

## 摘 要

由于过渡金属纳米催化剂 (Transition Metal Nanocatalyst—TMN) 是催化裂解烃类化合物制备碳纳米管等新型纳米碳材料的高效催化剂, 所以近年来制备具有高积碳活性的 TMN 并将其应用于制备纳米碳材料的研究与开发备受关注。

本文采用改进的溶胶-凝胶法和沉淀法制备 TMN; 考察了氨水添加量、催化剂研磨、有机相添加量、载体添加量和焙烧温度对 TMN 收率、TMN 催化甲烷裂解积碳反应的积碳增重率及积碳产物形貌的影响。

实验结果表明, 有机相添加量为 0 ml 时, 适量的氨水添加量 (120ml) 有利于提高 TMN 的收率, 氨水添加量过多 (200ml), TMN 的收率显著降低; 随着氨水添加量的增加, TMN 催化甲烷裂解积碳增重率逐渐增加, 当氨水用量大于 160ml 时, 增加幅度变小; 积碳产物中 CNTs 的数量亦逐渐增加。焙烧前后对样品进行研磨提高了 TMN 在催化甲烷裂解积碳反应中的积碳增重率和产物中 CNTs 的数量。

当氨水添加量为 165ml 时 (pH 值约为 8), 随着有机相添加量的增加, TMN 的收率逐渐降低, TMN 中粒径小于 100nm 的颗粒数量逐渐减少; TMN 催化甲烷裂解积碳反应的积碳增重率逐渐降低, 但总体上仍高于有机相用量为 0 ml 的情况; 积碳产物中 CNTs 的量亦逐渐减少。1200℃焙烧 2h, 提高了氨水添加量为 165ml、有机相添加量在 10.8ml-54.1 ml 之间时所得催化剂中粒径小于 100nm 的纳米颗粒的数量, 其积碳增重率和积碳产物中 CNTs 的数量均有一定程度增加。

当氨水添加量为 165ml、有机相添加量为 10.8ml 时, 随着载体添加量的增加, TMN 的收率逐渐增加; 经 800℃焙烧后得到的 TMN 的催化甲烷裂解积碳反应积碳增重率逐渐降低; 积碳产物中 CNTs 的量逐渐减少。经 1200℃焙烧后得到的 TMN 发生较严重的团聚, 其积碳产物以粒径较大的颗粒和块状物为主。

高分散 TMN 催化甲烷裂解积碳反应实验结果表明, 随着制备的过渡金属盐溶液浓度的增加, TMN 催化甲烷裂解积碳反应产物的形貌由绒毛状逐渐过渡到颗粒状。

**关键词:** 纳米催化剂; 碳纳米管; 制备; 有机相; 催化甲烷裂解; 积碳; 表征

## ABSTRACT

The transition metal nanocatalysts (TMN) play an important role in the preparation of the advanced carbon nano-materials, such as carbon nanotubes (CNTs) by the catalytic decomposition of hydrocarbons. The studies on TMN and their application in the preparation of carbon nano-materials have been paid much attention in recent years.

In this dissertation, the TMN was prepared by the modified sol-gel and sedimentation methods. The effects of the amount of ammonia added, grinding, the amount of organic phase added, the amount of support added and the temperature of calcination on the yield of TMN, percentage and morphology of carbon deposits were investigated.

The experimental results presented that when the amount of organic phase added was 0 ml, adding an appropriate amount (120ml) of ammonia could improve the yield of TMN, and excessive amount of ammonia added (200ml) could reduce the yield sharply; the percentages of carbon deposits increased with the increase of amount of ammonia added, and when the amount of ammonia was more than 160ml, this trend became weak; the quantity of CNTs also increased. The percentage of carbon deposits and the quantity of CNTs were improved by grinding the samples before and after the heat treated.

When the amount of ammonia added was 165ml, the yield of TMN was falling gradually with the increase of organic phase added; the particles of TMN smaller than 100nm became fewer; the percentages of carbon deposits, which were still more than the percentage when the amount of ammonia added was 0 ml, fell also; the quantity of CNTs in carbon deposits were fewer. When the amount of ammonia added is 165ml and the organic phase added was not 0 ml, calcination of catalysts at 1200°C for 2h led to the particles smaller than 100nm more and improved the percentage of carbon deposits and the quantity of CNTs.

When the amount of ammonia added was 165ml and the organic phase added is 10.8ml, the yield of TMN increased gradually with the increase of the support added; the percentages of carbon deposits and the quantity of CNTs fell, when the support added was 15.5g, there was only several CNTs. When the support was added, calcinations of catalysts at 1200°C for 2h led to the particles smaller than 100nm less and carbon deposits mainly being big particles.

The effect of concentration of transitional metal solution in water on the morphology of carbon deposits catalyzed by the TMN had been investigated. The experimental results presented that the TMN on quartz slice has some activity of carbon deposits. Villiform,

particles, columniform, and some wirelike carbon deposits were obtained, and the morphology of carbon deposits was translated from villiform to particles gradually with the increase of the concentration of solution.

**Key words:** Nanocatalysts, Carbon nanotubes, Preparation, Organic phase, Catalyzed decomposition of methane, Carbon deposits, Characterization

## 独创性声明

本人声明所呈交的学位论文是本人在导师指导下进行的研究工作和取得的研究成果，除了文中特别加以标注和致谢之处外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得 天津大学 或其他教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示了谢意。

学位论文作者签名：柳晓亮 签字日期：2007年6月17日

## 学位论文版权使用授权书

本学位论文作者完全了解 天津大学 有关保留、使用学位论文的规定。特授权 天津大学 可以将学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，并采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编以供查阅和借阅。同意学校向国家有关部门或机构送交论文的复印件和磁盘。

(保密的学位论文在解密后适用本授权说明)

学位论文作者签名：柳晓亮

签字日期：2007年6月17日

导师签名：

签字日期：2007年6月17日

## 第一章 文献综述

催化剂广泛应用于化工生产、石油工业、能源、生物以及环保等多个领域，并在其中起着巨大且不可替代的作用。随着纳米科学与技术的蓬勃发展，催化剂家族中出现了被称作“第四代催化剂”的纳米催化剂。纳米催化剂具有比表面积大、表面活性高的特点，显示出许多传统催化剂无法比拟的优良特性，可以大幅提高催化反应的效率。此外，纳米催化剂还表现出优异的电催化、磁催化、光催化等性能，在材料、能源、环保等关系到国计民生的许多领域有着很好的应用前景。

### 1.1 纳米催化剂简介

至少有一维是纳米级（介于 1-100nm）的材料被称为纳米材料（包括纳米块体、纳米膜、纳米线、纳米颗粒）。纳米材料表现出许多与本体材料不同的物理特性，比如量子效应、小尺寸效应、表面和界面效应、库伦阻塞效应等。纳米催化剂是纳米材料中最具发展潜力的方向之一。

#### 1.1.1 表面效应

随着微粒粒径的减小、比表面积的增大，位于表面的原子占整个颗粒的原子数的比例增大，颗粒表面结合能亦随之增加，研究表明<sup>[1]</sup>，粒径为 5nm 的颗粒，其表面原子的比例达到 50%；粒径为 2nm 时，表面原子可达 80% 的比例；而 1nm 的微粒则所有原子都处于表面状态，称之为“类原子材料”。表面层上的原子由于所处化学环境与内部原子不同而形成新的特性表面<sup>[2]</sup>。由于表面原子数的增多，原子配位不足，出现了许多活性中心<sup>[3]</sup>；并且随着表面能的增加，这些原子变得很不稳定，特别容易与其它原子结合，出现非化学平衡、非整数配位的化学价，导致纳米体系许多化学性质不同于平衡体系，这就是表面效应。这种效应使得许多物理化学过程中的物种吸附和运输发生变化，例如，10nm 以下的 Pt 纳米颗粒就具有很高的催化活性<sup>[4]</sup>。

#### 1.1.2 量子尺寸效应

当纳米颗粒尺寸下降到一定值时，费米能级附近的电子能级将由准连续态分裂为分

立能级, 此时处于分立能级中的电子的波动性可使纳米颗粒具有高度光学非线性、特异性催化和光催化性质、强氧化性和还原性<sup>[5]</sup>。量子尺寸效应可使纳米材料吸收光谱的边界蓝移, 同时有明显的禁带变宽现象, 这些都使得电子/空穴对具有更高的氧化电位, 从而可以有效地增强纳米半导体催化剂的光催化效率<sup>[6]</sup>。

### 1.1.3 体积效应

体积效应是指当纳米颗粒的尺寸与传导电子的德布罗意波长相当或比其更小时, 晶态材料周期性的边界条件被破坏, 非晶态纳米颗粒的表面附近原子密度减小, 使其在光、电、声、力、热、磁、内压、化学活性和催化活性等方面都较普通颗粒发生很大变化<sup>[9]</sup>。可见当粒径尺寸达到所限制的波长时, 纳米催化剂将显示出独特的催化性能。文献中报道<sup>[6]</sup>, 纳米级胶态金属的催化速率比常规金属的催化速率提高了 100 倍。

纳米材料的特殊结构决定了其基本的物理特性, 从而也决定了它的特殊性能。纳米材料在热学、磁学、光学以及催化等方面均显示出与传统材料不同的特性, 这些特性必然对今后新型材料的发展产生划时代的影响。

## 1.2 纳米催化剂制备方法

### 1.2.1 沉淀法

沉淀法是一种常用的催化剂制备方法。它通常是在搅拌情况下将沉淀剂加入到含有金属盐类的溶液中, 将所生成的沉淀经洗涤除去所吸附的杂质, 再经过干燥、煅烧分解制得相应的纳米催化剂<sup>[2]</sup>。沉淀法包括<sup>[7]</sup>直接沉淀法、共沉淀法、均匀沉淀法、配位沉淀法等, 其共同特点是操作简单方便。郑等<sup>[8]</sup>采用共沉淀法制备了LaMnAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub>- $\delta$ 催化剂, 该催化剂通过后续处理进一步改性后可有效地提高催化活性。

### 1.2.2 浸渍法

浸渍法是制备负载型催化剂的常用方法之一<sup>[7]</sup>。通常将载体放入含活性组分的溶液中, 待浸渍达平衡后分离出载体, 再对其进行干燥、焙烧即可得到纳米催化剂。该方法仅适用于载体上含少量纳米颗粒的情况。王等<sup>[9]</sup>, 采用浸渍法制备了纳米结构的Ni / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Ni / MgO和Ni / TiO<sub>2</sub>。催化剂, 并在常压连续微反应装置上分别对其氨分解反应活性进行评价。结果表明, 当载体相同时, 催化剂氨分解活性主要受反应活化能的影响, 反应活化能越高, 氨分解活性越低。杜<sup>[10]</sup>等以Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>和Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>为前驱

体、采用浸渍法制备了质子交换膜燃料电池用Pt/C催化剂。HRSEM和XRD分析表明, Pt/C-Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>具有更高的氧化催化活性。

### 1.2.3 还原法

常见的还原法可分为液相还原法和气相还原法两大类, 其中液相还原法主要以水溶液相和醇溶液相为主。索等<sup>[11]</sup>采用混合溶液浸渍硼氢化钠还原的方法制备了微型直接甲醇燃料电池用催化剂, XRD、SEM、EDX测试结果表明催化剂的粒度达纳米级, 且分散性好、原子摩尔配比合理。Rioux等<sup>[12]</sup>使用乙醇还原法, 制备了粒径尺寸在 1.7-7.1 nm的Pt纳米颗粒; 该方法可有效地控制Pt纳米颗粒尺寸, 并将其负载到SBA-15 硅载体上, 制成具有很大比表面积的纳米催化剂。

### 1.2.4 相转移法

相转移法的基本原则是把经过表面活性剂改性的溶胶颗粒从水相转移到有机相。步骤包括: 溶胶颗粒的形成、表面活性剂在溶胶粒子表面的包覆、颗粒从水相转移到有机相、分离除去水相、除去有机相和干燥焙烧等。该方法在很大程度上可以避免后期处理过程中可能引起的团聚现象。

### 1.2.5 等离子体法

等离子体是包含足够多的、正负电荷数目近于相等的、带电粒子的非凝聚态系统。应用等离子体活化手段不仅可以活化惰性分子, 还可以解决热力学上受限反应的问题<sup>[13]</sup>。利用冷等离子体特有的热力学非平衡特性, 可使催化剂制备和活化过程低温化和高效化, 例如使用该方法制得的纳米Cu、Cr、Mn、Fe、Ni颗粒, 按一定比例与载体加入自制加载装置内混合, 在机械力作用下可形成均匀、牢固的负载型纳米金属催化剂<sup>[14]</sup>。等离子体技术的应用开辟了一种物理法制备纳米催化剂的新途径。

### 1.2.6 水解法

水解法是在较高温度下将金属盐溶液水解, 生成水合氧化物或氢氧化物沉淀, 再将沉淀产物加热分解得到纳米催化剂颗粒的方法<sup>[7]</sup>。该方法可分为无机水解法、金属醇盐水解法和喷雾水解法等, 其中金属醇盐水解法是最常用的一种制备纳米催化剂的方法, 可以从水解溶液中直接分离得到粒径小、粒度分布窄的超微粉末。水解法具有工艺

简单、化学组成可精确控制、粉体性能重复性好、收率高等优点，其缺点是成本比较高。周等<sup>[15]</sup>采用恒电位电解技术对阳极钛片进行表面活化处理，再滴加乙醇澄清溶液，然后直接水解即可制得纳米TiO<sub>2</sub>光催化剂。

### 1.2.7 溶胶-凝胶法 (Sol-gel 法)

Sol-gel法是一种从均相溶液出发的催化剂制备技术，其基本原理是以金属盐为前驱体，利用其水解或聚合反应制备金属氧化物或金属非氧化物的均匀溶胶，将溶胶浓缩成透明凝胶，再经过干燥、热处理等操作即可得到纳米催化剂颗粒<sup>[16]</sup>。该方法具有操作简单、颗粒浓度高、化学均匀性好、烧结温度低等优点<sup>[17]</sup>。Jeffrey等<sup>[18]</sup>利用改进的sol-gel法研制出用于吸收可见光的纳米催化剂V/TiO<sub>2</sub>-NE。李等<sup>[19]</sup>利用sol-gel法，成功地制备了以SiO<sub>2</sub>纳米颗粒为中心、SZ (sulfated zirconia) 纳米晶体为壳层的双组分纳米催化剂SZ/SiO<sub>2</sub>，且有效地避免了结块现象。sol-gel法还可用于合成纳米尺寸的介孔硅铝分子筛，且可通过对体系形成sol-gel过程的控制，合成出具有双孔分布特征的纳米分子筛<sup>[20]</sup>。

## 1.3 纳米催化剂表征技术

催化剂的表征是指应用近代科学实验技术(电子显微技术、X 射线衍射技术、低电子能谱、红外光谱技术、热分析技术、穆斯堡尔谱、色谱技术等)对材料表面及体相微观结构进行观测、研究，进而探讨微观结构的特征及其与宏观性质的关系，为纳米催化剂的设计、研制提供更多的依据。

### 1.3.1 纳米催化剂形态表征

#### 1.3.1.1 电子显微镜技术<sup>[21]</sup>

电子显微镜技术主要有扫描电镜(SEM)和透射电镜(TEM)两种。

SEM(Scanning Electron Microscope)于 20 世纪 60 年代问世，用来观察样品的表面结构。其工作原理是用一束极细的电子束扫描样品，在样品表面激发出次级电子，次级电子的多少与电子束入射角有关，也就是说与样品的表面结构有关，次级电子由探测体收集，并被转变为光信号，再经光电倍增管和放大器转变为电信号来控制荧光屏上电子束的强度，显示出与电子束同步的扫描图像。图像为立体形象，反映了标本的表面结构。为了使标本表面发射出次级电子，标本在固定、脱水后，要喷涂上一层重金属微粒，重金属在电子束的轰击下发出次级电子信号。



SEM具有如下的技术特点,即①对表面凹凸不平的试样可以得到富有立体感的图像;②具有很宽的放大范围(10—100000倍)和较高的分辨率;③制样简单;④对试样的电子损伤小、污染小。Wang等<sup>[22]</sup>运用SEM观测反应前后Pd-Cu负载型纳米催化剂表面活性组分的变化,发现纳米催化剂在催化过程中是稳定的,表面活性组分无明显颗粒长大现象,但在催化反应后,催化剂活性组分在载体表面分散得更加致密和均匀。

TEM(Transition Election Microscope)是以电子为照明束,由于电子波长极短,同时与物质的作用遵从布拉格(Bragg)定律,产生衍射现象,使得透射电镜自身在具有高的图像分辨本领的同时,可以将穿过物质逸出的电子加以成像,从而可透明地观察物质内结构。其超过0.2纳米级的分解能力已被广泛地应用于纳米材料技术表征。通常利用该技术来观测纳米催化剂颗粒的分散情况及粒径分布。徐等<sup>[23]</sup>利用TEM表征技术观察了化学沉淀法合成的氧化铟纳米颗粒气体传感器,研究了氧化铟纳米颗粒分散情况及粒径大小。

### 1.3.1.2 最新电子显微镜技术

EHRTEM(Environmental High Resolution Transmission Electron Microscopy)是最新发展起来的微观结构表征技术,是传统HRTEM(High Resolution Electron Microscopy)技术的延伸。该技术可以直接在原子水平上探测化学反应过程,如可以提供氧化还原过程中催化剂表面的力学结构和化学变化的即时信息<sup>[24]</sup>,可以在反应温度点、气体流动状态下,通过原子镜像、电子衍射和化学分析等手段来揭示催化剂及其过渡态物种的结构和化学反应过程。

WEHREM(Wet Environmental High Resolution Electron Microscopy)可用于探测液态环境下固态催化剂的形态,如对以二氧化钛为基底的Co-Ru纳米催化剂上的己二腈到己二胺的选择加氢和聚合反应进行观测;也可用于观察催化剂上聚酰胺的聚合反应;此外在液态催化剂作用下的氢化和聚合反应,使用WEHREM同样可以直接观测到它的纳米尺度<sup>[25]</sup>。

## 1.3.2 纳米催化剂表面结构表征

催化剂表面(包括晶界和相界等内表面)的状态对其催化活性具有非常重要的影响,所以研究催化剂的表面成分和结构是必不可少的。

### 1.3.2.1 吸附法

吸附法(包括物理吸附和化学吸附)是测定比表面积的重要方法,其中BET物理吸附法是测定催化剂载体及其表面积的标准方法。周等<sup>[26]</sup>基于白炭黑粉体在低温和气体饱和和蒸气压范围内的多分子吸时平衡,依据BET多层吸附原理,采用流动色谱法测定白碳

黑对氮气的吸附量,利用图解法确定工作曲线的斜率和截距,测定其样品的比表面积,由BET吸附公式计算出透明型白碳黑的比表面积为  $315\text{m}^2/\text{g}$ 。

### 1.3.2.2 X 射线光电子能谱 (XPS)

XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) 是常用的表面结构表征技术之一。在XPS分析中,一般用能量较低的软X射线激发光电子<sup>[27]</sup>。XPS的主要用途是测定表面原子内层电子的结合能,通过结合能对元素进行定性、定量分析以及化合物价态或结构分析。王等<sup>[28]</sup>以金鸡纳生物碱中的辛可宁为原料,氯甲基化聚苯乙烯-聚乙二醇等为载体合成了几种聚合物负载的手性季铵盐,并对它们的结构用X射线光电子能谱等测试手段进行了表征,证明已经成功地合成了聚合物负载的手性季铵盐型相转移催化剂。

### 1.3.2.3 傅里叶变换-红外光谱 (FT-IR)

当纳米材料的颗粒尺寸进入纳米量级时,其晶界结构发生了很大的变化,导致红外吸收发生相应的变化<sup>[29]</sup>,所以通过FT-IR光谱测量可以检测这种结构变化。另外,将所得FT-IR谱图与已知化学基团的吸收频率或已知化合物的标准谱图对比,还可识别催化剂表面存在的基团或分子的结构。Xia等<sup>[30]</sup>对产物的进行红外检测,确定了产物中的各个异构体。

