

煤基碳纳米管制备技术和生长机理研究进展

张天开,王 琪,张永发

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

摘 要:我国煤炭资源丰富,但现阶段以燃烧、热解和气化等为主的传统利用方式存在资源浪费、环境污染和经济效益低等问题,且我国以煤炭资源为主题的能源结构在短期内不会发生改变,因此,清洁、高效利用是新时期煤炭资源的立足点和首要任务。另一方面,碳纳米管因其独特的一维结构在力学、电学和热学等方面具有优异的特性,使其在复合材料、电子材料和能源材料等领域具有广泛的应用,但是碳纳米管制备成本偏高的问题较为突出,严重限制了其大规模的应用,现阶段急需开发新型、环境友好的碳纳米管制备技术。宏量、低成本的煤基碳纳米管制备技术可以同时较好地解决上述2个问题。笔者基于文献重点分析了反应原料、放电气氛和催化剂等因素对电弧放电法和等离子体射流法2种煤基直接制备碳纳米管技术的影响,讨论了原料种类、催化剂、反应温度、升温速率和反应气氛等因素对化学气相沉积法-煤基间接碳纳米管制备技术的影响过程。分析发现,在电弧放电法和等离子体射流法中,原料种类对碳纳米管产物的产量具有重要作用,放电气氛对碳纳米管产物的类型具有重要影响,催化剂对碳纳米管产物产量和类型均具有重要影响;在化学气相沉积法中,原料种类对碳纳米管产物形貌、长径比和有序度等性质具有重要影响,催化剂对碳纳米管产物的生长过程具有重要影响,反应温度和升温速率对碳纳米管产物的管径变化和类型具有重要影响,反应气氛可改变催化剂的催化效果。此外,总结了煤基碳纳米管直接和间接制备技术中碳纳米管的生长机理的类型及特点:其中,直接制备技术中碳纳米管生长过程符合碎片式生长机理,而间接制备技术中碳纳米管生长过程可分为气-液-固(VLS)、气-固-固(VSS)、气相成核(VPN)和阶梯式等类型。分析认为应当深入开展以下工作:探究煤、煤热解气和商业煤气等廉价原料制备碳纳米管的过程,进而建立和完善原料与碳纳米管产物之间的关系体系;开发新型、高效的煤基碳纳米管催化剂制备技术;建立新的碳纳米管生长模型,进一步丰富和完善碳纳米管生长模型体系。

关键词:碳纳米管;制备技术;生长机理;低阶煤

中图分类号:TQ546.2

文献标志码:A

文章编号:1006-6772(2020)01-0139-12

Research progress on preparation technology and growth mechanism of coal-based carbon nanotubes

ZHANG Tiankai, WANG Qi, ZHANG Yongfa

(Key Laboratory of Coal Science and Technology, Ministry of Education and Shanxi Province, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: Coal resources is rich in China, but at present, the traditional utilization methods, mainly including combustion, pyrolysis and gasification, have some problems such as waste of resources, environmental pollution and low economic benefits, and the energy structure with coal as the theme will not change in a short period of time. Therefore, clean and efficient utilization is the foothold and primary task of coal resources in the new era. On the other hand, carbon nanotubes have excellent properties in mechanics, electricity and thermotics due to their unique one-dimensional structure, which makes them widely used in the fields of composite materials, electronic materials and energy materials. However, the problem of high preparation cost of carbon nanotubes is prominent, which severely limits its large-scale

收稿日期:2019-10-31;责任编辑:白娅娜 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.19103103

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51774211)

作者简介:张天开(1989—),男,山东菏泽人,博士研究生,研究方向为煤基碳材料开发与应用。E-mail: tiankaizhang@126.com。通讯作者:张永发,教授,博士生导师,研究方向为低阶煤分级提质高效清洁利用、CH₄和CO₂高效转化利用等。E-mail: yongfaz@tyut.edu.cn

引用格式:张天开,王琪,张永发.煤基碳纳米管制备技术和生长机理研究进展[J].洁净煤技术,2020,26(1):139-150.

ZHANG Tiankai, WANG Qi, ZHANG Yongfa. Research progress on preparation technology and growth mechanism of coal-based carbon nanotubes[J]. Clean Coal Technology, 2020, 26(1): 139-150.



移动阅读

application. At present, it is urgent to develop new and environmentally friendly carbon nanotubes preparation technology. The above two problems can be well solved by the large-scale and low-cost coal-based carbon nanotubes preparation technology at the same time. Based on the literature, in this paper, the influence of reaction materials, discharge atmosphere and catalyst on the direct preparation of carbon nanotubes by arc discharge method and plasma jet method was analysed, and the influence process of raw materials, catalyst, reaction temperature, heating rate and reaction atmosphere on the preparation of indirect carbon nanotubes by chemical vapor deposition method was discussed. It is found that in arc discharge and plasma jet methods, the type of raw materials plays an important role in the production of carbon nanotubes, the discharge atmosphere has a significant influence on the type of carbon nanotubes, and the catalyst has great effects on both the production and type of carbon nanotubes. In the chemical vapor deposition method, the type of raw materials has a major impact on the morphology, aspect ratio and order degree of carbon nanotubes, the catalyst can make a big difference to the growth process of carbon nanotubes, the reaction temperature and heating rate will influence on the diameter change and type of carbon nanotubes, and the reaction atmosphere can change the catalytic effect of the catalyst. In addition, in this paper, the types and characteristics of the growth mechanism of carbon nanotubes in the direct and indirect preparation of coal-based carbon nanotubes were summarized; the growth process of carbon nanotubes in the direct preparation technology conformed to the fragment growth mechanism, while the growth process of carbon nanotubes in the indirect preparation technology could be divided into four types: gas-liquid-solid (VLS), gas-solid-solid (VSS), gas-phase nucleation (VPN) and ladder type. Analysis shows that the further research should be carried out on the following aspects: the process of preparing carbon nanotubes from cheap raw materials such as coal, coal pyrolysis gas and commercial gas is investigated, so as to establish and improve the relationship system between raw materials and carbon nanotubes products, and the new and efficient preparation technology of coal-based carbon nanotubes catalyst is developed. The growth models of new carbon nanotubes are established, so as to further enrich and improve the carbon nanotubes growth model system further.

Key words: carbon nanotubes; preparation technology; growth mechanism; low rank coal

0 引言

我国煤炭资源丰富,但其利用方式以燃烧、热解、气化和液化等传统方式为主^[1-2],存在资源浪费、环境污染、经济效益低等问题^[3]。随着环境问题的日益突出,煤炭资源的清洁、高效利用成为必然发展趋势,因此,以煤为原料制备新材料和化学品成为重要发展方向。其中以煤为原料直接或间接制备碳纳米管为煤炭资源清洁和高价值利用提供了新思路。Radushkevich、Oberlin 等较早发现了多壁碳纳米管和单壁碳纳米管状物,但未进行深入分析^[4-6],因此,未引起科学界的重视。直到 1991 年, Iijima^[7]采用电弧放电法制备具有独特一维结构的碳纳米管,并提出了“碳纳米管”的概念,这种具有 sp^2 共价键结构的物质才引起重视。随后, Pang 等^[8]以澳大利亚褐煤和沥青为原料制作电弧阳极并进行放电反应,发现在阴极沉积物中有不同形态的碳纳米管生成。自此开启了煤基碳纳米管研究的热潮。

碳纳米管因其独特的一维结构在力学、电学、热学及吸附等方面具有优异的特性^[9-12],如断裂强度为钢的 100 倍,断裂伸长率高达 17%,密度仅为钢的 1/6;只考虑 CNT 管壁横截面积时,单根多壁碳纳米管弹性模量近 1 TPa、抗拉强度为 100 GPa;单根多壁碳纳米管的室温轴向热导系数达 3 500 W/(m·K),远大于金刚石和石墨(约 2 000 W/(m·K)),且其导热性是铜的 5 倍;碳纳米管吸附理论比表面积达

8 000 m^2/g ^[13],且其表面的羟基结构能与阳离子键合进一步提高了吸附容量和吸附力。这些特性使得碳纳米管在复合材料、电子材料和能源材料等领域获得了广泛的应用^[10,14-18]。碳纳米管市场需求增长但价格高,因此,开发宏量低成本制备碳纳米管的技术已成为碳纳米材料领域最具挑战性的方向之一。本文基于文献分析了电弧放电法、等离子体射流法和化学气相沉积法等 3 种煤基碳纳米管制备方法及其影响因素,总结了煤基直接制备技术和间接制备技术中碳纳米管生长机理及其特点,并对煤基碳纳米管制备技术的发展进行展望。

