

用低温加氢裂解法在AFI分子筛孔道中制备单壁碳纳米管的影响因素

杨文申 郎林 阴秀丽 吴创之

(中国科学院广州能源研究所 中国科学院可再生能源重点实验室 广东省新能源和可再生能源研究开发与应用重点实验室 广州 510640)

摘要 用水热合成法制备出多种AFI型($\text{AlPO}_4\text{-5}$ 、 CoAPO-5 、 SAPO-5 、 CrAPO-5 、 FeAPO-5 及 MnAPO-5)分子筛,并系统研究了低温加氢裂解法在其孔道中制备直径为0.4 nm单壁碳纳米管(SWCNTs)的各种影响因素。使用XRD、 $\text{NH}_3\text{-TPD}$ 及Raman等手段,研究了活性金属种类、活性金属添加量、反应温度和模板剂碳含量对所制备样品中SWCNTs的质量和填充密度的影响。结果表明,Si或活性金属的添加可改变 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 分子筛的酸催化活性,进而影响低温加氢裂解法制备SWCNTs的质量和填充密度。加氢裂解温度和模板剂碳含量,也是影响SWCNTs制备的关键因素。

关键词 无机非金属材料, AFI分子筛, 单壁碳纳米管, $I_{\text{RBM}}/I_{\text{G}}$, 低温加氢裂解

中图分类号 TB332

文章编号 1005-3093(2017)06-0401-08

Influencing Factors on Formation of SWCNTs in the Channels of AFI Molecular Sieves by Low-temperature Hydrocracking

YANG Wenshen, LANG Lin, YIN Xiuli, WU Chuangzhi

(Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, CAS Key Laboratory of Renewable Energy, Guangdong Provincial Key Laboratory of New and Renewable Energy Research and Development, Guangzhou 510640, China)

Correspondent: YIN Xiuli, Tel: (020)87057731, E-mail: xlyin@ms.giec.ac.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (No. 51661145022) and Guangdong Provincial Science and Technology Plan Project (No. 2016A010104011)

Manuscript received 2016-07-25, in revised form 2016-12-14

ABSTRACT AFI ($\text{AlPO}_4\text{-5}$, CoAPO-5 , SAPO-5 , CrAPO-5 , FeAPO-5 and MnAPO-5) molecular sieves were synthesized by hydrothermal method, and then single-walled carbon nanotubes (SWCNTs) with a diameter of 0.4 nm were prepared in the channels of these kind molecular sieves by low-temperature hydrocracking. The effect of the type and the amount of active metals, the hydrocracking temperature and the carbon content of template agents was investigated by means of XRD, $\text{NH}_3\text{-TPD}$ and micro-Raman spectroscopy. The results show that the addition of Si or active metal can improve the quantities of acid sites in the AFI molecular sieves, which can improve the density and quality of the SWCNTs in the channels of the hydrocracked $\text{AlPO}_4\text{-5}$ molecular sieves. Besides, the hydrocracking temperature and the carbon content of template agents are also key influence factors for the preparation of SWCNTs.

KEY WORDS inorganic non-metallic materials AFI molecular sieves, SWCNTs, $I_{\text{RBM}}/I_{\text{G}}$, low-temperature hydrocracking

资助项目 国家自然科学基金(51661145022)和广东省科技计划(2016A010104011)

收稿日期 2016-07-25 定稿日期 2016-12-14

作者简介 杨文申,男,1980年生,副研究员

通讯作者 阴秀丽,研究员, xlyin@ms.giec.ac.cn, 研究方向为生物质气化及净化方面

DOI 10.11901/1005.3093.2016.438

1993年 Iijima S等^[1]用电弧法制备出只有一层管壁的碳纳米管,即单壁碳纳米管(SWCNTs)。SWCNTs具有独特的空间结构,可表现出令人瞩目的物理、化学、电子及机械等优异性能^[2-4]。目前,制备SWCNTs的方法主要有电弧放电法^[5]、化学气相沉积法^[6]和激光蒸发法^[7]。用这些方法虽然能制备出纯度较高的SWCNTs,但是不能保证SWCNTs的孔径尺寸和结构均一,尤其是很难制备出均一度较高的管径小于1 nm的单壁碳纳米管。1998年汤子康等^[8]以AFI型分子筛为模板用高温真空裂解法制备出高度定向排列的0.4 nm SWCNTs,其具有特殊的一维超导特性、奇特的光学性能和对锂离子较强的吸附性能^[9,10]。

AFI型分子筛^[11]属于磷酸铝分子筛家族,具有直径为0.73 nm的单一孔道结构,包括 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 、SAPO-5及由两种分子筛衍生出来的金属杂化分子筛。 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 骨架呈电中性,缺少质子酸活性位,在SWCNTs的制备过程中表现出对孔道中有机碳源较低的催化活性和吸附性。在传统的高温真空热裂解工艺中,较高的处理温度($\geq 500^\circ\text{C}$)使 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 大部分有机碳源逸出分子筛孔道,制备出的样品SWCNTs的填充密度较低和质量较差^[12]。SAPO-5是由硅取代一部分 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 分子筛骨架中的铝或者磷原子而成^[13],具有适中的酸性,因此在催化、吸附分离等方面具有独特的性能。在 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 和SAPO-5分子筛骨架中引入过渡金属,即可制备出金属杂化 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 和SAPO-5分子筛。这种分子筛不仅可调节分子筛的表面酸性,过渡金属本身也能形成氧化活性中心。因此,使用SAPO-5、金属杂化 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 或金属杂化SAPO-5分子筛作为SWCNTs制备的模板,在高温热裂解过程中能在一定程度上提高分子筛孔道内壁对有机碳源的吸附能力,而且孔道内壁的催化活性位也在一定程度上促进SWCNTs的形成,进而提高SWCNTs填充密度和质量^[14,15]。同时,通过提高分子筛制备过程中所用模板剂的碳含量或外加碳源的方式增加SWCNTs制备过程中的碳源量,也能在一定程度上改善SWCNTs的质量和填充密度^[16,17]。此外,通过降低热解温度的方式可减少高温热解过程中逃逸的有机碳源量^[15,18],但是用传统的高温真空热解法很难在低于 500°C 条件下制备出SWCNTs。

