

铜催化合成不同形貌一维碳化硅及其机理

姜鹏程, 王周福, 刘 浩, 马 妍, 董云洁, 王玉龙, 牛记伟, 庞红星

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

摘 要: 为了探究 CO 气体分压对 Cu 催化合成一维碳化硅(SiC)形貌和数量的影响, 以酚醛树脂为碳源、单质硅粉为硅源、酒石酸铜为催化剂前驱体, 采用催化反应合成法制备出不同形貌的一维 SiC。利用 X 射线衍射、场发射扫描电子显微镜和透射电子显微镜对合成产物进行了表征分析, 研究了催化剂、气氛和温度对合成一维 SiC 的影响。结果表明: 酚醛树脂和硅粉在 1 400 °C 反应合成了蠕虫状的一维 SiC。1 200 °C 时, Cu 催化酚醛树脂和硅粉分别在氩气气氛和 CO 气氛下合成了珠链结构和核壳结构的一维 SiC。蠕虫状一维 SiC 的生长机理是气相 CO 与液相 Si 反应生成固相 SiC 的生长机制(V-L-S 机制), 珠链结构和核壳结构一维 SiC 的生长机理是气相 SiO 和 CO 直接反应生成固相 SiC 的生长机制(V-S 机制)。研究结果为碳复合耐火材料中原位生成不同形貌一维 SiC 陶瓷增强相提供理论依据。

关键词: 酚醛树脂; 酒石酸铜; 硅负载铜; 一维碳化硅; 催化反应

中图分类号: TQ175 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)07-1994-11

网络出版时间: 2022-05-31



Synthesis and Mechanism of One-Dimensional SiC with Different Morphologies Catalyzed by Copper

JIANG Pengcheng, WANG Zhoufu, LIU Hao, MA Yan, DONG Yunjie, WANG Yulong, NIU Jiwei, PANG Hongxing

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

Abstract: To investigate the effect of CO gas partial pressure on the morphology and quantity of one-dimensional SiC catalyzed by copper, one-dimensional silicon carbide (SiC) with different morphologies was synthesized by a catalytic reaction method with silicon powder and phenolic resin as raw materials, and copper tartrate as a catalyst precursor. The samples were characterized by X-ray diffraction, field emission-scanning electron microscopy and transmission electron microscopy. The effects of catalyst, atmosphere and temperature on the morphology of SiC were investigated. The results indicate that the worm-like one-dimensional SiC is formed without a catalyst at 1 400 °C. The Cu-catalyzed one-dimensional SiC with a chain-bead structure was synthesized under an argon atmosphere at 1 200 °C, and the Cu-catalyzed one-dimensional SiC with a core-shell structures was synthesized under a CO atmosphere at 1 200 °C. The growth mechanism of worm-like SiC is the reaction of gaseous phase CO and liquid phase Si to form a solid-phase SiC (*i.e.*, V-L-S mechanism), and the growth mechanism of SiC with a chain-bead structure and a core-shell structure is the direct reaction of vapor phase SiO and CO to form solid-phase SiC (*i.e.*, V-S mechanism). The results of this work can provide a theoretical basis for the *in-situ* formation of one-dimensional SiC ceramic reinforced phases with different morphologies in carbon-containing refractories.

Keywords: phenolic resin; copper tartrate; silicon load copper; one-dimensional silicon carbide; catalytic reaction

一维碳化硅(SiC)以其优异的高温力学性能、抗高温氧化性能和抗热震性能, 作为有效的增强相而广泛应用于陶瓷材料、复合材料和耐火材料等领

域^[1-3]。一维 SiC 作为有效的增强、增韧相通过“拔出”、“裂纹桥联”和“裂纹偏转”等增强机制显著地提高了碳复合耐火材料的力学性能。不同形貌的一维

收稿日期: 2021-11-04。 修订日期: 2021-12-22。

基金项目: 国家自然科学基金(U20A20239, 51672195)。

第一作者: 姜鹏程(1993—), 男, 博士研究生。

通信作者: 王周福(1965—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2021-11-04. Revised date: 2021-12-22.

First author: JIANG Pengcheng (1993—), male, Doctorial candidate.

E-mail: wustjpc@163.com

Correspondent author: WANG Zhoufu (1965—), male, Ph. D., Professor.

E-mail: whwangzf@126.com

SiC 增强效果存在差异,如 Fan 等^[4]研究原位生成的球状 SiC 颗粒和 SiC 晶须对铝碳质耐火材料力学性能的影响,发现 SiC 晶须增强铝碳质耐火材料力学性能优于球状 SiC 颗粒。Liao 等^[5]研究发现含 SiC 晶须和哑铃状 SiC 晶须(含不定型 SiO₂ 球)的铝碳质耐火材料较含单一 SiC 晶须常温抗折强度更高。因此,不同形貌一维 SiC 的制备技术研究具有重要的意义。大量研究表明,原料设计和制备方法影响合成的一维 SiC 的形貌,近些年,选择合适碳源和硅源,采用化学反应合成法制备一维 SiC 得到了广泛的关注。

酚醛树脂具有较高的残炭率,在热解过程中不仅能够释放出 C、H 和 O 等还原性气体促进一维 SiC 的合成,而且其热解炭也能够为一维 SiC 的合成反应提供较多的活性位点。因此,酚醛树脂可作为合适的碳源与硅粉反应制得一维 SiC^[6]。Zhao 等^[7]以硅粉和酚醛树脂为原料,在 1500 °C 反应 2 h 合成了长达数毫米的一维 SiC 纳米线。酚醛树脂与 Si 反应生成一维 SiC 合成温度较高(大于 1400 °C)且形貌不易控制,限制了其应用。因此需要引入催化剂降低一维 SiC 的合成温度,并调控其形貌。

近年来,研究学者多以过渡金属(Fe、Co 和 Ni)作为催化剂,采用催化反应法合成了不同形貌的一维 SiC^[8-10]。Wang 等^[11]以酚醛树脂和硅粉为主要原料,以硝酸钴为催化剂前驱体,在 Ar 气氛下经 1150 °C 微波反应 30 min 合成了直径为 30~100 nm 的晶须状 SiC,其合成温度比无催化剂时降低 100 °C。与过渡金属相比,金属 Cu 具有更低的熔点,并且在催化领域表现出了优异的潜力。Zhang 等^[12]以酒石酸铜为催化剂前驱体,在 300 °C 低温下催化合成了花朵状的碳纳米纤维。前期工作^[13]研究了在埋炭气氛下、硝酸铜催化酚醛树脂与硅粉反应生成了具有核壳结构 SiC 晶须,显著的提高了酚醛树脂热解炭的强度和抗氧化性,Cu 催化合成一维 SiC 具有显著优势。发现硝酸铜分解的 CuO 被还原为纳米 Cu 颗粒后起催化作用,同时 CO 气体分压影响 SiC 的形貌。

基于此,为进一步认证 CO 气体分压(氩气气氛和埋炭气氛)对 Cu 催化酚醛树脂和硅粉生成一维 SiC 形貌和数量的影响,指在为碳复合耐火材料中原位生成不同形貌一维 SiC 陶瓷增强相提供理论依据。本研究以酚醛树脂作为碳源,单质 Si 粉作为硅源,酒石酸铜作为催化剂前驱体,采用催化反应合成法分别在氩气气氛和埋炭气氛合成了不同形貌的

