

· 研究论文 ·

Cu/La₂O₃ 催化裂解乙炔制备碳纳米纤维*

熊亮^{1,2}, 李国强^{1,2}, 瞿美臻¹

(1. 中国科学院成都有机化学研究所, 四川成都 610041; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要: 用沉淀法制备了 Cu/La₂O₃ 催化剂, 将其用于催化裂解乙炔制备了碳纳米纤维 (CNFs)。考察了反应温度和反应时间对 CNFs 产率的影响。用 SEM 和微机差热天平分别对 CNFs 的形貌和抗氧化性能进行了研究。实验结果表明: 于 650 °C 反应 3 h, CNFs 产率为 1.4 g · (g Cat)⁻¹; CNFs 形态规则, 表面光滑, 直径 300 nm ~ 700 nm, 长度达几十微米; CNFs 燃烧温度 515 ~ 544 °C。

关键词: Cu/La₂O₃ 催化剂; 碳纳米纤维; 催化裂解法; 乙炔

中图分类号: O643.36; 613.71

文献标识码: A

文章编号: 1005-1511(2009)05-0553-04

Preparation of Carbon Nanofibers by Catalytic Pyrolysis Ethine using Cu/La₂O₃ as the Catalyst

XIONG Liang^{1,2}, LI Guo-qiang^{1,2}, QU Mei-zhen¹

(1. Chengdu Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Science, Chengdu 610041, China;

2. Graduate University of Chinese Academy of Science, Beijing 100039, China)

Abstract: Cu/La₂O₃ catalyst was prepared by precipitation method. Carbon nanofibers (CNFs) were synthesized by catalytic pyrolysis acetylene using Cu/La₂O₃ as the catalyst. The effect of reaction temperature and time on yield of CNFs were investigated. The structure of CNFs were characterized by SEM and thermogravimetric analysis. The results showed that the yield of CNFs synthesized at 650 °C for 3 h was 1.4 g · (g Cat)⁻¹. The CNFs have smooth surface and regular morphology. The diameter of CNFs is distributed in the range of 300 nm to 700 nm, and the length can reach several decade microns. The combustion temperature of CNFs is between 515 °C and 544 °C.

Keywords: Cu/La₂O₃ catalyst; carbon nanofibers; catalytic pyrolysis; acetylene

碳纳米纤维 (CNFs) 由于其独特的结构和性能引起了材料、物理、化学界的广泛关注。目前最理想的合成 CNFs 的方法是催化裂解法, Fe, Co 和 Ni 是最有效的催化剂^[1], 而 Mo^[2], Zn^[3], Cu^[4], Pd, Cr, Pt^[5] 等均为助催化剂, 不具有催化活性。Christian 等^[6] 研究了 13 种不同元素发现,

能够成功制备出 CNFs 的催化剂 (Fe, Co, Ni) 对 C 的溶解度在 0.5 wt% ~ 1.5 wt%, 而没有活性的金属 (Cr, Mn, Zn, Cd, Ti, Zr, La, Cu, V 及 Gd) 不是与 C 很难互溶, 就是形成多种碳化物使 C 难以析出。Cu-C 合金相图表明, C 在 Cu 中的溶解度在 1100 °C 时仅有 0.1 wt%, Cu 基本上没有催

* 收稿日期: 2009-04-29

基金项目: 国家科委技术部重大科学研究计划资助项目 (2006CB932703); 中国科学院知识创新工程重要方向资助项目 (KJX2-YW-M01)

作者简介: 熊亮 (1984 -), 男, 汉族, 湖北石首人, 硕士研究生, 主要从事碳纳米材料的制备研究。E-mail: shining926@163.com

通讯联系人: 瞿美臻, 研究员, Tel: 028-85228839, E-mail: mzhqu@cioc.ac.cn

化活性。但是最近有研究表明,和常见的磁性金属催化剂 Fe, Co和 Ni一样,非磁性金属催化剂 Cu在合适的条件下也具有催化活性,能够生成碳纳米管。Lin等^[7]采用浸渍法制备 $\text{CuSO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂,并催化裂解甲烷得到了 40 nm左右的多壁碳纳米管,产率 30%。同时他们还发现,将 CuSO_4 改变为 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 时,Cu的催化活性消失。

本文以 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 为前驱体,用沉淀法制备了 $\text{Cu}/\text{La}_2\text{O}_3$ 催化剂。将其用于催化裂解乙炔制备了 CNFs,考察了反应温度和反应时间对 CNFs 产率的影响。用 SEM和微机差热天平对 CNFs的形貌和抗氧化性能进行了研究。实验结果表明, $\text{Cu}/\text{La}_2\text{O}_3$ 中的 Cu不仅具有比文献^[7]报道的 Cu 催化剂更高的活性,而且由其催化制备的 CNFs 形态规则,直径 300 nm ~ 700 nm。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

