



氯化铁/二茂铁共催化制备碳纳米管中空筒状物 及生长机理分析

姜 敏, 马瑞琦, 陈建军
(浙江理工大学材料与纺织学院, 杭州 310018)

摘 要: 以乙醇、二茂铁、氯化铁、噻吩和去离子水为原料, 通过浮动催化化学气相沉积法制备碳纳米管中空筒状物; 采用扫描电子显微镜、热重分析以及拉曼光谱对产物的形貌、纯度和结构进行表征, 分析以氯化铁、二茂铁为催化剂前驱体共同催化碳纳米管的形核生长和氯化铁添加量对其形核生长的影响作用, 并探讨二茂铁、氯化铁共催化体系制备碳纳米管的生长机理。结果发现: 添加氯化铁能够降低原料注入时的固体沉降量, 但添加氯化铁过多会导致生成的碳纳米管中空筒状物纯度下降且结构缺陷增多; 当氯化铁的添加量为 0.1 mL 时, 能够得到纯度 97.64%、高长径比的碳纳米管中空筒状物。

关键词: 碳纳米管; 浮动催化化学气相沉积; 催化剂; 生长机理

中图分类号: TS195.644

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2019)09-0608-07

Synthesis of hollow carbon nanotube cylinder co-catalyzed by ferric chloride and ferrocene and its growth mechanism analysis

JIANG Min, MA Ruiqi, CHEN Jianjun

(College of Materials and Textiles, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: The hollow carbon nanotube (CNT) cylinder was prepared with floating catalyst of chemical vapor deposition by using ethanol, ferrocene, ferric chloride, thiophene and deionized water as raw materials. The morphology, purity and structure of the products were characterized through scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, thermogravimetry and Raman spectroscopy. The nucleus growth of CNT co-catalyzed by ferric chloride and ferrocene as catalyst precursors and the influence of ferric chloride addition on nucleus growth were discussed. The growth mechanism of CNT catalyzed by ferrocene and ferric chloride was analyzed. The results showed that the addition of ferric chloride could reduce the amount of solid sedimentation when the raw materials were injected, but excessive addition of ferric chloride would result in the decline of impurity and increase of defects in hollow CNT cylinder; and when the amount of ferric chloride added was 0.1 mL, CNT cylinder with the purity of 97.64% and high draw ratio.

Key words: carbon nanotube; floating catalyst of chemical vapor deposition; catalyst; growth mechanism

0 引 言

碳纳米管具有优异的拉伸性能、导热性能和导

电性能, 是一种极具发展前景的纳米材料, 由碳纳米管组装成碳纳米管阵列和碳纳米管纤维, 具有优异性能与应用前景^[1]。目前, 有关碳纳米管纤维的制

收稿日期: 2018-11-21 网络出版日期: 2018-12-29

基金项目: 国家自然科学基金项目(51572243, 51872262)

作者简介: 姜 敏(1992—)女, 湖北武汉人, 硕士研究生, 主要从事碳纳米管纤维和碳化硅纳米线制备研究。

通信作者: 陈建军, E-mail: chen@zstu.edu.cn

备方法可以大致分为三类:阵列纺丝、湿法纺丝和化学气相纺丝^[2]。相较于其他两种纺丝方法,化学气相纺丝法因无需基底、实验过程较为简单、产物收集方便等优点而被视为最有希望实现大规模生产的一种纺丝方法^[3-4]。化学气相纺丝制备碳纳米管纤维的方法最早是由 Li 等^[5]提出,即将催化剂、促进剂以及含碳原料在高温下裂解沉积以得到碳纳米管纤维,因而该方法也被称为浮动化学气相沉积法。整个制备过程包括氢气的输送和将溶有二茂铁、噻吩和乙醇的液态原料注射进入管式炉的高温区域,温度设定在 1050~1200 °C^[5]。纳米催化粒子为碳纳米管生长提供活性位点,通常是由催化剂和促进剂高温裂解得到^[4, 6]。碳纳米管开始生长后,由于其相互间的范德华力作用,易于组装在一起形成碳纳米管气凝胶,而碳纳米管气凝胶的出现则被视为获得碳纳米管纤维的先决条件^[7-9]。

