

以酚醛树脂和硅藻土为原料低温催化反应 合成碳化硅粉体

王军凯, 邓先功, 张海军, 韩磊, 李赛赛, 宋健波

(武汉科技大学 省部共建耐火材料与冶金国家重点实验室, 湖北 武汉 430081)

摘要: 以工业硅藻土(DE)和酚醛树脂(PF)为原料, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为催化剂前驱体, 采用催化反应的方法制备了碳化硅粉体。研究了反应温度、反应时间和催化剂用量等对合成碳化硅粉体的影响, 采用 XRD、SEM 和 TEM 分析了产物的物相组成和显微结构。结果表明: 当添加 1.5% (质量分数, 下同) 的 Ni 作催化剂时, 1400 °C 保温 3 h 后即可合成纯相的 β -SiC; 相比之下, 无催化剂存在时, 1400 °C 反应 3 h 后 β -SiC 的产率仅为 17%; 所合成的 β -SiC 为颗粒状, 其粒径大部分在 100 nm 以下。

关键词: 硅藻土; β -SiC; 催化反应; 低温合成

中图分类号: TB35

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)S1-095-04

SiC 具有高强度、高硬度、高弹性模量、耐高温、耐磨损、抗热震性好、化学性质稳定等优良性能, 被广泛应用于航空航天、冶金、机械、化工、能源及电子等领域^[1-3]。因此, 选择廉价的硅源和碳源, 通过简单的工艺大批量低温合成碳化硅粉体具有重要的意义。

硅藻土(DE)是主要成分为 SiO_2 的硅质沉积岩, 具有良好的微孔结构, 不仅价格低廉, 而且反应活性高, 因此可作为制备 SiC 的理想硅源。石晓辉等^[4]以具有生物微孔的 DE 为硅源, 活性炭粉为碳源, 经 1400~1500 °C 热处理 4 h 后得到了具有生物微孔结构的 SiC 粉体。Simonenko 等^[5]以 DE 为原料, 酚醛树脂(PF)作结合剂和还原剂, 经 1400 °C 碳热还原反应后, 制备了 SiC 多孔陶瓷。

近年来, 以廉价的 PF 为碳源制备 SiC 粉体引起了研究者的广泛关注。Zhao 等^[6]以液态 PF 为碳源, 以单质硅粉为硅源, 经 1500 °C 保温 2 h 后制备了 SiC。Shi 等^[7]也以液态 PF 为碳源, 采用类似的工艺制备了 SiC 粉体, 其研究表明, 液态 PF 可以均匀包覆在硅粉的表面, 大大促进了 SiC 的合成。

研究还表明, 催化剂的加入可以显著降低 SiC 的合成温度。本课题组以 PF 和单质 Si 粉为原料, 分别以 $\text{Fe}^{[8]}$ 、 $\text{Co}^{[2]}$ 及 $\text{Ni}^{[9]}$ 为催化剂, 经 1100 °C (Fe 为催化剂) 和 1150 °C (Co 和 Ni 为催化剂) 微波加热 30 min, Si

粉即可完全碳化为 SiC 粉体; 而不加入催化剂时, Si 粉的完全碳化温度为 1250 °C。武向阳等^[10]也以 PF 和正硅酸乙酯为原料, 硝酸铁为催化剂, 采用溶胶-凝胶和碳热还原的方法, 经 1300 °C 保温 5 h 后制备了 SiC 粉体; 相比之下, 未加入硝酸铁的试样, 在相同的工艺条件下却没有 SiC 的生成。黄海翔等^[11]也采用相同的原料和类似的工艺, 以氯化铁为催化剂, 经 1400~1600 °C 反应后制备了 SiC 粉体。结果表明, 加入催化剂的试样在 1400 °C 反应后即有 SiC 的生成; 而未加催化剂的样品即使经 1500 °C 反应后也没有 SiC 的生成。

结合 PF 和 DE 的特点及催化反应制备碳化硅的优势, 本实验以 PF 和 DE 为原料, 以 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为催化剂前驱体, 通过催化碳热还原反应的方法制备了 SiC 粉体, 并研究了反应温度、反应时间和催化剂用量等对合成 SiC 的影响。

