

处理方法对多壁碳纳米管结构及负载 Ru 催化剂 氨分解反应活性的影响

孙长航¹, 陈鑫¹, 李鑫¹, 匡波¹, 邓黎丹², 马宏卿³, 任婷艳^{4*}, 姜兴茂^{2*}

(1. 武汉工程大学 化学与环境工程学院, 湖北 武汉 430205; 2. 武汉工程大学 化工与制药学院, 湖北 武汉 430205;

3. 临沂大学 资源环境学院; 山东 临沂 27600; 4. 生态环境部华南环境科学研究所; 广东 广州 510655)

摘要: 分别用 H₂O₂、强碱(NaOH、KOH)和强酸 HNO₃ 处理 CNTs。以处理后的 CNTs 为载体、通过浸渍 RuCl₃ 水溶液结合高温 H₂ 还原制备 Ru/CNTs 催化剂, 并将其应用在氨分解催化反应中。利用 XRD、TPR、TPD-MS 表征手段研究了 Ru 在 CNTs 表面的分散、还原性能及 CNTs 表面化学基团, 探究催化剂结构-性能间构效关系。结果表明, 强碱及双氧水处理 CNTs, 为其表面引入了数量适宜的羧基、酸酐、酚等官能团, 而传统硝酸处理则引入了大量的羧基、酸酐、酯、内酯、酚、醌和羰基等官能团, 对 CNTs 本征结构性质影响很大。经强碱及双氧水处理 CNTs 上负载 Ru 后所得催化剂的效果明显优于传统硝酸处理 CNTs 上负载 Ru 催化剂。我们发展的 CNTs 的新型处理方法为研制高活性 Ru/CNTs 催化分解氨催化剂提供了新的思路。

关键词: 碳纳米管; 氨分解; 表面化学基团

中图分类号: O69 **文献标志码:** A

氨分解不仅广泛应用于环境治理, 如生物质气净化、焦炉煤气、石油炼厂废气和室内空气中氨的脱除, 也用于化工、钢铁、玻璃、电子等工业制氢, 提供还原性保护气氛。近年来, 随着燃料电池技术的飞速发展, 氨因其较高的氢含量及能源密度, 通过氨分解制备无 CO_x 燃料电池用氢技术得到了广泛重视^[1-3]。

氨分解反应可逆并强吸热, 需要较高的反应温度。现在工业化的催化剂, 如 Johnson Matthey 等^[4] 著名催化剂生产商开发的 Ni 基、Ru 基催化剂, 尽管可在较高的反应温度和较低的空速下使用, 但转化率依然较低(如<80%)。若想进一步提高转化率, 需要提高反应温度或增加催化剂用量。因此, 开发高效、低成本催化剂对氨分解大规模应用显得尤为关键, 是重要的技术基础。

氨分解催化剂的活性成分主要为以 Ru 为代表的贵金属和以 Ni、Fe 为代表的非贵金属^[5-8]。研究表明 Ru 具有较高的催化活性, 将 Ru 分散在 MgO^[9] 等载体上, 不仅提高了 Ru 的利用率, 载体独特的结构性质也影响着催化剂的氨分解性能。近

年来, 以碳纳米管(CNT)及石墨烯(Graphene, Gr)为代表的碳材料作为新型载体具较大的比表面积、良好导电性, 在多相催化领域显现出极大的应用潜力^[10-13]。研究人员^[14]曾比较了 CNT 及其它载体对氨分解性能的影响, 催化剂活性次序为 Ru/CNTs > Ru/MgO > Ru/TiO₂ > Ru/Al₂O₃ > Ru/ZrO₂ > Ru/AC > Ru/ZrO₂-BD。碳纳米管是制备负载型 Ru 氨分解催化剂的优良载体^[15-16]。然而其微观结构对 Ru 纳米颗粒及其氨分解活性的影响机制尚不清楚^[4]。此外, CNTs 在水和常见有机溶剂里的分散性差, 极大限制了金属颗粒在其上的均匀负载^[17-18]。因此, 采用氧化性酸, 如硝酸等处理 CNTs 成为化学修饰 CNTs 加以应用的基础步骤^[19-20]。通过酸的氧化, 在 CNTs 表面引入羧基、羟基等含氧基团, 依靠这些基团的亲水性以及 CNTs 的短化, 显著提高了 CNTs 在溶剂中的分散性能。但当采用浓硝酸处理 CNTs 时, 易产生黄褐色的酸雾, 对眼睛、呼吸道等粘膜和皮肤有强烈刺激性伤害, 使得催化剂制备过程不绿色环保。

收稿日期: 2019-08-16; 修回日期: 2019-09-23.

基金项目: 武汉工程大学校长基金(2018114); 山东省自然科学基金博士基金(ZR2016EEB33)(The Fund in Wuhan Institute of Technology for Undergraduates(2018114)); The Shandong Province Science Foundation for Doctors(ZR2016EEB33)。

作者简介: 孙长航(1998-), 男, 学士, E-mail: 2320720243@qq.com(Sun chang-hang(1998-), Male, Bachelor, E-mail: 2320720243@qq.com)。

* 通讯联系人, Tel: 15927059577; E-mail: dan.213@163.com.

