



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200410064591.5

[43] 公开日 2005 年 6 月 29 日

[11] 公开号 CN 1632197A

[22] 申请日 2004. 12. 7  
[21] 申请号 200410064591. 5  
[71] 申请人 中国科学院山西煤炭化学研究所  
地址 030001 山西省太原市 165 信箱  
[72] 发明人 刘 朗 张 华 史景利 郭全贵

[74] 专利代理机构 山西五维专利事务所有限公司  
代理人 李 毅

权利要求书 1 页 说明书 4 页

[54] 发明名称 一种制备气相生长碳纤维的方法

[57] 摘要

一种制备气相生长碳纤维的方法是使用正硅酸乙酯水解，溶胶－凝胶法制得硅胶，将硅胶进行表面改性，然后采用常温下的浸渍法，将硝酸铁或硝酸钴溶液加入改性后的硅胶载体中，经搅拌晾干、在烘干、焙烧，制得催化剂。在氢气气氛中还原后升温到反应温度通入碳源，经反应后，得气相生长碳纤维。本发明具有制备方法简单，易操作，所获得的产物气相生长碳纤维均匀，直径分布范围窄的优点。

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

1、一种制备气相生长碳纤维的方法，其特征在于包括如下步骤：

(1). 首先使用正硅酸乙酯水解，溶胶-凝胶法制得硅胶，将硅胶浸泡在 10-20wt%氨水溶液进行表面改性，得硅胶载体，然后采用常温下的浸渍法，将硝酸铁或硝酸钴溶液按催化剂重量百分比组成铁或钴的氧化物 10-30%， $\text{SiO}_2$ 载体 70-90%加入改性后的硅胶载体中，搅拌 6-20 小时，晾干，在 100-120℃烘 6-12 小时，在 300-600℃焙烧 4-8 小时，制得催化剂；

(2). 将催化剂在氢气气氛中还原，还原温度为 300-600℃，时间为 4-8 小时；

(3). 还原后，升温到反应温度 1000-1160℃时通入碳源，单位质量催化剂碳源的加入量为 0.005-0.040ml/min，经过 20-60 分钟反应后，得气相生长碳纤维。

2、如权利要求 1 所述的一种制备气相生长碳纤维的方法，其特征在于上所述的碳源是苯、甲苯或二甲苯。

## 一种制备气相生长碳纤维的方法

### 技术领域

本发明涉及一种采用负载型催化剂制备气相生长碳纤维的方法。

### 背景技术

自气相生长碳纤维(VGCF)被发现以来,其生长机理、制备方法、性质及应用都引起了人们的重视和广泛研究。它具有高强度,高模量,高导电、导热,低密度以及奇特的吸波性等一系列优异性能,可望作为超高强度材料、轻量导热导电材料,高性能储氢储能材料等。

目前它的制备方法按照催化剂导入反应系统内的方式和位置不同大体可分为两类:基板法和流动法。基板法是预先将催化剂分布在基板上,将基板放入反应器中,一定温度下将烃类导入反应器中进行催化热解反应,催化剂上即可沉积得到的气相生长碳纤维(Kato T, Haruta K, Kusakabe K, Morooka S. Formation of vapour-grown-carbon fibres on a substrate. Carbon 1992;30:989 - 94.);流动法是催化剂以气体或液体方式导入反应器中,同时烃类催化热解可沉积得到气相生长碳纤维(Ci L, Li L, Wei L, Xu C, Wu D. Preparation of carbon nanofibres by floating catalyst method. Carbon 2000; 38:1933 - 7.)。流动法的优点是纤维生长时间短,理论上能够实现连续化。但是由于反应物在炉内停留时间过短,纤维长度和直径等物性难以在宽幅范围内调节;产物中总伴随有较多的非纤维产物且难以分离。基板法得到的产物质量较高,但是催化剂前驱体的粒径和负载是关键,目前常采用直接分散、溶液涂覆法、离子溅射等,前两种方法简单易操作,但是颗粒分散均匀度较差,高温下催化剂易聚集;后一种对设备要求较高。

碳氢化合物热解的最终产物碳的聚集形态有三种:颗粒、片状和纤维。反应条件不同,三种形态所占的比例不同。即使有过渡金属催化剂存在时,也只有条件适宜才会生长碳纤维;如果反应条件不适宜,它们只能起催化热解的作用而得到片或粒状产物。因此,通过气相沉积获得的纤维直径与相应的催化剂中活性中心颗粒的直径有密切关系,同时其他反应条件如碳源的加入量和加入速度、反应温度、热解时间等对产物形态和特性等也有很大影响。