一维 SiC,研究了催化剂、气氛和温度等因素对合成一维 SiC 显微结构的影响,并对 Cu 催化合成一维 SiC 机理进行了探究。

1 实验

1.1 原料

以硅粉($\geq 99\%$, $< 75\ \mu\text{m}$)和酚醛树脂(残炭率大于等于 55%)为主要原料,酒石酸铜($\text{C}_4\text{H}_4\text{CuO}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 分析纯, $> 98.5\%$)为催化剂前驱体。

1.2 样品制备

Si 负载 Cu 的制备:将酒石酸铜溶解于蒸馏水中,将该溶液逐滴加入到硅粉中 $[m(\text{酒石酸铜}):m(\text{硅粉}):m(\text{蒸馏水})\text{质量比}=1:100:100]$ 并搅拌均匀,得到的混合液超声 1 h 后,经 110 °C 干燥 12 h,在氩气气氛下于 500 °C 热处理 1 h 后进行研磨得到 Si 负载 Cu 的粉末。

试样的制备:分别将 Si 粉和 Si 负载 Cu 的粉末与酚醛树脂均匀混合 $[n(\text{Si}):n(\text{C})\text{摩尔比}=1:1]$,分别在 110 °C 和 180 °C 保温 3 h。将试样置于管式炉中和装有焦炭的匣钵中分别在氩气气氛下和埋炭气氛下(CO 气氛)煅烧,煅烧温度分别为 1200、1300 °C 和 1400 °C 并保温 3 h,最终得到所需产物。

1.3 表征

采用 X 射线衍射仪(XRD, Philips X'pert MPD Pro, Netherlands)对合成产物进行物相表征,并基于 Highscore Plus 的半定量分析计算样品中不同物相的相对含量,检测条件为:Cu 靶, $K_{\alpha 1}$ 射线,管电流为 40 mA,管电压为 40 kV,扫描范围为 $10^\circ \sim 90^\circ (2\theta)$,扫描速率为 $2\ (^{\circ})/\text{min}$;采用场发射电子显微镜(SEM, Nova 400 Nano, Netherlands),工作电压为 15~30 kV 对合成产物的显微结构进行表征。采用透射电子显微镜(TEM, JEM-2100 LaB6, Japan),工作电压为 200 kV 对合成产物的显微结构进行表征,并用能谱仪(EDS, QUANTAX200-30, Germany)分析产物中的元素组成,检测条件为:采用 Si(Li)标准探测器,能量分辨率高于 129 eV,其元素探测的范围为 C6-U92 之间,峰背比高于 2000:1。

2 结果与讨论

2.1 催化剂、气氛和合成温度对产物物相的影响

为了探究催化剂、气氛和合成温度对酚醛树脂与硅粉反应产物的物相组成的影响,对不同条件下合成的产物进行物相分析和半定量计算,如图 1 所示。

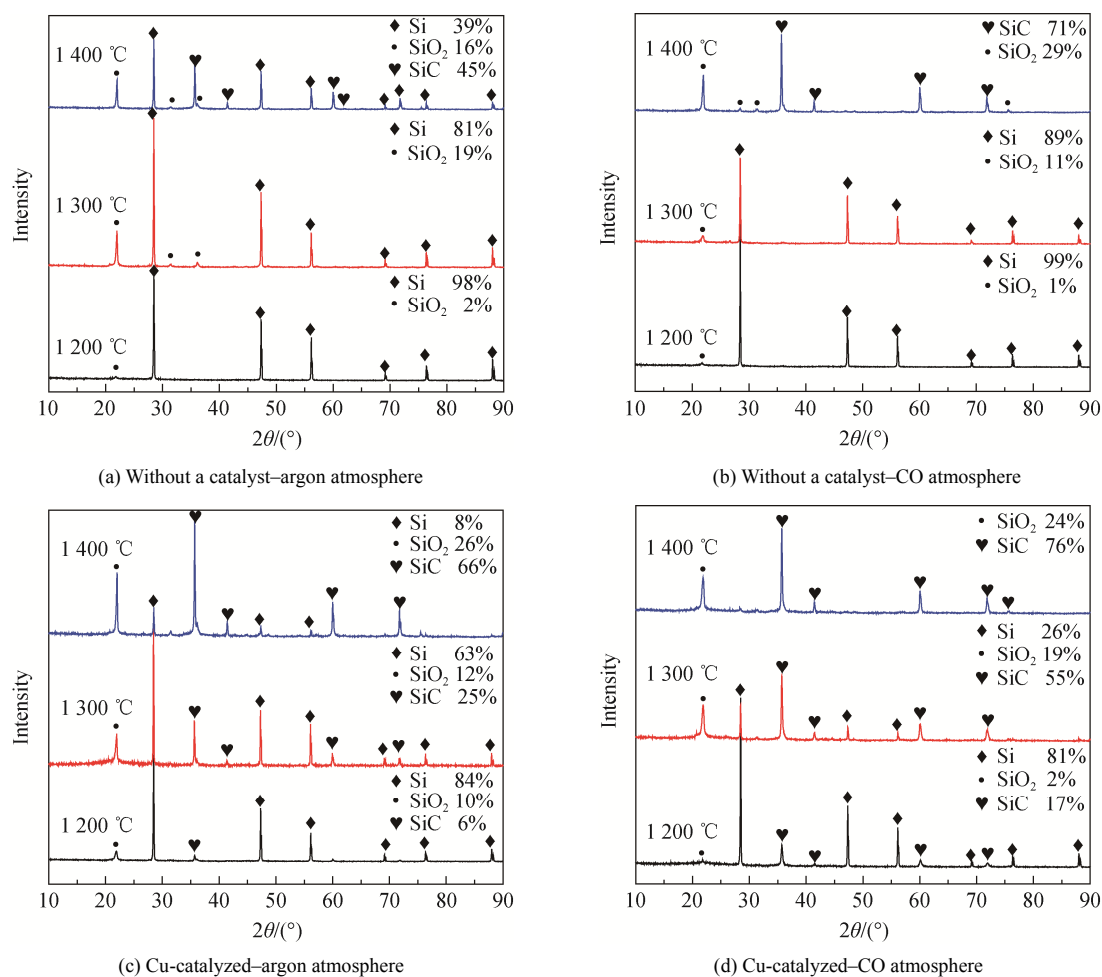


图1 不同热处理温度产物的XRD谱

Fig. 1 XRD patterns of samples calcined at different temperatures

图1为有无Cu催化剂的试样,分别在氩气气氛和CO气氛下经1200、1300℃和1400℃煅烧3h后得到产物的XRD谱。从图1a和图1b可以看出,未加催化剂时,1200℃和1300℃煅烧后的产物XRD谱中只有Si和少量的SiO₂的衍射峰;1400℃煅烧产物的XRD谱中出现了SiC的衍射峰,由半定量分析结果可知,CO气氛下SiC的生成量大于氩气气氛下的SiC的生成量。这表明无催化剂时,酚醛树脂和硅粉仅在1400℃发生反应生成SiC,CO气氛能促进合成SiC反应的进行。从图1c和图1d可以观察到,加入Cu催化剂后,1200℃煅烧后产物的XRD谱中可以检测到SiC的衍射峰,这说明1200℃时Cu可以催化酚醛树脂和Si粉反应合成SiC。半定量分析结果表明,随着合成温度的升高,产物中生成SiC的量也随之增加;在CO气氛下生成的SiC量均大于氩气气氛下生成的SiC量。这表明Cu催化剂降低了SiC的合成温度;热处理温度的提高可以促进SiC的生成,1400℃比1200℃生成的SiC的量多;CO气氛下更有助于SiC

