

催化剂种类对铝碳耐火材料中纳米碳管生长的影响研究

张金波 杨玉华 姚福全

莱钢股份炼铁厂 山东莱芜 271104

摘要 以板状刚玉(3~1、1~0.5、 ≤ 0.5 、 ≤ 0.043 mm)、轻烧氧化铝、液体树脂为主要原料,以鳞片石墨、硅粉、碳化硅粉为添加剂,以硝酸镍和硝酸钴为催化剂,用催化裂解法来制备碳纳米管。利用扫描电镜研究了催化剂种类和加入量对碳纳米管的形貌和结构的影响。结果表明:催化剂的种类仍是碳复合耐火材料中碳管生长的关键因素之一。在本试验中以硝酸镍为催化剂比以硝酸钴为催化剂生长的碳纳米管要好,以硝酸镍为催化剂时,在1450℃下保温6h合成的碳纳米管最好。

关键词 碳纳米管,碳复合耐火材料,催化剂,催化裂解法

碳纳米管是一种新型的炭素材料,由于其具有异常的力学、电磁学和化学性能一直是近年来研究的热点^[1]。连铸用碳复合功能耐火材料是连铸工艺至关重要的一类耐火材料,碳是此类耐火材料的关键成分,其一般以石墨或炭黑的外加形式参与耐火材料的制备,但碳纳米管等的新型炭素材料在其内部的原位生长及其性能的影响一直未见报道。现阶段,在本项目中,已利用碳复合耐火材料的常规生产工艺,在其内部原位生长出粗大碳纳米管或碳纳米纤维,但其生长机理和其对连铸复合功能耐火材料的性能影响还不明确,需进行系统研究。因此,在本文中,研究了外加催化剂对碳复合耐火材料中纳米碳管的生长情况、生长规律及碳复合耐火材料性能的影响^[2]。

1 试验

1.1 原料

试验以板状刚玉(粒度3~1、1~0.5、 ≤ 0.5 、 ≤ 0.043 mm)、轻烧氧化铝(粒度 ≤ 0.043 mm)为主要原料,以液体树脂(固相质量分数为85%,残碳质量分数为45%)为结合剂,炭素材料为鳞片石墨,以铝粉(≤ 0.074 mm)、碳化硅粉(≤ 0.074 mm)为添加剂,以硝酸镍、硝酸钴为催化剂。原料的化学组成见表1。

表1 原料的化学组成(w) %

原料	粒度	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Al	Si	C
烧结板状刚玉	3~1 mm	0.59	98.47			
	1~0.5 mm	0.56	98.53			
	≤ 0.5 mm	0.43	98.45			
	≤ 0.043 mm	0.25	98.73			
轻烧氧化铝	≤ 0.043 mm		98.68			
碳化硅粉	≤ 0.074 mm				95.80	
铝粉	≤ 0.074 mm			97.25		
鳞片石墨	< 0.18 mm					98.78
	< 0.35 mm					98.76
液体树脂		固含量 85, 残炭量 45				

1.2 试验方案

试验的配比见表 2。

表 2 试验配比(w) %

原料	配方 1	配方 2	配方 3	配方 4
3~1 mm	30		30	
板状刚玉 1~0.5 mm	20	8	20	8
≤0.5 mm	10	22	10	22
≤0.043 mm	10	30	10	30
轻烧氧化铝	8	8	8	8
铝粉	3	3	3	3
碳化硅粉	2	2	2	2
鳞片石墨	17	27	17	27
硝酸钴 (外加)			0.5/2.0	0.5/2.0
硝酸镍 (外加)	0.5/2.0	0.5/2.0		
液体树脂 (外加)	6	6	6	6

