

学校编码：10384

分类号：

密级

学号：9925035

UDC：

厦门大学理学硕士学位论文

特殊形貌的碳纳米管的催化合成 及其在催化加氢中的应用研究

- I 超长、均匀管径碳纳米管及三螺旋碳纳米管的合成研究
- II 碳纳米管负载的铈基甲醇合成催化剂的研究

王 进

指导老师：陈鸿博 研究员

申请学位：硕士

专业名称：物理化学

论文提交日期：2002.5

论文答辩日期：2002.6

学位授予单位：厦门大学

答辩委员会主席：

2002年6月

A Thesis Submitted for M.S. Degree

**Study on catalyst for carbon nanotubes with special shape
and its application for catalytic hydrogenation**

I Study on synthesis of ultra-long and triple-stranded
coiled carbon nanotubes

II Study on Rh-based catalyst supported on carbon
nanotubes for methanol synthesis

by

Jin Wang



Supervisor: Prof. Hong-Bo Chen

Department of Chemistry, Xiamen University

June, 2002

3019

目 录

中文摘要.....	B1
ABSTRACT.....	A1
第一部分 三螺旋碳纳米管及超长, 均匀碳纳米管的合成研究	
第一章 前言.....	1
1. 概述.....	1
2. 碳纳米管材料的研究进展.....	5
3. 碳纳米管的应用现状.....	6
4. 研究目的和意义.....	8
参考文献.....	10
第二章 实验部分.....	15
1. 实验试剂和反应装置.....	15
2. 催化剂 Ni/ β -Zeolite 的制备.....	15
3. 催化剂 Pr ₆ O ₁₁ /APO-5 的制备.....	16
4. 碳纳米管合成.....	16
5. 碳纳米管的电镜表征.....	17
参考文献.....	17
第三章 大量合成超长均匀管径碳纳米管的催化剂研究.....	18
1. 碳纳米管催化合成研究进展.....	18
2. Ni/ β -Zeolite 催化剂大量合成碳纳米管的研究.....	19
3. 小结.....	23
参考文献.....	24
第四章 特殊形貌碳纳米管合成初探.....	26
1. 概述.....	26
2. 特殊形貌碳纳米管的合成研究.....	26

3. 小结.....	30
参考文献.....	31

第二部分 碳纳米管负载的铑基甲醇合成催化剂的研究

第一章. 前言.....	33
1. 概述.....	33
2. 甲醇合成催化剂的研究现状及其发展.....	34
2. 1 第一代甲醇合成催化剂.....	34
2. 2 第二代甲醇合成催化剂.....	35
3 铑基甲醇合成催化剂的研究.....	38
3. 1 催化剂组分的选择.....	38
3. 2 催化剂促进剂的选择.....	39
3. 3 催化剂载体的选择.....	40
4. 储氢材料的研究进展.....	41
4. 1 合金储氢材料.....	41
4. 2 碳纳米管材料储氢.....	42
5. 课题研究的目的和意义.....	45
参考文献.....	46
第二章 实验部分.....	53
1. 实验试剂和活性评价装置.....	53
2. 催化剂制备及其活性评价.....	54
3. 催化剂的物理化学性质表征.....	55
参考文献.....	57
第三章 铑基甲醇合成催化剂的催化性能研究.....	58
1. 不同铑含量对甲醇合成催化性能的影响.....	58
2. 反应温度对甲醇合成催化活性的影响.....	61

3. 助剂 ZnO 对催化活性的影响.....	63
4. 碳纳米管载体的作用.....	63
5. 小结.....	64
参考文献.....	65
第四章 碳纳米管负载铑基甲醇合成催化反应机理探讨.....	67
1. Rh-MxOy/CNTs 催化活性中心本质.....	67
2. 催化剂 H ₂ -TPD 与 TPR 的研究.....	68
3. 催化剂 in-situ Raman 光谱研究.....	70
4. 甲醇合成催化反应可能的机理.....	71
5. 小结.....	73
参考文献.....	74
硕士论文期间发表的论文情况.....	75

致 谢

摘 要

几个世纪以来,在科学研究发展的道路上,几乎每一次的重大突破都与新材料的发现密切相关。自从 1991 年碳纳米管在高分辨率透射电镜下被发现以来,世界各国科学家掀起了纳米材料的研究热潮,由于这种新型碳材料特殊的管状结构和量子尺寸效应,使其具有良好机械力学性能和独特的电学性质。短短十年间,它已经广泛地影响了化学、物理、材料等众多科学领域并显示出巨大的应用前景。因此在如何温和条件下,大规模地、稳定地合成碳纳米管就成了当前研究的热门课题。

