

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200510086543.0

[51] Int. Cl.

B01J 23/88 (2006.01)

C01B 31/02 (2006.01)

C30B 29/62 (2006.01)

C30B 29/02 (2006.01)

[45] 授权公告日 2008 年 7 月 23 日

[11] 授权公告号 CN 100404130C

[22] 申请日 2005.9.30

[21] 申请号 200510086543.0

[73] 专利权人 清华大学

地址 100084 北京市北京 100084 - 82 信箱

[72] 发明人 宁国庆 魏 飞 罗国华 王 珪
蹇伟中 金 涌

[56] 参考文献

CN1559678A 2005.1.5

US2003/0129122A1 2003.7.10

WO2004/043858A1 2004.5.27

US2004/0091416A1 2004.5.13

US2002/0178846A1 2002.12.5

Online BET analysis of single - wall carbon nanotube growth and its effect on catalyst reactivation. . Guoqing Ning et al. Carbon, Vol. 43 . 2005

Partial oxidation of methane to CO and H₂ over nickel and/or cobalt containing ZrO₂, ThO₂, UO₂, TiO₂ and SiO₂ catalysts. . V. R. Choudhary et al. Fuel, Vol. 77 No. 15. 1998

水热处理对 Ni/Al₂O₃ 催化剂结构和性能的影响. . 龚燕丽等. . 催化学报, 第 24 卷第 12 期. 2003

审查员 苏 敏

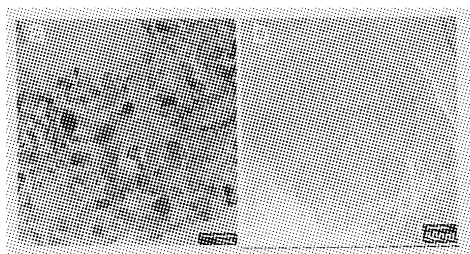
权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图 2 页

[54] 发明名称

一种制备单壁或双壁碳纳米管的负载型催化剂的制备方法

[57] 摘要

一种制备单壁或双壁碳纳米管的负载型催化剂的制备方法属于碳纳米管的催化剂制备技术领域。其特征在于，是将负载型催化剂进行进一步高温煅烧或水热处理，得到金属在载体上均匀分散的负载型催化剂，煅烧温度范围为 800℃ ~ 1100℃，时间长度为 2h ~ 24h，煅烧环境为惰性气体环境或空气环境。水热处理的温度范围为 70℃ ~ 600℃。本发明能够制备得到金属组分在载体上均匀分散的催化剂，进一步制备得到的单壁/双壁碳纳米管具有较高的产率和纯度，达到了预期的目的。



- 1、一种制备单壁或双壁碳纳米管的负载型催化剂的制备方法，其特征在于，含有以下步骤：
 - 1) 制备金属组分分布在载体上的负载型催化剂；
 - 2) 将上述金属组分分布在载体上的负载型催化剂进行进一步高温煅烧，得到金属在载体上均匀分散的负载型催化剂，煅烧温度为 $950^{\circ}\text{C}\sim 1100^{\circ}\text{C}$ ，煅烧环境为空气环境，煅烧时间为 $2\text{h}\sim 24\text{h}$ ；
所述负载型催化剂，以 SiO_2 、 Al_2O_3 或 MgO 为载体，以 Fe、Co 或 Ni 为主要组分，以 Mo 或 Zr 为添加组分。
- 2、如权利要求 1 所述的一种制备单壁或双壁碳纳米管的负载型催化剂的制备方法，其特征在于，所述第 1) 步制备金属组分分布在载体上的负载型催化剂采用浸渍法、共沉淀法、燃烧法或柠檬酸法。
- 3、一种制备单壁或双壁碳纳米管的负载型催化剂的制备方法，其特征在于，含有以下步骤：
 - 1) 制备金属组分分布在载体上的负载型催化剂；
 - 2) 将上述金属组分分布在载体上的负载型催化剂进行进一步水热处理，水热处理的温度范围为 $70^{\circ}\text{C}\sim 600^{\circ}\text{C}$ ；
所述负载型催化剂，以 SiO_2 、 Al_2O_3 或 MgO 为载体，以 Fe、Co 或 Ni 为主要组分，以 Mo 或 Zr 为添加组分。
- 4、如权利要求 3 所述的一种制备单壁或双壁碳纳米管的负载型催化剂的制备方法，其特征在于，所述第 1) 步制备金属组分分布在载体上的负载型催化剂采用浸渍法、共沉淀法、燃烧法或柠檬酸法。

