

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

B01J 23/74

B01J 37/03 C01B 31/02



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03105056.5

[43] 公开日 2003 年 8 月 27 日

[11] 公开号 CN 1438072A

[22] 申请日 2003.3.3 [21] 申请号 03105056.5

[71] 申请人 清华大学

地址 100084 北京市北京 100084 - 82 信箱

[72] 发明人 赵 芸 李春华 梁 吉

[74] 专利代理机构 北京众合诚成知识产权代理有  
限公司

代理人 李光松

权利要求书 1 页 说明书 5 页

[54] 发明名称 用于制备碳纳米管的催化剂

[57] 摘要

本发明公开了属于催化剂范围的一种用于制备碳纳米管的催化剂，该催化剂是由含铁钴镍的多元水滑石经过高温焙烧得到的复合氧化物。该复合氧化物合成方法简单，操作简便，成本低。将该复合氧化物在一定温度下，用氢气还原后分解碳源气体，则制备出管外径为 15 - 70nm 的碳纳米管。该催化剂溶于常用酸，易与碳纳米管分离。本发明克服了现有技术中工艺复杂、能耗大的缺陷。是具大规模工业生产的一种方法。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种用于制备碳纳米管的催化剂，其特征在于：先采用金属盐溶液与碱溶液的共沉淀反应，制备含有铁、钴、镍的多元水滑石前驱体，再经高温焙烧后得到复合氧化物催化剂。

2. 根据权利要求1所述一种用于制备碳纳米管的催化剂，其特征在于：所述金属盐溶液为镁、铝硝酸盐或硫酸盐或盐酸盐和过渡金属硝酸盐或硫酸盐或盐酸盐的混合水溶液或醇溶液或以水和醇的混合溶剂溶解形成的溶液。

3. 根据权利要求1或2所述一种用于制备碳纳米管的催化剂，其特征在于：所述过渡金属元素为铁钴镍或其混合物，其中过渡金属元素在所有金属元素中的摩尔百分含量为1.7-25%。

4. 根据权利要求1所述一种用于制备碳纳米管的催化剂，其特征在于：所述碱溶液为氢氧化钠或氨水和碳酸钠或碳酸铵的水溶液。

5. 根据权利要求1所述一种用于制备碳纳米管的催化剂，其特征在于：所述制备催化剂具体步骤为：将盐溶液和碱溶液在搅拌下混合，然后在40-90℃晶化0.5-6h，过滤、洗涤、干燥得到多元水滑石，再于500-700℃焙烧3-5h，则得到所制备的催化剂。

6. 一种催化剂在制备碳纳米管中的应用，其特征在于：所述制备碳纳米管工艺是在固定床反应器中进行的，将所述催化剂放入固定床反应器中，在H<sub>2</sub>气氛下升温至500-950℃，通入碳源气体，反应20-120分钟停止，氩气保护下冷却，收集产物；产物纯化是将产物浸泡在1.0N的硝酸溶液中，超声处理15分钟，过滤、洗涤、干燥后即得碳纳米管。

7. 根据权利要求6所述催化剂在制备碳纳米管中的应用，其特征在于：所述使用该催化剂制备碳纳米管中的碳源气体可以是甲烷，丙烷，乙烯，乙炔。

## 用于制备碳纳米管的催化剂

### 技术领域

本发明属于催化剂范围，特别涉及一种用于制备碳纳米管的催化剂。

### 背景技术

碳纳米管自1991年被Iijima发现以来，其特有的力学、电学和化学性质以及独特的准一维管状分子结构，在未来高科技领域中显示出许多潜在的应用价值，成为化学、物理及材料科学等领域的研究热点。人们正在努力寻找产量大、纯度高、缺陷少、成本低廉，具有工业化制备前景的碳纳米管生产方法。就目前来说，文献报道的制备方法主要有电弧放电法、等离子体法、激光法和化学气相沉积法。电弧放电法、等离子体法和激光法都存在设备及工艺过程复杂、能耗大、成本高的缺点；而化学气相沉积法具有设备简单、操作简便、产物纯度高等优点，是最具大规模工业生产的一种方法。化学气相沉积法生产碳纳米管的关键是催化剂，文献报道采用该法制备碳纳米管的催化剂一般为负载型，载体包括硅胶、分子筛、氧化铝等，也有以有机金属化合物或复合氧化物为催化剂的。负载型催化剂制备碳纳米管存在产物后处理复杂的弊病。

CN1335257A和CN1170631A分别公开了一种制备碳纳米管的复合氧化物催化剂，催化剂采用柠檬酸络合法制备，原料价格较高，操作步骤繁琐，能耗大。

### 发明内容

本发明的目的是提供一种用于制备碳纳米管的催化剂，其特征在于：先采用金属盐溶液与碱溶液的共沉淀反应，制备含有铁、钴、镍的多元水滑石前驱体，再经高温焙烧后得到复合氧化物催化剂。

