

CCVD 法制碳纳米管用 Ni-Mg-O 催化剂的制备研究

周金梅, 刘志铭, 林国栋, 张鸿斌*

(厦门大学 化学化工学院, 固体表面物理化学国家重点实验室,

醇醚酯化工清洁生产国家工程实验室, 福建 厦门 361005)

摘要: 用草酸盐共沉淀法制备一类固溶体型 $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$ 纳米催化剂. 该类催化剂用于甲烷催化分解合成碳纳米管 (CNTs) 显示出优良的性能. 催化剂的制备优化研究揭示, 催化剂的金属元素组成、氧化前驱物的焙烧和还原的温度对催化剂的性能有强烈的影响. 在经优化的制备条件 ($n(\text{Ni}) : n(\text{Mg}) = 0.5 : 0.5$, 焙烧温度 873 K, H_2 -还原温度 973 K) 下制备的 $\text{Ni}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{O}$ 催化剂上, 在经优化的制管反应条件 (873 K, 甲烷原料气 GHSV = 5×10^4 mL/(h · g)) 下, 反应 2 h 的 CNTs 产物的产率达到 14.5 g/g.

关键词: 碳纳米管; 催化生长碳; $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$ 纳米催化剂; 分解沉积

中图分类号: O 643

文献标志码: A

文章编号: 0438-0479(2011)05-0867-06

化学催化气相沉积 (CCVD) 法是现时大量制备费用现实的碳纳米管 (CNTs) 的主流方法^[1-2]. 迄今已报道可用于催化含碳底物 (如乙炔、乙烯、甲烷、一氧化碳、合成气 (H_2/CO) 和苯等) 分解成碳并长成 CNTs 的金属主要有 Fe、Co、Ni、Pt、Ru、Cr、V、Mo 等以及它们的某些合金. 作为催化剂的这些金属组分可以是块状颗粒 (典型粒度约 100 nm), 或是负载于一定载体的颗粒 (粒度为 10~50 nm); 重要的是, 这些金属都能溶解碳和/或生成相应的金属碳化物^[3].

一般认为 CNTs 的催化生长过程包括如下步骤: 首先, 作为碳源的含碳底物分子在催化剂金属颗粒一定晶面上吸附、分解; 接着, 所产生的分子氢脱附, 而某些碳物种则溶解入金属颗粒体相, 通过扩散、迁移到达金属颗粒背面 (金属-CNTs 生长界面), 进而长成 CNTs. 假定体系维持热平衡, 碳结构将继续生长. 当在金属颗粒的前锋面 (即“气-固反应界面”) 引发并支持后续碳层堆积的化学过程受干扰、含碳底物的分解被阻止时, 碳纳米结构的生长即停止. 所长成原生态 CNTs 一端呈半球面封口状, 另一端 (管基端) 附着催化剂金属颗粒^[3-4].

实验发现, CCVD 法制 CNTs 要求所用催化剂金属颗粒的粒径在一定纳米尺度范围. 粒径较大的金属

颗粒上长成的碳管管径较粗, 粒径较小的金属颗粒上长成的碳管管径较细; 粒径过小 (尤其是一些非晶态) 的金属微粒, 由于不具备 CNTs 生长所需的“多面体表面”结构, 其具有初始活性的表面位容易被碳源分子分解生成的无定形沉积碳所覆盖, 导致其很快失活. CNTs 的生长效率以及所制得 CNTs 的纯度、管径大小及其分布与所用催化剂金属颗粒的粒径大小及其分布密切相关. 如何优化选择制备参数, 以制备金属颗粒粒径适度、分布均匀的催化剂是制备高纯度、管径均匀 CNTs 的关键技术环节之一.

本研究组先前报道柠檬酸法制 Ni-Mg-O 催化剂及用于催化分解甲烷或 CO 制 CNTs^[5]. 本文报道用草酸盐共沉淀法制 Ni-Mg-O 催化剂, 考察催化剂的化学组成、结构及制备条件 (主要是焙烧和还原活化条件) 对 CNTs 的生长效率的影响, 为优化催化剂的制备技术提供依据.

