

Sm修饰的 Ni-MgO 催化剂制备碳纳米管的研究

李 克 吕功煊* 刘建福

(中国科学院兰州化学物理研究所羰基合成与选择氧化国家重点实验室, 兰州 730000)

(中国科学院研究生院, 北京 100049)

关键词: 碳纳米管; Ni-Sm-MgO 催化剂; 甲烷; 催化裂解

中图分类号: O613.71; O614.22; O614.81*3; O614.33*7

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2005)10-1571-05

Synthesis of Carbon Nanotubes by Catalytic Decomposition of Methane over Sm Modified Ni-MgO Catalysts

LI Ke LU Gong-Xuan* LIU Jian-Fu

(State Key Laboratory for Oxo Synthesis and Selective Oxidation, Lanzhou Institute of Chemical Physics,

Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000)

(Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049)

Abstract: Carbon nanotubes (CNTs) have been synthesized over Ni-MgO and Ni-Sm-MgO catalysts by decomposition of CH_4 at 650 °C. The addition of Sm into Ni-MgO catalyst not only promotes the catalytic activity and lifetime of the catalyst, but also improves the graphitization and heat stability of carbon nanotubes. The yield of CNTs obtained over the Ni-10Sm-MgO catalyst reaches $33 \text{ g C} \cdot (\text{g Ni})^{-1}$, being more than 5 times higher than that of the Ni-MgO catalyst. XRD and TPR results of the catalysts indicate that there is a remarkable interaction of Ni with Sm species, which facilitates the reduction of nickel and restrains the Ni particles from agglomerating.

Key words: carbon nanotubes; Ni-Sm-MgO catalyst; methane; catalytic decomposition

0 引 言

自从 1991 年 Iijima 发现碳纳米管 (CNTs)^[1]以来,由于 CNTs 独特的物理化学性质,它的制备、表征、应用和机理研究成为了科学领域的研究热点。要实现 CNTs 的实际应用,必须首先能够简单、高效、可控的大规模生产廉价、高质量的 CNTs。已有的制备技术尚不能满足此要求,CNTs 的制备技术有待取得突破^[2]。催化化学气相沉积(CCVD)法由于能够以相对低的成本实现大规模制备高纯度的 CNTs 而被

视为最有发展前景的方法^[3]。在 CCVD 方法中,CNTs 的产率和纯度与催化剂、碳源和反应条件等密切相关^[4],可通过对催化剂活性组分和载体的优化获得高效催化剂,制备高产率、高纯度的 CNTs。根据文献报道,双金属负载型催化剂,如 CoMo/SiO_2 ^[5], FeCo/MgO ^[6], $\text{FeLa/Al}_2\text{O}_3$ ^[7], NiV/ZSM-5 ^[8], Cu-Ni/MgO ^[9]等,都表现出比单金属催化剂更好的催化活性、选择性和寿命,从而获得更高的碳产率。由于稀土元素独特的电子结构,在石油催化裂解催化剂中有着广泛的应用,在碳纳米管的合成中也有文献报道^[10,11]。在本文

收稿日期:2005-05-08。收修改稿日期:2005-07-13。

973计划(No.2003CB214500)资助项目。

*通讯联系人。E-mail:gxlu@ns.lzb.ac.cn; Tel/Fax:0931-4968178

第一作者:李 克,男,32岁,博士研究生;研究方向:多相催化。

中,我们报道了用 Sm 对 Ni-MgO 催化剂进行改性并用于甲烷裂解制备碳纳米管,结果显示催化剂的活性和寿命得到明显提高,获得了高产率、高石墨化程度的碳纳米管,并对 Sm 的影响机理进行了分析。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

催化剂采用柠檬酸燃烧法制备,按 $n_{\text{Ni}}:n_{\text{Mg}}:n_{\text{Sm}}$ 分别为 45:45:5, 45:45:10, 45:45:15 和 45:55:0, 制备 Ni-5Sm-MgO, Ni-10Sm-MgO, Ni-15Sm-MgO 和 Ni-MgO 催化剂。将配比量的硝酸镍、硝酸镁和硝酸钐混合,加入一定量的柠檬酸,一起溶于去离子水,在 120 °C 蒸去水分,直至混合物变得很粘稠,然后直接在 500 °C 空气气氛中发泡、燃烧,得到的黑灰色粉末而后在 700 °C 焙烧 5 h 得到催化剂,仔细研磨后备用。