1 煤基碳纳米管主要制备方法

煤基碳纳米管制备方法分为煤基直接制备和煤基间接制备 2 种方法。其中直接制备方法是指采用电弧放电法、等离子体射流法等以煤为原料直接制备碳纳米管的过程;而间接制备方法是指采用气相沉积法以商业煤气、煤热解气、烃类气体、醇类物质等为原料制备碳纳米管的过程,该过程所用原料由煤经过直接或间接处理即可得到。

1.1 电弧放电法及其主要影响因素

电弧放电法是指在真空反应器中,以大直径高纯石墨棒为阴极,较小直径高纯石墨棒或其他碳材料为阳极,通过电弧放电将阳极中的碳原子蒸发为离子态,在阴极沉积成为碳纳米管等碳材料的方法^[7,19]。

1.1.1 原料种类的影响

煤中固定碳、挥发分及灰分等对碳纳米管产量具有重要影响。Qiu等^[20]对11种炼焦煤制备碳纳米管的过程进行研究,发现各煤种对应碳纳米管产率分布在23.5%~62.2%,且碳纳米管产率与煤中固定碳含量呈正相关,与挥发分呈负相关,这是因为煤中H原子及其他杂原子在电弧放电过程中阻碍碳纳米管的生成。在相同试验条件下,以高纯石墨为阳极所得碳纳米管产率为58.4%。而煤中灰组分不利于碳纳米管的产生^[20-21],因此,在制备碳纳米管过程中需选用低灰分的原煤或尽可能降低原料煤中灰分。基于此,Mathur等^[22]利用乙二胺(EDA)和N-甲基吡咯烷酮(NMP)混合液对印度烟煤进行提纯处理以获得超纯煤,并以此为原料在无催化条件下制备出单壁碳纳米管和多壁碳纳米管的混合物。该研究提供了一条消除煤中矿物质元素对碳纳米管产物影响的有效途径。

煤阶对碳纳米管产量有重要影响。Qiu等^[23]以天然焦、长焰煤、无烟煤为原料制备的焦棒作为阳极制备碳纳米管,其 C_{daf} 含量分别为94.2%、96.9%和97.5%,对应碳纳米管产率分别为1.44%、2.72%和8.17%。焦棒中碳含量与所得碳纳米管产量并非线性关系,但碳含量与碳纳米管产率呈正相关。这是因为原料中的碳元素含量对碳纳米管产率有直接影响^[20]。

此外,Wang等^[24]发现以无烟煤和CuO的混合物填充的石墨电极为原料制备分支状碳纳米管时,其电极消耗速率为0.34 g/min,几乎是石墨和CuO混合物填充的石墨电极消耗速率(0.16 g/min)的2倍,主要原因在于煤是由大量多环芳烃经脂族苯基、烷基、醚键或其他桥接官能团聚合形成的大分子固体,在电弧放电过程中容易发生裂解而释放大活性烃类分子的碎片,如炔类和芳香族物质。而这些活性碎片是形成碳纳米管的基础材料^[25],其活性高于由石墨电离出的碳原子。

1.1.2 放电气氛的影响

电弧放电法制备碳纳米管的过程中,放电气氛对产物种类具有重要影响。Wang等^[24-25]以云南无烟煤为原料、CuO为催化剂,在He放电气氛下,阴极产物为“Y”型分叉碳纳米管,内外径分别为40~50、50~60 nm;在Ar放电气氛下,产物则变成了铜纳米线填充的碳纳米管,直径为30~80 nm,长径比为200~360,碳纳米管管壁约有20层,层间距约为0.34 nm。造成上述产物不同的原因在于:Ar较He气氛更有利于无烟煤快速热解产生的烃分子或芳香

组分转化为铜纳米线填充的碳纳米管。Awasthi等^[26]以印度烟煤为原料,Fe、Ni-Y为催化剂,以Ar为放电气氛时,产物为单壁碳纳米管,而在H₂和Ar混合气的放电气氛下,产物则变为石墨烯。造成上述产物种类改变的原因在于在H₂和Ar混合气气氛下,反应腔内存在的H₂会与石墨烯薄片边缘的碳原子结合,使得石墨烯片保持原来的伸展状态而不发生卷曲,进而阻碍了碳纳米管的形成。

放电气氛对产物形貌有重要影响。吴霞等^[27]考察了He、N₂和Ar三种气氛对碳纳米管产物形貌的影响,发现上述3种气氛下所得碳纳米管直径大小分别为30、80~120和500 nm。造成这种差异的原因在于这3种气体的热导率依次降低,电弧两极之间的区域温度梯度增加,催化剂粒子由阳极(高温区)气化向阴极(低温区)转移的过程中团聚成核并逐渐增大,由其催化生成的碳纳米管直径逐渐增大。

此外,放电气氛的压力对碳纳米管的产率同样有重要影响。Qiu等^[23]以太西无烟煤为研究对象,在0.033~0.074 MPa调节缓冲气压力,碳纳米管产率随着压力的升高先增加后降低,并在0.055 MPa处取得碳纳米管产率最大值,约为9.2%。这是由于缓冲气压力较低时,阳极电离生成的碳物种易扩散至电弧中心区域以外的区域,生成碳纳米管的可能性降低;当缓冲气压力过高时,电离生成的碳物种集中分布在电弧中心区,反应原料更倾向于生成碳纳米颗粒以及熔融碳材料而不是碳纳米管。因此,利用电弧放电法制备碳纳米管时需要调节合适的放电气氛的压力。

1.1.3 催化剂的影响

催化剂含量对产物种类及产量有重要影响。Awasthi等^[26]以印度烟煤制得的碳棒为原料,在未添加催化剂时,产物为多壁碳纳米管,直径为8~20 nm,长度为5~10 μm。保持其他反应条件不变的情况下,添加Fe催化剂时,产物则变为单壁碳纳米管,平均直径和长度分别为1.7 nm和0.2 μm。吴霞等^[27]以库车煤为原料,在无催化条件下所得碳纳米管产率最高为1.53%(相对阳极碳棒质量),当添加质量分数12%的Ni为催化剂时,碳纳米管产率升高至5.22%,添加Ni和FeS(二者均为6%)共同作为催化剂后,碳纳米管产率则升高至22.64%。这表明催化剂的加入会促进碳纳米管的生成,且Fe催化剂较Ni催化剂催化效果更优。

催化剂添加量对碳纳米管产物种类有重要影响。Qiu等^[28]以Fe粉与焦粉(质量比2:1)填充的

焦棒为原料时,产物为单壁碳纳米管,其直径为1.24~2.19 nm;当Fe粉与焦粉质量比为1:1时,产物则变为“竹节型”碳纳米管^[29]。这主要是因为催化剂添加比例不同,在放电过程中金属催化剂蒸气与碳蒸气比例不同,对应产物则不同^[30]。

在双金属催化剂体系中,催化剂的配比对碳纳米管纯度和产量同样有重要影响。Itkis等^[31]发现Ni/Y催化剂比例不同,对应碳纳米管产物纯度不同;在范围内,随着Ni/Y原子比(0~8)的增加,碳纳米管纯度先升高后降低,Ni/Y原子比为4时,碳纳米管纯度最大为67%。Kumar等^[32]以Zr/Ni双金属为催化剂,发现随着Zr/Ni质量比(0.25~3.00)的增加,纯化后的碳纳米管产量由6 mg逐渐增大至46 mg,Zr/Ni比值(3~6)继续增大,碳纳米管产量逐渐降低至3 mg。双金属催化剂存在最优比例的原因在于:最优比例时,双金属催化剂体系形成稳定的液态共晶晶相体系,由此形成的催化剂粒子尺寸较小,有益于单壁碳纳米管的生成;当增加或降低双金属比例时,共晶结构发生改变,导致尺寸较大的催化剂粒子形成,不利于单壁碳纳米管的生成。

此外,煤中固有金属元素在碳纳米管的生成过程中也可能起到促进作用。Williams等^[33]以富含黄铁矿的煤为原料时,在未添加其他催化剂的条件下制备出单壁碳纳米管。与高含量的Fe元素不同,煤中其他金属元素如Co等元素含量较低,在无外在催化剂加入的条件下,这些痕量的金属元素不足以形成催化碳纳米管^[34]。因此,以煤为原料制备碳纳米管时,需综合考虑煤中各金属元素对碳纳米管产物的影响。

1.2 等离子体射流法及其主要影响因素

采用电弧放电法制备碳纳米管时,原料煤需经过高温预处理(原煤高温炭化后制棒或原煤制棒后高温炭化)才能获得制备碳纳米管的阳极。为简化煤基碳纳米管的制备过程,一些研究人员将等离子体射流引入到煤基碳纳米管的制备过程中,该方法直接将原煤引入到等离子体电弧中进行转化制备碳纳米管,省去了原料煤高温预处理的步骤^[35-36]。等离子射流法反应装置一般选用金属做电极^[35-37],通电时将电极之间的Ar、H₂等气体解离并形成高温等离子体电弧,将夹带着煤粉或乙醇、烃类气体、CO等碳源^[36,38-39]的N₂输送至电弧(高温区域)进行解离反应,进而在电弧周围的反应腔内壁及电弧后方的收集罐中收集碳纳米管。与电弧放电法间歇制备碳纳米管的过程不同,等离子体射流法可连续制备碳纳米管。