1 实 验

所用 Ni-Mg-O 催化剂由“草酸盐共沉淀法”制备. 在 343 K 温度不断搅拌条件下, 将含计算量的 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的水溶液匀速滴加到含计算量草酸铵 ($(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 的水溶液中; 加料后继续在 343 K 下搅拌 1 h; 后自然冷却至室温, 放置过夜; 沉淀液经过滤; 滤饼经去离子水洗涤、过滤, 重复 3 次; 之后, 滤饼经烘干、焙烧, 即得 Ni-Mg-O 催化剂 (氧化态). 所得氧化态 Ni-Mg-O 催化剂

收稿日期: 2010-09-30

基金项目: 国家重点基础研究发展计划 (973) 项目 (2009CB939804); 福建省重大专项专题项目 (2009HZ0002-1); 福建省发改委高技术项目 (闽发改高技 2009-1030)

* 通信作者: hzbzhang@xmu.edu.cn

试样经压片($2.84 \times 10^7 \text{ N/m}^2$)、破碎、筛分,取 40~80 目筛样备用。

甲烷催化分解生长 CNTs 反应(下文简称为“制管反应”)在常压固定床连续流动反应器进行。将一定量的 Ni-Mg-O 催化剂置于垂直放置的石英质反应管($\Phi 20 \text{ mm}$, 长 500 mm)中,在高纯 H_2 气流中从室温至 873 K 对氧化态催化剂试样进行程序升温还原,后调整到制管反应所需温度,改导入甲烷原料气($\text{GHSV} = 3 \times 10^4 \sim 5 \times 10^4 \text{ mL}/(\text{h} \cdot \text{g})$),进行制管反应,历时 2 h;从反应器顶部出口排出的反应尾气直送气相色谱仪六通阀进行取样,由 GC-950 型气相色谱仪(上海海欣色谱仪器公司)的热导检测器(TCD)作在线分析。所用色谱柱填料为 TDX-01(天津市化学试剂二厂),柱长 1.5 m,用 N_2 作载气,在室温下工作,用于分离检测 H_2 和甲烷。将制管反应视为甲烷分解反应,由反应尾气的 H_2 /甲烷摩尔比(或反应前后气体体积的变化)可计算出制管过程甲烷的实时转化率(X_{CH_4})。制管反应结束后,改导入 N_2 气流(作为惰性保护气)让反应器冷却至室温,收集粗产品,称量,扣除催化剂量,即可计算该催化剂的原生态 CNTs 产物产率(g/g)。

在 LEO-1530 型场发射扫描电镜上进行碳管产物的 SEM 观测。在 X'Pert PRO 型 X 射线衍射仪(PANalytical, The Netherlands)上进行催化剂的 XRD 分析,以 $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda = 0.15406 \text{ nm}$)为辐射源,工作电压 40 kV,工作电流 30 mA,使用石墨单色器,采用连续扫描方式在 $10^\circ \sim 100^\circ$ 范围收集数据。

2 结果与讨论

2.1 催化剂金属元素组成的优化研究

已知 NiO 和 MgO 都具有岩盐型的晶体结构,两种金属阳离子的离子半径($r_{\text{Ni}^{2+}} = 0.070 \text{ nm}$, $r_{\text{Mg}^{2+}} = 0.065 \text{ nm}$)相当接近,它们的氧化物(NiO 和 MgO)的晶包尺寸也彼此相近。由于 NiO 和 MgO 之间具有很好的互溶性,它们组成的二元体系可期形成具有岩盐型结构的固体溶液。这可从一系列具有不同 Ni/Mg 摩尔比的 NiO-MgO 试样的 XRD 测量结果得到证实。从图 1 可见,5 个不同 Ni/Mg 摩尔比的试样的 XRD 特征衍射峰的数目、位置和形貌与纯 MgO 和纯 NiO 晶相的相比并无明显差别,所生成新相的晶包尺寸系介于纯 MgO 和纯 NiO 之间,这多半暗示 $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$ 固体溶液相的生成。

