

柠檬酸镍前驱体热分解制备镍酸镁复氧化物纯相

蒋亚琪 章 慧 毛少瑜 周朝晖* 万惠霖
(厦门大学化学系, 厦门 361005)

以组成和结构确定的柠檬酸配合物 $\text{Mg}_2[\text{Ni}(\text{Hcit})_2] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Mg}[\text{Ni}(\text{Hcit})(\text{H}_2\text{O})]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (Hcit 为柠檬酸) 为前驱体, 热分解得到 Ni 和 Mg 摩尔比分别为 1:2 和 2:1 的镍酸镁纯相 Mg_2NiO_3 和 MgNi_2O_3 。粉末衍射实验证实, 它们是由半径相近、价态相等的 Ni^{2+} 和 Mg^{2+} 形成的固溶体。

关键词: 镍酸镁 复氧化物 柠檬酸法 甲烷 纳米管
分类号: O611

镍基复氧化物是甲烷部分氧化、甲烷和二氧化碳重整和裂解制碳纳米管的良好催化剂^[1~6]。预浸渍碱土/稀土金属氧化物的镍基催化剂用于甲烷部分氧化制合成气可以大大提高反应的活性、选择性和收率^[7~9], 有助于镍在载体表面的分散。其中, 形成复氧化物固溶体的镍酸镁往往表现出较好的活性和抗积碳能力^[10]。

镍酸镁的制备除采用氧化物直接混合高温处理外, 曾有报道采用碳酸盐前驱体热分解制备^[11], 得到的复氧化物组成取决于投入的各种金属氧化物或前驱体如金属碳酸盐的比例。本文以组成和结构确定的两类柠檬酸镍配合物作为前驱体^[12~14], 经过热分解得到 Ni 和 Mg 比例分别为 1:2 和 2:1 的两种镍酸镁复氧化物纯相 Mg_2NiO_3 和 MgNi_2O_3 。

1 实验部分

1.1 柠檬酸镍镁 $\text{Mg}_2[\text{Ni}(\text{Hcit})_2] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (1) 和 $\text{Mg}[\text{Ni}(\text{Hcit})(\text{H}_2\text{O})]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (2) 的制备

柠檬酸镍铵 $(\text{NH}_4)_4[\text{Ni}(\text{Hcit})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的制备同文献报道^[12]。搅拌下将配合物的稀溶液 ($0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 100mL), 逐滴加至等当量的氯化镁水溶液 ($0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 100mL) 中, 沉淀分离后, 用蒸馏水和乙醇多次洗涤, 得到蓝色的柠檬酸镍镁配合物 $\text{Mg}_2[\text{Ni}(\text{Hcit})_2] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (1)。转化后的柠檬酸镍镁配合物电子光谱在 300 ~ 700nm 范围内表现出 385 和 645nm 两个峰, Nicolet 740FT-IR 光谱仪测得的红外光谱数据 (溴化钾压片): $\nu_{\text{as}}(\text{COO}) 1633_{\text{vs, w}}$, 1582_{vs} ; $\nu_{\text{s}}(\text{COO}) 1427_{\text{s}}$, $1391_{\text{s}} \text{cm}^{-1}$ 。25 ~ 600℃ 的热分析定性结果: 97 ~ 239℃, 去 H_2O (吸热); 320 ~ 483℃, 配合物氧化分解 (放热)。元素分析测定值 (计算值): C 21.2 (21.7), H 4.3 (4.5)。

双核柠檬酸镍胺配合物 $(\text{NH}_4)_2[\text{Ni}(\text{Hcit})(\text{H}_2\text{O})]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的合成方法参考文献^[12]。搅拌下将双核配合物的稀溶液 ($0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 100mL), 逐滴加至等当量的氯化镁水溶液 ($0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 100mL) 中, 沉淀分离后, 经水和乙醇多次洗涤, 得到淡绿色的柠檬酸镍镁配合物 $\text{Mg}[\text{Ni}(\text{Hcit})(\text{H}_2\text{O})]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (2)。配合物的电子光谱在 300 ~ 700nm 范围内表现出 390 和

收稿日期 2001-05-08。收修改稿日期: 2001-07-09。

国家科技部基础研究重点项目 (No. G1999022408) 入创新研究群体计划和教育部骨干教师资助计划资助。

* 通讯联系人。E-mail: zhzhou@xmu.edu.cn

第一作者 蒋亚琪, 女, 37 岁, 讲师, 研究方向: 材料配位化学。

670nm 两个吸收峰, 红外光谱吸收峰归属为 $\nu_{\text{as}}(\text{COO}) 1610_{\text{vs, w}}$; $\nu_{\text{s}}(\text{COO}) 1415_{\text{s}} \text{cm}^{-1}$ 。25 ~ 600℃ 的热分析定性结果: 97 ~ 217℃, 去 H_2O (吸热); 324 ~ 442℃, 配合物氧化分解(放热)。元素分析测定值(计算值): C 19.3(19.6), H 4.4(4.7)。