1.2.1 原料种类的影响

等离子体射流法中,原料种类对碳纳米管产物的种类具有重要影响。Tian等^[35]以褐煤为原料,经过H₂+Ar等离子体气流作用后,在反应腔内壁沉积物中发现有多壁碳纳米管,但纯度较低。Hahn等^[39]同样以H₂+Ar作为等离子体气,将原料改为CO,产物则变成了双壁碳纳米管。此外,Hahn等^[38]以乙醇为原料时,产物为多壁碳纳米管,纯度约为80%。Wang等^[40]采用CH₄、液化石油气(LPG)和苯等作为模型材料粗略代替煤热解气(三者分别代表轻质气体、链和芳香族等亚组分),经过等离子体射流作用后,在反应腔内壁上的沉积碳中发现有少量丝状物生成。

1.2.2 催化剂的影响

催化剂在等离子体射流法中对碳纳米管产物种类具有重要影响。Hahn等^[38]以乙醇为原料,在无催化剂的条件下制备出终端封闭的碳纳米管,内、外径分别为4 nm和10~18 nm,长约10 μm,纯度约为80%。周颖等^[41]同样以乙醇为原料,使用二茂铁作为催化剂,产物则变成竹节型碳纳米管,直径约为20 nm,长度为几微米,纯度>90%。

催化剂对碳纳米管产量同样具有重要影响。Tian等^[35]以褐煤为原料,在无催化剂的条件下仅制备出少量碳纳米管;而添加少量Cu粉(质量为原煤的1/20)至原煤时,产物中含有大量的碳纳米管(5%),说明Cu对于碳纳米管的产生有促进作用。分别用等量的Fe或Co取代Cu作催化剂时,产物中碳纳米管含量却显著降低,二者碳纳米管产率均在1%左右,说明Fe、Co等过渡金属虽然在电弧放电法中表现出较好的催化性能,但在等离子体射流方法中催化性能较Cu弱^[37]。主要原因在于Cu原子的外层电子结构是3d¹⁰4s¹,铜很容易取代C₂H₂等物质中的H。当一个C₂H₂吸附在铜粒子表面时,通过取代反应去除2个氢原子,形成构建CNTs的C₂二聚体单位,大大提高了碳纳米管的生长速率。此外,Cu的沸点较Co、Fe低(三者沸点分别为2 824、3 200、3 134 K),因此,由3 700 K电弧中心向周围低温区移动时,Cu粒子保持液态的时间最长,有助于碳纳米管长时间保持生长状态。

1.2.3 等离子体气氛以及进料位置的影响

等离子体气体种类和原料的进料位置对产物种类具有重要影响。Hahn等^[36,39]采用气相等离子体射流法,以CO、Fe(CO)₅(液态,通过Ar鼓泡方式输送至反应器)分别作为碳源、催化剂选择性合成了高纯度单壁、双壁和多壁碳纳米管。当等离子气体

为 Ar(6 L/min)、原料气 CO 从电弧上方进入反应器时,产物为单壁碳纳米管,直径约为 1 nm,产率约为 8.2 mg/h;引入 H₂(600 mL/min)与 Ar(6 L/min)共同作为等离子气时,产物为双壁碳纳米管,直径约为 4 nm,产率约为 9.1 mg/h;当原料气自电弧中下部进入反应器时,产物则变为石墨化程度较低的多壁碳纳米管。引入 H₂后,碳纳米管直径由 1 nm 增大至 4 nm,原因在于:H₂存在时,Fe 催化剂粒子的尺寸增加,进而使其表面沉积生成的碳纳米管直径增大^[39]。进料位置由上部改为中下部时,产物由单壁碳纳米管变成多壁碳纳米管的原因在于:电弧中下部温度降低速率快,催化剂原子在此位置时聚合速率加快,形成尺寸较大的粒子,进而催化 CO 转化形成多壁碳纳米管^[36]。CO 自中下部进料生成的多壁碳纳米管石墨化程度低的原因在于注入的 CO 降低了等离子体火焰温度,因此,Hahn 等认为预热原料气 CO 或延长等离子体火焰长度可提高碳纳米管产物石墨化程度^[36]。

此外,H₂的引入不仅对催化剂粒径有影响,而且对系统传热、碳物种的转化等过程同样具有重要作用。Bystrzejewski 等^[42]发现在 Ar 等离子气中引入 H₂后,H₂可通过增强反应系统传热、碳物种的有效转化(通过与激发态氢原子和分子的碰撞)和刻蚀非晶态碳的途径,促进单壁碳纳米管的生成和产率的提高,同时成倍增强产物的晶体有序程度(H₂含量为 0、10%和 15%时,对应产物 Raman 分析 G/D 峰强度比分别为 0.30、1.04 和 2.40)。

由于等离子体射流法主要目的是以煤为原料生产乙炔^[40],反应器内壁上的沉积物导致反应路径变窄甚至堵塞^[43],因此,应尽可能避免沉积物的生成。这部分沉积物主要成分为无定形碳,碳纳米管的含量很低,远达不到电弧放电法中碳纳米管的产量。另一方面,由于该方法耗电量相对较大,不是大规模制备碳纳米管的理想选择,所以现阶段对于该方法制备碳纳米管的研究相对较少。

1.3 化学气相沉积法(CVD)及主要影响因素

CVD 法是指在高温下,利用催化剂将含碳原料气催化裂解并沉积生成碳纳米管的方法。根据催化剂的加入方式,可分为基底法生长和悬浮法生长^[44],其中基底法是指将催化剂固定在载体或基底上,将载体或基底放置在反应管中部高温区,通入含碳气体并在反应管气体出口处产生碳纳米管的方法;悬浮法是指催化剂与含碳原料气一同进入反应管中部高温区,原料气在催化剂的作用下发生裂解并沉积生成碳纳米管的过程。

1.3.1 原料种类的影响

原料种类对碳纳米管产物形貌、长径比和有序度等性质具有重要影响。计道珺等^[45]、李颖等^[46]分别以 CH₄、C₃H₆为原料制备碳纳米管,结果表明由 CH₄制得碳纳米管长径较大、管壁光滑、形貌规整,而由 C₃H₆制得碳纳米管纯度低、管壁粗糙、形貌不均一。其原因在于 CH₄裂解产生活性碳原子的速率与碳原子沉积生成碳纳米管的速率相当,同时在整个反应过程中无其他组分参与,因此所得碳纳米管形貌均一、缺陷少;而 C₃H₆裂解过程较为复杂,有可能生成 CH₄、C₂H₄ 和无定形碳等含碳物质,这些物质与碳纳米管外壁会发生反应,进而影响碳纳米管的生长过程,导致碳纳米管的形貌和结构发生改变,有序程度降低。此外,乙炔、正己烷等物质同样可以作为制备碳纳米管的原料^[47-52],但是这些原料所需纯度高,导致碳纳米管制备成本偏高。为降低碳纳米管制备成本,一些研究人员以相对低廉的商业煤气、煤热解气等为原料制备碳纳米管。

Qiu 等^[53]以商业煤气为原料制备出单壁碳纳米管,直径为 1~2 nm,碳纳米管生成过程为:含碳原料气发生裂解并产生碳原子,这些碳原子与铁纳米颗粒形成碳-铁固溶体并逐渐达到过饱和状态,然后碳原子从固溶体颗粒表面析出并生成纳米管。与单一气体原料制备碳纳米管过程不同,煤气成分复杂,因此其催化裂解生成碳纳米管的机理可能很复杂,与单一原料气生长过程可能不一致。此外,Qiu 等^[54]还以商业煤气为原料制备出多壁碳纳米管和碳纳米胶囊,室温下这些碳纳米管和纳米胶囊具有较强的磁矫顽力,并且在盐酸中具有良好的抗腐蚀性和稳定性;而以纯 CH₄或 CO 代替煤气沉积生成的碳纳米管或碳纳米胶囊纯度和质量较煤气沉积生成的差,推断 CH₄和 CO 在沉积过程中具有相互促进的作用。此外,Moothi 等^[55]以煤热解气为原料制备出碳纳米管,直径为 20~130 nm,总体产率为 4~6 g/h,分析认为煤热解气中制备碳纳米管的有效组分为 CH₄和 CO,与 Qiu 等^[54]研究结果一致。

