

制备高比表面积碳化硅的几种影响因素

林建新¹ 郑 勇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: 采用溶胶凝胶法,以蔗糖和正硅酸乙酯(TEOS)为原料,草酸为 TEOS 水解的催化剂,制备均相碳化硅先驱体,在氩气氛和高温条件下(1 350~1 600 °C)将碳化硅先驱体进行碳热还原,制备出高比表面积的 SiC。考察了水/TEOS 物质的量的比、碳/硅物质的量的比及镍盐等因素对碳化硅比表面积的影响。结果表明,当 $n_{\text{water}}/n_{\text{TEOS}}=7.5$, $n_{\text{C}}/n_{\text{Si}}=4$ 时,适宜的镍催化剂($n_{\text{Ni}}/n_{\text{TEOS}}=0.005$),凝胶形成的时间最短,镍盐的加入可使碳热还原温度降低 200 °C。

关键词: 溶胶-凝胶; 碳化硅; 碳热还原; 高比表面积

中图分类号: O612.4

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2006)10-1778-05

Factors Affecting Preparation of High Specific Surface Area Silicon Carbide

LIN Jian-Xin¹ ZHENG Yong² ZHENG Ying² WEI Ke-Mei^{*1}

(¹National Engineering Research Center of Chemical Fertilizer Catalyst, Fuzhou University, Fuzhou 350002)

(²College of Chemistry and Materials Science, Fujian Normal University, Fuzhou 350007)

Abstract: A sol-gel process catalyzed by oxalic acid was used for the preparation of SiC precursor from raw materials of tetraethyl orthosilicate (TEOS) and sucrose. The precursor thus obtained was homogeneous. Sintered with a certain heating program (1 350~1 600 °C) in an argon flow, the precursor was converted into the high surface area SiC. The effect of the amount of water, nickel nitrate and the molar ratio of C/Si on the surface area of SiC were studied. The results show that when the molar ratio of H₂O/TEOS, C/Si and nickel nitrate/TEOS is 7.5, 4, 0.005, respectively, the gel formation time is the shortest. The temperature for carbothermal reduction could be lowered by 200 °C when the nickel nitrate is added into the precursor.

Key words: sol-gel; silicon carbide; carbothermal reduction; high specific surface area

0 引言

碳化硅(SiC)具有良好的导热性、化学稳定性、抗震性,作为催化剂载体已被应用于一些重要的化学反应,如:直链烷烃的异构化^[1],催化氧化^[2],低温脱硫^[3],光催化反应^[4]等。但是这些反应的效果并不理想,其中重要的因素之一是碳化硅载体的比表面积较低(只有 20~60 m²·g⁻¹ 之间)。因此,合成新型的高比表面积的 SiC 载体具有重要的意义。人们采用各

种合成方法(以不同碳源或硅源)制备高比表面积的碳化硅。Moene 等^[5-7]用活性碳在添加镍的情况下与四氯硅烷和氢反应得到的 SiC 比表面积在 30~80 m²·g⁻¹ 之间、孔体积为 0.2 cm³·g⁻¹。Puneet 等^[8]通过水解有机硅先驱体(苯基三甲氧基硅烷)形成凝胶,在真空条件下将凝胶进行高温(1 500 °C)热解合成出高比表面积的 SiC。Ledoux 等^[9,10]用形状记忆合成法以活性碳或焦炭与气态一氧化硅(SiO)在 1 200~1 500 °C 条件下反应生成多孔 SiC。Jin 等^[11,12]以自制

收稿日期:2006-04-08。收修改稿日期:2006-07-19。

国家自然科学基金(No.20576021),福建省教育厅基金(No.2005K015)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: zhn63200@163.com, wei-kemei@163.com; Tel: 0591-83731234-8102

第一作者: 林建新,男,37岁,在职硕士,助理研究员;研究方向:工业催化。

的酚醛树脂(以苯酚和甲醛为原料合成)为碳源, TEOS 为硅源, 以镍盐为造孔剂用溶胶-凝胶法合成出前驱体, 在 1 200~1 500 °C 条件下进行还原得到的碳化硅比表面积在 47~112 m²·g⁻¹ 之间。

上述研究中, 有些以酚醛树脂作碳源, 有以苯基三甲氧基硅烷为硅源, 合成成本高; 有些反应需在真空条件下进行, 还有些是气相反应体系, 反应条件较苛刻。基于此考虑, 本工作采用蔗糖为碳源、TEOS 为硅源, 以草酸、硝酸镍为催化剂, 用溶胶-凝胶法制备碳化硅前驱体, 在一定的温度下进行碳热还原。研究了水/TEOS 物质的量的比、碳/硅物质的量的比及镍盐等因素对碳化硅比表面积的影响。

