

# Mo-Fe/C 催化裂解乙醇协同制备氢气和多壁碳纳米管

刁金香<sup>1</sup> 王 惠<sup>2</sup>

(1.西安航空职业技术学院航空材料工程系,西安 710089;

2.西北大学合成与天然功能分子化学教育部重点实验室/化学与材料科学学院,西安 710069)

**摘 要** 采用浸渍法制备 Mo-Fe/C 催化剂,利用化学气相沉积法裂解乙醇协同制备氢气和多壁碳纳米管。考察反应温度和 Mo:Fe 摩尔比对于氢气产率和多壁碳纳米管品质的影响。结果表明:反应温度为 600℃,Mo-Fe/C(其中,Mo:Fe=1:9,Mo+Fe=5%,质量分数)时所制催化剂最有效,氢气产率为 77%,多壁碳纳米管的品质最佳。

**关键词** 乙醇裂解,Mo-Fe/C 催化剂,多壁碳纳米管,氢气

## Simultaneous production of hydrogen and multi-wall carbon nanotube by ethanol decomposition over Mo-Fe/C catalyst

Diao Jinxiang<sup>1</sup> Wang Hui<sup>2</sup>

(1.Department of Aeronautical Engineering, Aeronautical Polytechnic Institute, Xi'an 710089;

2.Key Laboratory of Synthetic and Natural Functional Molecule Chemistry (Ministry of Education), College of Chemistry & Materials Science, Northwest University, Xi'an 710069)

**Abstract** Mo-Fe/C catalysts were prepared by impregnation. Hydrogen and multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) were produced by chemical vapor decomposition from ethanol decomposition at the same time. The effect of reaction temperatures and the molar ratio of Mo:Fe on ethanol decomposition were investigated systematically. The results indicated that Mo-Fe/C (Mo+Fe=5%, Mo:Fe=1:9) was the most effective catalyst for ethanol decomposition into hydrogen (the maximum H<sub>2</sub> yield of 77%) and multi-walled carbon nanotubes at 600℃.

**Key words** ethanol decomposition, Fe-Mo/C catalyst, multi-wall carbon nanotube, hydrogen

随着化石燃料资源的减少和使用化石燃料导致的环境污染问题日益严重,寻找和获得一种绿色能源已迫在眉睫。氢能由于洁净、无污染,被认为是最有望实现应用的载能体,已经得到广泛的研究<sup>[1]</sup>。目前,主要是从生物质中获得氢气<sup>[2-3]</sup>。乙醇作为氢源引起了广泛的关注,因为乙醇容易获得且分布广泛<sup>[4]</sup>,其具有低毒和高的体积能量密度<sup>[5]</sup>等优点。自从 Iijima 发现碳纳米管以来<sup>[6]</sup>,由于其独特的化学性能和电性能引发了大量的研究<sup>[7]</sup>。典型制备碳纳米管的方法是化学气相沉积法(CVD)<sup>[8]</sup>,即在高温下,过渡金属催化剂裂解碳氢化合物(包括 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>)和 CO 获得碳纳米材料<sup>[9]</sup>。高温催化裂解无水乙醇制备碳纳米管进行研究已有报道<sup>[10-11]</sup>。Fe/C 催化裂解乙醇制备氢气和碳纳米管,

在高温下的催化活性较差,产生了催化剂的团聚和烧结情况<sup>[12]</sup>。为了提高 Fe 基催化剂的活性,许多金属被用作添加剂,如双金属的催化剂 Fe-Co、Fe-Mo<sup>[13-14]</sup>。本研究以钼酸铵为 Mo 源,通过液态浸渍法掺杂在 Fe/C 催化剂中,制备了 Mo-Fe/C 催化剂,采用 CVD 法裂解乙醇协同制备氢气和多壁碳纳米管,考察反应温度和 Mo:Fe 摩尔比对氢气产率和多壁碳纳米管质量的影响,同时对 Mo 在 Mo-Fe/C 中的作用进行了初步讨论。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

九水合硝酸铁[Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O,分析纯],西安精细化工有限公司;无水乙醇(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH,分析

**基金项目:**国家自然科学基金国际合作研究项目(21061130551 和 21061130551);陕西省自然科学基金(2013JQ2004)

**作者简介:**刁金香(1983-),女,博士研究生,讲师,主要从事碳纳米管/石墨复合材料的制备及其在锂离子电池应用研究、二维纳米杂化结构材料的自组装及其电催化性能研究。

纯),西安三浦分析厂;钼酸铵 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ ,分析纯],天津市致远化学试剂公司;石墨(18.3 $\mu\text{m}$ ),西安美格公司。

