

文章编号: 1000-324X(2003)03-0686-05

纳米 BaTiO₃ 的制备及其负载 Ni 基催化剂的应用研究

黎先财, 罗来涛, 刘康强

(南昌大学化学与材料科学学院, 南昌 330047)

摘要: 采用溶胶-凝胶法制备了纳米 BaTiO₃, 用纳米 BaTiO₃ 粉体作载体通过浸渍法制备出 Ni/BaTiO₃ 催化剂, 并将其用于 CO₂ 重整 CH₄ 制合成气反应. 纳米 BaTiO₃ 粉体粒径为 25~60nm, 颗粒外貌近似球形, 其最佳制备条件为: 水解用水量 10mL, 混合溶液 pH=4~5, 凝胶化温度 343K, 973K 下煅烧处理. 在反应温度为 1073K, 空速 12000mL/(h·g-cat) 下, Ni/BaTiO₃ 催化剂可使重整反应的 CH₄ 和 CO₂ 转化率分别达到 94.4% 和 93.3%.

关键词: 纳米; BaTiO₃; 催化剂; 重整

中图分类号: O643 **文献标识码:** A

1 引言

BaTiO₃ 是一种优良的铁电材料, 广泛应用于电容器、PTC 元件、压电换能器等电子元器件的制造. 用溶胶-凝胶法制备的 BaTiO₃ 粉体与传统固相反应及共沉淀法^[1,2] 相比, 具有产品粒径小、纯度高、合成温度低等优点. 目前未见用纳米 BaTiO₃ 作为催化剂载体的研究报道. 本文用纳米 BaTiO₃ 粉体作为镍基催化剂载体制成催化剂用于 CH₄-CO₂ 重整制合成气反应.

2 实验部分

2.1 溶胶-凝胶法制备纳米 BaTiO₃

将 0.0147mol 钛酸丁酯溶于 10mL 醇溶剂中, 搅拌 20min 后, 在室温及搅拌条件下, 滴加 10mL 冰醋酸, 继续搅拌 20min, 得到近乎透明的钛酰型化合物溶液. 在强烈搅拌及室温下, 滴加一定量的醋酸钡溶液(按摩尔比 Ba:Ti=1:1 计量), 继续搅拌约 30min, 使水解反应完全, 此时用冰醋酸调节 pH 值到 4~5, 继续搅拌 30min, 将反应混合物置于 343K 的水浴中凝胶化, 使溶胶转化成透明的凝胶体, 凝胶老化后, 在真空干燥箱中于 333K 干燥 24h, 碾碎成细粉后, 置于箱式电阻炉中于 973~1073K 下煅烧 2h, 取出冷却后, 研磨即得纳米 BaTiO₃.

2.2 仪器与分析

粉体采用日本 H-600 型 TEM 观测, 钛酸钡晶相结构采用日本理学 D/Max-RC 型 X 射线衍射仪测定, 比表面采用 ST-08 型比表面测定仪测定.

2.3 催化剂的制备及活性评价

收稿日期: 2002-04-02, 收到修改稿日期: 2002-06-03

作者简介: 黎先财 (1961-), 男, 博士, 教授. E-mail: xcli@ncu.edu.cn

催化剂采用浸渍法制备: 纳米 BaTiO₃ 粉末浸渍 Ni(NO₃)₂·6H₂O 溶液 24h 后, 红外灯下烘烤至干, 在空气中于 923K 下焙烧 3h, 催化剂中 Ni 含量为 5.0%。

催化剂活性评价用固定床反应器, 催化剂用量为 150mg, 使用前压片、粉碎, 筛选 60~80 目催化剂颗粒置于反应器中, 反应前催化剂用 H₂ 在 773K 下还原 1h, 催化反应在 1073K 下进行, 反应原料为 CH₄(99.99%) 和 CO₂(99.99%) 的混合气 ($n_{\text{CH}_4}/n_{\text{CO}_2}=1$), 空速: 12000mL/(h·g·cat); P=0.1MPa, Ar 气作载气 (99.99%), 102G 型色谱仪在线分析, 碳分子筛色谱柱, TCD 检测。

