

定量官能团化碳纳米管的制备及在催化加氢中的应用

摘要

碳纳米管（CNTs）独特的孔结构，巨大的长径比与纳米尺度的特异电学性质使之具有区别于传统载体的独特催化性能，但其表面惰性使其难分散，难负载，难溶解，极大限制了其应用。因此开展碳纳米管官能团化可控与定量研究，有重要科学意义与实用价值。本论文研究碳管可控官能团化技术，制备出表面官能团种类和数量不同的碳纳米管，并不用作硝基苯加氢反应的催化剂载体；考察官能团化碳管的结构、表面官能团量对催化性能的影响，并对碳管不同酸处理及负载金属方法的进行了初步解耦分析，总结如下：

以无机酸为氧化剂，利用拉曼、红外、电镜、酸碱滴定等手段考察了处理温度、酸种类、酸浓度及氧化时间对碳管缺陷程度和表面官能团的影响，发展出可控的碳纳米管官能团化方法，可以兼顾官能团化修饰与保持碳纳米管优良理化特性。并提出弱氧化作用产生 OH 和 C=O，进一步强氧化作用引入 COOH 的酸氧化机理。

利用可控官能团化技术制备出一系列表面官能团种类和数量不同的官能团化碳纳米管，采用 TEM、SEM、拉曼、XPS、XRD、N₂ 吸附、滴定手段，对碳管表面官能团种类和数量对其结构性质的影响进行了定量研究，发现官能团化碳管及原生碳管是以管间堆积孔（10-100nm）为特征孔的大中孔材料，表面官能团对碳纳米管管壁间缝隙产生的微孔（0.7-0.8nm）和开口管腔孔（2-5nm）有堵塞现象，该效应随表面官能团量

增加而显著,使得总的表面随表面官能团的增加有一个最佳值。并发现官能团量越多,碳管缺陷程度越大,碳管亲水性越好,同时建立了一种简便快捷的 XPS-滴定联合的定量表征方法。

以上述织构性质清晰的官能团化碳纳米管为载体,制备了 Pt 负载催化剂,用于硝基苯加氢制苯胺反应。与 Pt/AC 催化剂的活性及孔结构比较证明,碳纳米管聚团的特异大孔分布特征利于传质,具有比活性碳载体催化剂更高的加氢活性和选择性;对 CNTs 负载金属 Pt 催化剂催化性能的主要影响因素研究证明,CNTs 表面官能团有效提高金属的分散度并增加金属与载体之间的结合力,Pt 的负载与 COOH 量相关;通过控制煅烧温度来调变官能团的量,验证并首次提出碳管表面过量的官能团增加了固体催化剂在反应液中的分散度,促进了多相传递;同时缺陷的存在促进氢溢流,使催化剂的活性增加。

采用等量浸渍法、浸渍法、离子交换法、乙二醇还原法、NaBH₄液相还原法制备了碳纳米管负载 Pt 催化剂,考察了不同制备方法,碳管表面性质对催化剂性能的影响,使得 Pt 负载的强度和分散度都大幅提高,相关方法操作简便,可重复,具有工业放大的价值。

关键词: 碳纳米管, 官能团化, 加氢反应, Pt 催化剂

THE PREPARATION OF QUANTITATIVE FUNCTIONALIZED CNTS AND APPLICATION IN CATALYTIC HYDROGENATION

ABSTRACT

Carbon nanotubes (CNTs) have special pore size, huge aspect ratio and extraordinary electrical property in nanoscale, and advantages over the conventional supports as used in the heterogeneous catalysis. However, the inert surface made CNTs difficult to solve, to disperse metal, which is unfavorable for its applications. It is, hence, necessary to develop the technique for the quantitative functionalize CNTs. In this thesis, we studied this issue and prepared CNTs with different functional groups with different amounts on its surface. Then we used them for the support of the Pt catalyst in the hydrogenation of nitrobenzene. Effects including the structure of functionalized CNTs, the amount of functional groups, and the different preparation methods, on the catalyst performance were carefully investigated, which was summarized as follows.

Using inorganic acids as the oxidative media, the effects of temperature, acid type, the concentration of acids, and the time on the defect degree of

CNTs and on the amount of functional groups were characterized by Raman, IR, TEM and acid-base titration. Controllable functionalized method was obtained to modify the CNTs surface, but to remain its excellent physical property unchanged. It is proposed here the weak oxidation firstly creates OH and C=O group and then strong oxidation creates the COOH in large amounts.

Effects of the amount and type of functional groups on the structure of CNTs were characterized by TEM, SEM, Raman, XPS, XPS, Nitrogen adsorption and the acid-base titration. Functionalized CNTs and pristine CNTs have characteristic meso- and large pores, which were the stack pores between different tubes. The created functional group jam the micropores (0.7-0.8nm) between CNT layers and those (2-5nm) at the open end of CNTs. Such effect became drastically with the increase of the amount of functional groups and made an optimal value existed for the total surface area varied with the amount of functional groups. In addition, defect degree and hydrophilic ability of CNTs increases with the amount of functional groups. And a simple quantitative characterization method was built by the combination of XPS and the acid-base titration.

Pt catalyst supported on such CNTs with clear surface property and structure showed better activity and selectivity for the hydrogenation of nitrobenzene to aniline, as compared to that supported on conventional activate carbon. The large pores of the granulated CNTs agglomerate favor the easy mass transfer and increase the catalytic performance significantly. The

effect of functional groups lies in increasing the dispersion of Pt and the interaction of Pt and CNTs. The amount of functional groups can be tailored by changing the calcination temperature, which evidenced that excess functional groups not only enhanced the mass transfer of reactants to CNTs surface in solution, but also created more defects on CNTs surface to enhance the hydrogen spillover effect, which both increased the activity of the catalyst. The comparison of different preparation methods of Pt catalyst, including the impregnation, ion-exchange, the reduction by NaBH_4 or ethylene glycol, suggested the electron charge of Pt precursor influenced the dispersion effect of Pt on the CNTs surface significantly. Proper control can greatly increase the dispersion degree, which allows the low loading of Pt and low cost for the preparation. Such method is easily repeatable for scale up.

KEYWORDS: carbon nanotubes, functionalization, hydrogenation,
platinum catalyst

符号说明

<i>CNTs</i>	碳纳米管
<i>CNT-O</i>	官能团化碳纳米管
<i>AC</i>	活性炭
<i>NB</i>	硝基苯
<i>AN</i>	苯胺
<i>NSB</i>	亚硝基苯
<i>AZB</i>	偶氮苯
<i>XRD</i>	X 射线衍射仪
<i>XPS</i>	X 射线光电子能谱
<i>TEM</i>	透射电子显微镜
<i>SEM</i>	扫描电子显微镜
<i>ICP</i>	电感耦合等离子体发射光谱
<i>FTIR</i>	红外光谱
S_{BET}	BET 表面积, $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$
V_t	总孔体积, $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$
R	分散度, %
<i>PZC</i>	零点电荷电位

北京化工大学学位论文原创性声明

本人郑重声明： 所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已经注明引用的内容外，本论文不含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品成果。对本文的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本人完全意识到本声明的法律结果由本人承担。

作者签名： 金幼 日期： 2010.5.31

关于论文使用授权的说明

学位论文作者完全了解北京化工大学有关保留和使用学位论文的规定，即：研究生在校攻读学位期间论文工作的知识产权单位属北京化工大学。学校有权保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和磁盘，允许学位论文被查阅和借阅；学校可以公布学位论文的全部或部分内容，可以允许采用影印、缩印或其它复制手段保存、汇编学位论文。

保密论文注释：本学位论文属于保密范围，在2年解密后适用本授权书。非保密论文注释：本学位论文不属于保密范围，适用本授权书。

作者签名： 金幼 日期： 2010.5.31
导师签名： 张敬昂 日期： 5/31-2010

第一章 绪论

1991年,日本 NEC 公司基础研究实验室的饭岛(Iijima)教授在氩气氛围直流电弧放电后的阴极碳棒沉积碳黑中,通过透射电子显微镜(电镜)发现了一种直径在几纳米或几十纳米、长度为几十纳米到 $1\mu\text{m}$ 的中空管^[1]。自从日本 Iijima 教授 20 年前发现纳米碳管以来,纳米碳管就以它良好的导电、机械及半导体性等能而成为化学界的一颗新星。

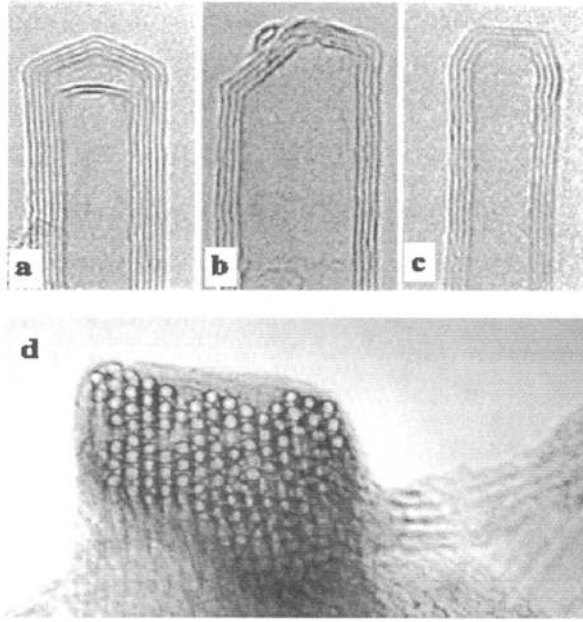


图 1-1 MWNTs 与 SWNTs 的透射电镜图像

Fig.1-1 TEM of MWNTs and SWNTs

(a,b,c 为 Iijima 发现 SWCNTs 时照片; d 为 SWNTs 管束,单根直径约 1.4nm)

1.1 碳纳米管的结构

碳纳米管 (Carbon Nanotubes), 又名巴基管 (Bucky Tubes), 属富勒碳系, 是近年来引起高度兴趣的一类新奇纳米碳素材料, 是由单个碳原子在一定条件下聚集形成的一维量子材料。典型的碳纳米管是由单层或多层的石墨烯片围绕中心轴按一定的角度卷曲而成的无缝管状结构, 径向尺寸为纳米量级, 轴向尺寸为微米量级。理想碳纳米管的结构如图 1-2(A, B)所示。石墨片中的碳原子通过 sp^2 杂化方式与周围 3 个碳原子完全键合, 但是在石墨层片卷曲过程中, 某些 σ 键发生弯曲, 因此碳纳米管结构中碳原子是以 $(2 < x < 3)$ 杂化方式结合, 对于管径较大的碳纳米管, 其碳原子杂化方式接近

sp^2 。

碳纳米管管子一般由单层或多层组成，两端封闭。单壁碳纳米管由石墨平面卷曲而成，并在其两端罩上碳原子的封闭曲面，不同的卷曲方式，所得到的碳纳米管的结构会有所不同。根据不同的卷曲方式碳纳米管可用(n, m)这对整数来描写，这对整数一经确定，碳纳米管的结构就完全确定。当 $n=m$ 即手性角 $\theta=30^\circ$ 时称为扶手椅管 (armchair tubule); 当 $m=0$ 即手性角 $\theta=0^\circ$ 时称为锯齿管 (zigzag tubule); 而当 $0^\circ < \theta < 30^\circ$ 时则称为手性管 (chiral tubule)，结构如图 1-2 所示。

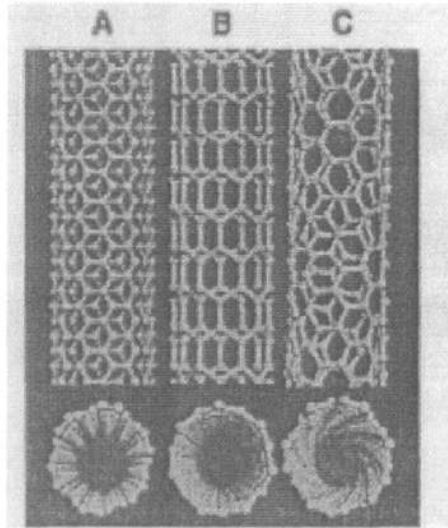


图 1-2 单壁纳米碳管的不同形式

(A) 锯齿型单壁碳纳米管；(B) 螺旋型单壁碳纳米管；(C) 扶手椅型单壁纳米碳管

Fig.1-2 Different structures of SWNTs

(A) Structure of a zigzag SWNT; (B) an armchair SWNT ; (C)chiral SWNT

根据碳纳米管管壁中碳原子层数的不同，碳纳米管可以大致分为两类，即单壁碳纳米管和多壁碳纳米管（如图 1-3）。

单壁碳纳米管：单壁管是由单层碳原子绕合而成的，结构具有较好的对称性与单一性。单壁碳纳米管管径分布范围较小，一般在 0.4~5nm 之间。由于范德瓦耳斯力的作用，大部分单壁碳纳米管集结成束，每束含几十~几百根单壁碳纳米管，束的直径约几十纳米。单壁碳纳米管可以看作是由六角网格状碳原子层卷曲形成的无缝圆柱，石墨单层为二维六角晶格。实验中发现绝大部分单壁管由于管径较小端部呈现半圆状封闭。

多壁碳纳米管：理想的多壁碳纳米管可以看成是多个直径不等的单壁管同轴套构而成，其层数可以从二层到几十层，外径一般为几个至几十个纳米，内径 0.5 至几个纳米，长度为几个至数百微米，甚至几个毫米。多层碳纳米管的层间距为 0.34nm，比

石墨的层间距要大,因而多壁碳纳米管的层间相互作用较石墨的要弱。但是碳纳米管的实际结构比理想模型复杂得多,它由同心石墨片柱和卷曲石墨片结构混合组成,结构中存在大量缺陷(如错位等),且其横截面呈多边椭圆形。实际制备的碳纳米管并不总是笔直的,而是局部区域出现凹凸现象,这是由于在六边形编织过程中出现了五边形和七边形。除六边形外,五边形和七边形在碳纳米管中也扮演重要角色。当六边形逐渐延伸出现五边形时,由于张力的关系而导致纳米管凸出。如果五边形正好出现在碳纳米管的顶端,即形成碳纳米管的封口。当出现七边形时,纳米管则凹进。实际制备的碳纳米管也并不是理想的同心石墨片圆柱形结构,而很多是卷曲石墨结构,结构中存在大量位错而且横截面是多边椭圆形。

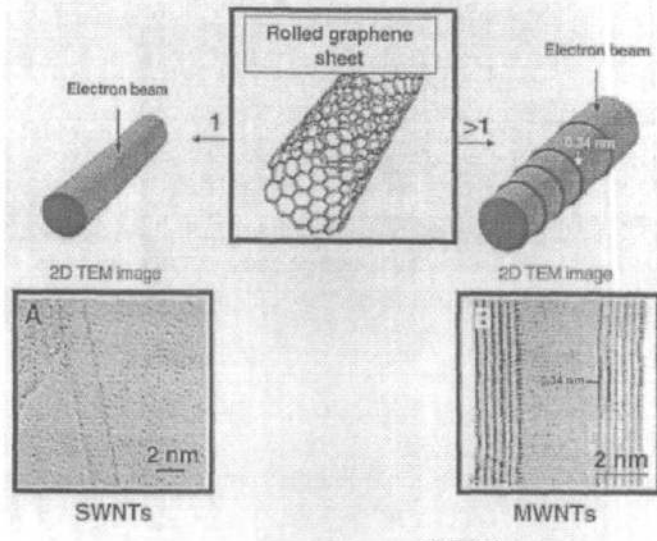


图 1-3 不同碳纳米管的结构图

(A) 单壁碳纳米管(SWNTs); (B) 多壁碳纳米管(MWNTs)

Fig.1-3 Schematic representation of the different carbon nanostructures

(A) single-walled carbon nanotubes(SWNTs); (B) multi-walled carbon nanotubes(MWNTs);

1.2 碳纳米管的性质

碳纳米管具有最简单的化学组成及原子结合形态,却表现出最丰富的结构以及与之相关的物理、化学性能,因其独特的力学、电子特性及化学特性,碳纳米管迅速成为世界范围内的研究热点之一,在场发射、分子电子器件、复合增强材料、储氢材料、催化剂等众多领域取得了广泛应用。由于它可看成是片状石墨卷成的圆筒,因此必然具有石墨优良的本征特性,如耐热、耐腐蚀、耐热冲击、传热和导电性好、有自润滑性和生物相容性等一系列综合性能。但纳米碳管的尺度、结构、拓扑学因素和碳原子相结合又赋予了碳纳米管极为独特而广阔应用前景的性能,其特性主要有以下几点。

1.2.1 电学性能与应用

碳纳米管由石墨层片卷曲而成，石墨层片的碳原子之间是 sp^2 杂化，每个碳原子有一个未成对电子位于垂直于层片的 π 轨道上，因此，碳纳米管和石墨一样具有良好的导电性能。并且根据碳纳米管的直径和卷曲的螺旋度的不同，具有从半导体到金属的独特电子性能。一般认为 armchair 碳纳米管表现为金属性质，而 ZigZag 碳纳米管为半导体性质^[2]。

单壁碳纳米管和某些直径较小 (<25nm) 的多壁碳纳米管来说，电子在其中的运动具有量子特征^[3-4]。由于碳纳米管的管壁上常常含有成对的五边形和七边形，这些缺陷的存在又会产生新的导电行为。Saito等^[5]人经过理论分析认为单壁碳纳米管大约有 1/3 是金属导电性的，2/3 是半导体性质的。多壁碳纳米管高温下的导电性类似于石墨，而在低温下呈现二维传递性质。多壁碳纳米管的导电性的精确预测比单壁碳纳米管的情形更困难，因为沿着径向每一个卷曲的石墨层曲率都不相同，并且缺陷的存在使得其结构更为复杂。

由于碳纳米管特殊的导电特性，纳米碳管可作为场致发光材料，用来制造显像管、扫描电子显微镜、高能电子武器、设计制作灵敏开关、超高频振荡器、场致发射平板显示器。碳纳米管顶端可以做得极为尖锐，因此可以在比其它材料更低的激发电场作用下发射电子，并且由于强的碳-碳结合键，使碳纳米管可以长时间工作而不损坏，具有极好的场致电子发射性能。同时它还可作为新一代的电子器件，如单电子晶体管。

1.2.2 力学性能与应用

在力学性能方面，碳纳米管具有极高的强度、韧性和弹性模量，其弹性模量可达 1TPa^[6]，与金刚石的弹性模量几乎相同，约为钢的5倍；其弹性应变约为5%，最高可达12%，约为钢的60倍。碳纳米管优秀的力学性能，使之成为一种绝好的纤维材料，它的性能优于当前的任何纤维，它既具有碳纤维的固有性质，又具有金属材料的导电导热性，陶瓷材料的耐热耐蚀性，纺织纤维的柔软可编性，以及高分子材料的轻度易加工性，是一种一材多能和一材多用的功能材料和结构材料，在制备复合增强材料等方面有广阔的应用前景。

1.2.3 传热性能与应用

比热容和热导率是热性能的两个指标。碳晶体中金刚石和石墨的热导率是目前材料里面最高的。热导率高的原因是材料中的碳碳键以很强的 sp^3 杂化形式结合。碳纳米管具有类似石墨的结构，其碳碳键以更强的 sp^2 杂化态存在，而且小的径向尺寸也有效降低了声子的维数，更有利于声子的传导。因此碳纳米管是极好的一维导热材料，并具有很好的热稳定性。碳纳米管在空气中 750℃ 以下基本不被氧化，真空状态下甚

至可以在 2800℃ 以下保持稳定^[7]。通过合适的取向,碳纳米管可以用来制备高各向异性的热传导材料。另外,碳纳米管有着较高的热导率,只要在复合材料中掺杂微量的碳纳米管,该复合材料的热导率将会可能得到很大的改善。

1.2.4 吸附性能与应用

传统多孔炭的孔径体系主要由其丰富的结构缺陷形成,其孔径体系具有一定的随意性,碳家族的新成员—CNTs 的出现使在碳结构中形成完全规整的孔隙结构成为了现实。

碳纳米管在孔结构上与传统的多孔炭有很大的区别。多孔炭的基本结构单元是接近 sp^2 杂化的类石墨微晶,这些类石墨微晶相互作用形成纳米尺度的超微粒子,在此基础上再组合形成宏观结构。在三个层次组合过程中形成不同尺度和形状的孔径结构^[8-10]。碳纳米管是一维量子导线,是由单层或多层石墨层片卷曲而成的无缝中空管,其纳米尺度的孔空间使吸附在其中的吸附态与体相物质相比,具有不同的物化性质^[11],孔隙结构使其具有更大的吸附势能,因而导致它无论对液体和气体都将具有显著的吸附性。

利用碳纳米管的吸附性能可以用作储氢材料,有望推动和促进氢能利用,特别是氢能燃料电池汽车的早日实现。此外,还可用于特殊吸附材料^[12-14]。

1.2.5 碳纳米管性质对其在催化中的应用的影响

1.2.5.1 电子性质的影响

碳纳米管的电子特性,对催化反应中的电子传递过程可能有独特的影响。Baker 等^[15-20]经过研究发现,对碳纳米管负载金属催化剂的催化活性起决定性的因素是碳纳米管石墨层中存在的离域 π 电子。由于石墨层中存在离域的 π 电子,使碳纳米管具有导电性,因而金属粒子纳米管之间存在电子转移,改变了金属-载体体系的电平衡,影响了化学吸附的平衡,使吸附的反应分子的化学键断裂,从而改变反应的平衡。他们认为,金属粒子与碳纳米管通过 π 电子的传递而存在一种强相互作用。这种相互作用使金属粒子最有利于反应的晶面与反应物接触,从而提高了反应的活性和选择性。他们还研究了碳纳米管负载金属催化剂中金属粒子的形貌特征对巴豆醛选择加氢反应的影响,发现镍金属粒子可以沉积在碳纳米管的不同边、棱、角等位置上,不同的位置对应着不同的金属-载体的相互作用,从而对应着不同的化学性质和结构状态。正是金属-载体之间的强相互作用,使镍金属粒子在石墨层上呈六边形薄片结构,从而提高了反应的活性和选择性。

因此,碳纳米管优异的电子传导性能使金属粒子和碳纳米管之间可以产生一种特殊的金属-载体强相互作用,对金属-CNTs 体系催化剂的性能有很大的改变。

1.2.5.2 吸附性能的影响

众所周知,负载催化剂载体的孔结构和比表面,反应物或产物在催化剂上的吸附情况等都会对催化性能有很大影响。CNTs及其团聚体具有潜在的特殊的吸附性质,这主要是由于它的独特形态、表面结构和缺陷造成的,当其用作催化剂载体时,这些孔以及表面的缺陷会对反应过程的传质以及反应物在表面的吸附产生独特的作用。

Chambers 等^[21]在实验中发现,多壁碳纳米管对氢气的物理吸附位不同于单壁碳纳米管。对于单壁碳纳米管,氢气的主要吸附位为管腔、管与管间的孔道及管束的外表面;而对于多壁碳纳米管,由于没有集结成束,所以吸附位在管内腔、层间及外表面。Inoue等^[22]的研究结果表明,对于氩电弧法制得的多壁碳纳米管,外表面是主要的氮气吸附位,其吸附等温线在低压部分显示I型吸附等温线特征,在高压范围内显示II型吸附等温线特征。Eswaramoorthy等^[23]对单壁碳纳米管进行了氮气、苯和甲醇的吸附研究,观察到氮气吸附等温线在低压部分也具有明显的I型等温线特征,但在中高压处具有明显的滞后回线,说明单壁碳纳米管材料既含有微孔,也含有一部分中孔。另外,通过实验还证明了由于石墨层片的卷曲降低了物质的吸附热,这是因为卷曲的石墨层片引起了碳轨道的二次杂化(非平面 sp^2 构型),因而导致了石墨层片的 π 电子云的变化。Hilding等^[24]的研究发现,小直径的多壁碳纳米管能够吸附更多的丁烷,该结果与弯曲石墨片层的吸附现象一致。他们还发现,大部分丁烷吸附在多壁纳米管的外表面,只有少量的气体凝聚到多壁碳纳米管的内表面。

除了孔隙结构外,碳纳米管在表面结构上也显示出独特的性质。CNTs由于径向尺度小,因而具有较大的比表面积,特别是对于理想状态的离散开口单壁碳纳米管,极限表面积可达 $2630\text{ m}^2/\text{g}$ (1 g 单石墨片层的比表面积^[8]),接近于超级活性炭。但目前制备的碳纳米管的比表面积仅为 $15\text{--}400\text{ m}^2/\text{g}$,远小于理论预测值,甚至比常规多孔炭的比表面积($700\text{--}1500\text{ m}^2/\text{g}$)低的多,原因可能是碳管纯度不够,孔隙太小以至氮气不能进入其中,单壁管成束存在等。

碳纳米管具有独特的表面和孔隙结构,在吸附过程中显示出不同于其它传统炭材料的物化性质,展现出不同的催化性质。

1.2.5.3 力学性能和热稳定性的影响

工业应用要求催化剂载体必须具有一定的机械强度,CNTs的性质正好可以满足这种要求,并且也有研究表明,CNTs的团聚体整体压碎强度可以与传统的氧化铝催化剂颗粒载体相媲美^[25]。所以,CNTs及其团聚体具有作为催化剂载体所需的优良的力学性质。

作为催化材料,另一个需要考虑的因素是催化材料在反应过程中的热稳定性。热重分析(TGA)是最简单和最常用的分析炭材料热稳定性的方法。在实验中发现,碳纳米管中存在金属杂质时将会降低碳纳米管的气化温度^[26,27],由于单壁碳纳米管的表面

缺陷比多壁碳纳米管的少，因而单壁碳纳米管热稳定性更高。也就是说，碳纳米管表面的缺陷和存在的金属粒子降低了碳纳米管的热稳定性。尽管如此，碳纳米管通常比活性炭具有更高的抗氧化能力，而且反应性比石墨的高。总的来说，碳纳米管在惰性气氛中具有相当高的热稳定性，这使得碳纳米管作为催化材料在惰性和还原性气氛条件下的应用成为可能。

总之，具有特殊结构和性质的碳纳米管作为催化材料与其它催化材料相比具有独特的优势和吸引力。碳纳米管的耐磨损性能、独特的结构、热稳定性和奇异的吸附性能都是提高催化材料的活性和稳定性的重要因素。

1.3 碳纳米管的功能化

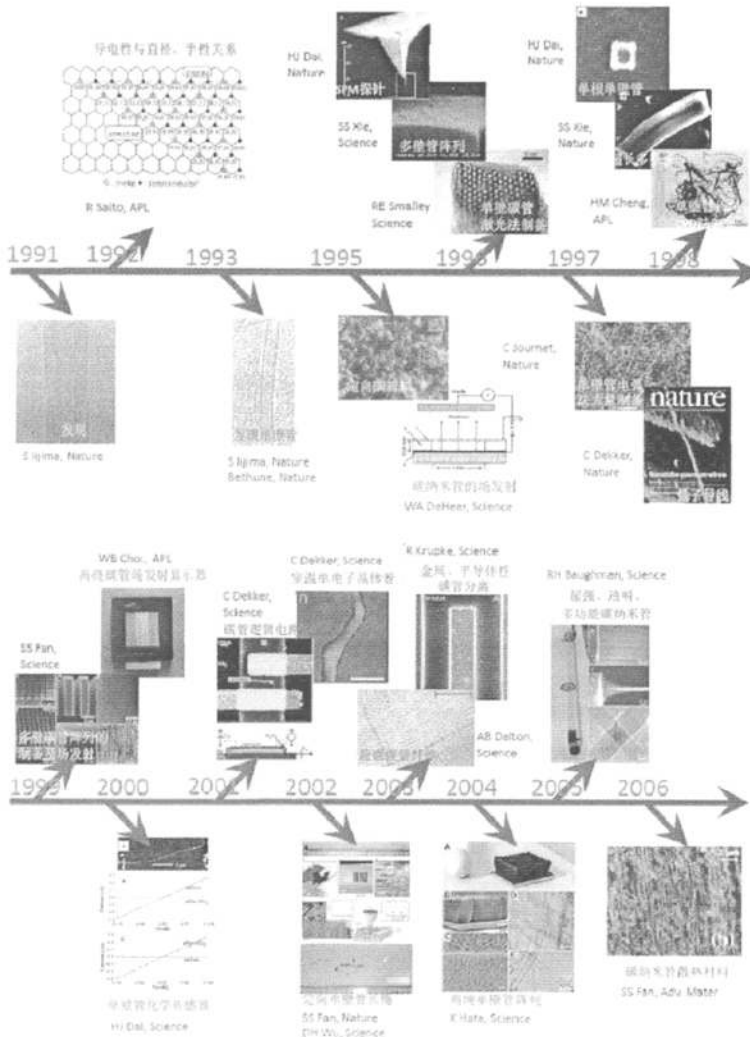


图 1-4 碳纳米管重要研究进展

Fig.1-4 Important progress of CNTs researches

从 1991 年饭岛博士发现碳纳米管到现在, 历经 20 年的时间, 纵观碳纳米管近 20 年的研究进展 (图 1-4) 我们不难发现, 前 10 年主要致力于各种碳管材料的制备, 后十年, 随着规模合成与纯化技术日趋完备, 碳纳米管的应用已经成为该领域主要的发展方向。但由于碳纳米管表面惰性, 很难在各种溶剂中溶解和分散, 这在很大程度上限制了其广泛的应用, 因此对碳纳米管进行官能团化提高其分散性, 增强与基体之间的相互作用成为碳管应用必不可少的基础之一。

目前已报道的许多官能团化方法大致可以分为两类: 一类是物理改性 (非共价键改性), 另一类是化学改性 (共价键改性)。

1.3.1 物理改性

物理改性主要指将不同类功能化的分子通过非共价键的吸附作用包覆在碳管表面。表面活性剂或聚合物等分子的疏水部分与疏水的管壁相互作用, 而亲水部分与水等极性溶剂作用, 阻止了碳纳米管的簇聚而分散在溶剂中。物理改性有将碳管稳定地分散在溶剂中, 同时不损伤碳管 π 体系的独特优点。物理改性碳管的化合物包括表面活性剂^[28,29]、芳香化合物^[30]、高聚物^[31]、淀粉^[32]、环糊精^[33]和生物分子^[34]等。

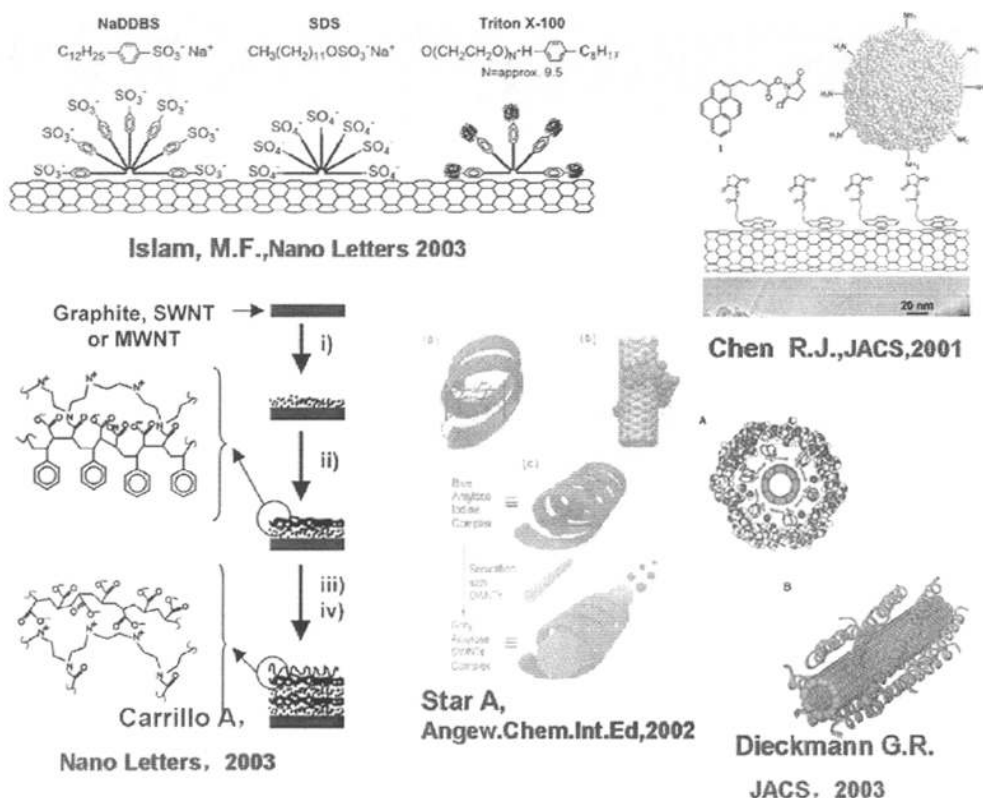


图 1-5 CNTs 的物理改性

Fig.1-5 Physical functional methods of CNTs

虽然物理包覆不损伤碳管,但是引入的表面活性剂或聚合物的浓度较高,并且这些物质可能会对反应产生影响,也可能使 CNTs 负载催化剂的活性组分中毒,所以需要采取一定的手段去除。

1.3.2 碳纳米管的化学改性

在碳纳米管上共价地连接一些适宜的基团是一种有效的修饰方式,通过这种方法可以改善碳纳米管的溶解度、提高分散度。

到目前为止,已经有许多研究者进行了化学法修饰碳纳米管表面的研究。方法包括:氟化反应^[35]、氧化反应、环加成^[36]、原子转移自由基聚合(ATRP)反应^[37]、自由基加成^[38]、卡宾亲核加成^[39]、阴离子聚合^[40]、自由基聚合^[41]、电荷转移法^[42]等。碳纳米管的表面修饰方法很多,几乎所有的化学反应都可以应用于碳纳米管的表面修饰。同时,各种方法还可以相互结合。例如,环加成可以结合 ATRP 反应,酸氧化后可以进行 ATRP 等。

在以上各种方法中,用强氧化剂处理碳纳米管,可使其表面产生羧基,这是对碳纳米管进行表面改性较简单而成熟的反应,带有羧基的碳纳米管还可以通过一系列的化学反应使之表面接上各种结构的基团或大分子,得到可溶性碳纳米管。由于该方法价格低廉,操作简便,又不引入过多的杂质,同时表面引入的羧基等基团对金属有分散作用,因此在以 CNTs 为催化剂载体的功能化处理上多采用该法。

氧化法引入羧基等官能团来源于对碳纳米管的纯化,1994年英国学者 Tsang 等^[43]使用 HNO₃ 的强氧化性来清除含碳杂质,发现强酸可将碳纳米管切割成短管,并且得到开口的碳纳米管。后来 Green 等^[44]在继续研究工作中发现,开口的碳纳米管顶端含有一定数量的活性基团,如羟基、羧基等。Ebbesen 等^[45]也得到了同样的研究结果。

目前常用的氧化剂有浓硝酸,浓硫酸和浓硝酸的混酸,高锰酸钾,重铬酸钾等,还有用熔融 KOH^[46]等强碱来活化碳纳米管。

Liu 等^[47]把碳纳米管放入浓硫酸与浓硝酸的混酸中,在恒温水槽中超声 24h,然后用水稀释、过滤、洗涤,放入体积比为 4:1 的浓 H₂SO₄ 与 30% H₂O₂ 混合液中,搅拌 0.5h,再过滤、洗涤收集产物,经红外光谱测试在 1719cm⁻¹ 有羧基的吸收峰,经扫描电子显微镜(SEM)、原子力显微镜(AFM)观察形态和粒径分布发现,在 70℃ 下 HNO₃/H₂SO₄ 处理时平均剪管速度为每小时 130nm,而 H₂O₂/H₂SO₄ 处理平均剪管速度为每小时 200nm。Kuznetsova 等^[48]利用近边 X 射线吸收精细结构谱测试出 HNO₃/H₂SO₄ 或者 H₂O₂/H₂SO₄ 处理后氧原子与碳原子的含量比为 5.5%—6.7%。

虽然有关碳纳米管官能团化的报道众多,但很多方法难以重复,有些方法通过引入大分子聚合物来^[49]加强 CNTs 对金属粒子的吸附,但对 CNTs 作为载体在催化反应中的催化性能的影响还有待于研究。即使采用酸氧化方法,也仍然存在很多待解决的问题,比如:酸的强氧化作用会把碳管截得很短^[50],这样丧失了其长径比的优势;酸

的氧化作用会对碳管的结构造成破坏,引入过多的缺陷,影响了碳管的电子传输特性和强度,这无疑都会对以其为载体的催化剂性能产生影响。还有一个文献中很少提及的问题就是收率低,强氧化处理的会造成碳管很大的损失,并且对不同方法制备的碳纳米管,在酸氧化处理的效果上也存在很大差异,所引入的官能团种类和数量都不尽相同,这种情况不利于比较这类材料性能与结构之间的关系。所以目前的研究状态还属于惟象的初步阶段,而有关碳纳米管上官能团定量的问题就更少涉及,并多是借鉴碳材料原有的检测方法^[51]。

1.4 碳纳米管在催化中的应用

碳纳米管强烈的表面效应,导致其表面积、表面能和表面结合能都迅速增大,致使它表现出很高的化学活性。碳纳米管管壁的官能化的进展、优良的电子传导性、对反应物种和反应产物的特殊吸附及脱附性能、特殊的孔隙空间立体选择性、碳与金属催化剂的金属-载体强相互作用(SMSI)以及碳纳米管由于量子效应而导致的特异性催化和光催化性质、强的氧化性和还原性^[52,53]等都使人们对碳纳米管在催化化学中的应用产生了极大的兴趣。

直接用碳纳米管作催化剂的例子并不多。Lou^[54]曾报道了直接用碳纳米管做催化剂分解NO,在873K有100%的转化率,丁烷氧化脱氢^[55]但到目前为止,因其特有的电子、孔隙结构和吸附性等,碳纳米管在催化方面主要是当载体来使用。碳纳米管负载的催化剂可分为两类:(1)单壁碳纳米管(SWNT)负载的金属催化剂;(2)多壁碳纳米管(MWNTs)负载的金属催化剂。

1.4.1 纯碳纳米管催化剂

Illán-Gómez 等^[56]在研究碳负载的NO还原金属催化剂(Fe、Co、Ni和Cu)时发现碳载体能够还原NO。Lou 等^[54]将比表面为 $180\text{m}^2/\text{g}$ 的碳纳米管直接应用于NO_x的催化还原,在573K获得8%的NO转化率,当温度升至873K可得到100%的NO转化率。在NO催化还原过程中,尾气中检测到CO₂,并且当温度大于773K时有大量的CO₂产生。他们认为NO分解的氧化物能氧化碳纳米管,而且当温度小于773K时碳纳米管是作为一种催化剂,当温度大于773K时它还是一种还原剂。理论上当微粒尺寸下降到一定值时,费密能级附近的电子能级由准连续能级变为分离能级。作为碳纳米管情况也是一样的,当碳纳米管这种半导体纳米材料的尺寸减小,分立能级增大,相应地表现出更强的还原性和氧化性。从这个意义上Lou 等得到的结果是可以理解的,而且这是有关纳米材料量子效应在催化化学中的一个成功应用例子。

1.4.2 单壁碳纳米管负载的金属催化剂

由于单壁碳纳米管难于制备与纯化的缘故,因此,以单层碳纳米管作为催化剂载体的报道很少;同时由于单壁管的结构更接近完美,使得负载上活性组分更为困难,因此单壁管作为载体的应用也受到了限制。

Brotons^[57]用Pt+Co(1+3)电弧法合成出单层碳纳米管,所得粗产品经氢气在673 K过夜处理,得到的Pt-Co/SWNT用于肉桂醛加氢合成肉桂醇,有80%~85%选择性和10%转化率,而且在反应之初有100%的选择性。而在同样情况下活性炭负载的Pt-Co催化剂从来没有报道过有这么高的选择性,这可能意味着单层碳纳米管对Pt-Co的肉桂醛加氢反应有特殊的影响,但是这种影响是很小的,因为在高的转化率时它们的选择性是很接近的,而且这种催化剂的活性也相当的低。

普林斯顿大学的Lordi^[58]于2000年首次把金属载到SWNT上制成10 wt% Pt/SWNTs催化剂,用于3-甲基-2-丁烯酮(prenal)选择加氢为3-甲基-2-丁烯醇的反应,由于HNO₃对单壁管的缓慢氧化步骤,增加了碳管表面的官能团,得到Pt粒子大小在1-2nm,对 α - β 不饱和醛部分加氢反应能达到所需活性,并认为Pt以-COO-Pt形式化学键合在SWNTs表面。

匈牙利和瑞士的研究人员^[59]以SWNTs为作为载体,负载不同的过渡金属,采用CVD法在不同温度下分解乙炔得到MWNTs。发现CVD条件中,650℃时,SWNTs不会反应,在720℃SWNTs才开始消失变成其他碳纳米结构,金属氧化物催化剂对SWNTs转变MWNTs有催化剂活性。并且SWNTs上残留催化剂和负载的过渡金属氧化物催化剂对乙炔分解都具有活性,产生不同形式的碳沉积。

虽然单壁管的应用有限,但单壁管非常特别的性质,使其成为金属颗粒独一无二的载体,而且单层碳纳米管负载的催化剂的研究有助于对单层碳纳米管性质等的理解,以及为从理论上探讨这类催化体系提供必要的试验数据。

1.4.3 多壁碳纳米管负载的金属催化剂

1.4.3.1 加氢反应

多壁碳纳米管的规模制备为其在催化化学的应用提供了条件,应用最多的地方是加氢/脱氢反应,最早把碳纳米管应用在催化剂载体的是Planeix^[60],他发现用多壁碳纳米管负载Ru的催化剂在肉桂醛加氢合成肉桂醇,有高达92%的选择性和80%转化率,而同样分散度的Ru/Al₂O₃和Ru/AC却分别只有20%~30%和30%~40%的选择性。他把此归结于碳纳米管与Ru的特殊相互作用,但到底是电子效应或是结构效应等还不清楚。

Ledoux等^[61]浸渍Pd到经酸处理的CNTs上,在5 wt%负载量下金属颗粒尺寸为3-5 nm。在大气压力及80℃条件下,主要是C=C的选择加氢,肉桂醛的转化率非常高,产物苯基丙醛的选择性为98%;而Pd颗粒仅填充到CNT的内部孔隙中用于该反应时,苯

基丙醛的选择性为80%。作者认为与活性炭作载体的催化剂相比, Pd-CNTs之间的特殊的相互作用是影响反应选择性的主要因素。另外, CNTs上多为外表面, 这样减弱了反应物分子向活性位的传质控制和反应产物在催化剂上的停滞时间, 使反应具有高的活性和选择性。

Toebes 等^[62]采用均相沉积沉淀法将 Ru 负载到经过浓硝酸氧化处理的鱼骨类 CNTs 上, 用于肉桂醛的加氢反应。金属的负载量为 5wt%, 获得高分散的 Ru 纳米颗粒(小于 3 nm)。催化剂在 200℃的 H₂ 中还原后再于 N₂ 气氛中于 300-700℃锻烧 2h 以除去含氧基团。在 110℃及 4.5MPa 反应条件下, 研究了 CNTs 上表面含氧基团对催化剂的活性和选择性的影响。结果表明, 肉桂醇的选择性随 CNTs 表面含氧基团数量的减少而降低; 苯基丙醛的选择性随 CNTs 表面含氧基团数量的减少而增大。例如, 对于未经热处理的 CNTs 负载的催化剂, 肉桂醇的选择性为 48%, 苯基丙醛的选择性为 34%; 当催化剂经 700℃处理后, 肉桂醇的选择性降为 8%, 苯基丙醛的选择性升为 73%。

Rodriguez^[15]及其合作者在1994年即尝试把活性组分Fe或FeCu负载于碳纳米管上, 并把此催化剂应用于乙烯加氢反应中, 实验结果显示: 在三种载体(γ -Al₂O₃, 活性炭, 碳纳米管)上负载同样的活性组分, 以碳纳米管为载体所制得的催化剂表现出的活性远高于其他两种载体, 且较之于其他两种载体有着更好的热稳定性。

在苯的气、液相加氢反应中^[63,64], 也发现以CNTs为载体比Al₂O₃等活性提高、热稳定性增加, 分散度高。

美国东北大学的F.Salman等^[20]以巴豆醛的加氢反应为探针反应, 以石墨纳米纤维为载体的5wt%Ni负载催化剂对巴豆醇的选择性提高, 并认为由于大部分的Ni粒子位于GNF的边沿, 金属原子的排布很大程度上受到这些区域中碳原子和金属粒子的相互作用所控制, 使晶粒暴露的晶面不同, 同时由于GNF的电子传导效应, 扰动了金属粒子的电子排布, 因此在 α - β 不饱和醛的加氢反应中, 优先在C=O键上加氢。

浙江工业大学的吕德义^[65]采用脉冲法进样, 用邻硝基甲苯常压下气相加氢生成邻甲基苯胺为探针反应研究了纳米碳管负载镍催化剂的催化性能。分别评价了Ni负载在纳米碳管、活性炭、 γ -Al₂O₃、SiO₂上的催化活性, 实验结果表明: 在实验条件下, 碳纳米管负载镍作催化剂时反应物的转化率和产物的选择性分别是80%和100%。转化率分别是SiO₂负载镍催化剂的2.36倍、活性炭负载镍催化剂的1.83倍和 γ -Al₂O₃负载镍催化剂的1.49倍, 并归因于碳纳米管具有优良的贮氢性能。

赵云等^[66]考察了CNTs与AC负载的Pt催化剂在硝基苯加氢中的应用, 发现Pd/CNTs的催化活性高于Pt/AC, 并归因于CNTs的中孔结构有利于Pt离子在其外表面的吸附, 致使CNTs上Pt粒子粒径要小, 而AC负载的Pt粒径尺寸较大。并提出适量官能团的存在还有利于Pt的还原, AC上大量官能团的存在使得Pt的还原要在较高的温度下进行。

韩晓祥^[67]采用浸渍-H₂还原与浸渍-KBH₄还原法分别制备了Pt/CNTs和PtM/CNTs

(M=Mn, Fe, Co, Ni和Cu)催化剂, 考察在p-CNB选择加氢反应中的反应性能。对浸渍-H₂还原的催化剂(Pt/CNTs和PtM/CNTs)在p-CNB的选择加氢反应中, 过渡金属Fe、Co、Ni与Mn的添加提高了催化剂的催化活性和选择性。对于浸渍-KBH₄还原法制备的Pt/CNTs和PtM/CNTs在p-CNB加氢中催化性能有所不同, Fe、Co、Ni、Cu与Mn的添加均降低了Pt/CNTs催化剂的活性, 但是提高了选择性。浸渍-KBH₄还原法制备Pt/CNTs的催化活性与选择性高于浸渍-H₂还原制备的Pt/CNTs催化剂。

