

前驱体凝胶中催化剂含量对碳化硅结构和性能的影响

王冬华^{1,2} 靳国强¹ 郭向云^{*,1}

(¹ 中国科学院山西煤炭化学研究所, 煤转化国家重点实验室, 太原 030001)

(² 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要: 以糠醇为碳源, 正硅酸乙酯为硅源, 硝酸钴为催化剂, 含氢硅油为结构助剂, 通过溶胶凝胶和碳热还原的方法制备出高比表面积多孔碳化硅, 采用 XRD、SEM、TEM、HRTEM 和低温氮吸附-脱附对所制备的样品进行表征。结果表明, 催化剂用量对碳化硅的堆积缺陷密度、平均晶粒度、比表面积及孔容有重要的影响, 多孔碳化硅的比表面积在 49~167 m²·g⁻¹ 范围内变化。

关键词: 高比表面积碳化硅; 溶胶凝胶; 碳热还原; 硝酸钴

中图分类号: O613.71; O613.72

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2009)05-0794-05

Influences of Catalyst Amount in Xerogels Precursors on the Structure and Property of Silicon Carbide

WANG Dong-Hua^{1,2} JIN Guo-Qiang¹ GUO Xiang-Yun^{*,1}

(¹ State Key Laboratory of Coal Conversion, Institute of Coal Chemistry, Taiyuan 030001)

(² Graduate University of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039)

Abstract: High surface area silicon carbide was prepared by the sol-gel and carbothermal reduction method, in which furfuryl alcohol and tetraethoxysilane (TEOS) were respectively employed as carbon and silica precursors, cobalt nitrate as the catalyst and polymethylhydrosiloxane (PMHS) as pore-adjusting agent. XRD, SEM, TEM, HRTEM and low temperature adsorption-desorption were used to characterize the SiC samples. The results show that the samples are porous silicon carbide with surface area ranging from 49 to 167 m²·g⁻¹, and the amount of the catalyst has important influences on the stacking fault density, average crystallite size, surface area, and pore volume of the SiC products.

Key words: high surface area silicon carbide; Sol-gel; carbothermal reduction; cobalt nitrate

碳化硅(SiC)具有许多优良性能, 如良好的机械强度、化学稳定性、较高的导热和导电性能等, 因而在陶瓷、金属复合材料、耐磨材料以及催化等方面有着广泛的应用^[1]。多孔碳化硅具有耐高温、高压和耐酸碱腐蚀等优点, 是苛刻化学反应条件下理想的催化剂载体材料。在一些重要的化学反应, 如硫化氢的选择性氧化^[2,3]、甲烷氧化^[4,5]、汽车尾气净化^[6]、甲烷偶联^[7]、甲烷部分氧化^[8,9]以及丁烷脱氢^[10]等过程中, 碳化硅作为催化剂载体显示了较好的应用前景。然而

碳化硅要成为广泛应用的催化剂载体, 还存在比表面积太低的问题。因此, 廉价合成高比表面积碳化硅成为近年来人们努力的目标。本课题组开发了一种催化剂作用下溶胶凝胶和碳热还原制备高比表面积碳化硅的方法^[11], 并研究了不同金属催化剂、表面活性剂以及碳前驱体对碳化硅微观结构和形貌的影响^[12-17]。例如, 以正硅酸乙酯为硅源, 酚醛树脂为碳源, 硝酸镍为催化剂制备碳硅二元凝胶, 在 1 200~1 500 °C 条件下进行碳热还原可得到比表面积为

收稿日期: 2008-01-08。收修改稿日期: 2009-03-17。

*通讯联系人。E-mail: xyguo@sxicc.ac.cn; Tel: 03514065282

第一作者: 王冬华, 男, 30 岁, 博士研究生; 研究方向: 碳化硅纳米材料。

$112 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 的碳化硅^[12], 改变硝酸镍用量可调节碳化硅的比表面积和孔分布^[14]。国内外许多课题组也在研究高比表面碳化硅的制备。如, 法国 Ledoux 等^[18]提出用形状记忆合成方法制备高比表面积碳化硅, Lu 等^[19]以 SBA-15 为模板, 糠醇作为碳源, 通过碳热还原得到比表面积为 $160 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 的碳化硅, Puneet 等^[20]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($1500 \text{ }^\circ\text{C}$)热解合成出高比表面积的 SiC。魏可镁课题组^[21-23]也报道了高比表面积碳化硅的制备和催化应用。