所述金属盐溶液为镁、铝的硝酸盐或硫酸盐或盐酸盐和过渡金属硝酸盐或硫酸盐或盐酸盐的混合水溶液或醇溶液或以水和醇的混合溶剂溶解形成的溶液。

所述过渡金属为铁、钴、镍或其混合物，其中过渡金属元素在催化剂所有金属元素中的摩尔百分含量为1.7-25%。

所述碱溶液为氢氧化钠或氨水和碳酸钠或碳酸铵的水溶液。

所述制备催化剂具体步骤为：将盐溶液和碱溶液在搅拌下混合，然后在 40-90℃晶化 0.5-6h，过滤、洗涤、干燥得到多元水滑石，再于 500-700℃焙烧 3-5h，则得到所制备的催化剂。

所述催化剂在制备碳纳米管中的应用，该工艺是在固定床反应器中进行；将一定量的催化剂在 H<sub>2</sub>气氛下升温至 500-950℃，通入碳源气体，反应 20-120 分钟停止，氩气保护下冷却，收集产物；产物纯化是将产物浸泡在 1.0N 的硝酸溶液中，超声处理 15 分钟，过滤、洗涤、干燥后，制备得碳纳米管，并由透射电子显微镜观测形貌。

本发明有益效果是提供的催化剂制备方法简单，成本低，应用该催化剂可制得大量管径均匀的碳纳米管。

#### 具体实施方式

本发明为一种用于制备碳纳米管的催化剂。其先采用金属盐溶液与碱溶液的共沉淀反应，制备含有铁、钴、镍的多元水滑石前驱体，再经高温焙烧后得到复合氧化物催化剂。制备催化剂具体步骤为：将盐溶液和碱溶液在搅拌下混合，然后在 40-90℃晶化 0.5-6h，过滤、洗涤、干燥得到多元水滑石，再于 500-700℃焙烧 3-5h，则得到所制备的催化剂。上述金属盐溶液为镁、铝硝酸盐或硫酸盐或盐酸盐和过渡金属硝酸盐或硫酸盐或盐酸盐的混合水溶液或醇溶液或以水和醇的混合溶剂溶解形成的溶液。上述碱溶液为氢氧化钠或氨水和碳酸钠或碳酸铵的水溶液。

下面再举实施例对本发明予以说明。

#### 实施例 1

将 18.92g(0.0767mol) 的固体 MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 和 3.73g(0.0133mol) 的固体 CoSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 及 14.99g(0.0225mol) 的固体 Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·18H<sub>2</sub>O (Mg:Co:Al=1.7:0.3:1 的摩尔比) 溶于 100ml 去离子水中，配成混合盐溶液，另称取 8.64g(0.216mol) NaOH 和 4.77g(0.045mol) Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 溶于 100ml 去离子水中配成混合碱溶液。在剧烈搅拌下将盐溶液滴加到碱溶液中，升温至 60℃，反应 0.5h，生成粉色沉淀，经过滤、

洗涤及干燥制得纳米尺寸钴镁铝水滑石  $Mg_{3.4}Co_{0.6}Al_2(OH)_{12}CO_3 \cdot 4H_2O$ ，于  $600^\circ C$  下焙烧 3 小时得纳米尺寸钴镁铝复合氧化物。

碳纳米管的制备在固定床反应器中进行。将 200mg 钴镁铝复合氧化物催化剂在  $H_2$  气氛下升温至  $800^\circ C$ ，通入流量为 52ml/min 的丙烷及流量为 200ml/min 的氢气，反应 90 分钟停止，氩气保护下冷却，收集产物。产物经纯化、洗涤、干燥，得到纯碳纳米管 530mg。由本方法制得的碳纳米管外径 30-60nm。

### 实施例 2

将 20.77g(0.081mol) 的固体  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  和 2.62g(0.009mol) 的固体  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  及 16.88g (0.045mol) 的固体  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  (Mg:Ni:Al=1.8:0.2:1 的摩尔比) 溶于 100ml 乙醇中配成溶液，另称取 90ml 氨水和 7.68g(0.08mol)  $(NH_4)_2CO_3$  溶于 30ml 去离子水中配成混合碱溶液。在剧烈搅拌下将盐溶液快速加到碱溶液中，升温至  $60^\circ C$ ，反应 1.5h，生成绿色沉淀，经过滤、洗涤及干燥制得纳米尺寸镍镁铝水滑石  $Mg_{3.6}Ni_{0.4}Al_2(OH)_{12}CO_3 \cdot 4H_2O$ ，于  $500^\circ C$  下焙烧 5 小时得纳米尺寸镍镁铝复合氧化物。

碳纳米管的制备在固定床反应器中进行。将 200mg 镍镁铝复合氧化物催化剂在  $H_2$  气氛下升温至  $700^\circ C$ ，通入流量为 45ml/min 的甲烷及流量为 200ml/min 的氢气，反应 60 分钟停止，氩气保护下冷却，收集产物。产物经纯化、洗涤、干燥，得到纯碳纳米管 300mg。由本方法制得的碳纳米管外径 15-35nm。