由于 NiO 和 MgO 之间高度的互溶性,在 NiO-MgO 二元体系中的 Ni^{2+} 离子可以高度分散、均匀分

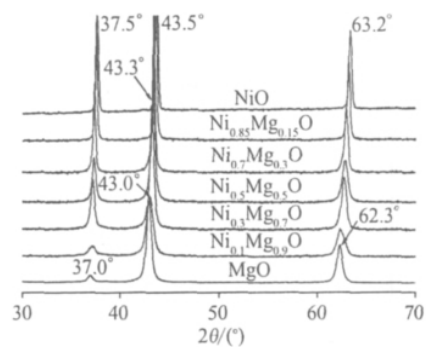
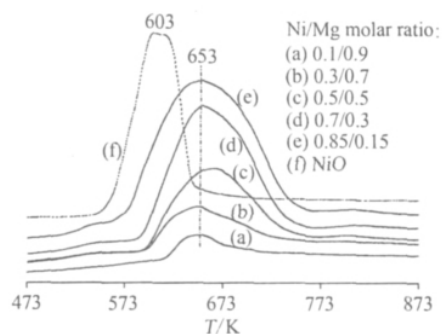


图 1 不同 Ni/Mg 摩尔比的 $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$ 试样的 XRD 图像
Fig. 1 XRD patterns of the $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$ samples with varying Ni/Mg molar ratios

布在 MgO 晶格中,导致在“主从型”的金属氧化物($\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$)晶相中的 Ni-组分相当难完全被还原。图 2 示出用“ H_2 -程序升温还原(H_2 -TPR)法”测试不同 Ni/Mg 摩尔比的 $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$ 试样的可还原性的结果。5 个 $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$ 试样的 Ni^{2+} 还原峰的峰温($\sim 653 \text{ K}$)比纯 NiO 的($\sim 603 \text{ K}$)提高 50 K。通过 H_2 标准气标定峰面积可推算 H_2 -TPR 峰的耗 H_2 量,进而可估算被还原的 Ni^{2+} 在总 Ni^{2+} 量中所占的摩尔分数。从表 1 所示结果可见,实际被还原的 Ni^{2+} 量比理论计算量低得多。这最可能缘于 MgO 晶体场的价态稳定化效应,导致仅有一小部分 Ni^{2+} 可被还原,而大部分 Ni^{2+} 仍存留于 MgO 晶体场中。对于 Ni 含量越低的试样,其 Ni^{2+} 越难被还原,可被还原的 Ni^{2+} 在总 Ni^{2+} 量中所占摩尔分数越低。可以想象, Ni-物种在 $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$ O 固体溶液中的高度分散以及 MgO 晶体场的价态稳定化效应,将抑制大部分 Ni^{2+} 被深度还原为 Ni^0 并聚集成粒径较大的金属 Ni 颗粒,于是有助于所生长 CNTs 的管径较小而均匀。



TPR 测试条件:试样用量 10 mg,还原气($V(\text{H}_2) : V(\text{N}_2) = 5 : 95$)流速 60 mL/min,升温速率 10 K/min。

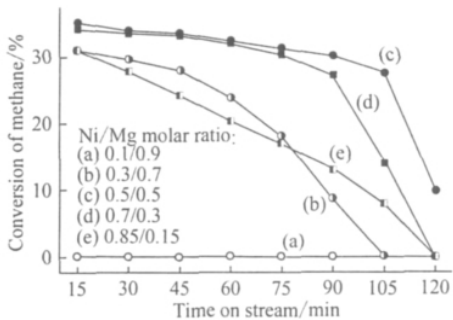
图 2 不同 Ni/Mg 摩尔比的 $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$ 试样的可还原性
Fig. 2 Reducibility of the $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$ samples with varying Ni/Mg molar ratios

表 1 不同 Ni/Mg 摩尔比的 $Ni_xMg_{1-x}O$ 试样的可还原性
Tab. 1 Reducibility of the $Ni_xMg_{1-x}O$ samples with varying Ni/Mg molar ratios

催化剂	Ni^{2+} 的实际还原摩尔分数/%
$Ni_{0.1}Mg_{0.9}O$	16
$Ni_{0.3}Mg_{0.7}O$	20
$Ni_{0.5}Mg_{0.5}O$	27
$Ni_{0.7}Mg_{0.3}O$	41
$Ni_{0.85}Mg_{0.15}O$	47

注:TPR 测试条件见图 2.

