

先驱体转化法制备 ZSM-5/SiC 复合材料的研究

周路路^{1,2} 刘伟华² 吴永龙² 李运波¹ 张文发² 张文礼² 王谋华^{2*}

(1.上海大学材料科学与工程学院,上海 200444;2.中国科学院上海应用物理研究所,上海 201800)

摘 要 将碳化硅(SiC)陶瓷先驱体聚碳硅烷(PCS)与 ZSM-5 分子筛共混并压片制成 ZSM-5/PCS 胚体,然后采用辐射固化和高温裂解制得具有特定形状的 ZSM-5/SiC 复合材料,并对 ZSM-5/SiC 复合材料进行了表征。研究表明,经过辐射固化-高温烧结制得的 ZSM-5/SiC 复合材料,既能保持 ZSM-5 分子筛特有的孔道结构,又融合了 SiC 的高强度、耐高温和抗腐蚀等优点,产率达到 85.32%,为制备大尺寸完整形状的复合型催化剂提供了新的思路。

关键词 ZSM-5 分子筛,聚碳硅烷,复合材料,辐射固化,高温裂解

Study on preparation of ZSM-5/SiC composite derived from precursor

Zhou Lulu^{1,2} Liu Weihua² Wu Yonglong² Li Yunbo¹ Zhang Wenfa²
Zhang Wenli² Wang Mouhua²

(1.College of Materials Sciences and Engineering,Shanghai University,Shanghai 200444;

2,Shanghai Institute of Applied Physics,Chinese Academy of Sciences,Shanghai 201800)

Abstract ZSM-5/SiC composites with a specific shape were successfully prepared by the shaping,irradiation curing and pyrolysis of PCS with ZSM-5 zeolites.ZSM-5/SiC composites were characterized.The results revealed that ZSM-5/SiC derived from radiation-cured ZSM-5/PCS could not only keep the shape of precursors after pyrolysis,but also took the advantages of excellent performance of SiC such as the high strength,high temperature and corrosion resistance.Furthermore,the yield of precursors was 85.32%.The research provided a new insight for the preparation of large-size and complete-shaped composite catalysts.

Key words ZSM-5 zeolite,PCS,composite,irradiation curing,pyrolysis

ZSM-5 分子筛被广泛应用于石油化工、煤化工、精细化工和环境保护等多个领域,是重要的工业应用沸石之一^[1-3]。ZSM-5 分子筛具有独特的二维孔道结构,其中直线型孔道直径为 0.54nm×0.56nm,Z 形孔道直径为 0.51nm×0.54nm,与工业上几种常用物质分子的动力学直径相接近,这些特点赋予其兼有良好的催化功能、分子筛分效应和极高的耐热稳定性^[4-6]。近年来,ZMS-5 分子筛的制备和复合改性一直是催化领域的研究热点。

碳化硅(SiC)是一种陶瓷材料,由于其具有化学性质稳定、耐腐蚀和耐高温等一系列优良特性,广泛应用于气体净化分离和催化剂载体领域,如直链烷烃的异构化^[7]、催化氧化^[8]、低温脱硫^[9]、汽车尾气的净化^[10]和甲烷偶联等。由于 SiC 陶瓷本身不具有孔道结构,催化活性位点少,因此相较直接作为催

化剂使用而言,其更适合作为催化剂载体使用^[11]。如果把碳化硅与分子筛相结合,充分发挥各自的优势,可获得性能优良的新型催化剂。罗民等^[12]采用原位水热合成法在 SiC 载体孔道内合成出具有 b 轴取向的 ZSM-5 分子筛膜,Wang 等^[13]采用直接水热合成法制备了具有等级多孔结构的 ZSM-5/SiC 复合材料。水热合成法是通过在 SiC 基体上原位生长分子筛而获得复合型催化材料。虽然这种方法操作简单,但无法很好控制分子筛的微观结构,且分子筛负载量较小。先驱体转化法作为近年来发展起来的一种制备 SiC 陶瓷材料的新方法,以其先驱体聚碳硅烷(PCS)的可加工性,成型工艺简单,并能低温陶瓷化,而广泛应用于制备形状复杂的 SiC 陶瓷材料,如 SiC 纤维、SiC 薄膜及 SiC 陶瓷基复合材料等^[14-18]。本研究借鉴先驱体转化法制备 SiC 陶瓷材