### 实施例 3

将 23.08g (0.09mol) 的固体  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  和 1.82g(0.0045mol) 的固体  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  及 15.19g (0.0405mol) 的固体  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  其 Mg:Fe:Al=2:0.1:0.9(摩尔比) 溶于 60ml 乙醇和 60ml 去离子水的混合溶剂中配成溶液，另称取 8.64g (0.216mol) NaOH 和 4.77g(0.045mol)  $Na_2CO_3$  溶于 120ml 去离子水中配成混合碱溶液。在剧烈搅拌下将盐溶液快速加到碱溶液中，升温至  $40^\circ C$ ，反应 0.5h，生成土黄色沉淀，经过滤、洗涤及干燥制得纳米尺寸铁镁铝水滑石  $Mg_4Fe_{0.2}Al_{1.9}(OH)_{12}CO_3 \cdot 4H_2O$ ，于  $700^\circ C$  下焙烧 4 小时得纳米尺寸铁镁铝复合氧化物。

碳纳米管的制备在固定床反应器中进行。将 200mg 铁镁铝复合氧化物催化剂在  $H_2$  气氛下升温至  $500^\circ C$ ，通入流量为 45ml/min 的乙烯及流量为 205ml/min 的氢气，反应 120 分钟停止，氩气保护下冷却，收集产物。产物经纯化、洗涤、干燥，得到纯碳纳米管 380mg。由本方法制得的碳纳米管外径 15-30nm。

#### 实施例 4

由 7.70g (0.081mol) 的固体  $MgCl_2$ ，1.17g (0.009mol) 的固体  $NiCl_2$  和 0.73g (0.0045mol) 的固体  $FeCl_3$  及 5.41g (0.0405mol) 的固体  $AlCl_3$  的水溶液，其中  $Mg:Ni:Fe:Al=1.8:0.2:0.1:0.9$  (摩尔比) 与 8.64g (0.216mol)  $NaOH$  和 4.77g (0.045mol)  $Na_2CO_3$  碱溶液于  $90^\circ C$  反应 6h，制备镍铁镁铝水滑石前驱体  $Mg_{3.6}Ni_{0.4}Fe_{0.2}Al_{1.8}(OH)_{12}CO_3 \cdot 4H_2O$ 。600 $^\circ C$  下焙烧 3 小时得纳米尺寸镍铁镁铝复合氧化物。

碳纳米管的制备是在  $700^\circ C$  下，将流量为 75ml/min 的乙炔及 150ml/min 的氢气通入 200mg 催化剂反应 20 分钟停止，收集产物，纯化后得到碳纳米管 600mg。由本法制得的碳纳米管外径 40-70nm。

#### 实施例 5

由 20.77g (0.081mol) 的固体  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ，2.62g (0.009mol) 的固体  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  和 1.21g (0.003mol) 的固体  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  及 10.13g (0.027mol) 的固体  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  其  $Mg:Co:Fe:Al=2.7:0.3:0.1:0.9$  (摩尔比) 的水溶液，与 8.64g (0.216mol)  $NaOH$  和 4.77g (0.045mol)  $Na_2CO_3$  碱溶液于  $80^\circ C$  反应 4h，制备钴铁镁铝水滑石前驱体  $Mg_{5.4}Co_{0.6}Fe_{0.2}Al_{1.8}(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ 。600 $^\circ C$  下焙烧 3 小时得纳米尺寸钴铁镁铝复合氧化物。

碳纳米管的制备是在  $600^\circ C$  下，将流量为 100ml/min 的丙烷及 150ml/min 的氢气通入 200mg 催化剂反应 40 分钟停止，收集产物，纯化后得到碳纳米管 580mg。由本法制得的碳纳米管外径 25-55nm。

#### 实施例 6

由 20.77g (0.081mol) 的固体  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ，2.62g (0.009mol) 的固体  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  和 1.82g (0.0045mol) 的固体  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  及 6.75g (0.018mol)

的固体  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  其  $\text{Mg}:\text{Ni}:\text{Fe}:\text{Al}=3.6:0.4:0.2:0.8$ (摩尔比)的水溶液, 与  $8.64\text{g}$  ( $0.216\text{mol}$ )  $\text{NaOH}$  和  $4.77\text{g}$  ( $0.045\text{mol}$ )  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  碱溶液于  $70^\circ\text{C}$  反应  $3\text{h}$ , 制备镍铁镁铝水滑石先驱体  $\text{Mg}_{7.2}\text{Ni}_{0.8}\text{Fe}_{0.4}\text{Al}_{1.6}(\text{OH})_{20}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。  $600^\circ\text{C}$  下焙烧  $3$  小时得纳米尺寸镍铁镁铝复合氧化物。

碳纳米管的制备是在  $950^\circ\text{C}$  下, 将流量为  $200\text{ml}/\text{min}$  的丙烷及  $100\text{ml}/\text{min}$  的氢气通入  $200\text{mg}$  催化剂反应  $30$  分钟停止, 收集产物, 纯化后得到碳纳米管  $630\text{mg}$ 。由本法制得的碳纳米管外径  $30\text{--}70\text{nm}$ 。