

## 纳米铁催化剂制备及裂解甲烷生长小直径碳纳米管

陈理, 张强, 赛伟中, 魏飞, 凌晨, 汪展文

(清华大学化工系反应工程室, 北京 100084)

**摘要:** 利用液相共沉淀法制备得到了纳米铁催化剂, 经过催化剂组成, 溶液过饱和度, 焙烧温度等影响因素的考察, 得到了优化的结果. 在裂解甲烷过程, 该铁催化剂显示出良好的纳米活性效应, 生成了大量细而长的小直径碳纳米管.  
**关键词:** 碳纳米管; 纳米催化剂; 甲烷裂解

### 1 前言

碳纳米管是具有优良导电性、导热性及高机械强度的新材料, 可能用于高分子及陶瓷增强<sup>[1-6]</sup>. 近来研究表明, 小直径的多壁碳纳米管与单壁碳纳米管的机械性能相似<sup>[7]</sup>, 由于前者的制备比后者相对容易, 所以制备较小直径的多壁碳纳米管具有重要现实意义. 在化学气相沉积制备碳纳米管过程中, 发现碳纳米管的直径与纳米尺度的催化剂晶粒尺寸相关<sup>[8-14]</sup>. 这样, 控制纳米催化剂的生成, 对将来制备小直径的碳纳米管具有重要的影响. 从液相共沉淀过程中, 纳米催化剂的粒径不仅与溶液初期的过饱和度相关, 而且与其脱水, 焙烧等过程均相关, 同时还要受催化剂还原及生长碳纳米管的高温环境的影响. 本文详细考察了这些因素, 以期有小直径碳纳米管的批量制备提供基础.

### 2 实验方法

催化剂的制备由铁硝酸盐与碱共沉淀而得, 经过过滤、脱水、脱硝化物等过程, 制成金属氧化态的催化剂, 然后经过还原及裂解甲烷生成碳纳米管. 在此过程详细考察了各步骤对纳米催化剂晶粒的影响, 以及与生成碳纳米管尺寸的对对应性. 所得到的催化剂主要用 XRD 表征, 碳纳米管用 TEM (JEOL2010, 200 kV), SEM (JSM7401F, 30 kV) 表征, 并进行管径统计.

### 3 结果与讨论

#### 3.1 煅烧温度对于催化剂晶粒尺寸影响

在 110~120 °C 干燥 6 h 后把催化剂平均分成 5 份, 分别在马弗炉的温度为 473, 623, 773, 923 和 1073 K 放入煅烧, 2 h 后迅速取出放入无水乙醇中钝化.

将曲线上各峰与标准卡片对照可知, 图 1 中 623~1073 K 下的峰均为  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的特征峰, 未出现 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的特征峰, 说明 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 以更小的晶粒或无定形态存在.

而在 473 K 不但存在  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的特征峰, 而且有氧化铝水合物的峰. 从其高 2 $\theta$  角区域看, 氧化铁的结晶非常不完全, 说明 473 K 的焙烧温度过低. 而当焙烧温度为 623 K 时, 催化剂上的铁氧化物结晶就比较完全.

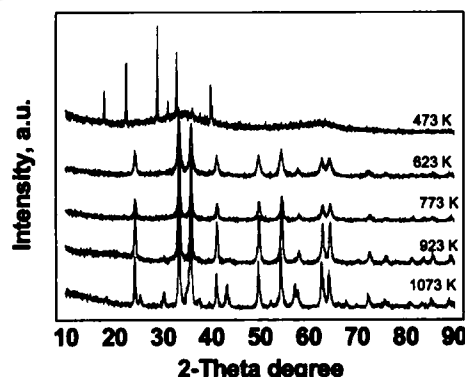


图 1 不同焙烧温度下催化剂的 XRD 谱

根据谢乐公式, 选取高 2 $\theta$  角的半峰宽进行计算, 得到不同催化剂上晶粒大小.