3 结果和讨论

3.1 干凝胶的煅烧

将充分干燥后的凝胶碾细, 分别在 923、973K 温度下煅烧。923K 煅烧的粉体外观为灰白色, 可能为少量有机物未彻底脱除分解所致, 973K 下样品为纯白色, 其 X 射线粉末衍射图谱如图 1 所示。

将图 1 数据与 X 射线粉末衍射标准卡数据 (JCPDS:5-626) 对照相符, 表明 973K 即可形成主晶相为立方相的 BaTiO₃, 比传统固相反应法 (BaCO₃+TiO₂=BaTiO₃+CO₂) 制备温度约低 400~500K。973K 下煅烧所得粉体粒径用 TEM 观测, 结果如图 2 所示。

从 TEM 图可以看出: BaTiO₃ 纳米粉体粒径在 25~60nm 左右, 颗粒基本呈球形, 有许多分散的单颗粒 BaTiO₃, 但有少量软团聚。

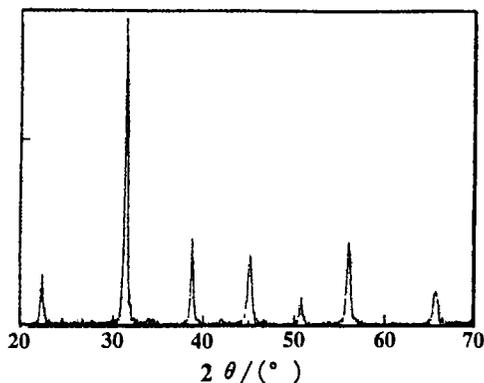


图 1 BaTiO₃ 的粉末衍射图

Fig. 1 XRD patterns of BaTiO₃ powders

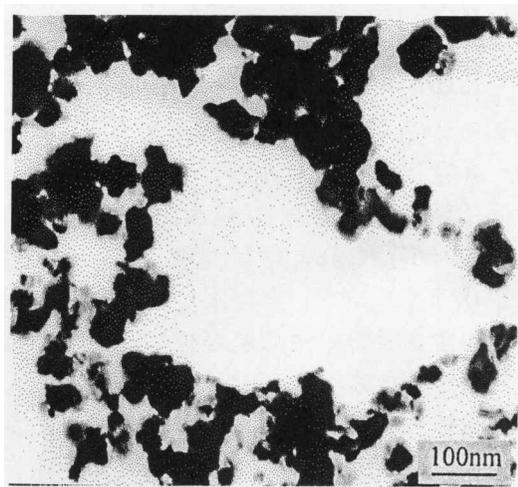


图 2 BaTiO₃ 的 TEM 图像

Fig. 2 TEM morphology of BaTiO₃ powders

3.2 影响粉体性能的因素

3.2.1 加水量的影响

溶胶-凝胶法最终产物的结构在溶液中已初步形成, 且后续工艺与溶胶的性质直接相关, 因而溶胶的性质是十分重要的。醇盐的水解和缩聚反应是均相溶液转变为溶胶的根本原因, 控制醇盐水解缩聚的条件是制备高质量溶胶的关键。

研究表明, 加水量对醇盐缩聚物的结构有重要影响, 加水量少, 醇盐分子被水解形成的烷氧基团少, 水解的醇盐分子间的缩聚易形成低交联度的产物; 反之, 则易于形成高度交联