本工作采用正硅酸乙酯为硅源, 糠醇为碳源, 硝酸钴为催化剂, 含氢硅油为成孔剂, 用溶胶-凝胶法制备出前驱体, 在一定温度下进行碳热还原反应得到高比表面积碳化硅, 研究了硝酸钴催化剂在形成多孔碳化硅过程中的作用及其用量对比表面积及孔容的影响, 探讨了含氢硅油形成孔的原因。

1 实验部分

1.1 碳化硅制备

在磁力搅拌下将 30 mL 含氢硅油、30 mL 糠醇以及 150 mL 乙醇混合, 滴加 1 mL 乙二胺溶液, 持续搅拌 24 h。在上述混合液中加入 18 mL 去离子水和 0.8 g 硝酸钴, 待其充分溶解混合均匀后, 加入 50 mL 正硅酸乙酯形成溶胶。24 h 后再加入 1 mL 乙二胺溶液 (99%) 加速溶胶凝固。待溶胶凝固后, 在 $110 \text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥 12 h 得到干凝胶。按照同样的过程, 在溶胶-凝胶过程中分别加入不同量的硝酸钴, 得到一系列干凝胶。将干凝胶放入氧化铝管式高温炉的高温区中, 在氩气保护下, 先以 $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温速率升温至 $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, 再以 $2 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的升温速率将炉温升至 $1300 \text{ }^\circ\text{C}$, 恒温 7 h。最后在氩气气氛下, 冷却至室温。将反应后的样品取出, 先在空气中 $700 \text{ }^\circ\text{C}$ 下灼烧 3 h, 除去未反应的碳, 然后用盐酸和氢氟酸洗去未反应的二氧化硅等杂质, 再经洗涤、过滤、干燥, 最终得到浅绿色碳化硅样品。将所得的样品按 $n_{\text{C}}/n_{\text{Si}}$ 比分别记为: SiC-[Co]-0.0123; SiC-[Co]-0.0153; SiC-[Co]-0.0184; SiC-[Co]-0.0215; SiC-[Co]-0.0246; SiC-[Co]-0.0276。为了便于比较, 制备了不加硝酸钴的样品, 所得碳化硅记为 SiC-[Co]-0。

1.2 材料的表征

样品的 X 射线衍射(XRD)采用日本理学 Rigaku Dmax-rA 型 X 射线衍射仪, Cu $K\alpha$ 辐射, Ni 片滤波, 入射波长 $\lambda=0.15418 \text{ nm}$, 靶电压 40 kV, 靶电流

100 mA, 扫描速率 $2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$, 扫描步长为 0.02° 。用 LEO-438VP 型扫描电子显微镜(SEM), 测试电压为 10 kV; JEOL-2010 型透射电子显微镜(TEM), 操作电压为 100 kV; JEM-2010 型高分辨透射电子显微镜(HRTEM)表征碳化硅纳米材料的形貌与结构(加速电压为 200 kV)。用 Micromeritics 2000 型自动物理吸附仪(N_2 吸附)测定样品的比表面积。

2 结果与讨论

2.1 XRD 表征

图 1 是采用不同用量硝酸钴催化剂所得样品的 XRD 图。从图中可以看出, 它们均具有明显的衍射峰, 5 个衍射峰分别对应于立方结构 β -SiC 的 (111)、(200)、(220)、(311) 和 (222) 晶面。在 2θ 为 33.6° 处都有一个较小的衍射峰, 一般认为是由于堆积缺陷所致^[24]。除此之外, 没有检测到其它物相的衍射峰。上述结果表明, 所制备样品均为纯 β -SiC, 强的衍射峰说明样品具有较好的晶形。

