Vol. 18, No. 5 May, 2002

# 催化剂载体对 CVD 法制备碳纳米管的影响

吕德义<sup>1,2</sup> 徐铸德<sup>\*,1</sup> 徐丽萍<sup>2</sup> 葛忠华<sup>2</sup> (<sup>1</sup>浙江大学化学系,杭州 310027) (<sup>2</sup>浙江工业大学化工学院,杭州 310014)

用 DTA、TEM 和 XRD 方法研究了碳氢化合物催化裂解制备碳纳米管(CNTs)反应中催化剂载体的影响。实验结果表明:当 以金属 Co 作为活性组分时,对于催化剂 Co/Al<sub>2</sub>O<sub>1</sub>、在最佳反应温度(650℃)条件下,碳纳米管粗产品的产率为457g/100g、 cat,明显高于以 Co/SiO2 作载体时的产率 131g/100g, cat,且碳纳米管直径小,直径分布范围窄(10nm~20nm)。但在空气气氛 中的 DTA 结果表明、在催化剂 Co/SiO2 上生成的碳纳米管的抗氧化能力较在催化剂 Co/Al<sub>2</sub>O3 上生成的碳纳米管强。通过 TEM 和 XRD 方法进一步研究发现:反应过程中,催化剂 Co/Al<sub>2</sub>O3 中的 Co 微晶粒度随反应温度升高(从 650℃到 750℃)而增大(从 15.8nm 到 16.7nm)的速率小于催化剂 Co/SiO2 中的 Co 微晶粒度随反应温度升高而增大(从 11.0nm 到 13.4nm)的速率;相应 地,在催化剂 Co/Al<sub>2</sub>O3 上生成的碳纳米管的(外)直径随反应温度升高而增大的速率(从 10~20nm 到 20~25nm)亦小于在催化 剂 Co/SiO2 上生成的碳纳米管的(外)直径随反应温度升高而增大的速率(从 10~30nm 到 30~50nm)。

关键词: 碳纳米管 催化剂载体 三氧化二铝 CVD 方法 分类号: 0611.4

碳纳米管自 1991 年被发现以来<sup>11</sup>, 其研究和应 用已在诸多方面不断深入。而碳纳米管的制备方法 和最佳制备条件仍旧是研究热点。作为碳纳米管的 主要制备方法之一的 CVD(Chemical Vapor Deposition)法, 其制备的碳纳米管的长度可达 50µm<sup>[2-5]</sup>以 上,且产量大;生产方法简便易控制。在 CVD 法中, 影响因素很多,如催化剂、碳源气体、反应条件(温 度、混合气体的种类及流速等)。其中催化剂的影响 乃是主要因素之一。这其中包括活性组分、载体的 种类及活性组分的负载方法<sup>16]</sup>的影响。Ivanov 和 Nagy<sup>[3]</sup>等人首先研究了 Fe、Co 和 Ni 负载在不同载 体(石墨,SiO<sub>2</sub>、HY 型分子筛)上催化制备碳纳米管 的行为。他们发现金属活性组分与载体之间相互作 用密切,强烈地影响着碳纳米管的生长过程。本文 通过比较金属 Co 负载在载体 Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 和 SiO<sub>2</sub> 上所制 备的催化剂在 CVD 法制备碳纳米管中的催化性能, 用 DTA、XRD 和 TEM 等方法研究了二者对 CVD 法 制备碳纳米管的影响及原因。

### 1 实验部分

收稿日期:2001-12-21。收修改稿日期:2002-02-05。 浙江省自然科学基金资助项目(No.500105)。

\* 通讯联系人。E-mail: chexzd@ mail. bz. zj. cn 第一作者: 吕德义, 男, 43 岁, 副教授, 浙江大学在职博士研究生;研究方向: 催化。

