

文章编号: 1001-2486(2002)02-0019-04

## 溶胶凝胶法制备碳化硅陶瓷的影响因素\*

邢素丽, 王 军, 曾竟成, 肖加余

(国防科技大学航天与材料工程学院, 湖南 长沙 410073)

**摘 要:** 采用溶胶凝胶法, 以正硅酸乙酯和酚醛树脂为原料, 在草酸催化作用下, 制备出了不含硫和氯的均相碳化硅先驱体, 并在一定的升温制度下制备出 SiC 陶瓷。考察了温度对预水解过程的影响以及用水量、催化剂和镍盐用量等因素对凝胶时间的影响。结果表明, 在预水解温度控制在 40℃ 左右, 时间为 24h 时效果最佳; 而当水与正硅酸乙酯的摩尔比达到 0.28 左右、草酸与正硅酸乙酯的摩尔比为 0.01 左右时, 可以使凝胶时间达到最短。进一步的研究表明, 镍盐的加入对凝胶烧成过程中  $\beta$ -SiC 的生成有催化作用。

**关键词:** 碳化硅; 先驱体; 溶胶-凝胶法; 陶瓷

**中图分类号:** TB321 **文献标识码:** A

## The Effects of the Preparation of SiC by Sol-Gel

XING Su-li, WANG Jun, ZENG Jing-cheng, XIAO Jia-yu

(College of Aerospace and Material Engineering, National Univ. of Defense Technology, Changsha 410073, China)

**Abstract:** A sol-gel process catalyzed by oxalic acid is adopted to prepare SiC precursors from the raw materials of tetrathoxysilane (TEOS) and phenolic resin, and this precursors is homogeneous without the impurity of sulfur and chlorine. Sintered with a certain heating program, the obtained precursor is converted into SiC. The effect of the temperature on the hydrolyze and the influences of the amount of water, catalyzer, Nickel nitrate on the gel time are studied. The result shows that the sol-gel process is best at 40℃ and exactly after 24 hr. While the ratio of H<sub>2</sub>O : TEOS (mol) is 0.28 and oxalic acid : TEOS (mol) is 0.01, the gel time is shortest. The further study indicates that  $\beta$ -SiC is converted when the catalyzer of the nickel nitrate is mixed in.

**Key word:** silicon carbide; precursor; sol-gel; ceramic

Yajima 以二氯二甲基硅烷为原料, 通过高温裂解重排制备先驱体聚碳硅烷 (PCS), 进而制备 SiC 陶瓷或纤维<sup>[1,2]</sup>。但此法对设备要求较高, 而且在大规模生产条件下, PCS 的质量控制难度也较大。而采用溶胶-凝胶法<sup>[3]</sup>制备碳化硅陶瓷先驱体不仅降低了对设备的要求, 而且可以实现对原料、配比等的控制, 制备纯度较高的碳化硅陶瓷。

据报道<sup>[4]</sup>, 以正硅酸乙酯和酚醛树脂为原料、甲苯磺酸或盐酸为催化剂, 通过溶胶-凝胶工艺制备碳化硅先驱体, 最终可制得不含游离碳和氧化硅的纳米 SiC 粉。但此方法中催化剂的选择引入了硫和氯等有害杂质, 对产物的性能产生不利影响。基于此, 本文选择草酸为催化剂探讨溶胶-凝胶方法制备 SiC 陶瓷的影响因素。

## 1 实验

## 1.1 碳化硅陶瓷先驱体凝胶的制备及其烧结

将 3g 酚醛树脂溶于 8.5ml 乙醇中, 并加入 12.5ml 正硅酸乙酯和草酸水溶液, 充分搅拌后于一定温度下预水解, 再加入六次甲基四胺水溶液, 静置后即得凝胶 (形成凝胶与否的标准<sup>[5]</sup>: 将烧杯倒置, 5min 后体系不发生流动即可认为形成凝胶, 形成凝胶所用的时间即为凝胶时间)。调节草酸的浓度、预水解温度和水解时间等因素制备一系列凝胶。将制得的凝胶干燥后, 置于管式烧结炉中, 在高纯氮气保护下按一定的升温制度烧结, 制备 SiC 陶瓷。