用低温加氢裂解法可减少有机模板剂裂解反应所需的活化能从而降低裂解反应温度,在 350°C 即可制备出SWCNTs^[19]。而且较低的反应温度能使更多的有机碳源在SWCNTs制备过程中存留于分子筛

孔道中,从而提高SWCNTs的质量和填充密度。为了进一步提高低温加氢裂解法在SWCNTs制备过程中的应用性,本文研究在这一过程中加氢裂解温度、模板剂碳含量、活性金属种类及添加量等因素对样品中SWCNTs的质量和填充密度的影响。

1 实验方法

1.1 实验用试剂

异丙醇铝,质量浓度为99.8%;磷酸,质量浓度为85%;正硅酸乙酯(TEOS), SiO_2 质量分数28%;三丙胺(TPA),质量浓度为99.5%;三乙胺(TEA),质量浓度为99%;硝酸钴,质量浓度为99%;三氯化铁,质量浓度为99%;硝酸铬,质量浓度为99%;氯化锰,质量浓度为99%;实验中所有用水均为去离子水。

1.2 分子筛的制备

实验中所用的各种AFI型分子筛均采用水热合成法制备,其合成配方列于表1。以 CoAPO-5 分子筛为例说明制备过程:先将称量好的异丙醇铝粉末和去离子水充分混合后密封于水热合成反应釜中,在 150°C 油浴中搅拌溶解5 h得澄清透明的铝溶胶;然后在搅拌条件下将磷酸溶液逐滴加入铝溶胶中,并持续搅拌一定时间至混合液呈均一态;然后逐步顺次加入定量的硝酸钴及TEA或TPA(每次滴加新物质前须确认合成液呈均一混合态),并将溶胶液pH值调至4左右后持续搅拌5 h。最后将合成液封入不锈钢反应釜中,在 180°C 油浴中反应24 h。将自然冷却后的样品多次洗涤和离心分离,得到的分子筛原粉置于 105°C 烘箱中充分干燥后备用。

1.3 SWCNTs的制备

将制备出的部分样品放入马弗炉中,在 550°C (升温速率为 $5^\circ\text{C}/\text{min}$)空气氛中焙烧10 h脱除模板剂,用于分析分子筛样品的活性。同时,采用低温加氢裂解法对所制备样品进行SWCNTs制备实验,实验装置流程如图1所示。先将0.5 g左右样品置于程序控温马弗炉中抽真空至 -0.08 MPa ,而后通入高纯氮气(氮气质量分数为99.99999%)。当炉内压力升至 0.1 MPa 后排空,并反复循环操作多次以确保马弗炉中的氧气排净。然后将马弗炉升温至 110°C (升温速率为 $3^\circ\text{C}/\text{min}$),在氮气气氛下预处理样品1 h后排空炉内气体,以脱除样品中的水分。最后通入50% H_2 -50% N_2 混合气(气体流速为 $50\text{ ml}/\text{min}$)并维持炉内压力在 0.01 MPa 左右,同时将马弗炉以 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至设定温度(280, 300, 320, 350及 400°C)反应10 h。待马弗炉自然降温至室温,取出样品。

表1 AFI分子筛的合成液配比和产物分析
Table 1 Synthetic compositions of the AFI molecular sieves and the final products analysis

No.	Gel composition	Phase	Crystallinity/%
(1)	Al ₂ O ₃ : 1.3P ₂ O ₅ : 2.4TEA: 150H ₂ O	AlPO ₄ -5	100
(2)	Al ₂ O ₃ : 1.3P ₂ O ₅ : 2.4TPA: 150H ₂ O	AlPO ₄ -5	109.7
(3)	Al ₂ O ₃ : 1.3 P ₂ O ₅ : 0.075SiO ₂ : 2.4TEA: 150H ₂ O	SAPO-5	115.9
(4)	Al ₂ O ₃ : 1.3 P ₂ O ₅ : 0.075Cr ₂ O ₃ : 2.4TEA: 150H ₂ O	CrAPO-5	79.1
(5)	Al ₂ O ₃ : 1.3 P ₂ O ₅ : 0.075Mn ₂ O ₃ : 2.4TEA: 150H ₂ O	MnAPO-5	77.4
(6)	Al ₂ O ₃ : 1.3 P ₂ O ₅ : 0.075CoO: 2.4TEA : 150H ₂ O	CoAPO-5	74.6
(7)	Al ₂ O ₃ : 1.3P ₂ O ₅ : 0.15CoO: 2.4TEA: 150H ₂ O	CoAPO-5	60.6
(8)	Al ₂ O ₃ : 1.3 P ₂ O ₅ : 0.2CoO: 2.4TEA: 150H ₂ O	CoAPO-5	58.9
(9)	Al ₂ O ₃ : 1.3 P ₂ O ₅ : 0.3CoO: 2.4TEA : 150H ₂ O	CoAPO-5, CoAPO-34	56.1
(10)	Al ₂ O ₃ : 1.3 P ₂ O ₅ : 0.075Fe ₂ O ₃ : 2.4TEA: 150H ₂ O	FeAPO-5	75.4
(11)	Al ₂ O ₃ : 1.3P ₂ O ₅ : 0.15Fe ₂ O ₃ : 2.4TEA: 150H ₂ O	FeAPO-5	61.3
(12)	Al ₂ O ₃ : 1.3P ₂ O ₅ : 0.2Fe ₂ O ₃ : 2.4TEA: 150H ₂ O	FeAPO-5	57.6
(13)	Al ₂ O ₃ : 1.3 P ₂ O ₅ : 0.3 Fe ₂ O ₃ : 2.4TEA: 150H ₂ O	FeAPO-5, FeAPO-34	52.2

