

文章编号: 1003-7837(2006)02-0103-04

## 以 $AB_5$ 储氢合金为催化剂制备碳纳米管\*

陈易明, 张海燕, 伍春燕, 李明华

(广东工业大学材料与能源学院, 广东 广州 510006)

**摘 要:** 在 750℃ 条件下, 以  $AB_5$  储氢合金为催化剂, 甲烷为原料气, 采用化学气相沉积法制备出多壁碳纳米管。对反应产物进行了结构和 X 射线衍射分析, 比较了反应前后储氢合金催化剂的 XRD 谱图, 同时探讨了储氢合金的催化机理。结果表明,  $AB_5$  储氢合金粉末在高温氢气气氛下细化分解为纳米级的 La 和 Ni 金属颗粒, Ni 微粒在反应中作为催化活性中心, 催化甲烷裂解生长碳纳米管, 而 La 起分散作用。

**关键词:** 碳纳米管;  $AB_5$  储氢合金; 化学气相沉积法

**中图分类号:** TG139.7 **文献标识码:** A

碳纳米管自 1991 年被 Iijima<sup>[1]</sup> 发现以来, 以它特有的物理、化学性质及其新颖的结构和在未来高科技领域中的许多潜在应用价值, 迅速在世界范围内掀起了碳纳米管的研究热潮。由于碳纳米管具有独特的几何结构和许多奇特的物理化学性质, 因此, 在纳米电子器件、功能材料及储氢电池等许多领域中有着广泛而潜在的应用<sup>[2-4]</sup>。

制备出足够量、管径均匀、具有较高纯度和结构缺陷较少的碳纳米管, 是研究的基础, 而合成工艺则是碳纳米管可以在实际工业中应用的保证。因此, 合成方法的研究至关重要。采用不同方法制备出的碳纳米管往往在结构和性能方面存在着较大差别。化学气相沉积法 (Chemical Vapor Deposition, CVD 法) 是目前广泛使用的制备方法, 与其它方法相比, 化学气相沉积法具有无需抽真空、合成温度较低、设备简单、反应过程可控性强、产物纯度高及易实现大规模工业化生产等优点。化学气相沉积法制备碳纳米管的关键在于催化剂的制备及分散<sup>[5]</sup>。

$AB_5$  型储氢合金具有较大的体积吸氢量、吸氢速率较快及吸放氢平台明显、平台压力较低等优点,

但其质量吸氢量较低, 一般为 1.4%。此外,  $AB_5$  型储氢合金的成分主要是 La 和 Ni, 其中 Ni 具有较强的催化活性, 可用于催化碳氢气体热解来制备碳纳米管。而碳纳米管则具有较大的吸氢量, 约 4%~5%<sup>[6]</sup>, 但碳纳米管吸氢要在一个较高的压力下进行, 吸氢速率偏低, 且吸氢平台不明显。结合储氢合金的催化活性高及碳纳米管的储氢容量高的优点, 本文使用  $AB_5$  型储氢合金作为催化剂, 用化学气相沉积法热解甲烷来制备碳纳米管。

### 1 试 验

#### 1.1 $AB_5$ 型储氢合金催化剂的 XRD 表征

试验用的  $AB_5$  型储氢合金由广州万忆通能源有限公司提供。图 1 为  $AB_5$  型储氢合金的 XRD 谱图, 由图 1 可知, 储氢合金的衍射峰均对应着  $LaNi_5$  晶相, 表明此储氢合金的主要成分为  $LaNi_5$ 。用 0.075 mm 的不锈钢筛筛选出粒径小于 75  $\mu m$  的储氢合金作为制备碳纳米管的催化剂。

#### 1.2 试验方法

将 1 g 储氢合金催化剂平铺在石英舟上, 再将

收稿日期: 2006-04-04

\* 基金项目: 广东省自然科学基金 (No. 036918); 广东省科技计划项目 (No. 2004B10301008);

广州市科技计划项目 (No. 2005Z2-D2051); 广东省教育厅自然科学基金项目 (No. 04Z005)

