

## Fe/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米催化剂制备碳纳米管

彭峰\* 江剑城 雷建光

(华南理工大学化学工程系, 广州 510640)

关键词: 碳纳米管 乙炔 铁酸镧 铁催化剂 纳米  
分类号: O614.81\*1 O614.33

1991年,日本 NEC 公司电镜专家饭岛 (Iijima) 首先在高分辨电子显微镜下发现了碳纳米管<sup>[1]</sup>,从此碳的同素异形体家族又多了一位新成员。碳纳米管以它独特的一维管状分子结构、良好的电子学、力学、化学等性能开辟了纳米材料的新领域,吸引了物理、化学、材料、电子等领域专家的极大关注,在全世界掀起了一股碳纳米管热<sup>[2,3]</sup>。碳纳米管的制备主要是石墨电弧法<sup>[4]</sup>和催化裂解法<sup>[5]</sup>,其他制备方法如热解聚合物法、离子和激光溅射法等也在研究<sup>[6,7]</sup>。获得足够量的、管径均匀的、具有较高纯度和结构缺陷少的碳纳米管,是对其性能及应用研究的基础,因此对碳纳米管制备工艺的研究仍是目前的热点,也是研究碳纳米管至关重要的内容。催化裂解法 (CVD) 是采用含有碳源的气体 (或蒸汽) 流经催化剂表面时分解生成碳纳米管,碳源气体有 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub> 等。催化裂解法的特点是操作简单,可大规模生产,且产率高,是目前最有工业化前景的简便方法<sup>[5]</sup>。最近梁奇等采用 La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub> 还原后裂解甲烷高收率制备了碳纳米管,由于不存在难处理的载体,分离与提纯比较容易<sup>[8]</sup>。本文制备了纳米铁酸镧金属氧化物,原位还原后催化裂解乙炔,高收率制备了高纯度的管径均匀的碳纳米管。

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂制备

将分析纯 La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O 用去离子水溶解,按摩尔比 1:1 均匀混合两种溶液

后加入过量柠檬酸,搅拌使之溶解。在 353K 蒸发去水成粘稠物,393K 干燥形成原粉,将原粉在 573K 预烧 0.5h 后研磨,再在 973K 灼烧 1h,得到 LaFeO<sub>3</sub> 纳米晶粉末。

### 1.2 碳纳米管制备

碳纳米管制备采用管式电炉加热,乙炔做碳源,氢气做还原气、氮气做载气和保护气。每次称取 400mg LaFeO<sub>3</sub> 催化剂,平铺于瓷舟中,瓷舟放入石英管 (D = 40mm) 中并装在电炉的恒温区。先通入 150mL·min<sup>-1</sup> 的氢气,开启电炉加热至 973K 恒温还原 1h 后,切换体积比为 1:1 的乙炔与氮气混合气 (400mL·min<sup>-1</sup>),973K 反应 0.5h 后,关闭乙炔,在氮气下冷却至室温。所得产物用过量的硝酸 (浓度 50%) 磁力搅拌下浸泡 18h,除去催化剂及不纯物,过滤后洗至 pH 值接近 7,样品在空气中 383K 干燥 12h。

### 1.3 催化剂与碳纳米管表征

催化剂及碳纳米管用乙醇超声分散后进行透射电镜 (TEM) 观察,所用仪器是日本 JEOL JEM-100CXII 型电子显微镜透射仪 (TEM); 催化剂 X 衍射 (XRD) 表征采用日本理学 D/max-III A 型 X-射线衍射仪,工作条件为: Cu 靶,石墨片滤波,管压 30kV,电流 30mA,以 2°·min<sup>-1</sup> 的速度从 10°扫到 70°。

