

基于稻壳及有机硅废弃触体制备 3C-SiC 晶须的研究

张蔚萍^{1,2} 胡庆华^{1,2*} 郝晓红¹ 聂 薇¹

(1.九江学院化学与环境工程学院,九江 332005;2.江西省生态化工工程技术研究中心,九江 332005)

摘 要 稻壳作为一种可再生的生物质资源,最大资源化利用稻壳中的碳(C)和硅(Si)制备碳化硅(SiC)晶须及其复合材料,对解决资源短缺、保护环境具有重要意义。为发挥稻壳和有机硅废弃触体组分的特点,以两者共混物为原料,在较低温度下,通过镍(Ni)催化裂解制备立方相碳化硅(3C-SiC)晶须。并对产物的形貌、组成、物相进行表征分析,考察反应温度、稻壳与触体物料配合比、催化剂用量对 3C-SiC 晶须生成影响。结果表明:在稻壳:有机硅废弃触体的质量配合比为 2:1,催化剂六水合硝酸镍 $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 用量为 3%(wt.,质量分数),反应时间为 2h,反应温度为 1250℃条件下,制得的 3C-SiC 的晶须长达 20 μm 。

关键词 稻壳,碳化硅晶须,资源利用

Preparation of silicon carbide whisker based on rice husk and wasted contact in organosilicane synthesis

Zhang Weiping^{1,2} Hu Qinghua^{1,2} Hao Xiaohong¹ Nie Wei¹

(1.College of Chemical and Enviromental Engineering,Jiujiang University,Jiujiang 332005;
2.Jiangxi Province Engineering Research Center of Ecological Chemical Industry,Jiujiang 332005)

Abstract It is of great significance to prepare SiC whisker and its composite materials using biomass resource of rice husk as raw material by which could realize the maximum utilization of C and Si from rice husk,solve the shortage of resources and protect the environment from the pollution of wasted rice husk.By considering the advantage of component features of rice husk and the wasted contact produced in organosilicane synthesis,3C-SiC whiskers were prepared with above components as raw materials and Ni as catalyst at a lower temperature.The morphology,composition and crystalline phase of products were characterized by scanning electron microscopy (SEM),electron diffraction spectroscopy (EDS) and powder X ray diffraction (XRD).The effects of reaction temperature,the mass ratio of components and catalyst dosage on the formation of 3C-SiC whiskers were investigated.The results showed that in conditions of rice husk:organic silicon waste contact quality ratio 2:1,hexahydrate nickel nitrate $(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ dosage 3%(Wt.,mass score),the reaction time 2H,the reaction temperature 1250 °C,the length of 3C-SiC whiskers was up to 20 μm .

Key words rice husk,SiC whisker,resource utilization

碳化硅(SiC)晶须具有高强度、高弹性模量、耐高温、耐腐蚀和低热膨胀率等性能,是陶瓷基、金属基以及塑料基等复合材料重要的增韧补强剂^[1-3]。SiC 晶须的合成方法有化学气相沉积法^[4]、溶胶-凝胶法^[5]、有机硅聚合物热解法^[6]和熔盐法^[7]等,SiC 生成的机理有气-液-固机理(VLS)^[8-9]、气-固(VS)^[8]机理及液-固(LS)^[10-11]机理。VLS 和 VS 机

理中气相(V)硅源主要有 2 种:氧化硅(SiO)^[12-13]和 Si^[9]。以廉价的农作物稻壳为原料^[14],通过热解法制备 SiC 晶须,具有低成本、变废为宝特点,符合可持续发展需求。但无催化剂或助剂作用下稻壳基 SiC 晶须生成需要较高温度且产率不高。采用过渡金属元素等加入对 SiC 晶须生长具有促进作用^[15],本研究采用稻壳及有机硅废弃触体组成,在过渡金

基金项目:九江学院校级重点科研基金(2013ZD10)

作者简介:张蔚萍(1980-),女,硕士,副教授,从事生物质材料研究。

联系人:胡庆华(1977-),男,博士,副教授,主要从事有机硅材料研究。

属镍(Ni)催化作用下制备 SiC 晶须,达到 SiC 晶须低温绿色生成及高产之目的。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

稻壳,九江郊区采集;37%盐酸、六水合硝酸镍 $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司;去离子水,阿拉丁化学试剂有限公司。

真空干燥箱(DZF-6210 型),上海一恒科技有限公司;高速多功能粉碎机(HCP-100 型),华晨有限公司;管式炉(KTL-1400 型),南京大学仪器厂;扫描电子显微镜(SEM,S-4800 型),日本日立公司;X-射线衍射仪(XRD,BRUKER D8 型),德国布鲁克公司。