基金项目:国家自然科学基金(11575279,11505268)

作者简介:周路路(1993-),男,硕士,主要从事高分子材料辐射改性研究。

联系人:王谋华(1978-),男,博士,研究员,主要从事辐射化学基础和应用研究。

料的方法,通过将 SiC 陶瓷先驱体化合物 PCS 与 ZSM-5 分子筛共混成型,经辐射固化和高温裂解,制备出了 ZSM-5/SiC 复合材料。本研究不仅考察了辐射固化对 ZSM-5/PCS 胚体陶瓷产率、热收缩率和形状保持的影响,还探究了 ZSM-5/SiC 复合材料的制备过程对 ZSM-5 分子筛自身结构的影响,为进一步快速制备形状可设计、可应用于分离、催化领域的新型复合材料奠定了研究基础。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

PCS(纺丝级,数均分子量为 1300,软化点 207~219℃),苏州赛力菲陶纤有限公司;ZSM-5 分子筛,实验室自制。

真空干燥箱(DZF-6210 型),上海一恒科技有限公司;管式炉(KTL-1400 型),南京大学仪器厂;压片机(FW-5 型),天津博天胜达科技发展有限公司;电子加速器(5MeV 型),无锡爱邦加速器厂;X 射线衍射仪(D/Max2200 型),RIGAKU 公司;场发射扫描电子显微镜(FESEM,JSM-6700F 型),日本理学公司;扫描电子显微镜(SEM,S-4800 型),日本日立公司。

1.2 ZSM-5/SiC 复合材料的制备

称取先驱体化合物 PCS 树脂粉体和 ZSM-5 粉体(ZSM-5:PCS 的质量分数配合比为 3:10)在玛瑙研钵中充分研磨,使其混合均匀,然后压制直径约 13mm 的 ZSM-5/PCS 胚体。将成型后的 ZSM-5/PCS 胚体采用真空干燥箱(DZF-6210 型,上海一恒科技有限公司)60℃ 真空干燥,装入壁厚约 1.5mm 的玻璃管中,充入氩气后密封,直接采用电子束辐射固化,电子束能量为 4.35MeV,辐射固化剂量率为 100kGy/min,总吸收剂量为 7000kGy。辐射固化后的样品管在 200℃ 退火 30min,冷却后取出胚体。最后采用管式炉(KTL-1400 型,南京大学仪器厂)在氮气氛围中裂解胚体,升温速率 5℃/min,于 1000℃ 保温 1h,即制得 ZSM-5/SiC 复合材料。未经辐射固化的 ZSM-5/PCS 胚体作为参照样品按相同条件进行高温裂解。

1.3 样品的测试

采用 X 射线衍射仪(D/Max 2200 型,RIGAKU 公司)对样品进行测试,Cu 靶 K α 射线,电压 40kV,电流 40mA,扫描范围 5~50°。采用场发射扫描电子显微镜(FESEM,JSM-6700F 型,日本理学公司)

观察样品的形貌。采用扫描电子显微镜(SEM,S-4800 型,日本日立公司)观察样品断面形貌,分析 SiC 和 ZSM-5 分子筛在 ZSM-5/SiC 复合材料中的分布,将样品脆断,断面经过喷金处理。

样品产率的测定:分别精确测量烧结前后样品的质量,并按式(1)计算样品产率。

$$T = \frac{m_2}{m_1} \times 100\% \quad (1)$$

式中, T 为样品产率,%; m_1 为烧结前 ZSM-5/PCS 胚体的质量,g; m_2 为烧结后所得 ZSM-5/SiC 复合材料的质量,g。

热收缩率的测定:采用游标卡尺按照 3 个交叉方向分别测量烧结前后样品的直径取平均值,按式(2)计算样品的热收缩率。

$$S = \frac{L_0 - L_s}{L_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中, S 为热收缩率,%; L_0 为烧结前 ZSM-5/PCS 胚体的直径,12.96mm; L_s 为烧结后所得 ZSM-5/SiC 复合材料的直径,11.76mm。

