固体酸催化条件下碳纳米管的形成

唐紫超　王育煌　黄荣彬　郑兰荪*

(固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门大学化学系　厦门 361005)

摘　要　将正丁烯在不含金属微粒的催化剂上热解产生了碳纳米管. 所用的催化剂是固体酸的氟促进的 γ-Al_2O_3 和分子筛型的 HZSM-5. 实验发现, 这些固体酸催化剂热解产生碳纳米管所需的温度较低, 碳纳米管的产生与催化剂的酸度和酸性位有一定的关联, 而且所产生的碳纳米管的结构形态也比较独特.

关键词　固体酸催化剂, 碳纳米管, 热解, γ-Al_2O_3, HZSM-5

自从 Iijima 在石墨电弧放电形成的阴极沉积物中发现碳纳米管以来[1], 又不断发现制备碳纳米管的新方法. 继电弧法之后, Ivanov 等[2] 发现将乙炔在 Co、Fe 等催化剂表面热解可以生长出长达几十微米的纳米管, 而且纯度较高; Chen 等[3] 在研究 Ni/Al_2O_3 催化剂上 CH_4 的 CO_2 重整制备合成气的反应时, 也发现在催化剂上的积碳主要是碳纳米管. 事实上, 烃类在金属微粒上的催化裂解可以制备出中空碳丝[4,5]. 通常认为, 金属催化剂的作用主要在于使碳的沉积具有一定方向性, 从而导致碳的管状结构的形成[6].

我们以不含金属的固体酸氟促进的 γ-Al_2O_3 和分子筛型的 HZSM-5 为催化剂, 以丁烯为反应气, 氮气为稀释气, 考察 300～450℃下在这些催化剂表面积碳的结构形式. 实验表明, 烃在不含金属的固体酸催化剂上亦可沉积出碳纳米管. 本文还讨论了碳管的结构形态和形态形成机理.

1　实验部分

1.1　催化剂的制备及表征

HZSM-5 分子筛(硅铝比为 38, 白色粉状物) 于 540℃下灼烧 4 h, 压碎筛分取 20～60 目颗粒待用.

以日本产 JRC-ALO-4 型(白色条状) γ-Al_2O_3 为载体, 先将此载体压碎, 筛分出 20～60 目的颗粒, 用定量的 NH_4F 溶液浸渍 1 h, 烘干, 于 500℃下灼烧 2 h 制得含氟 1% 的 γ-氧化铝催化剂.

按比例称取一定量的 γ-Al_2O_3 和 HZSM-5 催化剂混合, 研细, 用 3 mol/L 的 HNO_3 调成糊状, 挤条, 烘干, 于 500℃下灼烧 4 h, 压碎, 筛分取 20～60 目颗粒制成 γ-Al_2O_3 和 HZSM-5 (2∶1) 类催化剂.

称取 0.3 g 粒度为 20～60 目的样品, 放置于有沙芯的硬质玻璃制成的吸收管中, 在高温 580℃下于高纯氩(通过 5A 分子筛除去痕量水, 流速 80 mL/min) 气氛中灼烧 3 h(其中 HZSM-5 分子筛于 150℃下在高纯氩气氛中处理 2.5 h), 降温并稳定在 150℃, 用脉冲法注入氨气(经固体氢氧化钠除水), 直到样品吸收氨饱和为止, 稳定 1 h 后, 以 15℃/min 速率升温脱

1996-08-26 收稿, 1997-01-04 修回

国家自然科学基金与国家教育委员会资助项目

附氨, 升温至 580℃为止, 以热导池为检测器, 记录脱附信号.

1.2　催化反应系统

实验装置为一套固定床微型反应系统, 反应器采用 LW 型固定床微型反应器, 反应管为内径 0.5 cm, 长 30 cm 的不锈钢管, 在管的中段固定填装 1 mL 催化剂. 丁烯气体按下述方法制备: 以仲丁醇为原料, 在 5A 分子筛催化下, 升温至 350℃脱水制得 1–丁烯和 2–丁烯的混合物作为原料气, 色谱检测丁烯气体纯度为 99% 以上. 以针形阀控制丁烯流量为 10 mL/min, 用 70 mL/min 氮气稀释后从反应器一端引入, 经催化剂床层反应, 尾气排空. 反应温度用精密温度控制器控制, 控温精度≤±0.5℃.

1.3　所用仪器

JEM–100CX Ⅱ型透射电子显微镜, 电镜的加速电压为 100 kV. 法国 Dilor 公司的 LabRam Ⅰ型共焦显微拉曼系统, 激发线为 632.8 nm 的 He–Ne 激光, 功率 15 mW. 日本产 RIGAKU–型 X 射线粉末衍射仪.