据文献报道,浸渍法所得催化剂的金属和载体间作用力弱,因而

催化剂活性较大；共沉淀法制备催化剂时易使活性物种被包埋，催化活性难提高，此外沉淀型催化剂的物理结构较难控制；溶胶-凝胶法所制得催化剂颗粒粒径小而均匀，但其活性通常较低，可能是包裹现象导致表面活性组分的浓度偏低造成的。

#### 发明内容

本发明的目的是提供一种使用负载型催化剂获得高质量、高纯度气相生长碳纤维的制备方法，可实现气相生长碳纤维的可控制备。

本发明的催化剂重量百分比组成为：

铁或钴的氧化物：10-30%；  $\text{SiO}_2$  载体：70-90%。

本发明的制备方法如下：

(1). 首先使用正硅酸乙酯水解，溶胶-凝胶法制得硅胶（具体制备方法见：张松涛，大孔径硅胶的制备研究，上海化工 19:13-7），将硅胶浸泡在 10-20wt%氨水溶液进行表面改性，得硅胶载体，然后采用常温下的浸渍法，将硝酸铁或硝酸钴溶液按催化剂重量百分比组成铁或钴的氧化物 10-30%， $\text{SiO}_2$  载体 70-90%加入改性后的硅胶载体中，搅拌 6-20 小时，晾干，在 100-120℃烘 6-12 小时，在 300-600℃焙烧 4-8 小时，制得催化剂；

(2). 将催化剂在氢气气氛中还原，还原温度为 300-600℃，时间为 4-8 小时；

(3). 还原后，升温到反应温度 1000-1160℃时通入碳源，单位质量催化剂碳源的加入量为 0.005-0.040ml/min，经过 20-60 分钟反应后，得气相生长碳纤维。

如上所述的碳源是苯、甲苯或二甲苯。

本发明的优点如下：

1、溶胶-凝胶法制得的硅胶粒径小且均匀，使得催化剂具有更为均匀的活性中心分布；

2、改性后硅胶孔体积增大，有利于气相生长碳纤维的生长；

3、浸渍法所得催化剂的金属和载体间作用力弱，因而催化剂的还原度较大，因而活性较大；

4、制备方法简单，易操作，所获得的产物气相生长碳纤维均匀，直径分布范围窄，质量高、纯度高。

5、实现了气相生长碳纤维制备的可控性。

#### 具体实施方式

##### 实施例 1

恒温 70℃下烧杯中加入 100ml 蒸馏水，100ml 无水乙醇，1.6ml 冰醋酸，在搅拌下加入 100ml 正硅酸乙酯，静置 20 小时成为凝胶。

凝胶于 110℃干燥，然后于 150℃焙烧 2 小时，350℃焙烧 6 小时，得硅胶载体。称取 8.0g 硅胶，将其加入到 9ml 浓度为 20%的氨水溶液，放置 4 小时，110℃干燥 20 小时。按最终催化剂铁氧化物含量 10wt%计，称取 6.7g 硝酸铁，配成 10ml 水溶液，加入上述硅胶中，搅拌 6 小时，自然晾干，110℃烘 10 小时，400℃焙烧 8 小时得到催化剂，记作 cat.1。

气相生长碳纤维的制备在管式反应器中进行，称取 1.0g 催化剂 cat.1 均匀分布于瓷舟底部，置于管式反应器中，在氢气气氛中还原，还原温度 300℃、时间 6h，然后快速升温至反应温度 1000℃时通入苯，流量 0.005ml/min，经过 30 分钟反应后，收集瓷舟内的产物。产物为絮状物，在扫描电子显微镜下观察，纤维均匀，直径为  $1.5\mu\text{m}\pm 5\%$ ，纯度达 92%。

### 实施例 2

硅胶的制备方法同实施例 1，称取 8.0g 硅胶，将其加入到 11ml 浓度为 10%的氨水溶液，放置 8 小时，100℃干燥 24 小时。按最终催化剂铁氧化物含量 20wt%计，称取 16.1g 硝酸铁，配成 10ml 溶液，加入上述硅胶中，搅拌 8 小时，自然晾干，100℃烘 12 小时，500℃焙烧 4 小时得到催化剂，记作 cat.2。

气相生长碳纤维的制备在管式反应器中进行，称取 1.0g 催化剂 cat.2 均匀分布于瓷舟底部，置于管式反应器中，在氢气气氛中还原，还原温度 400℃、时间 4h，然后快速升温至反应温度 1100℃通入甲苯，流量 0.040ml/min，经过 20 分钟反应后，收集瓷舟内的产物。宏观观察产物为毛绒物，在扫描电子显微镜下观察，产物由纤维组成，直径为  $2\mu\text{m}\pm 5\%$ ，纯度达 90%。

