(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104591128 B
(45)授权公告日 2016.08.24

(21)申请号 201510012041.7

(22)申请日 2015.01.09

(73)专利权人 山东大展纳米材料有限公司
地址 256200 山东省滨州市邹平县临池镇小临池村

(72)发明人 李岩 徐泗蛟 房泽芳

(74)专利代理机构 济南舜源专利事务所有限公司 37205
代理人 宋玉霞

(51)Int.Cl.
C01B 31/02(2006.01)
B82Y 40/00(2011.01)
B82Y 30/00(2011.01)

(56)对比文件
CN 101412592 A,2009.04.22,说明书第2页第2段至第4页第2段.
CN 102199872 A,2011.09.28,说明书第[0004]－[0007]段.
CN 103420359 A,2013.12.04,说明书第[0007]－[0020]段.
CN 104085873 A,2014.10.08,说明书第[0007]－[0019]段.
Dang Sheng Su et al..“Natural Lavas as Catalysts for Efficient Production of Carbon Nanotubes and Nanofibers”.《Angewandte Chemie International Edition》.2007,第46卷第1823-1824页.

审查员 张营

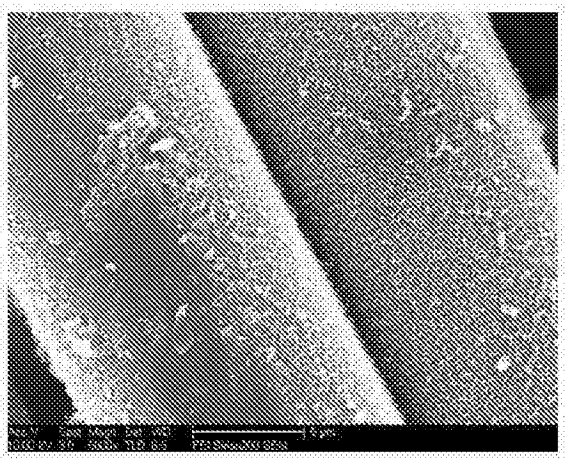
权利要求书1页 说明书3页 附图2页

(54)发明名称

一种玄武岩纤维做催化剂制备碳纳米管的方法

(57)摘要

本发明公开了一种碳纳米管的制备方法，具体涉及一种玄武岩纤维做催化剂制备碳纳米管的方法。通过将玄武岩纤维裁剪成小薄片后高温煅烧，放入流化床反应器中，以低碳烯烃为碳源，采用化学气相沉积法制备出碳纳米管。该方法成本低、工艺简单、易于操作，既拓宽了玄武岩纤维的应用领域，又可以解决碳纳米管催化剂成本高的问题，适用于工业化大规模生产。



CN 104591128 B

1.一种玄武岩纤维做催化剂制备碳纳米管的方法,其具体步骤为:

1)将玄武岩纤维裁剪成长0.01-0.5cm、宽0.01-0.2cm的薄片;

2)将上述玄武岩纤维薄片放入马弗炉中600-900℃煅烧1-4h;

3)将经过处理的玄武岩薄片投入到流化床反应器中,通入惰性气体20-60min,升温至600-1000℃,通入氢气还原10-20min;所述惰性气体为氮气或氩气;

4)还原完成后通入7碳以下的低碳烃类的碳源气体与惰性气体的混合气体至反应器内,气流将催化剂吹成流化状态,碳源气体在催化剂表面附着,并逐步裂解生成碳纳米管。

2.如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述氢气的流速为0.05-0.8m/s。

3.如权利要求1所述的方法,其特征在于,混合气体体积配比为惰性气体:碳源气体=1:0.5-1。

4.如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述混合气体的流速为0.05-1m/s。

一种玄武岩纤维做催化剂制备碳纳米管的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种碳纳米管的制备方法，具体涉及一种玄武岩纤维做催化剂制备碳纳米管的方法。

