

文章编号: 1673- 9620 (2008) 04- 0001- 05

# 结构化纳米碳纤维催化材料的制备及表征<sup>\*</sup>

成春春, 朱 劼, 胡 刚, 李明时, 朱建军

(江苏工业学院 化学化工学院, 江苏 常州 213164)

**摘要:** 采用堇青石型蜂窝陶瓷 (monolith) 为基材, 在其表面浸涂二氧化钛, 得到含二氧化钛涂层的新型结构化基材, 提高了基材的比表面及抗腐蚀性。以甲烷为碳源, 在结构化基材表面生长纳米碳纤维 (CNF), 制备出结构化复合纳米碳纤维催化材料 (CNF/TiO<sub>2</sub>/monolith)。扫描电镜 (SEM) 和物理吸附仪 (BET) 表征结果表明, CNF 粗细均匀、直径~ 70 nm, 比表面~ 180 m<sup>2</sup>/g。并以 CNF/TiO<sub>2</sub>/monolith 为载体负载金属钯, 制备出结构化纳米碳纤维负载型催化剂 (Pd/CNF/TiO<sub>2</sub>/monolith), 其催化加氢活性明显优于成型活性炭负载型 Pd 催化剂。

**关键词:** 堇青石; 二氧化钛; 纳米碳纤维; 钯/碳催化剂

中图分类号: TQ 032.41

文献标识码: A

## Preparation and Characterization of Monolith with a Carbon Nanofiber Washcoat

CHENG Chun- chun, ZHU Jie, HU Gang, LI Ming- shi, ZHU Jian- jun

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213164, China)

**Abstract:** A novel structured catalytic material with a titania washcoat was prepared by using monolith as substrate material. A titania washcoat was coated on monolith by dipping titania sol. The titania washcoat protected the substrate material from acid corrosion and increased its specific surface area as well. Nickel particles were supported on the titania- coated structured material to decompose methane to grow carbon nanofibers (CNF). The CNF/TiO<sub>2</sub>/monolith was characterized by scanning electron microscopy (SEM) and BET. It is shown that the uniform CNF with diameter of around 70 nm was grown on the surface of the structured material. Pd/CNF/TiO<sub>2</sub>/monolith catalysts were prepared by impregnating palladium chloride and their hydrogenation activities were evaluated by hydrogenation of styrene. It was shown that the hydrogenation activity of the structured carbon nanofiber supported catalyst was significantly higher than that of commercial formed activation carbon supported catalyst.

**Key words:** monolith; titania; carbon nanofiber; Pd/C

纳米碳纤维 (CNF) 自从问世以来就一直以其独特的结构和优异性能, 吸引着研究者的注

意<sup>[1,2]</sup>。纳米碳纤维具有优良的电子传导能力、对反应物和产物特异的吸附性能、特殊的孔隙间立体

\* 收稿日期: 2008- 01- 04

基金项目: 江苏省高校自然科学基金基础研究项目资助 (07KJB530024); 江苏省基础研究计划 (自然科学基金) 资助项目 (BK2007044); 江苏省高校自然科学重大基础研究项目资助 (05KJA43004)

作者简介: 成春春 (1981- ), 女, 江苏南通人, 硕士研究生; 联系人: 李明时。

选择性、碳与金属催化剂之间的相互作用等性质。展示出它在催化领域中有着非常开阔的应用情景<sup>[3,4]</sup>。美国的 Baker<sup>[5-9]</sup>，法国的 Ledoux 和德国的 Schloegl<sup>[10-12]</sup> 以及俄罗斯的 Boreskov<sup>[13]</sup> 等都开展了纳米碳纤维在催化领域的应用研究。然而，目前研究报道大多采用粉末状纳米碳纤维，不能用于固定床催化反应。本课题拟采用在结构化的具有大孔隙率的基材上，直接生长纳米碳纤维，最终形成结构化的纳米碳纤维材料，来解决纳米碳纤维成型问题。

本工作以堇青石型蜂窝陶瓷为基材，经二氧化钛涂层改性后，生长纳米碳纤维，再以该材料为载体负载金属钯，制备出结构化纳米碳纤维负载型钯催化剂。以苯乙烯加氢为模型反应，进行活性评价。

