

催化反应制备碳化硅纳米粉体的 密度泛函理论计算及实验研究

王军凯, 韩磊, 黄亮, 张海军, 李俊怡, 李赛赛

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

摘要 以 Si_{55} , $\text{Si}_{43}\text{M}_{12}$ 和 $\text{Si}_{37}\text{M}_{18}$ ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Co}$ 或 Ni) 团簇为模型, 采用密度泛函理论(DFT)研究了 Fe, Co 及 Ni 纳米团簇催化硅粉转化为 SiC 的机理. 计算结果表明, Fe, Co 及 Ni 纳米催化剂先与 Si 形成合金, 拉长并弱化 Si—Si 键的强度, 起到活化 Si 粉的作用; 合金的形成有利于 C 原子的吸附及 Si 原子和 C 原子间的反应; Fe 的催化能力强于 Co 和 Ni. 在此基础上, 以 Si 粉和酚醛树脂为原料, 以 Fe, Co 及 Ni 硝酸盐为催化剂前驱体, 通过微波加热反应制备了 3C-SiC 纳米粉体. 研究了催化剂种类、反应温度、催化剂用量和反应时间等对制备 3C-SiC 纳米粉体的影响. 结果表明, 催化剂 Fe, Co 和 Ni 的加入均可显著降低 3C-SiC 的合成温度. 当以 2.0% (质量分数) 的 Fe 为催化剂时, Si 粉在 1100 °C 下反应 30 min 后即可全部转化为 3C-SiC 纳米粉体; 而在相同条件下, 无催化剂时 Si 粉的完全转化温度为 1250 °C; Fe 的催化效果优于 Co 和 Ni, 与 DFT 计算结果吻合.

关键词 密度泛函理论; 碳化硅纳米粉体; 催化碳化反应; 硅粉; 酚醛树脂

中图分类号 O641; TB35

文献标志码 A

碳化硅具有熔点高、硬度大、高温强度大、抗蠕变性能好、耐磨损、耐化学腐蚀、热膨胀系数小及热传导率高等优点, 因而在陶瓷、复合材料、耐磨材料及催化等领域具有广泛的应用前景^[1,2]. 目前, 碳化硅的制备方法主要有电弧放电法^[3]、化学气相沉积法^[4]、溶胶-凝胶法^[5]、熔盐法^[6,7]、碳热还原法^[8]和硅碳直接反应法^[9,10]等. 电弧放电法和化学气相沉积法所得碳化硅产物基本为晶须状, 但产量较低. 其它几种方法虽能制备颗粒状碳化硅, 也能制备晶须状碳化硅, 但在不同程度上均存在产物产量低(熔盐法)或合成温度高等缺点. 硅碳直接反应法具有合成温度较低及产量较大等优点, 是合成碳化硅粉体的理想方法.

闫晓燕等^[11]以酚醛树脂为碳源, 正硅酸乙酯为硅源, 硝酸锆为催化剂制备了 3C-SiC 粉体, 结果表明氧化锆的引入为 3C-SiC 的生长提供了有利的生长点. Wang 等^[12]以硝酸铁为催化剂制备了具有周期孪晶结构的 3C-SiC 纳米线. 徐武军等^[13]以正硅酸乙酯及聚乙烯吡咯烷酮为反应前驱体, 以硝酸铁为催化剂, 采用溶胶-凝胶/碳热还原法制备了塔状 3C-SiC 纳米棒. 以上研究结果表明, 催化剂的存在可显著促进碳化硅的低温快速合成, 显著提高 3C-SiC 的产率. 我们^[14]曾以酚醛树脂和硅粉为原料, 以 Ni 为催化剂, 在 1300 °C 下制备了纯相的 3C-SiC 粉体; 而未加催化剂时, 纯相 3C-SiC 的合成温度则为 1350 °C. 詹瑛瑛等^[15]采用蔗糖为碳源, 正硅酸乙酯(TEOS)为硅源, 分别以硝酸铁和硝酸镍为催化剂, 采用溶胶-凝胶结合碳热还原法合成了多孔碳化硅, 结果表明, 以铁为催化剂时最有利于碳化硅的合成.

尽管催化剂的加入确实显著促进了 Si 向 SiC 的转化, 但其催化机理尚不明确. 近年来, 随着计算化学的发展和应用, 密度泛函理论(DFT)被广泛应用于化学、物理、材料和生物等领域, 通过计算不

收稿日期: 2017-04-24. 网络出版日期: 2017-08-25.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 51472184, 51472185)和湖北省教育厅高等学校优秀中青年科技创新团队计划项目(批准号: T201602)资助.

联系人简介: 张海军, 男, 博士, 教授, 主要从事纳米催化及高温陶瓷方面的研究. E-mail: zhanghaijun@wust.edu.cn

不仅可以得到材料的电子结构,还可以预测实验现象,揭示催化反应的机理^[16-24].

基于此,本文以 Si_{55} , $\text{Si}_{43}\text{M}_{12}$ 和 $\text{Si}_{37}\text{M}_{18}$ ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Co}$ 或 Ni) 纳米团簇为模型,通过 DFT 计算研究了 Fe, Co 及 Ni 纳米团簇催化硅粉转化为 SiC 的机理;并在此基础上,以 Si 粉和酚醛树脂为原料,以 Fe, Co 及 Ni 硝酸盐为催化剂前驱体,通过微波加热反应制备了 3C-SiC 纳米粉体. 研究了催化剂的种类、反应温度、催化剂用量和反应时间等对制备 3C-SiC 纳米粉体的影响.