背景技术

[0002] 碳纳米管自从问世以来就一直以其独特的结构和优异性能，吸引着国内外研究者的注意。碳纳米管具有良好的力学性能、热稳定性、特殊的电学性质、导热、储氢、吸附和催化性能等。目前最为普遍的制备方法是化学气相沉积法，其中应用的催化剂活性组分以金属 Fe、Co、Ni、Mg、Al或其合金为主，近些年来也有将Cu、Mo、Sn等引入催化剂组分的，不同活性组分和结构的催化剂会影响生长所得碳纳米管的形貌、结构、收率和性能，因此研究者不断地改进催化剂的组分及结构或直接选择含有合适活性金属中心的催化剂来达到制备碳纳米管的目的。尽管碳纳米管催化剂报道已经很多，催化效果也越来越高，但仍然没有克服传统催化剂存在的成本高的缺点。

[0003] 玄武岩纤维，确切的说是玄武岩无端纤维(EBF)是在熔炼过程中制备的。将具有特定化学特性的玄武岩用复杂的熔炼方法精炼成玄武岩纤维。它们是在约1400℃下由液态的玄武岩熔体制备的。其化学成分主要为SiO_2、Al_2O_3、Fe_2O_3、TiO_2等，其中SiO_2含量在44-52%，Al_2O_3含量在12-18%，FeO和Fe_2O_3含量为9-14%，各地地质不同略有偏差。近几年来，随着玄武岩纤维制备工艺的成熟，其在加固领域、混凝土领域、复合材料领域的开发和应用越来越广。

[0004] 基于玄武岩纤维的化学成分，恰恰含有催化碳纳米管生长的金属活性组分，如果能够利用玄武岩纤维做碳纳米管催化剂，既可以拓宽玄武岩纤维的应用领域，又可以解决碳纳米管催化剂成本高的问题。

发明内容

[0005] 本发明的目的是提供一种玄武岩纤维做催化剂制备碳纳米管的方法。通过将玄武岩纤维裁剪成小薄片后高温煅烧，放入流化床反应器中，以低碳烯烃为碳源，采用化学气相沉积法制备碳纳米管。该方法成本低、工艺简单、易于操作，适用于工业化大规模生产。

[0006] 玄武岩纤维中含有Fe、Al等碳纳米管催化剂所需的活性组分，因此可以用玄武岩纤维做催化剂制备碳纳米管。流化床反应器由于其反应快，收率高，易操作等特点已广泛用于碳纳米管的制备。本发明人基于上述完成了本发明。通过将玄武岩纤维裁剪成长0.01-0.5cm、宽0.01-0.2cm的薄片，经过600-900℃高温煅烧后放入流化床反应器中，通入N_2，反应温度为600-1000℃，通入7碳以下的低碳烃类的碳源气体和氮气的混合气体至反应器内进行反应，生成碳纳米管。

[0007] 一种玄武岩纤维做催化剂制备碳纳米管的方法，其具体步骤为：

[0008] 1)将玄武岩纤维裁剪成长0.01-0.5cm、宽0.01-0.2cm的薄片；

[0009] 2)将上述玄武岩纤维薄片放入马弗炉中600-900℃煅烧1-4h；

[0010] 3)将经过处理的玄武岩薄片投入到流化床反应器中，通入惰性气体20-60min，升温至600-1000℃，通入氢气还原10-20min；

[0011] 4)还原完成后通入7碳以下的低碳烃类的碳源气体与惰性气体的混合气体至反应器内，气流将催化剂吹成流化状态，碳源气体在催化剂表面附着，并逐步裂解生成碳纳米管。

[0012] 在本发明一个优选的实施方式中，所述惰性气体为氮气或氩气。

[0013] 在本发明一个优选的实施方式中，所述氢气的流速为0.05-0.8m/s。

[0014] 在本发明一个优选的实施方式中，混合气体体积配比为惰性气体：碳源气体=1:0.5-1。

[0015] 在本发明一个优选的实施方式中，所述混合气体的流速为0.05-1m/s。

附图说明

[0016] 下面，结合附图对本发明进行说明：

[0017] 图1是采用玄武岩纤维做催化剂制备的碳纳米管的扫描电镜图片，标尺为5μm。

[0018] 图2是采用玄武岩纤维做催化剂制备的碳纳米管的扫描电镜图片，标尺为2μm。

[0019] 图3是采用玄武岩纤维做催化剂制备的碳纳米管的扫描电镜图片，标尺为500μm。

具体实施方式

[0020] 以下对采用玄武岩纤维做催化剂制备碳纳米管的方法进行描述：

[0021] 在本发明中，术语“惰性气体”是指不会干扰碳源和玄武岩纤维催化剂反应的气体，其非限定性例子有，例如氮气、氦气、氩气等。

[0022] 在本发明中，术语“碳纳米管”表示一种具有特殊结构的一维量子材料，其径向尺寸为纳米量级，轴向尺寸为微米量级。碳纳米管主要由呈六边形排列的碳原子构成数层到数十层的同轴圆管。层与层之间保持固定的距离，约0.34nm，直径一般为2~20 nm。