因此,我们选用强碱(如 NaOH、KOH)、 H_2O_2 等溶剂,在一定温度下预处理 CNTs,再以超声辅助浸渍- H_2 还原法制备 Ru/CNTs 催化剂,并应用于氨分解催化反应研究.重点研究了处理方法对多壁碳纳米管结构及负载 Ru 催化剂氨分解反应活性的影响.希望寻找 CNTs 表面化学修饰的新型方法,使 Ru 纳米颗粒可以均匀分散在其表面,不仅使得催化剂制备过程更加绿色环保,还可进一步提高催化剂催化性能.

1 实验部分

1.1 化学试剂和材料

NaOH (7.5 mol/L)、KOH (7.5 mol/L)、浓 HNO_3 (68%)、 H_2O_2 、多壁碳纳米管 (>95%, 内径: 3~5 nm, 外径: 8~15 nm, Sigma-aldrich) 及去离子水.

1.2 试验方法

1.2.1 CNTs 预处理 ① 碱处理: 分别配置 7.5 mol/L NaOH 或 KOH 溶液,取 20 mL 碱溶液和 1 g CNTs 置于 50 mL 水热反应釜中,在 65 °C 恒温干燥箱中放置 8 h,再经冷却、抽滤、去离子水冲洗至中性,取下滤饼并烘干. ② 双氧水处理: 将 1 g CNTs 与 20 mL H_2O_2 搅拌混合后,置于 50 mL 水热反应釜中,在 65 °C 恒温干燥箱中恒温高压反应 6 d,冷却、抽滤,并用去离子水冲洗至中性,取下滤饼并烘干. ③ 强酸处理: 将 1 g CNTs 与 139 mL 浓 HNO_3 (68%) 搅拌混合后,在 130 °C 下冷凝回流加热 2 h,再经冷却、抽滤、去离子水冲洗至中性,取下滤饼并烘干.

1.2.2 催化剂的制备 分别称取 0.15 g 经不同预处理方法的 CNTs,加入 75 mL 去离子水和 1.7 mL $RuCl_3$ 溶液 (5.0 g/L),搅拌、超声、80 °C 水浴蒸干后置于 50 °C 烘箱烘干,再经 20% H_2 和 80% N_2 混合气还原 1 h,得到不同的碳纳米管负载 Ru 金属颗粒催化剂.分别标示为 Ru/ HNO_3 -CNTs, Ru/ H_2O_2 -CNTs, Ru/KOH-CNTs, Ru/NaOH-CNTs.

为了比较,将购买的 CNTs 直接用于浸渍 $RuCl_3$ 溶液,经干燥、还原得到 Ru/CNTs.

1.2.3 催化剂的氨分解性能评价 在催化反应前,将催化剂过筛,取粒径 0.595~0.355 mm 间的颗粒 (50 mg). 在 300 °C 下通 20% H_2 和 80% N_2 混合气体,将其在线还原.进行催化反应时,向经还原后的催化剂床层通入 100% NH_3 (6000 mL · gcat⁻¹ · h⁻¹, GHSV). 在 300~500 °C 反应温度区间,检测催

化剂对氨的分解性能.改变 NH_3 的流速,可进一步考察催化剂在不同空速下对氨的分解活性. N_2 , H_2 和 NH_3 采用带热导池检测器的气相色谱 (FULI 9790) 进行检测.热导池的温度为 110 °C,柱箱的温度为 80 °C.根据氨的色谱峰值,计算氨气转化率,以评估该催化剂的催化效果.

1.2.4 催化剂的表征分析 TEM 观察使用透射电子显微镜 (日本电子 21000f, 日本). X 射线粉末衍射 (XRD) 测试使用 Rigaku Ultima IV X 射线衍射仪 (Bruker, Germany). 程序升温还原 (H_2 -TPR) 用于考察浸渍 $RuCl_3$ 后 CNTs 在还原气氛为 8% H_2/Ar , 升温速率为 10 °C/min 下的还原行为.使用仪器为化学吸附仪 (ChemStar, Quantachrome).

采用程序升温脱附 (TPD) 方法,通过考察 CNTs 在惰性气氛下,高温脱附 CO、 CO_2 行为研究不同处理方法得到的 CNTs 的表面化学基团种类、分布及数量情况.以化学吸附仪 (ChemStar, Quantachrome) 联合质谱 (gas analysis system, OMNI^{Star}™) 进行测试.在化学吸附仪上,首先通入 Ar 对处理后的 CNTs 进行预热 (200 °C, 30 min),随后温度下降至 100 °C,以 10 °C/min 进行升温至 900 °C.以 $m/z=28, 44$ 分别记录 CO, CO_2 的脱附信息.