从目前的文献报道来看,合成碳纳米管的方法有电弧法、化学气相沉积法离子或激光溅射法、热解聚合物法、固相热解法等。但是,大量的碳纳米管主要采用电弧放电法及化学气相沉积法(CVD)来制备。电弧法具有简单快速的特点,而且制得的碳纳米管管直,结晶度高。但该方法所产生的碳纳米管缺陷较多,究其原因是电弧温度高达 3000-3700 °C,形成的碳纳米管被烧结于一体,造成较多的缺陷。化学气相沉积法是通过烃类(如,甲烷、乙烯、丙烯和苯等)或含碳氧化物(如,CO 等)在催化剂的催化下裂解而成的。化学气相沉积法具有合成条件温和,产率高等优点,因而能批量制备,从而显示出它的工业应用前景,特别是它可以通过调整催化剂及合成条件来达到控制碳纳米管的形貌和结构,为碳纳米管的形成机理和性能研究提供了条件。

因此,本文第一部分系统研究了使用不同的金属催化剂和载体,采用化学气相沉积法,合成超长,管径均匀的碳纳米管,同时对于合成特殊形貌的碳纳米管做了初步研究。并用 TEM, HRTEM 等手段对碳纳米管进行了表征,取得了以下主要结果。

I 超长、均匀管径及三螺旋多壁碳纳米管的合成研究

1) 超长、均匀管径多壁碳纳米管的合成研究

本文利用水热合成法制备了 β -Zeolite, 然后采用等体积浸渍法将硝酸镍溶液浸渍到分子筛上, 经过烘干, 煅烧后制成用于合成碳纳米管的催化剂。本文研究了在不同反应温度下, 合成产物中碳物种形态及碳纳米管的形貌。

研究表明, 采用该催化剂合成碳纳米管时, 在催化剂的作用下, 反应温度对多壁碳纳米管(MWNTs)的形貌和产量起重要的作用, 当温度低于650 $^{\circ}\text{C}$ 时, 产物中几乎没有碳纳米管生成, 可能是温度太低, 不利于乙炔的裂解和碳纳米管构架; 当温度在675 $^{\circ}\text{C}$ 时, 有少量MWNTs生成; 而当温度升到700 $^{\circ}\text{C}$ 时, MWNTs的产量最高, 形貌非常规整, 平均外径在30 nm左右, 内径在2-3 nm, 长度可达到几十微米, 长/径比达1000以上。

从碳纳米管的形貌看, 我们初步推测出碳纳米管可能的生长机理, 碳纳米管的生长可能是按顶端生长机理(TGM)。

2) 特殊形貌碳纳米管的合成研究初探

用新型分子筛APO-5, 不煅烧模板剂, 用其作为载体, 采用水相机械混合法, 将稀土金属氧化物 Pr_6O_{11} 负载到分子筛载体上制得催化剂。采用的化学气相沉积方法合成特殊形貌的碳纳米管。

我们发现在合成温度在695—705 $^{\circ}\text{C}$ 时, 反应产物主要为三螺旋碳纳米管, 而在低于695 $^{\circ}\text{C}$ 时, 没有发现任何形貌的碳纳米管, 在705 $^{\circ}\text{C}$ 以上时主要是无定型碳。有关它的生长机理还有待于进一步研究。

II 新型铈基甲醇合成催化剂及其催化作用机理的研究

甲醇合成催化剂研究和开发已经走过了近一个世纪的里程。从最初的高温高压的 $\text{ZnO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ 甲醇合成催化剂到中低压 $\text{Cu-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ 三组分甲醇合成催化剂, 这两种催化剂在甲醇合成工业中发挥了极其重要的作用。然而随着现代

工业的发展,人们发现它们在工业生产中有严重的弱点。 $\text{ZnO/Cr}_2\text{O}_3$ 甲醇合成催化剂在工业合成甲醇时合成压力高,动力能耗大,设备操作复杂。尽管中、低压催化剂的性能有了明显改善,但是中低压 $\text{Cu-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ 甲醇合成催化剂在甲醇合成过程中,对原料气纯度要求极高,生产和回收铜基催化剂造成严重的环境污染。因此寻找一种低温低压高活性同时对环境友好的甲醇合成催化剂一直是各国科学家努力的目标。