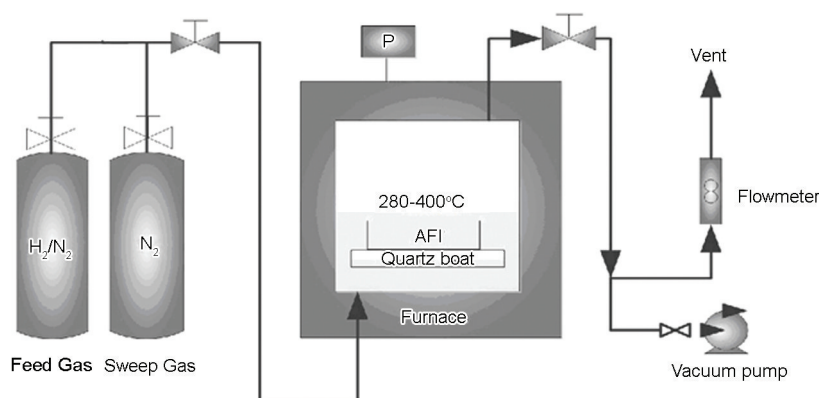


图1 低温加氢裂解法制备SWCNTs的工艺流程图

Fig.1 Schematic diagram of the apparatus for SWCNTs preparation via low-temperature hydrocracking

1.4 样品的表征

用X'Pert Pro MPD型X射线粉末衍射仪(XRD)对分子筛进行定性分析, Cu靶和石墨单色器, 扫描范围 $2\theta=5^\circ\sim 50^\circ$ 。分子筛的氨程序升温脱附(NH₃-TPD)在CPB-1型全自动程序升温化学吸附分析仪上进行, 先将样品在氦气氛下500℃预处理60 min以除去水分和其他吸附性杂质, 随后降温至120℃使其吸附氨至饱和, 然后以10℃/min的速度升温至600℃。用LabRAM HR800拉曼光谱仪对样品进行拉曼光谱分析, 使用Ar离子激光器发射, 激发线 $\lambda=514\text{ nm}$, 拉曼位移范围200~1800 cm⁻¹。

2 结果和讨论

2.1 分子筛种类对SWCNTs制备效果的影响

为考察模板剂碳含量、Si和不同活性金属的添

加对低温加氢裂解法制备SWCNTs的影响, 实验中制备了AlPO₄-5(TEA)、AlPO₄-5(TPA)、CoAPO-5(TEA, Co/Al=0.0375)、SAPO-5(TEA)、CrAPO-5(TEA, Cr/Al=0.0375)、FeAPO-5(TEA, Fe/Al=0.0375)及MnAPO-5(TEA, Mn/Al=0.0375)分子筛。所制备样品的XRD衍射数据如图2所示。样品只具有典型的AFI拓扑结构, 无其他晶相衍射峰, 说明所制备的样品为纯相的AFI分子筛, 无杂晶存在。但是金属杂原子进入AlPO₄-5分子筛骨架, 使分子筛样品的结晶度有所下降(表1), 表明金属杂原子的添加在一定程度上破坏了分子筛骨架结构的稳定性。

为了考察各种分子筛的SWCNTs制备效果, 在350℃下对样品进行10 h加氢裂解处理, 其拉曼测试数据如图3所示。拉曼测试可在不破坏碳纳米管的前提下提供丰富碳纳米管结构信息, 通常拉曼图谱

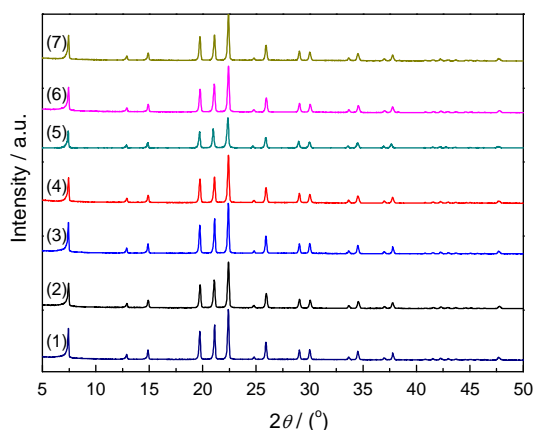


图2 分子筛样品的XRD谱图

Fig.2 XRD patterns of the synthesized molecular sieves (1) $\text{AlPO}_4\text{-5}$ (TEA); (2) $\text{AlPO}_4\text{-5}$ (TPA); (3) SAPO-5 (TEA); (4) CrAPO-5 (TEA, Cr/Al=0.0375); (5) MnAPO-5 (TEA, Mn/Al=0.0375); (6) FeAPO-5 (TEA, Fe/Al=0.0375); (7) CoAPO-5 (TEA, Co/Al=0.0375)

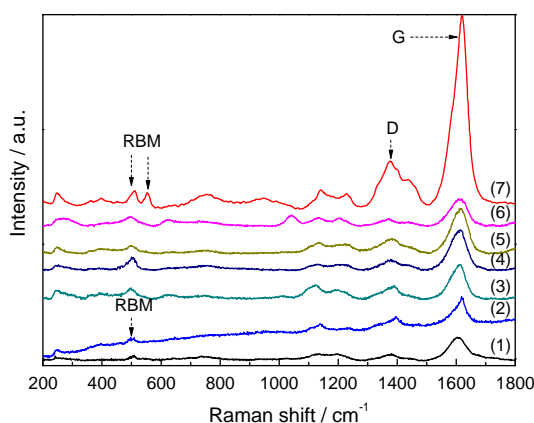


图3 在350°C加氢裂解处理后分子筛样品中SWCNTs的拉曼谱图

Fig.3 Raman spectrum of the SWCNTs in the samples hydrocracked at 350°C (1) $\text{AlPO}_4\text{-5}$ (TEA); (2) SAPO-5 (TEA); (3) CoAPO-5 (TEA, Co/Al=0.0375); (4) FeAPO-5 (TEA, Fe/Al=0.0375); (5) MnAPO-5 (TEA, Mn/Al=0.0375); (6) CrAPO-5 (TEA, Cr/Al=0.0375); (7) $\text{AlPO}_4\text{-5}$ (TPA)

