

# 涂层浸渍法在 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 片上大面积 合成碳纳米纤维

米万良<sup>1</sup>, 林跃生<sup>1,2</sup>, 张宝泉<sup>1</sup>, 李永丹<sup>1</sup>

(1. 天津大学化工学院催化科学与工程系, 天津 300072;

2. Department of Chemical Engineering, University of Cincinnati, Cincinnati, Ohio 45221, USA)

**摘要:**  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  颗粒经过压片高温焙烧制成多孔支撑体, 然后采用涂层浸渍法在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  片上沾涂 Fe 和 Ni 催化剂, 以乙炔为碳源, 采用化学气相沉积法成功合成出碳纳米纤维及少量管径很细的碳纳米管。碳纳米纤维以及碳纳米管的产量和直径与所沾涂的催化剂溶液浓度成正比; 对于同样浓度的 Fe、Ni 催化剂, 在 Ni 催化剂上生长的碳纳米纤维直径要比在 Fe 催化剂上生长的纤维细。产品晶态结构完好, 碳的石墨化程度较高。

**关键词:** 碳纳米纤维; 涂层浸渍法; 乙炔;  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 碳纳米管

中图分类号: TQ127.11

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2005)02-0037-03

## Large-area synthesis of carbon nanofibers and nanotubes on disk of $\text{Al}_2\text{O}_3$ by dip-coating

MI Wan-liang<sup>1</sup>, LIN Yue-sheng<sup>1,2</sup>, ZHANG Bao-quan<sup>1</sup>, LI Yong-dan<sup>1</sup>

(1. Department of Catalysis Science and Technology, School of Chemical Engineering, Tianjin University,

Tianjin 300072, China; 2. Department of Chemical Engineering, University of Cincinnati, Cincinnati, Ohio 45221, USA)

**Abstract:** Particles of  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  pressed in a mold followed by sintering at high temperature would form into a porous substrate. Fe and Ni catalyst was dip-coated on the surface of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  disk, with acetylene as carbon source, carbon nanofibers and nanotubes were synthesized on the disk by the chemical vapor deposition method. The products mainly contained carbon nanofibers (CNFs) and a little carbon nanotubes (CNTs). Diameter and yield of CNFs and CNTs increased approximately in direct proportion to the concentration of the dip-coated catalyst. Diameter of CNFs that grew on Ni catalyst was smaller than that of CNFs that grew on Fe catalyst. The products determined by X-ray diffraction are graphitic.

**Key words:** carbon nanofiber; dip-coating; acetylene; aluminium oxide; carbon nanotube

碳纤维是一种主要以  $\text{sp}^2$  杂化形成的一维结构碳材料。根据其合成方式和直径不同可分为: 有机前驱体碳纤维(聚丙烯腈基、黏胶丝基、沥青基碳纤维)、气相生长碳纤维(VGCF)、气相生长碳纳米纤维(VGCNF)、碳纳米管(CNT)。纳米碳管自 1991 年被 Iijima<sup>[1]</sup>发现以来, 引起科学家们的广泛兴趣, 同时也促进了对气相生长碳纳米纤维的研究。目前的研究中, 已经在抛光的纯硅<sup>[3-6]</sup>、二氧化硅<sup>[7-8]</sup>、石英玻璃<sup>[9]</sup>、铁<sup>[10]</sup>、玻璃<sup>[11]</sup>基体上以及多孔氧化铝模板<sup>[12-15]</sup>内成功制备了碳纳米管, 这些都是致密型的基体。而在多孔基体  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  片上制备碳纳米管以及碳纳米纤维的报道比较少。笔者采用制备无机膜中广泛使用的涂层浸渍法(dip-coating)在  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  片上负载少量的 Fe、Ni 催化剂, 采用化学气相沉积

(CVD)方法成功地在  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  片上生长碳纳米纤维和少量碳纳米管。这种制备碳纳米材料的方法简便, 可根据催化剂溶液的浓度大小来调节产品的形态。