1 实验部分

1.1 理论计算

计算采用的金属团簇结构均为十四面体,由(111)面和(100)面组成^[25]. 计算过程如下:采用 Si_{55} 纳米团簇及 $\text{Si}_{43}\text{M}_{12}$ 和 $\text{Si}_{37}\text{M}_{18}$ ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Co}$ 或 Ni) 合金纳米团簇作为计算模型,使用 Dmol³ 程序包进行计算. 电子交换和相关能利用广义梯度近似(GGA)泛函 PBE 在包含相对论效应双数值极化函数基组 DNP 水平上进行计算. 数值积分精度采用每个原子约 1000 个格点,轨道截断值为 0.45 nm. 自洽场(SCF)计算收敛标准为电子密度变化小于 1×10^{-5} eV. 在 PBE/DNP 理论水平上对上述原子团簇的结构进行全优化计算,具体参数如下:能量的收敛标准为 5.44×10^{-3} eV,力参数收敛标准为 1.088 eV/nm,最大位移收敛标准为 5.0×10^{-4} nm. 分别计算了 Si_{55} 纳米团簇、 $\text{Si}_{43}\text{M}_{12}$ 和 $\text{Si}_{37}\text{M}_{18}$ 合金纳米团簇的内聚能及(111)面[金属团簇中(111)面为暴露最多的面^[26]]上边缘位置 Si—Si 键的键长. 并在此基础上,分别计算了 C 原子在 Si_{55} , $\text{Si}_{43}\text{M}_{12}$ 和 $\text{Si}_{37}\text{M}_{18}$ 纳米团簇上的吸附能. 内聚能和吸附能的计算公式如下:

$$E_{\text{coh}} = nE(\text{Si}) + (55 - n)E(\text{M}) - E(\text{Si}_n\text{M}_{55-n}) \quad (1)$$

$$E_{\text{ads}} = E(\text{C}) + E(\text{Si}_n\text{M}_{55-n}) - E(\text{Si}_n\text{M}_{55-n}\text{C}) \quad (2)$$

式中: E_{coh} 为内聚能; E_{ads} 为吸附能; $E(\text{Si})$ 为单个 Si 原子的能量; $E(\text{C})$ 为单个 C 原子的能量; $E(\text{M})$ 为单个 M 原子的能量; $E(\text{Si}_n\text{M}_{55-n})$ 为 $\text{Si}_n\text{M}_{55-n}$ 团簇的能量; $E(\text{Si}_n\text{M}_{55-n}\text{C})$ 为 C 原子吸附于 $\text{Si}_n\text{M}_{55-n}$ 团簇后的总能量; n 为团簇模型中 Si 原子的个数.

1.2 试剂与仪器

酚醛树脂[2221,黏度 = 10~30 Pa·s,固含量 ≥ 75% (质量分数),残碳率 ≥ 42% (质量分数),游离酚 ≤ 10% (质量分数),水分 ≤ 5%,pH = 6.0~7.5],武汉力发公司; Si 粉[<2 μm,阿拉丁试剂(上海)有限公司];硝酸铁[$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$,分析纯]、硝酸钴[$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,分析纯]、硝酸镍[$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,分析纯],国药集团化学试剂有限公司;无水乙醇(天津博迪化工股份有限公司).

X'pert Pro 型 X 射线衍射仪(PANalytical, Netherlands, 40kV, 40 mA); 场发射扫描电子显微镜(FESEM, Nova400NanoSEM, FEI Co., USA, 15 kV); 透射电子显微镜(TEM, JEM-2100UHRSTEM, JEOL, Japan, 200 kV).

1.3 样品制备

SiC 纳米粉体的制备:(1) 将 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 分别溶于 60 mL 无水乙醇中,然后将上述 3 份溶液分别滴加到 60 g 硅粉中[$\text{M}/\text{Si}=0.5\%, 1.0\%, 1.5\%$ 和 2.0% (质量分数), $\text{M}=\text{Fe}, \text{Co}$ 或 Ni],静置 24 h 后放入干燥箱中于 80 °C 下干燥 12 h,而后在氩气气氛下经 600 °C 热处理 1 h 得到表面负载有催化剂的硅粉;(2) 将负载有催化剂的硅粉研磨后与 200 g 酚醛树脂均匀混合,先在 80 °C 下固化 12 h,再在 120 °C 下固化 24 h,将固化后的样品在氩气气氛于 900 °C 下保温 2 h 预处理;(3) 采用微波加热炉(HAMiLab-V3000, 3 kW, 2.45 GHz,长沙隆泰微波热工有限公司)将预处理后的样品升温至 1000~1300 °C,并分别保温 10, 20 和 30 min.

2 结果与讨论

2.1 Fe, Co 及 Ni 纳米催化剂催化 Si 粉制备 SiC 的反应机理

采用金属纳米颗粒为催化剂催化 Si 粉制备 SiC 的过程中,金属纳米颗粒与 Si 形成合金,进而起到催化作用^[23,27,28]. Si 和 C 反应生成 SiC 的过程既有 Si—Si 键的断裂又有 Si—C 键的形成. 因此, Fe, Co 和 Ni 催化 Si 粉和 C 反应生成 SiC 的过程为:一方面, Si—Si 键的存在使 Si 粉颗粒很难解离,但当 Si

颗粒与吸附在其表面的金属纳米颗粒形成合金后, Si 原子与 Si 原子之间的键长可能会被拉长, 从而削弱了 Si—Si 键的结合强度, 使 Si 颗粒更易解离; 另一方面, 与单独的 Si 颗粒相比, 合金的形成可能会促进碳原子的吸附, 进而加快 Si 原子与 C 原子反应生成 SiC 的进程.

为验证以上推论, 以 Si_{55} 纳米团簇和 Si—M (M=Fe, Co 或 Ni) 合金纳米团簇 ($\text{Si}_{43}\text{M}_{12}$ 和 $\text{Si}_{37}\text{M}_{18}$) 作为计算模型(图 1), 采用 DFT 计算研究了这些团簇的稳定性, 计算结果列于表 1. 结果表明, 对单独的 Si_{55} 团簇, 其内聚能为 582.458 kJ/mol; 当该 Si 团簇中掺入 12 个 M 原子形成 $\text{Si}_{43}\text{M}_{12}$ 合金时 ($\text{Si}_{43}\text{Fe}_{12}$, $\text{Si}_{43}\text{Co}_{12}$ 及 $\text{Si}_{43}\text{Ni}_{12}$), 其内聚能分别增加至 1547.250, 1026.045 和 940.142 kJ/mol; 当团簇中进一步掺入 18 个 M 原子形成 $\text{Si}_{37}\text{M}_{18}$ 合金时 ($\text{Si}_{37}\text{Fe}_{18}$, $\text{Si}_{37}\text{Co}_{18}$ 及 $\text{Si}_{37}\text{Ni}_{18}$), 其内聚能又进一步分别增加至 1608.136, 1108.224 和 1165.307 kJ/mol; 所有合金团簇的内聚能均远大于 Si_{55} 团簇的内聚能. 由于内聚能越大体系越稳定^[29], 表明 Si—M 合金团簇比 Si 团簇更稳定, 即在催化剂 M 存在的条件下, Si—M 合金很易形成. 同时, 计算结果还表明, 在 Si—M 合金团簇中, Si—Fe 合金比 Si—Co 和 Si—Ni 更易形成.

