

## 非晶态合金纳米管的制备及其催化性能研究进展

丁维平, 郭学锋, 莫敏, 祝艳, 陈懿

南京大学化学化工学院介观化学教育部重点实验室, 江苏南京 210093

**摘要:** 在 Tween 系列非离子/阴离子混合型表面活性剂与过渡金属盐所形成的溶致液晶体系中加入  $\text{NaBH}_4$ , 制备了过渡金属 (M) 与 B 的非晶态合金纳米管 M-B (M = Fe, Co, Ni); 制备时若在含 Ni 盐溶液中添加第三种组分 (可为 P, Co 或 Cu 的化合物), 则还可得到相应的 NiPB, NiCoB 或 NiCuB 三元非晶态合金纳米管. 讨论了这类反应的机制, 指出层状液晶相模板的存在是获得纳米管的关键, 层中过渡金属离子被  $\text{NaBH}_4$  还原的同时析出  $\text{H}_2$ , 导致层状液晶相解离并卷曲形成纳米管. 在这一基础上通过微调实验条件并添加适当的稳定剂, 可得到稳定的二元或三元过渡金属非晶态合金纳米管, 并可在一定范围内调控其管径. 在某些加氢反应中, 非晶态纳米管具有比相应的非晶态纳米颗粒更好的催化性能, 而且管径小的纳米管的催化性能比管径大的更好. 由于非晶具有与结晶材料迥异的特性, 非晶态合金纳米管可能具有独特的性能和应用前景.

**关键词:** 非晶态合金; 纳米管; 液晶; 催化加氢

中图分类号: O643 文献标识码: A

## Progress of the Study on the Synthesis and Catalytic Property of Noncrystalline Alloy Nanotubes

DING Weiping\*, GUO Xuefeng, MO Min, ZHU Yan, CHEN Yi

Key Laboratory of Mesoscopic Chemistry of Ministry of Education, School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093, Jiangsu, China

**Abstract:** Binary noncrystalline alloy nanotubes M-B (M = Fe, Co, and Ni) were prepared using  $\text{NaBH}_4$  as the reducing agent for the reduction of transition metal ions located in the layer structure of lyotropic liquid crystals of mixed nonionic-anionic surfactants. By adding P-, Co-, or Cu-containing compound during the preparation of Ni alloy samples, ternary noncrystalline alloy nanotube, i.e., NiPB, NiCuB, or NiCoB, can be obtained. It has been argued that the presence of the lyotropic liquid crystals is the key for the formation of noncrystalline nanotubes. The reduction of transition metal ions located in the layer structure of the liquid crystal accompanied by the formation of  $\text{H}_2$  results in the cleavage and curl of the layer structure leading to the formation of nanotubes. The catalytic properties of some hydrogenation reactions have shown that the noncrystalline nanotubes are superior to the corresponding noncrystalline nanoparticles. Due to the well known unique properties of the noncrystalline materials, it is expected that the noncrystalline nanotubes, as a new type of nanotubes, might possess exciting prospects for their future application.

**Key words:** noncrystalline alloy; nanotube; liquid crystal; catalytic hydrogenation

非晶态合金通常指过渡金属与其它类金属元素组成的非晶态固体, 由结构相对有序的原子簇堆积而成, 具有短程有序长程无序的特征, 在热力学上属于亚稳的非平衡态. 20 世纪 80 年代以来, 非晶态合金曾在催化材料的研究中引起重视, 但由于其比表面积小、热稳定性差和批量合成困难等原因, 在实际

应用中受到限制. 在我国有关研究和生产部门人员十多年的努力下, 用全新的磁稳定床成功地实现了非晶催化剂在己内酰胺加氢工业生产中的应用<sup>[1,2]</sup>. 这项创新性成果也为非晶态合金在众多加氢反应中应用的可能性, 特别是替代一些成本高、污染严重的生产工艺, 开拓了诱人的前景.

收稿日期: 2010-07-09.

联系人: 丁维平. Tel: (025)83686219; Fax: (025)83686251; E-mail: dingwp@nju.edu.cn

基金来源: 国家自然科学基金 (2009CB623504, 20773063).

非晶态合金的制备方法包括物理熔融急冷法和化学还原法两大类;一些综述文章对这两类方法的优缺点已有较详尽的描述和比较.从物理形态讲,急冷法所得主要为条带样品,必须经过粉碎、研磨和增大比表面积等步骤方可用作催化剂;而化学法则可直接得到微细粒子,其粒径和组成可通过制备条件进行细调,较易加工成型,相对而言其比表面积也比较大<sup>[1-5]</sup>.

随着纳米催化剂的兴起和发展,纳米尺度管状催化剂由于表现出独特的性能,也日渐备受关注<sup>[6-12]</sup>;人们已经认识到纳米管状空间可被用作一种高效反应器<sup>[13,14]</sup>.事实上,碳纳米管、碳基含氮复合纳米管和负载有金属纳米颗粒的碳管在一系列重要催化反应中均有优异的催化性能<sup>[15,16]</sup>.值得注意的是,许多无机纳米管(如  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , Pt 和  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  等),在一些催化反应中也表现出优异的催化性能<sup>[17-21]</sup>.

显然,能否通过合成非晶态纳米管,将非晶态合金的结构特点与纳米管的形貌特点结合起来,得到新型的高效催化剂,是一个非常值得关注和期待的研究课题.

