

热等离子条件下 Fe_2O_3 催化裂解甲烷制备纳米碳纤维

Synthesis of Carbon Nanofibers from Catalytic Decomposition of Methane by Fe_2O_3 in Thermal Plasma Jet

鲍卫仁¹, 朱自平^{1,2}, 邱彪¹, 王建成¹, 常丽萍¹, 吕永康¹

(1 太原理工大学 煤科学与技术教育部和山西省重点实验室, 太原 030024;

2 山西省阳高县工业技术研究所, 山西 大同 038100)

BAO Wei ren¹, ZHU Zi ping^{1,2}, QIU Biao¹, WANG Jian cheng¹,

CHANG Li ping¹, LU Yong kang¹

(1 Key Laboratory of Coal Science and Technology, Ministry of Education and Shanxi Province, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China; 2 Yanggao Technology Research Institute of Shanxi Province, Datong 038100, Shanxi, China)

摘要: 以 Fe_2O_3 粉末为催化剂, N_2 , H_2 混合气体为等离子工作气, 常压条件下裂解甲烷制得不同类型的纳米碳纤维。利用 SEM、TEM、热重、XRD 和拉曼光谱等表征手段揭示甲烷流量对纳米碳纤维(CNFs)形貌、纯度和结晶度的影响。结果表明: 甲烷流量为 $0.3\text{m}^3/\text{h}$ 时, 产物形貌为结晶度良好的空心套杯状纳米碳纤维, 甲烷流量加大至 $0.5\text{m}^3/\text{h}$ 后, 所得产物掺杂有大量的竹节状纳米碳纤维和带有颗粒的空心管, 所得的纳米碳纤维的纯度下降。

关键词: 纳米碳纤维; 热等离子射流; CH_4

中图分类号: TQ342 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2011)01-0038-04

Abstract: Carbon nanofibers (CNFs) from the decomposition of methane were prepared by thermal plasma under atmospheric pressure conditions, using Fe_2O_3 powder as catalyst, gas mixture of N_2 and H_2 as plasma working gas. The morphology structure, purity and crystallinity of CNFs products were characterized by SEM, TEM, TGA, and Raman spectrum. The results show that the products are cup-stacked like hollow CNFs with high crystallization as methane flow rate of $0.3\text{m}^3/\text{h}$, with increasing methane flow rate to $0.5\text{m}^3/\text{h}$, a mixture of bamboo-shaped carbon nanofibers and hollow tube with a large number of nanoparticles is obtained and the purity of products decreases.

Key words: CNFs; thermal plasma jet; CH_4

纳米碳纤维(Carbon Nanofibers, CNFs)是介于多壁碳纳米管和普通碳纤维之间的炭材料, 外径 $50\sim 500\text{nm}$ 。根据结构中石墨碳层延展方向, 纳米碳纤维可分为空心管状、空心套杯状和竹节状^[1,2]。空心套杯状纳米碳纤维由许多截角的单层石墨锥同心套叠而成, 石墨层间距一般大于热解石墨的 0.335nm , 典型的空心套杯状纳米碳纤维石墨锥内外缘裸露, 层与层之间互相隔开, 这种特殊的结构使其在氢气储存、催化剂载体、复合物增强体^[3-5]等方面较多壁碳纳米管更有优势。因而, 空心套杯状纳米碳纤维的研究工作倍受关注。

目前为止, 几乎所有套杯状纳米碳纤维制备都是以过渡金属元素为催化剂通过催化 CVD 的方法热解

炭源(低碳烃、芳香烃及 CO)而成。尽管 CVD 法具有高产率、低成本和操作控制简单等优点, 但是也存在过程不连续、催化剂前驱物选择范围小等缺陷。热等离子射流法因其高温、高速、高热容射流、具备大量活性物种(离子和中子)、便于各种物态原料和各种化合态金属催化剂引入而具有大规模连续化制备碳纳米材料的潜力。在热等离子条件下, 甲烷等碳氢化合物碳源在极端高温和自由基的激发下分解, 继而在冷却过程中发生沉积, 这一“分解-重组”过程与化学气相沉积比较类似。利用热等离子射流法已实现了单壁管、多壁管和竹节管^[6,7]的高品质制备, 由于极高的处理温度, 大部分产物结晶良好, 外壁无任何沉积。本工作尝试利用热等离子裂解甲烷制备套杯状纳米碳纤维, 研究得到