作者简介: 陈易明 (1977-), 男, 广西柳州人, 博士。

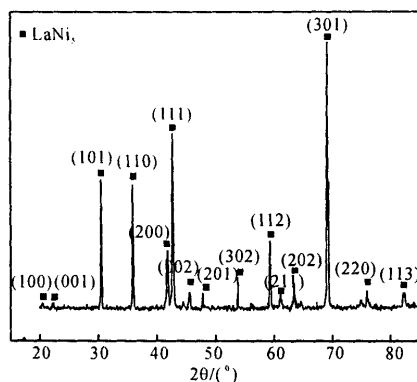


图1 储氢合金催化剂的XRD谱图

Fig.1 XRD spectrogram of catalyst of hydrogen storage alloy

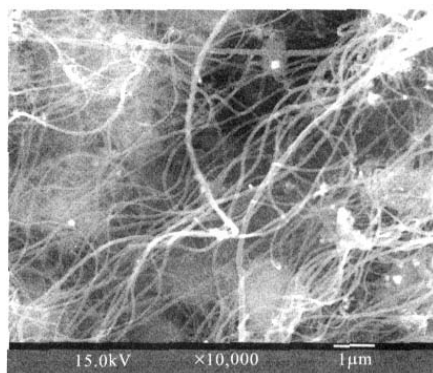


图2 上层碳灰的SEM图

Fig.2 SEM micrograph of upper carbon soot

石英舟放入反应室中,以一定流量通入氮气排除反应室内空气后开始加热,当温度升到 $550^{\circ}\text{C}$ 时,停止通入氮气,以 $50\text{ mL/min}$ 通入氢气,继续升温至 $750^{\circ}\text{C}$ ,此时通入甲烷,使甲烷和氢气流量比为 $2:1$ ,反应进行 $0.5\text{ h}$ 后停止通入氢气和甲烷,而通入氮气,冷却至室温,这时得到的产物为深黑色的碳灰。将反应产物分成两层分别收集,上层为疏松絮状的碳灰,下层则主要是粉末状的碳灰。

使用透射电镜和扫描电镜对上层碳灰进行结构分析,使用扫描电镜和X射线对下层的碳灰进行结构分析和X射线衍射分析,并比较反应前后催化剂的变化情况。

## 2 试验结果与分析

使用JSM6330F扫描电镜观测试验反应产物,图2为石英舟上层碳灰的SEM图。由图2可知,使用以 $\text{AB}_5$ 储氢合金为催化剂制备出来的碳纳米管呈弯曲状,管径为 $50\sim 150\text{ nm}$ ,长度大于 $10\text{ }\mu\text{m}$ 。在碳纳米管间还夹杂着少量的颗粒状杂质,这些颗粒状杂质为反应后残留的催化剂颗粒。

使用JEM-100SX透射电镜对上层的碳灰进行分析,图3为碳纳米管的TEM图。由图3可知,碳纳米管为中空结构,表明制备出的产物是碳纳米管而不是碳纤维。使用 $\text{AB}_5$ 合金为催化剂制备出的碳纳米管均为多壁纳米管,管径为 $50\sim 150\text{ nm}$ 。

对石英舟下层的颗粒状物进行SEM检测,图4为SEM图。由图4可知,下层碳灰主要是催化剂颗

图3 上层碳灰的TEM图

Fig.3 TEM micrograph of upper carbon soot

粒及少量碳纳米管。催化剂颗粒的粒径并不均匀,小的只有几十纳米,大的粒子团粒径约为 $200\text{ nm}$ 。反应后产物中颗粒的粒径与反应前 $\text{AB}_5$ 合金的粒径相差 $2\sim 3$ 个数量级。试验证明,在氢气气氛下的加热过程中,微米级的 $\text{AB}_5$ 储氢合金被细化分解成纳米级的金属La和Ni,Ni原子具有较高的催化活性,能催化甲烷高温裂解,从而沉积出碳纳米管。

使用D/max-III A全自动X射线衍射仪对下层碳灰进行X射线衍射分析,图5为XRD谱图。在图5中未见 $\text{LaNi}_5$ 的特征峰,碳灰的主要成分为金属La,Ni及C,表明在氢气高温还原的过程中,微米级的 $\text{LaNi}_5$ 合金被还原成纳米级的金属La和Ni。依据碳纳米管的生长理论<sup>[7]</sup>,可推测,储氢合金催化甲烷制备碳纳米管的机理:当温度为 $550\sim 700^{\circ}\text{C}$ 时,储

化剂微粒被渐渐托起而脱离底层, 当催化剂微粒外表面完全被碳层包埋时, 碳管停止生长, 催化剂微粒则留在了碳管的顶部. 如此生长出来的碳纳米管相互缠绕在一起, 形成位于石英舟上层的絮状碳灰. 因具有高催化活性的 Ni 微粒不断地被碳纳米管托起, 使下层催化剂粉体中催化活性中心不断减少, 最终只残留下 La 和团聚了的 Ni 微粒, 及少量未长大的碳纳米管.