### 1.3.2.4 俄歇电子能谱

当催化剂样品原子的内壳层电子受入射电子的激发而留下空位时,外层较高能级的电子将自发的向低能级的内壳层空位跃迁,跃迁时多余的能量将以X光子的形式辐射出来,或引起另一外层电子电离,从而发射一个具有一定能量的电子,这个电子称为俄歇电子,通过检测俄歇电子的能量可以获得催化剂表面成分的一些信息<sup>[27]</sup>。

## 1.3.3 纳米催化剂内部结构表征

### 1.3.3.1 外延 X 射线吸收精细结构谱 (EXAFS)

EXAFS(Extended X-ray Adsorption Fine-Structure Spectroscopy)是用于分析分子的结构的技术,由于只对短程有序敏感<sup>[29]</sup>,因此不需要获得单晶体就可以对晶体、微晶、非晶体、液体甚至气体进行结构解析。EXAFS还是测定原子周围化学(配位)环境的有力工具,这有助于判断催化反应中催化剂的活性位置、了解催化机理。纪等<sup>[31]</sup>对纳米催化剂 $\text{MnFe}_{1.8}\text{Cu}_{0.15}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_4$ 进行了EXAFS表征,发现Ru是以单核形式存在,而并不是以Ru-Ru结合状态存在,且Ru处于 $\text{MnFe}_{1.8}\text{Cu}_{0.15}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_4$ 八面体中,表明在催化剂制备过程中Ru成功地置换出八面体内的部分Fe。

### 1.3.3.2 X 射线衍射谱 (XRD)

XRD (X-ray Diffraction) 包括单晶衍射和多晶粉末衍射, 是揭示晶体内部原子排列状况的最有力的工具之一。XRD 检测对样品无损耗, 可用于固体、液体、粉末与单晶的晶相分析等性能分析上, 同时还可用于原位研究<sup>[32]</sup>。Shen等<sup>[33]</sup>制备了在液相中可稳定存在的枝状尖晶石Zn-Al纳米复杂氧化物, 并对在不同pH值条件下和热液状态下制备的纳米复杂氧化物进行X射线衍射对比, 经谱图分析可知, 在 200℃热液环境下制备的该产物中包含ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和少量ZnO, 并没有形成尖晶石结构, 这是由于Zn的不足量所导致的。此外, 根据不同pH值的峰密度和宽度的变化, 则反应出pH值对颗粒大小的影响, 即纳米颗粒尺寸随pH值增加而增大。

### 1.3.4 纳米催化剂性能测试

#### 1.3.4.1 电子顺磁共振 EPR

EPR(Electron Paramagnetic Resonance)多用于检测自由基和顺磁性金属离子(大多数为过渡金属离子和稀土金属离子)及其化合物,并且利用其在X波段的测试表征也可用来测试催化剂的还原行为<sup>[27]</sup>。通过EPR谱测定催化剂对氧的吸附性能从而测定其催化活性。对于不同方法制备的催化剂, EPR谱显示的吸附氧量是不同的, 吸氧量越大, 催化剂活性越强<sup>[34, 35]</sup>。

#### 1.3.4.2 差热分析技术 (DTA/TG)

DTA/TG (Differential Thermal Analysis/Thermal Gravity)是在程序升温条件下, 测量待测物质与参比物间的温差及其质量变化与温度关系, 可准确测定样品在加热过程中的相变形为, 据此可以对待测样品进行鉴定或定量分析。该方法可用于评价催化剂活性、分析制备方法或条件对催化剂活性的影响、确定催化剂组成、考察活性组分与载体的相互作用等。Martinez等<sup>[35]</sup>对制备的催化剂进行DTA/TG分析, 证明催化剂颗粒粒度分布均匀, 稳定性好, 因而在反应中显示出较好的催化活性。

#### 1.3.4.3 垂直入射小角 X 射线散射技术 (GISAXS)

GISAXS( Grazing Incidence Small-angle X-ray Scattering Technique)是测试催化剂热稳定性的重要表征手段之一。该技术对催化剂表面十分敏感, 且由感光底层产生的寄生散射较少。已有应用该技术研究位于表层或嵌入表面的量子点和原子簇的文献报道。Winans等<sup>[36]</sup>将原子簇沉积到硅晶片自然氧化的表面上, 得到负载型Pt纳米颗粒; 通过GISAXS分析可知, 这种负载型Pt纳米颗粒具有很高的热稳定性, 当温度达到 320℃(烧结温度点)时仍可以保持其原始粒径。

#### 1.3.4.4 循环伏安法(CV)

通过测量CV(Cyclic Voltammetry)曲线可以表征催化剂的电化学性能。Tang等<sup>[37]</sup>在电镀过金纳米颗粒的石墨电极上再沉积一层Pt镀层,然后运用CV测定该催化剂催化甲醇氧化的电催化特性;测量结果表明,该催化剂具有较高的电催化活性。

### 1.4 纳米催化剂催化机理简述

吸附是催化反应能够进行的前提,所以催化剂的吸附能力直接影响催化反应的效率。纳米催化剂表面具有较大的表面张力,表面原子具有较高的配位不饱和度,因而具有较大的吸附潜力。纳米催化剂为反应提供所需的平台或模板,反应物分子在纳米催化剂表面相互接近,可能直接转化成产物分子,也可能先在其表面进行解离然后生成产物分子<sup>[7]</sup>。

纳米催化剂的作用包括<sup>[7]</sup>:第一,加快反应速度、提高反应效率;第二,催化剂具有一定的反应选择性,包括对反应类型、反应方向和产物结构的选择;第三,一些催化剂可以降低反应温度;第四,催化剂只能加速热力学上可能进行的反应;第五,催化剂只能改变反应速度,不能改变化学平衡的位置。

### 1.5 纳米催化剂应用

催化剂在许多化学化工领域中起着举足轻重的作用,它可以控制反应时间、提高反应效率和反应速度。纳米颗粒表面活性中心多,为它作催化剂提供了必要条件<sup>[38]</sup>。相对于普通催化剂,纳米颗粒作催化剂,可大大提高反应效率,控制反应速度,甚至使原来不能进行的反应也能进行。

#### 1.5.1 在能源领域中的应用

催化是石油化工和化学化工生产中的核心技术,纳米催化科学与技术<sup>[39]</sup>在能源领域显示了重要的应用前景。在十一个五年计划期间,纳米催化科学与技术<sup>[39]</sup>在能源领域的应用有以下方面:合成洁净代用燃料;在高能长寿燃料电池、化学电池、太阳能电池中的应用<sup>[40]</sup>;在储氢材料和水分解制氢中的应用;在光电源材料和产品中的应用。

#### 1.5.2 在环境污染防治中的应用

### 1.5.2.1 光催化降解

水污染和空气污染是当今社会面对的重大环境问题, 纳米催化剂因其优良的催化性能而广泛应用于环境污染的防治。纳米催化剂可将一些有机物降解为二氧化碳、水和无机酸, 已被广泛地应用于废水、废气处理<sup>[41]</sup>; 在难降解的有毒有机物的矿化分解等方面也比电催化、湿式催化氧化技术具有显著优势。纳米TiO<sub>2</sub>催化剂较普通光催化剂更易于回收。文献中报道以Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>为载体, 在Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>与TiO<sub>2</sub>之间包裹SiO<sub>2</sub>, 制备了磁性纳米复合催化剂, 既维持了光催化剂悬浮体系的光催化效率, 又可利用磁性处理技术回收光催化剂<sup>[42]</sup>。

### 1.5.2.2 尾气处理

CO和NO是汽车尾气排放物中对环境的污染和破坏最为直接污染物。负载型纳米催化剂可以有效提高CO和NO的转化率, 显示了纳米催化剂在尾气处理方面的广阔用途。Sarkar等<sup>[43]</sup>运用模拟实验证实, 在氧气存在条件下, Pd-Rh纳米催化剂在CO氧化过程中表现出很高的活性; 而在无氧状态下, Pt-Rh纳米催化剂活性更高; 对于NO还原反应, 无论氧气存在与否, Pt-Rh纳米催化剂都表现出较高的催化活性。此外, 旷<sup>[44]</sup>等研究结果表明, 氧化态纳米Pt-Pd / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂的氧化性能优于其还原态, 且具有相同的催化机理。

## 1.6 碳纳米管(CNTs)简介

CNTs<sup>[45]</sup>自被发现以来, 以其极为广阔的应用前景吸引着广大科技工作者的关注。CNTs以其优异的力学性能和储氢能力、电学性能将在纳米元件、储氢材料及场效应发射器件方面发挥巨大的作用<sup>[46, 47, 48]</sup>。由于CNTs具有优异的场发射效应、高亮度和均匀性, 因此是非常稳定的场效应发射器, 在平板显示器、阴极射线管以及信号灯等方面有广阔的应用前景。

### 1.6.1 CNTs 的基本特性

#### 1.6.1.1 电磁性能

CNTs的性质与其结构密切相关。就其导电性而言, CNTs可以是导体, 也可以是半导体, 甚至在同一根CNTs上的不同部位, 由于结构的变化, 也可以呈现出不同的导电性能。Dai<sup>[49]</sup>等人指出, 完美CNTs的电阻比有缺陷的CNTs的电阻小一个数量级或更多。Ugarte<sup>[50]</sup>发现CNTs的径向电阻大于轴向电阻, 并且这种电阻的各向异性随温度的降低

而增大。

### 1.6.1.2 力学性能

在力学性能方面，CNTs具有极高的强度、韧性和弹性模量。其弹性模量可太1TPa，与金刚石的弹性模量几乎相同，约为钢的5倍。CNTs无论是强度还是韧性都远远优于任何纤维材料。将CNTs作为复合材料增强体，可表现出良好的强度、弹性、抗疲劳性和各向同性<sup>[51]</sup>。

### 1.6.1.3 吸附性能

Stan<sup>[52]</sup>证明一维中空管是一个强大的势能场，吸附态分子在其中所承受的吸附势远大于外表面和石墨平面，而且对于相同内径的CNTs，多壁碳纳米管（MWCNTs）空腔所承受的吸附势大于单壁碳纳米管（SWCNTs）的吸附势。因此CNTs可作产能和贮能材料。2001年，Dillon等<sup>[53]</sup>报道经超声处理的CNTs的储氢量最高可达8aw%。

### 1.6.1.4 场发射性能

尽管电子被限制在纳米材料内部，电子仍然能够从材料内部逃逸出去，这种贯穿能垒的能力与势阱的深度、壁厚和形状有关。通过对CNTs进行改性，可以改变势阱的深度、壁厚、形状，从而使其具有优异的场发射性能<sup>[54]</sup>。

## 1.6.2 CNTs 的应用前景

SWCNTs可用于场发射装置、场效应晶体管、传感器和超容量电容器等领域；MWCNTs可以用作复合材料的纤维增强物、纳米导线、大面积平板显示器的场发射器、纳米工具、催化剂载体等。此外，由于CNTs表面积较大、密度较低以及它的中空结构，决定了它还具有潜在的储氢性能，属优良的储氢材料；螺旋状CNTs经测试证实其力学性能较普通CNTs更为稳定<sup>[38]</sup>，预测其应用范围可能更加广泛。CNTs可能运用的领域见表 1-1<sup>[55]</sup>。

## 1.6.3 制备 CNTs 的主要方法

### 1.6.3.1 石墨电弧法

石墨电弧法是最早用于制备CNTs的工艺方法<sup>[56]</sup>。石墨电弧法主要工艺是：在真空中充满一定压力的惰性气体或氢气，以掺有催化剂(金属镍、钴、铁等)的石墨为电极，在电弧放电的过程中，阳极石墨被蒸发消耗，同时在阴极石墨上沉积碳产物。石墨

电弧法经Ebbesen<sup>[54]</sup>等人的改进，每次可制得克量级的CNTs。

### 1.6.3.2 激光蒸发法

激光蒸发石墨法的主要工艺是：利用激光蒸发经过用催化剂处理的石墨目标，生产CNTs。Smalley<sup>[55]</sup>等人首次使用激光蒸发法进行了SWCNTs的批量制备，并且通过激光蒸发金属与石墨的复合材料制备出MWCNTs。

表 1.1 CNTs 的可能应用领域  
Tab.1-1 The potential applications of CNTs

尺度范围	领域	应用
纳米技术	纳米制造技术	扫描探针显微镜的探针，纳米类材料的模板，纳米泵等
	电子材料和器件	纳米晶体管，纳米导线，分子级开关，存储器等
	生物技术	注射器，生物传感器
	医药	胶囊（药物包在其中并在有机体内输运及放出）
	化学	纳米化学，纳米反应器，化学传感器等
	复合材料	增强树脂、金属、陶瓷的复合材料，吸波材料等
宏观材料	电极材料	电双层电容，锂离子电池电极等
	电子源	场发射型电子源，平板显示器，高压荧光灯
	能源	气态或电化学储氢的材料
	化学	催化剂及其载体，有机化学原料

### 1.6.3.3 化学气相沉积法

化学气相沉积法(catalytic chemical vapor deposition, CCVD)是一种比较成熟的生产工艺，被广泛用来生产各种碳纤维和其它材料<sup>[56]</sup>。催化裂解法是使含有碳源的气体(如乙炔、乙烯等)流经金属催化剂(如铁、钴、镍等)表面时分解，生成CNTs。该工艺可以在较低温度下生产CNTs，且生产成本较低，便于商业化开发，是目前已知的最具商业开发价值和能够大规模生产CNTs的生产工艺<sup>[57]</sup>，但制备的CNTs存在较多的结晶缺陷，因此需要对该法制备的CNTs进行必要的后处理，如高温退火等，使其CNTs的管身变直、石墨化程度得到改善<sup>[51]</sup>。

## 1.7 催化甲烷裂解积碳反应简介

### 1.7.1 催化裂解法

催化裂解法属于催化化学气相沉积法 (CCVD)，它主要是以Fe、Co、Ni及其合金为催化剂，以粘土、二氧化硅、硅藻土、氧化铝及氧化镁等作载体，乙炔、丙烯及甲烷等为碳源，氢气、氮气、氩气、氙气或氦气作稀释气，在 530-1130℃ 范围内，碳氢化合物裂解产生的自由碳离子在催化剂作用下可生成SWCNTs、MWCNTs等产物<sup>[58]</sup>。

### 1.7.2 催化甲烷裂解积碳反应主要产物

碳作为甲烷气体裂解的最终产物主要有纤维状、片状和颗粒状 3 种聚集状态。随着反应条件的改变，这三种产物所占的比例将有所不同。就目前的研究情况来看，催化剂催化甲烷裂解反应的主要产物包括以下几种：

#### 1.7.2.1 纳米碳纤维/CNTs

它主要包括规则碳纤维（纤维内部是空腔时就是 CTNs，如 SWCNTs、MWCNTs）以及双向状、多方向状和螺旋状碳纤维。

SWCNTs自 1993 年发现以来，因其优异的力学性能和独特的电学性能已经引起社会各界的广泛关注。SWCNTs可用于场发射装置、场效应晶体管、传感器和超容量电容器等领域<sup>[59]</sup>；MWCNTs可以用作复合材料的纤维增强物、纳米导线、纳米工具、催化剂载体等<sup>[60]</sup>。此外，由于CNTs表面积较大、密度较低以及它的中空结构，决定了它还具有潜在的储氢性能<sup>[61]</sup>，属优良的储氢材料；螺旋状CNTs经测试表明其力学性能较普通CNTs更为稳定，预测其应用范围可能更加广泛。

#### 1.7.2.2 纳米薄膜

采用催化裂解法也可以制备新型纳米低温薄膜。Choi等<sup>[62]</sup>就通过催化裂解C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>和N<sub>2</sub>制得了CNTA薄膜,该纳米薄膜可应用于高质量的液晶显示器，且能大大降低其成本。

#### 1.7.2.3 纳米碳颗粒

催化裂解积碳反应产物中常含有纳米碳颗粒。通过在纳米碳颗粒中掺杂氮等元素可能导致颗粒性质的巨大改变，例如理论上<sup>[38]</sup>C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>具有比金刚石更高的硬度。

### 1.7.3 催化甲烷裂解生长 CNTs 反应机理

在催化剂表面气相生成纳米碳纤维可分为以下几个过程：碳氢气体化合物在催化剂



表面的吸附；吸附的碳氢化合物经催化热解析出碳；碳在催化剂颗粒中扩散；碳在催化剂颗粒另一侧析出，即纤维生长；催化剂颗粒失活，CNTs 停止生长。

到目前为止，世界各国的科学家对纳米碳纤维确切的生长机理还没有完全统一的认识，例如：碳在催化剂颗粒中的扩散是靠温度梯度为推动力还是靠浓度梯度为推动力<sup>[53]</sup>；真正起催化作用的是金属单质还是金属碳化物等至今都存在争议。但可以肯定是：碳纤维的生长速度主要还是由碳原子在颗粒中的扩散速率决定的，且当催化剂表面被热解析出的碳覆盖而失去活性时，纤维就停止生长<sup>[63]</sup>。

### 1.7.4 最新国内外研究动态

近年来，国内外对制备碳纳米管的研究已取得了很大的进展。Gullon等<sup>[64]</sup>分别用Fe和Ni做催化剂制备出碳纳米薄膜材料，并且总结了薄膜材料可能的几种结构，指出催化剂不同产物结构也不相同。Wei等<sup>[65]</sup>将一定量的硫粉和二茂铁溶于二甲苯溶液中，以二甲苯为碳源，催化裂解可以得到较长的MWCNTs，且产率可达 0.5 g/h。Mauger等<sup>[66]</sup>采用 sol-gel 焙烧技术制备了单质Ni纳米催化剂，并利用射频等离子体加强的化学气相沉积法，在Ni金属基底上制得了整齐排列的碳纳米管阵列(CNTA)，该阵列可用作场发射阴极材料。Huang等<sup>[67]</sup>使用Ni催化剂催化CH<sub>4</sub>裂解制备了CNTA，并且指出 700℃时NiO具有较高的催化活性，750℃时Ni的催化活性更强。Ding等<sup>[68]</sup>将Fe<sup>+</sup>植入SiO<sub>2</sub>薄膜内，在该物质表面利用气相沉积法催化裂解C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>，同样可以制得CNTA。Lu等<sup>[69]</sup>以硅凝胶为载体的Co纳米催化剂颗粒，减压催化裂解C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>获得了螺旋状CNTs。Kaminishi等<sup>[70]</sup>则是以C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH为碳源，催化裂解制备了有Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的钝化薄膜包覆的n型CNT场效应晶体管；研究表明，该晶体管可以在空气中稳定存在。Chen等<sup>[71]</sup>使用微波辐射快速升温，利用热分解方法制备了NiO纳米催化剂；使用该催化剂可以催化裂解CH<sub>4</sub>制备SWCNTs，且粗产物中SWCNTs含量比使用相同粒径的单金属催化剂所得的粗产物中SWCNTs的含量增加一倍以上。Jeong等<sup>[72]</sup>利用化学气相沉积法，使用FeMoMgO催化剂催化裂解CH<sub>4</sub>和C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>的混和气，制备了很薄的MWCNTs薄膜。Han等<sup>[73]</sup>在SiO<sub>2</sub>/Si基底上制备了掺杂Zr的铁氧化物纳米催化剂，使用该催化剂催化裂解CH<sub>4</sub>可以制备SWCNTs。

## 1.8 本课题主要研究内容及意义

本课题组已经对纳米催化剂的制备及其催化甲烷裂解积碳活性进行了一系列有益的探索和研究<sup>[58, 64, 75-78]</sup>，通过正交实验法获得了制备过渡金属纳米催化剂的综合优化条件。在此基础上，本文采用了改进的Sol-gel法和改进的沉淀法探讨了氨水添加量、有机相的添加量以及载体的添加量对催化剂收率及其形态的影响；考察了制备的催化剂催化

甲烷裂解积碳反应的活性。本课题的研究结果对于开发过渡金属纳米催化剂新的制备方法以及催化甲烷裂解制备CNTs等纳米碳材料的新型催化剂具有重要的实际意义。

## 第二章 实验

## 2.1 实验所用试剂

本文所用实验试剂列于表 2-1。

表 2-1 实验试剂

Tab. 2-1 Reagents used in the experiments

名称	规格	分子式	生产厂家
硝酸镍	分析纯	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	天津市大茂化学试剂厂
丙三醇	分析纯	$\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$	天津市大茂化学试剂厂
无水乙醇	分析纯	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	天津大学科威公司
氨水	分析纯	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	天津大学科威公司
环己烷	分析纯	$\text{C}_6\text{H}_{12}$	天津大学科威公司
氧化镁	分析纯	$\text{MgO}$	天津市化学试剂三厂