## 1 实 验

### 1.1 非结构化纳米碳纤维的催化生长

以 20% Ni/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为催化剂，CH<sub>4</sub> 为碳源，N<sub>2</sub> 为载气生长非结构纳米碳纤维 (CNF)。催化剂在 700 °C 氢气气氛下还原 3 h，然后将温度降至反应温度 600 °C，以 80 mL/min 的流速通入 CH<sub>4</sub> 制备 CNF。反应一定时间后用氮气保护冷却至室温，即制得到粉末 (非结构化) 纳米碳纤维。

### 1.2 结构化纳米碳纤维的催化生长

采用堇青石型蜂窝陶瓷 (南京高淳特种陶瓷公司，BET 比表面 < 0.5 m<sup>2</sup>/g，壁厚 0.16 - 0.18 mm，开孔数 300 孔/in<sup>2</sup>，外型尺寸为 φ10\*20 圆柱) 为基材 (记为 monolith)，首先在基材表面分别浸涂质量分数为 1%、2%、4% 的 TiO<sub>2</sub> 膜，然后在其表面生长纳米碳纤维。二氧化钛膜用溶胶-凝胶 (sol-gel) 法制备<sup>[14]</sup>。浸涂后样品经 120 °C 干燥 12 h，500 °C 焙烧 3 h (经 TiO<sub>2</sub> 改性后样品记为 TiO<sub>2</sub>/monolith)。将浸涂 TiO<sub>2</sub> 前后的 monolith 浸入 0.1 mol/L 的硝酸镍 (纯度 AR 级，上海恒信试剂有限公司) 溶液中，搅拌浸渍 8 h 后，取出经 120 °C 干燥 12 h，500 °C 焙烧即得含 Ni 催化剂的结构化基材，金属 Ni 负载量为 4%。

将此 Ni 催化剂在 20% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (总流量为 100 mL/min) 气氛下，以 5.5 °C/min 升温至 700 °C，还原 2 h，然后降温至反应温度 600 °C 后，切换为 CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (50%/10%/40%，总流量为

200 mL/min)，反应进行 6 h 后停止。在氮气保护下冷却至室温后取出，即为具有外型尺寸为 φ10\*20 圆柱型结构化纳米碳纤维 (简称结构化纳米碳纤维，记为 CNF/monolith，经 TiO<sub>2</sub> 改性后样品生长纳米碳纤维样品记为 CNF/TiO<sub>2</sub>/monolith)。按纳米碳纤维生长前后样品质量增加计算 CNF 负载量。

### 1.3 Pd/C 催化剂的制备与活性评价

将所制得的粉末 CNF 和结构化 CNF/TiO<sub>2</sub>/monolith 样品经体积比为 1:1 的浓硫酸和浓硝酸浸渍 12 h，洗涤后于 120 °C 烘干备用。活性炭 (昆山创景炭素公司) 使用前经 1 mol/L 硝酸处理，后经去离子水洗涤至中性，120 °C 烘干备用。

CNF/TiO<sub>2</sub>/monolith 负载的钯催化剂 (记为 0.5% Pd/CNF/TiO<sub>2</sub>/monolith，0.5% 为 Pd 的质量分数) 由过量浸渍法制备。将 1 g CNF/TiO<sub>2</sub>/monolith 加入 10 mL 蒸馏水，搅拌 5 min 后，缓慢滴加计量的 PdCl<sub>2</sub> 盐酸溶液 (PdCl<sub>2</sub> 粉末 (纯度 AR 级，上海试剂一厂) 溶解于体积比为 1:5 的 HCl 中，加热至完全溶解)，用 5 mol/L 的 NaOH 调节 pH 至 11-12，用甲醛溶液还原，在 90 °C 的水浴中加热反应 1 h 后抽滤，洗涤并用 0.1 mol/L 的硝酸银检测至无 Cl<sup>-</sup>。经 120 °C 烘干备用。粉末 CNF 和活性炭负载的催化剂 (分别记为 0.5% Pd/CNF 和 0.5% Pd/C) 的制备方法同上。

苯乙烯加氢活性评价在常压加氢装置上进行。依次在 250 mL 反应瓶中加入定量催化剂，10 mL 无水乙醇，以及 20 mL 的苯乙烯 (纯度 CP 级，国药集团化学试剂有限公司)，搅拌均匀，在常温常压下通入 H<sub>2</sub>。通过观察和记录耗氢体积随时间的变化监测加氢反应过程，绘制 H<sub>2</sub> 消耗量与反应时间的曲线图，求得苯乙烯加氢反应的耗氢速率。

