



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 115121252 B

(45) 授权公告日 2023.07.11

(21) 申请号 202110312060.7

B01J 37/08 (2006.01)

(22) 申请日 2021.03.24

B01J 37/14 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

B01J 37/18 (2006.01)

申请公布号 CN 115121252 A

F23G 7/07 (2006.01)

(43) 申请公布日 2022.09.30

(56) 对比文件

(73) 专利权人 中国石油化工股份有限公司

CN 109304476 A, 2019.02.05

地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街  
22号

CN 108856706 A, 2018.11.23

专利权人 中国石油化工股份有限公司石油  
化工科学研究院

CN 105032424 A, 2015.11.11

CN 109304178 A, 2019.02.05

CN 109304475 A, 2019.02.05

(72) 发明人 荣峻峰 于鹏 袁蕙 吴耿煌

谢婧新 宗明生 林伟国 纪洪波

Zhiqing Jia等.Facile synthesis of N-doped carbon-coated nickel oxide nanoparticle embedded in N-doped carbon sheets for reversible lithium storage. Journal of Alloys and Compounds. 2018, 第745卷第147-154页.

(74) 专利代理机构 隆天知识产权代理有限公司

72003

专利代理师 张福根 郑特强

审查员 黄晓彤

(51) Int. Cl.

B01J 23/755 (2006.01)

权利要求书2页 说明书9页 附图3页

(54) 发明名称

碳包覆镍的纳米复合材料及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明提供一种碳包覆镍的纳米复合材料及其制备方法和应用,该纳米复合材料具有外膜和内核的核膜结构,外膜为石墨化碳膜,内核为镍纳米颗粒,该纳米复合材料的主要成分为镍,碳含量仅占5wt%以下。本发明提供的碳包覆镍纳米复合材料可用于催化多种化学反应,具有广阔的应用前景。

1. 一种碳包覆镍的纳米复合材料,其特征在于,所述纳米复合材料具有外膜和内核的核膜结构,所述外膜为石墨化碳膜,所述内核为镍纳米颗粒,其中,以质量百分比计,所述纳米复合材料的碳含量占所述纳米复合材料的0.6-1.1wt%,所述纳米复合材料中由X射线光电子能谱确定的碳元素与经元素分析中确定的碳元素含量之比不小于10,所述纳米复合材料的拉曼光谱中,位于 $1580\text{cm}^{-1}$ 附近的G峰强度与位于 $1320\text{cm}^{-1}$ 附近的D峰强度的比值大于2。

2. 根据权利要求1所述的纳米复合材料,其特征在于,所述纳米复合材料的粒径为 $1\text{nm}\sim 100\text{nm}$ 。

3. 一种权利要求1或2所述的碳包覆镍的纳米复合材料的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

将含镍化合物、多元有机羧酸置于溶剂中混合形成均相溶液;

除去所述均相溶液中的溶剂,得到前驱体;

所述前驱体在惰性气氛或还原性气氛下进行热解;

所述热解后的产物进行氧处理;

所述氧处理后的产物进行还原处理,得所述纳米复合材料。

4. 根据权利要求3所述的制备方法,其特征在于,所述氧处理包括向所述热解后的产物通入氧处理标准气并加热,其中所述氧处理标准气含氧气和平衡气,所述氧气的体积浓度为10%~40%。

5. 根据权利要求3所述的制备方法,其特征在于,所述氧处理的温度为 $200^{\circ}\text{C}\sim 500^{\circ}\text{C}$ ,氧处理的时间为0.5h~10h。

6. 根据权利要求3所述的制备方法,其特征在于,所述还原处理包括向所述氧处理后的产物通入还原处理标准气并加热,其中所述还原处理标准气为氢气和任选的平衡气,所述氢气的体积浓度为0.5%~100%。

7. 根据权利要求3所述的制备方法,其特征在于,所述还原处理的温度为 $200^{\circ}\text{C}\sim 500^{\circ}\text{C}$ ,还原处理的时间为0.5h~10h。

8. 根据权利要求3所述的制备方法,其特征在于,所述含镍化合物与所述多元有机羧酸的质量比为1:(0.1~100);所述含镍化合物选自镍的有机酸盐、碳酸镍、碱式碳酸镍、氢氧化镍和氧化镍中的一种或多种;所述多元有机羧酸选自柠檬酸、顺丁烯二酸、均苯三甲酸、对苯二甲酸、葡萄糖酸和苹果酸中的一种或多种。

9. 根据权利要求3所述的制备方法,其特征在于,所述热解包括:在惰性气氛或还原性气氛下,对所述前驱体加热升温至恒温段,并在所述恒温段保持恒温;

其中,所述加热升温的速率为 $0.5^{\circ}\text{C}/\text{min}\sim 30^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ,所述恒温段温度为 $400^{\circ}\text{C}\sim 800^{\circ}\text{C}$ ,所述恒温的时间为20min~600min,所述惰性气氛为氮气或氩气,所述还原性气氛为惰性气体与氢气的混合气体。

10. 根据权利要求1或2所述的纳米复合材料作为催化剂的应用。

11. 根据权利要求1或2所述的纳米复合材料作为催化剂与含低碳烷烃和氧气的反应气进行催化氧化的应用,该应用包括:将所述碳包覆镍的纳米复合材料作为催化剂与反应气接触进行催化氧化反应;其中,该反应气含低碳烷烃和氧气,所述低碳烷烃选自C1~C4的烷烃类化合物中的一种或多种。