## 2.2 实验仪器

本文所用实验仪器列于表 2-2。

表 2-2 实验仪器

Tab. 2-2 Apparatus used in the experiments

名称	型号/规格	生产厂家
电动搅拌机	6511 型电动搅拌机、调速器	上海标本模型厂
温度指示控制仪	WMZK-01 型	上海医用仪表厂
接触调压器	TDGC2-1KVA 接触调压器	德力西集团电源有限公司
旋片式真空泵	2XZ-1 型旋片式真空泵	上海真空泵厂
恒温自动干燥箱	101-A 型干燥箱	上海市实验仪器总厂
智能显示调节仪	XM-T-4000 系列	天津市中环温度仪表厂
电子天平	BP221S 型电子分析天平	上海精科电平厂
超声波震荡仪	CSF-1A 型	上海超声波仪器厂
高温箱型电阻炉	KSY-6D-16 电炉温度控制器	天津市兴水科学仪器厂

## 2.3 实验方法

## 2.3.1 非负载型过渡金属纳米催化剂的制备

按照图 2-1 所示准备好实验装置，向圆底烧瓶中加入一定量过渡金属硝酸盐和适量丙三醇，在一定温度和剧烈搅拌下，依次滴加定量的无水乙醇、有机相和适量的氨水，滴加完毕后继续搅拌一段时间；冷却至室温，分离产物；对产物进行洗涤、过滤，得到淡绿色固体物质，然后进行真空干燥和常压干燥，最后经过高温焙烧就可得到过渡金属纳米催化剂。该方法相对于单纯的溶胶-凝胶法和沉淀法的改进之处是：在体系形成溶胶后继续加沉淀剂使生成沉淀而分离出来，将两种方法有机地结合为一个过程。

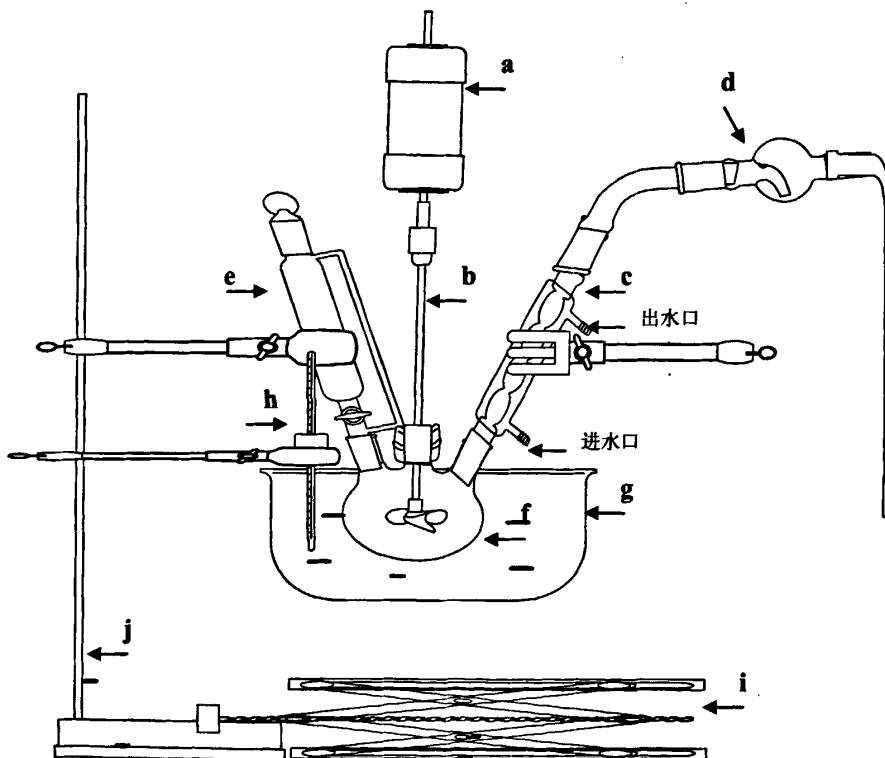


图 2-1 纳米催化剂制备实验装置

a: 电动搅拌机; b: 搅拌桨; c: 球形冷凝管; d: 球形干燥管; e: 恒压滴液管; f: 圆底烧瓶; g: 恒温槽; h: 温度计; i: 升降台; j: 铁架台

Fig. 2-1 The apparatus for the preparation of nanocatalysts

a: electrical stir, b: stirrer, c: globe condenser, d: globe dry pipe, e: isobaric dropper, f: rockered flask, g: constant temperature trough, h: thermometer, i: lift platform, j: clamp stand

### 2.3.2 负载型过渡金属纳米催化剂的制备

按照“2.3.1”中的操作步骤进行至氨水滴加完毕且搅拌一定时间后，向体系中加入适量载体，充分搅拌混合，后续步骤仍与“2.3.1”中的步骤保持相同。

### 2.3.3 高分散过渡金属纳米催化剂的制备

配制适当浓度的过渡金属硝酸盐水溶液(或乙醇溶液)，将适量(1滴)该溶液用滴管滴在清洗干净且干燥过的石英片表面上，用热风将石英片表面上的溶液吹干后得到附在石英片表面上的一层绿色物质，再把附有绿色物质的石英片放在马弗炉中经 800℃ 焙烧 2 小时，冷却后得到附在石英片上的高分散过渡金属纳米催化剂 A；由乙醇溶液经相同制备步骤得到高分散过渡金属纳米催化剂 B。改变过渡金属硝酸盐水溶液(或乙醇溶液)的浓度，可改变在石英片上得到的催化剂颗粒的疏密程度。

### 2.3.4 过渡金属纳米催化剂催化甲烷裂解积碳反应

本实验所采用的方法是化学气象沉积法(CVD)，所用装置是实验室自制的石英反应管和气体流速控制器。反应前将适量过渡金属纳米催化剂或载有催化剂的石英片放入石英反应管中，然后考察催化剂在两种条件(条件 1 和条件 2)下催化甲烷裂解积碳性能。条件 1：在 700℃、H<sub>2</sub>气流速为 200ml/min 的氛围中还原 2 小时，然后降温至 600℃，以 H<sub>2</sub>气流速 20ml/min、CH<sub>4</sub>流速 180ml/min 反应 2 小时后停止加热，结束反应；条件 2：在 700℃、CH<sub>4</sub>气流速 200ml/min 条件下反应 2 小时，然后停止加热，结束反应。

## 2.4 产物表征

### 2.4.1 透射电子显微镜 (TEM)

使用 TEM-100CXII 型透射电子显微镜对催化剂及其积碳产物进行表征。透射电子显微镜具有较大的放大倍数，可以直接观察到催化剂样品及其积碳产物的形貌，例如颗粒的聚集或分散等情况、物质的特征区域等，还可以间接获得颗粒粒径的大小、线状物的内径、外径及长度等信息。表征步骤如下：

制样：取适量的待测物置于有塞玻璃小瓶中，加入适量分散剂(可以是无水乙醇、丙酮、丙三醇或水等物质)，然后置于超声波振荡仪中震荡 15min。使用带有支持膜的

铜网在制得的悬浮液中捞取样品，再将铜网放在培养皿中的滤纸上，使分散剂挥发，准备观测。

观测：将铜网放在样品架上送入观察室，观察样品的形貌，选取有代表性的区域以适当的放大倍数进行拍照。

### 2.4.2 扫描电子显微镜(SEM)

SEM是利用在试样表面某微区内，扫描着的电子束与固态试样相互作用后产生二次电子、背射电子、特征X射线和俄歇电子等物理信息，经处理后获得试样微区的几何形貌、组成分布和各相的形状等信息的一种表征技术。其中二次电子是最主要的成像信号。二次电子信号被探测器收集转换成电信号，经视频放大后输入到显像管栅极，调制与入射电子束同步扫描的显像管亮度，就可得到反映试样表面形貌的图像。

使用 SEM 进行表征的操作步骤如下：

制样：准备好载玻片，贴好双面胶；如果是粉末相品，则取适量相品粘在双面胶上，并用钥匙适当按牢固，如果相品分布在石英片或金属网上，则把石英片或金属网没有产物的一面固定在双面胶上；把制备好的带有待测样品的载玻片放入镀金膜的装置中镀膜，控制电流强度和照射时间，使样品表面有明显的金黄色。

观测：把镀好金膜的样品放在载物台上，运行仪器，观测样品，选取能反映样品特征的区域拍摄图片。

### 2.4.3 X 射线能谱(EDX)

使用高分辨率透射电镜所带的附件 EDX 对样品进行元素的定性和定量分析。它主要是根据不同元素的 X 光量子的能量不同进行元素分析的。其测试原理为：X 光量子由锂漂移硅探测器接收后给出电脉冲信号，X 光量子的能量不同产生的脉冲高度（幅度）也不同，该信号经整形后送入多道脉冲分析器；在多道脉冲分析器中严格区分 X 光量子的能量和数目；在 X-Y 记录仪上显示出脉冲数-能量曲线，即得到 X 光量子的能谱曲线（横坐标是 X 光量子的能量，纵坐标是相应能量的 X 光量子的数目）。

### 2.4.4 热分析技术

热分析方法<sup>[21]</sup>主要包括示差热分析(DTA)、热重分析(TG)、示差扫描量热法(DSC)。

DTA 是一种通过研究物质在程序升温过程中的吸热或放热现象来分析物质内部可能发生的物理和化学变化的分析方法。在完全相同的加热条件下，记录被测样品与不发

生反应的参考样品间的温度差随时间或温度的变化，得到 DTA 曲线；曲线上的突变反映了样品内部的变化。

TG 是一种通过研究物质在程序升温过程中样品质量随温度变化的信息来分析样品可能发生的物理和化学变化的分析方法。升温速度一般为 0.1-200°C/min，温度范围由室温到 1200°C。可用于测定聚合物的热稳定性、氧化降解、固态反应；水份、增塑剂、抗老剂等组份含量；低分子在聚合物表面的吸附和扩散等。

本实验采用 Pyris Diamond DTA/TG 热分析仪对样品进行热分析，设定在空气氛围下升温速度为 10°C/min，温度范围由 30°C 到 1200°C。

## 第三章 非负载型纳米催化剂的制备及其催化 甲烷裂解积碳反应结果与讨论

采用改进的溶胶-凝胶法和沉淀法制备了非负载型过渡金属纳米催化剂；考察了浓度为 1mol/L 的氨水添加量、催化剂研磨、有机相添加量和焙烧温度对催化剂收率、形貌及其催化甲烷裂解积碳增重率和积碳产物形貌的影响。

### 3.1 氨水添加量的影响

#### 3.1.1 对催化剂收率的影响

从图 3-1 中可以看出，随着氨水添加量的增加（37-120ml），过渡金属纳米催化剂的收率逐渐增加，当氨水加入量为 120ml 时，收率达到最高值 80.8%；氨水加入量继续增加时（从 120ml 增加到 200ml），催化剂收率逐渐降低。这是由于在该反应体系中存在络合和沉淀两个互相竞争的反应，氨水用量小，沉淀反应占优势，主要生成过渡金属氢氧化物沉淀，催化剂收率较高；氨水用量大，络合反应占优势，生成较多可溶的过渡金属络合离子。

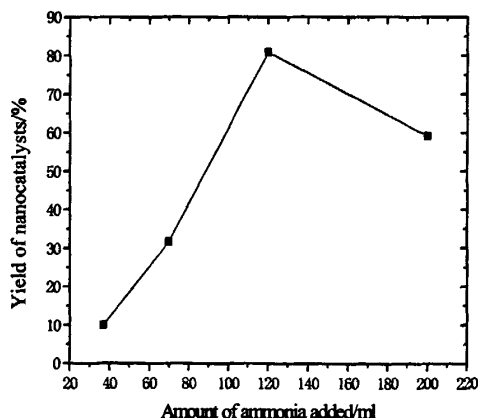


图 3-1 有机相添加量为 0 ml 时非负载型过渡金属纳米催化剂收率随氨水添加量的变化曲线

Fig. 3-1 Curve of yield of unsupported transition-metal nanocatalysts with amount of ammonia added when the amount of organic phase added is 0 ml



### 3.1.2 对催化剂形貌的影响

图 3-2 是氨水添加量为 200ml、有机相添加量为 0 ml、经 800℃焙烧后得到的过渡金属纳米催化剂的 TEM 表征结果。图 3-2 显示样品中出现了比较严重的团聚现象，团聚形成的块状物形状不规则，其粒径可达 200nm 以上；图 3-2 显示所得催化剂样品中有一些形状不规则的颗粒，其粒径分布在 50-100nm 之间。



图 3-2 经 800℃焙烧后的非负载型过渡金属纳米催化剂的 TEM 照片  
氨水添加量：200ml，有机相添加量：0 ml

Fig. 3-2 TEM micrograph of transition-metal nanocatalyst calcined at 800°C. The amount of ammonia added is 200ml, the amount of organic phase added is 0 ml

### 3.1.3 热分析结果与讨论

图 3-3 是氨水添加量为 120ml、有机相添加量为 0 ml、60℃真空干燥后所得样品的 DTA/TG 曲线。图 3-3 显示，样品的 DTA 曲线在 300℃左右有一个尖锐的放热峰，对应样品从过渡金属氢氧化物转化为氧化物的过程的热效应。样品的 TG 曲线显示，在 28℃到 150℃之间，曲线有一较为平缓的失重过程，失重量占总样品量的 6.29%，是样品中水份的蒸发失重；在 260℃和 320℃之间有一个较强烈的失重过程，失重量占总样品量的 26.1%，对应着过渡金属氢氧化物失水过程的失重和其它杂质的挥发失重；450℃以后，TG 曲线有一定程度下降，失重量占总试样量的 3.18%。

图 3-4 是氨水添加量为 200ml、有机相添加量为 0 ml、60℃真空干燥后所得样品的 DTA/TG 曲线。图 3-4 与图 3-3 的区别是：在 28℃到 150℃之间，曲线呈现锯齿状下降，失重量占总样品量的 6.1%；在 260℃和 320℃之间，失重量占总样品量的 30.2%；350℃以后，TG 曲线近似为一平台，基本没有失重。

综上所述，氨水添加量分别为 120ml 和 200ml 时，60℃真空干燥后所得两样品的 DTA/TG 曲线的特征较接近，它们的 DTA 曲线的放热峰都出现在 300℃左右，对应的

TG 曲线在 260°C 和 320°C 之间有一个较大的失重台阶，可能是样品的失水过程，在该过程中有部分过渡金属氢氧化物转化为过渡金属氧化物。

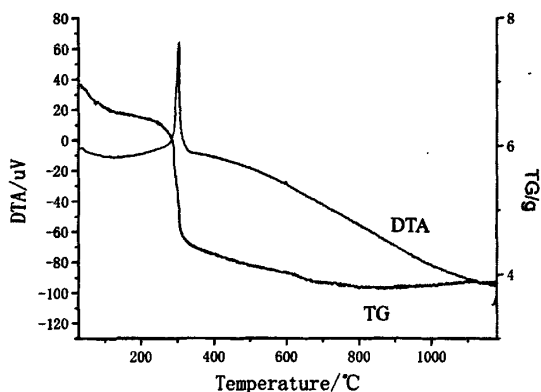


图 3-3 60°C 真空干燥后所得样品的 DTA/TG 曲线

氨水添加量：120ml，有机相添加量：0 ml

Fig. 3-3 DTA/TG curves of the sample treated at 60°C. The amount of ammonia added is 120ml, the amount of organic phase added is 0 ml

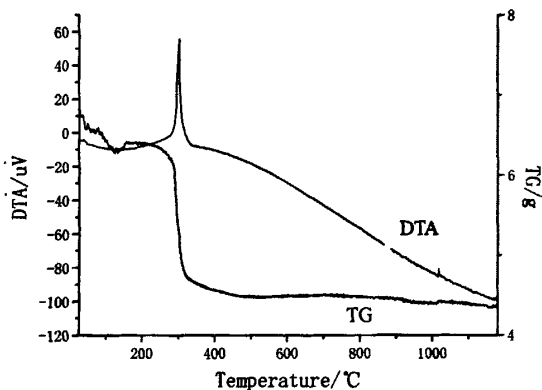


图 3-4 60°C 真空干燥后所得样品的 DTA/TG 曲线

氨水添加量：200ml，有机相添加量：0 ml

Fig. 3-4 DTA/TG curves of the sample treated at 60°C. The amount of ammonia added is 200ml, the amount of organic phase added is 0 ml

### 3.1.4 对催化剂积碳增重率的影响

图 3-5 是有机相添加量为 0 ml 时过渡金属纳米催化剂积碳增重率随氨水添加量增加的变化曲线。从图 3-5 中可以看出，随着氨水添加量从 37ml 增加到 120ml，过渡金属纳米催化剂的积碳增重百分比从 -32.1%（增重率出现负值是因为催化剂在还原过程中有失

重现现象, 如果其积碳活性较差, 总质量变化就可能是减小的) 增加到 4.1%, 而当氨水加入量从 120ml (溶液 pH 值约为 7) 增加到 200ml (溶液 pH 值约为 9) 时, 过渡金属纳米催化剂的积碳增重百分比仅增长了 0.8%。这可能是由于氨水添加量的增加改变了体系的环境, 影响了形成的过渡金属氢氧化物颗粒的粒径等物理化学性质, 进而影响了制备的过渡金属纳米催化剂的积碳活性; 当氨水加入量大于一定量时, 对催化剂积碳活性的影响不明显。

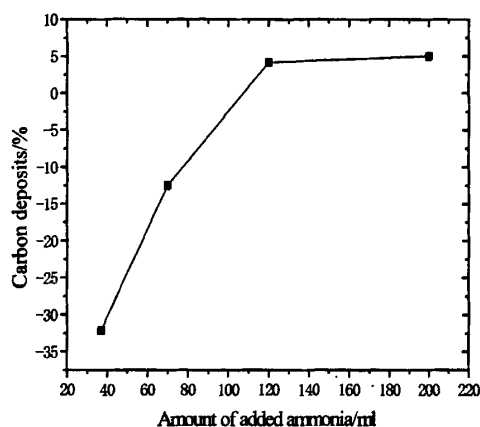


图 3-5 过渡金属纳米催化剂积碳增重率随氨水添加量的变化曲线

Fig. 3-5 Curve of percentage of carbon deposits on transition-metal nanocatalysts with amount of ammonia added

### 3.1.5 积碳产物 TEM 表征结果

#### 3.1.5.1 条件 1 下积碳产物 TEM 表征结果

图 3-6 是非负载型过渡金属纳米催化剂在催化甲烷裂解积碳反应条件 1 下积碳产物的 TEM 照片。图 3-6a 是有有机相添加量为 0 ml、氨水添加量为 120ml 时制备催化剂催化甲烷裂解积碳产物的 TEM 照片。从图 3-6a 中可以观察到几根 CNTs 和大量由颗粒状产物聚积在一起形成的块状物, 其中 CNTs 外径在 20-100nm 之间、内径在 10-30nm 之间, 长度多数在 200-800nm 之间, 其中最长的—根长约 1200 nm。

图 3-6b 是有有机相添加量为 0 ml、氨水添加量为 200ml 时制备的催化剂催化甲烷裂解积碳产物的 TEM 照片。从图 3-6b 中可以观察到一些 CNTs、缠绕在一起须状物和块状物, 其中 CNTs 是弯曲的, 其外径在 20-100nm 之间、内径在 3-15nm 之间, 长度多数在 200-700nm 之间, 其中最长的—根长约 1100 nm。图 3-6b 中还有许多体积较大的块状积碳产物。

综上所述，有机相添加量为 0 ml 时，氨水添加量对过渡金属纳米催化剂催化甲烷裂解积碳产物的形貌有一定影响，氨水添加量为 200ml 时，积碳产物中有较多的 CNTs。