制备碳纳米管气凝胶的过程受诸多因素的影响,如反应温度、含碳原料的种类,催化剂和促进剂的含量等^[10-13]。目前,制备碳纳米管气凝胶广泛采用的催化剂为二茂铁,但其溶解在乙醇等液态原料的过程中会有沉降析出,降低催化剂的含量,影响到碳纳米管的形核生长过程。以氯化铁作为催化剂前驱体制备碳纳米管的过程则不会产生的固体沉降现象,且相关制备方法已有报道。陈蓓等^[14]以氯化铁粉末为催化剂,将其置于石英舟 A 中,采用悬浮-基体法在 700 °C 条件下于石英舟 B 中制备管壁清洁且直径均匀的碳纳米管。祝巍等^[15]在其基础上,分析不同三氯化铁浓度及载气种类对产物的影响,并制备具有超顺磁性的内腔填充有连续铁纳米线的碳纳米管。张红丹等^[16]选用氯化铁溶液作为催化剂前驱体,利用乙醇催化燃烧法,在铜片上面制备得到碳纳米管纤维。选用氯化铁为催化剂前驱体采用浮动催化化学气相沉积法制备连续碳纳米管纤维,目前还没有相关研究报道。

本文选用氯化铁溶液和二茂铁混合催化剂作为催化剂前驱体,采用浮动催化化学气相沉积法催化生长碳纳米管。降低液态原料进样过程中的催化剂沉降量,以促进碳纳米管的形核生长,同时分析氯化铁添加量对产物形貌、结构和纯度的影响,并探究该过程中氯化铁、二茂铁共同催化制备碳纳米管的形核生长机理。

1 实验部分

1.1 实验原料

无水乙醇(杭州精工)、二茂铁(麦克林)、氯化铁

(杭州精工)、噻吩(阿拉丁)和高纯工业氩气(杭州精工)。

1.2 实验方法

以乙醇(97.4 wt%)为碳源,二茂铁(1.6 wt%)为催化剂前驱体,噻吩(0.8 wt%)为生长促进剂,添加 0.2 wt% 去离子水。将上述原料按比例配置成为均一溶液后,向其中加入 0.1~0.5 mL 的氯化铁溶液(分析纯,99.7%),得到液态反应原料。通过数字注射泵以 30 mL/h 的速率注射进入管式炉,管式炉温度设定在 1180 °C。实验中氩气作为运载气体和保护气体,以 300~500 mL/min 的速率输送进管式炉中。

1.3 产物性能表征

采用日本 HITACHI 公司 S-4800 型场发射扫描电子显微镜(Scanning electron microscopy, SEM)和日本 Jeol 公司的 JEM-2100 型透射电子显微镜(Transmission electron microscopy, TEM)对样品进行微观形貌表征;采用梅特勒-托利多国际商贸有限公司 TGA-DSC1-1600 型热重分析仪进行纯度测试;采用空气气氛,温度为室温至 1000 °C,升温速率为 5 °C/min;采用法国 LabRAM-HR-Evolution 型显微共焦拉曼对样品进行结构分析。

2 结果与讨论

2.1 产物性能表征分析

控制液态原料的注射速率为 30 mL/h,氩气流速为 400 mL/min,在刚玉管尾端即可得到中空筒状碳纳米管,并利用 SEM 对产物进行微观形貌分析,对不同氯化铁添加量制备得到的碳纳米管筒状物进行扫描电子显微镜检测,观察其形貌特点,结果如图 1 所示。由图 1 可知,所得到的产物是由大量的碳纳米管组成,随着氯化铁含量的增加,产物中的无定形碳和金属颗粒等杂质的含量逐渐增加,而且碳纳米管的直径呈现逐渐减小的趋势;添加 0.1 mL 氯化铁溶液制备得到的碳纳米管纤维的长度和直径最佳,且包含的催化剂团聚现象较少。