### 1.4 催化材料表征

用日本 JSM-6360LA 型扫描电镜 (SEM) 观察所制备 TiO<sub>2</sub> 涂层和 CNF 的形貌特征。用 ASAP-2010 比表面积与孔径测定仪测定比表面积、孔体积和孔径分布。用等离子发射光谱 (ICP) 来测定酸浸泡后溶液中 Mg 离子和 Al 离子的浓度，从而分析未涂层和含 1%、2%、4% 二氧化钛涂层的 Monolith 在强酸介质中的稳定性。

## 2 结果与讨论

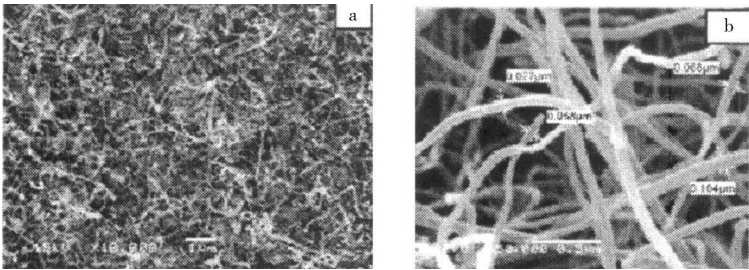
## 2 1 非结构化纳米碳纤维的表面形态

图 1 是以  $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  为催化剂, 以  $\text{CH}_4$  为碳源生长得到的非结构化纳米碳纤维的 SEM 照片。从图 1a 可见, 许多纳米碳纤维零乱交织在一起, 提供了很高的外表面 (BET 测定为  $180\text{ m}^2/\text{g}$ )。从图 1b 中可见, 通过催化方法生长的 CNF 非常纯净, 几乎看不到颗粒状碳黑的生成。直径分布

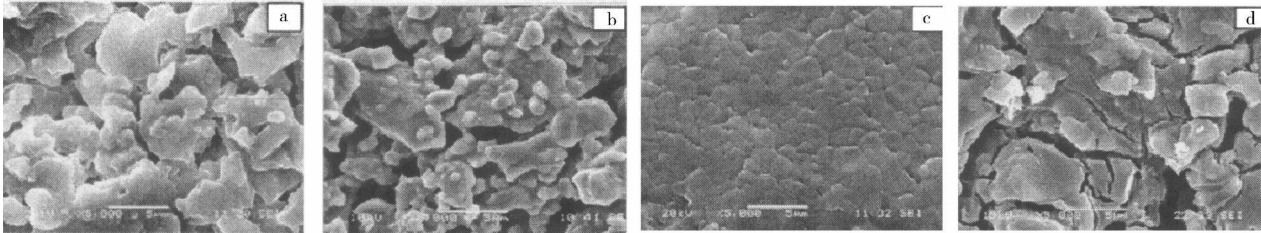
比较均匀, 约为  $70\text{ nm}$ , 纤维表面光滑。

## 2 2 $\text{TiO}_2$ 涂层对 monolith 的表面改性

不同浓度的  $\text{TiO}_2$  涂层对于 monolith 表面形态有着不同程度的修饰作用。如图 2 所示, 未经  $\text{TiO}_2$  溶胶涂层的 monolith 表面极不平整, 具有较大的缝隙 (图 2a)。由图 2b 可见, 经  $1\%$   $\text{TiO}_2$  溶胶浸涂样品上  $\text{TiO}_2$  未能完全覆盖基材, 基材上有明



(a) 放大 10 000 倍 (b) 放大 50 000 倍  
图 1 以  $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  为催化剂生长非结构化 CNF 的 SEM 图  
Fig 1 SEM of CNFs with non- structured catalyst-  $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$



(a) 未涂层的堇青石 (b)  $1\% \text{TiO}_2$  涂层 (c)  $2\% \text{TiO}_2$  涂层 (d)  $4\% \text{TiO}_2$  涂层  
图 2 堇青石经不同浓度二氧化钛涂层改性前后的 SEM 图  
Fig 2 SEM of monolith surfaces before and after coating with  $\text{TiO}_2$