NSPECT型扫描电子显微镜 (SEM); PH L-IPS型 X射线衍射仪 (XRD, Cu K_1 , 管电压 40 kV,管电流 30 mA,扫描范围 $10^\circ \sim 70^\circ$)。

硝酸铜和硝酸镧,成都科龙化工试剂厂;碳酸钠,广东光华化学厂;其余所用试剂均为分析纯。

1.2 催化剂 $\text{Cu}/\text{La}_2\text{O}_3$ 的制备

将 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于去离子水 (50 mL) 中,使其总金属浓度 $[c(\text{Cu} + \text{La})]$ 为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,搅拌下于室温缓慢滴加 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 碳酸钠溶液进行沉淀至溶液 pH 10。静置,过滤,滤饼用去离子水反复洗涤,于 120 干燥;在马弗炉中于 800 焙烧 5 h 制得 $\text{Cu}/\text{La}_2\text{O}_3$ 催化剂 [$n(\text{Cu}) : n(\text{La}) = 1 : 1$],研磨成粉备用。

1.3 CNFs的合成

将 $\text{Cu}/\text{La}_2\text{O}_3$ 200 mg 加入管式电阻炉的石英舟中,装入水平的内径为 32 mm 的石英管反应器中央,在 N_2 中升温至 650 后,切换为 H_2 恒温还原 1 h。停止通氢气,切换为 $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的乙炔 (C_2H_2) 和 $120 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ N_2 的混合气体反应 1 h ~ 3 h。停止通 C_2H_2 ,在 N_2 保护下降至室温制得 CNFs 粗品。将其溶于 30% 硝酸溶液中于 120 加热回流 5 h,过滤,滤饼用蒸馏水反复冲洗数次,于 150 干燥制得 CNFs。

2 结果与讨论

2.1 反应温度对 CNFs 产率的影响

反应时间 1 h,其余反应条件同 1.3,考察反应温度对 CNFs 产率的影响,结果见图 1。由图 1 可见,在 650 反应,CNFs 的产率最高达 $1.04 \text{ g} \cdot (\text{g Cat})^{-1}$ 。催化剂只在很窄的温度范围 (625 ~ 675) 内表现出比较好的活性;反应温度在 600 和 700 时催化剂的活性很差。与 Cheol 等^[8]报道的 Fe 系催化剂在 750 ~ 950 间都表现出了很好的活性不同,反应温度对 $\text{Cu}/\text{La}_2\text{O}_3$ 的影响非常大。

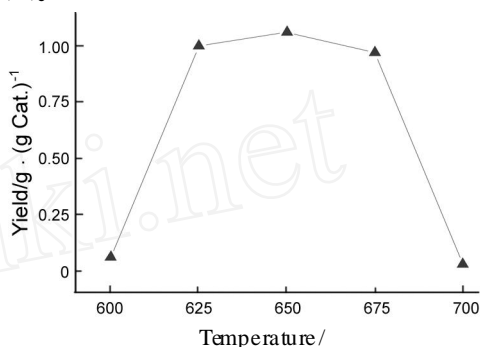


图 1 反应温度对 CNFs 产率的影响

Figure 1 Effect of reaction temperature on yield of CNFs
* 反应时间 1 h,其余反应条件同 1.3

2.2 反应时间对 CNFs 产率的影响

反应温度 650,其余反应条件同 1.3,考察反应时间对 CNFs 产率的影响,结果见图 2。由图 2 可见,反应前 30 min,催化剂上的积碳量快速增长,催化剂具有很高的催化活性。随着反应时间的延长催化剂活性减弱,反应 60 min 时 CNFs 产率达到 $1.04 \text{ g} \cdot (\text{g Cat})^{-1}$,催化剂依然具有较好的活性。当反应时间达到 180 min 时,CNFs 产

