

Ni-Mo/MgO 催化剂催化蓖麻油制备碳纳米管研究

杨德世 任甜甜 彭瑞民 宋荣君*

(黑龙江省阻燃材料分子设计与制备重点实验室,东北林业大学化学化工与资源利用学院,哈尔滨 150040)

摘 要 以蓖麻油为碳源, Ni-Mo/MgO 为催化剂, 在氮气保护下采用高温热解碳化法制备碳纳米管。采用透射电子显微镜、X 射线衍射、拉曼光谱和热重分析等方法对制备的碳纳米管的微观形貌及结构、相结构、石墨化程度和热稳定性进行表征。结果表明: Ni-Mo/MgO 催化剂能有效催化蓖麻油制备碳纳米管; 生成的碳纳米管外径在 12nm 左右, 长度在几百纳米到几微米的范围内。随着催化剂中 Ni 含量的增加, 碳产率逐渐降低, 石墨化程度不断提高。

关键词 碳纳米管, 蓖麻油, Ni-Mo/MgO 催化剂

中图分类号 TQ127.11

文献标识码 A

文章编号: 1006-3536(2021)05-0069-04

DOI: 10.19817/j.cnki.issn 1006-3536.2021.05.016

Research on synthesis of CNTs from castor oil by Ni-Mo/MgO catalyst

Yang Deshi Ren Tiantian Peng Ruimin Song Rongjun

(Heilongjiang Key Laboratory of Molecular Design and Preparation of Flame Retarded Materials, College of Chemistry, Chemical Engineering and Resource Utilization, Northeast Forestry University, Harbin 150040)

Abstract Castor oil was used as a carbon source and Ni-Mo/MgO as a catalyst to produce carbon nanotubes (CNTs) by high temperature decomposition carbonization under the protection of N₂. Transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy (Raman) and thermogravimetric analysis (TGA) were used to study the micromorphology, microstructure, phase structure, degree of graphitization and thermal stability of the obtained CNTs. The results shown that the Ni-Mo/MgO catalysts can successfully catalyze the production of CNTs from castor oil carbon source. The outer diameter of synthesized CNTs was about 12nm, and the length was in the range of several hundred nanometers to several microns. In addition, with the increase of Ni content in Ni-Mo/MgO catalyst, the yield of carbon products continued to decrease and the degree of graphitization continued to increase.

Key words carbon nanotube, castor oil, Ni-Mo/MgO catalyst

自 1991 年发现碳纳米管以来,碳纳米管以独特的中空管状结构以及在力学、电学、材料学、化学等领域的潜在应用价值引起了研究人员的广泛关注^[1]。制备碳纳米管的方法有石墨电弧法、激光蒸发法、化学气相沉积法等。其中化学气相沉积法因成本低、易规模化和产率高等优点得到广泛应用。很多含碳化合物,如甲烷、乙炔、乙烷、一氧化碳和乙醇等^[2-3]常作为碳源通过化学气相沉积法合成碳纳米管。也有利用塑料,如聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯

等^[4-9]作为碳源制备碳纳米管的报道。但制备碳纳米管的碳源主要来自化石能源,这无疑将限制其可持续发展。

生物质材料具有环境友好、可再生、价格低廉等优点,是理想的碳源^[10-14]。目前的报道大多是以生物质为碳源,通过水热法、化学活化法或热解碳化法等制备空心碳球或多孔碳等碳材料^[15-18]。以生物质材料为碳源制备碳纳米管的研究非常少, Gindl-Altmutter 等^[19]利用木质素制备出多壁碳纳米管,

收稿日期: 2020-09-14; 修回日期: 2021-03-11

基金项目: 哈尔滨市科技局创新基金项目(2017RALXJ017)

作者简介: 杨德世(1996-),男,硕士研究生,研究方向为生物质材料制备碳纳米管, E-mail: 1654347608@qq.com。

通讯作者: 宋荣君(1974-),男,博士,副教授,研究方向为聚烯烃的催化成炭阻燃及用废旧塑料合成优质的碳纳米材料, E-mail: rongjunsong@nefu.edu.cn。