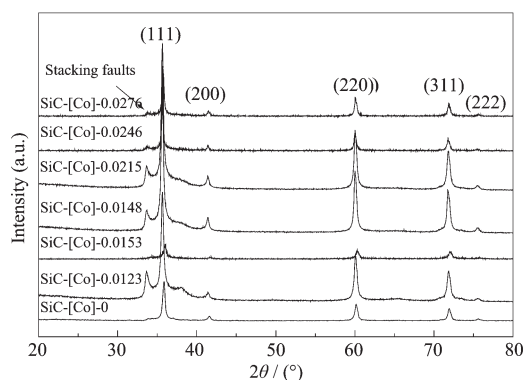


图 1 SiC 样品的 X 射线衍射图

Fig.1 XRD patterns of the SiC samples

对于 β -SiC, XRD 还可以用来定量地分析其结构缺陷和平均晶粒度。一般常采用 2θ 位于 33.6° 和 41.4° 处的峰强度比值, 即 $X=I_{33.6^\circ}/I_{41.4^\circ}$ 来估计碳化硅样品中堆积缺陷的密度^[25], 而平均晶粒度由公式 $D=K\lambda/(\beta\cos\theta)$ 计算而得^[26]。表 1 是使用不同硝酸钴催化剂所得碳化硅样品的堆积缺陷密度和平均晶粒度。从表 1 可以看出随着催化剂用量的增加, β -SiC 的缺陷密度明显降低。这是因为钴含量的增多, 意味着活性相的增多, 它为碳化硅中晶体中 C 和 Si 的迁移和重排提供了有利条件, 从而生成的 β -SiC 缺陷减少。此外, 从表 1 中还可发现样品平均晶粒度与硝酸钴的用量有关, 随着硝酸钴用量的增加, 平均晶粒度呈增大趋势, 但是当 $n_{\text{C}}/n_{\text{Si}}$ 为 0.0153 时, 平均晶粒度最

表 1 催化剂用量对β-SiC 堆积缺陷密度(X)和平均晶粒度(D)的影响

Table 1 Influences of the amount of catalyst on the stacking faults (X) and average crystallite size (D) of β-SiC						
$n_{\text{Co}} / n_{\text{Si}}$	0.0123	0.0153	0.0184	0.0215	0.0246	0.0276
X	2.78	1.2	1.2	1.22	0.73	0.75
D / nm	43.45	38.66	56.48	52.78	73.78	68.62

小。一般认为,随着硝酸钴用量的增多,体系在反应过程中形成的金属钴颗粒尺寸变大,从而导致形成碳化硅晶粒尺寸较大,而当 $n_{\text{Co}}/n_{\text{Si}}$ 为 0.0153 时,平均晶粒度最小。这可能是该条件下形成的金属钴颗粒在硅碳界面分散效果最佳的缘故。

2.2 SEM、TEM 和 HRTEM 表征

低倍 SEM 电镜结果表明所有样品都是由一些不规则颗粒组成。图 2(a)是 SiC-[Co]-0.0153 样品的 SEM 图像。高倍扫描电镜下,可以看到这些不规则颗粒是由直径更小的颗粒堆积而成,如图 2(b)所示。

然而,在高分辨透射电镜下,不同样品的形貌和结构不同。高分辨透射电镜图 2(c)显示 SiC-[Co]-0.0153 样品具有不规则的孔结构,孔径约为 5~20 nm。从图 2(d)可以看出多孔碳化硅的孔壁具有晶体结构,相邻晶面之间的距离为 0.25 nm,对应立方结构 SiC 的 (111)面。但是在不含硝酸钴的碳化硅样品 SiC-[Co]-0 中,电镜结果表明该样品则是由一些相对均匀的直径约为 10~50 nm 的颗粒组成,如图 2(e)所示。可见硝酸钴在样品的孔结构形成过程中起着至关重要的作用。