图 3 示出不同 Ni/Mg 摩尔比的 $Ni_xMg_{1-x}O$ 催化剂上甲烷分解转化率随时间的变化. 随着制管反应的进行, 不同 Ni/Mg 摩尔比的催化剂上甲烷分解转化率都经历一个从高到低、最后失活或几近失活的全过程. 在 5 种不同 Ni/Mg 摩尔比的催化剂中, 以 $n(Ni):n(Mg)=0.5:0.5$ 的催化剂的性能最佳. 其在反应起始阶段的甲烷分解转化率不仅最高(达 35.1%), 而且失活较慢, 反应 120 min 时还有 9.9% 的甲烷被催化分解转化.



反应条件:常压、873 K,原料气甲烷 GHSV=5×10⁴ mL/(h·g).

图 3 不同 Ni/Mg 摩尔比的 $Ni_xMg_{1-x}O$ 催化剂上甲烷分解转化率随时间的变化
Fig. 3 Change of conversion of methane pyrolysis with time over the $Ni_xMg_{1-x}O$ catalysts with varying Ni/Mg molar ratios

表 2 示出不同 Ni/Mg 摩尔比催化剂上甲烷分解生长成 CNTs 的产率. 结合图 3 和表 2 可见, 催化剂的 Ni 含量对 CNTs 产率有显著影响. Ni/Mg 摩尔比过低的催化剂(如 $Ni_{0.1}Mg_{0.9}O$), 其可还原 Ni^{2+} 物种的摩尔分数低, 还原生成的金属 Ni^0 物种数量少而分散, 很可能由于所生成金属 Ni 微晶粒径过小, 不具备生长 CNTs 所需的“多面体表面”结构, 其具有初始活性的

表 2 不同 Ni/Mg 摩尔比的 $Ni_xMg_{1-x}O$ 催化剂上甲烷分解制 CNTs 的产率

Tab. 2 Yield of the CNTs grown from methane pyrolysis on the $Ni_xMg_{1-x}O$ catalysts with varying Ni/Mg molar ratios

催化剂	反应 2 h 时的 甲烷转化率/%	反应 2 h 的 CNTs 产率/(g·g ⁻¹)
$Ni_{0.1}Mg_{0.9}O$	0	0
$Ni_{0.3}Mg_{0.7}O$	0	8.9
$Ni_{0.5}Mg_{0.5}O$	9.9	14.5
$Ni_{0.7}Mg_{0.3}O$	0	12.7
$Ni_{0.85}Mg_{0.15}O$	0	11.7

注:催化剂制备条件:873 K 焙烧 5 h, 2.84×10⁷ N/m² 压片, 破碎后筛取 40~80 目试样, H₂ 为还原气, 还原温度 973 K; 制管反应条件:甲烷原料气 GHSV=5×10⁴ mL/(h·g), 反应温度 873 K; 所示 CNTs 产率为扣除催化剂量的原生态 CNTs 产物产率.

表面位很快被无定形沉积碳所覆盖, 导致其很快失活, 其 CNTs 产率近乎零. Ni/Mg 摩尔比较高的催化剂(如 $Ni_{0.7}Mg_{0.3}O$ 和 $Ni_{0.85}Mg_{0.15}O$), 虽然有较多的 Ni^{2+} 可还原为 Ni^0 , 但数量多的 Ni^0 较容易集结生成粒径较大的金属 Ni 微晶, 其活性面积未必随 Ni^0 数量增加而增大, 其 CNTs 产率不但没有增加, 反略微下降.