\* 收稿日期: 2001-12-02

资助项目: 国家自然科学基金 (59802012) 资助

作者简介: 邢素丽 (1976-), 女, 硕士生。

## 1.2 实验仪器和测试方法

利用日本 Hitachi270-30 型分光光度计对产物进行红外表征, 方法为 KBr 压片法; 采用扫描电子显微镜观察凝胶的微观结构; 采用德国 Siemens D-500 型 X 射线衍射仪对碳化硅微粉进行物象分析。测试条件: CuK $\alpha$  射线, 管电压 35kV, 管电流 35mA,  $2\theta = 10 \sim 90^\circ$ 。分析时样品磨成粉末状。

## 2 结果和讨论

### 2.1 温度对预水解过程的影响

保持其他条件不变, 改变预水解温度及时间以考察其对凝胶过程的影响。在预水解过程中, 温度过高, 会导致水解速度过快, 过早形成凝胶, 并产生沉淀或小颗粒的悬浮物, 影响凝胶的性质; 温度过低, 则会使水解速度太慢, 甚至不能形成凝胶。从相应的红外光谱图(如图 1)可以看出, 凝胶速度过快, 碳碳双键未能引入凝胶体系, 这势必影响后续反应中 SiC 的生成和 SiC 的纯度。通过大量实验发现, 溶胶-凝胶法制备碳化硅先驱体的过程中, 将预水解过程温度控制在  $40^\circ\text{C}$  左右、预水解时间控制在 24h 效果最佳。

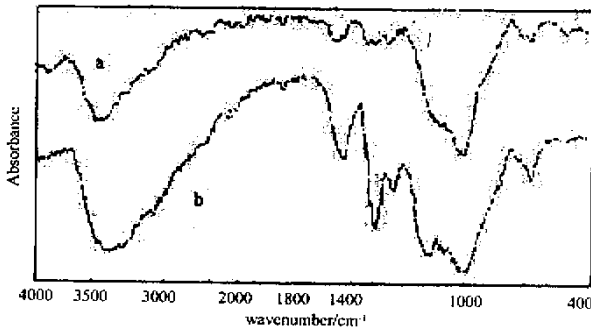


图 1 不同温度下生成凝胶的红外谱图 (a:  $50^\circ\text{C}$ , b:  $40^\circ\text{C}$ )

Fig. 1 IR spectrums of the Gel under different temperature

### 2.2 影响凝胶时间的因素

#### (1) 水用量对凝胶过程的影响

正硅酸乙酯的凝胶溶胶过程中水直接参与了水解反应, 因而水的用量对凝胶的生成有很大的影响。从图 2 可以看出, 加水量较少时凝胶时间随着水用量的增加而缩短, 当水与正硅酸乙酯的比达到 0.28 左右时, 凝胶时间达到一极小值, 在此之后, 凝胶时间随水用量的增多而延长。因为凝胶的形成速度受到水解和缩聚两个步骤的控制, 在水用量较少时, 溶液中每个  $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$  周围水分子的数量比较少, 水解速度受到水量的限制, 随水用量的增多, 溶液中相对每个  $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$  周围水分子数目增多, 使水解速度加快, 所以这一时期表现为凝胶时间随水加入量的增多而缩短。而随着水的继续增加, 每个  $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$  周围的水量逐渐达到饱和, 水解速度不再提高, 而水解的  $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{OH}$  却被水分子包围起来, 浓度也减少了许多, 发生缩聚反应的机会大大减少, 因而凝胶时间也随缩聚反应的变慢而变长, 体现为凝胶时间随水加入量的增加而延长。

#### (2) 催化剂对凝胶时间的影响

在无催化剂条件下, 正硅酸乙酯水解的速度较小, 而氢离子对反应的水解和缩聚过程有明显的催化作用, 为了提高水解速度, 选取草酸作为催化剂。

图 3 是草酸用量与凝胶时间关系曲线。可以看出, 在草酸用量较小时, 凝胶时间随草酸与正硅酸乙酯摩尔比的增大而缩短; 当草酸与正硅酸乙酯的摩尔比达到 0.01 时, 凝胶时间达到极小值; 在此之后, 凝胶时间又随草酸与正硅酸乙酯的摩尔比的增大而延长。因为随着草酸用量的增加, 溶液中氢离子的量增大, 使得正硅酸乙酯水解的速度加快, 凝胶时间缩短。而随着草酸用量的进一步增加, 对

