

# 化学气相沉积法制备 碳纳米管的研究进展

王敏炜<sup>1</sup> 彭年才<sup>2</sup> 李凤仪<sup>2</sup>

(1. 华南理工大学化学工程系, 广州 510640; 2. 南昌大学应用化学研究所, 南昌 330047)

**摘要:**从催化剂、碳源气体及反应器的选择等方面综述了化学气相沉积法制备碳纳米管的研究进展, 讨论了碳纳米管的合成机理。指出催化合成碳纳米管的研究难点在于管径的有效调控和大批量生产, 今后的研究方向应为单层碳纳米管的有效合成。

**关键词:**碳纳米管; 化学气相沉积; 催化剂; 碳源; 制备

中图分类号: O613.71; TB383

文献标识码: A

## Advances in chemical vapor deposition for carbon nanotubes

WANG Min-wei<sup>1</sup>, PENG Nian-cai<sup>2</sup>, LI Feng-yi<sup>2</sup>

(1. Department of Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China;

2. Institute of Applied Chemistry, Nanchang University, Nanchang 330047, China)

**Abstract:** Recent advances in the choices of catalyst, carbon source gas and reactor type in the process of chemical vapor deposit (CVD) for carbon nanotubes (CNTs) are introduced. The synthesis mechanism of CNTs is discussed. It is pointed out that the research difficulties are the effective control of CNTs' diameter and increasing the yield. The future trend of research work should be the synthesis of single CNTs.

**Key words:** carbon nanotubes (CNTs); chemical vapor deposit (CVD); catalyst; carbon source; synthesis

1991年,日本电镜学家饭岛(Iijima)<sup>[1]</sup>发现了一种针状的管形碳单质——碳纳米管(CNTs),从而在世界范围内引起了研究碳纳米管的热潮。经过近10年的研究,人们对碳纳米管的性质已经有了多方面的了解,各国的科学家正在投入大量的精力对碳纳米管的应用进行研究,而应用的前提是碳纳米管的批量生产及降低成本。目前,碳纳米管的制备方法主要有两种:电弧法<sup>[1,2]</sup>和化学气相沉积法(CVD)<sup>[3,4]</sup>。

电弧法具有简单快速的特点,但该方法所生产的碳纳米管缺陷较多,产率较低且难于纯化,不适合批量生产。而化学气相沉积法是通过含碳气体在催化剂的催化作用下裂解而成,该方法简单易行且产率较高,适合于批量生产,经过许多科学家的深入研究,

取得了许多可喜的成果。

### 1 催化剂的选择

在碳纳米管的催化合成过程中,选择合适的催化剂十分关键。研究最多的活性组分为过渡金属 Fe、Co、Ni、Cr、V、Mo、La、Pt、Y、Mg 及 Si 等。

Yacaman 等人<sup>[4]</sup>最早采用含铁质量分数为 2.5% 的铁/石墨颗粒作为催化剂,常压下 700℃ 时获得了长达 50 μm,直径与 Iijima 所报道的尺寸相当的碳纳米管。

张爱民等人<sup>[5]</sup>通过对过渡金属氧化物和金属负载型沸石催化剂的催化活性进行研究后发现,在相同条件下制备催化剂及合成碳纳米管,金属组分不同,所制备催化剂的活性不同,它们的催化活性顺序

收稿日期: 2001-11-05

作者简介: 王敏炜,女,1968年生,副教授,在读博士,主要从事 C<sub>1</sub> 化学与化工催化方面的研究工作;李凤仪,男,1933年生,苏联副博士,教授,博士生导师,主要从事多相催化的研究。

为  $\text{Ni} > \text{Co} > \text{Cu} > \text{Fe}$ 。他们的工作还表明,过渡金属的活性不仅与金属的种类有关,还与其分散和负载状态密切相关。助剂  $\text{La}$ 、 $\text{Ca}$ 、 $\text{Mg}$  的加入对主要活性组分的影响也是不同的,尤其是  $\text{La}$  有利于  $\text{Ni}$ 、 $\text{Co}$  的高度分散,但不利于  $\text{Fe}$  的分散。他们还发现,双金属组分样品不仅在催化活性(积炭量)上,而且在其上所形成的碳纳米管的质量和纯度都不如单金属组分催化剂,并认为可能是由于不同金属间的相互作用,使其在沸石上的分散不均所致。