## 1 实验部分

### 1.1 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 片的制备

将具有一定粒度的  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  粉末和水以一定比例混合搅拌均匀, 置于压片模具中, 首先以 76 kN 的压力加压, 然后翻转模具, 再以 152 kN 的压力压成片。然后把所压制的片子在 1 180℃ 下焙烧 30 h, 在 1 280℃ 焙烧 2 h, 升温程序如下: 30 ~ 600℃ 以 1℃/min 的速率升温; 600 ~ 1 280℃ 和 1280 ~ 1 180℃ 以 1.6℃/min 的速率升温 and 降温, 最后以 1.6℃/min 的速率降到室温状态。焙烧后的  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  片机械强

收稿日期: 2004-11-24

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50228203, 20476076)

作者简介: 米万良(1977-), 男, 博士生; 林跃生(1960-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事无机膜以及胶体化学研究, 通讯联系人, 022-27405165, jlin@alpha.che.nc.edu。

度得到增加,不易破碎,用砂纸磨平,再经过丙酮反复超声清洗 0.5 h,50℃下烘干 1 天。焙烧程序见图 1。

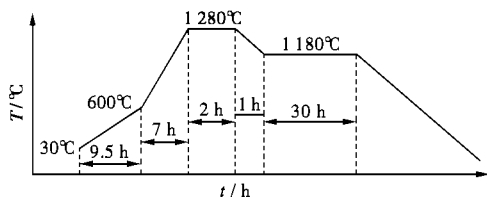
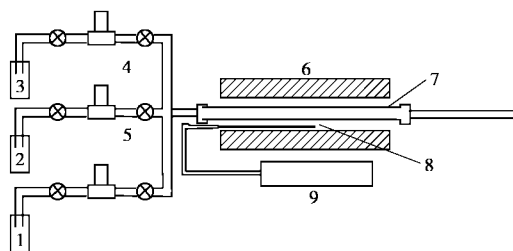


图 1 制备  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  片的焙烧程序

### 1.2 碳纳米纤维和碳纳米管的制备

采用 Fe、Ni 为催化剂,将烘干的  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  片用不同浓度的  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  溶液涂层浸渍 10 s,水平放置于石英反应器中,经过抽真空和大量惰性气体置换排除管内空气,在惰性气体氛围中升温。首先在一定温度下焙烧生成金属氧化物,然后在 550℃下通入氢气还原催化剂 2 h,采用乙炔为碳源,氨气为稀释气体,乙炔/氨气流量比为 1/10,700℃下进行反应,反应装置见图 2。反应结束后,停止通入乙炔气体,在  $\text{NH}_3$  的保护气氛中降到室温,取出基体后可以发现  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  片上沉积一层黑色的物质。



1—乙炔储罐;2—氢气储罐;3—氨储罐;4、5—流量控制阀;  
6—炉体;7—石英管;8—热电偶;9—程序温度控制器

图 2 CVD 法制备碳纳米纤维与碳纳米管装置示意图

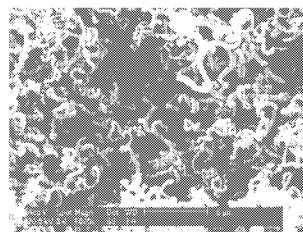
### 1.3 产物的表征

采用 Philips XL 30E SEM 扫描电镜对  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  片上产物形貌进行观察。用日本 JEOL-JEM-100CX II 型透射电镜对产物的形态进行观察。采用日本理学 D/max-2500 型 X 射线衍射仪进行 X 射线衍射 (XRD) 分析,分析条件为:Cu 靶,Ni 滤网;管压 40 kV,管流 100 mA;时间常数为 2;扫描范围  $2\theta = 5^\circ \sim 80^\circ$ 。