Hoogenraad 等^[68]用由合成气/Fe体系催化生长的所谓“鱼骨型”CNFs作载体制备负载型Pd/CNFs催化剂, 用于催化硝基苯液相加氢制苯胺, 在隔绝空气的条件下, [Pd(NH₃)₄]²⁺与经硝酸氧化了的CNTs进行离子交换, 在平行类的CNTs上获得的最大负载量为3%, Pd颗粒大小为1.5nm, 而用鱼骨类CNT获得的最大负载量为1.5%。Pd/CNTs的活性高于Pd/AC, 结果表明“鱼骨型”CNFs负载催化剂的活性明显高于活性炭或“平行型”CNFs负载的同类催化剂。并用EXAFS研究了粒子的吸附状态, 证明在还原前, [Pd(NH₃)₄]²⁺是通过CNTs表面的羧基集团, 以桥接的方式锚定在CNTs的表面。

1.4.3.2 甲醇合成 / 分解反应

厦门大学的陈鸿博制备出碳管负载的Rh基^[69]催化剂, 用于甲醇合成反应, 发现当Rh/Zn=1/5(摩尔比), Rh的负载量为4wt%时, 与Al₂O₃、SiO₂、AC常规载体相比, 具有较高的活性和甲醇选择性。通过对催化剂的一系列表征, 认为该催化剂的高活性和高选择性, 源于催化剂的主体Rh(铑不仅有很好的CO的吸附活化能力, 而且它对氢的均裂能力较强), 助催化剂ZnO(促进H₂异裂)和具有较好的电子传递及储氢性能的碳纳米管。其中作为载体的CNTs一方面使Rh能在载体上均匀地分散, 同时铑容易从碳纳米管中吸纳电子, 而多余的电子能储存在碳纳米管的共轭π键中, 从而提高催化剂对CO和H₂的吸附活化能力, 并使得Rh⁰在催化反应中更加稳定。

董鑫等^[70,71]用自行制备的碳纳米管(CNTs)作为促进剂, 研制出一类高效甲醇合成催化剂Cu_iZn_jAl_k-Ox-wt% CNTs, 评价它们对CO/CO₂加氢合成甲醇的催化活性, 并与非CNTs促进的相应体系作对比研究, 实验发现, 碳纳米管能显著地提高甲醇合成反应活性, 并通过一系列表征, 对CNTs的作用性质进行了推测, 认为加入少量CNTs, 催化剂活性大为提高, 原因为①CNTs的加入增大了Cu的分散度, 产生出更多的活性位; ②增加了催化剂对CO、H₂的吸附能力; ③由于CNTs吸附、活化、存储H₂的特点, 营造较高氢稳态浓度的表面氛围, 以有利于提高表面加氢反应的速率。

他们还把碳管应用到甲醇分解制备氢气的催化剂中^[72], 制备出一类碳纳米管负载/促进Cu-Cr催化剂(Cu-Cr/CNTs), 并对其甲醇分解制氢进行了初步研究。发现CNTs负载催化剂上甲醇分解对H₂的选择性则明显地高于SiO₂、Al₂O₃、AC负载的催化剂, 根据CNTs的H₂吸附脱附实验结果, 认为CNTs是Cu-Cr催化活性组份优良的分散剂, 能促进催化剂活性Cu表面积大幅度增加; 同时CNTs也是“氢溢流”的优良促进剂,

帮助 Cu-C 催化活性位上甲醇分子解离下来的 H 物种“溢流”、疏散、转移至碳纳米管上,并随后偶联成 $H_2(a)$ 脱附,于是降低了副产物甲醛、甲酸甲酯的生成机率,有利于提高甲醇深度脱氢生 H_2 、CO 的选择性。

1.4.3.3 氢甲酰化

Zhang 等^[73,74]在纳米碳管上负载铈磷配合物作为丙烯加氢甲酰化催化剂,得到高的丙烯转化活性及高的丁醛选择性。他们认为这是与碳纳米管的纳米级内腔的空间立体选择性及由碳六元环构成的憎水性表面相关联的。

1.4.3.4 合成氨/分解氨

碳纳米管在合成氨催化方面也有了新的进展,厦门大学的陈鸿博等^[75,76]在钌基氨合成催化剂研究中发现,在同等条件下以 C_{60} 为载体比以氧化物为载体的钌基氨合成催化剂的活性来得高,而后又在碳纳米管负载的钾促进的钌基催化剂上获得更高的催化活性。

碳纳米管的 C1s 结合能较石墨来得低^[77],这意味着碳纳米管上的电子更加离域,而且一般认为碳纳米管是种良好的电子导体,这样更有利于载体向金属活性中心提供电子,有利 N_2 的活化;从另一角度来说,碳纳米管的表面更趋于碱性,有利于生成的 NH_3 的快速脱附,张宇等^[78]作了碳纳米管及硅胶载体的 NH_3 -TPD 证实碳纳米管表面的酸性非常弱,同时碳纳米管嵌钾能大大提高碳纳米管的储氢量,这无疑也有利于氨的合成, H_2 -TPD 研究也证实了这一点;同时作者注意到 Galpern 等^[79]计算表明当碳纳米管嵌入碱金属或碱土金属时它就由半导体性质转变为金属性质,因此钾促进的催化剂其载体更有利于氨合成过程中电子的传递,从而有利于氨的合成,所以在 K-Ru/ MWNTs 催化剂中钾的促进作用比氧化物作载体的氨合成催化剂中的钾促进作用来得大而且它的作用是多重的。另外不可忽视的一点是碳纳米管其特殊的孔腔多层结构为氮及氢的吸附和反应提供了足够的空间以及快速吸附、脱附的通道。碳纳米管多种的特异性在 K-Ru/ MWNTs 这个氨合成催化体系中所扮演的角色还有待于进一步的研究,它的研究也将有助于这类催化体系在加氢催化等反应中的应用、开发、研究和机理的探讨。

Ru/C 作合成氨催化剂已有很多报道,但用 Ru/CNTs 作氨分解制氢气的催化剂还未见报道。香港大学、清华大学和厦门大学的 Yin 等发表了一系列文章^[80-83]讨论这一问题,希望找到一类催化剂能在较低温度下有较高的活性。

通过比较不同金属活性组分,不同载体,助剂 K 的添加,不同制备方法,发现 K 促进的 CNT 为载体的 Ru 催化剂具有较高的活性和稳定性,推测原因是碳管的高度石墨化、高纯度, Ru 在其上的高分散度以及碳管的电子传输性质。

由于 CNTs 作载体分解氨有不可克服的缺点,例如,昂贵、甲烷化、表面存在夺电子的官能团。而最近研究发现,碱性载体能有效提高氨分解的催化性能, MgO 不像

其他碱金属、间体金属氧化物，它很稳定，不与Cl反应，因而容易从载体中除去Cl（Cl是反应阻抑剂），考虑到CNTs和MgO的优势，把两者结合起来，制备复合纳米材料载体来负载Ru制备一类新型氨分解催化剂。因此Yin等^[83]尝试用MgO-CNTs纳米复合材料为氨分解反应的载体，制备Ru负载催化剂，考察这类新型催化剂的催化性能，发现在反应时间内，MgO-CNTs和CNTs作载体的稳定性没有明显变化，但推测MgO-CNTs载体的催化剂的稳定性会更好，因为在H₂中不易发生甲烷化反应。当MgO:CNTs=1:1，K为促进剂，K/Ru=2（摩尔比）的5wt%Ru/MgO-CNTs催化剂对氨分解反应的活性高。

1.4.3.5 碳材料的制备

日本的Kiyoshi Otsuka^[84]把Ni负载在碳材料上，用于分解甲烷为H₂和碳纤维（CF），用碳材料作载体的原因是省略了消除催化剂中生成的CF。选择不同的碳材料作载体，采用不同溶剂，不同负载量，考察Ni负载催化剂的催化性能，得出40wt%Ni/CF(C₄H₈)上的生长倍率（C/Ni）最高为1920，是迄今报道甲烷分解的最有效的催化剂，但不能解释不同CF作载体Ni催化剂活性不同的原因。

清华大学的李春华、吴德海等^[85,86]采用共沉淀法以Ni为活性组分，碳管为载体进行了大量合成碳纳米管的实验研究，比较了硅藻土载体与CNTs载体的碳产率，发现当Ni的负载量相同时，镍/碳纳米管催化剂合成的碳管直径均匀，中空较大，与镍/硅藻土催化剂合成的碳管质量相当，但产量提高了1.5倍。由于Ni/CNTs催化剂的制备条件完全参照Ni/SiO₂催化剂的制备方法，从催化剂的透射电子显微镜图像来看，NiO颗粒在碳纳米管上的分布不很均匀，尺寸也偏大，说明此制备条件对于Ni/CNTs催化剂的制备来说不是最优化条件，有待于进一步改进。

随后，他们^[87,88]通过共沉淀法把Ni和Al的混合氧化物负载到MWNTs上来合成MWNTs，发现由于CNTs与沉淀物间存在相互作用以及Al的加入，有利于提高活性相的稳定性，有利于烃热解合成碳管，合成的碳管开口，并且活性相粒子易于除去，简化了碳管的纯化过程，避免氧化处理带来的损失。

浙江工业大学的徐振元等^[89]选择纳米碳管负载少量金属Co催化剂，来催化生长新的纳米碳管，不引入氧化物催化剂载体，故无需分离，即可得到6倍于母体量且纯度较高的纳米碳管，减少了繁杂的后处理步骤。

1.4.3.6 甲醇燃料电池

CNTs还被广泛的应用于DMFC的电极催化剂来取代其他的碳材料电极催化剂。中国的研究者们在这一领域的研究很积极，走在了前沿位置。

大连化物所和大连理工大学的研究人员^[90,91]采用多元醇法制备出分散度高、粒径分布窄（2-5nm）的Pt/MWNTs阴极催化剂，其电催化活性优于AC载体，并且发现可

以通过制备工艺中改变水的含量来控制贵金属的粒径大小,从而影响催化活性。其后,他们^[92]又首次把Pt-Fe合金负载到MWNTs上制备成Pt-Fe/MWNTs 催化剂用于DMFC反应,表现出比Pt/MWNTs高的活性。

浙江大学、新加坡国立大学的研究人员共同合作,发明了多元醇微波加热法快速合成Pt/CNTs^[93,94]、PtRu/CNTs纳米催化剂^[95,96],该法简单、快速和高效,所合成的金属、金属合金纳米粒子细小,且粒径均匀,在CNTs表面上分散度比在AC上高,并认为CNTs的存在对微波合成的细小金属粒子具有稳定作用,但更详细的机理还有待于进一步研究。电化学实验表明,微波合成的Pt/CNTs纳米催化剂比商业化的E-TEK Pt/C催化剂对甲醇的电化学氧化具有更好的电催化性能,加入Ru后,对CO的耐受性增加。唐亚文等^[97]通过液相化学还原的方法制得Pt载量为20%的Pt/CNTs催化剂,得出酸处理过的CNTs载体制备的催化剂对甲醇电催化氧化性能比不经酸处理的好。

朱红等^[98]采用原位化学还原法制备碳纳米管载铂(Pt/CNTs)和碳粉载铂(Pt/C),催化剂,并对它们进行透射电镜分析和 X 射线衍射分析,同时制成膜电极,组成单电池,对质子交换膜燃料电池的性能进行测试。实验结果表明,所制备的两种催化剂中铂粒径均较小(4 nm 左右),而 Pt/CNTs 表现出的催化性能比 Pt/C 更优越。

1.4.3.7 脱氢氧化反应

由于环己烷和甲基环己烷的部分脱氢制氢气,是环烷烃脱氢生成氢气和容易除去的液相溶液的代表反应,可用于燃料电池一步法在线制备氢气。Wang等^[99]用多壁碳管为载体,制备出Pt和Pd负载催化剂,用于环己烷和甲基环己烷的部分脱氢制纯氢气和苯/甲苯。当Pt的负载量为0.25wt%Pt/CNTs时,与商业催化剂1wt%Pt/Al₂O₃的活性和选择性相同。即使0.1wt%Pt/CNTs对环己烷和甲基环己烷的脱氢反应显示出高活性,此催化剂对H₂有高的TON。TEM显示,即使在脱氢反应后,碳管上Pt的粒径只有1-2nm。Pd负载在碳管上不如Pt/CNTs有效。

清华大学的李春波等^[100]在环己烯氧化制备环己烯酮和环己烯醇的反应中,采用了新型的钌络合物催化剂体系,并通过多壁碳纳米管负载钌络合物大大提高了环己烯的转化率,而且使产物组分更简单。

浙江大学的Liu Zong-jian等^[101,102]制备了Co/MWNTs催化剂用于环己醇的部分脱氢为环己酮的反应,与Co/AC进行比较,并考察了添加K作助剂后,两种载体催化剂的催化性能的不同,发现由于CNTs的独特结构和高的储氢能力,Co/CNT上Co的还原程度高,更容易形成多点络合物,因此Co/CNTs比Co/AC的选择性略高,两类催化剂的副产物的分布也不同,并且对环己醇脱氢反应,氧化处理过的碳管上负载的Co催化剂的催化性能好,初始转化率高18.4%。

此外,科研人员对一些碳为载体的催化剂,用碳管为载体进行了一些尝试,也取得一定的成果。Eric van Steen^[103]等将碳管为载体的Fe负载催化剂用于F-T合成反应;

清华大学的吴德海等^[104]制备出 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CNTs}$ ，吸附饮用水中的氟化物；彭峰等^[105]采用自己制备的碳纳米管作催化载体制备的硫化Mo/CNT催化剂，用于甲醇气相羰基化反应；俄国的M. N. Timofeeva, M. M. Matrosova等^[106]制备了碳管负载磷钨酸催化剂用于酯化反应。

1.5 碳纳米管负载金属催化剂的制备

决定催化剂性能的因素很多，除了活性组份和载体本身的性质及其两者之间的相互作用外，活性组份在载体上的负载量、分散度等对催化剂的性能也起着重要作用，这些因素主要由催化剂的制备方法决定。由于碳纳米管表面的惰性及疏水性，通过简单的过程制备粒径可控的高分散碳纳米管负载催化剂非常具有挑战性。人们尝试采用各种途径将活性组份引入到碳纳米管上，制备碳纳米管负载催化剂。

1.5.1 浸渍法

浸渍法分为等量浸渍和过量浸渍，等量浸渍也叫初步润湿法，提前测定出载体的吸附量，根据负载量配制相应浓度的浸渍液，将载体浸渍在含有活性组份的盐溶液中，当浸渍平衡后，不需过滤，经干燥，加热分解及活化后，既得活性组份高度分散的催化剂，而过量浸渍需要过滤，洗涤，再经干燥，热分解及活化得到金属负载催化剂。该方法是制备负载催化剂最常用的方法之一。

Planeix等^[60]采用浸渍法制备了负载量为0.2 wt%的Ru/MWNT催化剂。在实验过程中，先将2, 5-戊二醇钌溶解在甲苯中，再把MWNT分散到甲苯溶液混合浸渍后，蒸去甲苯得到固体混合物，真空干燥，氢气还原得到Ru/MWNT催化剂。他们将有机金属盐溶解在疏水的有机溶剂中，使金属盐与碳纳米管表面充分接触，因此，金属粒子可以均匀的分散到疏水的碳纳米管上。由于有机金属盐相对比较昂贵，合成收率低，而大多数无机金属盐则难于溶于疏水的有机溶剂，因此需要对疏水的碳纳米管表面进行改性，引入含氧官能团，使其变成亲水性。

Lordi等^[58]采用浸渍法制备了单壁碳纳米管负载催化剂，他们认为在浸渍过程，碳纳米管表面的含氧官能团与金属盐溶液混合浸渍发生化学吸附，从而有利于金属粒子的均匀分散。Mojet等^[108]采用X射线吸收精细结构(XAFS)技术对吸附到碳纳米管上的Pd前驱体化合物($[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$)的状态进行表征。XAFS光谱表明， $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 和碳纳米管表面的羧基相连，并认为 $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 能稳定存在于碳纳米管表面上，是由于羧基官能团及碳纳米管 π 电子的稳定作用。

Yu等^[107]采用浓 HNO_3 -浓 H_2SO_4 的方法对碳纳米管进行官能化，表面引入含氧官能团，然后采用浸渍法制备Pt/CNTs催化剂并提出了碳纳米管的官能化过程，浓 HNO_3 和浓 H_2SO_4 的混合酸先与碳纳米管两端的五边形、七边形、表面缺陷或无定形炭发生氧

化作用,从而引入了表面含氧官能团,这些含氧官能团可以作为金属盐前驱体的吸附位,从而使金属粒子更均匀的负载到碳纳米管的外壁上。

Hermans等^[109]采用浸渍法将双金属化合物 $[\text{Ru}_6\text{C}-(\text{CO})_{16}\text{SnCl}_2]$ 负载到碳纳米管上,得到了担载均匀的双金属催化剂。Giordano等^[110]采用 Na_2CO_3 对官能化改性的碳纳米管做进一步改性处理,使碳纳米管表面的官能团 $-\text{COOH}$ 变成 $-\text{COONa}$,可以使 $[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{CO})_4]$ 更牢固的负载到碳纳米管上,从而使金属粒子更均匀的分散到碳纳米管的表面上。Xue等^[111]采用浸渍法将碳纳米管分别浸渍在Pd, Pt, Ag, Au的无机盐水溶液或丙酮溶液中,充分混合后蒸干溶剂,然后在高温下通入氢气还原金属盐得到碳纳米管负载各种金属催化剂。Endo等^[112]采用浸渍法用于制备担载量高达50%的碳纳米管负载铂催化剂。

浸渍法的优点是制备简单,易于大规模生产,适于低负载量贵金属催化剂的制备。金属颗粒分散程度会受载体表面官能团、浸渍液浓度,温度等的影响。

1.5.2 液相还原法

液相还原法是将载体在溶剂(如水、乙醇、异丙醇及其混合物等)中分散均匀,选择加入贵金属前驱体,调节至合适的pH值,在一定的温度下,滴加过量的还原剂,还原出金属,然后经洗涤过滤烘干即可得到所需要的催化剂,该法不需要煅烧,因此金属颗粒不容易发生团聚现象。在采用液相还原法制备催化剂的过程中,金属盐还可以先还原成金属胶体,并均匀稳定的分散在溶剂中,然后再沉积到载体上。

李文震等^[90-93]首次采用调变的聚合醇方法(HCHO和乙二醇液相还原法)制备出Pd/CNT催化剂用于直接甲醇燃料电池(DMFC)。其中,利用调变的乙二醇法制备的催化剂具有较小的粒径(2.4nm)和较窄的粒径分布(2-5nm),Pt/CNTs催化剂在直接甲醇燃料电池的单池测试中显示了较高的性能。

Chen等^[94-96]在乙二醇液相还原的过程中采用微波加热的方法使金属Pt快速还原制备了碳纳米管负载铂催化剂并用于直接甲醇燃料电池的电极反应。他们认为微波加热能使金属铂快速成核,同时碳纳米管表面的含氧官能团也可以作为多相成核的吸附位阻止金属粒子的聚集长大。微波加热具有快速、简单和能耗低的优点;但还原过程在微波场中进行,反应温度较难控制,因此重现性较差。

液相还原法制备的催化剂粒径分散均匀,但是若pH值、温度等选择不当,也会影响催化剂活性组份的分散性和粒径分布的均匀性,因此对制备条件(如:溶剂、pH值、反应温度等)的选择优化十分关键。

1.5.3 沉淀法

沉淀法的一般操作是在搅拌的情况下把沉淀剂(碱类物质)加入金属盐类的水溶液中,再将生成的沉淀物洗涤、过滤、干燥和焙烧或活化,制备出所需要的催化剂。沉

淀法也是制备负载催化剂最常用的方法之一。

Steen等^[103]采用沉淀法制备了Fe-Cu/CNT双金属催化剂用于F-T合成反应。他们将硝酸铁, 硝酸铜、尿素或 K_2CO_3 溶于水中, 然后加入碳纳米管混合、搅拌, 经旋转蒸发、过滤、干燥、焙烧、还原后, 得到Fe-Cu/CNT催化剂, 结果发现沉淀法制备的催化剂的分散性和F-T合成活性并不好。而Bitter等^[112]采用沉淀法制备了担载量达45%, 且均匀分散、平均粒径为9 nm的Ni/CNTs催化剂。Toebe等^[113]也采用沉淀法将金属钨负载到碳纳米管上用于肉桂醛的加氢反应。但都存在金属分散度不好的情况。

沉淀法适合高负载量贱金属催化剂的制备, 可以使各种催化剂活性组份达到分子水平的均匀混合, 而且最后的形状与尺寸不受载体形状的限制, 还可以有效地控制孔径大小和分布。缺点是当两种或两种以上金属化合物同时存在时, 由于沉淀速率和次序的差异, 会影响固体的最终结构, 重现性较差。

1.5.4 化学镀法

化学镀法是在载体表面的催化作用下, 控制化学还原过程将溶液中的金属离子还原成金属沉积到载体的方法。

Ang等^[114]用一步活化法在碳纳米管上进行化学镀Ni, 碳纳米管先用浓混酸在140℃氧化处理4h, 再利用 $SnCl_2$ - $PdCl_2$ 进行一步活化, 然后将活化后的碳纳米管放入配好的镀液中进行化学镀Ni。随后他们采用同样的方法首次将金属Cu负载到碳纳米管上^[115], 并对化学镀法的实验步骤进行优化。通过对一步活化法与两步活化法的比较, 他们认为一步活化法更适合在碳纳米管上负载金属。

陈小华等^[116]利用敏化-活化的两步法对碳纳米管进行化学镀Ni的研究, 先对碳纳米管用 $K_2Cr_2O_7$ - H_2SO_4 溶液进行氧化, 再将氧化后的碳纳米管在 $SnCl_2$ -HCl溶液中进行敏化, 敏化后的碳纳米管在 $PdCl_2$ -HCl- H_3BO_3 溶液中活化, 将活化后的碳纳米管加入到事先配好的镀液中在搅拌条件下进行化学镀Ni。

无论是两步活化法还是一步活化法, 它们首先都是利用活化液在碳纳米管表面先生成一层Pd的颗粒作为下一步化学镀时金属生长的晶种, 从而促进异相成核而避免均相成核。采用化学镀法制备的催化剂表征结果表明, 化学镀后的碳纳米管表面明显沉积了一层金属粒子, 但镀层的连续性尚不够理想, 而且由于在化学镀液中还原剂是 NaH_2PO_2 , 所以用化学镀法得到的镀层并不是纯金属而是金属和磷的合金; 还有就是由于在活化过程中要消耗大量的 $PdCl_2$, 从经济的角度考虑并不适合工业生产。

1.5.5 均相催化剂固载化法

均相催化剂具有反应机理明确, 反应的活性和选择性高的优点, 但存在着产物和催化剂不易分离的缺点, 固载化法就是将均相催化剂固载到载体上制备固载化均相催化剂, 使其具有均相催化和多相催化的双重优点。由此得到了广泛的重视, 在以碳管

为载体的催化剂制备上,有些学者也进行了有益的尝试。

张宇等^[78,117]采用等容积浸渍的方法首先将铑磷配合物固载于碳纳米管用于丙烯的氢甲酰化反应。结果发现,与传统的几种常规载体材料相比,碳纳米管固载铑磷配合物催化剂对丙烯氢甲酰化制丁醛显示出更高的催化活性和产物区域选择性。

Jiang等^[49]提出了一种使金粒子更加牢固、更加均匀的负载到碳纳米管上的方法。先用浓混酸氧化碳管,产生COOH,然后接枝上PDADMAC,再把Au的胶体粒子锚定其上。他们在实验中发现,如果没有聚二烯丙基二甲氨基氯(PDADMAC),金粒子就不能负载到碳纳米管上。因此,PDADMAC在金的吸附过程中扮演着桥梁作用。

迄今为止,均相固载化催化剂取得了一定的进展,但是固载化后的催化剂依然存在活性组份的流失问题,且固载化后的催化剂会引起催化剂性能的变化,至今仍没有均相催化剂固载化在工业上应用的例子。

1.5.6 金属有机化学气相沉积法

金属有机化学气相沉积法是利用有机金属盐受热升华、分解的特性,使金属粒子均匀地沉积在碳纳米管的表面上,得到碳纳米管负载金属催化剂。

Serp等^[118]以 $[\text{PtMe}_2(\text{COD})]$ 为金属前驱体,通过流化床反应器,采用化学气相沉积技术制备了碳纳米管负载铂催化剂。他们认为 $[\text{PtMe}_2(\text{COD})]$ 首先与碳纳米管表面的含氧官能团发生化学键合,然后再分解成金属纳米粒子。因此,碳纳米管表面的官能团成为金属前驱体的吸附位。

梁长海等^[119]首次采用两步化学气相沉积技术制备了碳纳米管负载钯催化剂。在低温下 $\text{Pd}(\text{allyl})\text{Cp}$ 化学吸附到碳纳米管上,在高温下金属盐分解,金属粒子沉积到碳纳米管上,制备得到碳纳米管负载催化剂。

金属有机化学气相沉积法具有制备过程简单易控、活性组份粒径小且分布均匀的优点。但由于采用有机金属化合物为前驱体,成本相对较高且金属有机化合物的毒性较大。

综上所述,对于贵金属Pt体系,我们从制备过程、操作成本、过程环境污染等方面综合考虑,拟采用浸渍-H₂还原和液相还原法被Pt/CNTs催化剂。

1.6 选题的意义和主要内容

1.6.1 选题的目的意义

自从1991年饭岛博士发现碳纳米管到现在,经历20年的时间,纵观碳纳米管20年的研究进展我们不难发现,前十年主要致力于各种碳管材料的制备,后十年随着合成规模与纯化技术日趋完备,碳纳米管的应用已经成为该领域主要的发展方向。碳纳

米管独特的电子性能、高导热率、高杨氏模量、独特的表面吸附特性、优异的场致发射能力和导电性能等，在场发射、分子电子器件、复合增强材料、储氢材料、催化剂等众多领域取得了广泛应用。尤其是作为催化剂载体，其优良的电子传导性、对反应物种和反应产物的特殊吸附及脱附性能、特殊的孔隙空间立体选择性、碳与金属催化剂的金属-载体强相互作用(SMSI)等使其显示出不同于传统载体的独特的催化性能。

但由于碳纳米管表面惰性，很难在各种溶剂中溶解和分散，这在很大程度上限制了其在催化领域的应用，因此对碳纳米管进行官能团化提高亲水性，引入官能团提高活性组分的分散度，加强与活性组分之间的结合力，成为碳管在催化中应用所必不可少的桥梁。

有关碳纳米管官能团化快速增长的文献数量表明，这是一个快速发展的领域，涌现了大量有关碳管官能团化的报道，但同时仍存在很多问题，例如许多方法难以重复；对碳管官能团化后直接应用，不知道引入多少基团，所引入官能团的数量和种类对碳纳米管负载催化剂的影响程度等。即使对人们常使用的酸氧化方法也存在着诸如，收率低，碳管被截得过短丧失了长径比的优势，引入缺陷过多影响了碳管的强度和导电特性，对不同方法制备的碳管在处理效果上存在很大差异等问题。因此开发官能团可控与定量技术，具有十分重要的意义。这不仅可以兼顾官能团化修饰与碳管优良理化特性的保持，又关系到与金属活性组分的界面结合情况，有利于构筑结构清晰的金属-CNTs 催化剂，以便更好地理解催化剂结构与性能之间的关系。

1.6.2 本论文的主要研究内容

本论文主要有四个方面的研究内容：

1.6.2.1 碳纳米管可控官能团化技术的研究

采用无机酸作为氧化剂，在不同酸种类，酸浓度，处理时间，处理温度等条件下对碳管进行官能团化处理，考察各条件对碳管物理化学性能的影响，从而做到有控制的引入所需种类和数量的官能团的同时又兼顾到其优良理化特性的保持。

1.6.2.2 官能团化碳管性质的定量研究

目前常用的分析检测手段，如透射电镜(TEM)、扫描电镜(SEM)、原子力显微镜(AFM)以及拉曼光谱(Raman)等，只能对 CNTs 本身的形貌，结构等性质提供信息，无法给出碳管表面官能团的定量信息。近几年来，已有研究者应用高温灼烧、重量分析、液相红外光谱法及酸碱滴定方法定量测定官能团量，但都存在着要求设备高，条件苛刻，误差大(50%左右)，操作繁琐等问题，因此建立准确、快速、简单的定量分析检测碳纳米管表面官能团量的方法将对碳纳米管的分析表征及其应用起到重要作用。采用官能团化的可控技术，定量地在碳管表面引入不同种类的官能团，利用 XPS、XRD、酸碱滴定、红外、拉曼、N₂ 吸附等手段，考察官能团化碳管的纹理结构变化，表面含

氧官能团的变化, 结构完整度的变化等, 为构筑结构清晰的 Pt/CNTs 催化剂体系提供依据, 并开发出碳管官能团量的定量表征方法。

1.6.2.3 碳管结构及表面官能团对硝基苯加氢反应的影响

采用前一部分制备结构清晰的官能团化碳管为载体, 制备 Pt 负载催化剂, 用于硝基苯加氢三相催化反应体系中, 并与工业常用的 Pt/AC 作比较, 考察碳管结构对催化性能的影响, 碳管表面官能团对催化性能的影响, 并可作为一类通用的评价方法来为金属-CNTs 在众多相类似的体系中应用提供指导。

1.6.2.4 不同酸处理 CNTs 及负载金属方法的初步解耦分析

以不同羧酸比例的官能团化碳管为载体, 采用液相 NaBH₄ 还原法、乙二醇液相还原法、离子交换法和浸渍法制备低负载量的 Pt 催化剂, 考察不同制备方法及载体对催化剂性能的影响因素, 使得 Pt 负载的强度和分散度都大幅提高。相关方法操作简便, 可重复, 具有工业放大的价值。

第二章 碳纳米管的可控官能团化研究

2.1 引言

随着碳纳米管（CNTs）制备技术的进步，大规模低成本制备碳纳米管^[120,121]成为现实，碳纳米管的应用已经成为该领域的主要发展方向。碳纳米管的结构在赋予它很多优越性的同时，也决定了它在应用过程中的局限性。由于碳纳米管容易形成大的团聚体以及碳管表面呈疏水性，使其很难在各种溶剂中分散和溶解，这在很大程度上限制了其应用，因此对碳纳米管进行官能团化来提高其分散性，增强与基体之间的相互作用成为碳管应用必不可少的基础之一。

现行的活化方法主要有酸氧化^[43-45]法、非共价键吸附法^[28-34]和共价键接枝^[35-42]法。其中酸氧化法是最常使用的方法，一般使用无机酸或其混合酸对碳管进行酸氧化处理，该法操作简便，价格低廉，不过多引入其他杂质，能够去除无定形碳和残留催化剂，还可以打开碳管端口，在侧壁和开口处引入含氧官能团（例如羧基，羰基，羟基等），从而对碳管进行了纯化，改善了碳纳米管的表面亲水性，提高其与基体的相容性，并可利用表面引入的羧基等基团进一步接枝有机分子。但是这种方法不可避免地会在碳管表面引入缺陷，在缺陷处切短碳纳米管，并且由于伴随着新的共价键的形成还会影响碳纳米管本身的电子结构。而碳纳米管的机械强度、导电性均取决于其结构的完美程度及较大的长径比，长径比过短，结构大量缺陷的碳纳米管往往会丧失其优异的力学性能和电学性能，因此开发官能团化可控技术，具有十分重要的意义，做到在引入一定官能团增加结合力的同时又保持碳纳米管的大的长径比、良好的导热及导电特性，促进它在各领域的应用。

在采用酸氧化法对碳管进行官能团化的文献中，大部分采用浓硝酸、浓硝酸和浓硫酸的混合酸，或其他不同浓度的无机酸溶液，在不同的温度下处理碳纳米管不同时间，以获得表面官能团化的碳纳米管，但对如何控制处理条件来得到所希望的官能团量及碳管结构却鲜有研究。本文使用纳米聚团流化床—化学气相法批量制备的多壁碳纳米管^[120]（外径 8-15 nm，内径 2-4 nm，长度达几十微米，目前的制备能力为 15-70kg/h），通过采用不同的酸种类，酸浓度，处理时间，处理温度对碳纳米管进行氧化处理，考察各条件对碳管物理化学性能的影响，从而做到有控制地引入所需种类和数量的官能团的同时又兼顾到其优良理化特性的保持。

2.2 实验部分

2.2.1 化学试剂和实验仪器

2.2.1.1 主要化学试剂

碳纳米管	纯度>98%,外径 8-15 nm, 内径 2-4 nm, 长度达几十微米	清华大学化工系提供
HCl	分析纯	北京化工厂
浓硫酸	分析纯, 纯度 98%	北京化工厂
浓硝酸	分析纯, 纯度 68%	北京化工厂
NaOH	分析纯	北京化工厂
NaHCO ₃	分析纯	中国医药公司
无水乙醇	分析纯	北京化工厂
邻苯二甲酸氢钾	分析纯	北京化学试剂公司
基准 Na ₂ CO ₃ 粉	分析纯	北京益利精细化学品有限公司
氮气	纯度>99.99%	普莱克斯气体公司

2.2.1.2 实验仪器

真空干燥箱	DZF6020	上海一衡科学仪器有限公司
集热式恒温加热磁力搅拌器	DF-101S	郑州长城科工贸有限公司
超声波清洗器	KQ5200B	昆山超声仪器有限公司
PH 计	FE20K	瑞士梅特勒公司
扫描电镜	JSF7401F	日本电子公司
投射电镜	JOEL 2010	日本电子公司
显微拉曼光谱仪	RM2000	英国雷尼绍公司
红外光谱仪	Nexus65 型	Nicolet
X 射线衍射仪	XRD-6000 型	日本岛津
X 射线光电子能谱仪	ESCALAB 250 型	美国 Thermofisher 公司
旋片式真空泵	2XZ-2	郑州南北仪器设备有限公司
电子天平	万分之一	Sartorius BS224S

2.2.2 碳纳米管的官能团化处理

由 CVD 法制备的原生碳管, 标记为 CNT-P, 纯度>98%, 外径 8-15 nm, 内径 2-4 nm, 长度达几十微米。

将 5g 原生碳纳米管加入到 150ml 98% H_2SO_4 -68% HNO_3 (体积比=3/1) 混合溶液中, 机械搅拌下在 120 $^{\circ}C$ 油浴中冷凝回流 1h, 冷却, 微孔滤膜过滤, 去离子水洗涤过滤至中性, 在洁净的烘箱中 120 $^{\circ}C$ 下干燥 24h, 样品标记为 CNT-CM-120。

将 5g 原生碳纳米管加入到 150ml 98% H_2SO_4 -68% HNO_3 (体积比=3/1) 混合溶液中, 机械搅拌下在 55 $^{\circ}C$ 下处理 1h, 冷却, 去离子水洗涤过滤至中性, 在洁净的烘

箱中 120℃ 下干燥 24h, 样品标记为 CNT-CM-55。

将 5g 原生碳纳米管加入到 150ml 98% H_2SO_4 -68% HNO_3 ($v/v=3/1$) 混合溶液中, 机械搅拌下在 120℃ 油浴中冷凝回流 0.5h, 抽滤, 洗涤两遍后加入 150ml 2 mol·L⁻¹ H_2SO_4 -4 mol·L⁻¹ HNO_3 混合溶液中, 继续回流 4h, 冷却, 去离子水洗涤过滤至中性, 在洁净的烘箱中 120℃ 下干燥 24h, 样品标记为 CNT-CDM-120。

将 5g 原生碳纳米管加入到 150ml 68% HNO_3 中, 机械搅拌下在 120℃ 油浴中冷凝回流 1h, 冷却, 去离子水洗涤过滤至中性, 在洁净的烘箱中 120℃ 下干燥 24h, 样品标记为 CNT-N。

将 5g 原生碳纳米管加入到 150ml 2 mol·L⁻¹ H_2SO_4 -4 mol·L⁻¹ HNO_3 混合溶液中, 机械搅拌下分别在 100℃ 和 120℃ 油浴中冷凝回流 8h, 冷却, 去离子水洗涤过滤至中性, 在洁净的烘箱中 120℃ 下干燥 24h, 样品分别标记为 CNT-DM-100 和 CNT-DM-120。

将 5g 原生碳纳米管加入 150ml 10 mol·L⁻¹ HNO_3 中, 机械搅拌下在 120℃ 油浴中冷凝回流 3h 和 5h, 冷却, 去离子水洗涤过滤至中性, 在洁净的烘箱中 120℃ 下干燥 24h, 样品分别标记为 CNT-DN-3 和 CNT-DN-5。

将 5g 原生碳纳米管加入到 150ml 68% HNO_3 , 机械搅拌下在 120℃ 下冷凝回流 3h, 冷却, 去离子水洗涤过滤至中性, 在洁净的烘箱中 120℃ 下干燥 24h, 样品分别标记为 CNT-N-3。

2.2.3 样品形貌测定

官能团化前后的碳纳米管样品用扫描电镜和高分辨透射电镜表征, 以观察处理前后 CNTs 形貌的变化。

扫描电镜型号为 JSF7401F, 粉末样品经充分干燥后撒在样品台上粘着的导电胶带上放入仪器的样品室进行扫描观察。

高分辨透射电镜为 JOEL 2010, 各样品用玛瑙研钵磨细后, 分散在无水乙醇中, 超声均匀后用滴管吸取部分滴到涂有全碳膜的铜格栅上, 待溶剂挥发后放入仪器样品室进行观察。

2.2.4 样品的拉曼测定

所得干燥的 CNTs 样品用显微拉曼光谱仪(Renishaw, RM2000, 激发波长: 514 nm) 表征其缺陷程度。CNTs 的拉曼光谱中, 在 1350 cm^{-1} 具有相对强的 D 带, 在 1580 cm^{-1} 是 G 带, D 带和 G 带分别代表着无序和有序的碳堆积微结构。D 带和 G 带强度的比值 (I_D/I_G) 可以用来表征碳纳米管上缺陷程度^[122,123], I_D/I_G 数值越高, 碳纳米管上的缺陷越多。

2.2.5 样品的原位红外测定

用红外光谱仪 (Nicolet 公司Nexus650型FT-IR, 检测器为MCT/B) 观察CNTs上表面含氧基团。用十万分之一的天平 (Sartorius BS224S) 称量KBr晶体及各种CNTs样品, 尽可能保证每个压片中碳纳米管质量与KBr质量相同 (碳管含量在0.3wt%), 研磨至400目以上, 20MPa下保持5分钟, 制成KBr压片, 放于原位池(KBr窗片)中, 为了尽可能减小CNTs表面物理吸附的分子 (尤其是H₂O中的羟基) 对测定结果的影响, 各个样品在原位红外池中在高纯He气中200℃下吹扫5小时, 扫描次数为64次, 扣除空气背景, 分辨率选择4cm⁻¹。

2.2.6 Boehm's 滴定法测定表面官能团

Boehm's^[51]滴定法根据不同强度的碱与酸性表面氧化物反应的可能性对氧化物进行定性与定量分析, 常用于活性炭表面化学分析技术, 目前也被应用到对CNTs表面含氧官能团的定性和定量测定。

一般认为 NaHCO₃(pK NaHCO₃=6.37)仅中和碳表面的羧基, 得到羧酸量; 而NaOH(pK NaOH=15.74)可中和碳表面的羧基、内酯基和酚羟基, 得到总酸量。根据碱消耗量的不同, 可以计算出相应官能团的量。

采用经加热煮沸去除CO₂的去离子水配制0.05mol·L⁻¹的NaOH, NaHCO₃, HCl溶液并标定准确。用移液管移取NaOH和NaHCO₃各50.00ml于两个锥形瓶中, 然后加入准确称量的官能团化后CNT样品0.5g, 超声5分钟分散均匀, 在高纯氮保护下, 磁力搅拌48h后用微孔滤膜过滤, 分别用移液管加入50.00ml 0.05mol·L⁻¹的HCl到滤液中, 煮沸几分钟以除去溶液中的CO₂, 冷却至室温后, 加入磁子和PH电极, 在磁力搅拌下用0.05mol·L⁻¹的NaOH滴定至PH=7, 记录消耗NaOH的体积。总酸量通过氢氧化钠滴定得到, 羧酸的量可以通过碳酸氢钠的滴定得到。羧基比例可以通过羧酸量与总酸量的比值得到。

0.05mol·L⁻¹的NaOH溶液用邻苯二甲酸氢钾标定, HCl溶液用基准Na₂CO₃粉标定, NaHCO₃溶液用标好的HCl溶液标定, 用PH计滴定至PH=7。

总酸量(mmol/g) = ((50.00 + 滴定消耗NaOH的体积) · C_{NaOH} - 50.00 · C_{HCl}) / 样品质量

羧酸量(mmol/g) = (50.00 · C_{NaHCO₃} + 滴定消耗NaOH的体积 · C_{NaOH} - 50.00 · C_{HCl}) / 样品质量

2.2.7 XPS 测定

XPS是一种现代表面分析技术, 可以直接获得样品表面元素组成以及状态变化等信息。XPS作用的基本原理就是光电效应。当能量足够高的光子打到样品上, 内壳层上的电子吸收了光子的能量后, 克服电子的结合能和表面功函, 逃逸出样品表面, 跑到真空中, 并且具有一定的能量, 这样的电子即成为光电子。这样激发出来的光电子流经一个配有电子检测器和记录系统的电子能量分析器, 其电子信号被接收。则来自不同原子壳层的光电子依据能量大小逐一被记录下来, 形成电子能谱图。根据谱图中

的谱线的能量位置和强度，可对样品中的元素进行定性，半定量和化学态的分析。

实验中采用美国 Thermofisher 公司的 ESCALAB 250 型 x 射线光电子能谱仪，单色 AlK α 靶为 X 射线激发源 (1486.6eV, 15KV)，CAE 模式。

粉末样品经充分干燥后用导电胶粘在铝箔上，压密实后再粘到样品台上，然后放入仪器的样品室中抽真空后做测试。

2.2.8 XRD 测定

常规 X 射线衍射 (XRD) 在 XRD-6000 型 X 射线衍射仪(日本岛津公司)上进行，Cu 靶，K α 射线($\lambda=0.154\text{nm}$)，扫描速度 5°/min，扫描范围 10-60°，电压 40kV。

2.3 结果与讨论

采用不同酸种类，不同浓度，对原生碳纳米管在不同温度下处理不同时间，通过拉曼测定、原位红外、XRD、XPS 以及 Boehm's 滴定，了解官能团化的影响因素，并通过调变处理条件做到有控制地引入表面官能团。

2.3.1 碳纳米管表面官能团滴定结果

处理后的 CNTs 表面含氧基团呈酸性，可与 NaOH 和 NaHCO₃ 标准溶液反应，因此可利用滴定的方法宏观定量测定表面的总酸量和羧酸量。

采用 Boehm's 滴定法，总酸量通过氢氧化钠滴定得到，羧酸的量可以通过碳酸氢钠的滴定得到。羧基比例可以通过羧酸量与总酸量的比值得到。取多次平行试验的平均值，结果见表 2-1。

原生碳管经滴定测定表面呈碱性，和他人结果一致^[124]。碳纳米管表面的碱性与含氧官能团没有关系，其碱性来源于碳纳米管本身的 π 电子离域，电子分布不均匀，局部呈现给电子特性，即碱性，所以表面碱性是 Lewis 碱^[124]。

表 2-1 显示，不同条件下得到样品的总酸量范围是 0.3-2.1 mmol·g⁻¹，比以前文献报道的数值偏小^[122]。这主要是因为他们所用 CNTs 的 I_D/I_G 值是 1-1.3，缺陷比较多，而我们所用 CNTs 的 I_D/I_G 值是 0.74，结构相对完美从而较难被氧化。

表 2-1 中碳管样品的处理温度从 55°C 到 120°C，处理时间从 1 小时到 8 小时，使用的酸种类有单纯的硝酸以及硝酸和硫酸的混合酸，酸的浓度有高低，所得到的总酸量、羧酸量及羧酸占总酸的比例各不相同。单纯使用硝酸对碳管进行活化处理 (CNT-N, CNT-N3, CNT-DN-3, CNT-DN-5)，随着处理时间的延长和温度的提高，其总酸量和羧酸量都增加，但普遍低于同样温度范围的混酸处理样品。碳纳米管在浓硝酸中于 120°C 处理 1 小时，总酸量和羧酸量只有 0.32mmol·g⁻¹ 和 0.08mmol·g⁻¹，而用浓混酸在同样温度下处理 1 小时，总酸量增加至 2.12mmol·g⁻¹，羧酸量增加为 1.8mmol·g⁻¹，羧酸比例从 25% 上升到 85%。由此看出，硫酸的加入不仅能大量提高表

面官能团的量还能在表面形成更多的羧基，羧基是表面的羟基和羰基进一步氧化而来，说明硫酸的加入提高了酸的氧化性，因而在表面引入更多的官能团并进一步氧化出更多的羧基基团。

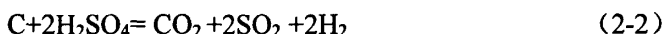
表 2-1 Boehm's 滴定结果

Table 2-1 The results of Boehm's titration

	总酸量 (mmol·g ⁻¹)	羧酸量 (mmol·g ⁻¹)	羧酸比例 (%)
CNT-N	0.32	0.08	25%
CNT-N3	0.98	0.42	43%
CNT-DN-3	1.15	0.48	42%
CNT-DN-5	1.28	0.56	44%
CNT-DM-100	1.17	0.36	31%
CNT-DM-120	1.29	0.67	52%
CNT-CDM-120	0.68	0.30	44%
CNT-CM-55	1.54	1.25	81%
CNT-CM-120	2.12	1.80	85%

CNTs 表面官能团形成的原因^[107,125]可能是强酸在回流的条件下分解出自由氧，与水形成自由的-OH，与 CNTs 上亚稳态的五元环/七元环上碳的悬挂键和其表面的悬键相连，形成羟基 (-OH) 化学官能团。而且 CNTs 和非晶碳的六边形碳环上的悬挂键也可与-OH 自由基相连，形成-OH 官能团。在 CNTs 上的裂口处和非晶碳的缺陷处会有带两个不饱和键的碳原子存在，很容易与酸分解出的自由氧原子相结合形成羰基 (C=O)，然后羰基继续与水中的 H⁺，OH⁻以及自由氧等结合形成羟基和羧基。另外，由于硫酸和硝酸混合酸的氧化性比硝酸的氧化性要强，在回流过程中产生的自由氧增多，对 CNTs 管壁的侵蚀作用增强。因此，经过硫酸和硝酸处理的 CNTs 比硝酸处理的 CNTs 的官能团增多。

在酸氧化过程中有以下主要反应：



无论何种浓度和种类的酸，随着处理温度的升高，其总酸量和羧酸比例都在增加。浓混酸在 55℃ 的总酸量是 1.54mmol·g⁻¹，在 120℃ 时为 2.12mmol·g⁻¹，羧酸比例也从 81% 增加到 85%。同样发现随着处理时间的延长，表面官能团的量也在增加。但如果酸的浓度低，延长时间并不能大量引入官能团。