Ivanov 等人<sup>[6,7]</sup>发现,不同过渡金属在碳纳米管合成过程中不仅表现出不同的催化活性,而且所得的碳纳米管的结构也不尽相同。此外,载体的性质对碳纳米管的结构也有一定的影响。

除了用金属作为催化剂的活性组分外,唐紫超等人<sup>[8]</sup>用固体酸氟促进的  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  和分子筛型的 HZSM-5 作为催化剂使丁烯催化热解合成碳纳米管,所合成的碳纳米管有着明显的非晶化现象。在固体酸催化下碳纳米管的生成温度比以金属催化剂方法生成的温度要低,约在  $300 \sim 400^\circ\text{C}$  即有碳纳米管生成,而金属催化剂大多要在  $600^\circ\text{C}$  以上才有碳纳米管生成。他们还发现,催化剂的酸性越强,产生碳纳米管所需的温度越低,酸性位越多,产生碳纳米管的数量也相对较多。

通常,用 CVD 法生产的碳纳米管的直径与催化剂的颗粒大小有直接关系,但无法确切地对其管径进行调节。而徐东升等人<sup>[9]</sup>将乙烯通过吸附有乙酸镍的多孔硅,发现在多孔硅中生长的碳纳米管,具有产量大、管径可调、取向性好等优点,当孔径在  $10 \sim 100 \text{ nm}$  时,多孔硅衬底表现出明显的模板控制作用,碳纳米管的直径受衬底孔的尺寸大小的控制。但是,在大孔硅衬底上制备出的碳纳米管中,多孔硅并没有表现出类似模板的作用,此时得到的碳纳米管的直径主要取决于催化剂颗粒的大小。

碳纳米管的产量和质量不仅取决于催化剂的活性组成,而且与催化剂的制备方法也有很大关系。如前所述,现在制备碳纳米管的催化剂的活性组分一般认为  $\text{Ni}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Fe}$  等最好,但在实验中发现,同样的活性组分,如用不同的方法制成催化剂,其功效也不相同。

## 2 碳源气体的选择

碳纳米管的生成系由含碳反应物在催化剂上分解留下碳并按一定方式聚集成管状纤维。因而,包

括像烃及  $\text{CO}$  等可在催化剂上裂解或歧化生成碳的物料均有形成碳纳米管的可能。作为化学气相沉积法制备碳纳米管的原料气,国际上主要采用乙炔<sup>[5~7,14,15,17]</sup>,但也采用许多别的碳源气体,如甲烷<sup>[3,10,12]</sup>、 $\text{CO}$ <sup>[3]</sup>、乙烯<sup>[9]</sup>、丙烯<sup>[11]</sup>、丁烯<sup>[8]</sup>、苯<sup>[13]</sup>及正己烷<sup>[16]</sup>等。不同的碳源气体用于合成碳纳米管时,不仅活性有很大差别,而且所得的碳纳米管的结构和性能也有所不同。

陈萍等人<sup>[3,18]</sup>比较  $\text{CH}_4$  和  $\text{CO}$  催化裂解所制得的碳纳米管后发现,由  $\text{CO}$  歧化生成的碳纳米管较由  $\text{CH}_4$  分解生成的细(平均外径分别为  $15 \text{ nm}$  和  $40 \text{ nm}$ ),且由  $\text{CO}$  制备的碳纳米管系由许多层具有类石墨片状结构的圆柱型面围叠而成,类石墨层取向与管轴平行;而由  $\text{CH}_4$  制备的碳纳米管则由许多层具有类石墨片状结构的同心、等径、中空圆锥形面叠合而成,类石墨层面取向与管轴倾斜。他们认为造成管径差别的原因在于两种物料的反应中间态碳物种有差别: $\text{CO}$  歧化在表面上只留下  $\text{C}$  物种,而  $\text{CH}_4$  分解在表面上生成的中间物不仅有  $\text{C}$ 、而且包含  $\text{CH}_x$ ,  $\text{CH}_x$  在表面上迁移比  $\text{C}$  在表面或体相迁移的扩散速率要大,这类物种可先迁移至碳管生长区附近,再脱氢为  $\text{C}$ ,而后聚集成管。

