

文章编号: 1000-324X(2006)06-1319-06

沉淀 - 喷雾干燥法制备纳米晶碳化硅粉体

潘顺龙, 杨岩峰, 张敬杰, 宋广智

(中国科学院理化技术研究所, 北京 100080)

摘 要: 以廉价的水玻璃和炭黑为原料, 采用沉淀 - 喷雾干燥法制备反应前驱体, 经碳热还原合成碳化硅. 由于原料间混合均匀, 前驱体在 1500°C 下加热 5h 后就能实现完全反应. 对产物用 XRD、IR、BET 及 SEM 等进行了表征, 并对反应过程中温度、时间的影响进行了研究. 结果表明, 前驱体在 1500°C 下反应 5h 制得的产物为平均晶粒尺寸在 37nm 左右的 $\beta\text{-SiC}$, 比表面积为 $12.4\text{m}^2/\text{g}$. 碳热还原过程中, 适当升高温度、缩短反应时间有利于得到高质量的 SiC 产物.

关 键 词: 碳化硅; 水玻璃; 沉淀 - 喷雾干燥法; 碳热还原

中图分类号: TQ 174 **文献标识码:** A

1 引言

超细碳化硅 (SiC) 粉体是制备性能优异的 SiC 陶瓷材料的重要原料. 为此, 人们开发了许多合成新方法, 如溶胶 - 凝胶法^[1]、聚合物热解法^[2]及等离子^[3]、激光^[4]化学气相沉积法等. 尽管这些方法都能制备出超细 SiC 粉体, 但由于所用工艺手段或原料价格昂贵, 生产效率低, 所以在大规模生产时受到一定的限制. 新的碳热还原工艺与它们相比, 原料成本低廉, 反应要求简单, 工业化开发时优势更为突出. 它与传统的 Acheson 法相比, 原理上虽然都属于碳热还原机制, 但关键的区别在于从原料体系、加热方式等方面极大地促进了碳热还原反应速率, 实现了低温短时间内超细 SiC 粉体的合成. 例如, Koc 等^[5]选用丙烯和硅凝胶为原料, 将丙烯在 SiO_2 凝胶颗粒表面裂解, 制备出 C 与 SiO_2 紧密接触的前驱体, 大幅度降低了 SiC 的合成温度, 在 1600°C 下反应 2h 制备出粒径为 $0.1\sim 0.3\mu\text{m}$ 的 $\beta\text{-SiC}$ 粉体. Martin 等^[6,7]则以硅溶胶和炭黑为原料, 经冷冻干燥后制备前驱体, 在 1500°C 的低温下合成出亚微米级 $\beta\text{-SiC}$ 粉体.

为了进一步降低 SiC 制备成本, 获得更为均匀混合的反应物前驱体, 我们采用廉价的水玻璃和炭黑为原料, 通过喷雾干燥工艺制备反应前驱体, 也实现了低温短时间内超细 SiC 粉体的合成^[8]. 但是, 采用该体系合成 SiC 时, 当反应温度较低时 Na_2O 的存在对反应有一些不利的影响. 因此, 本文将沉淀法与喷雾干燥相结合, 先利用盐酸使水玻璃 / 炭黑混合液中的 SiO_2 凝胶沉淀析出, 过滤、洗涤, 去除 Na_2O , 然后再将 SiO_2 凝胶与炭黑的混合物配制成一定悬浮液进行喷雾干燥处理, 以期能制备出高反应活性的前驱体, 合成出质量更好的

收稿日期: 2005-11-10, 收到修改稿日期: 2006-03-31

作者简介: 潘顺龙 (1976-), 男, 博士, 助理研究员. E-mail: psl7699@yahoo.com.cn

SiC 产物. 沉淀反应过程中, 由于水玻璃中的 Na_2O 与 HCl 反应, 生成 NaCl , 因此主要通过采用过量的 HCl 进行沉淀反应并检测洗涤液中的 Cl^- 来确保 Na_2O 彻底清除.

2 实验

实验采用的硅源为北京红星泡花碱厂生产的工业级水玻璃溶液, 模数 3.34, 固含量为 37.8%(质量百分数, 下同). 碳源为四川石油管理局川南矿区出品的炭黑, 纯度 >99%, 粒径在 $0.1\mu\text{m}$ 左右.