显的裂缝, 说明  $1\% \text{TiO}_2$  浓度太低, 涂层太薄。从图 2c 可以看出经  $2\% \text{TiO}_2$  溶胶浸涂样品上  $\text{TiO}_2$  涂层较均匀, 基本能将基材覆盖, 无明显的裂缝; 而图 2d 的结果表明, 经  $4\% \text{TiO}_2$  溶胶浸涂样品上由于  $\text{TiO}_2$  溶胶浓度太大, 涂层太厚, 在灼烧过程中,  $\text{TiO}_2$  涂层开裂。因此从  $\text{TiO}_2$  涂层对于 monolith 表面修饰的 SEM 图来看, 含  $2\% \text{TiO}_2$  溶胶涂层的 monolith 最适宜用于催化剂的载体 (记为  $2\% \text{TiO}_2/\text{monolith}$ )。

二氧化钛涂层对 monolith 的表面改性结果见表 1。 $\text{TiO}_2/\text{monolith}$  比表面随  $\text{TiO}_2$  溶胶浓度升高而增大。这是由于溶胶浓度越大, 涂层也就越厚, 比表面也就相应增加。将未涂层和含  $1\%$ ,  $2\%$ ,  $4\%$  二氧化钛涂层的 monolith 在  $1\text{ mol/L}$  硝酸溶液中浸泡  $5\text{ h}$ , 测试其在强酸介质中的稳定性用 ICP 测定浸泡后酸溶液中  $\text{Mg}$  离子和  $\text{Al}$  离子的浓度, 从而计算出上述 monolith 以及  $\text{TiO}_2/\text{monolith}$  在

硝酸中损失的量 (损失率)。从表 1 可看出,  $\text{TiO}_2$  涂层改性后, monolith 样品在硝酸溶液中的损失率由  $2.19\%$  降低到  $0.81\%$ , 这就说明二氧化钛涂层能增强 monolith 在硝酸中的稳定性。而且  $2\% \text{TiO}_2$  涂层的 monolith 的耐酸性能最好, 与 SEM 表征结果相吻合。

表 1  $\text{TiO}_2$  涂层对 monolith 酸性介质中的影响  
Table 1 Effects of  $\text{TiO}_2$  coating to monolith in acid solutions

样品	monolith	$\text{TiO}_2/\text{monolith}$		
		1%	2%	4%
比表面/ $(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	< 0.50	0.85	3.14	5.13
损失率 <sup>b)</sup> / %	2.19	1.52	0.81	1.23

Note: a weight loss of monolith in nitric acid divided by weight of monolith.

## 2 3 结构化 CNF 的表面性质

由表 2 可见 CNF 的生长状态与载体的比表面有着密切的关系。浸涂  $2\% \text{TiO}_2$  的 monolith 生长

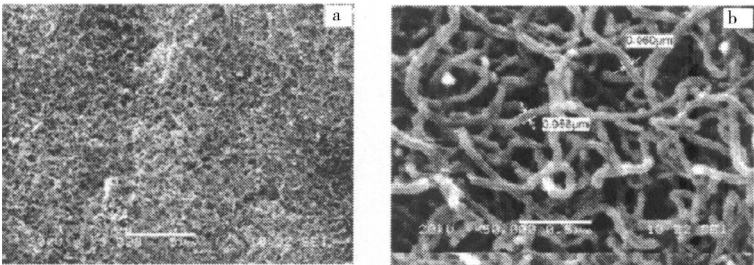
的 CNF 的量最大, 生长后样品比表面最高, 达到  $39.4 \text{ m}^2/\text{g}$ , 而且比表面主要由外表面构成, 从表中也可以看出纳米碳纤维是中孔结构。由于 monolith 基材的比表面较小 ( $\text{BET} < 0.5 \text{ m}^2/\text{g}$ ), 对结构化 CNF 的比表面的贡献可以忽略不计, 因此结构化 CNF 的比表面与 CNF 的负载量有密切关系, 负载量越大, 比表面也越大。从表 2 可见粉末状 CNF 的比表面为  $180 \text{ m}^2/\text{g}$ , 虽然比表面较传统活性炭 ( $\text{BET} = 1000 \text{ m}^2/\text{g}$ ) 要低的多, 可是传统活性炭存在大量的微孔, 比表面主要由内表面提供, 而 CNF 的比表面几乎都由外表面提供。

表 2 二氧化钛浓度对 CNF 比表面的影响

Table 2 Effects of the concentrations of  $\text{TiO}_2$  on specific surface area of CNFs