2.3.2 酸处理碳纳米管形貌的变化

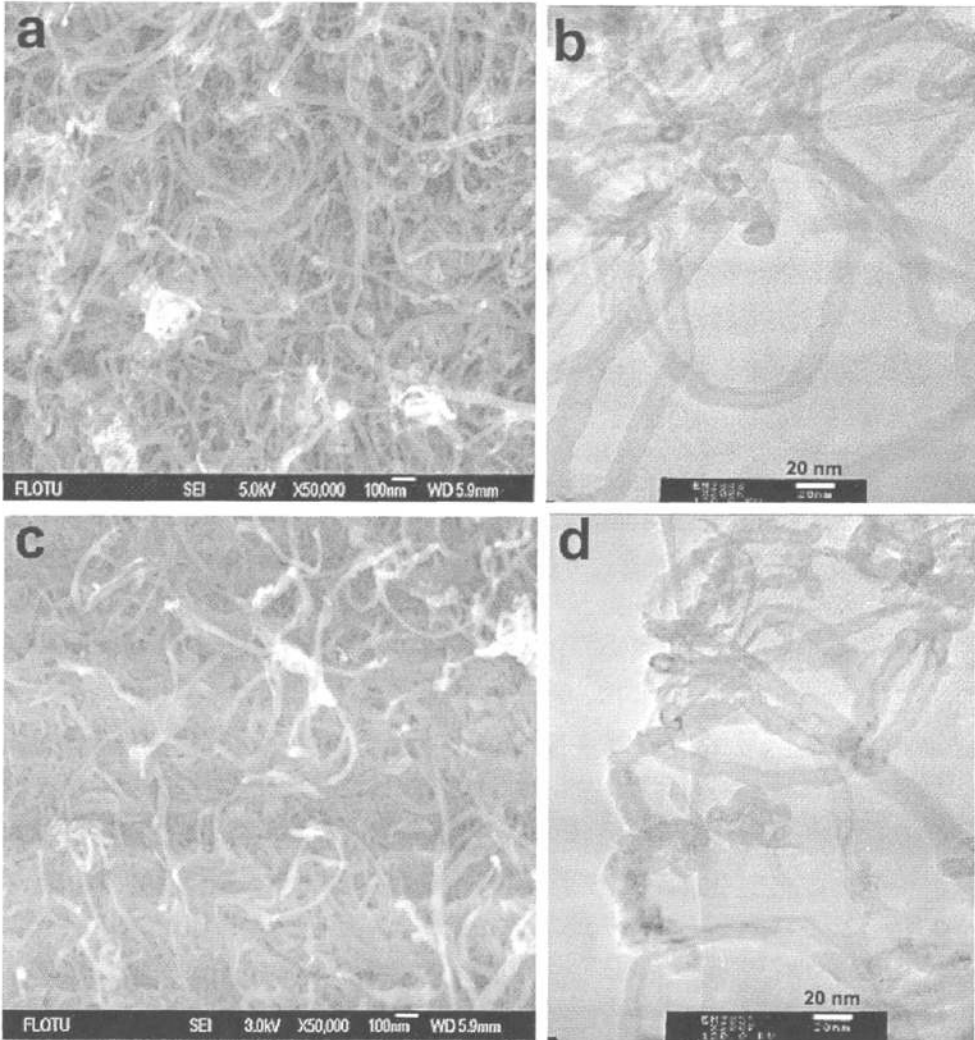


图 2-1 CNTs 的 TEM 和 SEM 图

a. CNT-P 的 SEM 图 ; b.CNT-P 的 TEM 图

c. CNT-CM-120 的 SEM 图 ; d. CNT-CM-120 的 TEM 图

Fig.2-1 TEM and SEM images of CNTs

a. SEM image of CNT-P ; b. TEM image of CNT-P

c. SEM image of CNT-CM-120 ; d. TEM image of CNT-CM-120

采用高分辨透射电镜和扫描电镜对样品进行观察，考察处理前后的 CNTs 的形貌变化。图 2-1 为原生碳纳米管(CNT-P)和经过浓混 120℃ 处理 1h 碳纳米管(CNT-CM-120) 的 SEM 和 TEM 图像。原生碳纳米管具有较大的长径比，管长一般为几十微米，呈松

散聚团结构[图1(a)]。经过强氧化处理以后,管长变短至几微米,堆积致密,仍然具有准一维量子管腔结构,CNTs的类石墨性质基本没有改变[图1(c)]。原生碳纳米管管壁较为光滑,残留少量无定形碳或催化剂颗粒[图1(b)]。经过浓混120℃处理1h后,碳纳米管得到净化,无定形碳催化剂颗粒消失,碳纳米管的结构保持相对完整,但是管的表面都有一定的被侵蚀现象[图1(d)],管外壁变得粗糙,缺陷部位增多,还有部分石墨片脱落下来,并可明显看到开口管增多。这是因为用强氧化性酸处理碳纳米管时,在CNTs管外的无定形碳和催化剂颗粒最容易和酸液发生反应,无定形碳多为层状结构,其边缘存在较多悬挂键,能量较高,容易氧化掉,多壁碳纳米管除了六元环之外还存在端部的五元环和七元环,以及一些 sp^3 杂化的缺陷,这些位置处于亚稳态,易被氧化,当氧化进行到一定程度,CNTs的端头打开,并从曲率较大的部位和缺陷处断开,使管长变短,将结构不规整或有缺陷处的外管壁和内管壁的壁层氧化掉,发生石墨片剥落,并在氧化过程中引入-C=O和C-OH等含氧基团。

2.3.3 碳管表面缺陷程度的表征

Raman光谱用来检测样品中碳结构的拉曼振动特征,并给出一些结构信息。图2.2为不同方法处理以后样品的拉曼光谱:在波数为 1350cm^{-1} 和 1580cm^{-1} 两处存在两处明显的吸收峰,前者与二维平面边缘具有悬键的无规则碳原子有关,称之为D峰,后者对应于石墨的 E_{2g} 振动模式,与二维六方晶格中 sp^2 碳原子的振动相关,称之为G峰。可以通过计算D峰与G峰的比值 I_D/I_G 来表征碳材料的石墨化程度,该值愈小表明产物的石墨化程度愈高。从拉曼谱图中可以看出,不同处理条件下CNTs的缺陷程度(I_D/I_G)是不一样的。

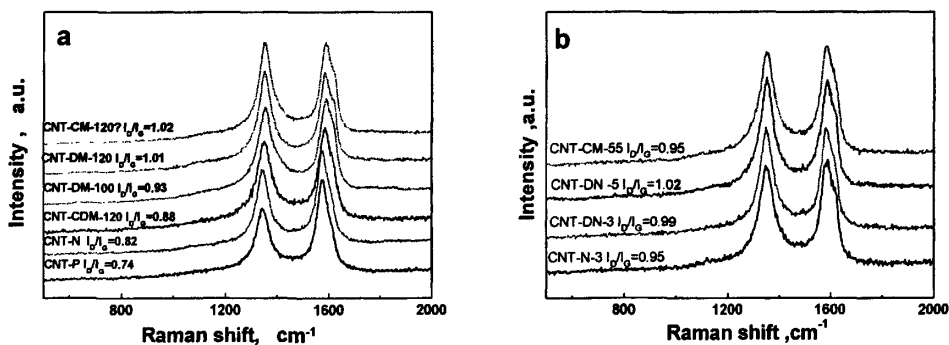


图 2-2 不同处理 CNTs 的拉曼光谱图

Fig.2-2 Raman spectra of CNTs at different conditions

原生碳纳米管的 I_D/I_G 为0.74,说明缺陷较少,结构相对完美,经过不同种类的酸,在不同温度和浓度下,处理不同时间, I_D/I_G 值都变大,说明酸处理均对碳管造成不同程度的破坏。其中,浓硝酸在120℃处理1h样品的缺陷程度最小, I_D/I_G 值为0.82,当

引入浓硫酸, 仍然在 120°C 处理 1h, $I_{\text{D}}/I_{\text{G}}$ 值迅速增大到 1.01, 说明碳管缺陷程度大大增加。从拉曼数据可看出, 处理时间长, 缺陷程度增加, 处理温度高, 缺陷程度也增加, 采用浓混酸可在短时间增加 CNTs 的缺陷程度。

由上面拉曼数据和滴定数据看出, 酸种类, 酸浓度, 处理温度和时间都会影响缺陷程度和表面官能团数量及种类, 结合拉曼数据和滴定数据, 发现它们之间存在着一定关系。下面分别就这些影响因素进行讨论。

2.3.4 酸氧化处理温度的影响

原生碳纳米管经 $2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4\text{-}4\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HNO}_3$ 的稀混酸(体积比 1:1)在 100°C 和 120°C 处理 8h, 得到 CNT-DM-100 和 CNT-DM-120 样品, 比较两样品的拉曼谱图(图 2-3), 发现在酸种类, 酸浓度和氧化时间相同的条件下, 氧化温度对 CNTs 的拉曼特征有明显的影。图中原生碳纳米管的 G 带很强, D 带相对弱, $I_{\text{D}}/I_{\text{G}}$ 比值为 0.74, 说明结构相对完整, 缺陷很少。经过酸处理后, G 带强度下降, D 带强度迅速增加。温度为 100°C 时 $I_{\text{D}}/I_{\text{G}}$ 比值为 0.93, 当氧化温度升高到 120°C 时, $I_{\text{D}}/I_{\text{G}}$ 比值达到 1.01。这说明 CNTs 的缺陷程度随着温度的提高而变得严重。同时观察到 CNTs 表面的总酸量从 100°C 的 $1.17\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ 增加到 120°C 的 $1.29\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$, 官能团中羧基的比例从 31% (100°C) 增加到 52% (120°C), 其增加幅度比总酸量的增加幅度要大(图 2-4), 说明高温下酸的氧化作用加强, 缺陷增多, CNTs 上的羧基主要是通过强氧化作用引入的。

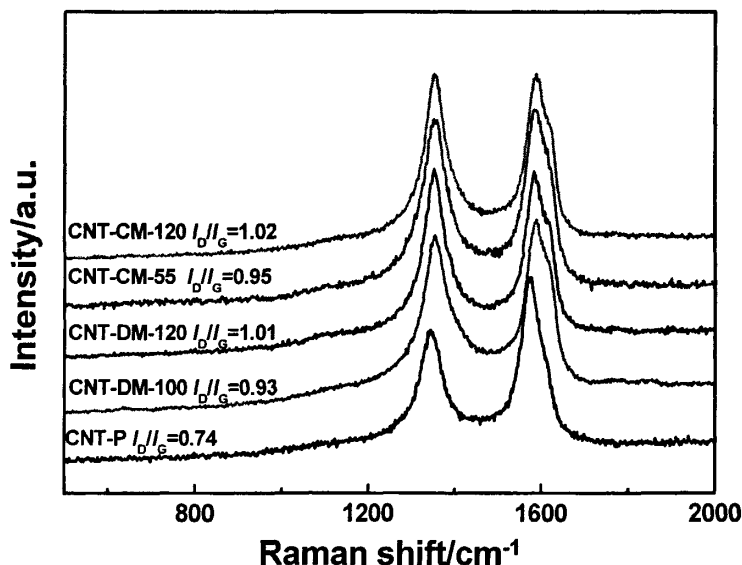


图 2-3 不同温度下酸处理碳纳米管的拉曼光谱图

Fig.2-3 Raman spectra of CNTs at different temperature

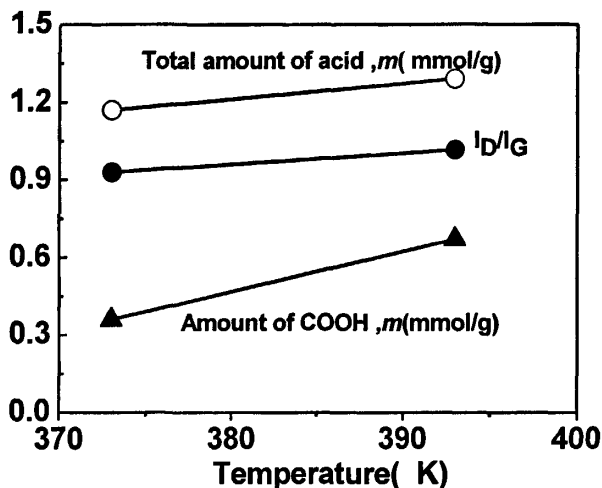


图 2-4 碳纳米管总酸量、COOH 量以及缺陷程度随酸处理温度变化的关系

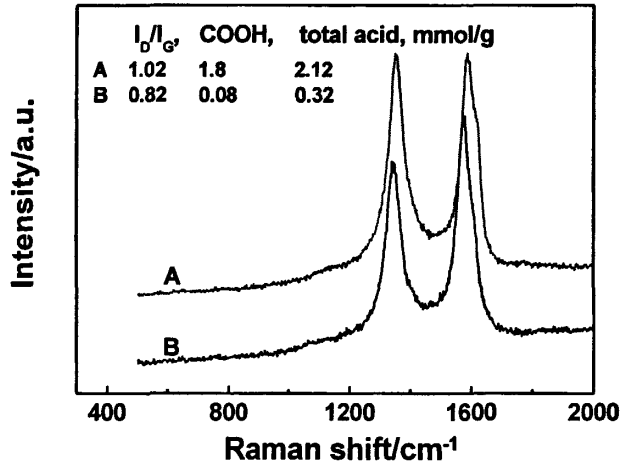
Fig.2-4 Effect of the temperature on total amount of acid, amount of COOH and defect degree of CNTs

在使用浓混酸处理相同时间的样品 CNT-CM-55 和 CNT-CM-120 的拉曼图中也得到相同的结果。从图可看出，随着氧化温度的升高，碳管的缺陷程度加大，同时表面官能团数量从 $1.54\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ 增加到 $2.12\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ ，由于浓混酸氧化性强，所以两者的羧基比例都高达 80% 以上。

2.3.5 酸种类的影响

比较 CNT-N 和 CNT-CM-120，都是在 120°C 下处理 1h，当只用浓硝酸时，表面官能团的数量很少，总酸量只有 $0.32\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ ，其中羧基量只占 25%，对应的 I_D/I_G 值为 0.82，说明 CNTs 的结构只受到轻微破坏（即只有少量碳—碳键被打开，产生局部缺陷），加入浓硫酸和浓硝酸的混酸时 CNTs 上的总酸量就达到 $2.12\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ ，羧基比例也相应增加到了 85%，图 2-5 中 CNT-CM-120 样品的 D 峰强度增加， I_D/I_G 增到 1.02，说明 CNTs 的结构破坏程度加剧，缺陷程度增加，透射电镜照片图 2-1(c)和(d)可明显发现碳管被截短，管壁变得粗糙，管壁变薄，一些管外壁被腐蚀成石墨薄片脱落下来。

该结果证明酸类型也显著影响 CNTs 上的总酸量、羧基比例以及 CNTs 的结构。使用混酸对 CNTs 进行处理与单纯使用硝酸相比，可引入更多的表面官能团和羧基，并引起更多的缺陷。硫酸的存在增强了酸的氧化性，有利于引入羧基，并进一步证明羧基主要是由酸的强氧化作用得到的。



A. CNT-CM-120; B. CNT-N

图 2-5 393K 下不同酸处理 CNTs 的拉曼光谱

Fig.2-5 Raman spectra of CNTs treated by different acids at 393K

2.3.6 酸浓度的影响

除了处理温度和混酸的使用会影响碳纳米管表面官能团种类、数量及缺陷程度外, 采用不同浓度的酸也会显著影响官能团种类、数量及缺陷程度。

比较样品 CNT-DM-120 和 CNT-CM-120, 当使用稀混酸在 120°C 处理 8h(样品 CNT-DM-120), 总酸量才达到 1.29mmol·g⁻¹, 而浓混酸在相同温度下仅仅处理 1h(CNT-CM-120), 总酸量就达到 2.12 mmol·g⁻¹, 羧基比例也从 52% 提高到 85%, 官能团总量增加了近 64%, 但 I_D/I_G 所代表的碳管的缺陷程度却几乎相同, 这说明即使使用氧化性较弱的酸, 处理时间过长也会引入较多的缺陷。因此为了保持碳纳米管结构的完美性, 应尽量缩短处理时间, 可采用高浓度短时间的对碳纳米管进行处理。

就浓度和温度而言, 温度的影响更为明显。比较 CNT-N-3 和 CNT-DN-3, 同样处理 3h, 当在 120°C 下采用浓度相对低的 HNO₃(10mol·L⁻¹) 处理, 总酸量和羧酸量都高于 105°C 下浓 HNO₃ 处理的样品, 缺陷程度也略高一些(图 2-2(b))。所以在对 CNTs 进行官能团化处理时, 要严格控制好处理温度。

2.3.7 处理时间的影响

采用高浓度的混酸可以缩短处理时间来控制性的引入一定量的官能团并尽量减少缺陷程度。为此我们再用浓混酸(98% H₂SO₄-68% HNO₃) 在 120°C 处理原生 CNTs 0.5h 后, 继续用稀混酸(2mol·L⁻¹ H₂SO₄-4mol·L⁻¹ HNO₃) 回流 4h, 得到样品 CNT-CDM-120, 与浓混酸 120°C 处理 1h 的样品 CNT-CM-120 比较, 发现当温度不变, 浓混酸的处理

时间减少为 0.5h 后, 即使再在稀混酸下处理 4h, 其表面官能团量和缺陷程度是大不一样的。CNT-CDM-120 的总酸量为 $0.68\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$, 远低于 CNT-CM-120 的总酸量 $2.12\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$, 羧酸比例也仅为 44%, 也低于 CNT-CM-120 的 85% 的羧酸比例, 同时 I_D/I_G 为 0.88, 缺陷程度很小, 说明缩短处理时间可有效地减少对 CNTs 的结构破坏, 考虑到表面官能团的量, 我们认为使用浓 120°C 处理 1h 为宜, 时间过短, 引入的官能团量较低。

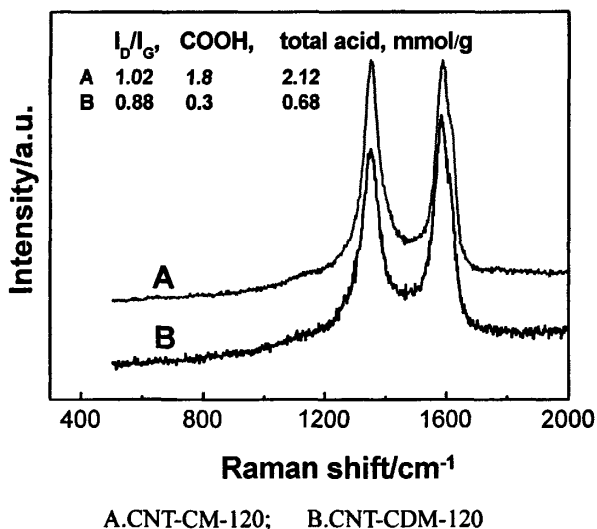


图 2-6 不同处理条件下 CNTs 的拉曼光谱

Fig. 2-6 Raman spectra of CNTs treated by different conditions

同样, 在用 $10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 HNO_3 在 120°C 对原生 CNTs 分别处理 3h 和 5h, 得到样品 CNT-DN-3 和 CNT-DN-5, XPS 测定显示 CNT-DN-5 的氧原子浓度为 10.68%, 高于 CNT-DN-3 的 9.73%, 总酸量也呈相同的规律, CNT-DN-5 样品的总酸量为 $1.28\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$, CNT-DN-3 的总酸量为 $1.15\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$, 但变化不大, 说明单纯使用硝酸, 延长处理时间可增加官能团的数量, 但效果不是很明显。由 2.3.4 和 2.3.6 讨论中数据可知, 官能团量对温度和浓度更为敏感, 考虑到实验操作时间, 为迅速增加总酸量可以通过提高酸的浓度, 提高温度的方法来实现。

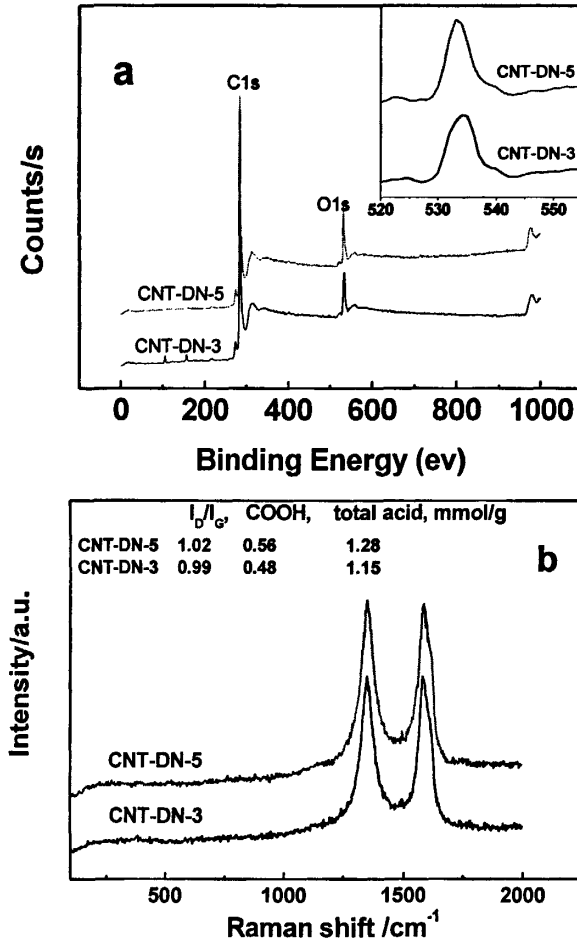


图 2-7 CNT-DN-3 和 CNT-DN-5 的 XPS 光谱(a)及拉曼光谱图(b)

Fig. 2-7 XPS and Raman spectra of CNT-DN-3 and CNT-DN-5

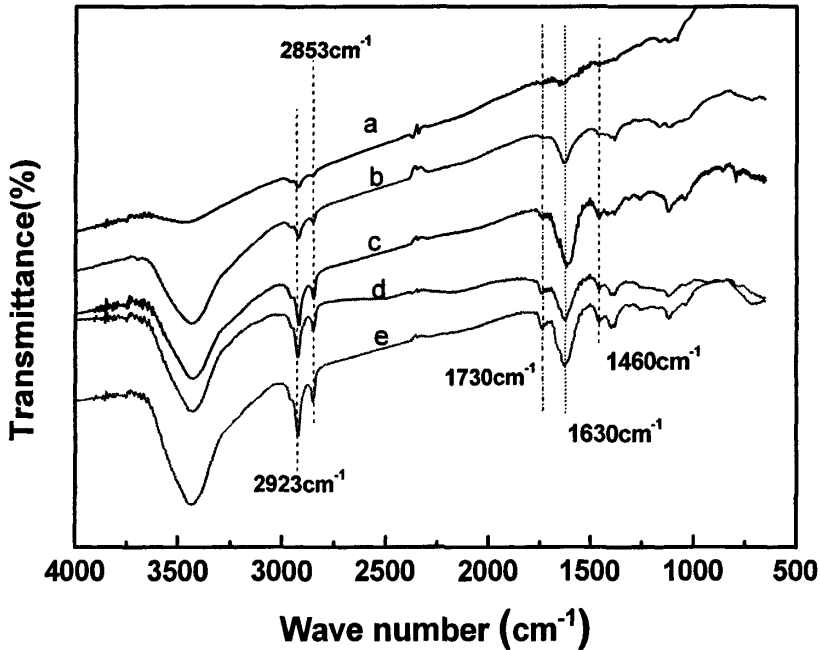
2.3.8 CNTs 表面官能团的原位红外分析

红外光谱是由于分子振动能级的跃迁（同时伴有转动能量级跃迁）而产生，经过处理后，MWNT 表面会生成大量的羟基，羰基和羧基等含氧基团，据有不同的吸收频率，使红外光谱具有相应的特征性。因此，可以用红外光谱定性分析 CNsT 表面的含氧基团，由于碳管是黑色的，吸收很大，纸样时样品和 KBr 的比例较低，加之碳管上面的官能团数量本来就少，因此常规的 KBr 压片不能排除环境中水等因素对红外峰的影响，因此我们采用原位红外的方法对其进行表征，具体方法见 2.2.5，结果如图 2-8 所示。

所有样品中在 3435、2923、2853、2350 和 1630 cm^{-1} 都有吸收峰。其中 3435 cm^{-1} 对应为 O-H 键的伸缩振动吸收峰；2350 cm^{-1} 为环境中的 CO_2 的吸收峰；1630 cm^{-1} 为 C=C 伸缩振动吸收峰，对应碳纳米管骨架的吸收峰，是由于 CNT 转折处或封口处

的五元环或七元环而产生的 C=C 的伸缩振动所致。原生碳纳米管表面惰性，其表面的 OH（对于 3435 cm^{-1} ）可能为未能完全去除的吸附水所致。而经酸处理之后，样品中引入大量的 -OH 与 -COOH，其强度大幅度增强。同时，经酸处理的碳纳米管样品还在 1460 cm^{-1} 和 1730 cm^{-1} （对应为 C=O 伸缩振动吸收峰）出现明显的吸收峰，说明经酸处理可在碳纳米管表面形成羧基、羟基，羰基等含氧基团。同时， 1730 cm^{-1} 处吸收峰强度随着氧化程度的增强而增强，说明强氧化会生成更多的表面羧基。经酸处理以后，在 2923 cm^{-1} 和 2853 cm^{-1} ， 1460 cm^{-1} 处的峰^[126,127]（这些峰对应为 CH_3- ， $-\text{CH}_2-$ 中的 C-H 键伸缩振动和变形振动吸收峰）也逐渐增强，说明随着酸氧化性的增强，处理后碳纳米管表面 sp^3 杂化的碳增多，缺陷增多。

红外结果与拉曼及滴定结果得到很好的吻合，进一步证明羧基主要是由酸的强氧化作用得到的，氧化作用增强，CNTs 的缺陷增多。



a.CNT-P; b.CNT-N; c.CNT-DM-100; d. CNT-DM-120; e. CNT-CM-120

图 2-8 不同处理方法得到的碳纳米管的红外光谱

Fig.2-8 FTIR spectra of CNTs treated by different methods

考虑到碳纳米管主体的碳为 sp^2 杂化，即使在酸处理后的样品中其主体 sp^2 碳仍占绝大多数，所以用 1630 cm^{-1} 的 C=C 伸缩振动吸收峰及 1730 cm^{-1} 的 C=O 伸缩振动吸收峰进行了相关强度计算，并与碳纳米管表面的 COOH 量进行了关联（图 2.9）。

随着酸氧化作用的增加，红外光谱上的两峰比值随 COOH 量迅速增长。说明红外光谱能够有效地表征氧化初期引入少量的 COOH。但随着氧化的深入，当 CNTs 表面的 COOH 量大于 $0.8 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ 后，红外光谱上的两峰比值基本不随 COOH 量的增长而变化。

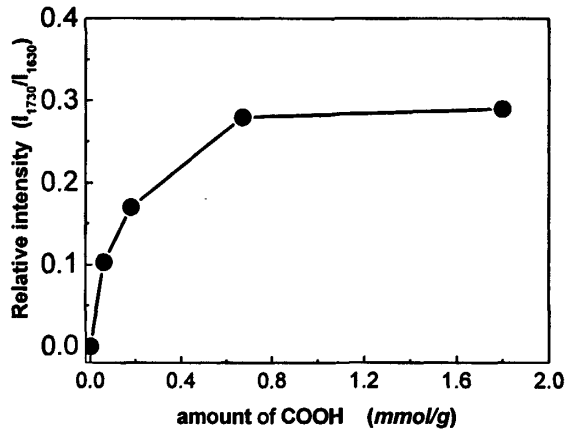


图 2-9 CNT 表面 COOH 量与红外光谱上 1730 cm^{-1} 与 1630 cm^{-1} 的峰强度比值的关系

Fig.2-9 Relationship between the amount of COOH group on CNT and the peak intensity ratio of 1730 cm^{-1} to 1630 cm^{-1} in FTIR spectra

2.3.9 处理方法对 CNTs 体相结构的影响

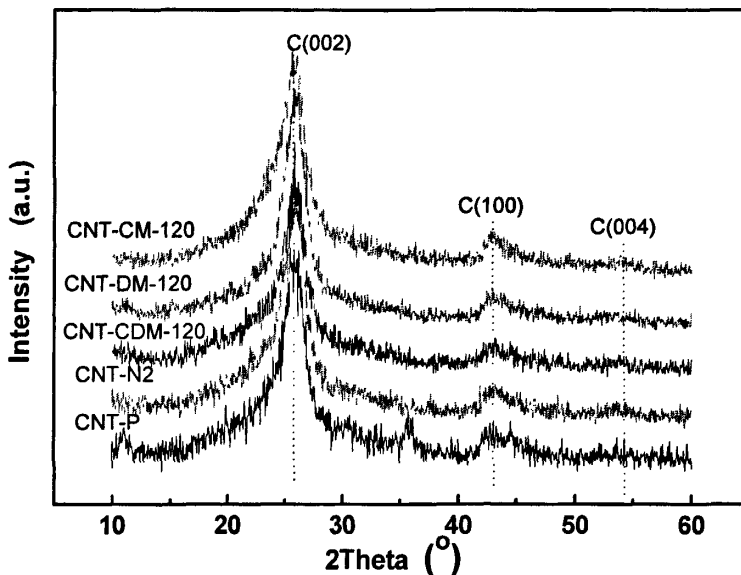


图 2-10 未处理的和不同方法处理后 CNTs 的 XRD 谱图

Fig.2-10 X-ray diffraction patterns of the untreated and the treated CNTs with the different conditions

处理前后的 MWNT 样品的 XRD 谱图见图 2-10 所示。在 2θ 等于 26° 、 42° 和 55° 分别对应石墨 (002)、(100) 和 (004) 晶面 的特征衍射峰。可以看出, 不同条件处理后, CNTs 的结构没有发生明显变化, 晶面的衍射峰与处理前相比没有明显改变。经浓混酸 120°C 处理 1h 的样品的最强的 (002) 衍射峰稍有宽化, 说明较强的氧化处理可使 CNTs 石墨层微晶变小, 体相具有更多的缺陷。

2.4 小结

(1) 从上述结果可以看出酸处理温度, 酸的类型、浓度及氧化处理时间都会影响 CNTs 上的总酸量、羧基比例以及 CNTs 的缺陷程度。硫酸的存在提高了酸的氧化性, 有利于提高羧基比例, 同时增加了 CNTs 的缺陷程度。表面官能团量及羧基比例对温度和浓度更为敏感, 提高处理温度和酸的浓度可有效增加碳纳米管表面官能团量和羧基比例。而缺陷程度对处理时间更为敏感, 处理时间长, 即使在低浓度下也会显著增加 CNTs 的缺陷程度, 因此可采用高浓度短时间的对碳纳米管进行处理。据此我们可以根据需要, 通过调变酸浓度, 处理温度, 酸种类和时间, 实现碳纳米管的可控制官能团化处理。

(2) 由于 CNTs 表面官能团包括 OH, COOH 和 C=O^[2], 从硝酸氧化与混酸氧化导致不同的 COOH 比例来看, 我们提出酸化机理, 碳纳米管的表面氧化可以分为两步, 首先, 弱氧化作用产生 OH 和 C=O, 随后强氧化作用引入 COOH, 这和醇上的羟基氧化成为羧基而生成羧酸一致。无论是处理温度, 酸种类还是酸浓度都可归结为氧化性强弱的问题, 氧化性越强, 碳管表面引入的官能团越多, 羧基比例增加的越多, 缺陷越多。

同时我们看到硝酸处理的 CNTs 的表面羧基比例非常低, 只有 25%, 说明总酸量中 OH 和 C=O 基团含量高。从 SiO₂ 纳米颗粒等的表面改性与接枝等文献可知, OH 和 C=O 对提高所修饰主体与其他物质的结合力也是非常有效的。若制备增强与导电 CNT-聚合物材料, 可采用硝酸处理引入一定量的官能团, 这样既保持碳管长度与管腔的完美性又可提供足够的结合力。如果要利用 CNTs 表面的羧基进行接枝或负载金属粒子, 则宜使用强酸进行氧化处理 CNTs。

总之, 结合拉曼光谱和酸碱滴定, 我们确定了不同的氧化条件下, 碳纳米管表面引入官能团的种类和比例, 以及对碳纳米管结构的影响。发现羧基的引入需要强氧化作用, 浓混酸的氧化性要强于单纯使用浓硝酸, 给表面带来更多的官能团及高羧基比例。可以通过弱氧化有选择的在碳纳米管表面引入 OH/C=O 基团同时尽可能减小氧化对碳纳米管的破坏程度, 这些结果对碳纳米管官能团化的特定应用是有意义的。

第三章 官能化碳纳米管性质的定量研究

3.1 引言

碳纳米管独特的电子性能,高导热率,高杨氏模量,独特的表面吸附特性,优异的场致发射能力和导电性能等,在场发射、分子电子器件、复合增强材料、储氢材料、催化剂等众多领域取得了广泛应用,但碳纳米管难溶于水及有机溶剂,且在溶液中易聚集成束的特点,极大限制了它在上述领域的研究与应用,碳管官能化技术的开发与发展为其在各领域的应用奠定了基础。

有关碳纳米管官能团化快速增长的文献数量^[27-41]表明,这是一个快速发展的领域,涌现了大量有关碳管官能团化的报道,但同时仍存在很多问题,例如许多方法难以重复;对碳管官能团化后直接应用,不知道引入多少基团,所引入官能团的数量和种类对碳纳米管或碳纳米管复合材料体系的影响程度等。即使对人们常使用的酸氧化方法也因为所使用的碳管不同,在处理效果上存在很大差异。因此不仅开发可控官能团化技术很重要,对碳管官能团化进行定量表征也同样重要。碳管表面官能团数量关系到其与基体的界面结合程度,自身结构的变化程度,对其定量表征有利于构筑结构清晰的金属-CNT材料,更好的理解这类材料的结构与性能间的关系。

然而,目前常用的分析检测手段,如透射电镜(TEM)、扫描电镜(SEM)、原子力显微镜(AFM)以及拉曼光谱(Raman)等,只能对CNTs本身的形貌,结构等性质提供信息,无法给出碳管表面官能团的定量信息。近几年来,已有研究者应用高温灼烧、重量分析、液相红外光谱法^[128-131]定量测定官能团量,以及我们上一章节所采用的Hu^[51]等报道的酸碱滴定方法,但都存在着要求设备高,条件苛刻,误差大(50%左右),操作繁琐等问题,因此建立准确、快速、简单的定量分析检测碳纳米管表面官能团量的方法将对碳纳米管的分析表征及其应用起到重要作用。

我们利用上一章得到的可控官能团化技术,制备了一批官能团化的CNTs,通过电镜、拉曼、XRD、XPS、N₂吸附并结合宏观滴定实验,详细考察处理前后碳纳米管纹理结构的变化,表面含氧官能团的变化,结构完整度的变化等。为构筑结构清晰的Pt/CNTs催化剂体系提供依据,并开发碳管官能团量的定量表征方法。

3.2 实验部分

3.2.1 化学试剂和实验仪器

3.2.1.1 主要化学试剂

碳纳米管	纯度>98%，外径 8-15 nm，内径 2-4 nm，长度达几十微米	清华大学化工系提供
活性炭	椰壳	北京光华木材厂
HCl	分析纯	北京化工厂
浓硫酸	分析纯，纯度 98%	北京化工厂
浓硝酸	分析纯，纯度 68%	北京化工厂
NaOH	分析纯	北京化工厂
NaHCO ₃	分析纯	中国医药公司
无水乙醇	分析纯	北京化工厂
邻苯二甲酸氢钾	分析纯	北京化学试剂公司
基准 Na ₂ CO ₃ 粉	分析纯	北京益利精细化学品有限公司
氮气	纯度>99.999%	普莱克斯气体公司

3.2.1.2 实验仪器

电热鼓风干燥箱	DHG-9055A	上海一衡科学仪器有限公司
集热式恒温加热磁力搅拌器	DF-101S	郑州长城科工贸有限公司
超声波清洗器	KQ5200B	昆山超声仪器有限公司
PH 计	FE20K	瑞士梅特勒
扫描电镜	JSF7401F	日本电子公司
透射电镜	JOEL 2010	日本电子公司
显微拉曼光谱仪	RM2000	英国雷尼绍公司
红外光谱仪	Nexus65 型	美国 Nicolet 公司
X 射线光电子能谱仪	ESCALAB 250 型	美国 Thermofisher 公司
比表面分析仪	ASAP 2010	Micromeritics 仪器公司
真空泵	SHZ-D	予华仪器有限公司
XRD	D/Max2500UB2+/PC	日本理学
电子天平	万分之一 BS224S	德国 Sartorius 公司

3.2.2 碳纳米管的官能团化处理

由 CVD 法制备的原生碳管，标记为 CNT-P，纯度>98%，外径 8-15nm，内径 2-4nm，长度达几十微米。

将 4g 原生碳纳米管放于 200ml 浓硫酸和浓硝酸的混酸中（体积比为 3），机械搅拌下在 120℃ 油浴中冷凝回流处理 1h，冷却至室温，微孔滤膜过滤，去离子水洗涤至中性，在洁净的烘箱中 120℃ 下干燥 24h，样品标记为 CNT-120。

将 4g 原生碳纳米管放于 200ml 浓硫酸和浓硝酸的混酸中（体积比为 3），机械搅

拌下在 130℃油浴中冷凝回流处理 1h, 冷却至室温, 离心机离心分离, 去离子水洗涤至中性, 在洁净的烘箱中 110℃下干燥 24h, 样品标记为 CNT-130。

将 4g 原生碳纳米管放于 200ml 浓硫酸和浓硝酸的混酸中 (体积比为 3), 机械搅拌下在 140℃油浴中冷凝回流处理 1h, 冷却至室温, 离心机离心分离, 去离子水洗涤至中性, 在洁净的烘箱中 110℃下干燥 24h, 样品标记为 CNT-140。

将 4g 原生碳纳米管放于 200ml 浓硝酸中, 机械搅拌下在 120℃油浴中冷凝回流 3h, 冷却至室温, 微孔滤膜过滤, 去离子水洗涤至中性, 在洁净的烘箱中 110℃下干燥 24h, 样品标记为 CNT-N。

分别取 4g 原生碳纳米管放于 200ml 浓硫酸和浓硝酸的混酸中 (体积比为 3), 机械搅拌下在 55℃下处理 1-4h, 冷却至室温, 微孔滤膜过滤, 去离子水洗涤至中性, 在洁净的烘箱中 110℃下干燥 24h, 样品分别标记为 CNT-55-1 和 CNT-55-4。

分别取 4g 原生碳纳米管放于 200ml 浓硫酸和浓硝酸的混酸中 (体积比为 3), 分别在 30℃、55℃下超声处理 1-4h, 超声功率 160W, 50KHz, 冷却至室温, 微孔滤膜过滤, 去离子水洗涤至中性, 在洁净的烘箱中 110℃下干燥 24h, 样品分别标记为 CNT-30U-1、CNT-30U-4 和 CNT-55U-1, CNT-55U-4。

3.2.3 CNTs 样品的表征

3.2.3.1 样品形貌测定

官能团化前后的碳纳米管样品用扫描电镜和高分辨透射电镜表征, 以观察处理前后 CNTs 形貌的变化, 仪器及测定条件同 2.1.3.1。

3.2.3.2 样品的拉曼测定

仪器及测定条件同 2.1.3.2。

3.2.3.3 Boehm's 滴定法测定表面官能团

仪器及测定条件同 2.1.3.3。取多次平行试验的结果做平均值。

3.2.3.4 X 射线粉末晶体衍射测定

采用日本理学公司 D/Max2500UB2+/PC 型 X 射线衍射仪, Cu/K-alpha1 ($\lambda=1.54056\text{\AA}$), 管压为 40Kv, 管电流 200mA, 扫描范围 3°-90°, 扫描速度 10°/min。测定处理前后碳纳米管体相结构的变化。

3.2.3.5 比表面积孔结构的测定

采用美国Micromeritics公司产ASAP-2010自动吸附仪, 高纯N₂(99.99%)为吸附质,

在液氮温度(77.4K)测定不同压力下 N_2 的吸附体积,测试的相对压力(P / P_0)范围为0~0.995。样品测试前经120℃、12小时以上充分脱气处理。比表面积由BET方程计算得出,BJH法测定中孔孔径分布,H-K法测定微孔孔径分布,总孔体积为相对压力0.97时吸附体积转换为液态的体积,微孔体积和中孔面积用T-plot计算,微孔面积是BET面积减去中孔面积得到。

3.2.3.6d XPS 测定

美国 Thermofisher 公司的 ESCALAB 250 型 x 射线光电子能谱仪,单色 AlK α 靶为 X 射线激发源 (1486.6ev, 15KV), CAE 模式, X 射线能量 150W。

粉末样品经充分干燥后用导电胶粘在铝箔上,压实后再粘到样品台上,然后放入仪器的样品室中抽真空后做测试。

3.2.3.7 分散性(亲水性)观察

将 0.02g 处理前后的碳纳米管样品在 3.5ml 去离子,水中超声分散 10 分钟,观察样品分散情况。

3.3 结果与讨论

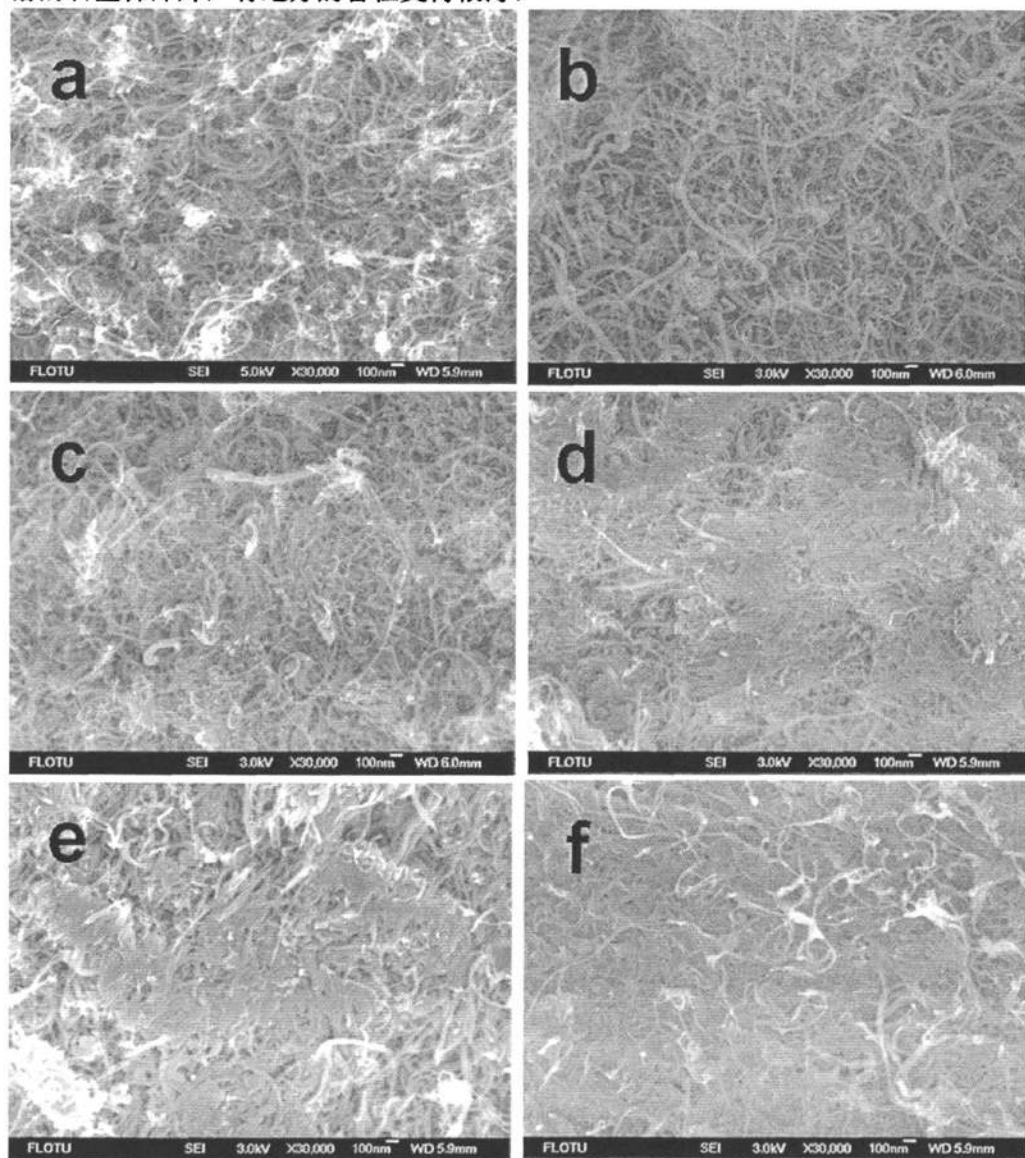
3.3.1 官能化前后 CNTs 形貌的变化

通过扫描和透射电镜可以很好的观察处理前后 CNTs 的形貌变化。图 3-1 和 3-2 为原生碳纳米管和各温度下处理的碳纳米管的 SEM 和 TEM 图像。

原生碳纳米管具有较大的长径比,管长一般为几十微米,呈松散聚团结构[图 3-1(a)],密度为 200-300kg/m³[120,132]。30℃浓混酸处理 4h 后,聚团结构被打破,仍保持松散形态,55℃浓混酸处理 4h 后,明显看到碳管长度变短,堆积致密。在碳纳米管外壁除了六元环之外还存在一些五元环和七元环,以及一些 sp³ 杂化的缺陷,这些位置处于亚稳态,易被氧化,当氧化进行到一定程度,CNTs 就会从曲率较大的部位和缺陷处断开,管长变短,或在缺陷处发生石墨片剥落,并容易在缺陷部位引入含氧基团。经过 120℃浓混酸处理 1h 后,管长变短至几微米,堆积更加致密[图 3-1(d)],堆密度达到 1300kg/m³,再升高处理温度到 130℃和 140℃,碳管受到的破坏程度越加严重。由于处理后,碳管亲水性增加,液相诱导浓缩作用使疏松的碳管变得结构紧密,密度增加。

从 TEM 照片上可以看到原生碳纳米管管壁较为光滑,具有明显的孔隙结构,其内径约为 2-6nm[图 3-2(a)]。经过浓混酸 30℃处理 4h,CNTs 表面出现少量微孔的凸起和缺陷(图 3-2(b)箭头所示),经过浓混酸 55℃处理 4h 后,虽然碳纳米管的结构保持相对完整,但是管的表面都有一定的被侵蚀现象[图 3-2(c)],管外壁变得粗糙,缺陷部