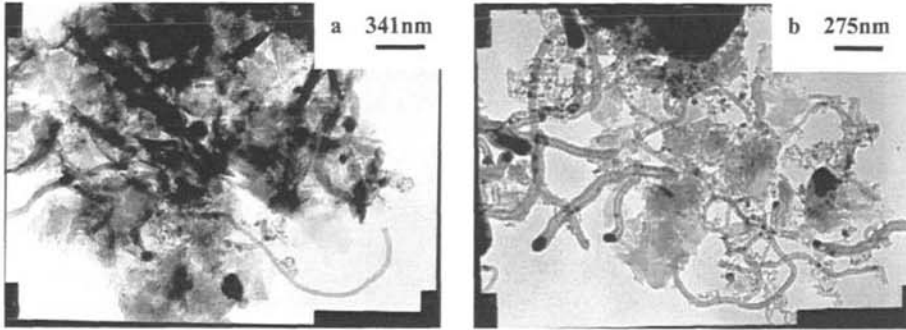


图 3-6 非负载型过渡金属纳米催化剂催化甲烷裂解积碳产物的 TEM 照片  
有机相添加量：0 ml，氨水添加量为：a. 120ml，b. 氨水添加量为 200ml

Fig. 3-6 TEM micrographs of the carbon deposits obtained from the decomposition of methane catalyzed by the transition-metal nanocatalysts. The amount of organic phase added is 0 ml, the amount of ammonia added: a. 120ml, b. 200ml

### 3.1.5.2 条件 2 下积碳产物 TEM 表征结果

图 3-7 是非负载型过渡金属纳米催化剂在催化甲烷裂解积碳反应条件 2 下积碳产物的 TEM 照片。图 3-7a 是有有机相添加量为 0 ml、氨水添加量为 120ml 时制备的催化剂催化甲烷裂解积碳产物的 TEM 照片。从图 3-7a 中可以看到几根一维线状积碳产物和一些块状积碳产物。一维线状积碳产物包括 CNTs 和纳米碳纤维，CNTs 的外径分布在 20-50nm 之间，内径在 5-15nm 之间，其长度约 400nm；纳米碳纤维外径分布在 20-100nm 之间，长度分布在 300-600nm 之间。图 3-7a 中块状积碳产物粒径分布在 50-200nm 之间。

图 3-7b 是有有机相添加量为 0 ml、氨水添加量为 200ml 时制备的催化剂催化甲烷裂解积碳产物的 TEM 照片。从图 3-7b 中可以看到一些 CNTs 和许多块状积碳反应产物，CNTs 的外径分布在 20-50nm 之间，内径在分布在 5-15nm 之间，长度分布在 200-400nm 之间；块状产物粒径分布在 50-200nm 之间。

## 3.2 催化剂研磨的影响

### 3.2.1 对催化剂收率的影响

在过渡金属纳米催化剂制备过程中，60℃真空干燥后的研磨操作对样品的 400℃、Ar 气氛干燥 1h 和 800℃、空气中焙烧 2h 的失重率和最终收率有一定的影响。表 3-1 中

给出了氨水添加量为 200ml 时制备的样品在经 400℃、Ar 气氛干燥 1h 和 800℃、空气中焙烧 2h 的失重率和收率。

经过 400℃、Ar 气氛中的干燥，未经研磨的样品的失重率为 31.3%，经研磨的样品为 27.7%，前者的失重率比后者大了 3.6%；经过 800℃、空气中的焙烧，未经研磨的样品的失重率为 23.6%，经研磨的样品为 9.2%，前者的失重率比后者大了 14.4%。800℃焙烧后，未经研磨的样品得到的催化剂的收率为 52.6%，由经研磨的样品得到的催化剂的收率为 55.7%；即由未经研磨的样品得到的催化剂收率低于由经研磨的样品得到的催化剂的收率。这可能是由于研磨操作不仅有助于制备过程中样品更均匀地混合，还使样品的平均粒径更小，使样品在较高温度处理时反应效果更好。

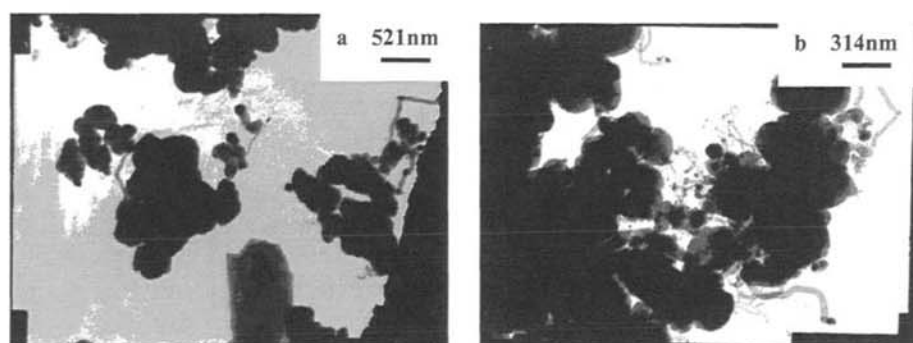


图 3-7 非负载型过渡金属纳米催化剂催化甲烷裂解积碳产物的 TEM 照片  
有机相添加量：0 ml，氨水添加量：a. 为 120ml，b. 氨水添加量为 200ml

Fig. 3-7 TEM micrographs of the carbon deposits obtained from the decomposition of methane catalyzed by the transition-metal nanocatalysts. The amount of organic phase added is 0 ml, the amount of added ammonia: a. 120ml, b. 200ml

### 3.2.2 对催化剂积碳增重率的影响

表 3-1 中的后两列数据是氨水添加量为 200ml 时制备的催化剂在两种积碳条件下催化甲烷裂解积碳反应的增重率。条件 1 下，由 60℃真空干燥后经研磨的样品得到的催化剂积碳增重率为-12.0%，由 60℃真空干燥后未经研磨的样品得到的催化剂积碳增重率为-16.9%，前者比后者多了 4.9%；在条件 2 下，由 60℃真空干燥后经研磨的样品得到的催化剂积碳增重率为-6.6%，由 60℃真空干燥后未经研磨的样品得到的催化剂积碳增重率为-13.4%，前者比后者多了 6.8%。可见研磨对提高催化剂催化甲烷裂解积碳增重率是有利的。

### 3.2.3 积碳产物 TEM 表征结果

表 3-1 催化剂制备和积碳实验数据表

Tab. 3-1 The data of preparation of catalysts and carbon deposits

60℃真空干燥后是否 研磨	失重率 <sup>a</sup> / %	失重率 <sup>b</sup> / %	收率 <sup>c</sup> / %	积碳增重率 <sup>d, e</sup> / %	积碳增重率 <sup>d, f</sup> / %
否	31.3	23.6	88.7	-12.0	-13.4
是	27.7	9.2	93.9	-16.9	-6.6

a: 400℃、Ar气氛中干燥 1h, Ar气流量为 20 刻度; 各样品都有从石英篮中溢出、撒落在石英篮外的情况; 失重率(%) = [(反应后样品的质量 - 反应前样品的质量) / 反应前样品的质量] × 100。b: 800℃、空气中焙烧 2h。  
c: 收率(%) = { $m_p / [m_b - (\Delta m_{a1} - \Delta m_{a2})] \times 0.8058\} \times p \times 100$ , 其中,  $m_a$ : 经 800℃焙烧后产物的实际质量;  $m_b$ : 60℃真空干燥后样品的质量;  $\Delta m_{a1}$ : 由 60℃真空干燥后到 800℃焙烧后失重量;  $\Delta m_{a2}$ : 假设金属氢氧化物转变为氧化物的失重量;  $p$ : 从溶液中得到氢氧化物的收率。d: 积碳增重率(%) = [(积碳反应后样品的质量 - 积碳反应前样品的质量) / 积碳反应前样品的质量] × 100。e: 条件 1 下催化甲烷裂解积碳反应。f: 条件 2 下催化甲烷裂解积碳反应。

### 3.2.3.1 条件 1 下积碳产物 TEM 表征结果

图 3-8 是有机相添加量为 0 ml、氨水添加量为 200ml、60℃真空干燥后经研磨的过渡金属纳米催化剂催化甲烷裂解积碳产物的 TEM 照片。从图 3-8a 中可以观察到一些 CNTs、颗粒、块状物和缠绕在一起须状物。图 3-8b 显示, 产物中有较多的 CNTs, 它们多以弯曲的状态存在, 其外径在 30-100nm 之间, 内径在 5-20nm 之间, 长度约 700nm。

图 3-6b 是有机相添加量为 0 ml、氨水添加量为 200ml、60℃真空干燥后未经研磨的过渡金属纳米催化剂催化甲烷裂解积碳产物的 TEM 照片。图 3-8b 和图 3-6b 相比, 前者中 CNTs 的数量远多于后者, 表明研磨可以提高过渡金属纳米催化剂催化甲烷裂解积碳生成 CNTs 的效率。

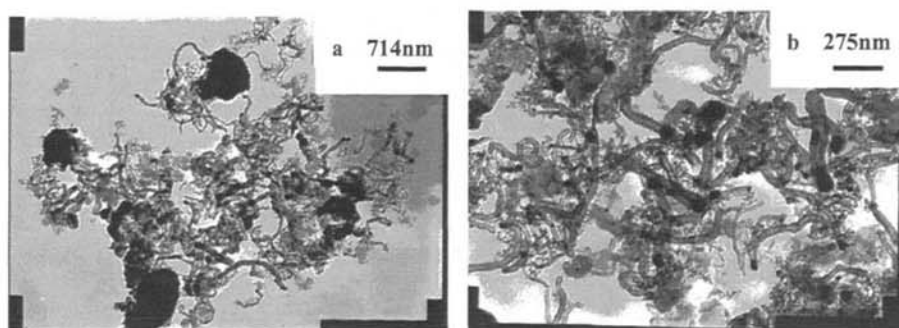


图 3-8 过渡金属纳米催化剂催化甲烷裂解积碳产物的 TEM 照片

氨水添加量: 200ml, 有机相添加量: 0 ml, 60℃真空干燥后研磨 2 小时

Fig. 3-8 TEM micrographs of the carbon deposits obtained from the decomposition of methane catalyzed by the transition-metal nanocatalysts. The amount of ammonia added is 200ml, the amount of organic phase added is 0 ml, nanocatalysts is ground for 2 h after being treated at 60℃

### 3.2.3.2 条件 2 下积碳产物 TEM 表征结果

图 3-9 是有有机相添加量为 0 ml、氨水添加量为 200ml、制备过程中经研磨制备的催化剂催化甲烷裂解积碳反应产物的 TEM 照片。从图 3-9 中可以看到一些 CNTs 和许多颗粒状积碳反应产物，CNTs 的外径分布在 20-50nm 之间，长度分布在 200-400nm 之间；颗粒状积碳产物粒径分布在 50-200nm 之间，颗粒因团聚而形成体积较大的块状物。

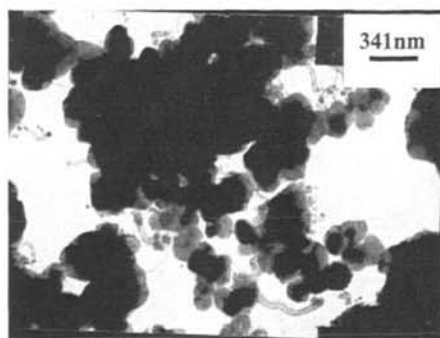


图 3-9 过渡金属纳米催化剂催化甲烷裂解积碳产物的 TEM 照片  
氨水添加量：200ml，有机相添加量：0 ml，60℃真空干燥后研磨 2 小时

Fig. 3-9 TEM micrographs of the carbon deposits obtained from the decomposition of methane catalyzed by the transition-metal nanocatalysts. The amount of ammonia added is 200ml, the amount of organic phase added is 0 ml. The example was ground for 2 h after being treated at 60℃

## 3.3 有机相添加量的影响

### 3.3.1 对催化剂收率的影响

图 3-10 是过渡金属纳米催化剂的收率随有机相添加量增加的变化曲线。随着有机相加入量的增加，经 800℃、空气氛围中焙烧所得到的过渡金属纳米催化剂的收率从 31.1%逐渐减小到 25.3%；经过 1200℃、空气氛围中的焙烧所得到的过渡金属纳米催化剂的收率从 31.0%逐渐减小到 25.2%。可见，在焙烧温度相同情况下，随着有机相添加量的增加，过渡金属纳米催化剂的收率是逐渐降低的。

### 3.3.2 对催化剂形貌的影响

图 3-11 是氨水添加量为 165ml(pH 值约为 8)、经 1200℃焙烧后得到的过渡金属纳米

催化剂的 TEM 表征结果。图 3-11a 是有机相添加量为 10.8ml 时得到的过渡金属纳米催化剂的 TEM 照片，图 3-11a 中显示所得催化剂中有一些形状不规则的颗粒，其粒径分布在 20-100nm 之间；样品中出现了团聚现象，团聚形成的块状物形状不规则，多处块状物直径达 100nm 以上。图 3-11b 是有机相添加量为 27.0ml 时得到的过渡金属纳米催化剂的 TEM 照片，与图 3-11a 相比，图 3-11b 中粒径分布在 20-100nm 之间的形状不规则的过渡金属纳米催化剂颗粒的数目相对较少；样品中出现了比较严重的团聚现象。

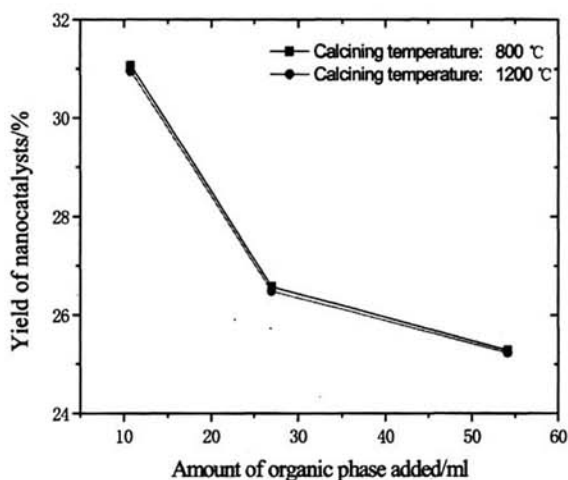


图 3-10 非负载型过渡金属纳米催化剂收率随有机相添加量的变化曲线

Fig. 3-10 Curves of yield of unsupported transition-metal nanocatalysts with amount of organic phase added

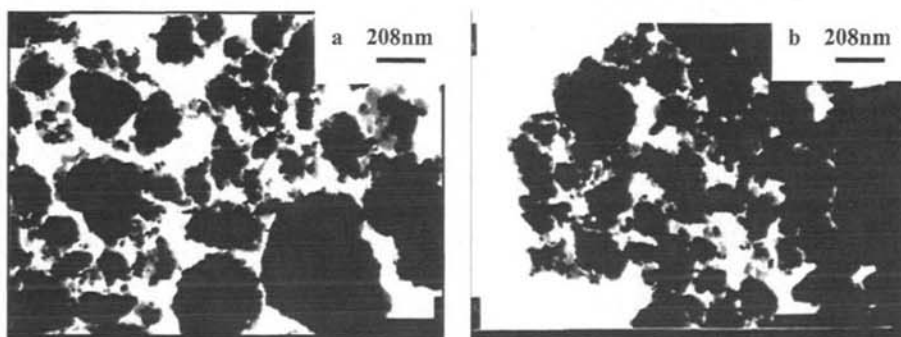


图 3-11 经 1200 °C 焙烧 2h 后得到的过渡金属纳米催化剂的 TEM 照片

有机相添加量: a. 10.8ml; b. 27.0ml

Fig. 3-11 TEM micrographs of transition-metal nanocatalyst calcined at 1200 °C for 2h.

The amount of organic phase added: a. 10.8ml, b. 27.0ml



### 3.3.3 对催化剂积碳增重率的影响

图 3-12 中显示了有机相添加量的增加对经过 800℃、空气氛围中的焙烧所得过渡金属纳米催化剂在催化甲烷裂解条件 1 和条件 2 下的积碳增重率的影响规律。在条件 1 下，随着有机相添加量的增加，过渡金属纳米催化剂的积碳增重率从 80.3% 逐渐减小到 65.9%；在条件 2 下，随着有机相添加量的增加，过渡金属纳米催化剂的积碳增重率从 221.4% 迅速减小到 50.8%。可见，当有机相添加量增加时，在焙烧温度为 800℃ 时，所得过渡金属纳米催化剂在催化甲烷裂解条件 1 和条件 2 下的积碳增重率都是随有机相添加量的增加而减小的。

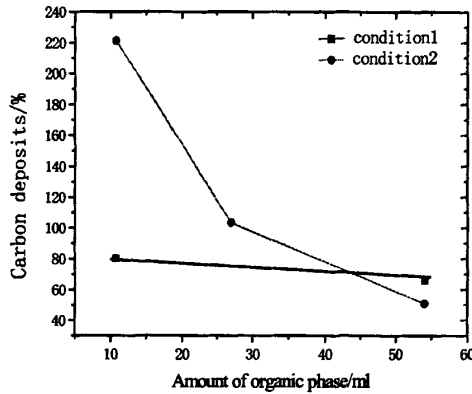


图 3-12 非负载型过渡金属纳米催化剂催化甲烷裂解积碳增重率随有机相添加量的变化曲线催化剂在 800℃ 下焙烧 2 小时

Fig.3-12 Curves of percentage of carbon deposits on the unsupported transition-metal nanocatalysts with amount of organic phase added. The nanocatalysts were calcined at 800℃ for 2h

### 3.3.4 积碳产物 TEM 表征结果

#### 3.3.4.1 条件 1 下积碳产物 TEM 表征结果

图 3-13 是氨水加入量为 165ml、有机相添加量不同、经 800℃、空气氛围中的焙烧所得过渡金属纳米催化剂催化甲烷裂解积碳产物的 TEM 照片。图 3-13a~d 是有机相添加量为 10.8ml 时积碳产物的 TEM 照片。从图 3-13a 中可以看到一些弯曲的一维线状积碳产物，其中 CNTs 的外径约分布在 20-100nm 之间，内径分布在 5-10nm 之间，有些 CNTs 内径发生局部闭合现象。图 3-13b 中可能有一根长度约 9 μm 的一维线状积碳产物，

图 3-13c 显示该一维线状积碳产物是外径约 60nm、内径约 17nm 的 CNT；图 3-13d 显示在该 CNT 中部有一个颜色深浅突变的区域；在该 CNT 的深色部分距分界线约 60nm 处有一个长约 70nm、直径约 30nm 的深色颗粒状物，推测其可能为催化剂颗粒。

图 3-13e、f 是有机相添加量为 27.0ml 时所得催化剂积碳产物的 TEM 照片。从图 3-13e 中可以看到由颗粒团聚而成的块状积碳反应产物和许多交织在一起的一维线状积碳产物。图 3-13f 显示这些一维线状积碳产物是 CNTs，其外径分布在 10-90nm 之间，内径分布在 5-15nm 之间。

图 3-13g、h 是有机相添加量为 54.1ml 时所得催化剂积碳产物的 TEM 照片。从图 3-13g 中可以看到体积较大的块状积碳反应产物和一些弯曲的、相互交织在一起的一维线状积碳产物，经进一步放大（如图 3-13h 所示）后，可以看到积碳产物是数目较多的 CNTs 和少量的纳米纤维，其中 CNTs 的外径分布在 30-80nm 之间，内径分布在 5-10nm 之间；碳纳米纤维外径约 15nm。

#### 3.3.4.2 条件 2 下积碳产物 TEM 表征结果

图 3-14 是氨水加入量为 165ml 时所得过渡金属纳米催化剂在条件 2 下催化甲烷裂解积碳产物的 TEM 照片。图 3-14a、b 是有机相添加量为 10.8ml 时，经 800 焙烧 2 小时后所得催化剂催化甲烷裂解积碳产物的 TEM 照片。从图 3-14a 中可以观察到许多相互缠绕在一起的一维线状积碳产物和一些块状物；图 3-14b 显示这些线状物是 CNTs，其外径分布在 12-74nm 之间，内径分布在 5-10nm 之间，长度分布在 200-1600nm 之间；图 3-14b 中还有少量产物可能是一维纳米碳纤维。

图 3-14c 是有机相添加量为 27.0ml 时，经 800 焙烧 2 小时后所得催化剂催化甲烷裂解积碳产物的 TEM 照片。从图 3-14c 中可以观察到一些相互缠绕在一起的 CNTs，其外径分布在 10-40nm 之间，内径分布在 8-15nm 之间，长度分布在 200-1600nm 之间。