但碳纳米管在产物中的浓度极低;Kang 等^[20]利用草合成碳纳米管,但得到的碳纳米管长度很短且产率很低。因此直接以生物质材料为碳源制备碳纳米管仍是巨大的挑战。

催化剂也是合成碳纳米管的关键因素之一。通常采用过渡金属制备碳纳米管,这是由于过渡金属不仅能够为碳纳米管提供成核和生长点,而且高温下碳在这些金属中具有较高的溶解性和扩散速率。相较于其他过渡金属,Fe、Co、Ni 对碳纳米管具有更强的附着力,这也使得其更容易形成窄直径的碳纳米管,而在这三者中 Ni 的催化效率最高^[21]。本研究提出一种新的以生物质为碳源合成碳纳米管的方法,即利用蓖麻油作为碳源,Ni-Mo/MgO 为催化剂,采用高温裂解碳化法制备碳纳米管。该研究结果为以生物质为碳源制备碳纳米管提供了新的途径,为碳纳米管材料制备的可持续发展提供了实验及理论基础。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

聚乙二醇 200,分析纯,天津市光复精细化工研究所;蓖麻油,分析纯,天津市富宇精细化工有限公司;硝酸镍、硝酸镁,均为分析纯,天津市大茂化学试剂厂;钼酸铵(分析纯)、硝酸(优级纯),北京化工厂。

透射电子显微镜(TEM,JEM-1011 型),日本 IEOL 公司;高分辨透射电子显微镜(HRTEM,JEM-3010 型),日本 IEOL 公司;X 射线粉末衍射仪(XRD,X'Pert3 Powder 型),荷兰帕纳科公司;拉曼光谱仪(JY-HR800 型),法国 JY 公司;热重分析仪(TG,Perkin Elmer 7 型),美国珀金艾莫尔公司。

1.2 碳纳米管的制备

将硝酸镍、钼酸铵、硝酸镁按一定摩尔比混合均匀,加入适量聚乙二醇 200,静置后在 650℃ 条件下反应 1h,得到 Ni-Mo/MgO 催化剂。

将 Ni-Mo/MgO 催化剂与蓖麻油按质量比 1:5 混合均匀。利用典型热裂解装置,在氮气保护下于 1000℃ 碳化 20min,冷却至室温后收集碳产物,得到碳纳米管粗产品。将碳纳米管粗产品用稀 HNO₃ 进行纯化处理去除金属催化剂残留,得到碳纳米管。

1.3 测试与表征

采用透射电子显微镜在 100kV 电压下操作,观察碳纳米管粗产品的形态;采用高分辨透射电子显微镜在 300kV 电压下操作,观察碳纳米管粗产品的

微观结构;采用 X 射线粉末衍射仪分析碳纳米管粗产品及碳纳米管的相结构,测试条件为 Cu K α 辐射,管电压为 40kV,管电流为 200mA;采用拉曼光谱仪分析碳纳米管的振动特性,激发光束波长为 532nm;采用热重分析仪分析碳纳米管的热稳定性,测试条件:空气气氛、测试温度范围 50~800℃,加热速率 10℃/min。

2 结果与讨论

2.1 催化剂对碳产率的影响

过渡金属 Ni 具有较高的碳溶解度和催化效率,因此常被用作制备碳纳米管的催化剂。将 Mo 和 Mg 元素引入 Ni 基催化剂后,使得 Ni-Mo/MgO 催化剂具有小的粒径和适当的碳溶解度,从而实现高质量碳纳米管的制备。碳产率可用式(1)计算得出。

$$Y_c(\%) = \frac{W_a - W_b}{W_m} \times 100\% \quad (1)$$

式中: Y_c 为碳产率,%; W_a 为催化剂和蓖麻油混合物碳化后所得碳纳米管粗产品的总质量,g; W_b 为碳纳米管粗产品中催化剂的质量,g; W_m 为蓖麻油中的碳含量,g。