### 实施例 3

硅胶的制备方法同实施例 1，称取 8.0g 硅胶，将其加入到 13ml 浓度为 16%的氨水溶液，放置老化 12 小时，120℃干燥 24 小时。按最终催化剂铁氧化物含量 30wt%计，称取 30.2g 硝酸铁，配制为水溶液，加入上述硅胶中，搅拌 12 小时，120℃烘 6 小时，600℃焙烧 4 小时得到催化剂，记作 cat.3。

气相生长碳纤维制备在管式反应器中进行，称取 1.0g 催化剂 cat.3 均匀分布于瓷舟底部，置于管式反应器中，在氢气气氛中还原，还原温度 600℃、时间 4h，然后快速升温至反应温度 1160℃通入苯，流量 0.030ml/min，经过 40 分钟反应后，收集瓷舟内的产物。产物为絮状物，在扫描电子显微镜下观察，产物由纤维组成，直径为  $2\mu\text{m}\pm 10\%$ ，纯度达 93%。

#### 实施例 4

硅胶的制备方法同实施例 1, 称取 10g 硅胶, 将其加入到 13ml 浓度为 20% 的氨水溶液, 放置老化 12 小时, 120℃ 干燥 24 小时。按最终催化剂钴氧化物含量 30wt% 计, 称取 19.6g 硝酸钴, 配成水溶液, 加入上述硅胶中, 搅拌 20 小时, 100℃ 烘 8 小时, 300℃ 焙烧 8 小时得到催化剂, 记作 cat. 4。

气相生长碳纤维制备在管式反应器中进行, 称取 1.0g 催化剂 cat. 4 均匀分布于瓷舟底部, 置于管式反应器中, 在氢气气氛中还原, 还原温度 500℃、时间 6h, 然后快速升温至反应温度 1050℃ 通入二甲苯, 流量 0.040ml/min, 经过 30 分钟反应后, 收集瓷舟内的产物。在扫描电子显微镜下观察, 产物由纤维组成, 直径为  $2\mu\text{m} \pm 10\%$ , 纯度达 92%。

#### 实施例 5

硅胶的制备方法同实施例 1, 称取 8.0g 硅胶, 将其加入到 11ml 浓度为 12% 的氨水溶液, 放置 8 小时, 110℃ 干燥 24 小时。按最终催化剂钴氧化物含量 20wt% 计, 称取 14.2g 硝酸钴, 配成 10ml 溶液, 加入上述硅胶中, 搅拌 10 小时, 晾干, 120℃ 烘 6 小时, 400℃ 焙烧 6 小时得到催化剂, 记作 cat. 5。

气相生长碳纤维制备在管式反应器中进行, 称取 1.0g 催化剂 cat. 5 均匀分布于瓷舟底部, 置于管式反应器中, 氢气气氛中还原, 还原温度 400℃、时间 7h, 然后快速升温至 1000℃ 通入甲苯, 流量 0.020ml/min, 经过 35 分钟反应后, 收集瓷舟内的产物。产物为疏松的絮状物, 在扫描电子显微镜下观察, 产物由纤维组成, 直径为  $2\mu\text{m} \pm 5\%$ , 纯度达 96%。

#### 实施例 6

硅胶的制备方法同实施例 1, 称取 7.0g 硅胶, 将其加入到 9ml 浓度为 20% 的氨水溶液, 放置 4 小时, 110℃ 干燥 20 小时。按最终催化剂钴氧化物含量 10wt% 计, 称取 3.9g 硝酸钴, 配成 10ml 溶液, 加入上述硅胶中, 自然晾干, 搅拌 20 小时, 100℃ 烘 10 小时, 400℃ 焙烧 8 小时得到催化剂, 记作 cat. 6。

气相生长碳纤维制备在管式反应器中进行, 称取 1.0g 催化剂 cat. 6 均匀分布于瓷舟底部, 置于管式反应器中, 在氢气气氛中还原, 还原温度 300℃、时间 8h, 然后快速升温至 1100℃ 通入二甲苯, 流量 0.010ml/min, 经过 60 分钟反应后, 收集瓷舟内的产物。产物为絮状物, 在扫描电子显微镜下观察, 产物为纤维状, 直径  $1\mu\text{m} \pm 10\%$ , 纯度达 95%。