样品	CNF/monolith	CNF/1% $\text{TiO}_2$ /monolith	CNF/2% $\text{TiO}_2$ /monolith	CNF/4% $\text{TiO}_2$ /monolith	powdered CNF
CNF 负载量	—	0.05	0.26	0.10	
总比表面/ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	—	14.7	39.4	20.1	180
外表面/ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	—	12.8	37.9	18.8	170
平均孔径/nm	—	9.3	12.8	10.5	11.9

通过 SEM 可以直观地计算出 CNF 的直径和长度等参数, 图 3 是以 Ni 为催化剂, 以甲烷为碳源生长 6 h 后得到的结构化纳米碳纤维 (CNF/ $\text{TiO}_2$ /monolith) 的整体形貌。从图 3a 可以看出结构化纳米碳纤维的生长状态良好, CNF 均匀而致密地覆盖在 monolith 的表面, 几乎看不到基材本身。图 3b 是典型的 CNF 的高分辨率图, 与图 1b 相比, 纳米碳纤维的直径相当, 平均直径也在  $70 \text{ nm}$  左右, 纤维表面也比较光滑, 几乎看不到颗粒状碳黑的生成。可直接观察到由于碳纤维之间相互缠绕而形成的网络状结构。



(a) 放大 5 000 倍 (b) 放大 50 000 倍

图 3 生长在  $\text{TiO}_2$  涂层改性过的堇青石上纳米碳纤维的 SEM 图

Fig 3 SEM of CNFs grown on the surface of monolith modified by  $\text{TiO}_2$

2.4 不同载体对 Pd 催化剂活性的影响

对于负载型催化剂来说, 载体不仅是活性组分的骨架, 而且对催化剂的催化性能也有很大影响。本文以苯乙烯加氢为模型反应, 考察了粉末活性炭、粉末纳米碳纤维和结构化纳米碳纤维负载 Pd 催化剂的加氢活性, 并与工业用粉末活性炭和成型活性炭负载型 Pd 催化剂相比较。选用的粉末状 CNF 的比表面为  $180 \text{ m}^2/\text{g}$ , 结构化纳米碳纤维 (26% CNF/ $\text{TiO}_2$ /monolith: 其中 26% 为纳米碳纤维的负载量) 的比表面为  $39.4 \text{ m}^2/\text{g}$ ; 活性炭的比表面为  $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ ; 成型活性炭比表面  $800 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

不同碳载体负载的 Pd 催化剂在苯乙烯加氢反应中的耗氢速率如图 4 所示。结果表明以粉末纳米碳纤维为载体的催化剂活性略高于传统的 Pd/C 催化剂, 反应速率达到  $11 \text{ mL} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ , 这说

明 Pd 在纳米碳纤维表面分散度略高于活性炭, 使 Pd 在反应中得到有效利用。而以结构化纳米碳纤维为载体时, 速率明显降低, 这是由于结构化纳米碳纤维载体的比表面较小, 导致活性组分 Pd 分散度降低。尽管如此, 结构化纳米碳纤维为载体的催化活性仍明显高于工业用成型 Pd/C。这主要是由于活性炭上存在大量的微孔, 这种微孔限制了反应物在催化剂上传递; 而纳米碳纤维中主要是中孔, 反应物分子能很好地通过, 因而更有利于传质, 使得活性组分 Pd 的利用率明显提高, 所以所测得的加氢反应速率较高。总之, 结构化结构化纳米碳纤维负载型催化剂相比于粉末状碳纤维负载型催化剂, 虽然活性有所下降, 但在浆态床催化反应可显著提高催化剂与反应物分离效率, 在固定床反应中可有效降低催化剂床层压降。若适当提高结构化纳米碳纤维比表面, 从而提高活性组分分散度, 可使纳米碳纤维优异的催化特性在固定床催化反应中得