催化剂评价装置(WFSM-3011 型),上海鑫嵩实业有限公司;扫描电子显微镜(SEM, Quanta 400FEG 型,工作电压 25kV,工作距离 10mm),FEI 公司;拉曼光谱仪(ALMEGA 型),上海精密仪器仪表公司;透射电镜(TEM, JEOL JEM-3010 型),日本电子株式会社;大功率磁力搅拌器(88-1 型),常州国华有限公司;气相色谱仪(SP-9890 型),杭州瑞析科技有限公司。

### 1.2 催化剂的制备

采用浸渍法制备 Fe(5%, wt, 质量分数, 下同)/C 和 Mo-Fe/C 催化剂。将一定量  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  和  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  溶解在一定量蒸馏水中,逐步缓慢加入 3g 担载体石墨(18.3 $\mu\text{m}$ ),室温下匀速搅拌 8h,得到均一的溶液。其后在 80 $^\circ\text{C}$ 下蒸发掉溶剂,烘箱中干燥 12h,将固体产物研磨、过筛,再置于马弗炉中程序升温至 300 $^\circ\text{C}$ 煅烧 5h,升温速度为 2 $^\circ\text{C}/\text{min}$ ,得到催化剂的前驱体。将 150mg 前驱体置于石英管的恒温部分还原得到催化剂。催化剂的负载量以质量分数表示: $X\%$ 。Mo-Fe/C 中  $(\text{Mo} + \text{Fe})/(\text{Mo} + \text{Fe} + \text{C}) = 5\%$ , Mo:Fe 的摩尔比分别为 1:9、2:8 和 3:7。

### 1.3 氢气和多壁碳纳米管的制备

乙醇裂解反应装置为催化剂评价装置,立式石英玻璃管为反应容器。具体操作过程如下:将一定量的催化剂 Fe(5%)/C、前驱体 Mo-Fe/C(其中 Mo:Fe=1:9、2:8、3:7)分别置于石英管的恒温区中,在氩气(40mL/min)保护下,室温升至 500 $^\circ\text{C}$ ,升温速率为 2 $^\circ\text{C}/\text{min}$ ,然后通入氢气/氩气混合气体(体积比 1:1)还原 1h,反应结束关闭  $\text{H}_2$ ,分别程序升温至 500、600、700 和 800 $^\circ\text{C}$ ,待反应温度恒定后,用微量进样器注入无水乙醇(流速 0.3mL/h)通过汽化器进入石英管进行反应。反应过程中的气体产物用气相色谱仪进行检测分析,每隔 12min 取一次样品进行检测。发现反应过程中的气体产物含有大量氢气、少量 CO、微量  $\text{CH}_4$  和  $\text{CO}_2$ 。反应中的固体产物采用 SEM、拉曼和 TEM 进行表征。Mo-Fe/C 催化剂通过计算氢气产率和气体产物的选择性进行评价。氢气产率( $\text{H}_2$  yield)和各气体产物的选择性( $S_i$ )<sup>[15]</sup>分别按式(1)和式(2)计算。

$$\text{氢气产率}(\text{H}_2 \text{ yield}) = \frac{\text{产生氢气的物质的量}}{\text{通入乙醇中理论入乙醇的物质的量}} \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{气体选择性}(S_i) = \frac{\text{气体产物的物质的量}(n_i)}{\text{气体产物总的物质的量}(n_{\text{total}})} \times 100\% \quad (2)$$

式(2)中, $n_i$  分别为氢气、CO、 $\text{CH}_4$  和  $\text{CO}_2$  的物质的量, mol;  $n_{\text{total}}$  为氢气、CO、 $\text{CH}_4$  和  $\text{CO}_2$  的物质的量的总和, mol。

## 2 结果与讨论

### 2.1 反应温度和 Mo:Fe 比对 Fe-Mo/C 催化裂解乙醇产氢率的影响

反应温度对于 Mo:Fe(5%, Mo:Fe=1:9)/C 催化剂裂解乙醇产氢率的影响见图 1(a),反应时间为 60min。由图可见,当反应温度是 500 和 700 $^\circ\text{C}$ 时,氢气产率变化不明显,产率为 63%;当反应温度为 600 $^\circ\text{C}$ 时,氢气产率为 77%;当温度上升到 800 $^\circ\text{C}$ ,氢气产率最低,为 56.4%。