### 1.1 试剂和仪器

实验中所用的试剂均为分析纯。氢气的纯度为 99.95%,氮气的纯度为 99.999%,乙炔气为瓶装普 通乙炔气,经过浓氢氧化钠以除去 H<sub>2</sub>S,再经过 5Å 分子筛干燥。纳米 SiO<sub>2</sub> 为舟山市明日纳米材料厂生 产的市售产品。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为上海分子筛厂生产的活性三 氧化二铝,经 QM 行星球磨机 (南京大学仪器厂)球 磨成粒度小于 1μm 的粉末备用。

用 JEM-100CX II型透射电镜分别观察碳纳米管 形貌和直径。

采用 Philips X'Pert MPD 全自动衍射仪表征不 同载体负载的金属钴催化剂在不同反应温度下晶粒 大小的平均值,实验条件和计算方法同文献<sup>[6]</sup>。

### 1.2 催化剂的制备

按文献<sup>[6]</sup>用配合浸渍法制得催化剂前驱体 CoO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和CoO/SiO<sub>2</sub>备用。

### 1.3 碳纳米管制备方法和条件

按文献<sup>[3]</sup>用 CVD 法制备碳纳米管。其具体方法、步骤和条件是:分别在二个石英舟中铺上一层催

化剂前驱体 CoO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和 CoO/SiO<sub>2</sub>. 并将两石英舟 同时置于水平放置的 (内径为 4.0 cm, 长为 100 cm) 石英反应管中部恒温区, 在 550℃条件下, 让 $V_{N}$ ;  $V_{R}$  = 7:1 的 N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> 混合气体以 240 mL · min<sup>-1</sup> 通过 催化剂前驱体 2h,将前驱体 CoO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和 CoO/SiO<sub>2</sub> 还原为催化剂 Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和 Co/SiO<sub>2</sub>。紧接着让混合 反应气 ( $V_{N}$ ;  $V_{C,H_2}$  = 5:1) 以 240 mL · min<sup>-1</sup> 流速通过 催化剂, 在一定反应温度下反应 30 min 后得碳纳米 管粗产品。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同载体负载的金属钴催化剂的 XRD 表征

将催化剂前驱体 CoO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和 CoO/SiO<sub>2</sub>按 1.3中的步骤和条件还原成催化剂 Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和 Co/ SiO<sub>2</sub>。其中活性组分 Co(111)晶面 XRD 分析结果见 图 1。



图 1 催化剂 Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和 Co/SiO<sub>2</sub>中钴微晶(111)晶面的 XRD 图谱

Fig. 1 (111) plane XRD patterns of the catalyst Co supported on Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub>

经 XRD 衍射测定及随机软件的拟合分析, 负载 在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 SiO<sub>2</sub> 上的 Co 微晶(111)晶面衍射特征峰 的 2 $\theta$  角分别为 44. 38°和 44. 45°。结果表明, 催化剂 Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中钴 微晶(111)晶面的特征峰的半峰宽 (FMHM)和积分宽(Breadth)小于催化剂 Co/SiO<sub>2</sub> 的 相应数值, 其微晶的粒度为 15. 6nm, 稍大于催化剂 Co/SiO<sub>2</sub> 中钴微晶的粒度(11. 0nm)。即在同样负载 量的情况下, 负载在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上的钴的分散度略低于 负载在 SiO<sub>2</sub> 上的钴的分散度。

# 2.2 不同反应温度下催化剂 Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和 Co/SiO<sub>2</sub> 的 XRD 表征

催化剂前驱体 CoO/Al₂O<sub>3</sub>和 CoO/SiO<sub>2</sub> 按 1.3 中的步骤和条件还原处理后,紧接着分别将其在反 应温度条件下,  $U_{N_1}$ :  $V_{H_1}$  = 7:1的 N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> 混合气体以 240mL・min<sup>-1</sup> 通过催化剂 30min。经上述处理后的 样品、进行 XRD 分析。图 2 是在不同反应温度下催 化剂 Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Co/SiO<sub>2</sub> 中 Co(111) 晶面的 XRD 表征结果。