图 3-14d 是有机相添加量为 54.1ml 时，经 800 焙烧 2 小时后所得催化剂催化甲烷裂解积碳产物的 TEM 照片。从图 3-14d 中可以观察到一些 CNTs 和大量块状积碳产物，其中 CNTs 外径分布在 12-74nm 之间，内径分布在 3-10nm 之间，长度分布在 200-1600nm 之间。

### 3.4 焙烧温度的影响

#### 3.4.1 对催化剂收率的影响

从图 3-10 中可以看到，两条过渡金属纳米催化剂收率随有机相添加量的变化曲线

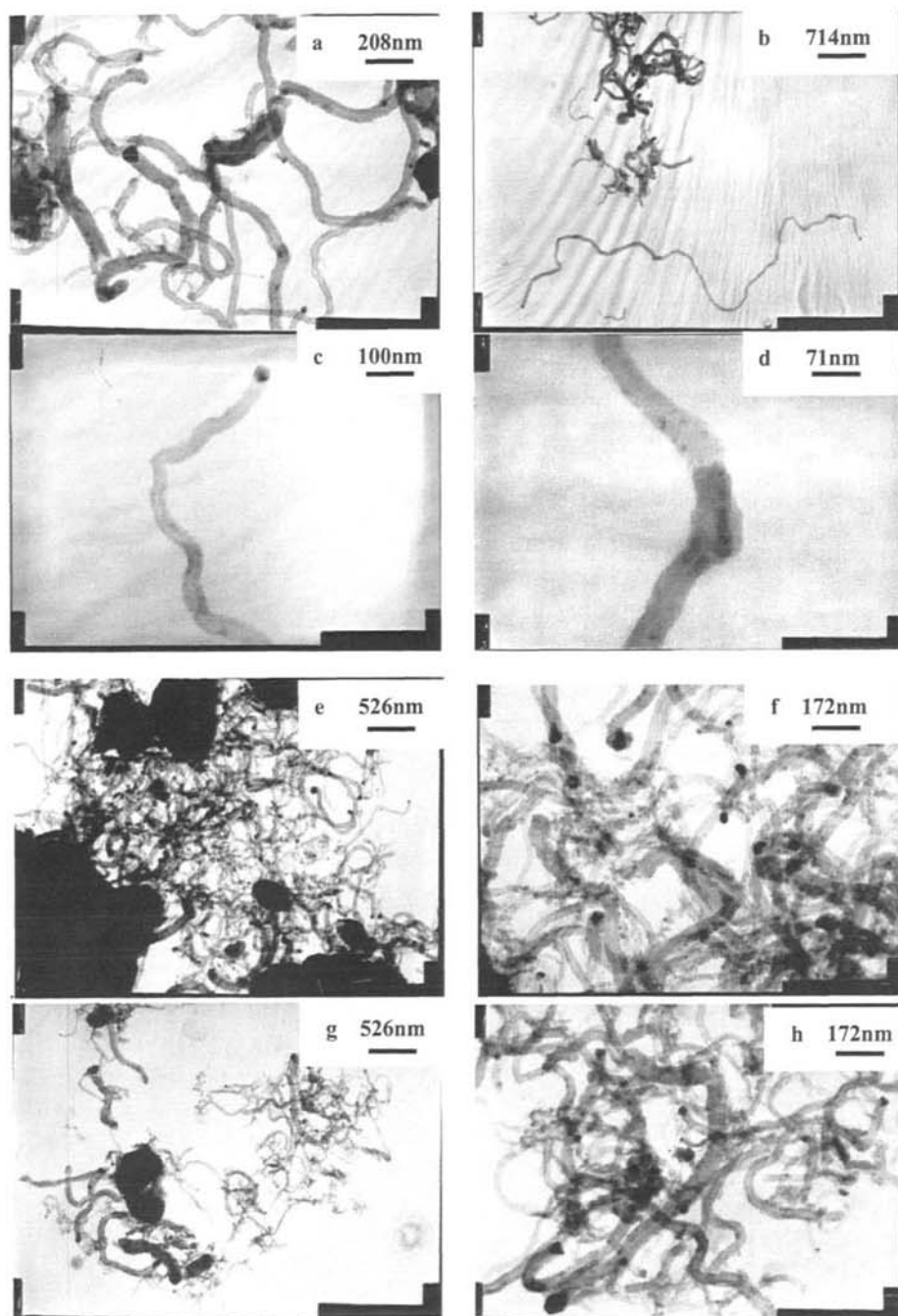


图 3-13 非负载型过渡金属纳米催化剂催化甲烷裂解积碳反应产物的 TEM 照片  
催化剂在 800℃ 下焙烧 2 小时, 有机相添加量: a-d. 10.8ml; e and f. 27.0ml; g and h. 54.1ml  
Fig. 3-13 TEM micrographs of carbon deposits obtained from the decomposition of methane  
catalyzed by the transition-metal nanocatalysts which were obtained after calcined at 800℃ for 2  
h, the amount of added organic phase: a-d. 10.8ml, e and f. 27.0ml, g and h. 54.1ml

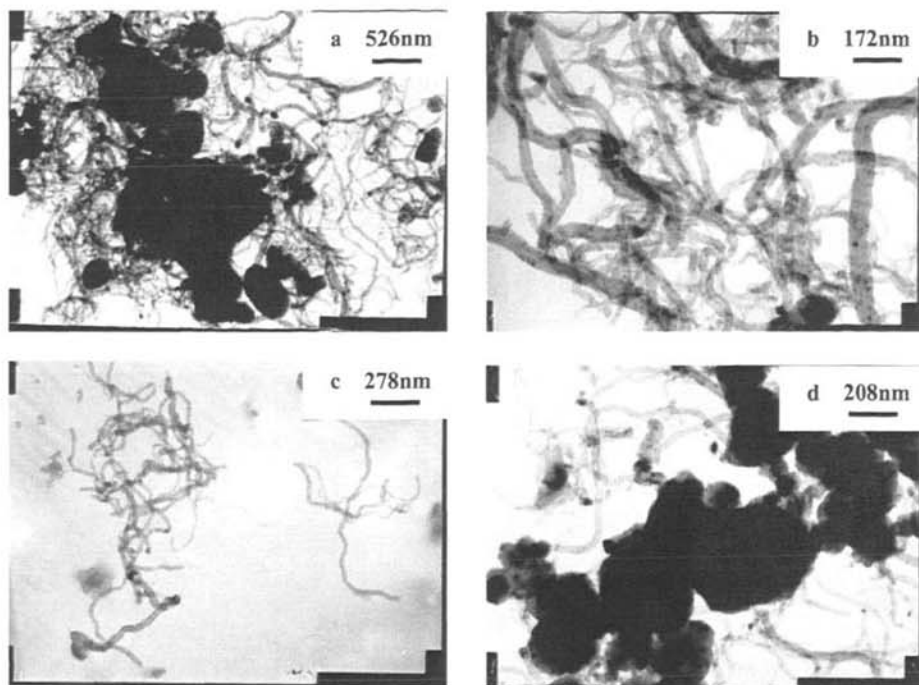


图 3-14 非负载型过渡金属纳米催化剂催化甲烷裂解积碳产物的 TEM 照片

800℃焙烧 2h 后所得催化剂, 有机相添加量分别为: a and b. 10.8ml; c. 27.0ml; d. 54.1ml

Fig. 3-14 TEM micrographs of carbon deposits obtained from the decomposition of methane catalyzed by the transition-metal nanocatalysts which were obtained after calcined at 800℃ for 2 h. The amount of added organic phase: a and b. 10.8ml, c. 27.0ml, d. 54.1ml

几乎重合, 经过 1200℃、空气氛围中焙烧后所得过渡金属纳米催化剂收率曲线略低于经 800℃处理后所得催化剂收率的曲线。这说明经 800℃处理后所得的催化剂再经过 1200℃、空气氛围中的焙烧处理, 其失重率值很小, 只有 0.5%左右, 所以过渡金属纳米催化剂经 1200℃、空气 氛围中焙烧后的收率只是略微减小。

### 3.4.2 对催化剂形貌的影响

图 3-15 是氨水添加量为 165ml(pH 值约为 8)、有机相添加量为 10.8ml 时, 经 1200℃焙烧后得到的过渡金属纳米催化剂的 TEM 表征结果。图 3-15 中显示所得催化剂中有较多形状不规则的小颗粒, 其粒径分布在 20-60nm 之间; 样品中出现了轻微的团聚现象。图 3-15 和图 3-11a 相比, 其粒径分布在 100nm 以下的颗粒状物数量明显增多, 团聚形成的块状物粒径变小。对比结果表明, 1200℃焙烧 2 小时提高了催化剂的分散性, 粒径分布在 100nm 以下的颗粒状物数量明显增多。

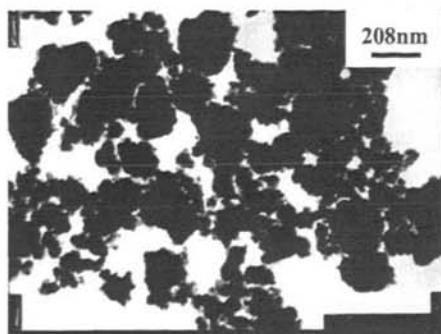


图 3-15 经 1200°C 焙烧后得到的非负载型过渡金属纳米催化剂的 TEM 照片  
氨水添加量：165ml，有机相添加量：10.8ml

Fig. 3-15 TEM micrograph of transition-metal nanocatalyst calcined at 800°C. The amount of ammonia added is 200ml, the amount of organic phase added is 10.8ml

### 3.4.3 对催化剂积碳增重率的影响

图 3-16 显示了有机相添加量的增加对经过 1200°C、空气氛围中焙烧所得过渡金属纳米催化剂在催化甲烷裂解条件 1 和条件 2 下的积碳增重率的影响曲线。在条件 1 下，随着有机相添加量的增加，过渡金属纳米催化剂的积碳增重率从 160.03% 逐渐减小到 -5.45%；在条件 2 下，随着有机相添加量的增加，过渡金属纳米催化剂的积碳增重率从 222.76% 迅速减小到 90.77%。可见，当有机相添加量增加时，经 1200°C 焙烧所得过渡金

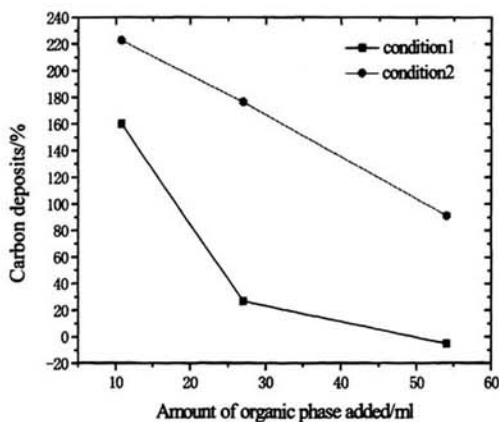


图 3-16 经 1200°C 焙烧 2h 得到的非负载型过渡金属纳米催化剂催化甲烷裂解积碳增重率随有机相添加量的变化曲线

Fig. 3-16 Curves of percentage of carbon deposits on the unsupported transition-metal nanocatalysts calcined at 1200°C for 2 h with the amount of organic phase added

属纳米催化剂在催化甲烷裂解条件1和条件2下的积碳增重率都是随有机相添加量的增加而减小；与经 800℃焙烧所得催化剂的积碳增重率相比，1200℃焙烧提高了有机相添加量为 10.8ml 时所得催化剂在条件 1 下的积碳增重率和有机相添加量不为零时所得催化剂在条件 2 下的积碳增重率。

### 3.4.4 积碳产物 TEM 表征结果

#### 3.4.4.1 条件 1 下积碳产物 TEM 表征结果

图 3-17 是有机相添加量不同时，经 1200℃焙烧 2h 后所得非负载型过渡金属纳米催化剂催化甲烷裂解积碳产物的 TEM 照片。图 3-17a、b 是有机相添加量为 10.8ml 时所得催化剂催化甲烷裂解积碳产物的 TEM 照片。从图 3-17a 中可以看到一些弯曲的、相互交织在一起的一维线状积碳反应产物。图 3-17b 显示这些一维线状积碳产物多数是 CNTs，其外径分布在 20-80nm 之间，内径分布在 2-20nm 之间，多数 CNTs 长度大于 500nm；有些一维线状积碳产物可能是纳米碳纤维，其外径约 30nm。

图 3-17c、d 是有机相添加量为 27.0ml 时所得过渡金属纳米催化剂催化甲烷裂解积碳产物的 TEM 照片。从图 3-17c 中可以看到一些体积较大的块状积碳反应产物、由颗粒聚积而成的团状物和一些弯曲的、相互交织在一起的一维线状积碳反应产物。图 3-17d 显示这些一维线状积碳反应产物多数是 CNTs，其外径分布在 30-90nm 之间，内径分布在 3-10nm 之间。

图 3-17e、f 是有机相添加量为 54.1ml 时所得过渡金属纳米催化剂催化甲烷裂解积碳产物的 TEM 照片。从图 3-17e 中可以看到一些块状积碳反应产物和一些弯曲的、相互交织在一起的一维线状积碳反应产物。图 3-17f 显示这些一维线状积碳反应产物有数目较多的 CNTs 和少量的纳米碳纤维，其中 CNTs 的外径分布在 30-90nm 之间，内径只有 10nm 左右。

#### 3.4.4.2 条件 2 下积碳产物 TEM 表征结果

图 3-18 是非负载型过渡金属纳米催化剂在条件 2 下催化甲烷裂解积碳产物的 TEM 照片。图 3-18a 是氨水加入量为 200ml、有机相添加量为 0ml 时，经 1200 焙烧 2 小时后所得催化剂催化甲烷裂解积碳产物的 TEM 照片。从图 3-18a 中可以清晰地看到一些与颗粒状产物连接在一起的 CNTs 和一根外观较直、长度约 1500nm 的 CNT，其外径约 22nm、内径约 15nm、管壁很薄，只有大约 4nm。该 CNT 的顶端有一个圆柱状的催化剂颗粒，一些文献<sup>[46,47,56]</sup>推测它的生长方式属于顶端生长。

图 3-18b 是有机相添加量为 10.8ml、氨水加入量为 165ml 时经 1200 焙烧 2 小时所

得催化剂催化甲烷裂解积碳产物的 TEM 照片。从图 3-18b 中可以观察到许多 CNTs，其外径分布在 10-45nm 之间，内径分布在 5-10nm 之间，长度分布在 200-1600nm 之间。

图 3-18c 是有机相添加量为 27.0ml、氨水加入量为 165ml 时经 1200 焙烧 2 小时所得催化剂催化甲烷裂解积碳产物的 TEM 照片。从图 3-18c 中可以观察到大量相互缠绕

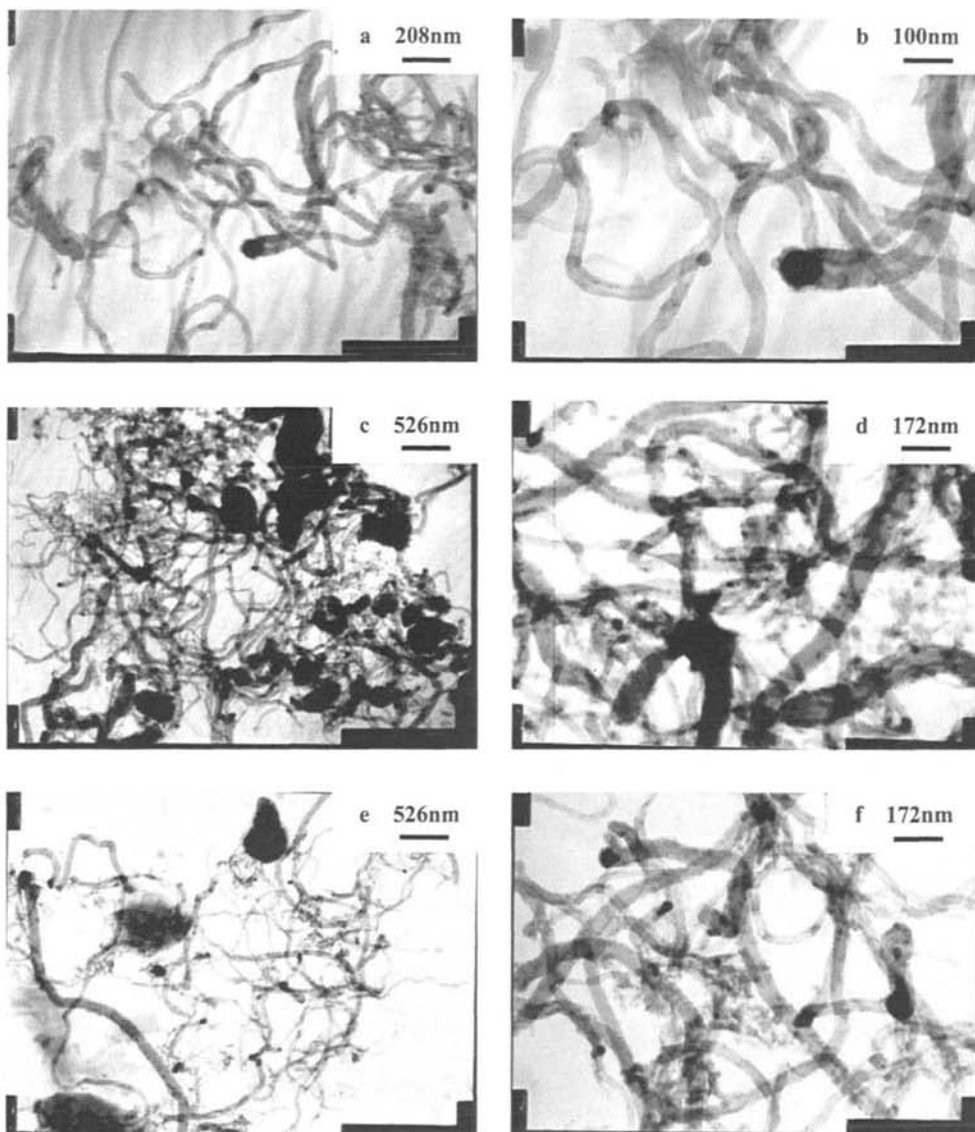


图 3-17 非负载型过渡金属纳米催化剂催化甲烷裂解积碳反应产物的 TEM 照片  
催化剂：经 1200℃ 焙烧 2h。

有机相添加量为：a and b. 10.8ml；c and d. 27.0ml；e and f. 54.1ml

Fig. 3-17 TEM micrographs of carbon deposits obtained from the decomposition of methane catalyzed by the transition-metal nanocatalysts, which obtained after calcined at 1200℃ for 2 h. The amount of organic phase added: a and b. 10.8ml, c and d. 27.0ml, e and f. 54.1ml

在一起的一维线状积碳产物，这些产物绝大多数是 CNTs，其外径分布在 12-74nm 之间，内径分布在 5-10nm 之间，长度分布在 200-1600nm 之间。

图 3-18d 是有有机相添加量为 54.1ml、氨水加入量为 165ml 时经 1200 焙烧 2 小时所得催化剂催化甲烷裂解积碳产物的 TEM 照片。从图 3-18d 中可以观察到大量相互缠绕在一起的一维线状积碳产物，这些产物绝大多数是 CNTs，其外径分布在 12-74nm 之间，内径分布在 3-10nm 之间，长度分布在 200-1600nm 之间。

