

以镍/碳纳米管催化剂制备碳纳米管*

李春华 姚可夫 阮殿波 梁 吉 吴德海

(清华大学机械工程系, 北京 100084)

摘要 碳纳米管由于具有较大的比表面积, 一定的化学稳定性, 其表面性质可以通过不同的酸或碱处理改变, 这决定了纳米碳管能够作为催化剂的载体材料. 通过对比碳纳米管负载的镍基催化剂和硅藻土负载的镍基催化剂在合成碳纳米管试验中的活性和选择性, 发现镍/碳纳米管催化剂合成的碳管直径均匀, 中空较大, 与镍/硅藻土催化剂合成的碳管质量相当, 但产量提高了 1.5 倍. 碳纳米管载体优异表现应归因于其较大的比表面积和合适的孔分布和孔结构.

关键词 碳纳米管 催化剂载体 制备

固体催化剂广泛应用于工业生产中, 其催化作用不仅与催化元素的组成有关, 还与载体密切相关. 载体起到增大表面积, 承载、分散催化活性元素, 提高耐热性和机械强度的作用. 故用作载体的物质应该具有良好的机械性能、足够的热稳定性和合适的孔结构与表面积. 工业生产中常用的载体材料主要有硅藻土、氧化铝、活性炭和碳纤维等材料. 碳纳米管(CNTs)作为一种新型碳材料, 其独特的结构特征和电学性质使得它可以作为优异的催化剂载体材料. 文献[1,2]在肉桂醛的加氢反应中发现对肉桂醇的选择性 Ru/CNTs 催化剂较 Ru/C(活性炭)催化剂提高了 1 倍, 较 Ru/Al₂O₃ 催化剂提高了近 3 倍, 他们认为是碳纳米管-钉之间的相互作用起到了提高催化剂活性的作用. Cai 等人^[3]发现 Ru-K/CNTs 催化剂使合成氨的反应能在大气压和 350℃进行, 并且具有更高的活性, 他们认为碳纳米管的多壁结构有益于氨合成中的电子转移、氢气吸附以及气体逸出. 总之, 到目前为止, 在为数不多的对以碳纳米管为载体的催化剂的探索试验中, 以碳纳米管为载体的催化剂均表现出了优异的催化性能.

随着对碳纳米管科研和工程应用的研究进展, 大批量制备高质量碳纳米管仍然是一个关键因素^[4], 本文的目的在于利用碳纳米管作为镍催化剂载体材料进行大量合成碳纳米管的试验探索.

1 实验

1.1 载体的准备

为了分析碳纳米管载体对催化剂活性的作用, 进行硅藻土载体催化剂的对照组试验. 硅藻土需要用盐酸煮沸 1 h, 清洗至中性待用. 碳纳米管需经提纯和酸氧化处理. 作为载体用碳纳米管是以 Ni/SiO₂ 为催化剂经催化裂解丙烯(C₃H₆)制备. 为除去碳纳米管中的硅藻土载体和催化剂颗粒以及非晶碳杂质, 首先在浓 HF 酸(质量分数 36%)浸泡 24 h 或更长时间, 然后在稀

HNO₃ 溶液(质量分数 35%)浸泡 24 h 或更长时间, 用蒸馏水清洗至中性并干燥. 氧化处理需先将碳纳米管球磨 10 ~ 20 min, 再用浓 HNO₃ 和稀 H₂SO₄(质量分数 60%)的混合酸液回流 30 min, 碳纳米管与混合酸的体积比为 1 : 40, 清洗至中性干燥待用.

1.2 催化剂的制备

采用共沉淀法制备催化剂. 两种载体中加入相同比例硝酸盐和沉淀剂. 将硝酸盐液引入到载体和沉淀剂的混合溶液中, 充分混合, 经静置老化并清洗后, 置于烘箱内干燥 24 h, 然后在 N₂ 保护下在 550℃ 焙烧 4 h 备用.

1.3 碳纳米管的制备

采用卧式电阻炉(φ600 mm × 1000 mm)来制备碳纳米管. 分别称取 100 mg 催化剂置于石英舟内(石英舟从中间被分成两部分), 在 N₂ 保护下升温到 400℃ 并保温 15 min, 关闭 N₂, 开始通入 H₂, 流量为 200 ml/min. 然后继续升温至 650℃, H₂ 流量减少至 100 ml/min, 并开始引入 C₃H₆, 流量设定为 500 ml/min, 反应时间为 30 min, 反应结束后在 N₂ 保护下冷却至室温, 取出产物称量. 所得产物用 TEM 检测.

