

镁-镍合金催化剂制备及纳米碳管生长模式研究

赵金国¹ 阎治安² 周美丽³

(1.西京学院机电技术系,西安 710123;2.西安交通大学电气工程学院,西安 710049;

3.延安大学物理与电子信息学院,延安 716000)

摘 要 采用多元醇法制备镁-镍合金纳米粉末,并以此为催化剂制备纳米碳管,利用比表面和孔径分布测定仪、X 射线衍射仪和透射电镜,研究镁-镍合金催化剂的性能和纳米碳管的生长模式。结果表明:Mg:Ni 值对镁-镍合金催化剂特性影响较大,其中 Mg:Ni 为 1 的催化剂颗粒比表面积较大且平均粒径较小;聚乙烯吡咯烷酮(PVP)用量增大,有利于提高催化剂颗粒的比表面积、减小平均粒径,但用量过大不利于 Mg_2Ni 合成。在以镁-镍合金为催化剂制备碳纳米管的过程中,首先在催化剂表面形成碳膜,随后形成的碳膜将前期形成的碳膜及催化剂颗粒向外推挤,催化剂颗粒移动后遗留下中空隧道,最终形成碳管,由于纳米碳管尖端的催化剂颗粒反应后失去催化活性,碳管的生长动力主要来自碳管根部。

关键词 多元醇法,催化剂,比表面积,镁-镍合金,纳米碳管

Preparation of Mg-Ni alloy catalyst and growth mode of CNTs

Zhao Jinguo¹ Yan Zhian² Zhou Meili³

(1.Department of Mechanical and Electrical Technology,Xijing University,Xi'an 710123;

2.School of Electrical Engineering,Xi'an Jiaotong University,Xi'an 710049;

3.College of Physics and Electronic Information,Yan'an University,Yan'an 716000)

Abstract Mg-Ni alloy nano-powder was prepared by polyol method and used as catalyst to prepare carbon nanotubes(CNTs).The performance of Mg-Ni alloy catalyst was studied by measurement of specific surface area and pore size distribution and XRD.The growth process of CNTs was studied by TEM.The results shown that the change of Mg:Ni value greatly affected the performances of Mg-Ni alloy catalysts,and the catalyst particles with Mg:Ni value of 1 had larger specific surface area and smaller average particle size.The increase of the amount of PVP was beneficial to increase the specific surface area of the catalyst particles and reduced the average particle size,but the excessive amount was not conducive to the synthesis of Mg_2Ni .In the process of preparing CNTs by using Mg-Ni alloy as catalyst,a carbon film was first formed on the surface of the catalyst,and then the formed carbon film pushed the carbon film and catalyst particles formed in the early stage outward,and the hollow tunnel was left after the catalyst particles move.Finally,a carbon tube was formed.Since the catalyst particles at the tip of CNTs lost catalytic activity after reaction,the growth dynamics of CNTs mainly came from the roots of the carbon tubes.

Key words polyol method,catalyst,specific surface area,Mg-Ni alloy,carbon nanotubes

纳米颗粒通常具有特殊的电子、光学、磁性和化学性质,还具有极小的粒径和较大的比表面积,与普通材料性能差异很大,因此可应用于催化剂、电子、光学和机械设备、磁记录介质、超导体、高性能工程材料、染料、颜料、粘合剂、照相悬浮液和药物输送系统^[1-5]。纳米金属、纳米金属间化合物和纳米合金的

晶粒度减小到纳米尺度可使其强度和硬度增加 4—5 倍^[6-7],其中金属间化合物可用作氢化/脱氢催化剂来生产碳氢化合物或有机物^[8-9]。Co 或 Ni 的纳米级材料可用于析氢反应,如电极涂层,以及作为催化剂用于 N_2O 的分解和有机合成^[10-12]。镧-镍和镁-镍等金属间化合物由于对氢吸附能力强,被用作

基金项目:陕西省教育厅专项科研计划项目(15JK2186);国家科技重大专项项目(2017ZX04011010)