1.2 样品的制备

将稻壳用 20% (wt, 质量分数,下同) 盐酸(经 37% 盐酸稀释)浸渍 12h 后,经过滤、洗涤除去稻壳中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{3+} 等金属离子,再采用真空干燥箱(DZF-6210 型,上海一恒科技有限公司)真空干燥,与一定配合比的有机硅废弃触体采用高速多功能粉碎机(HCP-100 型,华晨有限公司)粉碎后,加入催化剂 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和去离子水,搅成糊状后,放入石墨坩埚中,采用真空干燥箱(DZF-6210 型,上海一恒科技有限公司)110℃干燥恒重,采用管式炉(KTL-1400 型,南京大学仪器厂)在氩气气氛条件下,以 10℃/min 升温速率升至 800℃并保温 1h,继续以 10℃/min 升温速率升至设定温度 1050~1350℃,反应 2h 后,即制得立方相碳化硅(3C-SiC)晶须。

2 结果与讨论

2.1 有机硅废弃触体的 EDS 分析

有机硅废弃触体的 EDS 谱图见图 1。从图可以看出,有机硅废弃触体由 Si、C、O、Cl、Fe 和 Cu 元素组成,其中 Si 和 C 质量百分含量分别为 39.1%、33.6%,因此可以考虑用来制备 3C-SiC 晶须。

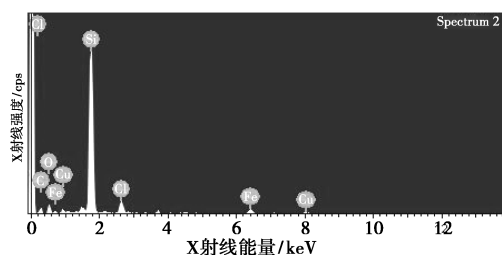


图 1 有机硅废弃触体的 EDS 谱图

2.2 反应温度对晶须生成的影响

在稻壳:有机硅废弃触体的质量配合比为 2:1, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 用量为 3% (wt, 质量分数,下同),反应 2h 条件下,反应温度不同,制得的 3C-SiC 的 SEM 图见图 2。从图可以看出,当反应温度为 1050℃条件下,3C-SiC 晶须零星分布;随着反应温度从 1050℃升高至 1250℃条件下,SiC 晶须产率升高,SiC 晶须平均长度增长,在反应温度为 1250℃条件下,3C-SiC 的晶须长度由 5μm 增长至 20μm;当温度继续升至 1350℃时,晶须长度下降。

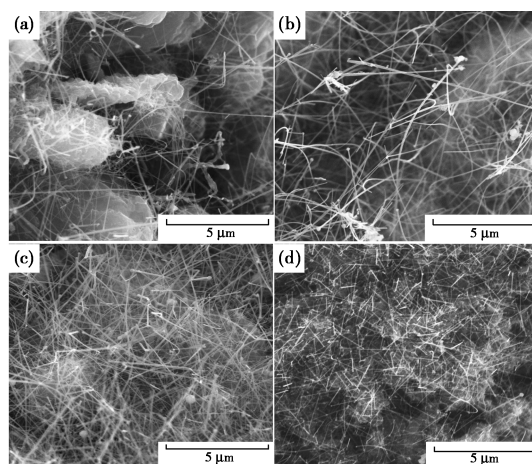


图 2 不同反应温度 3C-SiC 晶须的 SEM 图
[反应温度:(a)1050℃,(b)1150℃,(c)1250℃,(d)1350℃]

在稻壳:有机硅废弃触体的质量配合比为 2:1, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 用量为 3% (wt, 质量分数,下同),反应 2h,不同反应温度(1050℃、1150℃、1250℃)条件下,3C-SiC 晶须的 XRD 谱图见图 3。从图可以看出,在反应温度为 1050℃条件下,3C-SiC 在 28.44°、47.30°、56.12°、69.13°、76.38°出现衍射峰,分别对应单质 Si(111)、(220)、(311)、(400)、(331)晶面衍射峰;在 35.60°、60.00°、71.78°出现衍射峰,分别对应 3C-SiC(111)、(220)、(311)晶面衍射峰,但其峰强度均较单质 Si 对应衍射峰强度弱;在 21.98°出现的弱的衍射峰为 SiO_2 ^[13] 晶面衍射峰;在反应温度升至 1150℃条件下,3C-SiC 的特征衍射峰较为明显,但其相对强度仍较 Si 的特征衍射峰强度弱;但在反应温度为 1250℃条件下,单质 Si 的衍射峰基本消失,而 3C-SiC 对应的衍射峰强度高。可见,在反应温度为 1050℃条件下,3C-SiC 中有 3C-SiC、Si 和 SiO_2 三相共存,随着反应温度的升高,3C-SiC 物相组分逐渐升高,单质 Si 的物相逐渐减少,当反应温度为 1250℃条件下单质 Si 已反应完全,产物中主要为 3C-SiC 和少量的 SiO_2 ,