表 1 为 Ni 含量不同的 Ni-Mo/MgO 催化剂对碳产率的影响。从表可以看出,当 Ni-Mo/MgO 催化剂质量为 2g,蓖麻油质量为 10g 时,随着 Ni-Mo/MgO 催化剂中 Ni 含量的提高,碳产率逐渐降低。这是因为催化剂中引入 Mo 元素可以产生钼酸镍(NiMoO₄),起到抑制 NiO 自身团聚的作用。但随着 Ni 含量的逐渐增多,Mo 的含量相对降低,不足以抑制团聚现象,使得催化剂的比表面积减小,催化能力随之下降,导致碳产率降低。而引入的 Mg 元素会与 Ni 形成镍酸镁(MgNiO₂)相,提高催化剂的热稳定性并延长催化剂的寿命^[6]。但随着催化剂中 Ni 含量的不断提高,Mg 的含量相对降低,从而导致催化剂寿命缩短,进而使得碳产率降低。以上 2 个原因共同作用导致随着 Ni-Mo/MgO 催化剂中 Ni 含量的提高,碳产率逐渐降低的结果。

表 1 Ni 含量不同的 Ni-Mo/MgO 催化剂对碳产率的影响

催化剂与蓖麻油的 混合物样品	$n(\text{Ni}):n(\text{Mo}):$ $n(\text{MgO})$	催化剂 质量/g	蓖麻油 质量/g	碳产率/ %
1	2:0.06:1	2	10	10.39
2	6:0.06:1	2	10	7.74
3	10:0.06:1	2	10	5.37
4	14:0.06:1	2	10	3.35

2.2 TEM 及 HRTEM 分析

使用 Ni-Mo/MgO(摩尔比 6:0.06:1) 催化剂催化蓖麻油制备的碳纳米管粗产品的 TEM 图及 HRTEM 图见图 1。从图 1(a) 可以看出, 得到的粗产品中有大量中空状的多壁碳纳米管, 长度范围在几百纳米至几微米, 得到的碳纳米管管壁较为光滑, 直径比较均匀, 长径比较大, 大多数碳纳米管稍有弯曲, 小部分碳纳米管曲率较大并发生缠绕。重合之处能清晰分辨出每根碳纳米管的管壁, 说明这些碳纳米管的管壁之间没有相互作用, 仅仅是单纯的重合。图中的黑点为引发碳纳米管生长的催化剂。从图 1(b) 可以看出, 制备的粗产品中碳纳米管外径为 12 nm 左右, 壁厚为 5 nm 左右, 沿管轴排列的石墨片的内部距离为 0.34 nm。TEM 分析结果表明, Ni-Mo/MgO 催化剂能成功催化蓖麻油形成碳纳米管。

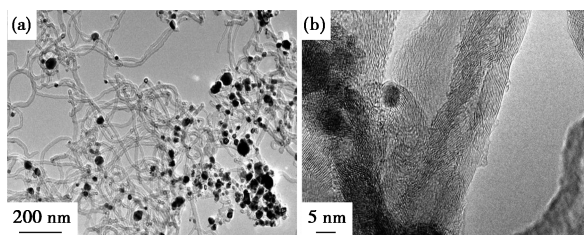


图1 使用 Ni-Mo/MgO(摩尔比 6:0.06:1) 催化剂催化蓖麻油制备的碳纳米管粗产品的 TEM 图(a) 及 HRTEM 图(b)

2.3 XRD 分析

摩尔比不同的 Ni-Mo/MgO 催化剂催化蓖麻油制备的碳纳米管粗产品的 XRD 谱图见图 2。由图可知: 在衍射角 $2\theta = 44.4^\circ$ (111 晶面)、 51.7° (200 晶面) 和 76.16° (220 晶面) 处有 3 个较强的衍射峰, 为金属 Ni 的特征衍射峰。在碳化过程中, NiO 被还原成单质 Ni, 因此出现金属 Ni 的衍射峰, 而单质 Ni 正是碳纳米管的生长活性中心。在 $2\theta = 26^\circ$ 处出现的衍射峰代表着石墨的 (002) 晶面。