- 图 2 不同反应温度下催化剂(a)Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和(b)Co/SiO<sub>2</sub> 中钴微晶(111)晶面的 XRD 图谱
- Fig. 2 (111) plane XRD patterns of the catalyst Co supported on (a)  $Al_2O_3$  and (b)  $SiO_2$  at varying reaction temperatures

上述不同反应温度下催化剂 Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Co/

- SiO<sub>2</sub> 中 Co 微晶 XRD 表征和分析结果列于表 1。
- 表 1 催化剂 Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和 Co/SiO<sub>2</sub>中 Co(111) 晶面的 XRD 分析结果
- Table 1 XRD Results of the Plane (111) of the Catalyst Co Supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SiO<sub>2</sub>

catalyst –	D(average grain size)/nm		
	650°C	750℃	850°C
Co/Al2O3	15.6	16. 7	23.4
Co/SiO1	11.0	13.4	17.0

XRD 分析结果表明, 当反应温度小于 750℃时, 催化剂 Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中活性组分 Co 微晶随反应温度升 高而增大的速率为 7% /100℃, 明显小于催化剂 Co/SiO<sub>2</sub> 的相应数值 21.8% /100℃; 而当反应温度 大于 750℃时, 催化剂 Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中活性组分 Co 微 晶随反应温度升高而增大的速率为 40.1% /100℃, 大于催化剂 Co/SiO<sub>2</sub> 的相应数值 26.9% /100℃。

# 3 载体对 CVD 法制备碳纳米管的影 响

# 3.1 催化剂 Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和 Co/SiO<sub>2</sub>上制备的碳纳米 管的 TEM 表征

分别用高分辨透射电镜和普通透射电镜观察了 实验条件下所制备的碳纳米管的品质和形貌。

图 3 是反应温度为 800℃时在催化剂 Co/SiO<sub>2</sub> 上制备的碳纳米管的高分辨率透射电镜的图像。从 中可以看出,实验条件下制备的碳纳米管为多层 管。内径为不规则的空心圆筒,其尺寸为 10 ~ 15nm, 外径为 60nm。共计 65 ~ 70 层不等.层间距为 0.34 ± 0.01nm,与石墨层间距 0.34nm 相近。



- 图 3 800℃时在催化剂 Co/SiO₂上制备的碳纳米管高分 辨透射电镜照片
- Fig. 3 HRTEM image of carbon nanotubes produced on catalyst Co/SiO2 at 800°C for 0. 5h

图 4 是反应温度为 650℃ 和 750℃ 时在 Co/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Co/SiO<sub>2</sub> 上制备的碳纳米管的 TEM 图像。

从图中 4a、b 可以看出, 在催化剂 Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>上 制备的碳纳米管为直的或弯曲的、管壁干净、基本无 无定形碳。直径为 10~20nm(650℃、图 4a)和 20~ 25nm(750℃,图 4b)。在反应温度相差 100℃的情况 下, 碳纳米管的直径相差不大、但当反应温度为 850℃时、碳纳米管的直径为 30~60nm(TEM 图未 给出),明显地大于反应温度为 650℃和 750℃时所 生成的碳纳米管的直径。

图 4 中 c、d 分别为反应温度为 650℃ 和 750℃ 时在 Co/SiO<sub>2</sub> 上制备的碳纳米管的 TEM 图像。同在 催化剂 Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上一样、所生成的碳纳米管为直或 弯曲的多层管,直径为 10~30nm(650℃,图中 4c)和 30~50nm(750℃,图中 4d)。管壁干净,基本无无定 形碳。但在 750℃时,有特殊形状的碳纳米管生成,



- 图 4 不同温度下在催化剂 Co/Al<sub>2</sub>O<sub>5</sub>和 Co/SiO<sub>2</sub> 上制备的 碳纳米管的 TEM 照片
- Fig. 4 TEM images of carbon nanotubes produced on catalyst Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Co/SiO<sub>2</sub> at varying reaction temperatures for 0. 5h

(a) 650°C (catalyst Co/Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub>);

- (b)750°C (calalyst  $Co / Al_2O_1$ )
- (c) 650°C (eatalyst Co/SiO<sub>2</sub>);
- (d)750℃ (catalyst Co∕ SiO<sub>2</sub>)

