

# 碳纳米管负载 Ni 催化剂制备碳纳米管的研究\*

刘华平 程国安 彭宜斌 郑瑞廷 赵勇

(北京师范大学射线束技术与材料改性教育部重点实验室,材料科学与工程系,北京市辐射中心:100875,北京)

**摘要** 将硝酸回流预处理过的碳纳米管载体直接浸入镀 Ni 溶液中,通过化学镀在其表面上沉积出 Ni 纳米颗粒,并将所制备的 Ni/CNTs 催化剂用于制备新的高纯度碳纳米管.实验结果表明,碳纳米管载体的酸预处理时间对 Ni/CNTs 催化剂在碳纳米管制备过程中的催化性能有很大的影响,从而影响所制备的碳纳米管的形态.当碳纳米管载体在稀硝酸中回流预处理 0.5 h 后,所对应的 Ni/CNTs 催化剂催化制备的碳纳米管存在严重的缺陷,其主要结构为竹节状和鱼骨型,同时部分碳纳米管在生长过程中分叉,成 Y 形结构;当碳纳米管载体经稀硝酸回流预处理 6 h 后,其对应的 Ni/CNTs 催化剂催化生长的碳纳米管粉体中,碳纳米管的形态均匀,中空,无任何隔膜,因此碳纳米管载体较长时间的酸回流预处理对催化剂的性能有明显的改善.而且相比纯的纳米 Ni,Co 以及 Ni/SiO<sub>2</sub> 催化剂,Ni/CNTs 催化剂在碳纳米管的制备过程中,具有更高的催化活性.

**关键词** 碳纳米管;化学镀;催化剂 Ni/CNTs

**分类号** TB 383

自 1991 年碳纳米管被发现以来<sup>[1]</sup>,由于其独特的物理、化学性能引起了科研工作者的广泛兴趣,碳纳米管的制备和应用研究成为纳米材料和纳米技术的研究热点.催化裂解碳氢化合物法制备碳纳米管具有低成本、大批量生产的优点,成为制备碳的微米和纳米结构的主要方法之一<sup>[2-4]</sup>.催化裂解碳氢化合物法是以一定形式的 Fe,Co,Ni 等过渡金属分散在各种催化剂载体上,通过高温分解含碳有机气体制备碳纳米管<sup>[5-6]</sup>.然而,一般催化裂解法制备的碳纳米管粗产品中存在金属催化剂和各种催化剂载体,将对碳纳米管的应用产生很大的影响,必须除去.虽然对金属催化剂通过酸处理较容易去除,但对催化剂载体如 SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等的去除却很难,而且长时间的氧化处理将严重影响碳纳米管的物理和化学性能.由于碳纳米管具有特殊的管状结构和高的比表面积,因此是很好的催化剂载体.本文将碳纳米管经稀硝酸回流处理后,直接浸入 Ni 镀液槽,用化学镀的方法在碳纳米管上负载纳米金属镍催化剂颗粒,并用于高纯度碳纳米管制备的研究.

## 1 实验部分

实验中所用碳纳米管载体是用二甲苯作碳源在 1 100 石英管式炉中制备的.首先,将碳纳米管载体用稀硝酸回流预处理,经去离子水清洗至中性并过滤干燥.然后将酸预处理过的碳纳米管载体(0.5 g)分散到 10 mL 乙醇溶液中,经超声波振荡分散,并加入事

先配制好的 Ni 镀液槽,镀液成分为:10 g·L<sup>-1</sup>的 NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O;45 g·L<sup>-1</sup>的 C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>·KNa·4H<sub>2</sub>O;5 g·L<sup>-1</sup>的 NaOH;16 mL·L<sup>-1</sup>的 HCHO(w=38%),同时搅拌.反应 15 min 后,经再次过滤、清洗、干燥,得到 Ni/CNTs 催化剂.实验过程中,我们对碳纳米管载体的酸预处理时间进行了改变,研究了酸预处理时间对催化剂性能的影响.

称取 0.05 g 催化剂 Ni/CNTs 分散在瓷舟底部,然后放于石英管式炉的反应区域,并通氮气.当反应区在氮气气氛下加热到 580 后改通 200 mL·min<sup>-1</sup>的 H<sub>2</sub>,还原 30 min.经过还原的催化剂在氢气气氛中升温到反应温度 700 后,引入 100 mL·min<sup>-1</sup>乙炔气.反应 0.5 h 后,产物在氮气气氛中冷却至室温,并取出瓷舟.将所制得的黑色粉末在无水乙醇中振荡分散到铜网上用于透射电子显微镜观察.为了对 Ni/CNTs 催化剂在碳纳米管的制备过程中催化性能的定性研究,我们在同一个反应过程中采用了纯的 Ni,Co 纳米粉以及 Ni/SiO<sub>2</sub> 催化剂制备碳纳米管.