通过 TEM 观察碳纳米管的形貌,结果如图 2 所示。由图 2 可知,随着氯化铁含量的增加,制备得到的碳纳米管的直径逐渐减小,外层的壁厚呈现逐渐增加的趋势。在添加 0.2 mL 氯化铁溶液制备的碳纳米管纤维的 TEM 图中,碳纳米管顶部的催化剂粒子,因此碳纳米管的形核生长是遵循气-固-液生长机理。

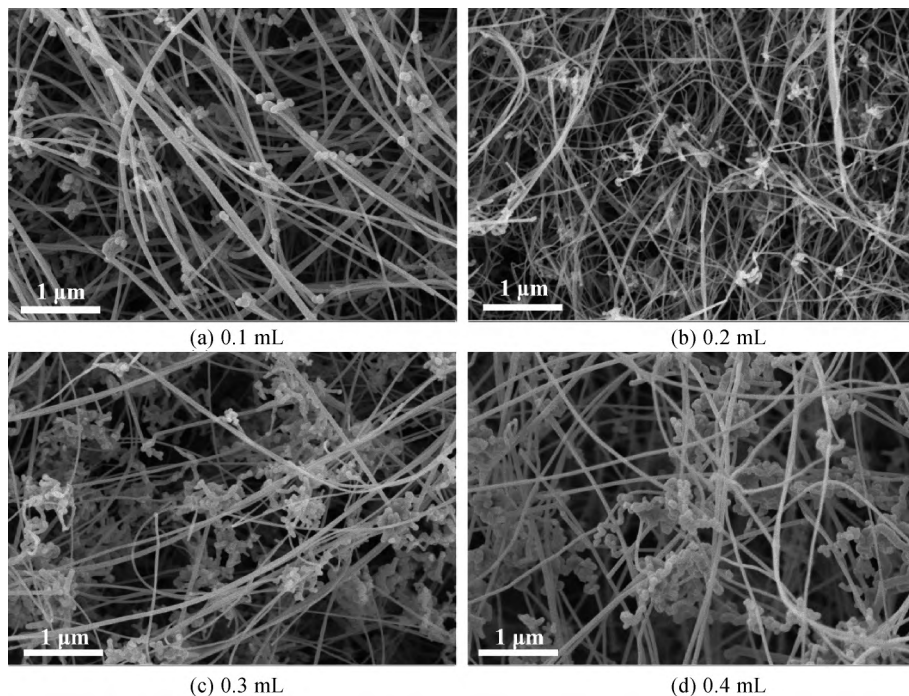


图1 不同氯化铁添加量制备得到产物的 SEM 图

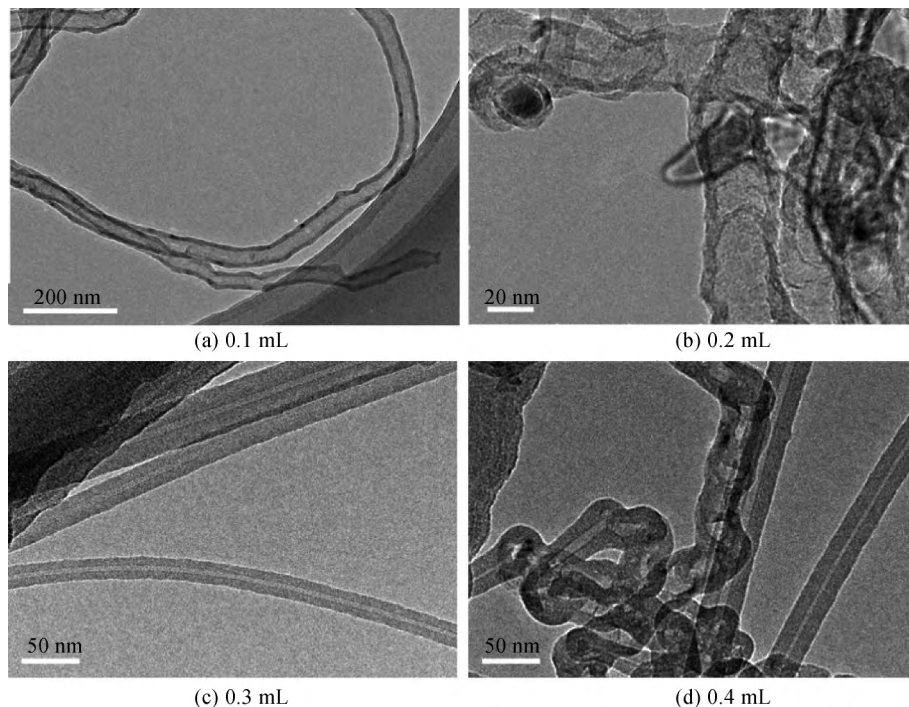


图2 不同氯化铁添加量制备得到产物的 TEM 图

在碳纳米管制备过程中主要出现的杂质为附有无定形碳的催化剂粒子或者是卷曲的多壁碳纳米管^[17]。在制备碳纳米管的过程中会有小尺寸(约为50 nm)的杂质的出现。在进行热重分析时,一般在400 ℃以下,无定型碳会燃烧掉,出现质量损失^[17];400 ℃以上若产物为单壁碳纳米管,则在520 ℃左右会出现一个氧化峰,若产物为多壁碳纳米管,则在660 ℃左右出现氧化峰^[18]。采用热重分析技术在

空气气氛下测量碳纳米管的失重曲线,结果如图3所示。由图3可知,添加0.1 mL氯化铁溶液制备的碳纳米管纤维的质量损失峰较为平缓;添加0.3 mL氯化铁溶液制备得到的碳纳米管纤维,有两组质量损失峰,其余为质量损失单峰。此外能够发现:随着氯化铁添加量的增加,产物的质量剩余量逐渐增加,从2.36%逐渐增加到10.32%,剩余物质为铁催化粒子。催化粒子剩余量的增多也与图2中碳

