

Co 纳米颗粒低温催化合成 3C-SiC 纳米线及其光致发光性能

王慧芳¹, 张海军², 郝世明³, 李海生³, 毕玉保⁴, 姜 威¹, 柳菊荟¹

(1. 山西工程技术学院-矿区生态修复与固废资源化省市共建山西省重点实验室培育基地, 山西 阳泉 045000;
2. 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; 3. 河南科技大学物理工程学院, 河南 洛阳
471003; 4. 河南科技大学高温材料研究院, 河南 洛阳 471003)

摘 要:以膨胀石墨和硅粉为原料、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为催化剂前驱体, 在流动 Ar 气中合成了 3C-SiC 纳米线。研究了反应温度、催化剂用量对合成 3C-SiC 粉体反应的影响。用第一性原理计算分析了 Co 纳米颗粒的催化机理, 研究了 3C-SiC 纳米线的光致发光性能。结果表明: 催化剂 Co 的引入降低了硅粉碳化反应生成 SiC 的开始反应温度和完全反应温度。催化剂 Co 的加入量为 3% (质量分数) 时, 1 573 K 保温 3 h 反应后合成的 3C-SiC 纳米线的直径为 50~60 nm, 长度约几十微米, 其生长机理主要为气-固反应。Co 纳米颗粒与反应物之间的吸附作用降低了 C=C 键、C—O 键和 Si—O 键的结合, 从而促进了 SiC 的成核与生长。激发波长为 254 nm 时, 3C-SiC 纳米线的室温光致发光谱的特征峰在 307 nm, 该纳米线在光电子纳米材料领域有良好的应用前景。

关键词: 3C-碳化硅纳米线; 光致发光; 第一性原理计算; 钴纳米颗粒催化剂; 膨胀石墨

中图分类号: TQ174.7 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)09-2483-10

网络出版时间: 2022-08-12



Low-Temperature Synthesis and Photoluminescence Properties of 3C-SiC Nanowires via Co Nanoparticle Catalytic Reaction

WANG Huifang¹, ZHANG Haijun², HAO Shiming³, LI Haisheng³, BI Yubao⁴, JIANG Wei¹, LIU Juhui¹

(1. The Cultivation Base of Shanxi Key Laboratory of Mining Area Ecological Restoration and Solid Wastes Utilization, Shanxi Institute of Technology, Yangquan 045000, Shanxi, China; 2. The State Key Laboratory of Refractories and Metallurgy, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China; 3. School of Physics and Engineering, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471003, Henan, China; 4. High Temperature Materials Institute, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471003, Henan, China)

Abstract: 3C-SiC nanowires were synthesized in Ar atmosphere via Co nanoparticle catalytic reaction with expanded graphite and silicon powders as raw materials and $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ as a catalyst precursor. The effects of reaction temperature and catalyst addition on the formation of SiC nanowires were investigated. The phase composition and microstructure of the as-prepared products were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy and transmission electron microscopy. The optoelectronic property of as-prepared 3C-SiC nanowires was analyzed. The results show that Co catalyst promotes the growth of 3C-SiC nanowires and decreases the complete reaction temperature and the formation temperature. 3C-SiC nanowires could be synthesized at 1 573 K for 3 h using 3.0% Co as catalysts at C/Si molar ratio of 1:1. The formed 3C-SiC nanowires are approximately 50–60 nm in diameter and tens micrometers in length. According to the results by the first-principles calculation, the activities of the reactants are increased via dwindling the bonding strength of C=C, Si—O and C—O bonds. The room-temperature PL spectra indicate that the as-synthesized

收稿日期: 2022-03-11。 修订日期: 2022-04-16。

基金项目: 国家自然科学基金(11404098); 山西省基础研究计划自由探索类面上项目(20210302123427); 山西省留学回国人员科技活动择优资助项目(20220038); 山西省回国留学人员科研资助(2020-151); 省部共建耐火材料与冶金国家重点实验室开放基金(G202006, G202008)。

第一作者: 王慧芳(1975—), 女, 博士, 副教授。

通信作者: 郝世明(1975—), 男, 博士, 副教授。

Received date: 2022-03-11. Revised date: 2022-04-16.

First author: WANG Huifang (1975—), female, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: huifang_wang2020@163.com

Correspondent author: HAO Shiming (1975—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: s_m_hao@126.com

3C-SiC nanowires have a special emission at 307 nm (4.04 eV), which could be used as a potential material for optoelectronic nanodevices.

Keywords: 3C-silicon carbide nanowires; optoelectronic property; first-principles calculations; cobalt-nanoparticle catalysts; expanded graphite

SiC 的禁带宽度大、热导率高、热膨胀系数低、介电常数低、抗辐射能力强及机械性能好,是制备高频、大功率、低能耗和抗辐射器件的理想材料。一维 SiC 材料的弹性和强度远远优于块体的 SiC,不仅被广泛应用于金属基、陶瓷基和聚合物基复合材料的增强相,也是优异的光学、半导体和电子材料^[1–4]。

一维 SiC 纳米材料的合成方法主要有模板生长法^[5]、碳热还原法^[6]、激光烧蚀法^[7]、电弧放电法^[8]、化学气相沉积法^[9]和热解有机前驱体法^[10]等。但 these 方法都在一定程度上存在着成本高、产物产量低及纯度低等缺点。

合成 SiC 的结构与碳源的种类密切相关。酚醛树脂、活性炭、炭黑及石墨等不同碳源都已被用来合成 SiC 纳米线,研究表明, SiC 的产率受原料性能的影响差异很大,且以上原料制备 SiC 纳米线的产率都不够高^[11–13]。膨胀石墨是由插层氧化物的鳞片石墨急剧受热膨胀制得的,它不仅具有石墨的层状结构,且在其层间还存在着大量开放的孔道,这些孔道可为 SiC 的生长提供空间。另外,插层及膨胀处理也使得膨胀石墨表面存在着较多的 C=C 断键,易于成为化学反应的活性中心。Chen 等^[12]以膨胀石墨为碳源经 1 773 K 反应后合成了 SiC 纳米线。Wang 等^[13]以膨胀石墨及硅蒸汽为原料,经 1 673 K 反应后得到了膨胀石墨/SiC 的复合材料。

过渡金属由于其特殊的电子结构而呈现出优异的催化性能。以过渡金属为催化剂,采用低温反应的方法合成陶瓷粉体是目前研究的一个热点^[14]。大量实验结果和理论计算证实了过渡金属原子和载体之间的相互作用及由两者之间电荷转移引起的电子结构改变是其具有高选择性和催化活性的主要原因。研究表明:过渡金属 Fe、Co 及 Ni 对 Si₃N₄、碳纳米管及 Sialon 等多种陶瓷粉体的合成有催化作用^[15–18]。Co 作为低毒的金属,同时有着多种价态,它的催化化学应该具有极其丰富的内容^[19],因此是发展催化剂的理想元素。杨子芹等^[20]以 Co/硅胶为催化剂,乙炔为碳源催化热分解制备碳纳米管,研究了工艺参数对碳纳米管收率及其结构的影响,得到了较好的工艺流程。结果表明:当热分解温度为