将一定量的炭黑加入水玻璃溶液, 用蒸馏水稀释至一定浓度, 于高速分散机中进行混合. 体系中还加入少量表面活性剂及絮凝剂. 悬浮液中 C/Si 摩尔比为 4, 过量的炭黑用于减小 SiO 的挥发损失. 混合均匀的悬浮液在水浴中搅拌加热至 75°C 左右, 然后缓慢滴加 HCl 溶液 (浓度为 1.14mol/L) 使 SiO_2 凝胶析出, 反应终点的 pH 值为 6. 沉淀完全的悬浮液抽滤、洗涤, 直至滤液中无 Cl^- (用 AgNO_3 溶液检验). 最后, 将洗涤干净的物料倒入烧杯, 加蒸馏水稀释, 混合均匀, 进行喷雾干燥处理. 喷雾干燥所用的设备为青海三四一九干燥设备有限公司的 GLP-5 型高速离心式喷雾干燥机. 喷雾干燥条件为: 喷雾头转速为 350Hz , 进口温度为 220°C , 送料速率为 1.5kg/h .

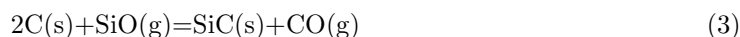
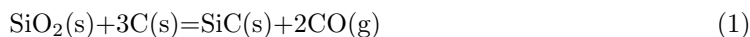
前驱粉体的碳热还原反应在氩气气氛的高温石墨炉中进行, 加热速率 10°C/min , 氩气流速 1L/min . 反应完成后, 产物粉体在空气气氛下于 700°C 加热处理, 除去未反应的残留碳.

产物的晶相组成和变化情况用 X 射线衍射仪 (D/max 2200 PC, Rigaku, Japan) 进行分析, 并利用外标法测定 SiC 晶相含量, 计算 SiO_2 的转化率. 扫描电子显微镜 (S-4300, Hitachi, Japan)、红外光谱仪 (FTS165, Bio-Rad, American)、BET 比表面积分析仪 (NOVA4000, Quantachrome, American)、X 射线荧光光谱仪 (XRF-1700, Shimadzu, Japan) 也用于产物的表征.

3 结果和讨论

3.1 前驱粉体的制备及其形貌

碳热还原反应是一个相当复杂的过程, 虽然一般将其总反应写为 (1) 式, 但实际反应过程中往往涉及到 SiO 气相中间产物. 因此, 反应 (1) 通常可分为 (2) 和 (3) 两个基本步骤^[9]. 从反应式可看出, 整个碳热还原反应过程中涉及到固-固、气-固反应, 所以原料间的混合程度直接影响着反应速率. 只有获得原料间混合均匀、相互接触面积高的前驱粉体, 才有可能使反应在低温短时间内完成, 制得高质量的 SiC 粉体.



将 SiO_2 凝胶的沉淀反应在混合均匀的水玻璃 / 炭黑浆料中直接进行, 不但使炭黑粒子表面成为 SiO_2 凝胶的异相成核点, 获得炭黑与 SiO_2 凝胶紧密结合的前驱粉体, 而且新生成的 SiO_2 凝胶也具有更高的反应活性, 从而极大地促进前驱体的碳热还原反应速率. 图 1 为喷雾干燥前驱体的 SEM 图片. 由图可见, 除少量 SiO_2 凝胶粒子分散在粉体表面外, 凝胶粒子与炭黑间紧密地混合在一起, 保证了前驱体具有较高的反应活性.

3.2 反应温度对前驱体碳热还原反应的影响

图 2 为炭黑/SiO₂ 凝胶前驱体在不同温度下反应 5h 产物的 XRD 谱图, 显示了温度对其碳热还原反应的影响. 从图可见, 前驱粉体在 1400°C 反应后, 无定形的 SiO₂ 凝胶发生相转变, 析出方石英晶体. 在此温度下, 前驱体也发生了一定的碳热还原反应, 生成少量 β -SiC. 随着反应温度的升高, SiO₂ 衍射峰不断减弱, SiC 衍射峰则不断增强、锐化, 表明前驱体碳热还原反应速率不断加快, SiC 产物不断增多, 结晶也不断完善. 当前驱体在 1500°C 反应后, 产物中只剩下单相的 SiC 衍射峰, 碳热还原反应基本完全, 表明沉淀 - 喷雾法制备的前驱体具有较高的反应活性. 从 XRD 谱图也可看出, 产物中除 β -SiC 外, 也含有少量的 α -SiC. 根据 Pujar 等的观点^[10], 这可能是由层错引起的. 另外, 产物的 IR 谱图也证实 XRD 测试结果 (IR 谱图见图 3).