## 2 结果与讨论

### 2.1 纳米铁酸镧催化剂的表征

收稿日期:2001-06-15,收修改稿日期:2001-08-27。

广东省自然科学基金资助项目 (No. 970438)。

\* 通讯联系人。

第一作者:彭峰,男,33岁,副教授,博士;研究方向:工业催化。

图 1 是催化剂还原前后的 XRD 结果, 催化剂属于斜方晶系铁酸镧晶体, 结晶度高、晶体纯, 所合成的纳米晶为钙钛矿结构。由图 1 可看出催化剂在 1073K 还原 1h 后, 没有铁酸镧的特征峰, 样品由 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 六方晶体和  $\alpha$ -Fe 晶体组成, LaFeO<sub>3</sub> 完全还原, 实验观察到催化剂颜色由黄褐色还原后变成黑色, 催化剂失重 10.1% (理论计算失重为 10%)。用 Scherrer 公式计算出样品还原前的平均粒径为 33.1nm, 还原后 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体平均粒径为 31nm, Fe 粒子平均粒径为 40nm, 表明样品在 973K 高温下不易烧结, 而且 1073K 氢气还原后纳米晶粒没有明显变化。图 2 为 LaFeO<sub>3</sub> 样品还原后的 TEM 照片, 可以看到纳米晶的形貌为球形, 且粒径分布比较均匀, 由此测得样品的平均粒径为 35nm, 与 XRD 得到的结果相符。

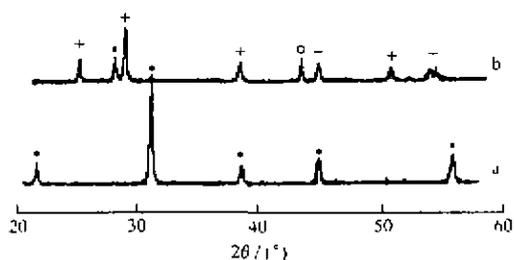


图 1 催化剂反应前后的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of the catalyst sample

(a) before reduction (b) after reduction

●: LaFeO<sub>3</sub>; +: La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; ○: Fe

## 2.2 碳纳米管的表征

图 3 是铁酸镧在 1073K 原位还原后制备的碳纳米管 TEM 照片。由图可见, 碳纳米管为多壁管, 平均壁厚 15nm, 平均纳米管内径为 25nm。由于纳米管交叉弯曲, 长度难以计算, 利用 1.4 万倍的 TEM



图 2 催化剂还原后的 TEM 照片

Fig. 2 TEM ( $\times 100000$ ) photo of the catalyst after reduction

照片估算为 25~40 $\mu\text{m}$ 。电镜照片可看到碳纳米管管径比较均匀, 虽然纳米管交叉弯曲, 但呈大弧度弯转, 在 3~5 $\mu\text{m}$  长度范围内有较好的直线性。此方法制备的纳米碳管由于不含有难处理的催化剂载体, 并且催化剂容易与硝酸反应除出, 产物提纯容易, 碳纳米管的纯度较高, 纳米管大多为空心, 管中不含有催化剂颗粒与石墨, 而且大部分碳纳米管为开口管。

## 2.3 反应条件的影响

实验对铁酸镧的还原温度进行考察发现, 在还原时间固定 1h 的条件下, 973K 铁酸镧还原度为 40%, XRD 谱图主要是 LaFeO<sub>3</sub> 的特征谱线, 样品的平均粒径为 34nm, 碳纳米管的收率为 450mg $\cdot\text{gcat}^{-1}$ ; 1073K 铁酸镧还原度已达 100%, 样品的平均粒径为 40nm, 碳纳米管的收率为 1250mg $\cdot\text{gcat}^{-1}$ ; 再增加还原温度催化剂的粒径增大明显, 碳纳米管收率逐渐降低。TEM 观察发现, 还原温度在 973 K 时, 碳纳米管管径不够均匀, 有一半碳纳米管很小 (1~8nm), 平均管径在 15nm; 在 1073K 还原