973 K,乙炔/氩气流量比为 10/100、反应 2 h 后可制得外径为 30~50 nm、内径为 8~10 nm、长度小于 40 μm、碳结晶取向较好的弯曲状碳纳米管。黄珍霞等^[17]以酚醛树脂为原料、硝酸钴为催化剂前驱体,利用催化酚醛树脂合成碳纳米管。研究了反应温度,催化剂含量等对催化合成碳纳米管的影响。结果表明:硝酸钴首先分解为 Co₃O₄,而后被原位还原为 Co 纳米颗粒,Co 纳米颗粒再催化酚醛树脂裂解释放出的含碳气体生成碳纳米管;碳纳米管起始生长温度为 673 K,最适宜生长温度为 1 273 K;碳纳米管生长遵循顶端生长模式,催化剂的最佳加入量为酚醛树脂质量的 0.75%,所制备碳纳米管直径约为 20~100 nm,长度可达 10 μm。王军凯等^[21]以 Co 为催化剂,采用微波加热的方法催化金属硅粉和酚醛树脂合成了直径为 30~100 nm、长度为 20 μm 的 β-SiC 晶须。研究了催化剂加入量、反应温度等对合成反应的影响。结果表明:当催化剂加入量为 1.0% (质量分数)~2.0%、氩气保护下 1 423 K 微波加热 30 min 可制得直径约为 20~100 nm,长度可达 10 μm 的 β-SiC,催化剂 Co 促进了酚醛树脂的裂解和 β-SiC 的合成。

基于此,本工作以膨胀石墨和单质硅粉为原料、水合硝酸钴为催化剂前驱体,在流通 Ar 气氛中反应合成 3C-SiC 纳米线,研究了反应温度、催化剂用量对合成碳化硅纳米线的影响,应用第一性原理计算了 Co 纳米颗粒催化合成 3C-SiC 纳米线的机理,在此基础上,研究了制备粉体的室温光致发光性能。

1 实验

1.1 原料

以膨胀石墨(纯度不小于 99%,质量分数,粒径不大于 88 μm,青岛腾盛达碳素机械有限公司)、金属 Si 粉(纯度不小于 99%,粒径不大于 2 μm,山东元昊硅材料有限公司)、水合硝酸钴(Co(NO₃)₂·6H₂O (分析纯,上海国药集团化学试剂有限公司)为原料,Isobam-104 (纯度不小于 99%,上海国药集团化学试剂有限公司)及无水乙醇(分析纯,上海国药集团化学试剂有限公司)等。

1.2 3C-SiC 纳米线的制备

按照 Isobam-104/Co 的摩尔比为 10:1 制备

$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 溶液, 之后加入 2 g 膨胀石墨和金属硅粉的混合粉体, 此混合粉体中膨胀石墨和硅粉的摩尔比为 1:1, 得到均匀悬浊液进行冷冻干燥约 48 h 得到原料的混合粉体。将所得粉体放在刚玉瓷舟中在 1073~1673 K 流动 Ar 气氛下(气体流量为 100 mL/min)的管式炉中进行反应 3 h, 最后自然冷却至室温, 得到产物粉体。

1.3 样品表征

用 X'pert Pro 型 X 射线衍射仪分析产物的物相组成, 测试条件: Cu 靶, 管电压 40 kV, 管电流 15 mA, 各物相卡片号: Si: ICDD 00-027-1402, SiC: ICDD 01-073-1665, C: ICDD 01-089-8487, 并采用 High-score plus 软件半定量计算产物中各物相的含量。用 Nova400NanoSEM 型场发射扫描电子显微镜观察产物的形貌, 并用 IE350PentaFETX-3 型能谱仪分析其元素组成。用 JEM-2100UHRSTEM 型透射电子显微镜研究产物的显微结构。用 F-4610 型荧光光谱仪研究产物的室温光致发光性能, 测试条件: 激发波长为 254 nm。

用自旋广义梯度近似(GGA)的第一性原理^[22]及 VASP 软件对催化剂的催化机理进行了研究^[23]。用平面波法(PAW)描述价电子和原子核的作用, 用 PBE 模式描述能量交换泛函, 电子密度的收敛极限为小于 10^{-5} eV, 优化结构中力学参数的收敛极限为吸附过程中每个原子小于 $0.02 \text{ eV}/\text{\AA}$ ^[24]。以块体上沿 (111)面切割而得的二十面体 Co_{55} 原子团簇为催化剂的计算模型。

结合能的定义(以 C—O 键为例)为:

$$E_{\text{CO}} = (E_{\text{C}} + E_{\text{O}}) - E_{\text{CO}} \quad (1)$$

吸附能的定义为:

$$E_{\text{ads}} = (E_{\text{sub}} + E_{\text{mol}}) - E_{(\text{sub}+\text{mol})} \quad (2)$$

其中: E_{ads} 为吸附能; $E_{(\text{sub}+\text{mol})}$ 为吸附 CO 分子后体系的总能量; E_{sub} 和 E_{mol} 分别为吸附前 Co_{55} 的能量和分子 CO 的能量。

电子在 Co_{55} 纳米团簇与 C=C 键、Si—O 键和 C—O 键之间的电荷转移通过电子云密度的变化来表示。电子云密度的变化 $\Delta\rho$ 定义(以 C—O 键为例)为:

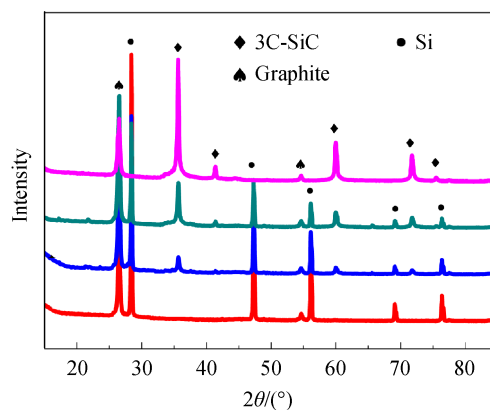
$$\Delta\rho = \rho_{(\text{Co}_{55}/\text{C}-\text{O})} - \rho_{(\text{Co}_{55})} - \rho_{(\text{C}-\text{O})} \quad (3)$$

其中: $\rho_{(\text{Co}_{55}/\text{C}-\text{O})}$ 为 Co_{55} 团簇与 C—O 键吸附后的电子云密度; $\rho_{(\text{Co}_{55})}$ 为吸附前 Co_{55} 纳米团簇的电子云密度; $\rho_{(\text{C}-\text{O})}$ 为吸附作用前 C—O 键的电子云密度。

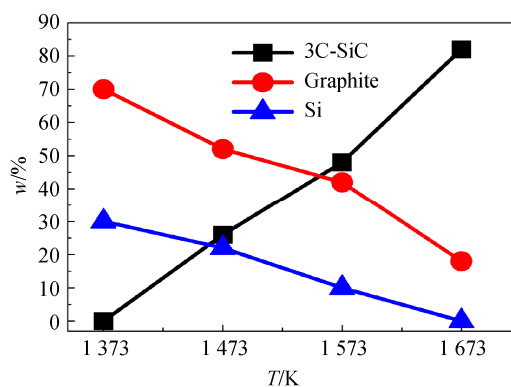
2 结果与讨论

2.1 无催化剂时以膨胀石墨和 Si 粉为原料反应合成 3C-SiC

图 1 为无催化剂加入及膨胀石墨/Si 摩尔比为 1:1 时不同温度下反应 3 h 后所得产物的 XRD 谱和物相相对含量。由图 1a 可知, 不加催化剂时, 3C-SiC 的开始生成温度为 1473 K, 但即使 1673 K 反应后产物中仍然有石墨剩余。采用 Highscore plus 软件半定量分析了不同温度反应时合成产物中各物相的相对含量(图 1b)。结果表明: 1473 K 反应 3 h 后产物中只生成了约 16% (质量分数)的 3C-SiC; 1573 K 反应 3 h 后产物中生成了约 50%的 3C-SiC, Si 粉和石墨都有大量剩余; 1673 K 反应 3 h 后产物中虽然生成了约 82%的 3C-SiC, 但仍有石墨剩余。



(a) XRD patterns



w is mass fraction.