1.2 碳纳米管的制备

将 100 mg 催化剂放置在水平反应炉中间,先用氢气在 600 °C 还原 40 min,然后在氮气气氛下调节温度到 650 °C,通入甲烷。氮气和甲烷的气速比为 1:1,总气速为 80 mL·min⁻¹,反应至甲烷转化率降到约 10%,关闭甲烷,在氮气气氛中冷却至室温。反应的气体产物通过气相色谱在线检测。得到的粗产物用 3 mol·L⁻¹ 的硝酸在室温下超声波超声 20 min,过滤,在 120 °C 干燥 12 h 得到纯化的产品。

1.3 催化剂和碳纳米管的表征

X 射线衍射(XRD)采用 PANalytical X'Pert PRO X 射线衍射仪, Cu 靶,扫描速度为 4°·min⁻¹。程序升温还原(TPR)在具有 TCD 检测器的固定床反应器上进行。用透射电镜(TEM, JEOL-1200EX TEM, 80 kV)观察碳纳米管的形貌和微结构。热重分析(TG-DSC)采用 NETZSCH STA 449c 热重分析仪在空气流速 80 mL·min⁻¹, 10 K·min⁻¹ 升温速度下检测分析碳产率、纯度和石墨化程度。

2 结果与讨论

2.1 Ni-MgO 和 Ni-Sm-MgO 催化剂性能评价

从图 1 可以看出: Ni-MgO 催化剂在反应 30 min 以前碳产率有明显的增加,而后增加趋势非常缓慢,说明催化剂基本失活。用 Sm 修饰的 Ni-Sm-MgO 催化剂在反应 30 min 内碳产率增加量略高于 Ni-MgO 催化剂,说明 Sm 有助于催化剂活性的提高。特别值得注意的是 Ni-Sm-MgO 催化剂在长达 150 min 以上的反应时间内均保持了较明显的碳产率的增加,

说明 Sm 有助于提高催化剂的寿命。与 Ni-MgO 催化剂相比,寿命提高约 5 倍,使得碳产率增加 5 倍以上。对不同 Sm 含量的 Ni-Sm-MgO 催化剂进行比较,发现较高 Sm 含量的催化剂 (10Sm 和 15Sm) 比 Ni-5Sm-MgO 催化剂的碳产率增加明显。在反应 80 min 以前, Ni-15Sm-MgO 和 Ni-10Sm-MgO 催化剂有基本相同的碳产率增加趋势,而后 Ni-15Sm-MgO 催化剂的碳产率增加趋势相对减缓,而 Ni-10Sm-MgO 催化剂在 150 min 内碳产率增加趋势都相对较明显,达到 33 g C·(g Ni)⁻¹, 是 Ni-MgO 催化剂碳产率的 5 倍多,也高于以前的文献^[12-14]报道。

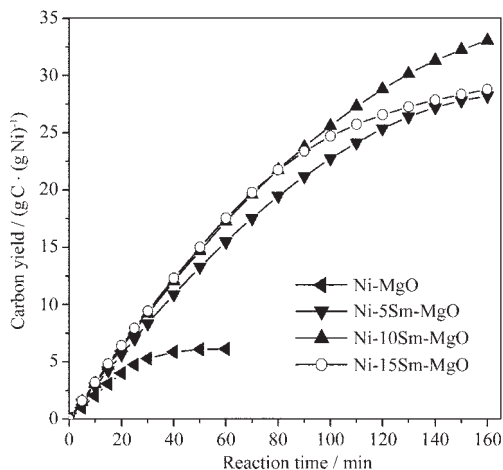


图 1 不同催化剂上的碳产率随反应时间增加的变化

Fig.1 Carbon yield as a function of time on stream at 650 °C over various Ni-Sm-Mg catalysts