匈牙利的 K. Hernadi 等人<sup>[19]</sup>系统地研究了饱和烃、不饱和烃、芳香烃及含氧有机物作为碳源生产碳纳米管的活性,发现在所使用的催化剂上,这些碳源气的催化活性表现为:乙炔  $>$  丙酮  $>$  乙烯  $>$  正戊烷  $>$  丙烯  $\gg$  甲醇  $=$  甲苯  $\gg$  甲烷。从中可以发现,在催化合成碳纳米管时,不饱和烃比饱和烃具有更大的活性。他们认为碳源只有在和催化剂的活性中心键合以后才能在其表面分解成自由的碳原子以生长成纳米管,而要把碳源和催化剂的活性中心键合在一起要求其处于不饱和状态。乙炔具有很高的活性是因为孤立的三键较之孤立的双键更为活泼;而芳香烃中由于  $\text{C}-\text{C}$  键较为牢固而活性较低,其反应速度的决定步骤应为芳香化合物裂解成石蜡烃或是开环形成不饱和的表面中间物;丙酮由于其能和包含活化双键的烯醇形成平衡,所以较之不具有活化双键的乙烯和丙烯有着更大的活性。而甲烷必须在高温情况下获得充分的能量后才可自身耦合生成乙炔然后脱氢生成乙烯,所以活性较低。

笔者认为 Hernadi 等人的见解有一定的可借鉴之处,但未必确切。因为许多实验结果表明,不同的碳源气在不同的催化剂上会有不同的表现,如在

Hernadi 等人的研究中基本无活性的  $\text{CH}_4$ , 在陈萍等人<sup>[3]</sup>的研究中却表现出很高的活性。因此对碳源气的选择应把催化剂的特性和碳源气的性质结合起来考虑。

### 3 反应器的选择

目前,制备碳纳米管主要采用两种反应器:卧式磁舟和立式固定床(流化床),如图 1 所示。

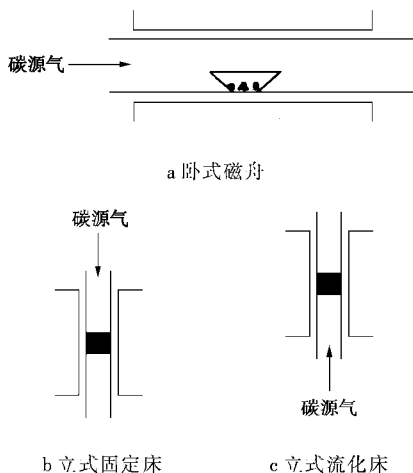


图 1 反应器类型图

卧式磁舟是将催化剂放于磁舟中,然后再把磁舟置于平放的石英管的中央,在适当的温度下,向石英管内通入碳源气,当碳源气和磁舟中已还原的催化剂相接触时,即在催化剂表面生成碳纳米管。此法操作简单,产物易于回收,但缺点是碳源气和催化剂的接触时间短,而且只能和上层的催化剂相接触,磁舟中、下层的催化剂则与反应气接触不充分,从而造成催化剂的使用效率降低,最终产率不高。

立式固定床则是通过石英棉或其他填充物将催化剂置于石英管的恒温段,在适当的温度下通入碳源气,在催化剂表面发生催化裂解反应生成碳纳米管。此法的优点是反应气和催化剂床层接触充分,反应完全,催化剂能得到充分的使用,从而达到较高的产率,且产物易于回收。其缺点是碳纳米管在催化剂表面生成后会堵塞催化剂颗粒间的空隙,造成床层压力降增大,反应一段时间后甚至会造成反应气无法通过,从而使得反应不能继续进行。如果将反应气从催化剂床层的下端充入,使催化剂在反应过程中处于“流化”状态,则可在较大程度上缓解此情况。在大规模合成碳纳米管时,此法无疑是一种较为理想的方法。