产物的形貌、结构与制备条件的对应关系, 探讨影响热等离子气氛下套杯状纳米碳纤维产品质量的因素。

1 实验

热等离子体裂解甲烷实验的工艺流程主要包括等离子体发生器、等离子反应器、进料系统和产品收集系统。热等离子实验研究的优选输入功率为 60kW, 实验中等离子气选用 N₂ 和 H₂ 的混合气, 混合气中 N₂ 和 H₂ 的体积比为 2 : 1, 其中氢气进量为 1. 1m³/h。选择 Fe₂O₃ 为催化剂前驱物。

实验步骤: 点弧并调节电流使输入功率为 60kW, 石墨反应器外壁温度上升至 860 ℃, 向反应器通入原料气及催化剂 Fe₂O₃ 粉末(300 目), 反应 5min 停止进料, 关闭等离子发生器电源与工作气, 继续向等离子发生器和反应器通冷却水直至冷却到室温。收集石墨碗中(图 1)的产物进行表征。

扫描电镜 (SEM, Hitachi S-4800) 和透射电镜 (TEM, Fei Tecnai F20) 表征研究产物的形貌结构, 热重 (TGA, TA Instruments TGA2050), 拉曼 (Raman, Renishaw Ramanscope system 20, Ar⁺ 激光, 波长 514. 5nm) 及 X 射线衍射 (XRD, RINT2000 vertical goniometer) 表征产物的产率和结晶度。

2 结果与讨论

2.1 空心状纳米碳纤维

图2是甲烷进料流量为0. 3m³/h时所得产物的

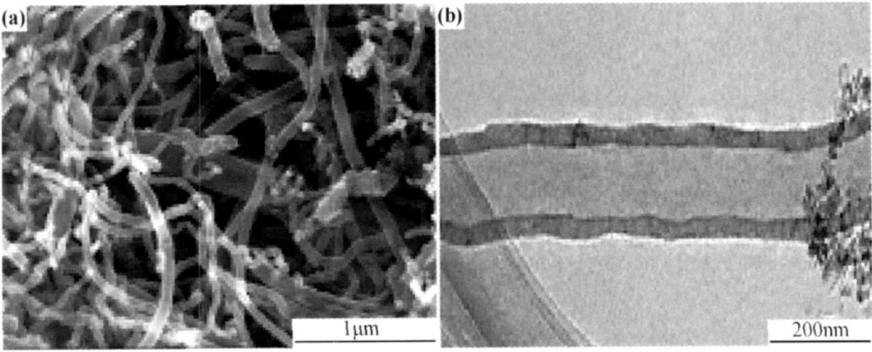


图2 空心纳米碳纤维的SEM (a) 和 TEM (b) 照片
Fig. 2 SEM (a) and TEM (b) images of the CNFs with hollow channels

2.2 竹节状纳米碳纤维

图3是甲烷进料流量为 0. 5m³/h 时所得实验产物的扫描电镜 (SEM) 和透射电镜 (TEM) 照片。由扫描电镜 (图 3(a)) 可以看到, 相对于图 2(a), 在原料气流量从 0. 3m³/h 加大到 0. 5m³/h 后, 产物特征有较

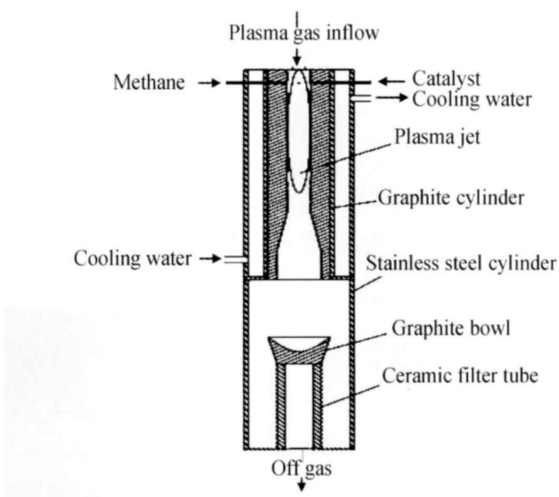


图 1 反应器示意图
Fig. 1 Scheme of the reactor

扫描电镜 (SEM) 和透射电镜 (TEM) 照片。通过扫描电镜 (图 2(a)) 可以看到, 产物中大部分为空心纳米碳纤维, 这些通心粉形状的碳纤维外表面光滑, 平直, 互相交织在一起, 很难测量出每根纤维的精确长度, 但可确定至少大于 3μm。纳米碳纤维的外径分布在 40~ 240nm, 其中以 60~ 120nm 最多, 而典型的电弧法或气相沉积法多壁碳纳米管的外径一般为 40nm 以下。通过透射电镜(图 2(b)) 可以看到, 这些纳米碳纤维内腔沿管轴方向为中空结构, 无金属填充物, 内壁平直、光滑。图 2 所示纤维管内径约为 70nm, 外径约为 105nm, 外径与内径之比仅为 1. 5, 而 CVD 法制备的纳米碳纤维外径与内径之比一般都在 5~ 20 之间。