的生成。

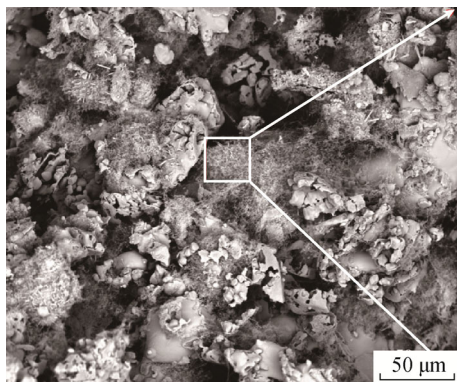
2.2 催化剂、气氛和合成温度对产物显微结构的影响

Cu催化剂、气氛和合成温度影响SiC的生成,产物对应的显微结构变化通过SEM和TEM进行分析。

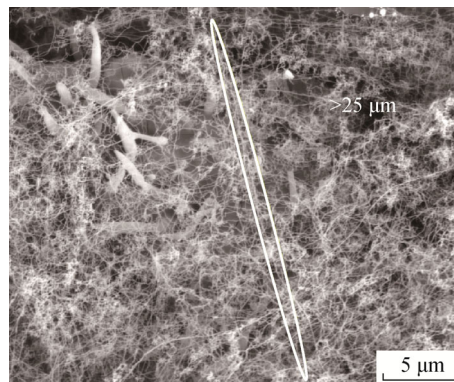
图2为无催化剂的试样在不同气氛下经1400℃煅烧3h后得到产物的SEM和TEM照片。图2a为氩气气氛下合成产物的SEM照片,图2b为图2a白色区域的局部放大图。从图2a可以发现产物由未反应完全的Si颗粒、少量的SiO₂和酚醛树脂热解炭组成,在产物基体表面和孔洞中均观察到大量晶须状结构的一维生成物。从图2b可以看出,一维生成物的形貌纤细且表面光滑,直径为纳米级别,其中白色区域中标出一维生成物的长度大于25 μm。图2c为CO气氛下合成产物的SEM照片,图2d为图2c白色区域的局部放大图。从图2c可以观察到产物基体表面完全被晶须状结构的一维生成物所覆盖。由图2d可以看出,一维生成物表面光滑,其中白色区域中标出一维生成物的长度小于10 μm。为了进一步观察生成一维生成物的显微形貌,采用

TEM对CO气氛下1400℃煅烧后的产物进行表征,结果如图2e和图2f所示。图2e可以明显的看到生成的一维生成物的形貌为“蠕虫状”,表面有明显的堆垛层错。图中圆圈处EDS能谱分析结果表明,此蠕虫状一维生成物中包含Si和C元素,结合图1b的XRD结果可以判断其为SiC。蠕虫状一维SiC的直径在70~210 nm之间。图2f为蠕虫状一维SiC的

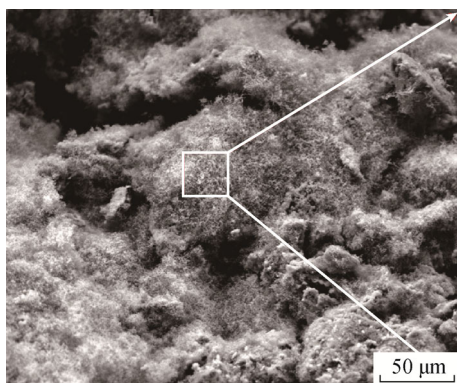
高分辨透射电镜图(HR-TEM),其发育良好且具有规整的晶格条纹。相邻的晶格条纹的间距为0.25 nm,与SiC(111)面的晶面间距(0.252 nm)相符,说明蠕虫状一维SiC是沿着(111)面进行堆叠生长,其生长方向垂直(111)面^[14]。综合SEM和TEM可知:无催化剂时,酚醛树脂和硅粉在1400℃反应合成蠕虫状一维SiC。



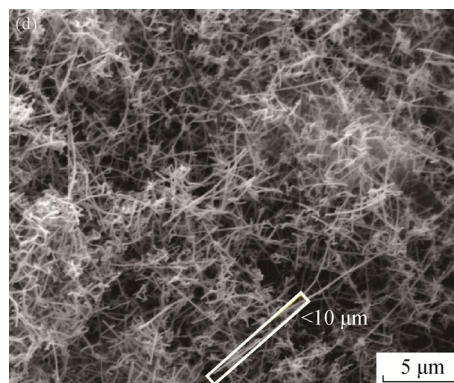
(a) SEM image of samples in argon atmosphere



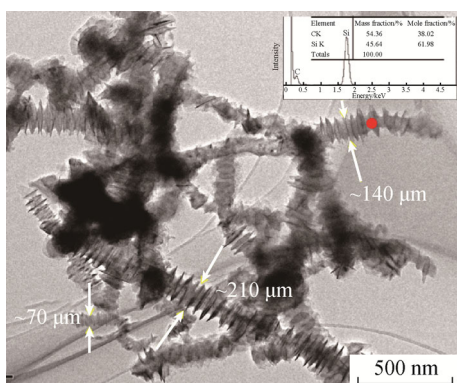
(b) High-magnification SEM image of the square in Fig. 2(a)



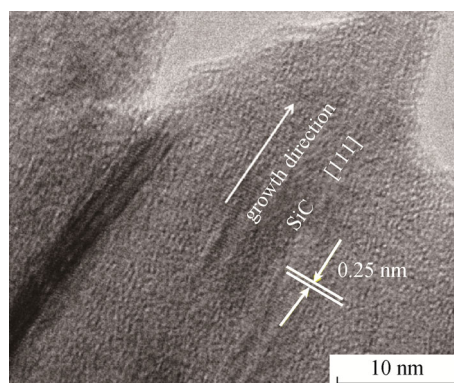
(c) SEM image of samples in CO atmosphere



(d) High-magnification SEM image of the square in Fig. 2(c)



(e) TEM image of samples in CO atmosphere



(f) HR-TEM image of samples in CO atmosphere

图2 无催化时1400℃合成产物的SEM和TEM照片

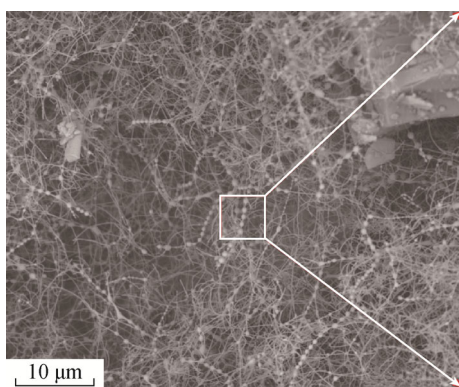
Fig. 2 SEM and TEM images of samples without a catalyst synthesized calcined at 1400℃

图3为加入催化剂后试样在氩气气氛下,经1200、1300℃和1400℃煅烧3h后得到产物的

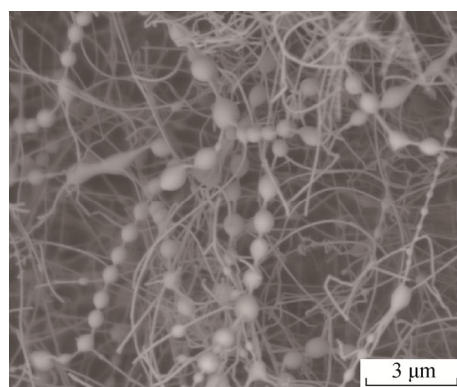
SEM照片。图3b、图3d、图3f分别为图3a、图3c、图3e的局部放大图。从图3a可以看出煅烧