### 4 碳纳米管的生长机理

关于在催化剂上热分解含碳有机物制备碳纳米管的生长机理,现在人们大多借鉴前人有关中空碳纤维生长的理论<sup>[20,21]</sup>;高温下含碳有机物在催化剂微粒表面裂解出碳原子,碳原子被催化剂颗粒表面吸附并在催化剂体内进行扩散,最终在催化剂微粒尾部析出形成石墨层。在石墨层不断增长的同时,催化剂微粒能够被渐渐托起而离开支持剂的颗粒表面,当催化剂颗粒外表面完全被碳层包埋时,碳管的生长则停止,催化剂微粒则留在了碳管的顶部。该机理已被许多科学家的实验所证实。

而 Hoogenraad 采用  $\text{CH}_4$  在  $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂上分解生成碳纳米管的研究中发现<sup>[22]</sup>:甲烷在镍表面分解成碳原子和氢原子后,氢原子相互结合成  $\text{H}_2$  分子脱附,而碳原子则和镍形成亚稳态的碳化镍,碳化镍随后会分解为金属镍和石墨碳,此石墨碳即把镍颗粒包埋住。金属镍在这种情况下具有液体般流动的性质,而一旦金属镍离开原有的位置,则有新鲜表面暴露给甲烷而使反应继续发生,从而石墨碳层得以生长。

在无支持物的金属颗粒表面同时生长若干呈“人字形”或“直桶形”纳米纤维,Baker 等人<sup>[23]</sup>认为碳纤维的生长模型如图 2 所示。

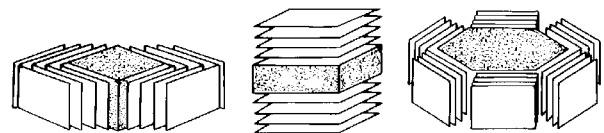


图 2 在无支持物的金属颗粒表面的碳纳米纤维生长模型

从图 2 可以看出,烃类可以在金属多面体的任意一面分解成碳原子,随后碳原子通过金属催化剂进行迁移在另一面沉积下来。

化学气相沉积法是制备碳纳米管的好方法,但仍存在一些问题有待解决,在催化合成过程中,对碳纳米管的结构(管径、管长、壁厚、管表面石墨碳的结晶度等)还不能做到任意调节和控制;要使碳纳米管得到广泛的应用,其生产产量必须达到一定的规模;从应用的角度出发,单层碳纳米管的制备显得尤为重要。碳纳米管作为一种新型的材料,在不久的将来定会在许多领域得到应用。

