

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.  
D01F 9/12 (2006.01)



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200610023181.5

[43] 公开日 2006年6月28日

[11] 公开号 CN 1793451A

[22] 申请日 2006.1.10

[21] 申请号 200610023181.5

[71] 申请人 华东理工大学

地址 200237 上海市梅陇路 130 号

[72] 发明人 周静红 隋志军 李平 朱俊

周兴贵 戴迎春 袁渭康

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责任  
公司

代理人 罗大忱

权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 2 页

[54] 发明名称

一种制备板式纳米碳纤维的方法

[57] 摘要

本发明公开了一种制备板式纳米碳纤维的方法，将氩气和氢气的混合物与纳米四氧化三铁催化剂接触，温度为 500 ~ 700℃，时间为 0.5 ~ 6 小时，氩气与氢气的体积流量比为 5 : 1 ~ 1 : 2；然后导入碳源保温 4 ~ 24 小时，碳源与氢气的体积流量比为 10 : 1 ~ 1 : 1，冷却即得板式纳米碳纤维，其石墨烯片与碳纤维的轴向垂直。本发明提供的板式纳米碳纤维的制备方法，简单易操作，产品单位产量达 5g ~ 95g/gcat，成本较低，易于实现大规模的生产。本发明可作为电极材料，催化剂载体等，应用前景广阔。

1. 一种制备板式纳米碳纤维的方法，其特征在于，包括如下步骤：

将氩气和氢气的混合物与纳米四氧化三铁催化剂接触，温度为 500~700℃，时间为 0.5~6 小时，氩气和氢气的混合物的流量为：8~80m<sup>3</sup>/小时.公斤催化剂，氩气与氢气的体积比为 5：1~1：2；

然后导入碳源保温 4~24 小时，碳源与氢气的体积比为 10：1~1：1，碳源与氢气混合物的流量为：6~60m<sup>3</sup>/小时.公斤催化剂，冷却即得板式纳米碳纤维。

2. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，氩气和氢气的混合物与催化剂接触，温度为 550~650℃。

3. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，氩气与氢气的体积流量比为 4：1~3：1。

4. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所说的催化剂为四氧化三铁纳米粉末，平均粒径为 5~15nm。

5. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所说的碳源为 CO，CO 与氢气的体积流量比为 4：1~3：1。

6. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，得到的纳米碳纤维其石墨烯片与纤维轴向垂直。

## 一种制备板式纳米碳纤维的方法

### 技术领域

本发明涉及纳米碳纤维的制备方法，尤其是制备板式纳米碳纤维的方法。

### 背景技术

纳米碳纤维是二十世纪九十年代以后才开始有目的合成的一类一维纳米材料，纳米碳纤维除具有普通气相生长碳纤维的特性如低密度、高比模量、高比强度、高导电性等性能外，还具有比表面积较大、导电性能好、微结构可调等优点，可望用作催化剂载体、锂离子二次电池阳极、电容器电极、高效吸附剂、结构增强材料等，因此近年来成为研究热点。

纳米碳纤维其直径大致为 50~400nm 之间，本质上与多壁纳米碳管属于同一类物质，只是相对多壁纳米碳管而言，壁厚和直径更大，主要是由石墨烯片按一定的方向有序堆积排列而成的纤维状碳材料。其石墨烯片的堆积方向可与纤维轴线平行（管式纳米碳纤维或多壁纳米碳管）、垂直（板式纳米碳纤维），或成一定的角度（鱼骨状纳米碳纤维）。可通过控制纳米碳纤维制备过程的工艺条件如催化剂组成、结构、碳源、生长温度等来得到不同微结构的纳米碳纤维。

生产纳米碳纤维可通过电弧法（Iijima S Nature, 352 (1991) 56）、激光法（Thess A 等 Science, 273 (1996) 483）、催化分解法（Baker R T K 等 Carbon, 27 (1989) 315）等。但目前最有希望的工业化方法为气相催化热解含碳化合物的方法，也就是被广泛应用的化学气相沉积法，该法使用铁、钴、镍或其混合物为催化剂，在氢气氛下催化裂解碳氢化合物或一氧化碳，并使碳沉积于催化剂颗粒表面得到纳米碳纤维。

纳米碳纤维应用在催化领域，已有诸多报道。由于纳米碳纤维的高度

石墨化以及高比表面积，同时纳米碳纤维上负载的金属晶体和它本身暴露的石墨烯片边缘之间存在强相互作用，可能改变负载的活性金属的形貌特性，形成特殊的活性和选择性。同时，当采用不同微结构如管式、鱼骨或板式的纳米碳纤维时，对催化性能亦有显著影响。Rodriguez 研究小组 (*J. Phys. Chem. B* 102 (1998), 5168) 对不同形态及微结构的纳米碳纤维负载不同活性金属，分别对乙烯，1-丁烯，1,3-丁二烯加氢反应考察了反应活性和选择性，并与常规载体负载的催化剂进行了比较。结果表明，以纳米碳纤维为载体的催化剂其活性及选择性均较常规载体催化剂有较大的变化，在不同微结构的碳纤维表面负载后的催化剂活性在不同的反应体系中表现出不同的行为。Baker 研究小组 (*J. Phys. Chem. B*, 105(2001), 11994) 研究了不同微结构的纳米碳纤维上负载铑 Rh 来进行乙烯甲酰化，其中“层状”形式的碳纤维较之“板式”以及“鱼骨状”的碳纤维而言，提供了更高的选择性。本发明人（周静红等，石油化工，33（2004）987）对不同微结构的纳米碳纤维负载钯催化剂在对苯二甲酸加氢精制中的研究表明，板式纳米碳纤维负载钯催化剂活性最高。