1 实验部分

1.1 碳化硅的制备

在磁力搅拌下将一定量的蔗糖和草酸溶于乙醇和蒸馏水混合溶剂(合成中加镍盐的样品在此时一起加入镍盐), 滴加相应配比量的 TEOS, 维持体系的温度为 50 °C, 持续搅拌至溶液成凝胶。

将所得的凝胶在 120 °C 下干燥 24 h, 即得干凝胶, 将其装入刚玉管中, 在 Ar 气氛下 (Ar 气的流速约为 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 的升温速率加热至所需的温度(1 350~1 600 °C), 并在相应的温度下保温 10 h。冷却后, 样品在 800 °C 空气中焙烧 2 h 以除去多余的碳, 用 40% 的 HF 溶液浸泡 12 h, 即得纯的碳化硅。

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, 管流 40 mA, 管压 40 kV, $\lambda=0.154\ 18\ \text{nm}$, 扫描速率 2°·min⁻¹) 进行 SiC 的晶相分析。用美国 NOV Awin4200 型气体吸附分析仪对 SiC 的织构进行表征 (样品经 280 °C 真空脱气处理 6 h 后, 在液氮温度下进行 N₂ 吸附-脱附测试, 在相对压力为 0.05~0.35 之间用 BET 法计算样品的比表面积, 用脱附支曲线通过 BJH 法计算样品的孔径分布)。

2 结果与讨论

2.1 水/TEOS 物质的量的比对凝胶形成的影响

图 1 为其它条件不变的情况下(碳/硅物质的量的比为 4), 不同水/TEOS 物质的量的比与 TEOS 水解成凝胶所需时间的关系曲线, 从图中可知当 $n_{\text{water}}/$

$n_{\text{TEOS}}=7.5$ 时, TEOS 水解形成凝胶所需要的时间最少 (添加镍盐可以减少凝胶的时间, 这将在后面进一步阐述)。

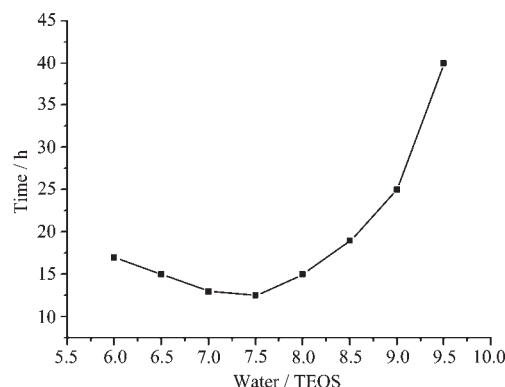
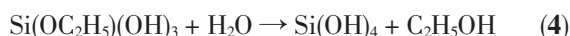
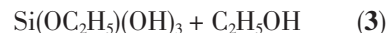
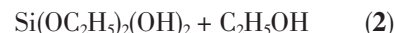


图 1 不同水/TEOS 的物质的量的比与 TEOS 水解成凝胶所需时间的关系图

Fig.1 Change of gelation time of TEOS as a function of the molar ratio of Water to TEOS

TEOS 的凝胶过程可用如下反应方程式表示:

水解反应:



缩聚反应:



由(1)~(4)反应式可知, 若 TEOS 完全水解成原硅酸, 1 mol 的 TEOS 需要与 4 mol 的水反应, 生成 1 mol 原硅酸和 4 mol 乙醇。完全水解的产物(或是未完全水解的产物)又可以进行缩聚反应, 如(5)和(6)式所示, 产物消去 1 mol 的水或乙醇, 生成一维链式的硅氧键。此一维链式聚合物可继续进行缩聚反应, 结合消去另 1 mol 的水或乙醇, 进而形成具有-Si-O-Si-链式的三维网状结构。因此要形成高质量的凝胶, 反应中水与 TEOS 物质的量的比应该在 2~4 之间。但是凝胶的形成速度是受水解和缩聚两个步骤所控制的, 水量较少时, 溶液中 $\equiv\text{Si-O-C}_2\text{H}_5$ 周围水分子的数量比较少, 水解速度受到限制, 随水量的增多, 溶液中 $\equiv\text{Si-O-C}_2\text{H}_5$ 单元周围水分子数目增多, 使水解速