缩合不利,即不利于产生能在整个溶液范围内相互交联和缠绕的足够多的聚合物分子,因此不利于形成凝胶,表现为凝胶时间随草酸与正硅酸乙酯比例的增大而延长。

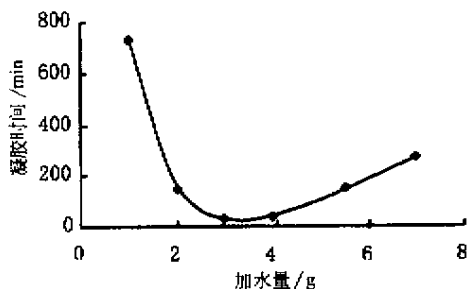


图2 加水量/与凝胶时间的关系

Fig.2 The relationship between H<sub>2</sub>O and gel time

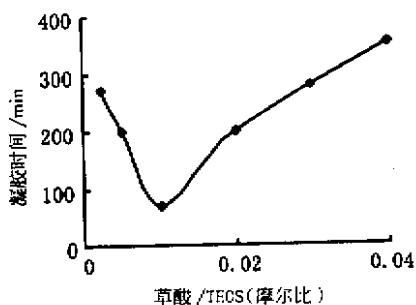
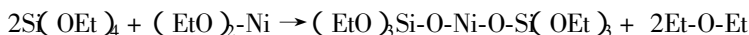
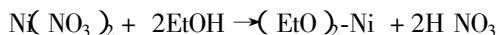


图3 草酸与凝胶时间的关系

Fig.3 The relationship between oxalic acid and gel time

### (3) 镍盐对凝胶时间的影响

在正硅酸乙酯的乙醇溶液体系中加入  $Ni(NO_3)_2$ , 因反应体系中有乙醇和正硅酸乙酯的存在, 所以将有以下反应发生<sup>[6]</sup>:



试验发现(图4),随着硝酸镍的加入,凝胶时间延长。非金属醇盐或金属醇盐  $M(OR)_n$  的水解和缩聚反应活性主要决定于中心原子 M 的电负性以及 -OR 所受空间位阻的大小。对于  $(EtO)_3Si-O-Ni-O-Si(OEt)_3$  和  $Si(-O-C_2H_5)_4$ , 其原子中心均为 Si, 因而它们的水解和缩聚活性主要由空间位阻的大小来决定。由于前者一个 -OEt 被  $(EtO)_3Si-O-Ni-O-$  所取代, 空间位阻增大, 因此其反应活性低于后者。 $(EtO)_3Si-O-Ni-O-Si(OEt)_3$  水解、缩聚后形成的凝胶骨架为 -Si-O-Ni-O-Si-, 与  $Si(OC_2H_5)_4$  所形成的 -Si-O-Si- 相比, 前者两个 Si 之间的距离较大, 结构强度小, 形成凝胶所需的缩聚程度高, 因此镍离子的加入量较高时, 体系随  $(EtO)_3Si-O-Ni-O-Si(OEt)_3$  含量的增大使得凝胶所需的水解和缩聚程度提高, 而其反应活性又小, 于是随镍离子加入量的增多, 体系中  $(EtO)_3Si-O-Ni-O-Si(OEt)_3$  含量增大, 使得凝胶所需时间越来越长。

另外,加镍和未加镍的凝胶在干燥和老化之前都呈黄色透明的玻璃态,但后者透明度更好,这一点可以在相关的 SEM 照片(图5)中得到证明。即未加镍的凝胶微观组成为几十纳米的球状颗粒,均匀而精细,而加镍的凝胶微粒呈不规则球状,表面不光滑,有明显的微裂纹,直径也明显偏大,这是透明性变差的主要原因。

从产物的 X 射线衍射图(图6)可以看出,未加入镍盐制得的凝胶烧结产物 X 衍射图(a)没有  $\beta$ -SiC 衍射峰,而加入镍盐的三个衍射图(b, c, d)在衍射角  $2\theta$  为 34、60 和 72 左右时出现了  $\beta$ -SiC 衍射峰,说明加入镍盐后对凝胶烧成过程中  $\beta$ -SiC 的生成起促进作用。