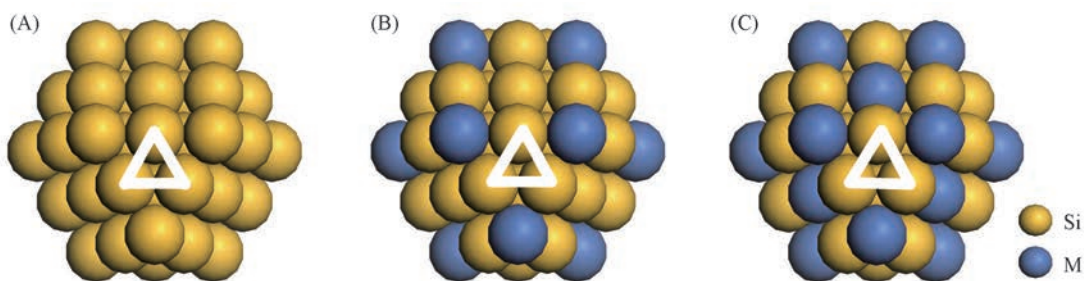


Fig.1 Calculation models of Si_{55} (A), $\text{Si}_{43}\text{M}_{12}$ (B) and $\text{Si}_{37}\text{M}_{18}$ (C) (M=Fe, Co, Ni) nanoclusters

Table 1 Cohesive energies of Si_{55} , $\text{Si}_{43}\text{M}_{12}$ and $\text{Si}_{37}\text{M}_{18}$ nanoclusters and adsorption energy of C atom adsorbed on (111) face of Si_{55} , $\text{Si}_{43}\text{M}_{12}$ and $\text{Si}_{37}\text{M}_{18}$ nanoclusters

Clusters composition	Cohesive energy/(kJ · mol ⁻¹)	Adsorption energy/(kJ · mol ⁻¹)
Si_{55}	582.458	—
$\text{Si}_{43}\text{Fe}_{12}$	1547.250	—
$\text{Si}_{43}\text{Co}_{12}$	1026.045	—
$\text{Si}_{43}\text{Ni}_{12}$	940.142	—
$\text{Si}_{37}\text{Fe}_{18}$	1608.136	—
$\text{Si}_{37}\text{Co}_{18}$	1108.224	—
$\text{Si}_{37}\text{Ni}_{18}$	1165.307	—
C— Si_{55}	—	13.6526
C— $\text{Si}_{43}\text{Fe}_{12}$	—	37.2821
C— $\text{Si}_{43}\text{Co}_{12}$	—	15.7530
C— $\text{Si}_{43}\text{Ni}_{12}$	—	19.9538
C— $\text{Si}_{37}\text{Fe}_{18}$	—	36.2319
C— $\text{Si}_{37}\text{Co}_{18}$	—	18.6411
C— $\text{Si}_{37}\text{Ni}_{18}$	—	41.4829

为研究 Fe, Co 和 Ni 金属纳米颗粒催化 Si 粉解离的机理, 计算了这些纳米团簇中处于 (111) 面上边缘位置的 Si 原子间的键长(图 1 横线所示), 计算结果列于表 2. 结果表明, Si_{55} 纳米团簇 (111) 面上边缘 Si 原子之间的键长为 0.4619 nm; $\text{Si}_{43}\text{M}_{12}$ 合金团簇 (111) 面上边缘 Si 原子之间的键长分别为 0.4950 nm ($\text{Si}_{43}\text{Fe}_{12}$), 0.4738 nm ($\text{Si}_{43}\text{Co}_{12}$) 和 0.4625 nm ($\text{Si}_{43}\text{Ni}_{12}$); $\text{Si}_{37}\text{M}_{18}$ 纳米团簇 (111) 面上边缘 Si 原子之间的键长分别增长至 0.5384 nm ($\text{Si}_{37}\text{Fe}_{18}$), 0.4989 nm ($\text{Si}_{37}\text{Co}_{18}$) 和 0.4990 nm ($\text{Si}_{37}\text{Ni}_{18}$). 表明 Si—M 合金的形成可使 Si 原子之间的键长显著增长, 削弱了 Si 原子间的结合强度, 最终促进了 Si 颗粒在高温下的解离. 计算结果还表明, Fe 催化 Si 粉解离的效果要强于 Co 和 Ni.

为了验证 Si—M 合金的形成可以促进 C 原子在其上的吸附, 分别采用 DFT 计算了 C 原子在 Si_{55} 和 Si—M 合金上的吸附能(图 2 和表 1). 可见, C 原子在 Si—M 合金上的吸附能大于 C 原子在 Si 上的吸

附能. 说明当 Si 与催化剂形成合金后, 对 C 原子的吸引能力增强, 间接促进了 Si 和 C 的反应. 从表 1 还可见, C 原子在 Si—Fe 合金 ($\text{Si}_{43}\text{Fe}_{12}$ 和 $\text{Si}_{37}\text{Fe}_{18}$) 上的吸附能与 C 原子在 $\text{Si}_{37}\text{Ni}_{18}$ 上的吸附能数值相差不多, 但远大于 C 原子在 $\text{Si}_{43}\text{Co}_{12}$, $\text{Si}_{37}\text{Co}_{18}$ 和 $\text{Si}_{43}\text{Ni}_{12}$ 上的吸附能. 表明与 Si—Co 和 Si—Ni 合金相比, Si—Fe 合金对 C 原子的吸引作用更强, 这可能更有利于其催化 Si 与 C 发生反应生成 SiC.