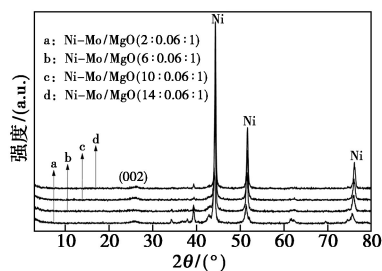


图2 摩尔比不同的 Ni-Mo/MgO 催化剂催化蓖麻油制备的碳纳米管粗产品的 XRD 谱图

使用稀 HNO_3 对碳纳米管粗产品进行纯化处理, 以去除产品中残留的金属催化剂。用稀 HNO_3 纯化后得到的碳纳米管的 XRD 谱图见图 3。由图看出, 在衍射角 $2\theta = 26^\circ$ 和 44.16° 处出现了石墨晶体的特征衍射峰, 分别代表 (002) 和 (101) 晶面。半峰宽反映着石墨化程度, 数值越小代表产物的石墨化程度越高。从图 3 可以看出, (002) 面对应的衍射峰底部较为狭窄, 峰形尖锐, 表明 Ni-Mo/MgO 催化剂催化蓖麻油制备的碳纳米管包含较少的晶格缺陷, 具有较高的石墨化程度。

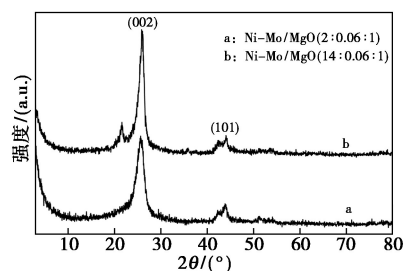


图3 用稀 HNO_3 纯化后得到的碳纳米管的 XRD 谱图

2.4 拉曼光谱分析

摩尔比不同的 Ni-Mo/MgO 催化剂催化蓖麻油制备的碳纳米管的拉曼光谱谱图见图 4。由图可以看出: 2 个强振动峰分别位于 1339cm^{-1} 处和 1584cm^{-1} 处, 分别对应着 D 峰和 G 峰。D 峰来自碳纳米管的结构缺陷或无序 sp^2 杂化的碳原子的振动, 是无序度的反映。G 峰对应于石墨层中六方晶体石墨的 E_{2g} 模式。G 峰与 D 峰的面积比值 (I_G/I_D) 反映了碳纳米管的石墨化程度。 I_G/I_D 值越大表明石墨化程度越高, 无定形碳越少, 碳纳米管的缺陷越少。随着 Ni-Mo/MgO 催化剂中 Ni 含量的提高, I_G/I_D 值也逐渐增大, 从 0.54 增大到 0.62, 表明碳纳米管的石墨化程度逐渐提高。在 2700cm^{-1} 处存在的 2D 峰进一步证明了制备的碳纳米管的高石墨化度。

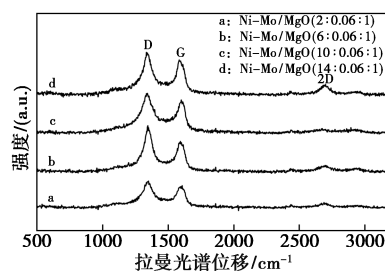


图4 摩尔比不同的 Ni-Mo/MgO 催化剂催化蓖麻油制备的碳纳米管的拉曼光谱图

2.5 TG 分析

采用热重分析仪表征制备的碳纳米管的热稳定性和纯度,较高的氧化温度代表碳纳米管的纯度更高、缺陷更少。图 5 和图 6 分别为摩尔比不同的 Ni-Mo/MgO 催化剂催化蓖麻油制备的碳纳米管的 TG 曲线图和失重速率(DTG)曲线图。从图 5 可以看出,碳纳米管的热失重主要出现在 500~750℃ 范围,这主要是因为碳纳米管中石墨碳骨架的氧化。温度为 500℃ 时,随着 Ni-Mo/MgO 催化剂中 Ni 含量的提高,产物的质量损失分别为 6.23%、5.72%、4.47%、4.09%。这说明催化剂中 Ni 含量的提高有助于碳纳米管中无定形碳含量的减少。从图 6 可以看出,最大失重速率随着 Ni-Mo/MgO 催化剂中 Ni 含量的提高,从 688℃ 提升至 723℃。这说明随着 Ni-Mo/MgO 催化剂中 Ni 含量的提高,碳纳米管的石墨化程度也逐渐提高。该结果与拉曼光谱的分析结果相符合。