本课题组最新研究发现:在 K 催化煤热解产物中有多壁碳纳米管生成^[56],这些碳纳米管呈开口状或封闭状,而封闭状又有“纳米胶囊”和“纳米角”2 种形式。HR-TEM 分析显示产物中的碳纳米管具有良好的石墨晶体结构,管壁层数为 18~65 层,石墨烯层间距约为 0.34 nm,内、外径分别集中在 15~35 nm 和 35~95 nm。该过程直接以煤为原料制备碳纳米管,与 Moothi 等^[55]制备碳纳米管的间接过程(煤→热解气→碳纳米管)不同,认为碳纳米管生成

所需的碳一部分来自煤热解过程中生成的 CH_4 和 CO 等含碳物质,另一部分则来自 K 催化剂刻蚀煤中的大分子有序结构生成的碳物种。

1.3.2 催化剂的影响

在 CVD 法制备碳纳米管中,催化剂是影响碳纳米管生长的关键因素;在催化过程中,碳纳米管产物不发生脱附而是牢固黏结于催化剂上;与常规化学反应中的催化剂不同,CVD 法中催化剂只能维持单次碳纳米管的生长,而且催化反应过程显著影响产物的组成、结构和尺度。CVD 法常用催化剂有 Fe 、 Co 、 Ni 、 Mo 等过渡金属和二茂铁等化合物^[57-58],其中又以 Fe 催化剂活性最好、效果最佳^[59-60]。

催化剂尺度对产物具有显著影响。大尺寸颗粒(8~100 nm)催化剂有利于多壁碳纳米管的生长,而小颗粒(0.5~5.0 nm)催化剂有利于单壁碳纳米管的生长。对于 Fe/MgO 催化剂体系,王冬冬等^[9]发现改变 Fe 的负载量可选择性制备单壁、双壁及多壁碳纳米管。当 Fe 的负载量较低时,通过还原形成的金属催化剂颗粒粒度较小,碳原子以表面扩散为主,从而选择性地生成单壁碳纳米管;随着 Fe 负载量的逐渐增大, Fe 原子聚集成较大尺度的颗粒,碳原子表面扩散减弱而催化剂颗粒内体相扩散增强,进而倾向于形成双壁或多壁碳纳米管。

此外,采用不同暴露晶面结构的催化剂(如 Ni)生长碳纳米管时,由于各晶面碳活性不同,会使各位点产生石墨烯层的速度出现差异,导致直管发生偏离。郭定和等^[61]发现催化剂 Ni 粉的颗粒尺寸及表面结构形貌对螺旋形碳晶须的形貌、直径、螺距有较大影响,当碳纳米管的轴向生长速率相同时,催化剂粒径尺寸越小,碳纳米管的径向生长速率越大,其螺旋直径也越大。此外,Qian 等^[62]发现向催化剂系统中引入碱金属盐,碳纳米管的内径可从 3~7 nm 扩展至 40~60 nm,外径则保持在 60~80 nm 不变;Na-sibulin 等^[63]则发现催化剂纳米颗粒尺寸大小与碳纳米管直径的比例接近 1.6:1。

除催化剂本身性质外,载体对催化剂催化效果同样具有重要作用。Edgar 等^[64]在以 CH_4 为气源,双金属 $\text{Mo}+\text{Fe}$ 为催化剂制备碳纳米管的过程中发现,以 SiO_2 为催化剂载体时,催化剂表面所得沉积碳质量分数小于 1%,且沉积碳中基本不含单壁碳纳米管;催化剂载体为 Al_2O_3 或 MgO 时,催化剂表面沉积碳的质量分数达到 23%,且有单壁碳纳米管生成。造成上述差异的原因在于催化剂与不同载体之间的相互作用程度不同,而该相互作用与载体表面存在的酸性或碱性位点等性质直接相关:酸性位点

越多,相互作用越弱,碱性位点越多,相互作用越强。因此碱性位点较多的 Al_2O_3 或 MgO 载体与催化剂之间的相互作用较强。同时碳纳米管生长过程开始前为 Müller 簇(含铁多氧钼酸盐)提供锚定点,有助于防止催化剂结块,从而使催化剂粒子长时间保持在较小的粒径状态,催化单壁碳纳米管的生成和生长。此外,郭永红等^[65]发现 $\text{Mo}-\text{Fe}$ 双金属催化剂中 Mo 的主要作用是加强 Fe 催化剂与载体 Al_2O_3 之间的结合及其在载体表面的均匀分散。

1.3.3 反应温度的影响

岳玉琛等^[66]考察了反应温度对碳纳米管生成的影响,研究发现 810~860 $^{\circ}\text{C}$,随着温度升高,碳纳米管直径由 75 nm 逐渐增大至 104 nm,在 860~900 $^{\circ}\text{C}$,碳纳米管直径又逐渐降低至 78 nm。分析认为碳纳米管直径变化的原因在于:低温时碳源 C_2H_4 分解不充分,生成的碳原子和碳簇分子扩散能力低,且 Fe 原子在低温下不能液化成核,浓度低、催化效果差,造成碳纳米管管径较细;高温时, C_2H_4 分解充分,生成碳纳米管所需碳源充足,催化剂 Fe 原子浓度高、粒径大,碳纳米管直径增大;而温度过高时,催化剂失活导致碳纳米管直径降低。Qiu 等^[53]研究发现,以商业煤气为原料制备单壁碳纳米管时,反应温度低于 750 $^{\circ}\text{C}$ 时,仅有少量的黑色沉积物产生;当温度高于 1 100 $^{\circ}\text{C}$ 时,产物为大量无定形碳和碳纳米管的混合物,最终确定 850~950 $^{\circ}\text{C}$ 为单壁碳纳米管生长的最佳反应温度。

Seo 等^[67-68]在研究非晶碳催化 CH_4 裂解制备碳纳米管的过程中发现,在 350~600 $^{\circ}\text{C}$,碳纳米管生成量会随着温度的升高逐渐增加并最终成为阵列;碳纳米管的最终生成量、阵列形貌的品相与制备温度(依据 350、450 和 550 $^{\circ}\text{C}$ 条件下产物分析结果)成正相关性。主要原因在于温度的升高提高了碳原子的扩散速率和反应速率。Das 等^[69]以煤为原料,在 350 $^{\circ}\text{C}$ 下采用碱催化煤热解的方式制备出大量碳纳米球,而 Zhang 等^[56]在 900 $^{\circ}\text{C}$ 下却制备出大量碳纳米管。这是由于温度不同,煤中甲基、芳香基团等在反应过程中的热解程度不同,进而对碳纳米球或碳纳米管生成的贡献不同。此外,不同温度下催化剂活性的不同,也会使得产物种类发生改变。

1.3.4 其他因素的影响

升温速率对碳纳米管的管径、纯度等性质具有重要影响。林天津等^[70]分别以 C_2H_2 、 H_2 及 LaNi_5 做为碳源、还原气及催化剂来制备碳纳米管。研究发现:在 5~15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$,随着升温速率的加快,所得碳纳米管管径逐渐降低,石墨化程度和纯度逐渐升高。

研究表明在碳纳米管生成过程中 LaNi_5 稀土合金催化剂经还原后变成了 Ni 和 La 的金属混合物,其中 Ni 原子颗粒在反应中充当催化活性中心,而 La 起到分散作用。当升温速率较低时, Ni 金属形成液态金属所需时间较长,降低了 La 金属的分散作用,造成 Ni 金属液滴体积较大,所得碳纳米管管径较粗;当升温速率加快时, Ni 形成液态金属所需时间降低, La 金属分散作用增强,使得 Ni 金属液滴细小,所得碳纳米管管径较小且质量得到改善。

反应气氛对催化剂的催化效果具有重要影响。Hata 等^[71]通过在反应体系中引入微量水蒸气(弱氧化性)来增强催化剂活性、延长催化剂寿命,从而制备出碳含量高达 99.98% 的高纯度阵列单壁碳纳米管。Qiu 等^[54]发现商业煤气中的 CO 和 H_2 会通过阻止催化剂粒子和碳物种氧化过程的方式抑制催化剂的失活,并且煤气的混合组成有利于形成高纯度和高质量的填充碳纳米管和纳米胶囊。

综上所述,电弧放电法是制备单壁碳纳米管的有效方法。但是,该方法存在的主要问题是石墨为原料时碳纳米管制备成本高(高纯石墨 7 000 ~ 20 000 \$/t^[72]),以煤为原料制备单壁碳纳米管时产物纯度较低。鉴于煤/焦反应活性远高于石墨,但煤中复杂的大分子结构以及杂原子又对碳纳米管产物有重要影响,应当对煤/焦制备单壁碳纳米管过程进行深入研究,如煤中各元素、组织结构对碳纳米管产物的影响,进而掌握不同煤阶、不同组成的煤/焦制备单壁碳纳米管的规律;同时对不同配比的煤和石墨制备碳纳米管的过程进行研究,以提高碳纳米管产物纯度的同时降低制备成本。气相沉积法是大规模制备碳纳米管的首选方法,但由于其原料往往是纯度较高的烃类气体,造成碳纳米管制备成本高。以煤热解气、商业煤气为原料制备碳纳米管有较好效果,但相关研究较为欠缺,特别是缺乏混合气中不同组分的作用以及不同组分之间的相互作用及其对碳纳米管产物影响的研究。