12. 根据权利要求11所述的应用,其中,所述催化氧化的条件包括:温度为250°C~400°C,反应空速为1000~5000毫升反应气/(小时·克纳米复合材料);在反应气中,以体积计,所述低碳烷烃的含量为0.01-2体积%,所述氧气的体积百分含量为5%~20%。

13. 根据权利要求1或2所述的纳米复合材料作为催化剂与有机化合物进行催化加氢的应用;其中所述有机化合物选自对氯硝基苯、硝基苯、硝基苯酚、硝基苯甲醚、苯酚、烯烃、芳烃、醛和酮中的一种或几种。

## 碳包覆镍的纳米复合材料及其制备方法和应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及催化技术领域,具体涉及一种碳包覆镍的纳米复合材料及其制备方法和应用。

### 背景技术

[0002] 磁性金属镍纳米颗粒由于具有优异的光学、电学、磁学性能而受到广泛关注。但金属镍纳米颗粒活性高,容易发生团聚或被氧化甚至在空气中燃烧,大大影响了这类材料的性能及其应用。与此同时,作为非金属材料,纳米碳材料具有耐酸碱腐蚀、化学性质稳定等优点。近年来,纳米碳包覆金属复合材料成为了人们关注的热点。这类材料由单层至数层弯曲石墨化碳层为壳紧密包裹内核的金属纳米粒子,将纳米粒子与外界进行隔绝,大大提高了复合材料的稳定性。因此,这种独特的核壳结构纳米材料在催化材料、吸波材料、信息存储材料、磁光材料、生物医学材料,以及润滑油添加剂等领域有着广阔的应用前景。

[0003] 目前,碳包覆金属纳米粒子的方法主要有电弧法、化学气相沉积法(CVD)以及高温热解法等。其中电弧法所使用设备复杂,操作性差,能耗高,不利于材料的大规模制备。相比于电弧法,CVD法成本较低,产量及产率较高,但其难点在于需先制备尺寸均一、分散良好的纳米金属或其化合物颗粒,并且后期产物中常常伴有碳纳米管和无定形碳的颗粒生成。与CVD法相似,热解法的产物的结构与性能受前驱体材料影响较大。但热解法具有工艺简单、成本低、收率高、金属含量可控等优点,是目前具有大规模制备前景的方法之一。

[0004] 热解法主要可分为两大类,第一类方法直接将含有N等杂原子的碳源(通常为二氰二胺、三聚氰胺等)、金属源混合后置于惰性或还原气氛下进行高温热解。由于二氰二胺、三聚氰胺等碳源在高温下易分解,且与金属颗粒直接混合相互作用较弱,导致配体利用率低,碳化产率低。此外,氰胺类物质为碳、氮源容易促进生成碳纳米管。另一类方法则先将金属离子与含氮的有机配体在特性反应下通过自组装连接形成金属-有机骨架化合物作(MOF)为前驱体。与氰胺类的热解法不同,由于MOF中的金属形成了原子级别的均匀分散,因此被认为是一种更理想的热解前驱体,成为了该领域近年来的研究热点。如中国专利CN 105596509 A公开一种以天冬氨酸、4,4'-联吡啶为配体,甲醇、水为溶剂,在高温高压条件下与Ni<sup>2+</sup>配位制备前驱体并在惰性气氛下高温热解制备了碳包覆镍纳米颗粒的方法。An (DOI:10.1039/c6ta02339h)等以亚氨基二乙酸为碳源,Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>为金属源,同样在高温高压条件下制备了自助装前驱体并进一步在Ar气氛下高温热解制备了碳包覆镍纳米颗粒。文献RSC Advances(2017,7,1531-1539)公开了一种采用不含氮的有机配体首先在高温高压下组装成金属有机框架前驱体(MOF),然后高温热解合成多孔碳包覆纳米Ni的复合材料的方法。但是这种方法存在着金属-有机框架材料制备繁琐(需要在反应釜中进行高温、高压反应),产率低,并且使用大量有机溶剂的缺点。

[0005] 前述现有技术具有各自的缺点。为此,CN109304201A和CN 109304476A开发出一种工艺更为简单、成本更为低廉的方法,实现纯水相、不用有机溶剂、常压制备碳包覆金属材料的前驱体;该方法所制造的是碳包覆金属核壳结构分布于碳基质中的复合材料,其中碳

的质量分数大致为20%至60%。

[0006] 关于挥发性有机化合物(VOCs),它们通常是指在常温下饱和蒸汽压约大于70Pa,常压下沸点低于260℃的有机化合物,常见的比如烷烃、芳烃、醚醇、卤代烃等。近年来VOCs已成为我国主要大气污染物之一,其中,烷烃类挥发性有机化合物被认为是VOCs中最稳定且最难消除的组分,大量产生于油田、炼化工厂等石化行业的尾气排放中。例如,工业正丁烷氧化法制备顺酐生产工艺所产生的废气中就含有大量正丁烷,此外,液化石油气作为燃料被大量在工业生产中使用,也导致丙烷和丁烷等低碳烷烃的排放量日益增长,这些都对人类的健康和环境造成日益严重的威胁。因此如何控制和消除VOC,特别是低碳烷烃的排放成为环境领域研究的热点之一。催化燃烧方法具有净化效率高,无二次污染等优点,是控制和消除低碳烷烃排放的最有效方法之一,其核心是设计和制备高性能的催化剂。而以碳包覆非贵金属纳米材料为催化剂在该领域的研究仍处在初始阶段,具有重要的研究价值。

