

催化裂解废塑料制备碳纳米管的进展

龚 勇 (泸州职业技术学院, 四川 泸州 646000)

摘要: 碳纳米管因其独特的纳米管状结构和稳定的物理化学性质, 成为科研工作者的研究热点。目前化学气相沉积法已经基本实现碳纳米管的产业化, 但是价格 also 较昂贵, 严重限制其大规模使用。因此, 开发出一种低成本、工艺简单的碳纳米管制备方法很有必要。废塑料回收处理造成严重的污染问题, 若处理不当还会造成二次污染。将废塑料作为碳源, 采用化学气相沉积法制备碳纳米管, 不仅能将塑料变废为宝, 还能促进低成本碳纳米管的推广和应用。

关键词: 废塑料; 碳纳米管; 催化裂解

Abstract: carbon nanotubes have become a research hotspot of scientific researchers because of their unique nanotubular structure and stable physical and chemical properties. At present, chemical vapor deposition has basically realized the industrialization of carbon nanotubes, but the price is also expensive, which seriously limits its large-scale use. Therefore, it is necessary to develop a low-cost and simple preparation method of carbon nanotubes. The recycling of waste plastics will cause serious pollution problems. If it is not handled properly, it will also cause secondary pollution. Using waste plastics as carbon source and preparing carbon nanotubes by chemical vapor deposition can not only turn plastics into treasure, but also promote the popularization and application of low-cost carbon nanotubes.

Keywords: waste plastics; Carbon nanotubes; catalytic cracking

近年来, 温室气体猛增, 对全人类造成严重威胁, 全球变暖是人类共同面临的重要问题, 碳达峰、碳中和首次写入 2020 年政府工作报告。在塑料行业推广降解塑料, 为碳达峰、碳中和做贡献的呼声越来越高。塑料是公认的自然界最难降解的物质之一, 但多年积累下来的废旧塑料对环境造成了严重的污染。填埋和焚烧是目前处理废塑料最常见的方法, 据统计世界范围内有超过 60% 的废塑料是采用这两种方法处理的^[1,2]。

众所周知, 填埋处理塑料会造成严重的二次污染, 严重污染水质和土壤。另外, 采用焚烧法处理废塑料时, 会分解出多种有毒有害气体如多氯二苯并二恶英、多氯二苯并呋喃等, 严重污染空气^[3,4]。因此, 开发出环境友好型的方法来处理废塑料, 具有重要的理论意义和现实意义。

1 废塑料的再利用方法

初级回收法、机械回收法、化学回收法和燃料热能回收法是废塑料回收的最主要方法。初级回收法是将废料直接或加入到新材料中重新挤压加工, 然后挤压成型, 将其二次利用制得新的塑料制品。机械再生回收法是将废旧塑料经过清洗、筛选等工序后与新的塑料混合使用的方法。这两种方法操作简单, 技术含量和成本低, 对塑料类型和品质的适应性广。最常见的是将废弃的聚乙烯塑料进行二次加工, 再次生产可用的垃圾袋、塑料桶等制品^[5,6]。

化学回收法通常是通过一些化学溶剂破坏掉塑料聚合物内部的分子结构 (如溶胀分解、高温裂解等), 最终形成塑料单体或相应的高分子液体。燃料热能回收法

主要是收集废塑料被燃烧时产生的热能的方法, 相关研究表明废塑料燃烧的热值几乎媲美燃油, 可利用此方法获得较高的热能。但是塑料除了 C、H 元素外, 还有 S、N 等元素, 燃烧时除了释放巨大热能外, 还伴随着氮氧化物气体、二噁英气体等有毒有害气体, 造成严重的大气污染等问题, 因此该方法使用的并不多。

2 碳纳米管简介及制备方法

碳纳米管是一种具有特殊结构的纳米材料, 可以简单的看作是由六边形的石墨片层形成的中空管状结构。碳纳米管的管壁上具有较强的 C-C 键, 因而使其具有较好的稳定性、极高的机械强度和热稳定性。由于碳纳米管具有优异的物理性能和化学性能, 研究者们在其微观结构、特性、制备方法和应用领域做了深入的研究, 引起了人们的广泛关注。最开始碳纳米管的制备产率低、成本高, 限制了其推广使用, 因此开发出低成本高产率制备碳纳米管的方法迫在眉睫。

目前, 普遍采用化学气相沉积法、电弧放电法、及激光烧蚀法来制备碳纳米管的方法。不同的制备方法和原料制备出的产品产率和性能都相差较大。采用激光烧蚀法和电弧放电法的产率较低, 成本较高, 但是产品纯度和结晶度高, 碳纳米管的缺陷也较少, 催化剂很容易被除去, 但是无法工业化推广。采用化学气相沉积法制备碳纳米管是最常见的方法, 这种方法具有设备简单、制备温度低和产率高的优势, 利于产业化生产, 但是制备出的产品品质较差、缺陷较多。

3 催化裂解废塑料制备碳纳米管

近年来, 以废塑料为碳源, 通过化学催化裂解法制

备碳纳米管引起了研究者的广泛关注。裂解塑料生长碳纳米管时,以催化剂粒子为生长中心,裂解后的碳原子沉积在催化剂上不断生长,催化剂的形貌和裂解温度等对碳纳米管的形貌和结构起着至关重要的作用。催化剂粒子是碳纳米管的生长成核中心和生长动力输运介质,其催化剂的种类、制备方法和载体类型是影响碳纳米管生长的最关键因素,也决定着碳纳米管的最终形貌和结构。载体型催化剂在催化裂解塑料中具有分散均匀、活性高、易控制等优点被广泛使用。氧化硅、氧化铝和活性炭是最常用的催化剂载体。载体与催化剂之间的相互作用也会影响碳纳米管的形貌和结构。

