\circ\text{C}$ 附近, 比同样条件下以 Mo-Fe-MgO 催化剂制得的 SWCNTs 样品高出了 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 左右, 属于文献报导的 SWCNTs 氧化温度 $510\text{ }^\circ\text{C}$ ^[18]~ $670\text{ }^\circ\text{C}$ ^[19] 中的较高值. 这说明 W-Fe-MgO 催化剂制备的 SWCNTs 缺陷较少. 另外, 经程序升温氧化(最高温度 $800\text{ }^\circ\text{C}$)后, 残余物质质量不超过总质量的 10%, 说明产物中高温稳定的杂质(石墨、MWCNTs)含量也较低.

3 活性相和 SWCNTs 生成机理

对不同催化剂产物的 EDAX 分析表明, 在缠绕成束的 SWCNTs 附近区域所含的金属为 W 和 Fe, W 含量较高. 从 W-Fe 相图^[20]可知, W、Fe 之间可以生成 WFe_2 、 W_6Fe_7 等金属间化合物, W 还可以连续固溶 in Fe 中形成富 Fe 的固溶体. 在本实验使用的钨铁比范围内, 金属组分应为富 Fe 的金属固溶体和 W、Fe 金属间化合物的混合物, 这可能就是催化生长 SWCNTs 的活性相. 只负载 Fe 的催化剂 Fe-0 不生成 SWCNTs 可能是因为 $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 下, 催化剂中的 Fe 颗粒烧结长得太大, 不能成为 SWCNTs 生长的初始核. 只负载 W 的催化剂 W-0 也不生成 SWCNTs, 可能是由于 W 活性太低, W-0 催化剂只

生成短纤维无法长成 CNT. 而 W、Fe 共存的催化剂, 由于 W 的熔点较高, 形成的合金熔点也较高, 合金颗粒难于烧结长大, 可提供 SWCNTs 生长所需的初始核, 其中的 Fe 又提供了足够 SWCNTs 生长的活性, 因而在 1 100 °C 下, CH₄ 能够在 WFe-*n* 催化剂上分解并生长出大量高纯度、低缺陷的 SWCNTs.

4 结 论

(1) 采用“柠檬酸法”制备的 W-Fe-MgO 催化剂, 使用流化床反应器, 在 1 100 °C 的 H₂ 气流中分解 CH₄, 可得到纯度较高、缺陷较少的 SWCNTs, 产率在 (22 ~ 36) mg/100 mg 催化剂之间; (2) 只负载 Fe 或只负载 W 的催化剂均不能得到 SWCNTs, 只有 Fe、W 共存的催化剂可制得 SWCNTs, 说明催化剂活性组分可能为 W、Fe 的金属间化合物或富 Fe 的固溶体.