1.2 柠檬酸镍镁的热分析和复氧化物 Mg_2NiO_3 (3) 和 MgNi_2O_3 (4) 的物相分析

两种柠檬酸镍镁配合物 1 和 2 的 TG-DTA 谱由 PCT-1 差热分析仪(北京光学仪器厂)测定, DTA 量程 $\pm 100\mu\text{V}$, TG 量程 10mg, 样品重 5mg, 升温速度 $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 。经热分析后的样品冷却后置于干燥器保存。复氧化物样品 3 和 4 的 XRD 谱经 Rigaku Rotaflex D/Max-C 型 X 射线粉末衍射仪测定得到。测定条件为: $\text{Cu K}\alpha$, 40kV, 30mA, 扫描速度为 $6^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ 。TG-DTA 谱和 XRD 谱分别见图 1、2 和图 3、4。

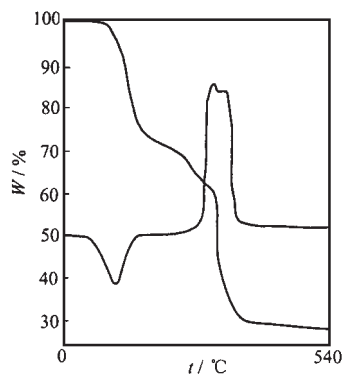


图 1 $\text{Mg}_2[\text{Ni}(\text{Hcit})_2] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 的热重分析图

Fig. 1 TG-DTA pattern of $\text{Mg}_2[\text{Ni}(\text{Hcit})_2] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

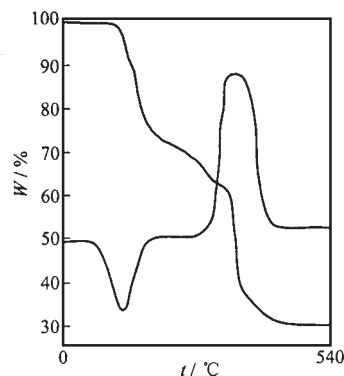


图 2 $\text{Mg}[\text{Ni}(\text{Hcit})(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 热重分析图

Fig. 2 TG-DTA pattern of $\text{Mg}[\text{Ni}(\text{Hcit})(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

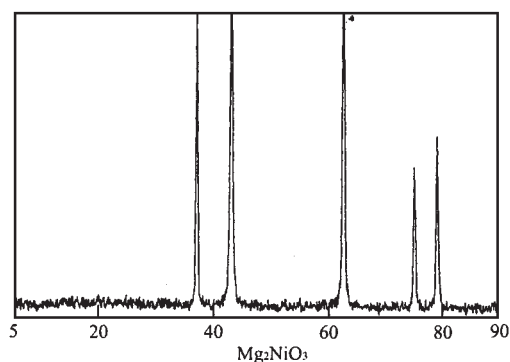


图 3 Mg_2NiO_3 的粉末衍射谱图

Fig. 3 XRD pattern of Mg_2NiO_3

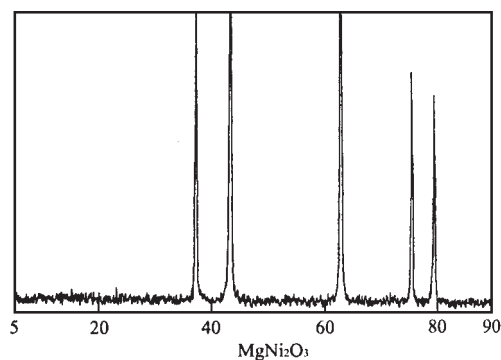


图 4 MgNi_2O_3 的粉末衍射谱图

Fig. 4 XRD pattern of MgNi_2O_3

2 结果与讨论

对比产物的可见光谱和红外光谱数据, 可知转化前后的配合物阴离子结构相同。由于二价 Mg^{2+} 离子替代 NH_4^+ 后, 镁离子容易形成水合离子 $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, 使得配阴离子间有较大的空隙容纳更多的水分子。这由热分析实验得到了证实。它们的配阴离子结构见图 5 和图 6。

在炉温低于 600℃ 的条件下, 两种纯净的镍镁配合物 1 和 2 经历了水分子脱除、柠檬酸配体分解和转化三个过程。最后分解得到产物 3 和 4。经 X 射线粉末衍射分析, 谱图见图 3 和图 4。分解产物用程序升温还原 (TPR) 实验表征, 只有在 850℃ 附近出现耗氢峰, 进一步支持固溶体形成的结论。