第18卷

存在着由碳纳米管绕成的弹簧和圆球形状。实验结 果表明,在催化剂 Co/SiO<sub>2</sub>上、反应温度为 650~ 750℃ 范围内,碳纳米管直径随反应温度的变化明显 大于在催化剂 Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>上所制得的碳纳米管直径 随反应温度的变化。这与由 XRD 所表征的催化剂 Co/SiO<sub>2</sub> 中活性组分 Co 微晶粒度随反应温度变化

明显大于催化剂 Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的结果一致。 3.2 催化剂 Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和 Co/SiO<sub>2</sub>上制备的碳纳米

### 管的 DTA 表征

图 5 中 a、b 分别是反应温度为 650℃、750℃和 850℃时在 Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Co/SiO<sub>2</sub> 上制备的碳纳米管 的在空气气氛中的 DTA 曲线。



图 5 不同温度下在催化剂 Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Co/SiO<sub>2</sub> 上制备 的碳纳米管的 DTA 曲线

Fig. 5 DTA curves of carbon nanotubes produced on catalyst (a)Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and (b)Co/SiO<sub>2</sub> at varying reaction temperatures for 0. 5h

从图中可以看出, 在催化剂 Co/Al<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 上、当制 备碳纳米管的反应温度为 650℃时, 所生成的碳纳 米管在 DTA 曲线上有两个氧化放热峰、其峰温为 468℃(主峰)和489℃(肩峰)。随着反应温度(从 750℃到 850℃)升高,相应的 DTA 曲线上只有一个 氧化放热峰,其峰温分别为485℃和512℃。不同反 应温度下所生成的碳纳米管在 DTA 曲线上的氧化 放热峰的峰温随着反应温度升高而升高,从468℃ 到 512℃。仔细考察发现,在反应温度为 650℃和 750℃时所制备的碳纳米管在 DTA 曲线上的氧化放 热峰峰温的差值为17℃,且半峰宽窄。而当反应温 度为 850℃时所制备的碳纳米管在 DTA 曲线上氧化 放热峰峰温要比反应温度为 750℃时制备的碳纳米 管的氧化放热峰的峰温高出 27℃、且半峰宽宽。不 同反应温度下所制备的碳纳米管在 DTA 曲线上氧 化放热峰峰温(亦即抗氧化能力)随反应温度的变化 趋势与由 XRD 表征的催化剂 Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中 Co 微晶 粒度随反应温度变化和由 TEM 表征的碳纳米管的 直径随反应温度变化的趋势相吻合。一般认为碳纳 米管的抗氧化能力随着其石墨化程度升高而增强, 而上述实验结果表明碳纳米管的抗氧化能力还会随 着其直径增大而增强。

在催化剂 Co/SiO2 上,反应温度从 650~850℃ 所生成的碳纳米管在 DTA 曲线上均有一大一小两 个氧化放热峰,其中峰温为 475℃,536℃和 562℃的 峰分别是反应温度为650℃、750℃和850℃所生成 的碳纳米管的氧化放热峰。同样地,不同反应温度下 在催化剂 Co/SiO<sub>2</sub> 上所生成的碳纳米管在 DTA 曲 线上氧化放热峰峰温随着反应温度升高而升高、且 差值较大。这一结果与催化剂 Co/SiO2 中 Co 微晶粒 度和碳纳米管直径随反应温度升高而有较大变化的 结果一致。仔细比较还发现,除反应温度为650℃时 在催化剂 Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Co/SiO<sub>2</sub> 上生成的碳纳米管 的 DTA 曲线上氧化放热峰的峰温相差(7℃)不大 外, 当反应温度为 750℃和 850℃时, 在催化剂 Co/ SiO<sub>2</sub> 上所生成的碳纳米管的 DTA 曲线上的氧化放 热峰的峰温都要明显高于相应温度下在催化剂 Co/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>上所生成的碳纳米管的 DTA 曲线上的氧化放 热峰的峰温,也即是在催化剂 Co/SiO2 上生成的碳 纳米管的抗氧化能力较在催化剂 Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上生成 的碳纳米管强。其原因可能是由于在 750℃和 850℃ 时、在催化剂 Co/SiO<sub>2</sub> 上所生成的碳纳米管的直径 大于相应温度下在催化剂 Co/AlaOs 上所生成的碳 纳米管的直径以及前者石墨化程度高于后者石墨化 程度。