2　结果与讨论

2.1　由酸催化剂催化热解生成的碳纳米管的结构形态

氟促进的 γ–Al_2O_3 和 HZSM–5 分子筛催化剂均为酸性催化剂, 它们是正丁烯骨架异构化制异丁烯的理想催化剂. 在一般条件下这类催化剂失活较慢, 反应寿命较长, 它们失活的原因主要是催化剂的酸中心为积碳占据所造成的. 以电镜考查了这些催化剂上的积碳的结构形态, 发现在这些积碳中除了无定形碳和石墨碎片外, 还有一定数量的碳纳米管, 而且它们的结构形态和以往在金属微粒上催化热解制备的碳纳米管不同. 由图 1 可见, 以金属为催化剂形成的碳纳米管(图 1*a*) 的顶部几乎都包含了一个金属小颗粒, 而由酸催化剂形成的碳纳米管的结构形态则具有如下特点:



图 1　两种不同的催化条件下所生长的碳纳米管的 TEM 图像

a. 金属(Ni) 催化剂; *b*. 固体酸催化剂

(a) 大部分碳纳米管的顶端是封闭的. 而有少量的碳纳米管的一端自然封顶, 顶部不含小颗粒, 另一端则被催化剂所覆盖(如图 1(*b*) 箭头所示). 以氟化氢溶去催化剂本体后, 可以观察到这些碳纳米管的这一端已经开口.

(b) 由图 1(*b*) 可以清楚看出这些碳纳米管的管壁有两层不同的结构形式. 从图中可以看出管的外层结构和催化剂表面所吸附的碳的形貌十分相似, 因此尽管碳纳米管在积碳样品中的含量不很高, 但是所收集的积碳的 Raman 光谱(图 2(*b*)) 仍可给出碳纳米管外层的结构信息.

石墨通常有 1580 cm^{-1}(G 带) 及 1355 cm^{-1}(D 带) 两个谱带. G 带表征石墨的 E_{2g} 振动, 而

D 带则是无序状态引起的, 二者的相对强度(D/G)的大小表征了样品的石墨化程度[7]. 图 2 比较了利用金属催化剂、固体酸催化剂催化裂解有机物及石墨电弧产生的碳纳米管的 Raman 光谱. 图 2(*c*)为富含碳纳米管的石墨电极阴极沉积物的 Raman 光谱, 它表明由电弧产生的碳纳米管的结构较接近于单晶石墨; 与之相比, 从图 2(*a*)与(*b*)的 Raman 光谱可以看出, 由催化热解方式产生的碳纳米管则有明显的非晶化的现象, 以固体酸催化剂产生的碳纳米管尤为显著. 这些非晶态碳可能是由于在碳的六元环网络中掺杂了 sp^3 杂化的碳原子所致[8]. 因此, 从图 1(*b*)的 TEM 图像中分辨出的碳纳米管的外层管壁应当就是非晶态碳.

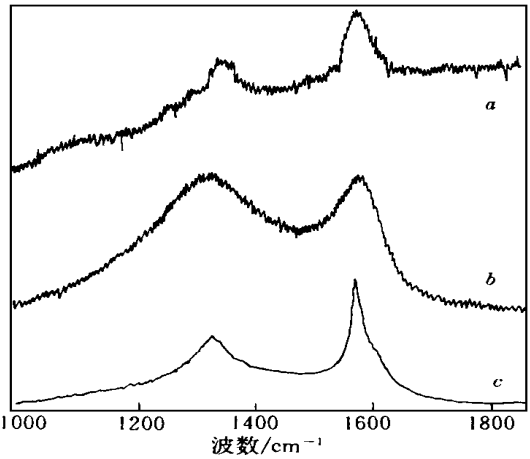


图 2 不同方法产生的碳纳米管的 Raman 光谱

a. 金属(Ni)催化剂裂解 CH_4;
b. 固体酸催化剂催化裂解正丁烯;
c. 石墨电弧法

此外, 在固体酸催化下碳纳米管的生成温度比以金属催化剂方法生成的温度低 300～400℃.