[0023] 在本发明中，术语“流化状态”是指玄武岩纤维及碳纳米管悬浮于运动的惰性气体之中，从而使玄武岩纤维及碳纳米管具有流体的某些表观特征。

[0024] 在本发明的一个实施例中，在反应器中利用惰性气体(例如氮气)载带玄武岩纤维，将玄武岩纤维吹成悬浮状态，将玄武岩纤维裁剪成小薄片，可以更容易实现流化状态。

[0025] 在本发明中，马弗炉600-900℃高温煅烧可以烧掉玄武岩纤维表面的杂质及有机碳，有利于提高催化效率。

[0026] 在本发明中，通入氢气还原是指在惰性气体保护下，用氢气将玄武岩纤维中的活性金属氧化物(如FeO、Fe_2O_3、Al_2O_3等)还原成金属，碳源气体只有在金属表面才能够裂解，生成碳纳米管。

[0027] 在本发明一个优选的实施方式中，所述惰性气体为氮气或氩气。

[0028] 在本发明一个优选的实施方式中，所述氢气的流速为0.05-0.8m/s。

[0029] 在本发明一个优选的实施方式中，混合气体体积配比为惰性气体：碳源气体=1:0.5-1。

[0030] 在本发明一个优选的实施方式中，所述混合气体的流速为0.05-1m/s。

[0031] 下面结合具体实施例对本发明做进一步说明。应理解，这些实施例仅用于说明本

发明而不用于限制本发明的范围。对于下列实施例中未注明具体条件的实验方法，通常按照常规条件，或按照制造厂商所建议的条件。比例和百分比基于摩尔量，除非特别说明。

[0032] 原料来源：

[0033] (1)气源：

[0034] 丙烯：购自山东齐鲁石化公司，纯度：>99.9%；

[0035] 甲烷：购自东营中国石油天然气有限公司，纯度：>99.9%；

[0036] 氢气：购自淄博安泽特气有限公司，纯度：>99.9%；

[0037] 氮气：购自淄博安泽特气有限公司，纯度：>99.99%；

[0038] (2)玄武岩纤维：购自牡丹江玄武岩纤维有限公司。

[0039] 产品性能测试：

[0040] (1)纯度测试：

[0041] 流化反应完成后通过称重得到产物的重量，基于使用的玄武岩催化剂的量($m_{催化剂}$)和产物的重量($m_{总}$)，定义产物的纯度：

[0042] 纯度＝ $[(m_{总}-m_{催化剂})/m_{总}]\times 100\%$。

[0043] (2)微观形貌测试：

[0044] 通过扫描电子显微镜(SEM)确定碳纳米管的管径。

[0045] 实施例1：

[0046] 将2g玄武岩纤维裁剪成长0.3cm、宽0.1cm的薄片后放入马弗炉中700℃煅烧2h；将处理过的玄武岩薄片投入到流化床反应器中，通入氮气30min，将反应器升温至700℃，通入氢气还原15min，氢气的流速为0.1m/s；还原完成后通入丙烯与氮气的混合气体至反应器内，混合气体的流速为0.5m/s，气流将催化剂吹成流化状态，丙烯在催化剂表面附着，并逐步裂解生成碳纳米管，反应完后冷却放料。

[0047] 通过称重计算，碳纳米管的纯度为62.8%，通过附图1可以看出，生成产品确实为碳纳米管，管径在30nm左右。

[0048] 实施例2：

[0049] 将2g玄武岩纤维裁剪成长0.5cm、宽0.2cm的薄片后放入马弗炉中900℃煅烧4h；将处理过的玄武岩薄片投入到流化床反应器中，通入氮气50min，将反应器升温至800℃，通入氢气还原20min，氢气的流速为0.2m/s；还原完成后通入甲烷与氮气的混合气体至反应器内，混合气体的流速为0.3m/s，气流将催化剂吹成流化状态，甲烷在催化剂表面附着，并逐步裂解生成碳纳米管，反应完后冷却放料。通过称重计算，碳纳米管的纯度为77.3%。