[0007] 需注意的是,前述背景技术部分公开的信息仅用于加强对本发明的背景理解,因此它可以包括不构成对本领域普通技术人员已知的现有技术的信息。

## 发明内容

[0008] 本发明的一个主要目的在于克服上述现有技术的至少一种缺陷,提供一种碳包覆镍的纳米复合材料及其制备方法和应用,该纳米复合材料包含具有石墨化碳膜和单质镍内核的核膜结构,作为催化剂具有优异的活性,可在较低温度下高效的催化低碳烷烃氧化燃烧,对于保护环境、减少大气污染具有重要意义,具有良好的工业应用前景。

[0009] 为了实现上述目的,本发明采用如下技术方案:

[0010] 一方面,本申请提供一种碳包覆镍的纳米复合材料,其具有外膜和内核的核膜结构,所述外膜为石墨化碳膜,所述内核为镍纳米颗粒,其中,以质量百分比计,所述纳米复合材料的碳含量占所述纳米复合材料的含量大于0wt%且不大于5wt%,根据元素分析方法确定。

[0011] 在一种实施方式中,所述碳含量占所述纳米复合材料的含量大于0wt%且不大于2wt%,优选为0.1-1.5wt%,更优选为0.6-1.1wt%。

[0012] 在一种实施方式中,所述碳包覆镍的纳米复合材料在空气中不自燃。

[0013] 在一种实施方式中,以质量比计,所述纳米复合材料中由X射线光电子能谱确定的碳元素与经元素分析中确定的碳元素含量之比不小于10。

[0014] 在一种实施方式中,所述纳米复合材料的拉曼光谱中,位于 $1580\text{cm}^{-1}$ 附近的G峰强度与位于 $1320\text{cm}^{-1}$ 附近的D峰强度的比值大于2。

[0015] 在一种实施方式中,所述纳米复合材料的粒径为1nm~100nm。

[0016] 第二方面,本申请提供本申请碳包覆镍的纳米复合材料的制备方法,其包括步骤如下:

[0017] 将含镍化合物、多元有机羧酸置于溶剂中混合形成均相溶液;

[0018] 除去所述均相溶液中的溶剂,得到前驱体;

[0019] 所述前驱体在惰性气氛或还原性气氛下进行热解;

[0020] 所述热解后的产物进行氧处理;

[0021] 所述氧处理后的产物进行还原处理,得所述纳米复合材料。

[0022] 在一种实施方式中,所述氧处理包括向所述热解后的产物通入氧处理标准气并加热,其中所述氧处理标准气含氧气和平衡气,所述氧气的体积浓度为10%~40%。

[0023] 在一种实施方式中,所述氧处理的温度为200℃~500℃,氧处理的时间为0.5h~10h。

[0024] 在一种实施方式中,所述还原处理包括向所述氧处理后的产物通入还原处理标准气并加热,其中所述还原处理标准气含氢气和平衡气,所述氢气的体积浓度为0.5%~100%。

[0025] 在一种实施方式中,所述还原处理的温度为200℃~500℃,还原处理的时间为0.5h~10h。

[0026] 在一种实施方式中,所述含镍化合物与所述多元有机羧酸的质量比为1:(0.1~100);所述含镍化合物选自镍的有机酸盐、碳酸镍、碱式碳酸镍、氢氧化镍和氧化镍中的一种或多种;所述多元有机羧酸选自柠檬酸、顺丁烯二酸、均苯三甲酸、对苯二甲酸、葡萄糖酸和苹果酸中的一种或多种。

[0027] 在一种实施方式中,所述热解包括:在惰性气氛或还原性气氛下,对所述前驱体加热升温至恒温段,并在所述恒温段保持恒温;

[0028] 其中,所述加热升温的速率为0.5℃/min~30℃/min,所述恒温段温度为400℃~800℃,所述恒温的时间为20min~600min,所述惰性气氛为氮气或氩气,所述还原性气氛为惰性气体与氢气的混合气体。

[0029] 第三方面,本申请提供本申请上述纳米复合材料作为催化剂的应用。

[0030] 第四方面,本申请提供本申请上述纳米复合材料作为催化剂与含低碳烷烃和氧气的反应气进行催化氧化的应用,该应用包括:将所述碳包覆镍复合材料作为催化剂与反应气接触进行催化氧化反应;其中,该反应气含低碳烷烃和氧气,所述低碳烷烃选自C1~C4的烷烃类化合物中的一种或多种。

[0031] 根据本发明的一个实施方式,催化氧化反应的温度为250℃~400℃。

[0032] 根据本发明的一个实施方式,反应空速为1000~5000毫升反应气/(小时·克纳米复合材料)。

[0033] 根据本发明的一个实施方式,在反应气中,以体积计,所述低碳烷烃的含量为0.01-2体积%,所述氧气的体积百分含量为5%~20%。

[0034] 由上述技术方案可知,本发明提出的碳包覆镍的纳米复合材料及其制备方法和应用的优点和积极效果在于:

[0035] 第五方面,本申请提供本申请上述纳米复合材料作为催化剂与有机化合物进行催化加氢的应用;其中所述的有机化合物选自对氯硝基苯、硝基苯、硝基苯酚、硝基苯甲醚、苯酚、烯烃、芳烃、醛和酮中的一种或几种。

[0036] 本发明提出的碳包覆镍的纳米复合材料,包含具有石墨化碳膜和镍内核的核膜结构,通过独特的结构和组成,使其作为催化剂具有优异的活性,可在较低温度下高效的催化反应气中的低碳烷烃氧化燃烧,对于保护环境、减少大气污染具有重要意义,具有良好的工业应用前景。