考虑到传统的化学法制得的非晶态材料基本上均为实心的颗粒样品,大体上从晶核形成到晶粒生长,从小到大按各向同性的方式生长,形成粒度不一的粒状产物;由于出现优势生长方向的机率很小,通常难以得到管状产物.若能设法尽早将还原所得、极易聚合的纳米粒子组装成具有特定形貌的集合体,则可望既能得到一定形态的产物,又可避免小颗粒进一步长大,得到较大比表面积的产品.按此思路,我们成功地用溶致液晶模板法合成了一系列含硼的二元非晶态合金纳米管和三元的 NiPB, NiCoB, NiCuB 非晶态合金纳米管.三元体系的成功制备为调变样品性能提供了更大的可能性.用这种方法制得的非晶态合金纳米管比组成相近的非晶纳米粒子具有更大的比表面积(有些样品的比表面积可高达3倍以上).非晶态纳米管还具有负曲率的内表面,对在其中进行的反应可能具有有限域效应.这些因素均有助于使其成为高性能的加氢催化剂<sup>[22]</sup>.本文扼要综述了近5年来本课题组在非晶态合金纳米管的合成及其催化性能研究方面的主要工作.

## 1 溶致液晶模板法的合成机理

本课题组提出了溶致液晶模板直接合成非晶态合金纳米管方法.经过5年多的工作,我们在液相中通过  $\text{NaBH}_4$  还原反应在模板的层间结构中得到合金微粒,并同时析出氢,从而导致层状结构前体的解离,并卷曲形成纳米管.该机制已基本得到确认.

溶致液晶材料可自组装成不同的纳米相,如层状、柱状、胶束和双连续立方结构等<sup>[23]</sup>.将 Tween 系列表面活性剂在樟脑磺酸的辅助下,与过渡金属(Fe, Co, Ni 或 Cu 等)盐一起配成水溶液,并加热到  $60^\circ\text{C}$  以上,得到均一的真溶液,再缓慢降到室温,在冷却过程中,溶液逐渐转化成为各向异性的液晶.通过偏光显微镜可原位观察到这一变化过程.

将 5 mmol 的  $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  加入到由 5 mmol 的 Tween 40 和 5 mmol 樟脑磺酸溶于 5 ml 去离子水所得的混合溶液中,在  $60^\circ\text{C}$  水浴下充分混合均匀,再将其涂膜于玻璃片上,在偏光显微镜的变温样品台上观察,并自动拍摄温度变化所诱导的液晶转变过程.图 1 为在  $25\sim 60^\circ\text{C}$  区间所摄偏光显微镜照片.可以看出,在  $30^\circ\text{C}$  或以上时液体呈均一、各向同性的状态.随着温度的下降(如  $28^\circ\text{C}$  时),溶液逐渐出现各向异性的特征.这种液晶相特征在  $25^\circ\text{C}$  时基本保持不变,表明液晶已处于稳定状态.结合偏光显微镜以及小角 X 射线衍射结果,可以判断此液晶属于近晶相,具有层内有序的阶状结构<sup>[24]</sup>.

图 2 为室温下该液晶样品的小角 XRD 谱.其中 (001) 和 (002) 晶面的衍射峰对应于层间距  $d = 7.9\text{ nm}$ .在  $2\theta = 5.1^\circ$  处衍射峰归属于樟脑磺酸(CSA)盐.

在明确该液晶具有层状结构的基础上,我们提出了用其作为模板时合成非晶态合金纳米管的机理,如图 3 所示.当溶液中只存在表面活性剂 Tween 40 和 CSA 时,以其亲水端头和亲油尾部分别相亲和的排列方式形成层状胶束(A).所加入的过渡金属无机盐将自动分布在胶束的亲水层中;这些盐的金属阳离子  $\text{M}^{n+}$  ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  或  $\text{Cu}^{2+}$ ) 与阴离子表面活性剂(CSA)通过静电作用结合,可能以  $\text{CSA-M}^{n+}$  离子对的形式而稳定存在(图 3 下半部分).加入  $\text{NaBH}_4$  还原金属离子,同时析出  $\text{H}_2$ ,从而导致液晶的层与层间解离,并卷曲形成纳米管 B 和

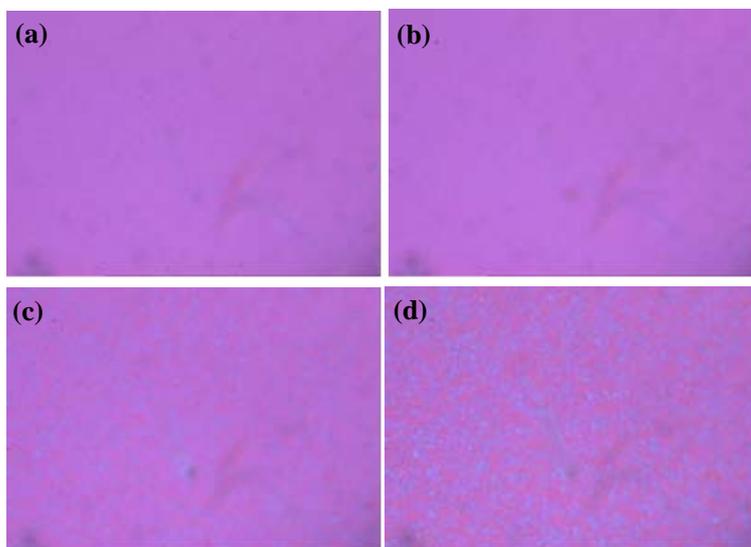


图1 Tween 40, 樟脑磺酸以及铁盐的混合溶液在不同温度下的偏光显微镜照片

Fig. 1. Polarizing optical microscope images of liquid samples consisting of Tween 40-CSA-Fe<sup>3+</sup> at a molar ratio of 1:1:1 at various temperatures. (a) 60 °C; (b) 30 °C; (c) 28 °C; (d) 25 °C. CSA—camphorsulfonic acid.