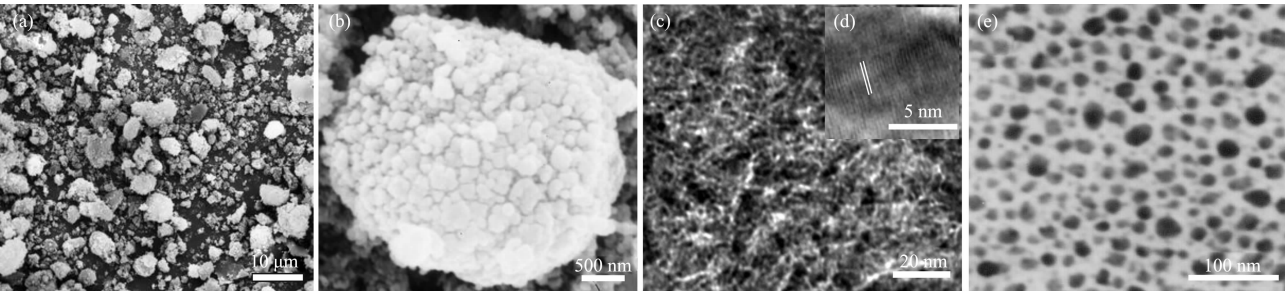


图 2 (a)、(b) SiC-[Co]-0.0153 样品的 SEM 电镜照片; (c)、(d) SiC-[Co]-0.0153 样品的高分辨透射照片; (e) SiC-[Co]-0 样品的透射电镜照片

Fig.2 (a), (b) SEM images of SiC-[Co]-0.0153; (c), (d) HRTEM images of SiC-[Co]-0.0153; (e) TEM image of SiC-[Co]-0

2.3 N₂ 吸附等温线和 BJH 孔分布图

图 3 是使用不同硝酸钴时碳化硅样品的 N₂ 吸附等温线和 BJH 孔分布图。

所有的吸脱附曲线都属于Ⅳ型,在相对压力为 0.6~0.9 之间经历了一个突变,说明所制备的样品具有介孔和大孔结构^[27]。采用 BJH 方法计算孔分布。从图 3 可看出,所有的样品都具有较宽的孔分布。