1.3 试验设备

试验中所涉及的仪器和设备见表 3。

表 3 试验仪器

仪器名称	型号	生产厂家
电子天平	ESJ200-4A	沈阳龙腾电子有限公司
树脂砂混砂机	SHY	济南金光仪器设备制造有限公司
电热恒温干燥箱	101-3	国宇电仪表有限公司
工业电阻炉	ZR-12-16	浙江华虹电炉有限公司
万用电炉	单联	北京科维永兴仪器有限公司
扫描电子显微镜	QUANTA400	荷兰公司
数显恒温水浴锅	HH-4	国华电器有限公司

1.4 试验过程

催化剂的预处理。首先将催化剂硝酸钴和硝酸镍按一定的比例称量溶解于蒸馏水中，搅拌直到催化剂完全溶解。然后把轻烧氧化铝和板状刚玉粉(≤0.043 mm)倒入已经溶解好的催化剂溶液，搅拌均匀后，放在烘箱中于 120 °C 烘干 24 h。烘干后把其碾碎，将碾碎的粉末放入 120 目筛子里筛分，最终取达到要求的筛下料和其他细粉状物料混合均匀备用。

按表 2 将板状刚玉颗粒、硅粉及碳化硅粉混合均匀，液体树脂水浴加热。将颗粒原料放入树脂砂混砂机中搅拌 3~5 min，把加热好的液体树脂慢慢的均匀地加入原料中混合 3~5 min，加入鳞片石墨，最后加入预混合好的粉状物料，再搅拌 15~20 min，然后放入塑料袋进行困料。

将困好的料放入直筒磨具中，用万能压力机在 170 MPa 的压力下压制成型为 Φ50 mm×50 mm 的圆柱样品。把圆柱样品放在匣钵里埋上碳粉，在还原气氛中，按照表 4、表 5 的温度制度进行热处理后自然冷却。

表 4 1200 °C 温度制度

	温度/°C	时间/min	速率/(°C·min ⁻¹)
1	0~800	390	2
2	800	60	0
3	800~1200	100	4
4	1200	180	0
5	1200~0	1440	0.8

表 5 1450 °C 温度制度

	温度/°C	时间/min	速率/(°C·min ⁻¹)
1	0~150	45	3.3
2	150~800	210	3.1
3	800	90	0
4	800~1200	90	4.4
5	1200~1450	130	2
6	1450	180	0
7	1450~0	1440	1

将热处理后的试样取出一小片，用导电胶粘在金属条上，然后进行喷金处理，用扫描电镜观察试样的显微形貌。

2 结果与讨论

2.1 在配方 2 和配方 4 中的碳纳米管的生长情况

制备碳纳米管的关键之一是催化剂的选择和制备，这将直接影响到碳纳米管的形貌、结构和性能。图 1 给出了加入不同催化剂和不同加入量的试样在 1200 °C 埋碳处理并保温 3 h 的 SEM 图片。从图中可以看出，当硝酸镍加入质量分数为 0.5% 时，试样中有管状纳米纤维生成，对试样进行 EDAX 能谱成分分析，得到其主要成分是 C，即碳纳米管，且碳纳米管直径较粗大，尺寸从 200 nm~1 μm 不等，碳管透明笔直地交错的在一起，少数呈竹节状。当加入相同质量分数的硝酸钴时，试样里没有生长出碳纳米管，催化剂被碳包裹失去了活性；当加入质量分数为 2% 的硝酸镍作为催化剂时，基体中生成的碳纳米管数量较多，且直径大小从 100~400 nm 不等，长度较短。当加入相同量的硝酸钴作为催化剂时，只是发现少量的透明碳纳米管生长在基体中，直径大小从 200~300 nm 不等，长短不一。