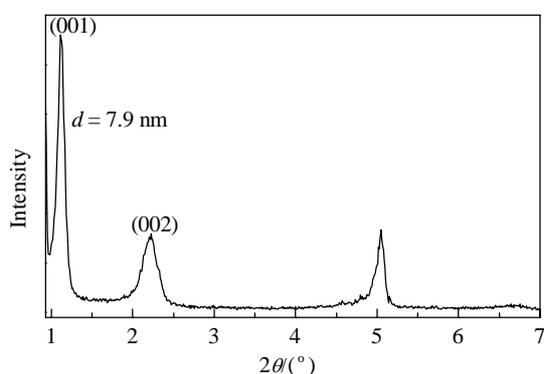


图2 室温下液晶样品的小角XRD谱

Fig. 2. Small-angle XRD pattern of the lyotropic liquid crystals (LC) sample.

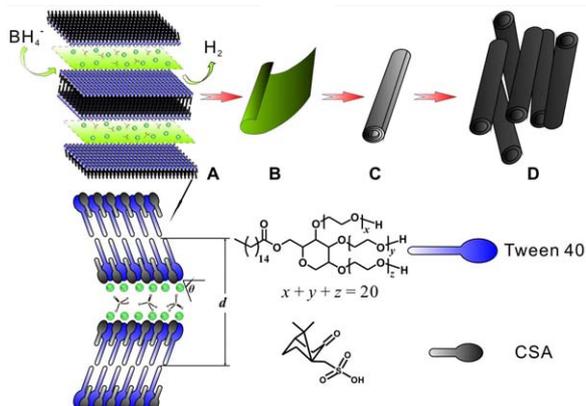


图3 层状液晶模板卷曲形成非晶态合金纳米管的过程示意图

Fig. 3. The diagram of the rolling-up of the layered LC sheets for the formation of nanotubes.

C, 最后这些纳米管在 N<sub>2</sub> 中老化形成稳定的非晶态纳米管 D. 反应温度、NaBH<sub>4</sub> 浓度和滴加速度以及老化后处理等都会影响所得纳米管的性能。

为进一步确认上述机理, 我们将涂布了层状液晶的玻璃片直接投放到 NaBH<sub>4</sub> 溶液中, 获得了在玻璃片上排列较整齐的非晶态合金纳米管阵列, 如图 4 所示<sup>[20]</sup>. 所得产物的电镜照片见图 5. 由于样品中含有大量的表面活性剂, 扫描电镜观察到的是类似于棒形貌, 但将样品与玻璃片分离后, 用透射电镜则可很清楚地看到纳米管状结构, 其内径大约为 50~80

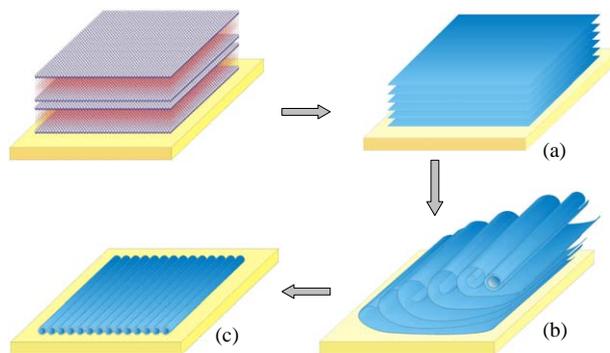


图4 涂布于玻璃片上含过渡金属盐的层状液晶在还原剂作用下形成平行排列的非晶态合金纳米管的过程示意图

Fig. 4. Schematic diagram of the rolling-up mechanism for the formation of Fe-B nanotubes from the precursors deposited on a glass substrate. (a) Precursor consisting of assembly of Tween 40, CSA, and Fe<sup>3+</sup> in a lamellar structure; (b) Cleavage of nanosheets from the lamellar templates caused by the release of hydrogen; (c) Rolling-up of the sheet-like structure into solid nanotubes.<sup>[20]</sup>

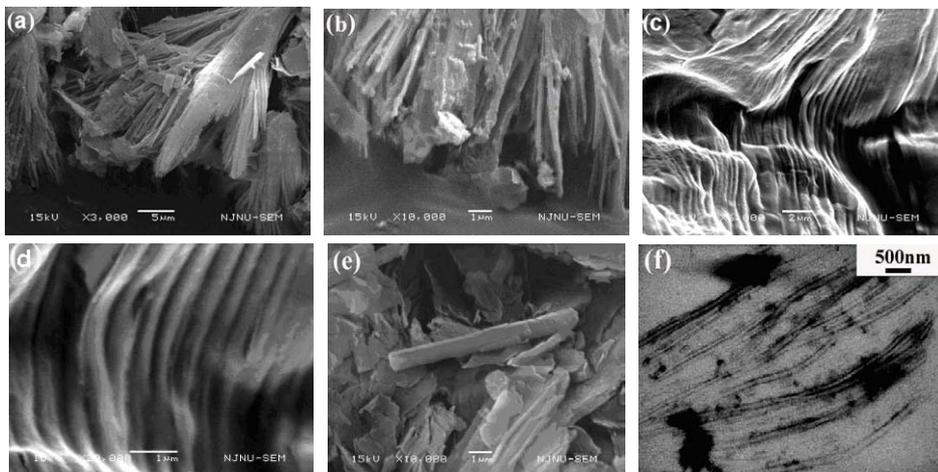


图5 涂布于玻璃片上液晶前体在还原剂作用下形成的有序排列的非晶态合金纳米管  
Fig. 5. SEM images of Fe-B nanotubes (a-e) and TEM image of Fe-B nanotubes on glass substrate (f).