温度为 1 200 °C 的产物中孔洞及靠近孔洞的基体表面出现了少量线状结构的一维生成物。从图 3b 可以清晰观察到一维生成物具有明显的珠链结构，长度范围为 10~30 μm ，链上面分布数个到数十个珠子结构，珠子的直径为纳米级别。当合成温度为 1 300 °C 时，合成产物的 SEM 照片如图 3c 和图 3d 所示。从图 3c 可以观察到产物中孔洞和

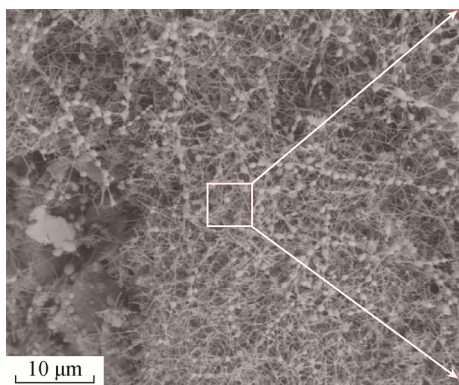
基体表面被大量的线状一维生成物所覆盖，图 3d 观察到其不仅数量明显增多，而且链上面纳米珠的直径明显变大。图 3e 和图 3f 为煅烧温度为 1 400 °C 的产物的显微结构图，从图 3e 可以观察到试样的基体表面覆盖了大量一维生成物，图 3f 可以发现一维生成物表面光滑，纳米珠结构基本消失。



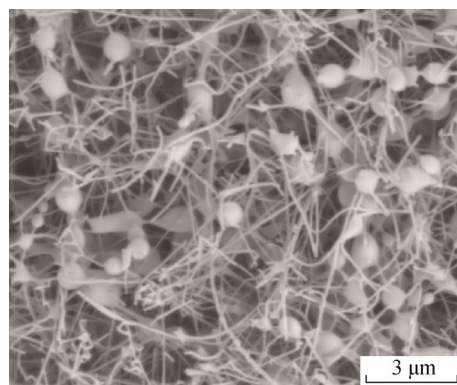
(a) 1 200 °C



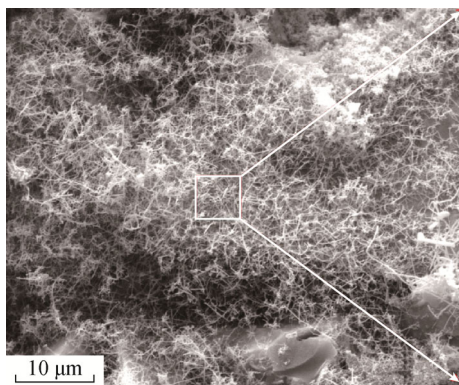
(b) High-magnification SEM image of the square in Fig. 3(a)



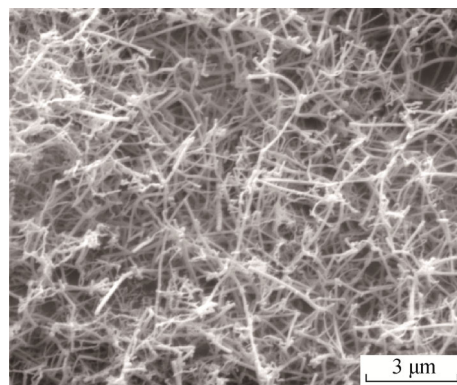
(c) 1 300 °C



(d) High-magnification SEM image of the square in Fig. 3(c)



(e) 1 400 °C



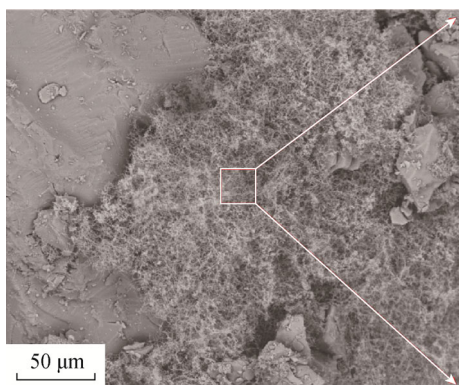
(f) High-magnification SEM image of the square in Fig. 3(e)

图 3 有催化剂的试样氩气氛下不同温度煅烧产物的 SEM 照片

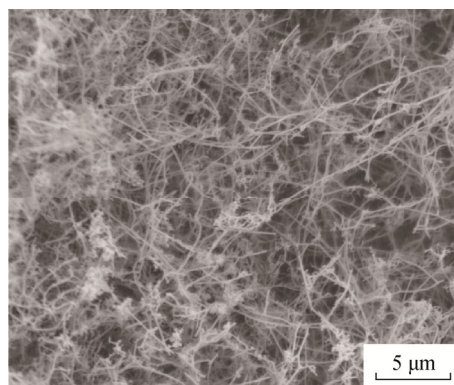
Fig. 3 SEM images of the samples with a catalyst calcined at different temperatures in argon atmosphere

图 4 为加入 Cu 催化剂的试样在埋炭条件(CO 气氛)下, 经不同温度煅烧产物的 SEM 照片。图 4a 和图 4b 为煅烧温度为 1 200 °C 的合成产物的 SEM 照片, 从图 4a 可见, 产物基体局部表面生长出线状结构的一维生成物, 从图 4b 中可以清晰看出一维生成物表面光滑且纤细, 长度在数微米到数十微米之间, 宽度在几十到几百纳米之间。图 4c 和图 4d 为煅烧温度为 1 300 °C 的合成产物的

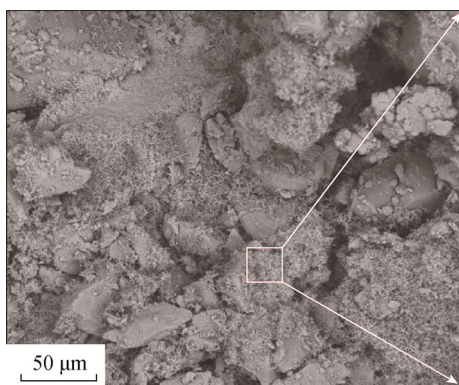
SEM 照片, 从图 4c 可以观察到产物基体表面和孔隙连接处均被大量的线状一维生成物所覆盖和填充。从图 4d 可进一步观察到与 1 200 °C 相比, 1 300 °C 合成的线状一维生成物其长度降低, 直径增大。图 4e 和图 4f 为煅烧温度为 1 400 °C 的合成产物的 SEM 照片, 从图 4e 可以发现产物基体完全被一维生成物填充, 图 4f 可以看出其长度小于 10 μm , 表面光滑。