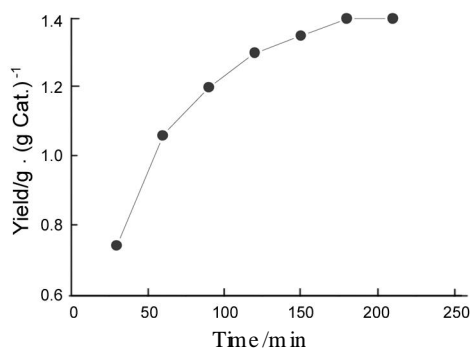


图 2 反应时间对 CNFs 产率的影响

Figure 2 Effect of reaction time on yield of CNFs
* 反应温度 650,其余反应条件同 1.3

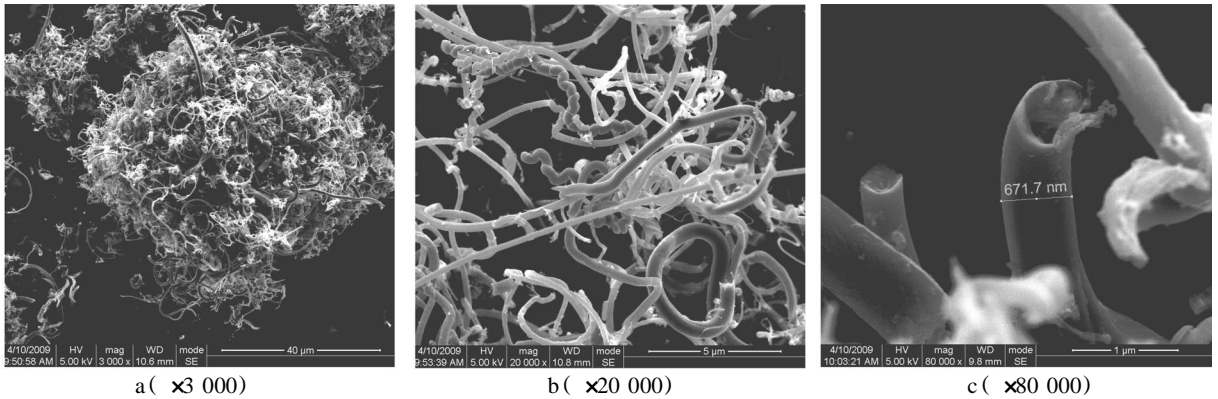


图 3 CNFs 的 SEM 照片

Figure 3 SEM images of CNFs synthesized at 650 for 1 h

率为 $1.4 \text{ g} \cdot (\text{g Cat})^{-1}$;再延长反应时间曲线出现一个平台,说明催化剂失活。因此 Cu 催化剂和 Fe, Co, Ni 催化剂相似,同样能够在较长的反应时间内保持活性。

2.3 CNFs 的形貌

CNFs 的 SEM 照片见图 3。由图 3(a) 的整体形貌可见 CNFs 所占的比重很大,基本没有无定形碳和催化剂等杂质,大部分 CNFs 相互缠绕并团聚在一起。从图 3(b) 可以看出 CNFs 的形态非常好,纤维表面比较光滑,大多呈弯曲形态,纤维的整体长度达到几十微米。纤维直径分布比较宽 (300 nm ~ 700 nm)。与文献^[4,9]报道的 Ni 基催化剂相比,以 Cu 为活性组分制备的 CNFs 的直径有很大程度的提高。这也和 Dussault 等^[9]报道的引入 Cu 能够使 CNFs 增粗的结果一致。当照片放大到 8 万倍时 [图 3(c)], CNFs 端口的凹槽结构清晰可见,这可能是由于催化剂在 CNFs 纯化过程中脱落所致。因为催化剂在 CNFs 的端部,可以认为其生长过程和碳纳米管的生长过程相似,遵循 VLS 生长规则^[10]。

2.4 CNFs 的 XRD

图 4 是 CNFs 粗品和经还原后 Cu/La₂O₃ 催化剂的 XRD 图。从图 4 可以看出,还原后的催化剂的成分非常复杂,主要由 Cu, La₂O₃ 和氧化镧和铜镧复合氧化物 (CuLaO_x) 组成。La₂O₃ 的三个主要衍射峰 (29.96°, 26.08° 和 46.01°) 均与 La₂O₃ 标准谱图中的谱线有良好匹配。43.31° 和 50.44° 分别对应于 Cu 的 (111) 和 (200) 晶面。除此之外,图中剩余的峰由 CuLaO_x 引起。图 4 中 CNFs 粗品的衍射峰与还原后催化剂的衍射峰极

为相似,不同的是在 26.25° 有一个较强的 C (002) 晶面对应的石墨峰,该峰与 La₂O₃ 在 26.08° 的峰相隔很近。但可以看出 C (002) 石墨峰的相对衍射强度要比 La₂O₃ 的大。石墨层间距为 0.338 nm,略大于石墨的层间距而与碳纳米管的层间距相近。由此可以推断在催化裂解过程中有一部分具有石墨层结构的物质沉积在催化剂上面。