大的变化, 最明显的是产物中纳米碳纤维的含量更大, 约为 90%(质量分数), 纤维管外径的分布范围也加大, 从 40nm 至 300nm, 分布概率最大的是 80~ 180nm, 一些纤维管外径可发现周期性的增大减小现象, 并在外壁有颗粒附着。透射电镜 (图 3(b)) 照片

显示了产物的内部结构信息,除含量最大的空心状纳米纤维外,还出现了竹节状纳米碳纤维,外径约为

150nm,内腔每隔 300nm 左右就有一个竹节状隔断,把内部空间分成一个个小隔间,内部无金属填充。

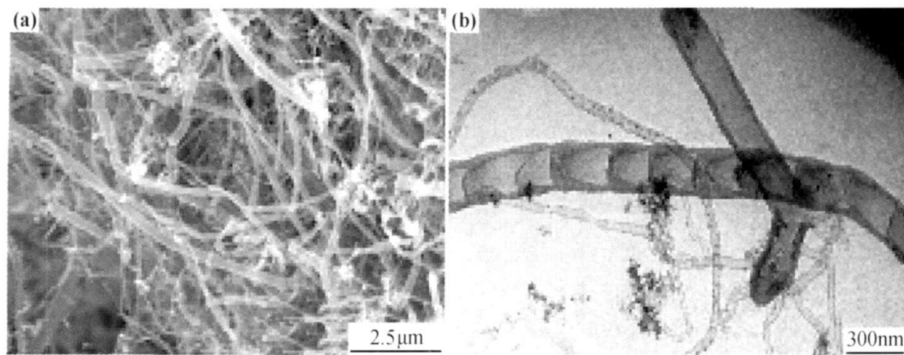


图 3 竹节状纳米碳纤维的 SEM (a) 和 TEM (b) 照片

Fig. 3 SEM (a) and TEM (b) images of the CNFs with bamboo shape

值得一提的是在 TEM 观察中发现大量空心高靴皮靴状结构,靴身类似空心状纳米碳纤维,而靴子后跟却呈开口状,与扫描图片中的三通型碳纤维联系,可以推断这种结构是导致纳米碳纤维生长方向发生直角转变的始态。

2.3 附着有颗粒的纳米碳纤维

实验产物的电镜观察当中,都可以发现许多外表面粗糙,带有大量颗粒的纳米碳纤维,图 4 是甲烷流量为 $0.5\text{ m}^3/\text{h}$ 时带有颗粒的纳米碳纤维扫描电镜照片

和透射电镜照片,从图 4(a) 的扫描照片,可以看到颗粒管外径约为 200nm,颗粒也并非只是黏附在外表面,有些纤维管附着的颗粒已经与管融合在一起,外表面趋于光滑,这预示管吸附颗粒再融合到一起应该是纤维管增粗的一种机制。图 4(b) 是一根外径约为 90nm 的颗粒管 TEM 照片,可以看出附着的纳米颗粒是中心包覆有金属的碳颗粒,有的仅黏附在表面,有的处于管壁中间。管腔内部是连续均匀的空心结构,内径约为 40nm,没有任何竹节状特征。