位增多,并可明显看到开口管增多,部分孔隙和石墨层受到破坏。当在 120℃浓混酸处理 1h,管壁厚度变得不均匀,有些地方变得很薄,部分石墨层受到破坏,层间距加大,同时孔内径变大,有石墨稀的碎片从管壁上脱离下来。130℃浓混酸处理 1h 的 TEM 也显示出开口增多,管径粗细不均,缺陷很多,石墨层变得不连续,升温到 140℃,这种缺陷程度更加严重,碳管长度被截得更短,可明显观察到更多的打开的管口,脱落的石墨稀碎片,有地方的管径变得很薄。



a. CNT-P b. CNT-30U-4 c. CNT-55U-4 d. CNT-120 e. CNT-130 f. CNT-140

图 3-1 不同处理条件 CNTs 的 SEM 照片

Fig.3-1 SEM images of CNTs by different conditions

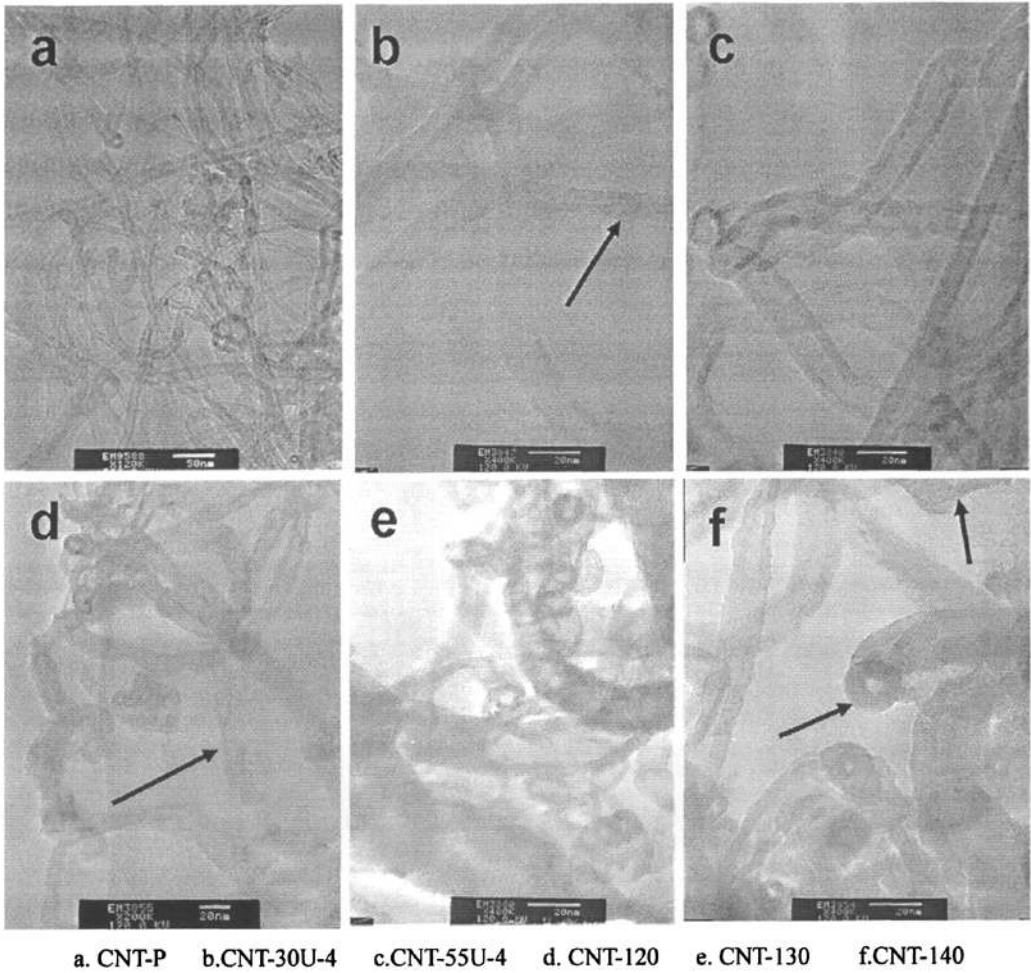


图 3-2 不同处理条件 CNTs 的 TEM 照片

Fig.3-2 TEM images of CNTs by different conditions

3.3.2 官能化 CNTs 的缺陷表征

Raman 光谱是基于物质对光的散射现象而建立的一种散射光谱。分子振动要产生 Raman 位移服从一定的选择规律，只有分子的极化率发生变化的振动，在振动过程中有能量的转移，才能产生 Raman 光谱。对于碳纳米管的特殊结构，具有很大的离域的 Π - Π 共轭键，因此 Raman 光谱成了表征碳纳米管的常用工具。在 CNTs 的拉曼光谱中，常用 1350cm^{-1} 和 1580cm^{-1} 两个峰的强度之比 I_D/I_G 来表征碳纳米管的缺陷程度，前者对应于碳纳米管的无序结构，后者对应于碳纳米管的石墨有序结构^[122]，两者的比值越高，缺陷程度越大^[123]。图 3-3 为不同条件下处理的 CNTs 的拉曼光谱图。

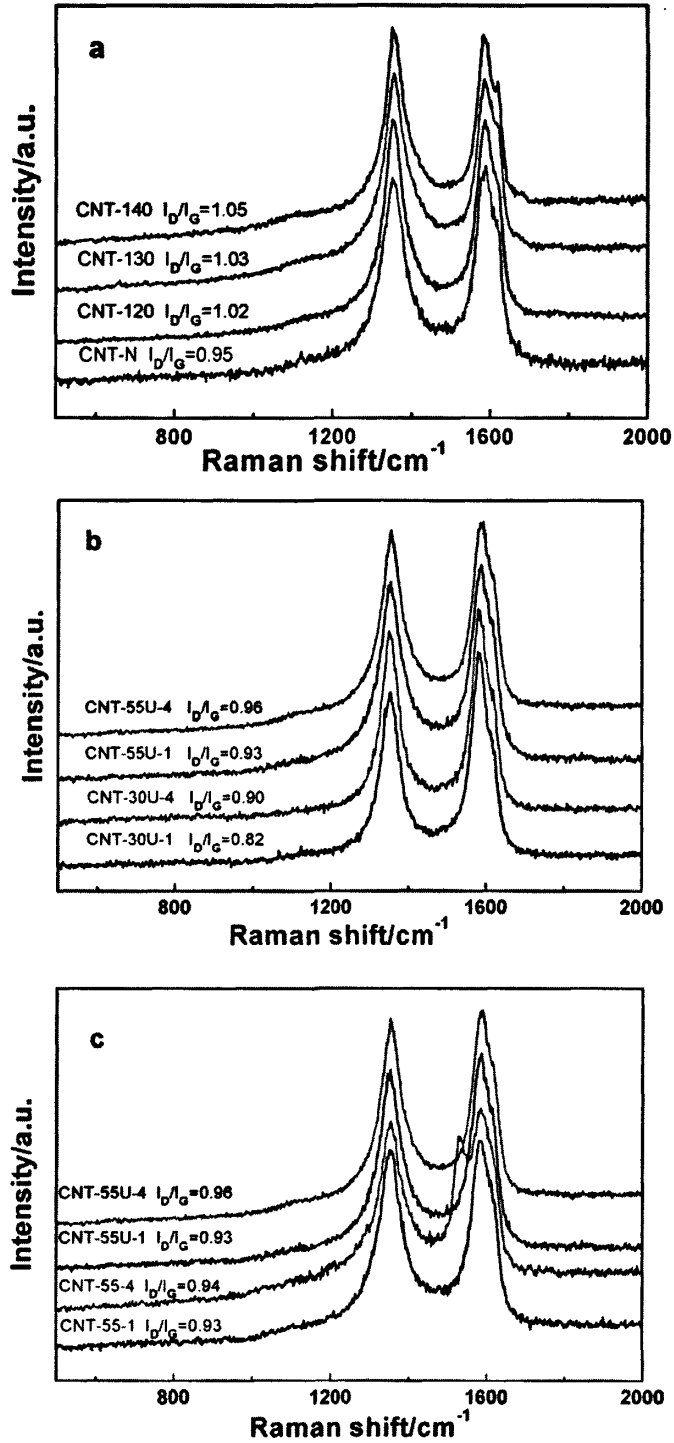


图 3-3 不同处理条件的 CNTs 拉曼图

Fig.3-3 Raman spectra of CNTs by different conditions

经过官能团处理以后的 I_D/I_G 与原生碳管的相比均发生了变化。不管是在 55°C 还是 30°C ，当处理时间从 1h 增加到 4h， I_D/I_G 都增加， 30°C 超声处理， I_D/I_G 从 1h 的 0.82 增加到 4h 的 0.90， 55°C 超声处理， I_D/I_G 从 1 小时的 0.93 到 4h 的 0.96，说明随着处理时间的增加，碳管缺陷程度增加。注意到 55°C 不采用超声处理而伴随搅拌时，处理时间从 1h 到 4h，样品的 I_D/I_G 从 0.93 仅增加到 0.94，说明超声处理会增加碳管的缺陷程度。比较 CNT-30U-1，CNT-55-1，CNT-120，CNT-130 和 CNT-140，处理时间都是 1h，随着温度的升高， I_D/I_G 分别为 0.82，0.93，1.02，1.03 和 1.05，即碳管的缺陷程度是随着温度的增加而增大。这和电镜照片的结果是一致的。

3.3.3 CNTs 表面含氧基团的宏观定量测定

通过不同处理方法的 CNTs 的红外研究 (2.3.8) 知道，处理后 CNTs 表面生成了羟基，羰基，羧基等含氧基团，并根据处理条件不同，其表面官能团的种类和数量也各不相同。作为催化剂载体，CNTs 表面的含氧基团对许多方面的性质都有很大的影响^[60,62]，比如 CNTs 与反应溶液的的相溶性、官能团对其负载的活性组分的分散度的影响、活性组分与 CNTs 之间的相互作用力等，这些都会进一步影响催化剂的性能。但要注意的是，碳纳米管处理不当，则会造成表面的剥落、刻蚀等，破坏碳纳米管的结构。因此，对表面含氧基团的总量以及各类含氧基团的定量测定是很重要的。

处理后的 CNTs 表面含氧基团呈酸性，可与 NaOH 和 NaHCO_3 标准溶液反应，因此可利用滴定的方法宏观定量测定表面的总酸量和羧酸量。采用 Boehm's 滴定法，总酸量通过氢氧化钠的滴定得到，羧酸的量可以通过碳酸氢钠的滴定得到。羧基比例可以通过羧酸量与总酸量的比值得到。所得的各样品的滴定结果见表 3.1。

滴定数据显示，使用浓混酸对 CNTs 进行处理，当处理温度为 30°C ，处理 4h 的总酸量为 $0.885\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ ，羧酸比例为 88.9%，处理 1h 的总酸量为 $0.742\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ ，羧酸比例为 81.9%；提高温度到 55°C ，总酸量从 1h 的 $1.327\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ (CNT-55U-1) 增加到 4h 的 $1.604\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ (CNT-55U-4)，羧酸比例也相应地从 86.3% 提高到 90.7%。说明随着处理时间的延长，总酸量增加，并且羧酸比例也在增加。提高温度到 120°C ，总酸量达到最大值 $2.12\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ ，继续提高温度到 130°C ，总酸量为 $1.98\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ ， 140°C 时总酸量为 $1.757\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ ，即便考虑到测定的误差，总酸量的趋势也是下降的，即当处理温度超过 120°C ，总酸量反而下降，即在一定范围内增加氧化性可有效提高表面官能团的数量，过度氧化官能团数量反而减少。原因可能是，在浓混酸的回流过程中，产生自由氧首先与 CNTs 上缺陷处或端口处的不饱和碳结合，形成表面的官能团，这种缺陷或端口的数量是有限的，绝对数量不会太多，随着温度的升高，产生的自由氧也增多，对 CNTs 管壁的侵蚀作用增强，碳管结构破坏程度增加，导致部分管壁的剥落，脱落的下来的石墨薄片上碳的活性比碳管壁层的碳的活性高，更容易被完全氧化为最终产物 CO_2 ，因而造成表面官能团数量的减少，这可从比较三者的拉曼数据看出，

对应的 I_D/I_G 分别为 1.02, 1.03 和 1.05, 说明 CNT-140 的缺陷程度最大。同时从 CNT-130 和 CNT-140 的 SEM 和 TEM 照片也可发现, CNTs 被氧化得更短, 结构破坏程度增加, 结构不规整的管外壁被氧化掉, 导致 CNTs 的外径变小, 内径变大, 管壁变薄, 石墨薄片从管壁上脱落, 所以过度氧化会造成总酸量的减少。

表 3-1 Boehm's 滴定结果

Table 3-1 The results of Boehm's titration

CNT 样品	总酸量($\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$)	羧酸量($\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$)	羧酸比例(%)
CNT-120	2.12	1.80	84.9
CNT-130	1.98	1.90	95.9
CNT-140	1.757	1.717	97.7
CNT-30U-1	0.742	0.608	81.9
CNT-30U-4	0.885	0.787	88.9
CNT-55U-1	1.327	1.145	86.3
CNT-55U-4	1.604	1.455	90.7
CNT-55-1	1.536	1.251	81.4
CNT-55-4	1.593	1.324	83.1
CNT-N	1.032	0.660	64.0

观察羧酸比例发现, 当处理 1h, 温度为 55℃时羧酸比例为 81.4%, 120℃时羧酸比例为 84.9%, 升高温度到 130℃和 140℃, 羧酸比例分别增加到 95.9%和 97.7%, 与总酸量的趋势不同, 并没有到 120℃以后下降, 而是随着温度的升高而增加的。这从另一方面也证明了氧化反应的机理, 在氧化过程中, 自由氧首先与 CNTs 上亚稳态的五边形/七边形碳环上的悬挂键及表面缺陷处的悬键相连, 形成羟基化学官能团, 继续与自由氧作用, 继续氧化形成羰基及羧基官能团, 所以随着氧化程度的加深, 羧基比例增加, 因而 CNT-140 的羧酸比例在三者中最高。

3.3.4 官能化 CNTs 表面化学状态的表征

XPS 谱图可以表征出样品的表面化学元素及组成, 对不同处理的 CNTs 样品进行 XPS 测定得到其表面信息。不同处理条件 CNTs 的全谱见图 3-4, 所有的谱图中均出现 C1s 和 O1s 峰, 未发现催化剂金属离子的金属杂质峰, C1s 的电子结合能约为 284.7ev, O1s 的电子结合能约为 532ev, 除了这两个明显的峰外, 还有痕量的 N1s 峰, 大约在 400ev 左右。N1s 峰的存在是由于 CNTs 浓混酸氧化过程中, N 插入到石墨层中引起的^[133], 由于含量很低, 在以后的计算中忽略不计。

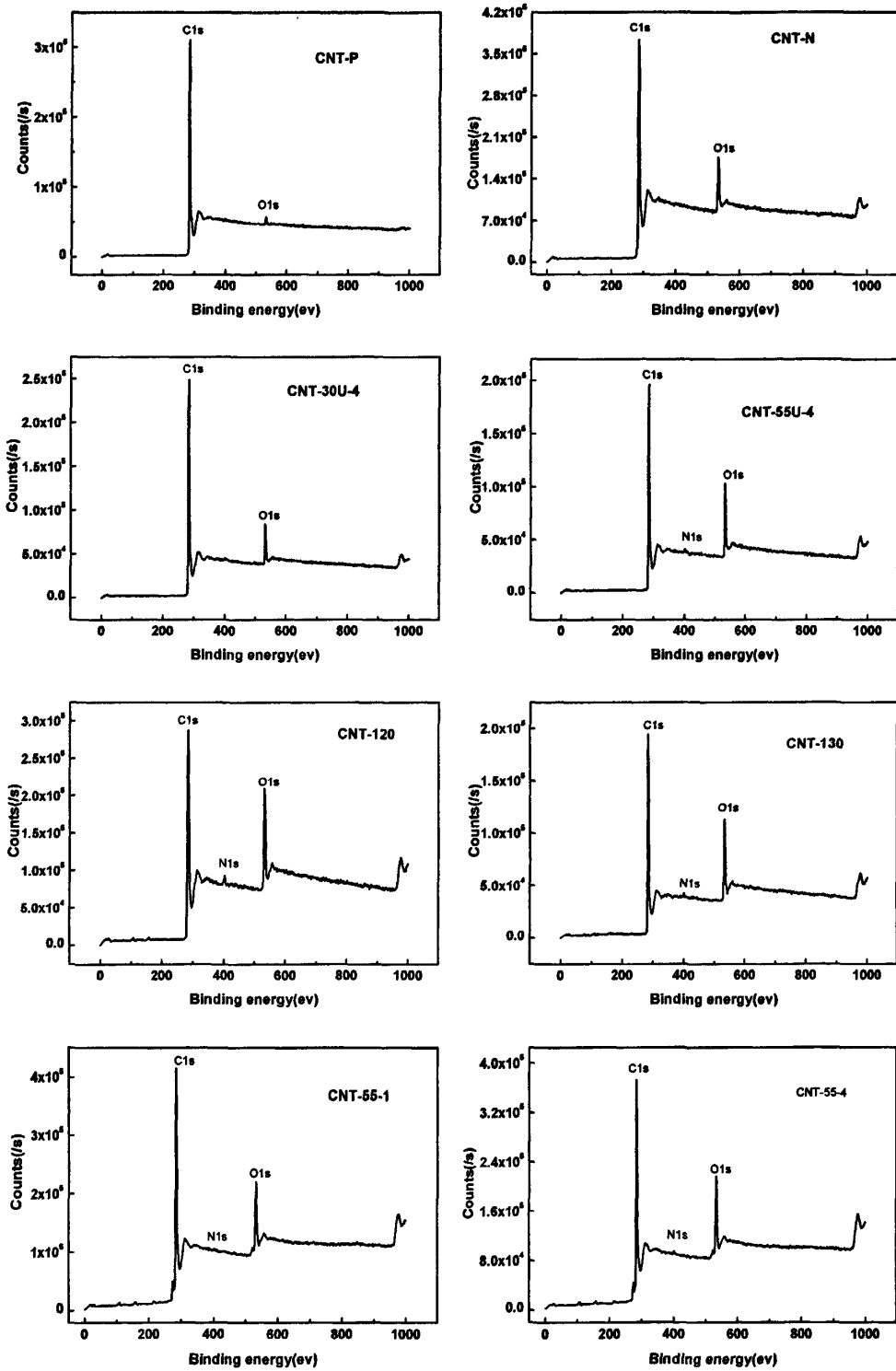


图 3-4 各处理条件下 CNTs 的 XPS 全谱

Fig. 3-4 XPS survey spectra of the CNTs with different treatment

从图 3-4 很明显的看出，随着氧化温度增加，O1s 的峰强度增加。为了比较表面氧含量，对各个样品的 C1s 峰强度归一化后，得到图 3-5。

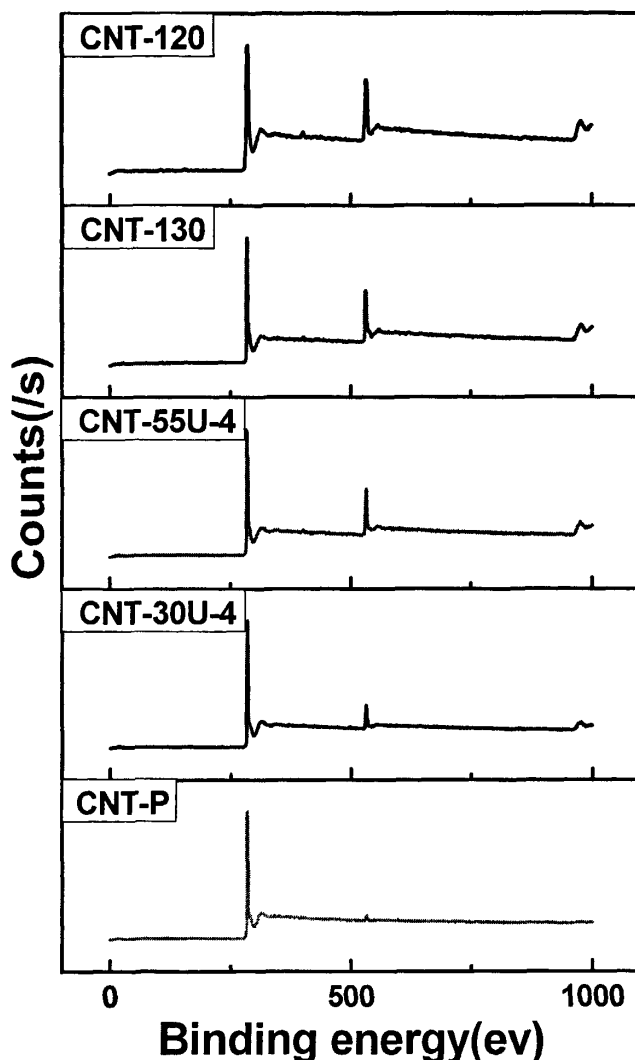


图 3-5 归一化后不同 CNTs 全谱比较

Fig.3-5 Normalized XPS survey spectra of CNTs

比较 O1s 峰强度，发现随着氧化温度的增加，O1s 峰逐渐增高，120℃达到最高的氧含量，继续升高温度到 130℃，含氧量反而下降。为比较具体数据，用 XPSpeak 软件分别选择 C 和 O 的高分辨扫描谱图，扣除 shirley 基线，求出峰面积，利用灵敏度因子面积法计算出来 O 原子浓度 0%，见表 3-2。其中 O 的灵敏度因子为 2.93，C 的为 1。

原生 CNTs 由于含有微量氧，氧原子含量为 1.97%，这主要来自表面污染和空气

中的少量氧化。在浓混酸中 30℃超声 4h 后, 氧原子含量增加到 7.63%, 提高温度到 55℃, 超声 4h 后, 氧原子含量几乎涨了一倍, 达到 12.24%, 在浓混酸中于 120℃回流 1h, 氧原子含量达到 16.21%, 而在浓混酸中于 130℃回流 1h, 氧原子含量略有下降, 为 15.89%, 说明温度提高可有效增加表面含氧官能团量, 但温度再提高, 表面含氧量反而下降, 这和滴定数据中的总酸量一致。其原因可能是随着氧化的进行, 碳管结构遭到一定程度的破坏, 石墨碳层剥离下来, 导致官能团数量下降。拉曼数据显示, CNT-130 的 I_D/I_G 为 1.03, 高于 CNT-120 的 1.02, 同时电镜照片 (图 3-1) 也可看出 CNT-130 的缺陷程度大, 这些数据证明了以上推测, 所以浓混酸处理 CNTs, 以 120℃处理 1h 为宜。当只用浓硝酸处理时, 即使在较高的温度下 (120℃), 延长处理时间到 3h, 表面氧原子浓度仅为 9.43%, 远低于 120℃下浓混酸处理 1 小时的 16.21%, 但造成的缺陷程度低, I_D/I_G 为 0.95。

表 3-2 不同条件下 CNTs 的 XPS 测定的表面组成

Table 3-2 Surface composition of CNTs with different methods determined by XPS

Sample	Element	Peak position(ev)	Sensitive	Atomic concentration %	n_o/n_c
CNT-P	C1s	284.66	1	98.03	0.020
	O1s	532.3	2.93	1.97	
CNT-30U-4	C1s	284.74	1	92.37	0.083
	O1s	532.9	2.93	7.63	
CNT-55U-4	C1s	284.61	1	87.76	0.139
	O1s	532.7	2.93	12.24	
CNT-130	C1s	284.74	1	84.11	0.189
	O1s	533.0	2.93	15.89	
CNT-120	C1s	284.79	1	83.79	0.193
	O1s	533.31	2.93	16.21	
CNT-55-1	C1s	284.96	1	88.29	0.133
	O1s	533.7	2.93	11.71	
CNT-55-4	C1s	285.03	1	87.39	0.144
	O1s	533.46	2.93	12.61	
CNT-N	C1s	284.81	1	90.57	0.104
	O1s	533.0	2.93	9.43	

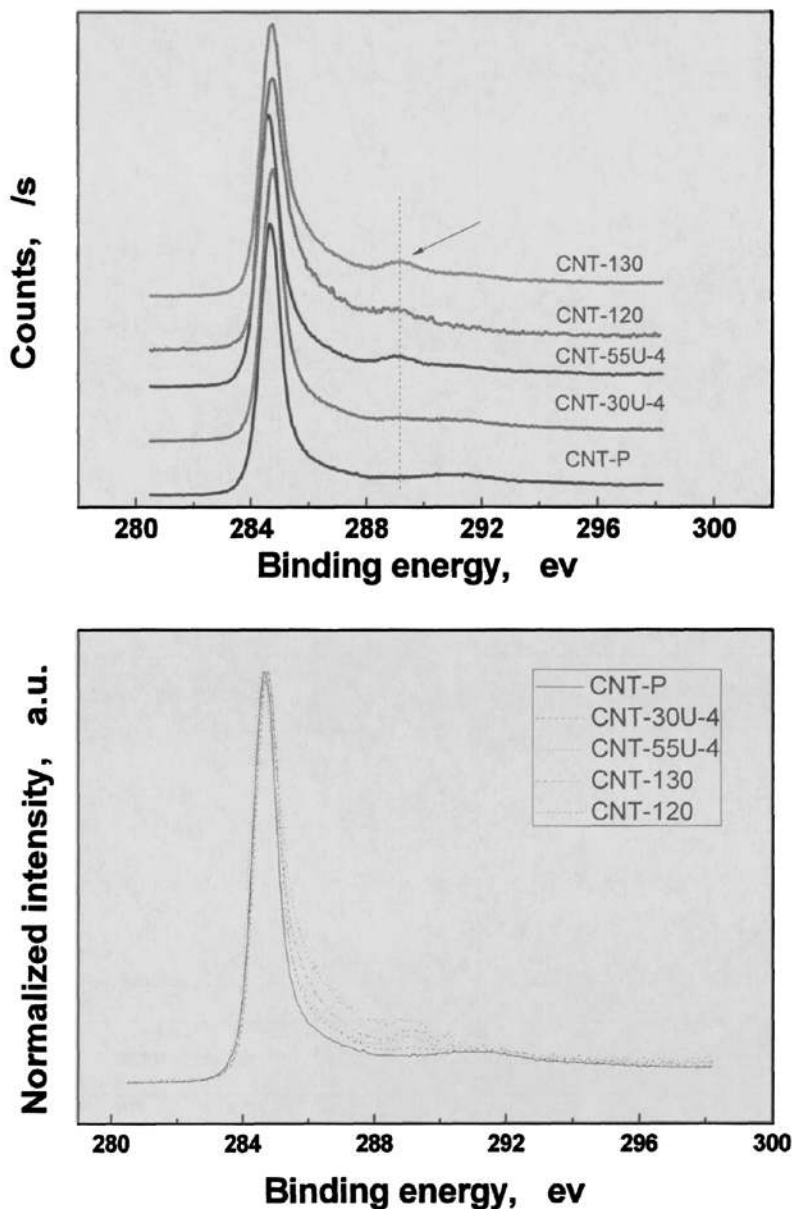


图 3-6 不同处理条件下 CNTs 的 C1s 的 XPS 谱图

Fig. 3-6 C1s XPS spectra of CNTs treated by different method

由于 CNTs 表面引入的氧原子的电负性比碳原子的强, 使 CNTs 表面上碳原子的化学环境发生变化。C1s 峰的形状改变对碳材料的物理和化学状态非常敏感, 从图 3-6(a)中可见, 最大峰位置保持在 284.7eV 不变, 高结合能端变化明显, 原生碳纳米管和 30℃ 浓混酸处理 4h 的碳纳米管, 在 289eV 处看不到突起, 温度升高到 55℃ 时在 289eV 处出现明显的凸起, 温度继续升高到 120℃ 和 130℃, 凸起加大, 随着氧化程度加深

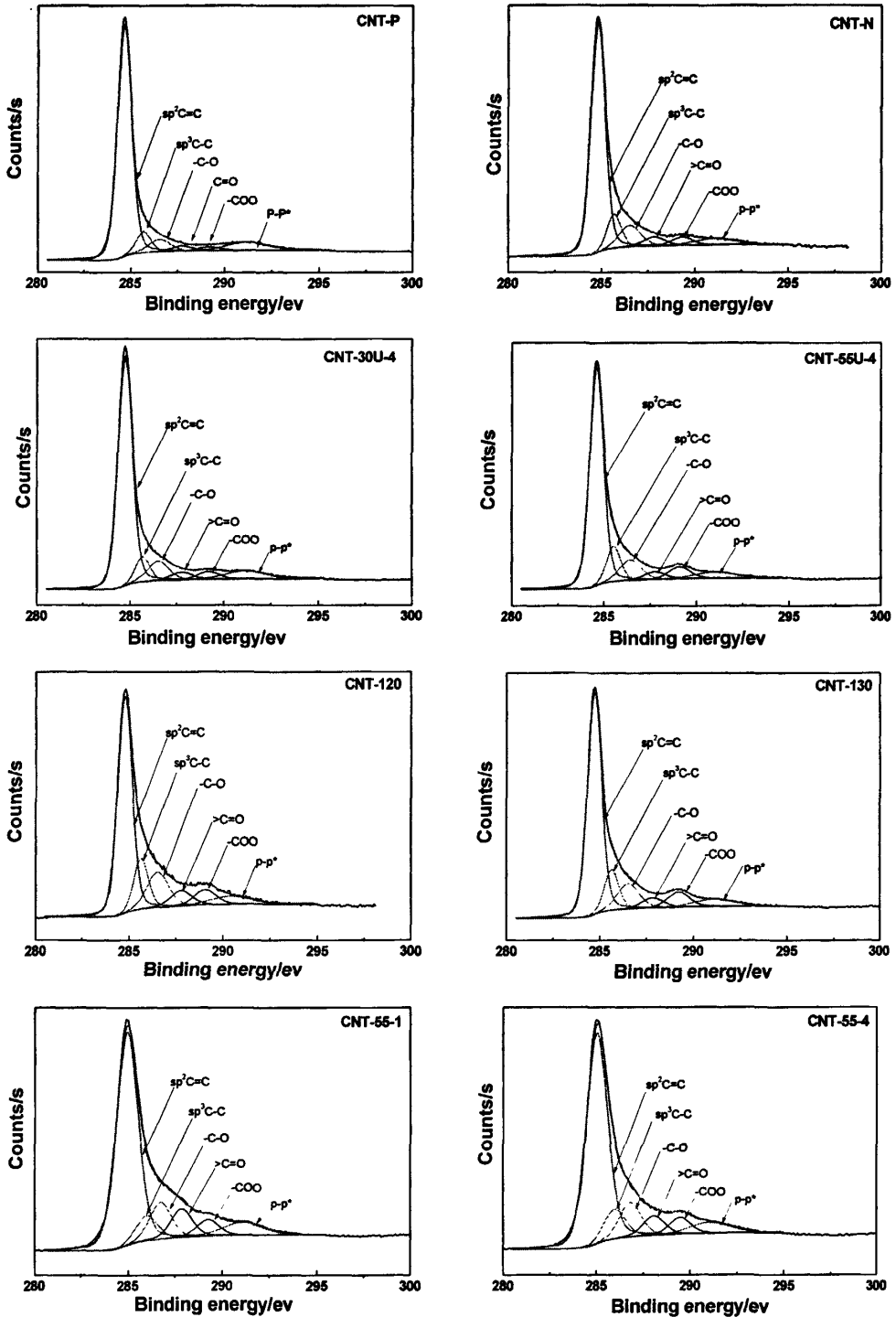


图 3-7 CNTs 的 XPS C1s 的分峰处理及官能团归属

Fig.3-7 XPS C1s peak deconvolution of CNTs and the assigned bonds

而变大,说明酸氧化打开碳管端口,并引入-COO^[13]。半峰宽也随着氧化程度加深明显增大(图 3-6(b)),峰不对称度增大,说明酸处理不仅导致 CNTs 形貌有一定程度的损

伤,同时引起化学结构的变化。在 291ev 附近的膨起为 CNTs 中 π 键的特征震激峰(shake up peak), 这从原生 CNTs 的谱图中可清晰看到, 氧化处理以后该峰大小基本没有变化(图 3-6(b)), 说明所采用的酸氧化处理条件不会导致 π 键受损, 即不会影响 CNTs 大 π 键的电子传输。

氧原子与碳原子在碳纳米管表面上成键会改变碳原子的电子结合能, 因此我们对 Cls 的高分辨 XPS 谱图用 XPSpeak 软件进行分峰处理, 限定官能团的半峰宽均相等, 均为 1.35ev, 选取基线为 shirley, 结合能选取范围为 295-280.5ev, 结果如图 3-7 所示。Cls 峰可以被分为 5 部分, 各个峰的归属如下^[134-137]: sp^2 C=C (284.61ev-285.04ev), sp^3 C-C (285.55ev-285.99ev), C-O (286.45-286.83ev), >C=O (287.68ev-288.09ev), -COO (289.06ev-289.48ev), sp^2 C=C 的伴随激震跃迁 $\pi \rightarrow \pi^*$ (290.4ev-291.17ev)。

这些结果说明在氧化碳纳米管的表面上存在羟基、羰基和羧基的官能基团, 分峰后的计算结果见表 3-3。

表 3-3 CNTs 表面官能团的种类和含量

Table 3-3 Kinds and percentage contents of CNTs surface functional group

Groups	sp^2 C=C		sp^3 C-C		C-OH		C=O		COOH		$\pi \rightarrow \pi^*$	
	B.E.	CON	B.E.	CON	B.E.	CON	B.E.	CON	B.E.	CON	B.E.	CON
	(ev)	(%)	(ev)	(%)	(ev)	(%)	(ev)	(%)	(ev)	(%)	(ev)	(%)
CNT-P	284.67	74.92	285.68	6.76	286.54	6.08	287.68	2.63	289.17	2.06	291.17	7.56
CNT-30U-4	284.75	69.33	285.68	7.60	286.51	8.95	287.77	3.65	289.18	3.57	291.14	6.85
CNT-55U-4	284.61	65.87	285.55	10.65	286.45	9.32	287.75	3.52	289.09	5.54	290.96	5.11
CNT-120	284.78	55.90	285.65	12.99	286.54	13.52	287.8	5.93	289.06	5.86	290.4	5.80
CNT-130	284.72	62.08	285.65	11.36	286.53	10.55	287.82	4.21	289.21	6.34	291.08	5.45
CNT-N	284.83	67.78	285.7	9.96	286.55	9.46	287.82	4.03	289.32	3.62	291.06	5.14
CNT-55-1	284.96	61.45	285.96	7.37	286.72	11.02	287.86	8.30	289.25	4.88	291.07	6.99
CNT-55-4	285.04	63.51	285.99	9.21	286.83	10.33	288.09	5.83	289.48	5.10	191.07	6.02

表 3-3 列出了各种处理条件下 CNTs 表面各含氧基团及不同杂化碳的变化, sp^2 杂化碳代表碳纳米管侧壁的石墨薄片结构的碳, sp^3 杂化碳代表缺陷和表面悬挂键的碳^[13], 为了更加清楚地比较处理条件对 CNTs 表面生成的各种含氧基团的影响, 把表 3-3 的中部分数据做成图的形式, 如图 3-8 所示。

从图 3-8 可以看出, 原生碳管表面的随着处理温度的提高, sp^3 C-C 与 sp^2 C=C 含量之比增加, 说明随着碳管表面的石墨层不断被氧化, 产生的悬挂键增加, 生成更多的活性炭原子, 到 130℃ 反而下降, 可能是 130℃ 碳管的表面碳层脱落所致。

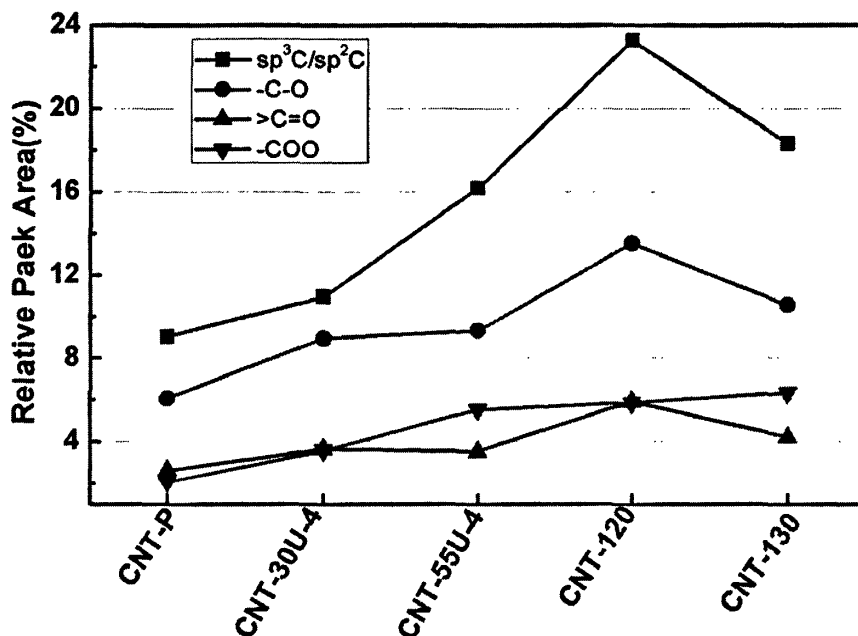


图 3-8 各个官能团的变化趋势

Fig.3-8 The change trend of all functional groups

观察表面羟基, 羰基和羧基的变化发现, 各个样品的表面羟基含量均大于表面羰基和羧基的含量, 占到总官能团量的 50%左右, 说明表面羟基较为容易引入, 随着温度的提高, 羟基和羰基先增加后减少, 而羧基在测定范围内没有出现极值, 这主要是由于氧化过程先是 sp^3 杂化碳结合 -OH 等形成表面羟基, 随着氧化的进行, 进一步转化为表面羰基, 消耗了羟基, 羰基继续氧化形成表面羧基, 所以羟基和羰基会出现这样的变化, 而羧基在测定温度范围内是递增的, 但观察到羧基的增加速度也趋于平缓, 若继续氧化则生成 CO_2 , 导致表面官能团数量下降。采用浓硝酸 120℃处理 3 小时, sp^3C/sp^2C 为 14.69%, 远低于浓混酸 120℃处理 1h 的 23.24%, 表面羟基, 羰基和羧基的含量分别为 9.46%、4.03%和 3.62%, 都低于浓混酸 120℃处理 1h 的数值, 这一结果证实了上一章提出的酸氧化机理: 先通过弱氧化作用产生 OH 和 C=O, 随后强氧化作用引入 COOH。硫酸的加入增强了酸的氧化性, 氧化程度增加可以引入更多的羧基, 羧基的引入需要较强的氧化作用。

我们发现 XPS 的结果和滴定数据无论是在总酸量变化还是羧酸量变化上都非常一致, 说明二者存在密切相关性。从图 3.6(b)可以发现, 位于 289ev 处归属于 -COO 的峰受 C1s 拖尾的影响小, 峰相对独立, 因此该峰的相对百分含量比较准确, 所以我们把该峰的含量与滴定出来的羧酸量进行关联, 同时把表面氧原子含量与滴定总酸量进行关联, 得到图 3-9 和 3-10。

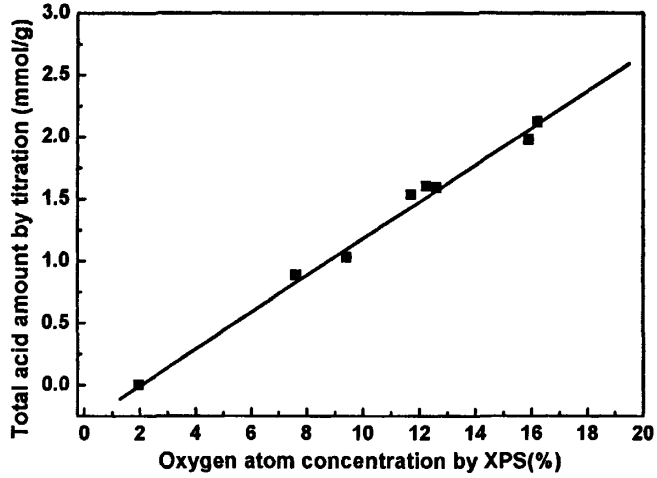


图 3-9 XPS 氧原子浓度与总酸量的关系

Fig. 3-9 The relationship between oxygen atom concentration by XPS and total acid amount by titration

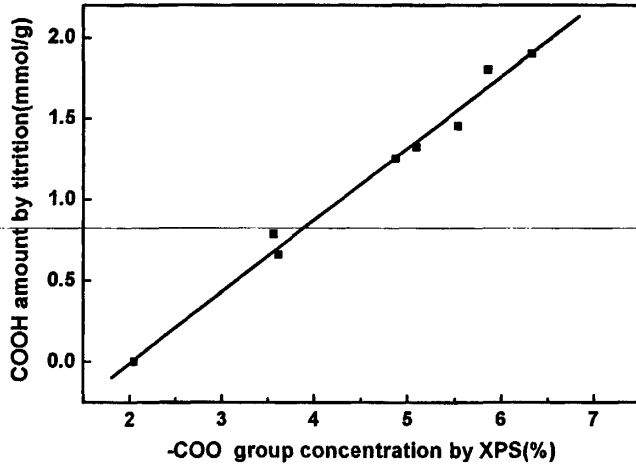


图 3-10 XPS 羧基百分含量与羧酸量的关系

Fig. 3-10 The relationship between -COO group concentration by XPS and COOH amount by titration

从图 3-9 和 3-10 看出，无论采用何种处理条件，CNTs 表面的氧原子浓度和总酸量符合线性关系，XPS 羧酸百分含量和滴定出来的羧酸量也有很好的线性关系，这为测定 CNTs 表面官能团量提供了一个更为简便的方法。Boehm's 滴定法虽然能在宏观上测定表面总酸量和各官能团量，但存在着操作繁琐，测定时间长，操作要求精密度高缺点，而采用 XPS 测定，通过建立标准曲线，能快速测定 CNTs 表面总酸量和羧酸量。

3.3.5 官能化对 CNTs 体相结构的影响

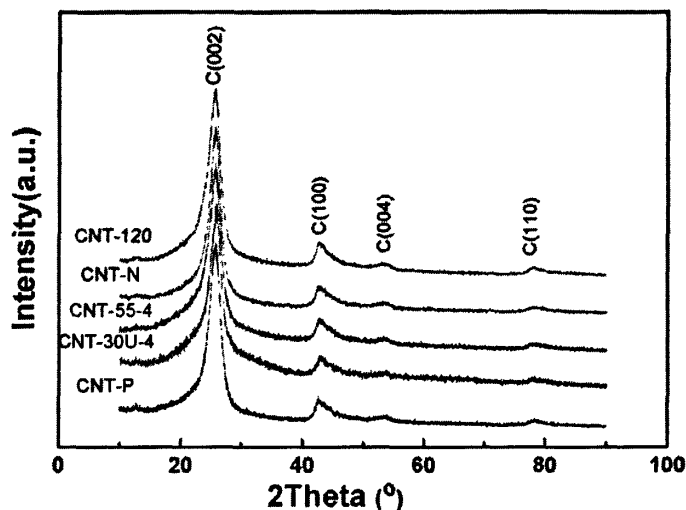


图 3-11 未处理的和不同方法处理后 CNTs 的 XRD 谱图

Fig.3-11 X-ray diffraction patterns of the untreated and the treated CNTs in the different treatment

处理前后的 CNTs 样品的 XRD 谱图见图 3-11 所示。在 2θ 等于 26.5、42.4、54.7、77.4° 分别对应为石墨的 C (002)、(100)、(004)、(110) 晶面的特征衍射峰。其 (002) 晶面的衍射峰较尖锐，表明石墨化程度较高。可以看出处理后，CNTs 的结构没有发生明显变化，晶面的衍射峰与处理前相比没有明显改变，但半峰宽略有增大，对应的 d 值见表 3-4。

表 3-4 XRD 测定不同 CNTs 的 d 值

Table 3-4 d value of CNTs with different treatment by XRD		
	2θ	$d(\text{Å})$
CNT-P	25.720	3.4608
CNT-55-4	25.640	3.4714
CNT-55U-4	25.639	3.4716
CNT-N	25.661	3.4687
CNT-120	25.640	3.4715

从表中数据可知，随着氧化程度的加深，晶面的层间距加大，这可能是氧化剂原子插层^[133]所致。

3.3.6 官能团化对 CNTs 孔结构和比表面的影响

在无机酸处理过程中，随着处理时间，处理温度，无机酸种类的不同，碳管表面得到的官能团数量和种类也有所不同，碳管缺陷程度不同，孔结构和比表面也不同^[138]。在前人的工作中^[139-141]，经过无机酸处理后，碳管孔口打开，孔体积和表面积均增加，但也有研究结果显示^[124]，经无机酸处理以后，碳管的比表面积和孔体积下降，

并归结为是碳管表面官能团堵塞孔口所致。载体的表面性质的变化对催化剂性能都会造成影响，因此有必要搞清楚无机酸氧化处理程度与官能团量及碳管物理结构的关系，为负载催化剂的制备提供一些指导。

3.3.6.1 吸附等温线

对不同条件下处理的 CNTs，用 N_2 物理吸附法测定处理前后碳管的孔结构和比表面的变化。各 CNTs 样品的吸附曲线如图 3-12。

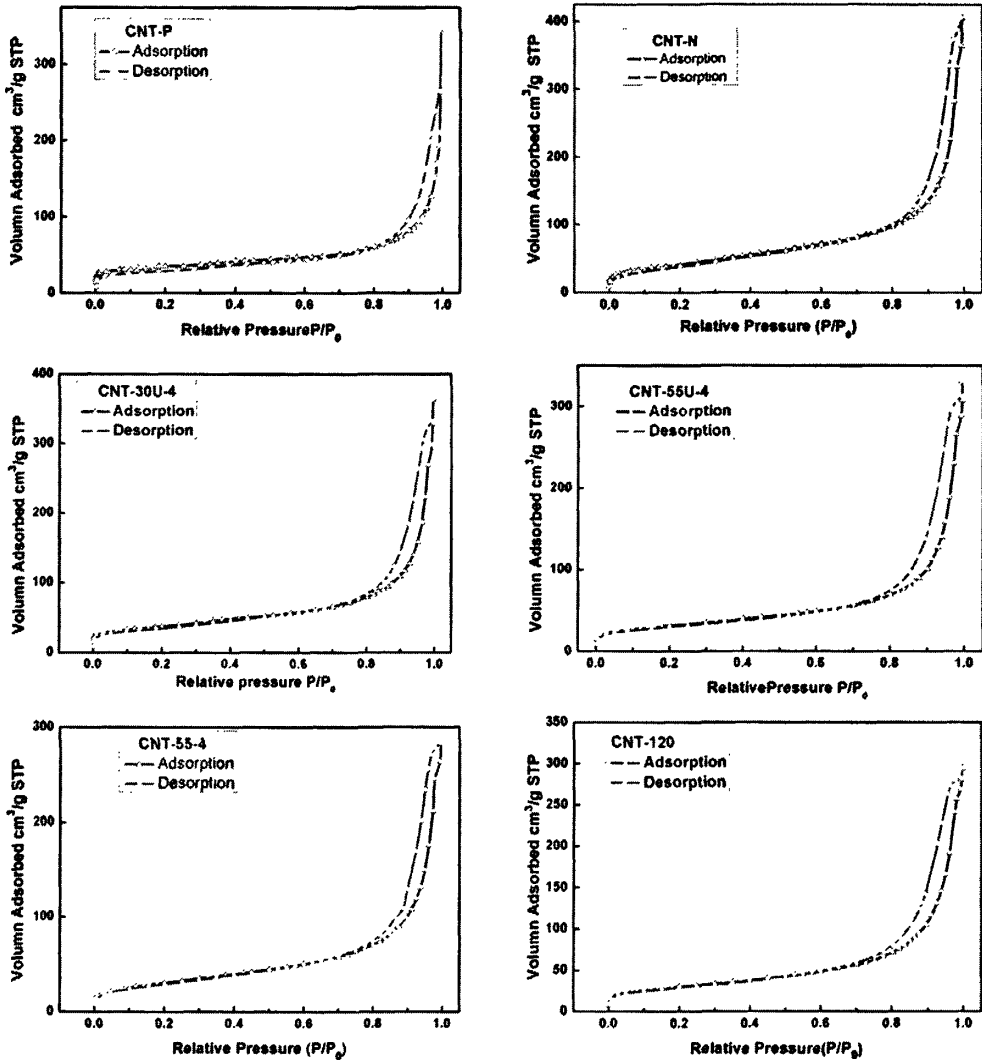


图 3-12 77K 下原生和不同酸处理 CNTs 的 N_2 等温吸附线

Fig.3-12 N_2 adsorption isotherms of the pristine CNT and different acid treated CNTs at 77K