为降低碳纳米管制备成本,需要深入开展煤、煤热解气和商业煤气等廉价原料制备碳纳米管的研究。另一方面,催化剂组成、制备方法和过程对碳纳米管产物的性质具有重要影响,应当开发新型、高效催化剂的制备技术以制备出物理、化学特性优异的碳纳米管产物。

2 碳纳米管生长机理

等离子射流法中碳纳米管的生长机理与电弧放电法生长机理一致,因此,碳纳米管生长机理根据其

制备过程可分为电弧放电法生长机理和化学气相沉积法生长机理两大类。化学气相沉积法生长机理又分为气-液-固(VLS)生长、气-固-固(VSS)生长和气相成核(VPN)生长等类型。

2.1 电弧放电法中碳纳米管生长机理

以石墨为原料制备碳纳米管时,需要在高温条件下将石墨晶体结构完全破坏成单个碳原子才能生长为碳纳米管。而煤是由大量的多环芳烃经脂族苯基、烷基、醚键或其他桥接官能团聚合形成的大分子固体^[24],在电弧等离子体放电过程中,煤/焦发生快速热解,煤/焦中较弱的连接部分更易断开,释放出大量的高活性分子和碎片,这些分子和碎片在催化剂的作用下形成碳纳米管^[73]。虽然煤/焦较石墨容易裂解,但由于煤是由多种元素组成的具有复杂结构的物质,其制备碳纳米管的反应过程较石墨复杂^[73]。因此,在石墨基碳纳米管生长机理的基础上,建立了煤基碳纳米管生长机理。

研究表明煤基碳棒顶端在电弧放电(3 000 ~ 4 000 $^{\circ}\text{C}$)过程中发生完全裂解,生成 C 、 C_2 、 H 、 H_2 、 CH 、 CH_2 、 CH_3 、 CH_4 、 C_2H_2 和 C_2H_4 等含单个或 2 个碳原子的组分,双碳原子组分进一步分解为单个碳原子的组分。在电弧放电过程中,金属催化剂与碳物种一起蒸发,随着温度的降低(电弧温度由阳极至阴极逐渐降低),金属催化剂原子凝结成颗粒,其内部溶解的碳原子逐渐达到过度饱和状态并逐渐析出并形成碳纳米管。碳纳米管析出温度即为催化剂和碳物种形成共晶的温度,此时碳纳米管开始使用来自金属颗粒或包围金属颗粒的无定形碳等碳物种进行生长^[26,32]。当催化剂粒子被石墨层覆盖时,其催化活性消失,碳纳米管的生长过程则相应停止^[32]。在电弧放电过程中,煤易释放出炔烃、芳香烃等活性分子碎片,这些活性组分在催化剂的帮助下可能直接参与碳纳米管的生长过程^[73-74]。

2.2 化学气相沉积法中碳纳米管生长机理

2.2.1 气-液-固(VLS)生长机理

气相-液相-固相(vapor-liquid-solid, VLS)生长机理^[75-77]包括 3 个连续步骤:首先气态碳源在催化剂颗粒的表面吸附并裂解生成 C_1 和 C_2 等含碳物种;其次,含碳物种溶解在催化剂中并在催化剂内部扩散;最后,当碳物种在催化剂中达到过饱和后,固体碳在纳米催化剂颗粒的另一侧析出形成碳纳米管。“气”、“液”和“固”分别表示气态碳源或气化后的碳源、催化剂粒子在反应过程中的液化状态和碳纳米管产物的固体状态。该机理中,碳物种在催化剂颗粒内部的扩散是控速步骤。

在碳纳米管生长过程中,根据催化剂颗粒所处位置又可将气液固生长分为顶部生长机理^[78-79]、底部生长机理^[50,80-81]。二者主要区别在于:在顶部生长过程中,催化剂颗粒始终处于碳纳米管的顶部,随着碳纳米管的生长而迁移;底部生长过程中,催化剂颗粒始终与碳纳米管末端相连,另一端为不含金属颗粒的封闭端。

2.2.2 气-固-固(VSS)生长机理

由于气-液-固(VLS)机理不适用于固相催化剂颗粒催化碳纳米管生长的情况,基于试验研究,一些科研人员提出了气-固-固(vapor-solid-solid, VSS)生长机理^[82],即催化剂粒子在反应过程中保持固态或呈液态但没有溶解碳物种的能力^[83-84]。该机理具体过程为:气态碳源在固态催化剂粒子表面发生分解,然后在其表面直接形成碳纳米管。与VLS机理不同,该机理没有碳物种溶于催化剂粒子并在催化剂粒子内部的扩散过程。

VSS机理适用于“碳帽”生长模型^[82-84],原因在于纳米尺寸催化剂粒子的高曲率有利于形成具有石墨结构的半球形碳帽,随着碳物种在碳帽边缘的持续析出,碳帽逐渐远离催化剂颗粒并形成单壁碳纳米管。当催化剂粒子表面形成堆叠在一起的多层碳帽时,随着碳物种不断地在碳帽边缘析出,此时产物则变成了多壁碳纳米管。

2.2.3 气相成核(VPN)生长机理

气相成核(vapor phase nucleation, VPN)生长机理适用于悬浮床(两段炉)制备碳纳米管过程^[85],该模型是建立在VLS机理基础之上。具体包括以下5个步骤:金属催化剂的前驱体在第1段炉内分解形成金属原子,然后聚集形成纳米金属粒子;气态的助催化剂分解产生的助催化原子溶于纳米金属粒子(催化剂粒子的成核);气态碳源裂解产生的碳原子溶于含有助催化原子的纳米金属粒子并达到过饱和状态;过饱和的碳原子在纳米金属粒子表面析出并形成单壁碳纳米管;单壁碳纳米管表面发生碳沉积并转化为多壁碳纳米管。

与其他模型认为的碳纳米管内外层石墨烯同时生长的观点不同,该模型认为多壁碳纳米管的生成过程是间接的,不能由碳原子直接生成,需要经历碳原子→单壁碳纳米管→多壁碳纳米管的过程,即多壁碳纳米管的生成是碳原子在单壁碳纳米管表面持续沉积的结果。

2.2.4 阶梯式生长机理

现有的“底部生长”、“顶部生长”等模型适用于球形、圆柱形等形状比较规则的催化剂颗粒,认为碳

纳米管内、外层石墨烯层以相同速率生长,难以解释具有不规则外形的催化剂颗粒催化碳纳米管生长的过程,特别是催化剂颗粒外表面石墨烯层呈“阶梯式”终止的情况。课题组进行了原煤催化热解产物中碳纳米管TEM和HR-TEM分析(图1),发现由K催化煤热解所制备碳纳米管,其终端碳纳米管管壁石墨烯层由内至外呈“阶梯型”(图1(b))。据此,课题组提出了一种适用于非球形催化剂颗粒的碳纳米管“阶梯式”生长模型^[56]。

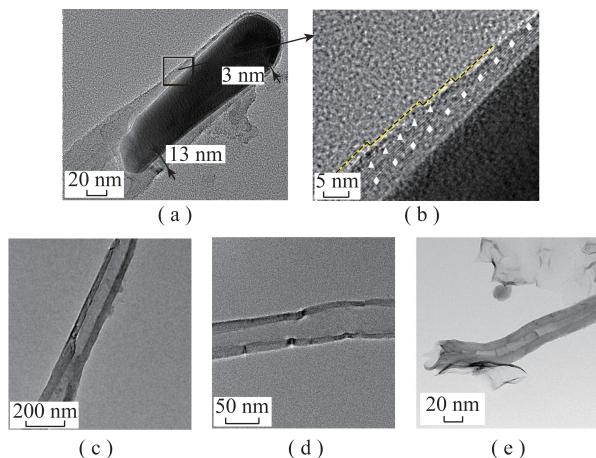


图1 原煤催化热解产物中碳纳米管TEM和HR-TEM分析^[56]

Fig.1 TEM and HR-TEM images of CNTs in the catalytic pyrolysis product of raw coal^[56]