可分成三个区域^[9]: 1)高频区(1500~1620 cm^{-1})的正切拉伸振动峰(Graphite Model, G峰),是由碳管石墨片层结构的轴向拉伸振动引起的,通常认为碳管的石墨化程度越高,则该峰的相对强度越大;2)中频区(1200~1500 cm^{-1})的缺陷峰(Disorder Model, D峰),通常认为是碳管样品中无定形碳和碳管自身的结构缺陷引起的;3)低频区(400~600 cm^{-1})的径向呼吸振动峰(Radial Breathing Model, RBM),这是热解石墨和多壁碳管所没有的SWCNTs拉曼共振峰。鉴于RBM峰和G峰分别为SWCNTs和石墨类材料的特征峰,可将RBM峰与G峰的比值($I_{\text{RBM}}/I_{\text{G}}$)作为衡量

SWCNTs质量和填充密度的指标。

用低温加氢裂解法在 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 分子筛孔道中制备出的SWCNTs孔道直径为 $0.42\pm 0.02\text{ nm}^{[9]}$ 。这类SWCNTs只有三种类型的结构:锯齿型(5,0)、摇椅型(3,3)和螺旋型(4,2)。实验样品在510和550 cm^{-1} 位置显现的拉曼峰分别对应的为螺旋型(4,2)和锯齿型(5,0)结构的SWCNTs特征峰(图3)。加氢裂解处理后的样品 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ (TEA)在510 cm^{-1} 位置出现响应信号相对较弱RBM特征峰,其 $I_{\text{RBM}}/I_{\text{G}}$ 值为0.081(表2),表明制备出质量和填充密度相对较低的螺旋型结构SWCNTs。同时发现以TEA为模板剂的CrAPO-5、MnAPO-5、SAPO-5、FeAPO-5及CoAPO-5分子筛样品均仅在510 cm^{-1} 位置出现特征峰,但其相应的 $I_{\text{RBM}}/I_{\text{G}}$ 值却有所提高,分别为0.104、0.142、0.1545、0.1689和0.1772(如表2所示)。这表明, Si或活性金属元素的添加有助于 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 分子筛孔道中SWCNTs的形成,其影响效果的排序为:CoAPO-5>FeAPO-5>SAPO-5>MnAPO-5>CrAPO-5。当使用TPA作为分子筛模板剂时,所制备样品在510和550 cm^{-1} 位置均出现了拉曼特征峰,其 $I_{\text{RBM}}/I_{\text{G}}$ 值为0.206(表2),表明样品中含有螺旋型和锯齿型结构的SWCNTs,且SWCNTs的质量和填充密度相对较高。由此可见,模板剂的碳含量对低温加氢裂解法制备SWCNTs有显著的影响。碳含量较高的模板剂不仅能提高SWCNTs的质量和填充密度,而且能丰富SWCNTs的结构类型。

2.2 活性金属添加量对SWCNTs制备的影响

以上实验结果表明,添加Si或金属杂原子可在一定程度上提高所制备SWCNTs的质量和填充密度。为进一步确定最佳合成配方,以活性金属Co和Fe为例考察了金属添加量对SWCNTs制备的影响。分别制备了Co/Al和Fe/Al分别为0.0375、0.075、0.1和0.15的金属杂化 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 分子筛,CoAPO-5和FeAPO-5分子筛样品的XRD数据分别如图4a和4b所示。当Co/Al或Fe/Al分别为0.0375、0.075及0.1时,所制备样品仅具有AFI型分子筛特征峰;而当Co/Al=0.15或Fe/Al=0.15时,所制备样品(4)和(8)均出现了CHA结构的特征峰,表明所制备的样品中分别出现CoAPO-34和FeAPO-34分子筛杂晶。在AFI型分子筛的制备过程中,其与CHA晶型分子筛可以相互转化。在相同反应条件下后者的热稳定性比前者高,更易稳定存在^[20]。分子筛的结晶度随着金属添加量的增加而降低(表1),说明初始溶胶中金属元素的添加对分子筛的晶化具有阻碍作用,增加金属原子添加量不利于分子筛骨架结构的稳定。当进入

分子筛骨架中的金属原子达到一定量时,便产生稳定性更高的CHA型分子筛。但是CHA型分子筛的孔道直径仅为0.34 nm,并不适合作为SWCNTs制备的模板。因此应该将活性金属添加量控制在一定范围内,以确保所制备样品为纯相AFI型分子筛。

为了进一步研究金属杂原子添加量对SWCNTs

制备的影响,在350℃下对不同Co/Al的CoAPO₄-5(TEA)和不同Fe/Al的FeAPO₄-5(TEA)分子筛进行了低温加氢裂解实验,并对处理后的样品进行了拉曼分析,样品SWCNT-CoAPO₄-5(如图5a所示)和SWCNT-FeAPO₄-5(如图5b所示)均在510 cm⁻¹位置出现RBM特征峰,表明所制备的SWCNTs均为螺旋型结

表2 在不同AFI分子筛晶体孔道中制备的SWCNTs拉曼特征峰值(I_{RBM} , I_{G})和 $I_{\text{RBM}}/I_{\text{G}}$ 值

Table 2 Normalized integrated intensities of the Raman bands of SWCNTs prepared in the channels of different AFI crystals

Sample	$I_{\text{RBM}}(510 \text{ cm}^{-1})$	$I_{\text{RBM}}(550 \text{ cm}^{-1})$	I_{G}	$I_{\text{RBM}}/I_{\text{G}}$
AlPO ₄ -5(TEA)	80.959	/	1000.04	0.081
SAPO-5(TEA)	151.619	/	980.994	0.1545
FeAPO-5(TEA, Fe/Al=0.0375)	165.2357	/	978.439	0.1689
CoAPO-5(TEA, Co/Al=0.0375)	195.4236	/	1120.456	0.1772
MnAPO-5(TEA, Mn/Al=0.0375)	149.896	/	1050.78	0.142
CrAPO-5(TEA, Cr/Al=0.0375)	101.510	/	975.439	0.104
AlPO ₄ -5(TPA)	382.71	420.81	3908.27	0.206