Table 2 Bond length of Si atoms at edge sites on (111) face of Si_{55} , $\text{Si}_{43}\text{M}_{12}$ and $\text{Si}_{37}\text{M}_{18}$ clusters

Clusters composition	Bond length of Si atoms at edge sites on (111) face/nm	Clusters composition	Bond length of Si atoms at edge sites on (111) face/nm
Si_{55}	0.4619	$\text{Si}_{37}\text{Fe}_{18}$	0.5384
$\text{Si}_{43}\text{Fe}_{12}$	0.4950	$\text{Si}_{37}\text{Co}_{18}$	0.4989
$\text{Si}_{43}\text{Co}_{12}$	0.4738	$\text{Si}_{37}\text{Ni}_{18}$	0.4990
$\text{Si}_{43}\text{Ni}_{12}$	0.4625		

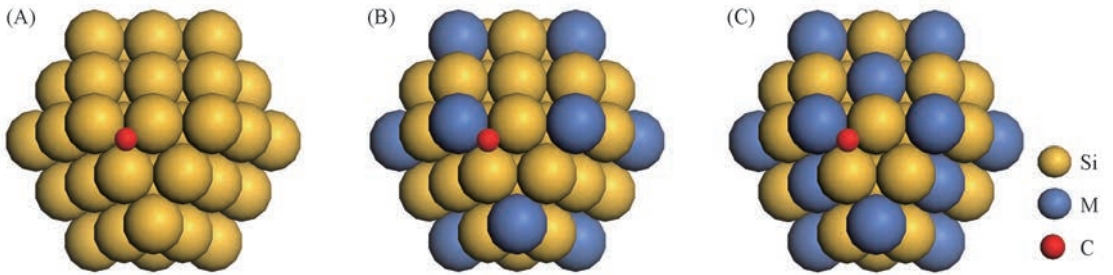


Fig.2 Adsorption models between metal nanocluster and C atom, C— Si_{55} (A), C— $\text{Si}_{43}\text{M}_{12}$ (B) and C— $\text{Si}_{37}\text{M}_{18}$ (C)

根据上述结果, 推测 Fe, Co 和 Ni 纳米颗粒催化 Si 粉转化为 SiC 的过程可能如下: 首先 Si 颗粒与负载于其上的 Fe, Co 和 Ni 纳米颗粒[图 3(A)]在高温下形成 Si—M 合金[图 3(B)], Si—M 合金的产生不仅产生了活性 Si 原子, 而且还增强了对周围 C 原子的吸引力. 高温下, Si—M 合金中的活性 Si 原子与吸附的 C 原子反应生成 SiC 晶核[图 3(C)], 再经熟化生长发育成为 SiC 纳米粉体. 而失去了活性 Si 原子的 Si—M 合金将继续从 Si 颗粒中补充 Si 原子, 形成含有活性 Si 原子的 Si—M 合金[图 3(D)], 进而重复上述过程生成 SiC[图 3(E)]. 多次循环后, 由于 M 团簇不断从 Si 颗粒中获取 Si 原子形成合金, Si 颗粒的粒径将不断减小, 直至完全消失, 最后产物中只剩下失去了活性 Si 原子的 Si—M 合金和生成的 SiC 粉体[图 3(F)].

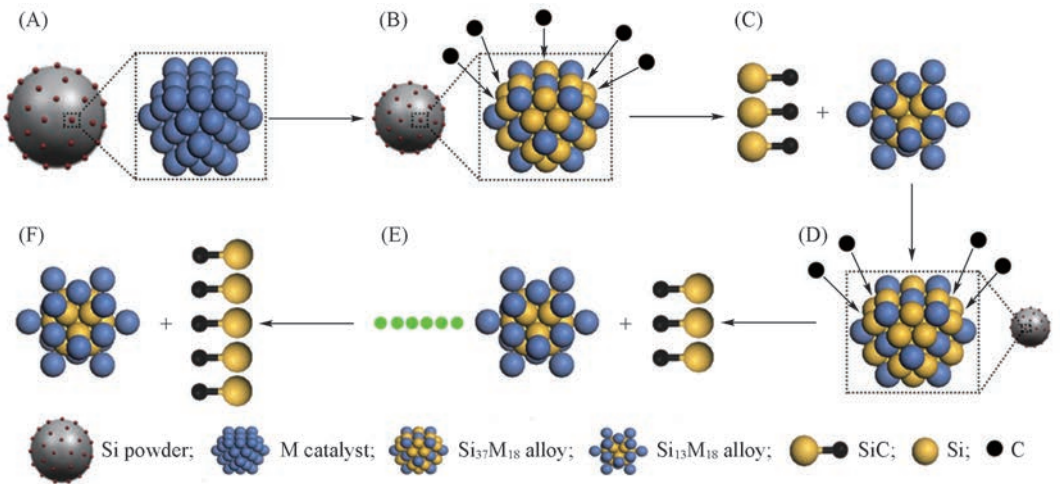


Fig.3 Catalytic mechanism of SiC formation using Fe, Co and Ni nanocluster catalysts

2.2 催化剂种类对催化合成碳化硅的影响

图 4 为添加 2% 的 Fe, Co 和 Ni 纳米颗粒做催化剂时, Si 粉与酚醛树脂在 1100 °C 碳化反应 30 min 后所得样品的 XRD 谱图. 可见, 对于加入不同催化剂反应后所得的样品, 产物的 XRD 谱图有很多相似

之处: (1) 均出现了很强的 3C-SiC(JCPDS No. 01-073-1708)衍射峰, 表明大部分的 Si 已经反应转化为 3C-SiC; (2) 在 22° 处出现了微弱的 SiO_2 (JCPDS No. 01-027-0605)的衍射峰, 说明样品中存在微弱的氧化现象, 这可能与炉内残存的氧有关; (3) 在 26° 处出现了石墨(JCPDS No. 01-075-1621)的衍射峰, 表明 Fe, Co 和 Ni 在催化 Si 粉转化为 SiC 的同时, 还催化酚醛树脂生成了石墨化碳, 这与文献结果^[24,30-33]一致. 这些样品的 XRD 谱图中也有一些不同之处: (1) 以 Fe 为催化剂时, 产物 XRD 图谱中观察不到 Si 的衍射峰; 而以 Co 和 Ni 为催化剂时, 样品的 XRD 谱图均发现了微弱的 Si(JCPDS No. 01-077-2109)的衍射峰, 表明以 Fe 为催化剂时, 可以使 Si 粉全部与 C 反应生成 3C-SiC; 而以 Co 和 Ni 为催化剂时, 产物中还有少量的 Si 粉末参与化学反应, 该结果表明 Fe 的催化活性强于 Co 和 Ni, 与计算结果一致. (2) 以 Fe 为催化剂时, 样品 XRD 谱图中 45.6° 处存在 Si-Fe 合金(JCPDS No. 03-065-9131)的衍射峰; 而以 Co 和 Ni 为催化剂时, 却未观察到 Si-Co 和 Si-Ni 合金的存在. 表明在以 Fe 为催化剂时, 反应体系中形成了 Si-Fe 合金, 且 Si-Fe 合金的形成比相应的 Si-Co 和 Si-Ni 合金更容易. 这些实验结果均与计算结果相吻合.