纳米管纤维的微观形貌中团聚物增多的现象相吻合,因此过多添加氯化铁会导致碳纳米管纤维纯度下降且结构缺陷增多。

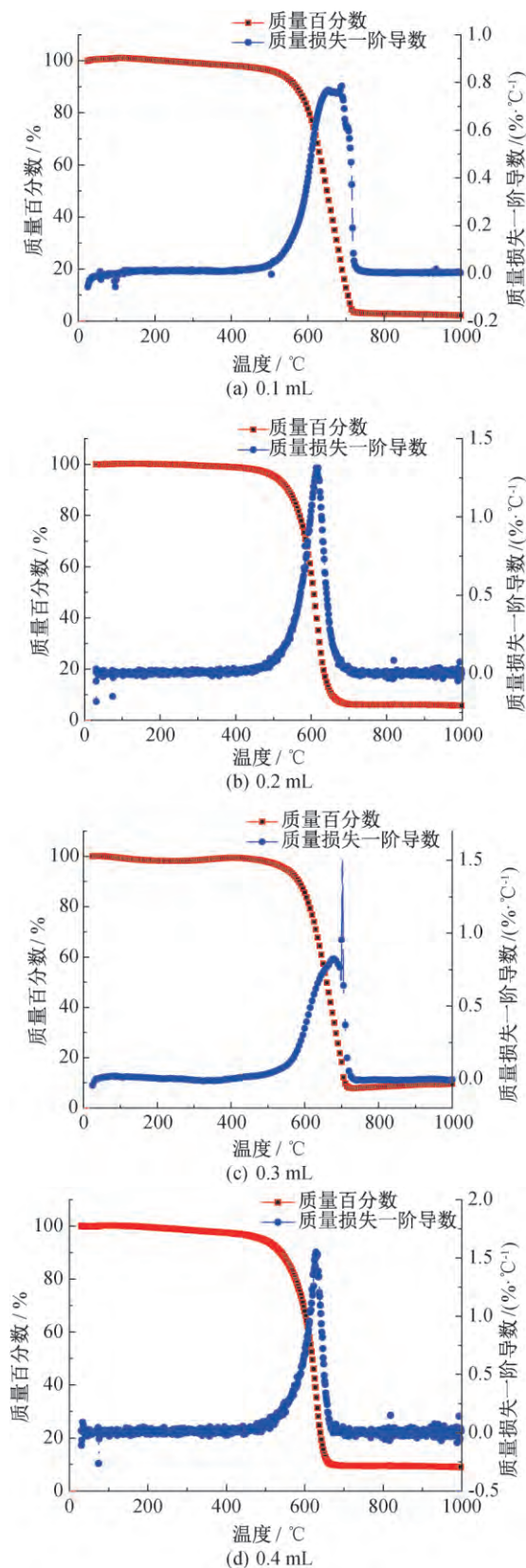


图3 不同氯化铁添加量制备得到碳纳米管的热重分析图

拉曼光谱检测碳纳米管结构的结果如图4所示。图4显示,碳纳米管在 1300 cm^{-1} 处出现的峰被称为缺陷峰(D峰),在 1580 cm^{-1} 处出现的峰被称为石墨峰(G峰),这两处峰强的比值 I_G/I_D 被用来衡量碳纳米管的纯度高低^[19]。单壁碳纳米管和多壁碳纳米管在拉曼光谱测试结果上最明显的区别就在于是否在 $250\sim 300\text{ cm}^{-1}$ 存在谱峰,单壁碳纳米管在此区间出现的谱峰一般被称为呼吸峰^[20-21]。随着氯化铁添加量的增加,碳纳米管纤维的G峰峰强与D峰峰强比值(I_G/I_D)逐渐减小,且能够发现随着氯化铁添加量的增加,两个峰各自的峰强逐渐降低,尤其G峰峰强逐渐降低,峰宽逐渐增加,以上结果表明制备得到的碳纳米管纤维其内部的缺陷较多,石墨化程度逐渐降低,不利于连续碳纳米管纤维的制备。此外,未发现呼吸峰的存在,通过浮动化学气相沉积法制备得到的碳纳米管为多壁碳纳米管,与热重分析得到的结果相吻合。

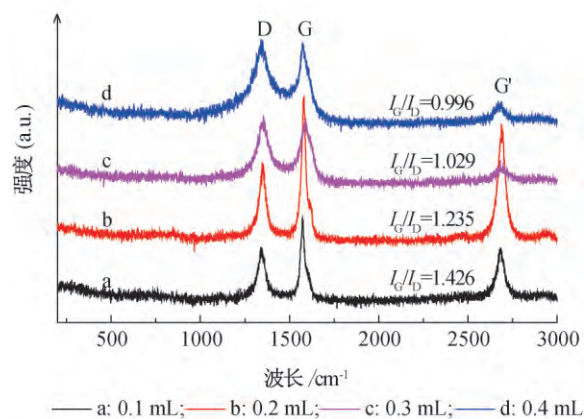


图4 不同氯化铁添加量制备得到产物的拉曼光谱图

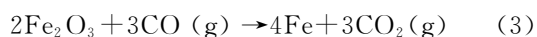
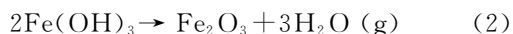
2.2 碳纳米管中空筒状物的生长机理分析