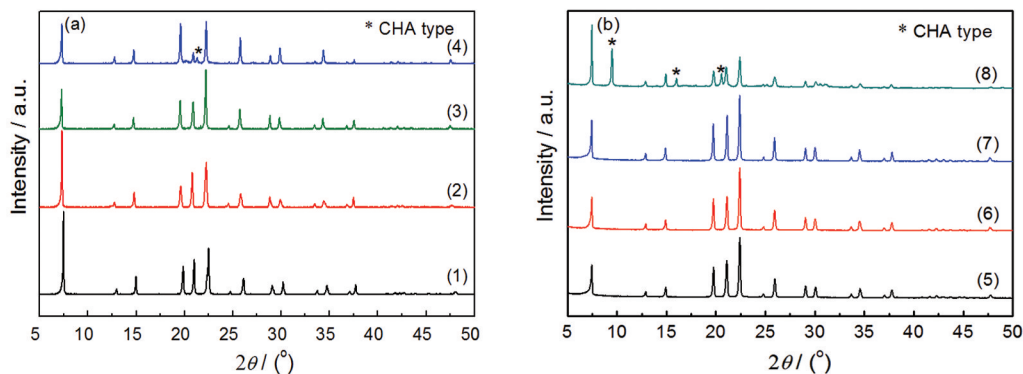


图4 CoAPO₄-5(TEA)及FeAPO₄-5(TEA)分子筛样品的XRD谱图

Fig.4 XRD patterns of the synthesized CoAPO₄-5(TEA) and FeAPO₄-5(TEA) molecular sieves: (1) Co/Al=0.0375; (2) Co/Al=0.075; (3) Co/Al=0.1; (4) Co/Al=0.15; (5) Fe/Al=0.0375; (6) Fe/Al=0.075; (7) Fe/Al=0.1; (8) Fe/Al=0.15

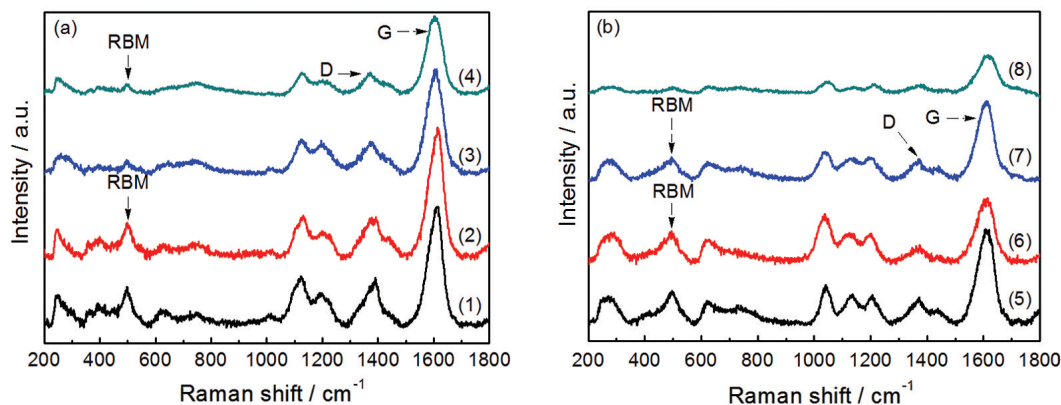


图5 在350℃加氢裂解处理后CoAPO₄-5(TEA)及FeAPO₄-5(TEA)分子筛样品中SWCNTs的拉曼光谱图

Fig.5 Raman spectrum of the SWCNTs in the channels of CoAPO₄-5(TEA) and FeAPO₄-5(TEA) crystals hydrocracked at 350℃ (1) Co/Al=0.0375; (2) Co/Al=0.075; (3) Co/Al=0.1; (4) Co/Al=0.15; (5) Fe/Al=0.0375; (6) Fe/Al=0.075; (7) Fe/Al=0.1; (8) Fe/Al=0.15

构。如表3所示,CoAPO₄-5(TEA)和FeAPO₄-5(TEA)系列样品的变化趋势基本一致。当Co/Al或Fe/Al由0.0375增至0.075时,样品的 $I_{\text{RBM}}/I_{\text{G}}$ 值有所提高,表明SWCNTs的质量和填充密度随活性金属添加量的增加而增高;但当Co/Al或Fe/Al>0.075时样品的 $I_{\text{RBM}}/I_{\text{G}}$ 值随金属添加量的增加而减少,表明继续增加活性金属添加量反而不利于SWCNTs质量和填充密度的提高。尤其当Co/Al或Fe/Al达到0.15时,样品的RBM特征峰已近消失。

为了研究SWCNTs制备过程中活性金属的作用机理,以CoAPO₄-5(TEA)为例,对样品进行了NH₃-TPD分析测试(图6)。过渡金属原子进入AlPO₄-5分子筛骨架会打破其骨架的电中性结构,使分子筛产生一定的负电荷,在焙烧除去模板剂后,杂化型分子筛中就会产生一定的酸性位。由图6可见,CoAPO₄-5(TEA)系列分子筛中,当Co/Al=0时,即AlPO₄-5分子筛,仅在200℃左右出现很弱的NH₃脱附峰,此峰是吸附于弱酸性位(L酸性位和P-OH键末端)的NH₃脱附产生的^[21]。而加入Co后脱附峰向右偏移至230℃左右且峰面积增加,表明分子筛的酸性增强、酸性位量增加。同时,谱图在400℃出现新的NH₃脱附峰,表明分子筛中除有类似于AlPO₄-5分子筛的弱酸中心外还存在另一强酸中心。其产生原因是,Co进入了分子筛骨架中打破了分子筛的电荷平衡,使分子筛骨架产生负电荷,为保持电荷平衡分子筛表面吸附H⁺产生的强酸中心;随着Co/Al的增加,分子筛脱附峰的强度和面积呈现先增加后减弱的趋势,即分子筛所具有的酸性位和酸强度先增加后减弱,使SWCNTs的质量和填充密度先增加后减少。CoAPO₄-5(TEA, Co/Al=0.075)分子筛的酸性位最多、酸性最强,其孔道中SWCNTs的质量和填充密度最大。由此可见,调控活性金属的添加量可提高

