

纳米 SiC 的合成及其作为载体在 CO 氧化反应中的应用

肖益鸿^{a*} 郑勇^a 蔡国辉^a 郑瑛^{a,b} 魏可镁^a

(^a福州大学化肥催化剂国家工程研究中心 福州 350002 ^b福建师范大学化学与材料学院 福州)

摘要 采用蔗糖为碳源、正硅酸乙酯 (TEOS) 为硅源, 以硝酸镍为催化剂, 用溶胶-凝胶法制备碳化硅前驱体, 在 1 000 °C 的动态真空条件下, 将前驱体进行碳热还原, 合成出比表面积为 104 m²/g 的 SiC 纳米小球 (粒径为 40~60 nm)。用其作为催化剂载体, 通过浸渍法制备 Pt/SiC 催化剂, 将其应用于 CO 氧化的模型反应中。研究表明, Pt/SiC 催化剂具有较好的催化活性, 引入铁助剂的 Pt/Fe/SiC 催化剂能明显地提高 CO 催化氧化反应的活性。催化剂 Pt/Fe/SiC-2 的 CO 最低完全转化温度为 195 °C, 与 Pt/SiC 催化剂相比降低了 45 °C。

关键词 纳米 SiC 真空 载体 CO 氧化 铂 铁助剂

中图分类号: O612.4

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2008)11-1311-04

SiC 是一种具有类似金刚石四面体结构单元的共价化合物, 它具有很好的机械性能、热稳定性及导热性^[1,2]。因此, SiC 是一种可以被应用在许多重要领域的优良的功能材料^[3]。目前, SiC 作为催化剂载体已被应用于一些重要的化学反应中^[4,5]。但是这些反应的效果并不是很理想, 其中重要的原因是所用的 SiC 载体的比表面积较低; 另一个原因可能是由于 SiC 的表面呈惰性, 活性组分在其表面的分散度不高, 因而其在催化领域中的应用有其局限性^[6]。若能提高 SiC 载体的比表面积以及活性组分在 SiC 表面的分散度, 可望提高催化剂的活性。因此, 制备高比表面积的 SiC 及提高活性组分在其表面上的分散的研究具有重要意义。已有许多合成 SiC 的方法, 如纳米粒子法, 针状单晶和纳米丝法^[7,8]。Ledoux 等^[9]发展了形状记忆合成法来合成高比表面积的 SiC 其用活性碳或焦炭与气态 SiO₂ 在 1 200~1 500 °C 条件下合成多孔状 SiC。文献^[10]以酚醛树脂为碳源, 正硅酸乙酯 (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 SiC 比表面积在 47~112 m²/g 之间。本文在前期工作^[11]的基础上, 采用溶胶-凝胶法合成碳化硅前驱体, 在 1 000 °C 的动态真空条件下, 将前驱体进行碳热还原, 快速合成出比表面积为 104 m²/g 的 SiC 纳米小球, 降低了 SiC 合成的反应温度, 且合成的 SiC 具有高的比表面积, 将其为载体、Pt 为活性金属组分, 制备 Pt/SiC 催化剂, 以 CO 氧化为模型反应, 考察催化剂的活性。同时, 研究了助剂铁的加入对其催化活性的影响。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

蔗糖, 草酸, 乙醇, 硝酸镍, 硝酸铁, TEOS, 氯铂酸, 以上试剂均为分析纯。GC-14 型气相色谱仪 (日本岛津); Bruker D8 Advance 型 X 射线衍射仪 (德国), CuK α 为辐射源, Ni 滤波, 管电流 40 mA, 管电压 40 kV, $\lambda=0.15406$ nm, 扫描步长 0.02°, 每步取样时间 0.2 s; NOVA 4200 型物理吸附仪 (美国), 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; JSM-6700 F 型场扫描电子显微镜 (日本电子株式会社); 高温真空炉 (上海忠晟炉业有限公司); SpectrAA-220 型原子吸收分光光度计 (美国 Varian 公司)。

