

[Note]

www.whxb.pku.edu.cn

高比表面 SiC 的合成及其在 CO 氧化反应中的应用

詹瑛瑛¹ 蔡国辉¹ 郑勇¹ 沈小女² 郑瑛² 魏可镁^{1,*}¹福州大学化肥催化剂国家工程研究中心, 福州 350002; ²福建师范大学化学与材料学院, 福州 350007

摘要: 采用蔗糖为碳源, 正硅酸乙酯(TEOS)为硅源, 分别以草酸、硝酸铁、硝酸镍为催化剂, 用溶胶-凝胶法制备碳化硅前驱体, 考察了制备过程中催化剂的种类以及反应温度和时间对凝胶形成的影响. 发现以硝酸铁为催化剂最有利于凝胶的形成, 碳/硅物质的量比为 4 的前驱体在氩气气氛 1350 °C 下加热 10 h, 碳热还原反应趋于完成. 以该条件下合成的多孔碳化硅(比表面积 133 m²·g⁻¹)作为催化剂载体, 通过等量浸渍法获得 Pt/SiC 催化剂, 将其应用于一氧化碳氧化的模型反应中. 研究表明该催化剂有较好的催化活性和稳定性. 引入镍助剂的 PtNi/SiC 催化剂能进一步提高一氧化碳催化氧化反应的活性.

关键词: 溶胶-凝胶; 碳化硅; 高比表面; CO 氧化; 载体

中图分类号: O643; O612.4

Synthesis of High Surface Area Silicon Carbide and Its Application in CO Oxidation Reaction

ZHAN Ying-Ying¹ CAI Guo-Hui¹ ZHENG Yong¹ SHEN Xiao-Nü²
ZHENG Ying² WEI Ke-Mei^{1,*}¹National Engineering Research Center of Chemical Fertilizer Catalyst at Fuzhou University, Fuzhou 350002, P. R. China;²College of Chemistry and Materials Science, Fujian Normal University, Fuzhou 350007, P. R. China)

Abstract: A sol-gel process was employed to prepare SiC precursors, using tetraethyl orthosilicate (TEOS) and sucrose as raw materials. And oxalic acid, ferric nitrate, and nickel nitrate were added respectively as catalyst for hydrolysis and polymerization reactions. The effects of catalyst, reaction temperature, and reaction time on the gel formation were studied. The results showed that ferric nitrate was optimal for gel formation. SiC of 133 m²·g⁻¹ was obtained by further carbonthermal reduction of the xerogel from the sol-gel system involved ferric nitrate, at 1350 °C in an Ar flow for 10 h. Such SiC was then used as catalyst support for CO oxidation. Wet impregnation method was adopted to obtain Pt/SiC catalyst. The as-prepared Pt/SiC catalyst showed good activity and stability for CO oxidation. It was also found that its performance could be improved significantly with the synergistic action of Ni promoter.

Key Words: Sol-gel; Silicon carbide; High surface area; CO oxidation; Support

由于碳化硅(SiC)与传统的催化剂载体 Al₂O₃、SiO₂、活性炭相比^[1,2], 具有较好的导热性、化学稳定性、抗热震性等优点, 可应用于高温高压和强酸腐蚀等苛刻的反应条件, 成为新型催化剂载体的研究热点之一. 其作为催化剂载体已被应用于一些重要的

化学反应当中, 如低温脱硫^[3,4], 催化氧化^[5,6], 甲烷偶联^[7], 汽车尾气的净化^[8], 丁烷脱氢反应^[9], 直链烷烃的异构化^[10-14]等. 但是目前这些反应所用的碳化硅载体的比表面积只有 20-60 m²·g⁻¹, 其效果不理想, 原因之一可能是载体的比表面不高. 因此, 合成高比

Received: August 26, 2007; Revised: September 11, 2007; Published on Web: October 24, 2007.

*Corresponding author. Email: wei-kemei@163.com; Tel: +86591-83731234-8415.