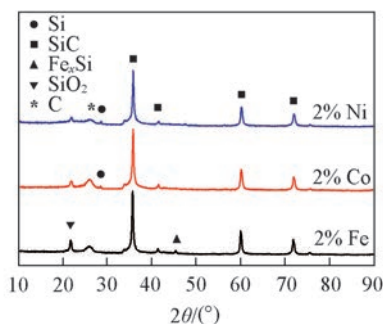


Fig.4 XRD patterns of samples fired at 1100°C for 30 min with 2% different catalysts

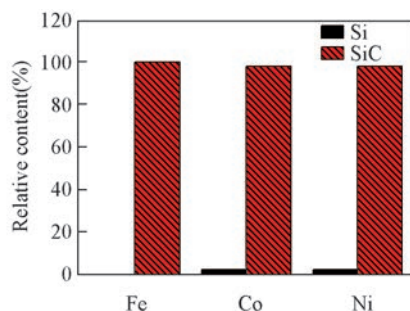


Fig.5 Crystalline phase contents of samples fired at 1100°C for 30 min with 2% different kinds of catalysts

图 5 为分别添加 2% 的 Fe, Co 和 Ni 为催化剂时, 1100°C 反应 30 min 后样品中各物相的含量变化 (物相含量变化依据 XRD 半定量计算结果, 且仅考虑 Si 和 3C-SiC 2 种物相). 结果表明, 当添加 2% 的 Fe 为催化剂时, 样品中 Si 和 3C-SiC 的含量分别为 0 和 100%; 当以 2% Co 和 Ni 为催化剂时, 样品中 Si 的残余量为 2%, 3C-SiC 的含量为 98%. 结果表明, 当以 2% Fe 为催化剂时, 经 1100°C 反应 30 min 反应后即可使 Si 粉完全碳化生成 3C-SiC.

2.3 反应温度对 Fe 为催化剂合成碳化硅的影响

图 6 为以 2% Fe 为催化剂时, 不同温度下硅粉碳化反应后的 XRD 谱图. 可见, 1000°C 时, XRD 谱图中出现了微弱的 3C-SiC 的衍射峰, 说明碳化反应已经开始进行. 随着反应温度从 1000°C 升至 1050°C , XRD 图谱中 3C-SiC 的衍射峰不断增强, 而 Si 的衍射峰明显减弱; 当反应温度继续升至 1100°C

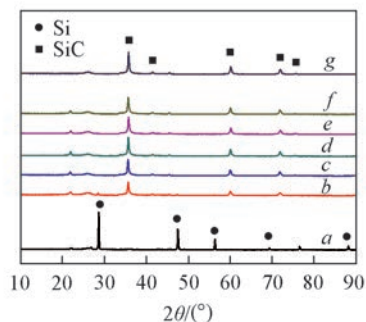


Fig.6 XRD patterns of samples fired at various temperatures for 30 min with 2% Fe catalysts
Temperature/ $^\circ\text{C}$: a. 1000; b. 1050; c. 1100;
d. 1150; e. 1200; f. 1250; g. 1300.

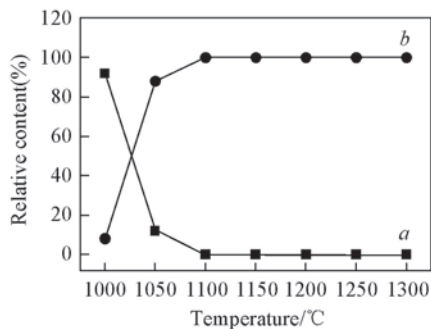


Fig.7 Crystalline phase contents of samples fired at various temperatures for 30 min with 2% Fe catalysts
a. Si; b. SiC.

时, XRD 谱图中单质 Si 的衍射峰完全消失, 表明此时 Si 粉已完全发生碳化反应. 继续升温至 1200~1300 °C 时, 产物中的物相组成无明显变化.

图 7 示出了以 2%Fe 为催化剂时, 不同温度反应 30 min 后样品中各物相的含量变化. 结果表明, 当反应温度为 1000 °C 时, 样品中 Si 和 3C-SiC 的含量分别为 92% 和 8%; 当反应温度升高至 1050 °C 时, Si 的含量下降至 12%, 而 3C-SiC 的含量增至 88%; 继续升高反应温度至 1100 °C 时, Si 的含量进一步下降至 0, 而 3C-SiC 的含量则为 100%. 以上结果表明, 采用微波加热, 加入 2%Fe 为催化剂时, 1100 °C 反应 30 min 后即可使 Si 粉完全发生碳化反应生成 3C-SiC. 与不加催化剂时的结果相比, 采用催化反应可使 3C-SiC 的合成温度降低约 150 °C.

2.4 Fe 为催化剂时反应时间对合成碳化硅粉体的影响

当反应温度为 1100 °C, 催化剂 Fe 的加入量为 2.0% 时, 不同时间反应后所得样品的 XRD 谱图如图 8 所示. 可见, 当反应时间为 10 min 时, 样品 XRD 谱图中依然有很强的 Si 衍射峰, 说明还有很多 Si 粉未参与化学反应; 当反应时间为 20 min 时, 单质 Si 的衍射峰强度显著下降, 说明此时大部分 Si 粉已经转变为碳化硅; 进一步延长碳化时间至 30 min 时, 样品中单质 Si 的衍射峰消失, 说明所有的单质 Si 粉已经发生反应生成了 3C-SiC. 表明实验条件下合成 3C-SiC 粉体的最佳反应时间为 30 min.

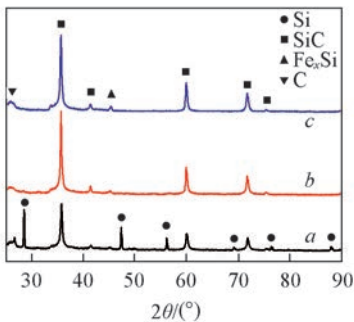


Fig.8 XRD patterns of samples fired at 1100 °C for various holding time with 2.0%Fe catalysts

Temperature/min: a. 10; b. 20; c. 30.