nm, 长达几微米 (见图 5(f)). 此方法合成的纳米管可自动形成一定的空间有序排列, 如图 5(c) 和 (d) 所示.

通过改变添加剂和反应条件, 我们用这种方法也成功地制得非晶态合金纳米线和纳米棒, 以及在硅表面上具有不同形态的纳米管阵列<sup>[25,26]</sup>. 另外, 还合成了 NiPB 三元非晶态合金纳米管以及双金属组分的 NiCuB 和 NiCoB 非晶态合金纳米管, 通过调变反应条件, 可得到不同孔径的非晶态合金纳米管<sup>[27]</sup>.

## 2 非晶态合金纳米管的结构

上述方法合成的样品具有纳米管的形貌和典型非晶态的结构特征. 图 6 为所得 Fe-B, Co-B 和 Ni-B 样品的 XRD 谱. 可以看出, 各样品均在  $2\theta =$

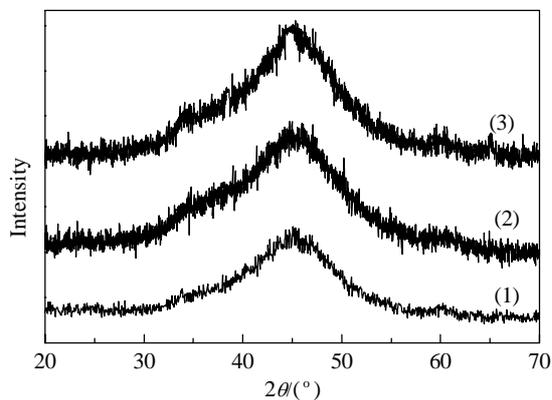


图6 典型非晶态合金纳米管样品的 XRD 谱

Fig. 6. XRD patterns of Fe-B (1), Co-B (2), and Ni-B (3) noncrystalline nanotubes.

$45^\circ$  处出现一个宽峰, 其它位置未见衍射峰, 符合非晶样品的特征. 图 7 为非晶态合金纳米管的  $N_2$  吸附-脱附等温线. 可以看出, 在  $p/p_0 = 0.4 \sim 1.0$  间存在滞后环, 属 IV 型等温线, 表明样品具有介孔材料的特征.

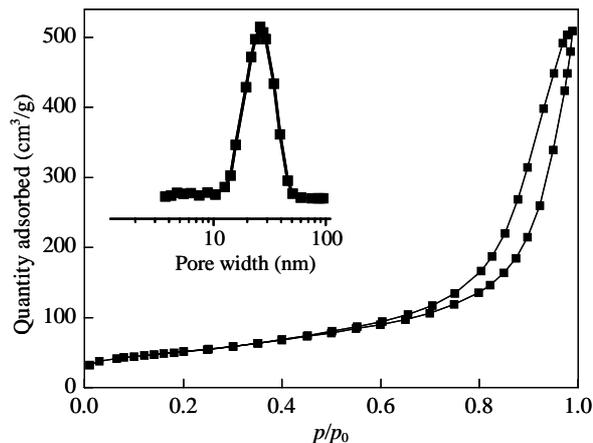


图7 非晶态 Ni-B 纳米管的  $N_2$  吸附-脱附等温线  
Fig. 7.  $N_2$  adsorption-desorption isotherms of Ni-B nanotubes.

表 1 列出用这种方法制得的一些典型非晶态合金纳米管样品的表面特征参数. 为便于比较, 一些相对应的纳米颗粒样品的参数也一并列出. 可以看出, 与纳米颗粒相比, 纳米管的比表面积要大得多.

图 8(a) 为非晶态合金纳米管 Fe-B 的 TEM 照片 (电压 80 kV). 可以看出, 该纳米管内径约 50~60 nm, 外径为 60~65 nm, 长度可达几微米. 对应的电子选区衍射呈现漫散衍射环, 证实所得 Fe-B 合金是

表 1 不同纳米管样品的孔结构性质

Table 1 Pore structure properties of different nanotube samples

Sample	$A_{\text{BET}}/(\text{m}^2/\text{g})$	Pore size <sup>a</sup> (nm)	Pore volume <sup>b</sup> ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )
Fe-B NTs	118.3	46.2	0.6
Co-B NTs	98.9	55.9	0.5
Ni-B NTs	92.6	59.7	0.5
NiPB NTs	119.6	23.6	0.7
NiCoB NTs	114.6	62.1	0.7
NiCuB NTs	110.9	69.1	0.7
FeB NPs	39.6	10.2	0.2
CoB NPs	33.5	10.6	0.1
NiB NPs	31.9	8.2	0.1

<sup>a</sup>BJH method from desorption branch. <sup>b</sup>Single point adsorption at relative pressure of 0.97. NTs: nanotubes; NPs: nanoparticles (Ref. [28]).