2 结果与讨论

2.1 辐射固化对 ZSM-5/SiC 复合材料烧成的影响

制备形状可设计的复合型催化剂是本研究的目的之一。SiC 陶瓷先驱体化合物 PCS 是一种以 Si—C 为主链结构的高分子材料,SiC 陶瓷在高温裂解过程中,会发生脱氢、脱甲烷等一系列化学反应,逐渐失去其有机高分子的特征,最终转化为无机的 SiC 陶瓷^[19]。PCS 发生热裂解的主要温度范围是 350~800℃,远远高于其软化和熔融温度,因此为保持原始形貌,须在高温裂解前对 PCS 进行固化^[20]。本研究采用不引入助剂的辐射固化方法,以期获得更纯净的 SiC 陶瓷。

辐射固化前后样品的形貌见图 1。从图可以看出,在 1000℃ 烧结后,ZSM-5/PCS 胚体经辐射固化后由白色变为黄色[见图 1(b)],ZSM-5/SiC 复合材料经辐射固化后,呈规则的圆形[见图 1(d)],研究结果表明经 1000℃ 高温裂解后,ZSM-5/PCS 和 ZSM-5/SiC 复合材料保持了胚体的原始形状,而未辐射固化的胚体经过 1000℃ 高温裂解后则完全失去了原来的形状呈碎屑状[见图 1(c)]。这表明辐射固化可有效使 ZSM-5/PCS 胚体和 ZSM-5/SiC 复合材料在裂解过程中不发生变形,为制备形状可设计的复合型催化剂提供了可能。

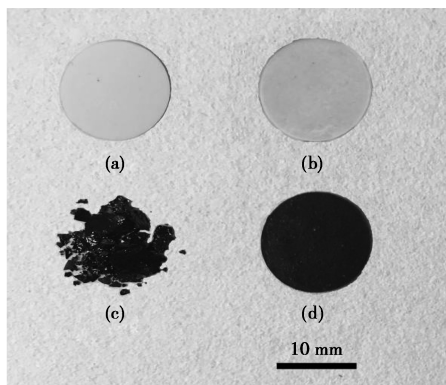


图1 辐射固化前后样品的形貌

[(a) ZSM-5/PCS 胚体(未辐射固化); (b) ZSM-5/PCS 胚体(辐射固化); (c) ZSM-5/SiC 复合材料(未辐射固化); (d) ZSM-5/SiC 复合材料(辐射固化)]

辐照固化不仅有利于先驱体保持原始形状,还可以提高其产率。辐射固化对样品质量和产率的影响见表1。从表1可知,先驱体PCS经过辐射固化后,产率从57.96%提高到84.46%,这是因为辐射固化后PCS分子间形成了网状交联结构,从而减少了低分子量组分的析出,增加了产率^[21];ZSM-5分子筛经高温烧结后的质量为0.2286g,仅比高温烧结前的质量0.2366g略微减少,这可能是由于低温吸附物的脱除;经辐射固化后,ZSM-5/SiC的产率最高达到85.32%。因此,ZSM-5/PCS胚体辐射固化后产率的增加来源于辐射固化后PCS陶瓷产率的增加。通过测量裂解前后样品的直径变化,发现辐射固化的ZSM-5/PCS胚体经高温烧结后,其直径热收缩率约为9.26%,这主要是因为PCS在高温裂解过程中,逐渐发生脱氢及脱甲烷反应,由有机高分子转化为无机陶瓷,密度大幅度增加造成的。

表1 辐射固化对样品质量和产率的影响

样品	烧结前质量/g	烧结后质量/g	产率/%
PCS(未固化)	0.1685	0.0976	57.96
PCS(固化)	0.1695	0.1431	84.46
ZSM-5	0.2366	0.2286	97.45
ZSM-5/PCS(未固化)	0.1960	0.1301	66.34
ZSM-5/PCS(固化)	0.1089	0.0933	85.32

综合样品的外观形貌和产率分析可知,经过辐射固化处理的胚体,可在烧结后保持原始形状。这主要是由于辐射作用使PCS分子间形成了交联网状结构,此时PCS由热塑型转变为热固型,因此在热解过程中不发生熔融,从而保持了样品的形状。另外,辐射固化大幅度提高了PCS的陶瓷产率,从