1 实验

实验用原料有热固性 PF(2221, 武汉力发公司)、DE(粒度 $\leq 43 \mu\text{m}$)、六水硝酸镍和无水乙醇(分析纯)等。

SiC 的制备过程如下: 1) 先将六水硝酸镍溶于无水乙醇(200 mL)中, 再将该溶液滴加入 60 g 的 DE 中(镍含量分别为 DE 质量的 0.5%、1.0%、1.5% 和 2.0%), 放置 24 h 后在干燥箱中 80 °C 干燥 12 h。而

收稿日期: 2017-07-19

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(51472184, 51472185); 湖北省教育厅高等学校优秀中青年科技创新团队计划(T201602)

作者简介: 王军凯, 男, 1988 年生, 博士生, 武汉科技大学省部共建耐火材料与冶金国家重点实验室, 湖北 武汉 430081, 电话: 027-68862829, E-mail: 960331748@qq.com

后在氩气保护下 600 °C 热处理 2 h; 2) 将热处理后的样品经研磨与液态 PF(200 g)混合均匀, 先 80 °C 固化 12 h, 再 120 °C 固化 24 h; 3)将固化所得样品置于管式炉中热处理 1~3 h, 热处理温度分别为 1300、1350 和 1400 °C。

采用 X 射线衍射仪(X'pert pro, PANalytical, NETHERLANDS)分析产物的物相组成;将产物粉体经超声分散后粘贴于导电胶上, 表面喷金后, 采用场发射扫描电子显微镜(FE-SEM, Nova400NanoSEM, PHILIPS, NETHERLANDS, 15 kV)观察粉体的形貌, 并用能谱仪(EDS, Ie 350 Penta FEI X-3)分析产物的元素组成; 采用透射电子显微镜(TEM, JEM- 2100UHRS TEM, JEOL, JAPAN, 200 kV)研究产物的显微结构。

2 结果与讨论

2.1 反应温度对合成碳化硅的影响

不同温度下反应 3 h 后所得产物的 XRD 图谱如图 1 所示(2.0%Ni)。从中可知, 1300 °C 时, 产物 XRD 图谱在 $2\theta=35.6^\circ$ 已经出现了明显的 β -SiC 衍射峰, 说明此时已有 β -SiC 生成。当反应温度升高至 1350 °C 时, 虽然产物 XRD 图谱中 β -SiC 的衍射峰已经很强, 但仍有明显的二氧化硅的衍射峰; 进一步升高反应温度至 1400 °C, 产物 XRD 图谱中不存在 SiO₂ 的衍射峰, 表明碳热还原反应已经进行完全。同时, 在 1300~1400 °C 温度范围内, XRD 图谱中 $2\theta=26.5^\circ$ 附近均出现了微弱的衍射峰, 对应于石墨的(002)晶面, 这应该是催化剂 Ni 催化 PF 热解产物石墨化所形成的^[12,13]。

同时对比研究了 1300~1400 °C 反应 3 h 的条件下, 不加入催化剂时反应温度对 β -SiC 合成的影响。结果如图 2 所示。从中可以看出, 不加入催化剂时,

即使热处理温度升高至 1400 °C, 产物 XRD 图谱中也只有微弱 β -SiC 的衍射峰, 此时其相对含量仅为 17%。与图 1 的结果对比可知, 加入催化剂 Ni 显著促进了 DE 向 β -SiC 的转化。

2.2 反应时间对合成碳化硅的影响

1400 °C 反应不同时间后(2.0%Ni)所得产物的 XRD 图谱如图 3 所示。结果表明: 反应 1 h 时, 二氧化硅的衍射峰仍然很强, 说明尚有大量的 DE 尚未反应; 当反应 2 h 时, β -SiC 的衍射峰明显增强, 同时二氧化硅的衍射峰强度也显著下降, 表明大部分 DE 已经发生了碳热还原反应生成 β -SiC; 进一步增加反应时间至 3 h 时, 产物 XRD 图谱中仅有 β -SiC 的衍射峰, 而未发现二氧化硅的衍射峰, 表明此时 DE 已经完全发生碳热还原反应转化为 β -SiC。

