

圖 3-1-6 含浸 Mo 後 MWNTs 觸媒之 TEM 影像照片

(a) 含浸 5.3 wt.% Mo 之 MWNTs (40000 倍)；(b) 含浸 11.1 wt.% Mo 之 MWNTs (30000 倍)；(c) 含浸 17.6 wt.% Mo 之 MWNTs (70000 倍)；(d) 含浸 25 wt.% Mo 之 MWNTs (20000 倍)。

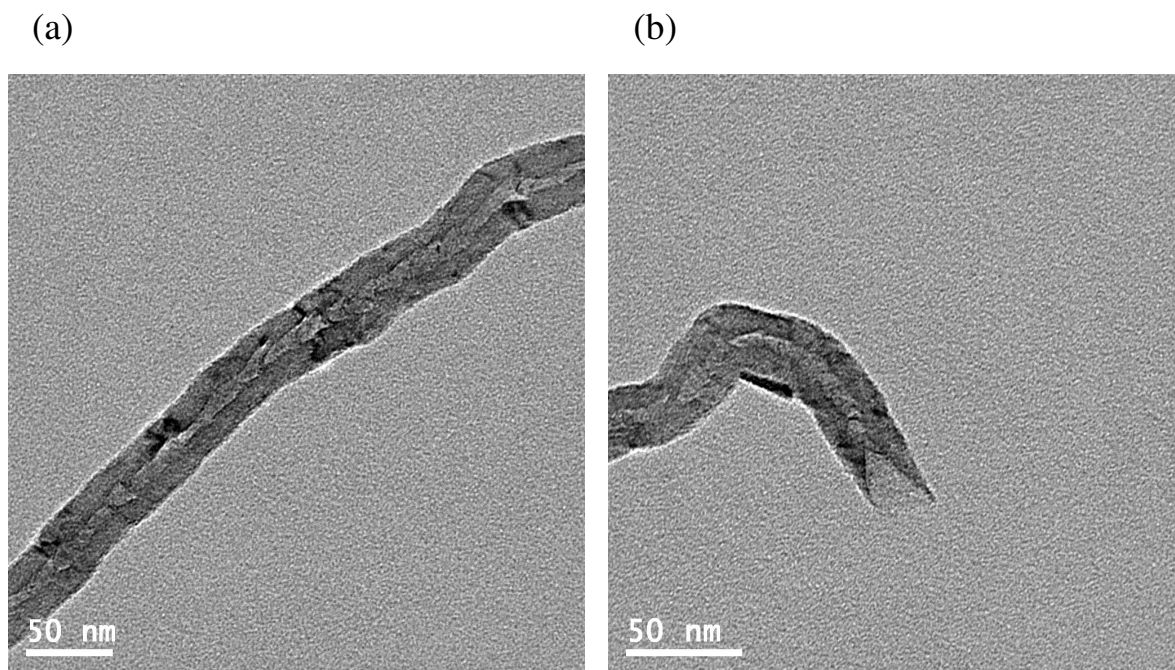


圖 3-1-7 17.6 Mo/MWNTs 觸媒之 TEM 影像照片

另外，透過化學吸附測試金屬分散度，以實驗之數據與我們所目測的 TEM 圖做對照。所謂金屬分散度，其定義是觸媒表面上的金屬原子數目與全部之金屬原子數目的比例，若比例為 100%，則表示所有金屬原子皆可與外界接觸。本實驗所用之觸媒其 MoO_3 皆預先在氫氣環境下升至 500°C 還原 1 小時，經過還原的 MoO_2 顆粒於低溫下會與一氧化碳產生化學吸附，假設每個鉬金屬的表面只與一個 CO 分子發生化學吸附(即 $\text{CO}/\text{Mo}_{\text{surface}}=1$)，CO 分子在鉬金屬表面形成單層吸附後，透過公式計算可知每克觸媒其一氧化碳吸附量與金屬分散度。由表 3-1 我們可看出含浸 5.3 wt.% 以下的鉬具有很高的分散度，

5.3 Mo/MWNTs 為 48.2%，2.6 Mo/MWNTs 更高至 87.1%。在 5.3 Mo/MWNTs 的 TEM 圖中可見均勻黑點；而超過 11.1 wt.% 鉬含量的觸媒其分散度直接下滑到只有 10% 左右，其大小趨勢正好與我們看到團聚情形的 TEM 圖吻合，而 CO 吸附量在此時當然隨含浸金屬增加而變大。而 CO 吸附量在高分散度樣品(2.6 Mo/MWNTs 與 5.3 Mo/MWNTs)中有增加之趨勢；在低分散度(11.1 Mo/MWNTs、17.6 Mo/MWNTs、25 Mo/MWNTs)樣品中，吸附量亦有增加的趨勢。

表 3-1 不同比例的鉬金屬含浸於 MWNTs 的分散度

| 觸媒種類 | 分散度(%) | CO 吸附量($\mu\text{mol/g}$) |
|---------------|--------|-----------------------------|
| 2.6 Mo/MWNTs | 87.1 | 32.4 |
| 5.3 Mo/MWNTs | 48.2 | 35.9 |
| 11.1 Mo/MWNTs | 8.8 | 13.1 |
| 17.6 Mo/MWNTs | 10.9 | 24.3 |
| 25 Mo/MWNTs | 11.2 | 33.2 |

3.1.2. 觸媒比表面積、孔洞體積與孔洞大小分佈

由圖 3-1-8 (a)可觀察到 MWNTs 屬於第 IV 型之等溫線，在 P/P_0 值小於 0.4 時， N_2 吸附量隨分壓的升高逐漸增加，此刻進行單層吸附。當 P/P_0 在 0.4-1.0 之間時，有明顯的遲滯曲線產生，這是由於 N_2 在孔洞內產生毛細管凝聚作用使得 N_2 的吸附量快速增加，脫附時礙於管狀孔道，相同分壓下 N_2 脫附較慢產生遲滯現象。而曲線的陡峭程度表示觸媒的孔洞大小尺寸相當均勻，這種形態類似於 deBoer 定義的五種遲滯曲線之 1 型 [2]，其口徑與內部徑差小，近似網筒型。而對照其孔徑分佈圖 3-1-8 (b)，可發現絕大部份尺寸的孔洞分佈是介於 10-100 nm，此為碳管間之交錯處形成的孔洞 [16]，而少部份分佈於 3-4 nm 為碳管本身之內徑。

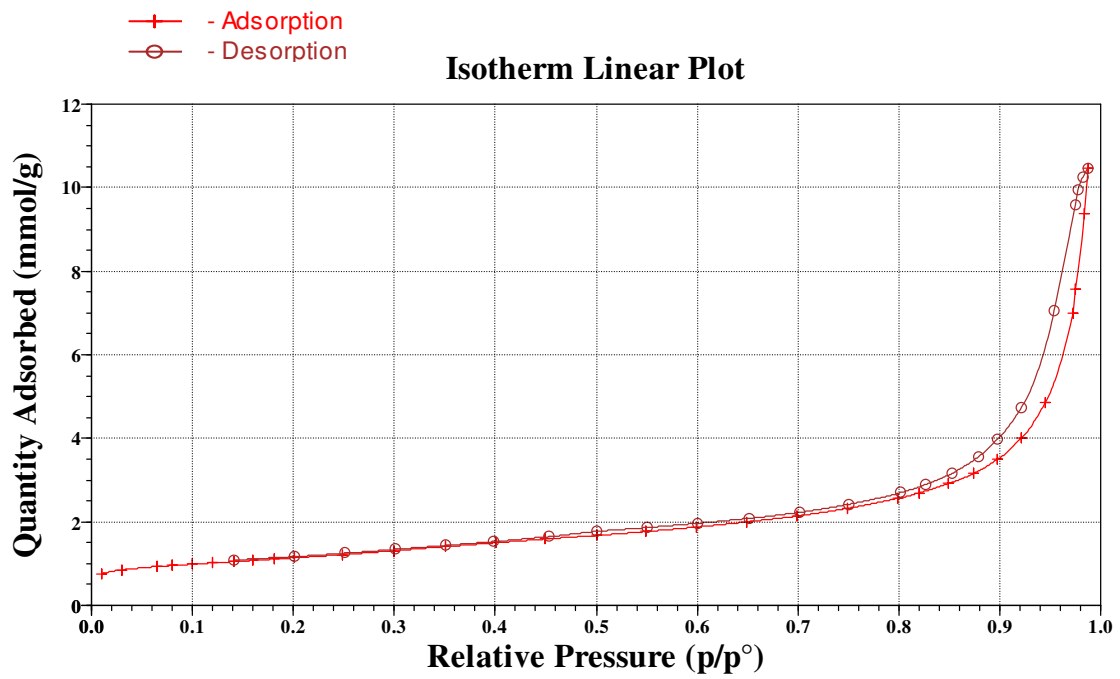
此外，圖 3-1-9 至 3-1-15 中的(a)皆有陡峭的曲線，顯示含浸鉬之後的觸媒，同樣具有中孔洞的結構，且對照孔徑分佈圖 3-1-9 至 3-1-15 中的(b)，孔洞大小皆一致且大約介於 10-100 nm，等溫吸附-脫附曲線觀察到相對壓力約在 0.4-1.0 的範圍中有一遲滯迴路，當鉬的含量增加時，遲滯迴路之陡峭程度逐漸減小，表示其孔洞大小分佈均勻度下降， MoO_3 之結塊影響孔洞均勻性。

由表 3-2 可觀察到，在 5.3 wt.%Mo 含量以下的觸媒比表面積有隨著鉬含量增加而提高的趨勢，此為氧化鉬在碳管表面均勻分散，所以比表面積有提高的情形，而孔洞體積也有些微提升。但鉬含量從 11.1 wt.%繼續增加到 25 wt.%時，表面積卻呈現下滑的狀況，推測其原因可能是由於鉬金屬源含量較多的時候堵塞了孔洞，且產生團聚現象，造成總比表面積下降，孔洞體積也產生下滑。

圖 3-1-14 與 3-1-15 為加入鉀金屬源改質後之觸媒，細看其(b)圖小孔洞之體積變化，由未改質之 11.1 Mo/MWNTs (圖 3-1-12)的 0.19 cm³/g，下降到 0.12 cm³/g (2 K/11.1 Mo/MWNTs)，推測為鉀金屬源進入碳管管徑中，管內體積因而下降。而 2 K/11.1 Mo/MWNTs 之大孔洞體積大幅提升，似乎是鉀含量提高促使鉬金屬更高度分散，這部分留待觸媒晶體的測定再行探討。

另外，圖 3-1-16 與 3-1-17 為不同載體(SiO₂、 γ -Al₂O₃)之觸媒，含浸鉬之比例為 5.3 wt.%。兩組材料在吸附圖之表現皆有遲滯迴路，在 P/P₀ 值小於 0.7 時，N₂ 進行單層吸附，當 P/P₀ 在 0.7-1.0 之間時，有明顯的遲滯曲線產生，皆屬於均勻之中孔材料，其比表面積分別為 169.9 m²/g 與 28.9 m²/g，孔洞體積為 1.25 cm³/g 與 0.26 cm³/g，平均孔洞大小為 26.9 nm 與 31.0 nm。

(a)



(b)

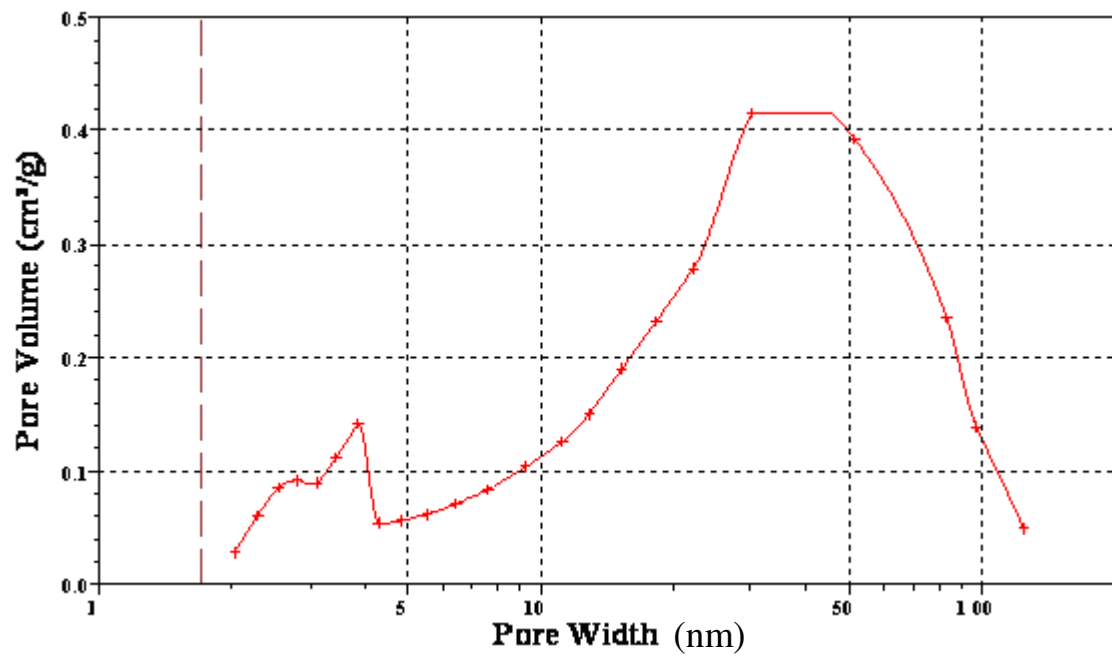
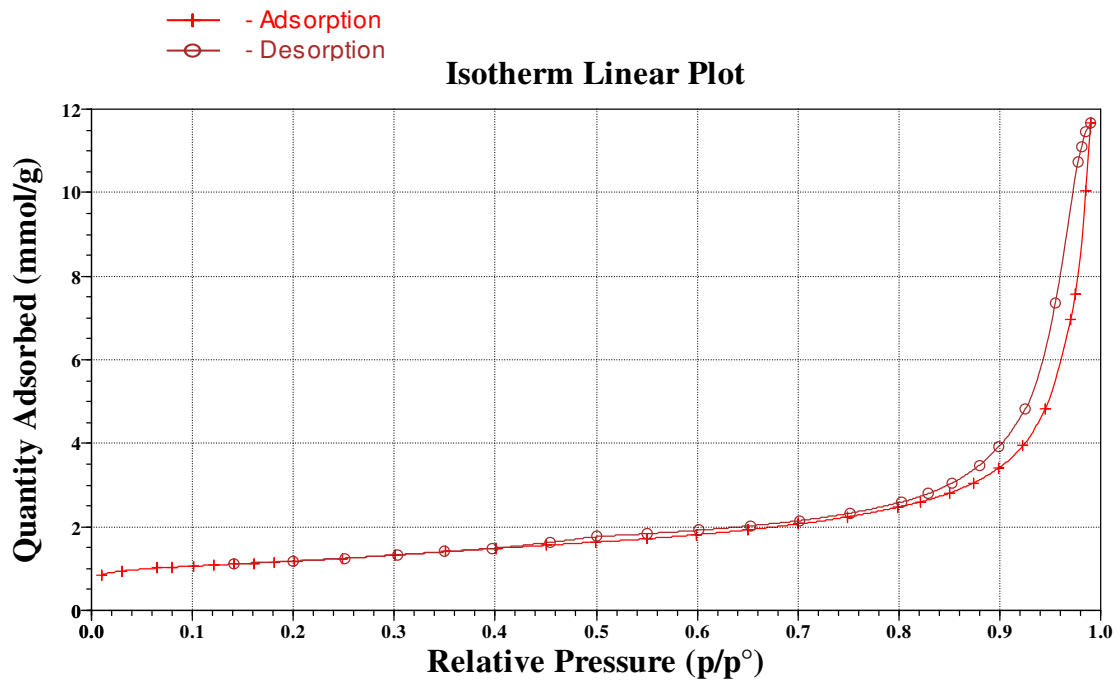


圖 3-1-8 MWNTs 觸媒之(a)等溫吸附、脫附曲線；

(b)孔徑直徑分佈圖

(a)



(b)