而减少了样品的热收缩率。由此可知,裂解前的固化处理是制备具有特定形状ZSM-5/SiC复合材料的必须过程。

2.2 XRD 分析

不同样品的XRD谱图见图2。从图可以看出,在 2θ 为 7.9° 、 8.9° 、 23.1° 、 23.9° 和 24.4° 处出现的X射线衍射峰,均为ZSM-5分子筛的结构特征峰,其对应的晶面分别为(101)、(200)、(501)、(303)和(133)^[6],然而PCS裂解得到的SiC并未出现明显的晶体衍射峰,表明此时SiC以无定形相存在,这是由于在温度高于 1300°C 条件下,无定形相SiC才会逐渐晶化为 β -SiC^[22],ZSM-5/PCS胚体和ZSM-5/SiC复合材料中均出现了ZSM-5分子筛的特征衍射峰,而且强度不受辐射固化和烧结的影响,说明ZSM-5/SiC的制备过程并不影响ZSM-5自身的独特孔道结构。

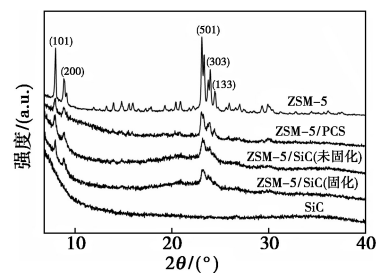


图2 不同样品的XRD谱图

2.3 SEM 分析

ZSM-5、SiC和ZSM-5/SiC的SEM图见图3。从图3(a)可以看出,ZSM-5分子筛颗粒之间相互独立,分子筛颗粒成规整的立方状且直径约 $1\mu\text{m}$ 。从图3(b)可以看出,SiC结构致密,较为平整,但未见SiC的晶粒结构,表明此时SiC处于无定形态。从图3(c)和图3(d)可以看出,未固化和辐射固化的先驱体经烧结后所得ZSM-5/SiC复合材料的断面形貌,图中均能清晰的分辨出ZSM-5分子筛的块状晶粒,它们均匀弥散在SiC基体中,且ZSM-5分子筛晶粒与SiC基体结合紧密,未见明显的界面层,表明ZSM-5分子筛与SiC具有良好的相容性。研究结果表明,辐射固化和高温烧结几乎不破坏ZSM-5分子筛的独特结构,且ZSM-5分子筛与SiC基体间具有很好的结合强度。SiC陶瓷具有强度高、耐腐蚀和耐高温等一系列优良特性,SiC连续相的存在将极大提高了ZSM-5/SiC复合材料的机械强度以及耐高温、耐腐蚀性能。因此,经过辐射固化-高温烧结制备获得的ZSM-5/SiC复合材料既能保持ZSM-5分子筛的特有的孔道结构,又融合了SiC的高强

度、耐高温和抗腐蚀等优点。这种方法为制备大尺寸完整形状的复合型催化剂提供了新的思路。

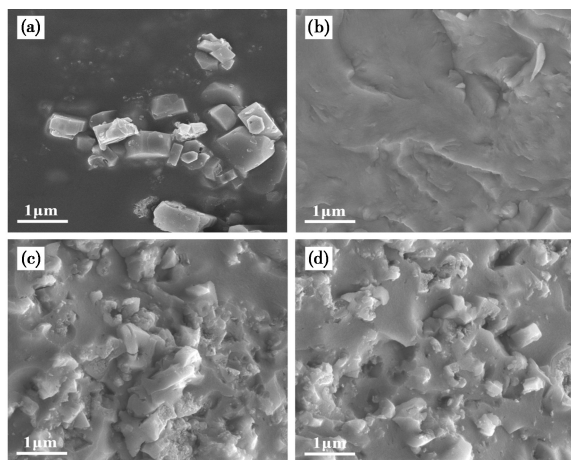


图 3 ZSM-5、SiC 和 ZSM-5/SiC 的 SEM 图

[(a)ZSM-5;(b)SiC;(c)ZSM-5/SiC(未辐射固化);
(d)ZSM-5/SiC(辐射固化)]

3 结论

借鉴先驱体转化制备 SiC 陶瓷材料的方法,将 ZSM-5 分子筛与 PCS 共混成型,然后采用辐射固化和高温裂解成功制得 ZSM-5/SiC 复合材料。辐射固化技术的应用使得陶瓷先驱化合物从热塑性变为热固性,大幅度提高了产率,ZSM-5/SiC 复合材料的产率达到 85.32%。ZSM-5/SiC 复合材料在制备过程中并未改变 ZSM-5 自身独特的结构,且 ZSM-5 和 SiC 展现了良好的相容性,可充分利用 ZSM-5 和 SiC 各自的优势,进一步制备可应用于分离、催化领域具有特定形状的新型 ZSM-5/SiC 复合材料奠定了基础。