## 附图说明

[0037] 以下附图用于提供对本发明的进一步理解,并构成说明书的一部分,与下面的具体实施方式一起用于解释本发明,但并不构成对本发明的限制。

[0038] 图1为实施例1的纳米复合材料的X射线衍射谱图;

[0039] 图2为实施例1的纳米复合材料的透射电子显微镜图;

[0040] 图3为实施例1的纳米复合材料的拉曼光谱图;

[0041] 图4为实施例2的纳米复合材料的X射线衍射谱图;

[0042] 图5为实施例2的纳米复合材料的透射电子显微镜图;

[0043] 图6为实施例2的纳米复合材料的拉曼光谱图。

## 具体实施方式

[0044] 下面根据具体实施例对本发明的技术方案做进一步说明。本发明的保护范围不限于以下实施例,列举这些实例仅出于示例性目的而不以任何方式限制本发明。

[0045] 以下内容提供了不同的实施例或范例,以令本领域技术人员参照说明书文字能够据以实施。当然,这些仅仅是范例,而非意图限制本发明。在本发明中所披露的范围的端点和任何值都不限于该精确的范围或值,这些范围或值应当理解为包含接近这些范围或值的值。对于数值范围来说,各个范围的端点值之间、各个范围的端点值和单独的点值之间,以及单独的点值之间可以彼此组合而得到一个或多个新的数值范围,这些数值范围应当被视为在本文中具体公开。

[0046] 在此未直接定义的任何术语应当被理解为具有与它们在本发明技术领域通常所理解的相关联的含义。如贯穿本说明书使用的下面术语除非另外说明,应当理解为具有下面含义。

[0047] 本发明中术语“核膜结构”是指具有外膜和内核的核膜结构,外膜为石墨化碳膜,内核包含镍纳米颗粒。该石墨化碳膜包覆镍纳米颗粒后形成的复合材料呈球形或类球形。

[0048] 术语“石墨化碳膜”是指主要以石墨化碳构成的薄膜结构。

[0049] 术语“X射线光电子能谱(XPS)确定的碳元素含量”是指以X射线光电子能谱仪作为分析工具进行元素定量分析所测得的材料表面碳元素相对含量。XPS主要测定表相的碳元素含量。

[0050] 术语“元素分析中确定的碳元素含量”是指以元素分析仪作为分析工具进行元素定量分析所测得的材料总碳元素相对含量。采用元素分析的方法可以测定材料中的碳元素相对于材料整体的总含量。

[0051] 本发明的第一个方面提供一种碳包覆镍的纳米复合材料,纳米复合材料具有外膜和内核的核膜结构,外膜为石墨化碳膜,内核为镍纳米颗粒,其中,碳含量占纳米复合材料的含量不大于5wt%。在一些实施例中,碳含量占纳米复合材料的含量不大于2wt%。例如可以为约0.1-2wt%;优选小于约1.5wt%,例如可以为约0.1-1.5wt%、约0.2-1.4wt%、0.3-1.3wt%、0.4-1.2wt%、0.6-1.1wt%、0.6-1.0wt%等。在本申请中,该碳含量是采用元素分析方法确定的。

[0052] 根据本发明,该碳包覆镍的纳米复合材料是一种包含有外膜层和内核层的核膜结构,其中外膜主要由石墨化碳膜构成,这种石墨化碳膜是指主要以石墨化碳构成的薄膜结

构,包覆于镍纳米颗粒的表面。

[0053] 在一些实施例中,以质量比计,本发明的纳米复合材料中由X射线光电子能谱确定的碳元素与经元素分析中确定的碳元素含量之比不小于10。如前所述,X射线光电子能谱确定的碳元素含量是指以X射线光电子能谱仪作为分析工具进行元素定量分析所测得的材料表面碳元素相对含量。元素分析中确定的碳元素含量是指以元素分析仪作为分析工具进行元素定量分析所测得的材料总碳元素相对含量。当X射线光电子能谱确定的碳元素与经元素分析中确定的碳元素含量之比越大时,表明在整个纳米复合材料中大部分碳集中于材料表面,形成了碳膜层,进而形成了前述的核膜结构。

[0054] 在一些实施例中,本发明的纳米复合材料的拉曼光谱中,位于 $1580\text{cm}^{-1}$ 附近的G峰强度与位于 $1320\text{cm}^{-1}$ 附近的D峰强度的比值大于2。本领域技术人员可知,D峰和G峰均是C原子晶体的拉曼特征峰,D峰代表的是碳原子晶格的缺陷,G峰代表的是C原子 $\text{sp}^2$ 杂化的面内伸缩振动。本领域已知的是,G峰强度与D峰强度的比值越大,表明该纳米复合材料中存在的石墨碳相比于无定型碳更多。也即,本发明的纳米复合材料中其碳元素主要以石墨碳的形式存在。这种石墨碳的抗氧化性能更好,且能够与内核的镍纳米颗粒协同增加催化活性,进而提高整个复合材料的性能。

[0055] 在一些实施例中,前述的核膜结构的粒径一般为 $1\text{nm}\sim 100\text{nm}$ ,优选为 $2\text{nm}\sim 40\text{nm}$ 。

[0056] 本发明的第二个方面还提供前述碳包覆镍的纳米复合材料的制备方法,包括步骤如下:

[0057] 将含镍化合物、多元有机羧酸置于溶剂中混合形成均相溶液;

[0058] 除去均相溶液中的溶剂,得到前驱体;

[0059] 前驱体在惰性气氛或还原性气氛下进行热解;