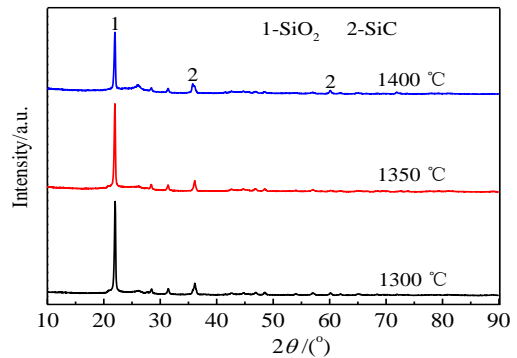


图 2 无催化剂时, 不同温度反应 3 h 后试样的 XRD 图谱
Fig.2 XRD patterns of samples fired at various temperatures for 3 h without catalysts

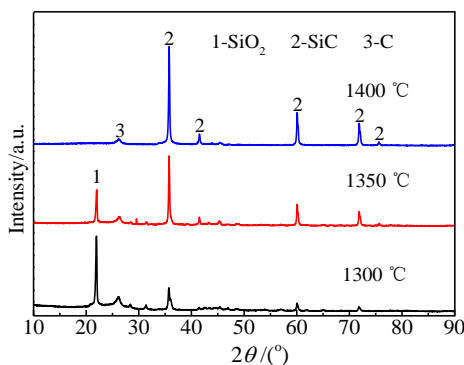


图 1 2.0%Ni 为催化剂时, 不同温度反应 3 h 后试样的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of samples fired at various temperatures for 3 h with 2.0% Ni catalysts

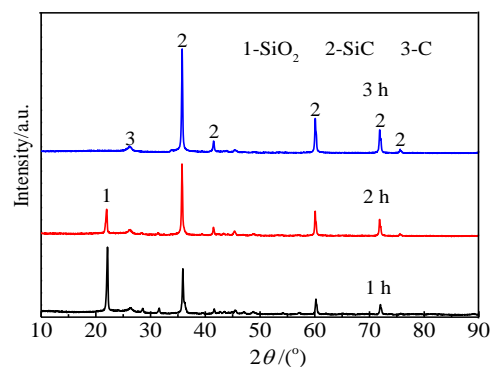


图 3 加入 2.0% Ni 催化剂时, 1400 °C 反应不同时间后试样的 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of samples fired at 1400 °C for various holding time with 2.0% Ni catalysts

2.3 催化剂用量对合成碳化硅的影响

图 4 为催化剂 Ni 加入量不同时所得试样的 XRD 图谱(1400 °C 反应 3 h)。当加入 0%~0.5%的 Ni 时,产物 XRD 图谱中 β -SiC 的衍射峰十分微弱,二氧化硅仍为主晶相,表明大量的 DE 尚未发生碳热还原反应;增加 Ni 用量至 1.0%时,产物的 XRD 图谱中出现了很强的 β -SiC 的衍射峰,而二氧化硅的衍射峰已经变得十分微弱,表明大部分 DE 已经与 PF 热解碳发生反应转变为 β -SiC;进一步增加 Ni 用量至 1.5%~2.0%时,产物的 XRD 图谱中未发现二氧化硅的衍射峰,说明该条件下 DE 已完全转化为 β -SiC。

2.4 产物的显微结构

图 5a 为 1400 °C 反应 3 h 后所合成产物的 SEM 显微照片(1.5% Ni)。从中可以看出,所合成的产物多为粒径在纳米级和亚微米级的粉体。图 5c 的 EDS 结果表明,颗粒的化学组成中含有 C 和 Si 元素,而不含 O 元素,表明所合成的粉体应为碳化硅;其中的 Al 与 Au 元素分别来源于测试时所采用的 Al 质样品台和样品表面喷镀的 Au 导电膜。