最近,伴随着碳材料及纳米技术的突飞猛进的发展,特别是碳纳米管(CNTs)的发现,人们在思考着如何将这种性能优异的纳米材料应用在各个科学研究领域中,我们同样也在思考着这个问题。由于碳纳米管有着优良的储氢性能,大的比表面,而且它有很高的机械强度,如果把它应用在加氢催化剂的载体上,将非常有利于加氢催化的活性。碳纳米管这种特殊结构的碳材料为甲醇合成催化剂的变革提供了新的机遇和挑战。但是,碳纳米管在催化科学中的应用研究刚刚起步,大量新的现象、新的问题亟待解释。同时,碳纳米管负载的铈基甲醇合成催化剂的研究尚没有开始。研究这样一个全新的体系,开拓甲醇合成催化剂研究的新的领域,将有助于对甲醇合成催化剂进行更深入的研究以及碳纳米管特殊催化特性的理解。

因此,本文第二部分系统研究了 Rh-MxOy/CNTs (M: Fe、Mn、Zn) 甲醇合成催化剂的催化性能,利用 TPD、紫外 Raman、TEM 等手段研究 CO 、 H_2 在该体系的吸附特性、铈在碳纳米管的负载情况、 MxOy 的促进机理及存在形态等问题。

本文首先采用浓硝酸回流法对碳纳米管粗产物进行了纯化和开口实验研究。结果表明在 $140\text{ }^\circ\text{C}$ 回流 3 h, 碳纳米管的管端已经开口,同时碳纳米管内壁非常干净。然后采用等体积浸渍法制备得到 Rh-MxOy/CNTs 甲醇合成催化剂。

该催化剂在反应条件为 1 Mpa, 523 K, 原料气空速 3000 h^{-1} 下,活性评价中显示出较高甲醇催化活性。实验结果表明当铈含量在 4% 时,有最高的甲醇

催化活性 411.4 mg/g-cat.-h 和高的甲醇选择性 (96.7%)。通过 TEM 观察发现, 催化活性大小与活性金属含量的关系是与活性金属在碳纳米管上的分散相关联的。同时, 在相同的反应条件下, 我们做了工业 NC207 甲醇催化剂的对比实验, 结果表明: 铑基催化剂的催化活性高 90%, 而反应的活化能确下降了 30%, 活化能的降低意味着催化剂活性中心本质的改变及反应机理变化。

铑基甲醇催化剂在室温不通气体和在通合成气 In-Situ Raman 光谱比较结果显示, 在室温不通气体下, 2331cm^{-1} 处的 Raman 峰显然系源于光路上空气中分子氮的 N-N 伸缩模, 碳纳米管在 1577.7cm^{-1} 和 1402.9cm^{-1} 处分别出现强和中强的 Raman 峰, 1577.7cm^{-1} 处的最强峰可归属于碳纳米管的基频模 G; 1402.9cm^{-1} 处的次强峰则可归属于碳纳米管的基频模 D。而在 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 通合成气情况下, 除了以上谱峰外, 还有 2143.7cm^{-1} , 1390.5cm^{-1} , 1035.9cm^{-1} 等谱峰, 2143.7cm^{-1} 可归属于 Rh 上 CO 线式活化振动模, 1035.9cm^{-1} 可归属于甲醇中 CO 伸缩振动模, 1390.5 可归属于甲酰基 C-H 的面内摇摆模。

从上述拉曼光谱的分析中我们初步推测 Rh^0 是可能的活性中心, 而反应的速率控制步骤为 CO 第一步加氢生成 HCO。

Abstract

Every important breakthrough is related to development of new material in way to get knowledge for several centuries. Since carbon nanotubes(CNTs) was discovered by HRTEM in 1991, many scientist have dedicated to investigate nano-material. Because of their special tubular structure and effect of quantum size, they have many excellent properties, such as mechanistic and electronic properties. It has extensively affected many fields, such as physics, chemistry and material. So it is very important for us to bulk synthesis of carbon nanotubes.