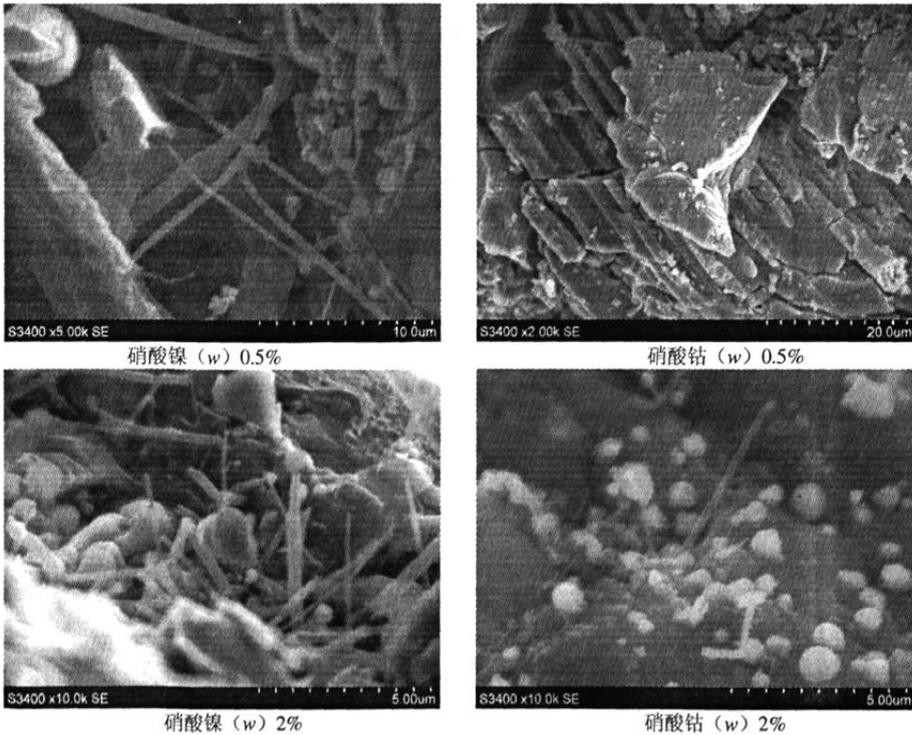


图 1 加入不同类型的催化剂和不同加入量的试样的 SEM 照片 (1200 °C 3 h)

图 2 给出了加入不同催化剂和不同加入量的试样在 1450 °C 埋碳处理并保温 6 h 的 SEM 图片。从图中可以看出，当加入质量分数为 0.5% 的硝酸镍作为催化剂时，基体中碳纳米管生成数量很多，且卷曲缠绕在一起，碳管长度可长达 10 μm 以上，直径从 50~500 nm 不等。当加入等量的硝酸钴作为催化剂，没有发现碳纳米管，只发现许多呈薄膜状的无定形碳分布在基体中；当加入质量分数为 2% 的硝酸镍作为催化剂时，试样中发现类似肠子链状碳管，长度在 15 μm 以上，直径 1 μm 左右。当加入等量的硝酸钴作为催化剂，同样发现类似肠子链状物质碳管，其直径约 1 μm 左右，其形貌及分布与加入硝酸镍时区别不大。