作者简介:赵金国(1972-),男,硕士,副教授,高级工程师,主要从事汽车车身结构材料及纳米材料研究。

储氢材料或电极^[13]。

制备纳米金属间化合物的传统方法是机械合金化法(也称为高能球磨法)^[14-15]以及高纯度金属电弧熔融法^[16]。机械合金化方法是通过铁制磨球研磨原料获得均匀颗粒,但研磨过程会引入杂质。电弧熔融法耗量较高,增加了生产成本。

多元醇法^[17]具有实验设备简单、易于操作、产量高、反应条件温和及成本低等特点,采用有机醇类作为溶剂和还原剂,避免了纳米颗粒在传统水溶液中羟基的作用下发生团聚的现象,因此获得越来越多科研人员的关注。本研究采用多元醇法制备了镁-镍合金纳米粉末,并以此为催化剂制备了纳米碳管,考察了纳米碳管的生长模式。

1 实验部分

1.1 纳米镁镍合金催化剂的制备

将总量 0.04mol 的四水乙酸镁($C_4H_6O_4Mg \cdot 4H_2O$)和四水乙酸镍($C_4H_6O_4Ni \cdot 4H_2O$)混合溶于 500mL 乙二醇(纯度 99%)中,镁镍前驱体比例 Mg:Ni 分别为 1:1、2:1、1:2。再将聚乙烯吡咯烷酮(PVP)溶于另一杯 500mL 乙二醇(纯度 99%)中,各实验参数见表 1。然后将以上两杯溶液混合后进行磁力搅拌 30min。将混合液于 180℃ 下回流 10min。然后加入含 0.02mol $PdCl_2$ 的 500mL 乙二醇溶液,再在 180℃ 下回流 1h,并以冰浴方式冷却至室温后,以 85% 酒精作为清洗液,采用离心清洗机对制备的镁-镍合金纳米粉末进行清洗,重复多次去除残留的 PVP 保护剂。将 Mg-Ni-1 催化剂干燥后经 500℃ 真空煅烧 1h 除去残存的 PVP 保护剂及杂质,获得结构稳定的镁-镍合金,便于氢化还原更彻底,用于后续纳米碳管的制备。

表 1 各实验参数

代号	Mg:Ni	PVP/g	代号	Mg:Ni	PVP/g
Mg-Ni-1	1:1	10	Mg-Ni-6	2:1	30
Mg-Ni-2	1:1	20	Mg-Ni-7	1:2	10
Mg-Ni-3	1:1	30	Mg-Ni-8	1:2	20
Mg-Ni-4	2:1	10	Mg-Ni-9	1:2	30
Mg-Ni-5	2:1	20			

1.2 纳米碳管的制备

在自制的卧式反应炉上利用化学气相沉积(CVD)法制备纳米碳管,首先将 50mg 催化剂放在石英舟中,并放入反应炉的石英管中密封后通入 Ar

气,再将石英管抽真空,进行净化处理。然后以 50mL/min 的流速通入纯度 99.99% 的氢气,在 500~600℃ 下保温 30min,以对催化剂进行还原。然后关闭氢气,以 10~100mL/min 的流速通入纯度 99.99% 的甲烷,在 500~700℃ 下保温 30min,以制备纳米碳管混合物。然后通入 Ar 气,并使反应炉自然冷却至室温,生成的黑色产物即为纳米碳管混合物。

1.3 测试与表征

利用比表面和孔径分布测定仪(ASAP2010 型)测定在液氮温度下,镁-镍合金纳米粉末对氮气分子的吸附量,从而根据氮气吸附量和氮气单分子面积计算出纳米粉末的比表面积;利用 X 射线衍射仪(XRD, MAC Science MO3XHF 型)配合 Scherrer 公式估算镁-镍合金纳米粉末的平均粒径,电压和电流值分别为 40kV 和 30mA,扫描速度为 5°/min,扫描范围为 15~115°;利用透射电镜(TEM, 1200-EX II 型, JOEL 公司)在 120kV 的加速电压下观察纳米碳管生长过程。