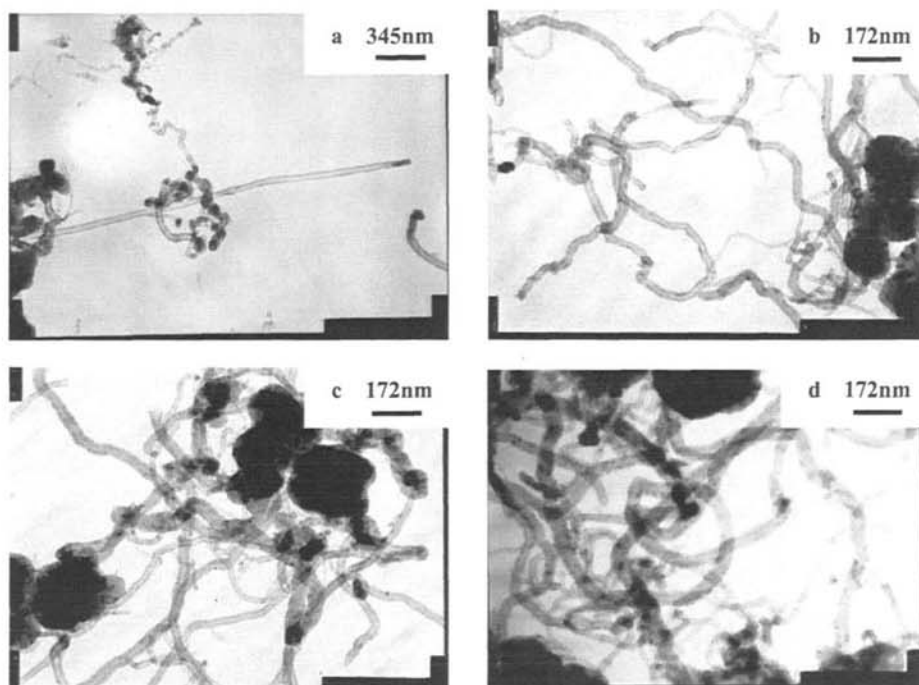


图 3-18 非负载型过渡金属纳米催化剂催化甲烷裂解积碳反应产物的 TEM 照片  
催化剂：1200℃焙烧 2h，有机相添加量分别为：a. 0 ml；b. 10.8ml；c. 27.0ml；d. 54.1ml

Fig. 3-18 TEM micrographs of carbon deposits obtained from the decomposition of methane catalyzed by the transition-metal nanocatalysts which were obtained after calcined at 1200℃ for 2h. The amount of organic phase added: a. 0 ml, b. 10.8ml, c. 27.0ml, d. 54.1ml

### 3.5 非负载型过渡金属纳米催化剂的制备重复实验结果与讨论

在非负载型过渡金属纳米催化剂的制备实验中，我们选取了氨水添加量为 165ml(体系 pH 值为 8)、有机相添加量为 10.8ml 的实验进行重复，并将重复实验的结果与原实验相比较来考察实验的重复性。



### 3.5.1 焙烧温度的影响

表 3-2 列举了非负载型过渡金属纳米催化剂重复实验及原实验经 800℃焙烧 2h 和 1200℃焙烧 2h 的失重率、收率及催化甲烷裂解积碳增重率的数据。经 800℃焙烧处理，失重率数值有一定差别，重复实验的失重率小于原实验；经 1200℃焙烧处理，重复实验的失重率略大于原实验的失重率，该重复实验所得纳米催化剂的收率是 27.6%，与原实验的催化剂收率值（31.0%）比较接近（相对误差为-10.8%）。从表 3-2 中最后一列数据可以发现，重复实验及原实验所得的催化剂的积碳增重率非常接近，相对误差只有 0.6%。

表 3-2 非负载型过渡金属纳米催化剂制备的重复实验数据对比  
Tab. 3-2 Comparison of data of repeated preparation of unsupported transition-metal nanocatalysts

实验编号	失重率 <sup>c</sup> /%	失重率 <sup>d</sup> /%	收率/%	积碳增重率 <sup>e, f</sup> /%
1 <sup>a</sup>	7.8	0.4	31.0	160.0
2 <sup>b</sup>	4.6	0.6	27.6	161.0

a: 原实验，氨水添加量为 165ml（体系pH值为 8）、有机相添加量为 10.8ml 的实验。b: 重复实验。c: 800℃焙烧 2h。d: 1200℃焙烧 2h；e: 经 1200℃焙烧 2h 后所得催化剂的积碳增重率；f: 700℃、H<sub>2</sub>气氛中还原一定时间，然后在 600℃下按一定比例通入 H<sub>2</sub> 和 CH<sub>4</sub> 气体反应一定时间。

### 3.5.2 TEM 表征结果

重复实验制备的非负载型过渡金属纳米催化剂在条件 1 下进行催化甲烷裂解积碳反

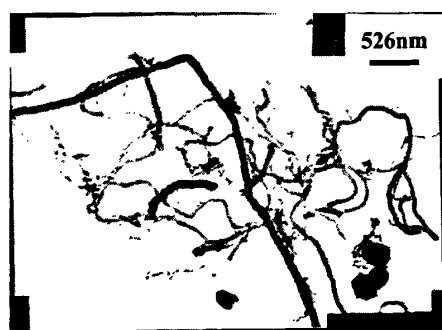


图 3-19 非负载型过渡金属纳米催化剂催化甲烷裂解积碳产物 TEM 照片

Fig. 3-19 TEM micrographs of the carbon deposits obtained from the decomposition of methane catalyzed by the transition-metal nanocatalysts

应,对积碳产物进行 TEM 表征,表征结果如图 3-19 所示。图 3-19 显示,积碳产物中有许多 CNTs,其外径分布在 20-90nm 之间,内径在 7-20nm 之间;图 3-19 中有一根颜色较深、长约 5000nm 的一维线状积碳产物,其外径约 90nm,该线状物局部内径在 3-10nm 之间的管状结构(在进行 TEM 表征时,该线状物可能不同时处在同一平面上,所以没有同时看到其完整的管状结构);图 3-19 中还有少量块状积碳产物。

由以上数据对比和 TEM 表征结果可知,非负载型过渡金属纳米催化剂的制备实验及其催化甲烷裂解积碳反应实验的重复性比较好。

### 3.6 本章小结

综合上述结果与讨论,得到如下结论:

1. 有机相添加量为 0 ml 时,随着氨水添加量的增加(37-120ml),过渡金属纳米催化剂的收率逐渐增加,当氨水加入量为 120ml 时(体系 pH 值约为 8),收率达到最高值 80.8%;氨水加入量继续增加到 200ml 时,催化剂收率反而降低,只有 55%;随着氨水添加量的增加(37-200ml),所得催化剂在催化甲烷裂解积碳反应条件 1 下的积碳增重率从-32.1%逐渐增加到 4.9%。

2. 有机相添加量为 0 ml 时,氨水添加量在 120-200ml 时制备的催化剂,通过条件 1 下的催化甲烷裂解积碳反应得到的积碳产物中有一些 CNTs;条件 2 下的催化甲烷裂解积碳反应虽然积碳增重率较高,但 CNTs 等一维线状产物数量却很少。

3. 催化剂焙烧前后的研磨,有助于提高过渡金属纳米催化剂催化甲烷裂解积碳反应积碳增重率及积碳产物中生成 CNTs 的数量。

4. 氨水添加量在 165ml(体系 pH 值约为 8)左右时,随着有机相添加量的增加(从 10.8ml 到 54.1ml),过渡金属纳米催化剂的收率逐渐降低、过渡金属纳米催化剂中粒径小于 100nm 的颗粒所占比例减小;800℃焙烧和 1200℃焙烧后所得催化剂,经过条件 1 下催化甲烷裂解积碳反应,催化剂的积碳增重率以及积碳产物中 CNTs 的含量都随有机相添加量的增加而逐渐减小;相对于有机相添加量为 0 ml 时的情况,有机相添加量不为 0 ml 时,催化剂的积碳增重率和积碳产物中 CNTs 的数量都是增加的;在条件 2 下催化甲烷裂解积碳反应,催化剂的积碳增重率和积碳产物中 CNTs 的含量有类似的变化规律。

5. 在 1200℃下焙烧催化剂 2 小时不仅没有使其发生团聚,反而提高了催化剂分散性,粒径介于 1-100nm 之间的颗粒状物数量明显增多。在催化甲烷裂解积碳反应条件 1 下,有机相添加量为 10.8ml 和 27.0ml 时,经 1200℃焙烧后所得的催化剂的积碳增重率均大于经 800℃处理后的催化剂的积碳增重率;有机相添加量约 54.1ml 时,经 1200℃焙烧后所得的催化剂的积碳增重率小于经 800℃焙烧后的催化剂的积碳增重率。在催化

甲烷裂解积碳反应条件 2 下, 经 1200℃ 焙烧后的催化剂的积碳增重率均大于经 800℃ 焙烧后所得的催化剂的积碳增重率。

6. 非负载型过渡金属纳米催化剂的制备实验和催化甲烷裂解积碳反应实验有较好的可重复性。

## 第四章 负载型纳米催化剂的制备及其催化甲烷裂解 积碳反应结果与讨论

采用改进的溶胶-凝胶法和沉淀法制备了负载型过渡金属纳米催化剂；考察了载体添加量、焙烧温度对催化剂收率、形貌及其催化甲烷裂解积碳增重率和积碳产物形貌的影响。

### 4.1 载体添加量对催化剂收率的影响

图 4-1 是载体添加量对负载型过渡金属纳米催化剂收率的影响曲线。从图 4-1 中可以看到，随着载体添加量的增加(从 4.0g 增加到 15.5g)催化剂的收率逐渐增加(从 52.3% 增加到 79.8%)，造成该现象的原因可能是随载体添加量的增加，一方面是催化剂中过渡金属物种的质量分数下降，其质量变化对催化剂收率的影响减小；另一方面是洗涤等操作过程中催化剂的损失比例减少了。

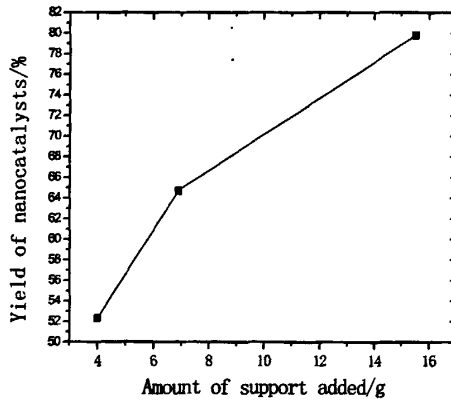


图 4-1 负载型过渡金属纳米催化剂收率随载体添加量的变化曲线

Fig. 4-1 Curve of yield of transition-metal nanocatalysts with the amount of support added

### 4.2 载体添加量对催化剂形貌的影响

图 4-2 是有有机相添加量为 10.8ml、载体添加量为 15.5g、经 1200℃焙烧后得到的负

载型过渡金属纳米催化剂的 TEM 照片。图 4-2 中催化剂发生团聚现象，生成了一些体积较大的块状物，有的块状物粒径在 200nm 以上，少数达到 800nm；图 4-2 中块状物的周边有一些粒径在 30-100nm 之间的颗粒。



图 4-2 经 1200℃ 焙烧 2h 后得到的负载型过渡金属纳米催化剂的 TEM 照片  
有机相添加量：10.8ml，载体添加量：15.5g

Fig. 4-2 TEM micrograph of transition-metal nanocatalyst calcined at 1200°C for 2 h.  
The amount of organic phase added is 10.8ml, the amount of support added is 15.5g

### 4.3 载体添加量对催化剂积碳增重率的影响

图 4-3 是负载型过渡金属纳米催化剂积碳增重率随载体添加量的变化曲线。从图 4-3 中可以看出，催化剂在催化甲烷裂解积碳反应条件 1 和条件 2 下的积碳增重率都是随着载体添加量的增加而减小；载体添加量为 4g 左右时，条件 1 下的积碳增重率大于条件 2 下的积碳增重率；载体添加量继续增加时，催化剂在条件 1 下积碳增重率的减小速度大于条件 2 下的减小速度。由以上分析可以得出，载体添加量增加使所得催化剂的积碳增重率减小，并且对催化剂在条件 1 下的积碳增重率的影响更大，使其在条件 1 下的积碳增重率随载体添加量的增加迅速减小。

### 4.4 积碳产物 TEM 表征结果与讨论

#### 4.4.1 条件 1 下积碳产物 TEM 表征结果与讨论

图 4-4 为经 800℃ 焙烧 2 小时所得到的负载型过渡金属纳米催化剂催化甲烷裂解积碳反应产物的 TEM 照片。图 4-4a~c 是载体添加量为 4.0g 时催化剂催化甲烷裂解积碳产物的 TEM 照片。从图 4-4a 中可以看到许多颗粒状积碳产物和一些 CNTs，其中颗粒

状积碳产物的粒径在 30-100nm 之间，它们发生团聚现象，形成的块状物粒径约 200nm。图 4-4b、c 显示 CNTs 的外径分布在 15-60nm 之间，内径分布在 5-12nm 之间，个别达到 20 纳米，多数 CNTs 的长度大于 500nm。

图 4-4d 是载体添加量为 6.9g 时负载型过渡金属纳米催化剂催化甲烷裂解积碳产物的 TEM 照片。图 4-4d 显示积碳产物是大量粒径分布不均匀的颗粒，较小的颗粒粒径约 50nm；较大的颗粒粒径约 300nm，这可能是由较小颗粒状积碳产物发生团聚而形成的。图 4-4d 中有一些颜色深浅相间的颗粒，这可能是催化剂颗粒外覆盖了积碳产物的结果。

图 4-4e 是载体添加量为 15.5g 时负载型过渡金属纳米催化剂催化甲烷裂解积碳产物的 TEM 照片。图 4-4e 显示块状产物周围有一些颗粒状积碳产物，推测块状产物是由颗粒产物团聚形成的。

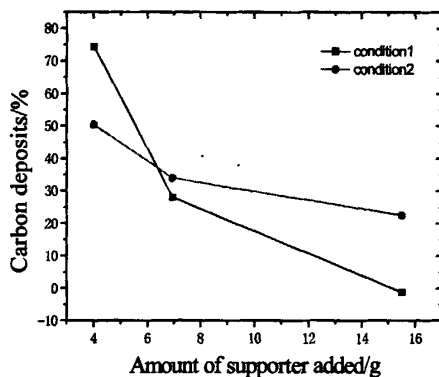


图 4-3 载体添加量对负载型过渡金属纳米催化剂积碳增重率的影响曲线  
有机相添加量: 10.8ml

Fig. 4-3 Curves of percentage of carbon deposits on transition-metal nanocatalysts with the amount of support added. The amount of organic phase added is 10.8ml.

#### 4.4.2 条件 2 下积碳产物 TEM 表征结果与讨论

图 4-5 为经 800℃ 焙烧 2 小时所得到的负载型过渡金属纳米催化剂催化甲烷裂解积碳反应产物的 TEM 照片。图 4-4a、b 是载体添加量为 4.0g 时催化剂催化甲烷裂解积碳产物的 TEM 照片。从图 4-5a 中可以看到大量聚积在一起的积碳产物，这是催化剂和析出的碳物种的混合物。图 4-5b 中可以看到许多由颗粒状积碳产物聚积而成的块状物和一些 CNTs，其中 CNTs 的外径分布在 15-40nm 之间，内径分布在 3-11nm 之间，CNTs 的长度在 60-580nm 之间。

图 4-5c 是载体添加量为 6.9g 时负载型过渡金属纳米催化剂催化甲烷裂解积碳产物

的 TEM 照片。从图 4-5c 中可以看到大量积碳产物，该积碳产物主要是由催化剂和裂解析出的碳物种混合在一起形成的团状物，只有少量形貌不好的一维须状物，其外径约 40nm。

图 4-5d、e 是载体添加量为 15.5g 时负载型过渡金属纳米催化剂催化甲烷裂解积碳产物的 TEM 照片。从图 4-5d 中可以看到许多颗粒状积碳产物，粒径约 40nm 的颗粒较多，只有几个粒径较大，约 100nm。图 4-5e 有一些颗粒状积碳产物，粒径约 40nm，它们有一定团聚现象；图 4-5e 中有几根 CNTs，其外径约 60nm，内径约 15nm，长度大于 2000nm。

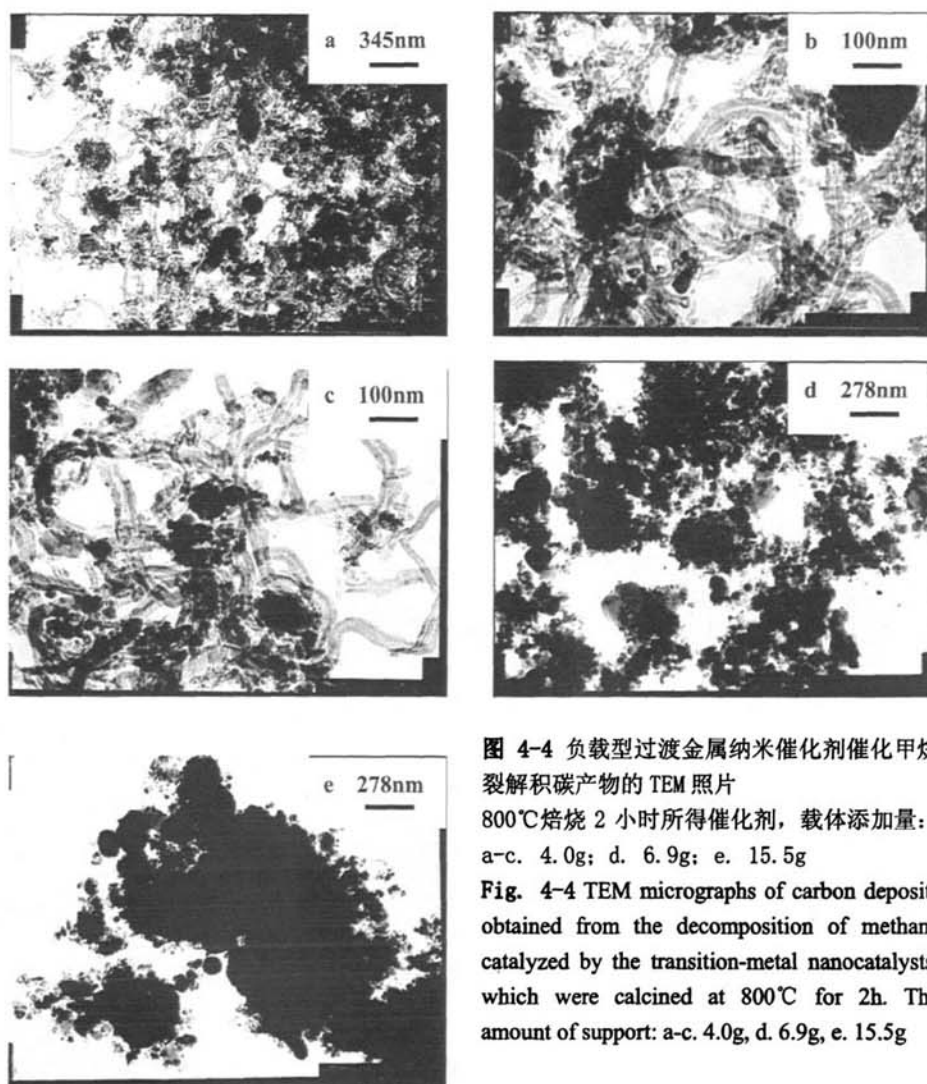


图 4-4 负载型过渡金属纳米催化剂催化甲烷裂解积碳产物的 TEM 照片

800℃焙烧 2 小时所得催化剂，载体添加量：  
a-c. 4.0g；d. 6.9g；e. 15.5g

Fig. 4-4 TEM micrographs of carbon deposits obtained from the decomposition of methane catalyzed by the transition-metal nanocatalysts, which were calcined at 800℃ for 2h. The amount of support: a-c. 4.0g, d. 6.9g, e. 15.5g