由图 1 和 2 的结果知, 对于前处理过程完全相同的催化剂, 煅烧温度对于其晶粒大小有着重要的影响. 随着煅烧温度的上升, 催化剂的晶粒尺寸也有着明显的增大.

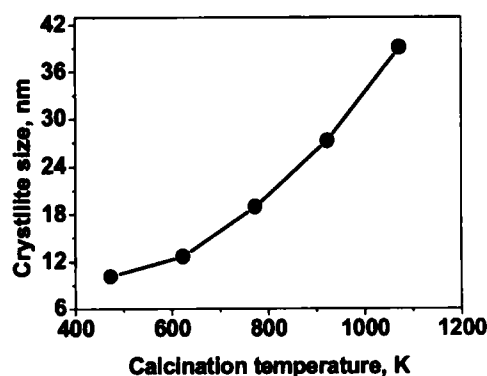


图 2 不同焙烧温度下催化剂上晶粒大小

### 3.2 溶液饱和度对于催化剂晶粒尺寸大小的影响

溶液饱和度的控制主要改变铁与铝盐的混合溶液的溶剂量以及改变沉淀剂溶液中的溶剂量得以实现. 催化剂的干燥温度均为 110~120 °C, 干燥时间均为 20 h. 煅烧温度均为 540~570 °C, 煅烧时间均为 2 h, 煅烧结束后立即取出催化剂放入无水乙醇中钝化.

由图 3 可知, 4 条曲线的出峰位置和峰形都是一样的, 而峰宽和峰高略有区别. 根据谢乐公式及计算机相关软件, 可得到以上几种情况下的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  晶粒的平均尺寸.

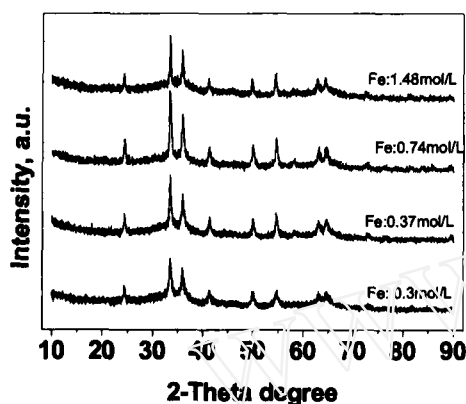


图 3 饱和度不同的铁离子溶液制备得到的催化剂的 XRD 谱(焙烧温度相同)

由图 4 可知, 随着混合溶液饱和度的增大, 所得到的晶粒尺寸减小, 但是当起混合溶液的加水量仅为 200 mL 时, 晶粒大小出现了一个突变. 经过分析, 认为这个突变有可能是因为水量的减少导致混合的时候搅拌难度增大, 使得铁, 铝的混合溶液和沉淀剂的混合不充分所致.

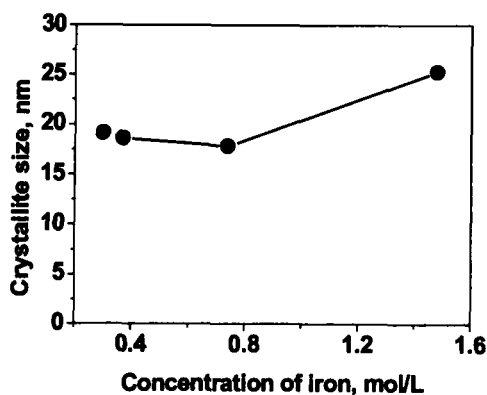


图 4 不同饱和度下制的铁催化剂晶粒尺寸

另外, 上图显示的催化剂颗粒的尺寸递减趋势不明显, 分析是因为在制备过程中煅烧温度为 773 K 较高, 引起了催化剂晶粒的聚并, 削弱了溶液饱和度对其大小的影响.

### 3.3 催化剂组成对于催化剂晶粒尺寸大小的影响

分别以铁, 铝摩尔比 2:1, 1:1, 1:2, 称取铁盐与铝盐, 保持制备过程中其余方式完全相同制得 6 组催化剂. 在 110~120 °C 干燥 2 h 后, 在 773 K 放入马福炉煅烧 2 h, 然后取出后迅速放到乙醇中钝化.