采用浮动催化化学气相沉积将原料通过数字注射泵注入高温反应炉中,在氩气的运载作用下,在刚玉管尾端得到碳纳米管中空筒状物(图5)。碳纳米管中空筒状物呈现一种如棉花糖状的蓬松态。



图5 碳纳米管中空筒状物的数码图

碳纳米管中空筒状物制备整个反应过程如图6所示。由图6可知,液态原料进入管式炉内,受到高温作用首先会气化,随着温度的进一步升高,液态原料内的物质发生分解。首先进行分解的是乙醇,其分解温度为300℃,在高温条件下乙醇会分解得到无定形碳、CO、水蒸气和甲烷等。当温度达到400℃时,二茂铁开始分解。二茂铁是最重要的金属茂基配合物,是最早被发现的夹心配合物,包含两个环戊二烯环与铁原子成键,其结构为一个铁原子处在两个平行的环戊二烯的环之间。当温度当到达其分解温度后,铁原子就会挣脱两个环戊二烯的束缚,从而形成液相纳米铁粒子。对于氯化铁,在分解过程中可能发生以下反应:



低于600℃时(此时二茂铁已经分解释放出Fe),三氯化铁分解为无定型的含铁物质^[22];当温度在600~650℃之间时,无定型的含铁物质会转化为 Fe_2O_3 ,在乙醇分解得到CO的情况下,部分 Fe_2O_3 则会开始还原为Fe,生成的Fe之后能够与C反应得到 Fe_3C ,C溶解渗入铁的金属相中,并从金属相中析出生成石墨层^[23],形成碳纳米管晶核。当温度

高于650℃时, Fe_2O_3 会完全转化为Fe和 Fe_3C ,碳纳米管晶核在液相铁纳米粒子的催化作用下生长为碳纳米管^[24]。当达到800℃时,噻吩裂解得到硫原子,液相纳米铁粒子与硫原子相遇之后,形成Fe-S复合催化粒子,复合催化剂是以一种包芯结构存在,液相纳米铁粒子表面包覆着一层硫^[3]。液相纳米铁粒子的尺寸在硫原子的作用下会受到限制,硫原子限制液相纳米铁粒子的继续形核生长,调控碳纳米管的直径尺寸大小。高温环境引起的上升热气流、液态原料裂解造成的熵增过程和运载气体的不断输送使得这些碳纳米管晶核漂浮在刚玉管内,随着C的不断渗入并析出^[25],碳纳米管不断生长,最终形成管径和长度大致相同的碳纳米管。碳纳米管一经析出后迅速生长,当碳纳米管生长到一定长度后,在彼此间的范德华力的作用下,自组装形成碳纳米管中空筒状物^[26]。高温条件下极易产生无定形碳,非晶碳极大程度影响碳纳米管的生长,液相铁粒子被无定形碳包围,降低碳原子的渗入量;纳米催化剂便会被非晶碳包附失活,失去催化活性,碳纳米管的生长停止。在液态原料中加入微量的去离子水,在一定程度反应掉部分无定形碳,碳与水发生水煤气反应生成的氢气和一氧化碳能够增加碳原子的溶解量^[27-29]。