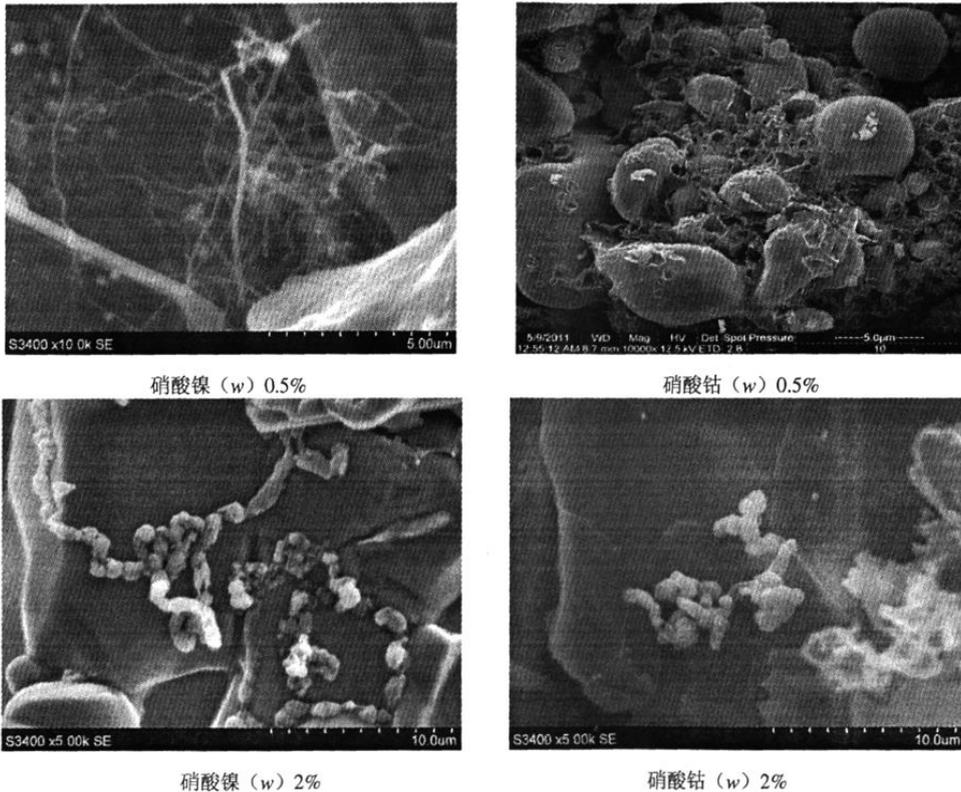


图 2 加入不同类型的催化剂和不同加入量的试样的 SEM 照片 (1450 °C 6 h)

2.2 在配方 2 和配方 4 中的碳纳米管的生长情况

图 3 给出了加入不同催化剂和不同加入量的试样在 1450 °C 埋碳处理并保温 6 h 的 SEM 图片。从图中可以看出，当加入质量分数为 0.5% 的硝酸镍作为催化剂时，试样中发现极少数的碳纳米管生长在基体中，碳管呈竹节状，长度可达 20 μm，直径在 200 nm 左右。当加入等量的硝酸钴作为催化剂时，该基体中没有发现碳纳米管，只发现包裹有催化剂的微米级球状物；当加入质量分数为 2% 的硝酸钴作为催化剂时，只发现极少量的碳纳米管生成，长度较长，也呈竹节状。当加入等量的硝酸钴作为催化剂，基体中未发现碳纳米管，只发现许多无定形态的碳粒沉积在氧化铝颗粒表面。

图 4 给出了加入不同催化剂和不同加入量的试样在 1200 °C 埋碳处理并保温 3 h 的 SEM 图片。从图中可以看出，当加入质量分数为 2% 的硝酸镍作为催化剂时，在基体中观察到许多球状的物，没有发现碳纳米管。加入等量的硝酸钴作为催化剂，发现数量较多的类似“肠子”状的粗大碳管，直径在 1 μm 左

右。当分别加入质量分数为 2% 的硝酸镍和硝酸钴作为催化剂时，均发现粗大的微米级的碳管附着在基体颗粒表面，碳管形态没有太大区别，但在加入硝酸镍时管状形态有消失的趋势。