2.2 氧化前驱态催化剂焙烧温度的优化研究

焙烧温度对 $Ni_xMg_{1-x}O$ 固体溶液体系的形成有强烈影响. 图 4 示出经不同温度焙烧的 $Ni_{0.5}Mg_{0.5}O$ 试样的 XRD 图像. 经 773 K 焙烧的 $Ni_{0.5}Mg_{0.5}O$ 试样, 其 3 个 XRD 特征峰出现在 $2\theta=37.2^\circ, 43.2^\circ$ 和 62.7° (图 4(a)), 其峰形较宽; 它们实际上可能包含着纯 NiO(图 4(f): $2\theta=37.5^\circ, 43.5^\circ$ 和 63.2°) 和纯 MgO(图 4(g): $2\theta=37.0^\circ, 43.0^\circ$ 和 62.3°), 以及固溶体形的 $Ni_{0.5}Mg_{0.5}O$ (图 4(b)~(e): $2\theta=37.4^\circ, 43.4^\circ$ 和 62.9°) 的贡献. 仅当焙烧温度提升到 ≥ 873 K, 单纯的 NiO 和 MgO 相才消失(见图 4(b)~(e)). 这个结果暗示, 欲期使全部 NiO 和 MgO 转化为 Ni-Mg-O 固溶体, 焙烧温度须 ≥ 873 K.

焙烧温度对所生成固溶体颗粒粒径大小的影响也十分显著. 利用 Scherrer 方程, 由 $2\theta=43.4^\circ$ 的 XRD 特征峰的半峰宽可估算出 $Ni_{0.5}Mg_{0.5}O$ 固溶体微晶的平均粒径. 从表 3 所示估算结果可见, 随着焙烧温度的升高, $Ni_{0.5}Mg_{0.5}O$ 固溶体微晶的平均粒径单调增大,

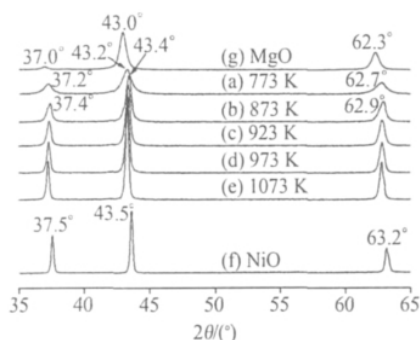
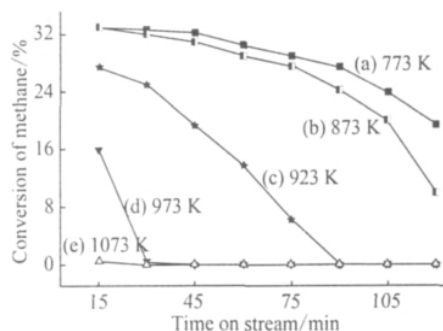


图4 不同焙烧温度制备的 $\text{Ni}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{O}$ 催化剂(氧化态)的 XRD 图像

Fig. 4 XRD patterns of the $\text{Ni}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{O}$ catalysts (in oxidation state) prepared under varying calcining temperatures

比表面积相应下降(见表3). 固溶体微晶粒径增大引起的一个重要效应是,位于固溶体深层难被还原(甚至不可能被还原^[6])的 Ni^{2+} 物种在总 Ni^{2+} 量中所占摩尔分数上升,位于固溶体表层或浅层易被还原的 Ni^{2+} 物种的摩尔分数相应下降(见表3).

图5示出不同焙烧温度制备的 $\text{Ni}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{O}$ 催化剂上甲烷分解转化率随时间的变化. 1073 K 温度焙烧的试样,由于其可被 H_2 还原的 Ni^{2+} 物种的摩尔分数仅 1.6%(见表3), Ni_x^0 -活性位的数量既少又很容易被无定形沉积碳覆盖而失活,对制管反应的第一步(甲烷分解)的催化活性本来就很低(见图5(e)),更难谈得上催化制管反应的第二步——生长出 CNTs. 经 773 和 873 K 温度分别焙烧的两个试样,其固溶体微晶粒径较小,可还原 Ni^{2+} 的摩尔分数较高,能催化甲烷分解并长成 CNTs 的活性 Ni_x^0 微晶数量较多,制管反应 2 h 时仍能维持相当可观的甲烷分解转化率,反应 2 h 的 CNTs 产率分别达到 14.7 和 14.5 g/g. 图6示



催化剂的制备条件(除焙烧温度外)、还原条件和制管反应条件同表2.