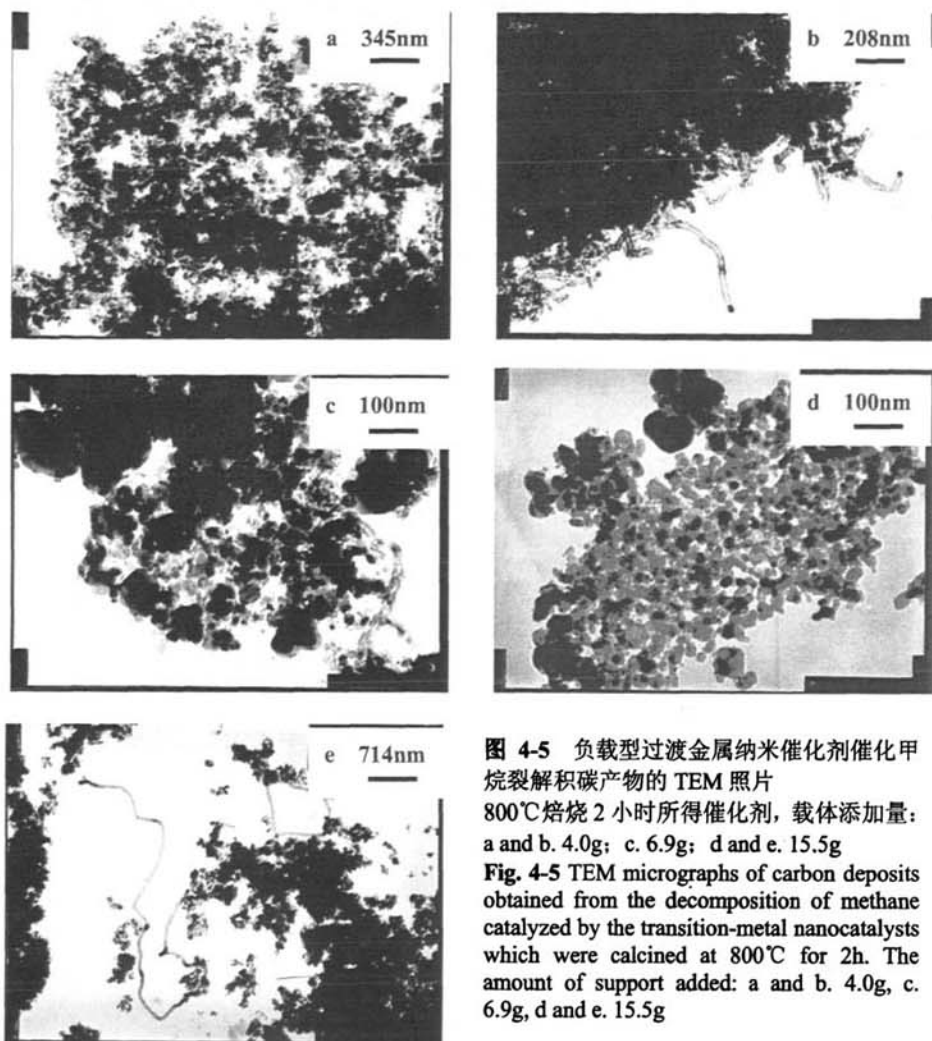


图 4-5 负载型过渡金属纳米催化剂催化甲烷裂解积碳产物的 TEM 照片  
 800℃焙烧 2 小时所得催化剂, 载体添加量:  
 a and b. 4.0g; c. 6.9g; d and e. 15.5g  
 Fig. 4-5 TEM micrographs of carbon deposits  
 obtained from the decomposition of methane  
 catalyzed by the transition-metal nanocatalysts  
 which were calcined at 800℃ for 2h. The  
 amount of support added: a and b. 4.0g, c.  
 6.9g, d and e. 15.5g

#### 4.5 焙烧温度对催化剂积碳产物形貌的影响

图 4-6 为是载体添加量为 15.5g、经 1200℃焙烧 2 小时所得负载型过渡金属纳米催化剂催化甲烷裂解积碳产物的 TEM 照片。图 4-6a 是催化剂在催化甲烷裂解积碳条件 1 下积碳产物的 TEM 照片, 从图 4-6a 中可以看到积碳产物是大量边缘光滑、粒径较大的颗粒状和块状积碳产物, 其粒径大于 100nm, 最大可达 700nm; 图 4-6b 是催化剂在催化甲烷裂解积碳条件 2 下积碳产物的 TEM 照片, 从图 4-6b 中可以看到积碳产物也是大量边缘光滑、粒径较大的颗粒状和块状物, 其粒径大于 100nm, 最大可达 1200nm。产生这种现象的原因可能是, 在 1200℃高温下, 过渡金属氧化物和载体之间相互作用加强, 使形成的晶体结构发生了变化, 导致其积碳性能发生改变。



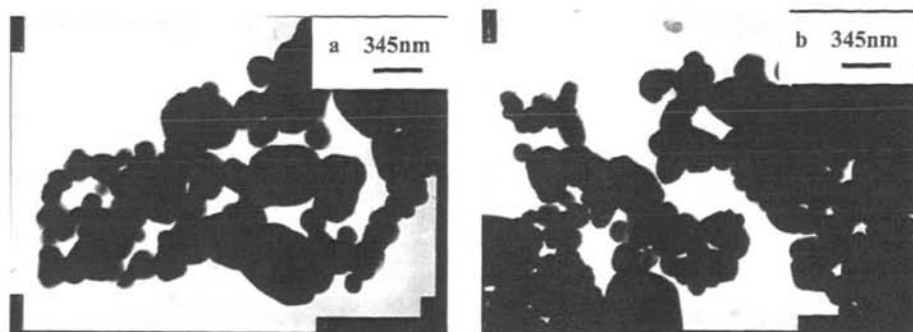


图 4-6 负载型过渡金属纳米催化剂催化甲烷裂解积碳产物的 TEM 照片

1200℃ 焙烧 2 小时所得催化剂, 载体添加量: 15.5g; 催化甲烷裂解积碳反应条件: a. 条件 1; b. 条件 2

Fig.4-6 TEM micrographs of carbon deposits obtained from the decomposition of methane catalyzed by the transition-metal nanocatalysts, which were calcined at 1200℃ for 2h. The amount of support added: 15.5g; experimental conditions of decomposition of methane catalyzed by the transition-metal nanocatalysts: a. condition 1, b. condition 2

## 4.6 本章小结

综合上述结果与讨论得到如下结论:

1. 随着载体添加量的增加(从 4.0g 增加到 15.5g)过渡金属纳米催化剂的收率逐渐增加(从 52.3%增加到 79.8%)。

2. 随着载体添加量的增加,经 800℃焙烧后得到的负载型过渡金属纳米催化剂在催化甲烷裂解积碳反应条件 1 和条件 2 下,积碳增重率均逐渐减小,尤其是在条件 1 下,催化剂的积碳增重率减小的速度更快。在催化甲烷裂解积碳反应条件 1 下,载体添加量为 4.0g 时积碳产物中有许多 CNTs,载体添加量为 6.9g 和 15.5g 时,积碳产物以粒径分布不均匀的颗粒状产物为主;在催化甲烷裂解积碳反应条件 2 下,载体添加量为 4.0g 时,积碳产物主要是颗粒状产物,只有少量 CNTs;载体添加量为 6.9g 和 15.5g 时,积碳产物以大量粒径分布不均匀的颗粒状产物为主,只有几根 CNTs。

3. 经 1200℃焙烧 2h 后得到的负载型过渡金属纳米催化剂发生较严重的团聚现象,生成了一些体积较大的块状物,有的块状物粒径在 200nm 以上,少数达到 800nm;块状物的周边有一些粒径在 30-100nm 之间的颗粒。所得负载型过渡金属纳米催化剂在催化甲烷裂解积碳反应条件 1 和条件 2 下的产物均以边缘光滑、粒径较大的颗粒状和块状物为主。

## 第五章 高分散过渡金属纳米催化剂制备及其催化甲烷裂解积碳反应结果与讨论

在石英片上滴加过渡金属盐的溶液，经干燥后进行焙烧制备了附在石英片上的高分散过渡金属催化剂；考察了溶液的浓度、溶剂的种类对其催化甲烷裂解积碳产物形貌的影响。

### 5.1 高分散过渡金属纳米催化剂的制备

制备高分散过渡金属纳米催化剂的具体步骤见第二章“2.3.3”。

### 5.2 积碳产物 SEM 表征结果与讨论

#### 5.2.1 高分散催化剂 A 的积碳产物 SEM 表征结果

图 5-1 是由  $0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  过渡金属盐的水溶液制备的高分散催化剂在催化甲烷裂解积碳反应条件 1 下的积碳产物的 SEM 照片。图 5-1a 显示石英片表面上布满了弯曲且相互缠绕的一维须状积碳产物，其直径分布在 60-100nm 之间，长度约  $1\mu\text{m}$ （由于相互缠绕，所以只是从照片上做出粗略判断）；一些一维须状积碳产物的一端是一个球状物，其直径约 150nm。

图 5-1b 显示石英片表面上分布着一层一维须状积碳产物，其直径在 50-100nm 之间，长度在 300-700nm（由于仅从 SEM 照片上观察，所以只能做出粗略判断）之间。与图 5-1a 相比，图 5-1b 中的一维须状积碳产物较稀疏，可以看到石英片表面。

图 5-1c 显示石英片表面上分布着一些一维须状积碳产物，与图 5-1b 相比，图 5-1c 中的一维须状积碳产物更加稀疏。这些一维须状积碳产物直径在 50-200nm 之间，长度在 300-1200nm 之间；一些一维须状积碳产物的一端是一个球状物，其直径约 200nm。图 5-1c 显示积碳产物中有一些块状物，其粒径可达 500nm。

图 5-1d 显示石英片表面上分布着很少的一维须状积碳产物和颗粒状产物。其中一维须状积碳产物直径在 50-240nm 之间，长度在 300-2000nm 之间；一些一维须状积碳产物的一端是一个球状物，其直径约 300nm。图 5-1d 中还分布着少量粒径只有约 10nm 的颗

粒状积碳产物。

图 5-1a~d都是由  $0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  过渡金属盐的水溶液制备的高分散催化剂在催化甲烷裂解积碳反应条件 1 下的积碳产物的SEM照片，照片中积碳产物的疏密程度相差较大，可能是由于制备的高分散催化剂分布不均匀引起的。

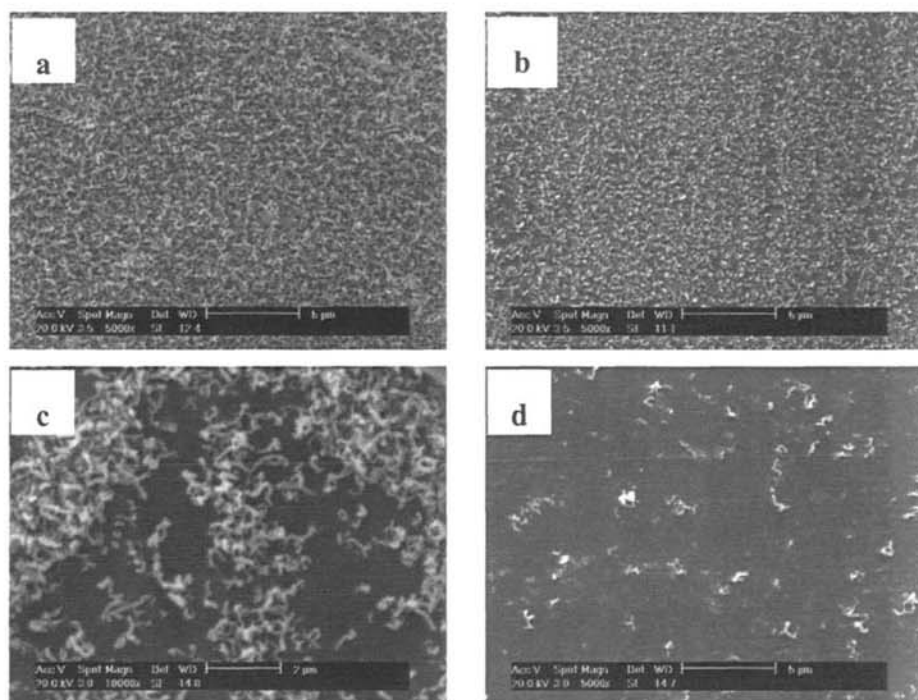


图 5-1 由  $0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  过渡金属盐的水溶液制备的高分散催化剂的积碳产物的SEM照片

Fig. 5-1 SEM images of carbon deposits on quartz slices on which the catalyst was formed from transition-metal salt solution of  $0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  in water

图 5-2 是由  $1.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的过渡金属盐水溶液制备的高分散催化剂在催化甲烷裂解积碳反应条件 1 下的积碳产物的SEM照片。图 5-2a显示石英片表面布满了一维须状积碳产物。这些一维须状积碳产物紧密堆积在一起，从其上方观察，其直径分布在  $80\text{--}140\text{nm}$  之间，长度短于图 5-2a中一维须状积碳产物的长度。许多一维须状积碳产物的顶端是一个球状物，其直径分布在  $100\text{--}200\text{nm}$  之间，按一些文献<sup>[64, 67, 71]</sup>中所述原理推测其可能是催化剂颗粒。图 5-2b显示石英片表面上分布着一些一维须状积碳产物和颗粒状产物，其中一维须状积碳产物直径在  $50\text{--}240\text{nm}$  之间，多数长度在  $700\text{nm}$  左右。颗粒状积碳产物的数量相对较多，其粒径分布在  $100\text{--}1000\text{nm}$  之间。

图 5-3 是由  $1.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的过渡金属盐水溶液制备的高分散催化剂在催化甲烷裂解积碳反应条件 1 下的积碳产物的SEM照片。图 5-3a显示石英片表面布满了大量紧密堆积在一起的一维须状积碳产物和颗粒状积碳产物。图 5-3b显示石英片表面上分布着一些颗粒

状积碳产物和几根柱状物，其中颗粒状积碳产物的粒径在 50-500nm之间，柱状物直径约 300nm，长约 1000nm。

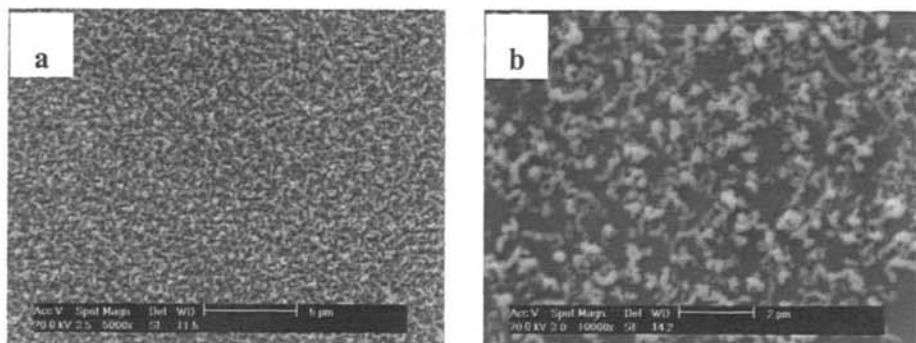


图 5-2 由  $1.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  过渡金属盐的水溶液制备的高分散催化剂的积碳产物的SEM照片

Fig. 5-2 SEM images of carbon deposits on quartz slices on which the catalyst was formed from transition-metal salt solution of  $1.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  in water.

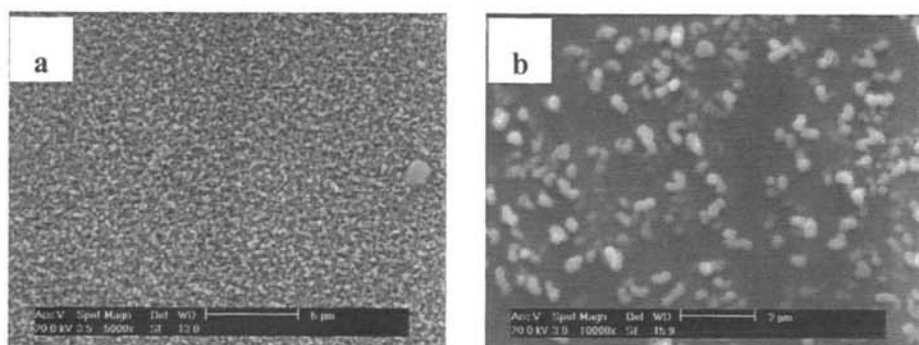


图 5-3 由  $1.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  过渡金属盐的水溶液制备的高分散催化剂的积碳产物的SEM照片

Fig. 5-3 SEM images of carbon deposits on quartz slices on which the catalyst was formed from transition-metal salt solution of  $1.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  in water

图 5-4 是由  $2.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的过渡金属盐水溶液制备的高分散催化剂在催化甲烷裂解积碳反应条件 1 下的积碳产物的SEM照片。图 5-4a显示石英片表面布满了大量紧密堆积在一起的柱状和颗粒状积碳产物，颗粒的粒径分布在 80-200nm之间，少量块状物粒径约 2000nm。图 5-4b显示石英片表面上分布着一些颗粒状积碳产物,其粒径分布在 80-600nm 之间。

综上所述，由过渡金属盐的水溶液制备的高分散过渡金属纳米催化剂在催化甲烷裂解积碳反应条件 1 下得到了一维须状物和颗粒状物为主的积碳产物；随着水溶液浓度的增加，积碳产物中的一维须状产物的数量逐渐减少；积碳产物中的一维须状积碳产物的长度逐渐变短、颗粒状积碳产物的数量逐渐增加。

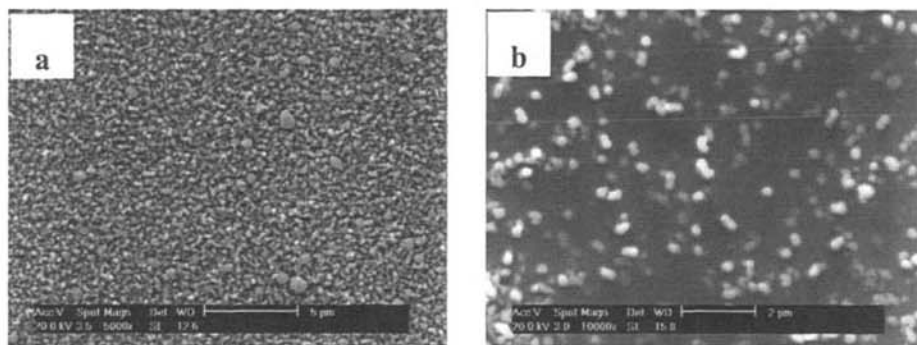


图 5-4 由  $2.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  过渡金属盐的水溶液制备的高分散催化剂的积碳产物的SEM照片  
 Fig. 5-4 SEM images of carbon deposits on quartz slices on which the catalyst was formed from transition-metal salt solution of  $2.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  in water

### 5.2.2 高分散催化剂 B 的积碳产物 SEM 表征结果

图 5-5 是由  $2.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的乙醇溶液制备的高分散过渡金属纳米催化剂 B 在催化甲烷裂解积碳反应条件 2 下积碳产物的SEM照片。从图 5-5a 中可以观察到石英片上有许多一维须状和颗粒状积碳产物，这些积碳产物在一定区域分布较集中，这可能是由于在石英片上制备的高分散催化剂分布不均匀引起的。

从图 5-5b 中可以看到许多一维线状积碳产物，它们多数因弯曲而缠绕成团，少数是直线状的。一维线状产物的直径约为  $100\text{nm}$ ，多数线状产物长度约  $5\mu\text{m}$ 。图 5-5b 显示，有几根一维线状积碳产物近似直线状，它们与石英片成一定角度，其直径约  $100\text{nm}$ 、长度分布在  $2\text{--}4\mu\text{m}$  之间。

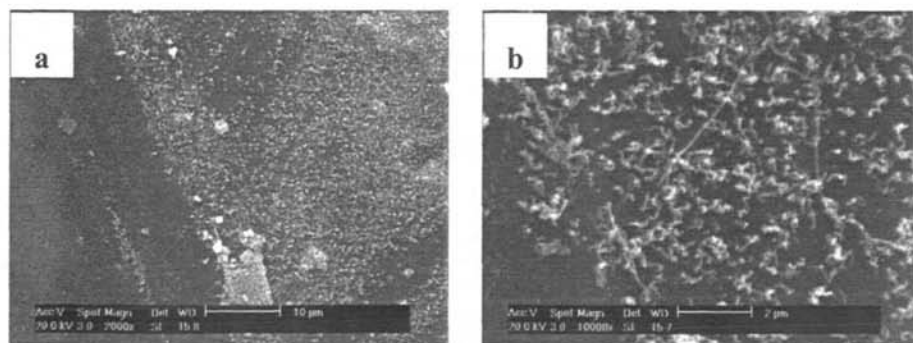


图 5-5 由  $2.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  过渡金属盐的乙醇溶液制备的高分散催化剂的积碳产物的SEM照片  
 Fig. 5-5 SEM images of carbon deposits on quartz slices on which the catalyst was formed from transition-metal salt solution of  $2.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  in ethanol

### 5.3 本章小结

综合以上实验及表征结果与讨论得到如下结论：

1. 由过渡金属盐的水溶液（浓度范围：从  $0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  到  $2.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ）制备了高分散过渡金属催化剂A，在催化甲烷裂解积碳反应条件 1 下，随着过渡金属盐水溶液浓度的增加，过渡金属催化剂A的积碳产物中的一维须状产物的数量逐渐减少、长度逐渐变短，颗粒状积碳产物的数量逐渐增加；当过渡金属盐水溶液的浓度为  $2.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  时，积碳产物以颗粒状积碳产物为主，基本观察不到一维须状积碳产物。