2.2 固体酸催化剂的催化机理和表面酸性与碳纳米管产生的关系

根据已知的固体酸催化剂表面丁烯的吸附机理[9,10], 在酸中心的作用下丁烯经过质子化的环丙烷开环, 形成 Carbonium 离子, 所以丁烯在催化剂表面主要以正碳离子的形式被吸附, 吸附位的碳为 sp^3 杂化. 在实际的反应中, 当直链丁烯浓度较低时, 则发生单分子的丁烯双键异构和骨架异构反应; 随着直链丁烯浓度的增加, 当反应温度提高时, 副反应随之发生, 如二聚成 C_8, 再进一步裂解成为 C_3 和 C_5 甚至更小的 C_1、C_2 等小分子. 在反应产物中除了可以观察到相当量的非饱和的 C_1、C_2、C_3 外, 还能观察到丙烷、丁烷等烷烃分子, 由此可知在反应过程中发生了氢原子的转移, 随着吸附态碳的深度脱氢, 积碳也就形成了, 其中一部分以纳米管的形式存在. 从前面的 TEM 与 Raman 光谱的表征结果可以看出, 这些碳纳米管的外层结构和催化剂表面所吸附的碳十分类似, 都不具有较为完整的石墨层状结构, 因此推测它们主要以 sp^3 杂化形式沉积, 就象正碳离子以 sp^3 杂化的形式吸附于催化剂表面一样. 这一结构特性有可能与固体酸催化剂本身(Al_2O_3, SiO_2)的 sp^3 杂化的骨架结构有关.

在实验中还发现反应体系中催化剂酸性的强度与积碳的形成有直接的关系, 在其他反应条件相同的情况下, 催化剂的酸性越强, 积碳越易产生. 为了解催化剂的酸性强度与碳纳米管形成之间的关系, 我们通过氨的程序升温脱附实验考察了 3 种催化剂的酸性强度和酸性位的数量. 根据氨脱附时最大出峰时的温度和脱附曲线所围成的积分面积, 可以相应地比较这 3 种催化剂的酸性强度和酸性位的数量. 表 1 列出了对这 3 种催化剂的测试结果及其对碳纳米管形成的影响.

NH_3-TPD 出峰温度越高表示酸性越强, 一个出峰温度对应于一个峰, 多于两个峰则表示催化剂有不同的酸性吸附位. HZSM-5, γ-Al_2O_3/HZSM-5(2∶1)都有两个峰, 但其主要出峰温度分别为 452℃和 420℃. 从表 1 可见, 催化剂的酸性越强, 产生纳米管所需的温度越低; 酸性位越多, 产生碳纳米管的数量也相对较多. 因此, 固体酸催化剂的酸性与碳纳米管的形成具有一定的关联, 催化剂表面的酸性位起了吸附、脱氢并促使碳纳米管生长的作用.

表 1　3 种催化剂的酸性测试及其与碳纳米管生成的关联

催化剂	HZSM-5	γ-Al_2O_3/ HZSM-5(2∶1)	γ-Al_2O_3
反应温度/℃	300	400	450
NH_3-TPD 出峰温度/℃	452, 284	420, 323	310
酸性相对强度	强	中	弱
NH_3-TPD 出峰相对大小*	100	65	40
酸性位相对数量	多	中	少
纳米管产生的相对量	多	中	少

* NH_3-TPD 出峰相对大小以 HZSM-5 出峰积分面积为 100 作为相对值.

致谢:厦门大学化学系催化教研室傅金印、陈德安老师对实验给予了大力帮助,在此表示衷心感谢.

参 考 文 献

1 Iijima S. *Nature*, 1991; **345**: 56
2 Ivanov V, Nagy J B, Lambin Ph *et al*. *Chem Phys Lett*, 1994; **223**: 329
3 Chen Y G. *Cat Lett*, 1994; **29**(1～2): 39
4 Davis W R, Slawson R J, Riaby G R. *Nature*, 1953; **171**: 756
5 Tibbeetts G G. *J Crystal Growth*, 1984; **66**: 632
6 Amelinckx S, Zhang X B, Bernaerts D *et al*. *Science*, 1994; **265**: 635
7 Nemanich R J, Solin S A. *Phys Rev B*, 1979; **20**(2): 392
8 Hiura H, Ebbesen T W, Fujita J *et al*. *Nature*, 1994; **367**: 148
9 Butler A C, Nicolaides C P. *Cat Today*, 1993; **18**: 443
10 Brouwer D M, Hogereen H. *Prog Phys Org Chem*, 1972; **9**: 179

Production of Carbon Nanotubes by Solid Acid Catalysis

Tang Zichao, Wang Yuhuang, Huang Rongbin, Zheng Lansun*
(*Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen* 361005)

Abstract Carbon nanotubes have been produced by catalytic pyrolysis of *n*-butene on solid acid catalyst at first time. The solid acid catalysts were fluorinated γ-Al_2O_3 and HZSM-5 zeolites which did not contain metal particles, as ordinary used in the production of carbon nanotubes. In comparison with the metal particle catalysts, the carbon nanotubes produced in this condition require much lower pyrolysis temperature. The production was found to correlate with acid strength and acid sites of the solid acid catalysts. Some carbon nanotubes with special structures have been distinguished.

Keywords carbon nanotubes, solid acid, catalytic pyrolysis, γ-Al_2O_3, HZSM-5