一种制备单壁或双壁碳纳米管的负载型催化剂的制备方法

技术领域:

一种制备单壁或双壁碳纳米管的负载型催化剂的制备方法属于碳纳米管的催化剂制备技术领域。

背景技术:

自从 Iijima 发现碳纳米管 (CNTs) 以来, 由于碳纳米管在物理、化学方面具有的优越性能和潜在的应用前景, 碳纳米管的理论和应用研究成为世界科学界的一个热点。然而很长时间以来, 碳纳米管制备, 尤其是单壁碳纳米管 (SWNTs), 产量较低、成本较高, 在很大程度上限制了碳纳米管的应用研究。目前多壁碳纳米管 (MWNTs) 的大批量、低成本制备已经顺利实现[Wang Yao, Wei Fei, Luo Guohua, Yu Hao, Gu Guangshen, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, 364 (5-6): 568-572], 而单壁的批量制备还存在一定困难。单壁碳纳米管可以被制成超强纤维、导电纤维、吸波材料、纳米电子器件、传感器等用途。其中有些需要大批量、低成本制备的单壁碳纳米管。

以目前研究较多的 Fe/MgO 体系催化剂为例, Ago 等指出, Fe/MgO 催化剂中, Fe 颗粒尺寸小于 5nm 时, 会催化生成单壁或者双壁碳纳米管; 当 Fe 颗粒较大时, 容易形成碳层包覆, 或者碳纤维[Ago, H. et al. *Phys. Chem. B* **2004**, 108, 18908-18915]。如果能够获得金属组分在载体上分散性较好的催化剂, 就能够有效地减少杂质生成, 获得较高的单壁或者双壁碳纳米管纯度和产率[Coquay, P. et al. *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 13199-13210]。

发明内容:

本发明的目标是开发一种有效的制备单壁或双壁碳纳米管的负载型催化剂的方法, 利用该方法能够控制产物的形貌和管径分布, 利用该的催化剂可以进一步制备得到纯度和产率较高的单壁或双壁碳纳米管, 从而应用于大批量单壁或双壁碳纳米管的制备。

本发明的特征在于, 含有以下步骤:

- 1) 制备金属组分分布在载体上的负载型催化剂;
- 2) 将上述金属组分分布在载体上的负载型催化剂进行进一步高温煅烧, 得到金属在载体

上均匀分散的负载型催化剂，煅烧温度为 800℃，煅烧环境为惰性气体环境，煅烧时间为 8h；或煅烧温度为 950℃~1100℃，煅烧环境为惰性气体环境或空气环境，煅烧时间为 2h~24h。

所述负载型催化剂，以 SiO₂、Al₂O₃ 或 MgO 为载体，以 Fe、Co 或 Ni 为主要组分，以 Mo 或 Zr 为添加组分。

所述第 1) 步制备金属组分分布在载体上的负载型催化剂采用浸渍法、共沉淀法、燃烧法或柠檬酸法。

另一种制备单壁或双壁碳纳米管的负载型催化剂的制备方法,其特征在于,含有以下步骤:

- 1) 制备金属组分分布在载体上的负载型催化剂;
- 2) 将上述金属组分分布在载体上的负载型催化剂进行进一步水热处理, 水热处理的温度范围为 70℃~600℃。