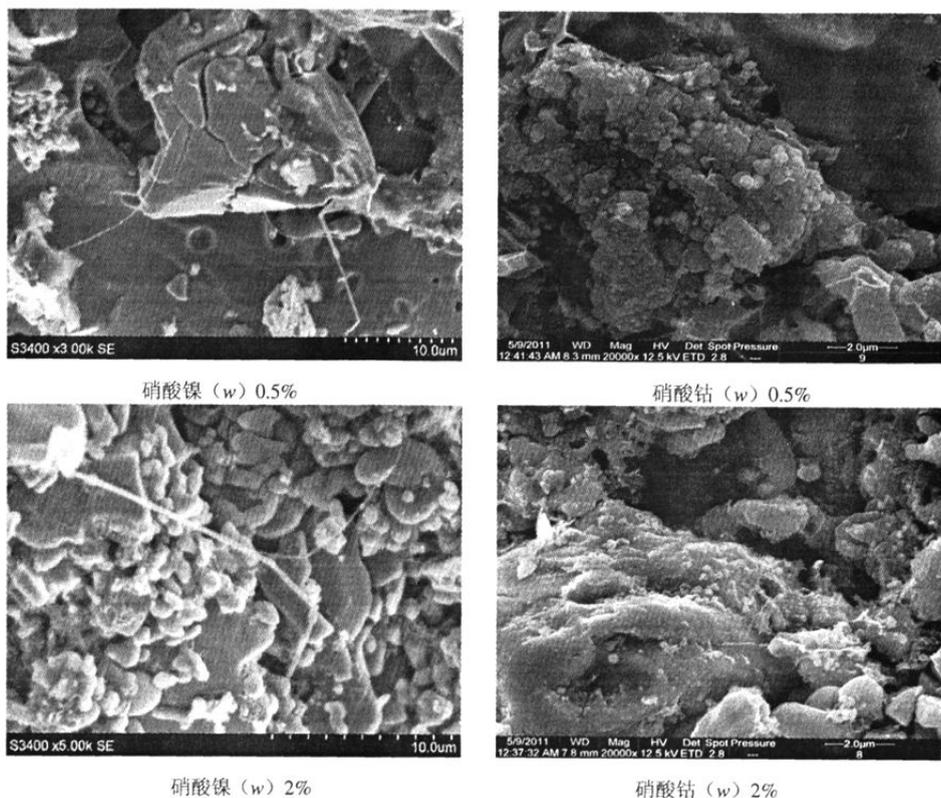


图 3 加入不同类型的催化剂和不同加入量的试样的 SEM 照片 (1450 °C 6 h)

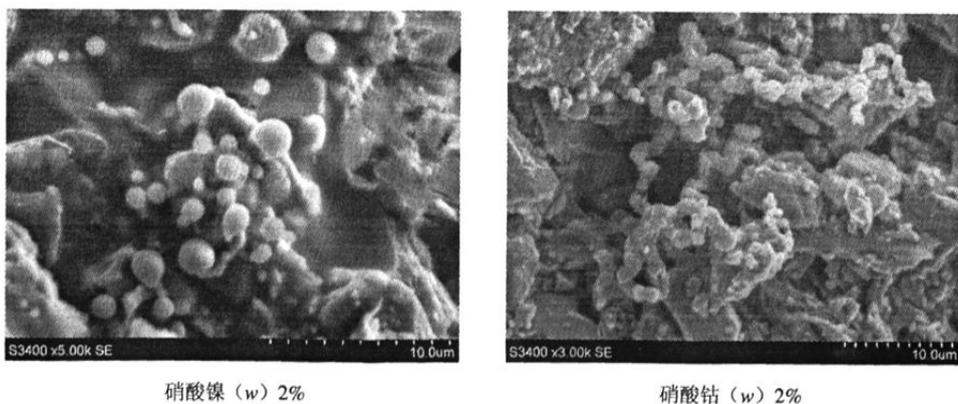
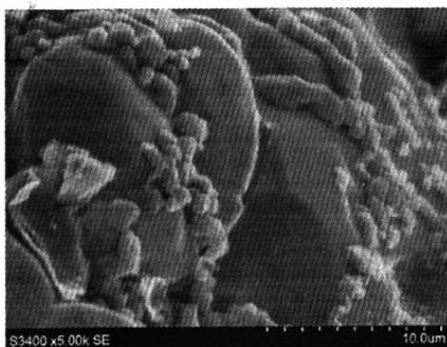
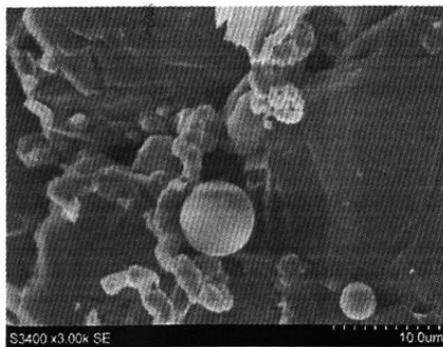