的产物. 本实验中, 溶于无水乙醇中的钛酰型化合物 $Ti(OR)_x(OAc)_y$ (式中 OR 为正丁醇或乙醇, OAc 为醋酸根) 在滴加醋酸钡的水溶液时, 由于 $Ti(OR)_x(OAc)_y$ 化合物的烷氧基团比乙酸根以更快的速率水解, 因此生成的是乙酰基钛化合物 $Ti(OH)_a(OAc)_b$, 该化合物在过量水中是可溶的. 在 $Ti(OR)_x(OAc)_y$ 水解形成 $Ti(OH)_a(OAc)_b$ 的过程中并未形成溶胶粒, 而是在反应后进行溶胶 - 凝胶转换时, 才开始形成溶胶胶粒, 并很快转换为凝胶体. 也就是说在溶胶的形成及溶胶向凝胶转化之间, 并没有明显的界限, 在水浴中保温进行凝胶化转化过程应该包括了溶胶体的形成及溶胶 - 凝胶转化过程, 加水量不同, 在该过程中凝胶化时间 (从开始保温至形成凝胶的时间) 不同, 即水解用水量对最终溶胶胶粒的形成及溶胶 - 凝胶转变都将产生较大的影响, 从而最终影响粉体性能. 表 1 为加水量与粉体性能的关系.

表 1 加水量与粉体性能的关系

Table 1 Relationship between water volume of hydrolysis and powder quality

Sample	Water volume/mL	Gel time/min	Particle size/nm	Specific surface area/m ² ·g ⁻¹
A	50	No gel		
B	40	Loosen gel		
C	30	33	85	8.78
D	20	25	70	9.04
E	10	17	25~60	10.76
F	4	10	100	8.18

由表 1 可知, 随着水解用水量的增加, 凝胶化时间变长, 用水量为 10mL 和 20mL 时能得到近乎透明的凝胶体, 水量为 30mL 时透明度下降, 显混浊状, 微白色. 用水量为 40mL 时, 凝胶体形成豆腐花状, 干燥过程中有溶液渗出. 当用水量 >50mL 时, 不形成凝胶, 长时间水浴 343K 加热时, 得到的是白色絮状沉淀. 这是因为随着用水量的增加, 所形成的化合物 $Ti(OH)_a(OAc)_b$ 浓度变稀, 化合物分子间的相互作用减弱, 溶胶体形成速率降低, 同时凝胶化速率也降低. 当用水量增加到 50mL 以上时, 溶胶体质子之间的作用力减弱到不能聚集的程度, 因而无法形成凝胶体, 继续水浴加热时, 乙酰基钛化合物 $Ti(OH)_a(OAc)_b$ 继续水解, 最终生成水合二氧化钛.

粉体粒径随加水量的增多而增大, 比表面积则在 10mL 处有一极大值, 粒径在此处有一极小值, 用水量最小的样品粉体流动性差、手感粗糙. 粉体中含有的团聚体较多 (包括硬团聚和软团聚).

3.2.2 溶剂的选择

溶剂的选择是溶胶制备的前提, 由于醇盐中的 -OR 基与溶剂中的 -OR' 易发生交换, 造成醇盐水解活性的变化, 同一醇盐选用的溶剂不同, 其水解速率和胶凝时间都会随之变化. 在实验中, 我们选择三种溶剂: 乙醇、异丙醇和正丁醇; 实验结果表明, 采用这三种溶剂都能形成溶胶, 但溶胶向凝胶转化的时间差别很大, 得到的粉体粒径和比表面积也稍有不同, 这是由于各种溶剂的极性, 极矩及对活泼质子的获取性不同, 导致在溶胶中发生交换反应时产生了不同的影响.

表 2 溶剂与粉体性能的关系

Table 2 Relationship between solvent and powder quality

Solvent	Gel time/min	Particle size/nm	Specific surface area/m ² ·g ⁻¹
Alcohol	17	25~60	10.76
Iso-panol	20	85	10.43
N-butyl alcohol	44	145	8.25

3.2.3 pH值对凝胶化时间及粉体粒径的影响

实验发现, 水解 pH 值对混合溶液保温凝胶化时间有很大影响, 结果如表 3 所示, 随着 pH 值的降低, 凝胶化时间变长, 当 pH≤3 时, 经 343K 水浴保温陈化 8h 也不能形成凝胶体, 最终得到的是白色沉淀, 当 pH=4~5 时, 能得到近乎透明的凝胶.