(b) Relative contents

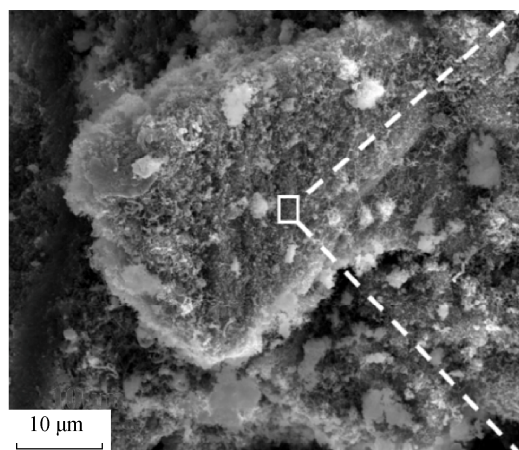
图 1 无催化剂时和不同温度条件下合成产物的 XRD 谱及各物相相对含量

Fig. 1 XRD patterns and relative contents of crystalline phases of samples synthesized at various temperatures without any catalyst

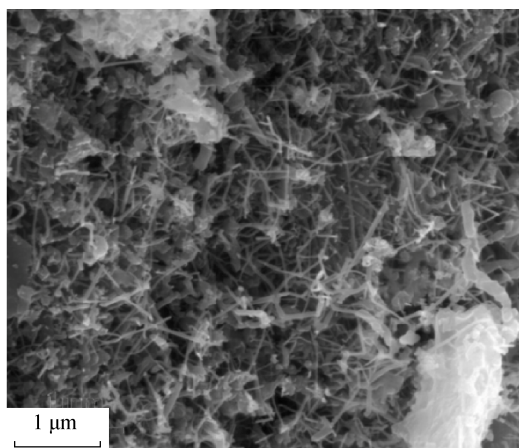
图 2 为 1673 K 反应后试样的 SEM 照片。由

图 2a 可以看出, 产物中生成了一些晶须状物质, 图 2b 的高倍显微照片表明晶须尺寸极不均匀。

以上结果表明, 即使反应温度为 1 673 K 时, 化学计量比的膨胀石墨和 Si 粉也只能反应生成约 82% 左右的 3C-SiC, 产物中残留大量未反应的石墨。



(a) High magnification



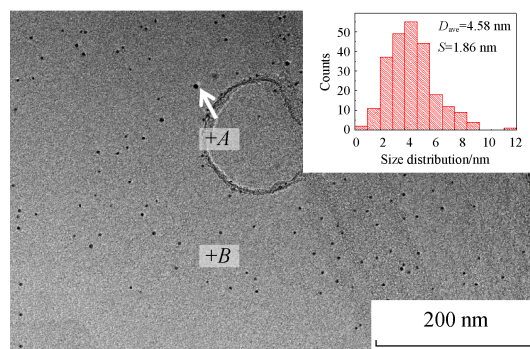
(b) Low magnification

图 2 1 673 K 无催化剂时合成产物的 SEM 照片

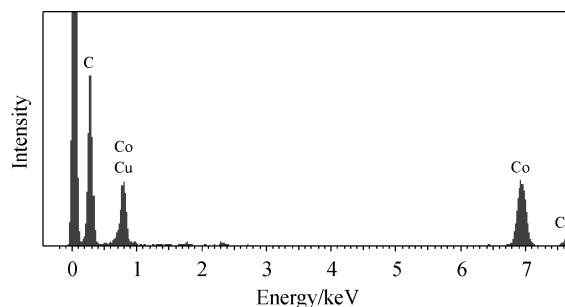
Fig. 2 SEM images of the sample synthesized at 1 673 K without any catalysts

2.2 硝酸钴为前驱体催化膨胀石墨/Si 粉反应合成 3C-SiC 粉体

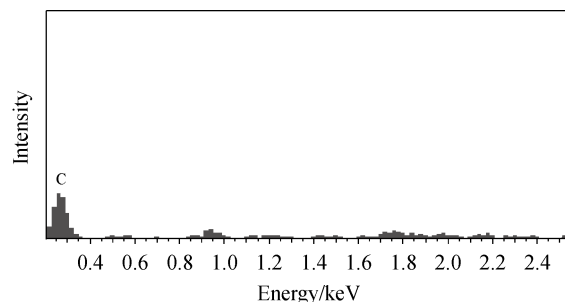
图 3 为 1 073 K 反应后所得粉体的 TEM 照片及 Co 纳米颗粒粒度分布图和 EDS 能谱分析结果。由图 3a 可以看出, 混合粉体经热处理后在层状结构上生成了大小均匀的颗粒, 颗粒为平均粒径约为 4.6 nm 的纳米颗粒。由图 3b 和图 3c 可见, 纳米颗粒的元素组成为 Co, 片状物质的元素组成为 C, 说明在此温度下处理, 可使硝酸钴分解为平均粒径为 4.6 nm 的 Co 纳米颗粒, 并均匀附着于膨胀石墨表面。



(a) TEM image and size distribution of Co nanoparticles



(b) EDS results of point A in Fig. 3(a)



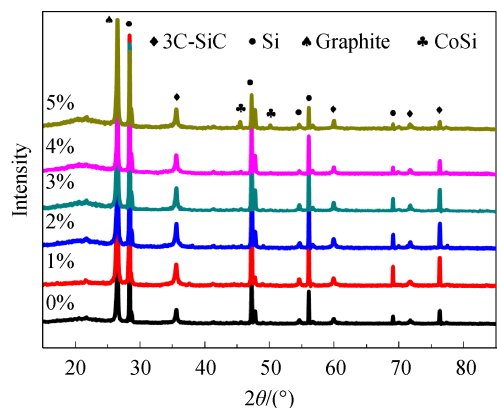
(c) EDS results of point B in Fig. 3(a)

图 3 Co 纳米颗粒负载在膨胀石墨上的 TEM 照片及 Co 颗粒的粒度分布图和能谱分析结果

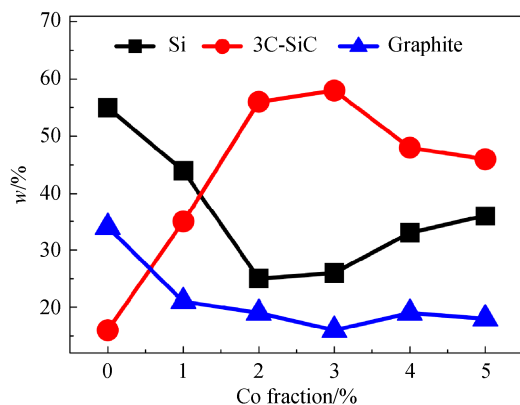
Fig. 3 TEM image and size distribution of Co nanoparticles on expanded graphite sheets and EDS results

图 4 为不同 Co 加入量时产物的 XRD 谱及物相相对含量。由图 4a 可知: 当 Co 的加入量为 0~3%, 产物 XRD 谱中硅的衍射峰逐渐减弱, 3C-SiC 的衍射峰逐渐增强; 当增加 Co 的加入量为 4%~5% 时, 3C-SiC 的衍射峰强度反而有所下降, 并且还出现了方石英的衍射峰。图 4b 的半定量计算表明: 当加入 3% 的 Co 催化剂时, 试样中 3C-SiC 的含量从不加催化剂时的 16% 增加为 58% 左右; 继续增加催化剂用量至 5% 时, 对 3C-SiC 的合成没有有利的影响。所以, Co 的最佳加入量为 3%, 其原因为: 当 Co 的加入量较小时, 体系中生成的粒度均匀的 Co 纳米颗粒促进了膨胀石墨和 Si 的反应, 此时与无催化剂加入的试样相比, 提高了 3C-SiC 的生成量, 但随着 Co 含量的增加, 催化剂前驱体 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的加