国家自然科学基金(20576021)、国家科技攻关计划(2005BA637C)、福建省自然科学基金计划资助项目(E0710004)及福建省教育厅基金(2005K015)资助

表面积的 SiC 具有重要的研究意义. 目前文献报道了利用不同碳源或硅源研究制备高比表面积的碳化硅. Moene 等^[5,7,8]用活性炭在添加镍的情况下与四氯硅烷和氢反应获得比表面积范围在 30–80 m²·g⁻¹ 的 SiC. Puneet 等^[15]通过水解有机硅先驱体(苯基三甲氧基硅烷)而形成凝胶后, 在真空条件下将凝胶进行高温(1500 °C)热解合成出高比表面积的 SiC. Ledoux 等^[11,12]发展了形状记忆合成法(shape memory synthesis)获得高比表面积的 SiC, 即通过活性炭或焦炭与气态一氧化硅(SiO)在 1200–1500 °C 条件下反应合成多孔状 SiC. 郭向云等^[16,17]以自制的酚醛树脂(以苯酚和甲醛为原料)为碳源, 正硅酸乙酯为硅源, 采用溶胶-凝胶法和碳热还原法制备的碳化硅比表面积范围在 47–112 m²·g⁻¹ 之间. 但是这些研究中, 或是以酚醛树脂为碳源, 或是以苯基三甲氧基硅烷为硅源, 或是需要真空体系, 成本较为昂贵. 本研究以廉价易得的蔗糖为碳源, 正硅酸乙酯(TEOS)为硅源, 在相对温和的反应条件下合成 SiC, 以其为载体, Pt 为活性金属组分制备催化剂, 并以一氧化碳氧化为模型反应. 考察催化剂载体的比表面积以及助剂 Ni 对催化性能的影响, 获得有意义的结果.

1 实验部分

1.1 样品制备

分别在 40、50、60 °C 温度下, 将一定量的蔗糖和催化剂(草酸或硝酸铁或硝酸镍)按一定物质的量比 ($n_{\text{Fe(Ni)}}/n_{\text{Si}}$ 为 0.002–0.005)溶于 50 mL 无水乙醇和 25 mL 蒸馏水的混合溶液后, 滴加 50 mL 正硅酸乙酯, 持续搅拌使溶液慢慢变成凝胶. 将所得的凝胶在 120 °C 下干燥 24 h, 以除去溶剂, 再将所得的干凝胶装入刚玉管中, 在 Ar 气氛下(流量约为 40 mL·min⁻¹), 以 4 °C min⁻¹ 的升温速率加热到 800 °C, 再以 2 °C·min⁻¹ 的升温速率加热到所需要的温度恒温 12 h. 冷却后, 取出样品在 800 °C, 空气气氛中焙烧 2 h 以除去多余的碳. 最后用 40% 的 HF 溶液浸泡 12 h 除去 SiO₂, 即得到纯净的 SiC.

将以硝酸铁为催化剂制得的 SiC 浸于配制好的 H₂PtCl₆ 溶液中 24 h, 于 110 °C 干燥过夜, 500 °C 焙烧 4 h 即得 Pt/SiC 催化剂. PtNi/SiC 催化剂的制备采用共浸渍法, 将载体浸于 H₂PtCl₆ 与 Ni(NO₃)₃ 混合溶液中 24 h, 于 110 °C 干燥过夜, 500 °C 焙烧 4 h.

实验所用试剂均为分析纯, 配制溶液用水为一次蒸馏水.

1.2 样品的表征

用德国 Bruker-D8 Advance 型 X 射线衍射仪 (Cu-K_α 作为辐射源, Ni 滤波, 管电流 40 mA, 管电压 40 kV, λ=0.15406 nm, 扫描步长 0.02°, 每步取样时间 0.2 s) 进行 SiC 的晶相分析. 用美国 NOVA 4200e 型物理吸附仪对 SiC 的织构进行表征(样品经 250 °C 真空脱气处理 5 h 后, 在液氮温度下进行 N₂ 吸附-脱附测试, 用 BET 法计算样品的比表面积, BJH 法分析脱附支计算样品的孔径分布). 催化剂中活性金属 Pt 的含量用 SpectrAA-220 型原子吸收分光光度计测定.