SWCNTs的质量和填充密度。

2.1 模板剂和反应温度对SWCNTs制备的影响

为了进一步研究分子筛中模板剂碳含量及加氢催化裂解温度对SWCNTs制备的影响,以AlPO₄-5(TEA)和AlPO₄-5(TPA)分子筛为模板,在不同温度(280, 300, 320, 350及400℃)下进行加氢催化裂解反应,样品的拉曼分析结果如图7a(TEA系列)和图7b(TPA系列)所示。在反应温度≤300℃时,AlPO₄-5(TEA)分子筛经加氢裂解处理后,样品的拉曼谱图中未出现RBM特征峰,表明在较低温度下加氢裂解法无法在AlPO₄-5(TEA)分子筛孔道中制备出SWCNTs;当反应温度达到320~350℃时,在510 cm⁻¹处出现RBM特征峰,且 $I_{\text{RBM}}/I_{\text{G}}$ 值随反应温度的升高而增加(表4),表明在一定温度下加氢裂解法可在AlPO₄-5(TEA)分子筛孔道中制备出螺旋型结构的SWCNTs,且SWCNTs的质量和填充密度随反应温度的升高而增高;但是当反应温度达到400℃时,RBM特征峰再次消失,表明在较高的反应温度(≥400℃)下,

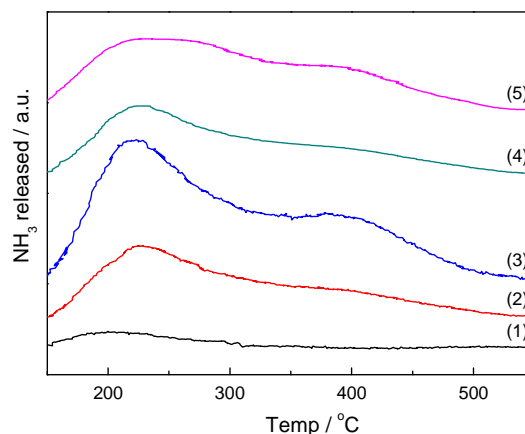


图6 不同Co/Al的CoAlPO-5分子筛的NH₃-TPD谱图
Fig.6 NH₃-TPD curves of CoAPO-5 molecular sieves (1) Co/Al=0; (2) Co/Al=0.0375; (3) Co/Al=0.075; (4) Co/Al=0.1; (5) Co/Al=0.15

表3 不同Co/Al和Fe/Al的金属杂化AlPO₄-5(TEA)分子筛孔道中制备的SWCNTs的拉曼特征峰值(I_{RBM} , I_{G})及 $I_{\text{RBM}}/I_{\text{G}}$ 值

Table 3 Normalized integrated intensities of the Raman bands of SWCNTs prepared in the channels of CoAPO₄-5 and FeAPO₄-5 crystals with different Co/Al or Fe/Al ratio

Sample	$I_{\text{RBM}}(510 \text{ cm}^{-1})$	$I_{\text{RBM}}(550 \text{ cm}^{-1})$	I_{G}	$I_{\text{RBM}}/I_{\text{G}}$
CoAPO-5 (TEA, Co/Al=0.0375)	195.4236	/	1120.456	0.1772
CoAPO-5 (TEA, Co/Al=0.075)	194.6231	/	1092.709	0.1781
CoAPO-5 (TEA, Co/Al=0.1)	76.715	/	921.591	0.08324
CoAPO-5 (TEA, Co/Al=0.15)	62.493	/	768.427	0.08132
FeAPO-5(TEA, Fe/Al=0.0375)	165.2357	/	978.439	0.1689
FeAPO-5(TEA, Fe/Al=0.075)	159.371	/	645.2138	0.24
FeAPO-5(TEA, Fe/Al=0.1)	138.983	/	906.7461	0.1532
FeAPO-5(TEA, Fe/Al=0.15)	18.862	/	384.731	0.049