2.2 催化剂的 TPR 表征

图 2 是 Ni-MgO 和 Ni-Sm-MgO 催化剂氢还原的 TPR 曲线。Ni-MgO 催化剂在 645 °C 有 1 个主要的耗氢峰,对应于形成的镍镁固溶体^[12]中与 MgO 有强相互作用的 Ni²⁺的部分还原;在 350 °C 到 550 °C 有 1 个比较弱的氢消耗。与 Ni-MgO 催化剂相比, Ni-Sm-MgO 催化剂 TPR 曲线发生了明显的变化,除了大约在 625 °C 的 1 个主要的耗氢峰外,在 340 °C 和 580 °C 出现了 2 个新的还原峰,说明 Ni 和表面的 Sm 存在显著的相互作用。另外, Ni-Sm-MgO 催化剂的高温的耗氢峰温度低于 Ni-MgO 催化剂,并且耗氢量明显较多,这都说明 Sm 的加入有利于 Ni²⁺的还原。一般认为,还原态的 Ni⁰ 是甲烷裂解反应的活性中心^[15],因此 Ni-Sm-MgO 催化剂表现出较好的活性,得到了较高的碳产率。不同 Sm 含量的催化剂有着相似的 TPR 曲线,其中 Ni-10Sm-MgO 催化剂耗氢峰温度相对较高,分别在 350 °C, 585 °C 和 630 °C,而 Ni-

5Sm-MgO 催化剂耗氢峰温度相对较低, 分别在 324 °C, 569 °C 和 620 °C。我们认为 Sm 和 Ni 及镍镁固溶体之间存在强相互作用, 在合适的 Sm 添加量的情况下, 能够得到活性和稳定性都比较好的催化剂, 从而得到高产率的碳产物。

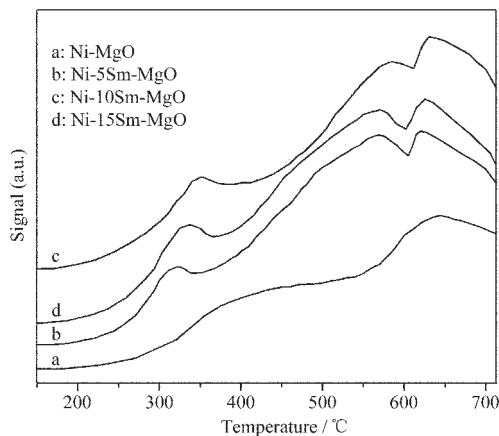


图 2 催化剂的 TPR 曲线

Fig.2 TPR profiles of catalysts

2.3 催化剂和碳纳米管的 XRD 表征

图 3 是还原前后的 Ni-MgO 和 Ni-10Sm-MgO 催化剂的 XRD 图。还原的 Ni-MgO 催化剂 XRD 图上 Ni^0 的衍射峰相对强度很低, 说明只有少量的 Ni^{2+} 被还原, 而 Ni-10Sm-MgO 催化剂 XRD 图上 Ni^0 的衍射峰相对强度很高, 说明 Sm 的加入可促进 Ni^{2+} 的还原, 这与 TPR 表征结果一致。根据过渡金属活性中心的能带理论, Ni 原子的 3d 带有部分空穴, 这些空穴能接受其他原子(或离子)的电子。在还原活化过程中, 由于 Ni 的催化作用和 H 的溢流作用, Sm^{3+} 有可能部分还原成低价态的 Sm 离子, 这种不稳定的