2 结果与讨论

对两种催化剂重复进行对比试验, 所得产物的平均重量如表 1 所示. 对比 Ni/SiO₂ 催化剂, Ni/CNTs 催化剂使得合成碳纳米管反应的碳产率提高了一倍半, 说明 Ni/CNTs 催化剂较 Ni/SiO₂ 催化剂具有较高的催化活性, 因为两种催化剂金属的种类和负载量相同, 所以催化活性的提高应该归因于载体的贡献, 其中碳产率通过如下公式算得:

$$\text{碳产率} = (\text{产物的重量} - \text{催化剂的重量}) / \text{催化剂的重量} \times 100.$$

表 1 两种催化剂制备的产物

	催化剂重量/g	反应后产物总重量/g	碳产率/%
Ni/CNTs 催化剂样品	0.1	1.6	1500
Ni/SiO ₂ 催化剂样品	0.1	0.7	600

图 1 为制备态的产物 TEM 像. 从图 1 可知, Ni/CNTs 和 Ni/SiO₂ 两种催化剂的反应产物均为碳纳米管, 在透射电子显微镜下观测时很少见到其他碳类杂质. Ni/CNTs 催化剂制备的碳纳

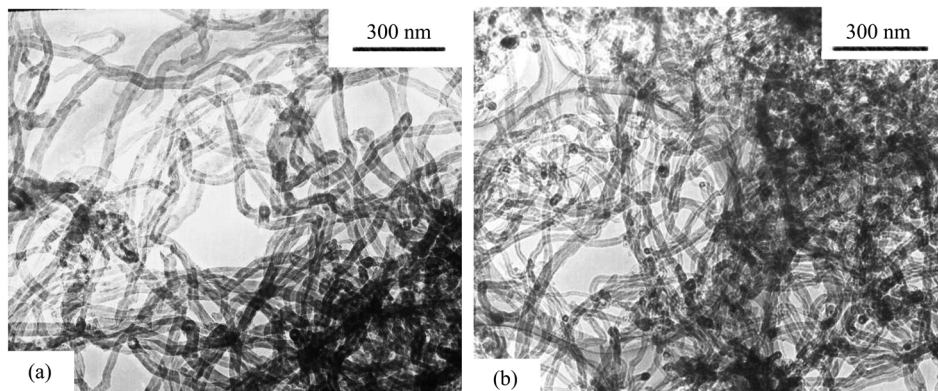


图 1 两种催化剂产物的 TEM 像
(a) NiO/SiO₂, (b) NiO/CNTs

米管比 Ni/SiO_2 催化剂制备的碳管外径略小, 而内径稍大, 外径 25 nm 左右, 内径为 5 ~ 10 nm, Ni/SiO_2 催化剂制备的碳管外径为 30 nm, 内径亦多为 5 ~ 10 nm. 两种碳管管身都有较多弯曲.

催化剂的透射电子显微镜像如图 2 所示, 硅藻土载体上的 NiO 颗粒均匀分布在硅藻土的内外表面上, 从电子显微镜照片可以看出, 直径为 30 nm 左右的大颗粒多分布在外表面, 内表面的颗粒较小一些, 而在碳纳米管载体上 NiO 颗粒位于碳管的外表面, 颗粒直径略小, 尺寸亦在 15 ~ 30 nm 之间. 两种催化剂的活性组分的尺寸和分布都比较接近, 导致两种碳管产物形态也接近, 因为产物碳管的形态取决于催化活性元素 Ni 的尺寸和分布, 而 Ni 的尺寸和分布与 NiO 的形态之间存在着一定的对应关系^[5,6].