References

- Iijima, S. *Nature*, **1991**, **354**: 56
- Treacy, M. M. J.; Ebbsen, T. W.; Gibson, J. M. *Nature*, **1996**, **381**: 678
- Hafner, J. H.; Cheung, C. L.; Lieber, C. M. *Nature*, **1999**, **398**: 761
- Chernozatonskii, L. A. *Chem. Phys. Lett.*, **1998**, **297**: 257
- Ang, L. M.; Hor, T. S. A.; Xu, G. Q.; Tung, C. H.; Zhao, S. P.; Wang, J. L. S. *Carbon*, **2000**, **38**: 363
- Ebbsen, T. W.; Lezec, H. J.; Hiura, H.; Bennett, J. M.; Ghaemi, H. F.; Thio, T. *Nature*, **1996**, **382**: 54
- Lefebvre, J.; Antonov, R. D.; Radosavljevic, M.; Lynch, J. F.; Llaguno, M.; Johnson, A. T. *Carbon*, **2000**, **38**: 1745
- Li, Q. W.; Yan, H.; Cheng, Y.; Zhang, J.; Liu, Z. F. *J. Mater. Chem.*, **2002**, **12**: 1179
- Colomer, J.-F.; Stephan, C.; Lefrant, S.; Tendeloo, G. V.; Willems, I.; Konya, Z.; Fonseca, A.; Laurent, C. J.; Nagy, B. *Chem. Phys. Lett.*, **2000**, **317**: 83
- Hafner, J. H.; Bronikowski, M. J.; Azamian, B. R.; Nikolaev, P.; Rinzler, A. G.; Colbert, D. T.; Smith, K. A.; Smalley, R. E. *Chem. Phys. Lett.*, **1998**, **296**: 195
- Cassell, A. M.; Raymakers, J. A.; Kong, J.; Dai, H. J. *J. Phys. Chem. B*, **1999**, **103**: 6484
- Lee, C. J.; Lyu, S. C.; Kim, H. W.; Park, J. W.; Jung, H. M.; Park, J. W. *Chem. Phys. Lett.*, **2002**, **361**: 469
- Kiang, C. H.; Goddard, W. A.; Beyers, R.; Salem, J. R.; Bethune, D. S. *J. Phys. Chem. Solids*, **1996**, **57**: 35
- Liu, B. C.; Tang, S. H.; Gao, L. Z.; Liang, Q.; Zhang, B. L.; Qu, M. Z.; Xiong, G. Z.; Yu, Z. L. *Journal of Catalysis*, **2001**, **22**(2): 151 [刘宝春, 唐水花, 高利珍, 梁奇, 张伯兰, 瞿美臻, 熊贵志, 于作龙. 催化学报 (*Cuihua Xuebao*), **2001**, **22**(2): 151]
- Luo, G. H.; Li, Z. F.; Wei, F.; Xiang, L.; Deng, X. Y.; Jin, Y. *Physica B*, **2002**, **323**: 314
- Alvarez, L.; Righi, A.; Guillard, T.; Rols, S.; Anglaret, E.; Laplaze, D.; Sauvajol, J. L. *Chem. Phys. Lett.*, **2000**, **316**: 186
- Kataura, H.; Kumazawa, Y.; Maniwa, Y. *Carbon*, **2000**, **38**: 1691
- Kitiyanan, B.; Alvarez, W. E.; Harwell, J. H.; Resasco, D. E. *Chem. Phys. Lett.*, **2000**, **317**: 497
- Chiang, I. W.; Brinson, B. E.; Smalley, R. E.; Margrave, J. L.; Hauge, R. H. *J. Phys. Chem. B*, **2001**, **105**: 1157
- Yu, J. Q. Phase-diagrams of bimetallic alloy. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1987: 379 [虞觉奇. 二元合金状态图集. 上海: 上海科学技术出版社, 1987: 379]

Single-wall Carbon Nanotubes Produced by Decomposition of CH₄ on W-Fe-MgO Catalysts*

Liu Ji-Xin Xie You-Chang

(College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University 100871)

Abstract A series of W-Fe-MgO catalysts with high BET surface area were prepared by mixing Mg(NO₃)₂ · 6H₂O, ammonium tungstate, citric acid, Fe(NO₃)₃ · 9H₂O and H₂O, followed by drying at 150 °C and decomposing at 550 °C. Using these catalysts, bundled SWCNTs with diameter 1 ~ 3 nm for each tube, were synthesized in a fluidized reactor. The maximum yield of SWCNTs was 36 mg/100 mg. TEM, micro-Raman and TPO (temperature programmed oxidation) results showed that the products were SWCNTs of high purity and almost defect-free. From the EDAX results and phase-diagram of W-Fe, we deduced that the active phase for SWCNTs growth was a solid solution or an intermetal compound of tungsten and iron.

Keywords: Single-wall carbon nanotubes (SWCNTs), W-Fe-MgO, Fluidized bed, CH₄ decomposition

Received: March 28, 2003; Revised: July 30, 2003. Correspondent: Xie You-Chang (E-mail: yxie@pku.edu.cn; Tel: 010-62751718).

*The Project Supported by NKBRP (G2000077503) and NSFC (20273003)