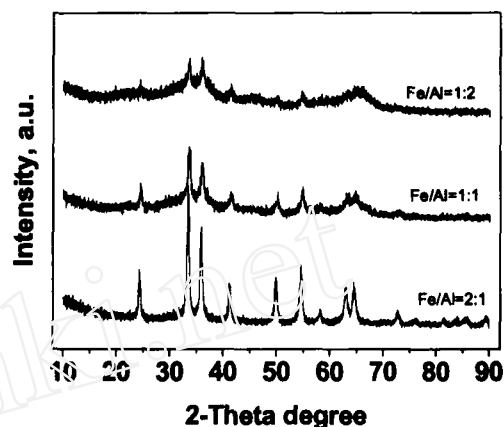


图 5 不同催化剂组成的 XRD 谱图

随着 Fe/Al 比的降低, XRD 图上的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的特征峰逐渐变得不明显. 当 Fe/Al=1:2 时, 催化剂的结晶性变得非常差, 几乎接近无定形态.

由图 6 可知, 在焙烧温度等不变的情况下, 随着催化剂组份中 Fe/Al 比值的减小, 载体三氧化铝能够起到更为有效的分散作用. 但是在 Fe/Al 从 2:1 至 1:2 较大的变化范围内, 晶粒的减小幅度似乎不大, 都在 16~19 nm 之间. 该结果与图 2 相似, 在焙烧温度相同的情况下, 原来在高饱和度与低铁含量的催化剂上的铁晶粒有足够的时间进行聚并. 从而使差异性变好.

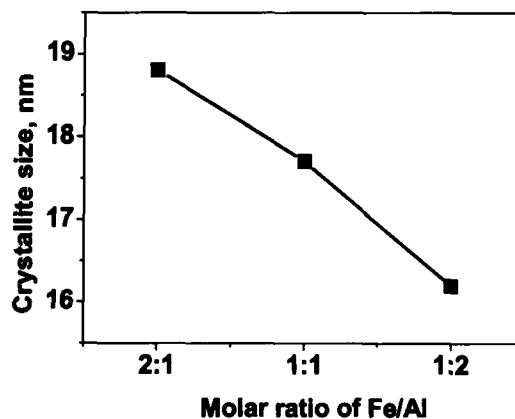


图 6 不同催化剂组成下的铁晶粒大小变化

不过, 从另一个角度讲, 由于 CVD 法裂解甲烷的温度一般不低于 773 K, 本结果能够从一方面提供原来非常小的催化剂在热态过程发生晶粒烧结增大的过程.

由以上面结果可知, 16~19 nm 为该类 Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂在 773 K 下稳定存在的尺寸。

由图 7 可知, 在 623 K 焙烧催化剂后, 制备的碳纳米管比较细, 在较大 SEM 图片视野下, 都比较均匀, 没有发现管径非常粗大的纤维。

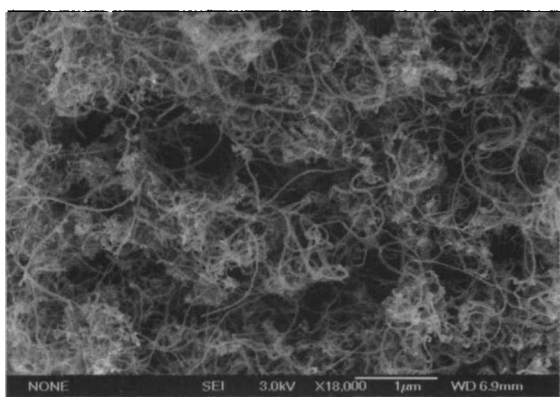


图 7 铁催化剂在 623 K 焙烧后制得的碳纳米管的 SEM 图

而在图 8 中, 在更大视野下发现了非常笔直的产物, 与大部分管的卷曲特性完全不同, 由于在图 7 中未发现粗大纤维, 所以推断此产物为单壁碳纳米管或其管束, 但需要进一步表征。