入量也随之增加, 前驱体 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 转化为 Co 的过程中, 体系中氧含量也随之增加, 导致了 Si 的氧化, 从而使产物中方石英相的量增加, 3C-SiC 的量降低。



(a) XRD patterns



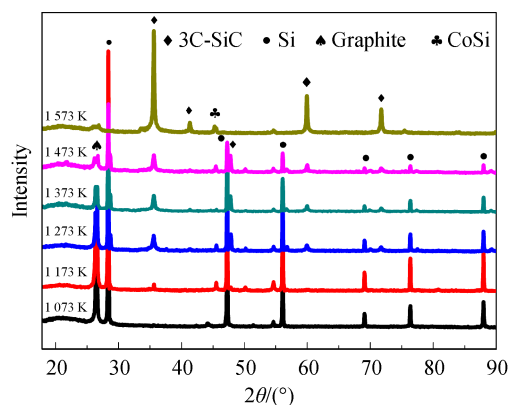
(b) Relative contents

图 4 不同 Co 加入量时产物的 XRD 谱及物相相对含量
Fig. 4 XRD patterns and relative contents of samples with various contents of Co

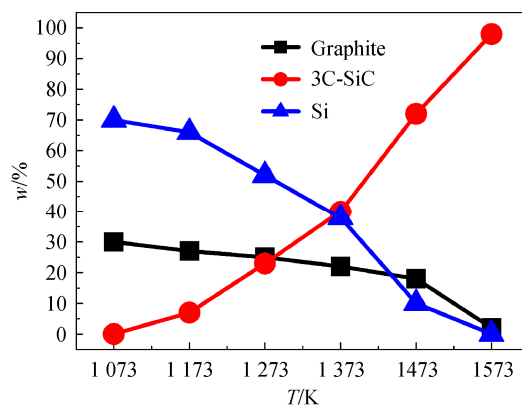
图 5 为 Co 加入量为 3%、膨胀石墨和 Si 摩尔比为 1:1、1 073~1 573 K 和反应 3 h 后所得产物的 XRD 谱及物相相对含量。由图 5a 可知: 反应温度为 1 073 K 时, 产物中只有 Si 和石墨的衍射峰, 说明此时还没有 3C-SiC 的生成; 当反应温度在 1 173~1 273 K 时, 产物 XRD 谱仍然以 Si 和石墨的衍射峰为主, 但出现了微弱的 3C-SiC 的衍射峰, 说明 3C-SiC 已经开始生成; 当反应温度继续升高至 1 373~1 473 K 时, 3C-SiC 的衍射峰变得非常明显, Si 和石墨的衍射峰明显减弱; 最后升高反应温度至 1 573 K, 产物 XRD 谱中只有 3C-SiC 的衍射峰, 说明膨胀石墨和 Si 之间的反应已经完成。

采用 Highscore plus 软件半定量分析了不同温度下合成产物中各物相的相对含量(图 5b)。结果表明: 1 073 K 时, 产物中 3C-SiC 的含量为 0; 当反应

温度为 1 173~1 473 K 时, 3C-SiC 的含量逐渐增加为 58%; 1 573 K 时, 产物中 3C-SiC 的含量为 100%。与无催化剂的试样相比(图 3), SiC 开始生成的温度和完全反应的温度至少降低了 100 K。Liang 等^[25]以石墨烯和 Si 粉为原料、Fe 为催化剂、1 573 K 真空气氛条件下制备了 3C-SiC 晶须, 但产物中仍残留大量的石墨烯、Si 粉和催化剂, 需用酸洗后才能得到 3C-SiC 和石墨烯的复合粉体; Ding 等^[26]在 NaF-NaCl 熔盐介质中、1 673 K 反应后在天然鳞片石墨表面合成了 3C-SiC 保护层来提高天然鳞片石墨的抗氧化性能, 虽然天然鳞片石墨的抗氧化性能有所提高, 但在熔盐介质中热处理后需要反复清洗才能得到产物粉体, 且制备温度较高。Li 等^[10]以 Si 粉为原料、天然鳞片石墨氧化插层处理后作为碳源, 在 1 673 K 反应 3 h 后的产物中才检测不到 Si 的衍射峰, 产物为 SiC 和膨胀石墨的复合粉体, 与这些工作相比, 本研究降低了 Si 粉和石墨完全反应的温度, 且得到了纯相 3C-SiC 粉体, 因此, 对非氧化物材料的低温催化制备有借鉴意义。



(a) XRD patterns



(b) Relative contents

图 5 不同温度下合成产物的 XRD 谱及物相相对含量
Fig. 5 XRD patterns and relative phase content of the synthesized products at different temperatures

图 6 为 1 073~1 523 K 反应 3 h 后所得产物的 SEM 照片。由图 6a 可知: 1 073 K 时所得试样中几乎没有晶须的生成, Si 粉和膨胀石墨基本还保持原始形貌。1 173 K 反应后, 样品显微结构中可见零星晶须状物质; 随着反应温度的升高, 晶须状物质由零星的几根变成团簇, 且直径也逐渐增大。由图 6g