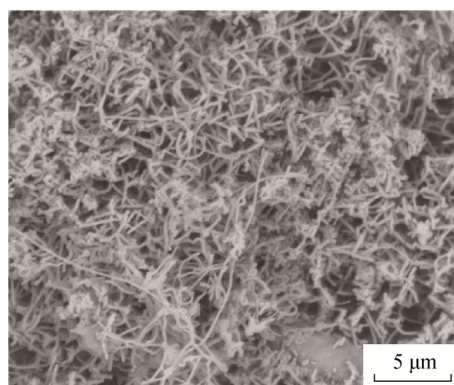
(a) 1 200 °C



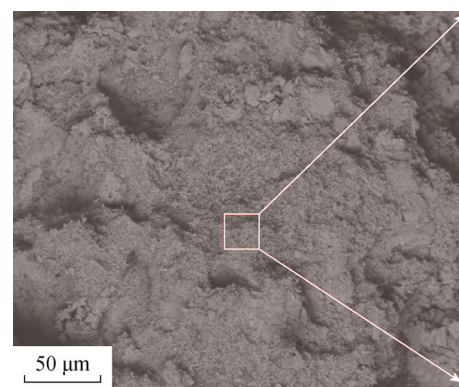
(b) High-magnification SEM image of the square in Fig. 4(a)



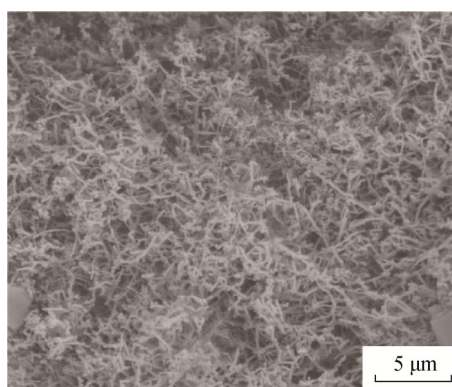
(c) 1 300 °C



(d) High-magnification SEM image of the square in Fig. 4(c)



(e) 1 400 °C



(f) High-magnification SEM image of the square in Fig. 4(e)

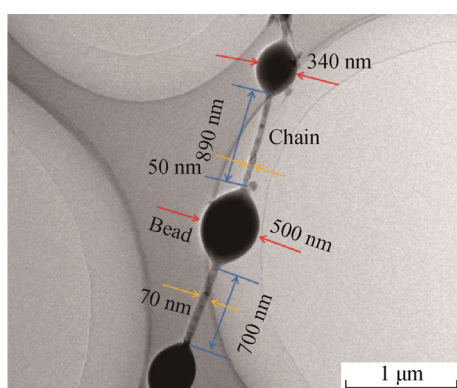
图 4 有催化剂的试样 CO 气氛下不同煅烧温度产物的 SEM 照片

Fig. 4 SEM images of the samples with a catalyst calcined at different temperatures in CO atmosphere

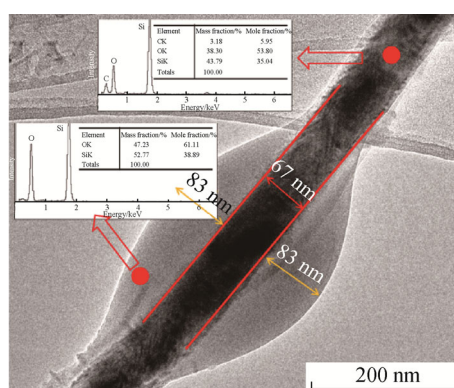
为了进一步观察煅烧温度为 1 200 °C 的产物中生成的一维生成物的形貌, 分别对氩气气氛和埋炭条件(CO 气氛)下合成的一维生成物进行透射电镜(TEM/HR-TEM)分析。

图 5 为在氩气气氛、1 200 °C 下铜催化合成的珠链结构产物的 TEM 照片。从图 5a 可以观察到珠链结构中数个纳米珠包裹单个纳米链且呈现轴对称。纳米链的长度范围为数微米到数十微米, 直径在 50~70 nm 之间; 纳米珠上的纳米珠尺寸不均匀, 直径在 340~500 nm 之间, 纳米珠与珠之间的间距在 700~890 nm。图 5b 为纳米珠和纳米链的能谱分析(圆形区域)。纳米珠由 Si 和 O 元素组成, 而纳米链由

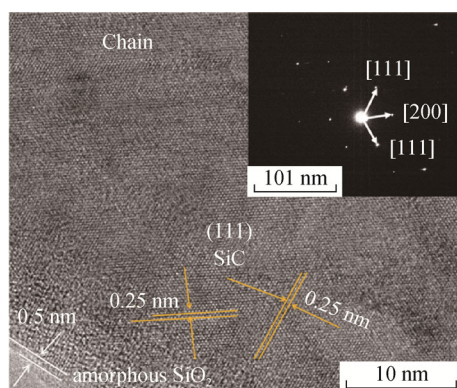
Si、O 和 C 元素组成, 可以推断纳米珠组成为 SiO_2 , 纳米链的组成为 SiC 。图 5c 为纳米链的 HR-TEM 照片及其电子衍射花样(SAED)。从图 5c 可以看出, 纳米链内部发育良好, 具有明显的晶格条纹, 且相邻晶格条纹的晶面间距为 0.25 nm, 与 SiC 的(111)面间距一致, 表明 SiC 纳米链是沿着(111)方向生长的; SAED 结果进一步表明 SiC 纳米链的结晶发育良好。图 5c 中 SiC 纳米链边缘存在 0.5 nm 厚度的无定形 SiO_2 , 说明少量的 SiC 被氧化成 SiO_2 。图 5d 为珠链交接处的 HR-TEM 照片, 从图 5d 可以观察到纳米链在结构上是均匀的, 而纳米珠结构上是无序的, 说明无定形的 SiO_2 珠包覆在 SiC 纳米链表面。



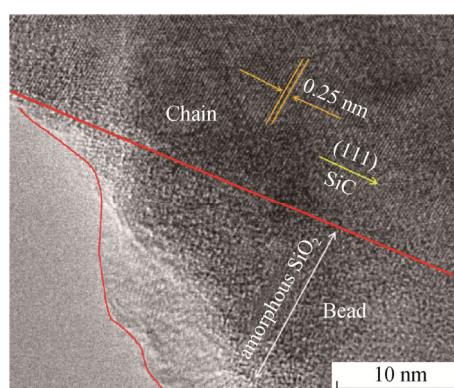
(a) TEM image of the chain-bead structures



(b) TEM image of a typical chain-bead structure



(c) HR-TEM image of the chain structure



(d) HR-TEM image of the bead structure

图 5 有催化剂的试样氩气气氛下 1 200 °C 煅烧后产物的 TEM 照片

Fig. 5 TEM images of samples calcined at 1 200 °C in argon atmosphere with a catalyst

图 6 为试样在 CO 气氛、1 200 °C 煅烧后的铜催化合成的核壳结构产物的 TEM 照片。从图 6 可以观察到合成的一维核壳结构, 其内部包裹着一条直径在 20~40 nm 的“核”并且具有明显的堆垛层错, 外部有一层厚度在 60~110 nm 之间的“壳”。图 6c 为“核”和“壳”的能谱分析(圆形区域)。外部的“壳”的能

谱由 Si 和 O 元素组成, 内部“核”的能谱由 Si、O 和 C 元素组成, 推断内部“核”为 SiC , 外部的“壳”是 SiO_2 。图 6d 中 HR-TEM 观察到内部“核”有规整的晶格条纹, 且相邻晶格条纹的面间距为 0.25 nm, 进一步说明内部是 SiC “核”是高度有序的结构, 外部的 SiO_2 “壳”是无序结构。