度加快,所以这一时期表现为凝胶时间随水加入量的增多而缩短。而随着水的继续增加, $\equiv\text{Si-O-C}_2\text{H}_5$ 周围的水量逐渐达到饱和,水解速度不再提高,水解产物 $\equiv\text{Si-O-OH}$ 却被水分子包围起来,其浓度显著减少,发生缩聚反应的机率减少,凝胶形成时间也随缩聚反应速度变慢而延长,因而凝胶时间随水加入量的增加而延长。此外,蔗糖的溶解和水解均需要水参与反应,且体系溶剂为水和乙醇组成,因此水的作用较为复杂。但从整个水解过程看:当 $n_{\text{water}}/n_{\text{TEOS}}=7.5$ 时($n_{\text{C}}/n_{\text{Si}}=4$),可使水解反应成凝胶所用的时间最少。

2.2 碳/硅物质的量的比对凝胶形成及碳化硅比表面积的影响

随着温度的升高,蔗糖的裂解炭化与二氧化硅发生碳热还原反应。碳热还原的机理可由如下两个反应方程表示:



SiO_2 固体先与 C 固体在高温下反应生成 SiO 气体, SiO 气体再与 C 固体进一步在高温下反应生成碳化硅。整个反应可用如下反应方程表示:



由此可知:理论上要生成碳化硅所需的碳硅物质的量比为 3。

图 2 为在镍的催化下,碳热还原温度为 1 400 $^{\circ}\text{C}$ 时,反应 10 h 后不同碳硅比产物(未经 HF 处理)的 XRD 图。图 3 为相应产物的吸附脱附等温曲线图,它们均属于 IV 型,说明具有介孔的特征。其中(a), (b), (c), (d) 样品的比表面积分别为 10, 28, 113, 68

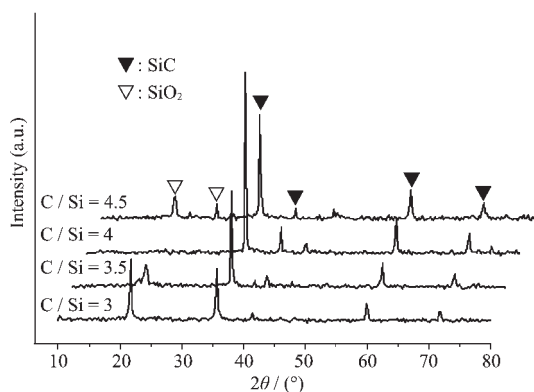


图 2 在镍的催化下,碳热还原温度为 1 400 $^{\circ}\text{C}$ 时,反应 10 h 后不同碳硅比产物的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of the as-prepared products for different C/Si after carbothermal reduction at 1 400 $^{\circ}\text{C}$ for 10 h catalyzed by Ni (without HF treatment)

$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。从图 2 中可知:当碳硅物质的量比等于 3 时反应所得到的碳化硅中含有一定量未反应的二氧化硅,说明了实际反应并非完全按反应方程计量比进行。反应后所剩余的碳量极少,对生成碳化硅的比表面积贡献较小。当碳硅物质的量比为 3.5 时,碳源过量,但反应后仍存在少量未反应的二氧化硅,但是与碳硅比为 3 时相比较明显减少了,未反应的碳占据了一定的空间,除碳后,留下了一定的孔,得到碳化硅的比表面积有所增加。当碳硅物质的量比为 4 时,产物没有出现二氧化硅的衍射峰,说明了二氧化硅基本参与了碳热反应;除去过量的碳后,留下了丰富的孔隙,生成了高比表面的碳化硅(其比表面积达 $113 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)。它与目前文献报道的用酚醛树脂作为碳源相比,原料成本明显降低,比表面积略有增加。

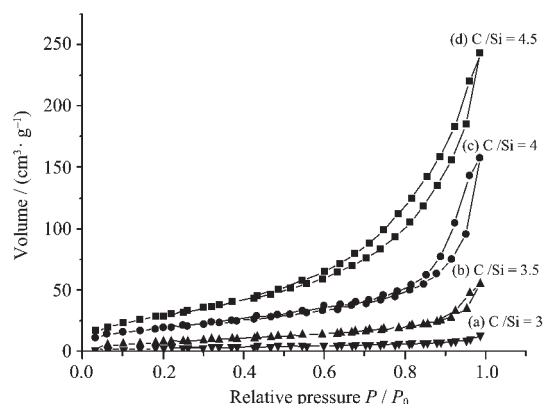


图 3 在镍的催化下,碳热还原温度为 1 400 $^{\circ}\text{C}$ 时,反应 10 h 后不同碳硅比产物的等温曲线

Fig.3 Isotherms of the as-prepared products for different C/Si after carbothermal reduction at 1 400 $^{\circ}\text{C}$ for 10 h catalyzed by Ni