所述负载型催化剂，以 SiO₂、Al₂O₃ 或 MgO 为载体，以 Fe、Co 或 Ni 为主要组分，以 Mo 或 Zr 为添加组分。

所述第 1) 步制备金属组分分布在载体上的负载型催化剂采用浸渍法、共沉淀法、燃烧法或柠檬酸法。

实验证明：利用本发明所提出的方法，能够制备得到金属组分在载体上均匀分散的催化剂，进一步制备得到的单壁/双壁碳纳米管具有较高的产率和纯度，达到了预期的目的。

附图说明

图 1 采用高温煅烧处理的 Fe/MgO 催化剂的透射电镜图片 (a)，由该催化剂制得产品的扫描电镜图片 (b)、透射电镜图片 (c) 和热重分析曲线 (d)。

图 2 浸渍法制备的 Fe/MgO 催化剂未经水热处理图 (a) 和水热处理后 (b) 的 TEM 图片。

图 3 采用浸渍法制备的 Fe/MgO 催化剂制备的产品的扫描电镜图片 (a) 和拉曼谱图 (c)，酸洗纯化后所得样品的扫描电镜图片 (b) 和热重分析曲线 (d)。

具体实施方式：

用于制备单壁或双壁碳纳米管的负载型催化剂，是以 SiO₂、Al₂O₃、MgO 或其复合物等为载体，负载有 Fe、Co、Ni 为主要组分，以 Mo、Zr、Cu、Zn、稀土等金属作为添加组分的催化剂。本发明是将以现有方法制备得到的金属组分负载在 SiO₂、Al₂O₃、MgO 或其复合物等载体上的催化剂，进一步通过高温煅烧或者水热处理的方法获得金属组分均匀分散的催化剂。将这些催化剂应用于制备单壁或双壁碳纳米管，能够获得较高的纯度和产率。

高温煅烧处理的温度范围为 800-1100℃，时间长度为 2h-24h，煅烧可在 Ar 气氛或空气气氛中进行。通过高温煅烧处理后，能谱 (EDS) 分析和高分辨透射电镜 (HRTEM) 观察表明：金属组分在载体上具有良好的分散。

水热处理的温度范围为 70-600℃。通过水热处理后，能谱（EDS）分析和高分辨透射电镜（HRTEM）观察表明：金属组分在载体上具有良好的分散。

制备单壁或双壁碳纳米管的过程可以在固定床、流化床、移动床等不同类型的反应器中进行，将一定量的上述催化剂在惰性气体气氛下升温至 500-1000℃，通入反应气体，反应时间为 5-60 分钟，然后惰性气体气氛下冷却至室温，得到碳纳米管产品。

本发明提供的方法操作简便、成本低廉，催化剂用于制备单壁或双壁碳纳米管，能得到管径为 1-5 nm 的高纯度碳纳米管，产率也较高。

下面将结合附图，由实施例和比较例对本发明做进一步说明，本发明的内容包含但不限于下面的实施例。

实施例 1

本例中，对浸渍法制备的 Fe/MgO 催化剂进行高温煅烧处理。经过煅烧处理后的催化剂具有良好的催化性能用以制备单壁或双壁碳纳米管。

首先采用浸渍法制备 Fe/MgO 催化剂。MgO 载体通过 500℃ 下煅烧碱式碳酸镁制备，按照 Fe:MgO=0.01（摩尔比）的配比称量分析纯的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 MgO 粉末，然后将 MgO 载体粉末放入硝酸铁的水溶液中超声分散，所得凝胶烘干、研磨成细粉，最后在 650℃ 下煅烧，这样就得到了浸渍法制备的 Fe/MgO 催化剂。将浸渍法制备的 Fe/MgO 催化剂放入石英管中，氩气气氛中，800℃ 下煅烧该催化剂 8 h，然后冷却到室温，得到高温煅烧处理后的催化剂。取约 100mg 催化剂装入固定床反应器中，在 Ar 气氛下加热到 800℃，然后通入甲烷，反应 20 分钟，最后在氩气气氛下冷却至室温，就得到碳纳米管产品。