3C-SiC 较优的制备温度为 1250℃。

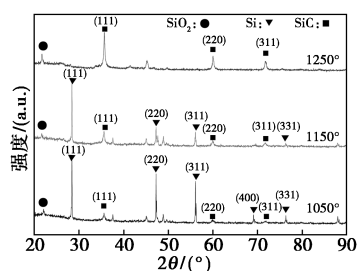


图 3 不同反应温度 3C-SiC 晶须的 XRD 谱图

2.3 稻壳与有机硅废弃触体配合比对晶须生成的影响

在 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 用量为 3%，反应时间为 2h，反应温度为 1250℃ 条件下，稻壳与有机硅废弃触体不同配合比条件下制得的 3C-SiC 晶须的 XRD 谱图见图 4。从图可以看出，在稻壳与有机硅废弃触体质量配合比为 1:1 条件下，3C-SiC 中有单质 Si、 SiO_2 物相，但在质量配合比为 2:1 和 3:1 条件下，单质 Si 物相消失，说明单质 Si 已和 C 完全反应生成 3C-SiC 晶须。因此，稻壳与有机硅废弃触体较为合适的质量配合比为 2:1。

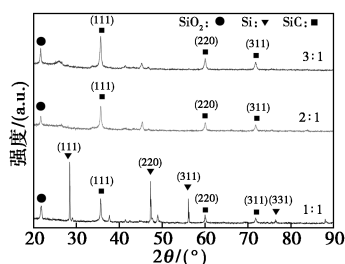


图 4 稻壳与有机硅废弃触体不同配合比 3C-SiC 晶须 XRD 谱图

2.4 催化剂用量对晶须生成的影响

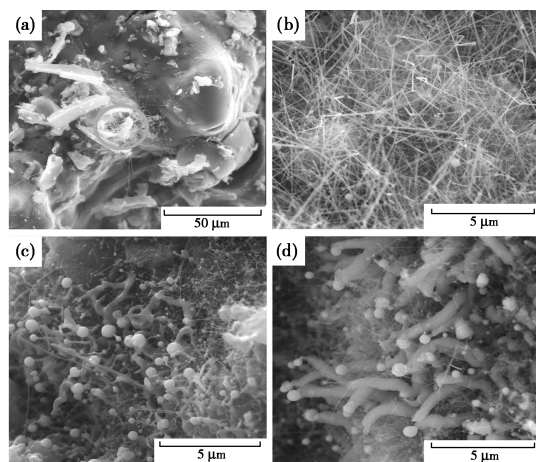


图 5 不同催化剂用量下 3C-SiC 晶须的 SEM 图

[催化剂用量: (a) 0%, (b) 3%, (c) 5%, (d) 7%]

在稻壳与有机硅废弃触体的质量配合比为 2:1，反应 2h，反应温度为 1250℃ 条件下，当催化剂 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 用量分别为 0%、3%、5% 和 7% 时，制得的 3C-SiC 晶须的 SEM 图见图 5。从图 5(a) 可知，在不加催化剂的条件下，只有很少量的晶须生成；在图 5(b)、图 5(c) 和图 5(d) 中，都有较多 3C-SiC 晶须生成，且随着催化剂用量的增大，晶须长度减小，晶须直径增加。图中 SiC 晶须末梢有球状催化剂 Ni，该现象说明 SiC 晶须生长符合由下而上生长规律；随着催化剂用量的增大，催化剂易团聚，不利于 SiC 晶须生成。催化剂最优用量为 3%。

3 结论

通过过渡金属 Ni 催化稻壳与有机硅废弃触体反应制备 3C-SiC 晶须，有利于 3C-SiC 晶须低温生成。在稻壳:有机硅废弃触体的质量配合比为 2:1，催化剂 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 用量为 3%，反应时间为 2h，反应温度为 1250℃ 条件下，制得的 3C-SiC 的晶须长达 20 μm，3C-SiC 晶须尺寸受催化剂 Ni 所制约，3C-SiC 晶须生长符合由下而上生长规律。利用稻壳与有机硅废弃触体制备 3C-SiC 晶须，具有较好的资源利用价值。

参考文献

- [1] Sun K, Yu J S, Zhang C, et al. In situ growth carbon nanotube reinforced SiCf/SiC composite[J]. Materials Letters, 2012, 66 (1): 92-95.
- [2] Wu R, Zhou K, Yue C Y, et al. Recent progress in synthesis, properties and potential applications of SiC nanomaterials[J]. Progress in Materials Science, 2015, 72: 1-60.
- [3] Zhang J, Liu X, Jia Q, et al. Novel synthesis of ultra-long single crystalline β -SiC nanofibers with strong blue/green luminescent properties[J]. Ceramics International, 2016, 42: 4600-4606.
- [4] Wang Q, Li Y, Jin S, et al. Catalyst-free hybridization of silicon carbide whiskers and expanded graphite by vapor deposition method[J]. Ceramics International, 2015, 41: 14359-14366.
- [5] Li B, Song Y C, Zhang C R, et al. Synthesis and characterization of nanostructured silicon carbide crystal whiskers by sol-gel process and carbothermal reduction[J]. Ceramics International, 2014, 40: 12613-12616.
- [6] Chen Y, Wang C, Zhu B, et al. Growth of SiC whiskers from hydrogen silicon oil[J]. Journal of Crystal Growth, 2012, 357: 42-47.
- [7] Wang W, Zhou C, Liu G, et al. Molten salt synthesis of mullite whiskers on the surface of SiC ceramics[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2014, 582: 96-100.

(下转第 278 页)