为进一步研究所合成 β -SiC 粉体的显微结构,又采用 TEM 对产物(1.5% Ni, 1400 °C 反应 3 h)进行了

表征。结果表明,所合成的产物为颗粒状,其粒径大部分在纳米级,但也存在着少量粒径在亚微米级的大颗粒(图 6a)。图 6a 中位置 1 处颗粒的衍射花样(图 6b)表明,颗粒状物质为 β -SiC。此外,还发现在 β -SiC 颗粒的周围附着有一些结晶度不高的无定型物质(图 6c 和 6d),结合 XRD 结果(图 1)可以推断,这些物质应该是反应残留的无定型碳。

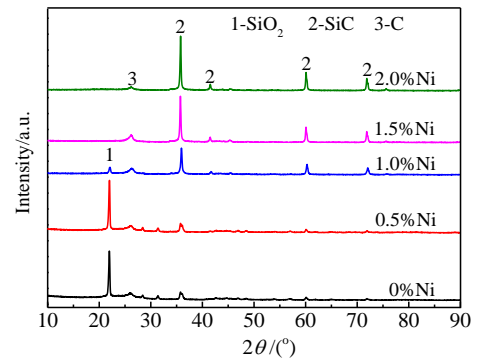


图 4 催化剂 Ni 用量不同时, 1400 °C 反应 3 h 后所得试样的 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns of samples fired at 1400 °C for 3 h with various contents of Ni catalysts

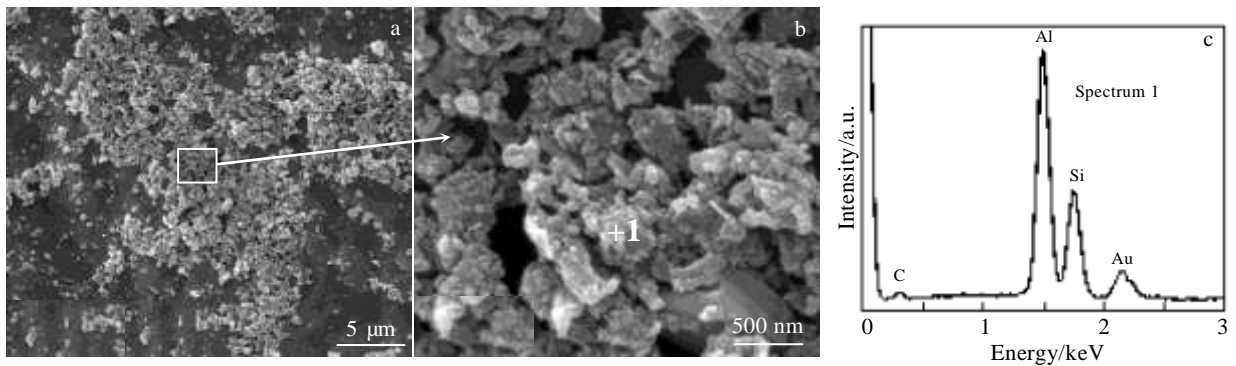


图 5 β -SiC 粉体的 SEM 照片及点 1 处的 EDS 结果

Fig.5 SEM images (a, b) of the as-prepared SiC powders and the EDS results (c) of point 1 marked in Fig.5b

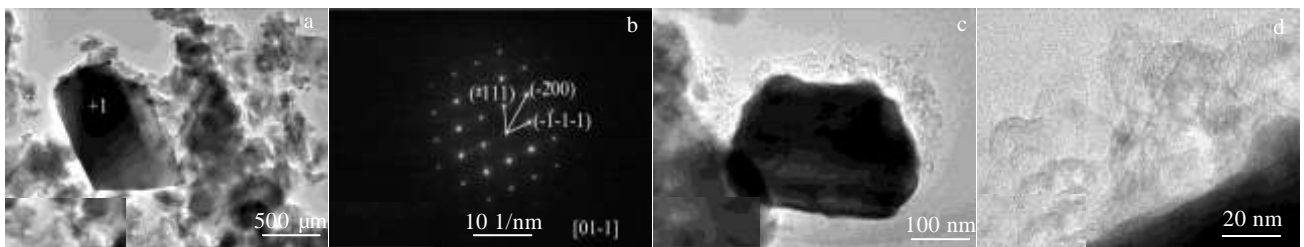


图 6 β -SiC 粉体的 TEM、SAED 花样和 HR-TEM 照片

Fig.6 TEM image (a), SAED pattern (b) and HR-TEM images (c, d) of the as-prepared β -SiC powders