[0060] 热解后的产物进行氧处理,

[0061] 氧处理后的产物进行还原处理,

[0062] 得纳米复合材料。

[0063] 具体地,所述前驱体可以是一种水溶性混合物,其是指将含镍化合物、多元有机羧酸在水、乙醇等溶剂中溶解成均相溶液,然后直接蒸发除去溶剂得到的含镍的水溶性混合物。前述的蒸发溶剂的温度和工艺可以采用任意可行的现有技术,例如,在 $80^\circ\text{C}\sim 120^\circ\text{C}$ 下喷雾干燥,或在烘箱中干燥。

[0064] 此外,除前述两种外的其它有机化合物也可加入其中一起形成均相溶液,所述的其它有机化合物可以为任何可以补充产物中所需的碳源、同时不含有其他掺杂原子的有机化合物。优选不具有挥发性的有机化合物,如有机多元醇、乳酸等。

[0065] 在一些实施例中,含镍化合物、多元有机羧酸和其它有机化合物的质量比为 $1:0.1\sim 10:0\sim 10$ ,优选 $1:0.5\sim 5:0\sim 5$ ,更优选 $1:0.8\sim 3:0\sim 3$ ;所述含镍化合物为镍的有机酸盐、碳酸镍、碱式碳酸镍、氢氧化镍和氧化镍中的一种或多种;优选有机酸盐为镍的不含其他杂原子的有机羧酸盐。所述多元有机羧酸选自柠檬酸、顺丁烯二酸、均苯三甲酸、对苯二甲酸、葡萄糖酸和苹果酸中的一种或多种。

[0066] 在一些实施例中,所述热解包括:在惰性气氛或还原性气氛下,对所述前驱体加热升温至恒温段,并在所述恒温段保持恒温;

[0067] 其中,所述加热升温的速率为 $0.5^\circ\text{C}/\text{min}\sim 30^\circ\text{C}/\text{min}$ ,优选为 $1^\circ\text{C}/\text{min}\sim 10^\circ\text{C}/\text{min}$ ;



所述恒温段温度为400℃~800℃,优选为500℃~800℃;所述恒温的时间为20min~600min,优选为60min~480min;所述惰性气氛为氮气或氩气,所述还原性气氛为惰性气体与氢气的混合气体,例如在惰性气氛中掺有少量氢气。

[0068] 在一些实施例中,所述的氧处理包括向热解后的产物通入氧处理标准气并加热,其中氧处理标准气含氧气和平衡气,氧气的体积浓度为10%~40%,可选地,为10%~30%。平衡气可以为氮气或氩气等惰性气体,但本发明不限于此。

[0069] 在一些实施例中,氧处理的温度为200℃~500℃,优选为300℃~400℃;氧处理的时间为0.5h~10h。

[0070] 在一些实施例中,还原处理包括向所述氧处理后的产物通入还原处理标准气并加热,其中所述还原处理标准气含氢气和平衡气,所述氢气的体积浓度为0.5%~100%。平衡气同样可以为氮气或氩气等惰性气体,但本发明不限于此。

[0071] 在一些实施例中,还原处理的温度为200℃~500℃,还原处理的时间为0.5h~10h,之后即可得到本发明的碳包覆镍的纳米复合材料。

[0072] 本申请发明人发现,相比于热解后的产物,本发明的碳包覆镍的纳米复合材料经过氧处理和还原处理之后,在结构和性能上有很大的不同:与CN109304201A和CN109304476A中的产品相比,本发明复合材料的主要成分为镍,碳含量很低且基本上是石墨化的碳膜,不存在大量的无定型碳基质,很薄的石墨化碳层包覆在纳米级单质镍粒子外,使其比纯镍表现出更高的催化活性和稳定性,由此提供了一种比纯镍更高效的催化活性组分。由于本发明的碳包覆单质镍复合材料消除了制造过程中必然生成的碳基质对催化性能的可能限制,因此能够更灵活地应用于各种催化反应。

[0073] 在本发明碳包覆镍的纳米复合材料中,如拉曼光谱所表征的(位于1580 $\text{cm}^{-1}$ 附近的G峰强度与位于1320 $\text{cm}^{-1}$ 附近的D峰强度的比值大于2),其基本不含无定形碳基质,仅有石墨碳包覆金属单质的核壳结构。本发明碳包覆镍的纳米复合材料中,主要成分为镍,由此其比磁化系数X0可以更大,可以用于更广的磁场应用环境。比磁化系数X0是单位质量的物质在单位强度的外磁场中所产生的磁矩,它能更确切地表示物体的磁性。

[0074] 本发明的第三个方面即提供上述纳米复合材料作为催化剂的应用。也即,本发明的纳米复合材料具有催化活性,可应用于多种工业生产反应中作为催化剂使用。

[0075] 本发明的第四方面提供上述纳米复合材料作为催化剂与含低碳烷烃和氧气的反应气进行催化氧化的应用,该应用包括:将所述碳包覆镍复合材料作为催化剂与反应气接触进行催化氧化反应;其中,该反应气含低碳烷烃和氧气,所述低碳烷烃选自 $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ 的烷烃类化合物中的一种或多种。

[0076] 在一种实施方式中,所述催化氧化条件包括:温度为250℃~400℃,反应空速为1000~5000毫升反应气/(小时·克纳米复合材料);在反应气中,以体积计,所述低碳烷烃的含量为0.01-2体积%,所述氧气的体积百分含量为5%~20%。

