

Fe₂O₃ 对碳热还原氮化 SiO₂ 合成 Si₂N₂O 的催化效应及机理

李晓雷 王健 季惠明 徐雄文

(天津大学材料学院,先进陶瓷与加工技术教育部重点实验室,天津 300072)

文 摘 采用碳热还原氮化 SiO₂ 的方法在 1 500℃ 制备了 Si₂N₂O, 并通过 XRD 和热失重分析, 研究了 Fe₂O₃ 对合成 Si₂N₂O 的催化作用及机理。Fe₂O₃ 对 Si₂N₂O 的合成具有显著的催化作用, 加入少量 Fe₂O₃ 可以使 SiO₂ 的转化率达到 100%。Fe₂O₃ 的催化机理为: 一方面, Fe₂O₃ 被 C 还原为纳米铁单质, 并与 Si 形成 Fe-Si 液相, 该 Fe-Si 液相可溶解 SiO₂ 和 C 颗粒, 促使 SiOC 中间相在较低温度下形成, 从而显著降低碳热还原反应的开始温度。另一方面, Fe-Si 液相中的 CO₂ 与 FeSi 反应, 通过形成 SiO 和 CO 而加速碳热还原反应的进行。

关键词 Si₂N₂O, 碳热还原, Fe₂O₃, 催化机理

Catalytic Effect and Mechanism of Fe₂O₃ on Synthesis of Si₂N₂O by Carbothermal Reduction and Nitridation of SiO₂

Li Xiaolei Wang Jian Ji Huiming Xu Xiongwen

(School of Materials Science and Engineering, Key Laboratory for Advanced Ceramics and Machining Technology of Ministry of Education, Tianjin University, Tianjin 300072)

Abstract Si₂N₂O was prepared by carbothermal reduction and nitridation of SiO₂ at 1 500℃. The catalytic effect and mechanism of Fe₂O₃ on synthesis of Si₂N₂O were investigated by XRD and thermogravimetry. Fe₂O₃ had a remarkable catalytic effect on synthesis of Si₂N₂O. A 100% conversion ratio of SiO₂ could be achieved when adding a little Fe₂O₃. The catalytic mechanism of Fe₂O₃ could be concluded as: on the one hand, the Fe₂O₃ can be reduced to nanosized Fe by C, which may form Fe-Si liquid with Si. The Fe-Si liquid can dissolve SiO₂ and C particles and promote formation of the intermediate phase SiOC at a lower temperature, leading to a significantly decrease of the starting temperature of carbothermal reduction. On the other hand, the CO₂ can react with Fe-Si liquid to form SiO and CO, which may enhance the reaction rate of carbothermal reduction.

Key words Si₂N₂O, Carbothermal reduction, Fe₂O₃, Catalytic mechanism

0 引言

Si₂N₂O 是 Si₃N₄-SiO₂ 系统中唯一的化合物, 具有比氮化硅更小的密度和热导率^[1] 及优异的抗氧化性能, 空气中的抗氧化性可以保持到 1 600℃^[2], 其弯曲强度达 300 ~ 700 MPa, 且在 1 400℃ 时强度衰减很小^[2-3]。另外, Si₂N₂O 还具有高硬度 (Hv = 17 ~ 22 GPa), 低的线胀系数 (3.5×10⁻⁶/K), 优良的抗热震性和高的热力学稳定温度 (1 800℃ 左右) 以及陶瓷所特有的耐磨损、耐酸碱腐蚀等特性^[2,4]。因此和氮化硅一样是非常有前景的高温结构材料, 可广泛应用于航

空航天、冶金、能源等方面^[4-5]。

碳热还原氮化 SiO₂ 已经普遍用于氮化硅和碳化硅的合成, 既可以一步原位制备多孔陶瓷^[6-10] 也可以用来合成粉体^[11-17] 或晶须^[18-19]。由于碳热还原反应进行的很缓慢, 为了促进 SiO₂ 转化率的提高, 一般需要加入少量金属氧化物催化剂, 如 V₂O₅^[12] 或者 Fe₂O₃^[13-15]。在所有氧化物添加剂中, Fe₂O₃ 的效果最好, 被认为是很好的碳热还原反应催化剂^[13-15,20], 但是, Fe₂O₃ 的催化机理依然不明确。在硅粉直接氮化制备氮化硅的工艺中, Fe 也是有效的催化剂^[21-22]。S. M.