图 1 前驱体的 SEM 照片

Fig. 1 SEM micrograph of the precursor

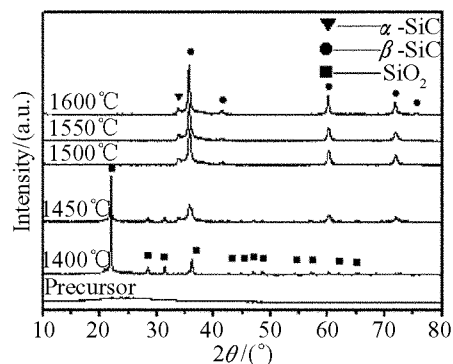


图 2 前驱体在不同温度下反应后产物的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of the reaction products under different temperatures

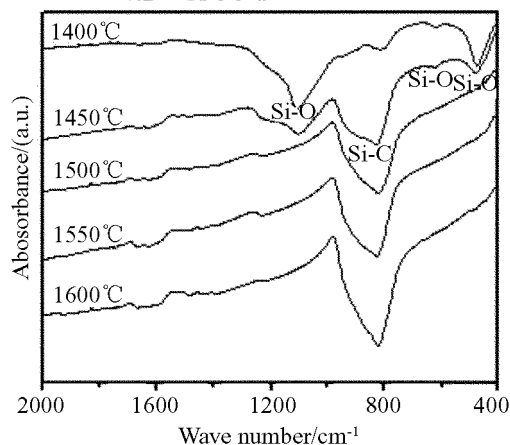


图 3 不同温度下反应产物的 IR 谱图

Fig. 3 IR spectra of the reaction products under different temperatures

利用 SiO₂ 转化率对反应温度作图, 更清楚地表明了反应温度对前驱体反应速率的影响. 如图 4 所示, 1400°C 反应 5h 后前驱体中就有 22.0% 的 SiO₂ 转化为 SiC. 升高反应温度, 转化率迅速提高, 1500°C 反应 5h 后达到 94.6%, 基本实现完全转化. 提高温度能显著增大反应速率, 这是由于固体结构中质点振动能增大、反应能力和扩散能力均得到增强的原因所致. 化学反应速率常数 $k = A \exp(-\Delta G_R/RT)$, ΔG_R 为化学反应活化能, A 是与质点活化机构相关的因子. 另外, 就扩散系数 $D = D_0 \exp(-Q/RT)$, k 与 D 也与温度有关. 因此, 无论扩散控制或化学反应控制, 温度的升高都将提高反应速率常数或扩散系数. 但是, 进一步升高反应温度, 由于 SiO 气相中间产物产生过快, 挥发较为严重, 因此转化率反而会有所下降, 在 1700°C 反应后转化率降为 93.6%.

反应温度过高不但会导致 Si 源损失严重,而且也会使 SiC 晶粒粗化、粉体间烧结严重,这可从产物 BET 比表面积的变化得到证实(见图 5). 如图所示,随反应温度的升高,产物的 BET 比表面积先是不断增大,然后又急剧降低. 反应温度的升高,碳热还原反应速率加快,不但使气相挥发物形成迅速,增加产物粉体的孔隙度,而且也加大了小粒径的 SiC 的生成量,因此比表面积不断增大. 当前驱体在 1450°C 反应后,产物的 BET 比表面积为 10.7 m²/g; 温度升至 1500°C 后,产物的比表面积则相应升至 12.4 m²/g. 但是,当反应温度升高到 1600°C 后,产物粉体由于团聚严重,比表面积迅速降至 9.2 m²/g. SiC 晶粒尺寸随反应温度的变化可见表 1,其晶粒尺寸是根据 Scherrer 公式按 β -SiC(220) 衍射峰计算得到. 从表 1 可看出,制备的 SiC 晶粒基本都在纳米级. 当前驱体在 1500°C 反应 5h 后,产物的平均晶粒尺寸为 37.0 nm. 随着反应温度的升高,晶粒逐渐粗化. 当反应温度为 1600°C 时,晶粒长至 71.4 nm.