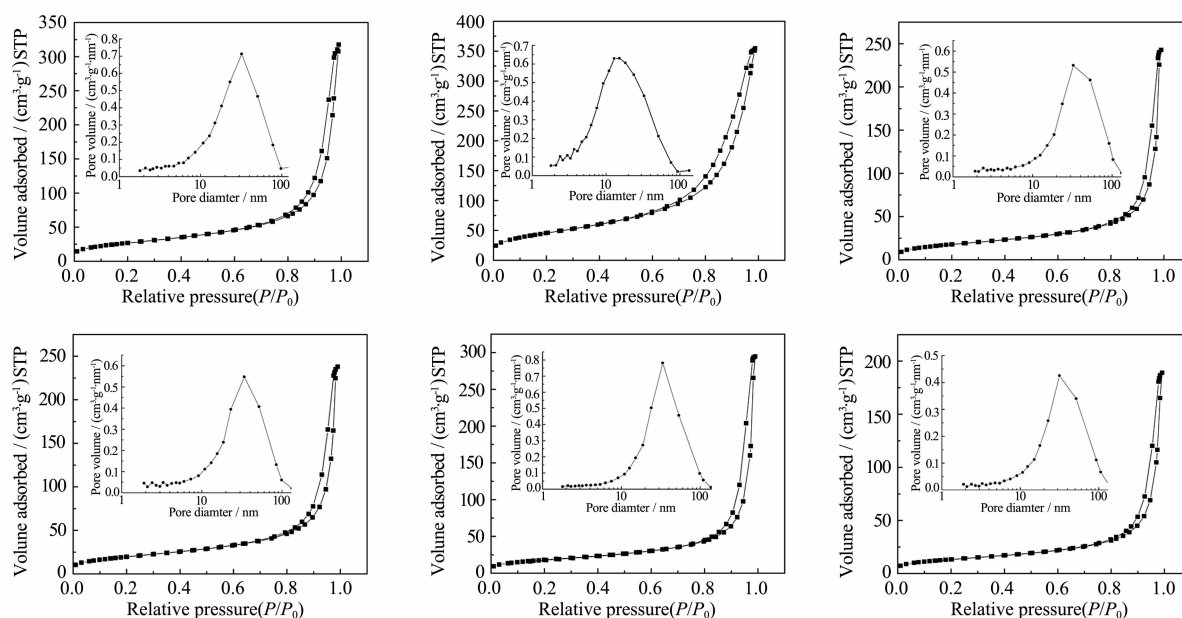
详细的孔结构参数列于表 2。从表中可以看出,

随着硝酸钴含量的增加,所得样品的比表面积和孔容都发生了明显的变化。当 $n_{\text{Co}}/n_{\text{Si}}$ 增加到 0.0153 时,碳化硅具有较大的比表面积 167 m²·g⁻¹ 和较大的孔容 0.55 cm³·g⁻¹。当 $n_{\text{Co}}/n_{\text{Si}}$ 继续增加比表面积和孔容都有所降低。当 $n_{\text{Co}}/n_{\text{Si}}$ 增加到 0.0276 时,得到了较小的比表面积和孔容。从图中还可看出,比表面最大时孔径最小。这些结果都说明钴含量对碳化硅的比表面积、孔容及孔径有明显影响。

表 2 碳化硅样品的氮吸附数据

Table 2 Nitrogen adsorption results of the SiC samples

Sample	BET surface area / (m ² ·g ⁻¹)	Pore volume / (cm ³ ·g ⁻¹)	Peak pore size / nm
SiC-[Co]-0.0123	98	0.49	20
SiC-[Co]-0.0153	167	0.55	13
SiC-[Co]-0.0184	65	0.38	23
SiC-[Co]-0.0215	71	0.37	21
SiC-[Co]-0.0246	66	0.40	27
SiC-[Co]-0.0276	48	0.29	24



(a) SiC-[Co]-0.0123; (b) SiC-[Co]-0.0153; (c) SiC-[Co]-0.0184; (d) SiC-[Co]-0.0215; (e) SiC-[Co]-0.0246; (f) SiC-[Co]-0.0276

图3 碳化硅样品的等温曲线及孔径分布图

Fig.3 Nitrogen adsorption-desorption isotherms and corresponding pore size distributions of SiC samples

2.4 碳化硅孔结构形成机理

在乙醇溶液中,含氢硅油在乙二胺催化作用下自组形成类似于螺旋结构的构象,螺旋上的每个“线圈”的内侧是疏水的 $-\text{CH}_3$,环的外侧则是亲水的 $-\text{OH}$ ^[28]。在本研究体系中,糠醇分子和钴离子可能会围绕在羟基的周围去填充各个线圈之间的孔隙。当体系中加入正硅酸乙酯发生共缩聚后,螺旋“线圈”外侧的 $-\text{OH}$ 则与TEOS水解后的硅醇键合,在螺旋的外侧形成一层 SiO_2 壳,从而形成以螺旋轴为孔隙的多孔凝胶。

在碳热还原过程中,对于不含硝酸钴催化剂的体系,反应遵循气-固(VS)机理,螺旋结构外层的 SiO_2 层先与内部的C反应生成气相的 SiO ,气相的 SiO 再与C反应生成碳化硅纳米颗粒。

然而,对于含有硝酸钴的样品,硝酸钴在碳热还原过程中先分解然后被还原为金属钴并与二氧化硅反应生成低熔点的钴硅活性相,熔化的活性相分散在 C-SiO_2 界面上,成为碳化硅晶核形成的生长点,促进碳化硅的形成^[14]。由于反应是在 C-SiO_2 界面上进行的,从而形成的碳化硅保持了凝胶原有的线圈结构。当钴含量过低时,形成的钴硅活性相较少,反应不完全,用酸除去未反应的物质时,部分孔会坍塌,导致比表面和孔容的降低。随着钴含量的增加,反应趋于完全,因此保留的孔结构机会增多,样品的

比表面、孔容增加。当 $n_{\text{Co}}/n_{\text{Si}}$ 为0.0153时,比表面和孔容达到了最大。钴含量的进一步增加,致使钴硅活性相过多,不可避免有少量的钴硅活性相进入孔的内部。加入的硝酸钴越多,分布在孔内侧的钴硅活性相就越多,从而引起了碳化硅的烧结,导致孔骨架的坍塌。同时,钴硅活性相也能溶解一部分碳化硅,随着系统温度的降低这些碳化硅再次结晶,致使孔内部堵塞^[29,30]。这些原因都会造成比表面积、孔容降低。