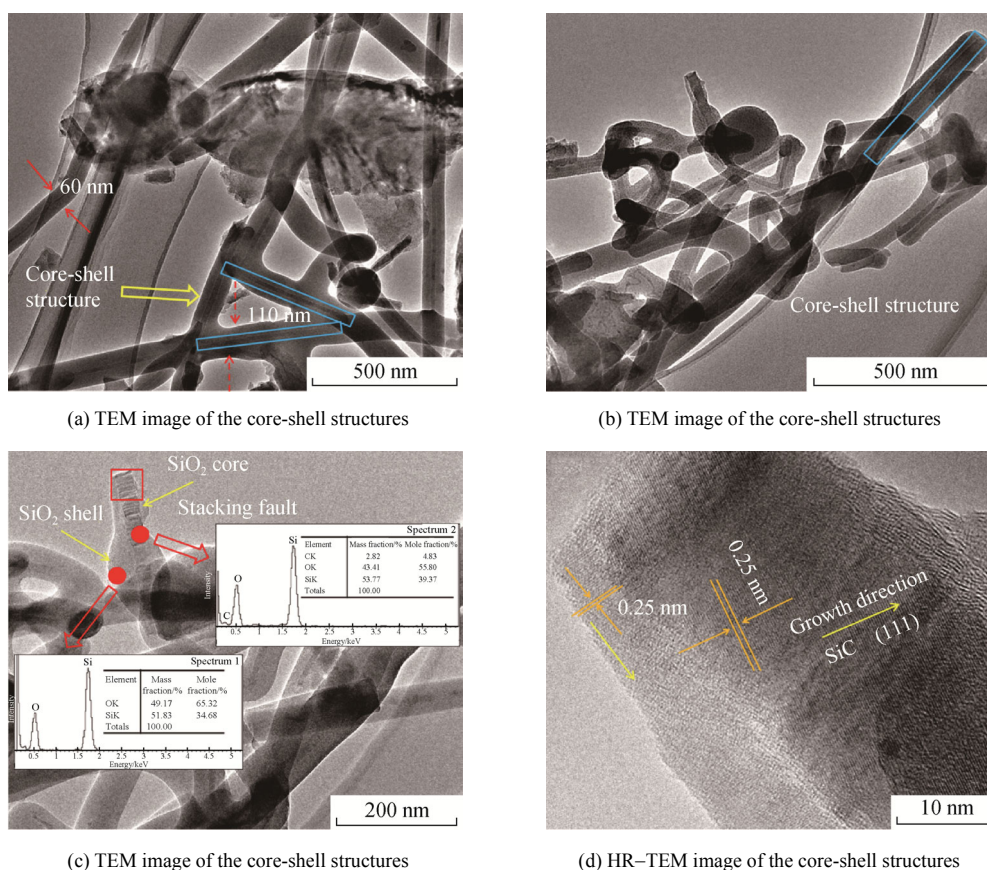
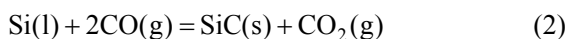


图 6 有催化剂的试样 CO 气氛下 1 200 °C 煅烧后产物的 TEM 照片

Fig. 6 TEM images of samples calcined at 1 200 °C in CO atmosphere with a catalyst

2.3 不同形貌一维 SiC 生长机理分析

无催化剂时, 1 400 °C 合成蠕虫状一维 SiC 的生长机理如图 7 所示。无催化剂时, 酚醛树脂和 Si 粉在 1 400 °C 时可以得到蠕虫状的一维 SiC。硅的熔点在 1 410 °C 左右, 当合成温度为 1 200 °C 和 1 300 °C 时, Si 颗粒是固体状态, 酚醛树脂热解得到的炭为玻璃碳, 固态的 Si 和酚醛树脂热解炭不发生反应, 且固态 Si 与体系周围的 CO 也难以发生反应, 因此没有 SiC 生成。当合成温度为 1 400 °C 时, Si 颗粒软化成液态 Si(Si 粉中有少量杂质, 能够降低其融化温度), 其能与气氛中的 CO 或树脂热解炭反应生成 SiC。生成 SiC 的反应方程式主要是式(1)和式(2)。



液相 Si 的存在不仅可以为 SiC 的生成反应提供活性位点, 同时可以使体系中的 CO 溶解于其中, 在过饱和驱动力的推动下, SiC 晶核析出并持续生长, 因此得到的一维 SiC 具有明显的堆垛层错, 最终形成蠕虫状的一维 SiC, 其生长机制为气相 CO 与液相 Si 反应生成固相 SiC 生长机制(V-L-S 生长机制)^[15]。

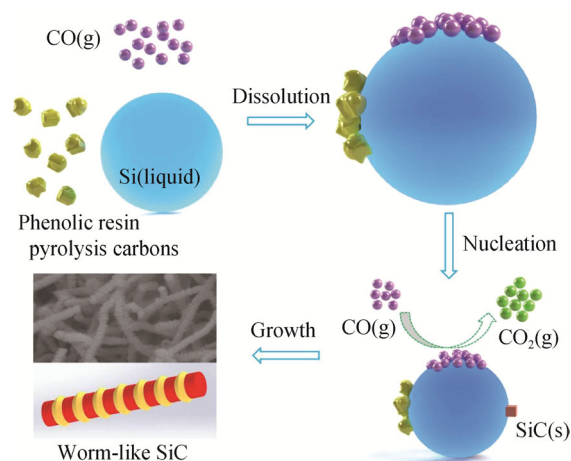


图 7 蠕虫状一维 SiC 的生长机理

Fig. 7 Schematic diagram of growth mechanism of the worm-like SiC

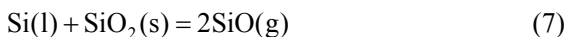
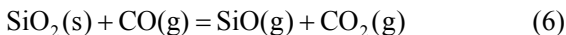
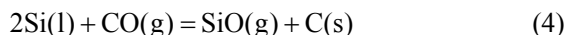
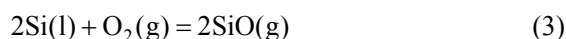
珠链结构和核壳结构的一维 SiC 的生长机理如图 8 所示。Cu 催化酚醛树脂和 Si 粉在 1 200 °C 合成了一维 SiC, 与合成的蠕虫状一维 SiC 相比, 其形成的初始温度降低了 200 °C, 且生成的一维 SiC 表面光滑, 因此推测 Cu 催化合成的一维 SiC 的生长机理为气相 SiO 和气相 CO 直接反应生成固相 SiC 的生长机制(V-S 生长机制)。酒石酸铜催化剂前驱体在 450 °C 左右会分解成纳米金属 Cu 粒子^[16], Cu

的熔点为 1 083 ℃, 纳米尺寸的 Cu 熔点更低, 因此 Cu 能溶解于 Si 颗粒中形成 Cu–Si 合金。

Cu–Si 合金的形成能够降低 Si 颗粒的熔点, 拉长了 Si—Si 之间的键长, 削弱 Si—Si 键的结合强度, 使 Si 原子更具活性, 进一步增加 Si 对周围 C 原子的吸引力, 从而使 Si 更易与树脂热解炭反应生成一维 SiC^[4, 8, 11, 17]。此外, Cu–Si 合金的形成能通过一系列的反应[式(3)~式(7)]促进体系内部一氧化硅(SiO)气体的生成, 进而合成一维 SiC。

Cu–Si 合金在 1 200 ℃ 为液态且被活化, 更易与体系中少量的 O₂ 反应生成 SiO 气体[式(3)], 并且液态 Cu–Si 合金更易与体系中 CO 反应生成 SiO 气体[式(4)]; Si 颗粒被活化, 因此更易与气氛中 O₂ 反应生成 SiO₂[式(5)], SiO₂ 与气氛中 CO 反应生成 SiO