### 3.3 载体对 CVD 法制备碳纳米管产率的影响

以每 100g 催化剂生成的碳纳米管粗产品的量 定义为产率。不同催化剂的产率随反应温度变化被 给定在图 6。



图 6 不同反应温度下在催化剂 Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Co/SiO<sub>2</sub> 上 生成碳纳米管的产率

Fig. 6 Yield of the raw-soot of carbon nanotubes produced on catalyst  $C_0 / Al_2O_3$  and  $C_0 / S_1O_2$  at varying reaction temperatures for 0. Sh

从图中可以看出、在反应温度范围内. 在催化剂 Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>上,产率随反应温度的变化是先随温度升 高而增加,650℃是最佳反应温度、其产率为457g/ 100g・cat。当温度大于650℃时、产率随反应温度升 高而下降。在催化剂 Co/SiO<sub>2</sub>上,当反应温度低于 800℃时,产率基本不随反应温度变化,仅当温度大 于 800℃以后,产率才略有增加。

图 6 的实验结果表明,在 CVD 法制备碳纳米管 中,载体对碳纳米管的产率有明显的影响,且在不同 温度下,其影响程度不同。作为载体的 ALO3 一般为 活性 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、即 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 或 η-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 或 η-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>由 Al-O 四面体和 Al-O 八面体构成, Al<sup>3+</sup>配 位数分别为4和6。活性Al2O3中存在中五种不同配 位环境的羟基,周围没有氧配位的羟基可充当 B 酸 中心。在 CVD 法制备碳纳米管中,碳氢化合物首先 要脱氢生成单质碳、B 酸刚好是碳氢化合物的脱氢 中心。而载体 SiO2 无酸性。由此我们认为,反应温度 在 550~750℃之间,催化剂 Co/Al<sub>2</sub>O<sub>1</sub>上碳纳米管 粗产品产率高于催化剂 Co/SiO2 上碳纳米管粗产品 产率的主要原因是 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面存在着有利于单质碳 形成的 B 酸中心、使反应体系中有足够高的碳浓 度。从而使碳在 Co 晶面上吸附更容易进行,进而增 加了碳物质从吸附晶面通过(液相)金属体相扩散到 碳纳米管生长晶面的推动力<sup>[3]</sup>。在催化剂 Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上碳纳米管粗产品的产率随反应温度的变化是由催 化剂(包括载体)的结构和表面性质随温度变化以及

碳纳米管生长动力学共同作用结果。我们认为当反 应温度低于 650℃时, 升温可能会减少 B 酸中心、但 更有利于乙炔在催化剂表面脱氢生成单质碳的动力 学过程, 故碳纳米管产率随反应温度升高而增大; 当 温度大于 650℃时、继续升高温度, 载体 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面 的 B 酸中心随着反应温度升高由于脱水和相变而 迅速减少, 从而使得碳纳米管粗产品的产率随着反 应温度升高而下降。从图 6 可以看出, 当反应温度大 于 750℃时, 催化剂 Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Co/SiO<sub>2</sub> 具有几乎 相同的产率。这是因为当温度大于 750℃时 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中 的 B 酸转变成了对脱氢不具活性的 L 酸缘故。此时 的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 同 SiO<sub>2</sub> 一样仅起着单纯的载体作用。