如图 1a 所示的透射电镜图片表明，上述方法得到的催化剂中 Fe 组分在 MgO 中分散性良好，不存在明显的 Fe 组分聚团，插图中的电子衍射花样表明催化剂形成了单晶颗粒。扫描电镜图片（图 1b）显示，产品中单壁和双壁碳纳米管十分丰富，在很宽的视野内没有其他类型的碳杂质，透射电镜图片（图 1c）显示碳纳米管的管径在 1-5nm，由热重分析（图 1d）可知产率可达 10.2 wt%。

实施例 2

本例中，采用 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 复合载体通过浸渍法负载 Ni、Co 双金属组分制备催化剂，并添加稀土金属 La 作为助催化剂。其中 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 复合载体通过往硅溶胶中加入 Al_2O_3 的方法制备，具体说来就是，将 Al_2O_3 纳米颗粒分散在乙醇中，搅拌形成均匀的悬浊液，然后加入四乙基正硅酸盐并搅拌均匀，最后加入少量水进行水解，从而得到 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 复合载体。将上述催化剂在空气气氛中 950℃ 下煅烧 24 小时。煅烧热处理后的催化剂中，金属组分分散均匀，

电镜观察没有明显聚团存在，催化剂具有良好的催化性能用以制备单壁或双壁碳纳米管。通过乙烯或乙炔裂解过程可以获得单壁和双壁碳纳米管的产率为 21% 的产品。

实施例 3

采用共沉淀法制备 MgO 负载的 Fe 催化剂，并采用 Cu 和 Zn 作为添加组分。将 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 按照 Fe:Cu:Zn:Mg=2:0.1:0.1:100（摩尔比）的配比溶解在乙醇中，然后向乙醇溶液中滴加浓度为 1:1 的氨水，直到 PH 值为 10，然后过滤沉淀物并用乙醇漂洗，得到的固体粉末烘干、研磨就得到 FeCuZn/MgO 催化剂。

对上述共沉淀法制备的 FeCuZn/MgO 在空气气氛中 1100℃ 下高温煅烧处理 2 小时，经过煅烧处理后的催化剂具有良好的催化性能用以制备单壁或双壁碳纳米管。经过煅烧的 FeCuZn/MgO 催化剂制得的碳纳米管的特征与实施例 1 中相似，产率可达 18 wt%。

实施例 4

本例中，对浸渍法制备的 Fe/MgO 催化剂进行水热处理，获得了制备单壁或双壁碳纳米管的性能优良的催化剂。

首先通过浸渍法制备 Fe/MgO 催化剂，然后将 Fe/MgO 催化剂粉末分散在去离子水中，进行常压水热处理：采用烧杯进行加热煮沸（约 100℃），约 20 分钟将水蒸干，就得到水热处理后的催化剂粉末。将上面制备的催化剂装入固定床反应器中，在 Ar 气氛下加热到 800℃，然后通入甲烷和氢气的混合气，反应 20 分钟，最后在 Ar 气氛下冷却至室温，就得到碳纳米管产品。

上述方法得到的催化剂 XRD 分析表明 MgO 与水结合形成了 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ，如图 2 所示，催化剂由颗粒状（图 2a）转变为薄片状（图 2b），铁组分非常均匀地分散在薄片状 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 中，观察不到任何颗粒聚集，EDS 谱图表明在看上去非常均匀的薄片 Fe 与 Mg 的摩尔比和催化剂的配比完全一致，上述结果说明在水热处理后的催化剂中铁组分已经非常均匀地分散在薄片状的载体上了。薄片状结构具有较大的比表面积，这对铁组分的分散提供了有利条件。