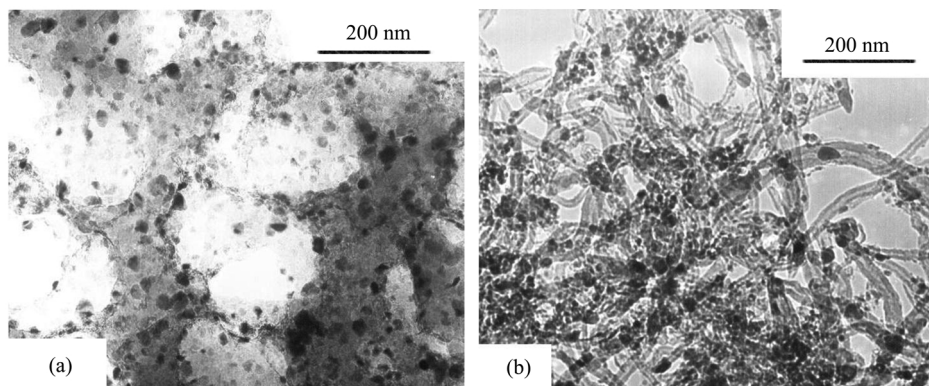


图 2 两种催化剂的 TEM 像

(a) NiO/SiO_2 , (b) NiO/CNTs

碳纳米管的结构和性质决定了它可以成为一种优异的载体材料. 碳纳米管的封闭笼形结构使它具有很高的化学惰性和一定的热稳定性, 在空气中于 700℃ 以上的温度下才发生明显的氧化失重^[7], 这就使得以碳纳米管为载体的催化剂能在较高的温度下使用. 碳管的表面惰性可以避免金属催化剂颗粒对载体的催化作用. 碳管封闭的六边形石墨网格结构也决定了碳管表面具有非极性, 不与极性溶液浸润^[8], 当以共沉淀法制取催化剂时碳管会首先沉淀, 使得金属盐的溶液或沉淀不能均匀分散在碳纳米管表面上. 但碳纳米管的表面性质可以通过酸或碱处理改变, Derbyshire 及其合作者首先认识到表面含氧官能团的作用^[9], 用酸氧化处理后的碳纳米管表面引入了含氧官能团, 使得表面具有较多的酸性位, 从而能够降低碳纳米管的表面惰性, 增加碳纳米管与金属盐溶液的浸润性, 而且这些官能团与金属元素之间存在着一定的相互作用, 使得金属盐能均匀分布在载体表面^[10]. 另外, 根据碳纳米管的 δ 电位的测定可知, 酸氧化处理前后的 δ 电位分别为 7.1 和 7.3. 可见处理后的碳纳米管带有更多的负电荷(这些负电荷可能来自于失去质子的含氧官能团的贡献), 负电荷之间的互相排斥可以延缓碳纳米管的团聚下沉, 增加其与金属盐共同沉淀的倾向, 使得两者在纳米尺度上混合更加均匀. 碳纳米管表面的负电荷还可以吸引带正电的金属离子, 使得载体碳管和金属离子之间存在着一定的相互作用, 提高金属离子的稳定性.

以碳纳米管为载体的催化剂在合成碳纳米管的反应中较以硅藻土为载体的催化剂具有较高的催化活性, 这是碳纳米管的尺寸效应作用的结果. 纳米尺寸的碳管粉体具有较大的比表面积和合适的孔分布, 有利于纳米尺寸的金属催化剂粒子的分散.

由表 2 可以看出, 经酸氧化处理后的碳纳米管的比表面积达 $150 \text{ m}^2/\text{g}$, 而硅藻土的比表面积仅为 $28.8 \text{ m}^2/\text{g}$. 碳纳米管粉体较硅藻土粉体的比表面积大 4 倍多, 比表面积的巨大差别是由两者的结构不同造成的. 碳纳米管的外径在几十个纳米左右, 长度多为数十至数百个微米, 这使得碳纳米管外表面的面积大大增加. 硅藻土属于有孔低表面的载体材料, 其多为大于 20 nm 的孔. 对于有孔材料, 只有小于 2 nm 的微孔才能够提供很大的表面积, 所以硅藻土的比表面积要小得多. 当金属的负载量相同时, 大表面的载体上金属颗粒的分散度更大, 分散度的增加提高了催化剂的活性.

表 2 碳纳米管和硅藻土的比表面积和孔分布

	比表面积/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	各种尺寸的孔所占比例/%				
		10 ~ 20 nm	20 ~ 200 nm	200 ~ 500 nm	500 ~ 1000 nm	1000 ~ 3000 nm
碳纳米管粉体	150	3.26	65.48	8.04	4.64	18.57
硅藻土	28.8	5.25	24.75	23	47	0