2. 由约  $2.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  乙醇溶液制备的高分散过渡金属纳米催化剂B在催化甲烷裂解积碳反应条件 2 下的积碳产物以一维须状产物和颗粒状产物为主，其中少量一维须状积碳产物近似直线形，其长度分布在  $2\text{-}5\mu\text{m}$  之间。

## 第六章 结论

根据第三章、第四章和第五章的实验结果以及分析和讨论,得到以下结论:

1. 有机相添加量为 0 ml 时,随着氨水添加量的增加(37-120ml),过渡金属纳米催化剂的收率逐渐增加;当氨水加入量为 120ml 时(体系 pH 值约为 8),收率达到最高值 80.8%;氨水加入量继续增加到 200ml 时,催化剂收率反而降低,只有 55%;所得催化剂在催化甲烷裂解积碳反应条件 1 下的积碳增重率从-32.1%逐渐增加到+4.9%。氨水添加量在 120-200ml 范围内制备的催化剂,通过条件 1 下的催化甲烷裂解积碳反应得到的积碳产物中有一些 CNTs;条件 2 下的催化甲烷裂解积碳反应虽然积碳增重率较高,但 CNTs 等一维线状产物数量却很少。

2. 在焙烧前后对样品进行研磨,有助于提高制得的催化剂催化甲烷裂解积碳反应的积碳增重率及积碳产物中 CNTs 的数量。在 1200℃下焙烧 2 小时(没有添加载体,添加一定量有机相)不仅没有使催化剂发生团聚,反而提高了其颗粒的分散性,且粒径介于 1-100nm 之间的颗粒数量明显增多。

3. 氨水添加量在 165ml(体系 pH 值约为 8)左右时,随着有机相添加量的增加(10.8ml-54.1ml),过渡金属纳米催化剂的收率逐渐降低(从 31%下降到 25%),其中粒径小于 100nm 的颗粒所占比例减小;分别经过 800℃和 1200℃焙烧后所得催化剂,在条件 1 下催化甲烷裂解积碳反应中,催化剂的积碳增重率以及积碳产物中 CNTs 的含量都随有机相添加量的增加而逐渐减小;当有机相添加量为 10.8ml 和 27.0ml 时,后者的积碳增重率均大于前者的积碳增重率;而有机相添加量约 54.1ml 时,后者的积碳增重率小于前者的积碳增重率。但与有机相添加量为 0 ml 时相比,催化剂的积碳增重率和积碳产物中 CNTs 的数量都是增加的。在条件 2 下催化甲烷裂解积碳反应中,催化剂的积碳增重率和积碳产物中 CNTs 的含量有类似的变化规律,但后者的积碳增重率均大于前者的积碳增重率。

4. 随着载体添加量的增加(从 4.0g 增加到 15.5g)过渡金属纳米催化剂的收率逐渐增加(从 52.3%增加到 79.8%)。经 800℃焙烧后得到的负载型过渡金属纳米催化剂在催化甲烷裂解积碳反应条件 1 和条件 2 下,积碳增重率均逐渐减小,尤其是在条件 1 下,催化剂的积碳增重率减小的速度更快。载体添加量为 4.0g 时,在催化甲烷裂解积碳反应条件 1 下,积碳产物中有许多 CNTs,而在催化甲烷裂解积碳反应条件 2 下,积碳产物主要是颗粒状产物;载体添加量为 6.9g 和 15.5g 时,在条件 1 下和条件 2 下的积碳产物均以粒径分布不均匀的颗粒状产物为主,只有几根形貌不好的 CNTs。

5. 经 1200℃焙烧 2h 后得到的负载型过渡金属纳米催化剂发生较严重的团聚现象,

生成了一些体积较大的块状物，有的块状物尺寸在 200nm 以上，少数达到 800nm；块状物的周边有一些粒径在 30-100nm 之间的纳米颗粒；其在催化甲烷裂解积碳反应条件 1 和条件 2 下的产物均以边缘光滑、粒径较大的颗粒和块状物为主。

6. 在催化甲烷裂解积碳反应条件 1 下，随着过渡金属盐水溶液浓度的增加，高分散过渡金属催化剂A的积碳产物中的一维须状产物的数量逐渐减少、长度逐渐变短，颗粒状产物的数量逐渐增加；当过渡金属盐水溶液的浓度为  $2.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  时，积碳产物以颗粒状积碳产物为主，基本观察不到一维须状积碳产物。

7. 由约  $2.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  过渡金属盐乙醇溶液制备的高分散纳米催化剂B在催化甲烷裂解积碳反应条件 2 下的积碳产物以一维须状产物和颗粒产物为主，其中少量一维须状积碳产物近似直线形，其长度分布在 2-5 $\mu\text{m}$  之间。

8. 非负载型过渡金属纳米催化剂的制备实验和催化甲烷裂解积碳反应实验的重复性较好；有机相添加量为 10.8ml、经 1200 $^{\circ}\text{C}$  焙烧 2h 后得到的非负载型过渡金属纳米催化剂是本文得到的催化甲烷裂解积碳反应结果最好的催化剂。



## 参考文献

- [1]李永军,刘春艳,有序纳米结构薄膜材料,北京:化学工业出版社,2005,22-39
- [2]周瑞发,纳米材料技术,北京:化学工业出版社,2003,43-45
- [3]杨咏来,徐恒泳,李文钊.纳米催化剂及其研究进展,材料导报,2003,17(2):12-14
- [4]He YJ, Yang B, Pan HM, et al. Catalytic Performance of CeO<sub>2</sub>/ZnO Nanocatalysts on the Oxidative Coupling of Methane with Carbon Dioxide and their Fractal Features. J. Nat. Gas Chem., 2004, 13(3): 167-171
- [5]严东升,冯端,材料新星,湖南科学技术出版社,1998
- [6]章汝平,何立芳.纳米材料研究进展,龙岩师专学报,2002,20(6):57-59
- [7]赵骧,催化剂,北京:中国物资出版社,2001,103
- [8]郑建东,任晓光.共沉淀法制备 LaMnAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub>- $\delta$  催化剂及其甲烷燃烧催化活性的研究,石油与天然气化工,2006,35(5):337-339
- [9]王晓光,韦永德,魏雨,等.高效镍基氨分解催化体系中载体作用的研究,石油学报,2006,22(5):33-39
- [10]杜春雨,程新群,程长虹,等.前驱体对碳载铂纳米催化剂的影响,电池,2006,36(3):173-174
- [11]索春光,刘晓为.化学还原法制备铂及铂合金催化剂及其性能,贵金属,2006,27(4):32-37
- [12]Rioux RM, Song H, Hoefelmeyer JD, et al. High-Surface-Area Catalyst Design: Synthesis, Characterization, and Reaction Studies of Platinum Nanoparticles in Mesoporous SBA-15 Silica. J. Phys. Chem. B, 2005, 109(6): 2192-2202
- [13]刘东亮,金永中.纳米镍粉的尺寸效应,化工时刊,2005,19(8):7-9
- [14]杜芳林,崔作林,张志琨.负载型纳米非贵金属催化剂上CO的氧化,分子催化,1997,11(3):209-214
- [15]周幸福,褚道葆,王雅琴,等.电化学溶解钛金属直接水解法制备纳米TiO<sub>2</sub>,物理化学学报,2001,17(4):367-371
- [16]王世敏,许祖勋,纳米材料制备技术,北京:化学工业出版社,2002,192-201
- [17]廖代伟,催化科学导论,北京:化学工业出版社,2005,115-136
- [18]Wu CS, Chen CH. A visible-light response vanadium-doped titania nanocatalyst by sol-gel method. J. Photochem. Photobiol. A, 2004, 163(3): 509-515
- [19]李昱,张孝彬,张然,等.Ni-Mo双金属氧化物催化剂CVD法大量制备成束多壁纳米碳管,物理化学学报,2004,20(10):1233-1238

- [20]李酃。纳米分子筛的合成与应用进展, 材料导报, 2004, 18(2): 12-15
- [21]张庆军, 材料现代分析测试实验, 北京: 化学工业出版社, 2005, 43-48
- [22]Wang Y, QU JH, Qin SX, et al. Hydrotalcite-supported Pd-Cu catalyst for nitrate adsorption and reduction from water. 中国科学通报英文版, 2006, 15(12): 1431-1438
- [23]徐甲强, 陈玉萍, 丁克强, 等。Gas sensitive properties of nanometer materials  $\text{In}_2\text{O}_3$  synthesized by chemical precipitation, 上海大学学报英文版, 2006, 10(5): 454-457
- [24]Gai PL. Developments of electron microscopy methods in the study of catalysts. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, 2001, 5(5): 371-380
- [25]吴刚, 材料结构表征及应用, 北京: 化学工业出版社教材出版中心, 2002, 356
- [26]周广宇, 简森夫。透明型白炭黑粉体比面积的测定和计算, 哈尔滨师范大学学报, 2006, 22(2): 65-67
- [27]常铁军, 祁欣, 材料近代分析测试方法, 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 1999, 151-157
- [28]王云普, 李金莲。聚合物负载手性季铵盐的合成与表征, 功能高分子学报, 2005, 18(2): 274-278
- [29]许并社, 纳米材料及应用技术, 北京: 化学工业出版社, 2003, 190
- [30]Xia LY, PU M. DFT Studies on the Isomerization of Butene Double Bond Catalyzed by 1-Butyl-3-methyl-imidazolium in Ionic Liquid. *J. Structural Chemistry*, 2005, 24(5): 601-607
- [31]纪红兵, 王乐夫。尖晶石纳米催化剂应用于烯丙醇多相氧化制烯丙醛或烯丙酮, 高等化学工程学报, 2002, 16(2): 149-154
- [32]吕玉光, 如何用现代仪器表征纳米催化剂, 现代仪器, 2005, 3: 5-8
- [33]Shen SC, Hidajat K, Yu LE, et al. Simple Hydrothermal Synthesis of Nano-structured and nanorod Zn-Al Complex Oxides as Novel nanocatalysts. *Adv. Mater.*, 2004, 16(6): 541-545
- [34]Cheng WG, Wang XS, Wang YQ, et al. Highly Effective Propylene Epoxidation over TS-1/ $\text{SiO}_2$  Hydrothermally Treated. *Chinese Chemical Letters*, 2005, 16(1): 103-106
- [35]Martinez S, Henriquenz Y. Silica-supported palladium nano- particles show remarkable hydrogenation catalytic activity. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2003, 197(1-2): 185-191
- [36]Winans RE, Vajda S, Lee B, Chen JH, et al. Thermal Stability of Supported Platinum Clusters Studied by in Situ GISAXS. *J. Phys. Chem.*, 2004, 108(47): 18105-18107

- [37] Tang H, Chen JH, Wang MY, et al. Controlled synthesis of platinum catalysts on Au nano-particles and their electrocatalytic property for methanol oxidation. *Appl. Catal. A: General*, 2004, 275(1-2): 43-48
- [38] 张立德, 牟季美, 纳米材料和纳米结构, 北京: 科学出版社, 2001, 278-296
- [39] 蔡启瑞, 张鸿斌. 催化科学与技术为化石燃料资源的优化与利用开路, 催化研究进展, 厦门, 厦门大学出版社, 1996, 18-20
- [40] 李俊, 直接甲醇燃料电池的催化剂和电池集成技术: [理学博士学位论文], 厦门, 厦门大学, 2005
- [41] 杨志宽, 韦进宝, 污染控制化学, 武汉, 武汉大学出版社, 1998, 125-165
- [42] 李新军, 李芳柏, 古国榜. 磁性纳米光催化剂的制备及其光催化性能, 中国有色金属学报, 2001, 11(6): 971-976
- [43] Sarkar AD, Khanra BC. CO oxidation and NO reduction over supported Pt-Rh and Pd-Rh nanocatalysts: a comparative study. *J. Mol. Catal. A*, 2005, 229(1-2): 25-29
- [44] 旷成秀, 李凤仪, 石岩, 等. 多组元贵金属尾气净化催化剂的氧化性能, 工业催化, 2006, 14(8): 55-58
- [45] Iijima S. Helical microtubes of graphitic carbon. *J. Nature*, 1991, 354: 56-58
- [46] Liu BC, Lee TJ, Sarkar AD, et al. Synthesis of well-aligned carbon nanotubes with open tips. *J. Carbon*, 2005, 43: 1341-1346
- [47] Zhu L, Xiu YH. Aligned carbon nanotube stacks by water assisted selective etching. *J. Nano Letters*, 2005, 5(12): 2641-2645
- [48] Chen P, Lin J, Tan K L. Carbon nanotubes: a future material of life. *J. IUBMB life*, 2000, 49(2): 105-108
- [49] Dai H, Wong EW, Zhang N, et al. Probing electrical transport in nanomaterials: conductivity of individual carbon nanotubes. *Science* 1996(272): 523-526
- [50] Heer WA, Bacsá WS. Aligned carbon nanotubes films: production and optical and electrical properties. *Science*, 1995(268): 845-847
- [51] 朱宏伟, 吴德海, 碳纳米管, 北京: 机械工业出版社, 2003, 107-195
- [52] Stan G, Cole MW. Low coverage adsorption in cylindrical pores. *Surface Science*, 1998, 395(2-3): 280-291
- [53] 成会明, 纳米碳管, 北京: 化学工业出版社, 2002, 335-369
- [54] Mauger M, Binh VT, Bacsá W S, et al. Freestanding vertically aligned arrays of individual carbon nanotubes on metallic substrates for field emission cathodes. *Applied Physics Letters*, 2004, 85(2): 305-307
- [55] Guo T, Nikolaev P, C. Liu, et al. Self-assembly of tubular fullerenes. *J. Phys. Chem.*, 1995, 99(27): 657-659

- [56] Christian P. Deck, Kenneth Vecchio. Growth mechanism of vapor phase CVD-grown multi-walled carbon nanotubes. *J. Carbon*, 2005, 43: 2608-2617
- [57] Wang Z, Ba D, Liu F, et al. Synthesis and Characterization of Large area Well-aligned Carbon Nanotubes by ECR-CVD without Substrate Bias. *J. Surface Engineering*, 2005(77): 139-144
- [58] 李敏, 崔岫, 张玉新, 等。镍催化甲烷裂解制备新型纳米碳材料, 纳米材料和技术应用进展—第四届全国纳米材料会议论文集, 中国材料研究学会主编, 北京: 冶金工业出版社, 2005, 12: 191-196
- [59] Sarkar AD, Khanra BC. Effect of alloying on the kinetics of CO+O<sub>2</sub> and CO+NO reactions on Pt-Rh nanocatalysts: a theoretical model. *Indian J. Phys, A*, 2003, 77A (6): 603-607
- [60] Sarkar AD, Khanra BC. Microkinetic model studies of alloying effects on the CO+NO+O<sub>2</sub> reactions over Pt-Rh nanocatalysts. *Indian J. Chem., A*, 2004, 43 A(5): 1033-1038
- [61] Khanra BC, Sarkar AD. Impurity and support effects on surface composition and CO+NO reactions over Pt-Rh/CeO<sub>2</sub> nanoparticles: a comparative study. *Int. J. Mod. Phys. B*, 2003, 17(27): 4831-4839
- [62] Choi WB, Bae E, Mauger M, et al. Aligned carbon nanotubes for nanoelectronics. *J. Nanotechnology*, 2004, 15: 512-516
- [63] 崔岫, 裴海琴, 崔兰, 等。复合法制备纳米催化剂及其催化裂解甲烷的积碳活性, 中国化学会第24届学术年会, 催化化学分会, 湖南, 长沙, 2004年4月, 16-27
- [64] Martin-Gullon I, Vera J. Difference between carbon nanofibers produced using Fe and Ni catalysts in a floating catalyst reactor. *J. Carbon*, 2006, 2: 79-90
- [65] Wei JQ, Jiang B, Wu DH, et al. Large-Scale Synthesis of Long Double-Walled Carbon Nanotubes. *J. Phys. Chem. B*, 2004, 108(26): 8844-8847
- [66] Mauger M, Binh VT, Levesque A. Freestanding vertically aligned arrays of individual carbon nanotubes on metallic substrates for field emission cathode. *Applied Physics Letters*, 2004, 85(2): 305-307
- [67] Huang JH, Lin HN. Selective growth of carbon nanotubes on nickel oxide templates created by atomic force microscope nano-oxidation. *Diamond & Related Materials*, 2005, 14: 744-748
- [68] Ding XZ, Huang L, Zeng XT, et al. Catalytic chemical vapor deposition of vertically aligned carbon nanotubes on iron nanoislands formed from Fe+-implanted SiO<sub>2</sub> films. *Carbon*, 2004, 42(14): 3030-3033
- [69] Lu M, Liu WM, Guo XY, et al. Coiled carbon nanotubes growth via reduced-pressure catalytic chemical vapor deposition. *Carbon*, 2004, 42(4): 805-811

- [70]Kaminishi D, Ozaki H, Ohno Y, et al. Air-stable n-type carbon nanotube field-effect transistors with Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> passivation films fabricated by catalytic chemical vapor deposition. *Applied Physics Letters*, 2005, 86(11): 113115-1 -113115 -3
- [71]Chen TH, Chang SC, Mauger M, et al. On the preparation of Ni-carboxylates catalysts for growing single walled carbon nanotubes. *Diamond & Related Materials*, 2005, 14: 774-777
- [72]Jeong HJ, Kim KK, Jeong SY, et al. High-Yield Catalytic Synthesis of Thin Multiwalled Carbon Nanotubes. *J. Phys. Chem. B*, 2004, 108(46): 17695- 17698
- [73]Han SJ, Yu TY, Park JN, et al. Diameter-Controlled Synthesis of Discrete and Uniform-Sized Single-Walled Carbon Nanotubes Using Monodisperse Iron Oxide Nanoparticles Embedded in Zirconia Nanoparticle Arrays as Catalysts. *J. Phys. Chem. B*, 2004, 108(24): 8091-8095
- [74]裴海琴, 纳米催化剂的制备、表征及其积碳活性的研究: [硕士学位论文], 天津: 天津大学, 2002
- [75]裴海琴, 崔岫, 李海燕等。催化裂解甲烷制备一维纳米网状碳材料, *材料导报*, 2002, 16(1), 72-4
- [76]崔岫, 裴海琴, 崔兰, 等。纳米 Ni 催化剂催化裂解低碳烷烃的积碳活性, *石油化工*, 2004, 33 (增刊), 257-259
- [77]李敏, 过渡金属纳米催化剂制备及其催化甲烷裂解积碳活性的研究: [硕士学位论文], 天津; 天津大学, 2006
- [78]李敏, 崔岫。纳米催化剂研究进展, *材料导报*, 2006, 20(May, 纳米与新材料专辑 VI): 8-12
- [79]杨百勤, 张玉杰。氧化镍薄膜的制备与分析, *化学世界*, 2004, 12: 629-632

## 参加科研情况

### 参与的科研项目：

本文是天津市自然科学基金资助项目“碳纳米管阵列场发射平板显示器件的研制(05YFJZJC00200)”工作的部分内容。

## 致 谢

本论文是在我的导师崔岫教授的精心指导下完成的。崔老师严谨的治学作风，孜孜不倦的工作态度，饱满的工作热情深深地影响着我。在我们完成毕业论文的过程中，力求培养我们对待科研工作精益求精的态度，使我受益匪浅。在此向崔老师致以最衷心的感谢！

在攻读硕士研究生期间，分析中心的张玉新、崔兰、吕振刚老师、无机教研室的时雨荃老师在实验中也给了我很大的帮助，在此谢谢他（她）们！在实验室工作的这段时间，与刘洋、刘春辉同学合作非常愉快，李敏、张娟玲、王燕燕师姐和巨荣玲、宫娜娜同学也给予了我很大的帮助，还有我的舍友在生活中带给了我很多的快乐，在此一并向他（她）们表示感谢！

在此，我要特别感谢我的父母等家人多年来对我学业的关注和鼓励，是他（她）们无私的关怀给了我不断进取的信心和勇气，让我受用终生；还有苏俊敏同学，她在我求学的过程中给予了我很多力量，在此说声谢谢表达我的心意！

值此论文完稿之际，向所有曾经帮助过我的老师、同学、朋友致以最真挚的谢意！

杨 晓 亮

二零零七年六月于天津大学