采用上述催化剂制备的产品中，碳纳米管非常丰富，在很大视野内观察不到明显的碳纤维等其他类型的碳杂质，单壁和双壁碳纳米管管径为 1-5 nm，产率可达 22wt%。

实施例 5

采用燃烧法制备 CoMo/MgO 催化剂。将 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、尿素、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 按照质量比为 0.07:0.017:0.42:1 的配比混合，加少量水，研磨形成均匀的溶液，然后将研钵直接放入 550℃ 的马福炉中，5 分钟后取出，得到膨胀、疏松的固体样品，研磨成粉末之后便可供使用。

对上述燃烧法制备的 CoMo/MgO 催化剂进行低压水热处理：将催化剂粉末分散在去离子水中，采用玻璃密闭容器加热至 70℃，利用真空泵保持容器中处于低压条件，直至将水蒸干，得到水热处理后的催化剂粉末。采用水热处理后的 CoMo/MgO 催化剂具有良好的催化性能用以制备单壁或双壁碳纳米管，可以获得单壁碳纳米管产率 25%，产品中不含有其他类型的碳杂质。

实施例 6

本例中，首先采用柠檬酸法制备 NiZr/MgO 催化剂，将 Ni、Zr 和 Mg 的金属盐和柠檬酸按照一定的配比混合，加入少量水，形成均匀的溶液，然后在 70℃ 水浴下干燥为胶体。烘干、研磨之后，在 500℃ 空气中煅烧，得到粉末状的催化剂。将上述得到的催化剂粉末在高压密闭容器中进行 600℃ 下的水热处理，获得了 Ni、Zr 金属组分在 Mg(OH)₂ 片层结构上均匀分布的催化剂，对于制备单壁或双壁碳纳米管具有优良的性能。通过乙醇和液化气裂解可获得产率达 30wt% 的单壁和双壁碳纳米管产品。

实施例 7

本例中，采用常压下水热处理后的 FeCo/MgO 催化剂，在中试规模的流化床反应器中制备了单壁和双壁碳纳米管产品。

中试实验中采用流化床反应器，立式石英玻璃管反应器的内径为 45 mm。实验中，将经过水热预处理的 Fe/MgO 催化剂置于反应器内的气体分布板上，通入的氩气，升温至 850℃，然后通入甲烷和氢气的混合气，反应 20 min 后关闭甲烷和氢气，在氩气气氛下冷却至室温后取出产品。

分别取分布板上、反应器壁等位置收集到的产品进行产率分析和电镜观测。各取样点获取的产品产率在 18 wt% 至 22 wt% 范围内，SEM 观察表明，产品中含有丰富的单壁碳纳米管，可见，中试规模制备获得的产品与前面微型反应器中制备的产品基本一致，而且反应器中产品质量均匀。一次制备得到的纯单壁碳纳米管可达 20g，按照每次反应前后的时间为一个小时来计算，中试规模的制备中生产能力可达 20 g/h。

对比例 1

本例中，直接采用浸渍法制备的 Fe/MgO 催化剂（不经过煅烧或者水热处理）制备碳纳米管产品。

将浸渍法制备的 Fe/MgO 催化剂均匀平铺在氧化铝瓷舟中，再将瓷舟放入水平管式炉中。在 Ar 保护下加入到 800℃，然后通入氢气还原 10-30 分钟，再通入反应气体（甲烷或者甲烷和氢气的混合气）反应 30 分钟。最后，在 Ar 保护下冷却到室温，取出产品进行表征。在上

述过程中一直保持氩气气流。

上述方法所得产品的扫描电镜图片（图 3a）和拉曼谱图（图 3c）表明样品中单壁和双壁碳纳米管比较丰富，但是也可以观察到含有一定量的碳纤维等杂质。经过酸洗纯化后，样品中含有丰富的单壁碳纳米管（图 3b），热重分析（图 3d）表明产品中总的碳含量为 81.3 wt%，失重曲线中在 329.6°C、542.5°C 和 595°C 出现失重峰，分别对应于 2.7 wt% 的无定形碳、50.8 wt% 的单壁碳纳米管和 27.8 wt% 的多壁碳纳米管或者碳纤维。可见产品中的主要杂质是多壁碳管或碳纤维。