## 2 实验结果与讨论

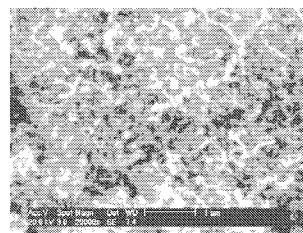
经过高温焙烧形成的  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  片结构稳定,机械强度较好,不容易破碎。压汞仪测定其比表面积为  $41.8 \text{ m}^2/\text{g}$ ,孔容为  $0.28 \text{ mL/g}$ 。图 3 和图 4 是在 700℃下,反应 0.5 h 后所得产物的扫描电镜图,经过

透射电镜表征,证明所制备的产物主要是碳纳米纤维以及少量的碳纳米管,而碳纳米管的管径非常小,管壁很薄(见图 5)。同时所制备的碳纳米纤维的直径随着  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  溶液浓度的增加而增加,这可以从图 3 和图 4 上看出。在 3 mol/L 的  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  溶液中生成的碳纳米纤维直径在 300 nm 左右,而且产量高,产物形态很好,纤维的直径比较均匀一致,而在 0.1 mol/L 的  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  溶液中生成的碳纳米纤维只有 80 nm 左右,产物比较少。



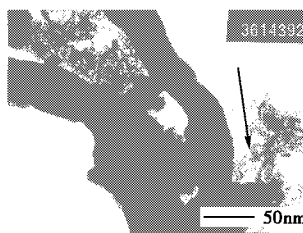
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  浓度 3 mol/L,  $\text{NH}_3$  气氛,反应温度 700℃,反应时间 0.5 h

图 3  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  涂层浸渍于  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  片上所生成样品的扫描电镜图



$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  浓度 0.1 mol/L,  $\text{NH}_3$  气氛,反应温度 700℃,反应时间 0.5 h

图 4  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  涂层浸渍于  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  片上所生成样品的扫描电镜图

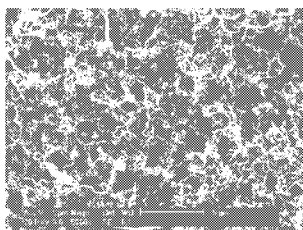


$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  浓度 0.1 mol/L,  $\text{NH}_3$  气氛,反应温度 700℃,反应时间 0.5 h

图 5  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  涂层浸渍于  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  片上所生成样品的透射电镜图

图 5 中黑色的长条状物质为碳纳米纤维,而图中箭头所指之处为碳纳米管,碳纳米管的管径为 10 nm 左右,管壁很薄,接近单壁碳纳米管。这说明在采用涂层浸渍方法制备碳纳米材料时,产物主要是碳纳米纤维,同时伴有碳纳米管的生成,但碳纳米管的量很少。

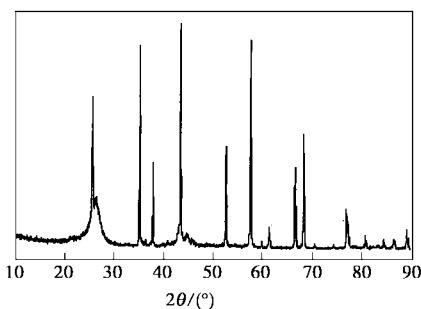
从图6可看到,采用Ni为催化剂时,所生成的碳纳米纤维密度更高,而且比相同浓度的Fe催化剂所生成的碳纤维要细。同时不论采用哪种金属催化剂或者采用不同浓度的催化剂,均有一部分积碳在所生成的碳纳米纤维上,但这部分积碳的量很少,图中白色的絮状物质即为积碳。



$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  浓度 0.1 mol/L,  $\text{NH}_3$  气氛, 反应温度 700°C, 反应时间 0.5 h

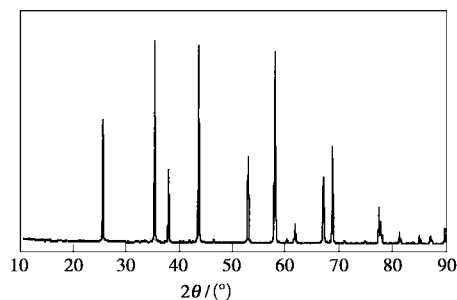
图6  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  涂层浸渍于  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  片上所生成样品的扫描电镜图