2 结果与讨论

2.1 催化剂的氨分解反应活性

图 1 表明,与未经处理的 CNTs 相比,经不同

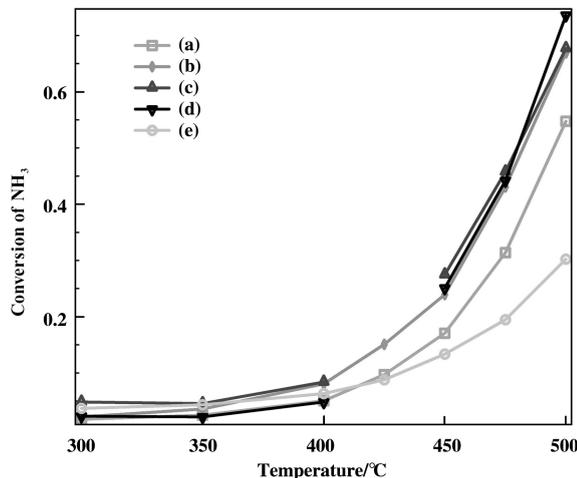


图 1 不同 CNTs 处理方法所得催化剂的氨分解反应活性
Fig.1 The activities of the catalysts with the CNTs treated by the different methods in ammonia decomposition
(a) Ru/ HNO_3 -CNTs; (b) Ru/ H_2O_2 -CNTs;
(c) Ru/KOH-CNTs; (d) Ru/NaOH-CNTs; (e) Ru/CNTs

处理方法的 CNTs 负载 Ru 催化剂的催化效果均得到了显著增强. 传统强酸处理的 CNTs 负载 Ru 催化剂从 425 °C 开始, 分解氨活性优于 Ru/CNTs, 随着反应温度的提高, 活性差距越加明显. 而强碱及双氧水处理过的 CNTs 负载 Ru 催化剂的效果进一步提高. Ru/NaOH-CNTs 在 500 °C 时对氨的分解率为 73.62%, Ru/KOH-CNTs 在 500 °C 时对氨的分解率为 67.73%, Ru/HNO₃-CNTs 在 500 °C 时对氨的分解率为 54.77%.

为了进一步考察催化剂性能, 通过改变氨气气体流速而改变 GHSV 条件. 实验结果表明随着空速的增大, 氨气的转化率持续降低. 低空速有利于实现高氨气转化率. 表 1 比较了一些典型氨分解催化剂在不同工况下的氨转化率. 数据表明负载型 Ru 催化剂的活性远大于负载型 Ni 催化剂. 不同载体, 助剂的添加及催化剂制备方法的不同使得催化剂显示出不同的催化性能. 对比碳纳米管负载的 Ru 催

化剂, 我们制备的催化剂在低 Ru 负载量、较低温度 (500 °C) 和空速下达到了较高的氨转化率.

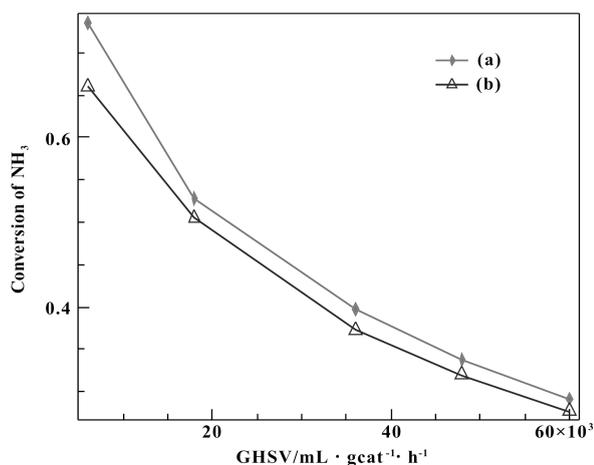


图 2 不同催化剂在不同空速下, 500 °C 时的氨分解反应活性
Fig.2 The activities of the catalysts in ammonia decomposition under the different GHSV at 500 °C

(a) Ru/H₂O₂-CNTs; (b) Ru/KOH-CNTs

表 1 一些典型催化剂的氨分解性能比较

Table 1 The comparison of NH₃ decomposition performances over some typical catalysts

Catalysts	Temperature/°C	Ru/% (Weight percentage)	GHSV/(mL · g _{cat} ⁻¹ · h ⁻¹)	Conversion/%	Reference
Ru/CNTs	450	5	30000	43.7	[21]
Ru/CNTs	550	5	30000	100	[21]
Ru@SiO ₂	550	87	30000	78.8	[22]
Ni/SiO ₂	550	-	30000	34.6	[23]
K-Ru/MgO	500	4.6	30000	72.5	[24]
Ru/NaOH-CNTs	500	2.6	6000	73.6	This work
Ru/KOH-CNTs	500	2.6	6000	67.7	This work
Ru/H ₂ O ₂ -CNTs	500	2.6	6000	66.9	This work

2.2 透射电子显微成像 (TEM)

图 3 为未经处理 CNTs、硝酸处理 CNTs、双氧水处理 CNTs 上负载 Ru 金属及 NaOH 处理 CNTs 上负载 Ru 金属催化剂的透射电子显微图 (TEM). 从图 3 中可以看出, 未经处理的 CNTs 细长并彼此缠绕团聚, 经过硝酸处理后的 CNT 尺寸上变短, 并彼此分散开. 图 3(c) 为 Ru/H₂O₂-CNTs 催化剂的 TEM 图. 图中显示出 Ru 纳米颗粒粒径很小, 平均粒径为 2.06 nm, 没有观察到如 CNTs 管团聚现象. Ru/NaOH-CNTs 与 Ru/KOH-CNTs 催化剂上 Ru 纳米颗粒的粒径相当, 较 Ru/H₂O₂-CNTs 都偏大, 平均粒径分别大概为 2.67 和 2.61 nm. 这表明双氧水处理 CNTs 比碱更容易使碳纳米管表面负载粒径更小的 Ru 纳米颗粒.