另外, 碳纳米管粉体的孔结构也不同于硅藻土, 也有利于催化剂活性的提高. 合成碳纳米管的反应室内的压力稍高于大气压, 可以视为常压. 在反应体系压力较小的情况下, 扩散成为限制反应速度的因素. 对于硅藻土载体, 其颗粒上的孔既与硅藻土颗粒之间形成的大孔连通, 同时又是进入硅藻土内表面微孔的通道. 催化活性元素分布在硅藻土的内外表面, 在催化剂还原和合成碳纳米管的反应中, 反应物分子除扩散到外表面找到活性中心进行吸附和反应外, 绝大多数要进一步扩散到内表面上的活性中心处, 这就存在反应物分子的扩散传质受限的问题, 造成参与反应的活性质点的数量减少. 而对碳纳米管粉体来说, 由于碳纳米管粉体中的孔是由相互缠绕的纳米管之间的空隙形成的, 是相互连通的开放式的孔结构^[11], 催化活性元素位于碳纳米管外壁上, 气相反应物分子可以直接接触到催化剂的活性位发生吸附和反应, 有利于使得所有的催化活性中心都参与反应, 从而使 Ni/CNTs 催化剂较 Ni/SiO₂ 催化剂的催化活性显著提高. 为了进一步认清碳纳米管载体对催化剂活性的影响, 相关研究工作仍在进行中.

Ni/CNTs 催化剂的制备条件完全参照 Ni/SiO₂ 催化剂的制备方法, 从催化剂的透射电子显微镜图像来看, NiO 颗粒在碳纳米管上的分布不很均匀, 尺寸也偏大, 说明此制备条件对于 Ni/CNTs 催化剂的制备来说不是最优化条件. 陈军峰^[11]在碳纳米管表面沉积 Pt, Pt 的颗粒能够控制在几个纳米的水平上, 而且高度分散. 也预示着有可能把 NiO 颗粒的尺寸控制得更小一些, 分布更均匀一些. 由于 NiO 颗粒在碳纳米管表面上的分布与尺寸既与碳纳米管的表面改性效果有关, 也与催化剂制备过程中的工艺参数的优化有关. 所以, 对碳纳米管的预处理效果的控制和制备工艺参数的优化无疑能进一步提高 NiO 颗粒的分散度, 从而进一步提高 Ni/CNTs 催化剂合成碳纳米管的反应活性.

3 结论

(i) 以碳纳米管作为催化剂载体, 用催化裂解法制备出了碳纳米管. 制备的碳纳米管与镍/硅藻土催化剂合成的碳纳米管质量相当, 但产量提高了 1.5 倍.

(ii) Ni/CNTs 催化剂的催化活性大大优于 Ni/SiO₂ 催化剂, 这是由碳纳米管载体的独特结构和尺寸效应决定的.

1) 马仁志. 碳纳米管压制体的性质及工程应用的研究. 清华大学博士学位论文, 北京. 2000

参 考 文 献

- 1 Planeix J M, Coustel N, Coq B, et al. Application of carbon nanotubes as supports in heterogeneous catalysis. *J Am Chem Soc*, 1994, 116: 7935~7936
- 2 Coq B, Planeix J M, Brotons V. Fullerene-based materials as new support media in heterogeneous catalysis by metals. *Applied Catalysis A: General*, 1998, 173: 175~183
- 3 Cai Y, Lin J D. Novel Ru-K/carbon nanotubes catalyst for ammonia synthesis. *Chinese Chemical Letters*, 2000, 11(4): 373~374
- 4 Willems I, Konya Z, Colomer J F, et al. Control of the outer diameter of thin carbon nanotubes synthesized by catalytic decomposition of hydrocarbons. *Chemical Physics Letters*, 2000, 317: 71~76
- 5 Fonseca A, Hernadi K, Piedigrosso P, et al. Synthesis of single- and multi-wall carbon nanotubes over supported catalysts. *Applied Physics A*, 1998, 67: 11~22
- 6 Liang Q, Li Q, Zhang B L, et al. Growth of carbon nanotubes over Ni nano-particles prepared in situ by reduction of La_2NiO_4 oxides. *Chinese Chemical Letters*, 2000, 11(6): 559~560
- 7 Ajayan P M, Ebbesen T W, Ichihashi T, et al. Opening carbon nanotubes with oxygen and implications for filling. *Nature*, 1993, 362: 522~525
- 8 Zhang Y, Zhang H B, Lin G D, et al. Preparation, characterization and catalytic hydroformylation properties of carbon nanotubes-supported Rh-phosphine catalyst. *Applied Catalysts A: General*, 1999, 187: 213~214
- 9 Derbyshire F J, de Beer V H J, Abotsi G M K, et al. The influence of surface functionality on the activity of carbon-supported catalysts. *Appl Catal*, 1986, 27: 117~131
- 10 Ebbesen T W, Hiura H, Bisher M E, et al. Decoration of carbon nanotubes. *Adv Mater*, 1996, 8(2): 155~157
- 11 陈军峰, 徐才录, 毛宗强, 等. 碳纳米管表面沉积铂及其质子交换膜燃料电池的性能. *中国科学, E 辑*, 2001, 31(6): 529~533