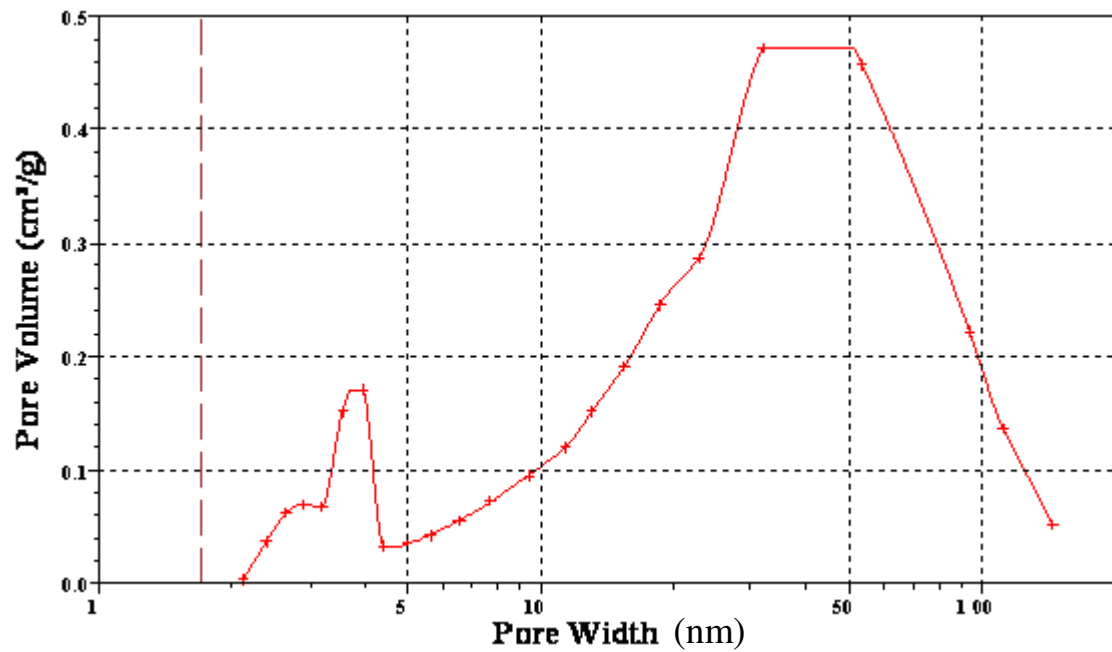
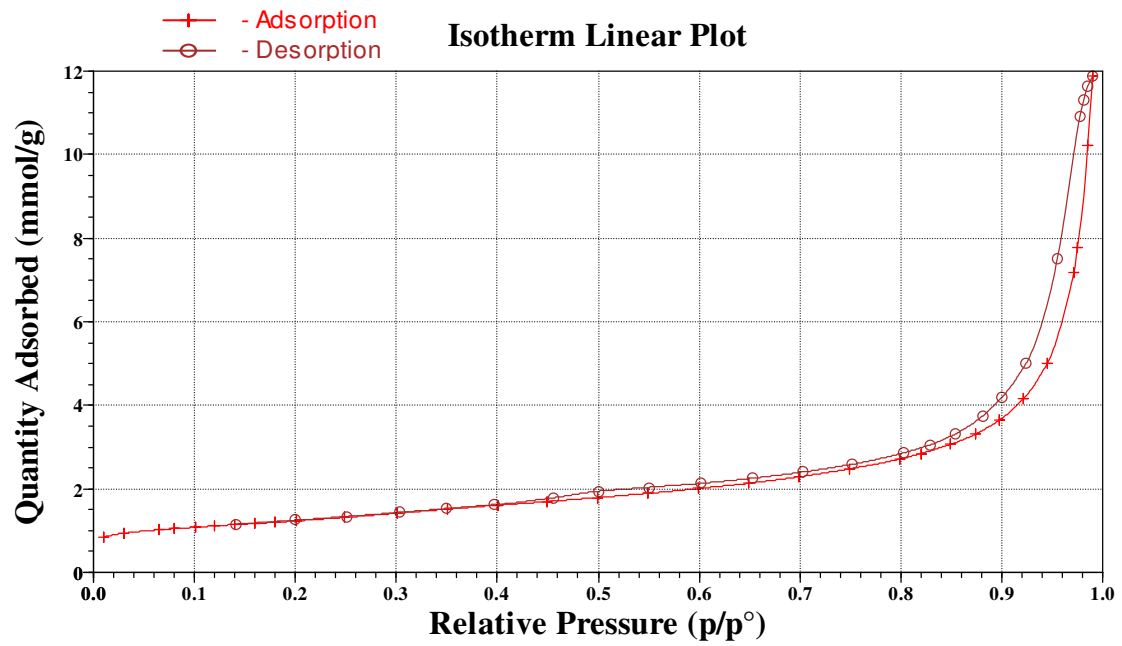


圖 3-1-9 2.6 Mo/MWNTs 觸媒之(a)等溫吸附、脫附曲線；

(b)孔徑直徑分佈圖

(a)



(b)

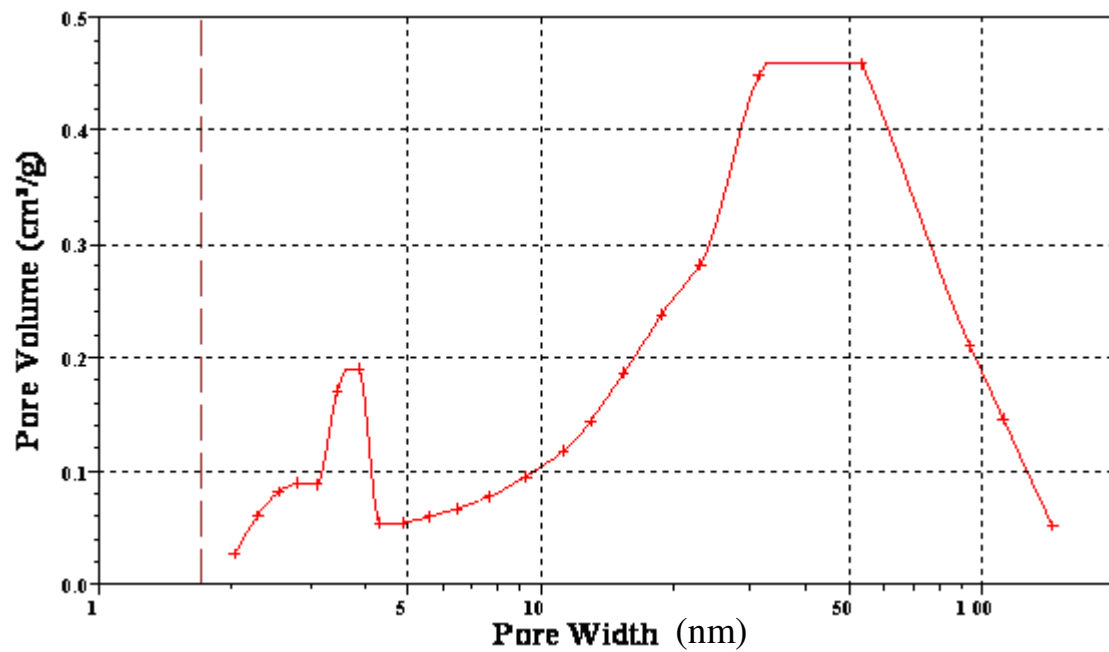
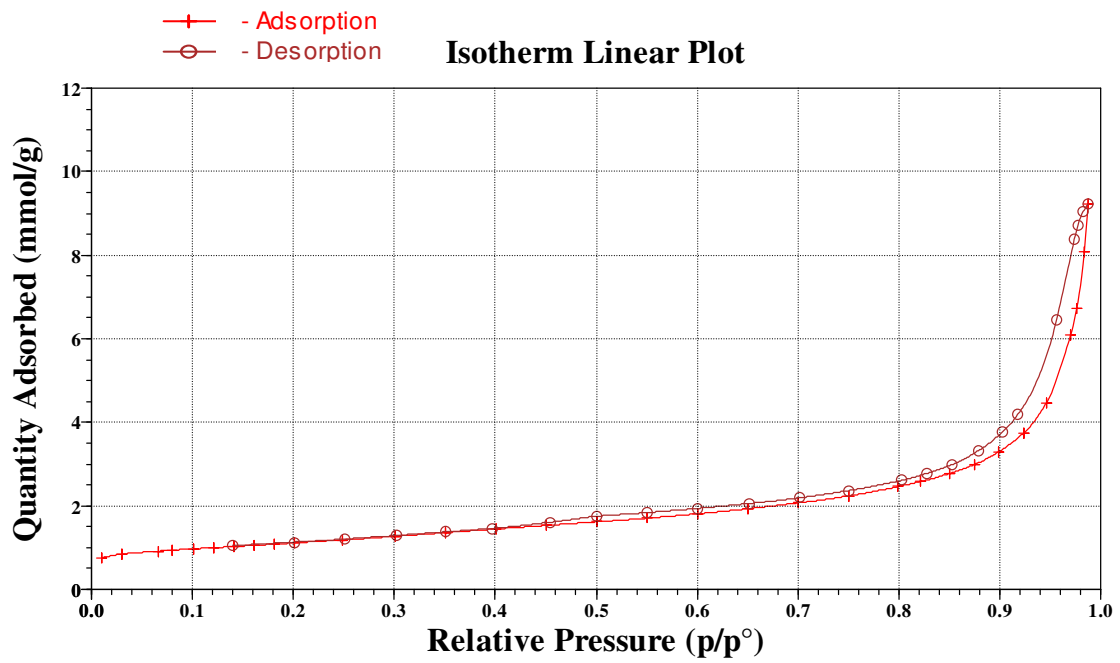


圖 3-1-10 5.3 Mo/MWNTs 觸媒之(a)等溫吸附、脫附曲線；

(b)孔徑直徑分佈圖

(a)



(b)

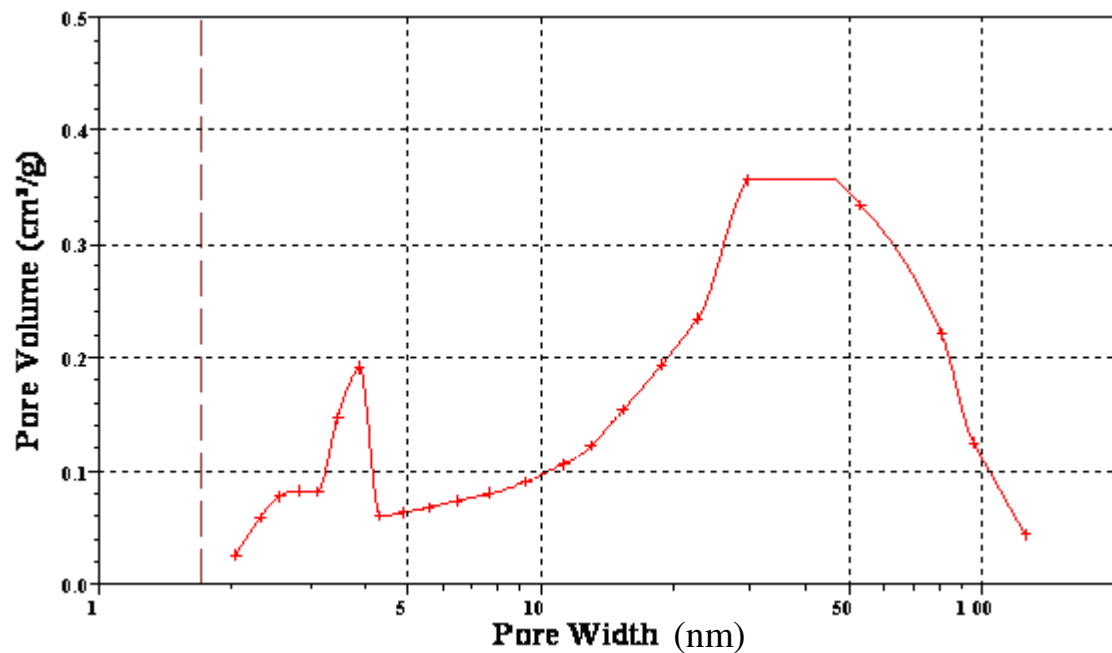
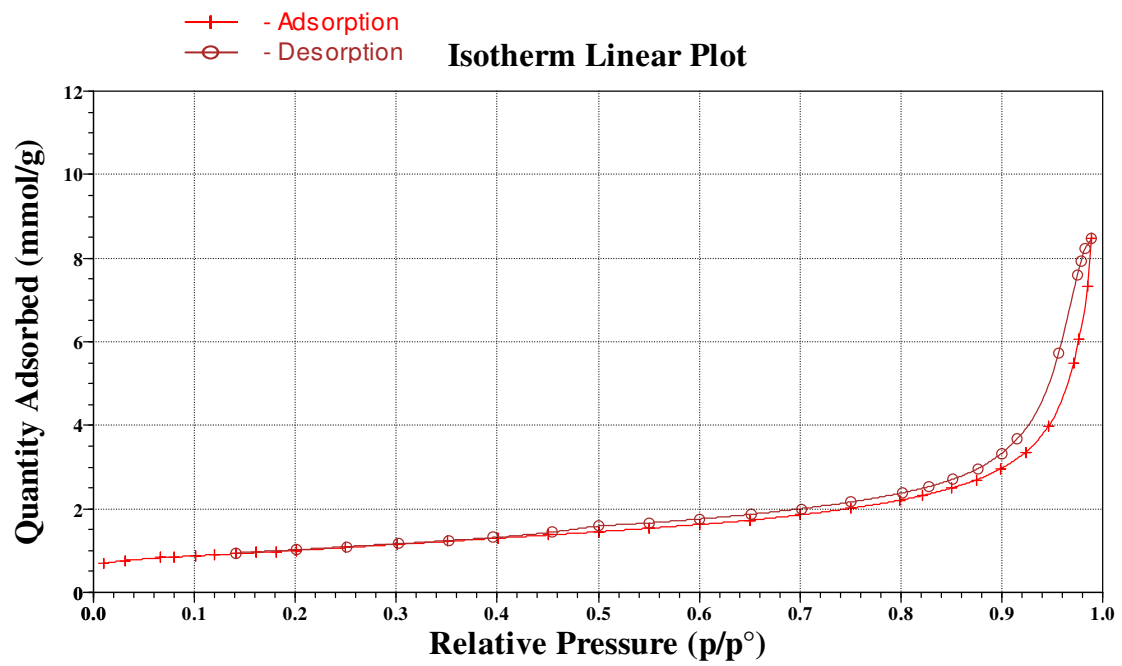


圖 3-1-11 11.1 Mo/MWNTs 觸媒之(a)等溫吸附、脫附曲線；

(b)孔徑直徑分佈圖

(a)



(b)

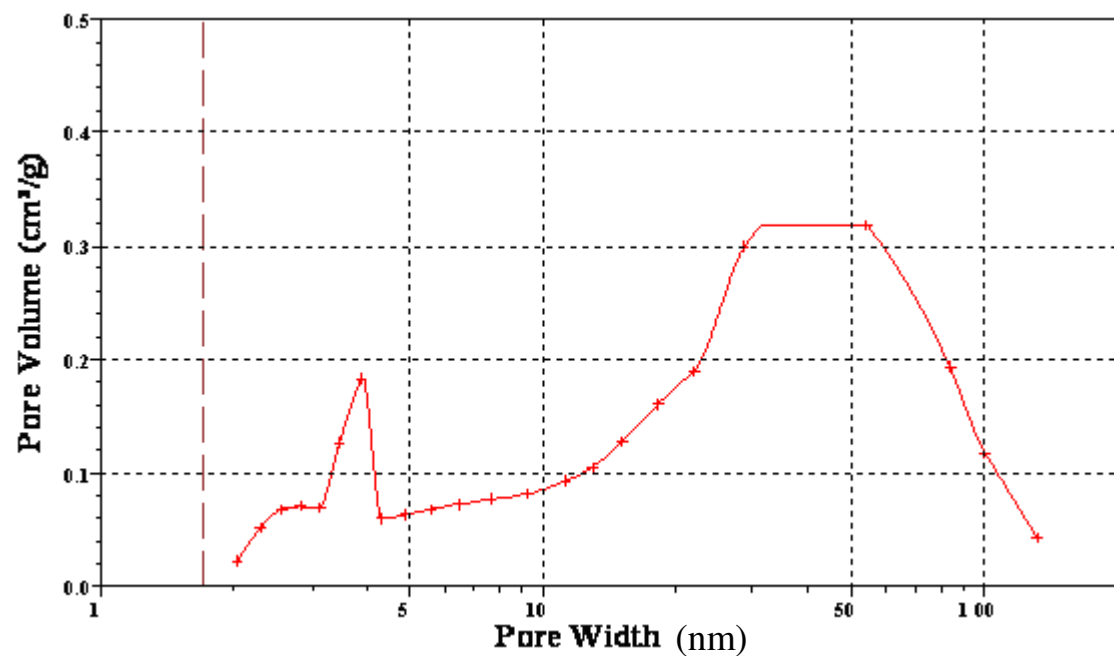
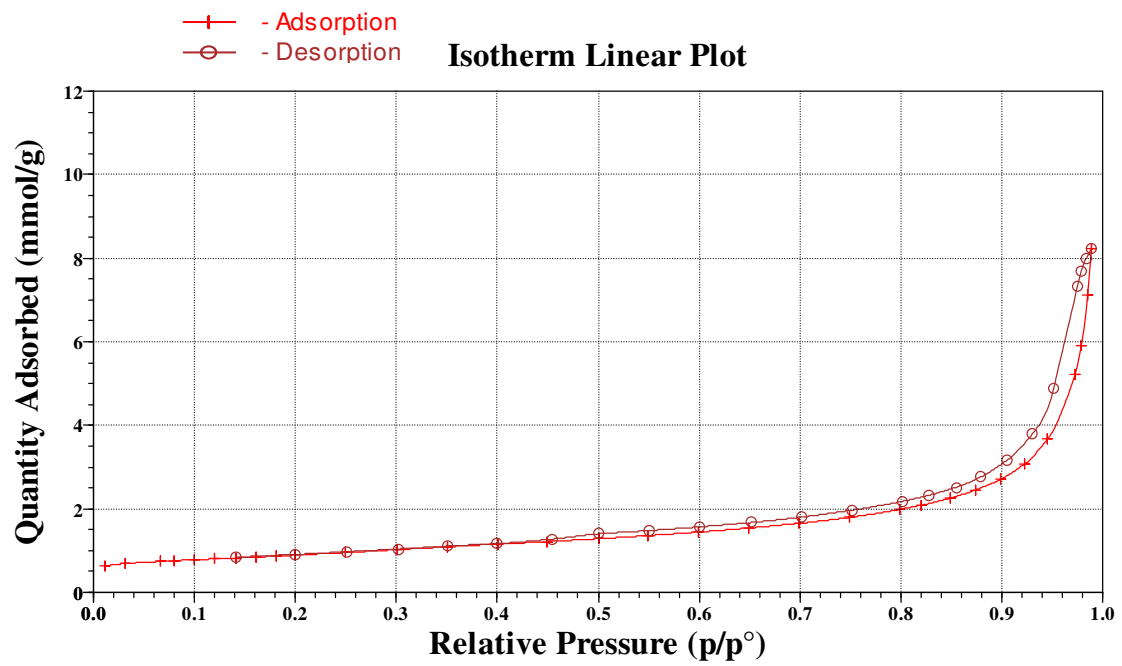