氨分解反应被认为是典型的结构敏感反应, 氨分解转化频率与 Ru 金属的颗粒尺寸密切相关, Ru

金属催化剂的活性位是由位于台阶处的 5 个相邻 Ru 原子所组成 (即 B5 位). 根据这一规则, 尺寸约 2 nm 的 Ru 纳米颗粒具有 B5 位最多, 因而可能具有最高的合成氨催化活性^[21,24]. Ru/H₂O₂-CNTs 上 Ru 纳米颗粒分布最为均匀, 平均粒径为 2.06 nm. 碱处理所得到的 Ru/NaOH-CNTs 与 Ru/KOH-CNTs 催化剂上 Ru 纳米颗粒更大, 而活性与 Ru/H₂O₂-CNTs 相当, 甚至更高. 这可能与碱处理有关. 碱金属、碱土金属等是已知的氨分解催化剂的有效助剂, 它们通常具有较好的给电子能力, 可以将电子传递给 Ru, 从而加快氨的解离吸附^[24]. 氨分解催化剂通常采用具有大比表面积、强碱性的载体, 酸性的载体将会强烈吸附氨, 阻碍了后续 N₂、H₂ 的生成及脱附. 我们采用 CNTs 作为催化剂的载体, 正是利用其较大的比表面积, 碱处理 CNTs 在提高 CNTs 分散的同时, 也起到助剂的作用.

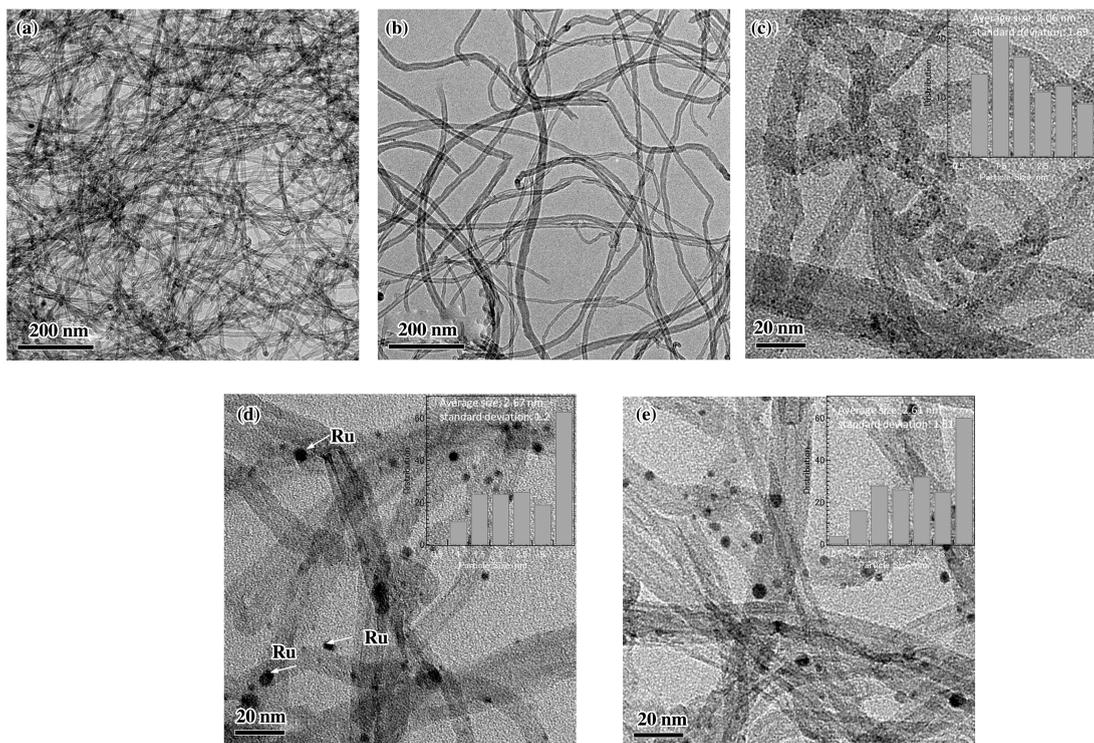


图3 催化剂的TEM图

Fig.3 TEM images of catalysts

(a) CNTs; (b) HNO₃-CNTs; (c) Ru/H₂O₂-CNTs; (d) Ru/NaOH-CNTs; (e) Ru/KOH-CNTs

2.3 X 射线衍射 (XRD)

图4为酸处理后碳纳米管、碳纳米管负载Ru

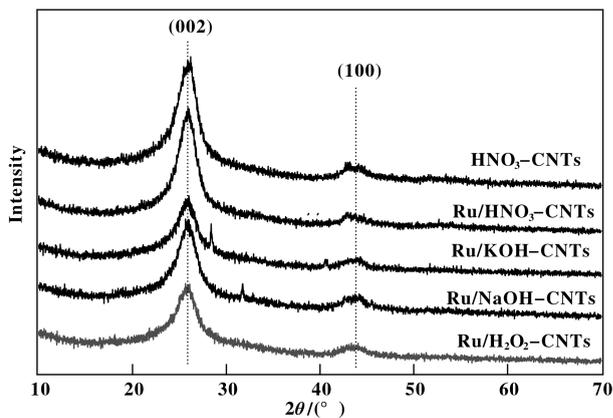


图4 催化剂的XRD谱图

Fig.4 XRD patterns of catalysts

纳米颗粒的XRD谱图。位于 $2\theta = 26^\circ$ 和 44° 的谱峰分别为碳纳米管石墨化C(002)及C(100)晶面的衍射峰^[25]。硝酸处理后的CNTs的石墨化程度最高。强碱和双氧水处理的CNTs的石墨化程度较低。图中没有观察到任何有关钌单质或化合物的衍射峰。这表明Ru在CNTs上的负载分散较好,钌单质