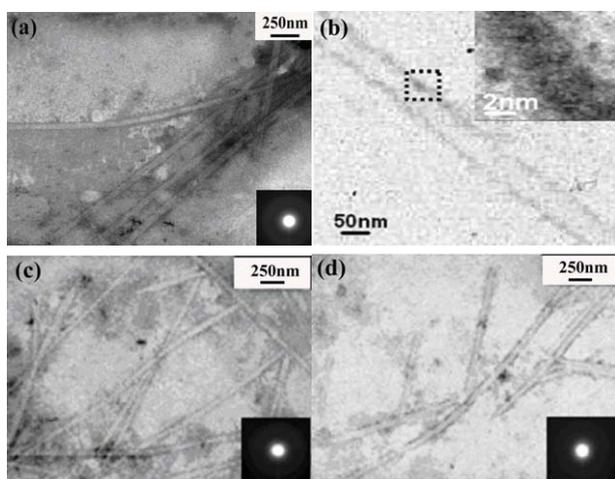


图 8 Fe-B, Co-B 和 Ni-B 纳米管的 TEM 照片

Fig. 8. TEM image (80 kV) of Fe-B nanotubes (a), HRTEM image (200 kV) of one isolated Fe-B nanotube (b), and TEM images of Co-B (c) and Ni-B (d) nanotubes. Insets: SAED patterns.

非晶态的。图 8(b) 为该样品的 HRTEM 照片 (200 kV), 也表现出非晶态特征。图 8(c) 和 (d) 分别为 Co-B 和 Ni-B 非晶态合金纳米管的 TEM 照片。这些结果能自洽, 并与 XRD 结果一致, 证实此方法所得纳米管呈非晶态特征。

### 3 三元非晶态合金纳米管

上述方法也可用来制备三元非晶态合金纳米管。以 Ni 基体系为例, 在上述制备 Ni-B 样品的过程中适当添加含 P 化合物, 可制得三元非晶态 NiPB 合金纳米管。同样地, 如果添加金属元素 Co 或 Cu 的化合物, 则可制得双金属与 B 所生成的非晶态合金纳米管 NiCoB 或 NiCuB。显然, 组分增多, 且组

成可调, 再加上调节反应条件可改变所得纳米管的形态, 这些都大大地拓宽了调变样品性能的余地, 为开发和设计性能优良的材料提供了诱人的前景。

图 9 为 NiPB 纳米管、纳米片的 TEM 照片和能谱 (EDS)。实验表明,  $\text{NaBH}_4$  浓度和泵入速度对所得 NiPB 非晶态合金纳米管的形态有显著影响。通常,  $\text{NaBH}_4$  浓度越高, 加入速度越快, 产物的管径就越小。这可能与快速还原过程中纳米片受到更强的推动力有关。例如, 当  $\text{NaBH}_4$  浓度为 4 mol/L, 加入速度为 0.05 ml/min 时, 所得 NiPB 非晶态合金纳米管直径为 20~25 nm (见图 9(a)); 当  $\text{NaBH}_4$  浓度为 2.5 mol/L, 加入速度为 0.02 ml/min 时, 其直径明显增大到 80~90 nm (见图 9(b))。而当  $\text{NaBH}_4$  浓度低于 1.5 mol/L 时, 就只有纳米片生成, 不再卷曲成管 (见图 9(c))。图 9(d) 为管径为 20~25 nm 的 NiPB 非晶态合金纳米管的 HRTEM 照片。可以看出, 管壁厚度只有 ~3 nm, 明显小于一般液相合成制得纳米颗粒的粒径。这表明在液晶模板的作用下, 被还原生成的合金粒子在远小于一般液相合成所得样品粒径时, 就已经随着液晶层的分离和卷曲被组织成纳米管壁。能谱分析表明, 样品中同时包含有 Ni, P 和 B 三种元素, 证实了 NiPB 非晶态合金纳米管的形成。

图 10 为 NiCuB 和 NiCoB 纳米管样品的 TEM 照片。可以看出, 所得纳米管具有规整的形貌, 长度可达几微米。

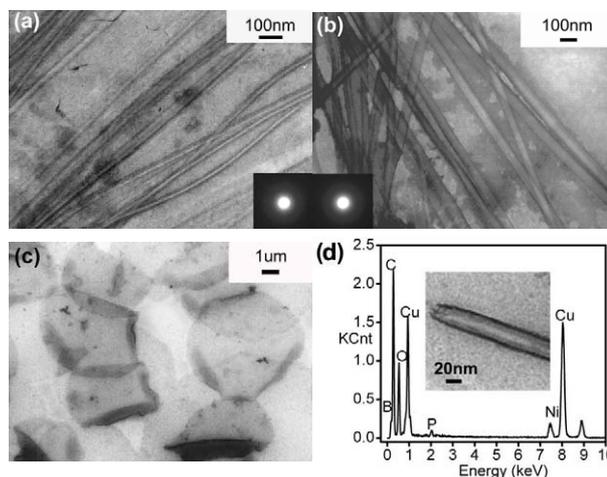


图 9 NiPB 纳米管、纳米片的 TEM 照片和能谱图

Fig. 9. TEM images of the NiPB nanotubes with the diameters of 20~25 nm (a) and 80~90 nm (b), TEM image of nanosheets (c), and HRTEM image and EDS of a NiPB nanotube (d). Insets: SAED patterns.