3.1 铁催化裂解塑料制备碳纳米管

铁纳米粒子是制备碳纳米管最常见的催化剂,也广泛用于催化裂解塑料制备碳纳米管。铁催化剂的活性高,催化裂解的碳原子在铁催化剂中的溶解度也较高,因此制得的产品产量较高。载体型铁催化剂能较好的控制催化剂的形貌和尺寸,使得催化裂解塑料制备碳纳米管时能很好地控制反应过程,且载体能防止催化剂的团聚,充分发挥催化作用。载体型催化剂在制备过程中不能带来杂质,因此要求载体有较好的热稳定性和力学性能。载体的比表面积要尽可能大且价格要尽量低,以便催化剂能尽可能的发挥催化效果和降低生产成本。

研究者以二茂铁为催化剂前驱体,以废塑料为碳源,在 800℃ 的条件下制备碳纳米管。研究发现碳纳米管的长度会随着生长时间的延长而增加,其平均生长速率可达 12 $\mu\text{m}/\text{min}$ 。原材料废塑料的组成不稳定,导致裂解分解的气体不稳定,导致碳原子在催化剂的表面沉积不稳定,因此生长速率要低于以乙炔、甲烷为碳源生长碳纳米管的生长速率。

3.2 镍为催化剂催化裂解塑料制备碳纳米管

镍催化剂的活性较铁催化的活性高,更利于催化裂解塑料制备碳纳米管。化学气相沉积法制备碳纳米管时,镍催化剂的高活性更利于高分子的 C-C 及 C-H 键的断裂,更利于碳纳米管的形成。

研究者以金属镍为催化剂,采用化学气相沉积法在 600–800℃ 催化裂解废弃聚丙烯制备碳纳米管,产品的直径约为 20–80nm,长度为 10–100 μm ,产品的石墨化度高、热稳定性较好,在新能源器件、氢气存储、复合材料的领域具有潜在应用价值。

3.3 钴为催化剂催化裂解塑料制备碳纳米管

钴金属纳米粒子也是催化碳纳米管的常用催化剂。研究者采用负载型催化剂催化裂解废塑料制备碳纳米管,首先采用浸渍法在氧化铝的孔隙里负载钴纳米粒子,在 700–900℃ 沉积裂解的碳原子,制备的产品直径约 10–30nm。研究发现钴催化剂与氧化铝载体的相互作用,使得催化裂解的碳原子形成的产品直径较小。

3.4 双金属为催化剂催化裂解塑料制备碳纳米管

近年来,研究人员发现以双金属为催化剂采用化学气相法制备碳纳米时催化剂的活性高于单金属催化剂。双金属催化剂各组分的相互协同作用,使得制备产品的产率显著提高。研究人员在 MgO 载体上负载 Ni–Mo 催化剂,采用化学气相沉积法催化废塑料等高分子共混物,当 Ni 与 Mo 的物质的量比为 7:0.1 时,制备的产品直径约 10–30nm,产率约 28%。另外发现,炭黑等碳源的协助也能提高产品的产率。

4 结语

由于碳纳米管具有优异的物理和化学性能,在高强度纤维材料、透明导电薄膜、智能复合材料、化学与生物分离和太阳能电池等方面有着广阔的应用前景。近年来,催化裂解废塑料制备碳纳米管的研究较多,也取得了较大的进展,但是制备过程中还有许多问题需要解决。废塑料的来源广,碳源的一致性没法很好控制,因此不同的碳源对制备碳纳米管的结构及形貌有一定影响,开展废塑料的分类收集非常必要。

将废塑料变废为宝,将其作为碳源制备高附加值的碳纳米管,不仅能有效的减少塑料的环境污染问题,更能有效的降低碳纳米管的价格,更利于碳纳米管的应用推广。

参考文献:

- [1] Al-Salem S. M., Antelava A., Constantinou A., et al. A review on thermal and catalytic pyrolysis of plastic solid waste (PSW)[J]. Journal of Environmental Management, 2017, 197: 177–198.
- [2] Passamonti F. J., Sedran U. Recycling of waste plastics into fuels. LDPE conversion in FCC[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2012, 125: 499–506.
- [3] Zhuo C W, Levendis Y A, Upcycling waste plastics into carbon nanomaterials: A review[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2014, 131(4): 1001–1007.
- [4] Huang J Q, Zhang Q, Zhao M Q, et al. A review of the large-scale production of carbon nanotubes: The practice of nanoscale process engineering[J]. Science Bulletin, 2012, 57(2): 157–166.
- [5] Briassoulis D, Hiskakis M, Babou E, Technical specifications for mechanical recycling of agricultural plastic waste[J]. Waste Management, 2013, 33(6): 1516–1530.
- [6] Subramanian P M, Plastics recycling and waste management in the US[J]. Resources Conservation & Recycling, 2000, 28(3–4): 253–263.

作者简介:

龚勇,男,四川成都人,博士,工程师,研究方向:碳纳米材料,高分子材料。