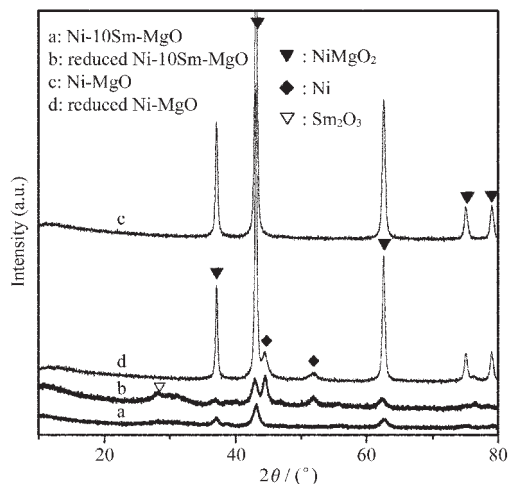


图 3 不同催化剂的 XRD 图

Fig.3 XRD patterns of various catalysts

还原态具有很强的给电子作用, 易将电子转移给 Ni 原子, 使 Ni 原子的电子云密度增加, 因此 Ni 易被还原^[15]。

不同催化剂 XRD 图表明, 各催化剂中均有以镍镁固溶体形式存在的镍物种, 这是因为 MgO 和 NiO 均为 NaCl 型晶, Mg^{2+} 的离子半径(0.065 nm)与 Ni^{2+} 的离子半径(0.070 nm)十分接近, 两者有很好的互溶性, 可以任意比例形成固溶体。Sm 添加到 Ni-MgO 催化剂中后镍镁固溶体衍射峰向高衍射角方向略有偏移, 但镍镁固溶体晶胞参数变化不大, 可以推测 Sm^{3+} 离子并未进入镍镁固溶体晶格, 因为 Sm^{3+} 离子的离子半径明显大于 Mg^{2+} 和 Ni^{2+} 的离子半径, 如果进入镍镁固溶体晶格则会造成晶胞参数的增加, 因此, Sm_2O_3 很可能分布于镍镁固溶体晶粒表面。Ni-MgO 催化剂还原后镍镁固溶体的衍射峰变得尖锐, 晶粒尺寸增加, 然而 Ni-10Sm-MgO 催化剂还原后镍镁固溶体的衍射峰宽化, 晶粒尺寸减小, 并且明显小于还原后 Ni-MgO 催化剂的镍镁固溶体的晶粒尺寸。因此, 我们推测分布于镍镁固溶体晶粒表面的 Sm_2O_3 可能有助于提高 Ni-MgO 催化剂的分散性, 进而有利于阻止 Ni 颗粒在反应中烧结, 提高催化剂的稳定性。

图 4 是不同碳纳米管产物的 XRD 图。所有碳产物均有在约 26° 的明显的 C(002) 的衍射峰。比较在 Ni-10Sm-MgO 催化剂上不同反应时间的 XRD 图(图

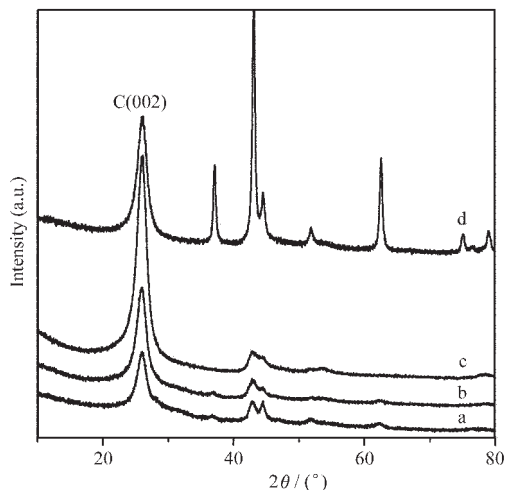


图 4 不同 CNTs 产物的 XRD 图

Fig.4 XRD patterns of raw CNTs for 30 min reaction over Ni-10Sm-MgO (a), raw CNTs for 150 min reaction over Ni-10Sm-MgO (b), purified sample b (c), and raw CNTs for 30 min reaction over Ni-MgO (d)

4a 和 4b), C(002)晶面的衍射峰强度明显增强,说明随反应时间增加积碳量增加,与催化剂评价结果一致。根据 Scherrer 公式计算,反应 30 min 和 150 min 后 Ni-10Sm-MgO 催化剂中 Ni 颗粒的平均直径均保持在约 22 nm,而仅仅在反应 30 min 后 Ni-MgO 催化剂 (图 4d) 中的 Ni 颗粒的平均直径就增加到 86 nm。金属颗粒的大小是碳纳米管制备中的重要因素, Ni-MgO 的快速失活应该由于 Ni 颗粒的团聚,而由于 Sm 和 Ni 的强相互作用, Sm 抑制了 Ni 颗粒的团聚是 Ni-Sm-MgO 催化剂具有较好稳定性的主要原因。

纯化后的碳纳米管的 XRD 图(图 4c)上基本上找不到 Sm_2O_3 和镍镁固溶体的衍射峰,说明经简单的纯化过程就可以得到较纯的碳纳米管产品。纯化的碳纳米管在 2θ 为 26.03° (002), 42.90° (100), 44.42° (101), 53.33° (004) 和 78.33° (110) 有石墨碳的特征衍射峰,与文献^[2,16]报道的碳纳米管的 XRD 结果一致。根据 Bragg 公式计算,其对应的 d_{002} 晶面间距为 0.342 0 nm,高于理想石墨结构的 0.335 4 nm,表明碳纳米管结构的长程有序度较石墨的低,但比 Ni-MgO 制备的碳纳米管的晶面间距(0.344 2 nm)低,说明采用 Ni-10Sm-MgO 催化剂制备的碳纳米管石墨化程度较高。