图5 不同焙烧温度制备的 $\text{Ni}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{O}$ 催化剂上甲烷分解转化率随时间的变化

Fig. 5 Change of conversion of methane pyrolysis with time over the $\text{Ni}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{O}$ catalysts prepared under varying calcining temperatures

出不同焙烧温度制备的催化剂上长成的 CNTs 的 SEM 照片. 与 773 和 1073 K 温度焙烧制备催化剂上长成的 CNTs(图6(a)和(c))相比,873 K 温度焙烧制备的催化剂上长成的 CNTs 管径较均匀,管壁较洁净,无定形碳较少. 可见焙烧温度以 873 K 为佳.

2.3 催化剂还原活化温度的优化研究

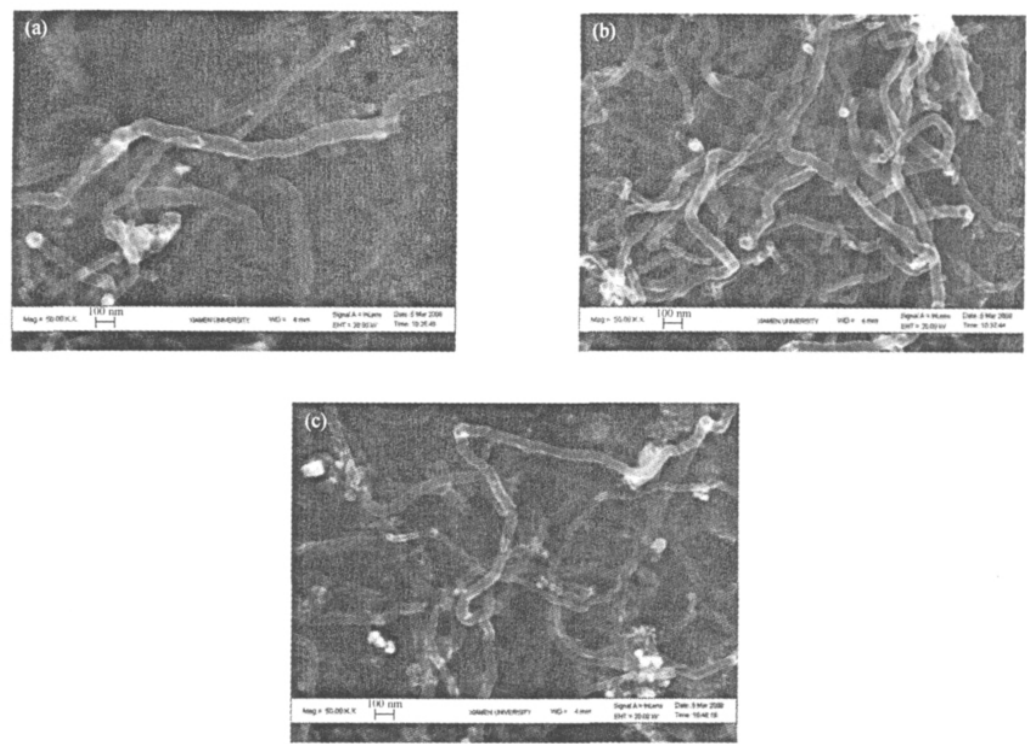
CNTs 的生长效率以及所制得 CNTs 的纯度、管径大小及其分布与所用催化剂金属颗粒的粒径大小及其分布密切相关,而还原温度的选择是否适当对催化剂金属颗粒的粒径大小有显著影响. 图7示出不同温度还原的 $\text{Ni}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{O}$ 催化剂的 XRD 图像;为便于比较,还原前相应氧化态试样的 XRD 谱线也示于其中(图7(e)). 从图7(a)~(d)可见,经不同温度还原的体系,除产生数量不等的金属 Ni_x^0 微晶($2\theta = 44.7^\circ$,

表3 不同焙烧温度制备 $\text{Ni}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{O}$ 催化剂(氧化态)的织构及催化性能

Tab. 3 Texture of the $\text{Ni}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{O}$ catalysts (in oxidation state) prepared under varying calcining temperatures and their catalytic performance

焙烧温度/K	氧化态微晶 平均粒径/nm	氧化态比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	可还原 Ni^{2+} 的 摩尔分数/%	反应 2 h 时的甲烷 转化率/%	反应 2 h 的 CNTs 产率/($\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)
773	8.5	69.3	36.8	19.3	14.7
873	14.2	42.2	27.0	9.9	14.5
923	17.1	24.3	11.8	0	6.5
973	21.4	21.3	4.7	0	1.4
1073	28.5	11.0	1.6	0	0.3

注:催化剂焙烧时间 300 min, $2.84 \times 10^7 \text{ N/m}^2$ 压片,破碎后筛取 40~80 目试样;催化剂的还原条件和制管反应条件同表2.