表 3 pH值对凝胶化时间的影响

Table 3 Influence of pH value on gel time

pH	Gel time/min	Gel state
2	No gel	White precipitate
3	No gel	White precipitate
4	17	Transparent gel
5	16	Opaque gel

表 4 凝胶化温度与凝胶化时间的关系

Table 4 Relationship between gel time and gel temperature

Gel temperature/K	Gel time
283	White precipitate
293	>120h
323	120min
343	20min
353	17min

3.2.4 凝胶温度对凝胶化过程的影响

水解形成的 Ti(OH)_a(OAc)_b 化合物在混合溶液体系中的溶解度或稳定性随体系温度的改变而变化, 不同温度对溶胶的形成及转化会产生较大的影响. 表 4 为实验研究结果.

由表 4 可知, 随着凝胶温度的降低, 凝胶化时间越来越长, 最终将难以形成凝胶.

3.3 催化剂 Ni/BaTiO₃ 的催化性能

CH₄-CO₂ 重整制合成气反应 (CO₂+CH₄=2CO+2H₂) 是利用天然气和减少大气中二氧化碳的有效途径, 因而倍受关注^[3], 将 Ni/BaTiO₃ 催化剂用于该反应并考查其催化性能, 其活性数据见表 5:

表 5 Ni/BaTiO₃ 催化剂的重整活性Table 5 Catalytic activity of Ni/BaTiO₃ catalyst

Temperature/K	Conversion/%		Content of dry product/%			
	CH ₄	CO ₂	CH ₄	CO ₂	CO	H ₂
973	80.1	82.3	8.0	8.5	43.7	39.8
1073	94.4	93.3	3.5	2.7	48.3	45.5
1123	99.2	98.9	0.4	0.5	50.6	48.5

从表 5 可看出 Ni/BaTiO₃ 催化剂对 CH₄-CO₂ 重整反应制合成气具有非常好的催化作用, 活性比较高, 并且在高温下不易失活, 而一般常用 γ-Al₂O₃ 等载体制备的 Ni/γ-Al₂O₃ 等

镍基催化剂虽也有较高活性, 却易在高温反应条件下载体发生晶相结构转变或积炭, 导致催化剂失活, 使用寿命缩短.

4 结论

1. 用溶胶-凝胶法在适当条件下可制得 BaTiO_3 前体, 前体在 973K 煅烧即可制得纳米 BaTiO_3 , 在前体制备过程中溶剂的选择、温度、pH 值和水解用水量等对 BaTiO_3 粉体性能有很大影响.

2. 纳米 BaTiO_3 可用作制备镍基催化剂载体, 且该催化剂对 CH_4 - CO_2 重整制合成气反应有很好的活性.

参考文献

- [1] Hu M Z C, Miller G A, Payzant E A, et al. *J. Mater. Sci.*, 2000, **35**: 2927-2936.
- [2] John Wang, Jiye Fang. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1999, **82**(4): 873-881.
- [3] Bradford M C J, Vannice M A. *Catal.Rev.-Sci.Eng.* 1999, **41**: 1-42.

Preparation of Nanometer BaTiO_3 and Application of Nanometer BaTiO_3 -supported Ni Based Catalyst

LI Xian-Cai, LUO Lai-Tao, LIU Kang-Qiang

(Institute of Chemistry and Material Science, Nanchang University, Nanchang 330047, China)

Abstract: Nanometer BaTiO_3 was prepared by a sol-gel method, Ni/ BaTiO_3 catalyst with nanometer BaTiO_3 as support was prepared by an impregnation method, and it was applied to the reaction of CO_2 reforming CH_4 to syngas. Under optimum parameters for preparation such as water volume for hydrolysis of 10mL, pH=4~5, gel temperature 343K, calcination at 973K, BaTiO_3 ultrafine powders with spherical particles of 25~60nm in diameter were prepared. The Ni/ BaTiO_3 catalyst makes the conversion of CH_4 and CO_2 reach as high as 94.4% and 93.3% respectively under the reaction conditions: temperature, 1073K; the GHSV, 12000mL/(h·g·cat).

Key words nanometer; barium titanate; catalyst; reforming