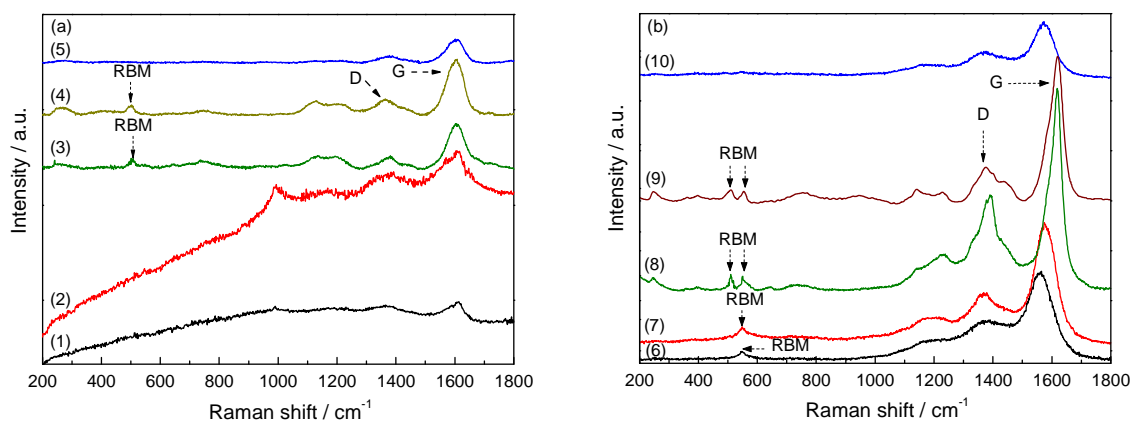


图7 在不同温度下 AlPO₄-5(TEA)和 AlPO₄-5(TPA)分子筛中制备的SWCNTs拉曼谱图

Fig.7 Raman spectra of SWCNTs in AlPO₄-5 (TEA) and AlPO₄-5 (TPA) crystals hydrocracked at various temperatures (1) AlPO₄-5 (TEA, 280°C), (2) AlPO₄-5 (TEA, 300°C), (3) AlPO₄-5 (TEA, 320°C), (4) AlPO₄-5 (TEA, 350°C), (5) AlPO₄-5 (TEA, 400°C), (6) AlPO₄-5 (TPA, 280°C) (7) AlPO₄-5 (TPA, 300°C), (8) AlPO₄-5 (TPA, 320°C), (9) AlPO₄-5 (TPA, 350°C) and (10) AlPO₄-5 (TPA, 400°C)

表4 不同温度(280, 300, 320, 350及400°C)下在 AlPO₄-5(TEA)和 AlPO₄-5(TPA)分子筛孔道中制备的SWCNTs拉曼特征峰值(I_{RBM} , I_{G})及 $I_{\text{RBM}}/I_{\text{G}}$ 值

Table 4 Normalized integrated intensities of the Raman bands of SWCNTs prepared in the channels of AlPO₄-5 (TEA) and AlPO₄-5 (TPA) crystals hydrocracked at 280, 300, 320, 350 and 400°C

Sample	$I_{\text{RBM}}(510\text{ cm}^{-1})$	$I_{\text{RBM}}(550\text{ cm}^{-1})$	I_{G}	$I_{\text{RBM}}/I_{\text{G}}$
AlPO ₄ -5(TEA, 320°C)	65.437	/	961.38	0.071
AlPO ₄ -5(TEA, 350°C)	80.959	/	1000.04	0.081
AlPO ₄ -5(TPA, 280°C)	/	184.311	2220.61	0.083
AlPO ₄ -5(TPA, 300°C)	/	261.144	2664.73	0.098
AlPO ₄ -5(TPA, 320°C)	439.984	420.709	4627.87	0.186
AlPO ₄ -5(TPA, 350°C)	382.71	420.81	3908.27	0.206

加氢裂解法无法在 AlPO₄-5(TEA)分子筛中制备出SWCNTs。由图7b可见,在280~300°C加氢裂解处理后的 AlPO₄-5(TPA)分子筛在550 cm⁻¹处出现RBM特征峰,且 $I_{\text{RBM}}/I_{\text{G}}$ 值随反应温度的升高而增高(表4)。这表明,当反应温度≤300°C时低温加氢裂解法更倾向于在 AlPO₄-5(TPA)样品孔道中制备出锯齿型结构SWCNTs,且SWCNTs的质量和填充密度随反应温度升高而增加;当反应温度升至320~350°C,样品的拉曼谱图在510 cm⁻¹处也出现了RBM特征峰,且 $I_{\text{RBM}}/I_{\text{G}}$ 值随反应温度的升高而增加(如表4所示)。这表明,针对 AlPO₄-5(TPA)分子筛,螺旋型结构SWCNTs更倾向于在反应温度320~350°C条件下产生,且SWCNTs质量和填充密度随反应温度的升高而增加;但是当反应温度为400°C时谱图中的RBM特征峰消失,说明在不低于400°C条件下用低温加氢裂解法也不能在 AlPO₄-5(TPA)样品中制备出SWCNTs。

在分子筛孔道中的模板剂经裂解、聚合和碳化等反应最终形成SWCNTs^[6],同时有一定量的小分

子有机碳源逃逸出分子筛孔道。在一定温度范围内,模板剂的裂解速率、聚合速率、碳化速率以及小分子有机碳源的逃逸速率均随着反应温度的升高而升高。当反应温度较低(280~320°C)时小分子有机碳源的逃逸速度虽然较低,但其聚合和碳化速率也相对较低。若分子筛孔道内的总碳源量较少,虽然逃逸出分子筛孔道的有机碳源量减少,但是孔道中的有机碳源仍不能保证SWCNTs的形成。因此,在低于320°C条件下加氢裂解法在 AlPO₄-5(TEA)分子筛孔道中不能制备出SWCNTs,而在280°C即可在 AlPO₄-5(TPA)分子筛孔道中制备出SWCNTs。当反应温度达到320~350°C时小分子有机碳源的逃逸速率及其在分子筛孔道中的聚合和碳化速率均有所提高,但是相比于逃逸出分子筛孔道,小分子有机碳源更倾向于在分子筛孔道内进行聚合和碳化反应。因此,在320~350°C用加氢裂解法可在 AlPO₄-5(TEA)分子筛孔道中制备出SWCNTs,而在 AlPO₄-5(TPA)分子筛中所制备的SWCNTs质量和填充密度也相较于

低温段(280~300℃)制备出的SWCNTs质量和填充密度要高。当反应温度较高($\geq 400^\circ\text{C}$)时,小分子有机碳源更倾向于逃逸出分子筛孔道而非在分子筛孔道内进行聚合和碳化反应,因而不能在 $\text{AlPO}_4\text{-5(TEA)}$ 或 $\text{AlPO}_4\text{-5(TPA)}$ 分子筛孔道中制备出SWCNTs。

3 结论

(1) 用低温加氢裂解法可在 $\text{AlPO}_4\text{-5(TEA)}$ 、 $\text{AlPO}_4\text{-5(TPA)}$ 、 SAPO-5(TEA) 、 CoAPO-5(TEA) 及 FeAPO-5(TEA) 等AFI型分子筛孔道中制备出SWCNTs。