焙烧温度:(a) 773 K;(b) 873 K;(c) 1 073 K. 催化剂制备条件(除焙烧温度外)、还原条件和制管反应条件同表 2.

图 6 不同焙烧温度制备 Ni_{0.5}Mg_{0.5}O 催化剂上甲烷分解长成 CNTs 的 SEM 照片

Fig. 6 SEM images of the CNTs grown from methane pyrolysis on the Ni_{0.5}Mg_{0.5}O catalysts prepared under varying calcining temperatures

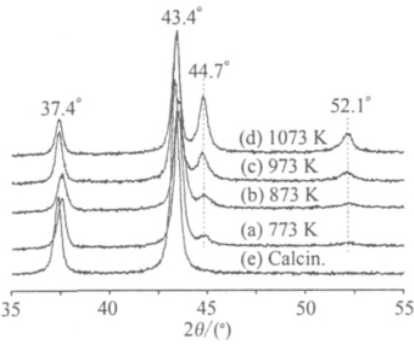


图 7 不同还原温度制备的 Ni_{0.5}Mg_{0.5}O 催化剂的 XRD 图像

Fig. 7 XRD patterns of the Ni_{0.5}Mg_{0.5}O catalysts prepared under varying reducing temperatures

52.1°)外,还原态催化剂的主体仍保持 Ni_xMg_{1-x}O 固体溶液结构(2θ=37.4°,43.4°). 利用 Scherrer 方程,由 2θ=44.7° 的 XRD 特征峰的半峰宽可估算出 H₂ 还原产生的金属 Ni_x⁰ 微晶的平均粒径,结果示于表 4;随着还原温度逐步升高,H₂ 还原生成的金属 Ni_x⁰ 微晶的平均粒径相应逐步增大.

图 8 示出不同还原温度制备的 Ni_{0.5}Mg_{0.5}O 催化剂上甲烷分解转化率随时间的变化. 经 773 和 873 K

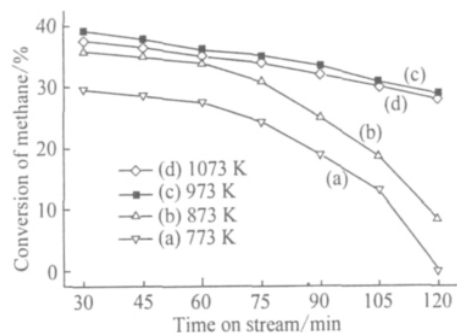
表 4 不同还原温度制备催化剂 Ni_{0.5}Mg_{0.5}O 的 Ni_x⁰ 晶粒粒径与 CNTs 产率

Tab. 4 Average diameters of Ni_x⁰ crystal grains of the Ni_{0.5}Mg_{0.5}O catalysts prepared under varying reducing temperatures and yield of the CNTs grown on them

还原温度/K	Ni _x ⁰ 微晶平均 粒径/nm	反应 2 h 的 CNTs 产率/(g·g ⁻¹)
773	9.5	13.0
873	10.9	13.3
973	14.0	14.5
1073	17.5	13.9

注:催化剂的制备条件、还原条件(除还原温度外)和制管反应条件同表 2.

温度还原的两个试样,由于还原温度较低,还原生成的 Ni_x⁰ 微晶平均粒径分别只为 9.5 和 10.9 nm(见表 4),这比文献[3]认为 CCVD 法制 CNTs 用的催化剂金属颗粒(微晶)的粒度大致在 10~50 nm 来得低;而且其中可能有部分 Ni_x⁰ 物种处于非晶态,并不具备生长 CNTs 所需的“多面体表面”结构,容易被甲烷分



催化剂的制备条件、还原条件(除还原温度外)和制管反应条件同表 2.