在碳纳米管生长过程中,催化剂颗粒表面的碳纳米管其石墨烯层由内层至外层依次生长,沿着碳纳米管生长的方向石墨烯层数逐渐减少,呈“阶梯式”(图1(b)虚线所示,图1(a)中催化剂颗粒下方碳纳米管厚度由约13 nm降低至约3 nm)。当催化剂颗粒呈球形或均匀圆柱体等良好形态时,碳纳米管生长速率呈稳定状态,内层和外层石墨烯层生长速率一致,生成形态良好、无缺陷的碳纳米管;当催化剂颗粒呈“纺锤形”(图1(a),催化剂颗粒一端较细,一端较粗)等非球形时,碳纳米管内层石墨烯层由于靠近催化剂颗粒,受催化剂颗粒较强表面张力的影响,内层石墨烯层生长速率较快。碳纳米管内层石墨烯层在快速生长的同时又受到外层石墨烯层的作用力的吸引,而外层石墨烯层生长速率较内层慢,因此导致碳纳米管内层石墨烯层发生弯曲堆叠。当碳纳米管管壁较厚时,其内层石墨烯层形变较大,外层形状基本不变,此时会生成内层管壁堆叠的碳纳米管(图1(c))或“竹节形”碳纳米管(图1(e));当碳纳米管管壁较薄时,管壁内、外层则均出现形变,此时会生成管壁凹陷的碳纳米管(图1(d))。碳纳米管内、外层石墨烯生长速率的差异是导致不同形态有缺陷碳纳米管产生的根本原因。

“阶梯式”生长模型弥补了现有适用于规则外形的催化剂颗粒的“底部生长”、“顶部生长”等模型对于不同终端碳纳米管的产生原因解释的不足。“阶梯式生长”模型独具一格,较好地完善现有的碳纳米管生长模型体系。

3 结语与建议

自 Iijima 等报道碳纳米管的研究以来,研究人员对煤基碳纳米管的制备过程进行了诸多研究,发现在电弧放电法中,随着煤阶的升高或挥发分的降低,碳纳米管产率逐渐升高,部分煤种碳纳米管产率与高纯石墨相当;通过调节放电气氛可获得“分叉型”、“金属填充型”、“无填充型”和石墨烯等不同种类的产物;催化剂种类及其组成对碳纳米管产物种类及其产率具有重要影响。在等离子体射流法中,原料不同,碳纳米管产物种类不同;不同催化剂催化碳纳米管生成的能力不同、对应碳纳米管产物种类及产率也不相同;调节等离子体气氛或改变原料进气位置可改变碳纳米管产物种类。在气相沉积法中,不同原料气对应碳纳米管产物种类、形貌、结晶程度不同;催化剂种类及组成对碳纳米管产物种类和产率具有重要影响,以 Fe 催化剂效果最佳,另外,催化剂载体可通过与催化剂之间的相互作用改变产物种类及产率;合适的温度有助于碳纳米管的生成,温度过高或过低均不利于反应的进行;选择合适升温速率以及反应气氛有助于获得高质量的碳纳米管产品。电弧放电法和等离子体射流法中,煤基碳纳米管生长机理符合:煤解离→碳物种融合→碳纳米管析出等步骤。气相沉积法中,根据反应过程的不同可将碳纳米管生长机理分为气-液-固(VLS)、气-固-固(VSS)、气相成核(VPN)和阶梯式生长等类型。

尽管研究人员对煤基碳纳米管的制备过程做了诸多研究,但仍然有许多工作亟需开展。

1)深入开展以煤、煤热解气和商业煤气等廉价原料制备碳纳米管的研究,建立和完善原料与碳纳米管产物之间的关系体系,以降低碳纳米管制备成本。碳纳米管因其独特的一维结构,在众多领域获得了广泛应用。但碳纳米管制备的高成本问题仍严重阻碍其实际应用。因此,开发宏量、低成本的碳纳米管制备技术已成为碳纳米材料领域最具挑战性的方向之一。与此同时,随着研究的深入,对煤的高价值应用有了进一步认识,最新研究发现原煤可通过K催化热解的方式直接制备出形貌良好的碳纳米管产物。因此,开展以煤、煤热解气和商业煤气等廉价

原料制备碳纳米管的研究,建立和完善原料与碳纳米管产物之间的关系体系,可在拓展煤炭资源清洁、高效利用途径的同时降低碳纳米管的制备成本,这对促进碳纳米管的具体应用及实际价值的发挥具有重要意义。

2)掌握催化剂组成及其制备过程对碳纳米管产物的影响规律,开发新型、高效催化剂的制备技术。催化剂在碳纳米管制备过程中起到关键作用,其一方面可以改变碳纳米管产物种类,另一方面又对碳纳米管产物的形貌、纯度、产量、导电性等理化性质具有决定性影响。因此,应针对(制备煤基碳纳米管)催化剂组成、制备过程展开深入、系统的研究,建立催化剂与目标碳纳米管产物理化性质之间的关系体系,并最终形成煤基碳纳米管高效催化剂的制备技术,这对丰富和发展碳纳米管理论体系具有重要意义。

3)建立新的碳纳米管生长模型,以解释不同条件下碳纳米管生长过程,并进一步丰富和完善碳纳米管生长模型体系。现有碳纳米管生长模型局限性较高,难以解释所有碳纳米管的生长过程,特别是煤基碳纳米管的生长过程。因此,基于不同制备条件下碳纳米管的具体生成和生长过程,建立新的碳纳米管生长模型,可丰富和完善碳纳米管生长模型体系,并实现碳纳米管的可控制生长,即人为控制合成不同管径、不同螺旋度、不同壁厚、不同长度的碳纳米管以适应不同的产业需求。这对促进煤炭资源的清洁、高效和高价值利用具有重要推动作用。

参考文献(References):

- [1] 刘思琪,牛艳青,温丽萍,等. 煤焦燃烧过程中细模式颗粒物的生成机理及研究进展[J]. 洁净煤技术,2019,25(3):9-18.
LIU Siqi, NIU Yanqing, WEN Liping, et al. Formation mechanism and research progress of fine mode particle matter during coal char combustion[J]. Clean Coal Technology, 2019, 25(3): 9-18.
- [2] 胡发亭,颜丙峰,王光耀,等. 我国煤制燃料油技术进展及工业化现状[J]. 洁净煤技术,2019,25(1):57-63.
HU Fating, YAN Bingfeng, WANG Guangyao, et al. Technical progress and industrialization status of coal to fuel oil in China[J]. Clean Coal Technology, 2019, 25(1): 57-63.
- [3] 张天开,张永发,丁晓阔,等. 煤直接加氢制甲烷研究进展[J]. 化工进展,2015,34(2):349-359,69.
ZHANG Tiankai, ZHANG Yongfa, DING Xiaokuo, et al. Research progress of coal hydrogasification to produce methane[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2015, 34(2): 349-359, 69.
- [4] RADUSHKEVICH L, LUKYANOVICH V. O strukture ugleroda, obrazujucesja pri termiceskom razlozenii okisi ugleroda na