图 4 加入不同类型的催化剂的试样的 SEM 照片 (1200 °C 3 h)

图 5 给出了加入不同催化剂和不同加入量的试样在 1200 °C 埋碳处理并保温 6h 的 SEM 图片。从图中可以看出，当分别加入质量分数为 2% 的硝酸镍和硝酸钴作为催化剂时，均发现粗大的微米级的碳管附着在基体颗粒表面，碳管形态没有太大区别，但在加入硝酸镍时，管状形态有消失的趋势。



硝酸镍 (w) 2%



硝酸钴 (w) 2%

图 5 加入不同类型的催化剂的试样的 SEM 照片 (1200 °C 6 h)

2.3 催化裂解法合成碳纳米管的机理讨论

生长机制一直是最令人感兴趣又具有争议的话题, 不同研究者提出了多种生长机制, 建立了不同的物理模型。在不同的合成方法及工艺条件下, 形核及生长机制并不相同, 这使得问题复杂化。

首先考虑碳源的问题, 树脂作为原料裂解产生大量的气体, 包括水、CO₂、CH₄、苯、甲苯、酚、甲醛类、二甲苯酚类等。烃类的热稳定性一般有以下规律: 芳烃 > 环烷烃 > 炔烃 > 烯烃 > 烷烃。沥青裂解产生的碳氢小分子可以作为碳源, 但大量的芳香烃类物质能否参加反应提供碳源, 可能要看催化剂能否破坏芳香烃环结构, 并使它们相互连接组成一体。Ioan Stamatina^[3]认为树脂为原料合成碳纳米管时, 为复合螺旋碳纳米管生长机制。即当晶体产生变化的时候, 石墨单原子层改变形貌并旋转 90°, 这样芳香环就可以相互连接成一个整体, 形成简单的碳纳米管束, 具体模型见图 6。可见芳香烃也可以作为碳源。

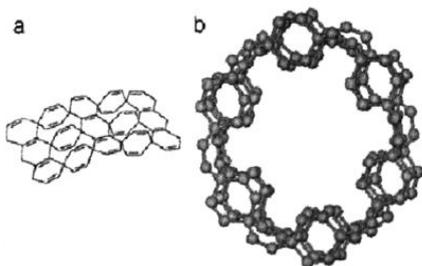
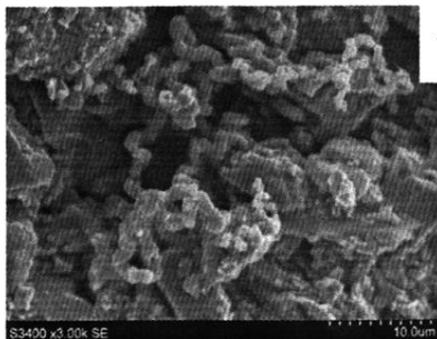
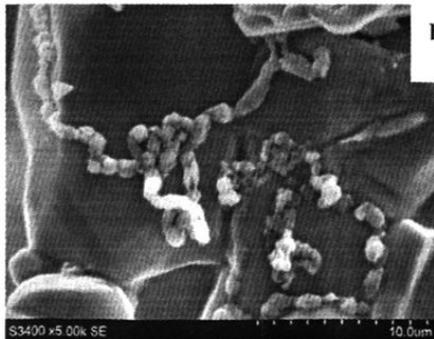