[0077] 下面将通过实施例来进一步说明本发明,但是本发明并不因此而受到任何限制。如无特殊说明,本发明所采用试剂均为分析纯。

[0078] 本发明通过X射线光电子能谱分析仪(XPS)检测材料表面的元素。所采用X射线光电子能谱分析仪为VG Scientific公司生产配备有Avantage V5.926软件的ESCALab220i-XL型射线电子能谱仪,X射线光电子能谱分析测试条件为:激发源为单色化 $\text{AlK}\alpha$ X射线,功率为

330W,分析测试时基础真空为 $3 \times 10^{-9}$  mbar。

[0079] 碳(C)元素的分析在Elementar Micro Cube元素分析仪上进行,该仪器主要用于碳(C)、氢(H)、氧(O)、氮(N)四种元素的分析,具体操作方法和条件如下:样品在锡杯中称量1mg~2mg,放入自动进样盘,通过球阀进入燃烧管燃烧,燃烧温度为1000℃(为了去除进样时大气干扰,采用氦气吹扫),然后用还原铜对燃烧后的气体进行还原,形成氮气、二氧化碳和水。混合气体通过三根解吸柱进行分离,依次进TCD检测器检测。氧元素的分析是利用高温分解,在碳催化剂的作用下,将样品中的氧转化为CO,然后采用TCD检测CO。由于本发明的复合材料中仅含有碳、金属镍,因此由碳元素的含量即可知金属镍的总含量。

[0080] 金属元素的含量为材料扣除碳元素含量算出的结果。

[0081] 本发明的拉曼检测采用的是日本HORIBA公司生产的LabRAM HR UV-NIR型激光共聚焦拉曼光谱仪,激光波长为325nm。

[0082] 本发明所采用高分辨透射电镜(HRTEM)的型号为JEM-2100(HRTEM)(日本电子株式会社),高分辨透射电镜测试条件为:加速电压为200kV。

[0083] 本发明所采用XRD衍射仪的型号为XRD-6000型X射线粉末衍射仪(日本岛津),XRD测试条件为:Cu靶,K $\alpha$ 射线(波长 $\lambda=0.154$ nm),管电压为40kV,管电流为200mA,扫描速度为 $10^\circ(2\theta)/\text{min}$ 。

[0084] 实施例1

[0085] 本实施例用于说明本发明的碳包覆镍的纳米复合材料的制备。

[0086] (1)称取10g碳酸镍、10g柠檬酸加到含有100mL去离子水的烧杯中,在70℃下搅拌得到均相溶液,并继续加热蒸干,得到一固体前驱体。

[0087] (2)将步骤(1)得到的固体前驱体置于瓷舟内,然后将瓷舟置于管式炉的恒温区,通入流量为100mL/min的氮气,并以4℃/min的速率升温至600℃,恒温2h后停止加热,并在氮气气氛下冷却至室温,得到黑色固体。

[0088] (3)将步骤(2)得到的黑色固体置于瓷舟内,然后将瓷舟置于管式炉的恒温区,通入流量为100mL/min的标准气(氧气15%,氮气为平衡气),并以2℃/min的速率升温至350℃,恒温8h后停止加热,并在标准气气氛下冷却至室温,得到黑色固体。

[0089] (4)将步骤(3)得到的黑色固体置于瓷舟内,然后将瓷舟置于管式炉的恒温区,通入流量为100mL/min的标准气(氢气80%,氮气为平衡气),并以2℃/min的速率升温至230℃,恒温3h后停止加热,并在标准气气氛下冷却至室温,得到黑色固体,即为本发明的纳米复合材料。

[0090] 材料表征:

[0091] 图1为实施例1的纳米复合材料的X射线衍射谱图(XRD),从图1可知,经过还原处理后,该纳米复合材料中的镍是以单质镍的形式存在的。图2为实施例1的纳米复合材料的透射电子显微镜图(TEM),可以观察到材料表面具有一层碳层薄膜,粒径大概为5~20纳米左右。

[0092] 经元素分析可知,在该纳米复合材料中,碳含量为0.79重量%,镍含量为99.21重量%。通过X射线光电子能谱(XPS)分析可知,纳米复合材料的,表面层碳元素含量与总碳元素含量之比为28.4/1。可见,在该纳米复合材料中的碳主要存在于核膜结构的表面。图3示出了该纳米复合材料的拉曼光谱图,其中G峰( $1580\text{cm}^{-1}$ )的强度与D峰的强度( $1320\text{cm}^{-1}$ )的

比值为2.1/1。可见,该材料中的碳大部分为石墨碳。

[0093] 本实施例的纳米复合材料在空气中不自燃。

[0094] 实施例2

[0095] 本实施例用于说明本发明的碳包覆镍的纳米复合材料的制备。

[0096] (1) 称取10g醋酸镍、10g柠檬酸加到含有100mL去离子水的烧杯中,在70℃下搅拌得到均相溶液,并继续加热蒸干,得到一固体前驱体。

[0097] (2) 将步骤(1)得到的固体前驱体置于瓷舟内,然后将瓷舟置于管式炉的恒温区,通入流量为100mL/min的氮气,并以2℃/min的速率升温至650℃,恒温2h后停止加热,并在氮气气氛下冷却至室温,得到黑色固体。

[0098] (3) 将步骤(2)得到的黑色固体置于瓷舟内,然后将瓷舟置于管式炉的恒温区,通入流量为100mL/min的标准气(氧气15%,氮气为平衡气),并以2℃/min的速率升温至330℃,恒温8h后停止加热,并在标准气气氛下冷却至室温,得到黑色固体。