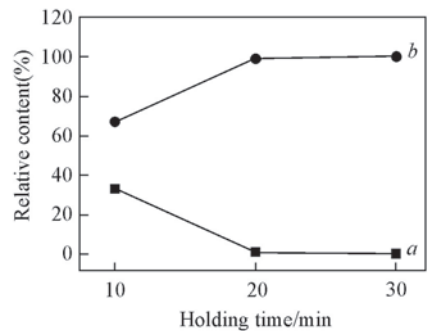


Fig.9 Crystalline phase contents of samples fired at 1100 °C for various holding time with 2.0%Fe catalysts

a. Si; b. SiC.

图 9 为以 2.0%Fe 为催化剂时, 1100 °C 反应不同时间后产物中各物相的含量变化. 可见, 当反应时间为 10 min 时, 样品中 3C-SiC 的含量仅为 67%; 而当反应时间延长为 20 min 时, 样品中 3C-SiC 的含量增至 99%; 进一步延长反应时间至 30 min 时, 样品中 3C-SiC 的含量变为 100%.

2.5 催化剂 Fe 加入量对合成碳化硅的影响

催化剂 Fe 加入量不同时, 1100 °C 下反应 30 min 后所得样品的 XRD 谱图如图 10 所示. 当催化剂加入量为 0~0.5% 时, 样品 XRD 谱图中出现了 3C-SiC 的衍射峰, 但此时 Si 的衍射峰依然很强, 说明

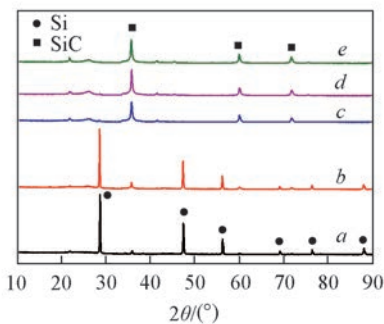


Fig.10 XRD patterns of samples fired at 1100 °C for 30 min with various contents of Fe catalysts

Mass fraction of Fe: a. 0; b. 0.5%; c. 1.0%; d. 1.5%; e. 2.0%.

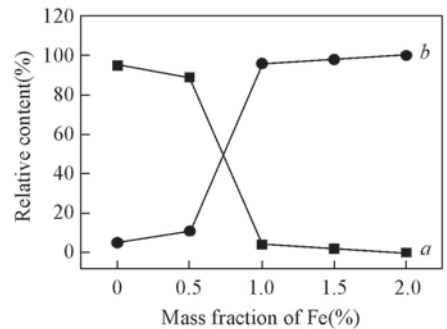


Fig.11 Crystalline phase contents of samples fired at 1100 °C for 30 min with various contents of Fe catalysts

a. Si; b. SiC.

Si 粉的碳化反应虽已开始, 但大部分 Si 粉仍未参与反应; 当催化剂用量增至 1.0% ~ 1.5% 时, 样品 XRD 谱图中只剩下微弱的单质 Si 的衍射峰; 进一步增加催化剂用量至 2.0% 时, 样品中单质 Si 的衍射峰完全消失, 在 1100 °C 反应 30 min 的条件下, 加入 2.0% Fe 催化剂即可使 Si 粉完全反应生成 3C-SiC.

图 11 为加入不同量 Fe 为催化剂时, 在 1100 °C 下反应 30 min 后样品中各物相的含量. 可见, 单质 Si 的含量随催化剂 Fe 用量的增加而逐渐下降, 而 3C-SiC 的含量则相应逐渐升高. 当催化剂加入量从 0 增至 1.5% 时, 样品中 3C-SiC 的含量也从 5% 增至 98%. 当 Fe 的加入量进一步增至 2.0% 时, 样品中 3C-SiC 的含量变为 100%.

2.6 以 Fe 为催化剂所得产物的微观结构

图 12(A) 为以 2.0% Fe 为催化剂时, 在 1100 °C 下反应 30 min 后所得产物的形貌. 可见, 产物大部分为颗粒状, 粒径为 30~60 nm; 此外, 产物中也存在着少量的晶须, 直径约为 30~50 nm. 点 1 处的 EDS 结果[图 12(B)]表明, 产物中包含 Si 和 C 元素, 因此判断产物应为 SiC (EDS 中的 Al 和 Au 分别源于 SEM 样品的 Al 质基板和样品表面喷涂的 Au 导电膜). 为进一步研究所合成粉体的微观结构, 采用 TEM 对所得产物进行了表征, 结果见图 13.

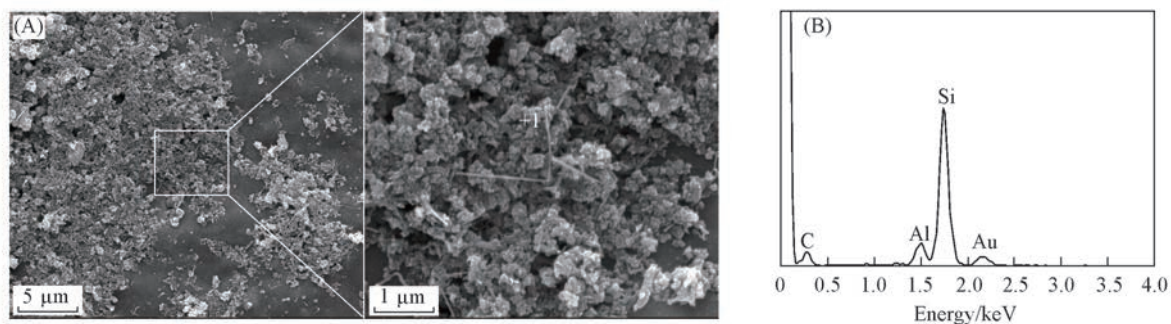


Fig.12 SEM images(A) of the as-prepared 3C-SiC (1100 °C/30 min) with 2.0%Fe as catalyst and EDS results(B) of selected point 1 in Fig.12(A)