到更好地发挥。

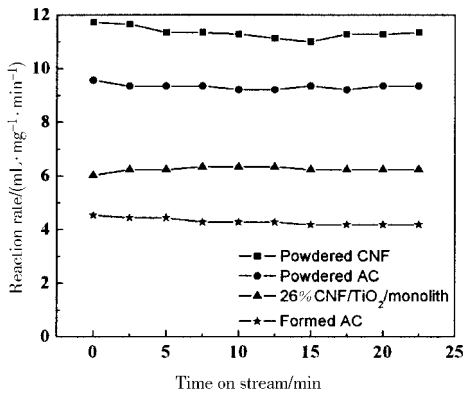


图4 不同载体负载Pd催化剂对苯乙烯加氢反应速率

Fig 4 Reaction rate of hydrogenation of styrene over Pd on different support

### 3 结 论

本文以 monolith 为基材, 通过改变溶胶的浓度, 以增加基材的比表面和酸稳定性, 发现 2% TiO<sub>2</sub> 溶胶涂层效果最为明显。以甲烷为碳源, Ni 为催化剂在 monolith 基材上生长出直径约 70 nm 的纳米碳纤维, 获得结构化纳米催化材料。并以此为载体, 制备结构化 Pd 催化剂, 以苯乙烯加氢为模型反应进行活性评价。结果表明, 以粉末纳米碳纤维为载体的催化剂活性略高于传统的 Pd/C 催化剂; 结构化纳米碳纤维负载型催化剂的催化活性高于工业用成型活性炭负载催化剂。结构化纳米碳纤维具有比表面适中, 且不含微孔, 是一种优良的催化剂载体, 可望用于受内扩散制约的气液固三相催化反应。

致谢: 本工作 BET 测试得到了 荷兰 安米德优秀学生计划资助。

### 参考文献:

[1] Yu M F, Arepalli S, Ruoff R S, et al. Tensile loading of ropes of single wall carbon nanotubes and their mechanical properties [J]. Phys Rev Lett, 2000, 84 (24): 5 552- 5 555

[2] Hone J, Batlogg B, Benes Z, Johnson A T, et al. Quantized phonon spectrum of single wall carbon nanotubes [J]. Sci-

ence, 2000, 289 (5 485): 1 730- 1 733

[3] Li W Z, Liang C H, Qiu J S, et al. Carbon nanotubes as support for cathode catalyst of a direct methanol fuel cell [J]. Carbon, 2002, 40 (5): 787- 790

[4] Rodriguez N M. Review of Catalyst of a catalytically grown carbon nanofibers [J]. Mater Res, 1993, 8 (12): 29- 33

[5] Rodriguez N M, Kim M S, Fortin F, et al. Carbon deposition on iron- nickel alloy particles [J]. Appl Catal A, 1997, 148 (2): 265- 282

[6] Chamber A, Nemes T, Rodriguez N M, et al. Catalytic behavior of Graphite nanofiber supported nickel particles. 1. Comparison with other support media [J]. Phys Chem B, 1998, 102 (12): 2 251- 2 258

[7] Park C, Baker R T K. Catalytic behavior of graphite nanofiber supported nickel particles 2 The influence of the nanofiber structure [J]. Phys Chem B, 1998, 102 (26): 5 168- 5 177

[8] Park C, Baker R T K. Catalytic behavior of graphite nanofiber supported nickel particles 3 The effect of chemical blocking on the performance of the system [J]. Phys Chem B, 1999, 103 (13): 2 454- 2 460

[9] Gao R, Tan C D, Baker R T K. Ethylene hydroformylation on graphite nanofiber supported rhodium catalysts [J]. Catal Today, 2001, 65 (1): 19- 29

[10] Pham- Huu C, Ehret G, Charbonniere L, et al. Carbon nanofiber supported palladium catalyst for liquid- phase reactions- An active and selective catalyst for hydrogenation of cinnamaldehyde into hydrocinnamaldehyde [J]. Mol Catal A Chem, 2001, 170 (1): 155- 163

[11] Mestl G, Maksimova N I, Schlögl R. Catalytic activity of carbon nanotubes and other carbon materials for oxidative dehydrogenation of ethylbenzene to styrene [J]. Stud Sur Sci Catal, 2001, 40: 2 066- 2 072

[12] Keller N, Maksimova N I, Roddatis V V, et al. The catalytic use of onion- like carbon materials for styrene synthesis by oxidative dehydrogenation of ethylbenzene [J]. Angew Chem Int Ed, 2002, 41 (11): 1 885- 1 888

[13] Smonov P A, Prosvirn I P, Moroz E M, et al. On the nature of the interaction of H<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> with the surface of graphite- like carbon materials [J]. Carbon, 1997, 35 (1): 73- 82

[14] 田清华, 赵高凌, 韩高荣, 等. HPC 对二氧化钛薄膜微观结构影响的机理研究 [J]. 无机材料学报, 2004, 19 (1): 147- 151