2 结果与讨论

2.1 镁-镍合金催化剂特性分析

镁-镍合金催化剂的比表面积曲线见图 1。由图可见,所有曲线均随 PVP 用量增大先增大后减小。Mg:Ni 为 1:1 对应的催化剂粉末比表面积均较大。Mg:Ni 为 1:2 对应的催化剂粉末比表面积均较小,这是因为大量的镍粒子被还原及整体结晶度增大,引起粒径变大而比表面积下降,合金粉末的比表面积范围为 191~315m²/g,比一般机械合金法制备的粉末(<1m²/g)大的多。

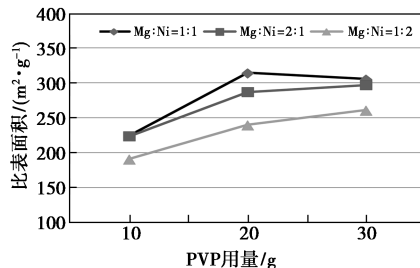


图 1 镁-镍合金催化剂的比表面积变化曲线图

镁-镍合金催化剂的平均粒径变化曲线见图 2。由图可见,各合金粉末平均粒径均随着 PVP 用量增大而减小。表明 PVP 的添加可有效避免合金粉末在被还原的瞬间产生粒子聚集。Mg:Ni 为 1:1 对应的合金粉末平均粒径均最小。

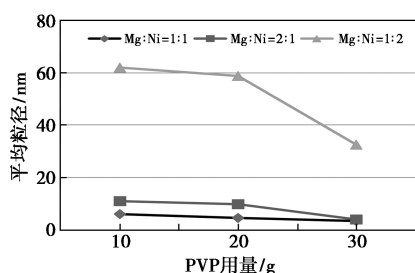


图2 镁-镍合金催化剂的平均粒径变化曲线图

2.2 镁-镍合金催化剂成分分析

图3(a)为Mg:Ni=1:1合金粉末的XRD谱图。由图可见,合金粉末中含有 Mg_2Ni 、Mg和Ni这3种成分。 $2\theta=44.3^\circ$ 附近为Ni衍射峰,随着PVP用量增大,峰值减小,表明PVP抑制了醋酸镍还原成镍金属,进而影响被还原的镁与镍形成 Mg_2Ni 。图3(b)为Mg:Ni=2:1合金粉末的XRD谱图。由图可见,合金粉末中含有 Mg_2Ni 、Mg和Ni这3种成分。由于Mg含量增大,使得Mg的衍射峰变高变宽,而Ni的衍射峰相对降低。图3(c)为Mg:Ni=1:2合金粉末的XRD谱图。由图可见,因为Ni含量较大,导致Ni相极易被还原,导致合金粉末中只含有Mg和Ni,Mg的衍射峰较低,未发现 Mg_2Ni 的衍射峰。

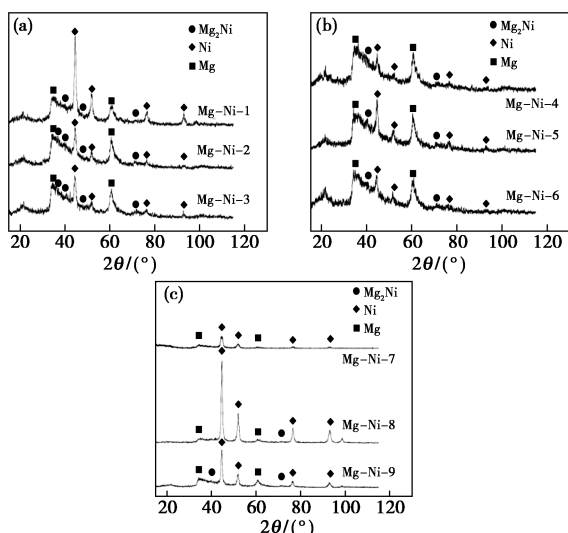


图3 镁-镍合金催化剂的XRD谱图

[(a) Mg:Ni=1:1; (b) Mg:Ni=2:1; (c) Mg:Ni=1:2]

2.3 纳米碳管生长模式分析

Mg-Ni-1 催化剂比表面积较大、平均晶粒较小,且 Mg_2Ni 含量高,用来进行纳米碳管制备。图4为不同生长时间下纳米碳管的TEM图。由图可见,反应时间为1min时,可明显看到在催化剂表面已经包覆了一层碳膜,表明甲烷吸附在催化剂上并裂