圖 3-1-12 17.6 Mo/MWNTs 觸媒之(a)等溫吸附、脫附曲線；

(b)孔徑直徑分佈圖

(a)



(b)

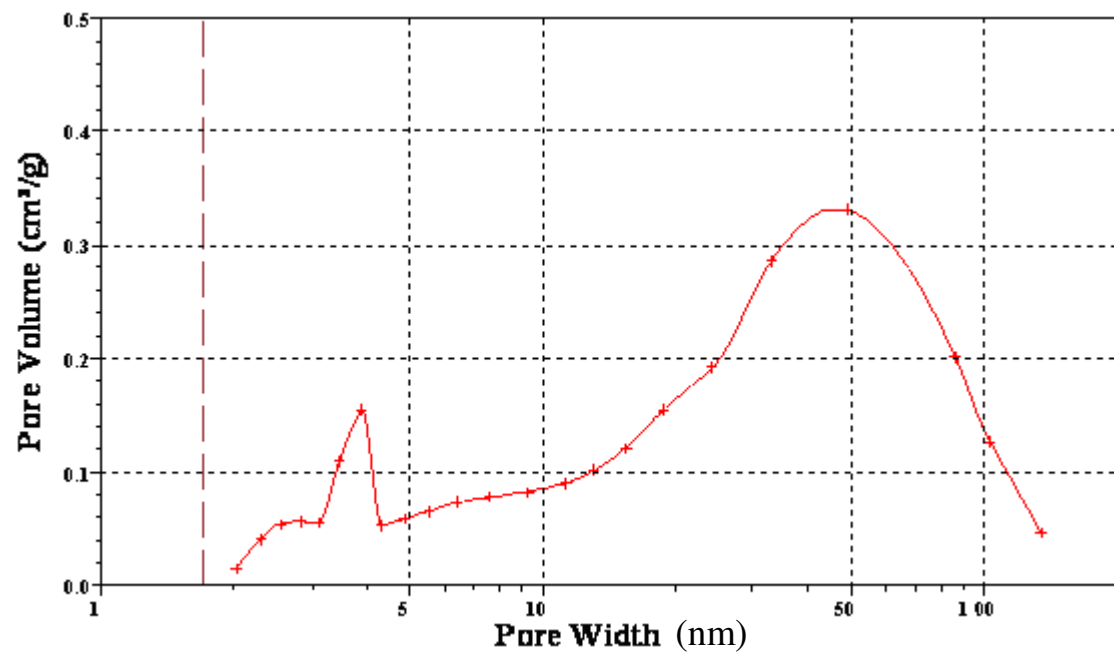


圖 3-1-13 25 Mo/MWNTs 觸媒之(a)等溫吸附、脫附曲線；

(b)孔徑直徑分佈圖

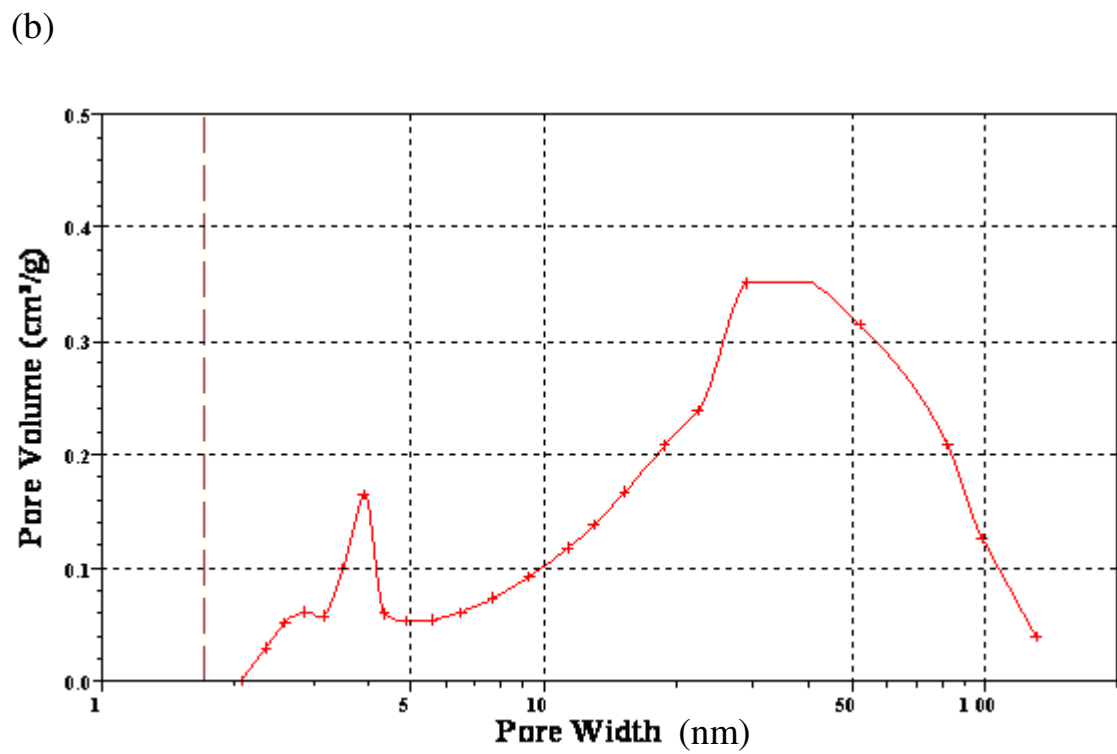
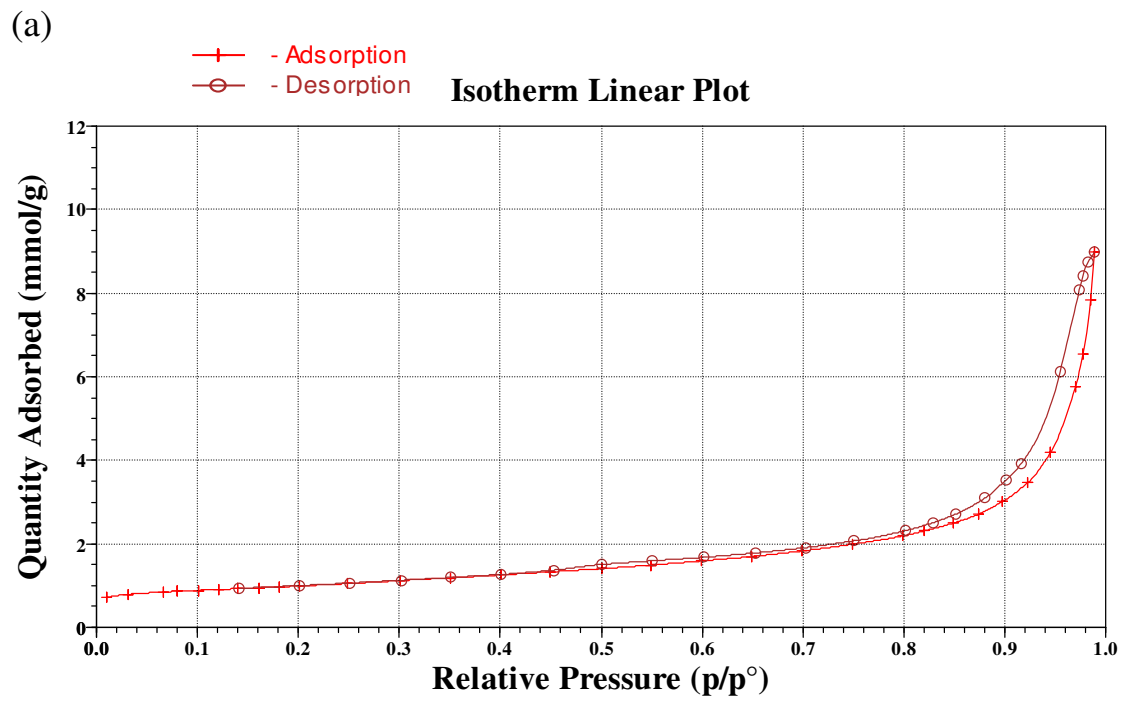


圖 3-1-14 1 K/11.1 Mo/MWNTs 觸媒之(a)等溫吸附、脫附曲線；

(b)孔徑直徑分佈圖

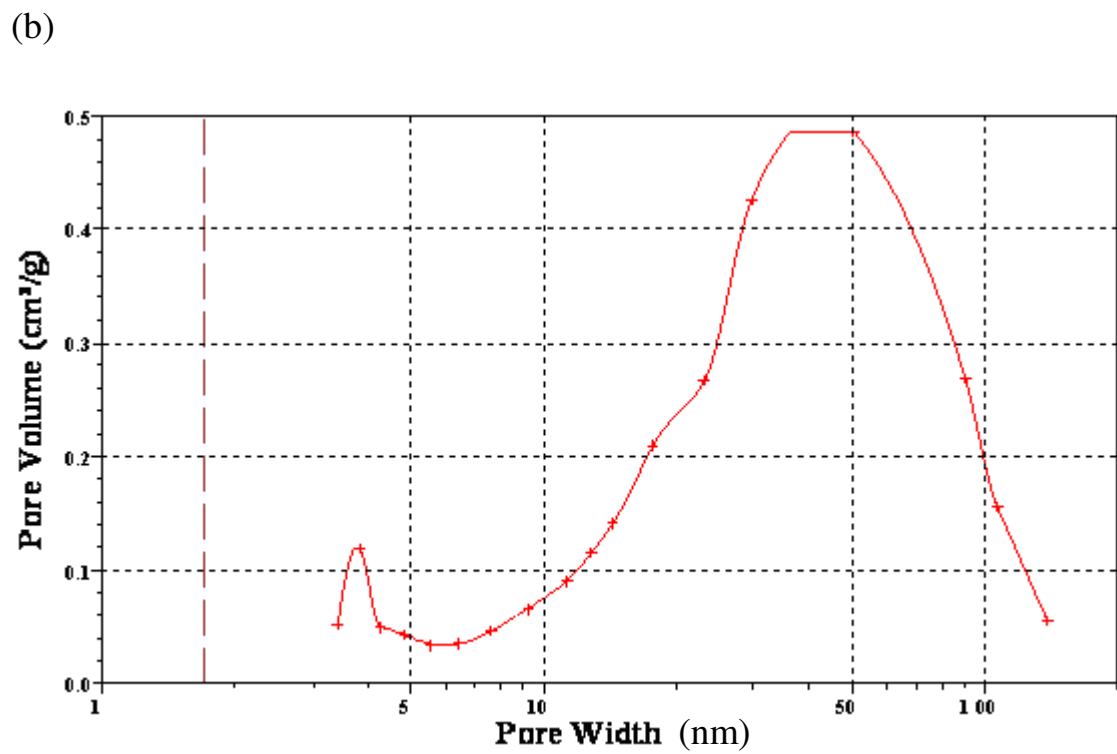
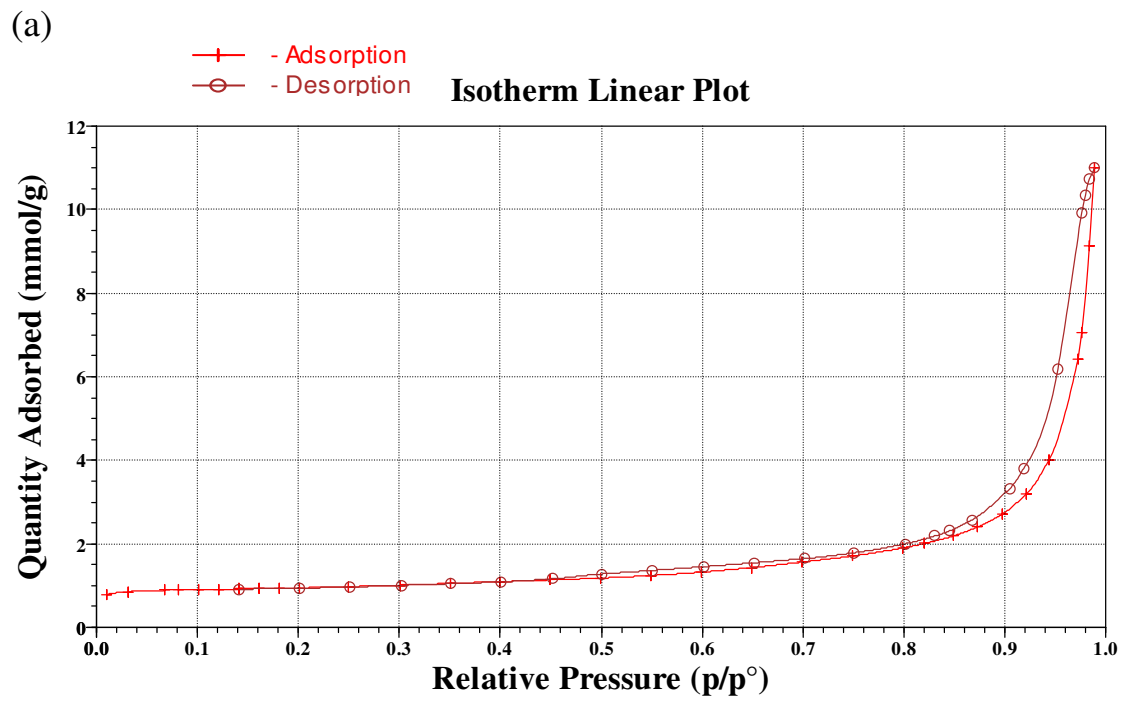