[0099] (4) 将步骤(3)得到的黑色固体置于瓷舟内,然后将瓷舟置于管式炉的恒温区,通入流量为100mL/min的标准气(氢气80%,氮气为平衡气),并以2℃/min的速率升温至230℃,恒温3h后停止加热,并在标准气气氛下冷却至室温,得到黑色固体,即为本发明的纳米复合材料。

[0100] 材料表征:

[0101] 图4示出了实施例2的纳米复合材料的X射线衍射谱图,从图4可知,经过还原处理后,该纳米复合材料中的镍是以单质镍的形式存在的。图5示出了实施例2的纳米复合材料的透射电子显微镜图,可以观察到材料表面具有一层碳层薄膜,粒径大概为5~20纳米左右。

[0102] 经元素分析可知,在该纳米复合材料中,碳含量为0.94重量%,镍含量为99.06重量%。通过X射线光电子能谱(XPS)分析可知,纳米复合材料的表面层碳元素含量与总碳元素含量之比为24.3/1。可见,在该纳米复合材料中的碳主要存在于核膜结构的表面。图6示出了该纳米复合材料的拉曼光谱图,其中G峰(1580 $\text{cm}^{-1}$ )的强度与D峰的强度(1320 $\text{cm}^{-1}$ )的比值为2.3/1。可见,该材料中的碳大部分为石墨碳。

[0103] 本实施例的纳米复合材料在空气中不自燃。

[0104] 应用例1

[0105] 本应用例用于说明采用实施例1的纳米复合材料作为催化剂催化氧化正丁烷的反应。

[0106] 将0.2g催化剂置于连续流动固定床反应器中,反应气组成为体积百分含量为0.5%的正丁烷和8.0%的氧气,氮气为平衡气,反应气的流速为15ml/min,活性评价温度范围见表1,不同温度下,催化剂催化燃烧VOCs的转化率见表1。

[0107] 应用例2

[0108] 采用应用例1的方法进行催化氧化正丁烷的反应,不同的是,采用实施例2的纳米复合材料作为催化剂,结果见表1。

[0109] 对比应用例

[0110] 采用应用例1的方法进行催化氧化正丁烷的反应,不同的是,采用商业铂基催化剂(厂家:中国船舶重工集团公司第七一八研究所,生产编号:WJX-001)作为对比例,结果见表

1。

[0111] 表1

| [0112] | 催化剂   | 正丁烷的转化率 (%) |      |      |      |
|--------|-------|-------------|------|------|------|
|        |       | 280℃        | 300℃ | 350℃ | 400℃ |
|        | 实施例 1 | 75.7        | 82.1 | 93.7 | ---  |
|        | 实施例 2 | 79.6        | 87.4 | 100  | ---  |
| [0113] | 对比例   | 46.1        | 60.3 | 85.9 | 100  |

[0114] 在低碳烷烃的催化氧化技术中,最常用的是负载型Pt和Pd等贵金属催化剂。从表1可以看出,虽然对比例使用的商业铂基催化剂在催化氧化正丁烷的反应中具有较好的催化性能,但在实验室条件下,其催化正丁烷完全氧化的温度要高于350℃,而采用本发明的方法所制备的碳包覆镍的纳米复合材料具有更好的催化氧化低碳烷烃的性能,其在相对较低的温度下即可高效率的催化正丁烷氧化燃烧生成二氧化碳和水,大幅降低了催化剂成本、反应温度和能耗,具有良好的工业化应用前景。

[0115] 另外,相比于未经过氧处理和还原处理的碳包覆材料,本发明的方法所制备的碳包覆镍的纳米复合材料具有如下优点:本发明碳包覆镍的纳米复合材料中,基本不含无定形碳基质,仅有石墨碳包覆金属单质的核壳结构,其金属含量更高和比磁化系数X0可以更大,且适用于不需要无定形碳基质或无定形碳基质有不利影响的场合,有更广泛的用途。

[0116] 本领域技术人员应当注意的是,本发明所描述的实施方式仅仅是示范性的,可在本发明的范围内作出各种其他替换、改变和改进。因而,本发明不限于上述实施方式,而仅由权利要求限定。