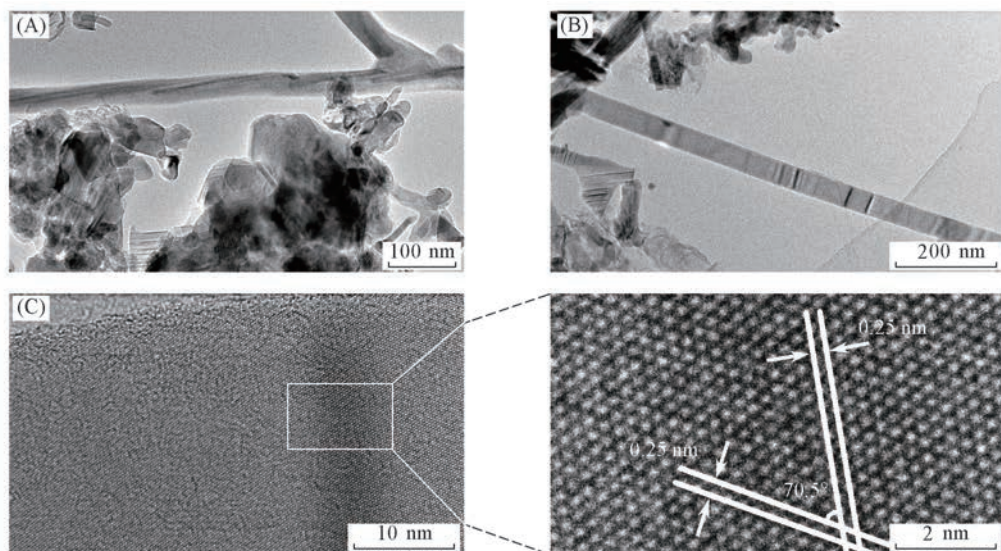


Fig.13 TEM(A, B) and HRTEM(C) images of as-prepared 3C-SiC whiskers

由图 13(A) 和(B)可见, 颗粒状产物的粒径在 100 nm 以下, 局部有团聚现象发生; 晶须的直径约为 30 nm. 为进一步研究该晶须的结构, 对其进行了 HRTEM 分析, 结果如图 13(C)所示. 可见, 该晶须的晶格条纹间距约为 0.25 nm, 与 3C-SiC(111) 晶面族的晶面间距(0.252 nm)基本一致; 且该(111) 晶面族中不同晶面间的夹角为 70.5°, 表明该晶须是 3C-SiC 晶须, 并沿[111]方向生长.

3 结 论

采用密度泛函理论(DFT)研究了 Fe, Co 及 Ni 团簇催化 Si 粉转化为 SiC 的机理, 结果表明, Fe, Co 及 Ni 催化剂首先会与 Si 形成合金, 进而催化 Si 粉解离; 同时催化剂的存在也促进了 C 原子在 Si 粉上的吸附. Fe 的催化效果优于 Co 和 Ni 的. 以酚醛树脂为碳源、硅粉为硅源, Fe, Co 及 Ni 纳米颗粒为催化剂, 采用微波加热催化反应的方法合成了 3C-SiC 纳米粉体. 其最佳合成条件为: 以 2.0% 的 Fe 为催化剂, 在 1100 °C 下反应 0.5 h. 催化剂 Fe 的加入可使硅粉完全反应生成 3C-SiC 的温度降低约 150 °C. DFT 计算结果与实验结果完全吻合.

参 考 文 献

- [1] Ye Y. H., He B. S., Wang C. K., *Chem. J. Chinese Universities*, **2002**, 23(3), 364—366(叶玉汉, 何帮顺, 王存宽. 高等学校化学学报, **2002**, 23(3), 364—366)
- [2] Xie Z. F., Tao D. L., Wang J., Xiao J. Y., *Chem. J. Chinese Universities*, **2006**, 27(9), 1604—1607(谢征芳, 陶德良, 王军, 肖加余. 高等学校化学学报, **2006**, 27(9), 1604—1607)
- [3] Li Y. B., Xie S. S., Zou X. P., Tang D. S., Liu Z. Q., Zhou W. Y., Wang G., *J. Cryst. Growth*, **2001**, 223(1/2), 125—128
- [4] Li J. C., Lee C. S., Lee S. T., *Chem. Phys. Lett.*, **2002**, 355(1/2), 147—150
- [5] Wang F., Qin X., Zhu D., Meng Y., Yang L., Sun L., Ming Y., *Mater. Sci. Semicond. Process*, **2015**, 29, 155—160
- [6] Tan C., Liu J., Zhang H., Wang J., Li S., Song J., Zhang Y., Zhang S., *Ceram. Int.*, **2017**, 43(2), 2431—2437
- [7] Zhang J., Yan S., Jia Q., Huang J., Lin L., Zhang S., *Physica E*, **2016**, 80, 19—24
- [8] Hu J. Q., Lu Q. Y., Tang K. B., Deng B., Jiang R. R., Qian Y. T., Yu W. C., Zhou G. E., Liu X. M., Wu J. X., *J. Phys. Chem. B*, **2000**, 104(22), 5251—5254
- [9] Shi L., Zhao H., Yan Y., Li Z., Tang C., *Powder Technol.*, **2006**, 169(2), 71—76
- [10] Zhao H., Shi L., Li Z., Tang C., *Physica E*, **2009**, 41(4), 753—756
- [11] Yan X. Y., Wang Y. Y., Jin G. Q., *Silicone Mater.*, **2011**, 25(5), 297—299(闫晓燕, 王英勇, 靳国强. 有机硅材料, **2011**, 25(5), 297—299)
- [12] Wang D. H., Xu D., Wang Q., Hao Y. J., Jin G. Q., Guo X. Y., Tu K. N., *Nanotechnology*, **2008**, 19(21), 2386—2390
- [13] Xu W. J., Xu Y., Sun X. Y., Liu Y. Q., Wu D., Sun Y. H., *New Carbon Mater.*, **2006**, 21(2), 167—170(徐武军, 徐耀, 孙先勇, 刘亚琴, 吴东, 孙予琴. 新型炭材料, **2006**, 21(2), 167—170)
- [14] Wang J. K., Li J. Y., Liang F., Zhang H. J., Tan C., Song J. B., Han L., Tian L., Zhang S. W., *J. Chin. Ceram. Soc.*, **2016**, 44(12), 1798—1804(王军凯, 李俊怡, 梁峰, 张海军, 谭操, 宋健波, 韩磊, 田亮, 张少伟. 硅酸盐学报, **2016**, 44(12), 1798—1804)
- [15] Zhan Y. Y., Cai G. H., Zheng Y., Shen X. N., Zheng Y., Wei K. M., *Acta Phys-Chim. Sin.*, **2008**, 24(1), 171—175(詹瑛瑛, 蔡国辉, 郑勇, 沈小女, 郑瑛, 魏可镁. 物理化学学报, **2008**, 24(1), 171—175)
- [16] Reuter K., Frenkel D., Scheffler M., *Phys. Rev. Lett.*, **2004**, 93(11), 116105
- [17] Honkala K., Hellman A., Remediakis I. N., Logadottir A., Carlsson A., Dahl S., Christensen C. H., Nørskov J. K., *Science*, **2005**, 307(5709), 555—558
- [18] Nørskov J. K., Bligaard T., Rossmeisl J., Christensen C. H., *Nat. Chem.*, **2009**, 1(1), 37—46
- [19] Lin L., Zhou W., Gao R., Yao S., Zhang X., Xu W., Zheng S., Jiang Z., Yu Q., Li Y., Shi C., Wen X., Ma D., *Nature*, **2017**, 554, 80—83
- [20] Liu G., Robertson A. W., Li M., Kuo W., Darby M., Muhieddine M., Lin Y., Suenaga K., Stamatakis M., Warner J., Tsang S., *Nat. Chem.*, **2017**, 9(8), 810—816
- [21] Zhang H., Watanabe T., Okumura M., Haruta M., Toshima N., *Nat. Mater.*, **2012**, 11(1), 49—52
- [22] Gu Y., Lu L., Zhang H., Cao Y., Li F., Zhang S., *J. Am. Ceram. Soc.*, **2015**, 98(6), 1762—1768
- [23] Liang F., Lu L., Tian L., Li F., Zhang H., Zhang S., *Sci. Rep.*, **2016**, 6, 31559
- [24] Wang J., Deng X., Zhang H., Zhang Y., Duan H., Lu L., Song J., Tian L., Song S., Zhang S., *Physica E*, **2017**, 86, 24—35
- [25] Zhang H., Watanabe T., Okumura M., Haruta M., Toshima N., *J. Catal.*, **2013**, 305, 7—18
- [26] Johnson O., *J. Catal.*, **1973**, 28(3), 503—505
- [27] Wu X. Y., Jin G. Q., Guo X. Y., *New Carbon Mater.*, **2005**, 20(4), 324—328(武向阳, 靳国强, 郭向云. 新型炭材料, **2005**, 20(4), 324—328)
- [28] Xia Z. F., Wang Z. F., Wang X. T., Liu H., Ma Y., *Refractories*, **2014**, 48(4), 254—256(夏忠锋, 王周福, 王玺堂, 刘浩, 马妍. 耐火材料, **2014**, 48(4), 254—256)