反应温度为 600 $^\circ\text{C}$ 时,Mo:Fe 对 Fe-Mo/C 催化裂解乙醇产氢率的影响见图 1(b),反应时间为 60min。0 为无掺杂 Mo 的催化剂,即 Fe(5%)/C。由图可知,随着 Mo:Fe 从 0 增至 3:7,氢气产率先增加然后降低。当 Mo:Fe=1:9 时,氢气产率达到最大,为 77%。Mo:Fe=2:8 和 3:7 时,氢气产率分别为 69.8% 和 46%。因此,加入适当的 Mo,有利于提高催化剂的高温稳定性,从而提高氢气产率<sup>[16]</sup>。

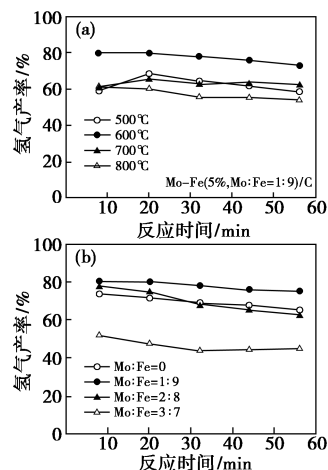


图1 温度(a)和 600 $^\circ\text{C}$ 下 Mo:Fe 比(b)对 Fe-Mo/C 催化裂解乙醇产氢率的影响

### 2.2 反应温度与 Mo:Fe 比对气体产物选择性的影响

图2(a)为乙醇在 Mo-Fe(5%, Mo:Fe=1:9)/C 上裂解,反应温度分别为 500、600、700 和 800 $^\circ\text{C}$ 时对气体产物选择性的影响,反应时间为 60min。由

图可知,氢气的选择性最大。当反应温度为 500℃,氢气的选择性为 65%;当反应温度为 600℃时,氢气的选择性为 76%;反应温度为上升到 800℃,氢气的选择性下降至 45%,由此得到,最佳反应温度为 600℃。随着温度从 500℃ 升高到 800℃,CO 的选择性从 13% 增加到 35%。 $\text{CH}_4$  的选择性随着温度的升高,先降低再升高,反应温度为 800℃, $\text{CH}_4$  的选择性为 18%。 $\text{CO}_2$  的选择性最小,随着温度的升高变化不明显,保持在 2% 左右。当反应温度为 500、600、700 和 800℃ 时,选择性的顺序为氢气 > CO >  $\text{CH}_4$  >  $\text{CO}_2$ 。图 2(b) 为反应温度为 600℃ 时,Mo:Fe 分别为 0、1:9、2:8 和 3:7 时,Mo:Fe 对气体产物选择性的影响。由图可知,Mo:Fe=1:9 时,氢气的选择性最大;当 Mo:Fe=2:8 和 Mo:Fe=3:7 时,氢气的选择性变化不大。考虑最大的氢气产率和氢气选择性,Mo:Fe 的最佳比为 1:9。

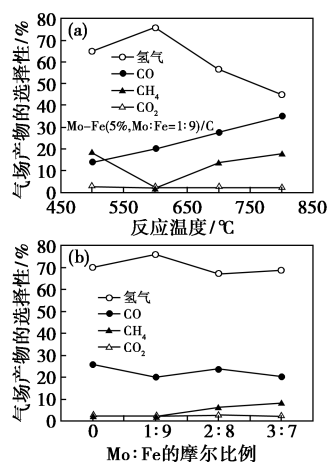


图 2 温度(a)和 600℃ 下 Mo:Fe 比(b)对气体产物选择性的影响

由图 1 和图 2 可知,对于乙醇催化裂解产氢,最佳反应温度为 600℃,Mo:Fe 的最佳比为 1:9。

### 2.3 温度和 Mo:Fe 比对多壁碳纳米管生长的影响

图 3(a)—图 3(d) 为不同反应温度下,乙醇在 Mo-Fe(5%, Mo:Fe=1:9)/C 上裂解产生多壁碳纳米管的 SEM 图,反应时间为 60min。由图可知,反应温度为 500℃ 时,大量的碳包覆在催化剂上,使其团聚在一起,还有少量的单根碳纳米管。当反应温度为 600℃ 时,多壁碳纳米管的品质较好,其密度大、管长增加、管径均一。当反应温度为 700℃,多壁碳纳米管的管径相互缠绕,出现了团聚现象<sup>[17]</sup>,管径在 80~100nm 之间。当反应温度为 800℃ 时,没有碳产物生成。因此,在 Mo-Fe(5%, Mo:Fe=1:9)/C 上生长多壁碳纳米管的最佳反应温度为

600℃。

图 3(e) 和图 3(f) 为 600℃ 下,Mo:Fe=2:8 和 3:7 时,多壁碳纳米管的 SEM 图。由图可知,随着 Mo:Fe 比值的增加,多壁碳纳米管的长度变短。原因可能是少量 Mo 的加入,有利于提高多壁碳纳米管在高温下的质量,同时阻止了高温下催化剂的团聚和烧结,随着 Mo 含量的增加,催化剂总的活性点减少,催化剂的催化性能降低<sup>[18]</sup>。