## 参考文献

- [1] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon[J]. Nature, 1991, 354:56 ~ 58
- [2] Ebbesen T W, Ajayan P M. Large-scale synthesis of carbon nanotube[J]. Nature, 1992, 358:220 ~ 222
- [3] 陈萍, 张鸿斌, 林国栋, 等. 低温催化裂解烷烃法制备碳纳米管[J]. 厦门大学学报(自然科学版), 1996, 35(1):61 ~ 66
- [4] Yacaman M J, Yoshicla M M, Randon L. Catalytic growth of carbon microtubules with fullerene structure[J]. Appl Phys Lett, 1993, 62:202 ~ 204
- [5] 张爱民, 王仰东, 谢德, 等. 过渡金属氧化物和金属负载型沸石催化剂上合成纳米碳管及其表征[J]. 化学学报, 2000, 58(7):876 ~ 883
- [6] Ivanov V, Fonseca A, Nagy J B, et al. Catalytic production and purification of nanotubes having fullerene-scale diameters[J]. Carbon, 1995, 33(12):1727 ~ 1738
- [7] Ivanov V, Nagy J B, Lambia P h, et al. The study of carbon nanotubes produced by catalytic method[J]. Chemical physics Letters, 1994, 223:329 ~ 335
- [8] 唐紫超, 王育焯, 黄荣彬, 等. 固体酸催化条件下碳纳米管的形成[J]. 应用化学, 1997, 14(2):32 ~ 35
- [9] 徐东升, 郭国霖, 桂琳琳, 等. 以多孔硅为模板制备取向碳纳米管[J]. 中国科学(B辑), 2000, 30(4):289 ~ 293
- [10] Li Yongdan, Chen Jiuling, Liu Chang, et al. Catalytic growth of carbon fibers from methane on a nickel-alumina composite catalyst prepared from feiknecht compound precursor[J]. Applied catalysis A: General, 1997, 163:45 ~ 47
- [11] 贾志杰, 马仁志, 梁占, 等. 裂解温度、裂解时间和原料气流量对CVD法生产碳纳米管的影响[J]. 新型炭材料, 1998, 13(2):16 ~ 20
- [12] Kong Jing, Cassell A M, Dai Hongjie. Chemical vapor deposition of methane for single-walled carbon nanotubes[J]. Chemical physics Letters, 1998, 292:567 ~ 574
- [13] Bento A M, Maniette Y, Munoz F, et al. Carbon nanotubes production by catalytic pyrolysis of benzene[J]. Carbon, 1998, 36(5/6):681 ~ 683
- [14] Emmenegger C h, Mauron P, Zuttel A, et al. Carbon nanotube synthesized on metallic substrates[J]. Applied Surface Science, 2000, 162/163:452-456
- [15] 董树荣, 徐江平, 王春生, 等. 催化热分解法制备纳米碳管的研究[J]. 炭素, 1998, 3:28 ~ 33
- [16] 朱宏伟, 慈立杰, 梁占, 等. 浮游催化法半连续制取碳纳米管的研究[J]. 新型炭材料, 2000, 15(1):48 ~ 51
- [17] 杨子芹, 沈曾民, 陈晓红, 等. Co催化热分解制备弯曲线状碳纳米管的研究[J]. 新型炭材料, 2000, 15(2):34 ~ 38
- [18] 陈萍, 张鸿斌, 林国栋, 等. 催化裂解  $CH_4$  或  $CO$  制碳纳米管结构性能的谱学表征[J]. 高等学校化学学报, 1998, 19(5):765 ~ 769
- [19] Hernadi K, Fonseca A, Janos B Nagy, et al. Production of nanotubes by the catalytic decomposition of different carbon-containing compound[J]. Applied catalysis A: General, 2000, 199:245 ~ 255
- [20] Baker R T K. Catalytic growth of carbon filaments[J]. Carbon, 1989, 27(3):315 ~ 323
- [21] Oberlin A, Endo M. Filamentous growth of carbon through benzene decomposition[J]. J Crystal Growth, 1976, 32:335 ~ 349
- [22] de Jone K P, Geus J W. Carbon nanofibers: Catalytic synthesis and application[J]. Catalysis Review 2000, 42(4):481 ~ 510
- [23] Baker R T K, Kim M S, Chamber A, et al. The existence of an unusual reversible deactivation phenomenon associated with preferential surface segregation in bimetallic systems[J]. Studies Surf Sci Catal, 1997, 111:99 ~ 109

## 高效节能 HWV 旋风磨在浙江丰利研制成功

高效节能 HWV 旋风磨日前由浙江丰利粉碎设备有限公司和德国霍伯尔工程公司联合开发成功,并通过了省级新产品鉴定。整机及其耐磨装置已获国家知识产权保护。

该机在不拆机的情况下即可调节被粉碎物料的粒度和产量;转子采用高硬度高强度材料,线速度高达 125 ~ 145 m/s;设备处理风量大,物料的分散效果好。该机的开发成功,解决了热敏性、纤维性物料在常温下的超微粉碎同时进行干燥操作、表面改性的难题;可替代进口,而价格只有进口设备的 1/8。

物料从 HWV 旋风磨进口到出口经过的路线最短,其粉碎能耗也最低,是对特殊物料加工的高档微粉设备。具有体积小、生产率高、粒径分布窄、高效节能、运行可靠等特点。HWV 旋风磨采用了特殊耐磨材料,可粉碎中、高硬度物料,经粉碎后的物料细度最低可达 2  $\mu\text{m}$ 。

(吴宏富)