## 2 结果与讨论

图 1 所示为碳纳米管载体经稀硝酸回流预处理 0.5 h 后,所对应的 Ni/CNTs 催化剂催化制备的碳纳米管结构和形态.从图 1-a 可见新制备的碳纳米管具有类似鱼骨形的结构.这种碳管中心有许多隔膜,管壁表面凹凸不平,其内外管径分别约为 18 和 40 nm.碳纳米管产物中即使形态比较好的碳纳米管(如图 1-

\* 国家自然科学基金资助项目(10275005);北京市优秀人才基金资助项目

收稿日期:2004-06-30

图 1 碳纳米管载体经稀硝酸回流预处理 0.5 h 后对应的 Ni/CNTs 催化剂催化制备的碳纳米管的 TEM 图

b), 其中心仍然有隔膜, 且其间距增大, 呈圆锥状, 并凹向碳管根部, 因此被称作竹节状纳米管. 从图 1-b 中我们还可以看出, 碳管弯曲度较大, 根部开口, 直径不均匀, 根部直径明显比顶端直径大, 其内外直径分别约为 45 和 75 nm, 管壁表面比较平滑. 同时我们还在纳米碳管产物中发现了 Y 形结构的碳纳米管, 如图 1-c 所示. 这种碳纳米管在生长过程中形成了很多分支. 这些分支大多较短, 而另一些分支则较长, 形成了 Y 形结构, 其平均直径约为 75 nm.

鱼骨形和竹节状碳纳米管以前也被报道过<sup>[7]</sup>, 但是其生长机制目前还不很清楚. 根据图 1 的结果可知, 所制备的碳纳米管根部开口, 且顶部中空, 碳纳米管中部也无催化剂颗粒存在, 因此我们认为这种情况下碳纳米管是按底端生长机制生长的<sup>[7]</sup>. 首先, 经乙炔分解出来的活性碳原子吸附在 Ni 催化剂颗粒与载体碳纳米管接触点的周围, 通过扩散迁移, 逐渐在 Ni 颗粒的顶部凝结核析出, 形成碳帽层. 其中碳原子在 Ni 颗粒中的扩散是碳纳米管生长的决定步骤, 包括表面扩散和体扩散<sup>[8]</sup> 2 种形式. 通过表面扩散的碳原子形成碳纳米管的管壁, 而通过体扩散的碳原子主要形成碳纳米管的隔膜.

研究认为碳纳米管的生长速率可通过 Arrhenius 方程<sup>[8]</sup>来描述, 催化剂的催化活性可以降低碳原子在催化剂金属颗粒中的扩散势垒, 促进碳原子的扩散, 提高碳原子的扩散速率. 对于碳纳米管上纳米量级的 Ni 催化剂颗粒, 其表面催化活性比体内活性高. 从而经过表面扩散的碳原子其扩散速率也比体扩散的碳原子扩散速率高. 随着碳原子在催化剂中的不断扩散、迁移和析出, 使得碳帽层从催化剂颗粒的表面分离, 这样碳纳米管中空的顶部便形成了. 随着碳纳米管的不断生长, 后来形成的碳帽层便成了碳纳米管中心的隔膜. 碳帽层从催化剂表面分离的动力, 可能来自于碳帽层下碳原子不断积累引起的应力<sup>[9]</sup>.

从图 1-b 可以看出, 碳管中的隔膜层间距比图 1-a

中的碳管隔膜层大. 这些碳管可能是由催化活性较高的催化剂颗粒催化生长而成的. 对于碳纳米管载体表面存在较多缺陷的地方, 经过相同时间的酸回流处理, 会引入更多的官能团, 更有利于 Ni 金属颗粒的沉积, 从而使得催化剂颗粒在这些地方分布得更均匀, 颗粒表面的催化活性比体内的催化活性更高<sup>[10]</sup>. 因此碳原子的表面扩散速率比体扩散速率大的更多. 换句话说, 金属 Ni 颗粒的表面活性更高, 更有利于碳原子的扩散. 这样碳原子的表面扩散速率与体扩散速率相差更大, 从而使得碳管中的隔膜层间距增大了.

图 1-c 是碳纳米管产物中 Y 形结构的碳纳米管的 TEM 微观结构图. 对于碳纳米管 Y 形结构的生长机制目前还不清楚. Y 形结构的碳纳米管最早被 Zhou 等<sup>[11]</sup>在用电弧放电法制备碳纳米管的阴极沉积物中发现. 他们认为, L, Y 和 T 形碳纳米管结构是由于几根碳纳米管连接在一起而形成的. 而 Gan Bo 等<sup>[12]</sup>认为碳纳米管的 Y 形结构是由于制备过程中连续生长而成的, 而且拓扑缺陷是形成弯曲角的前提条件. 即, Y 形结构碳纳米管的合成是由于碳的六角网络面引入了五角或七角形缺陷. 当然 Ni 催化剂颗粒在 Y 形碳纳米管结构的合成过程中起着关键性的作用.