的尺寸过小或者晶型较差,没有达到形成XRD衍射峰的尺寸要求。Ru纳米颗粒可以在CNTs上高分散,主要是因为CNTs较大的比表面积。

2.4 程序升温还原(H₂-TPR)

图5为浸渍RuCl₃后还未还原样品的H₂-TPR图谱。以RuCl₃为钌前驱体,通常在较低温度下(<250 °C)即可充分被还原为钌单质^[26-27]。样品(e)为未经任何处理的CNTs上浸渍RuCl₃样品,其TPR谱图上在80 °C处的峰对应着RuCl₃被还原为Ru单质的氢气消耗峰。与样品(e)相比,样品(a-d)上RuCl₃还原峰均向高温方向偏移。HNO₃、强碱和H₂O₂处理CNTs负载RuCl₃的还原温度依次增加。这表明不同的处理CNTs方法强化了CNTs与Ru之间的相互作用。从还原所需要的耗氢量来看,HNO₃预处理的CNTs消耗的氢气最多,除了低温段的RuCl₃还原峰外,在250和500 °C还原温度附近还有更大的氢气消耗峰。这可能与HNO₃处理CNTs引入了大量的碳氧双键有关^[19]。这些碳氧双键被还原消耗了大量的氢气。相较而言,其它催化剂消耗的氢气几乎都用于还原CNTs上的RuCl₃,氢气的实际利用效率较高。强碱KOH处理CNTs比H₂O₂处理CNTs

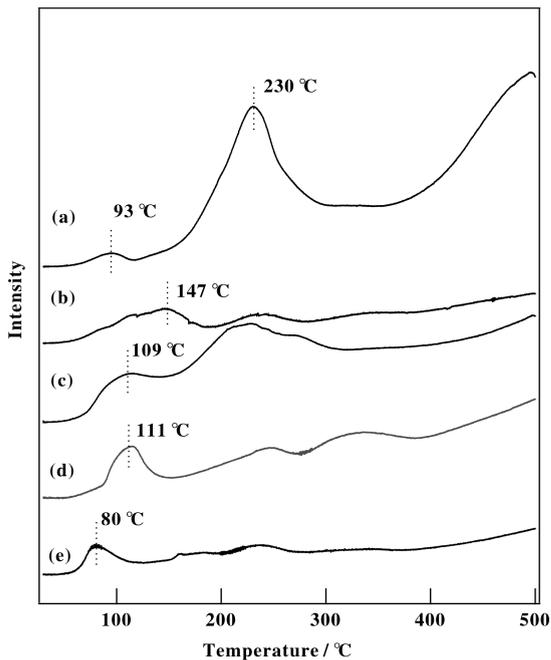


图5 催化剂的 TPR 谱图

Fig.5 The TPR spectra of catalysts

- (a) Ru/HNO₃-CNTs; (b) Ru/KOH-CNTs;
(c) Ru/NaOH-CNTs; (d) Ru/H₂O₂-CNTs; (e) Ru/CNTs

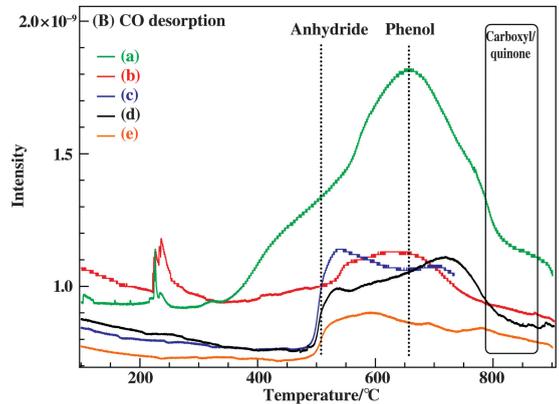
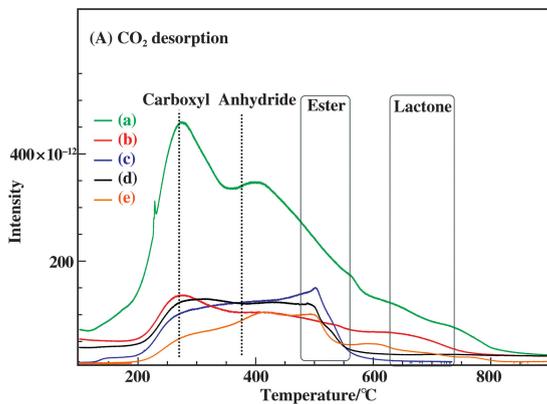


图6 经不同处理方法处理得到的 CNTs 的 TPD-MS

Fig.6 TPD-MS profiles for the catalysts with the CNTs treated by different methods