图 6 螺旋模式 (a) 螺旋石墨单原子层 (b) 螺旋碳纳米管



a



b

图 7 (a) 方案 4+1200 °C 下保温 3h+2.0%(质量分数)硝酸钴

(b) 方案 2+1450 °C 下保温 6h+2.0%(质量分数)硝酸镍

碳纳米管的生长符合气相-液相-固相模型(VLS 机理)。即在一定条件下,一定尺寸的催化剂颗粒呈活性状态。含碳的气体分子在催化剂颗粒上吸附,发生裂解反应,在催化剂颗粒表面形成表面碳。表面碳一方面同表面的其他碳键结合,形成覆盖颗粒表面的石墨层,这种石墨层能阻止碳氢化合物的进一步吸附,使催化剂失去活性;另一方面,表面碳进一步溶解在颗粒中,并扩散到颗粒的另一侧析出。随着时间的延长,碳管长度不断增加。同时催化剂颗粒逐渐被石墨层完全覆盖而失去活性,碳纳米纤维停止轴向生长。如图 7(a)碳氢化合物吸附在催化剂的表面,然后在催化剂的作用下转化为碳粒,当碳粒达到一定尺寸后,就开始下一个碳粒的生长,就这样碳粒一个接着一个最后连成一条线如图 7(b)。也基本符合朱珍平研究员及其课题组提出的“颗粒-线-管”逐级进化过程^[4]。

以沥青和树脂作为原料合成的碳纳米纤维形貌多样,可以用来解释的生长机制也很多,这正是由于沥青和树脂成分的多样性复杂性和裂解产生大量的不同类型碳氢化合物多决定的。但上述生长机制的只是从电子显微镜观察结果入手,指出了碳纳米纤维生长过程中可能遵循的途径,忽略了其合成、长大时的具体物理条件。所以有关生长机制的研究,仍然是碳纳米纤维研究领域的一个重要课题。

3 结论

(1)由 SEM 分析可知,通过添加不同种类的过渡金属元素作催化剂,在碳复合耐火材料内生成碳纳米管这一思路是可行的。

(2)过渡金属盐(硝酸镍、硝酸钴)是制备碳纳米管的关键因素之一。总体上以硝酸镍为催化剂比以硝酸钴为催化剂生长的碳纳米管要好。以硝酸镍为催化剂,在 1450℃下保温 6h 合成的碳纳米管最好。

(3)在本次试验中,所涉及的碳复合耐火材料基体中生长的碳纳米管数量较以前的试验中所生长的碳管数量较少,考虑所用到的液体树脂存放时间过长,导致其不能很好粘附和分散在耐火材料颗粒料中,由此说明不论加入哪一种催化剂,碳源对于试验是非常重要的决定因素,因此我们要保证液体树脂的质量和性能不受破坏的前提下,再把液体树脂加入在原料中。

(4)在试验中我们发现的碳纳米管大都是没有规律的,如何在选料、制备等发面加以完善制备出竹节状透明的有规律碳纳米管来,是我们以后研究的方向。且对于生长出的纳米碳管或微米碳管及加入的过渡金属对碳复合耐火材料性能的影响,也是今后实验研究的方向。

参考文献

- [1] 宋希文,安胜利.耐火材料概论[M].北京:化学工业出版社,2009.106-111.
- [2] 张文杰,张楠.碳复合耐火材料[M].北京:科学出版社,1990.118-326.
- [3] Ioan Stamatiu, A Dina Morozan, *et al.*, The synthesis of multi-walled carbon nanotubes (MWNTs) by catalytic pyrolysis of the phenol-formaldehyde resins[J], Science Physical E, 2007, 37: 44-48.
- [4] Zhen Pingzhu, Gui Xiangdu, Shou Aifeng, *et al.* Sel-catalytic behavior of carbon nanotubes [J]. J. AM. CHEM. SOC, 2005, 127:169-259.

张金波:男,1988年生。

E-mail:zjblzhl@163.com

催化剂种类对铝碳耐火材料中纳米碳管生长的影响研究

作者: [张金波](#), [杨玉华](#), [姚福全](#)
作者单位: [莱钢股份炼铁厂 山东莱芜 271104](#)

本文链接: http://d.g.wanfangdata.com.cn/Conference_7675825.aspx