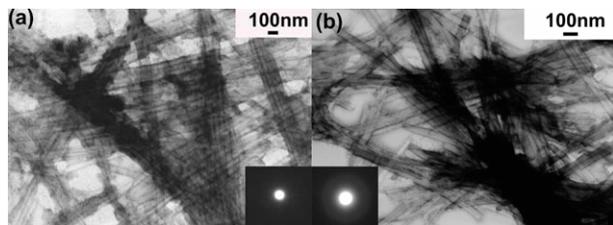


图 10 NiCuB 和 NiCoB 纳米管的 TEM 照片

Fig. 10. TEM images of the noncrystalline alloy nanotubes NiCuB (a) and NiCoB (b). Insets: SAED patterns.

#### 4 非晶态合金纳米管的催化性能

非晶态合金催化剂的主体元素为过渡金属, 与它相伴而存的类金属元素之间的相互作用常引起其表面电子状态的变化, 从而影响其催化性能. 较之传统的金属催化剂, 非晶态通常还有较多与催化性能密切相关的结构缺陷. 这类催化剂在某些加氢、脱氢以及歧化和异构化反应中常表现出良好的催化性能. 我们近期的实验表明, 非晶态合金纳米管催化性能比相应的非晶态微粒又有进一步提高.

表 2 为不同催化剂样品催化间硝基甲苯加氢反应的结果. 可以看出, 当以非晶态 Fe-B 纳米颗粒为催化剂时, 间甲基苯胺收率为 10.7%, 而以非晶态 Fe-B 纳米管为催化剂时, 产物收率大幅度地增至

表 2 Fe-B, Co-B 和 Ni-B 纳米管和纳米颗粒催化间硝基甲苯加氢反应结果

Table 2 Catalytic activity of different catalyst samples for the hydrogenation of *m*-nitrotoluene to *m*-toluidine

Sample	Pressure (MPa)	Yield (%)
Fe-B NTs	3.5	79.2
Co-B NTs	2.0	93.8
Ni-B NTs	2.0	93.1
Fe-B NPs	3.5	10.7
Co-B NPs	2.0	83.5
Ni-B NPs	2.0	80.0
3% Pd/C	2.0	96.0

Other conditions: 20 °C, 2 h.

79.2%. 相同条件下非晶态 Ni-B 纳米管和非晶态 Co-B 纳米管上间甲基苯胺收率分别为 93.1% 和 93.8%, 与相近条件下 3%Pd/C 催化剂的性能接近 (间甲基苯胺的产率为 96.0%). 还可以看出, 尽管非晶态合金纳米管的比表面积约是其相应非晶态粒子的 3 倍, 但其上产物收率的提高却远超过 3 倍. 这表明与非晶态粒子相比, 其活性的提高不能简单地归因于比面积的增大, 纳米管的特殊形貌和活性位表面状态的变化是不可忽略的因素.

图 11 为不同 NiPB 催化剂样品催化对氯硝基苯 (*p*-CNB) 加氢反应的性能. 由图 11(a) 可见, 在

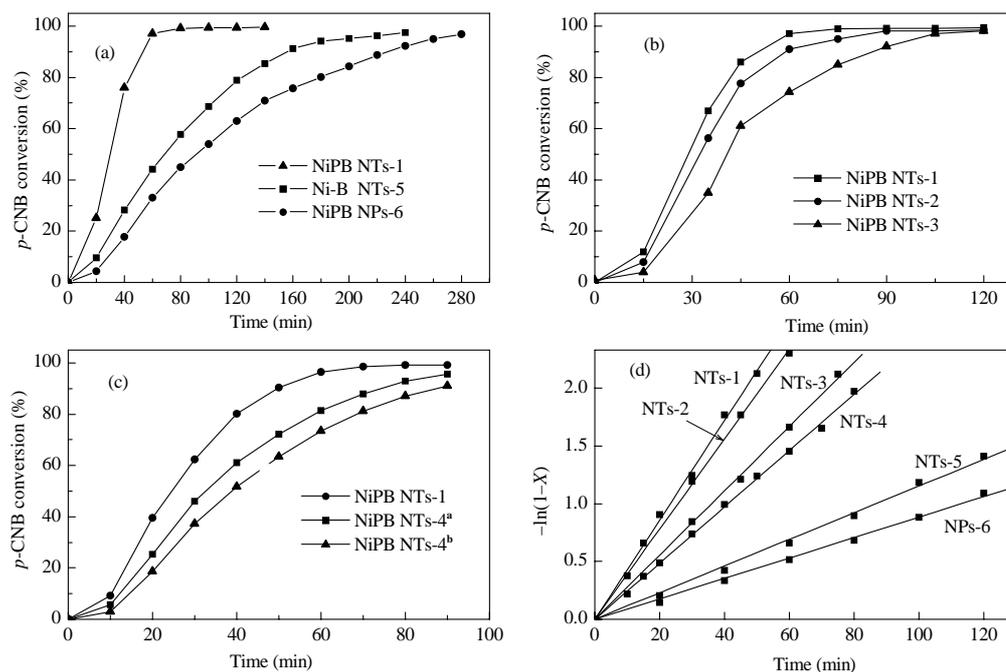


图 11 不同 NiPB 催化剂样品对对氯硝基苯加氢反应的催化性能

Fig. 11. Hydrogenation of *p*-CNB catalyzed by different NiPB catalyst samples. NiPB NTs-4<sup>a</sup> and NiPB NTs-4<sup>b</sup> denote NiPB NTs-4 samples with the same surface area and same weigh as NiPB NTs-1, respectively. *p*-CNB: *p*-chloro-nitrobenzene; X: *p*-CNB conversion.