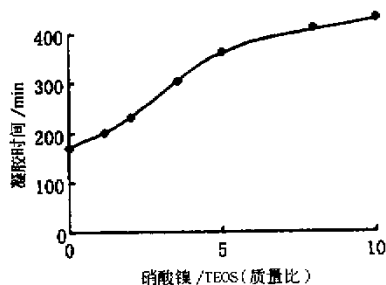


图4 硝酸镍用量与凝胶时间的关系曲线

Fig.4 The relationship between Nickel nitrate and gel time

## 3 结论

(1) 用溶胶凝胶法,以正硅酸乙酯和酚醛树脂为原料,在草酸催化作用下,制备出了均相碳化硅先驱体,并在一定的升温制度下制备出了 SiC 陶瓷。

(2) 预水解温度控制在 40℃ 左右,时间为 24h 时,凝胶制备效果最佳。

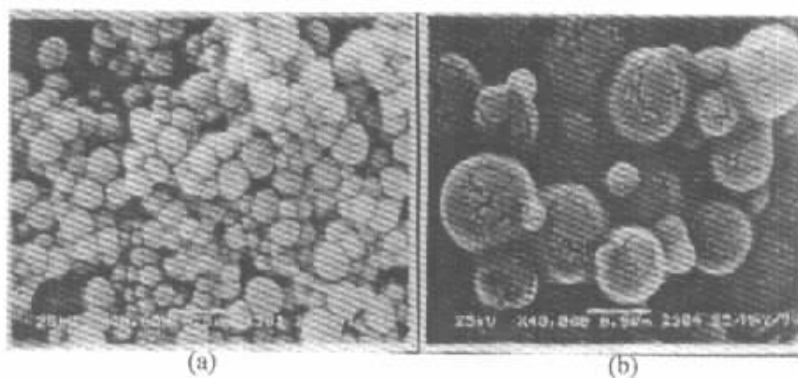


图5 先驱体凝胶的 SEM 照片 (a: 不加镍; b: 加镍 10%)

Fig.5 The SEM photograph of the gel of the precursor

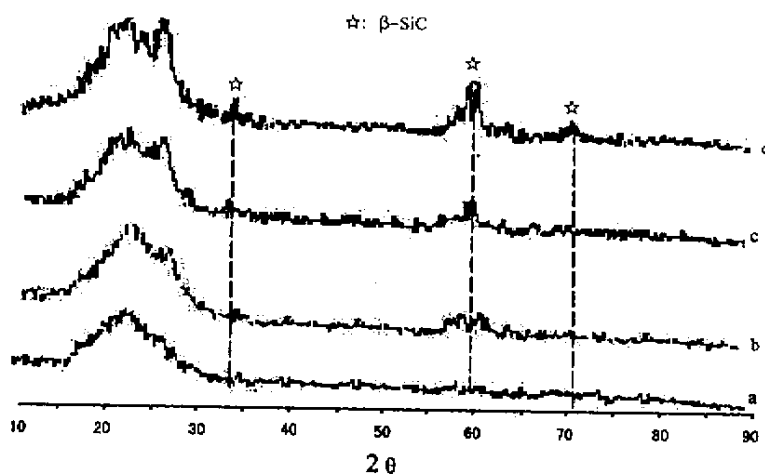


图6 烧结产物的 XRD 分析

(a: 不加镍; b: 加镍 2%; c: 加镍 5%; d: 加镍 10%)

Fig.6 XRD patterns of the sintered products

(3) 当水与正硅酸乙酯的摩尔比达到 0.28 左右、草酸与正硅酸乙酯的摩尔比为 0.01 左右时, 可以使凝胶时间达到最短。

(4) 加入镍盐对凝胶烧成过程中  $\beta$ -SiC 的生成有催化作用。

## 参考文献:

- [1] Yajima S, Hasegawa Y, Iimura M. Synthesis of Continuous Silicon Carbide Fiber Part 2 Conversion of Polycarbosilane Fiber into Silicon Carbide Fibers [J]. J. Mater. Sci., 1980, 15: 720-728.
- [2] Hasegawa Y, Okamura K. Synthesis of continuous silicon carbide fiber Part4 the Structure of Polycarbosilane as the Precursor [J]. J. Mater. Sci., 1986, 21: 321-328.
- [3] 洪广言, 王丽萍, 董相庭等. 溶胶-凝胶技术在功能材料制备中的应用 [J]. 功能材料, 1998 (29): 1081-1084.
- [4] Katsumichi O, Yasuo K. Kinetic Studies of  $\beta$ -SiC Formation from Homogeneous Precursors [J]. J. Mater. Sci., 1991 (26): 388.
- [5] 肖正泉, 复合气凝胶原料体系及凝胶制备的研究 [D]. 国防科技大学, 1997.
- [6] 陈一民, 谢凯等. 含钴硅酸乙酯  $\text{Co}/\text{SiO}_2$  复合气凝胶新方法的研究 [J]. 功能材料, 1998, (29): 1118-1121.