- zeleznom kontakte[J]. Zurn Fisic Chim, 1952, 26(1): 88-95.
- [5] MONTHIOUX M, KUZNETSOV V. Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes? [J]. Carbon, 2006, 44(9): 1621-1623.
- [6] OBERLIN A, ENDO M, KOYAMA T. Filamentous growth of carbon through benzene decomposition[J]. Journal of Crystal Growth, 1976, 32(3): 335-349.
- [7] IJIMA S. Helical microtubules of graphitic carbon[J]. Nature, 1991, 354: 56-58.
- [8] PANG L, WILSON M. Nanotubes from coal[J]. Energy & Fuels, 1993, 7(3): 436-437.
- [9] 王冬冬, 谢浩, 朴桂林, 等. 模拟沼气催化裂解制备碳纳米管的实验研究[J]. 洁净煤技术, 2013, 19(2): 59-62.
WANG Dongdong, XIE Hao, PIAO Guilin, et al. Experimental study on catalytic decomposition of simulated biogas for carbon nanotubes [J]. Clean Coal Technology, 2013, 19(2): 59-62.
- [10] VOLDER M, TAWFICK S, BAUGHMAN R, et al. Carbon nanotubes; Present and future commercial applications. [J]. Science, 2013, 339: 535-539.
- [11] PENG B, LOCASCIO M, ZAPOL P, et al. Measurements of near-ultimate strength for multiwalled carbon nanotubes and irradiation-induced crosslinking improvements[J]. Nature Nanotechnology, 2008, 3(10): 626-631.
- [12] POP E, MANN D, WANG Q, et al. Thermal conductance of an individual single-wall carbon nanotube above room temperature [J]. Nano Letters, 2006, 6(1): 96-100.
- [13] 罗勇, 应鹏展, 苏慧仙, 等. 碳纳米管的制备方法概况[J]. 煤矿机械, 2004, 25(8): 7-8.
LUO Yong, YING Pengzhan, SU Huixian, et al. The general situation of carbon nanotubes' preparation[J]. Coal Mine Machinery, 2004, 25(8): 7-8.
- [14] 刘腾飞, 杨代凤, 毛健, 等. 碳纳米管材料在食品安全分析中的应用[J]. 化工进展, 2018, 37(10): 3699-3725.
LIU Tengfei, YANG Daifeng, MAO Jian, et al. Review on the application of carbon nanotubes in food safety analysis [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2018, 37(10): 3699-3725.
- [15] 贺新福, 张小琴, 王迪, 等. 碳纳米管/聚合物基导热复合材料研究进展[J]. 化工进展, 2018, 37(8): 3038-3044.
HE Xinfu, ZHANG Xiaoqin, WANG Di, et al. Research progress in heat conductive CNTs/polymer composites [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2018, 37(8): 3038-3044.
- [16] 彭文理, 张文学, 黄安平, 等. 聚丙烯/碳纳米管复合材料的研究进展[J]. 化工进展, 2018, 37(12): 4735-4743.
PENG Wenli, ZHANG Wenxue, HUANG Anping, et al. Research progress of polypropylene/carbon nanotubes composites [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2018, 37(12): 4735-4743.
- [17] 陈珑, 孙晓刚, 邱治文, 等. 碳纳米管增强三元材料的电化学性能[J]. 化工进展, 2017, 36(12): 4533-4539.
CHEN Long, SUN Xiaogang, QIU Zhiwen, et al. Enhancement of electrochemical performance of ternary material by using carbon nanotube as conductive additive[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2017, 36(12): 4533-4539.
- [18] 孟胜皓, 闫军, 汪明球, 等. 碳纳米管表面改性及其应用于复合材料的研究现状[J]. 化工进展, 2014, 33(8): 2084-2088.
MENG Shenghao, YAN Jun, WANG Mingqiu, et al. Surface modifications of carbon nanotubes and their application to composite materials [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2014, 33(8): 2084-2088.
- [19] PANG L S, VASSALLO A, WILSON M. Fullerenes from coal[J]. Nature, 1991, 352: 480.
- [20] QIU J, ZHANG F, ZHOU Y, et al. Carbon nanomaterials from eleven caking coals[J]. Fuel, 2002, 81(11): 1509-1514.
- [21] YU J, LUCAS J, STREZOV V, et al. Coal and carbon nanotube production[J]. Fuel, 2003, 82(15/17): 2025-2032.
- [22] MATHUR R, LAL C, SHARMA D. Catalyst-free carbon nanotubes from coal-based material [J]. Energy Sources, 2007, 29(1): 21-27.
- [23] QIU J, LI Y, WANG Y, et al. Production of carbon nanotubes from coal [J]. Fuel Processing Technology, 2004, 85(15): 1663-1670.
- [24] WANG Z, ZHAO Z, QIU J. Synthesis of branched carbon nanotubes from coal[J]. Carbon, 2006, 44(7): 1321-1324.
- [25] WANG Z, ZHAO Z, QIU J. In situ synthesis of super-long Cu nanowires inside carbon nanotubes with coal as carbon source [J]. Carbon, 2006, 44(9): 1845-1847.
- [26] AWASTHI S, AWASTHI K, GHOSH A, et al. Formation of single and multi-walled carbon nanotubes and graphene from Indian bituminous coal[J]. Fuel, 2015, 147: 35-42.
- [27] 吴霞, 王鲁香, 刘浪, 等. 新疆煤基碳纳米管的调控制备[J]. 无机化学学报, 2013, 29(9): 1842-1848.
WU Xia, WANG Luxiang, LIU Lang, et al. Controllable preparation of carbon nanotubes from Xinjiang coal[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2013, 29(9): 1842-1848.
- [28] QIU J, LI Y, WANG Y, et al. High-purity single-wall carbon nanotubes synthesized from coal by arc discharge [J]. Carbon, 2003, 41(11): 2170-2173.
- [29] LI Y, QIU J, ZHAO Z, et al. Bamboo-shaped carbon tubes from coal [J]. Chemical Physics Letters, 2002, 366(5): 544-550.
- [30] 李永峰. 煤基纳米和微米炭材料的电弧法制备研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2004: 71-72.
LI Yongfeng. Synthesis of nanocarbons and microcarbons from coal by arc discharge method [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2004: 71-72.
- [31] ITKIS M, PEREA D, NIYOGI S, et al. Optimization of the Ni-Y catalyst composition in bulk electric arc synthesis of single-walled carbon nanotubes by use of near-infrared spectroscopy [J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2004, 108(34): 12770-12775.
- [32] KUMAR R, SINGH R, GHOSH A, et al. Synthesis of coal-derived single-walled carbon nanotube from coal by varying the ratio of Zr/Ni as bimetallic catalyst[J]. Journal of Nanoparticle Research, 2013, 15(1): 1406.
- [33] WILLIAMS K, TACHIBANA M, ALLEN J, et al. Single-wall car-

- bon nanotubes from coal[J]. Chemical Physics Letters,1999,310(1):31-37.
- [34] WILSON M,PATNEY H,KALMAN J. New developments in the formation of nanotubes from coal[J]. Fuel,2002,81(1):5-14.
- [35] TIAN Y,ZHANG Y,WANG B,et al. Coal-derived carbon nanotubes by thermal plasma jet [J]. Carbon, 2004, 42 (12): 2597-2601.
- [36] HAHN J,JUNG H Y,KANG D W,et al. Selective synthesis of high-purity carbon nanotubes by thermal plasma jet[J]. Carbon, 2004,42(14):3024-3027.
- [37] TIAN Y,ZHANG Y,YV Q,et al. Effect of catalysis on coal to nanotube in thermal plasma [J]. Catalysis Today, 2004, 89 (1/2):233-236.
- [38] HAHN J,HEO S,SUH J. Catalyst free synthesis of high-purity carbon nanotubes by thermal plasma jet[J]. Carbon,2005,43(12):2638-2641.
- [39] HAHN J,HAN J,YOO J,et al. New continuous gas-phase synthesis of high purity carbon nanotubes by a thermal plasma jet [J]. Carbon,2004,42(4):877-883.
- [40] WANG B,TIAN Y,ZHANG Y,et al. Formation of carbon deposits from coal in an arc plasma [J]. Energy Sources, 2007, 29 (13):1195-1202.
- [41] 周颖,肖南,孙玉峰,等. 等离子体射流法制备高纯竹节状碳纳米管[J]. 新型炭材料,2006,21(4):365-368.
- ZHOU Ying,XIAO Nan,SUN Yufeng,et al. Mass production of high-purity bamboo-shaped carbon nanotubes from ethanol using a plasma jet[J]. New Carbon Materials,2006,21(4):365-368.
- [42] BYSTRZEJEWSKI M,HUCZKO A,LANGE H,et al. A continuous synthesis of carbon nanotubes by dc thermal plasma jet [J]. Applied Physics A,2008,91(2):223-228.
- [43] ZHU G,MENG Y,SHU X,et al. Characterization of carbon deposits formed during plasma pyrolysis of xinjiang candle coal[J]. Plasma Science and Technology,2009,11(4):487-492.
- [44] MOOTHI K,IYUKE S,MEYYAPPAN M,et al. Coal as a carbon source for carbon nanotube synthesis[J]. Carbon,2012,50(8):2679-2690.
- [45] 计道珺,李轩科,汪厚植,等. 气体种类对 CVD 法制备碳纳米管的影响研究[J]. 化工新型材料,2006,34(1):27-28,32.
- JI Daojun,LI Xuanke,WANG Houzhi,et al. Effect of various gas sources on carbon nanotubes prepared by CVD method[J]. New Chemical Materials,2006,34(1):27-28,32.
- [46] 李颖,李轩科,刘朗. 不同原料气催化热解法制备碳纳米管的研究[J]. 新型炭材料,2004,19(4):298-302.
- LI Ying,LI Xuanke,LIU Lang. The production of CNTs by catalytic decomposition of different source gases[J]. New Carbon Materials,2004,19(4):298-302.
- [47] TENNETT H. Carbon fibrils,their catalytic prodn using metal contg particles and gaseous carbon contg cpd at relatively low temp,and their use in composites eg polymer matrices and with other materials;US4663230-A[P]. 1984-06-12.
- [48] YACAMAN M,MIKI-YOSHIDA M,VAZQUEZ L,et al. Catalytic growth of carbon microtubules with fullerene structure[J]. Applied Physics Letters,1993,62(6):657-659.
- [49] ZHU H,XU C,WU D,et al. Direct synthesis of long single-walled carbon nanotube strands [J]. Science, 2002, 296: 884-886.
- [50] LIU K,JIANG K,FENG C,et al. A growth mark method for studying growth mechanism of carbon nanotube arrays [J]. Carbon, 2005,43(14):2850-2856.
- [51] 袁艳红,柯磊,杨党强. 两种不同制备方法的多壁碳纳米管光学性质的对比[J]. 光子学报,2013,42(6):645-648.
- YUAN Yanhong,KE Lei,YANG Dangqiang. Optical properties comparison of two multiwalled carbon nanotubes with different growth techniques[J]. Acta Photonica Sinica,2013,42(6): 645-648.
- [52] ZHANG W,XIE H,ZHANG R,et al. Synthesis of three-dimensional carbon nanotube/graphene hybrid materials by a two-step chemical vapor deposition process [J]. Carbon, 2015, 86: 358-362.
- [53] QIU J,AN Y,ZHAO Z,et al. Catalytic synthesis of single-walled carbon nanotubes from coal gas by chemical vapor deposition method [J]. Fuel Processing Technology, 2004, 85 (8): 913-920.
- [54] QIU J,LI Q,WANG Z,et al. CVD synthesis of coal-gas-derived carbon nanotubes and nanocapsules containing magnetic iron carbide and oxide[J]. Carbon,2006,44(12):2565-2568.
- [55] MOOTHI K,SIMATE G,FALCON R,et al. Carbon nanotube synthesis using coal pyrolysis[J]. Langmuir the Acs Journal of Surfaces & Colloids,2015,31(34):9464-9472.
- [56] ZHANG T,WANG Q,LI G,et al. Formation of carbon nanotubes from potassium catalyzed pyrolysis of bituminous coal [J]. Fuel, 2019,239:230-238.
- [57] MUKUL K,YOSHINORI A. Chemical vapor deposition of carbon nanotubes:A review on growth mechanism and mass production [J]. Cheminform,2010,41(22):3739-3758.
- [58] MOISALA A,NASIBULIN A,KAUPPINEN E. The role of metal nanoparticles in the catalytic production of single-walled carbon nanotubes:A review[J]. Cheminform,2004,35(3):3011-3035.
- [59] SU D,CHEN X,LIU X,et al. Mount-etna-lava-supported nanocarbons for oxidative dehydrogenation reactions [J]. Advanced Materials,2010,20(19):3597-3600.
- [60] BALOGH Z,HALASI G,KORBELY B,et al. CVD-synthesis of multiwall carbon nanotubes over potassium-doped supported catalysts [J]. Applied Catalysis A: General,2008,344(1): 191-197.
- [61] 郭定和,郑朝丹,范湘军. 催化剂对螺旋形碳晶须生长的影响[J]. 功能材料与器件学报,2004,10(1):49-53.
- GUO Dinghe,ZHENG Chaodan,FAN Xiangjun. Influence of catalyst on the growth of coiled carbon whiskers[J]. Journal of Functional Materials and Devices,2004,10(1):49-53.
- [62] QIAN W,LIU T,WEI F,et al. Carbon nanotubes with large cores produced by adding sodium carbonate to the catalyst [J]. Carbon, 2003,41(13):2683-2686.
- [63] NASIBULIN A,PIKHITSA P,HUA J,et al. Correlation between catalyst particle and single-walled carbon nanotube diameters[J]. Carbon,2005,43(11):2251-2257.