- (a) HNO₃-CNTs; (b) H₂O₂-CNTs; (c) KOH-CNTs; (d) NaOH-CNTs; (e) CNTs

对应. 结合 CNTs 上负载 Ru 催化剂的催化效果来看, 这些官能团数量的提高, 在一定程度上将有利于提高 Ru 的附着, 增强 Ru 与载体 CNTs 之间的相互作用, 从而提高了催化氨分解反应活性. 然而酸处理的 CNTs 上负载 Ru 催化剂的催化活性并没有因其表面丰富的官能基团而进一步提高. 碱及双氧水处理的 CNTs 负载 Ru 催化剂的活性都显著优于酸处理的 CNTs 上负载 Ru 催化剂. 这些结果表明强酸处理大幅改变了 CNTs 的本征结构和表面性质,

所得到的催化剂在还原阶段消耗的氢气量少.

2.5 程序升温脱附-质谱分析 (TPD-MS)

在惰性气氛中, 处理后的 CNTs 表面不同的含氧基团(如酸酐、酯、内酯和羧基)在不同温度下分解生成 CO 和 CO₂. 因此程序升温脱附-质谱 (TPD-MS) 方法成为研究 CNTs 表面化学基团种类、分布及数量情况的有力工具^[28]. 图 6 为质谱仪所记录的 TPD-MS 谱图, 其中包括了不同处理方法处理后 CNTs 的 CO, CO₂ 脱附峰.

从图中可得知, 未处理的 CNTs 上羧基、酸酐、内酯、酚、醌和羰基相对含量较少, 采用 H₂O₂ 预处理 CNTs, 使其羧基、内酯和酚、醌、羰基数量较未处理的 CNTs 有了一定的提升. 采用强碱 NaOH 和 KOH 预处理的 CNTs 催化剂, 也明显提高了 CNTs 表面的羧基、酸酐、酯和酚、醌、羰基官能团的数量, 其内酯相较于未处理的 CNTs 有少许地下降.

采用 67% 的浓硝酸处理的 CNT 催化剂, 羧基、(酸) 酐、酯、内酯、酚、醌和羰基等的数量都大幅提高, 形成了强度很高的 CO 及 CO₂ 脱附峰. 这与 TPR 中酸处理后 CNTs 所形成的强烈氢气消耗峰相

碱及双氧水这类相对“温和”处理方法更有利于合成氨分解催化剂.

3 结语

我们发现不同的预处理方法及条件显著影响了催化剂的氨分解催化性能. NaOH、KOH、H₂O₂ 处理后 CNTs 载体负载的 Ru 催化剂显示出比传统浓酸处理 CNTs 负载 Ru 更高的催化活性, 且远远高于未处理 CNTs 负载 Ru 催化剂的活性. 实验中所使用

浓硝酸, 价格高于强碱及双氧水, 且硝酸废液后续处置困难. 强碱比浓硝酸安全、便宜、易处理及回收. 这为制备高效氨分解催化剂—Ru/CNTs 提供了工艺简便、降低污染的新方法. 此外利用傅里叶红外、化学吸附表征等实验进一步研究表明, 硝酸处理 CNTs 引入了大量的羧基、酸酐、酯、内酯、酚、醌和羰基等官能团, 对 CNTs 本征结构性质影响很大. 而碱/双氧水处理 CNTs, 在其上修饰了适量的官能团, 改善了 CNTs 的疏水性, 实现了 Ru 纳米颗粒在其上的高度分散, 所制备的催化剂具备独特的金属-载体界面结构, 在较低温度下 (<500 °C) 表现出优良的氨分解性能.

参考文献:

- [1] Ye L, Richard Nayak-Luke, Rene Banares-Alcantara, *et al.* Reaction: “Green” ammonia production [J]. *Chem*, 2017, **3** (5): 712–714.
- [2] Teng H, Pradip Pachfule, WU H, *et al.* Hydrogen carriers [J]. *Nat Rev Mater*, 2016, **1**: 10659.
- [3] Guo J P, Chen P. Catalyst: NH₃ as an energy carrier [J]. *Chem*, 2017, **3** (5): 709–712.
- [4] Duan Xue-zhi (段学志), Catalysts for ammonia decomposition; structure manipulation and reaction mechanism (氨分解催化剂结构调控与反应机理研究) [D], *Doctoral Dissertation of East China University of Science and Technology* (华东理工大学博士论文), 2012.
- [5] Schuth F, Palkovits R, Schlogl R, *et al.* Ammonia as a possible element in an energy infrastructure: catalysts for ammonia decomposition [J]. *Energ Environ Sci*, 2012, **5**: 6278–6289.
- [6] Okura Kaname, Okanishi Takeou, Muroyama Hiroki, *et al.* Ammonia decomposition over nickel catalysts supported on rare-earth oxides for the on-site generation of hydrogen [J]. *Chem Catal Chem*, 2016, **8**: 2988–2995.
- [7] Bell T E, Torrente-Murciano L. H₂ production via ammonia decomposition using non-noble metal catalysts: a review [J]. *Top Catal*, 2016, **59**: 1438–1457.
- [8] Qiu Shu-wei (邱书伟), Ren Tie-zhen (任铁真), Li Jun (李珺). The latest advances in the modified catalysts for hydrogen production from ammonia decomposition (氨分解制氢催化剂改性研究进展) [J]. *Chem Indus & Engineer Pro (China)* (化工进展), 2018, **37** (3): 1001–1007.
- [9] Ju X, Liu L, Yu P. Mesoporous Ru/MgO prepared by a deposition-precipitation method as highly active catalyst for producing CO_x-free hydrogen from ammonia decomposition [J]. *Appl Catal B: Environ*, 2017, **211**: 167–175.
- [10] a. Wang Chun-lei (王春雷), Ma Ding (马丁), Bao Xin-he (包信和). Carbon nanomaterials and their heterogeneous catalytic application (碳纳米材料及其在多相催化中的应用) [J]. *Chem Indus & Engineer Pro (China)* (化工进展), 2009, **21** (9): 1705–1721.
b. Wang Bing-yang (汪兵洋), Zheng Zhi-wen (郑治文), Zhao Kang (赵康), *et al.* Application of Non-covalent functionalized graphene / carbon nanotubes supported metal complex catalyst in catalytic reaction (非共价键功能化石墨烯/碳纳米管负载型金属配合物催化剂及催化反应中的应用) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2019, **33** (1): 90–101.
c. Li Jin-lei (李金磊), Meng Yan (孟岩), Wang Jia (王嘉), *et al.* Nitrogen-doped carbon nanotube encapsulated cobalt catalytic N-alkylation of benzylalcohol with aniline (氮掺杂纳米管包覆金属钴催化苯甲醇和苯胺一步 N-烷基化反应) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2017, **31** (5): 419–427.
- [11] a. Hu M C, Yao Z H, Wang X Q. Graphene-based nanomaterials for catalysis [J]. *Indus Engineer Chem Res*, 2017, **56** (13): 3477–3502.
b. Li Meng-hui (李孟辉), Yuan Ming-wei (袁鸣蔚), Huang Jia (黄佳), *et al.* Application of graphene and its derivatives in catalysis (石墨烯及其衍生物在催化领域的应用) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2019, **33** (2): 190–199.
c. Guo Hui-xia (郭惠霞), Yan Ren-xiang (闫任翔), Xi Xiao-hua (席晓华). Oxygen reduction reaction mechanisms on Pt-doped graphene oxide catalysts in acidic medium: DFT study (Pt 掺杂氧化石墨烯在酸性介质中催化氧还原反应 DFT 研究) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2018, **32** (5): 471–480.
d. Chen Song-cong (陈松丛), Han Feng (韩峰), Liu Jian-hua (刘建华), *et al.* Progress in catalysis of ionic liquid covalently functionalized graphene oxide supported catalysts (离子液体共价键功能化氧化石墨烯负载催化材料催化反应研究进展) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2018, **32** (4): 382–396.
- [12] a. Wang Chuang (王闯). Preparation of carbon nanotubes supported metal catalysts and their performance in chloronitrobenzene hydrogenation reactions (碳纳米管负载金属催化剂的制备及其催化氯代硝基苯加氢反应性能) [D]. *Doctoral Dissertation of Dalian University of Technology* (大连理工大学博士论文), 2009.
b. Yan Chao (晏超), Huang Guan (黄冠), Gao Yu-gui (高钰贵), *et al.* The performance of catalytic ox-