中点 Q 处 EDS 的元素分析结果可知, 这些晶须状物质是由 C 元素和 Si 元素组成, 结合 XRD 的结果可以推测其为 3C-SiC 晶须。

为进一步确定图 6 中晶须状物质的结构及组成, 采用 TEM 对其进行表征(如图 7 所示)。由图 7a 可知, 合成晶须的直径约为 50 nm, 衍射花样的

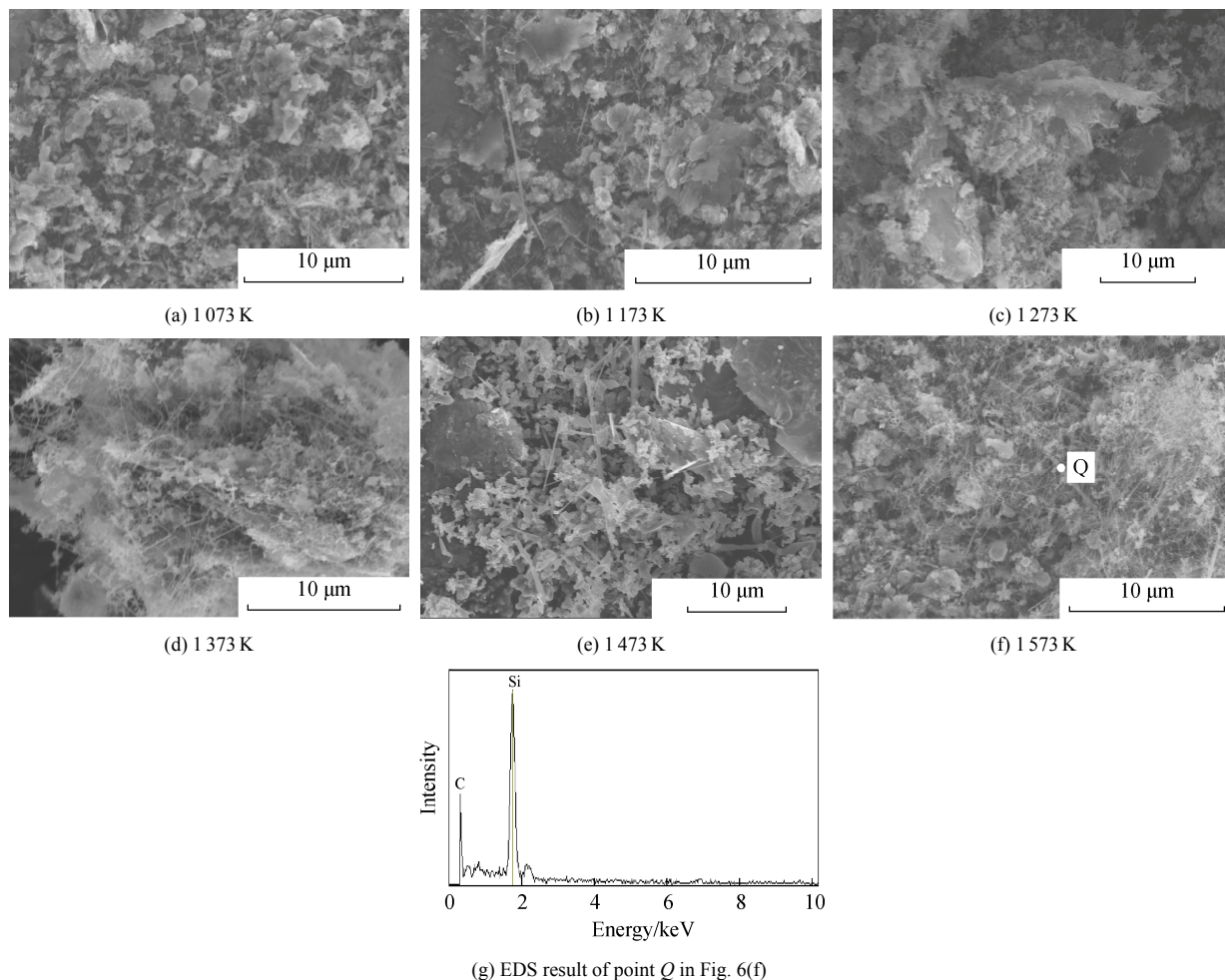


图 6 1 073~1 573 K 反应所得产物的 SEM 照片及 EDS
Fig. 6 SEM images and EDS of as-prepared 3C-SiC synthesized at 1 073–1 573 K

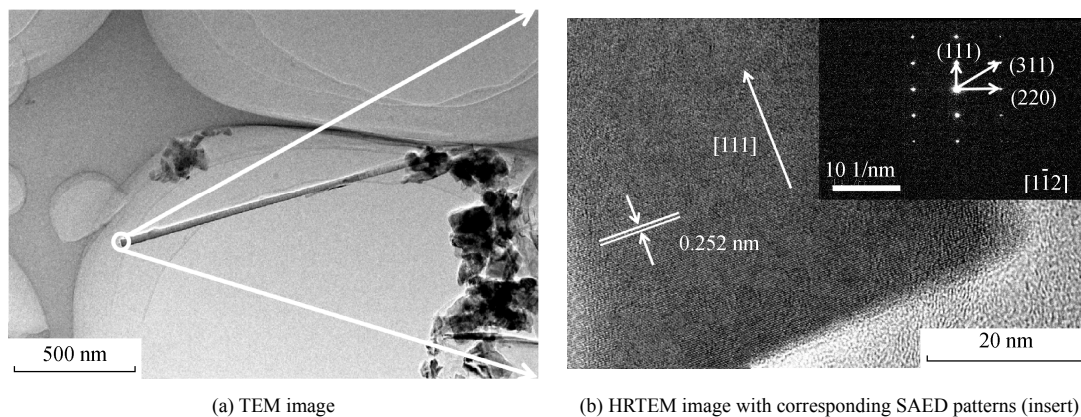
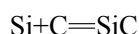


图 7 1 573 K 反应所得产物的 TEM 和 HRTEM 照片和 SAED 谱
Fig. 7 TEM and HRTEM images with corresponding SAED patterns of as-prepared sample synthesized at 1 573 K

标定结果表明, 该晶须为 3C-SiC, 由 HRTEM 照片(图 7b)可以看出, 晶须有清晰的晶格条纹, 条纹间距约为 0.25 nm, 与 3C-SiC (111)面的晶面间距(0.25 nm)相符, 表明 3C-SiC 晶须是沿着(111)晶面垂直方向生长。

2.3 Co 纳米颗粒低温催化膨胀石墨/Si 粉反应生成 3C-SiC 晶须的机理

2.1~2.2 节实验表明, Co 纳米颗粒对膨胀石墨和硅粉反应生成 3C-SiC 晶须有促进作用。晶须生长主要有 2 种机制^[27-29]: 气-固-液生长和气-固生长。气-固-液生长机制又分顶端生长和底端生长, 即在晶须的顶部或者底部分别存在催化剂液滴, 而且液滴的大小和晶须的直径相当。由图 6 中不同温度制备 SiC 的 SEM 形貌照片可以看出, 大部分 3C-SiC 晶须生长于膨胀石墨表面, 晶须的顶端和底部并没有观察到催化剂液滴的存在; 另一方面, 图 3 中 TEM 照片表明, 催化剂纳米颗粒基本在 4.6 nm 左右, 而图 6 和图 7 所示 SiC 晶须的直径都在 60 nm 左右, 两者相差十几倍。因此, 过渡金属纳米颗粒对 3C-SiC 晶须生成的促进作用和传统的气-固-液催化机理不同。图 5 中 XRD 分析结果表明, 3C-SiC 的开始生成温度约为 1 173 K, 而产物 SEM 照片(图 6)表明, 在更高的温度下才观察到大量 3C-SiC 晶须生成。基于这些实验结果和晶体生长理论, 推测催化剂作用下 3C-SiC 晶须的生长可分为以下 2 步: 1) 低温催化反应成核; 2) 高温气相反应生长。首先, 过渡金属硝酸盐钴通过浸渍过程均匀分布在膨胀石墨和 Si 粉表面, 加热过程中, 随着反应温度的升高, 催化剂前驱体 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 脱水、分解为 Co 的氧化物; 继续升高温度, 氧化物被膨胀石墨或 Si 原位还原为 Co 纳米颗粒并均匀地负载在膨胀石墨及硅粉的表面; 当温度升高到 1 173 K 时, 膨胀石墨和 Si 粉在纳米颗粒催化剂作用下反应生成 3C-SiC 的晶核[方程(4)], 虽然原位过渡金属纳米颗粒均匀地分散在反应物膨胀石墨和 Si 粉的表面可以催化大量 3C-SiC 均匀成核, 但由于不满足晶体动力学生长条件, 晶核无法在成核温度下继续生长为晶须。

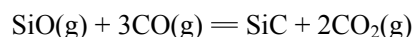


$$\Delta_r G_{3.4}^\theta = -68.497 + 0.007\,769\,T \text{ (kJ/mol)} \quad (4)$$

$\Delta_r G^\theta$ 为反应的 Gibbs 自由能。

随着反应温度的进一步升高和反应时间延长, 体系中 $\text{SiO}(\text{g})$ 和 $\text{CO}(\text{g})$ 的浓度逐渐增大, 一旦满足了 3C-SiC 晶须的生长条件, 在催化剂作用下将开始