1.3 催化剂的活性评价

活性的测定在连续流动微型反应器中进行, 原料气采取在线配气的方法, 用配有 TCD 检测器的岛津 GC-14 气相色谱分析仪在线分析原料及反应后气体产物的组成. 先将 0.100 g 催化剂置于内径为 8 mm 的石英管固定床反应器中, 在 240 °C 下用 H₂(30 mL·min⁻¹)还原 1 h 后, 降温至所需温度. 通入混合气(组成为 1% CO, 1% O₂, 其余为 He)进行反应, 气体空速为 900 mL·min⁻¹·g⁻¹. 记录在不同温度下 CO 的转化率. 以催化剂的最低完全转化温度来评价催化剂活性.

2 结果与讨论

2.1 催化剂和反应温度对凝胶形成的影响

由于在凝胶的形成过程中, 反应的温度过高, 会导致水解速度过快, 过早形成凝胶, 影响凝胶的质量; 反应温度过低, 则使水解速度太慢, 甚至不能形成凝胶, 因此本文选取 40–60 °C 的温度范围, 考察反应温度对凝胶形成的影响. 表 1 列出了不同反应温度下, 以草酸、硝酸铁或硝酸镍为催化剂, 凝胶形成所需的时间. 从表中可看出 TEOS 水解成凝胶所用

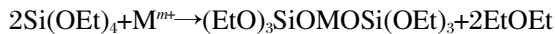
表 1 不同催化剂反应温度对凝胶形成的影响

Table 1 Effects of catalyst and reaction temperature on the gel formation

Catalyst	T/°C	Gel time (min)
oxalic acid	40	700
oxalic acid	50	420
oxalic acid	60	240
ferric nitrate	40	600
ferric nitrate	50	400
ferric nitrate	60	200
nickel nitrate	40	650
nickel nitrate	50	450
nickel nitrate	60	420

的时间随着温度的升高而缩短. 而三种催化剂促进凝胶形成的顺序依次为硝酸铁、硝酸镍、草酸, 即硝酸铁催化剂最有利于凝胶的形成.

用硝酸镍或硝酸铁比用草酸作为催化剂所需凝胶时间缩短, 主要是由于硝酸铁、硝酸镍的水溶液或醇溶液显酸性, 除了起酸催化作用外, 铁离子或是镍离子可以和 TEOS 发生如下反应:



其中 M 代表金属铁或镍, 当 M 为铁时, $m=3$; 当 M 为镍时, $m=2$.

当体系加入适量的硝酸铁或硝酸镍将形成 $(\text{EtO})_3\text{SiOMOSi}(\text{OEt})_3$, 与加入草酸形成的 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 相比, 前者以 1 个—OMO—连接 2 个—Si(OEt)₃, 比形成 1 个 $(\text{EtO})_3\text{SiOSi}(\text{OEt})_3$ 链所受到的空间位阻小得多, 因此更有利于凝胶的形成.

2.2 不同催化体系获得样品的 XRD 表征结果

一般认为, 介孔 SiC 是在碳热还原下由气态一氧化硅(SiO)和碳(C)或 CO 反应获得, 从反应动力学的角度看, 碳热还原可能生成碳化硅的最低温度为 1220 °C^[18]. 图 1 为 1350 °C 碳热还原 10 h 获得的产物经氧化除炭后样品(未经 HF 处理)的 X 射线粉末衍射图, 对应的前驱体是在不同催化体系, 反应温度为 60 °C 条件下获得的. 三个样品均存在峰形较为尖锐的 β -SiC 的特征衍射峰^[19]. 对比图中 SiO₂ 与 SiC 的衍射峰强度, 可以发现, 以草酸为催化剂对应的前驱体生成的碳化硅相对较少, 而以硝酸铁为催化剂对应的样品出现很强的 β -SiC 的特征衍射峰, SiO₂

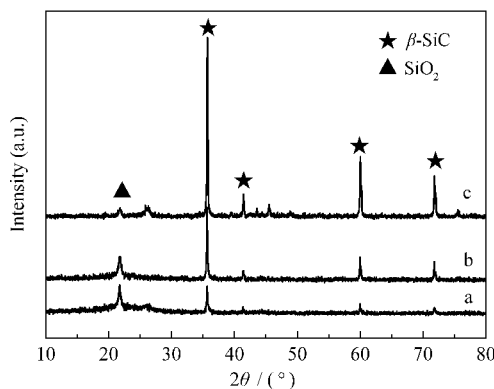


图 1 不同催化剂形成的凝胶在 1350 °C 碳热还原反应 10 h 后产物的 XRD 图

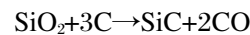
Fig.1 XRD patterns of the as-prepared products after carbon thermal reduction at 1350 °C for 10 h without HF treatment

a) oxalic acid as catalyst, b) nickel nitrate as catalyst, c) ferric nitrate as catalyst