但当碳/硅物质的量比大于 4.5 时,在形成碳化硅先驱体过程中,由于溶液的粘度增大,使得反应过程中的扩散速度降低,得到二元碳化硅先驱体不均匀,生成的二氧化硅凝胶没能充分包结蔗糖,在高温碳热还原时二氧化硅与碳的接触面变小碳热还原的速度变慢,有一定量的二氧化硅未能参与反应,因此在图中出现了较强的二氧化硅衍射峰。这还可以从图 3 中的(b)和(c)碳/硅物质的量比分别为 4 和 4.5 的碳化硅孔径分布图得到证实,当碳/硅物质的量比为 4 时,其主要孔径分布范围在 7~17 nm 之间,而当碳/硅物质的量比为 4.5 时,其主要孔径较均匀地分布在 8~30 nm 之间。这可能是由于碳源的增多占据的空间变大,除碳后,使得生成的碳化硅的孔径变大(或是没有形成孔隙),分布范围变宽,比表面积有

所降低(其比表面积为 $68 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)。

2.3 镍盐对凝胶形成及碳化硅比表面积的影响

Jin 等用酚醛树脂为碳源以镍盐为造孔剂合成高比表面积的碳化硅^[1]。但是本研究体系中,我们认为镍的加入并非为造孔剂,而是以下两个方面的作用:一是在前驱体的制备过程,在草酸催化剂存在下, Ni^{2+} 与 $\text{Si}(\text{OEt})_4$ 发生了作用,加速凝胶的形成。二是在高温碳热还原时起着催化作用,降低了反应的温度。镍离子和 TEOS 发生作用如下:



由于 $(\text{EtO})_3\text{Si}-\text{O}-\text{Ni}-\text{O}-\text{Si}(\text{OEt})_3$ 的形成,它以 1 个 $-\text{O}-\text{Ni}-\text{O}-$ 直接连接 2 个 $(\text{EtO})_3\text{Si}-$,比形成 1 个 $(\text{EtO})_3\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{OEt})_3$ 链所受到的空间阻力要小得多,从而提高凝胶的速度,缩短了凝胶形成的时间。但是当镍盐的加入量过多时体系中 $(\text{EtO})_3\text{Si}-\text{O}-\text{Ni}-\text{O}-\text{Si}(\text{OEt})_3$ 的含量增大,使得凝胶所形成的空间网状单元结构中所包含的蔗糖量变多,不利于形成高比表面积的碳化硅。当镍/TEOS 物质的量比为 0.005 时,可以优化凝胶的时间和碳化硅的比表面积。

镍盐的加入不但可以缩短凝胶的时间,而且对碳热还原反应生成碳化硅有明显的催化作用,极大地降低了反应温度。图 4 为加镍与未加镍的碳化硅前驱体,在不同温度下进行碳热还原后产物(未经 HF 酸处理)的 XRD 图。从图中可以看出,无镍催化时,在 1350°C 几乎没有生成碳化硅,当反应温度达 1450°C 时,才有部分碳化硅生成,直到 1600°C 时,二氧化硅的碳热还原才大部分完成,生成碳化硅的比表面积为 $141 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$;而在镍的催化作用下,当反应温度在 1350°C 时,已有部分碳化硅生成,当反应温度达 1400°C 时,二氧化硅的碳热还原大部分完成了,生成碳化硅的比表面积为 $113 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。由此可知,在镍的催化作用下,高温碳热还原生成碳化硅所需的温度比无镍催化时要降低至少 200°C ,但是所得到的比表面积略降低。从碳化硅的孔径分布(图 5)可知,在加镍后所生成的碳化硅孔径分布范围比不加镍的大,这可能是因为加镍碳化硅前驱体体系中同时含有 $-\text{Si}-\text{O}-\text{Ni}-\text{O}-\text{Si}-$ 和 $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ 两种结构单元,使得在形成凝胶时碳硅分布不均匀。而不加镍的碳化硅前驱体只含有 $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ 一种结构单元,它所形成的凝胶中碳硅分布更均匀。因此,经碳热还原反应后二者得到的碳化硅孔径分布不同,前者的孔径范围要比后者大,但对比表面积的贡献却比后者小。