Ni-B 纳米管中加入 P 后, 催化剂的活性明显提高, 这显然是由于 P 和 B 与金属 Ni 之间相互作用不同, P 的加入对 Ni 的电子状态产生调变所致<sup>[29]</sup>. 由图 11(b) 可以看出, 各催化剂样品的活性顺序为: NiPB NTs-1 > NiPB NTs-2 > NiPB NTs-3. 可见, 尽管含 P 非晶态纳米管的活性较不含 P 的更高, 但 P 含量应适度, 这与 P 在样品中的分布和适当地调节 Ni 与 B 以及 P 之间的相互作用相关. 不同 NiPB 催化剂样品的组成和孔结构性质列于表 3.

结果还表明, 管径对非晶态纳米管催化剂的性能影响很大, 对于组成相同的纳米管, 管径小的活性更高. 图 11(c) 为管径 20~25 nm 的非晶态纳米管

NiPB NTs-1 和管径 80~90 nm 的 NiPB NTs-4 样品上 *p*-CNB 加氢反应结果. 先采用相同质量的样品, 管径较小的催化剂活性明显更高. 考虑到 NiPB NTs-1 样品的比表面明显大于 NiPB NTs-4 (见表 3), 作者采用具有相同比表面积但不同质量的催化剂用于加氢反应. 结果表明, 小管径 NiPB 纳米管的活性确实比大管径的 NiPB 纳米管更高. 对于 NiPB 纳米管、NiB 纳米管和 NiPB 纳米颗粒来说, 在 H<sub>2</sub> 压力恒定的情况下, *p*-CNB 加氢反应可看成是准一级反应, 如图 11(d) 所示. 各催化剂样品的反应动力学曲线线性很好; 结果也表明, 管径小的非晶态合金纳米管催化活性更高<sup>[22]</sup>.

表 3 不同 NiPB 催化剂样品的组成和孔结构性质

Table 3 The composition and pore structure properties of different NiPB catalyst samples

Sample	Ni:P:B molar ratio		<i>A</i> <sub>BET</sub> / (m <sup>2</sup> /g)	Pore size (nm)	Pore volume (cm <sup>3</sup> /g)
	In the raw material	In the catalyst			
NiPB NTs-1	1:0.25:4	73.3:1.5:25.2	119.6	23.6	0.79
NiPB NTs-2	1:0.5:4	68.9:9.6:21.5	121.8	23.1	0.83
NiPB NTs-3	1:1:4	57.2:25.6:17.2	128.3	22.3	0.86
NiPB NTs-4	1:0.25:4	73.6:1.6:24.8	85.6	85.8	0.57
Ni-B NTs-5	1:4	75.8:24.2	93.5	60.4	0.63
NiPB NPs-6	1:0.25:4	78.9:1.0:20.1	27.3	—	—

图 12 为 NiPB 纳米管催化加氢作用的示意图. 加氢反应可以发生在管内, 也可发生在管外. 在管内的有限空间内, 反应物分子将会受到与管壁更强的相互作用, 可能有更多的与管壁接触的机会; 同

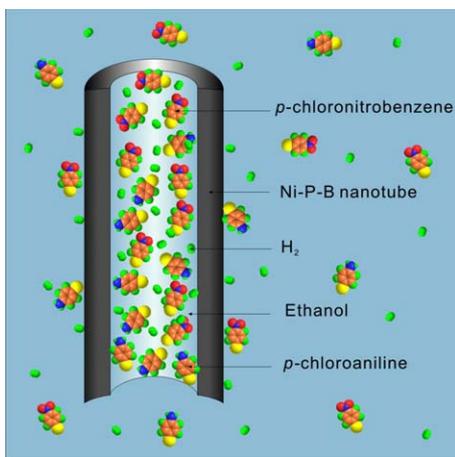


图 12 NiPB 纳米管催化加氢作用示意图

Fig. 12. Schematic diagram for the hydrogenation of *p*-CNB into *p*-CAN catalyzed by NiPB nanotubes in absolute ethanol. *p*-CAN: *p*-chloroaniline.

时, 分子之间的碰撞机会也可能增加, 因而反应几率更高, 更加有利于加氢产物的形成. 这种现象可能与纳米体系中的限域效应相关.

图 13 为 NiPB 纳米管和 Ni-B 纳米管在 5 次催化反应循环后的 TEM 照片和 SAED 图. 可以看出, 经 5 次循环后, NiPB 纳米管仍能保持很好的形貌, 而 Ni-B 纳米管已经部分塌陷成了纳米颗粒. 这说明三元非晶态合金纳米管比二元非晶态合金纳米管具有更好的结构和催化稳定性, 这可能为改善非晶合金纳米管的稳定性提供了可行的思路.