(2) 添加Si或金属杂原子能提高低温加氢裂解法在 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 分子筛孔道中制备的SWCNTs质量和填充密度,其效果的排序为: $\text{CoAPO-5} > \text{FeAPO-5} > \text{SAPO-5} > \text{MnAPO-5} > \text{CrAPO-5}$ 。金属杂原子的添加量影响SWCNTs的质量和填充密度。当Co/Al或Fe/Al为0.0375 - 0.075时,CoAPO-5或FeAPO-5分子筛中SWCNTs的质量和填充密度随着活性金属添加量的增加而增高;而当Co/Al或Fe/Al为0.075-0.15时样品中的SWCNTs的质量和填充密度随金属添加量的增高而降低,尤其当Co/Al或Fe/Al为0.15时样品中已出现孔道直径为0.34nm的CHA型分子筛,不能用作制备SWCNTs的模板。

(3) 在用低温加氢法制备SWCNTs的过程中,反应温度和模板剂的碳含量对制备效果有明显的影响。当采用TEA为模板剂时样品中的SWCNTs质量和填充密度相对较低,且只有在反应温度达到320-350℃时才能制备出螺旋型结构的SWCNTs,SWCNTs质量和填充密度随着反应温度的升高而增加。而使用TPA为模板剂时SWCNTs的质量和填充密度都有明显的提高,且在280℃即可制备锯齿型结构的SWCNTs。当反应温度达到320℃时分子筛孔道中出现螺旋型结构的SWCNTs,且孔道中的SWCNTs质量和填充密度随反应温度的升高而增高。如果反应温度 $\geq 400^\circ\text{C}$,用低温加氢裂解法不能在 $\text{AlPO}_4\text{-5(TEA)}$ 和 $\text{AlPO}_4\text{-5(TPA)}$ 分子筛孔道中制备出SWCNTs。

参考文献

[1] Iijima S. Growth of carbon nanotubes [J]. *Mat. Sci. Eng. B*, 1993, 19 (1): 172

[2] Awasthi K, Srivastava A, Srivastava O J. Synthesis of carbon nanotubes [J]. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2005, 10: 1616

[3] Azam M A, Manaf N S A, Taalib E, et al. Aligned carbon nanotube from catalytic vapor deposition technique for energy storage device: a review [J]. *Ionics*, 2013, 11: 1455

[4] Tan L L, Ong W J, Chai S P, et al. Growth of carbon nanotubes over

non-metallic based catalysts: a review on the recent developments [J]. *Catal. Today.*, 2013, 217: 1

[5] Guo T, Nikolaev P, Thess A, et al. Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporation [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 1995, 243: 49

[6] Ebbesen T W, Ajayan P M. Large-scale synthesis of carbon nanotubes[J]. *Nature*, 1992, 358: 220

[7] Ivanov V, Nagy J B, Lambin P, et al. The study of carbon nanotubes produced by catalytic method [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 1994, 223: 329

[8] Tang Z K, Sun H D, Wang J, et al. Mono-sized single-wall carbon nanotubes formed in the channels of $\text{AlPO}_4\text{-5}$ single crystals [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, 73: 2287

[9] Wang Z, Shi W, Lortz R, et al. Superconductivity in 4-angstrom carbon nanotubes-a short review[J]. *Nanoscale*, 2012, 4: 21

[10] Zhang T, Sun M Y, Wang Z, Shi W, Sheng P. Crossover from Peierls distortion to one-dimensional superconductivity in arrays of (5, 0) carbon nanotubes[J]. *Phys. Rev. B.*, 2011, 84: 245

[11] Xu R R, Pang W Q. *Chemistry-zeolites and Porous Materials*[M]. Beijing: Beijing Science Press, 2004
(徐如人, 庞文琴. 分子筛与多孔材料化学 [M]. 北京: 北京科学出版社, 2004)

[12] Zhai J P, Tang Z K, Hu X J, et al. Catalytic growth of 0.4 nm single-walled carbon nanotubes aligned inside porous zeolite crystals [J]. *Phys. Stat. Sol (b).*, 2006, 243: 3082

[13] Yang W S, Liu X F, Zhang L, et al. In situ synthesis and microstructure manipulation of SAPO-5 films over Porous $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ substrates [J]. *Langmuir*, 2009, 25(4): 271

[14] Li Z M, Zhai J P, Liu H J, et al. Synthesis of 4 Å single-walled carbon nanotubes in catalytic Si-substituted $\text{AlPO}_4\text{-5}$ molecular sieves [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, 85(7): 1253

[15] Zhai J P, Li Z M, Liu H J, et al. Catalytic effect of metal cations on the formation of carbon nanotubes inside the channels of $\text{AlPO}_4\text{-5}$ crystal [J]. *Carbon*, 2006, 44: 1151

[16] Zhai J P, Tang Z K, Li Z M, et al. Carbonization of mechanism of Tetrapropylammonium-hydroxide in channels of $\text{AlPO}_4\text{-5}$ single crystals [J]. *Chem. Mater.*, 2006, 18: 1505

[17] Chen Q H, Wang Z, Zheng Y, et al. New developments in the growth of 4 Angstrom carbon nanotubes in linear channels of zeolite template [J]. *Carbon*, 2014, 76: 401

[18] Li G D, Tang Z K, Wang N, et al. Structural study of the 0.4 nm single-wall carbon nanotubes aligned in channels of $\text{AlPO}_4\text{-5}$ crystal[J].*Carbon*, 2002, 40: 917

[19] Yang W S, Sun W N, Zhao S H, et al. Single-walled carbon nanotubes prepared in small $\text{AlPO}_4\text{-5}$ and CoAPO-5 molecular sieves by low-temperature hydrocracking [J]. *Micropor. Mesopor. Mat.*, 2016, 219: 87

[20] Fan W B, Li R F, Dou T, et al. Solvent effects in the synthesis of CoAPO-5 , -11 and -34 molecular sieves [J]. *Micropor. Mesopor. Mat.*, 2005, 84: 116

[21] Hochtl M, Jentys A, Vinek H. Acidity of SAPO and CoAPO molecular sieves and their activity in the hydroisomerization of n-heptane [J]. *Micropor. Mesopor. Mat.*, 1999, 31 (3): 271

(责任编辑:黄青)