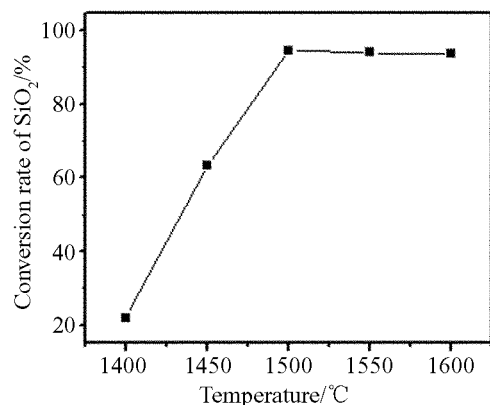


图 4 SiO₂ 转化率随反应温度的变化

Fig. 4 Conversion rate of SiO₂ vs reaction temperatures

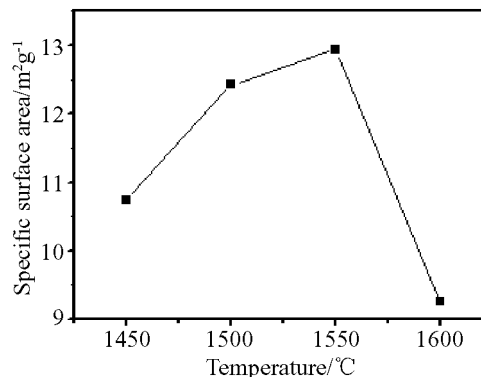


图 5 不同温度下反应产物的 BET 比表面积

Fig. 5 BET specific surface area of the reaction products under different reaction temperatures

表 1 SiC 平均晶粒尺寸随反应温度及时间的变化

Table 1 Mean crystallite sizes of SiC under different reaction temperatures and time

Heat treatment temperature/°C	Heat treatment time/h	Mean crystallite size/nm
1450	5	31.0
1500	5	37.0
1550	0.5	31.1
1550	1	33.8
1550	2	41.0
1550	5	45.8
1550	8	60.0
1600	5	71.4

3.3 反应时间对碳热还原反应的影响

图 6 为前驱体在 1550°C 下反应转化率随反应时间的变化情况. 由图可见, 在 1550°C 反应 0.5h 后, 转化率就已达到 51.5%, 明显高于 1400°C 下反应 5h 的结果. 继续延长反应时间,

转化率逐渐提高, 但增长速度较为缓慢. 前驱体在 1550°C 反应 2h 后, 转化率升至 74.9%, 5h 后才能接近完全转化. 这种情形的出现, 可能与 SiC 的反应机理有关. 根据“缩核”反应机制^[9], 碳热还原反应过程中, SiC 的形成是以炭黑粒子为核心, SiO_2 或 SiO 扩散至其表面进行反应. 随着反应时间的延长, SiO_2 的逐渐转化, 炭黑粒子表面生成的 SiC 层不断加厚, SiO_2 或 SiO 通过 SiC 界面层向炭黑扩散逐渐变得困难. 因此, 体系的碳热还原反应速率会随反应时间的延长而逐渐降低. 对于反应前驱体而言, 过度延长反应时间意义不大. 另外, 延长反应时间, 也会使 SiC 产物晶粒过度长大, 降低粉体的活性, 不利于得到高质量的超细 SiC 粉体. 如表 1 所示, 随着反应时间的延长, 晶粒尺寸逐渐增大. 在 1550°C 下反应 0.5h 后, 晶粒尺寸仅为 31.1nm. 但当时间延长至 8h 后, SiC 产物的晶粒增大了约 1 倍左右, 达到 60.0nm.

3.4 产物形貌及成分分析

前驱粉体在 1550°C 下反应 5h 的 SiC 产物的形貌见图 7(a). 由图可见, 制备的产物粒径在 $0.1\sim 0.2\mu\text{m}$ 左右. 粒子间虽也存在一定的团聚, 但比较疏松, 容易破碎. 利用 EDS 能谱对产物粒子表面成分也进行了分析. 如图 7(b) 中的 EDS 能谱所示, 表面主要为 C、O、Si 三种元素, 含量分别为 27.98%、4.76%、67.25%. 粒子表面 O 含量较高, 这可能是由于未反应的 SiO 气相产物在冷却时沉积在产物表面所致. 进一步利用 X 射线荧光光谱分析仪测定产物中的杂质元素, 结果显示 O 含量为 0.72%, Na 的含量仅为 93ppm, 说明产物纯度较高.