2.4 碳纳米管的 TEM 表征

图 5 是 CH_4 在 Ni-MgO 和 Ni-10Sm-MgO 催化剂上 650 $^\circ\text{C}$ 反应产物的 TEM 图。从图 5 可以看出在两种催化剂上甲烷催化裂解的产物基本上都是多壁碳纳米管,在 Ni-MgO 和 Ni-10Sm-MgO 催化剂上得到

的碳纳米管外径分别为 15~40 nm 和 15~25 nm。一般认为碳纳米管的直径与催化剂颗粒大小有相关性,我们认为 Sm 有助于抑制 Ni 颗粒团聚,得到较窄直径分别的碳纳米管,这与 XRD 分析结果一致。

2.5 碳纳米管的 TG-DSC 分析

图 6 是纯化后的碳纳米管的 TG-DSC 曲线。从 TG 曲线看,两种纯化后的产物都只有一个在 550~670 $^\circ\text{C}$ 的主要失重区间,并且失重率基本达到了 100%,说明粗产物经简单纯化过程就可以得到高纯度的产品,基本上能满足碳纳米管表征和应用的需要。在 Ni-10Sm-MgO 催化剂上得到的纯化碳纳米管的氧化温度为 610 $^\circ\text{C}$ 高于采用 Ni-MgO 催化剂的 599 $^\circ\text{C}$ 。从 DSC 曲线看,在 Ni-10Sm-MgO 催化剂上得到的碳纳米管没有发现在低于 550 $^\circ\text{C}$ 的一般认为是非石墨炭氧化的放热峰,只有峰温在 627.2 $^\circ\text{C}$ 的放热峰,明显高于采用 Ni-MgO 催化剂的 613.2 $^\circ\text{C}$,说明 Sm 有利于提高碳纳米管的石墨化程度,结果与 XRD 分析一致。纯化后碳纳米管的氧化温度和失重区间与文献^[17]报道基本一致,虽然比电弧法制备的碳纳米管氧化温度低^[18],但高于文献^[19-21]的报道,说明 CH_4 在 Ni-10Sm-MgO 催化剂上 650 $^\circ\text{C}$ 制备的

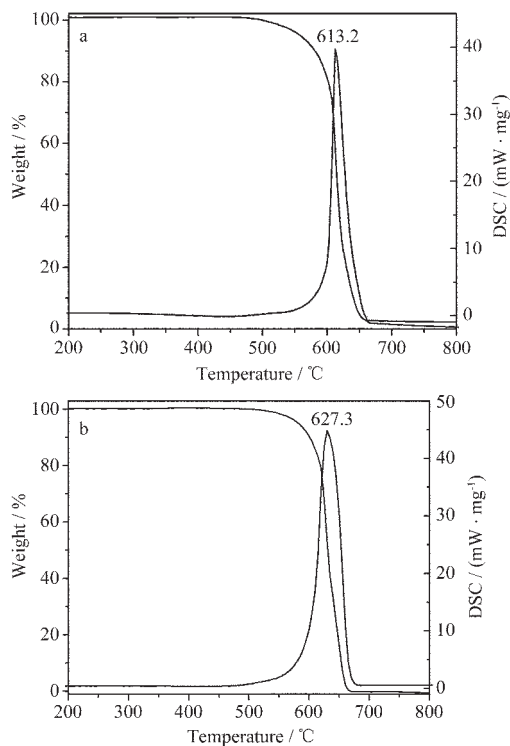


图 6 纯化的碳纳米管 TG-DSC 曲线

Fig.6 TG-DSC curves of purified CNTs for 30 min reaction over Ni-MgO (a), purified CNTs for 150 min reaction over Ni-10Sm-MgO (b)