形成 3C-SiC 晶须。由于 3C-SiC(111)面的表面能 ($0.28 \text{ erg} \cdot \text{m}^{-2}$) 远低于(110)面($0.35 \text{ erg} \cdot \text{m}^{-2}$)和(211)面($0.40 \text{ erg} \cdot \text{m}^{-2}$)的表面能(1 373 K 时), 因此, 在最低表面能原理的约束下, SiC 将在(111)面上优先沉积, 并最终实现 SiC 纳米线沿(111)面法线方向的生长。随着反应时间的延长, 晶须最终生长为具有较大长径比的 3C-SiC 晶须(方程(5))。



$$\Delta_r G_{3.5}^\theta = -32.336 + 0.3486\,T \text{ (kJ/mol)} \quad (5)$$

$\Delta_r G^\theta$ 为反应的 Gibbs 自由能。

2.4 Co 纳米团簇催化机理的第一性原理计算

第一性原理计算可用来解释催化剂的催化机理。计算表明^[30-33]: 催化剂与材料之间的相互作用可改变材料的电子结构、相互作用能、电荷分布及电子态密度等。

图 4~图 7 结果表明: Co 纳米颗粒的原位生成促进了膨胀石墨/硅粉反应合成 3C-SiC 粉体的过程。原因为: 1) 膨胀石墨层间 C=C 键的结合由于与 Co 纳米颗粒的相互作用而减弱, C 原子因此被活化而更易参与反应; 2) 体系中的 $\text{CO}(\text{g})$ 和 $\text{SiO}(\text{g})$ 分子在 Co 纳米颗粒的作用下也变得更易反应。为了分析 Co 纳米颗粒对合成 3C-SiC 的催化作用机理, 采用第一性原理计算了 Co 纳米颗粒与 C=C 双键、 $\text{CO}(\text{g})$ 分子和 $\text{SiO}(\text{g})$ 分子之间的相互作用, 分析了 Co 纳米颗粒与 C=C 键、 $\text{CO}(\text{g})$ 和 $\text{SiO}(\text{g})$ 相互作用前后的作用能、电子结构。首先用第一性原理平面波赝势法研究了 C=C 双键、Si—O 键和 C—O 键吸附在 Co_{55} 纳米团簇后的结构。

图 8 为自由状态下 C=C 双键、Si—O 键和 C—O 键及其吸附在 Co_{55} 团簇上可能的结构。表 1 为吸附前 C=C 双键、Si—O 键和 C—O 键的结合能和键长与吸附后其与 Co_{55} 的吸附能和键长。自由状态下 C=C 双键的结合能为 7.19 eV, 键长为 1.31 Å; Si—O 键的结合能为 12.02 eV, 键长为 1.53 Å; 自由状态下 C=O 键的结合能为 8.91 eV, 键长为 1.11 Å。

图 8a 为 C=C 键吸附在 Co_{55} 团簇上的 2 种结构, A1 吸附模式为 C=C 双键中每个 C 原子都和 3 个 Co 原子作用, 其吸附能为 7.60 eV; A2 吸附模式为 C=C 双键中只有 1 个 C 原子和 Co_{55} 原子相作用, 其吸附能为 4.47 eV, A1 吸附模式比 A2 吸附模式的吸附能高 70%, 显然这种结构更稳定, C=C 双键的键长也被拉长为 1.33 Å。

Si—O 键吸附在 Co_{55} 团簇上的情况与 C=C 键吸附在 Co_{55} 团簇上的情况相似, 如图 8b 所示。由

图 8b 可见, Si 及 O 原子都和 3 个 Co 原子作用时的吸附能为 2.40 eV (图 8e 中 B1), 只有 Si 原子和 Co₅₅ 团簇作用时的吸附能为 2.37 eV (图 8e 中 B2), 由此可知, Si 及 O 原子都和 3 个 Co 原子吸附的模式更稳定, 吸附后 Si—O 键的键长变为 1.72 Å。

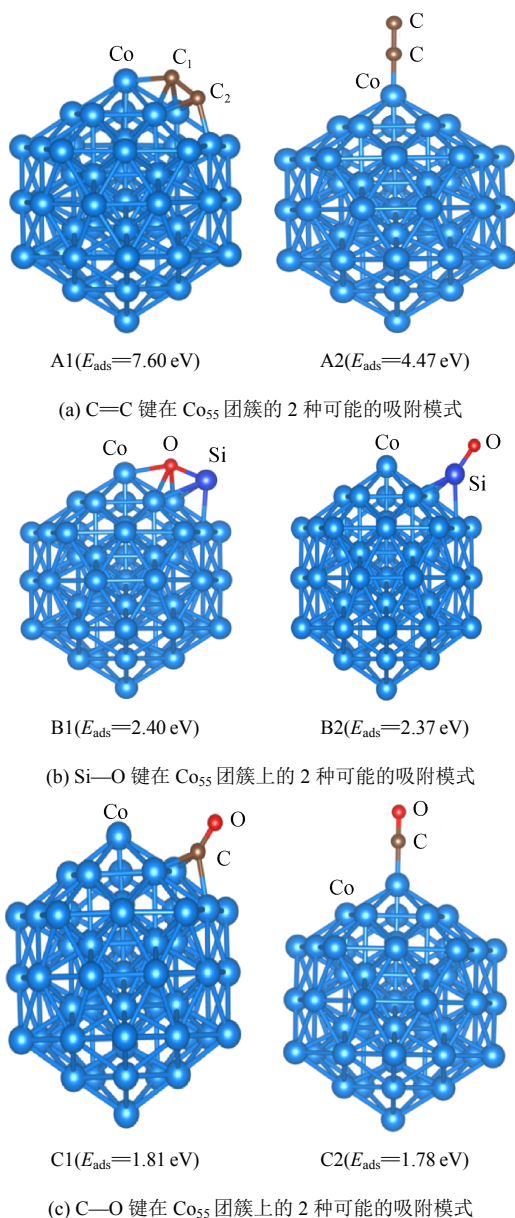


图 8 第一性原理计算的 C≡C 键、Si—O 键和 C—O 键与 Co₅₅ 纳米团簇表面吸附后可能的吸附结构中的键长与吸附能

Fig. 8 Adsorption configuration and adsorption energy of different structures of C≡C dimmer, SiO and CO molecules on surface of Co₅₅ nanoclusters based on first-principle calculations

C—O 键吸附在 Co₅₅ 团簇上的情况比较特殊 (图 8c)。2 种吸附模式都是只有 CO 分子中 C 原子和 Co₅₅ 团簇相互作用, C1 吸附模式为 C 原子和包

括 1 个顶点位置在内的 3 个 Co 原子作用, 吸附能为 1.81 eV; C2 吸附模式为 C 原子只和 1 个顶点位置的 Co 原子相互作用, 吸附能为 1.78 eV。C1 吸附模式的吸附能高于 C2, 其键长也被拉长为 1.21 Å, 说明这种吸附模式更加稳定。

表 1 C≡C 键、Si—O 键和 C—O 键与 Co₅₅ 吸附后的吸附能和键长

Table 1 Adsorption energy and bond length of C≡C dimmer, SiO and CO molecule adsorbed with Co₅₅ nanoclusters

Bond	Adsorption energy/eV	Bond length/Å
C≡C	7.60	1.33
Si—O	2.40	1.72
C—O	1.81	1.21

C≡C 键、Si—O 键和 C—O 键键长的变化本质上是其核外电子分布的变化, 以下研究了 3 种最稳定的吸附模式 (图 8 中 A1、B1 及 C1) 中核外电子云的分布情况。