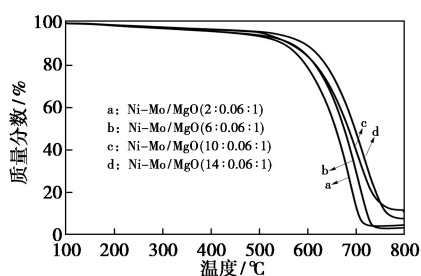


图 5 摩尔比不同的 Ni-Mo/MgO 催化剂催化蓖麻油制备的碳纳米管的 TG 曲线图

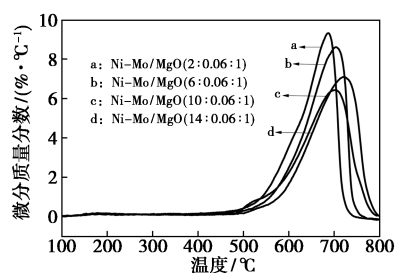


图 6 摩尔比不同的 Ni-Mo/MgO 催化剂催化蓖麻油制备的碳纳米管的 DTG 曲线图

3 结论

(1) Ni-Mo/MgO 催化剂能成功催化蓖麻油形成碳纳米管。

(2) 随着 Ni-Mo/MgO 催化剂中 Ni 含量的逐步提高,碳产率逐渐下降。原因是催化剂中 Mo 和 Mg 的含量逐步降低,导致催化剂比表面积减小和催化剂使用寿命缩短,从而降低了碳产率。

(3) TEM 分析结果表明所得粗产品中含有大量碳纳米管;XRD、拉曼光谱和 TG 分析结果表明,制备的碳纳米管具有较好的石墨化结构,且石墨化程度随着 Ni-Mo/MgO 催化剂中 Ni 含量的逐渐增加而提高。

参考文献

- [1] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon[J]. Nature, 1991, 354(6348): 56-58.
- [2] Nessim, Gilbert D. Properties, synthesis, and growth mechanisms of carbon nanotubes with special focus on thermal chemical vapor deposition[J]. Nanoscale, 2010, 2(8): 1306-1323.
- [3] Shah K A, Tali B A. Synthesis of carbon nanotubes by catalytic chemical vapour deposition: a review on carbon sources, catalysts and substrates[J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2016, 41: 67-82.
- [4] Tang T, Chen X, Meng X, et al. Synthesis of multiwalled carbon nanotubes by catalytic combustion of polypropylene[J]. Angewandte Chemie, 2005, 44(10): 1517-1520.
- [5] Gong J, Chen X, Tang T. Recent progress in controlled carbonization of (waste) polymers[J]. Progress in Polymer Science, 2019, 94: 1-32.
- [6] Li G, Tan S, Song R, et al. Synergetic effects of molybdenum and magnesium in Ni-Mo-Mg catalysts on the one-step carbonization of polystyrene into carbon nanotubes[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2017, 56(41): 11734-11744.
- [7] Song C, Hao L, Zhang B, et al. High-performance solar vapor generation of Ni/carbon nanomaterials by controlled carbonization of waste polypropylene[J]. Science China-Materials, 2020, 63(5): 779-793.
- [8] Gong J, Feng J, Liu J, et al. Catalytic carbonization of polypropylene into cup-stacked carbon nanotubes with high performances in adsorption of heavy metallic ions and organic dyes[J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 248: 27-40.
- [9] 陆桂霞, 王如凯, 张文哲, 等. 聚丙烯原位碳化成石墨烯负载碳球纳米杂化材料研究[J]. 塑料科技, 2018, 46(9): 25-29.
- [10] 陈玉静, 杨德世, 宋琳琳, 等. Ni₂O₃/NH₄Cl 复合催化体系催化聚丙烯/稻壳共混物制备竹节状碳纳米管的研究[J]. 塑料科技, 2019, 47(5): 95-99.
- [11] 陈壹华. 碳纳米材料制备方法及其应用特性[J]. 炭素技术, 2008(6): 28-32.
- [12] 张伟华, 吴湘锋. 碳纳米管制备方法的研究进展[J]. 中国粉体工业, 2013(3): 18-22.
- [13] 赵玉增, 齐永晓, 张俊喜. 碳纳米管的制备与应用研究进展[J]. 上海电力学院学报, 2010, 26(4): 361-365.

(下转第 77 页)