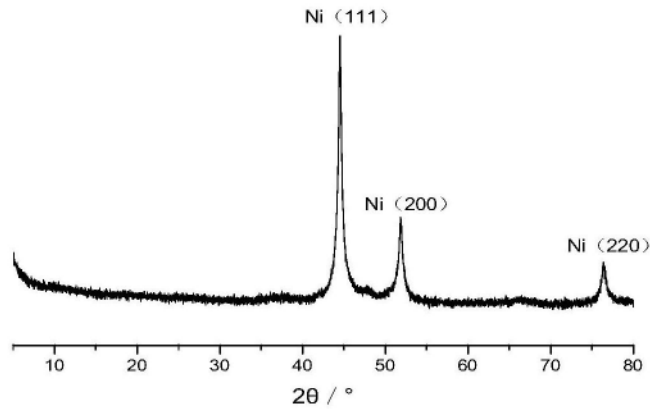


图1

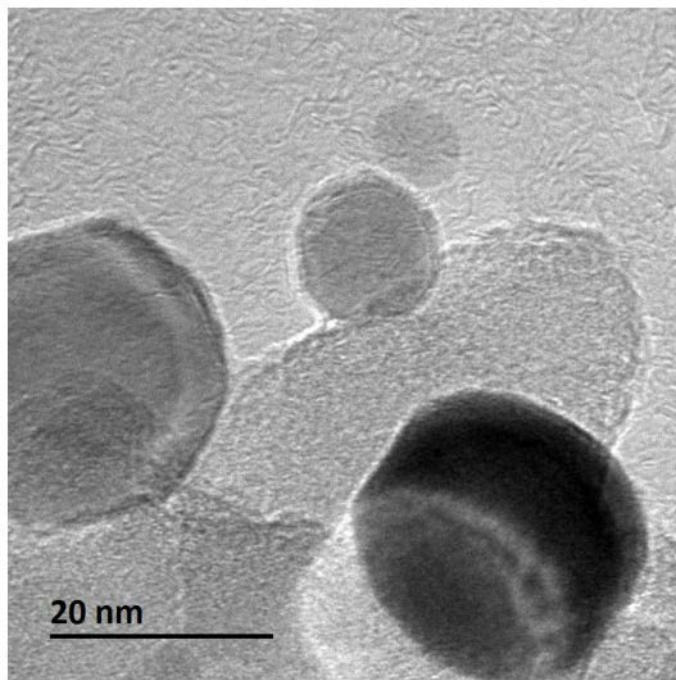


图2

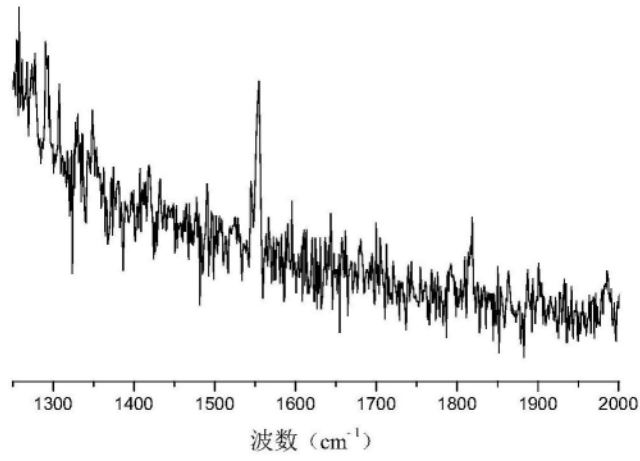


图3

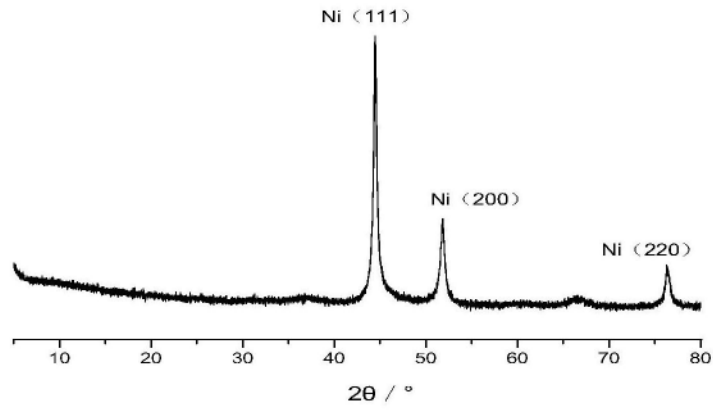


图4

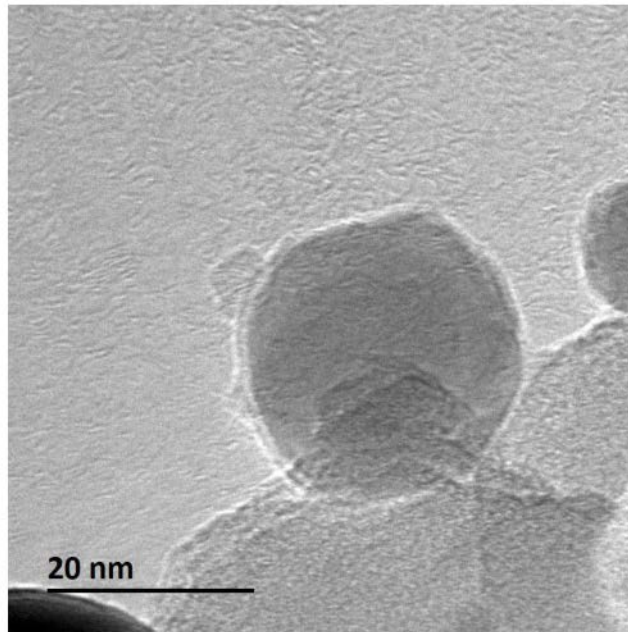


图5

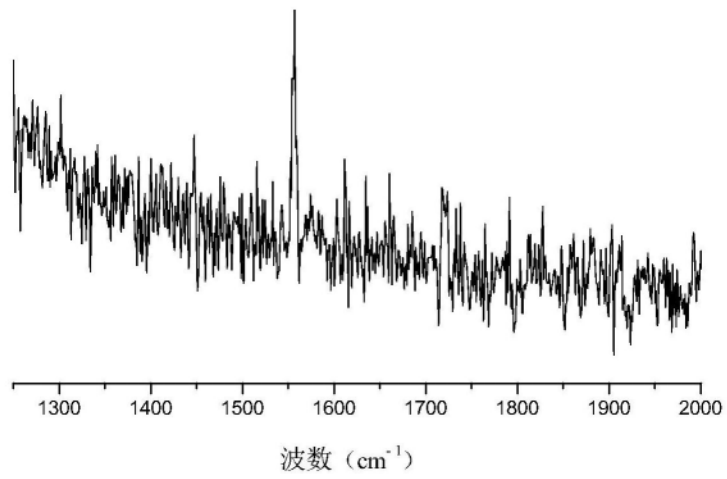


图6