- [29] Zhang H., Lu L., Kawashima K., Okumura M., Haruta M., Toshima N., *Adv. Mater.*, **2015**, 27(8), 1383—1388
- [30] Wang J. K., Zhang H. J., Liang F., Tan C., Li S. S., Song J. B., Han L., Huang Z. X., *J. Chin. Ceram. Soc.*, **2017**, 45(3), 416—421(王军凯, 张海军, 梁峰, 谭操, 李赛赛, 宋健波, 韩磊, 黄珍霞. 硅酸盐学报, **2017**, 45(3), 416—421)
- [31] Huang Z. X., Liang F., Wang J. K., Zhang H. J., Liu S. M., Li S. S., *J. Chin. Ceram. Soc.*, **2016**, 44(9), 1388—1394(黄珍霞, 梁峰, 王军凯, 张海军, 刘思敏, 李赛赛. 硅酸盐学报, **2016**, 44(9), 1388—1394)
- [32] Luo M., Li Y., Sang S., Zhao L., Jin S., Li Y., *Mater. Sci. Eng. A*, **2012**, 558, 533—542
- [33] Wang J. K., Deng X. G., Zhang H. J., Duan H. J., Tan C., Song J. B., Zhang S. W., *Mater. Mech. Eng.*, **2016**, 40(8), 30—33(王军凯, 邓先功, 张海军, 段红娟, 谭操, 宋健波, 张少伟. 机械工程材料, **2016**, 40(8), 30—33)

Density Functional Theory Calculation and Experimental Study of Catalytic Synthesis SiC Nano Powders[†]

WANG Junkai, HAN Lei, HUANG Liang, ZHANG Haijun*, LI Junyi, LI Saisai
(The State Key Laboratory of Refractories and Metallurgy, School of Materials and Metallurgy,
Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China)

Abstract Taking Si_{55} , $\text{Si}_{43}\text{M}_{12}$ and $\text{Si}_{37}\text{M}_{18}$ ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Co}$ or Ni) cluster as models, density functional theory (DFT) was used to investigate the catalytic mechanism of Fe, Co and Ni catalysts on the formation of SiC using Si and C as starting materials. The results show that Fe, Co and Ni nano catalysts will form alloy with Si first, and then elongate the bond length of Si—Si and weaken its bond strength, finally activate Si powder. The formation of alloy is favorable to the adsorption of C atom, and then accelerate the reaction process between Si and C atoms. The catalytic performance of Fe is better than Co and Ni. On this basis, 3C-SiC nano powders were synthesized by a microwave reaction method using silicon powders and phenolic resin as raw materials, and ferric/cobalt/nickel nitrate as catalyst precursor. The effects of catalyst type, heat treatment temperature, catalyst content and holding time on the preparation of 3C-SiC were investigated. Results indicated that the addition of Fe, Co and Ni significantly decreased the synthesis temperature of 3C-SiC. Si powder can completely transform into 3C-SiC at 1100 °C for 30 min using 2.0% Fe as catalyst. In contrast, for the sample without any catalysts, corresponding temperature was as high as 1250 °C. Moreover, the experiment results also indicated that the catalytic performance of Fe is better than Co and Ni, which is in consistent with the DFT calculations.

Keywords Density functional theory(DFT); 3C-SiC nano powders; Catalytic carbonization reaction; Silicon powder; Phenolic resin

(Ed.: Y, Z, S)

[†] Supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos.51472184, 51472185) and the Program for Innovative Teams of Outstanding Young and Middle-aged Researchers in the Higher Education Institutions of Hubei Province, China(No.T201602).