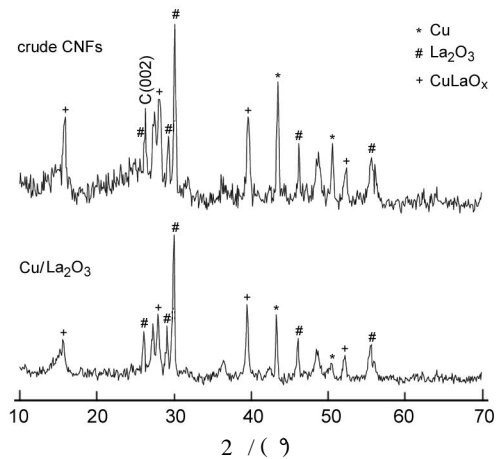


图 4 Cu/La₂O₃ 和 CNFs 粗品的 XRD 谱图

Figure 4 XRD patterns of Cu/La₂O₃ and crude CNFs

2.5 CNFs 的热分析

CNFs 的热分析曲线见图 5。由图 5 可见, CNFs 的燃烧温度分布很窄,从 515° 开始失重, 529° 出现最大失重率,到 544° 燃烧结束,导致所形成的 DTA 曲线为一个狭窄而尖锐的峰。同时失重温度比普通多壁碳纳米管要低^[11],这也表明 CNFs 的石墨化程度比碳纳米管差。从 TG 曲线可知,燃烧后的残余率为 0.68%,说明 CNFs 的纯度很高,催化剂基本上被去除。

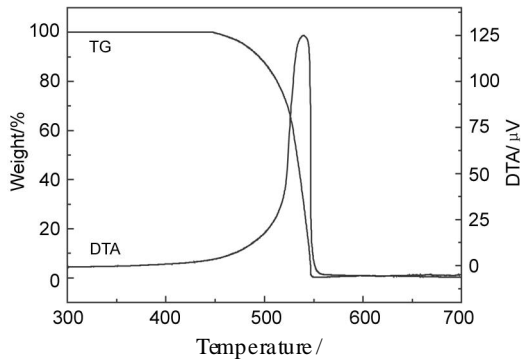


图 5 CNFs的 TG-DTA曲线*

Figure 5 TG-DTA curve of CNFs

* N_2 气氛, 升温速度 $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$

3 结论

用沉淀法制备的 Cu/La_2O_3 催化剂具有较高的催化裂解乙炔合成 CNFs 的活性, 反应温度在 $625 \sim 675 \text{ }^\circ\text{C}$ 。于 $650 \text{ }^\circ\text{C}$ 反应 3 h, CNFs 产率可达 $1.4 \text{ g} \cdot (\text{g Cat})^{-1}$ 。CNFs 形态规则, 表面光滑, 长度达几十微米, 直径 $300 \text{ nm} \sim 700 \text{ nm}$, 燃烧温度 $515 \sim 544 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

参考文献

- [1] Cheol J L, Jeunghee P, Jeong A Y. Catalyst effect on carbon nanotubes synthesized by thermal chemical vapor deposition[J]. Chem Phys Lett, 2002, **360**: 250 - 255.
- [2] Zhou L P, Ohta K S, Kuroda K J, *et al* Catalytic functions of $Mo/Ni/MgO$ in the synthesis of thin carbon nanotubes[J]. J Phys Chem B, 2005, **109**: 4439 - 4447.
- [3] Benito P, Herrero M, Labajos F M, *et al* Production of carbon nanotubes from methane use of $Co-Zn-Al$ catalysts prepared by microwave-assisted synthesis[J]. Chem Engi Jour, 2009, **149**: 455 - 462.
- [4] Li Y D, Chen J L, Chang L, *et al* The doping effect of copper on the catalytic growth of carbon fibers from methane over a Ni/Al_2O_3 catalyst prepared from feit-knecht compound precursor[J]. Jour of Cata, 1998, **178**: 76 - 83.
- [5] Cheol J L, Jeunghee P, Jae M K, *et al* Low-temperature growth of carbon nanotubes by thermal chemical vapor deposition using Pd, Cr, and Pt as co-catalyst[J]. Chem Phys Lett, 2000, **327**: 277 - 283.
- [6] Christian P D, Kenneth V. Prediction of carbon nanotube growth success by the analysis of carbon-catalyst binary phase diagrams[J]. Carbon, 2006, **44**: 267 - 275.
- [7] Lin J H, Chen C S, Ma H L, *et al* Synthesis of MWCNTs on $CuSO_4/Al_2O_3$ using chemical vapor deposition from methane[J]. Carbon, 2007, **45**: 223 - 225.
- [8] Cheol J L, Jeunghee P, Yoon H, *et al* Temperature effect on the growth of carbon nanotubes using thermal chemical capor depisiton[J]. Chem Phys Lett, 2001, **343**: 33 - 38.
- [9] Dussault L, Dupin J C, Latorre N, *et al* New Ni-Cu-Mg-Al-based catalysts preparation procedures for the synthesis of carbon nanofibers and nanotubes[J]. Jour of Phys Chem of Soli, 2006, **67**: 1162 - 1167.
- [10] Baker R T K. Catalytic growth of carbon filaments[J]. Carbon, 1989, **27**: 315 - 323.
- [11] Cui Y B, Wu X F, Wu H, *et al* Optimization of synthesis condition for carbon nanotubes by chemical vapor deposition on $Fe-Ni-Mo/MgO$ catalyst[J]. Mate Lett, 2008, **62**: 3878 - 3880.