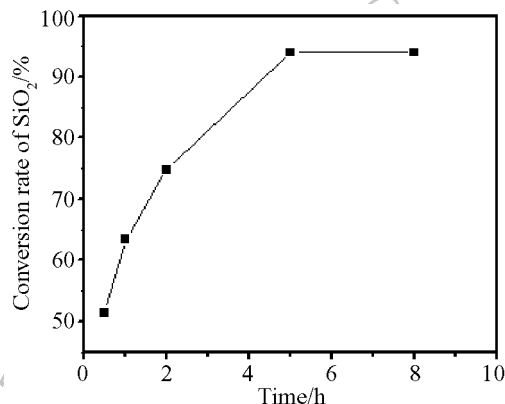


图 6 SiO_2 转化率随反应时间的变化

Fig. 6 Conversion rate of SiO_2 vs reaction time

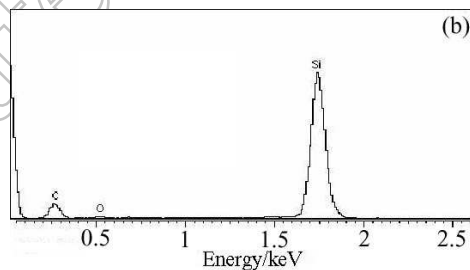
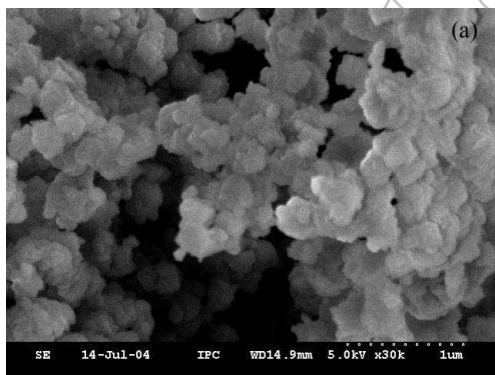


图 7 碳化硅产物的形貌 (a) 和 EDS 能谱分析 (b)

Fig. 7 SEM image (a) and EDS pattern (b) of the SiC samples

4 结论

以廉价的水玻璃为硅源, 将沉淀法与喷雾干燥相结合, 制备了高反应活性的前驱体, 在较低的反应温度下合成了纳米晶 β -SiC 粉体. 该反应体系在 1500°C 反应 5h 后基本实现

完全反应, 产物平均晶粒尺寸为 37.0nm, BET 比表面积为 $12.4\text{m}^2/\text{g}$. 碳热还原反应过程中, 提高反应温度可以加快碳热还原反应的进行, 但过高的反应温度也会导致晶粒粗化、粉体间烧结严重. 延长反应时间有利于碳热还原反应的完成, 但过长的反应时间也会促使晶粒长大. 因此, 适当的高温短时间处理才有利于得到高质量的 SiC 粉体.

参考文献

- [1] Seog I S, Kim C H. *J. Mater. Sci.*, 1993, **28**: 3277–3282.
- [2] Mitchell B S, Zhang H, Maljkovic N. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1999, **82** (8): 2249–2251.
- [3] Guo J Y, Gitzhofer F, Boulos M I. *J. Mater. Sci.*, 1995, **30**: 5589–5599.
- [4] Jakubenas K, Marcus H L. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1995, **78** (8): 2263–2266.
- [5] Koc R, Glatzmaier G, Sibold J. *J. Mater. Sci.*, 2001, **36**: 995–999.
- [6] Martin H P, Muller E, Knoll Y, *et al.* *J. Mater. Sci. Lett.*, 1995, **14**: 620–622.
- [7] Martin H P, Ecke R, Muller E. *J. Euro. Ceram. Soc.*, 1998, **18**: 1737–1742.
- [8] 潘顺龙, 杨岩峰, 张敬杰, 等 (PAN Shun-Liong, *et al.*). 硅酸盐学报 (Journal of the Chinese Ceramic Society), 2005, **33** (8): 980–985.
- [9] Weimer W, Nilsen K J, Cochran G A, *et al.* *AIChE J*, 1993, **39**: 493–503.
- [10] Pujar V V, Cawley J D. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1995, **78** (3): 774–782.

Synthesis of Nanocrystalline Silicon Carbide Powder by Precipitation-spray Drying

PAN Shun-Long, YANG Yan-Feng, ZHANG Jing-Jie, SONG Guang-Zhi

(Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

Abstract: Nanocrystalline SiC powder was synthesized by carbothermal reduction of the precursor of carbon black and silica gel prepared by precipitation-spray drying slurry of carbon black and water glass. The carbothermal reduction of the precursors can be completed at 1500°C for 5h because the method provides intimate contact between the reactants. The product was characterized by XRD, BET, SEM and TEM, the influence of temperature and time on the reaction was also studied. The results show that the powder synthesized at 1500°C for 5h has characteristics of high quality with an average crystalline size of 37nm and specific surface area of $12.4\text{m}^2/\text{g}$. It reveals that during carbothermal reaction, appropriately rising temperature and shortening reaction time will be favorable to obtain the reaction product of SiC with high quality.

Key words silicon carbide; water glass; precipitation-spray drying; carbothermal reduction