1.2 SiC 的制备

以蔗糖为碳源, TEOS 为硅源, 草酸、硝酸镍为催化剂, 水和乙醇为溶剂合成碳化硅前驱体。在 50 °C 磁力搅拌下将 25 g 蔗糖, 0.45 g 硝酸镍和 0.35 g 草酸溶于 30 mL 无水乙醇和 20 mL 蒸馏水的混合溶液后, 滴加 50 mL 99% TEOS 继续在此温度下搅拌使溶液慢慢变成凝胶, 得到的凝胶在 120 °C 烘干 24 h

2008-01-21 收稿, 2008-04-24 修回

国家自然科学基金 (20576021) 和福建省自然科学基金计划 (F0710004) 资助项目

通讯联系人: 肖益鸿, 男, 博士, 助理研究员; E-mail: weikeme@163.com; 研究方向: 工业催化

即得碳硅二元干凝胶。将二元干胶置于真空石墨炉中,将炉内气压抽至 1×10^{-2} Pa;继续开动机械泵,在动态真空条件下以 $20 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率进行加热,同时记录炉内气压随温度的变化,作出炉内气压对温度的曲线(简称气压温度曲线)用以确定碳热还原制备 SiC 所需的最低温度^[12]。并在此温度下继续进行反应至炉内气压小于 1×10^{-2} Pa 为止。取出样品在 $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 空气中焙烧 2 h 以除去多余的碳。最后用 HF 溶液浸泡 12 h 即得纯的 SiC。

1.3 PtFe/SiC 催化剂的制备及其评价方法

先将 SiC 载体浸渍于 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 溶液中,在 $110 \text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥过夜,在 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 下空气中焙烧 4 h 再将其浸于 H_2PtCl_6 溶液中 24 h 于 $110 \text{ }^\circ\text{C}$ 干燥过夜, $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 4 h 即得 PtFe/SiC 催化剂。其中 P 的质量分数为 1%、铁的质量分数分别为 0.1%、2%、3% 和 4%, 分别标记为 PtFe/SiC-0、PtFe/SiC-1、PtFe/SiC-2、PtFe/SiC-3、PtFe/SiC-4。采用 CO 脉冲吸附法测定样品中铂的分散度,即称取 0.20 g 的样品置于 U 型石英样品管中,在 $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 下用 H_2 预还原 2 h 然后在不同温度下进一步还原 4 h 高纯 He 气为载气吹扫 1.5 h 后,在相应的气氛中降至室温,待基线平稳后,进行化学吸附试验。 CO 化学吸附以 $V(\text{CO}) : V(\text{He}) = 5 : 99$ 标准混合气为吸附气,高纯 He 为载气,采用脉冲进样至峰面积相同,根据气体的累积吸附量来计算金属的分散度。

活性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 $240 \text{ }^\circ\text{C}$ 下用 H_2 ($30 \text{ mL}/\text{min}$) 还原 1 h 后,降温至所需温度。通入混合气 ($V(\text{CO}) : V(\text{O}_2) : V(\text{He}) = 1 : 1 : 98$) 进行反应,气体空速为 $900 \text{ mL}/(\text{min} \cdot \text{g})$,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 样品的 XRD 表征

合成样品的 XRD 谱图如图 1 所示。由图可见,在 2θ 为 35.6° 、 41.2° 、 60.2° 和 72.1° 的位置均出现了的特征衍射峰,其峰的位置和相对强度与 β -SiC 的 XRD 图一致^[12],说明合成样品为 β -SiC 而且合成的样品不存在如硅、碳或其它杂质的晶相,说明前驱体在 $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ 下碳热还原时,就能使 SiO_2 完全转化成 SiC 且 SiC 样品具有良好的晶体结构。