特征峰较弱. 说明以硝酸铁催化剂反应形成的凝胶有利于 β -SiC 的形成, 在 1350 °C 还原反应 10 h 就能使碳热还原趋于完成, 略高于碳热还原可能生成碳化硅的最低理论温度(1220 °C). 即三个催化体系中, 引入硝酸铁最有利于溶胶-凝胶法制备碳化硅前驱体和进一步碳热还原生成多孔的高比表面积碳化硅. 研究还发现以草酸和硝酸镍为催化剂形成的凝胶较佳的碳热还原温度分别为 1600、1400 °C. 这说明了铁或镍元素的存在有利于促进气态一氧化硅(SiO)与碳(C)或 CO 反应. 具体的反应机理, 我们将在后续的工作中进一步考察.

2.3 碳/硅物质的量的比对碳化硅形成的影响

由碳和 SiO₂ 碳热还原生成 SiC 的总反应可用如下反应方程表示:



由此可知, 要将 SiO₂ 完全还原成碳化硅所需的碳硅物质的量比至少为 3.0. 因此, 本研究在铁的催化下选择碳硅物质的量比为 3.0、3.5、4.0 和 4.5 进行比较, 研究不同碳硅物质的量比对制备碳化硅的影响. 图 2 为在铁的催化下(铁硅物质的量比为 0.005), 不同碳硅物质的量比在 1350 °C 下进行碳热还原 10 h 后产物的 XRD 图(未经 HF 处理除硅).

从图 2 中可知, 在铁的催化作用下 1350 °C 时进行碳热还原反应, 产物中二氧化硅的特征衍射峰强度随着碳硅物质的量比的增加, 先逐渐减少至消失后又有所增加; 而碳化硅的特征衍射峰强度先增加而后减弱. 这可能是由于在碳化硅前驱体形成过程中, 蔗糖物质的量增大, 从而引起碳硅物质的量比改变, 溶胶的粘度增大, 使得体系均匀性受到影响, 以致蔗糖裂解生成的碳源和二氧化硅之间混合均匀性