目前国际上关于管式纳米碳纤维及鱼骨状纳米碳纤维的制备及应用研究较多，国内也已有较多的相关专利，如“一种制备鱼骨状纳米碳纤维的方法”（中国专利，申请号：02136034.0），“一种制备碳纤维和纳米碳管的方法”（中国专利，申请号：03110850.4）等等，但尚未见到有关板式纳米碳纤维制备的专利。因此，开发研究一种有关板式纳米碳纤维的制备方法，将是令人十分关注的课题。

#### 发明内容

本发明的目的是提供一种操作相对简单，产量高，低成本制备板式纳米碳纤维的新方法，以满足有关领域发展的需要。

本发明的方法包括如下步骤：

将氩气和氢气的混合物与催化剂接触，进行催化剂的还原，温度为500~700℃，优选550~650℃，还原时间为0.5~6小时，氩气和氢气的混合物的流量为：8~80m<sup>3</sup>/小时.公斤催化剂，即以每公斤催化剂为基准的氩气和氢气的混合物流量，氩气与氢气的体积比为5：1~1：2，优选为4：1~3：1；

按照本发明优选的技术方案，氩气和氢气的混合物与催化剂接触时，以2~4℃/min的速率升温至500~700℃；

所说的催化剂为四氧化三铁纳米粉末，平均粒径5~15nm；

然后导入碳源保温4~24小时，碳源与氢气的体积比为10：1~1：1，优选为4：1~3：1，碳源和氢气的流量为：6~60m<sup>3</sup>/小时.公斤催化剂，冷却即得板式纳米碳纤维，可通入氩气进行冷却；

所说的碳源为一氧化碳。

本发明的方法具有如下特点：

本发明提供的制备纳米碳纤维的技术，得到的碳纤维其微结构为板式，即组成碳纤维的石墨烯片与纤维的轴向垂直，与其它采用化学气相沉积法制备得到的管式纳米碳纤维以及鱼骨纳米碳纤维相比，具有较大的比表面积和石墨边缘结构，可高达270m<sup>2</sup>/g。

本发明的工艺简单。本发明是结合了基体法和流动催化法的新方法，以均匀粒径的纳米四氧化三铁颗粒作为催化剂，通以氢气和氩气进行适当还原后，通入氢气和一氧化碳作为生长促进剂以及碳源，能在较低温度下制备出石墨化程度很高的板式纳米碳纤维。

板式纳米碳纤维的产量高。本发明采用纳米四氧化三铁颗粒作为催化剂，成本较低，产率高，在优化制备工艺条件下产率可高达95g/g催化剂，易于大规模的制备，是极具工业应用潜力的制备方法，具有广阔的应用前景，尤其是用于催化剂载体和电极材料。

## 附图说明

图 1 为用本发明方法制得的板式纳米碳纤维的扫描电镜 (SEM) 照片。

图 2 为用本发明方法制得的板式纳米碳纤维的高分辨透射电镜 (HRTEM) 照片。

图 3 为用本发明方法制得的板式纳米碳纤维的 X 射线衍射 (XRD) 图谱。

## 实施例 1

1.0g 四氧化三铁纳米粉末, 平均粒径 5nm, 平铺于石英舟中, 此石英舟置于反应器中部恒温段。在  $\text{Ar:H}_2=120:40$  mL/min 的混合气流中程序升温至  $600^\circ\text{C}$ , 并保持 3 小时。然后将气体切换为反应气体,  $\text{CO:H}_2=80:20$  mL/min, 反应器温度继续保持  $600^\circ\text{C}$ , 生长过程持续 16 小时后, 切换为 80 mL/min 的氩气, 停止加热, 使反应器自然冷却至室温, 得到黑色粉末状产物 14.2g。将得到的黑色粉末状产物分别进行扫描电镜及高分辨率透射电镜观察, 见图 1 和图 2。

从图 1 可以看到得到的黑色粉末产物为直径为 50~200nm 的纳米碳纤维, 经元素分析表明其中碳的含量超过 95%, 其 XRD 图谱 (如图 3 所示) 表明其石墨化程度非常高。图 2 的高分辨电镜照片可以清晰地观察到石墨烯片与碳纤维的轴向垂直, 即制备得到的为板式纳米碳纤维。