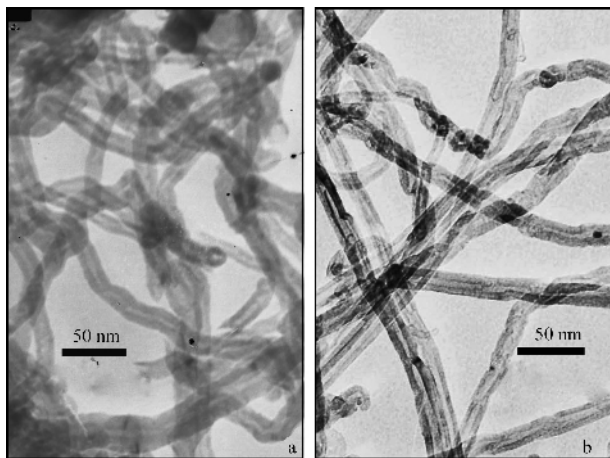


图 5 不同催化剂上制备的碳纳米管电镜照片

Fig.5 TEM images of raw CNTs for 30 min reaction over Ni-MgO (a), raw CNTs for 150 min reaction over Ni-10Sm-MgO (b)

碳纳米管石墨化程度较好。

3 结 论

CH₄ 在 Ni-Sm-MgO 催化剂上 650 °C 裂解得到的碳纳米管产率高、石墨化程度好、纯度高,容易纯化。根据催化剂活性评价和催化剂 XRD 和 TPR 表征分析,表明 Sm 和 Ni 之间有强相互作用,Sm 添加到 Ni-MgO 催化剂中,促进了 Ni²⁺ 的还原,抑制了 Ni 颗粒的团聚,提高了催化剂的活性和稳定性。CH₄ 在 Ni-Sm-MgO 催化剂上催化裂解制备碳纳米管的方法具有大规模、低成本制备碳纳米管的应用前景。

参考文献:

- [1] Iijima S. *Nature*, **1991**,**354**:56~58
- [2] Pérez C M, Rodríguez R I, Guerrero R A. *J. Catal.*, **2003**,**215**: 305~316
- [3] Ando Y, Zhao X, Sugai T, et al. *Mater. Today*, **2004**,**7**(10):22~29
- [4] Andrews R, Jacques D, Qian D, et al. *Acc. Chem. Res.*, **2002**, **35**:1008~1017
- [5] Herrera J E, Balzano L, Borgna A, et al. *J. Catal.*, **2001**,**204**: 129~145
- [6] Flahaut E, Govindaraj A, Peigney A, et al. *Chem. Phys. Lett.*, **1999**,**300**:236~242
- [7] Tang C, Ding X, Gan Z, et al. *Carbon*, **2002**,**40**:2497~2502
- [8] Kónya Z, Vesselényi I, Kiss J, et al. *Applied Catalysis A: General*, **2004**,**260**:55~61
- [9] WANG Chang-Qing(王常青), SUN Qing(孙 清), ZHANG Hui-Liang(张惠良), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2004**,**20**(6):657~662
- [10] WANG Min-Wei(王敏伟), LI Feng-Yi(李凤仪), PENG Nian-Cai(彭年才). *Nanchang Daxue Xuebao(J. Nanchang University(Nat. Sci.))*, **2002**,**26**(4):381~384
- [11] CHENG Chun(程 春), SHI Feng-Jun(石峰军), CHENG Di (程 笛), et al. *Huzhong Shifan Daxue Xuebao(J. Central China Normal University(Nat. Sci.))*, **2004**,**38**(1):36~39
- [12] Liang Q, Gao L Z, Li Q, et al. *Carbon*, **2001**,**39**:897~903
- [13] Chen P, Zhang H, Lin G, et al. *Carbon*, **1997**,**35**:1495~1501
- [14] Soneda Y, Duclaux L, Béguin F. *Carbon*, **2002**,**40**:965~969
- [15] LUO Lai-Tao(罗来涛), LI Song-Jun(李松军), DENG Geng-Feng(邓庚凤). *Zhongguo Xitu Xuebao(J. Chinese Rare Earth Soc.)*, **2002**,**20**:77~80
- [16] Hou H, Jun Z, Weller F, et al. *Chem. Mater.*, **2003**,**15**:3170~3175
- [17] Dillon A C, Mahan A H, Parilla Ph A, et al. *Nano Lett.*, **2003**, **3**:1425~1429
- [18] Ajayan P M, Ebbesen T W, Ichihashi T, et al. *Nature*, **1993**, **362**:522~525
- [19] Rana R K, Koltipin Y, Gedanken A. *Chemical Physics Letters*, **2001**,**344**:256~262
- [20] Liang Q, Li Q, Gao L, et al. *Materials Research Bulletin*, **2001**,**36**:471~477
- [21] Sui Y C, Acosta D R, Gonzalez-Leon J A, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2001**,**105**:1523~1527