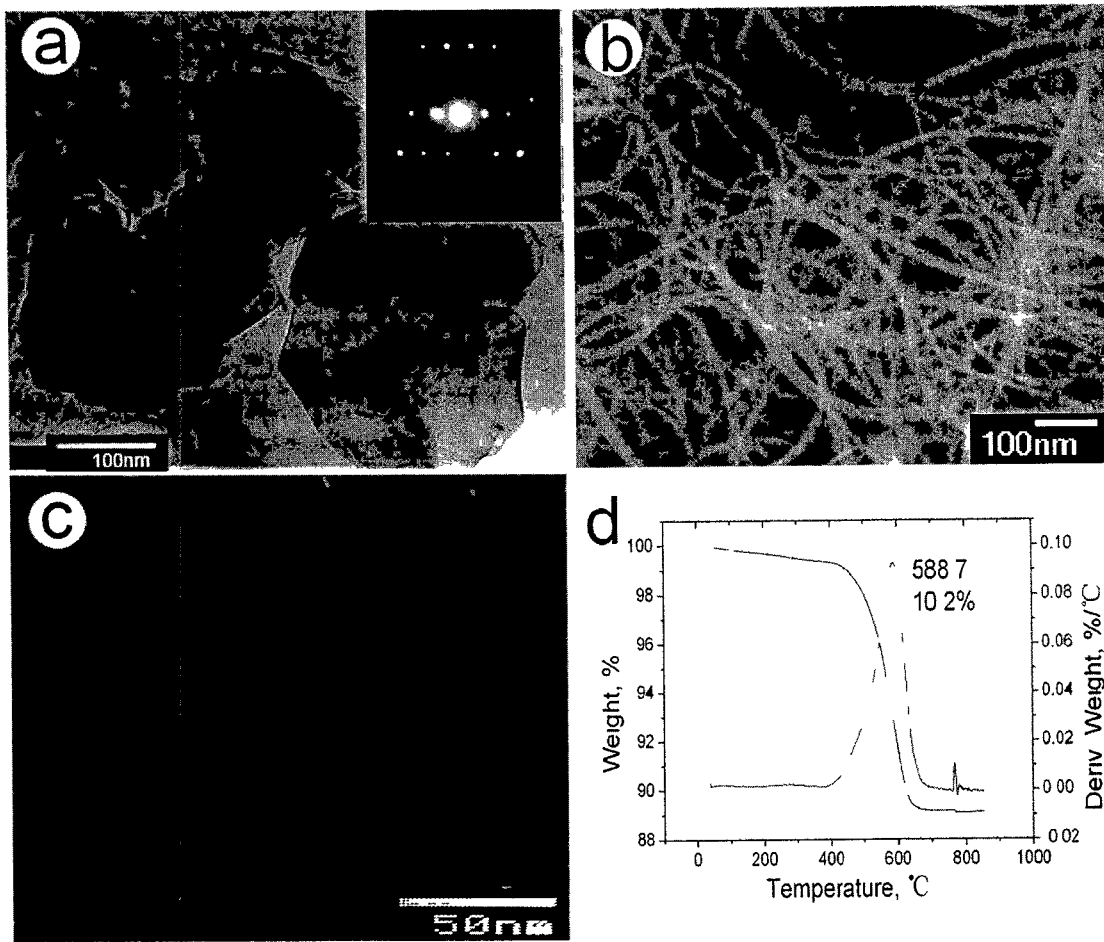


图 1

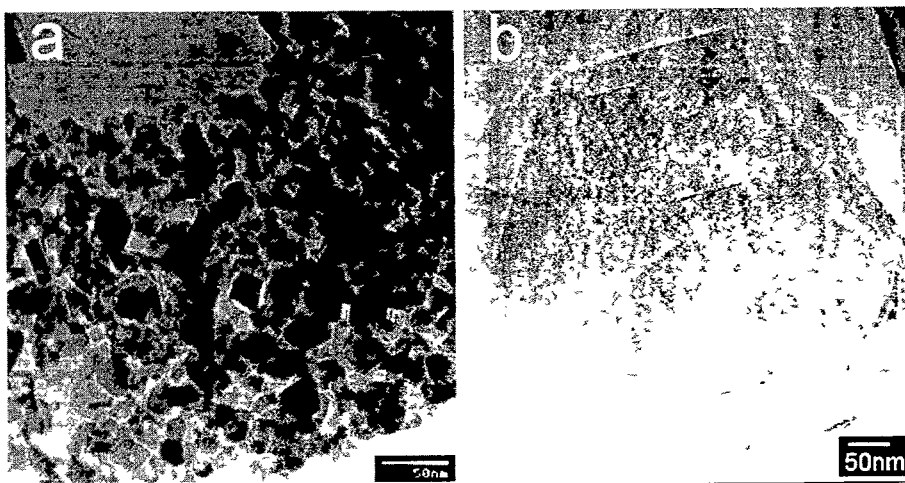