[0050] 本发明采用玄武岩纤维做催化剂制备碳纳米管的工艺方法，其原料用量及工艺参数不局限于上述列举的实施例。在阅读了本发明的上述讲授内容之后，本领域技术人员可以对本发明作各种改动或修改，这些等价形式同样落于本申请所附权利要求书所限定的范围。

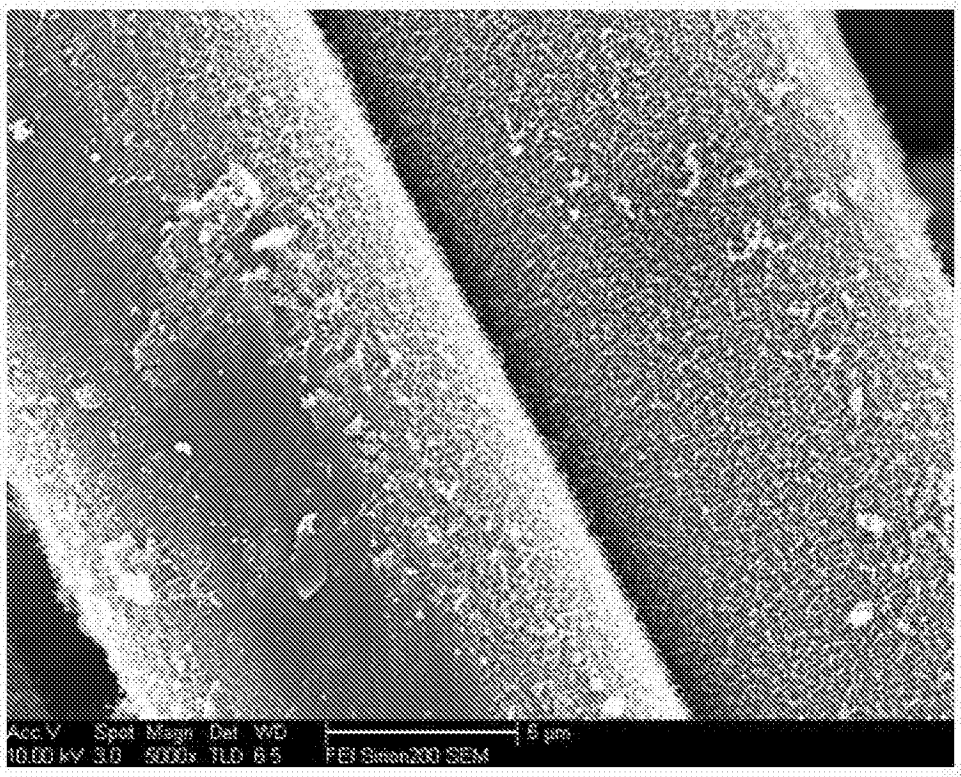

Acc.V Spot Magn Det WD 5 µm
10.00 kV 3.0 7005x TLD 6.5 FEI Sirion200 SEM

图1