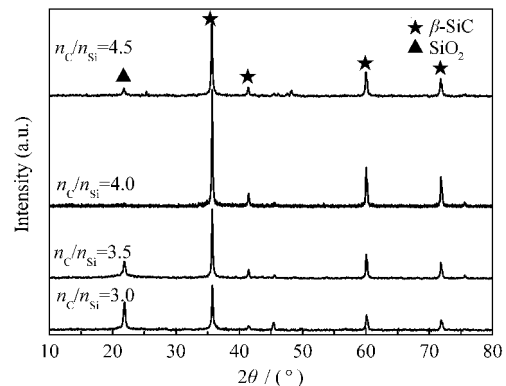


图 2 不同碳硅比对碳热还原产物 XRD 谱图的影响

Fig.2 Effects of C/Si mole ratio on the XRD pattern of the as-prepared products

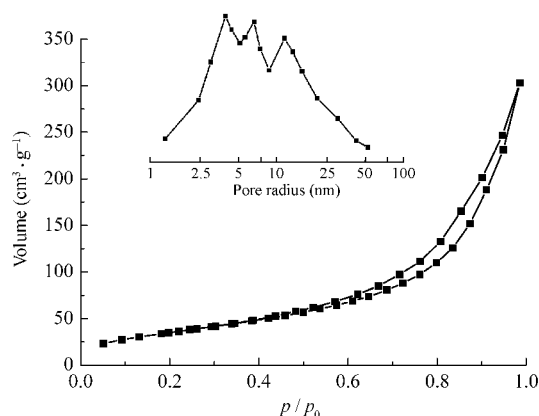


图3 SiC的氮气吸附脱附等温曲线和孔径分布图

Fig.3 Nitrogen adsorption-desorption isotherms and pore-size distribution of SiC

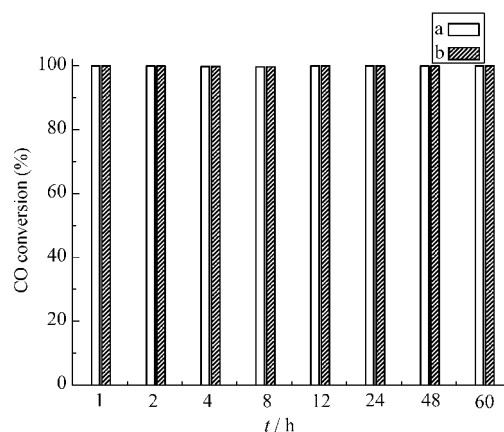


图5 催化剂的活性稳定性

Fig.5 Activity stability of the catalysts
a) Pt/SiC, b) PtNi/SiC

的不同^[20],导致SiO₂与C反应的程度不同.当前驱体中碳硅比为4时,碳热还原产物的XRD谱图中没有出现二氧化硅的衍射峰,这不仅是碳硅量比增大有利于反应进行,也是相应制备体系具有适宜粘度的结果.当前驱体中碳硅物质的量比为4.5时,溶胶粘度增大,使得反应过程中的扩散速度降低,得到二元碳化硅前驱体不均匀,蔗糖裂解后生成的碳源和二氧化硅将不能混合均匀,因此产物中仍存在一定的二氧化硅.

2.4 以硝酸铁为催化剂形成凝胶碳热还原产物的结构

图3为以硝酸铁为催化剂制备的纯碳化硅的N₂等温脱附曲线及它的孔径分布图.根据吸附支,计算其比表面积和孔体积分别为133 m²·g⁻¹和0.47 cm³·g⁻¹.从图可见,所获得的SiC具有孔径不一的圆

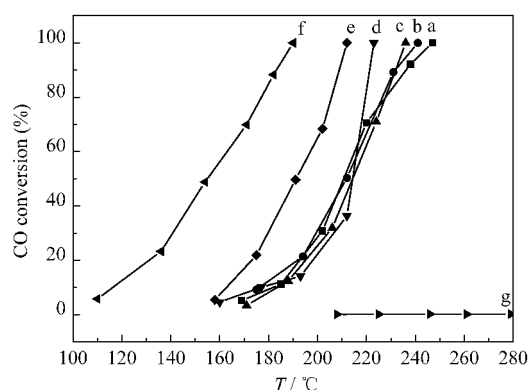


图4 SiC比表面积对Pt/SiC催化剂的活性影响

Fig.4 Effect of SiC surface area on Pt/SiC catalytic activity

$S_{SiC}/(m^2 \cdot g^{-1})$: a) 34, b) 45, c) 61, d) 99, e) 133;
 $S_{BET}=133 m^2 \cdot g^{-1}$: f) PtNi/SiC, g) Ni/SiC

柱形孔,其孔半径分布相对集中在3.9、6.6和11.6 nm.这种具有较宽孔径分布的多孔材料,能同时提供不同的孔道结构,有利于催化反应中的传质扩散,有望成为催化剂的优良载体.

2.5 催化活性评价

2.5.1 SiC的比表面积对催化剂活性的影响

通过控制硝酸铁催化剂用量合成出不同比表面积的SiC,并将其作为载体,负载上贵金属活性组分Pt(0.60%(w)),以一氧化碳氧化为模型反应,考察载体比表面对催化剂活性的影响(如图4).根据CO完全转化所需的最低温度看,载体的比表面积越高,对应催化剂活性越高.尽管含单一Ni的催化剂在所考察温区内不具活性,但将其添加到Pt/SiC体系中,可以看出所形成的双金属催化剂活性明显提高.这说明载体比表面积的提高有利于催化剂的活性的提高,同时Ni助剂与活性组分Pt之间的协同作用也能提高催化剂活性.

2.5.2 催化剂活性的稳定性

将比表面积为133 m²·g⁻¹的SiC为载体的Pt/SiC和PtNi/SiC分别进行催化剂稳定性实验(见图5),在空速为900 mL·g⁻¹·min⁻¹,220 °C下连续反应60 h,CO的转化率仍然为100%.说明此类催化剂具有较好的活性稳定性.