Now there are many methods to synthesize CNTs. For example electronic charge, chemical vapor deposition, solid laser splash and so on. However main method is electronic charge and CVD. CNTs which was synthesized by electronic charge has straight tube and highly crystal, but the reaction temperature is very high (3000-3700 °C). While CCVD method has many advantages, the reaction condition is mild, furthermore the yield is very high. We can adjust metal catalyst so that multitude CNTs and special shape can be gotten.

In the present work, we use different metal catalyst and support for CNTs synthesis by CCVD method. We synthesized a ultra-long and regular tube diameter CNTs. Above all we get special shape CNTs. Both of them were characted by TEM and HRTEM. The results are following.

I Study on synthesis of ultra-long and triple-stranded coiled carbon nanotubes

1) Study on synthesis of ultra-long multi-walled nanotubes

We synthesized β -zeolite, and then added it into nickel nitrate solution. After

dried at 110 °C overnight and calcined at 400 °C for 4 h, we got catalyst for CNTs synthesis.

From experimental results we can see that reaction temperature play very important roles in the synthesis. There is little CNTs under the temperature below 650 °C,. When temperature is 700 °C, the yield of CNTs is highest. The shape of carbon nanotubes is very regular; its outer diameter is about 30 nm while inner diameter is 2-3 nm.

We can speculate mechanism of CNTs synthesis from its micrograph. It follow tip growth mechanism.

2) Study on synthesis of special shape CNTs

We used new zeolite APO-5 as a support, and rare earth oxide is metal catalyst. We got tripe helix CNTs, It is first time to synthesize this kind of CNTs by CCVD method.

After many experiments we find that 695-705 °C is most suitable temperature for synthesizing this kind of CNTs. When temperature is below 695 °C, there is no any forms CNTs, when temperature is higher than 705 °C main forms of product is unformed carbon. Growth mechanism will be investigated in future.

II Study on Rh-based catalyst supported on carbon nanotubes for methanol synthesis

It is almost a hundred years that the catalysts for methanol synthesis have been investigated. From ZnO/Cr₂O₃ to Cu-ZnO-Al₂O₃ catalyst, they play very important roles in chemical process. However, with quick development in industry, they are found many disadvantages. ZnO/Cr₂O₃ catalyst for methanol synthesis needs high

pressure and the cost is very high. While Cu-ZnO-Al₂O₃ catalyst requests highly pure feedgas. The environment was polluted due to production of the catalysts and the treatment of used catalysts. Searching for new and more efficient catalyst for methanol synthesis is one of the important targets of the industry of methanol production.

Recently with quick development of nano-material, especially CNTs, many scientists think how to use this special material in research field. Because it has high hydrogen storage capacity and high mechanic intensity, it can be well served as support for hydrogenation reaction. However the field is beginning in catalysis, there are many questions to solve. We study Rh-MxNy/CNTs catalyst for methanol synthesis. It is a new field for us. It will make way for deeply understanding CNTs in catalyst field.

In part two we study Rh-MxNy/CNTs catalyst for methanol synthesis. We study CO and H₂ adsorption on catalyst by TEM, Raman, TPD and so on. Main result is following.

CNTs was purified by refluxed in 16 M nitric acid. Experimental results show that it can be well purified at 140 °C for 3 h. We get catalyst by dipping CNTs into Rhodium chlorines and Zinc nitrate solution.

MxNy-promoted Rhodium supported on carbon nanotubes catalyst, was developed. It was found that the Rh-MxNy/CNTs catalyst had high activity of 411.4 mg CH₃OH/g-cat/h and selectivity of 96.7 % for methanol at 1 M Pa and 523 K. The activity of this catalyst is largely higher than that of NC 207 catalyst at same reaction conditions. It was suggested that the multi-walled structure CNTs favored both the couple transfer of the proton and electron over the surface of the catalyst and the uptake of hydrogen that were favorable to methanol synthesis.

We study in-stiu Raman spectra at different condition. It was found 2331cm⁻¹,

1580.2 cm^{-1} and 1402.9 cm^{-1} at room temperature without any gas. 2331 cm^{-1} can be attributed to N_2 vibrate, while 1580.2 cm^{-1} and 1402.9 cm^{-1} can be attributed to CNTs G and D pattern. When reaction condition was changed into 250 $^{\circ}\text{C}$ with syngas, there are many peaks in spectra besides above peaks. 2143.7 cm^{-1} can be attributed to CO vibrate line adsorption on rhodium. 1390.5 cm^{-1} can be attributed to CH vibrate in methanol. 1035.9 cm^{-1} can be attributed to CO vibrate in methanol.