## 实施例 2

1.0g 四氧化三铁纳米粉末, 平均粒径 15nm, 平铺于石英舟中, 此石英舟置于反应器中部恒温段, 此反应器与实施例 1 中的反应器相比, 直径为前者的两倍, 石英舟的面积亦增大 2 倍。在  $\text{Ar:H}_2=1000:200$  mL/min 的混合气流中以  $3^\circ\text{C}/\text{min}$  的速率升温至  $400^\circ\text{C}$ , 并保持 2 小时, 然后以  $2^\circ\text{C}/\text{min}$  升温至  $600^\circ\text{C}$  保持 0.5 小时, 然后将气体切换为反应气体,  $\text{CO:H}_2=800:200$  mL/min, 反应器温度保持  $570^\circ\text{C}$ , 生长过程持续 24 小时后, 切换为 800mL/min 的氩气, 使反应器自然冷却至室温, 得到黑色粉末状产物 95g。

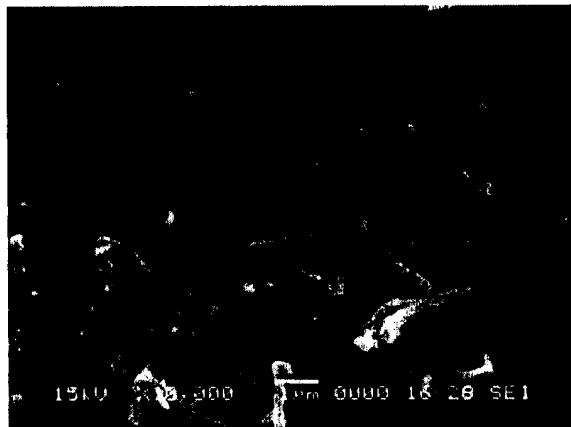


图 1

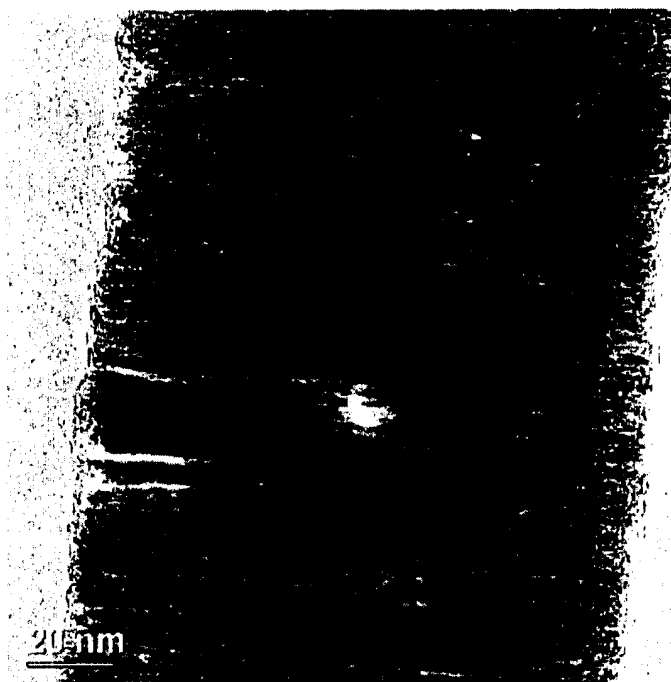


图 2

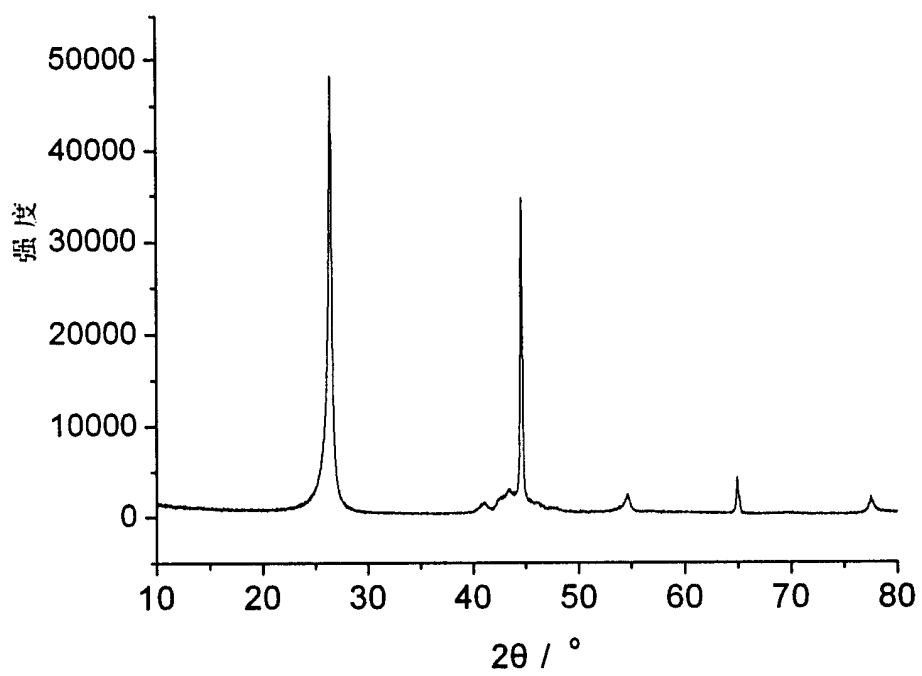


图3