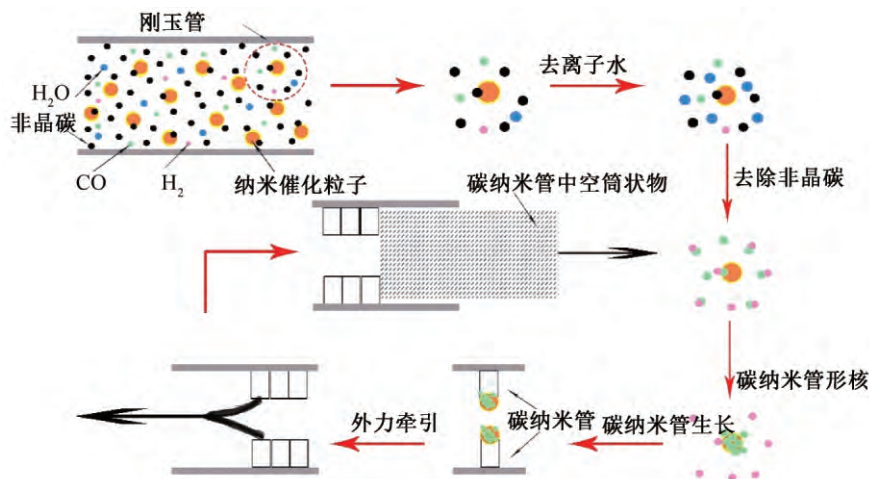


图6 碳纳米管中空筒状物制备过程反应示意

3 结论

本文以二茂铁和氯化铁作为催化剂前驱体,采用浮动化学气相沉积法,通过调整制备过程中氯化铁的添加量合成碳纳米管中空筒状物,主要结果如下:

a)添加氯化铁能够降低原料注入时的固体沉降,但过多添加氯化铁会导致生成的碳纳米管中空

筒状物纯度下降且结构缺陷增多。

b)当氯化铁的添加量为0.1 mL时,能够得到纯度高达97.64%且高长径比的多壁碳纳米管中空筒状物。

c)在二茂铁和氯化铁共催化体系中,经高温裂解后得到Fe,并与C反应得到 Fe_3C ,C溶解渗入铁的金属相中,并从金属相中析出生成石墨层,从而达到催化碳纳米管形核生长的作用。

参考文献:

- [1] Zhang X S, Yang L W, Liu H T, et al. Mechanical and electrical properties of direct spun carbon nanotube fibers exposed to ultrahigh temperatures in vacuum[J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2018, 18 (6): 4264-4269.
- [2] Kou L, Liu Y, Zhang C, et al. A mini review on nanocarbon — based 1D macroscopic fibers: Assembly strategies and mechanical properties[J]. *Nano — Micro Letters*, 2017, 9(4): 51-69.
- [3] Lee S H, Park J, Kim H R, et al. Synthesis of high — quality carbon nanotube fibers by controlling the effects of sulfur on the catalyst agglomeration during the direct spinning process [J]. *RSC Advances*, 2015, 5 (52): 41894-41900.
- [4] Mikhalech A, Fan Z, Tran T Q, et al. Continuous and scalable fabrication and multifunctional properties of carbon nanotube aerogels from the floating catalyst method[J]. *Carbon*, 2016, 102: 409-418.
- [5] Li Y L, Kinloch I A, Windle A H. Direct spinning of carbon nanotube fibers from chemical vapor deposition synthesis[J]. *Science*, 2004, 304(5668): 276-278.
- [6] Wang J N, Luo X G, Wu T, et al. High — strength carbon nanotube fibre-like ribbon with high ductility and high electrical conductivity[J]. *Nature Communications*, 2014, 5: 3848.
- [7] Cheng H, Koh K L P, Liu P, et al. Continuous self — assembly of carbon nanotube thin films and their composites for supercapacitors[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2015, 481: 626-632.
- [8] Allahbakhsh A, Bahramian A R. Self — assembled and pyrolyzed carbon aerogels: An overview of their preparation mechanisms, properties and applications[J]. *Nanoscale*, 2015, 7(34): 14139-14158.
- [9] Hoecker C, Smail F, Pick M, et al. The influence of carbon source and catalyst nanoparticles on CVD synthesis of CNT aerogel [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 314: 388-395.
- [10] Conroy D, Moisala A, Cardoso S, et al. Carbon nanotube reactor: Ferrocene decomposition, iron particle growth, nanotube aggregation and scale-up[J]. *Chemical Engineering Science*, 2010, 65 (10): 2965-2977.
- [11] Motta M, Kinloch I, Moisala A, et al. The parameter space for the direct spinning of fibres and films of carbon nanotubes [J]. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 2007, 37(1): 40-43.
- [12] Pattinson S W, Prehn K, Kinloch I A, et al. The life and death of carbon nanotubes [J]. *RSC Advances*, 2012, 2(7): 2909-2913.
- [13] Hou G, Su R, Wang A, et al. The effect of a convection vortex on sock formation in the floating catalyst method for carbon nanotube synthesis [J]. *Carbon*, 2016, 102: 513-519.
- [14] 陈蓓, 吴萍. 以氯化铁为前驱态催化剂制备碳纳米管 [J]. *功能材料*, 2004, 35(6): 796-798.