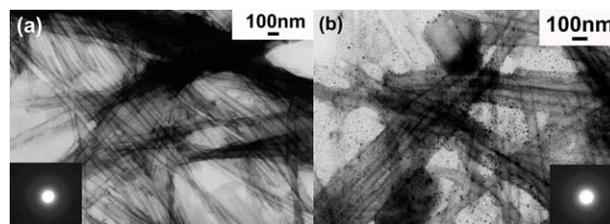


图 13 5 次反应循环后 NiPB 和 Ni-B 纳米管的 TEM 照片  
Fig. 13. TEM images of NiPB nanotubes (a) and Ni-B nanotubes (b) after five catalytic cycles. Insets: SAED patterns.

## 5 结论与展望

以层状溶致液晶为前体,能可靠地合成多种非晶态合金纳米管,此方法有望推广合成其他一维纳米材料.利用 Tween 系列表面活性剂与过渡金属盐的水溶液形成的溶致液晶在一定的浓度和温度范围内具有层状结构的特点,通过  $\text{NaBH}_4$  与过渡金属离子反应放出  $\text{H}_2$ ,可得到稳定的二元非晶态 Fe-B, Co-B, Ni-B 以及三元非晶态 NiPB, NiCoB 和 NiCuB 纳米管.通过控制合成条件,可获得不同管径、不同长度的非晶态合金纳米管.非晶态合金纳米管的催化活性明显高于相应的纳米颗粒.这种高活性与其兼具非晶态结构和纳米管的形貌相关.该合成方法以及所获得的非晶态合金纳米管将在材料以及催化科学研究中得到更多的应用,值得进行更加深入的研究.

### 参 考 文 献

- 1 Zong B N. *Catal Sur Asia*, 2007, **11**: 87
- 2 Xie W H, Zong B N. *Progr Chem*, 2009, **21**: 2474
- 3 Chen Y. *Catal Today*, 1998, **44**: 3
- 4 Chen Y Z, Wu K J. *Appl Catal*, 1991, **78**: 185
- 5 Yoshida S, Yamashita H, Funabiki T, Yonezawa T. *J Chem Soc, Faraday Trans I*, 1984, **80**: 1435
- 6 Zhang W, Jin W S, Fukushima T, Ishii N, Aida T. *Angew Chem, Int Ed*, 2009, **48**: 4747
- 7 Li F B, Yuan G Q. *Chem Commun*, 2005: 2238
- 8 Landau M V, Titelman L, Vradman L, Wilson P. *Chem Commun*, 2003: 594
- 9 Sudibya H G, Ma J M, Dong X C, Ng S, Li L J, Liu X W, Chen P. *Angew Chem, Int Ed*, 2009, **48**: 2723
- 10 Pastorin G, Wu W, Wieckowski S, Briand J P, Kostarelos K, Prato M, Bianco A. *Chem Commun*, 2006: 1182
- 11 Kang J C, Zhang S L, Zhang Q H, Wang Y. *Angew Chem, Int Ed*, 2009, **48**: 2565
- 12 Pan X L, Fan Z L, Chen W, Ding Y J, Luo H Y, Bao X H. *Nat Mater*, 2007, **6**: 507
- 13 D'Souza F, Ito O. *Chem Commun*, 2009: 4913
- 14 Gong K P, Du F, Xia Z H, Durstock M, Dai L M. *Science*, 2009, **323**: 760
- 15 Zhang J, Liu X, Blume R, Zhang A H, Schlogl R, Su D S. *Science*, 2008, **322**: 73
- 16 Yoon B, Wai C M. *J Am Chem Soc*, 2005, **127**: 17174
- 17 Shrestha N K, Macak J M, Schmidt-Stein F, Hahn R, Mieke C T, Fabry B, Schmuki P. *Angew Chem, Int Ed*, 2009, **48**: 969
- 18 Gonzalez-Rovira L, Sanchez-Amaya J M, Lopez-Haro M, dei Rio E, Hungria A B, Midgley P, Calvino J J, Bernal S, Botana F J. *Nano Lett*, 2009, **9**: 1395
- 19 Wang L, Peng B, Guo X F, Ding W P, Chen Y. *Chem Commun*, 2009: 1565
- 20 Bi Y P, Lu G X. *Electrochem Commun*, 2009, **11**: 45
- 21 Lu C L, Lv J G, Xu L, Guo X F, Hou W H, Hu Y, Huang H. *Nanotechnology*, 2009, **20**: 215604
- 22 Molnar A, Smith G V, Bartok M. *Adv Catal*, 1989, **36**: 329
- 23 Kato T, Mizoshita N, Kishimoto K. *Angew Chem, Int Ed*, 2006, **45**: 38
- 24 Zhu Y, Liu F P, Ding W P, Guo X F, Chen Y. *Angew Chem, Int Ed*, 2006, **45**: 7211
- 25 Zhu Y, Guo X K, Shen Y Q, Mo M, Guo X F, Ding W P, Chen Y. *Nanotechnology*, 2007, **18**: 195601
- 26 Zhu Y, Guo X K, Mo M, Guo X F, Ding W P, Chen Y. *Nanotechnology*, 2008, **19**: 405602
- 27 Mo M, Han L, Lü J G, Zhu Y, Peng L M, Guo X F, Ding W P. *Chem Commun*, 2010, **46**: 2268
- 28 Shen J Y, Hu Z, Zhang L F, Li Z Y, Chen Y. *Appl Phys Lett*, 1991, **59**: 3545
- 29 Lee S P, Chen Y W. *In Eng Chem Res*, 2001, **40**: 1495