圖 3-1-15 2 K/11.1 Mo/MWNTs 觸媒之(a)等溫吸附、脫附曲線；

(b)孔徑直徑分佈圖

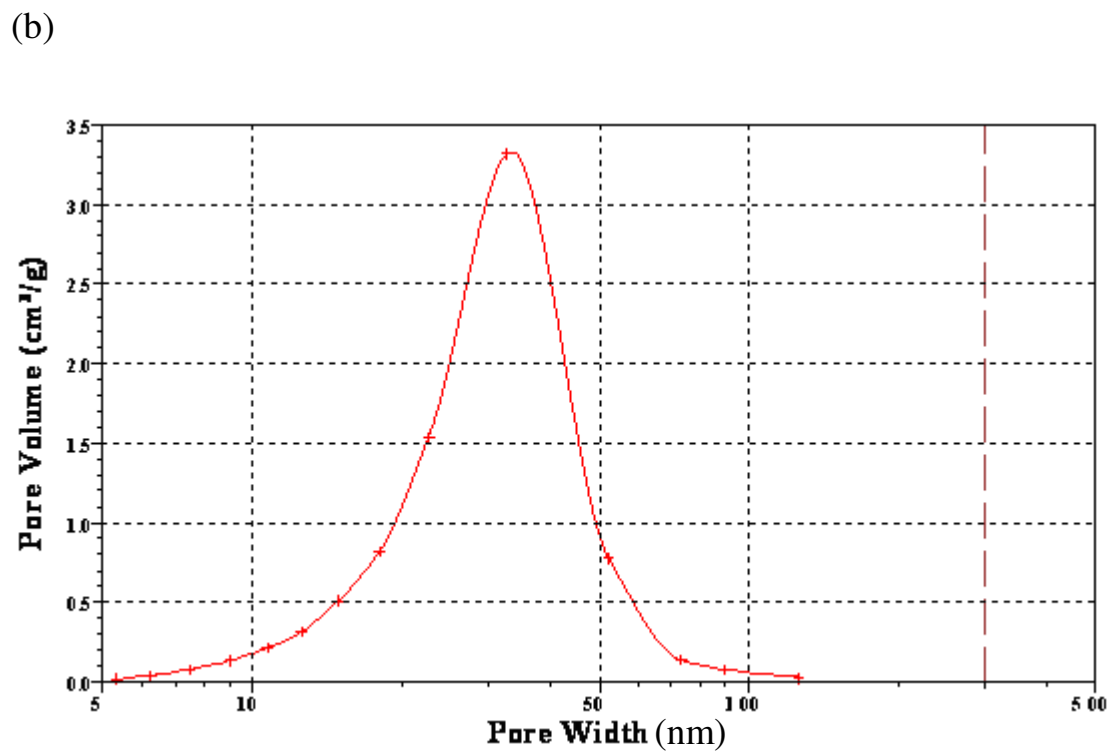
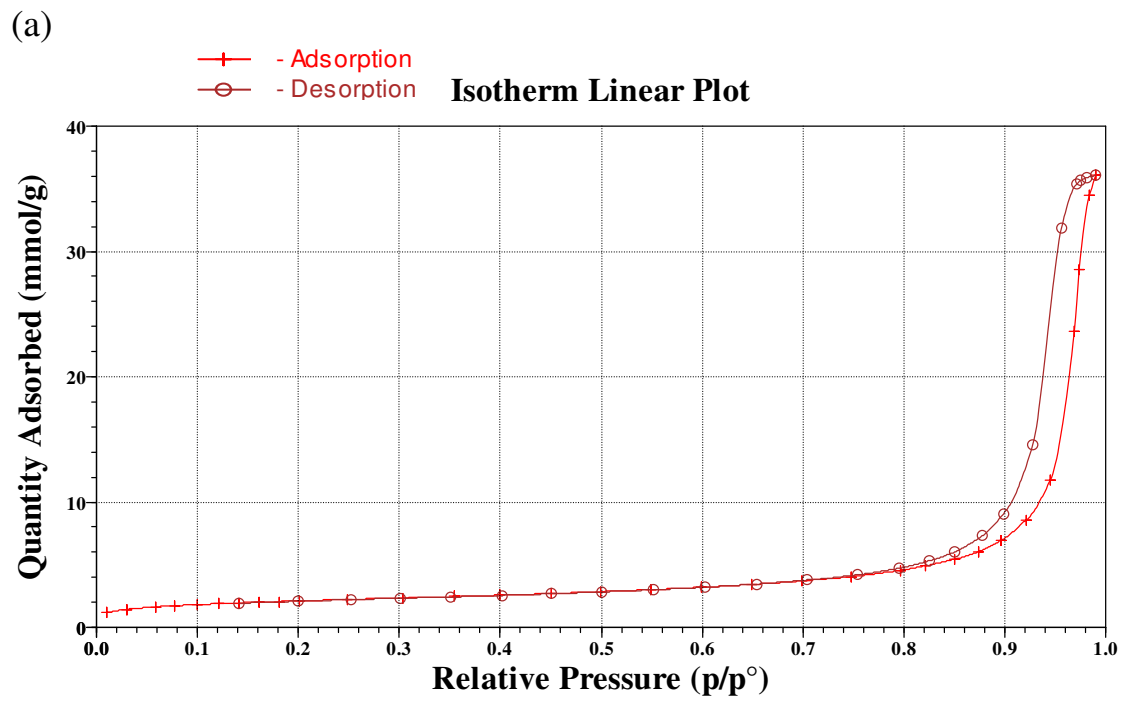


圖 3-1-16 5.3 Mo/SiO₂ 觸媒之(a)等溫吸附、脫附曲線；

(b)孔徑直徑分佈圖

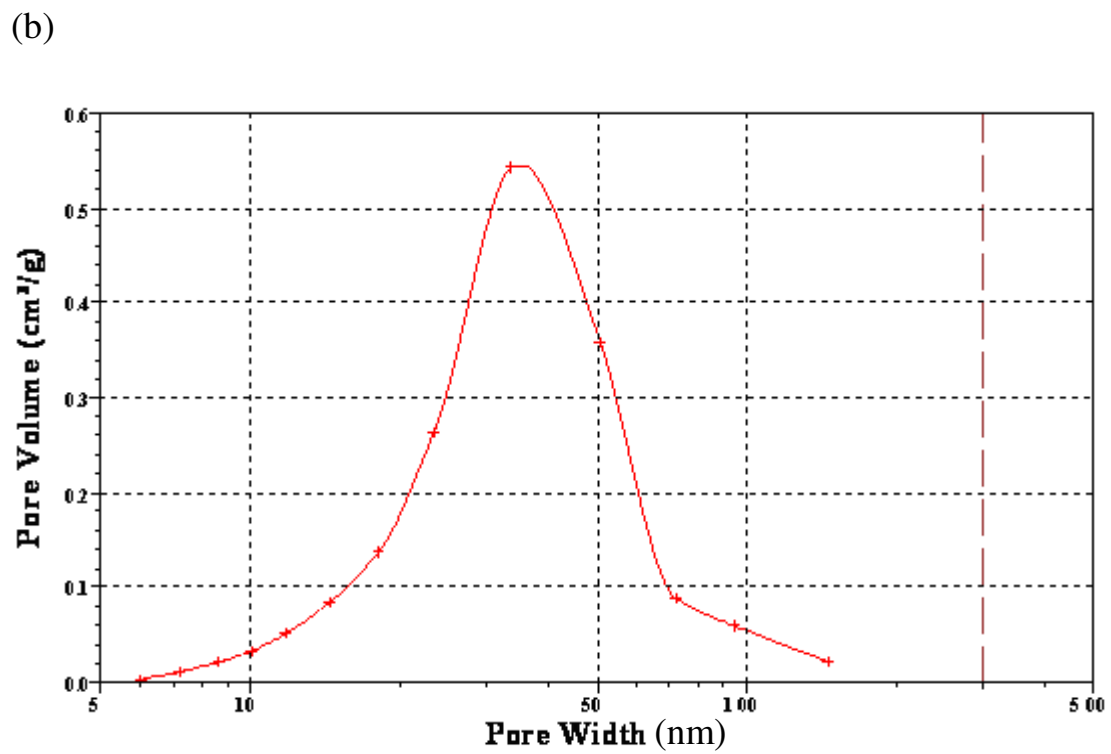
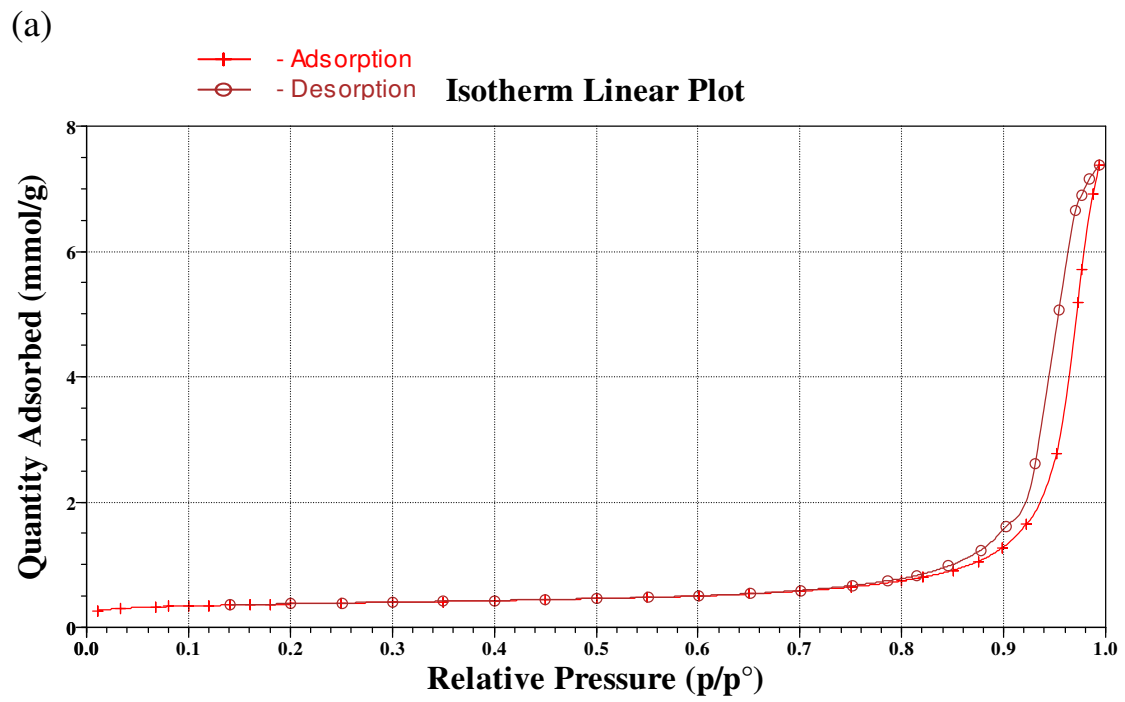


圖 3-1-17 5.3 Mo/ γ - Al_2O_3 觸媒之(a)等溫吸附、脫附曲線；

(b)孔徑直徑分佈圖

表3-2 各種觸媒之比表面積、孔洞體積、孔洞直徑

| 觸媒種類 | 比表面積 (m ² /g) | 孔洞體積 (cm ³ /g) | 孔洞直徑 (nm) |
|--|-------------------------------|--------------------------------|----------------|
| MWNTs | 90.4 | 0.37 | 15.1 |
| 2.6 Mo/MWNTs | 92.0 | 0.40 | 18.4 |
| 5.3 Mo/MWNTs | 97.9 | 0.42 | 16.0 |
| 11.1 Mo/MWNTs | 87.9 | 0.33 | 13.9 |
| 17.6 Mo/MWNTs | 79.4 | 0.30 | 14.0 |
| 25 Mo/MWNTs | 70.6 | 0.29 | 15.3 |
| 1 K/11.1 Mo/MWNTs | 77.2 | 0.31 | 16.1 |
| 2 K/11.1 Mo/MWNTs | 71.3 | 0.38 | 24.0 |
| 5.3 Mo/SiO ₂ | 170 | 1.25 | 26.9 |
| 5.3 Mo/ γ -Al ₂ O ₃ | 28.9 | 0.26 | 31.0 |

3.1.3. 觸媒晶體的測定

以 X-ray 繞射儀來探討固體觸媒之晶型結構。X-射線的波長小，與結晶面距離相當，其波長大約在 1Å (10⁻¹⁰ m) 左右，故可以用來測定原子間的距離。晶體中原子會規則排列成所謂的原子面，以米勒指數(h k l)來表示。而(h k l)的原子面間距我們以 d_{hkl} 作代表。

目前為止尚未有奈米碳管之 JCPDS 卡號，因此皆參考石墨樣本，但以何種石墨卡號亦無標準，我們所能得到的資訊如圖 3-1-18(a)，在碳管(0 0 2)面約在 2θ = 26°，透過布拉格公式 nλ = 2d sinθ，可知 d₀₀

$d_{200} = 0.342 \text{ nm}$ ，此數值代表多壁奈米碳管內之碳層間距。另一較小訊號 (100) 在 $2\theta = 43.5^\circ$ ，表示碳管具有良好之石墨結構 [36]。

Mo^{6+} 離子半徑： 0.62 \AA ， O^{2-} 離子半徑： 1.4 \AA ， r_c/r_a 約等於 0.44。一般 r_c/r_a 在 0.41~0.73 配位數為 6，屬正八面體 (octahedral)。文獻 [37] 指出 $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ 觸媒在 6 wt.% 以上開始形成 orthorhombic 多層結晶；6 wt.% 屬理論 monolayer 結晶飽和 [37]。圖譜 3-1-18 (a)~(d) 顯示 MWNTs 負載較多量鉬之特徵波峰米勒指數，(020)、(110)、(040)、(021)、(111)、(060)、(200)、(002) 代表晶格繞射面，與文獻相符合 [38]，圖中 (040) 與碳管訊號重疊，故無加以標示。圖譜 3-1-19 (a)~(f) 表示各個特徵波峰所屬物質，圖中可知在 5.3 wt.% 鉬含量以下， MoO_3 高度分散於 MWNTs，隨著 Mo wt.% 增加， MoO_3 的結晶訊號越來越強，而碳管訊號減弱，在表面結構上可能有部分破壞。另外，還可以利用 Debye-Scherrer 公式 ($t = 0.89 \lambda / \beta \cos\theta$ ； t 為顆粒大小、 λ 為波長、 β 為波峰之半高寬) 計算出 MoO_3 金屬顆粒的大小，由圖 3-1-19(c)-(f) MoO_3 的特徵波峰較為明顯，在 $2\theta = 12.5^\circ$ 、 23.2° 、 33.6° 處計算顆粒大小如表 3-3 所示，可得到顆粒大小大致分布在 8-18 nm，而 TEM 所拍攝之顆粒約在 8-50 nm，由於高含浸百分比的 MoO_3 較容易有團聚情形，從圖中所示為塊狀黑點，不易區分內部顆粒大小，因此量測到之顆粒上限較大。圖 3-1-20 鉀修飾後各種媒

之 XRD 圖譜，隨著鉀含量提高，碳管與 MoO_3 之結晶訊號有相對降低的趨勢。當鉀含量為 2 wt.% 時，其加入促使 MoO_3 之六配位結構重新分散，使原來 MoO_3 的結晶訊號減弱很多。

文獻[39]中提及鉀含浸與氧化鉬結合優先於與載體，且促使 MoO_3 之六配位結構部份重新分散，過程中不產生 K-Mo 之結晶。文獻[40]則說明當 MoO_3 含浸百分比越高，鉀加入越易產生 $\text{K}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ 結晶。圖 3-1-21 為 5.3 Mo/ SiO_2 之 XRD 圖譜，圖中有一寬峰，其繞射角度為 22° 屬 SiO_2 之非晶型相，其餘部分所見之特徵波峰，顯示在 5.3 wt.% 的 Mo 含量下， MoO_3 結晶已產生。圖 3-1-22 為 5.3 Mo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 之 XRD 圖譜， $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 特徵波峰在 $2\theta = 37.5^\circ$ 、 46° 、 67° ，這些波峰訊號可看出較為狹窄，故可了解載體燒結情形嚴重，印證比表面積偏低的結果。另外在 33.6° 與 39° 屬 MoO_3 之訊號，表示產生團聚之結晶 [3, 38]。

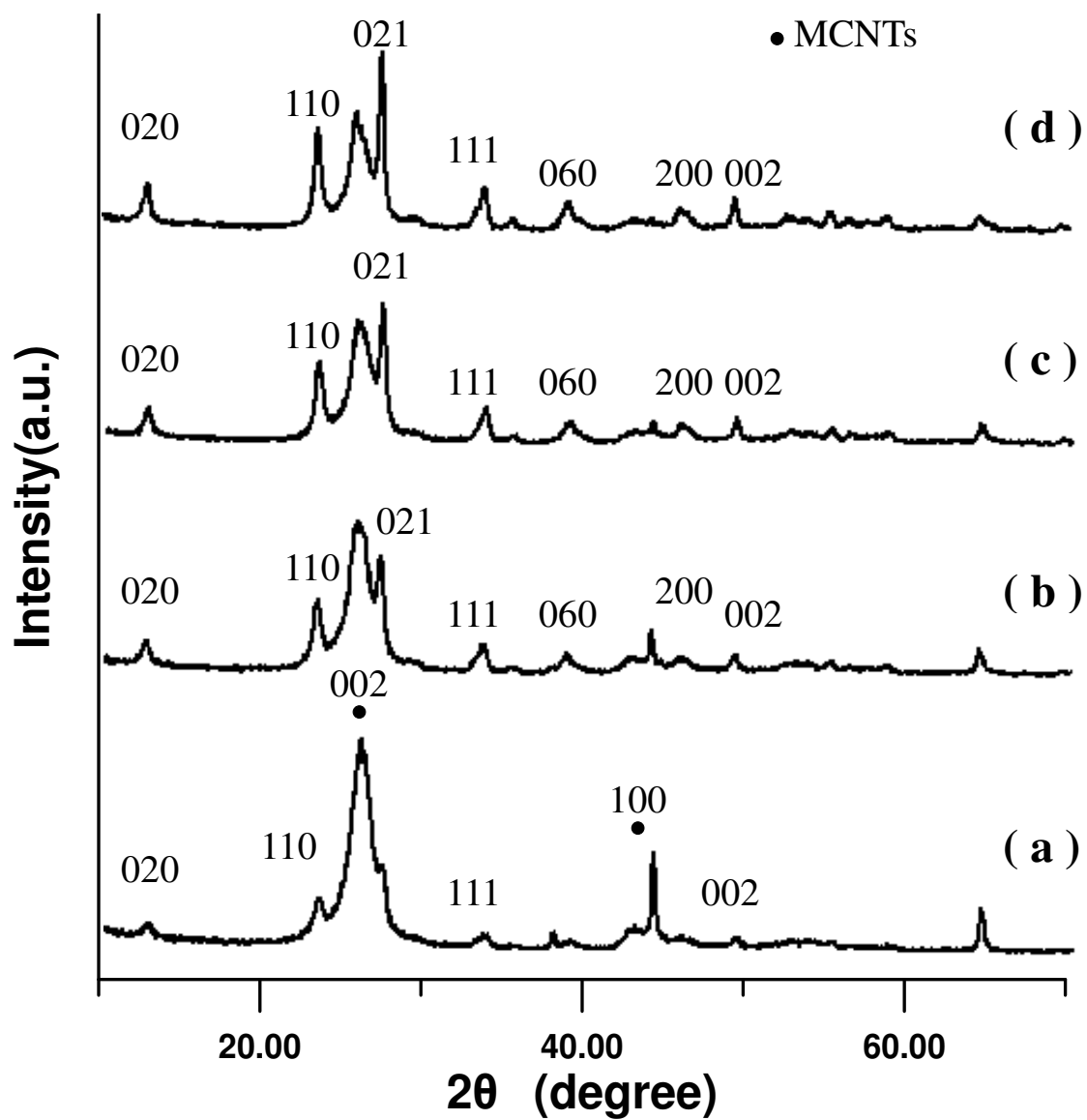


圖 3-1-18 各種觸媒 XRD 圖譜之米勒指標 [38]。

(a)5.3 Mo/MWNTs ; (b)11.1 Mo/MWNTs ;