图 9 为 Co 纳米团簇吸附 C≡C 键、Si—O 键和 C—O 键后 3 种最稳定吸附模式的电子云分布图, 灰色和黑色分别表示得电子和失电子状态。由图 9 可知, 电子分别从 Co 原子转移到 C≡C 键、Si—O 键和 C—O 键。

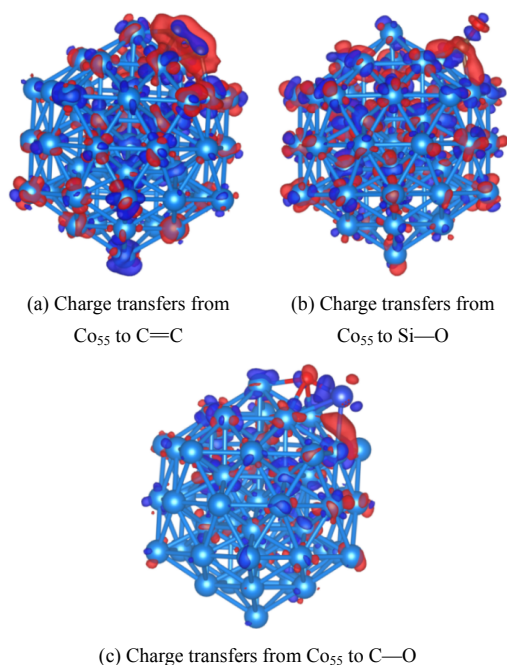


图 9 Co₅₅ 纳米团簇吸附 C≡C 键、Si—O 键和 C—O 键后最稳定结构的电子云分布

Fig. 9 Charge transfers in most stable structure from Co₅₅ nanoclusters to C≡C(a), Si—O(b) and C—O(c)

表 2 为根据 Bader 分析计算的 Co 纳米团簇吸附 C=C 键、Si—O 键和 C—O 键后各原子核外电子的转移情况。由表 2 可见, 没有吸附前, 图 8(a)A1 中 C₁ 和 C₂ 原子的净电量分别为: 4.0 e 和 4.0 e, 与 Co 纳米团簇吸附后分别变成 4.65 e 和 4.48 e, 整个 C=C 双键在吸附前后净电量变化为: (4.65 e+4.48 e)–(4.0 e+4.0 e)=1.13 e, 也就是电子从 Co₅₅ 团簇向 C=C 双键转移的电量为 1.13 e。同理, 计算得到电子从 Co₅₅ 团簇转移到 Si—O 键和 C—O 键的电量为 0.47 e 和 0.48 e。体系中 C 原子和 Si 原子得到了电子, O 原子和 Co 原子则失去了电子。电子转移也同样说明 Co₅₅ 纳米团簇和 C=C 键、Si—O 键及 C—O 键之间有较强的吸附作用。

表 2 C=C 键(a)、Si—O 键(b)和 C—O 键(c)与 Co₅₅ 吸附前后的带电量

Table 2 Net valence electrons of C=C dimer, and SiO and CO molecules before and after adsorping on Co₅₅ nanoclusters

Bond	Net valence electrons (e)			
	Before		After	
C=C	(C ₁ -4.00	C ₂ -4.00)	(C ₁ -4.65	C ₂ -4.48)
Si—O	(Si-2.70	O-7.30)	(Si-3.20	O-7.27)
C—O	(C-2.94	O-7.06)	(C-3.55	O-6.93)

C₁-4.00 means the net valence electrons of atom C1 in Fig.8aA1 is 4.00 e, and so on.

图 8、图 9、表 1 和表 2 的第一性原理计算结果表明, C=C 键、Si—O 键和 C—O 键与 Co₅₅ 团簇吸附后其键长变长, 结合强度减弱。电子云分布图表明, Co₅₅ 团簇向 C 及 Si 原子转移了电子。Co 纳米颗粒对 C=C 键、Si—O 键及 C—O 键的削弱有利于 3C-SiC 合成反应的进行, 最终降低了合成反应温度。

2.5 3C-SiC 纳米线的光致发光性能

图 10 为 Co 用量为 3% 及 C/Si 摩尔比为 1:1 时 1 573 K 反应 3 h 后合成 3C-SiC 纳米线的荧光光谱。由图 10 可见, 激发波长为 254 nm 时, 发射波长为 307 nm (带隙为 4.04 eV) 附近处有 1 个强的发光峰, 与 SiC 单晶的发光特征峰(带隙为 2.39 eV, 发射波长为 518 nm)相比有明显的蓝移^[34]。量子限域效应和缺陷结构都是引起 3C-SiC 荧光光谱蓝移的原因。当激发能量较高, 波长较低(250~320 nm)时, 影响 3C-SiC 荧光光谱蓝移的主要是缺陷结构, 当激发能量降低, 波长增加(320~400 nm)时, 量子限域效应和缺陷结构将同时起作用^[35]。由于本工作的激发波

长为 254 nm, 蓝移的原因主要是由于 3C-SiC 纳米晶须中存在较多的缺陷所导致。

在波长为 313 nm 附近有 1 个弱发光肩峰, 并在发光峰的顶端出现了劈裂现象, 在 347、364、376 nm 及 399 nm 还有 4 组弱的发光峰, 这种劈裂现象同样是由于 3C-SiC 纳米晶须中的缺陷导致。

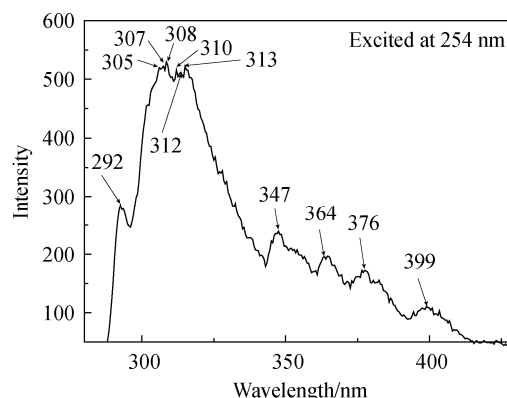


图 10 1 573 K 反应合成 3C-SiC 的室温荧光光谱

Fig. 10 Room temperature photoluminescence spectrum of as prepared 3C-SiC fired at 1 573 K

3 结论

1) 催化剂 Co 的加入降低了硅粉碳化反应的开始温度和完全结束温度, Co 的加入量为 3% 及 C/Si 摩尔比为 1:1 时, 1 573 K 反应 3 h 后所合成的 3C-SiC 纳米线直径为 50~60 nm、长度约为几十微米, 并沿(111)面的法线方向生长。

2) Co 纳米颗粒低温催化膨胀石墨/Si 粉反应生成 3C-SiC 晶须的生长机理为气-固反应。

3) Co 纳米颗粒与反应物之间强的吸附作用降低了 C=C 键、Si—O 键和 C—O 键之间的结合, 促进了 SiC 的成核与生长。

4) 激发波长为 254 nm 时, 3C-SiC 纳米线的光致发光光谱的特征发光峰在 307 nm (4.04 eV), 纳米材料的量子限域效应是产生蓝移现象的主要原因。

参考文献:

- [1] NIKOLAEV S N. Structural and optical properties of silicon carbide powders synthesized from organosilane using high-temperature high-pressure method[J]. *Nanomaterials*, 2021, 11: 3111.
- [2] NGUYEN S T, TAKAHASHI T, OKAWA A, et al. Improving self-healing ability and flexural strength of ytterbium silicate-based nanocomposites with silicon carbide nanoparticulates and whiskers[J]. *J Ceram Soc JPN*, 2021, 129(4): 209–216.
- [3] DING M, STAR A. Synthesis of one-dimensional SiC nanostructures from a glassy buckypaper[J]. *ACS Appl Mater Inter*, 2013, 5(6): 1928–1936.
- [4] SU J N, YANG Y, REN J Q, et al. Study on magnetic properties of