### 3 结 论

以微米级的  $AB_5$  型储氢合金粉末为催化剂, 甲烷气体为碳源, 采用化学气相沉积法制备出多壁碳纳米管, 其管径为 50~150 nm, 长度超过 10  $\mu\text{m}$ . 储氢合金粉末在高温下分解为纳米级的 La 和 Ni 金属颗粒, Ni 微粒在反应中为催化活性中心, 而 La 起分散作用.

#### 参考文献:

- [1] IJIMA S. Helical microtubules of graphitic carbon[J]. Nature, 1991, 354: 56-58.
- [2] PHILIPPE P, WANG Z L, DANIEL U, et al. Electrostatic deflections and electronmechanical resonance of carbon nanotubes[J]. Science, 1999, 283: 1513.
- [3] 高永刚, 施兴华, 赵亚博, 等. 碳纳米管的力学行为[J]. 机械强度, 2001, 23(4): 402-412.
- [4] ZHANG Haiyan, FU Xiaojuan, YIN Jianfeng, et al. The effect of MWNTs with different diameters on the electrochemical hydrogen storage capability[J]. Physics Letters A, 2005, 339: 370-377.
- [5] 张爱民, 王仰东, 谢德, 等. 电镀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] ZHANG Haiyan, CHEN Yimin, LI Shunhua, et al. Hydrogen storage for carbon nanotubes synthesized by the pyrolysis method using lanthanum nickel alloy as catalyst[J]. Journal of Applied Physics, 2003, 94(10): 6417-6422.
- [7] 杨子芹, 沈曾民, 陈晓红, 等. Co 催化热分解制备弯曲状碳纳米管的研究[J]. 新型炭材料, 2000, 15(2): 34-38.

图 4 下层碳灰的 SEM 图

Fig. 4 SEM micrograph of sublayer carbon soot

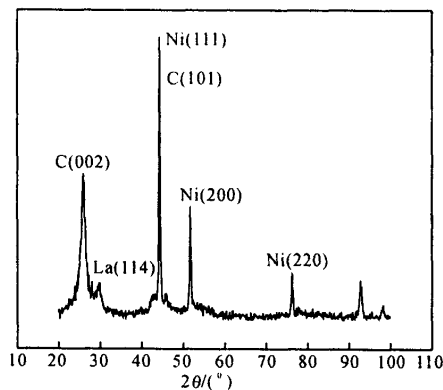


图 5 下层碳灰的 XRD 谱图

Fig. 5 XRD spectrogram of sublayer carbon soot

氢合金粉末被氢气细化并分解成金属 La 和 Ni, La 和 Ni 微粒的粒径为 50~200 nm. 其中 Ni 具有较高的催化活性, 可作为催化活性中心, 而 La 则起到分散剂的作用, 避免在高温下 Ni 微粒的团聚. 当 750℃ 时, 甲烷分子在具有高催化活性的 Ni 微粒表面裂解出碳原子, 碳原子被催化剂微粒表面吸附并在催化剂体内扩散, 最终在催化剂微粒尾部析出并形成管状石墨层. 在管状石墨层不断增长的同时, 催

## Carbon nanotubes synthesis using AB<sub>5</sub> hydrogen storage alloy as catalyst

CHEN Yi-ming, ZHANG Hai-yan, WU Chun-yan, LI Ming-hua

(Faculty of Material and Energy, Guangdong University of Technology, Gaungzhou 510006, China)

**Abstract:** Multi-walled carbon nanotubes were synthesized by chemical vapor deposition method at the temperature of 750°C, using AB<sub>5</sub> hydrogen storage alloy as a catalyst, methane as a raw material. The product was studied by its structure and X-ray diffraction (XRD). By comparing the XRD pattern, we found that the AB<sub>5</sub> hydrogen storage alloy catalyst was refined and decomposed into La and Ni metal nano-particles, and Ni work as the catalyst active centre, La as the dispersant. Methane was decomposed to grow carbon nanotubes by the catalysis of Ni nano-particles.

**Key words:** carbon nanotubes; AB<sub>5</sub> hydrogen storage alloy; chemical vapor deposition method