(c)17.6 Mo/MWNTs ; (d)25 Mo/MWNTs

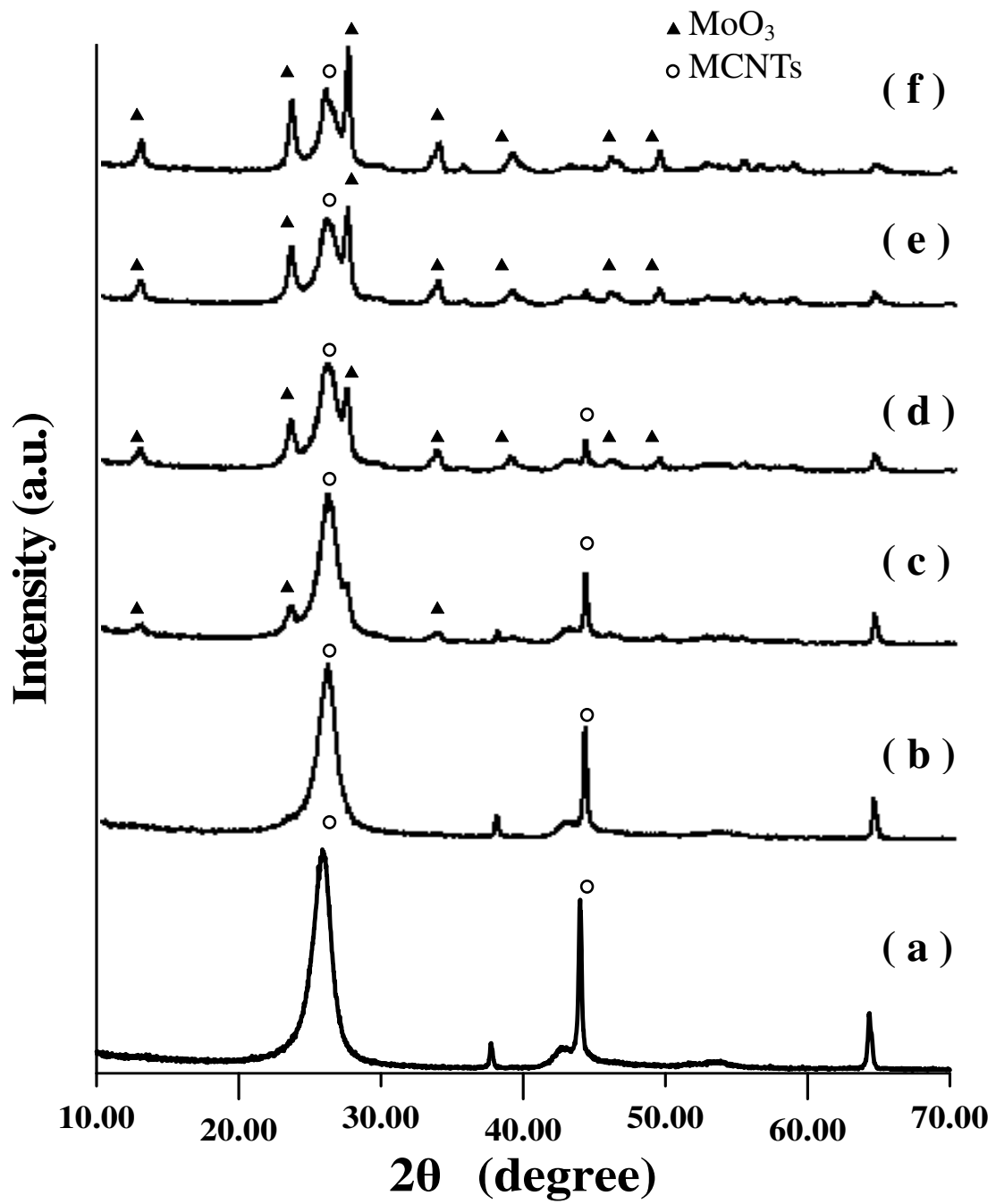


圖 3-1-19 各種觸媒之 XRD 圖譜

(a)MWNTs; (b)2.6 Mo/MWNTs; (c)5.3 Mo/MWNTs; (d)11.1

Mo/MWNTs ; (e)17.6 Mo/MWNTs ; (f)25 Mo/MWNTs

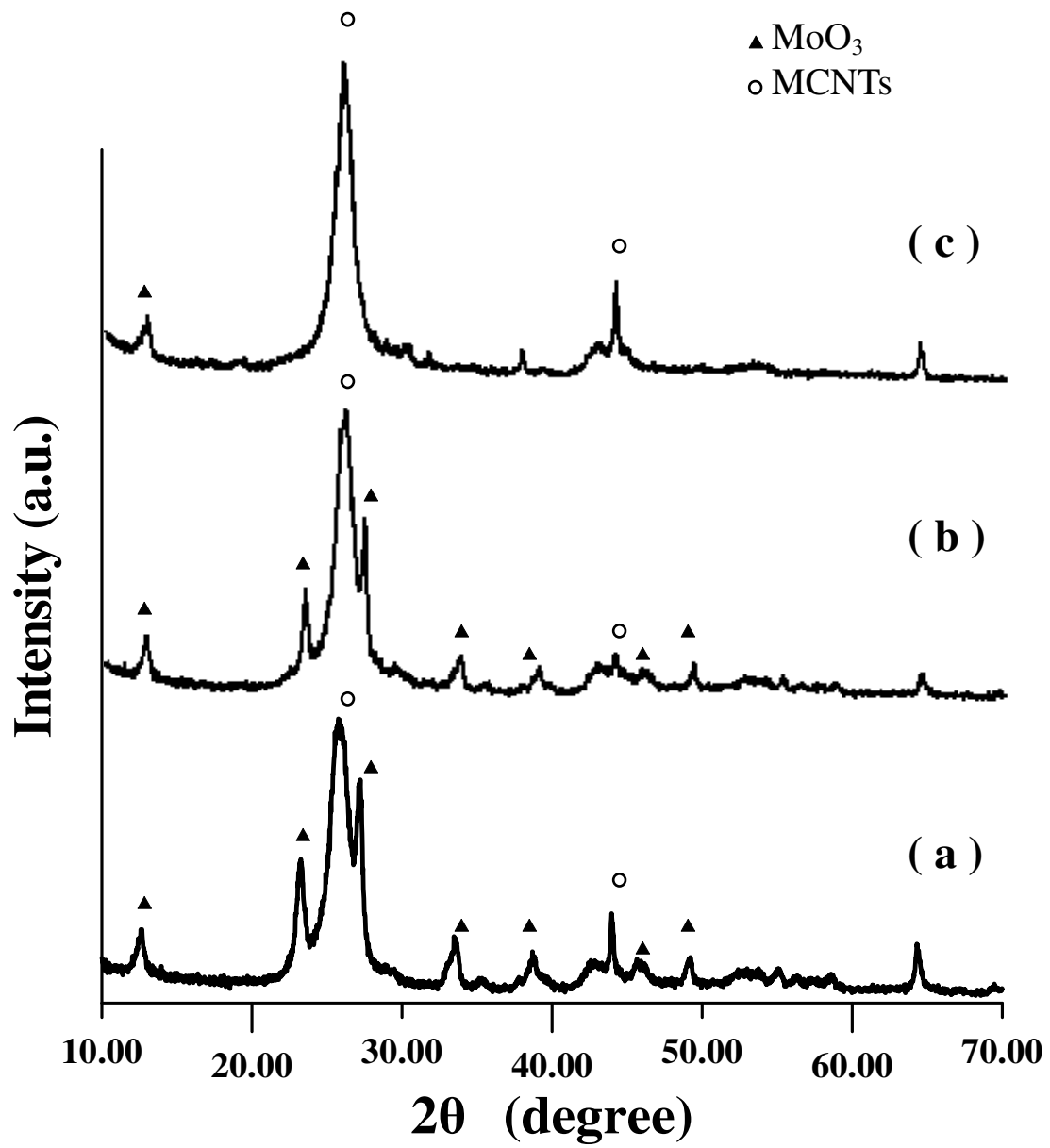


圖 3-1-20 鉀修飾後各種觸媒之 XRD 圖譜

(a) 11.1 Mo/MWNTs ; (b) 1 K/ 11.1 Mo/MWNTs ;

(c) 2 K/ 11.1 Mo/MWNTs

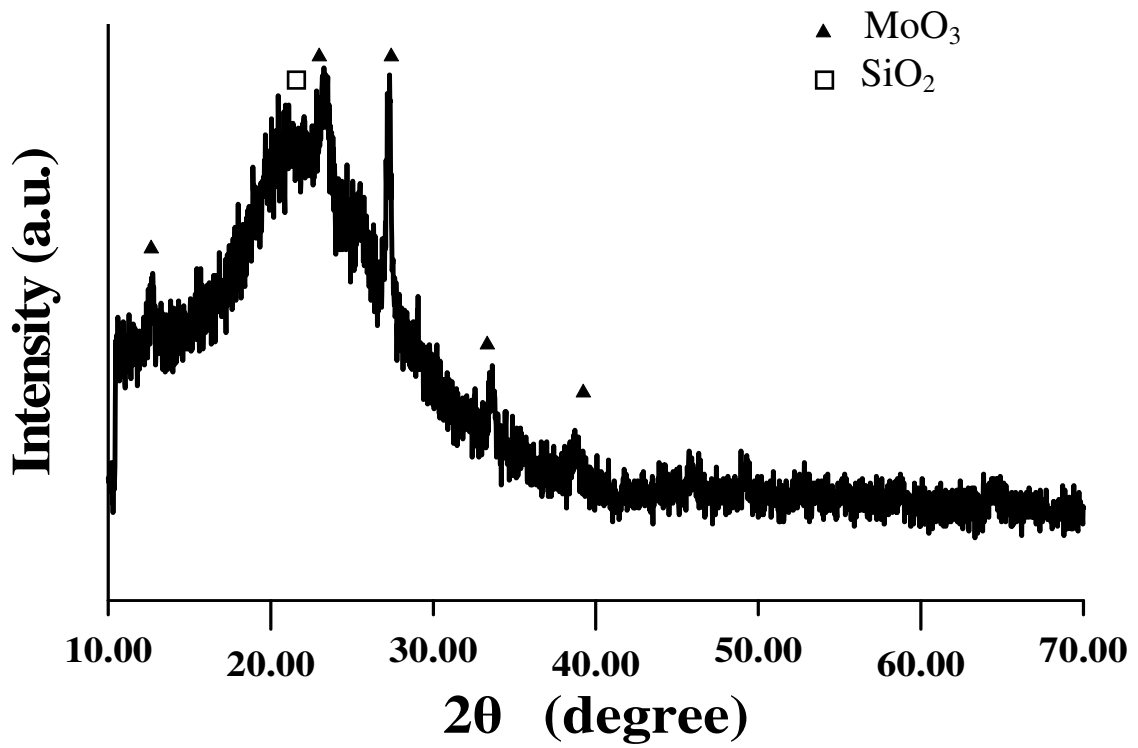


圖 3-1-21 5.3 Mo/SiO₂ 之 XRD 圖譜

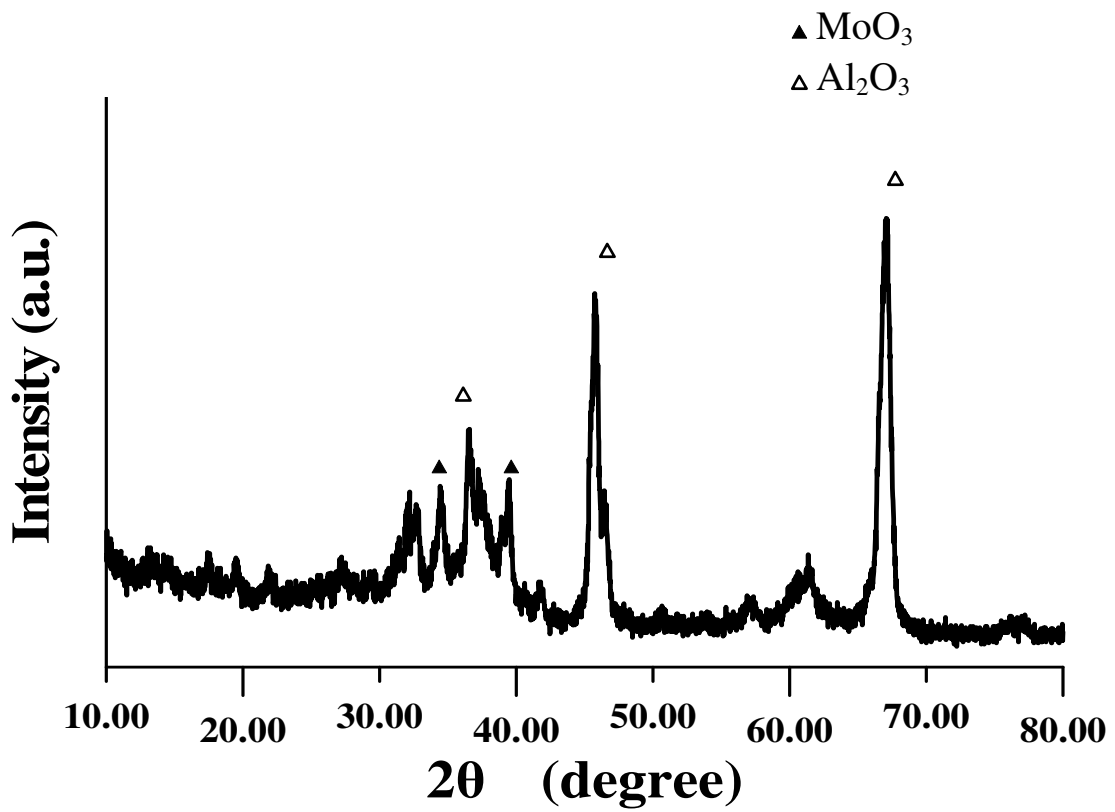


圖 3-1-22 5.3 Mo/ γ -Al₂O₃ 之 XRD 圖譜

表 3-3 由 XRD 與 TEM 鑑定所得之金屬顆粒大小對照

| 觸媒種類 | XRD | | | | MoO ₃ | TEM |
|---------------|---------|----------|-----------|-------|------------------------|------------------------|
| | 米勒指標 | 2θ | 半高寬 | 波長 | MoO ₃ 顆粒 | MoO ₃ 顆粒 |
| | (h k l) | (degree) | (radians) | (nm) | (nm) | (nm) |
| 5.3 Mo/MWNTs | (0 2 0) | 12.5 | 0.0118 | | 11.7 | |
| | (1 1 0) | 23.2 | 0.0172 | 0.154 | 8.1 | 8-27 |
| | (1 1 1) | 33.6 | 0.0144 | | 9.9 | |
| 11.1 Mo/MWNTs | (0 2 0) | 12.5 | 0.0102 | | 13.5 | |
| | (1 1 0) | 23.2 | 0.0121 | 0.154 | 11.6 | 14-50 |
| | (1 1 1) | 33.6 | 0.0119 | | 12.0 | |
| 17.6 Mo/MWNTs | (0 2 0) | 12.5 | 0.0096 | | 14.4 | |
| | (1 1 0) | 23.2 | 0.0099 | 0.154 | 14.1 | 11-50 |
| | (1 1 1) | 33.6 | 0.0109 | | 13.1 | |
| 25 Mo/MWNTs | (0 2 0) | 12.5 | 0.0088 | | 15.7 | |
| | (1 1 0) | 23.2 | 0.0081 | 0.154 | 17.3 | 21-52 |
| | (1 1 1) | 33.6 | 0.0101 | | 14.2 | |