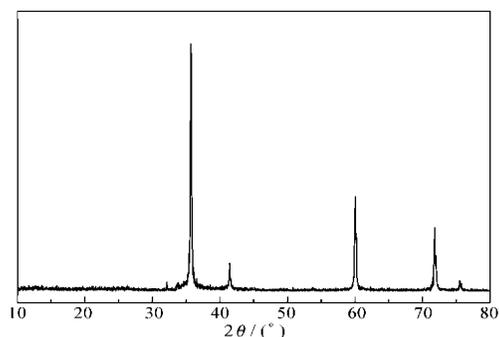


图 1 SiC 样品的 XRD 谱图
Fig 1 XRD pattern of SiC

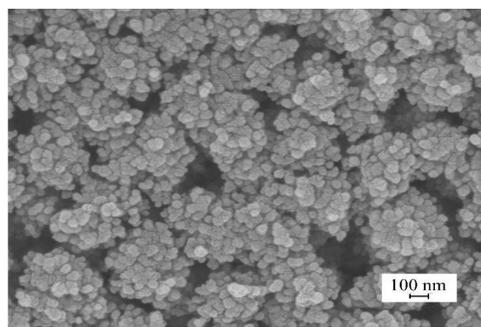


图 2 合成 SiC 样品的扫描电子显微镜图
Fig 2 SEM image of sample SiC

2.2 样品的形貌表征

图 2 为前驱体在 $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ 下碳热还原 SiC 样品的 SEM 图。由图可见, SiC 样品由 $40 \sim 60 \text{ nm}$ 的纳米颗粒组成,且颗粒大小均匀。说明本文的制备方法能合成出纯度高结晶性比较好的纳米 SiC 小球,且尺寸分布较窄。

2.3 样品的结构

图 3 为所合成的 SiC 样品的低温 N_2 物理吸附-脱附曲线图。图中可见,它属于第 IV 类型吸附等温曲

线, 在相对压力为 0.6~0.9 的范围, 其在脱附过程发生明显的滞后现象, 形成了滞后环, 表明它含有介孔结构; 用 BET 法计算出它的比表面积为 104 m²/g 选取它的等温脱附曲线用 BJH 法计算其孔径分布, 结果如图 3 左上方所示。SC 样品的孔径主要集中在 7~12 nm; 其孔体积一般为 0.42 mL/g 左右。表明在 1 000 °C 可以制备出比表面积高, 孔结构较均匀的纳米 SiC。

2.4 催化剂的性能

以上述合成的 SiC 为载体, 通过浸渍法制备了 Pt/SiC 及不同含量铁助剂的 Pt/Fe/SiC 催化剂, 将其应用于以 CO 氧化为模型的反应, 结果如图 4 所示。从图中可以看到, Pt/SiC 催化剂 CO 完全转化的最低温度为 240 °C, 铁助剂的加入可以显著提高催化剂的催化活性, CO 完全转化的最低温度显著降低了。但助剂的添加量对催化剂活性的促进作用不同, 当铁的添加质量分数 > 3% 时, 催化剂的活性不再有明显提高。为了进一步说明铁助剂加入使得催化剂活性提高的原因, 用 CO 化学吸附法测定了 Fe/SiC、Pt/SiC-0、Pt/Fe/SiC-1、Pt/Fe/SiC-2、Pt/Fe/SiC-3 和 Pt/Fe/SiC-4 的分散度, 分别为 4.45%、10.68%、16.85%、21.98%、26.52% 和 31.94%。结果可见, 铁助剂的加入显著提高了 P 在催化剂表面的分散度, P 与 Fe 之间的相互协同作用提高催化剂活性。但当铁添加量过多, 催化剂表面的部分 P 活性位被铁助剂覆盖, 催化活性不再有明显提高。因此, 铁的最佳添加量为其铁单质计算其质量分数为 2%~3% 时, 催化剂活性有明显提高, 其 CO 氧化的最低完全转化温度较 Pt/SiC 降低了 50~45 °C。