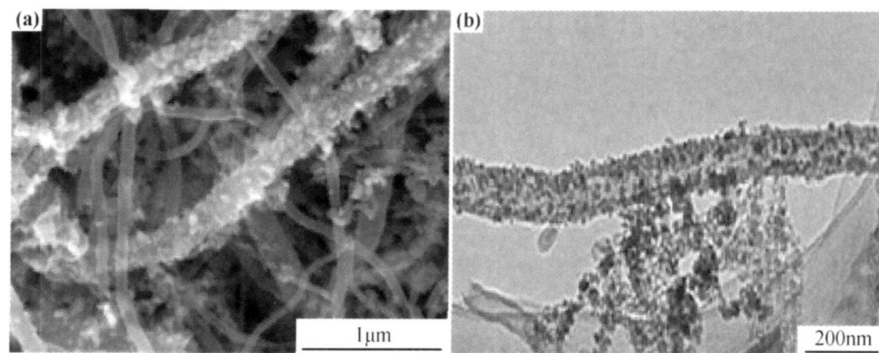


图 4 附着有颗粒的纳米碳纤维的 SEM (a) 和 TEM (b) 照片

Fig. 4 SEM (a) and TEM (b) images of the CNFs with nano particles

2.4 纳米产物的结构验证

X 射线衍射表征技术在炭材料表征方面,尽管不能区分纳米结构细微差别,如碳纳米管、纳米纤维和石墨微晶,但能够从 002 石墨峰的峰形、相对强度及峰宽判断材料石墨化程度。图 5 给出了未经处理的两次实验石墨碗中样品的典型 XRD 谱图: $0.3\text{ m}^3/\text{h}$ 甲烷进料制备的空心纳米碳纤维(图 5(a))和 $0.5\text{ m}^3/\text{h}$ 甲烷进料制备的竹节状纳米碳纤维(图 5(b))。

从图 5 可以看出,两种样品在 2θ 为 26° 附近均有一明显的衍射峰,为六方石墨结构中 (002) 晶面的衍

射峰,说明两种纳米碳纤维管的管壁都具有 sp^2 石墨结构。但是两样品中石墨碳的衍射峰有明显差异。空心状纳米碳纤维中石墨峰(图 5(a))峰形尖锐、规则,峰宽较窄,强度较高,表明其管壁中碳原子堆积有序度较高,石墨化程度较好。但是与完美石墨结构的 XRD 谱图相比,该空心状纳米碳纤维的石墨衍射峰低衍射角部分明显宽化,峰形不对称,说明其中微晶结构单元的尺寸 (L_a) 及堆积有序度 (L_c) 不是完美的石墨结构。竹节状纳米碳纤维中(图 5(b))石墨峰较宽,强度较低,表明样品中纤维管结构的长程有序度较低。

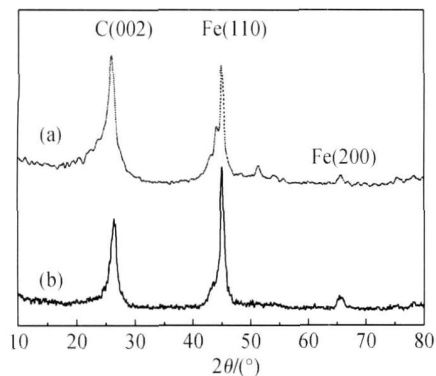


图5 空心状(a)和竹节状(b)纳米碳纤维的XRD谱图

Fig. 5 XRD spectra of CNFs with hollow channels (a) and bamboo-like CNFs (b)

因此,可以得出小的甲烷进料量有利于提高结晶度。

除石墨峰外,样品中另外两个衍射峰可分别归属为体心立方结构的单质Fe(110)和(200)晶面的衍射峰。尽管实验所用催化剂为 Fe_2O_3 粉末,但没有铁的氧化物和碳化物衍射峰出现,这说明产物中的铁元素以单质态存在,并且在碳层的包裹下抗氧化性极强。Harbec^[8]利用钨电极蒸发原位产生催化剂等离子体裂解四氯乙烯生成碳纳米管,产物衍射图表明有碳化钨存在,认为碳纳米管生成的前驱步骤是碳化钨的生成,但本研究预示纳米碳纤维的生成过程中催化剂不与碳发生化学键合,催化剂可能只起到溶解碳或置换自由基缩合物中氢的作用,此推断还需进一步验证。

Raman光谱对炭材料结构中的偏移对称性反应十分敏感,能有效表征炭材料的 sp^2 和 sp^3 有序度,图6给出了甲烷不同流量时得到的空心状和竹节状纳米碳纤维样品的拉曼光谱。从图6可以看出,拉曼谱线在 1340cm^{-1} 和 1600cm^{-1} 两处具有较强的吸收,它们是炭材料特征吸收峰。 1600cm^{-1} (称之为G峰)处是片层石墨结构的伸缩振动吸收; 1340cm^{-1} (称之为D峰)处是杂乱碳结构吸收,通过对上述两个峰高的比(G/D)可以推算出石墨晶格尺寸,根据Tuinstra公式^[9],得出空心状纳米碳纤维的石墨晶粒尺寸约为3~4nm,具有较小的晶体结构。而竹节状纳米碳纤维样品中虽存在一定量的纳米级有限尺寸晶态和晶面,但石墨结构的长程有序度及纯度都较低。