这些吸附等温线都很相似，是 I 型和 II 型的组合。在极低相对压力 ($P/P_0=0-0.02$) 呈现 I 型吸附等温线的特征，说明微孔的存在，并且对应单层吸附量的拐点很接近原

点 ($17\text{-}25\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$), 单层吸附量极低, 说明微孔少。在中高压段具有 II 型吸附等温线的特征, 并均具有明显的滞后回线 (毛细凝结), 回线的出现说明 CNTs 孔结构以中孔为主。相对压力从 0.02 到 0.8 范围内曲线上升缓慢, 吸附量仅增加为 $70\text{-}80\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ 。在 $P/P_0 > 0.9$ 后吸附量急剧上升, 发生了大中孔的毛细凝聚。说明各碳管均含有大量分布较宽的中孔, 且孔分布复杂。

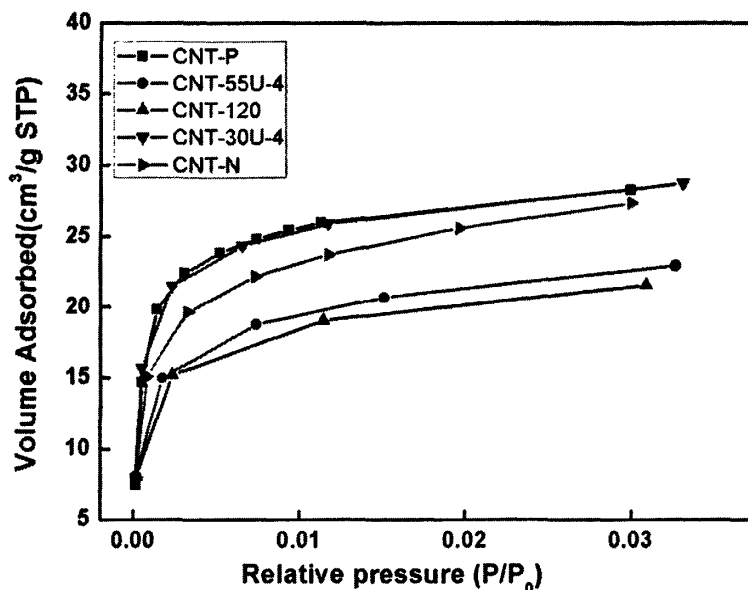


图 3-13 不同 CNTs 在极低压力区的吸附曲线

Fig.3-13 The adsorption isotherms of the CNTs with different treatments in low relative pressure

比较极低压力区 ($P/P_0=0\text{-}0.02$) 原生和各种酸处理的 CNTs 吸附-脱附等温线, 如图 3-13, 在极低压力区原生碳管的吸附量高于处理过的碳管, 说明处理以后微孔体积减少 (表 3-5 中数据显示, 微孔含量从 10.1%降低到 1.8%)。随着相对压力的升高, 各种处理过的碳管的吸附量超过原生碳管的吸附量, 说明酸处理后大中孔体积增加 (从 CNT-P 的 $0.211\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ 增加到 CNT-120 的 $0.366\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$), 总体积也是增加的 (从 CNT-P 的 $0.235\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ 到 CNT-120 的 $0.373\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)。随着相对压力的升高, 各种处理过的碳管的吸附量超过原生碳管的吸附量, 说明处理后, 中孔部分增加。因为酸处理不仅碳管被切短, 并有部分管口被打开, 打破了部分聚团结构, 增加了大中孔的孔径, 使得吸附量增加。

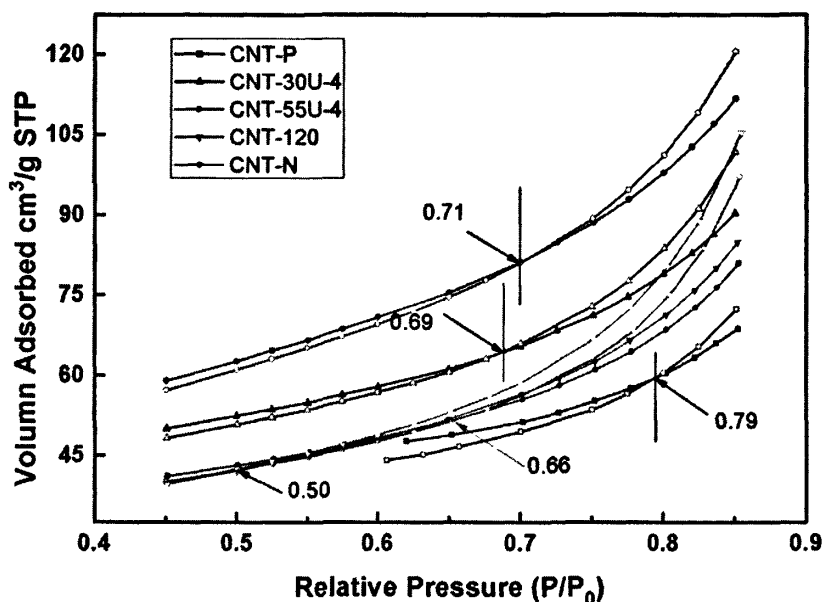


图 3-14 原生和酸处理碳管的吸附回线图

Fig. 3-14 Hysteresis plot of pristine CNTs and acid treated CNTs

观察不同处理条件下的碳管的吸附回线发现，如图 3-14，不同 CNTs 样品出现滞后回线的位置不同。酸处理后碳管的回线范围均比原生碳管增加。原生碳管在相对压力大概 0.79 出现回线，经过酸处理的碳管在较低相对压力时就会出现回线，并且随着碳管氧化程度的增加，其回线宽度也增加，30℃浓混酸超声 4 小时 CNTs 在 0.69 处出现回线，55℃浓混酸超声及搅拌 4 小时 CNTs 在 0.66 处出现回线，而 120℃浓混酸回流 1 小时的碳管在相对压力 0.5 处就出现了回线，浓硝酸 120℃处理 3 小时的碳管在 0.71 处出现回线。回线变大说明中孔含量的增加。在 $P/P_0 > 0.9$ ，吸附量急剧上升，发生碳管相互缠绕所形成的管间堆积孔的毛细凝结，而不是管腔内径，这部分孔的孔径分布较宽，孔分布复杂，并占中孔的大部分。

3.3.6.2 处理前后 CNTs 的表面积孔结构数据

各个 CNTs 样品的比表面积由 BET 方程计算得出，在 1.7-300nm 之间的孔体积由 BJH 脱附支计算得到，H-K 法测定微孔孔径分布，总孔体积为相对压力 0.97 时吸附体积转换为液态的体积，微孔体积和中孔面积用 T-plot 计算，微孔面积是 BET 面积减去中孔面积得到，结果见表 3-5。

表 3-5 处理前后碳纳米管表面积和孔结构

	CNT-P	CNT-30U-4	CNT-55U-4	CNT-120	CNT-N
$V_{mic}(cm^3 \cdot g^{-1})$	0.023642	0.012559	0.007505	0.006855	0.01223
$V_{2-4}(cm^3 \cdot g^{-1})$	0.017802	0.02033	0.008216	0.011143	0.025669
$V_{mes}(cm^3 \cdot g^{-1})$	0.211419	0.332457	0.349215	0.366387	0.42447
$V_t(cm^3 \cdot g^{-1})$	0.235061	0.345016	0.35672	0.373242	0.4367
$V_{mic}/V_t(\%)$	10.06	3.64	2.10	1.84	2.80
$V_{2-4}/V_t(\%)$	7.57	5.89	2.30	2.98	5.88
SBET ($m^2 \cdot g^{-1}$)	123.5351	133.0256	112.9130	105.6373	151.1899
$S_{mic}(m^2 \cdot g^{-1})$	53.8883	29.176	18.8931	16.9368	28.7312
$S_{mes}(m^2 \cdot g^{-1})$	69.6469	103.8496	94.02	88.7005	122.4587
Total acid amount($mmol \cdot g^{-1}$)		0.885	1.604	2.12	1.032
I_D/I_G	0.74	0.90	0.96	1.02	0.95

3.3.6.3 官能团化对碳纳米管的孔径分布的影响

采用吸附等温线的脱附支，由 BJH 法计算中孔分布，H-K 法计算微孔分布，得到图 3-15 和 3-16。

Lee^[142]和 Cheng^[140]等研究了多壁管的 N_2 吸附等温线，对碳管的孔径分布做了解释和归属，大致可分为开口管腔孔，管间堆积孔和管间孔隙。

在中孔孔径分布图中（图 3-15），所有的碳纳米管的中孔呈现双峰分布，一个是 2-4nm 窄分布的峰，一个是 6nm-70nm 宽分布的峰。对 2-4nm 窄分布的峰，CNT-55U-4 和 CNT-120 明显小于 CNT-P 和 CNT-30U-4，说明 CNT-55U-4 和 CNT-120 这部分孔体积小于 CNT-P 和 CNT-30U-4，与浓混酸处理的上述样品不同，单独采用浓硝酸处理的 CNTs，这部分孔最多。通过吸附等温线计算出 2-4nm 的孔体积 V_{2-4} 列于表 3-5 中，CNT-N 这部分孔的体积最大，为 $0.025669 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ，CNT-30 比 CNT-P 略高，而官能团量多的 CNT-55 ($0.008216 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) 和 CNT-120 ($0.011143 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) 远远低于前者，并且从图 3-15 中可见，CNT-120 的孔径从 2-3nm 移动到 3-4nm。这部分孔径对应的是碳管开口管腔孔，CNTs 经酸处理后，碳管被截短，部分孔口打开，造成管腔孔增多，所以 CNT-30 这部分孔的体积大于原生碳管所对应的孔体积，随着酸氧化性的增强，可打开更多的孔口，截短碳管，使这部分孔体积增加，因此采用浓硝酸在 120°C 处理 3 小时，这部分的孔体积继续增大。

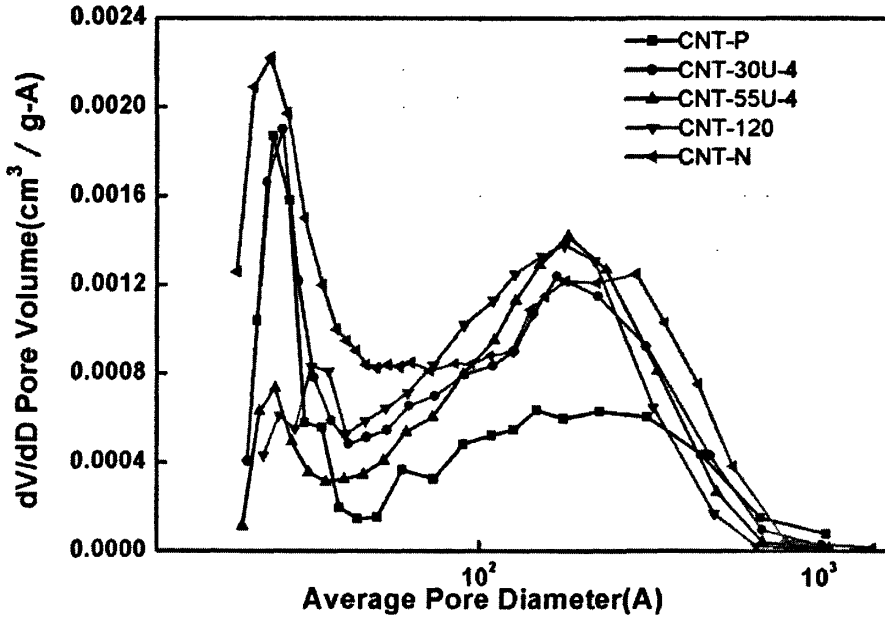


图 3-15 不同处理 CNTs 的 BJH 中孔孔径分布图

Fig.3-15 BJH meso-pore Distribution of CNTs with different treatments

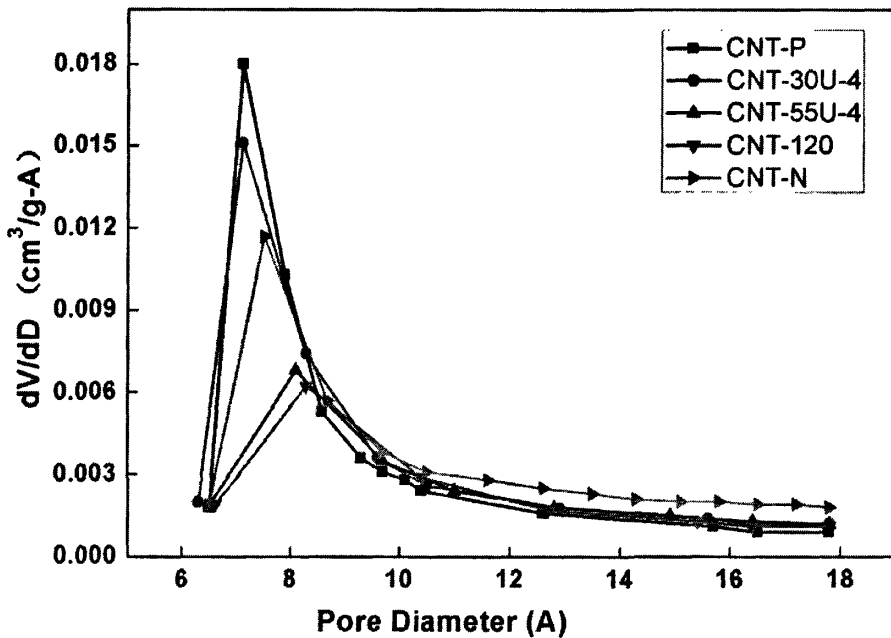


图 3-16 不同处理 CNTs 的 H-K 微孔孔径分布图

Fig.3-16 H-K Micro-pore distribution of CNTs with different treatments

但 CNT-55U-4 和 CNT-120 的这部分孔体积却减少, 分别为 0.008216 和 0.011143

$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ，这并不意味着管腔孔的减少。从表 3-1 数据可以看出，CNT-30U-4 的总酸量为 $0.885 \text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ ，CNT-N 的总酸量为 $1.03 \text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ ，CNT-55U-4 为 $1.604 \text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ ，CNT-120 的总酸量为 $2.12 \text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ ，CNT-55U-4 和 CNT-120 的表面官能团量达到了前二者的近 2 倍，而官能团易于在孔口，缺陷处等有悬挂键的部位引入，这些官能团堵住孔口阻碍 N_2 的进入，使得这部分孔的测量值偏低。CNT-30U-4 和 CNT-N 的官能团数量相对较少，这种堵塞效应就不明显。对于 6-70nm 的宽分布峰，对应的孔为碳管相互缠绕所形成的管间堆积孔，不是多壁管内径引起的。无论是原生碳管还是经过酸处理的碳管，管间堆积孔的孔体积都大于 2-4nm 的开口管内孔，说明中孔以管间堆积孔为主，并且经过酸处理后所有碳管的堆积孔体积高于原生碳管的堆积孔体积，这从中孔体积 V_{mes} 数据得到验证，这部分孔为碳管的特征孔。

从 H-K 微孔孔径分布图 2-16 可知，各个 CNTs 样品的微孔分布在 0.7-0.8nm 左右，电镜照片显示，多壁管内径为 2-5nm，没有发现小于 1nm 的管腔，那么这些微孔应该是管壁间孔隙^[140]引起的，而不是管腔内径。图中，原生碳管的微孔体积最大，随着碳管表面官能团的量的增加，微孔体积减少，孔径也逐渐变大。原因可能是因为碳管表面的官能团的堵塞作用造成微孔体积的下降，同时 XRD 数据显示酸处理后层间距加大，因此使由管壁间缝隙产生的微孔孔径增加，原因可能是氧化剂原子的插层造成^[133]。

3.3.6.4 官能团化对碳纳米管表面积的影响

原生碳管的 S_{BET} 是 $123.5351 \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ，经过浓混酸 30°C 处理 4 小时后，由于碳管被截短，打开端口使管腔孔体积增加，比表面积增加到 $133.0256 \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ，浓硝酸 120°C 处理 3 小时，比表面积增大到 $151.1899 \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ，随着氧化程度加深，表面官能团数量增加，官能团的堵孔作用明显，表面积下降，当表面官能团达到 $2.12 \text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 时，比表面积下降到 $105.6373 \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ，（电镜结果排除碳管氧化为无定形碳而造成表面积下降）说明适当官能团化能有效地增加表面积，表面积官能团数量多比表面积反而降低。由于官能团的堵孔效应，官能团化后微孔表面积降低，大中孔表面积增加，总的表面积随表面官能团的增加有一个最佳值，总酸量为 $1 \text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 附近，比表面积较高。

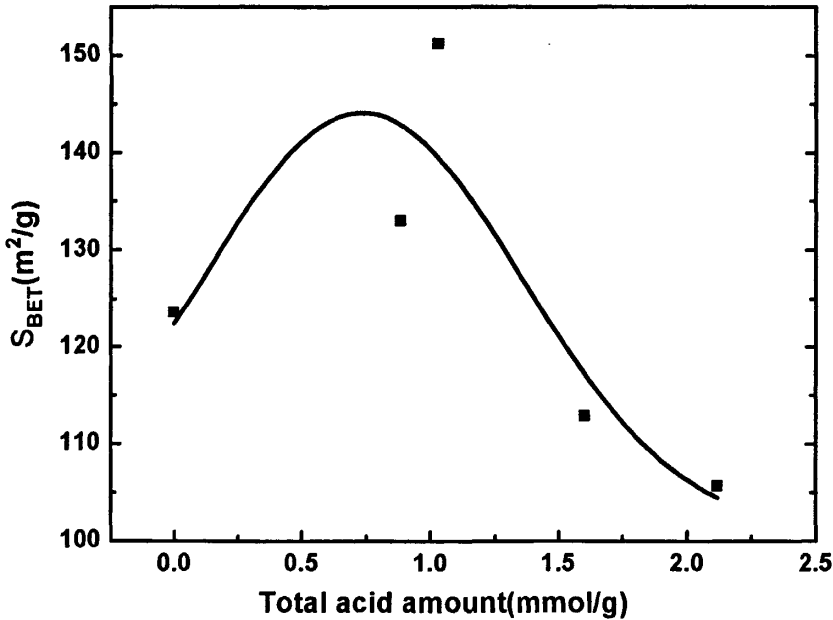


图 3-17 表面官能团量和比表面积的关系

Fig.3-17 The relationship between total acid amount and BET surface area

综上所述，原生碳管和各酸处理的碳管均包含三种孔：由管壁间缝隙产生的微孔（0.7-0.8nm），开口管腔孔（2-5nm）和管间堆积孔（6-70nm），是以管间堆积孔为特征孔的大中孔材料。表面官能团对碳纳米管管壁间缝隙产生的微孔和开口管腔孔有堵塞现象，表面官能团量越多，这种堵塞效应越明显，使得这部分孔的体积和比表面积降低，同时由于官能团处理打破了碳管的聚团结构，使管间堆积孔的面积和体积增加，使得总的表面积随表面官能团的增加有一个最佳值，总酸量为 $1\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ 附近，比表面积较高。因此我们可以通过氧化程度的调变来控制孔结构和表面性质，以适应不同材料的要求。例如当碳纳米管作为纳米反应器或进行孔内填充金属时，就不宜深度氧化，在增加材料/载体结合力、亲水性的同时避免引入过多的官能团。

3.6.7 官能化对 CNTs 亲水性的影响

原生碳管表面惰性，具有疏水性，经过官能团化以后的碳管由于表面带有羟基、羰基、羧基等含氧基团，增加了亲水性。为了观察官能团化对 CNTs 样品的亲水性的影响，选择 CNT-P、CNT-N 和 CNT-120 样品放于水中，用数码相机拍照观察亲水性，并超声以后观察期亲水性及在水中的稳定性。照片见图 3-18。

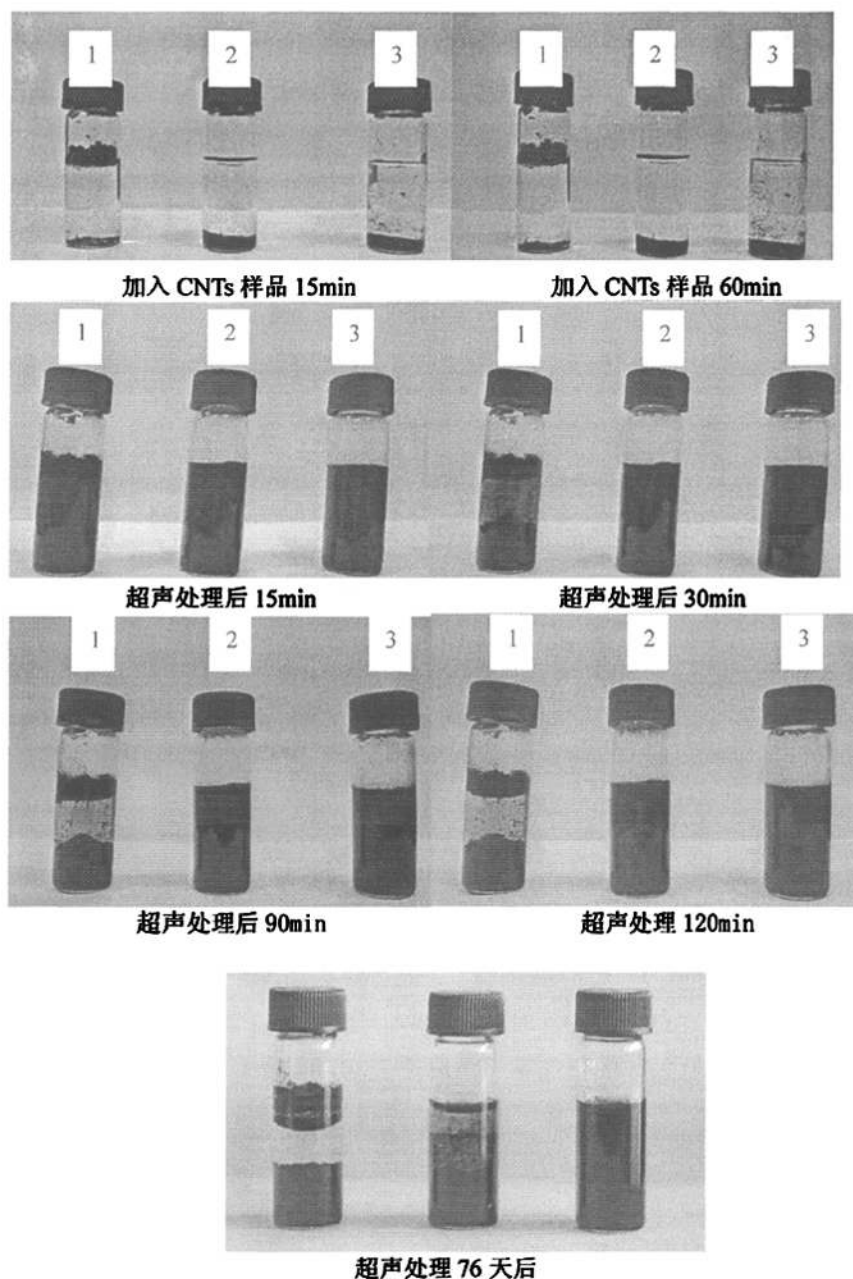


图 3-18 官能团化前后 CNTs 的亲水性照片(1:CNT-P, 2: CNT-N, 3: CNT-120)

Fig3-18 The photos of untreated CNTs and different treated CNTs (1:CNT-P, 2:CNT-N, 3:CNT-120)

从照片中可见，原生碳管亲水性很差，并且密度低，加入水中后浮在水面上，浓硝酸 120℃处理 3h (CNT-N) 和浓混酸 120℃处理 1h(CNT-120)的 CNTs 都沉到水下，并且观察到 CNT-120 部分开始向水中扩散溶解。超声处理 10 分钟使样品和水混合均匀，静置 30min 后，原生碳管的开始分层，90min 后分层明显，而 CNT-N 和 CNT-120 混合仍然很均匀，放置 76 天后，CNT-N 开始有分层现象，而 CNT-120 混合均匀，不

发生分层沉降。官能团化后，CNTs 表面的羧基和酚羟基可以与水分子形成氢键使 CNTs 对水产生亲和作用，阻碍 CNTs 沉降^[143]，CNTs 表面官能团量越多，其亲水稳定性越强。

3.6.8 超声辅助处理对 CNTs 官能团化的影响

由于超声波能引起纳米碳管以其平衡位置为中心作高速的振动，使纳米粒子摆脱粒子间吸附的作用而分离，防止了其在溶液中的团聚，使碳纳米管与溶液能充分接触，均匀被氧化，另一方面，空化泡崩溃所产生瞬间高温、高压和冲击波，也对团聚粒子构成强大的冲击，这会使纳米碳管顶端开口和缩短碳纳米管的长度^[144-146]。所以在碳管纯化和氧化中常采用超声辅助处理的方法。

为了考察超声对官能团化的影响，在55°C浓混酸中选择有超声辅助及无超声辅助分别处理原生CNTs1小时和4小时，以相互对比。

3.6.8.1 超声辅助处理对CNTs物理组织结构的影响

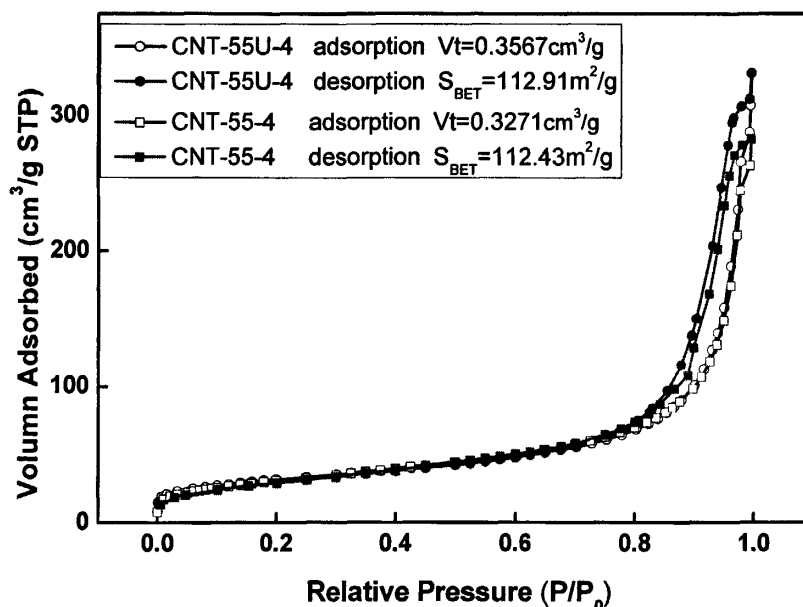


图3-19 超声与不超声CNTs的吸附曲线

Fig.3-19 The isotherm plots of ultrasonic treatment CNTs and non-ultrasonic treatment CNTs

超声处理和非超声处理的吸附等温线变化不大，在低中压区域重合，在高压区域，超声处理的碳管吸附量略高于未超声处理的碳管，回线在位于后者的左侧，回线宽度基本没有变化。说明超声处理不会改变孔结构。回线略有左移，可能因为超声作用使管间中大孔增大。

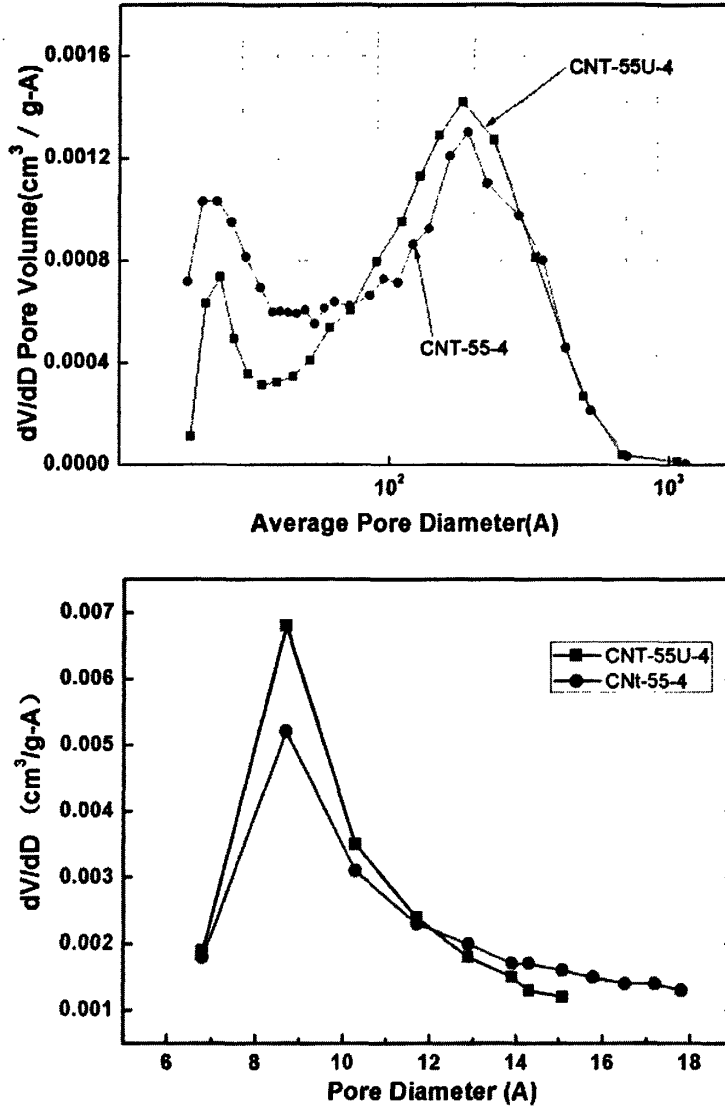


图 3-20 超声与不超声处理 CNTs 样品的中孔和微孔孔径分布图

Fig.3-20 BJH and H-K pore distribution of ultrasonic treatment CNTs and non-ultrasonic treatment CNTs

由图 3-20 可见, 超声以后, 微孔和中孔体积都有所增加, 总孔体积由 $0.3271\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ 增加到 $0.3567\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$, 但 BET 面积基本未变, 分别为 112.4 和 $112.9\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。说明超声有利于打开碳管端口, 从而增大了孔体积。

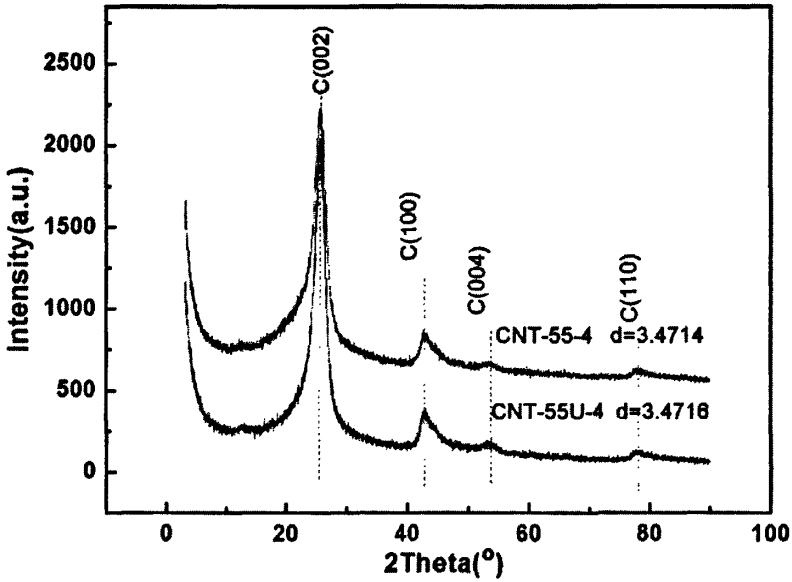


图3-21 超声与不超声处理CNTs样品的XRD图

Fig.3-21 The XRD pattern of ultrasonic treatment CNTs and non-ultrasonic treatment CNTs

CNT-55U-4和CNT-55-4的XRD的晶面衍射峰的大小和强度都没有发生变化，层间距离略有增加。说明在该温度下超声辅助处理不会引起CNTs晶体结构显著改变。

拉曼数据显示，55℃超声处理， I_D/I_G 从1小时的0.93到4小时的0.96，说明随着处理时间的增加，碳管缺陷程度增加，当不采用超声处理而采用搅拌时，处理时间从1h到4h，样品的 I_D/I_G 从0.93仅增加到0.94（见图3-3），说明超声处理会增加碳管的缺陷程度。

3.6.8.2 超声对表面化学官能团的影响

超声辅助处理与不超声处理的CNTs表面官能团滴定结果和XPS结果列于表3-6。

从表中的数据可见，超声处理并未有效提高CNTs表面的官能团数量，但能提高羧基比例，55℃超声处理1小时，羧基比例为86.3%，超声处理4小时后羧基比例提高到90.7%，而不采用超声辅助官能团化处理，处理1小时的羧基比例为81.3%，处理4小时后的羧基比例仅增加到83.1%，在总酸量基本一样的前提下，超声处理的羧基比例高于不超声的大约10%，说明超声处理虽然不能大幅度提高总酸量，但可有效地提高羧酸比例。

表3-6 超声与不超声CNTs的表面化学状态

		超声辅助		无超声辅助	
		CNT-55U-1	CNT-55U-4	CNT-55-1	CNT-55-4
滴定总酸量	(mmol/g)	1.327	1.604	1.536	1.593
滴定羧酸量	(mmol/g)	1.145	1.455	1.251	1.324
	O (%)	11.42	12.24	11.71	12.61
	sp ² /sp ³ (%)	13.249	16.17	11.99	14.50
XPS	C-O(%)	10.17	9.32	11.02	10.33
	>C=O(%)	6.11	3.52	8.30	5.83
	-COO(%)	5.01	5.54	4.88	5.10

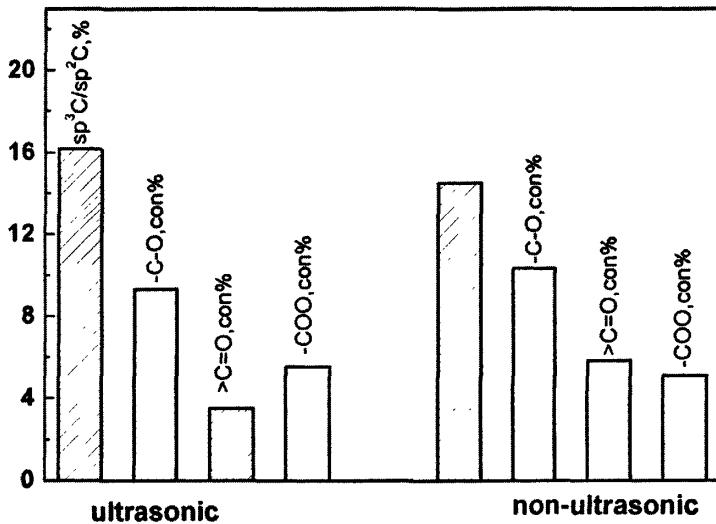


图3-22 CNT-55U-4和CNT-55-4官能团百分含量

Fig.3-22 Percentage content of surface functional group of CNT-55U-4 and CNT-55-4

观察XPS的各官能团含量图3-22发现，超声处理后，sp³碳增多，这和拉曼数据一致，说明超声处理后CNTs的缺陷程度增加。相同温度和处理时间下，超声样品的羧基含量增加，羟基略有下降，羰基明显减少，这原因可能是，超声波作用于液固界面时，可产生空化气泡，当空化气泡聚集了足够的能量而崩溃时，在很短时间内可产生高温和高压，从而加快了羟基、羰基进一步氧化为羧基的氧化反应速度。

综上，超声辅助处理不会改变CNTs的晶体结构，但会增加碳管的缺陷程度；超

声加快了氧化反应的速度，生成更多的表面羧基；超声对提高表面官能团总量没有显著地促进作用，温度影响对表面官能团量的影响比超声辅助更显著。

3.4 小结

本章采用红外、拉曼、滴定、XPS、XRD, N_2 吸附等手段对碳管表面官能团种类和数量进行了定量研究，同时研究了官能团种类和数量对碳管织构组织的影响，得到：

(1) 进一步证实了酸氧化机理，先通过弱氧化作用产生 OH 和 C=O，随后强氧化作用引入 COOH，并建立了简便快捷的 XPS-滴定联合的定量表征方法。

(2) 原生碳管和酸处理的碳管具有大中孔特性，均包含三种孔：由管壁间缝隙产生的微孔 (0.7-0.8nm)，开口管腔孔(2-5nm)和管间堆积孔 (6-70nm)，其中以管间堆积孔为主。表面官能团对碳纳米管管壁间缝隙产生的微孔和开口管腔孔有堵塞现象，表面官能团量越多，这种堵塞效应越明显，使得这部分孔的体积和比表面积降低，同时由于官能团处理打破了碳管的聚团结构，使管间堆积孔的面积和体积增加，使得总的表面积随表面官能团的增加有一个最佳值，总酸量为 $1\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ 附近，比表面积较高。

(3) CNTs 表面官能团量越多，表面缺陷越多，其亲水稳定性越强。

(4) 超声辅助处理不会改变 CNTs 的晶体结构，但会增加碳管的缺陷程度；超声加快了氧化反应的速度，生成更多的表面羧基。

第四章 官能团化碳纳米管负载 Pt 催化剂在硝基苯加氢反应中的性能研究

4.1 引言

苯胺是合成许多精细化学品的重要中间体,用途广泛,由其制得的化工产品和中间体有 300 多种。近年来作为异氰酸酯的原料,伴随着聚氨酯生产能力的提高,需求量日益增长,开发利用前景广阔。工业上生产苯胺的方法有硝基苯铁粉还原法、硝基苯催化加氢法及苯酚胺化法。目前,世界上苯胺的生产以硝基苯催化加氢法为主,反应中所采用催化剂的活性组分主要为贵金属(Pt, Ru, Rh 等)和过渡金属 Fe, Co, Ni, Cu 等,其中 Pt 催化剂是硝基苯加氢反应中使用最多的活性组分,具有催化活性高,反应条件温和的特点,负载型 Pt 基催化剂常用的载体有 Al_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、AC 以及 CNTs 等。

CNTs 具有适宜的表面积, CNTs 的团聚体内多为中孔和大孔,与微孔材料如活性炭相比, CNTs 的中孔和大孔的结构有利于反应物和产物的扩散; CNTs 为惰性,能应用到强酸性或碱性介质中;并且具有良好的机械强度,这对于液相反应来说特别重要,在液相催化反应中, CNTs 具有能经受反应介质的强烈搅拌,而 CNTs 的孔结构可以减少扩散限制。此外,从存在的杂质来讲, CNTs 仅有合成过程的金属催化剂颗粒,而它在使用前可以用酸溶液基本完全除去,而活性炭在合成过程中,使用的原料中就含有众多的金属和其它杂原子,如 S、N 和 O 等。因此,使用 CNTs 负载的贵金属催化剂可以避免自身的中毒。与氧化物载体,如 Al_2O_3 和 SiO_2 相比,另一个重要的优点是当催化剂失活后可以通过完全燃烧 CNTs 来回收贵金属成分,因此它在催化加氢领域显示出不同于传统载体的独特的催化性能。

作为金属负载催化剂,载体的孔结构和表面性质直接影响到载体与催化剂活性组分之间的相互作用,影响活性组分在其上的分散程度甚至表面物种,影响反应物、中间物和产物在载体中的内扩散情况,最终影响到催化剂的催化性能。我们以第三章制备一系列物理化学性质已知的 CNTs 为载体,采用等量浸渍法制备了 Pt/CNTs 催化剂,用于硝基苯加氢为苯胺的三相反应,并与 Pt/AC 催化剂进行比较,活性评价结果及孔结构分析证明,碳纳米管聚团的特异大孔分布特征,使其比活性炭载体催化剂具有更好的扩散传递性,从而可得到更高的加氢活性和选择性;同时详细分析了影响 CNTs 负载金属 Pt 催化剂催化性能的主要因素,得知金属 Pt 的负载和碳管表面的羧基有很大关系, CNTs 表面官能化程度不仅影响金属 Pt 的负载,还影响三相加氢反应的传质及促进氢溢流效应,因此选择合适的载体处理条件,了解不同处理条件对碳管物理化学性质的影响,对催化剂性能至关重要。

4.2 实验部分

4.2.1 化学试剂和实验仪器

4.2.1.1 主要化学试剂

碳纳米管	纯度>95%,外径 8-20 nm, 内径 2-4 nm, 长度达几十微米	清华大学化工系提供
活性炭	椰壳	北京光华木材厂
氯铂酸 ($H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$)	分析纯	上海试剂一厂
硝基苯	分析纯	天津市元立化工有限公司
硼氢化钠	分析纯	天津市津科精细化工研究所
乙二醇	分析纯	天津市化学试剂一厂
氨水	分析纯	北京化工厂
无水乙醇	分析纯	北京化工厂
氢气	纯度>99.999%	普莱克斯气体公司
氮气	纯度>99.999%	普莱克斯气体公司

4.2.1.2 实验仪器

气相色谱	GC-112A	上海精密仪器公司
智能颗粒强度测定仪	DL II 型	大连化工研究设计院
集热式恒温加热磁力搅拌器	DF-101S	郑州长城科工贸有限公司
超声波清洗器	KQ5200B	昆山超声仪器有限公司
微型反应装置	WFS-3010	天津先权仪器有限公司
扫描电镜	JSM7401F+EDS	日本 JOEL 电子公司
透射电镜	JOEL 2010	日本 JOEL 电子公司
XRD	D/Max2500UB2+/PC	日本理学
XPS	ESCALAB 250 型	美国 Thermofisher
GC-MS	HP5973MSD-6890 GC	美国安捷伦
ICP	IRIS-Intrepid	美国 Thermo Jarrell Ash
全自动多用吸附仪	TP-5080	天津先权仪器有限公司
PH 计	FE20K	瑞士梅特勒

4.2.2 催化剂的制备

4.2.2.1 载体处理

由 CVD 法制备的原生碳管，在 $2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的盐酸溶液中搅拌处理 10 分钟以除去金属催化剂等杂质，过滤洗涤至中性， 110°C 烘干，制得的样品为 CNT-P。

活性炭在 50°C 用 $7\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的硝酸搅拌处理 2 小时，以除去杂质，并引入一定量的官能团，过滤洗涤至中性， 110°C 烘干。

官能团化碳管的制备见 3.3.2。

4.2.2.2 Pt 负载催化剂的制备

等量浸渍法：测定出载体的吸水量，加入计算量的去离子水，超声处理 10 分钟成碳浆，再移取一定量浓度为 $0.0772\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的氯铂酸溶液于碳浆中，超声均匀，浸渍 24 小时后，在 80°C 真空干燥 12 小时，粉末研磨至 100 目以上，在氮气或氢气流中处理 2 小时，降至室温后，氮气中钝化 1 小时。

其他方法见具体章节。

4.2.3 催化剂的表征

4.2.3.1 X 射线粉末晶体衍射测定

采用 XRD 技术对催化剂进行研究，可以得到催化剂的晶相结构和物相特征等信息。采用日本理学公司 D/Max2500UB2+/PC 型 X 射线衍射仪，Cu/K- α 1 ($\lambda=1.54056\text{\AA}$)，管压为 40Kv，管电流 200mA，扫描范围 3° - 90° ，扫描速度 $10^\circ/\text{min}$ 。

4.2.3.2 样品形貌测定

透射电子显微镜 (TEM) 能够直接观察催化剂的外表形貌和微观结构，并可测定载体材料负载金属的颗粒大小和粒度分布，提供催化剂的有关结构信息。

透射电镜测定所用仪器为 JOEL 2010，将催化剂样品粉末分散于无水乙醇中，超声振荡 5min，滴在用镀有碳膜的铜网上，待干燥后装入透射电镜 (TEM) 预处理室，抽真空后转入测量室，观察催化剂形貌。

利用扫描电镜观察催化剂的形貌和 Pt 的分散度，所用电镜为 JSF7401F，将催化剂粉末粘在导电胶上，置于样品台上，放于样品室进行扫描观察。

4.2.3.3 XPS 测定

利用 XPS 对载体表面氧原子浓度和 Pt 的结合能进行测定，仪器为美国 Thermofisher 公司的 ESCALAB 250 型 x 射线光电子能谱仪，单色 AlK α 靶为 X 射线激发源 (1486.6eV , 15KV)，CAE 模式，X 射线能量 150W ，C1s(284.6)为污染碳。

粉末样品经充分干燥后用导电胶粘在铝箔上，压密实后再粘到样品台上，然后放入仪器的样品室中抽真空后做测试。

4.2.3.4 活性组分负载量表征

采用美国 Thermo Jarrell Ash 公司 IRIS-Intrepid 型电感耦合等离子体发射光谱(ICP) 仪表征催化剂的活性组分负载量。操作条件:高频功率 1.15 kw, 等离子气流量 15 L·min⁻¹, 雾化气流量 1.05 L·min⁻¹, 辅助气流量 0.5 L·min⁻¹。

4.3.3.5 分散度测定

Pt分散度的测定在天津先权的微型TP-5080全自动多用吸附仪上进行。

采用氢吸附脉冲法测定载体上 Pt 的分散度, 一个 Pt 原子吸附一个 H 原子, 因此分散度可用吸附的氢和催化剂上金属 Pt 的原子比表示, 即:

$$R = \frac{2 \cdot V \cdot M_{Pt} \cdot 10^{-3}}{22.4 \times W_{Pt} \cdot wt\%}$$

准确称量一定量烘干的催化剂, 装入样品管, 在氢气流速 20ml/min 和升温速率 10°C·min⁻¹ 的条件下, 升温到 350°C/500°C, 还原 2h 后降至室温, 通 N₂ 吹扫 1h, 脉冲进 H₂ 直至吸附达到饱和, 以 10°C·min⁻¹ 程序升温到 800°C, 记录 H₂ 脱附的面积, 用外标法标定峰面积, 利用公式计算金属在载体上的分散度。

4.3.3.6 颗粒强度的测定

随机抽取 30 粒 1mm 左右的样品, 在大连产的 DL II 型智能颗粒强度测定仪测定, 取平均值为颗粒强度数值。

4.3.3.7 质量滴定法测定 CNTs 的 PZC

参照文献^[147]测定方法, 具体步骤如下:

配制 0.1 mol·L⁻¹ 的 NaNO₃ 溶液作为电解质溶液, 分别用 0.1 mol·L⁻¹ 的 HNO₃ 或 NaOH 调节 pH 值分别为 2、6 和 11, 对每一个 pH 值的溶液, 分别加入 0.05%、0.25%、0.5%、2.5%、5%和 10% (重量百分比) 的 CNTs, 超声均匀后放置 24 小时, 测定每一个溶液的 pH 值, 以 pH~wt%作图, 将渐近线的平均值作为该样品的 PCZ 值, 表征其亲水性及表面带电荷情况。

4.2.4 硝基苯加氢性能的评价

4.2.4.1 催化加氢反应条件

催化加氢反应在 100ml 玻璃反应釜中进行, 反应釜连有带有计量装置的氢气进样

口和液相进样口。反应釜中加入 0.05g 催化剂，油浴中升温到 80℃，打开氢气进气阀，通入氢气，氢气流速为 50ml·min⁻¹，同时打开氢气排放阀，还原 2 小时后，降温到 30℃并维持 30℃不变。打开液相进样截止阀，泵入体积比为 1%硝基苯/乙醇反应液 50ml 后关闭截止阀，氢气鼓泡 50ml·min⁻¹，开动磁力搅拌，开始计时，不同时间用微量进样针取样，气相色谱测定硝基苯加氢反应的活性。

4.2.4.2 加氢产物分析

反应后产物由 GC-112 毛细管柱气相色谱仪检测，气相色谱的条件：FID 检测器，SE30 毛细管柱，柱温 170℃，检测器温度为 290℃，进样器温度为 270℃，载气为高纯氮，柱前压为 0.04MPa。

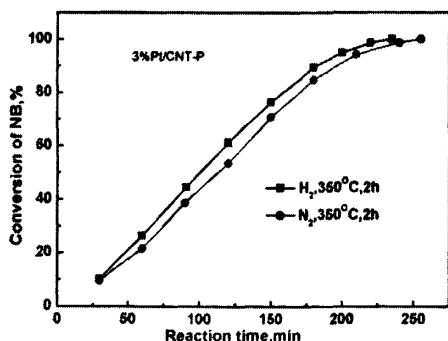
采用 Agilent6890GC/5973MS 质谱鉴定产物成份，HP-5MS 毛细管柱 (30.0m×250μm×1.25μm)，仪器条件：载气为高纯 He，流速 24.8ml·min⁻¹，柱压 18.2psi，平均空速 49cm·sec⁻¹，柱子流速 1.7ml·min⁻¹，无分流，FID 检测器温度 250℃，进样器温度 250℃，进样量 0.3μl。采用程序升温，升温程序为 100℃保持 5min，10℃·min⁻¹升温到 200℃，保持 5min。

4.3 结果与讨论

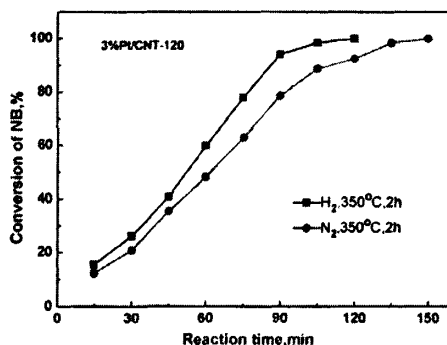
4.3.1 热分解气氛对 Pt/CNTs 催化剂催化性能的影响

焙烧过程对浸渍法制备催化剂的性能影响很大，通过在某种气流中进行热处理，使载体负载的金属盐受热分解为金属或金属氧化物，使其具有催化活性；或再通过还原得到金属负载催化剂。对碳管载体上的氯铂酸盐，分别在氢气和氮气气氛中热分解处理 2h，考察热分解气氛对催化剂性能的影响。

分别选择未官能团化处理的 CNT-P 样品和官能团量最多的 CNT-120 样品为载体，采用浸渍法，分别在 H₂ 和 N₂ 中(流速为 50ml/min)热分解处理 2h，温度分别选择 350℃和 500℃，得到 3%Pt/CNTs 催化剂。硝基苯加氢的活性结果见图 4-1。



(a) 3%Pt/CNT-P



(b) 3%Pt/CNT-120

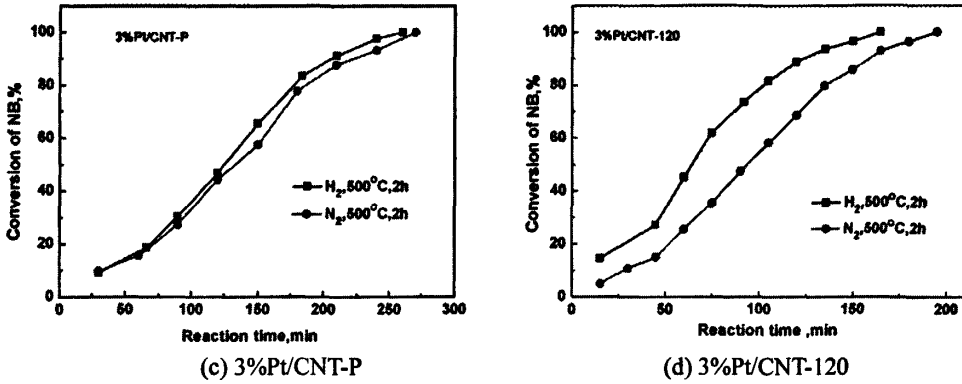


图 4-1 煅烧气氛对 Pt/CNTs 催化剂活性的影响

Fig.4-1 The influence of calcination atmosphere on activity over Pt/CNTs catalysts

从图 4-1(a)和(b)发现, 在 350°C下无论是原生碳管还是经过官能团化的碳管, 在氢气气氛中热分解比在氮气气氛中热分解的活性高, 提高温度到 500°C, 仍得到相同的结果[图 4-1(c)和(d)]. 可能的原因是, 氯铂酸盐不仅在氢气气流中发生热分解反应, 同时还可被还原为单质 Pt, 而在惰性的氮气流中, 仅发生氯铂酸盐的分解, 因而在氢气处理, 得到的催化剂活性更高一些。不同热分解气氛下选择性没有明显差别。故催化剂制备过程中均选择 H₂ 为煅烧气体。

4.3.2 Pt 负载量对催化剂性能的影响

以 CNT-130 为载体, 采用等量浸渍法制备了 Pt 负载量分别为 1%、2%、3%、4%、5%、7%和 10%的 Pt/CNTs 催化剂, H₂ 在 350°C处理 2h, 考察 Pt 的负载量对催化剂活性的影响。

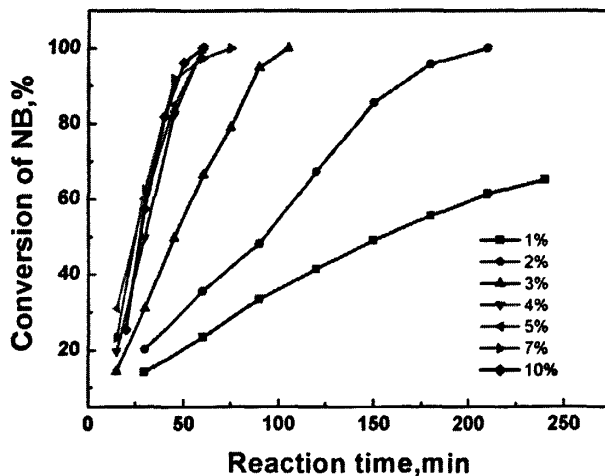


图 4-2 不同 Pt 负载量对 Pt/CNTs 催化剂活性的影响

Fig.4-2 The influence of Pt loading amount on activity of Pt/CNTs catalyst.

随着 Pt 的负载量增加, 活性表面增加, 因此 NB 的转化率增大。当 Pt 负载量增大为 4%, 5%, 7%和 10%时, 硝基苯转化率曲线非常接近, 当负载量超过 5%后, 反应速率没有随负载量的增加而继续提高。

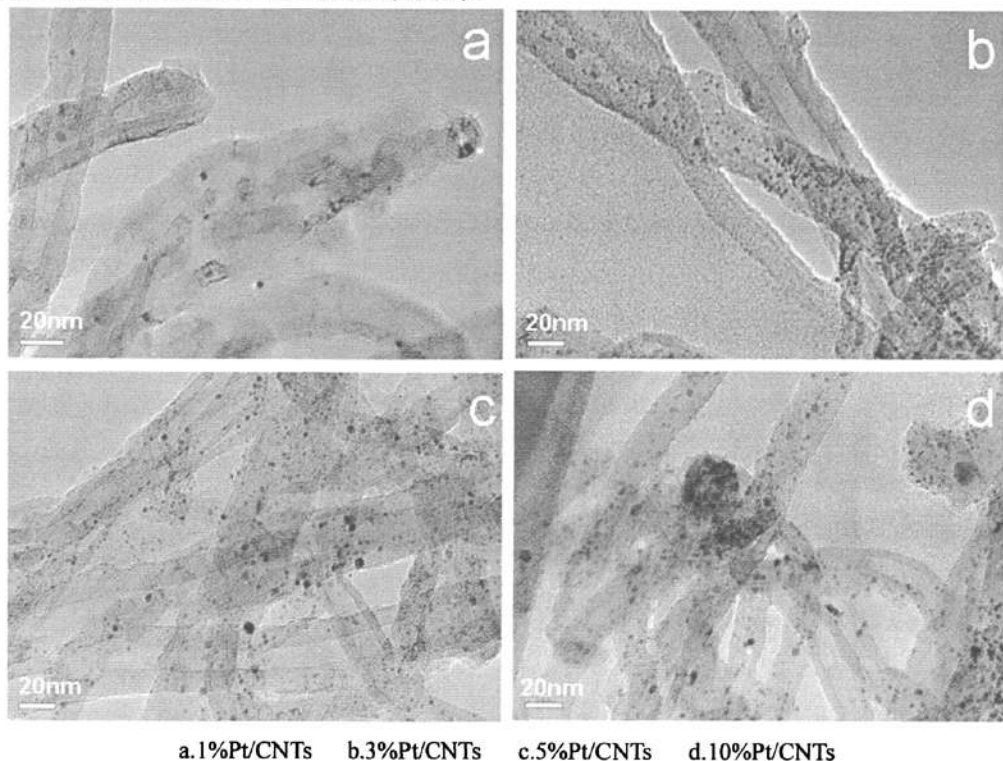


图 4-3 不同负载量 Pt/CNTs 催化剂 TEM 图像

Fig.4-3 TEM of different Pt loading of Pt/CNTs catalysts

观察图 4-3 可见, Pt 负载量为 1%时, 粒子分布分散, 大小为 1-3nm, 负载量为 3%时, Pt 粒子增多, 粒子大小 1-3nm, 当负载量提高到 5%时, 有粒子团聚现象, 大小分布为 1-6nm, 继续增加负载量, 粒子团聚现象愈发明显, 生成接近 20nm 的更大的粒子。随着 Pt 负载量的提高, Pt 粒子的分散度下降, 所以当负载量超过 5%时, 活性没有增加。

对于微米级的粒子同时采用扫描电镜的 EDS 进行面扫描, 观察元素在样品表面的分布状态。得到的结果见图 4-4。从 Pt 元素的能谱面扫图中可以看出, 随着负载量的增加, 表面的 Pt 粒子密度加大, 并产生聚团现象 (图 4-4 箭头)。

因此选择 5%的负载量即可。

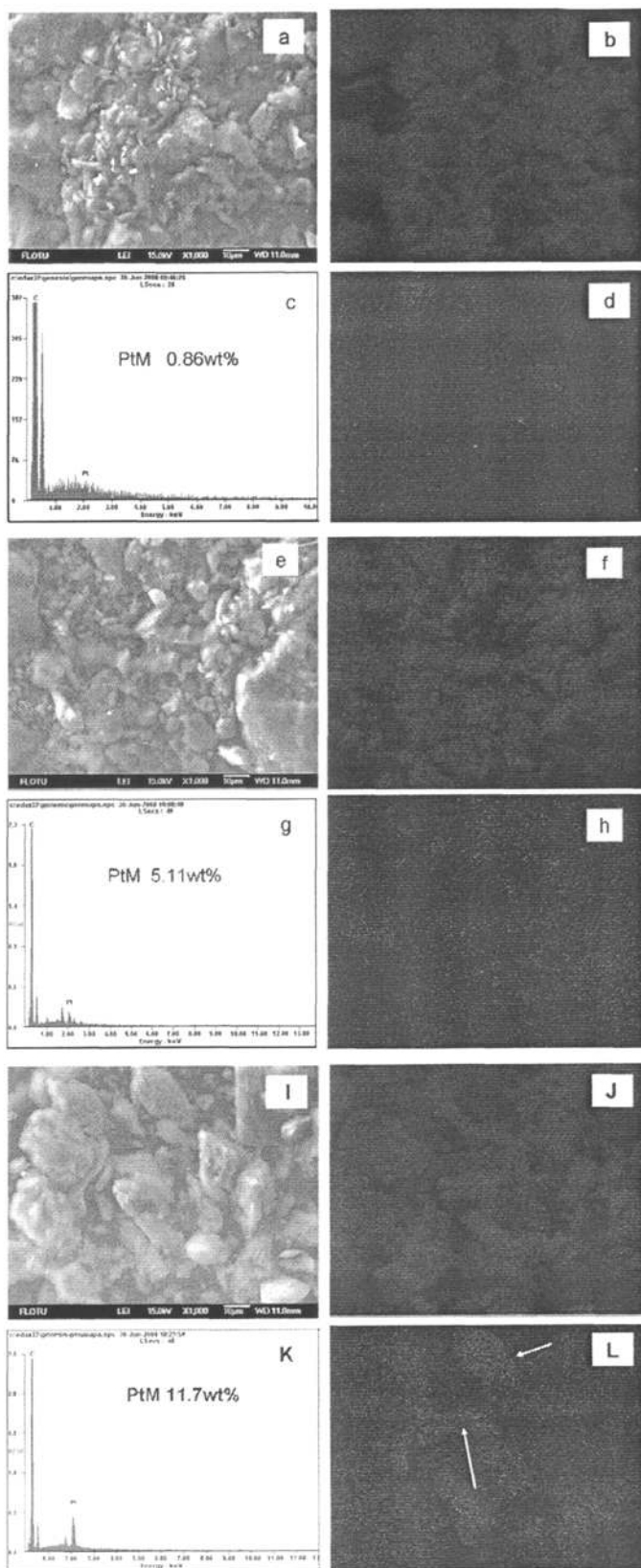


图 4-4 不同负载量 Pt/CNTs 催化剂的表征

- a. 1%Pt/CNTs 的扫描电镜照片 b. 1%Pt/CNTs 的 C 面扫 c. 1%Pt/CNTs 的能谱
 d. 1%Pt/CNTs 的 Pt 面扫 e. 5%Pt/CNTs 的扫描电镜照片 f. 5%Pt/CNTs 的 C 面扫
 g. 5%Pt/CNTs 的能谱 h. 5%Pt/CNTs 的 Pt 面扫 i. 10%Pt/CNTs 的扫描电镜照片
 j. 10%Pt/CNTs 的 C 面扫 k. 10%Pt/CNTs 的能谱 L. 10%Pt/CNTs 的面扫

Fig.4-4 Characterization of different loading of Pt/CNTs catalysts

- a. SEM of 1%Pt/CNTs b. Mapping of C atoms on the 1% Pt/CNTs
 c. EDS of 1% Pt/CNTs d. Mapping of Pt atoms on the 1% Pt/CNTs
 e. SEM of 5%Pt/CNTs f. Mapping of C atoms on the 5% Pt/CNTs
 g. EDS of 1% Pt/CNTs h. Mapping of Pt atoms on the 1% Pt/CNTs
 i. SEM of 10%Pt/CNTs j. Mapping of C atoms on the 1% Pt/CNTs
 k. EDS of 10% Pt/CNTs L. Mapping of Pt atoms on the 1% Pt/CNTs

4.3.3 载体孔结构对催化剂性能的影响

负载 Pt 催化剂的加氢催化性能与其使用的载体有密切的关系,由于载体本身的比表面的大小及孔结构不同,会影响到活性中心 Pt 的分散而影响其催化性能,或是影响反应物,产物及中间产物的扩散而影响催化性能。为了更好地理解碳管的结构对其负载的 Pt 催化性能的影响,我们选择了工业常用的碳载体-活性炭,采用相同的方法制备出 Pt/AC 催化剂,用于硝基苯加氢反应中,与 Pt/CNTs 催化剂进行比较。

4.3.3.1 硝基苯加氢反应机理

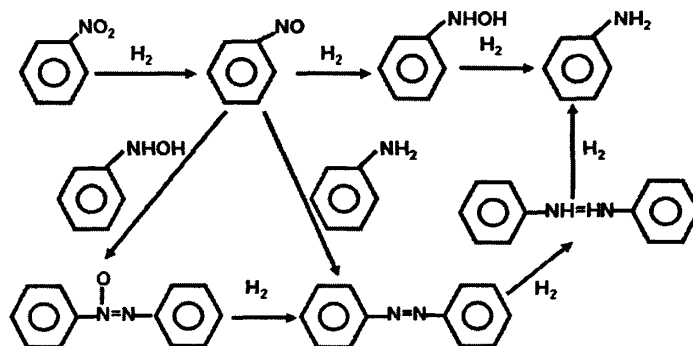
图4-5 硝基苯加氢反应机理^[148]

Fig. 4-5 The mechanism for the hydrogenation of NB to AN

硝基苯加氢的反应是强放热的反应 ($545\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), Haber^[148]提出的反应机理为: 1摩尔的硝基苯需要3摩尔的氢气转化为1摩尔的苯胺, 亚硝基苯是主要的中间产物, 氢气和硝基苯在催化剂的作用下, 首先生成亚硝基化合物, 进一步加氢可生成苯基羟

胺，继续加氢最后得到苯胺，如果反应中氢气供给不足，亚硝基苯就会和其他的中间产物或苯胺反应，生成很多副产物，包括氧化偶氮苯、偶氮苯、氢化偶氮苯。在Pt催化剂上，一般有四种中间产物：亚硝基苯、氧化偶氮苯、苯基羟胺和偶氮苯^[149]。

4.3.3.2 载体材料的表征

XPS 测定结果：

活性炭在使用前经过硝酸处理后，采用 XPS 测定表面氧原子浓度，结果见图 4-6。

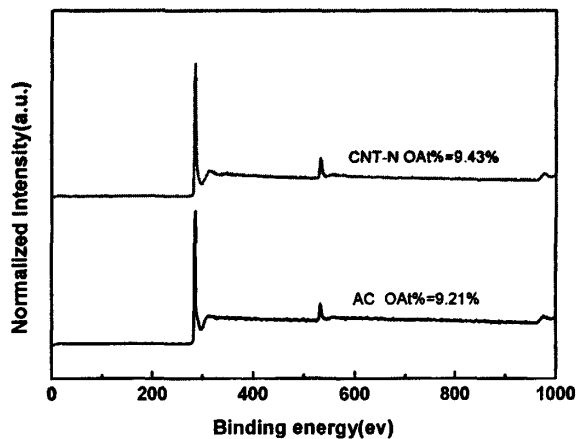


图 4-6 AC 与 CNT-N 的 XPS 谱图

Fig.4-6 XPS spectra of AC and CNT-N

硝酸处理以后的活性炭的 XPS 全谱显示，除了碳元素之外，表面引入了含氧官能团^[150,134]。利用灵敏度—面积法计算出活性炭上氧原子浓度为 9.21%。

XRD 测定结果：

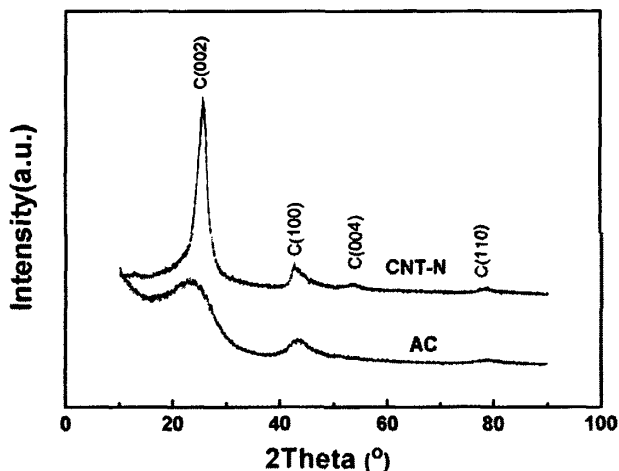


图 4-7 AC 与 CNT-N 的 XRD 谱图

Fig. 4-7 XRD patterns of AC and CNT-N

AC 和 CNT-N 晶体结构测定见图 4-7，图中活性炭的衍射峰都弱，说明碳的小微晶不规则排布而成。CNTs 有尖锐的 C (002) 晶面峰，因为碳管可以看做石墨片沿某个矢量方向卷曲而成的筒状结构，所以碳原子的片层垂直于 CNTs 的轴向，即 CNTs 的择优取向是 (002) 晶面，其衍射强度较强，而 (100) 晶面的衍射强度相对较弱。

活性炭和碳纳米管的物理结构在酸处理以后没有发生变化，而表面化学性质在酸处理以后发生变化，发生变化的是表面含氧官能团的含量（见 3.3.4）。由于表面官能团可以影响 Pt 颗粒的分散度，因此我们选择表面氧含量为 9.43% 的 CNT-N 与 AC 作对比以排除官能团量对 Pt 催化剂催化性能的影响。

孔结构比表面测定结果

载体的孔结构和比表面分别采用了 N₂ 吸附法和压汞法测定，结果见图 4-8。

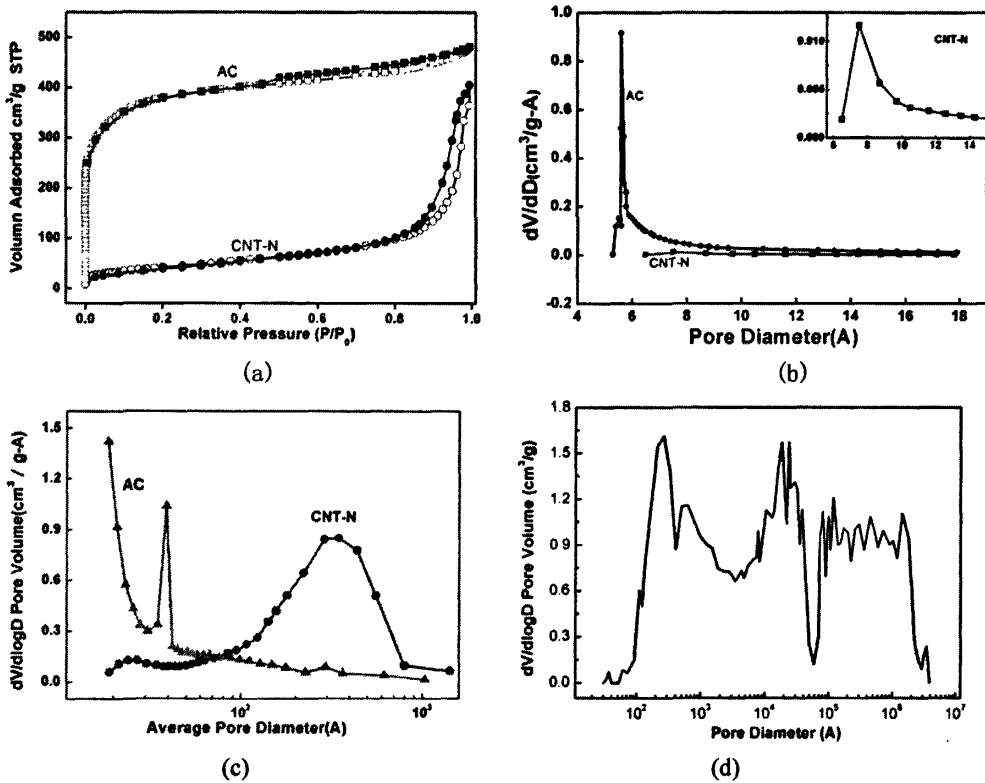


图 4-8 AC 和 CNT-N 的吸附等温线及孔分布

(a) N₂ 吸附-脱附等温线 (b) H-K 微孔分布 (c) BJH 中孔分布 (d) 大孔分布

Fig.4-8 Adsorption isotherm plot and pore distribution of AC and CNT-N

(a) N₂ adsorption-desorption isotherm (b) H-K micro pore distribution
 (c) BJH meso pore distribution (d) large pore distribution

图 4-8 (a) 所示的吸附等温线结果表明，活性炭的吸附等温线大致为 I 型，有明显的平台状，吸附量在相对压力为 0.1 以前增加迅速，在相对压力为 0.2 以后，随着

相对压力的升高, 吸附量缓慢增加, 在相对压力接近 1 时, 由于大孔的容积充填而使吸附量增加明显, 说明 AC 不仅有大量微孔, 也有大中孔存在。碳管的吸附等温线大致为 II 型, 在其表面发生了从单层到多层吸附, 对应单层吸附量的拐点很接近原点, 说明单层吸附量极低, 随着相对压力的增加, 曲线上升缓慢, 高压部分 ($P/P_0=0.8$) 的吸附量急剧上升, 并一直到接近饱和压力也未吸附饱和, 这种现象可解释为发生了毛细孔凝聚。从等温线形状上看, 相对压力在 0-0.01 时为微孔吸附, 对应单层吸附量远远低于活性炭, 说明碳纳米管的微孔很少。经过拐点后, 在相对压力从 0.01 到 0.8 范围内曲线上升缓慢, 吸附量仅增加缓慢, 说明有大量分布较宽的中孔, 孔分布复杂。相对来说, CNTs 的微孔含量比中孔含量低, 因而比表面积低。

表 4-1 载体的物理性质

Table 4-1 Physical properties of various supports

	BET Surface Area, $S_{\text{BET}}(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	Total Pore Volume, $V_t(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	Micropore Area, $S_{\text{mic}}(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	Micropore Volume, $V_{\text{mic}}(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$
CNT-N	151.2	0.7445	28.73	0.01223
AC	1312.2	0.4367	707.12	0.31957

活性炭有丰富的微孔, 表 4-1 的数据显示, 活性炭的 BET 面积高达 $1312\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 远远大于 CNT-N 的面积 $151\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 其微孔面积占到 BET 面积的 54%, 而 CNT-N 的微孔面积仅占 BET 面积的 19%, 图 4-8(b)中可看出, 活性炭的孔主要分布在微孔, CNT-N 的微孔很少。图 4-8(c)的中孔分布显示, 活性炭在 3-5nm 存在部分中孔, 而 CNT-N 主要的中孔分布在 10-100nm, 由上一章的相关研究已经知道, 碳管经过官能团化处理以后, 碳管长度被截短, 收缩成致密结构 (见图 3-1), 并且无论采用什么条件处理, 碳管主要孔均分布在 10-100nm, 这部分孔我们认为这是由于液相诱导浓缩所致, 可以作为与氧化条件无关的 CNTs 颗粒特征孔。此外压汞测定(图 4-8(d))显示, CNT-N 还有分布很宽的大孔存在。

4.3.3.3 催化剂形貌测定

对 2.5%Pt/AC 催化剂和反应前后的 2.5%Pt/CNT-N 催化剂做了形貌的表征, 见图 4-9。

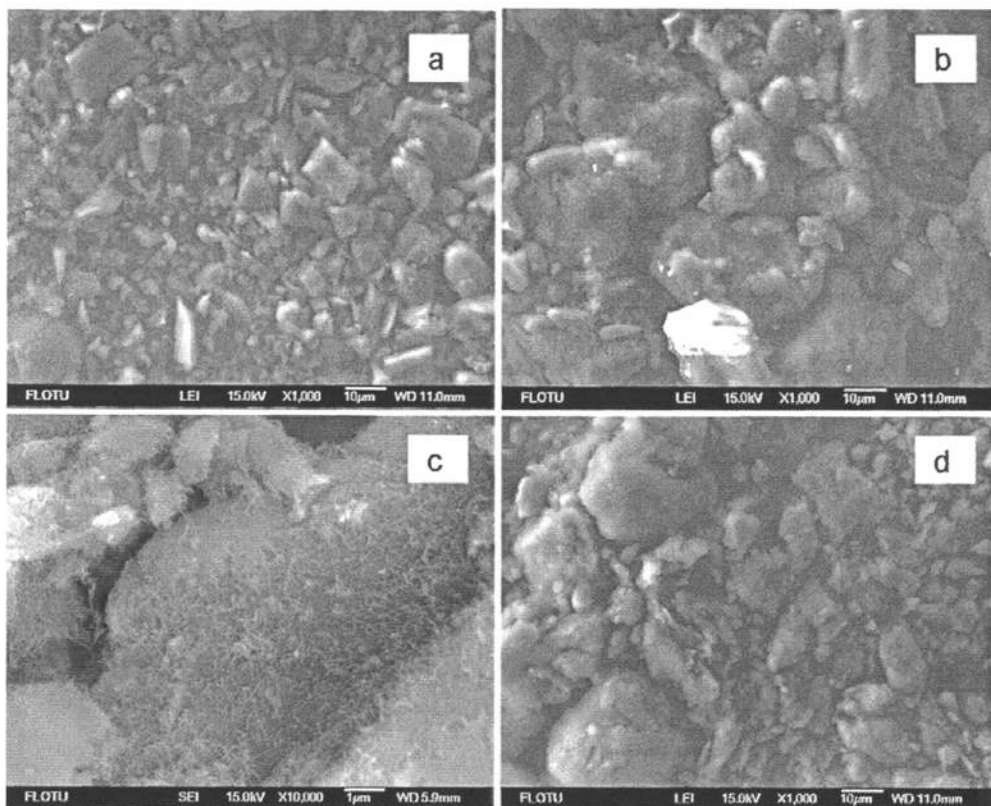


图 4-9 不同载体 2.5%Pt 催化剂的 SEM

- a.2.5%Pt/AC 颗粒 b.2.5%Pt/CNT-N 颗粒（新鲜）
c.反应后 2.5%Pt/CNT-N 颗粒内的短碳管 d. 反应后 2.5%Pt/CNT-N 颗粒

Fig.4-9 SEM of different support catalysts

- a. 2.5%Pt/AC particles b.2.5%Pt/CNT-N particles (fresh)
c.short CNTs in the 2.5%Pt/CNT-N particles after reaction
d.2.5%Pt/CNT-N particles after reaction

图 4-9 中 SEM 照片显示，由于液相诱导浓缩，使得 Pt/AC 与 Pt/CNT-N 的形貌接近，均为 1-20 μm 不规则或立方颗粒，并在经历几小时剧烈搅拌后保持形貌不变，从图 4-9(c)可见，Pt/CNT-N 催化剂颗粒内被浓酸短切的碳管紧紧卷缠在一起，说明一旦通过液相浓缩碳管变紧密后，这种紧密的结构不会轻易被破坏，可以认为是一种不可逆的过程，这种结构可在长时间反应中保持稳定。

高倍 SEM 照片（图 4-10(a)和(b)）显示出 AC 的多孔结构和 CNTs 的管状结构，从图 4-10(c)和(d)的 TEM 中可以看出 Pt 在 AC 和 CNT-N 载体上分散较为均匀，分散程度一致，并且 Pt 粒子大小集中分布在 2-4nm。

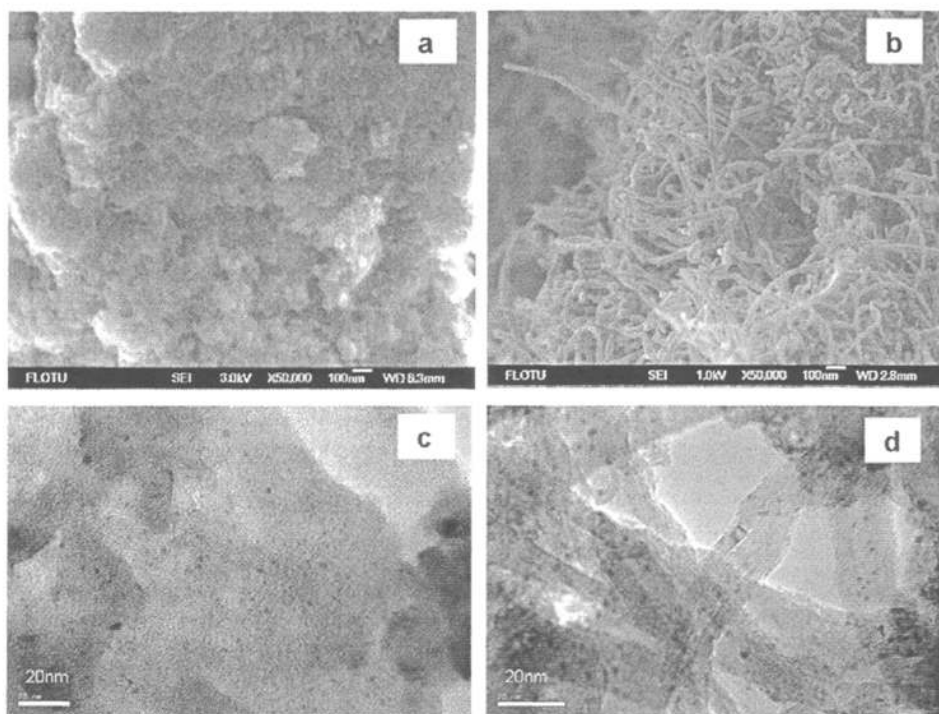


图 4-10 不同载体 2.5%Pt 催化剂的高倍 SEM 和 TEM 照片

- a. 2.5%Pt/AC 的高倍 SEM 照片 b. 2.5%Pt/CNT-N 的高倍 SEM 照片
c. 2.5%Pt/AC 的 TEM 照片 d. 2.5%Pt/CNT-N 的 TEM 照片

Fig.4-10 High magnify SEM and TEM of different support catalysts

- a. High magnify SEM of 2.5%Pt/AC b. High magnify SEM of 2.5%Pt/CNT-N
c. TEM of 2.5%Pt/AC d. TEM of 2.5%Pt/CNT-N

表 4-2 CNT-O 和 AC 的压碎强度测试结果

Table 4-2 Crushing strength of CNT-O and AC

样品	AC	CNT-N	CNT-55	CNT-120	CNT-130
压碎强度 ($\text{N}\cdot\text{mm}^{-1}$)	8.5	7.6	12.4	20.9	20.8

碳管官能团化后经液相收缩,使得硬度加大,呈现出类似石墨的光泽。由于载体的抗压碎强度决定了催化剂的强度,所以压碎强度是工业催化剂评价的一个重要方面,这不仅涉及到催化剂的损耗程度,还会影响固定床反应器的床层压力降或流化床的流化程度。因此我们对 AC 和官能团化的 CNTs 做了颗粒压碎强度测定。测定结果见表 4-2,表中数据显示, CNT-N 比 AC 略低,两者都低于其他浓混酸氧化的 CNTs,并且 CNTs 表面官能团越多,通过液相诱导收缩后其压碎强度越高,这为以 CNTs 为载体的金属催化剂在工业上应用奠定了基础。

4.3.3.4 活性测定结果

据文献报道^[55], 碳管具有脱氢催化作用, 我们使用没有负载 Pt 的 AC 和 CNT-N 在反应温度 30℃ 进行硝基苯加氢反应, 空白试验显示两种载体均未发现具有加氢活性。这说明在该体系中, 单纯的碳载体本身或载体上的表面官能团对反应没有作用, 排除了碳材料自身具有催化作用的可能。2.5%Pt/AC、5%Pt/AC、2.5%Pt/CNT-N 和 5%Pt/CNT-N 的活性及选择性测定结果见图 4-11。

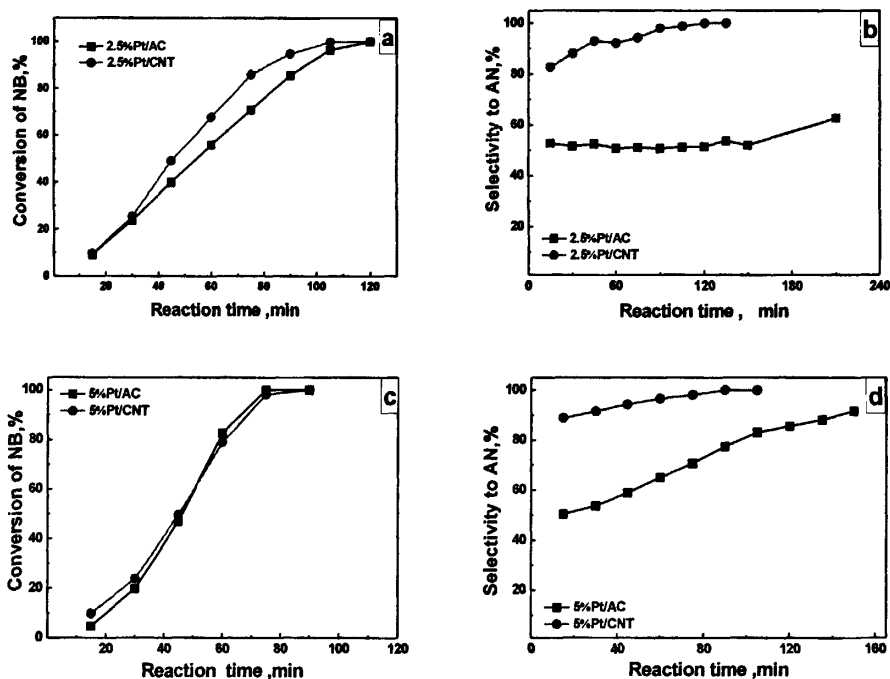


图 4-11 不同载体 Pt 催化剂的活性和选择性

- a.2.5%Pt 催化剂的活性 b.2.5%Pt 催化剂的选择性
c.5%Pt 催化剂的活性 d.5%Pt 催化剂的选择性

Fig.4-11 Activity and selectivity of different support catalysts

- a.2.5%Pt loading activity b.2.5%Pt loading selectivity
c.5%Pt loading activity d.5%Pt loading selectivity

当 Pt 的负载量为 2.5wt% 时, Pt/CNTs 催化剂的活性高于 Pt/AC 催化剂, 反应 70-90min 时, 两者的硝基苯转化率相差 20%, 并且 Pt/CNT-N 催化剂对苯胺的选择性显著高于 Pt/AC 催化剂。图 4-11 (b) 中显示 Pt/CNT-N 催化剂在反应初期的选择性为 83%, 当反应 120min 后, 其对苯胺的选择性达到 100%。而 Pt/AC 催化剂将近 200min 的反应时间里, 苯胺选择性仅仅为 50-60%, 说明 2.5%Pt/CNT-N 的催化性能优于 2.5%Pt/AC 催化剂。

提高 Pt 的负载量到 5wt%, 两种载体催化剂的硝基苯转化率曲线几乎重合, 说明 Pt/AC 的活性随负载量的增加而增加得快, 但其选择性仍远低于 CNTs 为载体的催化

剂, 当反应 90min, Pt/CNT-N 的选择性达到 100%时, Pt/AC 的选择性仅为 77.5%。

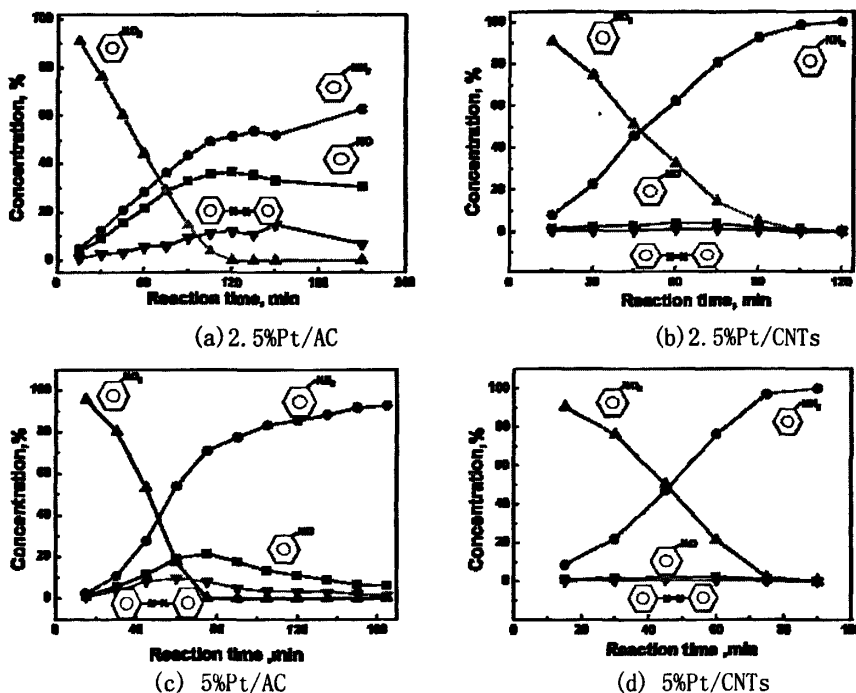


图 4-12 Pt/AC 及 Pt/CNTs 催化剂上中间产物的分布变化

Fig. 4-12 Evolution of intermediate products over Pt/AC and Pt/CNTs catalysts

GC-MS 测定结果图 4-12 显示, 硝基苯加氢在 Pt/AC 和 Pt/CNT 上主要副产物都是亚硝基苯 (NSB) 和偶氮苯 (AZB)。以 AC 为载体的催化剂在反应过程中, NSB 和 AZB 的含量都较高, 例如 2.5%Pt/AC 催化剂, 当反应 120min 硝基苯 100%转化时, 苯胺的选择性才达到 51.5%, 也就是说溶液中仅有 52%目的产物, 还有 36%的 NSB 和 12%的 AZB, 并且随着反应的继续进行, 苯胺的选择性增加缓慢, 反应 210min 后, 苯胺的选择性仅增加到 63%。当 Pt 负载量增加到 5wt%, 以 AC 为载体催化剂的活性和选择性都有所提高, 原因是随着 Pt 的增加, AC 载体上活性外表面增加, 使得催化剂的活性和选择性增加, 但仍然有大量的副产物, 当反应 75min 硝基苯转化完全时, 溶液除含有 71%的目的产物苯胺外, 尚有 21%的 NSB 和 8%的 AZB。

而以碳管为载体的催化剂在整个反应过程中, 亚硝基苯和偶氮苯的含量都极低, 对 2.5%Pt/CNTs 催化剂, NSB 的最高含量为 3.9%, AZB 最高含量为 1.1%。苯胺的选择性从反应初始的 83%到硝基苯转化完全时的 100%。对负载量高的 5%Pt/CNTs 催化剂, 其选择性更高一些, NSB 最高含量为 2.1%, AZB 最高含量为 0.8%, 初始选择性为 89%, 随着反应的进行, 当硝基苯转化率达到 100%时, 全部转化为目的产物苯胺。

以上结果显示, 以 CNTs 为载体和以 AC 为载体的催化剂在性能上存在着差别, CNTs 与 AC 载体上催化剂性能产生差别的主要原因是孔结构不同造成的。官能团化

的碳管以中大孔为主，几乎没有微孔，而活性炭以微孔为主。

从硝基苯 (NB) 加氢为苯胺 (AN) 的反应机理看，首先是一分子的 H_2 和一分子的 NB 反应生成一分子的 NSB，产物中大量 NSB 的存在说明在 Pt/AC 催化剂颗粒内这一步加氢反应很容易，但 NSB 的进一步加氢转化受到阻碍，可能的原因是活性炭的微孔特性阻碍了 Pt/AC 催化剂颗粒内部 H_2 的质量传输。这也是为什么一般工业上采用 Pt/AC 催化剂的加氢反应，都需要在一定压力下进行。

产物分布图上同时还有大量的偶氮苯 (AZB) 存在，但并没有检测到氧化偶氮苯和羟基苯胺 (PHA)，这说明 AZB 是由 NSB 和产物 AN 反应生成，而不是由 NSB 和 PHA 生成氧化偶氮苯进一步加氢而来，这样可以推测，PHA 一旦生成，就能快速地转化为 AN，说明小分子在 Pt/AC 催化剂颗粒内部的质量传输速度快，AZB 由于分子大，在活性炭微孔中质量传输受到阻碍，不能及时扩散到催化剂颗粒外与体相中的氢气反应，造成选择性差，同时由于 AC 的比表面积很大，对物质有较强的吸附能力，可能使还原得到的产物 AN 不能及时脱附，和其他中间产物发生进一步反应而降低了选择性。CNTs 不具有微孔性，因而生成的中间产物可以迅速地扩散到液相中去，对产物的选择性高。另一方面是由于碳纳米管独特的电子特性，碳纳米管管壁上的碳原子是采取 sp^2 杂化的，因此在碳纳米管的侧壁上形成了高度离域的大 π 键，其中的 π 电子可以容易向过渡金属的杂化空轨道流动^[15]，从而使 Pt 原子富有电子，利于 $-NO_2$ 的吸附。在 $-NO_2$ 完成加氢生成 $-HN_2$ 后，由于 $-HN_2$ 中的氮原子也富有电子，因而在同电性相斥的作用下迅速离开催化剂的活性表面，因此以其为载体的催化剂具有更好的硝基苯加氢活性和选择性。

但为什么 H_2 分子是最小的分子，却在催化剂的微孔中供给不足而造成 NSB 的滞留呢？这是因为 H_2 在从气相主体扩散到液相主体再扩散到催化剂颗粒内部的微孔过程中存在质量传输的瓶颈，Pt/CNTs 催化剂颗粒大孔 (10-100nm) 中的液相和体相中的液相非常接近， H_2 能很容易的扩散进这些大孔中，因此碳纳米管聚团的特异大中孔分布特征，使其比 AC 催化剂具有更好的扩散传递性，可得到更高的加氢活性和更高的目的产物选择性。

4.3.4 载体表面化学性质对 Pt/CNTs 催化剂性能的影响

不仅催化剂载体的结构对催化性能有影响，载体的表面性质在催化体系中也具有极其重要的作用，这将影响载体与催化剂活性组分之间的相互作用、影响活性组分的分散程度甚至表面物种，最终影响催化剂的催化性能，因此对载体表面性质的研究具有重要意义。