参考文献

- [1] Tanabe K, Hölderich W F. Industrial application of solid acid-base catalysts[J]. *Applied Catalysis A General*, 1999, 181(2): 399-434.
- [2] Degnan T F, Chitnis G K, Schipper P H. History of ZSM-5 fluid catalytic cracking additive development at Mobil[J]. *Microporous & Mesoporous Materials*, 2000, 35(2): 245-252.
- [3] 张昊楠,唐海,沙俊鹏,等.热辅助 CuO/ZSM-5 活化过硫酸盐降解苯酚废水研究[J]. *化工新型材料*, 2017, 45(3): 186-189.
- [4] Tavoraro A, Drioli E. Zeolite Membranes[J]. *Advanced Materials*, 1999, 11(12): 975-996.
- [5] Caro J, Noack M. Zeolite membranes-recent developments and progress[J]. *Microporous & Mesoporous Materials*, 2008, 115(3): 215-233.
- [6] 王政,王燕,罗民,等. ZSM-5 分子筛膜/SiC 复合材料的制备

与表征[J]. *材料导报*, 2010, 24(22): 105-108.

- [7] Nhut J M, Vieira R, Pesant L, et al. Synthesis and catalytic uses of carbon and silicon carbide nanostructures[J]. *Catalysis Today*, 2002, 76(1): 11-32.
- [8] Meunier F, Delporte P, Heinrich B, et al. Synthesis and characterization of high specific surface area vanadium carbide; application to catalytic oxidation[J]. *Journal of Catalysis*, 1997, 169(169): 33-44.
- [9] Ledoux M J, Pham-Huu C, Keller N, et al. Selective oxidation of H₂S in claus tail-gas over SiC supported NiS₂ catalyst[J]. *Catalysis Today*, 2000, 61(1): 157-163.
- [10] Keller N, Pham-Huu C, Estournès C, et al. Low temperature use of SiC-supported NiS₂-based catalysts for selective H₂S oxidation: role of SiC surface heterogeneity and nature of the active phase[J]. *Applied Catalysis A General*, 2002, 234(1): 191-205.
- [11] 黄思远. 高比表面积碳化硅的制备及表征[J]. *广州化工*, 2011, 39(4): 51-52.
- [12] 罗民,王政,王燕,等. ZSM-5 分子筛膜/多孔 SiC 陶瓷复合孔结构微反应器的制备[J]. *无机材料学报*, 2009, 24(2): 330-334.
- [13] Wang Y Y, Jin G Q, Guo X Y. Growth of ZSM-5 coating on biomorphic porous silicon carbide derived from durra[J]. *Microporous & Mesoporous Materials*, 2009, 118(1): 302-306.
- [14] Colombo P. Engineering porosity in polymer-derived ceramics[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2008, 28(7): 1389-1395.
- [15] Jones R, Szweda A, Petrak D. Polymer derived ceramic matrix composites[J]. *Composites Part A: (Applied Science and Manufacturing)*, 1999, 30(4): 569-575.
- [16] Colombo P, Mera G, Riedel R, et al. Polymer-derived ceramics: 40 years of research and innovation in advanced ceramics[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2010, 93(7): 1805-1837.
- [17] Konegger T, Patidar R, Bordia R K. A novel processing approach for free-standing porous non-oxide ceramic supports from polycarbosilane and polysilazane precursors[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2015, 35(9): 2679-2683.
- [18] 刘洪丽,王雯,李婧,等. 先驱体转化法制备 Si-B-C-N 陶瓷微球[J]. *化工新型材料*, 2016, 44(8): 224-226.
- [19] Ly H Q, Taylor R, Day R J, et al. Conversion of polycarbosilane (PCS) to SiC-based ceramic part 1, characterization of PCS and curing products[J]. *Journal of Materials Science*, 2001, 36(16): 4037-4043.
- [20] Jang Y S, Jank M, Maier V, et al. SiC ceramic micropatterns from polycarbosilanes[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2010, 30(13): 2773-2779.

收稿日期: 2017-12-28

修稿日期: 2019-02-13