另外, 从图 1 可以看出, 碳纳米管产物的弯曲度较大. 由于金属催化剂颗粒的催化性能是由其外部晶面和颗粒形态所决定的<sup>[7]</sup>, 因此, 如果催化剂是各向同性的, 那么, 我们所制得的碳纳米管将是直的; 但是催化剂通常表现为各向异性的, 这样催化剂颗粒四周管壁的生长速率将不会一样大小, 从而导致弯曲的碳纳米管形成.

图 2 显示的是当碳纳米管载体经稀硝酸回流预处理 6 h 后, 其对应的催化剂 Ni/CNTs 催化制备的碳纳米管 TEM 图. 从图 2-a 中可以看出, 所制备的碳纳米管中空, 无任何隔膜, 而且无 Y 形结构的碳纳米管生成, 管径均匀, 其外径范围为 30 ~ 80 nm, 且纯度质量分数可达到 95%. 图 2-b 显示的是碳纳米管载体和

图 2 碳纳米管载体经稀硝酸回流预处理 6 h 后对应的 Ni/ CNTs 催化剂催化制备的碳纳米管的 TEM 图

新制得的碳纳米管. 从图中可见, 新获得的碳纳米管的根部与碳纳米管载体好像连接在一起, 由此可推断新碳纳米管可能是直接从载体碳纳米管上催化生长出来的. 图 2-c 显示的是催化剂被包裹在碳纳米管的中间部位. 这说明碳纳米管在生长过程中可能遵循 2 种生长机制, 即底端生长机制和顶端生长机制, 而且催化剂颗粒的直径与碳纳米管的管径相当, 因此碳纳米管载体经稀硝酸回流处理 6h 后所制得的催化剂 Ni/ CNTs 催化生长的碳纳米管的质量得到了明显的提高, 但是仍然有很大的弯曲度, 碳纳米管上仍然存在着拓扑结构缺陷.

我们知道, 碳纳米管的形态和结构主要是由催化剂的催化性能所决定的. 因此, 从上面的实验结果不难看出, 作催化剂载体的碳纳米管的酸回流处理对催化剂在碳纳米管制备过程中的催化性能有很大的影响. 当碳纳米管载体经稀硝酸回流 6 h 后所对应的催化剂明显比经稀硝酸回流 0.5 h 后所制得的催化剂催化性能优越. 这可能与碳纳米管氧化时间较长引入了更多的官能团有关. 因为随着氧化时间的增加, 碳纳米管表面不仅引入了更多的有机官能团, 降低了其疏水性<sup>[10]</sup>, 而且开始断裂, 开口, 使其更符合作催化剂载体<sup>[13]</sup>. 总之, 我们通过将碳纳米管载体经稀硝酸回流处理 6h 后制备的 Ni/ CNTs 催化剂在新碳纳米管的制备过程中表现出了优越的催化性能, 得到了管径均匀, 纯度较高的碳纳米管.

为了比较 Ni/ CNTs 催化剂和纳米镍、纳米钴、Ni/ SiO<sub>2</sub> 等催化剂的催化活性, 我们分别采用纯 Ni 和 Co 纳米颗粒以及 SiO<sub>2</sub> 负载 Ni 催化剂在同一实验过程中制备碳纳米管. 实验结果如图 3 所示. 同样质量 (0.05 g) 的各种催化剂催化制得的碳纳米管粗品的质量有很大的差异. 对于纯的 Ni, Co 纳米颗粒催化所得的碳纳米管的质量分别为 0.21 和 0.23 g; Ni/ SiO<sub>2</sub> 催化剂的催化产物的质量为 0.24 g; 而对碳纳米管载体经稀硝酸回流 6 h 后制得的 Ni/ CNTs 催化剂, 催化所获得的碳纳米管的质量高达 0.27 g. 这说明 Ni/ CNTs

催化剂在碳纳米管的制备过程中表现出了较高的催化活性.

图 3 各种催化剂产率的对比图

研究认为<sup>[14]</sup>碳纳米管作催化剂载体负载 Ni 纳米颗粒, 在碳纳米管的制备过程中由于碳纳米管载体与 Ni 催化剂颗粒间的相互作用有利于 Ni 颗粒保持稳定, 从而保持大的催化活性相, 这样在碳氢气体的分解中有利于碳管的催化合成. 因此 Ni/ CNTs 催化剂在碳纳米管的制备过程中表现出优异的催化性能.