4.3.4.1 不同官能团化碳管为载体的 Pt 催化剂加氢性能测定结果

以第三章制备出的不同官能团处理的 CNTs 为载体，采用等量浸渍法，分别在

350℃和 500℃下氢气中煅烧，得到一系列的 5%Pt/CNTs 催化剂，用于硝基苯加氢反应中，催化加氢评价结果见图 4-13 和 4-14。

空白试验显示，各种官能团化的 CNTs 载体对硝基苯加氢反应没有催化活性。

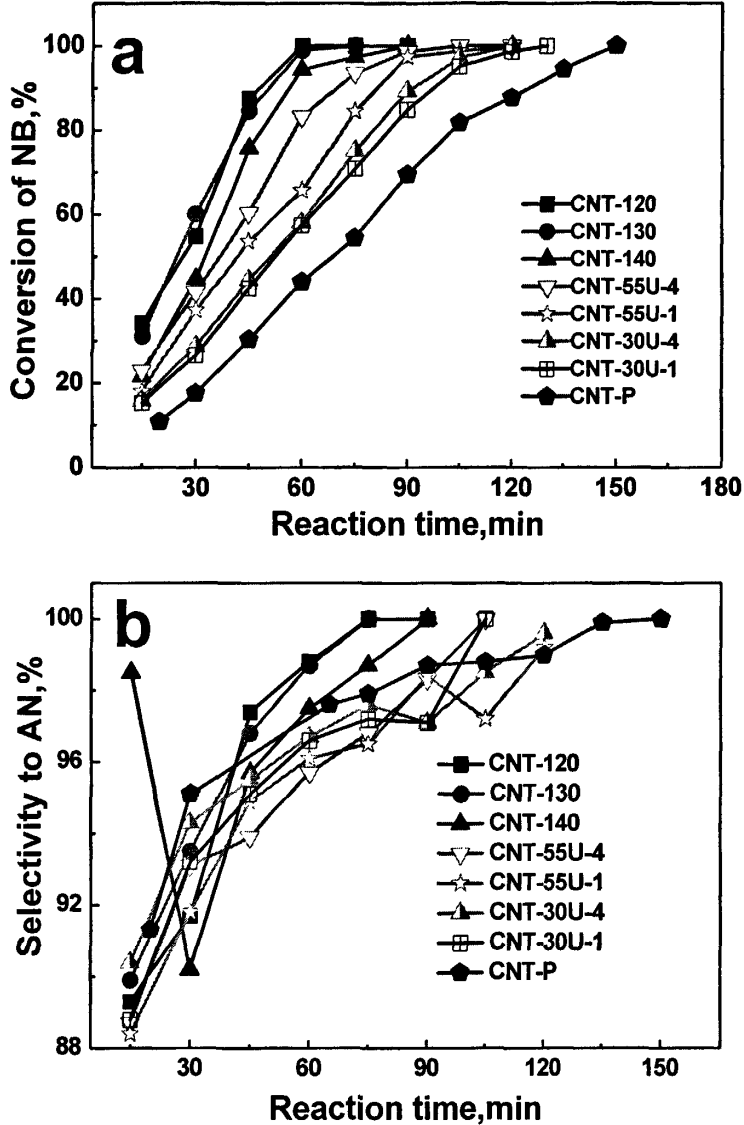


图 4-13 不同 Pt/CNTs 催化剂在 623K 煅烧下的活性和选择性

a. 不同 Pt/CNTs 催化剂 NB 的转化率 b. 不同 Pt/CNTs 催化剂 AN 的选择性

Fig.4-13 The activity and selectivity of different Pt/CNTs catalysts calcinated at 623K

a. Conversion of NB over different Pt/CNTs catalysts

b. Selectivity to AN over different Pt/CNTs catalysts

从图 4-13 中可以看出，原生碳管负载 Pt 催化剂的加氢活性最低，当反应 60min，

5%Pt/CNT-120 催化剂的转化率达到 100% 时, 5%Pt/CNT-P 仅为 44%。其中 5%Pt/CNT-130 与 5%Pt/CNT-120 的反应速度相同, 5%Pt/CNT-140 略低一些, 催化剂的活性顺序为: 5%Pt/CNT-120 \approx 5%Pt/CNT-130 $>$ 5%Pt/CNT-140 $>$ 5%Pt/CNT-55U-4 $>$ 5%Pt/CNT-55U-1 $>$ 5%Pt/CNT-30U-4 \approx 5%Pt/CNT-30U-1 $>$ 5%Pt/CNT-P, 与表 4-3 中载体的总酸量/羧酸量的大小顺序一致。选择性数据显示, 这些催化剂的选择性接近。

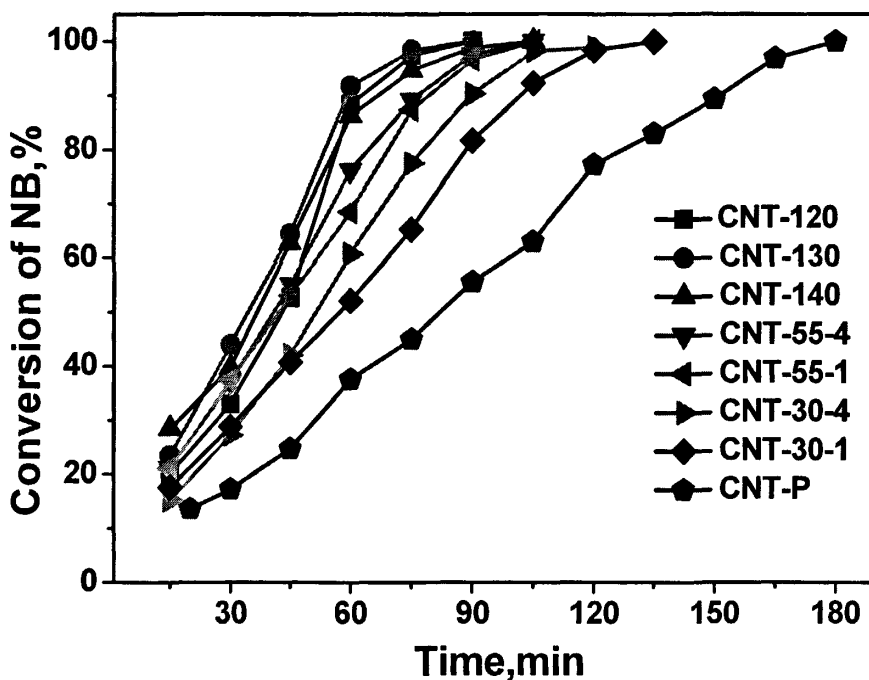


图 4-14 不同 Pt/CNTs 催化剂在 773K 煅烧下的活性

Fig.4-14 The activity of different Pt/CNTs catalysts calcinated at 773K

图 4-14 为 500℃氢气煅烧 2h 催化剂的活性测定结果, 从图中可以看出, 在 500℃煅烧下也得到相同的活性顺序结果。对比图 4-13(a)和 4-14 还发现 Pt/CNT-120、Pt/CNT-130、Pt/CNT-140 和 Pt/CNT-55U-4 之间的活性差异减小, 活性非常接近, 但仍都显著高于 Pt/CNT-P。

分别比较不同 CNTs 载体催化剂在 350℃和 500℃煅烧的活性, 得到图 4-15。

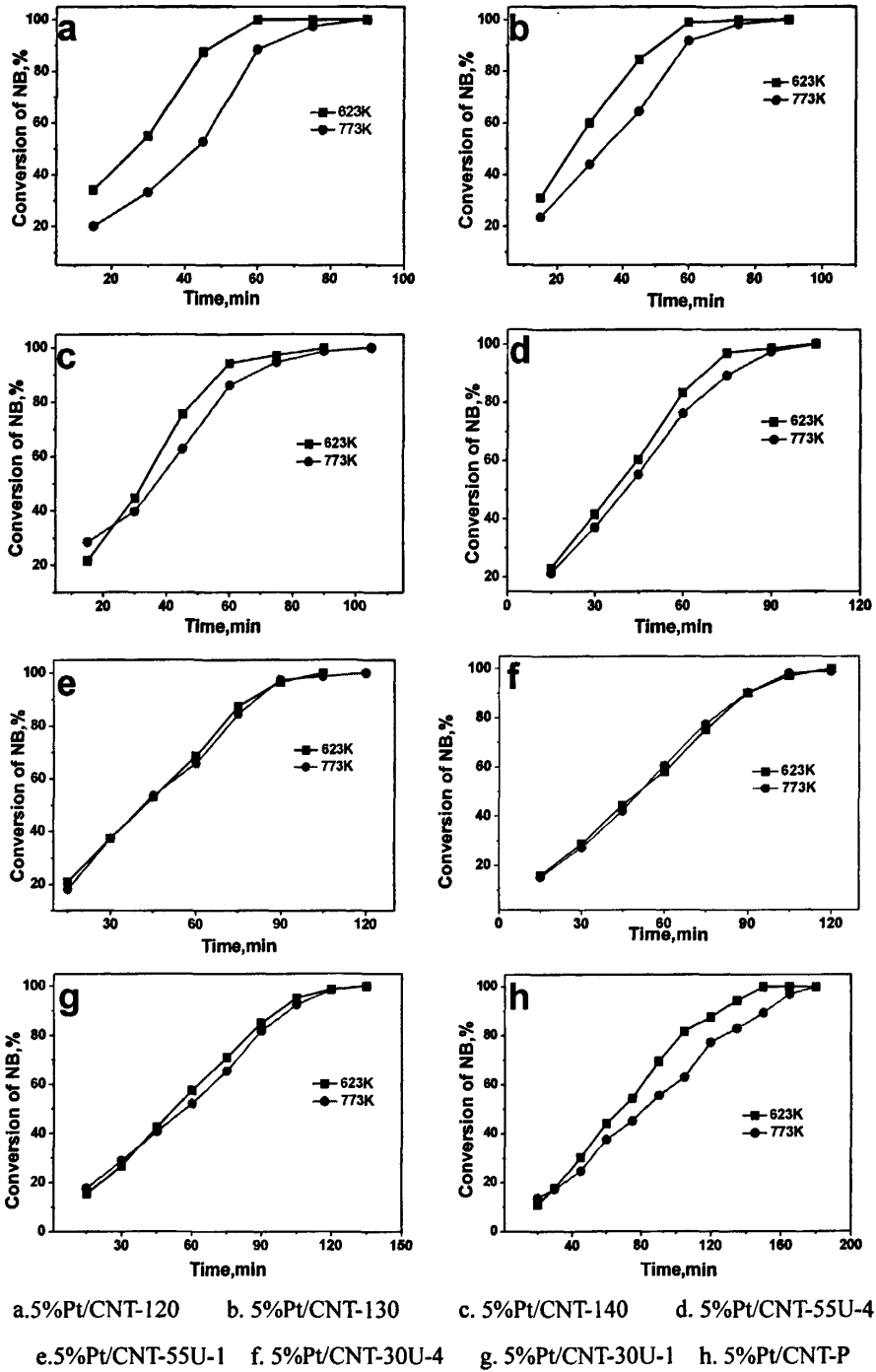


图 4-15 不同 CNTs 载体催化剂在 350℃ 和 500℃ 煅烧的活性比较

Fig.4-15 Activity of different Pt/CNT catalysts calcinated at 623K and 773K

从图 4-15 得知, 当煅烧温度提高到 500℃, 催化剂的活性有所下降, 并且不同官能团量载体催化剂活性下降的程度并不一致, 载体上的官能团量多, 其催化剂活性下

降的也多,载体官能团数量少的,其活性下降程度也小。例如 Pt/CNT-120、Pt/CNT-130、Pt/CNT-130 和 Pt/CNT-55U4 随着煅烧温度的增加,活性下降明显,而 Pt/CNT-55U-1、Pt/CNT-30U-4 和 Pt/CNT-30U-1 的活性变化很少。但原生碳管为载体的催化剂随着煅烧温度的增加,活性下降明显。

4.3.4.2 催化剂形貌和分散度测定

采用 SEM、TEM 对上述催化剂进行测定,观察 Pt 粒子分散情况和大小,测定结果见图 4-16。并对不同煅烧温度的催化剂进行了 H₂ 吸附法 Pt 分散度的测定,结果见表 4-3。

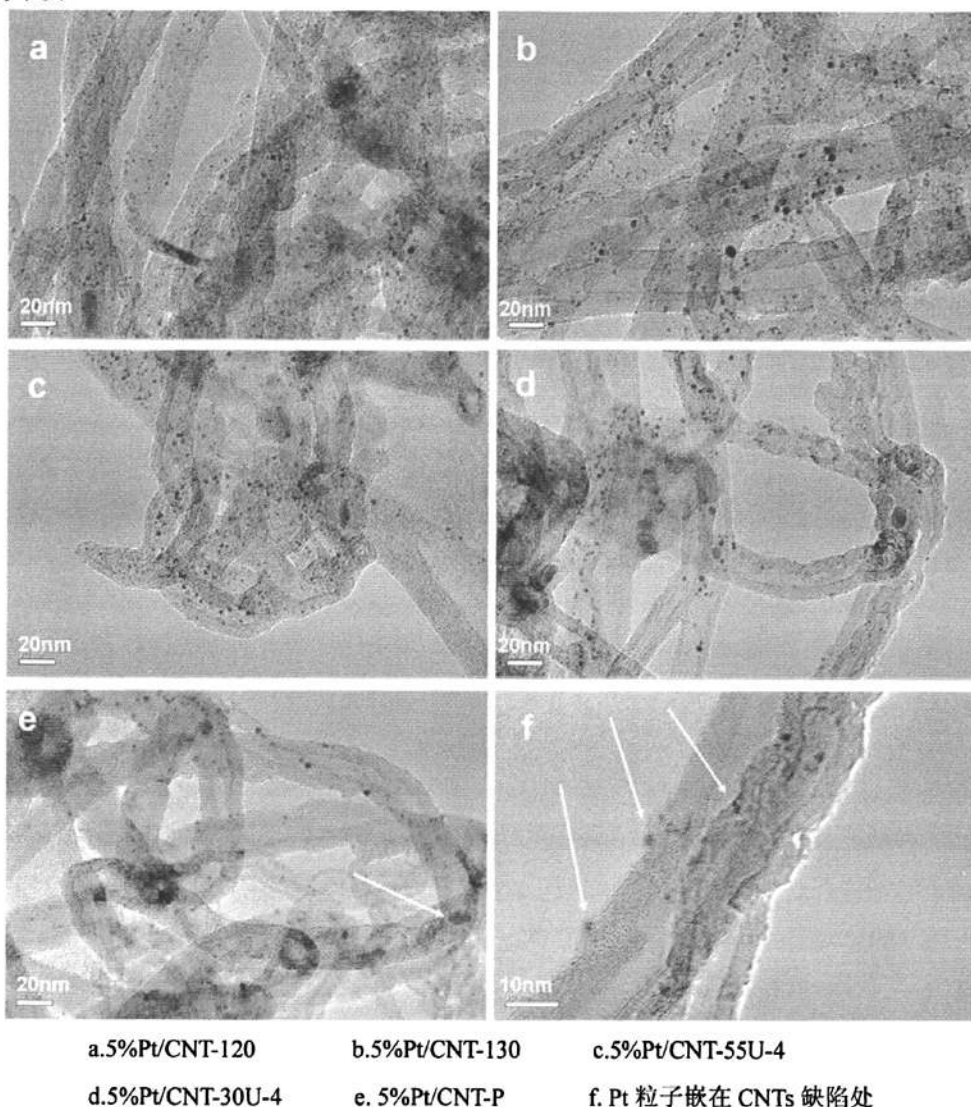


图 4-16 不同 CNTs 载体催化剂经 350°C 煅烧的 TEM 照片

Fig.4-16 TEM of different CNTs support catalysts calcinated at 350°C

图 4-16 不同载体催化剂的电镜照片显示, 350℃煅烧后, 官能团化 CNTs 为载体的催化剂上大部分的 Pt 纳米粒子为 1-3nm, 并且和载体结合紧密, 即使在乙醇中超声处理也没有脱落。以原生碳管为载体的催化剂上 Pt 颗粒大小比 CNT-120 载体催化剂稍大, 粒径范围大概在 2-6nm, 并且多沉积在碳管五元环和七元环等有曲率变化及原有缺陷处, 观察电镜时还发现, CNT-P 上的 Pt 颗粒要比 CNT-O (CNT-O 代表各种酸氧化处理的碳纳米管) 上 Pt 颗粒的数量少, 原因可能是在制备 TEM 样品时采用超声处理, 部分 Pt 颗粒从 CNT-P 表面脱落下来所致, 这从另外一个方面证明了官能团对 Pt 颗粒有锚定作用。图 4-14f 显示 Pt 颗粒沉积在含氧基团(如 COOH)分解产生的缺陷位上, 同时缺陷处也起到固定 Pt 粒子的作用, Pt 粒子嵌入碳管缺陷处(箭头所示), 有效的阻止了粒子的迁移, 因此碳管表面官能团的存在有利于提高 Pt 粒子在 CNTs 载体表面的分散度, 增加金属和载体之间的相互作用。

表 4-3 不同 CNTs 载体 5%Pt 催化剂的分散度 R

Table 4-3 Pt dispersion over different CNTs supports catalysts

		5%Pt/CNT-P	5%Pt/CNT-120	5%Pt/CNT-130	5%Pt/CNT-55U-4	5%Pt/CNT-30U-4
R	623K	28.6%	42.4%	41.5%	38.8%	37.6%
	773K	23.8%	42.3%	40.6%	37.1%	35.4%

表 4-3 分散度数据显示, 随着煅烧温度的增加, Pt/CNT-P 的分散度明显下降, 从 350℃的 28.6%降低到 500℃的 23.8%, 说明原生碳管为载体催化剂活性下降, 是因为粒子团聚的原因, 原生碳管表面没有官能团, 缺乏官能团对金属粒子的锚定作用, 温度升高, Pt 粒子发生迁移并合并为较大颗粒, 降低了 Pt 的分散度使得活性下降。而其他各个 Pt/CNT-O 催化剂的分散度没有明显减少, 说明各个 Pt/CNT-O 催化剂活性的下降并不是因为分散度造成的。

从第三章的研究我们知道, 表面官能团多的碳管, 由于官能团对微孔的堵孔缘故, 表面积会降低。一般地, 载体的比表面积大有利于活性组分的分散, 可提高催化剂的活性, 但是以这些官能团量不同的碳管为载体, 制备相同 Pt 负载量的催化剂, 活性显示出来并不是载体面积大的催化剂活性高, 而是载体官能团多的催化剂活性高, 并且从图 3-15 知道, 不同的官能团化处理的碳管, 它们的中孔结构近似, 均有 10-100nm 的特征孔, 可以推断活性的差异也不是由于碳管比表面和孔结构造成的, 而是与载体表面官能团有关。

4.3.4.3 载体官能团对催化剂 Pt 分散度的影响

载体官能团对催化剂性能的影响首先是对催化剂制备过程的影响。在等体积浸渍

制备催化剂过程中, CNTs 表面引入的各种含氧基团提高了表面的亲水性, 促进了氯铂酸溶液进入到载体颗粒内部, 实现金属母体的均匀分散。另外, 表面的酸性基团如 COOH 可以产生化学键合作用将金属离子锚定在 CNTs 表面^[107], 从而实现均匀分散, COOH 越多这种趋势越强; 在催化剂的煅烧或还原过程中, 金属粒子由于与表面含氧基团产生强相互作用, 阻碍形成金属颗粒的迁移和团聚, 经煅烧还原后的金属氧化物颗粒将被锚定在含氧基团(如 COOH)分解产生的缺陷位上^[68,108], 煅烧过程中金属离子也可能与 CNTs 表面上某些热稳定性高的含氧基团相互作用, 阻止了颗粒的迁移, 妨碍形成的金属原子簇迁移形成大颗粒。因此载体的官能团多, 载体亲水性提高, 增加了载体在金属母体溶液中溶解性, 载体上官能团对金属粒子的锚定作用等提高了负载金属的分散度, 从而提高了催化剂的活性和选择性。

比较 Pt/CNT-P 和 Pt/CNT-O, 前者的活性低于后者所有样品的活性, 分散度结果显示 Pt 在 CNT-P 上的分散度远低于后者, 说明 CNTs 上官能团能有效地提高 Pt 的分散度, 增加和载体的结合强度, 得到更高的催化活性。

但令人奇怪的是, 官能团量不同的载体催化剂的活性不相同, 但它们的分散度却很接近, 说明不同 CNT-O 载体的催化剂性能的差异不是主要由 Pt 的分散度引起的。

4.3.4.4 载体表面多余官能团对三相传递的促进作用

不同方法处理的 CNT-O 的酸量和表面积数据见表 4-4。

表 4-4 不同方法处理的 CNT-O 的酸量和表面积

Table 4-4 Acid amounts and BET information of CNT-O oxidized by different methods

载体	总酸量 (mmol·g ⁻¹)	羧酸量 (mmol·g ⁻¹)	5%Pt 负载量所 需的羧酸量 (mmol·g ⁻¹)	BET 表面积 (m ² ·g ⁻¹)
CNT-120	2.12	1.80	0.256	105.6
CNT-130	1.98	1.90	0.256	93.4
CNT-140	1.757	1.717	0.256	81.9
CNT-30U-1	0.742	0.608	0.256	132.8
CNT-30U-4	0.885	0.787	0.256	133.0
CNT-55U-1	1.327	1.145	0.256	121
CNT-55U-4	1.604	1.455	0.256	112.9

Pt 母液中 Pt 离子在 CNTs 表面沉积过程中, 如果按一个 Pt 粒子与一个 COOH 官能团相互作用^[107], 因此制备 5wt%Pt 负载量的催化剂, 理论上需要

0.256mmolCOOH/g-CNTs。观察表 4-4 中 CNTs 表面官能团的数据发现, CNTs 载体表面的 COOH 量都超过了负载 Pt 所需要的 COOH 量, 因此理论上 Pt 在这些 CNTs 载体上负载均能得到很好的分散, 并且能达到相同的分散程度。分散度的测定数据(表 4-3)和 TEM 照片(图 4-16)支持了这种推测。CNTs 载体上除去负载 Pt 所需的官能团量外, 多余的官能团在 350℃ 煅烧过程中会减少, 但要除去全部的官能团需要在 1073-1173K 真空条件下^[151]进行, 煅烧温度越高, 官能团数量减少得越多。但在相同煅烧温度下, 不同官能团化的 CNTs 减少的官能团量大致相等, 也就是说, 原本表面官能团量比其他 CNTs 高的 CNTs 载体, 例如 CNT-120, 经过同一个温度煅烧处理后, 其表面官能团量仍然比其他 CNT-O 的高, 即相同温度煅烧后, CNTs 载体表面官能团量的相对大小不会发生改变。因此, 我们可以借用载体 CNTs 上官能团量来代表 Pt/CNTs 催化剂上官能团量, 考察其对硝基苯加氢为催化性能的影响。

由于空白试验证明了催化剂表面剩余官能团本身对反应没有加氢活性, Pt 分散度及电镜照片证明所有 CNT-O 上 Pt 粒子分散程度接近, 对于催化剂活性的顺序与 CNTs 载体上官能团量的顺序一致的现象, 我们首次提出是因为载体表面多余官能团增加了催化剂在反应液中的分散性, 促进了三相传递造成的。通过上一章节的研究, 我们得知, 相同质量的 CNTs, 表面官能团越多, 亲水性越好(实验证明 CNT-120 在水中稳定存在 76 天不沉淀), 以其为载体的催化剂在反应液中的分散度就越大, 有利于溶解在反应液中的 H₂ 和 NB 在 Pt 纳米粒子上的连续反应, 因此促进了三相反应的传质速率, 提高了催化剂的活性。

这样也即解释了为什么当煅烧温度从 350℃ 提高到 500℃, 催化剂的活性有所下降, 并且不同官能团量载体催化剂活性下降的程度并不一致的现象, 由于煅烧温度升高使 CNTs 表面的多余官能团量减少, 降低了催化剂在反应液中的分散度, 使气-液-固三相传质速度减慢, 造成活性下降。

4.3.4.5 Pt/CNTs 的 XPS 及亲水性测定结果

为了更好地了解 CNTs 载体上多余官能团对 Pt/CNTs 催化性能的影响, 我们考察了 CNT-120 载体浸渍金属母液 110℃ 烘干后, 烘干样品 350℃ 及 500℃ 煅烧后的 XPS 谱图和在水中的分散情况, 结果见图 4-17 和 4-18。

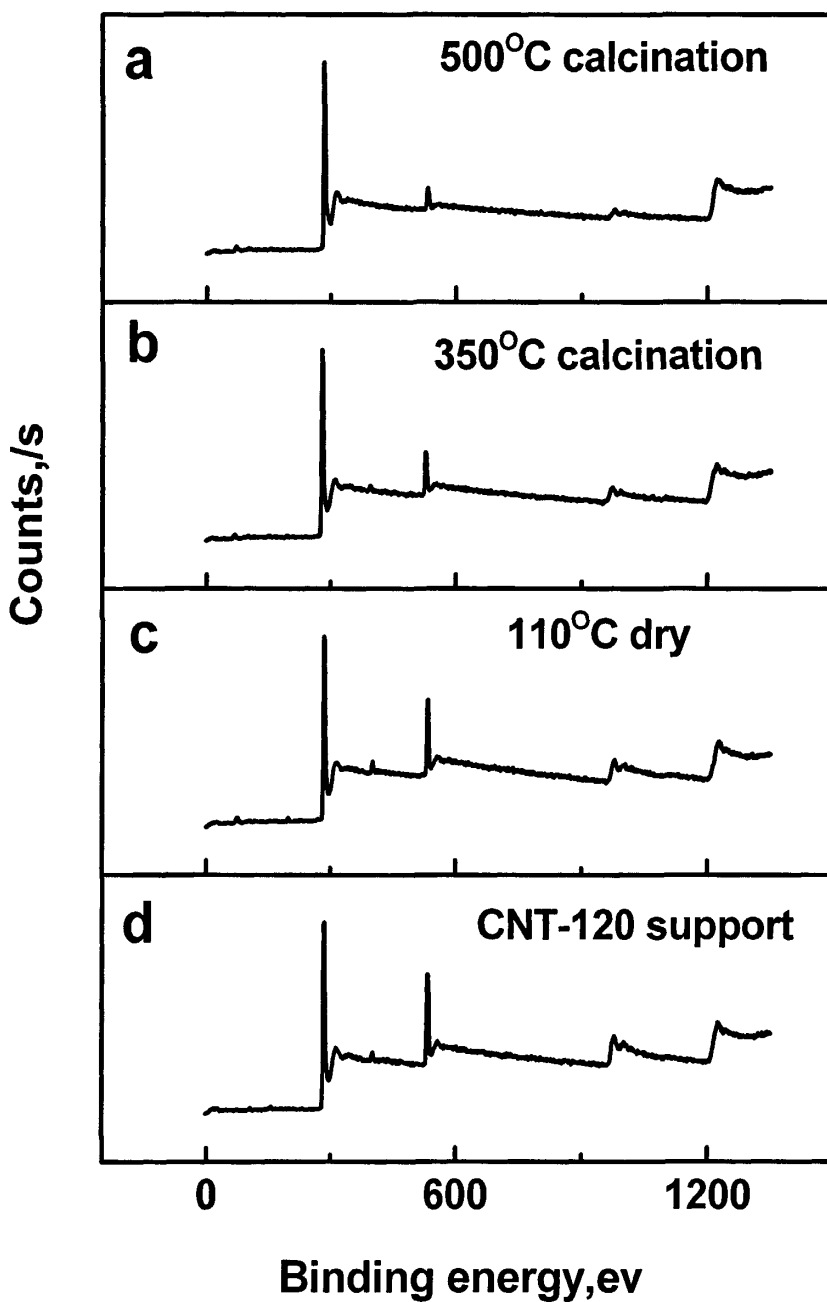


图 4-17 CNTs 载体及各处理条件下 Pt 催化剂的 XPS 全谱

Fig.4-17 XPS survey spectra of the CNTs support and Pt catalysts with different treatments

从归一化后的 XPS 全谱图 4-17 中可以看出, CNT-120 载体浸渍金属母液 110°C

烘干后, C1s 的氧原子浓度稍有下降, 经过煅烧后, CNTs 表面氧原子浓度明显下降, 并且随着煅烧温度的增加, 表面氧原子浓度变小。采用面积灵敏度因子法计算出各样品表面氧原子浓度分别为: 12.83%, 8.75%和 5.24%, 均小于载体 CNT-120 的表面氧原子浓度 16.21%, 说明①母液中的金属离子与 CNTs 表面含氧官能团发生相互作用; ②煅烧温度增加, 催化剂表面含氧官能团量减少, 所以导致 Pt/CNTs 催化剂在溶液中的溶解度下降, 造成活性下降。但对各个 CNT-O 载体, 即使 500℃煅烧后依然还有一定量的表面官能团, 所以三相传质还是优于 CNT-P 为载体的催化剂, 再加上制备催化剂时, 表面官能团的存在提高了 Pt 颗粒的分散度, 因此 500℃煅烧后各个 Pt/CNT-O 催化剂的活性仍显著高于 Pt/CNT-P 催化剂。同时由于 500℃煅烧后, 表面官能团减少的多, 官能团促进多相传递的作用减弱, 各个 CNT-O 载体催化剂的 Pt 分散度又比较接近, 所以出现不同 CNT-O 载体催化剂的活性差异减小的结果。

取相同质量、不同煅烧温度的催化剂, 其在 1vol%NB/乙醇反应液中分散情况见图 4-18, 从照片可见, 500℃煅烧的催化剂在超声后 24h 已经沉淀下来, 而 350℃煅烧的催化剂仍能在反应液中保持较好的分散。

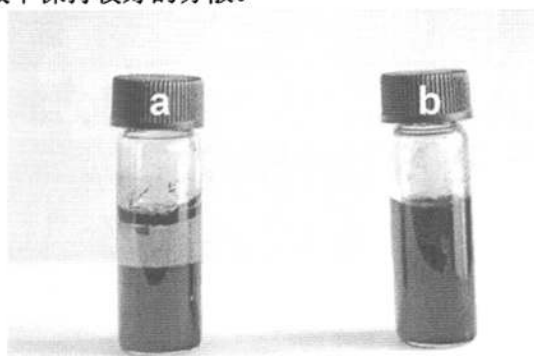


图 4-18 不同煅烧温度的催化剂在 1vol%NB/乙醇反应液中分散情况

a. 5%Pt/CNT-120 500℃煅烧 b. 5%Pt/CNT-120 350℃煅烧

Fig.4-18 Photos of different calcined temperature catalysts in 1%NB/ethanol solution

a. 500℃ calcination b. 350℃ calcination

*超声后 24h

Hoogenraad^[10]等研究证明, 金属粒子的负载和碳管表面的羧基有很大关系, 因此我们对催化剂样品的 C1s 峰进行精细并进行分峰处理, 得到图 4-19 和表 4-5。

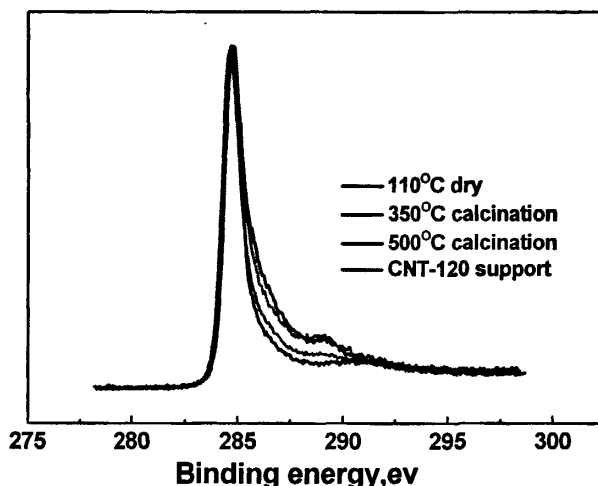


图4-19 CNT-120载体及各处理条件下Pt催化剂的C1s峰

Fig.4-19 C1s XPS spectra of CNT-120 support and Pt catalysts treated by different methods

图 4-19 中载体 CNT-120 和浸渍铂氯酸后的样品的 C1s 峰基本重合, 289ev 处可见明显的 COOH 峰, 说明 COOH 的存在。经过煅烧以后, 随着煅烧温度的增加, COOH 逐渐消失, 半峰宽也逐渐变窄, 说明催化剂上的羧酸和含氧官能团数量减少。

样品上各个官能团的相对含量见表 4-5。

表 4-5 各样品表面官能团的相对含量

Table 4-5 Relative contents of surface functional group on different samples

	C-OH (%)	C=O (%)	COOH (%)
110°C 浸渍干燥	58.09	24.97	16.93
350°C 煅烧	59.01	22.41	18.58
500°C 煅烧	65.88	21.91	12.21
CNT-120 载体	53.42	23.43	23.15

表 4-5 中数据显示, CNT-120 浸渍金属母液氯铂酸以后, 羧基含量从 23.15% 降低到 16.93%, 大约降低了 6%, 羰基没有变化, 羟基稍有增加, 说明 Pt 离子是和表面官能团中的 COOH 相互作用, 与 Yu^[107]和 Hoogenraad^[68,108]的结论一致。经过煅烧后, 羰基和羟基的相对含量没有明显变化, 羧基的相对含量明显减少, 并随着煅烧温度的增加而减少, 说明官能团中羧基最容易通过热处理被除去, 经煅烧还原后的金属颗粒将被锚定在 COOH 分解产生的缺陷位上。

同时我们对样品的 Pt4f 峰进行了分峰处理^[152]并计算出不同 Pt 物种的相对含量,

以了解不同煅烧温度对 Pt 分解程度的影响, 结果见图 4-20 和表 4-6。

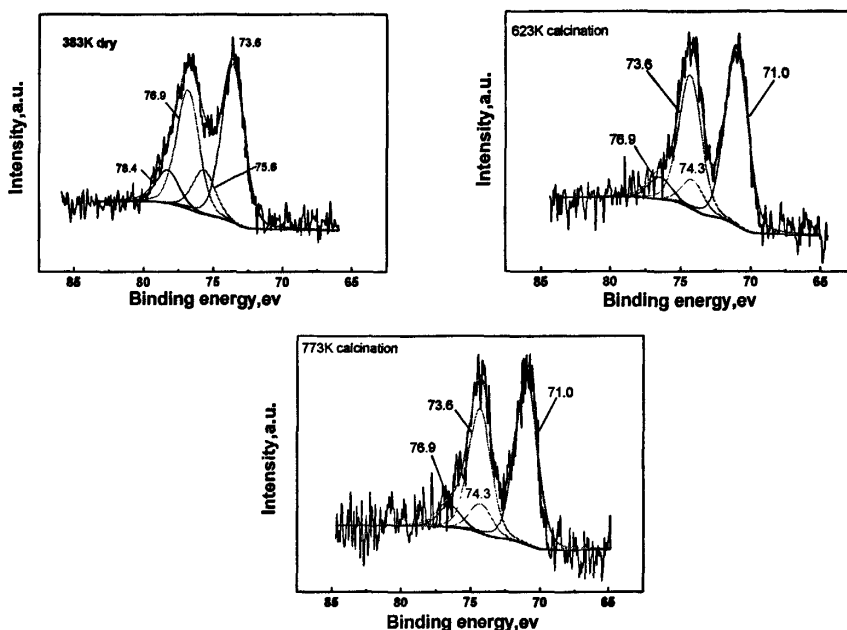


图 4-20 不同 Pt/CNTs 样品的 Pt4f 的 XPS 图

Fig.4-20 XPS spectra of Pt4f on different Pt/CNTs catalysts

表 4-6 不同价态 Pt 物种的相对含量(Pt4f_{7/2})

Table 4-6 Relative content of different charge Pt species

Catalyst sample	Pt ⁰		Pt ²⁺		Pt ⁴⁺	
	B.E.	Relative content	B.E.	Relative content	B.E.	Relative content
	(e.v.)	(atomic%)	(e.v.)	(atomic%)	(e.v.)	(atomic%)
110°C 浸渍干燥		0	73.6	76.3	75.6	23.7
350°C 煅烧	71.0	85.5	74.3	14.5		0
500°C 煅烧	71.0	84.7	74.2	15.3		0

从图 4-20 和表 4-6 中看出, 浸渍干燥未煅烧的催化剂样品没有形成 Pt 单质, Pt 以 Pt²⁺ 和 Pt⁴⁺ 的形式存在, 经过 350°C 和 500°C 煅烧以后, Pt⁴⁺ 被还原, 并且 Pt⁰ 的相对含量相同, 说明这两个温度下, 氯铂酸的分解程度一致, 对活性不会产生影响。

由上述讨论得知, CNTs 载体表面的官能团量不仅影响催化剂上 Pt 的分散度, 而且 Pt/CNT-O 表面多余官能团的数量还影响三相反应的传质速度, 因此在选择合适的载体处理方法的同时, 还可以通过调变催化剂的煅烧条件来“裁剪”催化剂表面官能团的数量, 以达到所需的催化性能。

4.3.4.6 催化剂循环实验结果

观察 5%Pt/CNT-P 的透射电镜时我们发现, CNT-P 上的 Pt 颗粒比 5%Pt/CNT-O 上的 Pt 颗粒少, 推测原因是由于 CNT-P 上没有官能团, 缺乏了对 Pt 粒子的锚定作用。分散度测定证实了 CNT-P 上 Pt 的分散度小于 CNT-O 上分散度, 同时由于缺乏锚定作用, Pt 粒子也容易脱落, 因此在超声制备透射电镜样品的过程中, CNT-P 上的 Pt 在超声的作用下从载体上脱落下来, 为了证实这一猜测, 我们选择 CNT-N 和 CNT-P 为载体, 采用等量浸渍法制备了 5%Pt/CNTs 催化剂, 用于硝基苯加氢反应循环实验, 每次选取反应 60min 时的样品测定硝基苯的转化率, 测定结果见图 4-21。

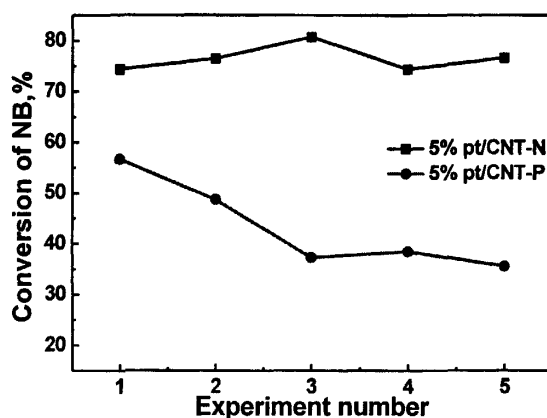


图 4-21 5%Pt/CNTs 催化剂的循环实验

Fig.4-21 Circle experiments of Pt/CNTs catalysts

循环实验的结果显示, Pt/CNT-N 在反应 5 次之后, 硝基苯转化率基本保持不变(第三次和第四次的差异可能是测定误差造成的), 而 Pt/CNT-P 第二次循环转化率就明显下降, 第三次仍然下降, 到第四次基本稳定, 把反应 5 次以后的 Pt/CNT-P 送去测定 ICP, 测定实际负载量只有 1.96wt%, 由于催化剂制备采用的是等量浸渍法, 因此催化剂上初始负载量应该达到 5wt%左右, ICP 结果说明, Pt/CNT-P 在使用过程中, Pt 粒子确实发生脱落。NB 转化率到第三次后稳定下来, 可能是 Pt 粒子没有继续脱落, 留在载体上的是附着相对牢固的 Pt 粒子。造成这种现象还有一个可能, 就是“氢溢流”现象, 即在 Pt 活性位上吸附的氢会溢流到碳载体上, 氢溢流的存在会提高催化剂的整体加氢活性。在以碳材料为载体的 Pt 催化剂上, 经常会产生“氢溢流”现象, 并且碳载体的缺陷程度可能影响催化剂的氢溢流^[153-155]。缺陷位置由于价键不饱和, 容易吸附 H₂, 促进了氢溢流效应^[153], 碳载体与 Pt 结合的越牢固, 越有利于实现氢溢流, 而碳载体的缺陷越多, 也越有利于容载氢, 从而都可以促进催化剂活性的提高。官能团化的碳管由于官能团对 Pt 粒子的锚定作用, Pt 粒子与载体结合较为紧密, 并且官能团化的碳管缺陷增多, 这些均有利于提高相关催化剂的氢溢流效应。显然官能团的多少

与氢溢流效应的大小存在着正相关效应,这也与不同官能团量载体的 Pt 催化剂活性顺序一致。从 CNT-P 上脱落下来的 Pt 粒子仍然在反应液中,由于粒度小也具有相当高的加氢活性,但是这种情况下,显然不存在着氢溢流现象。这间接证明了本文所制得的催化剂存在氢溢流效应。由此,我们可以得出结论,碳管上官能团的多少,不仅影响活性组分的分散情况、催化剂的传质能力,也影响其氢溢流的能力。

4.3.5 不同酸处理及负载金属方法的解耦分析初步探讨

选取不同表面官能团量的 CNTs 作为载体,采用不同的方法制备 Pt 负载催化剂,考察载体处理方法与催化剂制备方法对性能的影响。

4.3.5.1 制备方法

1、过量浸渍法

称取三份一定量的 CNT-120,加入适量去离子水,超声 10min 成碳浆后,两份中分别加入 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaOH 和 HCl 溶液,调节 PH 为 10 和 2,在超声下缓慢加入计算量为 5wt% 的氯铂酸溶液,超声均匀后,静置 24h,洗涤、过滤多次, 110°C 烘干 10h,研磨至 100 目, 350°C 下 H_2 处理 2h 后测定活性,样品分别标记为 Pt/CNT-120-10, Pt/CNT-120-2 和 Pt/CNT-120。活性测定结果见图 4-22。

2、离子交换法

分别称取等量的 CNT-120 和 CNT-N。移取两份计算量为 5wt% 的氯铂酸溶液,加入一定量 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的氨水,调节 PH 为 10,超声 10 分钟后,分别加入 CNT-120 和 CNT-N,超声均匀后,静置 24h,洗涤、过滤多次, 110°C 烘干 10h,研磨至 100 目, 350°C 下 H_2 处理 2h 后测定活性,样品分别标记为 Pt/CNT-120-A 和 Pt/CNT-N-A。活性测定结果见图 4-22。

3、 NaBH_4 液相还原法

称取一定量的 CNT-120,加入适量去离子水超声均匀成碳浆,加入计算量 5wt% 的氯铂酸溶液,搅拌 3h 后加入 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液调节 PH 值为 10,逐滴加入浓度为 $0.05\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaBH_4 的溶液,搅拌 24 小时,洗涤、过滤多次, 80°C 烘干 10h,研磨至 100 目,样品标记为 Pt/CNT-120-B。活性测定结果见图 4-22。

4、乙二醇液相还原法

称量计算量为 5wt% 的铂氯酸溶液和 10ml 的乙二醇溶液混合,用 $0.05\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaOH 调节 PH 值大于 13,放入油浴中加热,在 160°C 下搅拌 3h,然后降至室温,得到溶液 1。称量一定量的 CNT-120 加入到 10mlEG 中超声 10min 分散均匀后与溶液 1 混合,超声 10min 分散均匀,静置 24h,洗涤过滤多次,在 80°C 下烘干 10h,研磨至 100 目,样品标记为 Pt/CNT-120-EG,活性测定结果见图 4-22。

4.3.5.2 活性测定结果

几种制备方法制的的催化剂的活性见图 4-22。

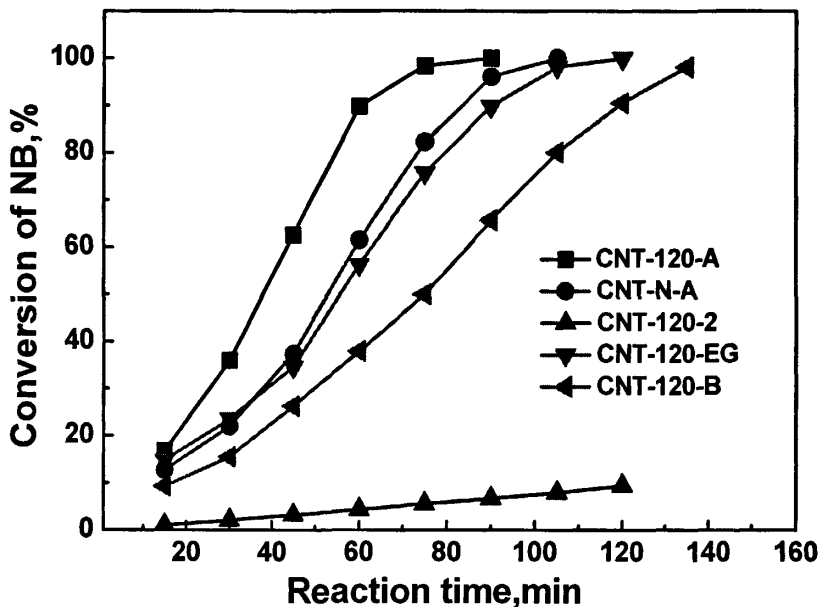


图 4-22 不同制备方法的 Pt 催化剂的硝基苯转化率

Fig.4-12 Conversion of NB over Pt catalysts with different preparations

从图 4-22 的硝基苯加氢活性测定显示, Pt/CNT-120-10 和 Pt/CNT-120 没有活性, Pt/CNT-120-2 的活性很低, 反应 2 小时才达到 9.4%。Pt/CNT-120-A 反应 70min 达到 100% 转化率, Pt/CNT-N-A 到 90min 反应完全, Pt/CNT-120-EG 在 120min 时反应完全, 而 Pt/CNT-120-B 在 140min 才反应完全。

4.3.5.2 Pt/CNTs 催化剂 XRD 测定结果

选择离子交换法、 NaBH_4 液相还原法, 乙二醇法的催化剂与等量浸渍制备的 5%Pt/CNT-120 催化剂对比, 做 XRD 测定, 结果见图 4-23。

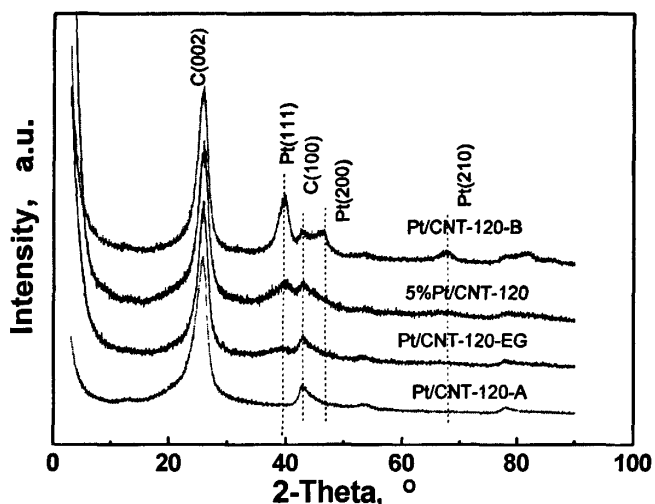


图4-23 不同方法制备Pt催化剂的XRD图
Fig.4-23 XRD patterns of Pt catalysts with different preparations

XRD 表征图谱中，衍射峰的强弱取决于研究对象的晶粒大小。晶粒越大衍射峰越强。随着晶粒变小，衍射峰也逐渐变弱。当晶粒足够小时，衍射峰消失。图中在 25.8、42.7 处的衍射峰为碳纳米管的 C(002)、C(100)晶面的特征衍射峰；在 39.7°、46.2°和 67.4°处的特征峰可分别归属于 Pt 的面心立方结构 Pt(111)、Pt(200) 和 Pt(220) 晶面的衍射峰。不同制备方法 Pt (111) 晶面的衍射峰强度不同，载体相同的情况下，离子交换法制备的催化剂的 Pt 粒径最小，见不到明显的 Pt 衍射峰，而 NaBH_4 法液相还原的 Pt 粒径最大，等量浸渍法制备的 5%Pt 催化剂的粒径比用 EG 还原的要大。