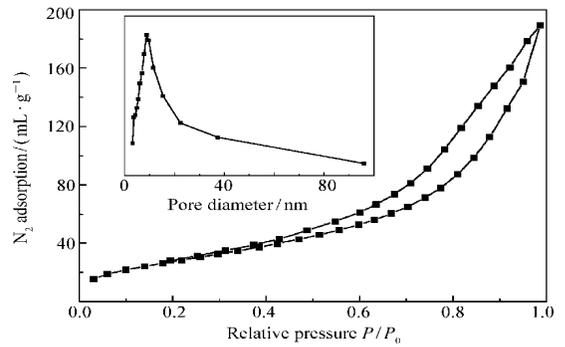


图 3 SiC 样品的 N₂ 等温吸附-脱附曲线和孔径分布图

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

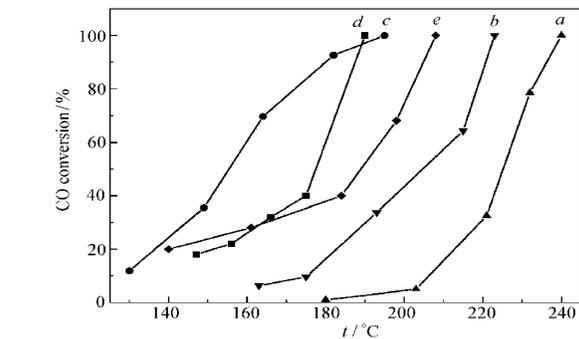


图 4 铁的添加量对催化剂活性的影响

Fig 4 Effects of iron loading amounts on catalytic activity

a Pt/SiC-0 b Pt/Fe/SiC-1 c Pt/Fe/SiC-2
d Pt/Fe/SiC-3 e Pt/Fe/SiC-4

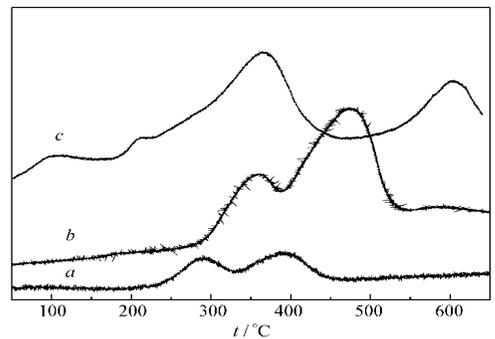


图 5 催化剂的 TPR 曲线

Fig 5 TPR curves of catalysts

a Pt/SiC-0 b Fe/SiC-2 c Pt/Fe/SiC-2

图 5 为催化剂的 TPR 曲线图。图中可见, Pt/SiC-0 催化剂的 TPR 曲线 (图 5 曲线 a) 在 276 和 415 °C 处出现 2 个耗氢峰^[13], 分别归属于 P 的氧化物和催化剂表面聚集的较大颗粒 P 的还原峰; Fe/SiC-2 的 TPR 曲线 (图 5 曲线 b) 在 360、474 和 585 °C 处出现的耗氢峰归属于 Fe₃O₄ 的还原峰。根据文献^[14-15] 负载氧化铁型催化剂中 Fe₃O₄ 还原是分步进行的。因此, 图 5 曲线 b 中温度为 320~400 °C 时, 还原峰 Fe₃O₄ 部分还原为 Fe(II) 而形成 Fe₃O₄; 410~540 °C 时还原峰为剩余的部分 Fe(III) 被还原为 Fe(II) 而形成 Fe₃O₄; 在 600 °C 左右的还原峰为 Fe(II) 进一步被还原为 Fe(0)。Pt/Fe/SiC-2 的 TPR 曲线 (图 5 曲线 c) 中 474 °C 左右的 Fe₃O₄ 还原峰消失, 只出现 370 和 600 °C 2 个 Fe₃O₄ 还原峰, 且在 370 °C 范围内的耗氢量比单一氧化铁在此区间的耗氢量有所增加, 这可能是由于 Fe₃O₄ 与 P 之间产生的相互