图 8 催化剂在 623 K 焙烧后制得的碳纳米管的 SEM 图

由图 9, 10 可知, 在 773 K 下焙烧的催化剂, 得到的碳纳米管明显要粗。但管径分布仍比较均匀, 没有很大纤维存在。

由图 11 测量多幅 TEM 图片上的碳纳米管的外径的结果可知, 在低的焙烧温度(623 K)下得到的碳纳米管的直径比较细, 主要集中于 8 nm 附近。而在 773 K 下锻烧的催化剂生成的碳纳米管的主峰值向大直径区域位移, 约为 18 nm。在 773 和 623 K 锻烧的催化剂在还原前平均晶粒度分别为 8 和 18 nm。这说明在生长碳纳米管过程中, 在适宜的条件下, 大部分催化剂的晶粒并没有再次增大, 而是被碳层包覆, 得到与原始催化剂较一致的

直径统计结果。并且在 623 K 下焙烧的催化剂还生长一部分小于 5 nm 的碳纳米管, 说明在此温度下焙烧的催化剂仍有部分催化剂以小结晶或无定形态存在。只不过在碳纳米管制备过程中, 受热时间较长, 最后反应温度较高, 这部分催化剂在过程中进行结晶, 并生长出了较细的碳纳米管。

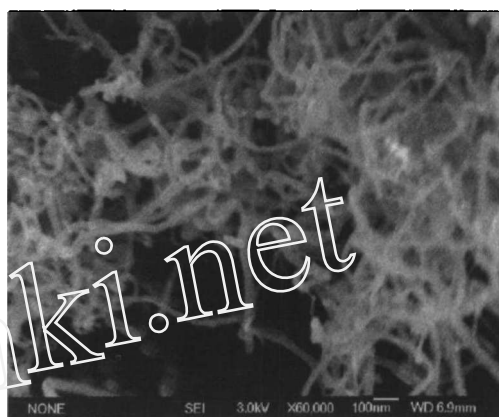


图 9 催化剂在 773 K 焙烧后制得的碳纳米管的 SEM 图

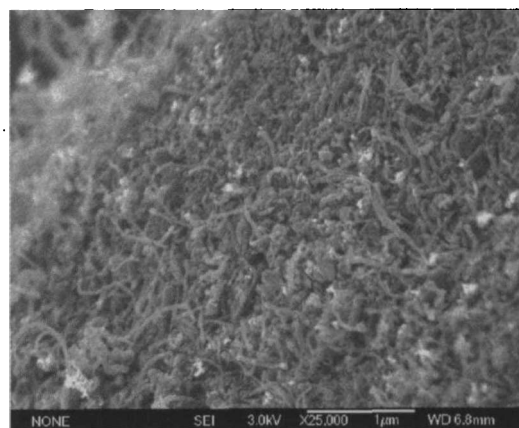


图 10 催化剂在 773 K 焙烧后制得的碳纳米管的 SEM 图

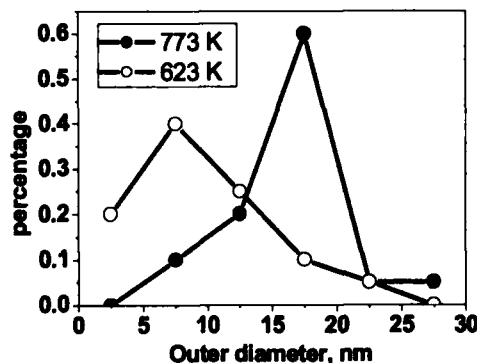


图 11 不同锻烧温度下生成的碳纳米管的直径分布统计图

## 4 结论

催化剂的晶粒随铁含量的增加、溶液的饱和度的降低、以及焙烧温度的升高而增加。并且过高的焙烧温度

导致催化剂的晶粒由于制备条件(溶液饱和度)与催化剂组成(Fe 与 Al 的比值)的差异变小。在 773 K 的热环境中,可稳定存在的 Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂晶粒尺寸在 16~19 nm。在 773 K 下得到的催化剂可生长直径相近的碳纳米管。