3 结论

采用糠醇为碳源,正硅酸乙酯为硅源,硝酸钴为催化剂,含氢硅油为成孔剂,通过溶胶凝胶和碳热还原反应制备出高比表面积SiC。

催化剂用量对堆积缺陷密度、平均晶粒度、比表面积、孔径及孔容有重要影响。在溶胶-凝胶过程中采用适量的硝酸钴,可得到比表面积为 $167 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 的多孔碳化硅。

含氢硅油的特殊结构能够在溶胶-凝胶过程中形成丰富的孔结构,而催化剂的特殊作用使得部分孔结构在碳热还原过程中保留,从而得到多孔SiC。

参考文献:

[1] Shen G Z, Bando Y, Ye C H, et al. *Nanotechnology*, **2006**,

- 17:3468~3472
- [2] Keller N, Huu C P, Claude E, et al. *Appl. Catal. A*, **2002**, **234**:191~205
- [3] Keller N, Huu C P, Ledoux M J. *Appl. Catal. A*, **2001**, **217**: 205~217
- [4] Moene R, Tijssen E P A M, Makkee M, et al. *Appl. Catal. A*, **1999**, **184**:127~141
- [5] Méthivier C, Béguin B, Brun M, et al. *J. Catal.*, **1998**, **173**: 374~382
- [6] Moene R, Tazelaar F W, Makkee M, et al. *J. Catal.*, **1997**, **170**:311~324
- [7] Moene R, Makkee M, Moulijn J A. *Appl. Catal. A*, **1998**, **167**:321~330
- [8] Sun W Z, Jin G Q, Guo X Y. *Catal. Comm.*, **2005**, **6**:135~139
- [9] Wang Q, Sun W Z, Jin G Q, et al. *Appl. Catal. B*, **2008**, **79**: 307~312
- [10] Heinrich B, Harlin M E, Huu C P, et al. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1999**, **126**:163~170
- [11] GUO Xiang-Yun(郭向云), JIN Guo-Qiang(靳国强), LIANG Ping(梁萍), et al. *China Patent*, ZL 02 001360.7
- [12] Jin G Q, Guo X Y. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2003**, **60**:207~212
- [13] Guo X Y, Jin G Q, Hao Y J. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **2004**, **815**:77~82
- [14] Guo X Y, Jin G Q. *J. Mater. Sci.*, **2005**, **40**:1301~1303
- [15] Hao Y J, Wagner J B, Su D S, et al. *Nanotechnology*, **2006**, **17**:2870~2874
- [16] HAO Ya-Juan(郝雅娟), JIN Guo-Qiang(靳国强), GUO Xiang-Yun(郭向云). *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2006**, **22**(10):1833~1837
- [17] Wang D H, Xu D, Wang Q, et al. *Nanotechnology*, **2008**, **19**: 215602(7pp)
- [18] Ledoux M J, Hantzer S, Huu C P, et al. *J. Catal.*, **1988**, **114**: 176~185
- [19] Lu A H, Schmidt W, Kiefer W, et al. *J. Mater. Sci.*, **2005**, **40**:5091~5093
- [20] Puneet G, William W, Fan L S. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2004**, **43**:4732~4739
- [21] LIN Jian-Xin(林建新), ZHENG Yong(郑勇), ZHENG Ying(郑瑛). *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2006**, **22**(10):1778~1782
- [22] ZHENG Yong(郑勇), ZHENG Ying(郑瑛), YU Wei-Peng(于伟鹏). *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**, **24**(6):1007~1011
- [23] Zheng Y, Zheng Y, Wang R, et al. *J. Mater. Sci.*, **2008**, **43**: 5331~5335
- [24] Pujar V V, Cawley J D. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1995**, **78**:774~782
- [25] Seo W S, Koumoto K. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1998**, **81**:1255~1261
- [26] Raman V, Bahl O P, Dhawan U. *J. Mater. Sci.*, **1995**, **30**: 2686~2693
- [27] Sing K S W, Everett D H, Haul R A W, et al. *Pure Appl. Chem.*, **1985**, **57**:603~619
- [28] Yang D J, Li J P, Xu Y, et al. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2006**, **95**:180~186
- [29] Stobierski L, Gubernat A. *Ceram. Int.*, **2003**, **29**:355~361
- [30] Yoon D N, Huppmann W J. *Acta Metall.*, **1979**, **27**:973~977