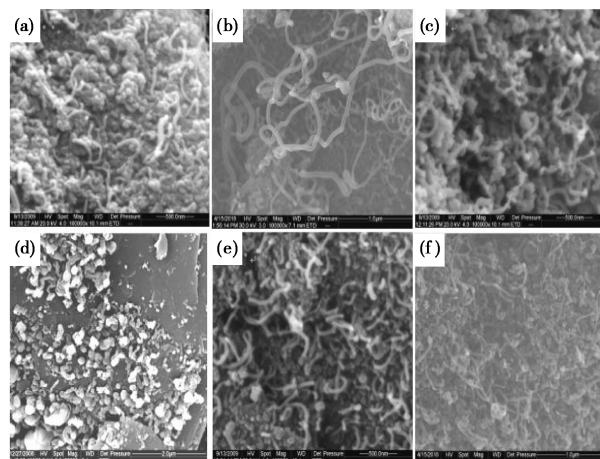


图 3 不同反应温 and 不同 Mo:Fe 比下所制多壁碳纳米管的 SEM 图  
[ (a) 500℃, Mo-Fe(5%, Mo:Fe=1:9)/C;  
(b) 600℃, Mo-Fe(5%, Mo:Fe=1:9)/C;  
(c) 700℃, Mo-Fe(5%, Mo:Fe=1:9)/C;  
(d) 800℃, Mo-Fe(5%, Mo:Fe=1:9)/C;  
(e) 600℃, Mo-Fe(5%, Mo:Fe=2:8)/C;  
(f) 600℃, Mo-Fe(5%, Mo:Fe=3:7)/C ]

图 4 为 500、600 和 700℃ 时,乙醇在 Mo-Fe(5%, Mo:Fe=1:9)/C 催化剂上裂解产物的拉曼谱图。由图可知,拉曼光谱有两个特征峰,两个峰分布在 1590 $\text{cm}^{-1}$  (G 峰) 和 1350 $\text{cm}^{-1}$  (D 峰)<sup>[19]</sup>,多壁碳纳米管的结构可以通过  $I_G/I_D$  比值进行判断,比值越大说明其纯度高。随着温度升高, $I_G/I_D$  按如下的顺序增大: 700℃ ( $I_G/I_D=1$ ) < 500℃ ( $I_G/I_D=2$ ) < 600℃ ( $I_G/I_D=6.4$ )。在 700℃ 时, G 和 D 峰强度不明显。

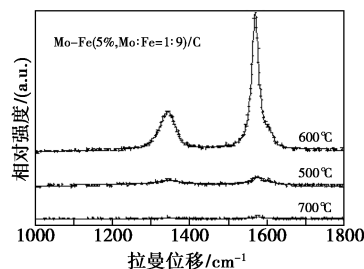


图 4 500、600、700 时,乙醇在 Mo-Fe(5%, Mo:Fe=1:9)/C 催化剂上裂解产物的拉曼谱图

因此,在最佳条件下,即 600℃ 下,拉曼谱图的结果与 SEM 一致。

图 5 为 600℃ 下,乙醇在 Mo-Fe(5%, Mo:Fe=1:9)/C 催化剂上裂解产物的 TEM 图。由图 5(a)可以看出,碳纳米管的形状近似于鱼鳞片状,碳管包覆在催化剂的表面。由图 5(b)可以看出,生成的碳纳米管为多壁碳纳米管,内壁为 3nm,外壁为 22nm。

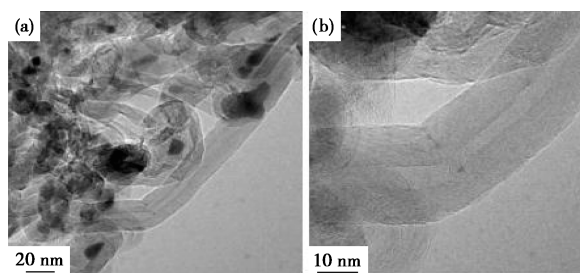


图 5 乙醇在 Mo-Fe(5%, Mo:Fe=1:9)/C 催化剂上裂解产物(600℃)的 TEM 图

[图(b)为图(a)的局部放大图]

### 3 结论

通过 Mo-Fe/C 催化裂解乙醇协同制备了氢气和多壁碳纳米管,考察了反应温度和 Mo:Fe 比对于氢气产率和多壁碳纳米管质量的影响。结果发现,在 600℃, Mo:Fe=1:9 时,氢气产率最佳,为 77%。Mo 加入到 Fe/C 催化剂提高了 Fe 催化剂在 C 担载体中的分散,提高了 Fe 催化剂的活性。