#### 致谢

本研究由国家自然科学基金(NSFC, No.20236020)、全国优秀博士论文专项基金(FANEDD, No.200548)和中石化创新基金资助。

#### 参考文献:

- [1] Lijima S. Helical Microtubules of Graphitic Carbon [J]. *Nature*, 1991, 354(6348): 56-58.
- [2] Ebbesen T W, Ajayan P M. Large Scales Synthesis of Carbon Nanotubes [J]. *Nature*, 1992, 358(6383): 220-222.
- [3] Ebbesen T W. Carbon Nanotubes [J]. *Phys. Today*, 1996, 381: 678.
- [4] Salvétat J P, Andrew G, Driggs D, et al. Elastic and Shear Moduli of Single Walled Carbon Nanotube Ropes [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1999, 82: 944.
- [5] Wang Z L, Poncharal P, De Heer W A. Measuring Physical and Mechanical Properties of Individual Carbon Nanotubes by in situ TEM [J]. *J. Phys. Chem. Solids*, 2000, 61: 1025.
- [6] Xie S, Li W, Pen Z, et al. Mechanical and Physical Properties on Carbon Nanotube [J]. *J. Phys. Chem. Solids*, 2000, 61: 1153.
- [7] Branimir L, Jin W S, Revathi R B, et al. Catalytically Growth Carbon Nanotubes of Small Diameter Have a High Young's Modulus [J]. *Nano Lett.*, 2005, 5(10): 2074-2077.
- [8] Baker R T K. Catalytic Growth of Carbon Filaments [J]. *Carbon*, 1989, 27: 315-323.
- [9] Obelin A, Endo M, Koyama T. Filamentous Growth of Carbon through Benzene Decomposition [J]. *J. Cryst. Growth*, 1976, 32: 335-336.
- [10] Baird T, Fryer J R, Grant B. Carbon Formation on Iron and Nickel Foils by Hydrocarbons Pyrolysis Reactions at 700 °C [J]. *Carbon*, 1974, 12: 591.
- [11] Li Y, Liu J, Wang YQ, et al. Preparation of Monodispersed Fe-Mo Nanoparticles as the Catalyst for CVD Synthesis of Carbon Nanotubes [J]. *Chem. Mater.*, 2001, 13(3): 1008-1014.
- [12] Qian W Z, Liu T, Wei F, et al. Carbon Nanotubes Containing Iron and Molybdenum Particles as a Catalyst for Methane Decomposition [J]. *Carbon*, 2003, 41: 846-848.
- [13] 刘唐. 甲烷裂解制备氢气与碳纳米管研究 [D]. 北京: 清华大学, 2003.
- [14] Moiala A, Nasibulin A G, Kauppinen E I. The Role of Metal Nanoparticles in the Catalytic Production of Single-walled Carbon Nanotubes—A Review [J]. *J. Phys. Condens. Matter*, 2003, 15: S3011-S3035.

## Preparation of Nanosized Iron Catalyst and the Small Diameter Carbon Nanotubes from Methane Decomposition

CHEN Li, ZHANG Qian, QIAN Wei-zhong, WEI Fei, LING Chen, WANG Zhan-wen

(Beijing Key Laboratory of Green Chemical Reaction Engineering and Technology, Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

**Abstract:** The nanosized iron catalyst has been prepared by the co-precipitation method. Its crystallite size has been tuned by tailoring the iron loading, the super-saturation degree of the solution, and the calcination temperature for the catalyst precursor. And large amount of carbon nanotubes with small diameter and narrow diameter distribution has been prepared from methane decomposition.

**Key words:** nanosized catalyst; methane decomposition; carbon nanotubes