解成单质碳是在1min内完成的。反应时间为2min时,所形成的单质碳在催化剂间扩散,并在催化剂和碳管的生长界面继续形成碳膜,当碳膜浓度达到饱和时,碳膜便会被后续累积的碳向外推挤,开始形成纳米碳管。反应时间为3min时,碳管的长度增加了很多,由于成长过程中碳膜和催化剂颗粒间存在吸附作用,碳膜被挤压向外伸长时,也会将包裹的催化剂颗粒向外推移,因此可以明显观察到纳米碳管的尖端包裹着催化剂颗粒。反应时间为4min时,纳米碳管的中空隧道是单一催化剂颗粒被碳膜推挤带离催化剂群体形成的,催化剂颗粒尾端尺寸与形成的纳米碳管中空隧道的内径相同,表明纳米碳管的中空隧道是在纳米碳管成长过程中由催化剂颗粒运动所形成,因此在碳管末端常有被包覆的催化剂颗粒。由于被包覆的催化剂颗粒已不具备促进甲烷裂解成单质碳的催化活性,推测此时继续促进单质碳不断沉积,从而推动碳向外生长而形成纳米碳管的是处于碳管根部的催化剂,而非纳米碳管尖端的催化剂颗粒。

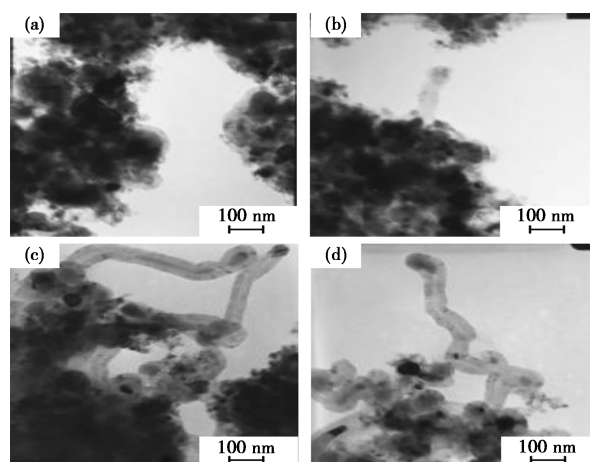


图4 不同生长时间下纳米碳管的TEM图

[(a) 1min; (b) 2min; (c) 3min; (d) 4min]