- [15] 祝巍, 赵宗彬, 邱介山. 铁填充碳纳米管的原位合成 [J]. *新型炭材料*, 2009, 24(2): 167-172.
- [16] 张红丹, 邹小平, 程进, 等. 用 FeCl_3 作催化剂先体制备碳纳米结构[J]. *微纳电子技术*, 2007(Z1): 63-65.
- [17] Gspann T S, Juckes S M, Niven J F, et al. High thermal conductivities of carbon nanotube films and micro — fibres and their dependence on morphology[J]. *Carbon*, 2017, 114: 160-168.
- [18] Hou G, Chauhan D, Ng V, et al. Gas phase pyrolysis synthesis of carbon nanotubes at high temperature[J]. *Materials & Design*, 2017, 132: 112-118.
- [19] Hoecker C, Smail F, Pick M, et al. The dependence of CNT aerogel synthesis on sulfur — driven catalyst nucleation processes and a critical catalyst particle mass concentration[J]. *Scientific Reports*, 2017, 7(1): 1-11.
- [20] Chernyak S A, Ivanov A S, Maslakov K I, et al. Oxidation, defunctionalization and catalyst life cycle of carbon nanotubes: A Raman spectroscopy view [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2017, 19(3): 2276-2285.
- [21] Bolotov V V, Kan V E, Knyazev E V, et al. CVD 生长多壁碳纳米管的拉曼光谱径向呼吸振动模式观察 [J]. *新型炭材料*, 2015, 30(5): 385-390.
- [22] Wu A, Liu D, Tong L, et al. Magnetic properties of nanocrystalline Fe/Fe₃C composites [J]. *CrystEngComm*, 2011, 13(3): 876-882.
- [23] Schaper A K, Hou H, Greiner A, et al. The role of iron carbide in multiwalled carbon nanotube growth[J]. *Journal of Catalysis*, 2004, 222(1): 250-254.
- [24] Zhang J, Wang R, Liu E, et al. Spherical structures composed of multiwalled carbon nanotubes: Formation mechanism and catalytic performance[J]. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 2012, 51 (30): 7581-7585.
- [25] Deck C P, Vecchio K. Prediction of carbon nanotube growth success by the analysis of carbon — catalyst binary phase diagrams [J]. *Carbon*, 2006, 44 (2): 267-275.
- [26] Boncel S, Sundaram R M, Windle A H, et al.

- Enhancement of the mechanical properties of directly spun CNT fibers by chemical treatment [J]. ACS Nano, 2011, 5(12): 9339-9344.
- [27] Hata K, Futaba D N, Mizuno K, et al. Water — assisted highly efficient synthesis of impurity-free single-walled carbon nanotubes[J]. Science, 2004, 306 (5700): 1362-1364.
- [28] Zhang Y, Williams P T. Carbon nanotubes and hydrogen production from the pyrolysis catalysis or catalytic—steam reforming of waste tyres[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2016, 122: 490-501.
- [29] Ma Y, Dichiara A B, He D, et al. Control of product nature and morphology by adjusting the hydrogen content in a continuous chemical vapor deposition process for carbon nanotube synthesis [J]. Carbon, 2016, 107: 171-179.

(责任编辑:廖乾生)