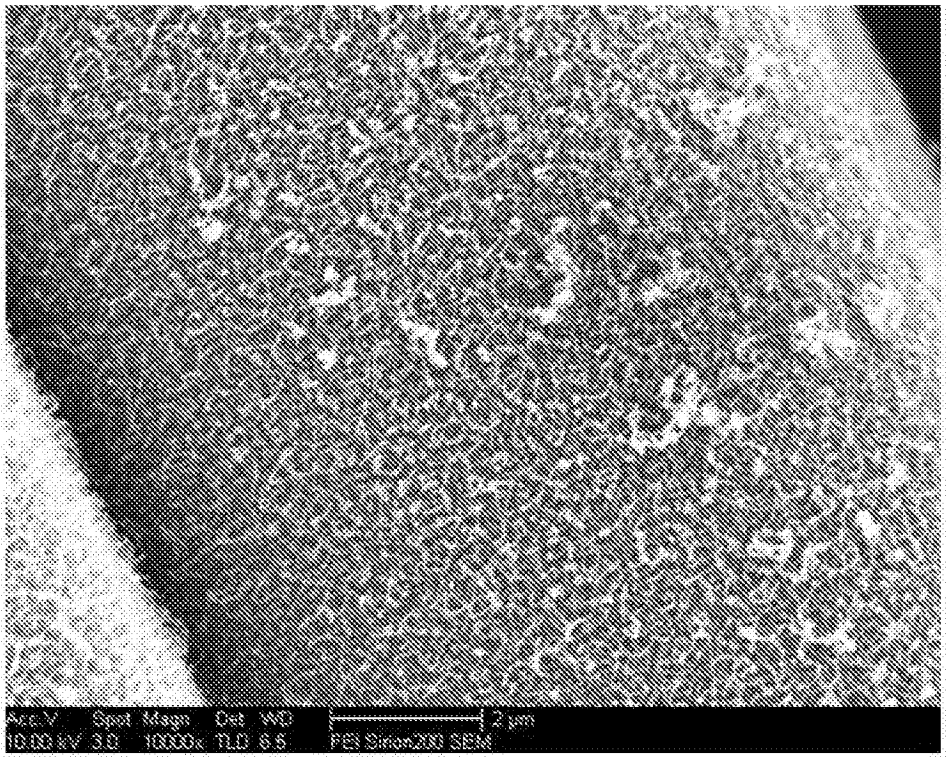

Acc.V Spot Magn Det WD 2 µm
10.00 kV 3.0 10000x TLD 6.5 FEI Sirion200 SEM

图2

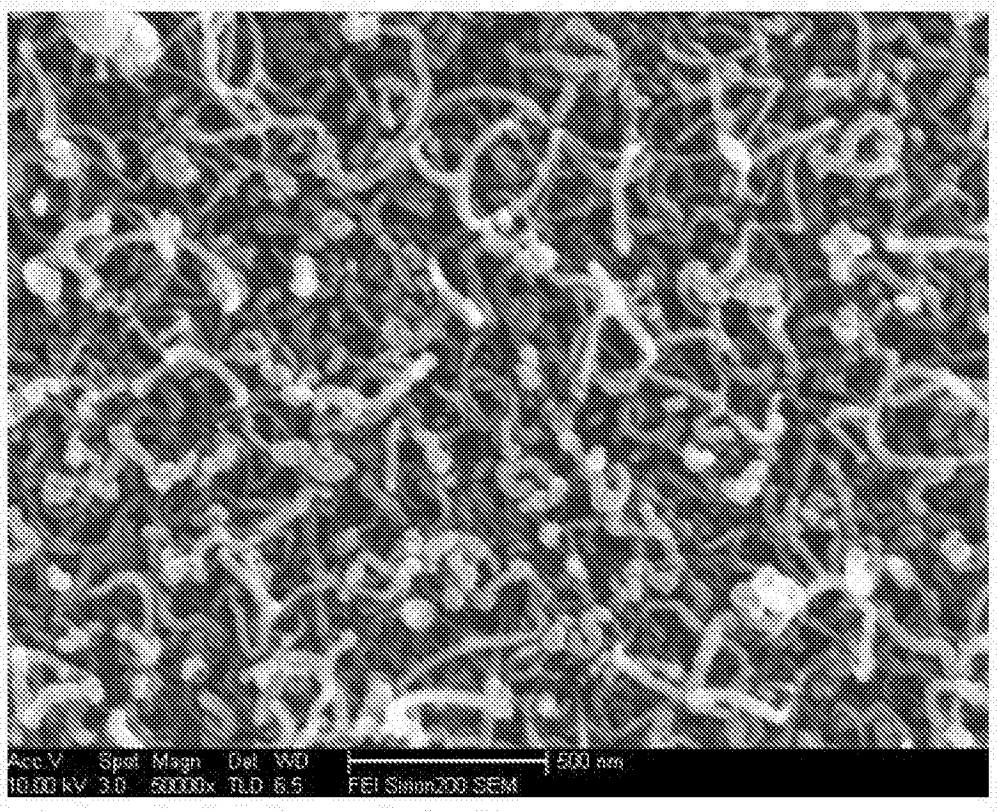

Acc.V Spot Magn Det WD
10.00 kV 3.0 20000x TLD 6.5
500 nm
FEI Sirion200 SEM

图3