3.1.4. 觸媒的酸鹼性質

酸鹼性測定包括觸媒之酸鹼強度與酸鹼量。 MoO_3 屬兩性化合物，Mo 金屬本身還有未配位之軌域，因此提供了酸性點之位置，而氧原子晶格則可供給鹼性點之位置；在載體之部分，碳管本身不具有酸鹼性質。本實驗觸媒的酸量較為顯著，以酸性質為主要探討重點。利用氨來進行酸性質測定，氨為鹼性氣體，具有一對未配位的電子，故可吸附在觸媒表面之酸性點上，當氨吸附在觸媒弱酸點時，鍵結力較弱易在低溫脫附出來；而吸附在強酸性點時，鍵結穩定且不易脫附，因此必須在升溫過程中之高溫區脫附。

NH_3 -TPD 其訊號分布通常為兩區間：

673K 以下屬低溫區，吸附之現象為 NH_3 在低溫脫附屬於弱的 Brönsted 型酸性點和 Lewis 型酸性點；673K 以上之高溫區脫附則屬於強的酸性點[41]。本文所使用之觸媒在升溫過程中， MoO_3 之 Mo 會有價數改變的情形，其訊號峰位置在 500°C 與 800°C 皆會發生，特別是在 800°C 之位置，其訊號面積相當大，圖譜文中未放置。經推測應為 MoO_2 失去氧形成 Mo，價數由 +4 變為 0；而 500°C 則為 MoO_3 轉變為 MoO_2 ，價數變化從 +6 變為 +4。文獻[40]提到當製備 $\text{MoO}_3/\alpha\text{-carbon}$ 時，煅燒溫度越高，會產生分解反應。其中 Mo 會由 +6 價還原成 +4 價，活性

碳則扮演還原劑的角色。圖 3-1-23 為 1 K/ 11.1 Mo/MWNTs 之 XRD 圖譜，這部分樣品預先在 N_2 下加熱至 500°C 持平 2 小時，接著將樣品收集後測定，顯示原有之 MoO_3 結晶訊號轉弱，取而代之的是 MoO_2 的結晶訊號 [38, 42]，由此可知升溫過程會使 Mo 價數改變。

由上述可知分析之溫度必須在低溫下(400°C)進行，否則背景訊號將蓋過 NH_3 的吸附量，導致酸量計算不準確。由圖 3-1-24(b)-(g)中可看出各類觸媒之訊號外型相似，(b)圖為 MoO_3 之酸量圖，其酸量偏小，這是由於金屬氧化物之比表面積很小，能吸附 NH_3 之位置有限所致。將 MoO_3 含浸至 MWNTs 後，其分散度將提高，故在(c)-(g)圖中酸量比原來單純 MoO_3 觸媒要大上許多，弱酸區之酸強度下降約 20°C ，這些圖譜訊號大都分佈在 $150\text{-}400^\circ\text{C}$ 之間，表示此溫度範圍屬弱酸性區。根據文獻 [33]之結果，得知 H-ZSM-5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=51$)之酸量為 0.965 mmol/g ，以此為基點與其他各類觸媒之積分面積相比，得到各種觸媒之酸量如表 3-4。可見 2.6 Mo/MWNTs 之酸量 0.135 mmol/g 較小，到 5.3 Mo/MWNTs 由於 MoO_3 單層結晶負載趨於飽和，其酸量提升到 0.228 mmol/g ，直到高於 11.1 wt.%Mo 樣品因 MoO_3 產生多層結晶負載，推測遮蔽了部份酸性點，使酸量又下滑。圖 3-1-25 為鉀修飾後觸媒之 NH_3 -TPD 圖，隨著鉀含浸比例增加，酸量從 0.181 mmol/g 下降到 0.116 mmol/g 與 0.101 mmol/g ，酸量明顯下降。透過 1

K/11.1 Mo/MWNTs 進行空白實驗(不加 NH_3 吸附), 在 400°C 處有尖峰訊號, 可知在此溫度下觸媒本身會有變化, 證實先前說明 MoO_3 之價態確實會改變, 故圖中 400°C 之尖峰皆需扣除才是最終酸量。圖 3-1-26 為不同載體之 NH_3 -TPD 圖, 5.3 Mo/SiO_2 與 $5.3 \text{ Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 皆屬弱酸性觸媒, 其訊號分布在 $150\text{-}300^\circ\text{C}$ 間, 酸量分別為 0.368 mmol/g 與 0.138 mmol/g 。一般而言, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 之酸量應高於 SiO_2 , 但 $5.3 \text{ Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 其含浸過程水量過多, MoO_3 之分散情形較差, 加上煅燒後載體產生燒結使整體比表面積大幅減少至 $28.9 \text{ m}^2/\text{g}$, 故表面之酸性位置也隨之減少, 導致酸量過低。這兩種載體觸媒之酸量分布皆在弱酸區, 與 MWNTs 之樣品相比, 酸強度較弱, 5.3 Mo/SiO_2 之酸量明顯較大。

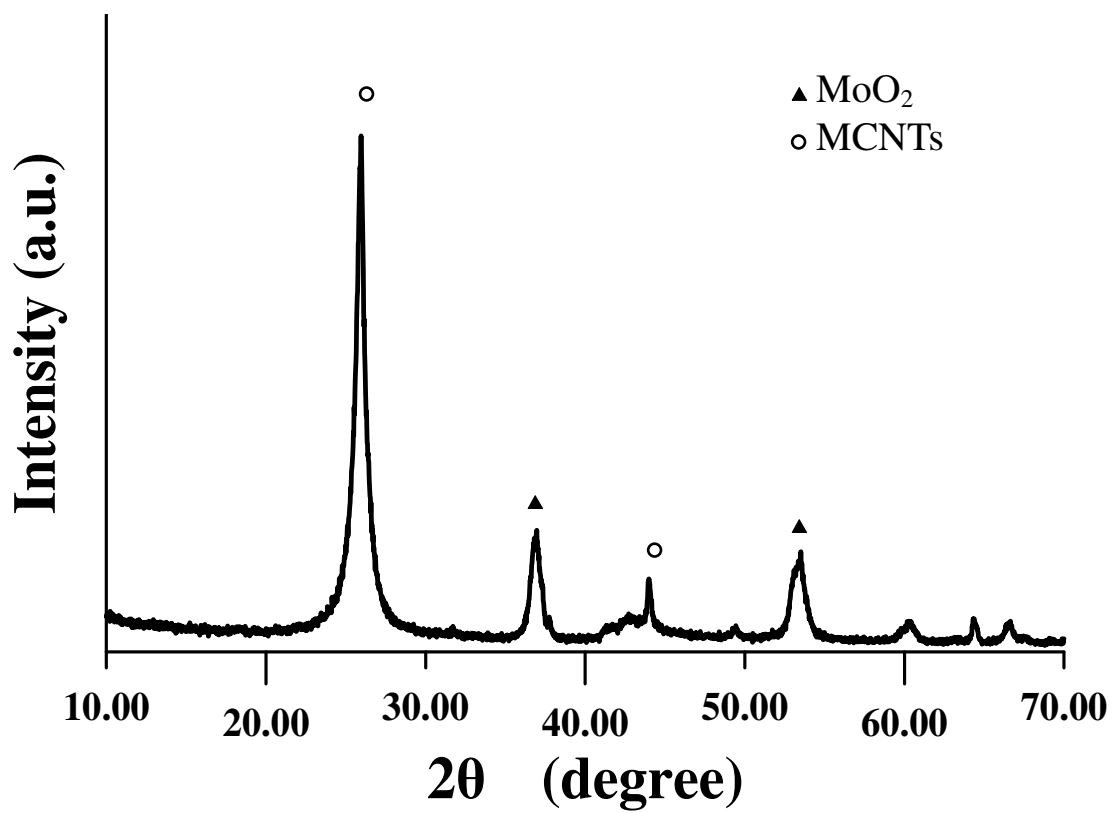


圖 3-1-23 1 K/ 11.1 Mo/MWNTs 之 XRD 圖譜

預先處理：N₂下加熱至 500°C 持平 2 小時

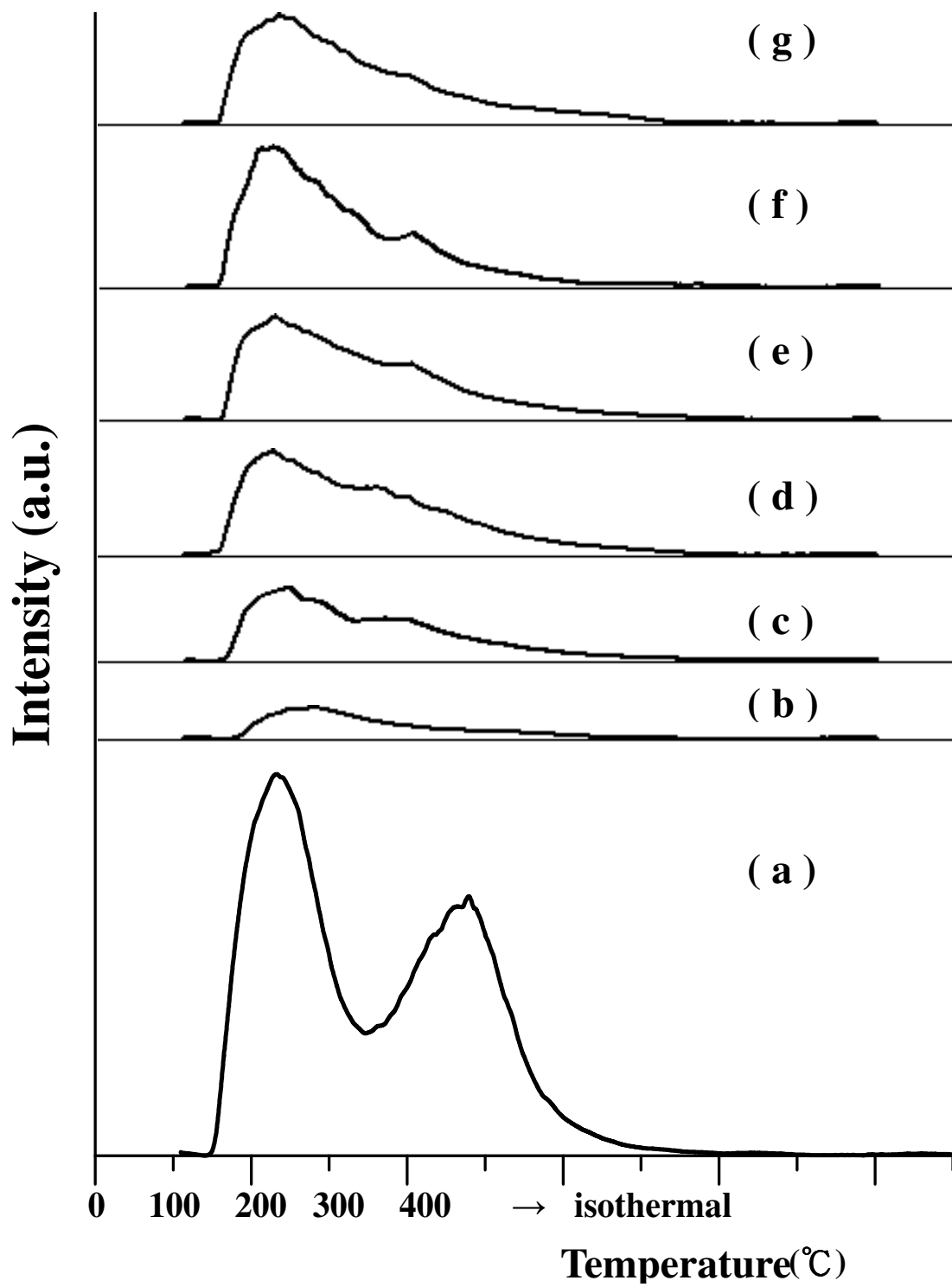


圖 3-1-24 各種觸媒之 NH₃-TPD 圖譜(a)H-ZSM-5 (51) ; (b)MoO₃ ;
(c)2.6 Mo/MWNTs ; (d)5.3 Mo/MWNTs ; (e)11.1
Mo/MWNTs ; (f)17.6 Mo/MWNTs ; (g) 25 Mo/MWNTs

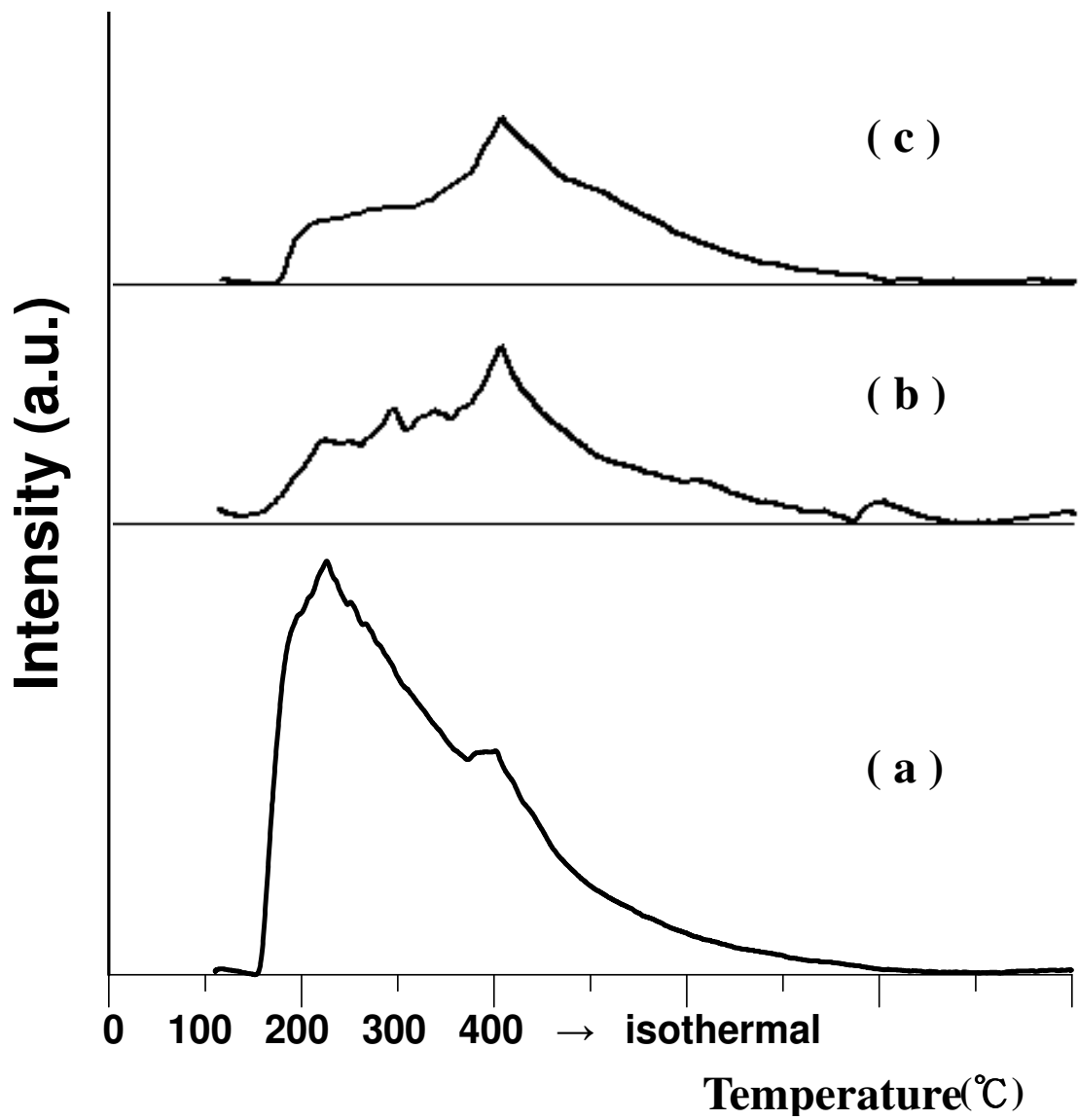


圖 3-1-25 鉀修飾後各種觸媒 NH₃-TPD 圖譜

(a)11.1 Mo/MWNTs ; (b)1 K/11.1 Mo/MWNTs ;