3 结论

(1) Mg:Ni值的改变,很大程度上影响着纳米镁-镍合金催化剂的特性,其中Mg:Ni为1:1时催化剂颗粒的比表面积较大、平均粒径较小。

(2) PVP用量增大,有利于提高催化剂颗粒的比表面积、减小平均粒径,但用量过大不利于 Mg_2Ni 合成。

(3) 以纳米镁-镍合金为催化剂可制备碳纳米管,首先在催化剂表面形成碳膜,随后形成的碳膜将

前期形成的碳膜携带催化剂颗粒向外推挤,移动的催化剂后面形成隧道,最终形成中空碳管,由于移动的催化剂颗粒反应后失去催化活性,碳管的生长动力主要来自碳管根部。

参考文献

- [1] Henglein A. Small-particle research: physicochemical properties of extremely small colloidal metal and semiconductor particles[J]. *Cheminform*, 1990, 21(17): 1861-1873.
- [2] Dagani R. Gallium ‘triple bonds’ under fire[J]. *Chem Eng News*, 1998, 76(11): 31-35.
- [3] Gates B C. Supported metal clusters: synthesis, structure, and catalysis[J]. *Chemical Reviews*, 1995, 26(37): 511-522.
- [4] Trunschke A, Dang L H, Lieske H. In situ FT-IR studies of high-temperature adsorption of hydrogen on zirconia[J]. *Journal of the Chemical Society Faraday Transactions*, 1995, 91(24): 4441-4444.
- [5] Lee A F, Baddeley C J, Hardacre C, et al. Structural and catalytic properties of novel Au/Pd bimetallic colloid particles: EXAFS, XRD, and acetylene coupling[J]. *Chemin Form*, 1995, 26(34): 6096-6102.
- [6] Li Y D, Li L Q, Liao H W, et al. Preparation of pure nickel, cobalt, nickel-cobalt and nickel-copper alloys by hydrothermal reduction[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 1999, 9(10): 2675-2677.
- [7] Aymard L, Dumont B, Viau G. Production of Co, Ni alloys by mechanical-alloying[J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 1996, 242(1-2): 108-113.
- [8] Imamoto T, Mita T, Yokoyama M. Reduction of organic compounds with rare-earth intermetallics containing absorbed hydrogen[J]. *Cheminform*, 1988, 19(21): 5695-5699.
- [9] 王利, 闫慧忠, 吴建民. 稀土储氢合金研究及发展现状[J]. *稀土信息*, 2018(3): 8-11.
- [10] Ma J, Jiang X, Jiang L, et al. Hydrogen evolution reaction on composite-coated electrodes of ball milling-formed nanocrystalline Ni-Mo alloy[J]. *Acta Physico-chimica Sinica*, 1996, 12(1): 22-28.
- [11] Toshima N, Lu P. Synthesis and catalysis of colloidal dispersions of Pd/Ni bimetallic clusters[J]. *Chemistry Letters*, 1996, 1996(9): 729-730.
- [12] Zeng H C, Lin J, Teo W K, et al. Monoclinic ZrO₂ and its supported materials Co/Ni/ZrO₂ for N₂O decomposition[J]. *Journal of Materials Research*, 1995, 10(3): 545-552.
- [13] 余建平, 甘金朝, 林燕, 等. 氟离子选择电极法测定稀土-镁金属间化合物中的氟[J]. *稀土*, 2012, 33(3): 82-85.
- [14] Wu Z, Wu J, Zhang L, et al. Effect of volume fraction on the coarsening of Pb nanophase in Al-Pb nanocomposite alloys prepared by high energy ball milling[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2018, 47(7): 1993-1998.
- [15] 刘腾蛟, 冉广, 黄金华, 等. 高能球磨制备中子吸收体 Fe-Dy₂O₃ 纳米晶粉末的研究[J]. *材料热处理学报*, 2016, 37(12): 7-11.
- [16] Zheng M D, He X J, Yi T F, et al. Synthesis of carbon nanotubes at different pressure by arc discharge and its characterization[J]. *Journal of Functional Materials & Devices*, 2008, 124(15): 3759-3762.
- [17] 李启厚, 毕丹丹, 刘志宏, 等. 多元醇法制备超微粉体材料的特点及应用[J]. *粉末冶金材料科学与工程*, 2008, 13(2): 79-83.

收稿日期: 2018-11-01

(上接第 184 页)

- [20] Peng W, Xie Z, Cheng G, et al. Amino-functionalized adsorbent prepared by means of Cu(II) imprinted method and its selective removal of copper from aqueous solutions[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 294: 9.
- [21] Dinda D, Kumar S S. Sulfuric acid doped poly diaminopyridine/graphene composite to remove high concentration of toxic Cr(VI)[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 291: 93-101.
- [22] Shu D, Feng F, Han H L, et al. Prominent adsorption performance of amino-functionalized ultra-light graphene aerogel for methyl orange and amaranth[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 324: 1-9.
- [23] Ning C, Qian L, Jin L, et al. Facile synthesis of fluorinated polydopamine/chitosan/reduced graphene oxide composite aerogel for efficient oil/water separation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 326: 17-28.
- [24] Zhang N, Qiu H, Si Y, et al. Fabrication of highly porous biodegradable monoliths strengthened by graphene oxide and their adsorption of metal ions[J]. *Carbon*, 2011, 49(3): 827-837.
- [25] Chen L, Li Y, Du Q, et al. High performance agar/graphene oxide composite aerogel for methylene blue removal[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2017, 155: 345.
- [26] Ren R P, Li W, Lv Y K. A robust, superhydrophobic graphene aerogel as a recyclable sorbent for oils and organic solvents at various temperatures[J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 2017, 500: 63-68.

收稿日期: 2018-10-17

修稿日期: 2019-05-29