基于石墨化程度不同的碳物种对氧反应活性的差异,对 $0.3\text{m}^3/\text{h}$ 甲烷进料流量的石墨碗内的空心状纳米碳纤维样品进行了热重测试,结果如图7所示。样品失重从 470°C 开始,到 670°C 失重结束,在 570°C 时失重速率最快。尽管表现为一个失重峰,但是失重温度范围很宽,达 200°C ,说明样品中碳物种的石墨化程

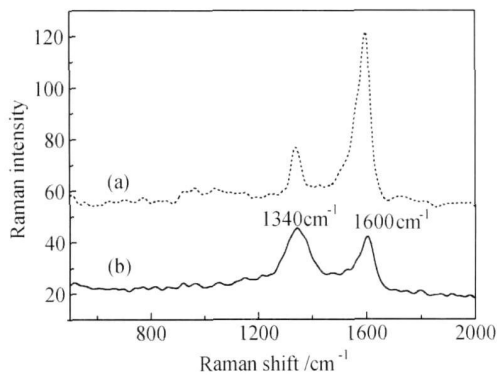


图6 空心状(a)和竹节状(b)纳米碳纤维的拉曼谱图

Fig. 6 Raman spectra with hollow channels (a) and bamboo-like CNFs (b)

度不完全一致。较低失重温度时应该对应图2(a)所示的薄壁纤维管,这类纳米碳纤维的管壁碳层呈起伏状,不平整,而且有断续现象,整体石墨化程度较差。较高失重温度失重归结于图2(a)所示的厚壁纤维管,这类管的管壁碳层纹路清晰、平整、相对长程连续,石墨化程度高。

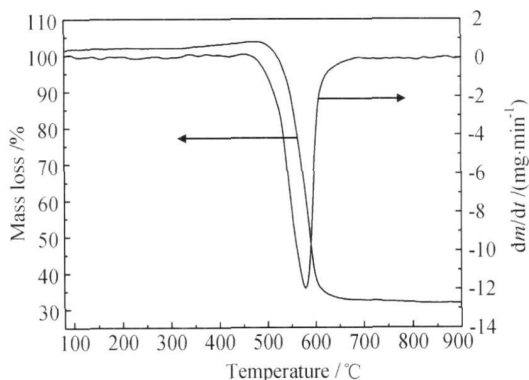


图7 空心状纳米碳纤维的失重和失重速率曲线

Fig. 7 TG and DTG curves of CNFs with hollow channels

3 结论

(1) 热等离子体催化裂解甲烷可以制备出空心状和竹节状等不同形貌纳米碳纤维。

(2) 甲烷进料流量对纳米纤维的形貌有较大影响,甲烷进料流量为 $0.3\text{m}^3/\text{h}$ 时,产物为空心套杯状,内壁平直、光滑,无金属填充物;甲烷流量加大至 $0.5\text{m}^3/\text{h}$ 后,所得产物掺杂有大量的竹节状纳米碳纤维和带有颗粒的空心管。

(3) XRD结果表明,催化剂 Fe_2O_3 在形成纳米炭(下转第46页)

3 结论

(1) 准静态压入实验中, 层合板发出的响声先于分层损伤出现。从接触力-压头位移曲线上看, 分层损伤出现于第 1 个接触力突降点之前。第 1 个接触力突降点并不对应于分层损伤起始点, 而可能对应于层合板内部分层损伤面积首次突然加速扩展的加载时刻点。

(2) 相对于未增韧层合板, “离位”增韧层合板的第 1 次接触力突降点所对应的接触力提升了约 16%, 加载最大接触力提升了约 21%, 对应于最大接触力的压头所做的功提升了约 29%。以上指标表明: “离位”增韧技术确实能够有效提升复合材料层合板的低速冲击损伤阻抗性能。

(3) 在承受外部横向载荷时, “离位”增韧层合板的增韧层能够有效延缓层间分层的出现及扩展。但当载荷接近于最大接触力时, “离位”增韧层合板内部的分层损伤面积比未增韧层合板分层损伤面积更大。

(4) 两类层合板发生穿透破坏时, 试件背面的损伤形式有较大不同。对于“离位”增韧层合板, 由于层间增韧层的存在, 试件背部穿透损伤区域较为集中, 而未增韧层合板背面出现了狭长的纤维劈裂区。

参考文献

- [1] O' BRIEN T K. Interlaminar Fracture of Composites[R]. Hampr

ton: NASA Technical Memorandum: 85768, 1984.