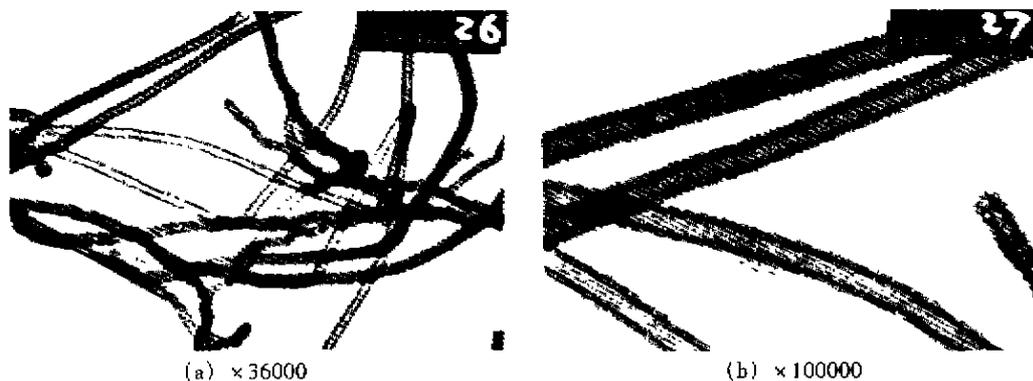


图 3 碳纳米管的 TEM 照片

Fig. 3 TEM photos of the carbon nanotubes

时,碳纳米管的内径在 20 ~ 25nm,不仅收率高,管径也较均匀。

反应温度 973K 时,反应时间 15min 增加至 120min,碳纳米管的产率在前 60min 增大明显,60min 后由于催化剂活性表面被覆盖,碳纳米管不再明显增长,150min 后实验发现碳纳米管收率有所下降。通过碳纳米管提纯收率计算与 TEM 观察认为,反应时间 30min 较好,此时碳纳米管收率较大,不仅可节省反应时间,而且产物碳纤维、石墨含量少,碳纳米管选择性达到 94%。

### 参 考 文 献

- [1] Iijima S. *Nature*, **1991**, *354*(6348), 56.
- [2] Li W. Z., Xie S. S., Qian L. X. et al *Science*, **1996**, *274*, 1701.
- [3] Xu D. S., Guo G. L., Gui L. L. et al *Appl. Phys. Lett.*, **1999**, *75*, 48.
- [4] Ebbesen T. W., Hiura H., Fujita J. et al *Chem. Phys. Lett.*, **1993**, *209*(1~2), 83.
- [5] Amelinckx S., Zhang X. B., Bernaerts D. et al *Science*, **1994**, *265*, 635.
- [6] Guo T., Nikolaev P., Rinzler A. G. et al *J. Phys. Chem.*, **1995**, *99*(27), 10694.
- [7] Kukovitskii E. F., Chernozatonskii L. A., Lvov S. G. et al *Chem. Phys. Lett.*, **1997**, *266*(3~4), 323.
- [8] YANG Zi-Qing(杨子芹), SHENG Zeng-Ming(沈曾民), CHEN Xiao-Hong(陈晓红) et al *Xinxing Tancailiu*(*New Carbon Mater*), **2000**, *15*(2), 34.
- [9] Liang Q., Gao L. Z., Li Q. et al *Carbon*, **2001**, *39*(6), 897.

## Carbon Nanotubes Syntheses on a Fe/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanocatalyst

PENG Feng JIANG Jian-Cheng LEI Jian-Guang

(Department of Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640)

Nanocrystalline LaFeO<sub>3</sub> was synthesised by the citrate method with La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O, Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 9H<sub>2</sub>O and citric acid as the raw materials. Before and after reduction, its structure was characterized by means of X-ray diffraction and transmission electron microscopy(TEM). And after reduction of LaFeO<sub>3</sub> oxide, the rare earth oxide, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, prevents Fe particles from agglomerating and promotes the dispersion of nano-scale Fe particles (ca. 40nm), which is one of the key factors for the growth of carbon nanotube. The carbon nanotubes from the catalytic decomposition of C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> were obtained using Fe/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nano-scale catalyst, which was formed from LaFeO<sub>3</sub> oxide as the catalyst precursor. The morphological structures of the carbon nanotube obtained have been examined by TEM. The results indicate that they are multi-walled nanotubes of good quality with inter diameter ranging from 20 ~ 25nm and length ranging from 25 ~ 40μm. The yields of carbon nanotube are 1.25g · gcat<sup>-1</sup> at the reaction temperature of 973K for 30min.

**Keywords:** carbon nanotube acetylene LaFeO<sub>3</sub> iron catalyst nanometer