- Fe-doped 3C-SiC nanowires. *J Crys Growth*, 2020, 532: 125412.
- [5] SUN X H, LI C P, WONG W K, et al. Formation of silicon carbide nanotubes and nanowires via reaction of silicon (from disproportionation of silicon monoxide) with carbon nanotubes[J]. *J Am Chem Soc*, 2002, 124(48): 14464–14471.
- [6] SHI W, ZHENG Y, PENG H, et al. Laser ablation synthesis and optical characterization of silicon carbide nanowires[J]. *J Am Ceram Soc*, 2010, 83(12): 3228–3230.
- [7] ZHAO H S, SHI L M, LI Z Q, et al. Silicon carbide nanowires synthesized with phenolic resin and silicon powders[J]. *Physica E*, 2009, 41(4): 753–756.
- [8] NIU J J, WANG J N. An approach to the synthesis of silicon carbide nanowires by simple thermal evaporation of ferrocene onto silicon wafers[J]. *Eur J Inorg Chem*, 2010, 2007(25): 4006–4010.
- [9] ROCCAFORTE F, GIANNAZZO F, RAINERI V. Nanoscale transport properties at silicon carbide interfaces[J]. *J Phys D Appl Phys*, 2010, 43(22): 223001.
- [10] LI Y W, WANG Q H, FAN H, et al. Synthesis of silicon carbide whiskers using reactive graphite as template[J]. *Ceram Int*, 2014, 40(1): 1481–1488.
- [11] WEI J, LI K Z, LI H J, et al. Photoluminescence performance of SiC nanowires, whiskers and agglomerated nanoparticles synthesized from activated carbon[J]. *Phys E*, 2009, 41(8): 1616–1620.
- [12] CHEN J J, SHI Q, XIN L P, et al. A simple catalyst-free route for large-scale synthesis of SiC nanowires[J]. *J Alloy Compd*, 2011, 509(24): 6844–6847.
- [13] WANG Q H, LI Y W, JIN S L, et al. Catalyst-free hybridization of silicon carbide whiskers and expanded graphite by vapor deposition method[J]. *Ceram Int*, 2015, 41(10): 14359–14366.
- [14] XIONG Q M, CHEN Z, HUANG J T, et al. Preparation, structure and mechanical properties of Sialon ceramics by transition metal-catalyzed nitriding reaction[J]. *Rare Met*, 2020, 39: 589–596.
- [15] LU L L, ZHANG S W, ZHANG H J, et al. Structures and mechanical properties of Fe, Cr-incorporated β -Si₃AlON₇: First-principles study[J]. *Ceram Int*, 2016, 42(10): 11924–11929.
- [16] GU Y J, LU L L, ZHANG H J, et al. Nitridation of silicon powders catalyzed by cobalt nanoparticles[J]. *J Am Ceram Soc*, 2015, 98(6): 1762–1768.
- [17] 黄珍霞, 梁峰, 王军凯, 等. 钴纳米颗粒催化酚醛树脂制备碳纳米管[J]. *硅酸盐学报*, 2016, 44(9): 1388–1394.
HUANG Zhenxia, LIANG Feng, WANG Junkai, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2016, 44(9): 1388–1394.
- [18] 王军凯, 李俊怡, 梁峰, 等. 以酚醛树脂为碳源低温催化反应合成碳化硅粉体[J]. *硅酸盐学报*, 2016, 44(12): 1798–1804.
WANG Junkai, LI Junyi, LIANG Feng, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2016, 44(12): 1798–1804.
- [19] 王晨, 傅尧, 刘磊, 等. Fe和Co催化的碳—碳偶联反应的最新进展[J]. *有机化学*, 2007, 27(6): 703–723.
WANG Chen, FU Yao, LIU Lei, et al. *Chin J Org Chem(in Chinese)*, 2007, 27(6): 703–723.
- [20] 杨子芹, 沈曾民, 陈晓红, 等. Co催化热分解制备弯曲碳纳米管的研究[J]. *新型炭材料*, 2000, 15(2): 34–38.
YANG Ziqin, SHEN Zengmin, CHEN Xiaohong, et al. *New Carbon Mater(in Chinese)*, 2000, 15(2): 34–38.
- [21] 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: 209–215.
- [22] JOHN W, SHAM L J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects[J]. *Phys Rev*, 2008, 140(4A): A1133–A1138.
- [23] KRESSE G, FURTHMULLER J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set[J]. *Phys Rev B*, 1996, 54(16): 11169–11186.
- [24] N'DIAYE A, BLEIKAMP S, FEIBELMAN P J, et al. Two dimensional Ir-cluster lattices on moiré of graphene with Ir(111)[J]. *Phys*, 2006, 97(21): 215501.
- [25] LIANG C H, MENG G W, ZHANG L D. Large-scale synthesis of β -SiC nanowires by using mesoporous silica embedded with Fe nanoparticles[J]. *Chem Phys Lett*, 2000, 329(3/4): 323–328.
- [26] WANG D, XUE C, BAI H, et al. Silicon carbide nanowires grown on graphene sheets[J]. *Ceram Int*, 2015, 41(4): 5473–5477.
- [27] LI X, ZHANG G, TRONSTAD R, et al. Synthesis of SiC whiskers by VLS and VS process[J]. *Ceram Int*, 2016, 42(5): 5668–5676.
- [28] RAJU M, SEN S, SARKAR D, et al. Synthesis of 3C-silicon carbide 1D structures by carbothermal reduction process[J]. *J Alloy Compd*, 2021, 857: 158243.
- [29] MBUYA C O L, OKOYE-CHINE C G, RAMUTSINDELA K, et al. Microwave modification of cobalt supported on beta silicon carbide catalyst for Fischer-Tropsch synthesis. *Reac Kinet Mech Cat*, 2022, 135: 287–301.
- [30] HAN L, HUANG L, DONG L H, et al. Low temperature preparation of high-performance porous ceramics composed of anorthite platelets[J]. *J Am Ceram Soc*, 2020, 103: 5365–5373.
- [31] LIU J H, GU Y J, LI F L, et al. Catalytic nitridation preparation of high-performance Si₃N_{4(w)}-SiC composite using Fe₂O₃ nano-particle catalyst: Experimental and DFT studies[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2017, 37(15): 4467–4474.
- [32] GUAN K K, WANG L Q, HUANG L, et al. Synthesis and high catalytic activity of ISOBAM-104 stabilized Fe colloidal catalysts for hydrogen generation[J]. *Catal Today*, 2021, 374: 20–28.
- [33] WANG H F, ZHANG H J, BI Y B, et al. Effects of different catalysts on performance of self-bonded SiC refractories[J]. *Ceram Int*, 2021, 47(19): 27863–27872.
- [34] WU X L, FAN J Y, QIU T, et al. Experimental evidence for the quantum confinement effect in 3C-SiC nanocrystallites[J]. *Phys Rev Lett*, 2005, 94(2): 026102.
- [35] SHEN Z Z, CHEN J H, LI B, et al. A novel two-stage synthesis for 3C-SiC nanowires by carbothermic reduction and their photoluminescence properties[J]. *J Mater Sci*, 2019, 54(4): 12450–12462.
- [36] LI X T, WEI J, CHEN B, et al. Effective electromagnetic wave absorption and photoluminescence performances of flexible SiC nanowires membrane[J]. *Ceram Int*, 2021, 47(12): 17615–17626.