(c)2 K/11.1 Mo/MWNTs

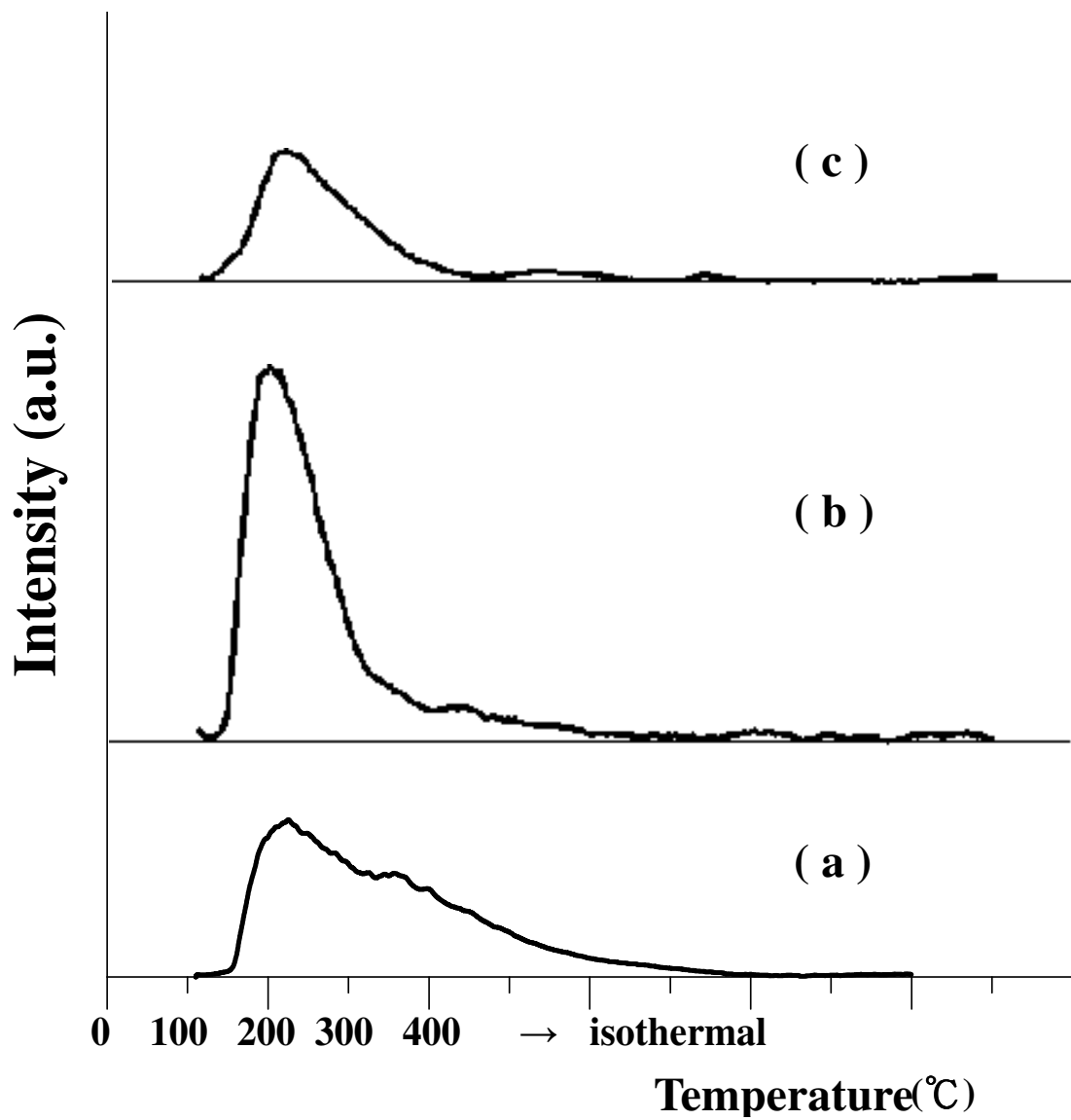


圖 3-1-26 不同載體之 NH₃-TPD 圖譜

(a)5.3 Mo/MWNTs ; (b)5.3 Mo/SiO₂ ; (c)5.3 Mo/ γ -Al₂O₃

表 3-4 各種觸媒之酸量

| 觸媒種類 | 酸量(mmol/ g) |
|--|---------------|
| H-ZSM-5 (51) | 0.965 |
| MoO ₃ | 0.07 |
| 2.6 Mo/MWNTs | 0.135 |
| 5.3 Mo/MWNTs | 0.228 |
| 11.1 Mo/MWNTs | 0.181 |
| 17.6 Mo/MWNTs | 0.187 |
| 25 Mo/MWNTs | 0.135 |
| 1 K/11.1 Mo/MWNTs | 0.116 |
| 2 K/11.1 Mo/MWNTs | 0.101 |
| 5.3 Mo/SiO ₂ | 0.368 |
| 5.3 Mo/ γ -Al ₂ O ₃ | 0.138 |

3.1.5. 觸媒之熱穩定性

觸媒之熱穩定性關係到反應之狀態，一般常用於研究材料之耐熱程度的方法為熱重分析(TGA)。由文獻可知碳管在升溫過程中穩定性優於活性碳，通常碳表面缺陷處越多或是碳材本身殘存之金屬物質越多，越是容易在空氣加熱下氣化 [16]。本篇所使用之 MWNTs 透過 TG/DTA 測定，如圖 3-1-27，隨著溫度之增加，在第一段水平線上取點可看到重量散失剩下 95.18 wt.%，此部分屬水分之散失。接著在 689 °C 有一放熱峰，顯示在此溫度下碳管逐漸氣化散失重量，當溫度高達 700 °C 以上時，碳材完全氣化成 CO 或 CO₂。而第二段水平線殘存之 1.82 wt.% 是製備碳管時還殘留在碳管內外的金屬催化劑。圖 3-1-28 MoO₃ 之 TG/DTA 圖譜，在 806 °C 有一吸熱峰產生熱重散失，在此處吸熱使氧斷鍵，最後剩餘之物質推測為碳管殘存金屬與鉬。圖 3-1-29~圖 3-1-33 為含浸 2.6 wt.% Mo–25 wt.% Mo 之 MWNTs，隨著鉬金屬比例增加，催化了碳管氧化燃燒，所以碳管的熱穩定性不斷下滑，耐熱溫度從 594 °C 一直下降到 538 °C。從 5.3 Mo/MWNTs 的樣品開始，熱重分析皆可看到兩組梯度，第一個梯度如前面所提，是碳管氣化所造成的重量散失，氣化後殘存之重量從 8.8 wt.% 到 29.5 wt.%，恰好隨鉬金屬含量而增加，可推測這部分所剩餘之物質為 MoO₂。第二梯度所產生之重量散失溫度隨含浸金屬越多越接近 800 °C，與單純

MoO₃ 樣品之重量散失溫度吻合，但剩餘重量卻無趨勢，可能為升溫過程中 MoO₂ 部份氣化所致。圖 3-1-34 與圖 3-1-35 為加入鉀改質後觸媒之 TG/DTA 圖譜，兩組樣品碳氣化溫度下降到 500°C 左右，比未改質前樣品耐熱溫度下降約 40°C，顯示加入鉀亦會助長碳管催化氣化。在 1 K/11.1 Mo/MWNTs 之樣品還大概可看到兩組重量散失梯度，到 2 K/11.1 Mo/MWNTs 之樣品則剩一組梯度，在碳管氣化後維持穩定之重量，此表示鉀含量提高有助於穩定氧化鉬晶型，在高溫環境下結構變化小。圖 3-1-36 與圖 3-1-37 為不同載體(SiO₂ 與 γ -Al₂O₃) 之 TG/DTA 圖譜，兩組樣品在圖型上相似，在一段水平線上所失去之重量皆為水分散失，散失程度都在 5 wt.% 以內，其後溫度大概要到 900°C 以上，結構才會產生變化造成重量損失，表示這兩種樣品具有不錯之熱穩定性。