- dize ethylbenzene over cobalt tetra (*p*-nitrophenyl) porphyrin supported on graphene oxide(氧化石墨烯负载四(*p*-硝基苯基)钴卟啉催化氧化乙苯的性能) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2018, **32** (2): 163–173.
- c. Lu Gong-xuan(吕功焯), Tian Bin(田彬). Formation of deuterium and helium during photocatalytic hydrogen generation from water catalyzed by Pt-graphene sensitized with Br-dye under visible light irradiation 9 溴染料敏化担载 Pt 石墨烯催化可见光制氢、氘和氦) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2017, **31** (2): 101–104.
- [13] a. Ni Jun(倪军), Luo Xiao-fang(罗小芳), Zhan Yong(詹勇), *et al.* Application and progress of the novel activated carbon in the field of catalysis(新型碳材料在催化领域中的应用及进展) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2016, **30**(3): 282–296.
- b. Pang Shao-feng(庞少峰), Yuan Hang-kong(袁航空), Wu Ya-juan(吴亚娟), *et al.* Co@N-graphene/C catalyzed oxidative amination of toluene derivatives (Co@N-石墨烯/C 催化甲苯衍生物氧化胺化研究) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2017, **31** (2): 105–120.
- [14] Yin S F, Zhang Q H, Xu B Q. Investigation on the catalysis of CO_x-free hydrogen generation form ammonia[J]. *J Catal*, 2004, **224** (2): 384–396.
- [15] Duan Xue-zhi(段学志), Zhou Jing-hong(周静红), Qian Qiang(钱刚), *et al.* Carbon nanofiber-supported Ru catalysts for hydrogen evolution by ammonia decomposition(Ru/CNFs 催化剂催化氨分解制氢) [J]. *Chin J Catal* (催化学报), 2010, **31**(8): 979–986.
- [16] Zhou S L, Lin S, Guo H. First Principles insights into ammonia decomposition catalyzed by Ru clusters anchored on carbon nanotubes: Size dependence and interfacial effects [J]. *J Phys Chem C*, 2018, **122** (16): 9091–9100.
- [17] Huang F, Liu H Y, Su D S. Graphitized nanocarbon-supported metal catalysts: synthesis, properties, and applications in heterogeneous catalysis [J]. *Sci Chin Mater*, 2017, **60**(12): 1149–1167.
- [18] Liu Teng(刘腾), Liu Yang(刘洋), Bai Xue-feng(白雪峰), Progress in preparation and application of graphene loading noble metal nanocatalyst(石墨烯负载纳米贵金属催化剂的制备与应用进展) [J]. *Chem Adhesion* (化学与黏合), 2018, **40**(6): 440–444.
- [19] Zhou Ai-lin(周爱林), Wang Hong-juan(王红娟), Fu Xiao-bo(傅小波), *et al.* The influence of acid oxidation on the functional groups of the surface of multi-walled carbon nanot(酸氧化处理对多壁碳纳米管表面基团的影响) [J]. *New Chem Mater* (化工新型材料), 2007, **35** (7): 37–39.
- [20] Chen Jing(程静), Hydrophilic modification and properties of multi-walled carbon nanotubes(多壁碳纳米管的亲水改性及性能研究) [D]. *Masteral Dissertation of Tianjin University* (天津大学硕士论文), 2014.
- [21] 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-free hydrogen in ammonia decomposition [J]. *Appl Catal B: Environ*, 2004, **48**: 237–241.
- [22] Li Y X, Yao L H, Song Y Y, *et al.* Core-shell structured microcapsular-like Ru@SiO₂ reactor for efficient generation of CO_(x)-free hydrogen through ammonia decomposition [J]. *Chem Commun*, 2010, **46**(29): 5298–5300.
- [23] Li X, Ji W, Zhao J, *et al.* Ammonia decomposition over Ru and Ni catalysts supported on fumed SiO₂, MCM-41, and SBA-15 [J]. *J Catal*, 2005, **236**: 181–189.
- [24] Su Q, Gu L L, Zhong A H, *et al.* Layered double hydroxide derived Mg₂Al-LDO supported and K-modified Ru catalyst for hydrogen production via ammonia decomposition [J]. *Catal Lett*, 2018, **148**: 894–903.
- [25] Guo X C, Dong H H, LI B, *et al.* Influence of the functional groups of multiwalled carbon nanotubes on performance of Ru catalysts in sorbitol hydrogenolysis to glycols [J]. *J Mol Catal A: Chem*, 2017, **426**: 79–87.
- [26] Ribeiro L S, Delgado J J, de Melo Órfão, *et al.* Direct conversion of cellulose to sorbitol over ruthenium catalysts: Influence of the support [J]. *Catal Today*, 2017, **279**: 244–251.
- [27] Chen W Y, Li D L, Peng C, *et al.* Mechanistic and kinetic insights into the Pt-Ru synergy during hydrogen generation from ammonia borane over PtRu/CNT nanocatalysts [J]. *J Catal*, 2017, **356**: 186–196.
- [28] Wan X Y, Zhou C M, Chen J S. Base-Free aerobic oxidation of 5-hydroxymethyl-furfural to 2, 5-furandicarboxylic acid in water catalyzed by functionalized carbon nanotube-supported Au-Pd alloy nanoparticles [J]. *ACS Catal*, 2014, **4**(7): 2175–2185.

Effects of Treatment Methods on Structure of Multi-walled Carbon Nanotubes and Activity of Supported Ru Catalyst for Ammonia Decomposition

SUN Chang-hang¹, CHEN Xin¹, LI Xin¹, KUANG Bo¹, DENG Li-dan², MA Hong-qing³,
REN Ting-yan^{4*}, JIANG Xing-mao^{2*}

(1. School of Chemical and Environmental Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205;

2. School of Chemical Engineering & Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205;

3. College of Resources and Environment, Linyi University, Linyi 27600;

4. South China Institute of Environmental Science. MEE, Guangzhou 510655)

Abstract: H_2O_2 , strong base (NaOH, KOH) and nitric acid HNO_3 were respectively used to treat CNTs. With the modified CNTs as the support, Ru/CNTs catalysts were prepared by impregnating the support with the aqueous solution of RuCl_3 and reducing by H_2 at high temperature, then the prepared catalysts were applied in the decomposition of ammonia. The dispersion and reduction properties of Ru on CNTs, as well as the chemical groups on CNTs surface were studied by XRD, TPR and TPD-MS characterization techniques. The structure-activity relationship between the structure and performance of the catalyst were explored. The results showed that the treatment of CNTs with strong alkali and hydrogen peroxide introduced a suitable number of functional groups such as carboxyl, anhydride and phenol on the surface, while the traditional nitric acid treatment introduced a large number of functional groups such as carboxyl, anhydride, ester, lactone, phenol, quinone and carbonyl, which greatly affected the intrinsic structure and properties of CNTs. The catalytic activities of Ru supported on CNTs treated with strong alkali and hydrogen peroxide are better than that of Ru supported on CNTs treated with nitric acid. This study provides a new idea for the new treatment method of CNTs, the analysis method of surface chemical functional groups on CNTs and the improvement of the catalytic activity of Ru/CNTs for ammonia decomposition.

Key words: CNTs; ammonia decomposition; surface functional groups