3 结论

以蔗糖为碳源、正硅酸乙酯(TEOS)为硅源,在溶胶-凝胶反应中加入硝酸铁催化剂能有效地提高凝胶的形成速度,此条件下形成的凝胶在1350 °C碳热还原反应10 h制备的多孔碳化硅比表面积为133

$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 其孔半径分布主要集中在 3.9、6.6 和 11.6 nm. 将其作为载体负载铂活性金属组分, 制备的催化剂有较高的催化活性和稳定性. 添加镍助剂制备的 PtNi/SiC 催化剂的活性得到了进一步提高. 因此, 具有多孔分布的碳化硅有望成为对热稳定性要求较高的一氧化碳氧化催化剂的新型载体.

References

- 1 Liu, Y.; Chen, X. Y.; Niu, G. X.; Yang, Z. X.; Bian, M. Y.; He, A. D. *Chin. J. Catal.*, **1999**, **20**(6): 664 [刘 勇, 陈晓银, 牛国兴, 杨竹仙, 卞麦英, 何阿弟. 催化学报, **1999**, **20**(6): 664]
- 2 Ahlstrom-Silversand, A. F.; Odenbrand, C. U. I. *Appl. Catal. A*, **1997**, **153**: 157
- 3 Keller, N.; Huu, C. P.; Claude, E.; Ledoux, M. J. *Appl. Catal. A*, **2002**, **234**: 191
- 4 Keller, N.; Huu, C. P.; Ledoux, M. J. *Appl. Catal. A*, **2001**, **217**: 205
- 5 Moene, R.; Tijssen, E. P. A. M.; Makkee, M.; Moulijn, J. A. *Appl. Catal. A*, **1999**, **184**: 127
- 6 Méthivier, C.; Béguin, B.; Brun, M.; Massardier, J.; Bertolini, J. C. *J. Catal.*, **1998**, **173**: 374
- 7 Moene, R.; Makkee, M.; Moulijn, J. A. *Appl. Catal. A*, **1998**, **167**: 321
- 8 Moene, R.; Tazelaar, F. W.; Makkee, M.; Moulijn, J. A. *J. Catal.*, **1997**, **170**: 311
- 9 Heinrich, B.; Harlin, M. E.; Huu, C. P.; Outi, A.; Krause, I.; Ledoux, M. J. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1999**, **126**: 163
- 10 Puneet, G.; William, W.; Fan, L. S. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2004**, **43**: 4732
- 11 Ledoux, M. J.; Hantzer, S.; Huu, C. P.; Guille, J.; Desaneaux, M. P. *J. Catal.*, **1988**, **114**: 176
- 12 Nicolas, K.; Olivier, R.; Keller, V.; Ledoux, M. J. *Diam. Relat. Mater.*, **2005**, **14**: 1353
- 13 Huu, C. P.; Bouchy, C.; Dintzer, T.; Ehret, G.; Estournes, C.; Ledoux, M. J. *Appl. Catal. A*, **1999**, **180**: 385
- 14 Huu, C. P.; Galloa, P. D.; Peschiera, E.; Ledoux, M. J. *Appl. Catal. A*, **1995**, **132**: 77
- 15 Puneet, G.; William, W.; Fan, L. S. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2004**, **43**: 4732
- 16 Jin, G. Q.; Guo, X. Y. *Micro. Meso. Mater.*, **2003**, **60**: 207
- 17 Jin, G. Q.; Liang, P.; Guo, X. Y. *J. Mater. Sci. Lett.*, **2003**, **22**: 767
- 18 Vix-Guterl, C.; Ehrburger, P. *Carbon*, **1997**, **35**: 1587
- 19 Zheng, Y.; Zheng, Y.; Lin, L. X.; Ni, J.; Wei, K. M. *Script. Mater.*, **2006**, **55**: 883
- 20 Lin, J. X.; Zheng, Y.; Zheng, Y.; Wei, K. M. *Chin. J. Inorg. Chem.*, **2006**, **22**(10): 778 [林建新, 郑 勇, 郑 瑛, 魏可镁. 无机化学学报, **2006**, **22**(10): 778]