图 8 不同还原温度制备的 $\text{Ni}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{O}$ 催化剂上甲烷分解转化率随时间的变化

Fig. 8 Change of conversion of methane pyrolysis with time over the $\text{Ni}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{O}$ catalysts prepared under varying reducing temperatures

子分解生成的无定形沉积碳所覆盖,导致这两个催化剂试样整体上失活较快(见图 8(a)和(b)). 经 973 和 1 073 K 二温度还原的试样,由于还原温度够高,还原生成的 Ni_x^0 微晶平均粒径分别为 14.0 和 17.5 nm (见表 4),适宜于甲烷分解沉积成碳并长成 CNTs 的条件^[3],催化剂失活的进程慢得多,制管反应 120 min 仍能分别维持 29%和 28%的甲烷分解转化率(见图 8 (c)和(d)),相应的 CNTs 产率分别达到 14.5 和 13.9 g/g(见表 4). 从上述研究结果看来,还原温度以 973 K 为佳.

3 结 论

1) 草酸盐共沉淀法能够制备用于 CCVD 法合成 CNTs 的固溶体型 $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$ 催化剂,该类催化剂对甲烷催化分解生长 CNTs 展现出优异的性能.

2) 催化剂的金属元素组成、催化剂氧化前驱物的焙烧温度和还原活化温度是决定其催化性能优劣的关键因素;催化剂的 Ni/Mg 摩尔比以 0.5/0.5 为佳;其氧化前驱物的焙烧温度和还原活化温度分别以 873 和 973 K 为宜.

参考文献:

- [1] Ajiayan P M. Nanotubes from carbon[J]. Chem Rev, 1999, 99(7):1787-1799.
- [2] De Jong K P, Geus J W. Carbon nanofibers; catalytic synthesis and applications[J]. Catal Rev Sci Eng, 2000, 42 (4):481-510.
- [3] Rodriguez N M. A review of catalytically grown carbon nanofibers[J]. J Mater Rev, 1993, 8(12):3233-3250.
- [4] Rostrup-Nielsen J R, Trimm D L. Mechanisms of carbon formation on nickel-containing catalysts [J]. J Catal, 1977, 48(2):155-165.
- [5] Chen P, Zhang H B, Lin G D, et al. Growth of carbon nanotubes by catalytic decomposition of CH_4 or CO on a Ni-MgO catalyst [J]. Carbon, 1997, 35 (10/11): 1495-1501.
- [6] Bond G C, Sarsam S P. Reduction of nickel/magnesia[J]. Appl Catal, 1988, 38(2):365-377.

Study of Preparation of Ni-Mg-O Catalysts for Growth of Carbon Nanotubes by CCVD Method

ZHOU Jin-mei, LIU Zhi-ming, LIN Guo-dong, ZHANG Hong-bin*

(State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, National Engineering Laboratory for Green Chemical Productions of Alcohols-Ethers-Esters, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: A solid-solution type of $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$ nanocatalysts was prepared by an oxalate method. The catalysts display excellent performance for growth of carbon nanotubes (CNTs) from catalytic decomposition of CH_4 by CCVD method. The investigation of optimization of preparation conditions for the catalyst showed that the Ni/Mg molar ratio in the catalyst composition and the temperatures for calcination and reduction-activation of catalyst precursor have significant effects for the performance of the catalyst. Over the $\text{Ni}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{O}$ catalyst, which was prepared with the optimized conditions ($n(\text{Ni}):n(\text{Mg})=0.5:0.5$, 873 K and 973 K for calcination-temperature and reduction-temperature, respectively), under the reaction conditions of atmospheric pressure, 873 K, $\text{GHSV}_{\text{CH}_4}=5\times 10^4 \text{ mL}/(\text{h}\cdot\text{g})$, the yield of CNTs-products with the reaction proceeding for 2 h reached 14.5 g/g.

Key words: carbon nanotubes; catalytically grown carbon; $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$ nano-catalyst; decomposition deposition