### 3 结论

碳纳米管载体的酸处理对 Ni 的沉积起着关键作用, 并且对所制备的催化剂在碳纳米管的制备中的催化性能有着很大的影响, 从而影响所制备的碳纳米管的形态和结构.

当碳纳米管载体经稀硝酸回流处理 6 h, 沉积 Ni 金属后所得的 Ni/ CNTs 催化剂在碳纳米管制备中具有优异的催化性能, 所制备的碳纳米管结构均匀, 纯度较高, 质量分数达到了 95%; 与纯的纳米 Ni, Co 和 Ni/ SiO<sub>2</sub> 催化剂相比, Ni/ CNTs 催化剂在碳纳米管的制备过程中, 具有更高的催化活性.

本研究表明, 碳纳米管作为催化剂载体在化学催化领域有着广泛的应用前景.

## 4 参考文献

- [1] Iijima S. Helical micro-tubes of graphitic carbon [J]. Nature, 1991, 354:56
- [2] Speck J S, Endo M, Dresselhaus M S. Structure and intercalation of thin benzene derived carbon fibers[J]. J Cryst Growth, 1989, 94:834
- [3] Endo M, Kim Y A, Takeda T, et al. Structural characterization of carbon nanofibers obtained by hydrocarbon pyrolysis[J]. Carbon, 2001, 39:2003
- [4] Fonseca A, Hernadi K, Piedigrosso P, et al. Synthesis of single- and multi-wall carbon nanotubes over supported catalysts[J]. Appl Phys A, 1998, 67:11
- [5] Ding Dongyan, Wang Jiannong. Electron irradiation of multi-walled carbon nanotubes with encapsulated Ni particles[J]. Carbon, 2002, 40:797
- [6] Amelinckx S, Zhang X B, Bernaerts D. A formation mechanism for catalytically grown helix-shaped graphite nanotubes[J]. Science, 1994, 265:635
- [7] Li Wenzhi, Xie Sishen, Liu Wei, et al. A structure model and growth mechanism for novel carbon nanotubes [J]. J Mater Science, 1999, 34:2745
- [8] Lee C J, Park J H, Park J. Synthesis of bamboo-shaped multi-walled carbon nanotubes using thermal chemical vapor deposition[J]. Chem Phys Lett, 2000, 323:560
- [9] Jang J W, Lee C E, Lee T J, et al. Atomic force microscopy of bamboo-shaped multiwalled carbon nanotube structures [J]. Solid State Communications, 2003, 127:29
- [10] Li Chunhua, Yao Kefu, Liang Ji. Influence of acid treatment on the activity of carbon nanotube supported catalyst[J]. Carbon, 2003, 41: CO1-860
- [11] Zhou D, Seraphin S. Complex branching phenomena in the growth of carbon nanotubes [J]. Chem Phys Lett, 1995, 238:286
- [12] Gan Bo, Ahn J, Zhang Q, et al. Topological structure of Y-junction carbon nanotubes[J]. Materials Letters, 2000, 45:315
- [13] 王敏炜, 彭年才, 李凤仪. 硝酸氧化法对碳纳米管进行纯化及开管研究[J]. 江西科学, 2002, 20(4):203
- [14] Li Chunhua, Zhao Yun, Yao Kefu, et al. Application of carbon nanotube supported nickel/aluminum mixed oxide in synthesis of carbon nanotubes [J]. Carbon, 2003, 41:2427

## FABRICATION INVESTIGATION OF NANO-STRUCTURE CARBON TUBES ON Ni CATALYST SUPPORTED BY CARBON NANOTUBES

Liu Huaping Cheng Guoan Peng Yibin Zheng Ruiting Zhao Yong

(Key Laboratory of Radiation Beam Technology and Modification of Material of Ministry of Education,

Department of Materials Science and Engineering, Beijing Normal University; Beijing Radiation Center: 100875, Beijing, China)

**Abstract** The Ni/CNT catalyst was prepared by directly dipping the carbon nanotube precursors refluxed by dilute nitric acid into Ni electroless plating bath, and used to synthesize carbon nanotubes. The experimental results indicate that the duration of the acid treatments of carbon nanotubes precursors exerts a great influence on the catalysis of Ni/CNT in the synthesis of carbon nanotubes. When the carbon nanotubes precursors are refluxed for 0.5 h, carbon nanotubes with the structures of bamboo shape, fish-bone and Y shape in the carbon products are obtained. In contrast, as the reflux duration of the carbon nanotubes precursors in dilute nitric acid is increased to 6 h, the Ni/CNT possesses high activity, and the high purity carbon nanotube products are obtained without any separation layers in hollow and any Y junctions. Furthermore, compared with pure Ni, Co and Ni/SiO<sub>2</sub>, Ni/CNTs display higher catalytic activity during the synthesis of carbon nanotubes.

**Key words** carbon nanotubes; electroless plating; Ni/CNT catalyst