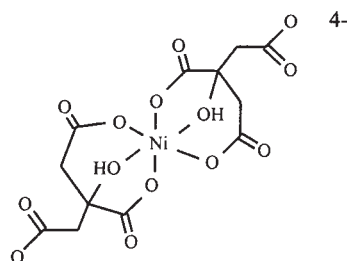
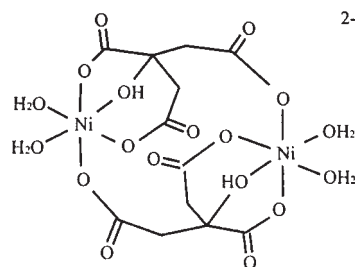
表 1 镍、镁氧化物及其固溶体 XRD 数据比较

Table 1 Comparisons of XRD Data for Ni-Mg-O System

oxide	MgO	Mg ₂ NiO ₃	MgNiO ₂	Mg _{0.4} Ni _{0.6} O	MgNi ₂ O ₃	NiO
<i>a</i> / nm	0.42112	0.4196 [*]	0.4193	0.4190	0.4185 [*]	0.4177
index				<i>d</i> / nm ^{**}		
111	0.2432 ₄	0.2424 ₃₅	0.2421 ₄₅	0.2420 ₄₀	0.2416 ₄₀	0.2410 ₉₁
200	0.2106 ₁₀₀	0.2094 ₁₀₀	0.2097 ₁₀₀	0.2095 ₁₀₀	0.2087 ₁₀₀	0.2088 ₁₀₀
220	0.1489 ₃₉	0.1482 ₉₀	0.1483 ₅₀	0.1482 ₃₅	0.1479 ₉₀	0.1476 ₅₇
311	0.1250 ₅	0.1265 ₁₇	0.1264 ₁₄	0.1264 ₉	0.1262 ₃₃	0.1259 ₁₆
222	0.1258 ₁₀	0.1211 ₂₁	0.1210 ₃₁₅	0.1209 ₈	0.1208 ₂₉	0.1206 ₁₃
<i>I</i> ₃₁₁ / <i>I</i> ₂₂₂	0.50	0.81	0.93	1.13	1.14	1.23
ref.	15	this work	16	17	this work	18

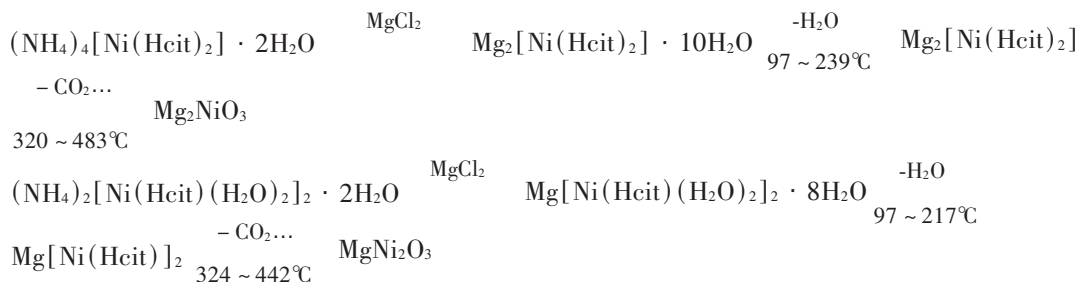
^{*} Calculated by the equation: $a = d \cdot (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}$

^{**} The subscript represents its relative intensity

图 5 配阴离子 $[\text{Ni}(\text{Hcit})_2]^{4-}$ 结构图Fig. 5 Anion structure of $\text{Mg}_2[\text{Ni}(\text{Hcit})_2]$ 图 6 配阴离子 $[\text{Ni}(\text{Hcit})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ 结构图Fig. 6 Anion structure of $\text{Mg}[\text{Ni}(\text{Hcit})(\text{H}_2\text{O})_2]$

对比氧化镁、氧化镍及其复氧化物 MgNiO_2 和 $\text{Mg}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}\text{O}$ 的 X 射线粉末衍射标准图^[15-18] (数据见表 1), 发现这六种化合物均属立方晶系, 空间群为 $Fm\bar{3}m$ 。表明在镍酸镁复氧化物中, 镍离子和镁离子电荷相等、半径相近 (分别为 0.069nm 和 0.072nm)^[19], 互相掺杂形成 XRD 谱峰非常相似的固溶体。进一步详细比较 X 射线粉末衍射数据发现, 产物 Mg_2NiO_3 (3) 与氧化镁的谱峰位置接近, 它的 222 衍射峰明显强于 311 衍射峰, 而产物 MgNi_2O_3 (4) 的衍射数据更接近于氧化镍, 它的 311 衍射峰比 222 衍射峰强。其中, 镍镁复氧化物高角度衍射峰强度比值 I_{311}/I_{222} 随着镍含量的增加逐步增加, 该比值可作为固溶体中镍镁含量多少的判据。