3 结 论

1) 以 PF 为碳源、DE 为硅源, 采用催化碳热还原反应的方法可以合成 β -SiC 粉体。

2) 催化剂 Ni 的存在显著降低了 β -SiC 的合成温度。

3) 其最佳合成条件为: 催化剂 Ni 的用量为 1.5%, 反应条件为 1400 °C 反应 3 h。

4) 所合成的 β -SiC 粉体粒径大部分在 100 nm 以下, 少量为亚微米级。

参考文献 References

- [1] Wang Junkai(王军凯), Li Junyi(李俊怡), Liang Feng(梁峰) *et al. Journal of the Chinese Ceramic Society*(硅酸盐学报)[J], 2016, 44(12): 1798
- [2] Wang J, Zhang Y, Li J *et al. Powder Technol*[J], 2017, 317: 209
- [3] Cao Y, Zhang H, Li F *et al. Ceram Int*[J], 2015, 41(6): 7823
- [4] Shi Xiaohui(石晓辉), Li Hongtao(李宏涛). *Bulletin of the Chinese Ceramic Society* (硅酸盐通报)[J], 2015, 34(2): 496
- [5] Simonenko E P, Simonenko N P, Zharkov M A *et al. J Mater Sci*[J], 2015, 50(2): 733
- [6] Zhao H, Shi L, Li Z *et al. Physica E*[J], 2009, 41(4): 753
- [7] Shi L, Zhao H, Yan Y *et al. Powder Technol*[J], 2006, 169(2): 71
- [8] Wang Junkai(王军凯), Han Lei(韩磊), Huang Liang(黄亮) *et al. Chemical Journal of Chinese University* (高等学校化学学报)[J], 2017, 38(9): 1602
- [9] Wang Junkai(王军凯), Zhang Yuanzhuo(张远卓), Li Junyi(李俊怡) *et al. Journal of Inorganic Materials* (无机材料学报)[J], 2017, 32(7): 725
- [10] Wu Xiangyang(武向阳), Jin Guoqiang(靳国强), Guo Xiangyun(郭向云). *New Carbon Materials* (新型炭材料)[J], 2005, 20(4): 324
- [11] Huang Haixiang(黄海翔), Liu Hongbo(刘洪波), Li Jin(李劲) *et al. Journal of Functional Materials* (功能材料)[J], 2014, 45(1): 25
- [12] Wang J, Deng X, Zhang H *et al. Key Eng Mater*[J], 2016, 697: 691
- [13] Wang Junkai(王军凯), Deng Xiangong(邓先功), Zhang Haijun(张海军) *et al. Materials for Mechanical Engineering* (机械工程材料)[J], 2016, 40(8): 3

Low Temperature Catalytic Synthesis of SiC Powders from Phenolic Resin and Diatomite

Wang Junkai, Deng Xiangong, Zhang Haijun, Han Lei, Li Saisai, Song Jianbo

(The State Key Laboratory of Refractories and Metallurgy, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China)

Abstract: β -SiC powders were synthesized at 1400 °C for 3 h in Ar atmosphere via a catalytic reaction method using industrial diatomite powders and phenolic resin as raw materials, and nickel nitrate as a catalyst precursor. The effects of temperature, holding time and catalyst content on the formation of the SiC powders were investigated. XRD, SEM and TEM analyses were employed to characterize the phase composition and microstructure of the final products. The results indicate that the β -SiC can be synthesized at 1400 °C for 3 h with 1.5 wt% Ni as catalysts. In contrast, for the sample without Ni catalysts, the yield of β -SiC is only 17wt% in the final products under the identical condition. The as-prepared β -SiC are granular in morphology, and the particle sizes are less than 100 nm.

Key words: diatomite; β -SiC; catalytic reaction; low temperature synthesis

Corresponding author: Zhang Haijun, Ph. D., Professor, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, P. R. China, Tel: 0086-27-68862829, E-mail: zhanghaijun@wust.edu.cn