图 2

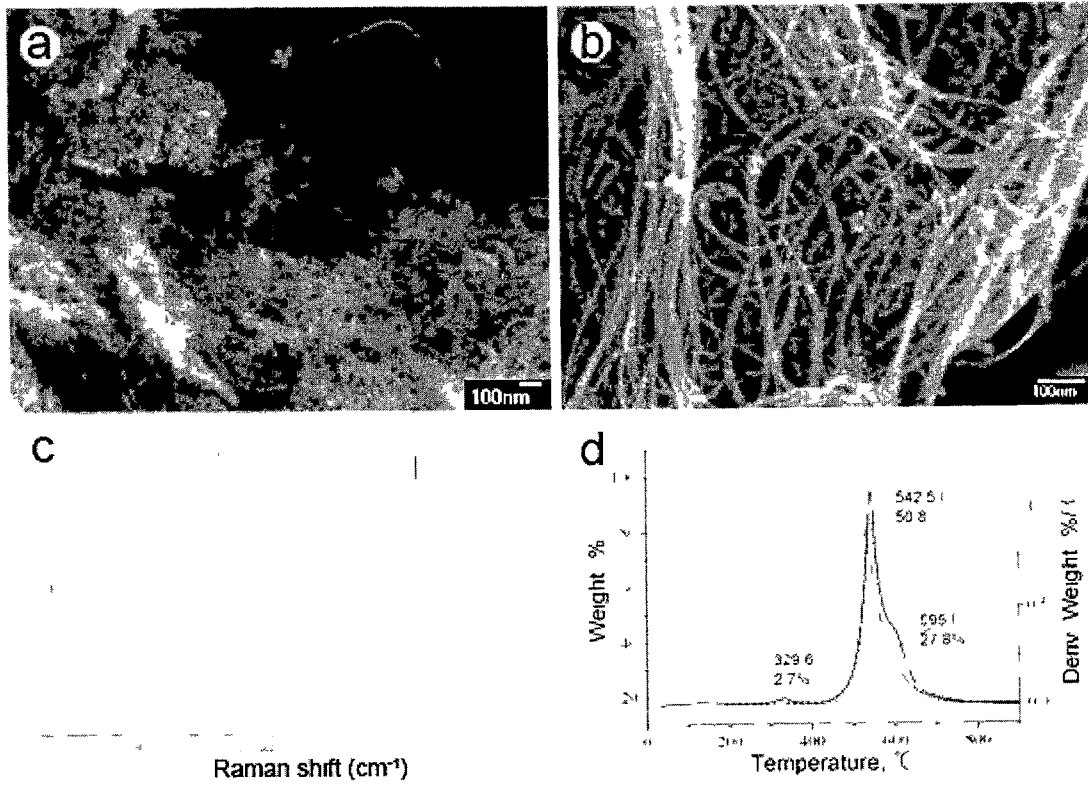


图 3