气体[式(6)], 并且 SiO₂ 与 Si 也能反应生成 SiO 气体[式(7)]^[18–20]。



气氛影响了 1 200 ℃ 合成一维 SiC 的形貌, 氩气气氛下生成珠链结构的一维 SiC, 而在 CO 气氛下生成了核壳结构的一维 SiC。埋炭条件下, 试样周围覆盖焦炭, 在 1 000 ℃ 及以上温度, 周围体系的气体由体积分数 35% 的 CO 和 65% 的 N₂ 组成, 相对于氩气气氛, 埋炭气氛下试样内部和周围存在连续的 CO 气体且具有相对较高的氧分压^[20]。

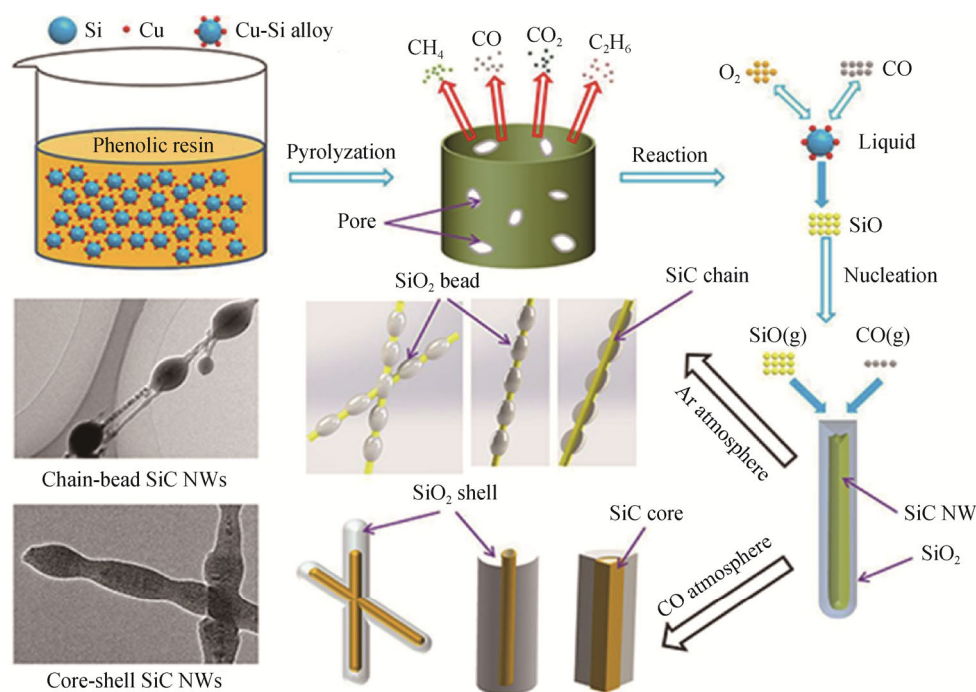
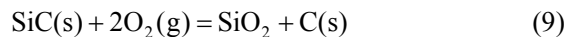
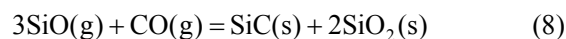


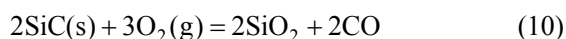
图 8 珠链结构和核壳结构的一维 SiC 的生长机理

Fig. 8 Schematic diagram of growth mechanism of the chain-bead and core-shell SiC

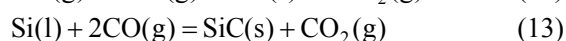
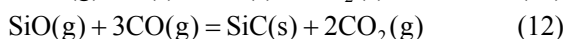
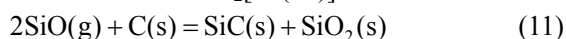
珠链结构的一维 SiC 生长机理如下: 氩气气氛下, 试样内部除了酚醛树脂在 250~800 ℃ 热解过程中生成 CH₄(g)、C₂H₆(g)、CO(g) 和 CO₂(g) 等气体, 无外界 CO 气体, 因此产生的 SiO 气体相对 CO 过量, SiO 气体和 CO 气体反应生成 SiC 和 SiO₂[式(8)]。SiO 与 CO 反应生成的 SiO₂ 覆盖在 SiC 的表面, 由于瑞利不稳定性, SiC 与 SiO₂ 之间较差的润湿性, 从而使 SiO₂ 重组成球状纳米液滴。同时 SiC 链的堆垛层错也会影响 SiO₂ 珠的形成, SiC 链内部高密度的堆垛层错会导致其表面粗糙, 带来更高的界面能,

而球状的 SiO₂ 液滴具有最小的表面能, 从而导致液态的 SiO₂ 液滴形成球状纳米珠, SiC 链堆垛层错越多则 SiO₂ 的直径越大。氩气气氛下反应体系只有少量的 O₂, 因此生成的 SiO 气体和 CO 有限, 仅在产物孔隙处生成少量珠链结构的一维 SiC, 同时生成的 SiC 也能与体系中少量的 O₂ 反应生成 SiO₂ 并覆盖其表面[式(9)~式(10)]^[21–23]。故其生长机理是 V–S 生长机制。





核壳结构一维 SiC 生长机理如下: 埋炭条件下, 试样内部存在大量的 CO 气体, 同时氧分压也相对较大, 因此通过反应式(3)~式(7)生成的 SiO 气体更多, 局部过量的 SiO 气体也会与 CO 反应生成 SiC 和 SiO₂[式(8)]。同时 SiO 气体也可能与酚醛树脂热解炭反应生成 SiC 和 SiO₂[式(11)]。同时 SiO 与 CO 反应生成 SiC 和 CO₂[式(12)], 液态的 Si 也可以与 CO 反应生成 SiC 和 CO₂[式(13)]。



由于反应生成 SiO₂ 覆盖在 SiC 表面, 又因 Reilly 不稳定性及 SiC 和 SiO₂ 之间的低润湿性, SiO₂ 与 SiC 明显的分离。反应产生的液态 SiO₂ 沿着 SiC 纳米线的生长方向流动, 并覆盖它们的表面, 同时外部的 SiO₂ 比内部的 SiC 具有相对更快的生长速率, 从而使 SiO₂ 完全包裹在 SiC 表面。外部的 SiO₂ 阻止 SiO 与 CO 继续反应, 所以生成的一维 SiC 的核的直径只有数十纳米。此外, 试样内氧分压较大, Cu-Si 合金液滴更易被氧化, 由于 Si-O 的高键能, 该过程形成了外部 SiO₂ 层。并且体系内 SiO 气体和生成的 SiC 也会与氧发生反应, 生成的 SiO₂ 层继续覆盖在表面, 从而使外层的 SiO₂ 层会进一步增厚, 形成了典型的核壳结构的一维 SiC。故其生长机理是 V-S 生长机制^[24-26]。

3 结论

1) 无催化剂时, 酚醛树脂和 Si 粉在 1400 °C 时反应生成蠕虫状的一维 SiC, 其直径约为 70~210 nm, 蠕虫状一维 SiC 的生长机理是气相 CO 与液相 Si 反应生成固相 SiC 生长机制(V-L-S 机制)。

2) 以酒石酸铜为催化剂前驱体, 酚醛树脂和 Si 粉在 1200 °C 反应生成一维 SiC, 其中氩气气氛下生成珠链结构的一维 SiC, 其 SiC 纳米链的直径约 50~70 nm; CO 气氛下生成核壳结构的一维 SiC, 其 SiC 纳米线的直径约 20~40 nm。珠链结构和核壳结构的一维 SiC 的生长机理是气相 SiO 和气相 CO 直接反应生成固相 SiC 的生长机制(V-S 机制)。