对于柠檬酸制备法, 目前多数复氧化物催化剂多采用过渡金属和碱土金属的可溶性盐按计量投料, 再加入柠檬酸热分解直接得到, 不了解混合物中包含的可能物种和柠檬酸配合物参与热分解形成复氧化物的具体机制。本文利用组成和结构确定的柠檬酸配合物作为前体, 并通过热分析和 X 射线粉末衍射分析, 可以了解柠檬酸配合物的热分解过程, 提供在相对较低温度下由纯净柠檬酸镍制备含镍复氧化物纯相的过程, 揭示复氧化物的形成过程和本质。



参 考 文 献

- [1] Ashcroft A. T., Cheetham A. K., Foord J. S. et al *Nature*, **1990**, **344**(6264), 319.
- [2] Ashcroft A. T., Cheetham A. K., Green M. L. H. et al *Nature*, **1991**, **352**(6332), 225.
- [3] Tsipouriari V. A., Zhang Z., Verykios X. E. *J. Catal.*, **1998**, **179**(1), 283.
- [4] Hu Y. H., Ruckenstein E. *Catal. Lett.*, **1997**, **43**(1~2), 71.
- [5] Chen P., Wu X., Lin J. et al *Science*, **1999**, **285**(5424), 91.
- [6] Chen P., Zhang H. B., Lin G. D. et al *Carbon*, **1997**, **35**(10~11), 1495.
- [7] Choudhary V. R., Uphade B. S., Mamman A. S. *Catal. Lett.*, **1995**, **32**(3~4), 387.
- [8] Hayakawa T., Andersen A. G., Shimizu M. et al *Catal. Lett.*, **1993**, **22**(4), 307.
- [9] ZHANG Zhao-Bin(张兆斌), YU Chang-Chun(余长春), SHEN Shi-Kong(沈师孔) *Cuihua Xuebao (Chinese Journal of Catalysis)*, **2000**, **21**(1), 14.
- [10] Jung K. S., Moon H. D., Lee H. I. *Res. Chem. Intermed.*, **2000**, **26**(1), 45.
- [11] Gomezgarcia F., Gomez J. P., Jimenezmateos J. M. *Solid State Ionics*, **1993**, **63**(5), 325.
- [12] Zhou Z. H., Lin Y. J., Zhang H. B. et al *J. Coord. Chem.*, **1997**, **42**(1~2), 131.
- [13] Yasodhai S., Sivakumar T., Govindarajan S. *Thermochimica Acta*, **1999**, **338**(1~2), 57.
- [14] ZHOU Zhao-Hui(周朝晖), HUANG You-Qing(黄幼青), Jiang Ya-Qi(蒋亚琪) et al *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese J. Inorg. Chem.)*, **1997**, **13**(4), 385.
- [15] Jenkins R., McClune W. F. *Powder Diffraction File*, **1996**, **45**, 946.
- [16] Leonard G. B. *Powder Diffraction File*, **1974**, **24**, 712.
- [17] McClune W. F. *Powder Diffraction File*, **1989**, **34**, 410.
- [18] Am. Soc. Testing Mater. (Rev.) *Powder Diffraction File*, **1952**, **4**, 835.
- [19] Dean J. A. *Lange's Handbook of Chemistry*, 15th, McGRAW-Hill, Inc., **1999**, **4**, 32.

Magnesium Nickel Mixed Oxides Prepared from Thermal Decomposition of Citratonickel (II) Precusor

JIANG Ya-Qi ZHANG Hui MAO Shao-Yu ZHOU Zhao-Hui* WAN Hui-Lin

(*Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005*)

Nickel-based oxides are catalysts used in the partial oxidation, carbon dioxide reforming of methane and fabrication of carbon nanotubes by thermal decomposition of methane. Complexes $\text{Mg}_2[\text{Ni}(\text{Hcit})_2] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Mg}[\text{Ni}(\text{Hcit})(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (H_4cit = citric acid) are prepared from the reaction of MgCl_2 with the complexes $(\text{NH}_4)_4[\text{Ni}(\text{Hcit})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $(\text{NH}_4)_2[\text{Ni}(\text{Hcit})(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ respectively. The complexes are decomposed to obtain nickel-based oxides Mg_2NiO_3 and MgNi_2O_3 . XRD patterns of these new phases are close to the pure phases of MgO and NiO , but the dimensions of the lattice parameters of these new phases are between them. This indicates that the solid-solution is formed due to a very good mutual solubility between MgO and NiO . It is deduced that the preparation of mixed oxides by citrate method is related closely with the decomposition of well-characterized citrate nickel (II) complexes.

Keywords: **magnesium nickel oxide** **mixed oxide** **citrate method** **methane nanotubes**