### 4 结 论

DTA、XRD 和 TEM 的实验结果表明: (1)载体对 CVD 法制备碳纳米管有明显的影响,对于金属钴, 当以 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 作载体时, 在最佳反应温度条件下 (650℃),碳纳米管的产率为 457g/100g·cat,是以 SiO2 作载体时的 3.5 倍、产物的直径小且直径分布 范围窄。作为载体, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 优于 SiO<sub>2</sub> 的可能原因是因 为在活性 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面存在着有利乙炔脱氢生成单质 碳的 B 酸中心。(2) 当反应温度小于 750℃时,由于 在 Co 微晶粒度催化剂 Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中随反应温度升高 而增大的变化率小于在催化剂 Co/SiO2 中, 从而使 在催化剂 Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上制备的碳纳米管的直径随反 应温度的升高而增大的程度小于在催化剂 Co/SiO2 上制备的碳纳米管的直径随温度升高而增大的程 度。表现在 DTA 曲线上, 在催化剂 Co/SiO2 上制备 的碳纳米管的氧化放热峰的峰温随反应温度的升高 而升高的速度明显快于在催化剂 Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上所制 备的碳纳米管。

#### 参考文献

- [1] Iijima S. Nature, 1991, 354, 56.
- [2] Jose-yacaman M., Miki-yoshida M. Appl. Phys. Lett., 1993, 62(6), 657.
- [3] Ivanov V., Nagy J. B., Lambin Ph. et al Chem. Phys. Lett., 1994, 223, 329.
- [4] Peigney A., Laurent C. et al J. Mater. Rev., 1997, 12(3), 613.
- [5] LI Wen-Zhi (李文治), XIE Si-Shen(解思深), QIAN Lu-Xi (钱露茜) Dianzi Xianwei Xuebao (J. Chinese Electro

2001, 17(6), 776.

Microscopy Society), 1998, 17(3), 243.

丽稗) et al Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.),

第18卷

[7] TH. H. de Keijser, Langford J. I., Mittemeijer E. J. et al. [6] LU De-Yi(吕德义), XU Zhu-De(徐铸德), XU Li-Ping(徐 J. Appl. Cryst., 1982, 15, 308.

[8] Rodriguez N. M. J. Mater. Res., 1993, 8(12), 3233.

### Effects of Catalyst Supporting in the Synthesis of Carbon Nanotubes using CVD Method

LU De-Yi<sup>1,2</sup> XU Zhu-De<sup>\*,1</sup> XU Li-Ping<sup>2</sup> GE Zhong-Hua<sup>2</sup>

(<sup>1</sup>Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

(<sup>2</sup> Department of Chemistry Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 320014)

The influence of catalyst support on the syntheses of carbon nanotubes (CNTs) through hydrocarbon  $(C_2H_2)$ catalytic cracking has been studied by DTA, TEM and XRD methods. Experiment results show that, using transition metal Co as the active component of the catalyst and at the optimum reaction temperature (650°C), the yield of carbon nanotubes with the outer diameter of 10 nm ~ 20 nm produced on catalyst Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is  $457g/100g \cdot$  cat and with the outer diameter of 10nm ~ 30nm produced on catalyst  $Co/SiO_2$  is only 131g/100g  $\cdot$  cat. However, the DTA experiments under air atmosphere show that the oxidation resistance of carbon nanotubes produced on catalyst Co/  $SiO_2$  is stronger than that produced on catalyst  $Co/Al_2O_3$ . Through TEM and XRD methods, the further study indicates that with increase in the reaction temperature (from 650°C to 750°C), the average grain size of supported Co crystallite is growing up, from 15. 8nm to 16. 7nm for  $Al_2O_3$  supporter and 11. 0nm to 13. 4nm for SiO<sub>2</sub> supporter respectively. Moreover, this growing rate is relatively lower on  $Al_2O_3$  than that on SiO<sub>2</sub>. Accordingly, with the increase of temperature, the growing rate of the outer diameter (from  $10 \sim 20$  nm to  $20 \sim 25$  nm) of the carbon nanotubles generated on catalyst  $C_0/Al_2O_3$  is lower than that (from 10 ~ 30nm to 30 ~ 50nm) generated on catalyst Co/SiO<sub>2</sub>.

CVD method Keywords: carbon nanotubes catalyst support aluminum oxide