3) Cu 能溶解于 Si 生成 Cu-Si 合金, 一方面降低了 Si 的熔点并活化 Si 颗粒, 增加 Si 对周围 C 原子的吸引力, 从而使 Si 更易与 C 或者 CO 反应生成一维 SiC; 另一方面促使更多 SiO 气体的生成, SiO 气体能与 C 或者 CO 反应生成一维 SiC, 使一维 SiC

的生长机理由 V-L-S 机制转变为 V-S 机制。

4) 催化剂 Cu 使一维 SiC 生成温度降低约 200 °C, 气氛影响生成的一维 SiC 的形貌, 热处理温度能够促进合成 SiC 反应的进行。

参考文献:

- [1] SONG N, ZHANG H B, LIU H, et al. Effects of SiC whiskers on the mechanical properties and microstructure of SiC ceramics by reactive sintering[J]. *Ceram Int*, 2017, 43(9): 6786-6790.
- [2] ZHU B Q, ZHU Y N, LI X C, et al. Effect of ceramic bonding phases on the thermo-mechanical properties of Al₂O₃-C refractories[J]. *Ceram Int*, 2013, 39(6): 6069-6076.
- [3] WANG S, HUANG H M, TIAN Y, et al. Effects of SiC content on mechanical, thermal and ablative properties of carbon/phenolic composites[J]. *Ceram Int*, 2020, 46(10): 16151-16156.
- [4] FAN H B, LI Y W, SANG S B. Microstructures and mechanical properties of Al₂O₃-C refractories with silicon additive using different carbon sources[J]. *Mat Sci Eng: A*, 2011, 528(7/8): 3177-3185.
- [5] 廖宁, 李亚伟, 桑绍柏. 添加硅和硅微粉氧化铝-碳纳米管耐火材料的制备与性能[J]. *硅酸盐学报*, 2017, 45(3): 433-440.
- [6] LIAO Ning, LI Yawei, SANG Shaobai. *J Chin Ceram Soc*, 2017, 45(3): 433-440.
- [7] CHNE Z, YAN W, SCHAFFONER S, et al. Microstructure and mechanical properties of lightweight Al₂O₃-C refractories using different carbon sources[J]. *J Alloy Compd*, 2021, 862: 158036.
- [8] ZHAO H, SHI L, LI Z, et al. Silicon carbide nanowires synthesized with phenolic resin and silicon powders[J]. *Phys E*, 2009, 41(4): 753-756.
- [9] WANG H F, ZHANG H J, BI Y B, et al. Synthesis of SiC whiskers via catalytic reaction method in self-bonded SiC composites[J]. *Ceram Int*, 2020, 46(9): 12975-12985.
- [10] GOH B T, RAHMAN S A. Synthesis of nickel catalyzed Si/SiC core-shell nanowires by HWCVD[J]. *J Cryst Growth*, 2014, 407: 25-30.
- [11] CHEN S L, LI W J, LI X X, et al. One-dimensional SiC nanostructures: Designed growth, properties, and applications[J]. *Prog Mater Sci*, 2019, 104: 138-241.
- [12] WANG J K, ZHANG Y Z, LI J Y, et al. Catalytic effect of cobalt on microwave synthesis of β-SiC powder[J]. *Powder Technol*, 2017, 317(1): 209-215.
- [13] ZHANG Q, DU F L, DONG L F, et al. Formation of carbon fiber florets using copper tartrate catalyst precursors[J]. *Mater Lett*, 2011, 65(17/18): 2779-2782.
- [14] JIANG P C, WANG Z F, LIU H, et al. Improving the strength and oxidation resistance of phenolic resin derived pyrolytic carbons via Cu-catalyzed *in-situ* formation of SiC@SiO₂[J]. *Solid State Sci*, 2021, 118: 106645.
- [15] CUI H, SUN Y, YANG G Z, et al. Template-and catalyst-free synthesis, growth mechanism and excellent field emission properties of large scale single-crystalline tubular β-SiC[J]. *Chem Commun*, 2009, 41(3): 6243-6245.
- [16] 陈一峰, 刘兴钊, 邓新武. VLS 机制生长 SiC 晶须研究[J]. *材料导报*, 2010, 24(15): 89-90.
- [17] CHEN Yifeng, LIU Xingzhao, DENG Xinwu. *Mater Rep (in Chinese)*, 2010, 24(15): 89-90.
- [18] 郑星龙, 金永中, 陈建, 等. 热分解法制备纳米 Cu 粉末的反应动力

- 学解析与形貌表征[J]. 粉末冶金工业, 2020, 30(2): 41–45.
- ZHENG Xinglong, JIN Yongzhong, CHEN Jian, et al. Powder Metall Ind (in Chinese), 2020, 30(2): 41–45.
- [17] WANG J K, ZHANG Y Z, ZHANG H J, et al. Low-temperature catalytic synthesis of SiC nanopowder from liquid phenolic resin and diatomite[J]. Adv Appl Ceram, 2018, 117(3): 147–154.
- [18] CHEN D, GU H Z, HUANG A, et al. Mechanical performance and oxidation resistance of SiC castables with lamellar Ti_3SiC_2 coatings on SiC aggregates prepared by SPS[J]. J Alloys Compd, 2019, 791: 461–468.
- [19] CHEN Y, DENG C J, WANG X, et al. Effect of Si powder-supported catalyst on the microstructure and properties of Si_3N_4 – MgO –C refractories[J]. Constr Build Mater, 2020, 240: 117964.
- [20] CHEN X Y, ZHANG Q, ZHOU Y, et al. Synthesis of bamboo-like 3C–SiC nanowires with good luminescent property *via* nano- ZrO_2 catalyzed chemical vapor deposition technique[J]. Ceram Int, 2018, 44(18): 22890–22896.
- [21] LIU H T, HUANG Z H, HUANG J T, et al. Thermal evaporation synthesis of SiC/SiO_x nanochain heterojunctions and their photoluminescence properties[J]. J Mater Chem C, 2014, 2(37): 7761–7767.
- [22] WEI G D, QIN W P, ZHENG K Z, et al. Synthesis and properties of SiC/SiO₂ nanochain heterojunctions by microwave method[J]. Cryst Growth Des, 2008, 9(3): 1431–1435.
- [23] BECHELANY M, RIESTERER J L, BRIOUDE A, et al. Rayleigh instability induced SiC/SiO₂ necklace like nanostructures[J]. Crystengcomm, 2012, 14(22): 7744–7748.
- [24] LI Z J, GAO W D, MENG A L, et al. Large-scale synthesis and raman and photoluminescence properties of single crystalline β -SiC nanowires periodically wrapped by amorphous SiO₂ nanospheres 2[J]. J Phys Chem C, 2009, 113(1): 91–96.
- [25] LIU B D, BANDO Y, TANG C C, et al. Mn-si-catalyzed synthesis and tip-end-induced room temperature ferromagnetism of SiC/SiO₂ core-shell heterostructures[J]. J Phys Chem C, 2008, 112(48): 18911–18915.
- [26] YANG G Z, CUI H, SUN Y, et al. Simple catalyst-free method to the synthesis of β -SiC nanowires and their field emission properties[J]. J Phys Chem C, 2009, 113(36): 15969–15973.