### 参考文献

- [1] Technical D T. Environmental and exoegetic aspects of hydrogen energy systems[J]. International of Journal Hydrogen Energy, 2002, 27(2): 265-285.
- [2] Castedo A, Uriz I, Soler L, et al. Kinetic analysis and CFD simulations of the photocatalytic production of hydrogen in silicone microreactors from water-ethanol mixtures[J]. Appl Catal B: Environ, 2017, 203: 210-217.
- [3] Ntaikou I, Gavala H N, Kornaros M, et al. Hydrogen production from sugars and sweet sorghum biomass using rumino-coccus alnus[J]. Int J Hydrogen Energy, 2008, 33(4): 1159-1163.
- [4] Choong C K S, Chen L, Du Y, et al. The role of metal-support interaction for CO-free hydrogen from low temperature ethanol steam reforming on Rh-Fe catalysts[J]. Phys Chem Chem Phys, 2017, 19: 4199-4207.
- [5] Weng S F, Hsieh H C, Lee C S. Hydrogen production from oxidative steam reforming of ethanol on nickel-substituted pyrochlore phase catalysts[J]. Int J Hydrogen Energy, 2017, 42(5): 2849-2860.
- [6] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon[J]. Nature, 1991, 354(6348): 56-58.
- [7] Almkhelfe H, Li X, Rao R, et al. Catalytic CVD growth of millimeter-tall single-wall carbon nanotube carpets using industrial gaseous waste as a feedstock[J]. Carbon, 2017, 116: 181-190.
- [8] 刁金香, 王惠. 原位生长法制备碳纳米管/石墨的复合材料[J]. 化工新型材料, 2014, 42(9): 33-35.
- [9] Jeong G H, Satake N, Kato T, et al. Simple methods for site-controlled carbon nanotube growth using radio-frequency plasma-enhanced chemical vapor deposition[J]. Applied Physics A, 2014, 79(1): 85-87.
- [10] Li W L, Wang H, Ren Z Y, et al. Co-production of hydrogen and multi-wall carbon nanotubes from ethanol decomposition over Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts[J]. Appl Catal B: Environ, 2008, 84(3-4): 433-439.
- [11] Wang G, Wang H, Tang Z X, et al. Simultaneous production of hydrogen and multi-walled carbon nanotubes by ethanol decomposition over Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2009, 88(1-2): 142-151.
- [12] 刁金香, 王惠. 乙醇裂解协同制备氢气和碳纳米管[J]. 应用化工, 2013, 43(9): 1580-1582.
- [13] Tran K Y, Heinrichs B, Colomer J F, et al. Carbon nanotubes synthesis by the ethylene chemical catalytic vapor deposition (CCVD) process on Fe, Co, and FeCo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sol-gel catalysts[J]. Applied Catalysis A: General, 2007, 318: 63-69.
- [14] Xu X J, Huang S M, Yang Z, et al. Controllable synthesis of carbon nanotubes by changing the Mo content in bimetallic Fe-Mo/MgO catalyst[J]. Material Chemistry Physics, 2011, 127(1-2): 379-384.
- [15] Lima S M D, Silva A M, Graham U M, et al. Ethanol decomposition and steam reforming of ethanol over CeZrO<sub>2</sub> and Pt/CeZrO<sub>2</sub> catalyst: reaction mechanism and deactivation[J]. Applied Catalysis A: General, 2009, 352(1-2): 95-113.
- [16] Yeoh W M, Lee K Y, Chai S P, et al. The role of molybdenum in Co-Mo/MgO for large-scale production of high quality carbon nanotubes[J]. Journal of Alloys Compounds, 2010, 493(1-2): 539-543.
- [17] Cabero M P, Ramos I R, Ruiz A G. Characterization of carbon nanotubes and carbon nanofibers prepared by catalytic decomposition of acetylene in a fluidized bed reactor[J]. J Catal, 2003, 215(2): 305-316.
- [18] Yardimci AI, Yilmaz S, Selamet Y. The effects of catalyst pretreatment, growth atmosphere and temperature on carbon nanotube synthesis using Co-Mo/MgO catalyst[J]. Diam Relat Mater, 2015, 60: 81-86.
- [19] Maschmann M R, Amama P B, Goyal A, et al. Parametric study of synthesis conditions in plasma-enhanced CVD of high-quality single-walled carbon nanotubes [J]. Carbon, 2006, 44(1): 10-18.

收稿日期: 2017-03-14