4.3.5.3 ICP 测定结果

选择离子交换法、 NaBH_4 液相还原法，乙二醇法制备的的催化剂测定 Pt 含量，结果见表 4-7。

表 4-7 不同催化剂的 Pt 含量

	Pt/CNT-120-A	Pt/CNT-N-A	Pt/CNT-120-EG	Pt/CNT-120-B
Pt (wt%)	2.89	1.89	2.23	3.56

ICP测定结果显示，Pt/CNT-120-B的Pt含量最高，但活性低于其余几个，从XRD上看出，该法制备出的Pt粒子的粒径大，用谢乐方程计算出Pt粒子为11.3nm。

造成这样现象的原因不仅是由于制备方法的不同，还与载体的 PZC 有关。

4.3.5.4 载体的质量滴定结果

CNT-P 及 CNT-N 和 CNT-120 的质量滴定结果见图 4-24。

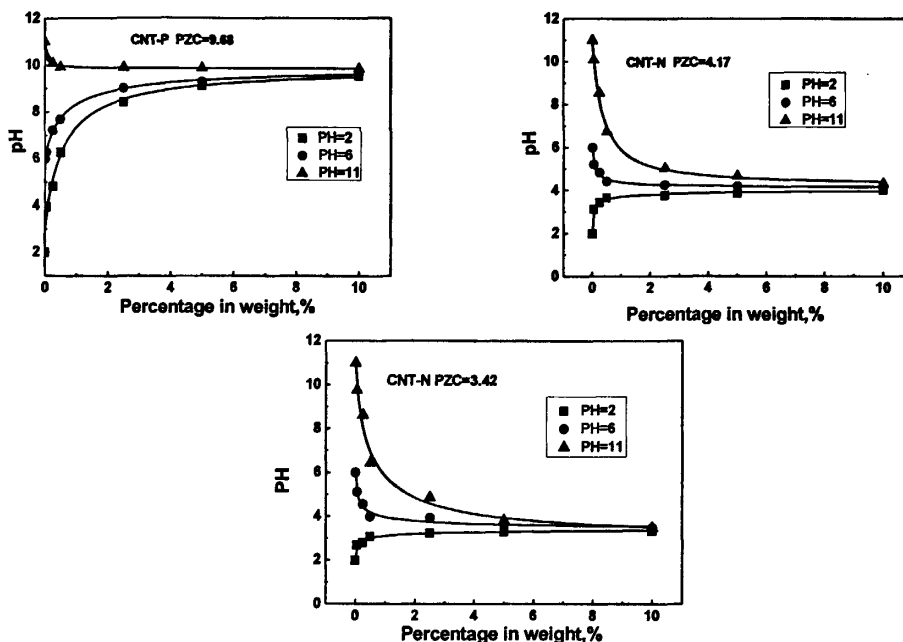


图 4-24 CNTs 的 PZC 曲线

Fig.4-24 PZC of CNTs

原生碳管的 PZC 较高, 达到 9.68 左右, 表面呈碱性。经过处理后, CNTs 表面生成了大量的羧基和羧基, CNT-120 的 PZC 最低, 为 3.42, CNT-N 的为 4.17。对比测定数据发现, CNTs 表面的羧基越高, 其 PZC 就越小。PZC 表示在 CNTs 的悬浮液中, 当 CNTs 表面的正负电荷相等时溶液的 pH 值, 它不但关系着 CNTs 的亲水性, 还会影响载体表面带电荷情况。根据双电层理论, 在不同的 pH 溶液中 CNTs 带电的性质不一样, 当溶液的 pH 大于零点电荷对应的 pH (PZC) 时, 有利于 CNTs 表面的酸性含氧基团电离, 溶液中 CNTs 颗粒表面带负电。

在过量浸渍和离子交换法中, 虽然都用碱性物质调节 PH 值到 10, 但本质是不同的, 离子交换法中采用氨水, 是因为 Pt 离子和氨水形成了铂氨络离子, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 带正电荷, CNT-120 表面的 PZC 为 3.42, 溶液的 PH 值维持在 10, 高于零点电荷对应的 PH, CNTs 带负电荷, 所以与带正电荷的 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 产生化学键合作用, 将金属络合物锚定在载体表面。而过量浸渍法中 Pt 离子是以 $[\text{PtCl}_x]^-$ 负离子形式存在, 它和带负电荷的 CNTs 载体相互排斥, 所以在洗涤过程中, Pt 离子都损失了, 造成没有活性。调节 PH=2 时, CNTs 不带电, 有很少部分 Pt 离子能物理附着在 CNTs 表面, 因此反应活性很低。

在离子交换法中分别采用不同官能团量和羧基含量的 CNT-120 和 CNT-N 作为载体, 活性数据显示, 用 CNT-120 做载体的催化剂活性高于 CNT-N 载体催化剂, ICP 结果显示, 以 CNT-N 为载体的催化剂, 虽然制备时候都是按 5wt% 的负载量进行进行制备, 但实际负载量只有 1.89wt%, 低于 CNT-120 载体的 2.89%, 因此 Pt/CNT-120-A

的活性高于 Pt/CNT-N-A。由于 CNT-N 的 PZC 值为 4.17，大于 CNT-120 的 PZC，带负电少，和铂氨络离子的相互作用弱一些，并且 CNT-N 的羧基含量低，通过化合键粒子交换上来的络离子就少，导致负载量低，但活性却比 EG 和 NaBH₄ 法制备的催化剂高，说明该法的 Pt 粒子分散度高。

由此说明，碳管官能团数量和种类，不仅影响活性组分的分散，影响三相传质速率，影响催化剂的氢溢流的能力，其上的表面电荷情况还会影响到催化剂的制备，进而影响活性，因此选择合适的载体处理条件，了解不同处理条件对碳管物理化学性质的影响，对催化剂性能至关重要。

4.3.5.5 制备法小结

在所采用的几种低负载量 Pt 催化剂的制备方法中，NaBH₄ 法制备的催化剂分散度低，活性不高；乙二醇法制备的催化剂分散度较高，对硝基苯加氢有很好的转化率，但制备过程复杂，成本高，不适于工业化放大；离子交换法对载体表面官能团数量和种类有较高的要求，该法可通过选择不同官能团化的 CNTs 和不同 PH 值的浸渍液调变离子交换和吸附能力，制备出的催化剂分散度很高，强度高，尤其对制备低负载量贵金属催化剂有很大的优势；等量浸渍法操作简便，可重复，不需要载体有很高的官能团量，活性组分分散度较高，并可以通过采用不同官能团量的载体调变催化剂的强度和溶解度，并可通过煅烧温度的改变调变官能团的数量，具有工业应用前景。

4.4 小结

(1) 碳纳米管聚团的特异大中孔分布特征，使其比传统的活性炭催化剂具有更好的扩散传递性，可得到更高的加氢活性和更高的目的产物选择性。

(2) Pt 的负载和 CNTs 表面官能团中的 COOH 相关，羧基越多，其 PZC 就越小，亲水性越强。

(3) 首次定量地在碳管表面引入比负载铂所需要的过量官能团，过量官能团增加了固体催化剂在反应液中的分散性，促进了多相传递，同时缺陷的存在促进氢溢流，使催化剂的活性增加，并可通过控制煅烧温度来调变官能团的量。

(4) CNTs 表面官能团能提高金属的分散度，增加金属与载体之间的结合力。

(5) 离子交换法对载体表面官能团数量和种类有较高的要求，该法可通过选择不同官能团化的 CNTs 和不同 PH 值的浸渍液调变离子交换和吸附能力，制备出的催化剂分散度很高，强度高，尤其对制备低负载量贵金属催化剂有很大的优势；等量浸渍法操作简便，可重复，不需要载体有很高的官能团量，活性组分分散度较高，并可以通过采用不同官能团量的载体调变催化剂的强度和溶解度，并可通过煅烧温度的改变调变官能团的数量，具有工业应用前景。

第五章 结论

本论文采用酸氧化法对碳纳米管进行了官能团化,考察不同处理条件对碳纳米管物理化学性能的影响,从而做到有控制地引入所需种类和数量的官能团的同时又兼顾到其优良理化特性的保持,并利用可控官能团化技术制备出一系列表面官能团种类和数量不同的官能团化的碳纳米管,采用物理化学表征手段研究碳管表面官能团种类和数量对结构性质的影响,然后用其作为催化剂载体,采用等量浸渍法制备出一系列金属 Pt 负载催化剂,用于硝基苯加氢制苯胺的反应中,以 Pt/AC 做对比,考察官能团化碳管的结构、表面官能团量对催化性能的影响,并对碳管不同酸处理及负载金属方法的解耦分析进行了初步探讨,主要取得以下结果:

1. 发展出可控的碳纳米管官能团化方法,可以兼顾官能团化修饰及碳纳米管优良理化特性的保持。
2. 提出酸氧化机理,弱氧化作用产生 OH 和 C=O,随后强氧化作用引入 COOH。氧化性越强,碳管表面引入的官能团越多,羧基比例增加的越多,缺陷越多,PZC 越低,亲水性越好。超声辅助处理加快了氧化反应的速度,生成更多的表面羧基。
3. 建立了 XPS—滴定相结合的定量表征碳纳米管官能团的数量与种类的方法,这对碳纳米管的分析表征及应用起到重要作用。
4. 利用气体吸附与 XRD 相结合的方法,深入理解了酸氧化作用对碳纳米管结构性质的影响,得出:官能团化及原生碳纳米管是以管间堆积孔为特征孔的大中孔材料;表面官能团对碳纳米管管壁间缝隙产生的微孔(0.7-0.8nm)和开口管腔孔(2-5nm)有堵塞现象,表面官能团量越多,这种堵塞效应越明显,使得这部分孔的体积和比表面积降低;同时由于官能团处理打破了碳管的聚团结构,使管间堆积孔的面积和体积增加,使得总的表面积随表面官能团的增加有一个最佳值,总酸量为 $1\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ 附近,比表面积较高。
5. CNTs 表面官能团有效提高金属的分散度并增加金属与载体之间的结合力,Pt 的负载 COOH 相关。
6. 首次定量地在碳管表面引入比负载铂所需要的过量官能团,过量官能团增加了固体催化剂在反应液中的分散性,促进了多相传递,同时缺陷的存在促进氢溢流,使催化剂的活性增加,并可通过控制煅烧温度来调变官能团的量。
7. 离子交换法在制备低负载量贵金属催化剂有很大的优势,可通过选择不同官能团化的 CNTs 和不同 PH 值的浸渍液调变离子交换和吸附能力,制备出的催化剂分散度很高,强度高;等量浸渍法操作简便,可重复,不需要载体有很高的官能团量,活性组分分散度较高,并可以通过采用不同官能团量的载体调变催化剂的强度和溶解度,具有工业应用前景。

参 考 文 献

- [1] Iijima S. Helical microtubules of graphite carbon[J]. *Nature* 1991, 354(6348): 56-58.
- [2] D.S. Bethune, C.H. Klang, M.S. de Vries, et al. Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls[J]. *Nature*, 1993, 363: 605-607.
- [3] M. Ouyang, J.L. Huang, C.M. Lieber. Fundamental Electronic Properties and Applications of Single-Walled Carbon Nanotubes[J]. *Acc. Chem. Res.*, 2002, 35: 1018-1025.
- [4] F. Nunzi, F. Mercuri, A. Sgamellotti, et al. The Coordination Chemistry of Carbon Nanotubes: a Density Functional Study through a Cluster Model Approach[J]. *J. Phys. Chem. B*, 2002, 106: 10622-10633.
- [5] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, et al. Electronic structure and growth mechanism of carbon tubules[J]. *Materials Science and Engineering*, 1993, 19: 185-191.
- [6] M.M.J. Treacy, T.W. Ebbesen, J.M. Gibson. Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes[J]. *Nature*, 1996, 381:678-680.
- [7] Dresselhaus MS, Dresselhaus G, Saito R. Physics of carbon nanotubes[J]. *Carbon*, 1995, 33(7):883-891
- [8] 日本炭素材料学会编中国金属学会碳材料专业委员会编译新炭材料入门[M], 2000: 1-4.
- [9] 杨全红. 纳米碳管的表面、孔隙及其与储氢性能关系, 中国科学院金属研究所博士后研究报告[D], 2001.
- [10] D. Ugarte, A. Chatelain, W.A. de Heer. Nanocapillarity and chemistry in carbon nanotubes[J]. *Science*, 1996, 274:1897-1899
- [11] P.Chen, X. Wu, J. Lin, et al. High H₂ uptake by alkali-doped carbon nanotubes under ambient pressure and moderate temperature[J]. *Science*, 1999, 285: 91-93.
- [12] 王曙光, 李延辉, 赵丹. 碳纳米管负载氧化铝及其吸附水中氟离子[J]. *科学通报*, 2002, 47(1): 14~16.
- [13] Long R Q, Yang R T. Carbon nanotubes as superior sorbent for dioxin removal [J]. *J Am Chem Soc*, 2001, 123 :2058~2059.
- [14] Li Y H, Wang S G, Wei Q. Lead adsorption on carbon nanotubes [J]. *Chem Phys Lett*, 2002, 357 :263~266.
- [15] N.M. Rodriguez, M.S. Kim, R.T.K. Baker. Carbon nanofibers: A unique catalyst support medium[J]. *J. Phys. Chem.*, 1994, 98: 13108-13111.
- [16] R.T.K. Baker, K. Laubemds, A. Wootsch, et al. Pt/graphite nanofiber catalyst in n-hexane test reaction[J]. *J. Catal.*, 2000, 193: 165-167.
- [17] A. Chambers, T. Nemes, N.M. Rodriguez, et al. Catalytic behavior of graphite nanofiber supported nickel particles. 1. Comparison with other support media[J]. *J. Phys. Chem. B*, 1998, 102: 2251-2258.
- [18] C. Park, R.T.K Baker. Catalytic behavior of graphite nanofiber supported nickel particles. 2. The influence of the nanofibers structure[J]. *J. Phys. Chem. B*, 1998, 102: 5168-5177.
- [19] C. Park, R.T.K. Baker. Catalytic behavior of graphite nanofiber supported nickel particles. 3. The effect of chemical blocking on the performance of the system[J]. *J. Phys. Chem. B*, 1999, 103: 2453-2459.
- [20] F. Salman, C. Park, R.T.K. Baker. Hydrogenation of crotonaldehyde over graphite nanofiber supported nickel[J]. *Catal. Today*, 1999, 53: 385-394.
- [21] A. Chambers, C. Park, R.T.K. Baker, et al. Hydrogen storage in graphite nanofibers. *J. Phys. Chem. B*, 1998, 102: 4253-4256.
- [22] Iuoue S, Ichikuni N, Suzuki T, et al. Capillary condensation of N₂ on multiwall carbon nanotubes[J]. *J. Phys. Chem. B*, 1998, 102: 4689-4692.
- [23] Eswaramoorthy M, Sen R, Rao C N R. A study of micropores in single-walled carbon nanotubes by the adsorption of gases and vapors. *Chem. Phys. Lett.*, 1999, 304: 207-210.
- [24] Hilding J, Grulke E A, Sinnott SB, et al. Sorption of butane on carbon multiwall nanotubes at room temperature[J]. *Langmuir*, 2001, 17: 7540-7544.

- [25] DeJong K.P, Geus J.W. Carbon nanofibers: catalytic synthesis and applications[J], Catal. Rev.-Sci. Eng., 2000, 42: 481~510.
- [26] Martinez M T, Callejas M A, Benito A M, et al. Sensitivity of single wall carbon nanotubes to oxidative processing: structural modification, intercalation and functionalisation[J]. Carbon, 2003, 41:2247-2256.
- [27] Moon J M, An K H, Lee Y H, et al. High-yield purification process of singlewalled carbon nanotubes[J]. J. Phys. Chem. B, 2001,105: 5677-5681.
- [28] Moore V C, Strano M S, Haroz E H et al. Individually suspended single-walled carbon nanotubes in various surfactants[J]. Nano Letters, 2003, 3(10):1379-1382.
- [29] Islam M F, Rojas E, Bergoy D M, et al. High weight fraction surfactant solubilization of single-walled nanotubes in water[J]. Nano Letters, 2003, 3(2):269-273.
- [30] Chen R J, Zhang Y G, Wang DW, Dai H. Noneovalent sidewall functionalization of single-walled nanotubes for protein immobilization[J]. Journal of the American Chemical Society, 2001, 123(16):3838-3839.
- [31] Carrillo A, Swartz JA, Gamba J M et al. Noncovalent functionalization of graphite and carbon nanotubes with Polymer multilayers and gold nanoparticles[J]. Nano Letters, 2003, 3(10):1437-1440.
- [32] Star A, Steuerman DW, Heath J R, et al. Starched carbon nanotubes[J]. Angew. Chem. Int. Ed, 2002, 41(14):2508-2512.
- [33] Ikeda A, Hayashi K, Konishi T, Kikuchi J. Solubilization and debundling of purified single-walled carbon nanotubes using solubilizing agents in an aqueous solution by high-speed vibration milling technique[J]. Chemical Communications 2004, (11): 1334-1335.
- [34] Dieckmann G.R, Daltoh A B, Johnson PA, et al. Controlled assembly of carbon nanotubes by designed amphiphilic peptide helices[J]. Journal of the American Chemical society, 2003, 125(7), 1770-1777.
- [35] Stevens J L, Huang A Y, Peng H Q, et al. Sidewall amino-functionalization of single-walled carbon nanotubes through fluorination and subsequent reactions with terminal diamines[J]. Nano Letters, 2003(3): 331—336
- [36] Coleman K S, Bailey S R, Fogden S, et al. J. Am. Chem. Soc., 2003, 125: 8722—8723
- [37] Kong H, Gao C, Yan D Y. Controlled functionalization of multiwalled carbon nanotubes by in situ atom transfer radical polymerization[J], J Am Chem Soc, 2004, 126(2): 412-417.
- [38] Dyke C A, Tour JM. Solvent-free functionalization of carbon nanotubes[J]. J. Am. Chem. Soc., 2003, 125(5): 1156-1157
- [39] Holzinger M, Vostrowsky O, Hirsch A, et al. Sidewall functionalization of carbon nanotubes[J]. Angew. Chem. Int. Ed., 2001, 40(21): 4002-4005
- [40] Liu I C, Huang H M, Chang C Y, et al. Macromolecules, 2004, 37(2): 283—287
- [41] Qin S H, Qin D Q, Ford W T, et al. Solubilization and purification of single-wall carbon nanotubes in water by in situ radical polymerization of sodium 4-styrenesulfonate[J]. Macromolecules 2004, 37(11): 3965-3967.
- [42] Sun Y, Wilson S R, Schuster D I. J. Am. Chem. Soc., 2001, 123(22): 5348—5349
- [43] Tsang S C, Chen Y K, Green M L H, et al. A simple chemical method of opening and filling carbon nanotubes[J]. Nature, 1994, 372: 159-162.
- [44] Lago R M, Tsang S C, Green M L H, et al. Chem. Commu., 1995, 1355—1356
- [45] Ebbesen T. W, Ajayan P. M, Hiura H, et al., Purification of nanotubes, Nature, 1994, 367: 519
- [46] Raymundo-Pinero E, Azais P, Cacciaguerra T, et al., KOH and NaOH activation mechanism of multiwalled carbon nanotubes with different structural organization[J]. Carbon, 2005, 43:786~795.
- [47] Liu J, Rinzler A G, Dai H J, et al. Fullerene pipes[J]. Science, 1998, 280(5367): 1253-1256
- [48] Kuznetsova A, Popova I, Yates JT, et al. J. Am. Chem. Soc., 2001, 123: 10699-10704
- [49] Jiang K Y, Eitan A, Schadler L S et al. Selective attachment of gold nanoparticles to nitrogen-doped carbon nanotubes[J]. Nano Lett., 2003, 3 (3) :275~277.

- [50] Wang Y, Wu J, Wei F. A treatment method to give separated multi-walled carbon nanotubes with high purity, high crystallization and a large aspect ratio[J]. *Carbon*, 2003, 41: 2939–2948.
- [51] Hu H, Bhowmik P, Zhao B, et al. Determination of the acidic sites of purified single-walled carbon nanotubes by acid-base titration[J]. *Chem Phys Lett*, 2001, 345: 25–28.
- [52] 李泉, 曾广赋, 席时权. 纳米粒子[J]. *化学通报*, 1995, 6: 29.
- [53] 柳闽生, 杨迈之, 余赤贞等. 半导体纳米粒子的基本性质及光电化学特性[J]. *化学通报*, 199, 1: 20.
- [54] Luo J. Z., Gao L. Z., Leung Y. L., et al. The decomposition of NO on CNTs and 1 wt % Rh/CNTs[J]. *Catal Lett*, 2000, 66(122): 91.
- [55] Zhang J, Liu X, Blume R, Zhang A H, et al. Surface-Modified Carbon nanotubes catalyze oxidative dehydrogenation of n-Butane[J]. *Science*, 2008, 322: 73–77.
- [56] Illán-Gómez M J, Raymundo-Ojeda E, García-García A, et al. Catalytic NO_x reduction by carbon supporting metals[J]. *Appl Catal B*, 1999, 20: 267.
- [57] Brotons V, Coq B, Planeix J M. Catalytic influence of bimetallic phases for the synthesis of single-walled carbon nanotubes[J]. *J. Mol. Catal. A: Chemical*, 1997, 116: 397.
- [58] Lordi V, Yao N, Wei J. Method for Supporting Platinum on Single-Walled Carbon Nanotubes for a Selective Hydrogenation Catalyst[J]. *Chem. Mater.* 2001, 13, 733–737.
- [59] K. Hernadi, L. Thiên-Nga, E. Ljubovic, L. Forró, SWNTs as catalyst and/or support in the catalytic decomposition of hydrocarbons[J]. *Chem Phys Lett*, 2003, 367: 475–481.
- [60] Planeix J M, Coustel N, Coq B, et al. Application of carbon nanotubes as supports in heterogeneous catalysis[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, 116(17): 7935.
- [61] Ledoux M. J, Vieira R, Pham-Huu C, et al. New catalytic phenomena on nanostructured (fibers and tubes) catalysts[J]. *J. Catal.*, 2003, 216: 333–342.
- [62] Toebes M. L, Prinsloo F. F, Bitter J. H, et al. Influence of oxygen-containing surface groups on the activity and selectivity of carbon nanofiber-supported ruthenium catalysts in the hydrogenation of cinnamaldehyde[J]. *J. Catal.*, 2003, 214: 78–87.
- [63] Minwei Wang, Fengyi Li, Rongbin Zhang. Study on catalytic hydrogenation properties and thermal stability of amorphous NiB alloy supported on carbon nanotubes[J]. *Catalysis Today*, 2004, 93–95: 603–606.
- [64] A.M. Zhang, J.L. Dong, Q.H. Xu, H.K. Rhee, X.L. Li. Palladium cluster filled in inner of carbon nanotubes and their catalytic properties in liquid phase benzene hydrogenation[J]. *Catalysis Today* 93–95 (2004) 347–352.
- [65] 吕德义, 徐铸德, 徐丽萍, 葛忠华, 碳纳米管作为载体在邻硝基甲苯多相催化加氢中的应用, [J] *浙江工业大学学报*, 30(5), 2002: 464–466.
- [66] Zhao Y, Li C H, Yu Z X, et al. Effect of microstructures of Pt catalysts supported on carbon nanotubes (CNTs) and activated carbon (AC) for nitrobenzene hydrogenation[J]. *Materials Chemistry and Physics*. 2007, 103(2-3): 225–229.
- [67] Han X X, Chen Q, Zhou R X. Study on the hydrogenation of p-chloronitrobenzene over carbon nanotubes supported platinum catalysts modified by Mn, Fe, Co, Ni and Cu[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2007, 277(1-2): 210–214.
- [68] Hoogenraad M.S. Growth and utilization of carbon fibrils[D]. The Netherlands: Utrecht University, 1995.
- [69] 陈鸿博, 林敬东, 张鸿斌, 廖代伟, 合成甲醇的催化剂 Rh-ZnO/MWNTs 的研究, [J] *物理化学学报*, 2003, 19(1): 65–69.
- [70] 董鑫, 张鸿斌, 林国栋, 袁友珠, 蔡启瑞, 碳纳米管促进 Cu-基高效甲醇合成催化剂, [J] *厦门大学学报*, 41(2): 135.
- [71] Xin Dong, Hong-Bin Zhang, Guo-Dong Lin, You-Zhu Yuan, and K.R. Tsai, Highly active CNT-promoted Cu-ZnO-Al₂O₃ catalyst for methanol synthesis from H₂/CO/CO₂, [J], *Catalysis Letters* Vol. 85, Nos. 3–4, 2003.
- [72] 陈书贵, 周金梅, 张鸿斌, 林国栋, 蔡启瑞, 碳纳米管负载/促进 Cu-Cr 催化剂上甲醇

- 分解制氢, [J]厦门大学学报, 42 (2), 2003: 133
- [73] Zhang Y, Zhang H B, Lin G D, et al. Preparation, characterization and catalytic hydroformylation properties of carbon nanotubes-supported Rh-phosphine catalyst [J]. *Appl Catal A: General*, 1999, 187: 213.
- [74] 张宇, 张鸿斌等, 碳纳米管负载铑催化剂上丙烯氢甲酰化[J], 物理化学学报 (ACTA PHYSICO-CHIMICA SINICA), 1997, 13(12): 1057-1060
- [75] Wei G, Wang L H, Lin Y J, et al. Novel ruthenium catalyst (K-Ru/C60/70) for ammonia synthesis [J]. *Chi. Chem. Lett.*, 1999, 10(5): 433.
- [76] Cai Y, Lin J D, Chen H B, et al. Novel Ru-K/ carbon nanotubes catalyst for ammonia synthesis [J]. *Chi. Chem. Lett.*, 2000, 11(4): 373
- [77] Chen H B, Lin J D, Cai Y, et al. Novel multi-walled nanotubes-supported and alkali-promoted Ru catalysts for ammonia synthesis under atmospheric pressure [J]. *Appl Surf Sci*, 2001, 180: 328-335.
- [78] 张宇. 烯炔氢甲酰化负载型铑膦催化剂研究[D] 厦门大学, 1998.
- [79] Galpern E G, Stankevich I V, Chistykov A L, et al. Carbon nanotubes with metal inside-electron structure of tubulenes [J]. *Chem Phys Lett*, 1993, 213: 345.
- [80] Yin S F, Zhang Q H, Xu B Q, et al. Investigation on the catalysis of CO_x-free hydrogen generation from ammonia [J]. *Journal of Catalysis*, 2004, 224: 384-396.
- [81] Yin S.F., Xu B.Q., Zhu W.X., et al. Carbon nanotubes-supported Ru catalyst for the generation of CO_x-free hydrogen from ammonia [J]. *Catalysis Today*, 2004, 93-95: 27-28.
- [82] Yin S F, Xu B Q, Ng C F, et al. Nano Ru/CNTs: a highly active and stable catalyst for the generation of CO_x-free hydrogen in ammonia decomposition [J]. *Applied Catalysis B*, 2004, 48: 237-241.
- [83] Yin S F, Xu B Q, Wang S J, et al. Magnesia-carbon nanotubes (MgO-CNTs) nanocomposite: novel support of Ru catalyst for the generation of CO_x-free hydrogen from ammonia [J]. *Catalysis Letters*, 2004, 96 (3-4): 113-116.
- [84] Kiyoshi Otsuka, Hitoshi Ogiwara, Sakae Takenaka. Decomposition of methane over Ni catalysts supported on carbon fibers formed from different hydrocarbons [J], *Carbon*, 2003, 41: 223-233.
- [85] 李春华、吴德海等, 以镍/碳纳米管催化剂制备碳纳米管 [J]. *中国科学 (E)*, 2002, 32(6): 735-739
- [86] LI Chunhua (李春华), YAO Kefu (姚可夫), RUAN Dianbo (阮殿波), LIANG Ji (梁吉), XU Cailu (徐才录) & WU Dehai (吴德海), Synthesis of carbon nanotubes with Ni/CNTs catalyst [J]. *SCIENCE IN CHINA (Series E)*, 2003, 46(3): 303-308.
- [87] Chun-Hua Li, Yun Zhao, Ke-Fu Yao, Ji Liang, A application of carbon nanotube supported nickel/aluminum mixed oxide in the synthesis of carbon nanotubes [J]. *Letters to the Editor, Carbon*, 2003, 41: 2427-2451.
- [88] Chunhua Li, Kefu Yao, Ji Liang. Study on the features of multiwalled carbon nanotube supported nickel aluminum mixed oxides [J]. *Applied Catalysis A: General* 261 (2004) 221-224
- [89] 徐振元, 严新焕, 应永飞, 许丹倩, 纳米碳管负载 Co 催化生长纳米碳管, *无机化学学报*, 18 (9), 2002: 938-940
- [90] Li WZ, Liang C H, Qiu J S, et al. Carbon nanotubes as support for cathode catalyst of a direct methanol fuel cell [J]. *Letters to the Editor / Carbon*, 2002, 40, 791-794.
- [91] Li WZ, Liang C H, Zhou W J, et al. Preparation and Characterization of Multiwalled Carbon Nanotube-Supported Platinum for Cathode Catalysts of Direct Methanol Fuel Cells [J]. *J. Phys. Chem. B* 2003, 107, 6292-6299
- [92] Li WZ, Liang C H, Zhou W J, et al. Homogeneous and controllable Pt particles deposited on multi-wall carbon nanotubes as cathode catalyst for direct methanol fuel cells [J]. *Letters to the Editor / Carbon* 42 (2004) 423-43
- [93] Li WZ, Liang C H, Qiu J S, et al. Multi-walled carbon nanotubes supported Pt-Fe cathodic catalyst for direct methanol fuel cell [J]. *React. Kinet. Catal. Lett.*, 2004, 82(2): 235-240
- [94] 陈卫祥, 韩贵, LEE Jim Yang, 刘昭林, Pt/CNT 纳米催化剂的微波快速合成及其对甲醇电化学氧化电催化性能, *高等学校化学学报*, 24(12), 2003: 2285-2287

- [95] Wei-Xiang Chen, Jim Yang Lee, Zhaolin Liu, Preparation of Pt and PtRu nanoparticles supported on carbon nanotubes by microwave-assisted heating polyol process, *Materials Letters* 58 (2004) 3166–3169
- [96] Zhaolin Liu, Jim Yang Lee, Weixiang Chen, Ming Han and Leong Ming Gan, Physical and Electrochemical Characterizations of Microwave-Assisted Polyol Preparation of Carbon-Supported PtRu Nanoparticles, *Langmuir* 2004, 20, 181-187
- [97] 唐亚文, 包建春, 周益明, 杨辉, 邢巍, 陆天虹, 碳纳米管负载铂催化剂的制备及其对甲醇的电催化氧化研究, *无机化学学报*, 19 (8) 2003: 905
- [98] 朱红, 葛奉娟, 许韵华, 朱捷, 张治军, 质子交换膜燃料电池用碳纳米管负载铂催化剂的研究, *北方交通大学学报*, 27 (3) ,2003: 50–53
- [99] Wang Y G, Naresh Shah, and Gerald P. Huffman, Pure hydrogen production by partial dehydrogenation of cyclohexane and methylcyclohexane over nanotube-supported Pt and Pd catalysts[J], *Energy & Fuels*, 2004
- [100] 李春波, 潘伟雄, 邱显清, 碳纳米管的制备及其在钌络合物催化氧化环己烯中的应用, *天然气化工*, 27 (5) ,2002: 8–11
- [101] Liu Z J, Xu Z D, Yuan Z Y, et al. Cyclohexanol dehydrogenation over Co/carbon nanotube catalysts and the effect of promoter K on performance, *Catalysis Letters* Vol. 72, No. 3-4, 2001
- [102] Liu Z J, Yuan Z Y, Zhou W Z, et al. Co/carbon-nanotube monometallic system: the effects of oxidation by nitric acid, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2001, 3: 2518-2521
- [103] Steen E van, Prinsloo F F. Comparison of preparation methods for carbon nanotubes supported iron Fischer–Tropsch catalysts, *Catalysis Today* 71 (2002) 327–334
- [104] Yan-Hui Li a, Shuguang Wang, Anyuan Cao, Dan Zhao, et al, Adsorption of fluoride from water by amorphous alumina supported on carbon nanotubes, *Chemical Physics Letters* 350 (2001) 412–416
- [105] 彭峰, 吕平, 冯景贤, 碳纳米管的制备及其用于甲醇气相羰基化催化性能, *天然气化工*, 27(6), 2002: 1–5
- [106] M. N. Timofeeva, M. M. Matrosova, G. N. Il'inich, T. V. Reshetenko, L. B. Avdeeva, Esterification of n-Butanol with Acetic Acid in the Presence of H3PW12O40 Supported on Mesoporous Carbon Materials *Kinetics and Catalysis*, Vol. 44, No. 6, 2003, pp. 778–787.
- [107] R.Q. Yu, L.W. Chen, Q.P. Liu, et al. Platinum Deposition on Carbon Nanotubes via Chemical Modification[J]. *Chem. Mater.*, 1998, 10: 718-722.
- [108] B.L. Mojet, M.S. Hoogenraad, A.J. van Dillen, et al. Coordination of palladium on carbon fibrils as determined by XAFS spectroscopy. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1997, 93: 4371-4375.
- [109] S. Hermans, J. Sloan, D.S. Shephard, et al. Bimetallic nanoparticles aligned at the tips of carbon nanotubes. *Chem. Comm.* 2002, 3: 276-277.
- [110] R. Giordano, P. Serp, P. Kalck, et al. Duvail Preparation of rhodium catalysts supported on carbon nanofibers by a surface mediated organometallic reaction[J]. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2003, 610-617.
- [112] M. Endo, Y.A. Kim, M. Ezaka, et al. Selective and efficient impregnation of metal nanoparticles on cup-stacked-type carbon nanofibers. *Nano Letters*, 2003, 3:723-726.
- [111] B. Xue, P. Chen, Q. Hong, et al. Growth of Pd, Pt, Ag and Au Nanoparticles on Carbon Nanotubes. *J. Mater. Chem.*, 2001, 11:2378-2381.
- [112] J.H. Bitter, M.K. van der Lee, A.G.T. Slotboom, et al. Synthesis of highly loaded highly dispersed nickel on carbon nanofibers by homogeneous deposition-precipitation. *Catal. Lett.*, 2003, 89:39-142
- [113] M.L. Toebes, Y.H. Zhang, J. Hajek, et al. Support effects in the hydrogenation of cinnamaldehyde over carbon nanofiber- supported platinum catalysts: characterization and catalysis. *J. Catal.*, 2004, 226: 215-225.
- [114] L. Ang, T.S. Andy Hor, G.Q. Xu, et al. Electro less Plating of Metals onto Carbon Nanotubes Activated by a Single-Step Activation Method. *Chem. Mater.*, 1999, 11: 2115-2118
- [115] L. Ang, T.S. Andy Hor, G.Q. Xu, et al. Decoration of activated carbon nanotubes with copper and nickel. *Carbon*, 2000, 38: 363-372

- [116] 陈小华, 王健雄, 邓福铭, 等. 碳纳米管的化学镀镍研究. 新型炭材料, 2000, 15: 39-43.
- [117] Y. Zhang, H.B. Zhang, G.D. Lin, et al. Preparation, Characterization and catalytic hydroformylation properties of carbon nanotubes-supported Rh-phosphine catalyst. Appl Catal. A, 1999, 187: 213-24.
- [118] P. Serp, R. Feurer, Y. Kihn, et al. Controlled-growth of platinum nanoparticles on carbon nanotubes or nanospheres by MOCVD in fluidized bed reactor. Journal de physique, 2002, 12: 29-36
- [119] C.H. Liang, W. Xia, H. Soltani-Ahmadi, et al. The two-step chemical vapor deposition of Pd(allyl)Cp as an atom-efficient route to synthesize highly dispersed palladium nanoparticles on carbon nanofibers. Chem. Commun. 2005, 2: 282-284.
- [120] Qian, W.Z., Yu, H., Wei, F., Wang, Z.W., Synthesis of carbon nanotubes from liquefied petroleum gas containing sulfur, Carbon, 40(2002):2968-70
- [121] Qian Weizhong, Liu Tang, Wang Zhanwen, Wei Fei et al Production of hydrogen and carbon nanotubes from methane decomposition in a two-stage fluided bed reactor Applied Catalysis A:General 260(2004)223~228
- [122] Jorio A, Pimenta MA, Souza AG, Saito R, Dresselhaus G, Dresselhaus MS. Characterizing carbon nanotube samples with resonance Raman scattering[J]. New Journal of Physics 2003;5:139,1-39,17
- [123] Qian WZ, Wei F, Liu T, et al. What causes the carbon nanotubes collapse in a chemical vapor deposition process [J]. J Chem. Phys. ,2003, 118(2):878-882
- [124] 商红岩, 刘晨光, 徐永强等, 碳纳米管的表面修饰对Co-Mo催化剂HDS性能影响的研究, 新型炭材料, 2004, 19 (2): 129~136
- [125] 陈小华, 陈传盛, 孙磊等. 碳纳米管的表面修饰及其在水中的分散性能研究[J]. 湖南大学学报(自然科学版), 2004, 31 (5): 18-21.
- [126] Feng L, Anil K, Sadana A P, et al. A convenient Route to Functionalized Carbon Nanotubes[J]. Nano. Lett, 2004, 4(7): 1257-1260.
- [127] Tijmen G Ros, Adrianus J. van Dillen, John W. Geus, et al. Surface oxidation of carbon nanofibres[J]. Chem. A-Eur. J., 2002, 8:1151~1162
- [128] Mawhinney D B, Naumenko V, Kuznetsova A, et al. Surface defect site density on single walled carbon nanotubes by titration[J]. Chem Phys Lett, 2000, 324 :213-216.
- [129] Hudson J L, Casavant M J, Tour J M, et al. Water-soluble, exfoliated, nonroping single-wall carbon nanotubes [J]. JACS, 2004, 126 :11158-11159.
- [130] Marshall M W, Simina P N, Shapter J G. Measurement of functionalised carbon nanotube carboxylic acid groups using a simple chemical process [J]. Carbon, 2006, 44 : 1137-1141.
- [131] Hamon M A, Hu H, Bhowmik P, et al. End-group and defect analysis of soluble single-walled carbon nanotubes[J]. Chem Phys Lett, 2001, 347 :8-12.
- [132] Y. Liu, W.Z. Qian, Q. Zhang, A. Y. Cao, Z.F. Li, W.P. Zhou, Y. Ma, F. Wei, Nano Lett 2008, 8, 1323.
- [133] E. Raymundo-Pinero, D. Cazorla-Amoros, A. Linares-Solano, et al. Structural characterization of N-containing activated carbon fibers prepared from a low softening point petroleum pitch and a melamine resin[J]. Carbon, 2002, 40(4):597-608
- [134] T.I.T. Okpalugo, P. Papakonstantinou, H. Murphy, J. McLaughlin, N.M.D. Brown, High resolution XPS characterization of chemical functionalized MWCNTs and SWCNTs[J]. Carbon, 2005, 43:153-161
- [135] S. Point, T. Minea, B. Bouchet-Fabre, A. Granier, G. Turban, XPS and NEXAFS characterisation of plasma deposited vertically aligned N-doped MWCNT[J]. Diamond & Related Materials 14 (2005) 891-895
- [136] Wei Xia, Yuemin Wang, Ralf Bergstra"ber, Shankhamala Kundu, Martin Muhler, Surface characterization of oxygen-functionalized multi-walled carbon nanotubes by high-resolution X-ray photoelectron spectroscopy and temperature-programmed desorption[J]. Applied Surface Science 254 (2007) 247-250
- [137] Gaixia Zhang, Shuhui Sun, Dequan Yang, Jean-Pol Dodelet, Edward Sacher, The surface analytical characterization of carbon fibers functionalized by H2SO4/HNO3 treatment[J]. Carbon 46(2008)196-205

- [138] Zhao-Tie Liu, Chun-Xia Wang, Zhong-Wen Liu, Jian Lu, Selective hydrogenation of cinnamaldehyde over Pt-supported multi-walled carbon nanotubes: Insights into the tube-size effects[J]. *Applied Catalysis A: General* 344 (2008) 114–123
- [139] Yun Hang Hu, and Eli Ruckenstein, Pore Size Distribution of Single-Walled Carbon Nanotubes[J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2004, 43 (3), 708-711
- [140] Yun Hang Hu, and Eli Ruckenstein, Pore Size Distribution of Single-Walled Carbon Nanotubes[J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2004, 43 (3), 708-711
- [141] Jun Jie Niu, Jian Nong Wang, Effect of temperature on chemical activation of carbon nanotubes[J]. *Solid State Sciences* 10 (2008) 1189-1193
- [142] Sang Moon Lee, Soon Chang Lee, Jong Hwa Jung, Hae Jin Kim, Pore characterization of multi-walled carbon nanotube modified by KOH[J]. *Chemical Physics Letters* 416 (2005) 251–255
- [143] Shaffer M.S.P, Fan X, Windle A.H, Dispersion and packing of carbon nanotubes, *Carbon*, 1998, 36: 1603~1612
- [144] Xing Y C. [J]. *J Phys Chem B*, 2004, 108 (50): 19255-19259.
- [145] Yang C, Hu X, Wang D, et al. [J]. *J Power Sources*, 2006, 160 (1): 187-193.
- [146] Yu Z and Brus L J. *Phys. Chem. B*, 2001, 105 :1123
- [147] Joong S.Noh, James A.Schwarz, Effect of HNO₃ treatment on the surface acidity of activated carbons, *Carbon*, 1990, 28 (5): 675~682
- [148] F.Haber, *elektrochem* 1898,4,506
- [149] V. Höller, D. Wegricht, I. Yuranov, L. Kiwi-Minsker, A.Renken, *Chem. Eng. Technol.* 2000, 23 : 251–255.
- [150] D.Q. Yang, E. Sacher, s–p Hybridization in highly oriented pyrolytic graphite and its change on surface modification, as studied by X-ray photoelectron and Raman spectroscopies[J]. *Surface Science* 504 (2002) 125–137
- [151] D.B. Mawhinney, V. Naumenko, A. Kuznetsova, J.T. Yates, J. Liu, R.E. Smalley, *Chem Phys Lett*, 2000, 324, 213.
- [152] Matsumoto T., Komatsu T., Nakamura J., et al. Efficient usage of highly dispersed Pt on carbon nanotubes for electrode catalysts of polymer electrolyte fuel cells.[J]. *Catalysis Today*, 2004, 90: 277-281.
- [153] A.J. Lachawiec, G.S. Qi, R.T. Yang, *Langmuir* 2005, 21, 11418.
- [154] P.C.H. Mitchell, A.J. Ramirez-Cuesta, S.F. Parker, J. Tomkinson, D. Thompsett, *J. Phys. Chem. B* 2003, 107, 6838.
- [155] P, Jain, D, A, Fonseca, E, Schaible, A, D. Lueking, *J Phys Chem C* 2007, 111, 1788.

致 谢

本论文是在尊敬的导师张敬畅教授的悉心指导下完成的，她渊博的知识，敏锐的思维，忘我的工作态度，严谨的工作作风，求实的科学态度以及丰富的社会阅历使我在求学过程中受益匪浅。张老师的谆谆教导使我掌握了科学的研究方法，锻炼了独立分析和解决问题的能力，也领悟了许多人生哲理。同时，张老师渊博的学术底蕴、忘我的敬业精神和平易近人的为师之道也使我受益匪浅、终身难忘。在此，谨向恩师表示崇高的敬意和真挚的感谢。

本论文的完成更离不开清华大学的魏飞教授和蹇伟中副教授的精心指导和帮助。他们运用丰富的理论知识和实践经验对本论文进行了细致、耐心的指导，他们开阔的视野和独特的思路为我的实验提供新的研究思想，把我的研究论文提升到一个新的认识高度。在此向他们表示深深的谢意。

在论文完成过程中，得到陈咏梅副教授、王福荣老师、以及清华大学胡玲老师的有益指导和无私帮助，在此也表示诚挚的感谢。

感谢清华大学国家自然科学基金资助项目（20736007；20606020）和教育部新世纪优秀人才计划项目（NCET-07-0489）的资助。

感谢在研究工作期间给予我关心、帮助、支持的所有老师、朋友和同学。

感谢我的所有亲人对我生活上的关心和照顾，对我精神上的支持和理解。

金劭

2010年4月

研究成果及发表的学术论文

发表及已接受的论文

1. Jin S, Qian WZ, Liu Y, Wei F, Wang DZ, Zhang JC. Granulated carbon nanotubes as catalyst support for Pt for the hydrogenation of nitrobenzene to aniline. Australian J Chem., 2010,63,131-134
2. 金劭, 蹇伟中, 魏飞, 张敬畅, 官能团化碳纳米管的表征, 北京化工大学学报, 已接收
3. Jin S, Qian WZ, Liu Y, Wei F, Zhang JC. Effect of functional groups of the carbon nanotube support on the gas-liquid-solid hydrogenation performance for the Pt catalyst . Australian J Chem. Under review .
4. Shao Jin , Wei-zhong Qian, Fei Wei, Jin-chang Zhang. Carbon nanotubes as a support for Pt for hydrogenation of nitrobenzene. Tenth International Conference on the Science and Application of Nanotubes. 2009.6.21-6.25. Beijing. Abstract Book Poster D-5. P207.
5. 凌乙梁, 马丽景, 金劭, 蹇伟中, 魏飞, 流化床含二硝基苯的硝基苯加氢过程, 现代化工, 2007, Z1, No.69.
6. Zhihua Wang, Dongliang Tao, Guangsheng Guo, Shao Jin, Fei Wei, Weizhong Qian, Sheng Hong, Jian Guo Synthesis of dispersed ZrO₂ nano-laminae composed of ZrO₂ nanocrystals, Materials Letters, 2006, 60, 3104-3108

成果及专利

1. 金劭, 张敬畅, 蹇伟中, 一种高强度碳纳米管负载铂催化剂的制备方法, 专利申请号, CN201010144312

作者简介

金劭，女，1970年12月生，汉族。1992年毕业于天津大学化工系，获工学学士学位。1998年毕业于北京服装学院化工所，获工学硕士学位，并于同年分配至北京化工大学应用化学系，2003年考入北京化工大学工业催化专业，攻读博士学位。

导师简介

张敬畅，女，1943年生人，教授、博士生导师、享有国务院特殊津贴专家。1966年毕业于吉林大学化学系，1978年师从著名化学家、中科院院士、中国量子化学之父唐敖庆教授攻读硕士研究生，1981年获硕士学位。毕业后任北京化工大学教授、博士生导师，工业催化博士点首席教授，北京化工大学现代催化研究所所长，学术带头人，北京化工大学学位委员会委员。科研、教学成果：作为第一获奖人曾获国家“九五”攻关项目优秀成果奖一项，获化工部科技进步二等奖一项，发表学术论文200余篇，其中80余篇被SCI收录，30余篇被EI收录，有10余项中国发明专利获发明权。作为项目负责人完成和正在承担国家科技部863攻关项目3项，“九五”攻关项目一项，国家自然科学基金多项，教育部博士点基金项目2项，中石化、中石油省、部级以上项目多项。