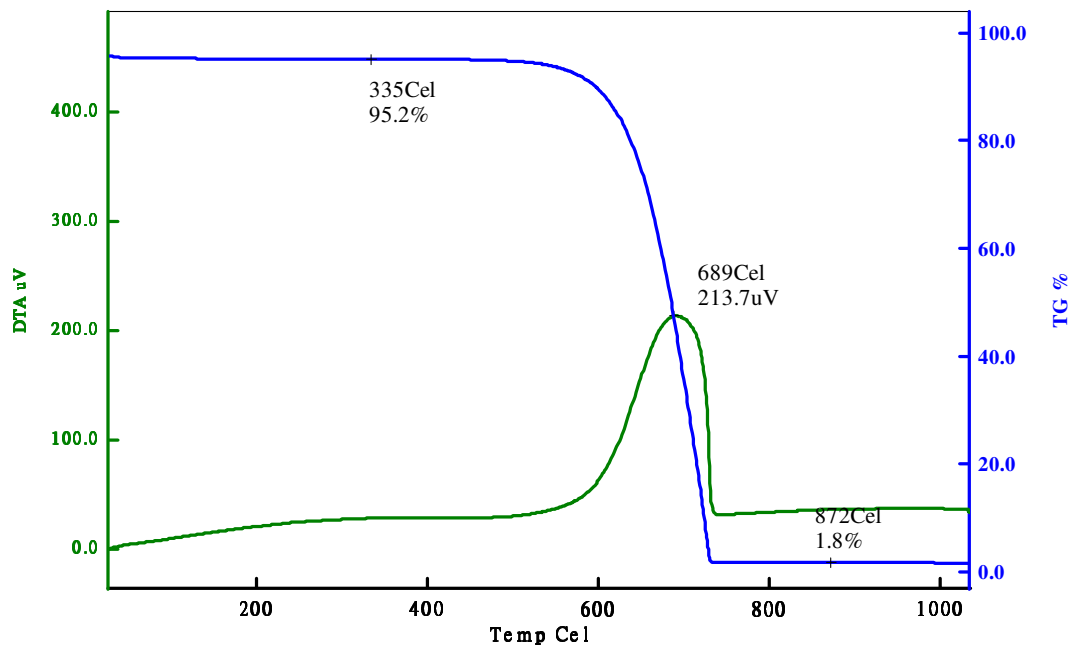


圖 3-1-27 MWNTs 之 TG/DTA 圖譜

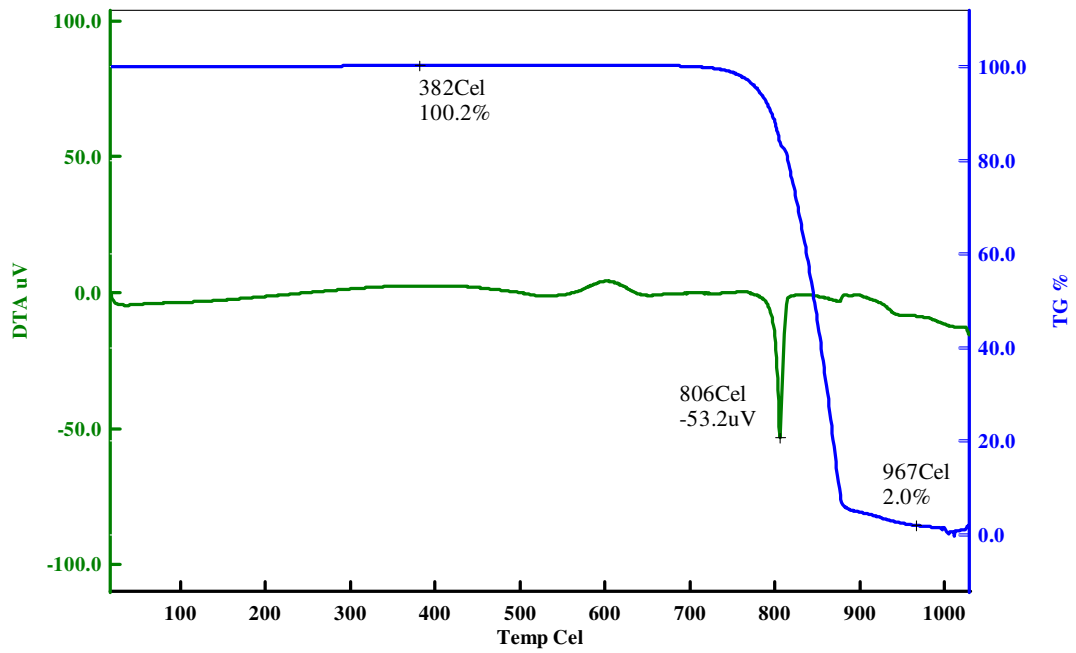


圖 3-1-28 MoO₃ 之 TG/DTA 圖譜

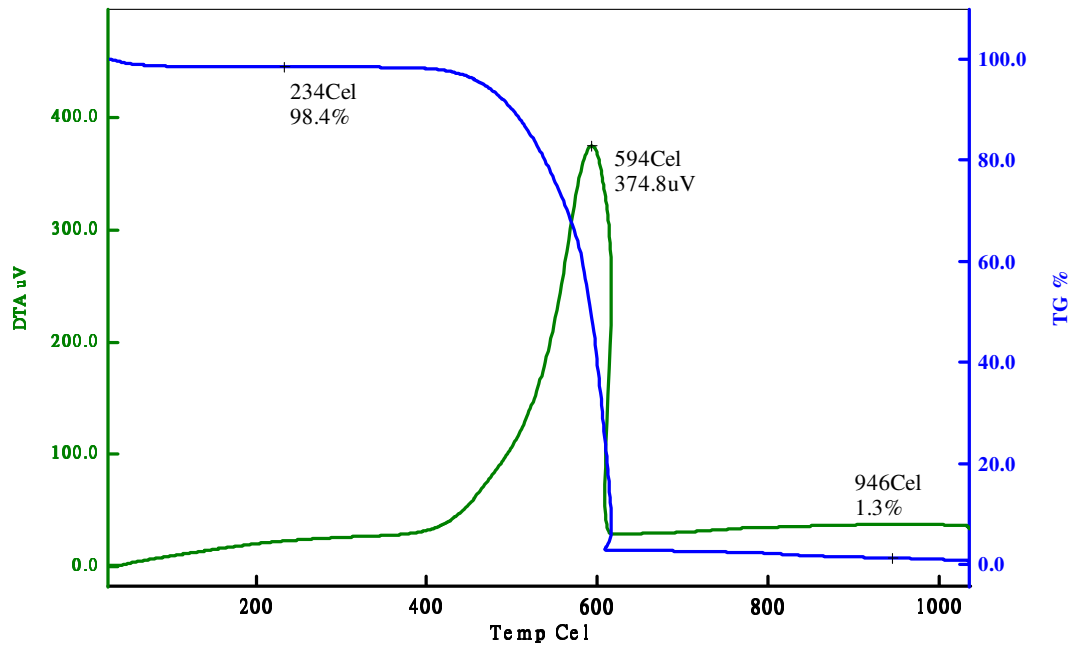


圖 3-1-29 2.6 Mo/MWNTs 之 TG/DTA 圖譜

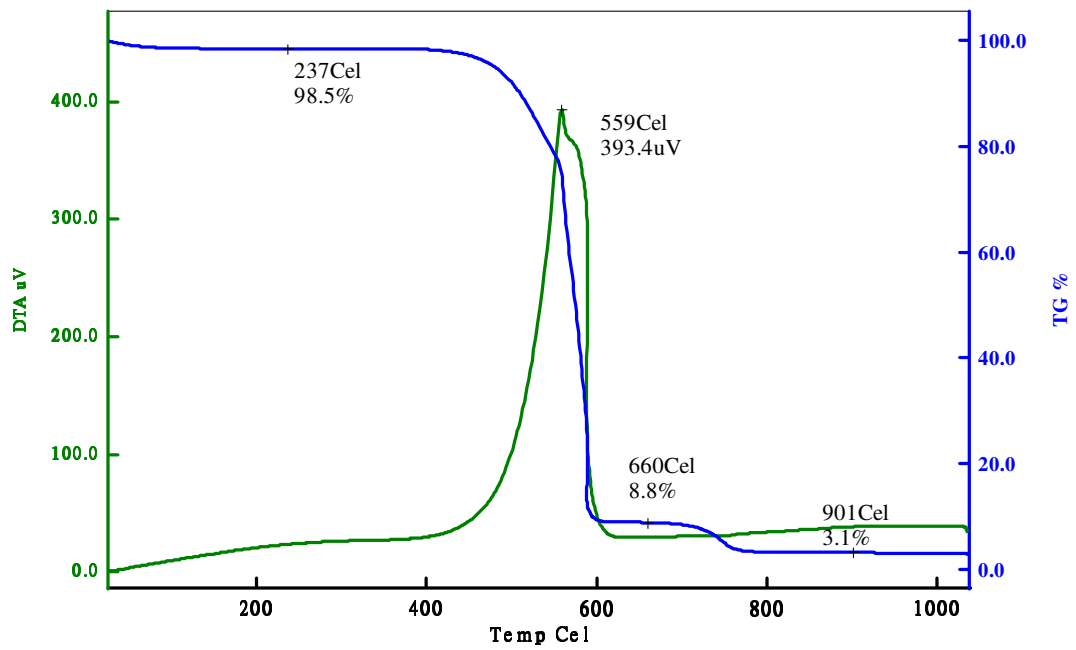


圖 3-1-30 5.3 Mo/MWNTs 之 TG/DTA 圖譜

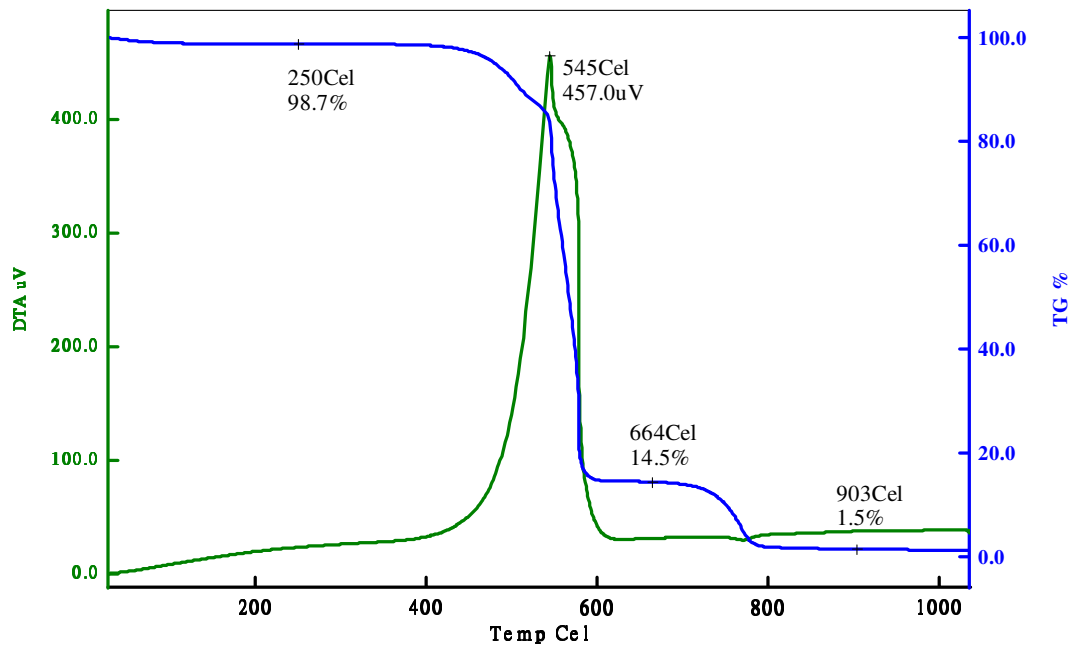


圖 3-1-31 11.1 Mo/MWNTs 之 TG/DTA 圖譜

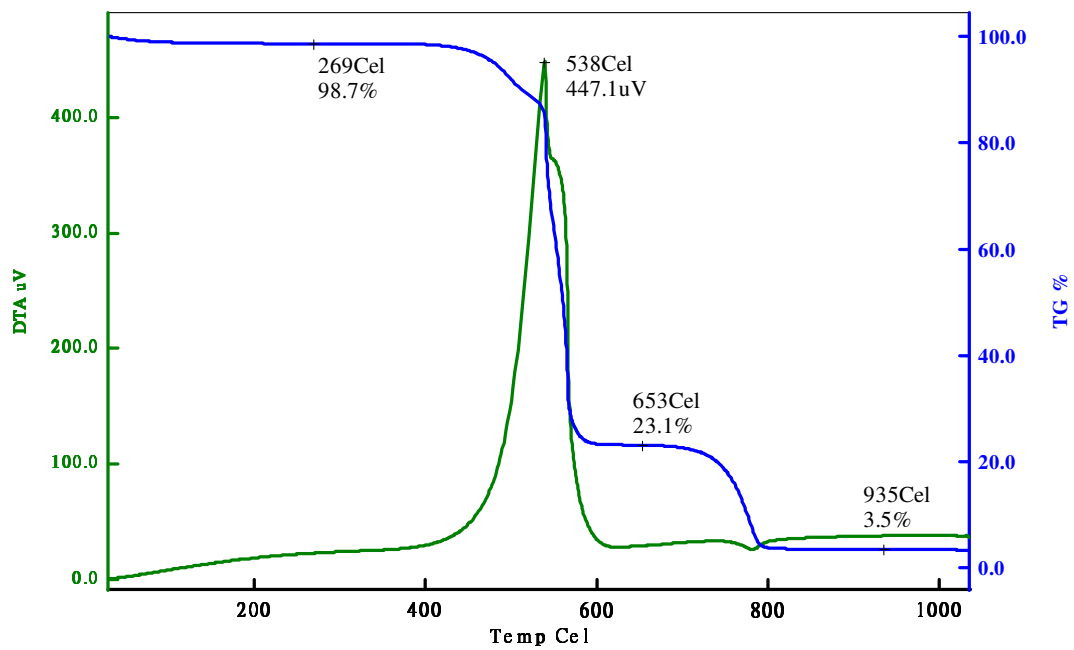


圖 3-1-32 17.6 Mo/MWNTs 之 TG/DTA 圖譜

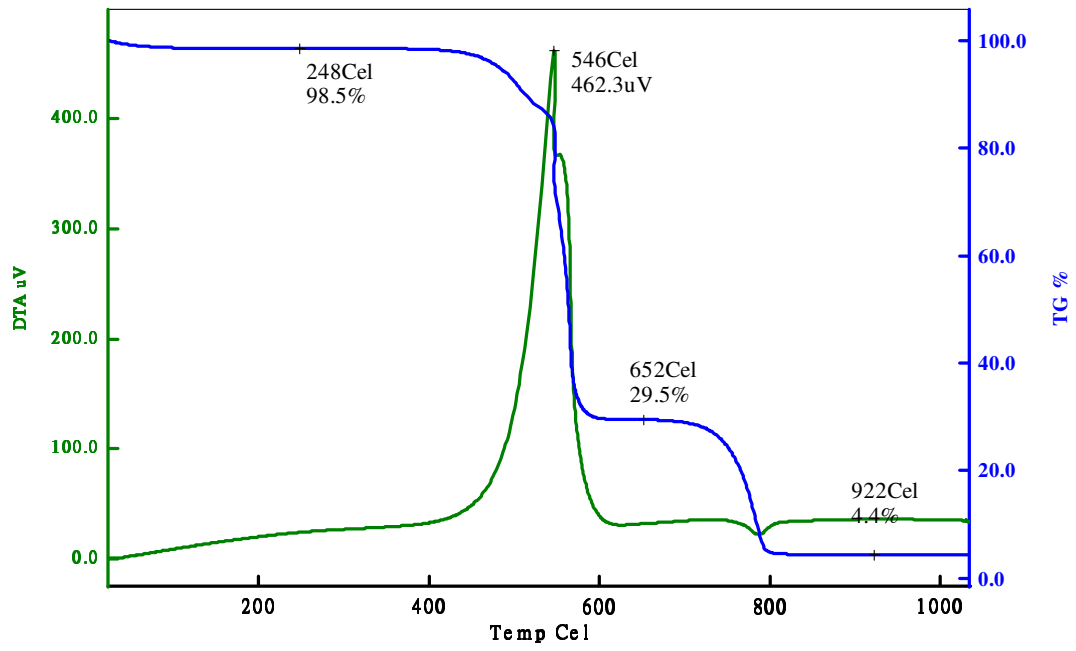


圖 3-1-33 25 Mo/MWNTs 之 TG/DTA 圖譜

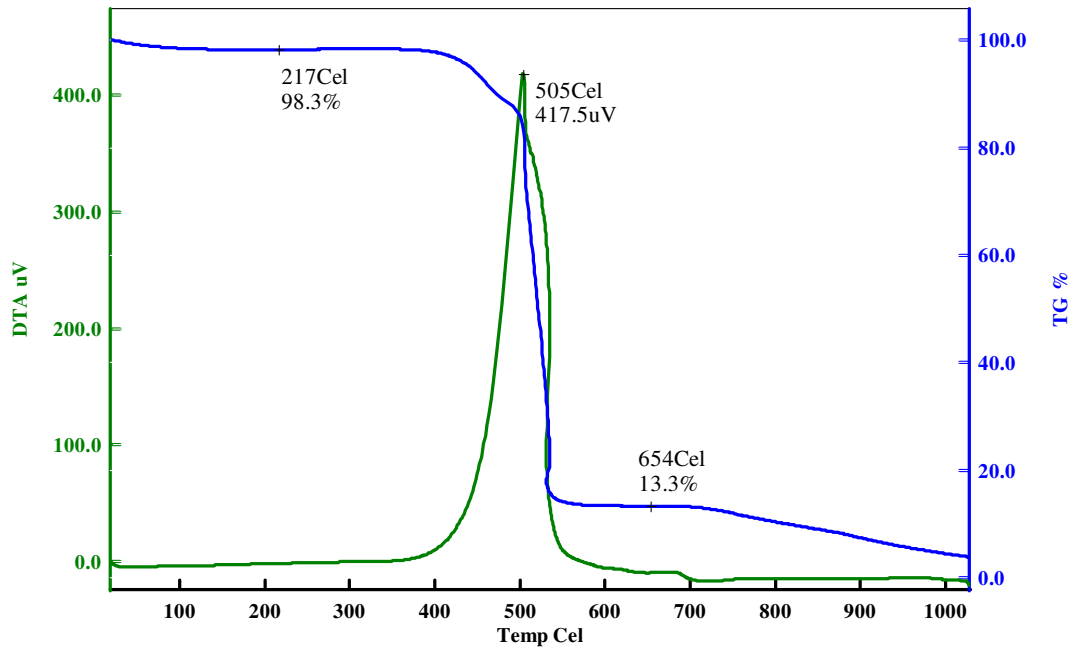


圖 3-1-34 1 K/11.1 Mo/MWNTs 之 TG/DTA 圖譜

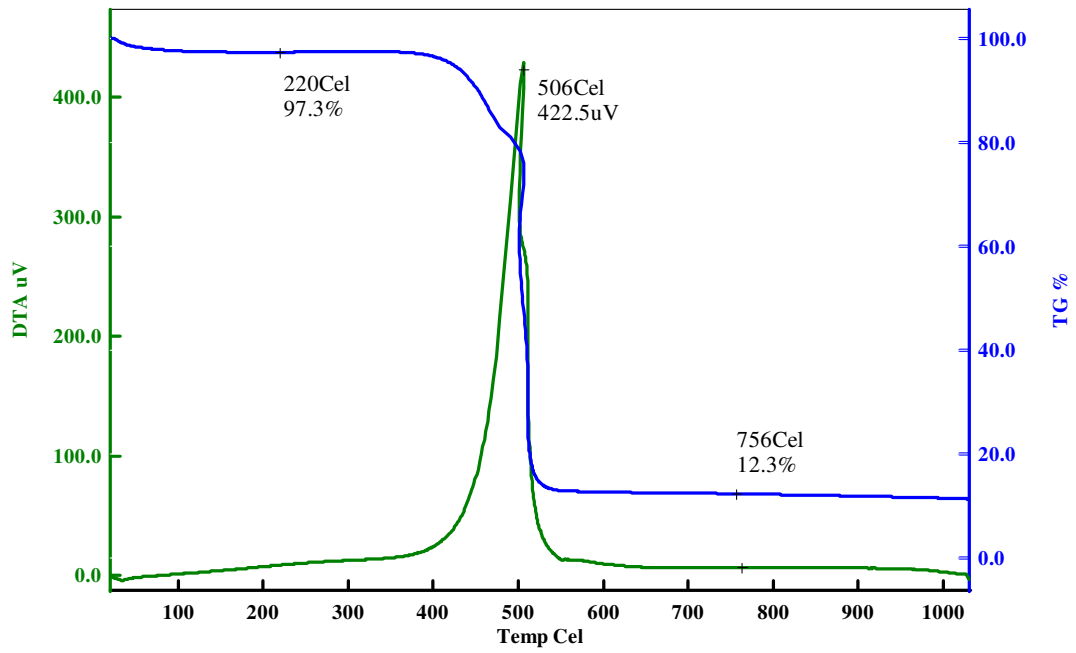


圖 3-1-35 2 K/11.1 Mo/MWNTs 之 TG/DTA 圖譜

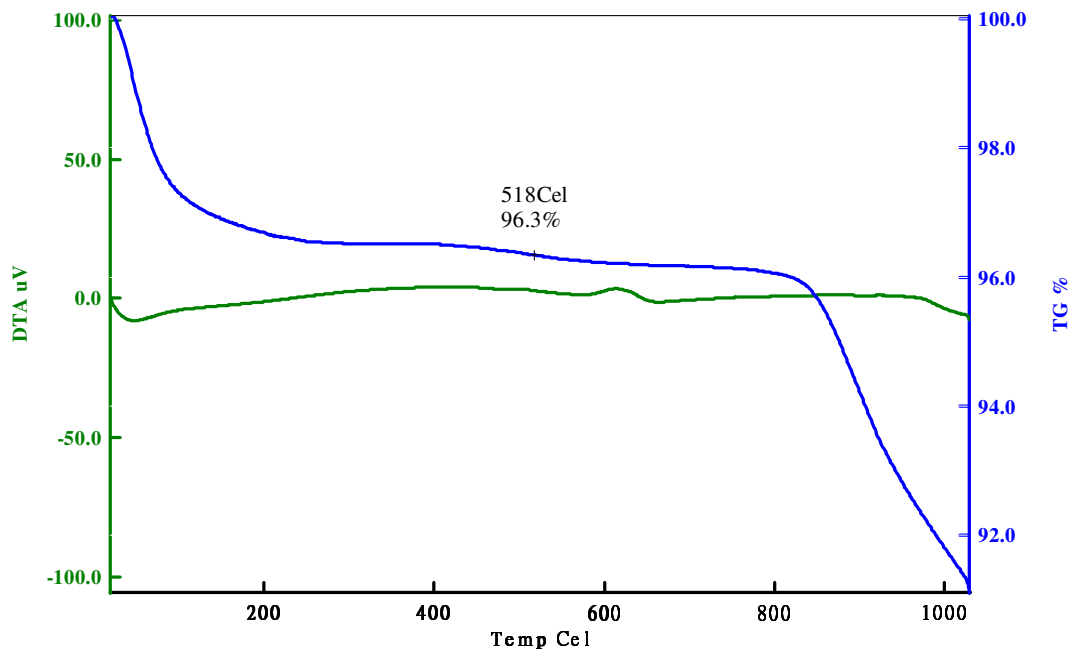


圖 3-1-36 5.3 Mo/SiO₂ 之 TG/DTA 圖譜

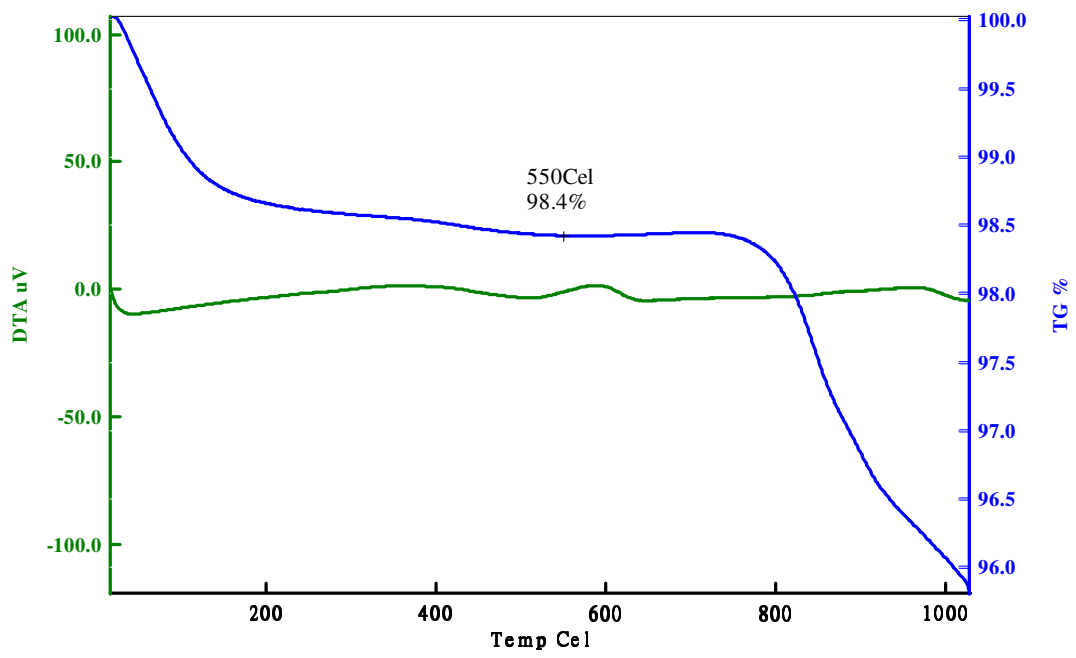


圖 3-1-37 5.3 Mo/ γ -Al₂O₃ 之 TG/DTA 圖譜