It can be speculated that Rh^0 may be served as activity center from Raman spectra. $\text{CO}+\text{H}$ to HCO may be rate-controlled step.

第一部分

超长、均匀管径碳纳米管以及三螺旋碳
纳米管的合成研究

Part I

Study on synthesis of ultra-long,
uniformed as well as triple helix
carbon nanotubes

第一章 前言

纳米材料被认为是跨世纪材料研究领域的热点,有“21世纪最有前途的材料”的美誉。1985年9月,Curl、Smally和Kroto发现了一个由60个碳原子组成的完美对称的足球状分子,称作为巴支明斯特富勒烯(C_{60})^[1]。这个新分子是碳家族除石墨和金刚石外的新成员,它的发现刷新了我们对这一最熟悉元素的认识,并宣告一种新的化学和全新的“大碳结构”概念的诞生。之后,人们相继发现并分离出 C_{70} 、 C_{76} 、 C_{78} 、 C_{84} 等。接下来碳材料史上更大的震动来自日本,Iijima于1991年首先在高分辨透射电子显微镜(HRTEM)下发现了碳纳米管^[2]。碳纳米管以其独特的物理、化学特征、重要的基础研究意义及在分子器件和复合材料等领域的潜在应用价值,日益受到人们的关注,它被发现的短短的十年来,已经广泛地影响了化学、物理、材料等众多科学领域并显示出巨大的潜在应用前景。

1 概述

1.1 碳纳米管的结构

碳纳米管是由类似石墨的六边形网格所组成的管状物,管子一般由单层或多层组成,两端封闭,直径在0.33纳米到几十纳米之间,长度可达数微米。单层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,得到的碳纳米管的结构不同。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(zig-zag tubule);当 $0^\circ < \theta < 30^\circ$ 时称为手性管(chiral tubule)。而多层碳纳米管则是由若干个单层管同心套迭而成,它的层片间距约为0.34 nm,比石墨的层片间距(0.335 nm)稍大。它们与高级富勒烯都出自类似

的家族。但是碳纳米管的实际结构比 Iijima 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。实际中制备的碳纳米管并不完全是直的、直径均匀的,而是局部区域出现凹凸弯曲现象,有时会出现各种结构,如 L 形、T 形和 Y 形管等。研究认为所有这些结构的出现多是由于碳六边形网格中引入了五边形和七边形缺陷所致。当六边形逐渐延伸出现五边形时,由于张力的关系导致纳米管凸出。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。

1.2 碳纳米管的制备

目前,大量的碳纳米管主要采用电弧放电法及化学气相沉积法(CVD)制备。1991年,Iijima^[2]在氩气氛下,通过电弧放电得到直径在4-30纳米之间的碳纳米管。之后 Iijima 的 NEC 同事 Ebbesen 和 Ajayan^[3]也在氩气氛下得到碳纳米管并于1992年宣布了大规模合成碳纳米管的方法。之后科学家们发现在石墨电极加入催化剂,如 Fe、Co 和 Ni 等,可生长出高产率的碳纳米管,且杂质较少。同时,在加入催化剂后,Iijima^[4]发现了直径约为1纳米的单层碳纳米管。1997年 Journet^[5]采用 Ni-Y 催化剂,在氩气氛下(600 mbar)可大规模合成单层碳纳米管。采用同样的催化剂,Shi^[6]发现提高氩气氛的压力可提高单层碳纳米管的产量。

电弧法具有简单快速的特点,而且制得的碳纳米管管直,结晶度高。但该方法所产生的碳纳米管缺陷较多,究其原因是电弧温度高达3000-3700℃,形成的碳纳米管被烧结于一体,造成较多的缺陷。但在化学气相沉积法(CVD)发现之前电弧放电法仍是合成碳纳米管的主要方法。虽然,最近有报道用化学气相沉积法(CVD)制备单层碳纳米管,但电弧法仍是制备单层碳纳米管最常采用的办法之一。

化学气相沉积法(CVD)是通过烃类(如甲烷、乙烯、丙烯和苯)或含碳氧化物(如 CO)在催化剂的催化下裂解而成的。Yacaman 等^[7]最早采用2.5%

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士学位论文摘要库