作用使得部分还原成 Fe_3O_4 或是 Fe_2O_3 的过程消失所致, 而 $\text{Fe}(\text{III})$ 直接还原成 $\text{Fe}(\text{II})$ 。585 °C 处的还原峰较 Fe/SiC_2 催化剂显著增强, $\text{Fe}(\text{II})$ 还原成 $\text{Fe}(\text{0})$ 的耗氢量增加, 说明 PtFe/SiC_2 催化剂中 P 和 Fe_3O_4 存在较强的相互作用。这种相互作用还使 P 在 276 和 415 °C 处 2 个还原峰显著地向低温移动 (分别移至 110 和 215 °C), 使得铂更易被还原, 因而提高了催化剂对 CO 氧化反应的活性。催化剂中 P 和 Fe_3O_4 存在的这种相互作用由上述 CO 化学吸附测定催化剂中 P 的分散度结果得到证实。

参 考 文 献

- 1 Bao X, Nangeri M R, Edirisinghe M J. *J Mater Sci J*, 2000 **35**: 4 365
- 2 Huu C P, Bouchy C, Dinzer T, Ehret G, Esroumes C, Ledoux M. *APPL Catal A J*, 1999 **180**: 385
- 3 Pesant L, Mata J, Garin F, Ledoux M, J Bemhardt P, Phan C. *APPL Catal A J*, 2004 **266**: 21
- 4 Pascaline L, Behrang M, Huu C P, Ledoux M, J Savin-Poncet S, Bousquet J L. *Catal Today J*, 2004 **91**: 53
- 5 Keller N, Huu C P, Claude E, Ledoux M, J. *APPL Catal A J*, 2002 **234**: 191
- 6 Ledoux M, J Huu C P, Chianelli R R. *Curr Opin Solid State Mater Sci J*, 1996 **1**(1): 96
- 7 Lee H, Eguchi K, Yoshida T. *J Am Ceram Soc J*, 1990 **73**: 3 356
- 8 Wang T, Zhang L, Mo A. *Nanostruct Mater J*, 1994 **4**: 207
- 9 Keller N, Reiff Q, Keller V, Ledoux M, J. *Diamond Relat Mater J*, 2005 **14**: 1 353
- 10 Jin G Q, Guo X Y. *Micro and Meso Mater J*, 2003 **60**: 207
- 11 Zheng Y, Zheng Y, Lin L X, Ni J, Kei K M. *Script Mater J*, 2006 **55**: 883
- 12 Zheng Y, Zheng Y, Rong W, Kemei W. *Vacuum J*, 2008 **82**: 336
- 13 Danyanova S, Bueno J M C. *APPL Catal A J*, 2003 **253**(1): 135
- 14 WANG Ying-Li (王莹利), BAO Gai-Ling (鲍改玲), ZHAI Yun-Pu (翟贇璞), SU Yun-Lai (苏运来). *Chinese J Appl Chem (应用化学) J*, 2005 **12**(12): 1 329
- 15 Zhang C H, Wan H J, Yang Y, Xiang H W, Li Y W. *Catal Commun J*, 2006 **7**: 773

Synthesis of Nano-SiC and Its Application as Support for CO Oxidation Reaction

XIAO Yi-Hong^a, ZHENG Yong^a, CAI Guo-Hua^a, ZHENG Ying^b, WEI Ke-Mei^{a*}

^a National Engineering Research Center of Chemical Fertilizer Catalyst, Fuzhou University, Fuzhou 350002

^b College of Chemistry and Materials Science, Fujian Normal University, Fuzhou

Abstract A sol-gel process catalyzed by nickel nitrate was used for the preparation of SiC precursor from raw materials of tetraethyl orthosilicate (TEOS) and sucrose. Nano silicon carbide (nano-SiC) was synthesized from SiC precursor by carbon thermal reduction under dynamic vacuum condition at 1 000 °C. The surface area of the obtained nano-SiC was 104 m²/g and the particle size was in the range from 40 to 60 nm. Pt/SiC for CO oxidation was then prepared by incipient wetness impregnation of nano-SiC. The result shows that the catalyst exhibits relatively high activity. The addition of Fe results in the improvement of catalytic performance for the oxidation of CO. Compared to Pt/SiC, the lowest temperature for the complete conversion of CO on PtFe/SiC-2 (195 °C) is lowered by 45 °C.

Keywords nano-SiC; vacuum support; carbon monoxide oxidation; platinum; iron promoter