- [2] WANG S S. Edge delamination in angle ply composite laminates [J]. AIAA Journal, 1984, 22: 256– 264.
- [3] ASTM D 3878– 04A, standard terminology for composite materials[S].
- [4] 沈真, 张子龙, 王进, 等. 复合材料损伤阻抗和损伤容限的性能表征[J]. 复合材料学报, 2004, 21(5): 140– 145.
- [5] LI Y, YI X S, TANG B M. Experimental study on PEK-C modified epoxies and the carbon fiber composites for aerospace application[J]. Chinese Journal of Aeronautics, 2000, 13(4): 242– 250.
- [6] 安学峰. 基于复相体系的层状化增韧复合材料研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2004.
- [7] 益小苏. 先进复合材料技术研究与进展[M]. 北京: 国防工业出版社, 2006.
- [8] NETTLES A T, DOUGLAS M J. A comparison of quasi static indentation to low velocity impact[A]. NASA/TP-2000-2210481 [R]. Springfield: NASA, 2000. 116– 130.
- [9] ASTM D 6264– 98(04), standard test method for measuring the damage resistance of a fiber reinforced polymer matrix composite to a concentrated quasi static indentation force[S].

基金项目: 西北工业大学基础研究基金资助项目(JC200707); 国家自然科学基金资助项目(10702053)

收稿日期: 2009-11-04; 修订日期: 2010-09-29

作者简介: 谢宗蔚(1973—), 男, 博士, 教授, 主要从事飞行器复合材料结构研究. 联系地址: 西北工业大学航天学院(710072), E-mail: xzhaew@nwpu.edu.cn

(上接第 41 页)

纤维的过程中不与碳发生化学键合, 催化剂颗粒可能只起到溶解碳或置换自由基缩合物中氢的作用。拉曼光谱结果表明, 空心状纳米炭纤维的石墨晶粒尺寸约为 3~ 4nm, 具有较小的晶体结构; 竹节状纳米炭纤维石墨结构的长程有序度及纯度都较低。

参考文献

- [1] RODRIGUEZ N M, CHAMBERS A, BAKER R T K. Catalytic engineering of carbon nanostructures [J]. Langmuir, 1995, 11(10): 3862– 3866.
- [2] ENDO M, KIM Y A, HAYASHI T, et al. Structural characterization of cupr stacked type nanofibers with an entirely hollow core [J]. Applied Physics Letters, 2002, 80(7): 1267– 1269.
- [3] PARK C, ANDERSON P E, CHAMBERS A, et al. Further studies of the interaction of hydrogen with graphite nanofibers [J]. J Phys Chem B, 1999, 103(48): 10572– 10581.
- [4] MOJET B L, HOOGENRAAD M S, VAN DILLEN A J, et al. Coordination of palladium on carbon fibrils as determined by XAFS spectroscopy [J]. J Chem Soc Faraday Trans, 1997, 93(24): 4371– 4375.
- [5] ANDREWS R, JACQUES D, NINOT M, et al. Fabrication of carbon multiwall nanotube/polymer composites by shear mixing

[J]. Macromol Mater Eng, 2002, 287(6): 395– 403.

- [6] HAHN J, HAN J H, YOO J E, et al. New continuous gas phase synthesis of high purity carbon nanotubes by a thermal plasma jet [J]. Carbon, 2004, 42(4): 877– 883.
- [7] CHOIS I, NAM J S, KIM J I, et al. Continuous process of carbon nanotubes synthesis by decomposition of methane using an arc jet plasma [J]. Thin Solid Films, 2006, 506– 507: 244– 249.
- [8] HARBECK D, MEUNIER J L, GHO L, et al. A parametric study of carbon nanotubes production from tetrachloroethylene using a supersonic thermal plasma jet [J]. Carbon, 2007, 45(10): 2064– 2064.
- [9] KIM M S, RODRIGUEZ N M, R BAKER T K. The interplay between sulfur adsorption and carbon deposition on coal catalysts [J]. J Catalysis, 1993, 143(2): 449– 463.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20576086); 山西省科技攻关资助项目(051161)

收稿日期: 2009-11-27; 修订日期: 2010-11-07

作者简介: 鲍卫仁(1964—), 男, 教授, 主要从事煤洁净转化的研究. 联系地址: 太原市迎泽西大街 79 号太原理工大学煤化所(030024), E-mail: baoweir@263.net

通讯作者: 王建成, 硕士生导师, 主要从事煤洁净转化的研究. 联系地址: 太原市迎泽西大街 79 号太原理工大学煤化所(030024), E-mail: wangjiancheng@tyut.edu.cn