- [64] EDGAR K, SPENCER J. The synthesis of carbon nanotubes from Müller clusters [J]. *Current Applied Physics*, 2006, 6(3): 419-421.
- [65] 郭永红, 贾斌, 孙保民, 等. Fe/Mo/Al₂O₃ 催化剂热解火焰法合成单壁、双壁和三壁碳纳米管: 合成温度、取样时间与 CO 流量的影响[J]. *人工晶体学报*, 2011, 40(4): 947-952.
- GUO Yonghong, JIA Bin, SUN Baomin, et al. Pyrolysis flame synthesis of single, double and triple-walled carbon nanotubes on Fe/Mo/Al₂O₃ catalysts: Effects of synthesis temperature, sampling time and flow rate of CO[J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2011, 40(4): 947-952.
- [66] 岳玉琛, 任伟, 李德军, 等. 反应温度对碳纳米管的影响[J]. *真空*, 2011, 48(6): 15-17.
- YUE Yuchen, REN Wwi, LI Dejun, et al. Effect of reaction temperature on carbon nanotubes[J]. *Vacuum*, 2011, 48(6): 15-17.
- [67] SEO J, CHOI W, KIM H, et al. Growth of metal-free carbon nanotubes on glass substrate with an amorphous carbon catalyst layer[J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2011, 11(12): 11032-11036.
- [68] SEO J, KO K, KIM J, et al. Growth of metal-free carbon nanotubes with amorphous carbon catalyst layer on glass substrates by microwave plasma enhanced chemical vapor deposition [C]// *Proceedings of the International Nanoelectronics Conference*. Hong Kong: Institute of Electrical and Electronics Engineers, 2010: 79-80.
- [69] DAS T, SAIKIA B, BARUAH B. Formation of carbon nano-balls and carbon nano-tubes from northeast Indian Tertiary coal: Value added products from low grade coal[J]. *Gondwana Research*, 2016, 31: 295-304.
- [70] 林天津, 朱燕娟, 谢红波, 等. CVD 法制备多壁碳纳米管中升温速率的影响[J]. *科技信息*, 2009(22): 69-69.
- LIN Tianjin, ZHU Yanjuan, XIE Hongbo, et al. Effect of heating rate on the preparation of multi-walled carbon nanotubes by CVD[J]. *Science & Technology Information*, 2009(22): 69-69.
- [71] HATA K, FUTABA D, MIZUNO K, et al. Water-assisted highly efficient synthesis of impurity-free single-walled carbon nanotubes[J]. *Science*, 2004, 306: 1362-1364.
- [72] 张福良, 张世洋, 吴珊. 中国石墨产业发展现状及未来展望[J]. *炭素技术*, 2015, 34(5): 1-5, 10.
- ZHANG Fuliang, ZHANG Shiyang, WU Shan. Development situation and future prospects of graphite industry in China[J]. *Carbon Techniques*, 2015, 34(5): 1-5, 10.
- [73] QIU J, WANG Z, ZHAO Z, et al. Synthesis of double-walled carbon nanotubes from coal in hydrogen-free atmosphere[J]. *Fuel*, 2007, 86(1/2): 282-286.
- [74] TIAN Y, HU Z, YANG Y, et al. In situ TA-MS study of the six-membered-ring-based growth of carbon nanotubes with benzene precursor[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2004, 126(4): 1180-1183.
- [75] BAKER R, HARRIS M. The formation of filamentous carbon[J]. *Carbon*, 1978, 21(5): 463-468.
- [76] BAKER R, HARRIS P, THOMAS R, et al. Formation of filamentous carbon from iron, cobalt and chromium catalyzed decomposition of acetylene[J]. *Journal of Catalysis*, 1973, 30(1): 86-95.
- [77] BAKER R, BARBER M, HARRIS P, et al. Nucleation and growth of carbon deposits from the nickel catalyzed decomposition of acetylene[J]. *Journal of Catalysis*, 1972, 26(1): 51-62.
- [78] KONG J, CASSELL A, DAI H. Chemical vapor deposition of methane for single-walled carbon nanotubes[J]. *Chemical Physics Letters*, 1998, 292(4/5/6): 567-574.
- [79] 刁金香, 王惠. 乙醇裂解制备碳纳米管及其生长机理研究[J]. *硅酸盐通报*, 2018, 37(1): 92-95.
- DIAO Jinxiang, WANG Hui. Synthesis of carbon nanotubes by decomposition of ethanol and its growth mechanism[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2018, 37(1): 92-95.
- [80] WANG X, HU W, LIU Y, et al. Bamboo-like carbon nanotubes produced by pyrolysis of iron(II) phthalocyanine[J]. *Carbon*, 2001, 39(10): 1533-1536.
- [81] LIU L, FAN S. Isotope labeling of carbon nanotubes and formation of ¹²C-¹³C nanotube junctions[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2001, 123(46): 11502-11503.
- [82] LIU B, TANG D, SUN C, et al. Importance of oxygen in the metal-free catalytic growth of single-walled carbon nanotubes from SiO_x by a vapor-solid-solid mechanism[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 133(2): 197-199.
- [83] HUANG S, CAI Q, CHEN J, et al. Metal-catalyst-free growth of single-walled carbon nanotubes on substrates[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(6): 2094-2095.
- [84] LIU B, REN W, GAO L, et al. Metal-catalyst-free growth of single-walled carbon nanotubes[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(6): 2082-2083.
- [85] 朱春野, 谢自立, 郭坤敏. 浮动催化体系中碳纳米管的生长机理[J]. *功能材料*, 2005, 36(11): 1789-1793.
- ZHU Chunye, XIE Zili, GUO Kunmin. Growth mechanism of carbon nanotubes in floating catalyst system[J]. *Journal of Functional Materials*, 2005, 36(11): 1789-1793.