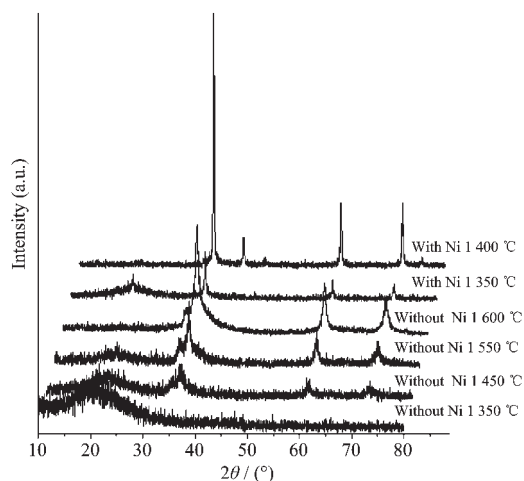
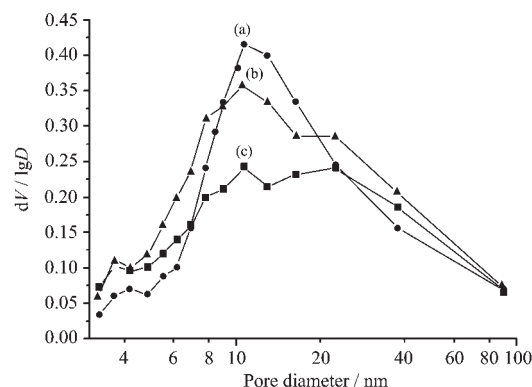


图 4 加镍与未加镍的碳化硅前驱体在不同温度下经碳热还原后(未经 HF 处理)的 XRD 图

Fig.4 XRD patterns of the as-prepared products after carbothermal reduction at different temperature catalyzed (or not catalyzed) by Ni (without HF treatment)



(a) C/Si=4, carbothermal reduction at 1600°C without Catalyzed by Ni; (b) C/Si=4, carbothermal reduction at 1400°C Catalyzed by Ni; (c) C/Si=4.5, carbothermal reduction at 1400°C Catalyzed by Ni

图 5 纯碳化硅的孔径分布图

Fig.5 Pore size distributions of the pure products

3 结 论

采用的溶胶凝胶法,以蔗糖为碳源,正硅酸乙酯(TEOS)为硅源,草酸为 TEOS 水解的催化剂,当水/TEOS 物质的量比为 7.5,碳/硅物质的量比为 4 时,适宜的镍催化剂(镍/TEOS 物质的量比为 0.005),在惰性气氛和高温下进行碳热还原,可以使凝胶形成的时间减少,碳热还原温度降低 200°C ,所得到碳化硅比表面积高($113 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)。在碳化硅前驱体的制备过程水/TEOS 物质的量的比值决定于碳/硅物质的

量的比值,在整个反应过程中水的作用较为复杂:部分水用于溶解蔗糖,部分水参加水解反应,部分水作为溶剂。

参考文献:

- [1] Pascal D G, Huu C P, Christophe B, et al. *Appl. Catal. A*, **1997**,**156**:131~149
- [2] Pascaline L, Behrang M, Huu C. P, et al. *J. L. Catal. Today*, **2004**,**91**:53~57
- [3] Keller N, Huu C P, Claude E, et al. *Appl. Catal. A*, **2002**,**234**:191~205
- [4] Keller N, Keller V, Barraud E, et al. *J. Mater. Chem.*, **2004**,**14**:1887~1895
- [5] Moene R, Tijssen E P A M, Makkee M, et al. *Appl. Catal. A*, **1999**,**184**:127~141
- [6] Moene R, Makkee M, Moulijn J A. *Appl. Catal. A*, **1998**,**167**:321~330
- [7] Moene R, Tazelaar F W, Makkee M, et al. *J. Catal.*, **1997**,**170**:311~324
- [8] Puneet G, William W, Fan L S. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2004**,**43**:4732~4739
- [9] Ledoux M J, Hantzer S, Huu C P, et al. *J. Catal.*, **1988**,**114**:176~185
- [10] Nicolas K, Olivier R, Keller V, et al. *Diamond Relat. Mater.*, **2005**,**14**:1353~1360
- [11] Jin G Q, Guo X Y. *Microporous and Mesoporous Mater.*, **2003**,**60**:207~212
- [12] Jin G Q, Liang P, Guo X Y. *J. Mater. Sci. Lett.*, **2003**,**22**:767~770