X射线衍射表明,所制备的产物石墨化程度很好,仅在26.4出现一个尖峰,这是石墨化碳的(002)衍射峰,这进一步证实了所制备的产物主要为石墨化碳纤维而不是非晶态的碳。谱图上的其他衍射峰为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的特征衍射峰,产物除了碳以外没有其他物质。由于采用涂层浸渍法承载在 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上的催化剂量是极少的,因X射线衍射仪的精度而没有出现催化剂的衍射峰。由于0.1 mol/L  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  溶液所制备的产品量太少,X射线衍射没有出现碳的衍射峰,但并不是没有生成碳纳米纤维,因为SEM发现只生成了很薄的一层产物(见图7和图8)。



$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  浓度 3 mol/L,  $\text{NH}_3$  气氛, 反应温度 700°C, 反应时间 0.5 h

图7  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  涂层浸渍于  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  片上所生成样品的 XRD 谱图



$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  浓度 0.1 mol/L,  $\text{NH}_3$  气氛, 反应温度 700°C, 反应时间 0.5 h

图8  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  涂层浸渍于  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  片上所生成样品的 XRD 谱图

### 参考文献

- [1] Iijima S. [J]. Nature, 1991, 354(6348): 56 - 58.
- [2] Tibbetts G G, Doll G L, Gorkiewicz D W, et al. [J]. Carbon, 1993, 31(7): 1039 - 1047.
- [3] Choi Y C, Kim D W, Lee T J, et al. [J]. Synthetic Metals, 2001, 117(1-3): 81 - 86.
- [4] Zhang W D, Wen Y, Li J, et al. [J]. Thin Solid Film, 2002, 422(1-2): 120 - 125.
- [5] Lee C J, Kim D W, Lee T J, et al. [J]. Chem Phys Lett, 1999, 312(5-6): 461 - 468.
- [6] Han J H, Kim H J, Yang M H, et al. [J]. Materials Science and Engineering, 2001, 316: 65 - 68.
- [7] Li W Z, Xie S S, Qian L X, et al. [J]. Science, 1996, 274: 1701 - 1703.
- [8] Pan Z W, Xie S S, Chang B H, et al. [J]. Chem Phys Lett, 1999, 299(1): 97 - 102.
- [9] Ho G W, Wee A T S, Lin J, et al. [J]. Thin Solid Film, 2001, 388(1-2): 73 - 77.
- [10] Wang S G, Wang J H, Ma Z B, et al. [J]. Diamond and Related Materials, 2003, 12(12): 2175 - 2177.
- [11] Ren Z F, Huang Z P, Xu J W, et al. [J]. Science, 1998, 282: 1105 - 1107.
- [12] Hulteen J C, Chen H X, Chambliss C K, et al. [J]. Nanostructured Materials, 1997, 9(3): 133 - 136.
- [13] Zhang X Y, Zhang L D, Zheng M J, et al. [J]. J Crystal Growth, 2001, 223(1-2): 306 - 310.
- [14] Che C, Lakshmi B B, Martin C R, et al. [J]. Chem Mater, 1998, 10(1): 260 - 267.
- [15] Hornyak G L, Dillon A C, Parilla P A, et al. [J]. Nanostructured Materials, 1999, 12(1-4): 83 - 88. ■

你了解粉体加工技术及相关行业信息吗?

请浏览 中国粉体工业信息网 [www.chinapowder.cn](http://www.chinapowder.cn)

粉碎 分级 纳米颗粒制备 混合 分散 改性 造粒 干燥 烧结 散料输送 储存 粉体检测 粉尘爆炸控制等

010-62772725 62772135(Fax)

清华大学材料系逸夫技术科学楼 2713 室