收稿日期: 2011-09-30

作者简介: 李晓雷 1969 年出生, 博士, 副教授, 主要从事功能陶瓷材料研究。E-mail: lxlei@tju.edu.cn

Boyer 发现 Fe 主要促进 Si 在氮化初期的氮化,并提出了铁催化硅粉氮化的机理^[22]:加热到一定温度时,铁硅混合物中的铁熔融,促使 Si 颗粒表面的 SiO₂挥发; Fe 与挥发的 SiO₂以及 Si 形成低熔点(1 220℃)的 Fe 的硅化物,从而促进 SiO 气体的挥发,挥发的 SiO 与 N₂形成 α-Si₃N₄晶须,从而加速 Si 在氮化初期的氮化;氮化中后期,N₂扩散进入 Fe-Si 液相,从中析出 β-Si₃N₄,若 Fe-Si 液相中的 Si 挥发,则与 N₂经气相反应形成 α-Si₃N₄。铁催化 SiO₂碳热还原氮化的实验中,也发现有 Fe-Si 液珠存在^[13],但是,其催化作用是否也是源于该 Fe-Si 液珠,迄今为止,没有发现明确的相关报道。

本文以 SiO₂、C 和 Si 为原料,采用碳热还原氮化合成 Si₂N₂O,并添加少量 Fe₂O₃作催化剂,研究其对碳热还原氮化合成 Si₂N₂O 的催化效应及机理。

1 实验

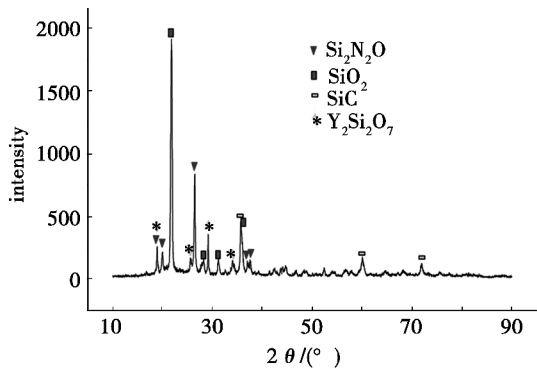
SiO₂、C、Si,化学纯;Y₂O₃和 Fe₂O₃为分析纯。设计两个配方 S1 和 S2,其基本组成均为 SiO₂、C 和 Si。S1 只加入少量 Y₂O₃,S2 除加入等量 Y₂O₃外还加入少量 Fe₂O₃(4.4wt%)。以无水乙醇为介质,将粉料在行星磨上球磨 4 h。然后烘干,过 40 目筛,干压成长条试样。将试样在 1 500℃,流动氮气气氛下反应 4 h。

采用 Rigaku D/max 型 X 射线衍射仪,对试样进行物相分析,辐射源为 Cu 靶 Kα 线,扫描角度为 10°~90°;采用 Netzsch 综合热分析仪在 N₂保护气氛下对粉料进行热失重分析,测试温度为 40~1 500℃,升温速率为 10℃/min。

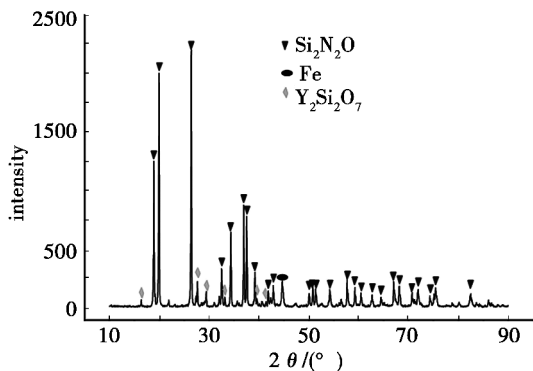
2 结果与讨论

2.1 Fe₂O₃对碳热还原氮化合成 Si₂N₂O 的催化效应

图 1 是 S1、S2 试样的 XRD 图谱,可以发现,S1 试样的物相组成为 SiO₂、Si₂N₂O、SiC 和 Y₂Si₂O₇。试样中出现了 Si₂N₂O 和 SiC,说明在实验条件下碳热还原反应能够发生。但是,试样中依然残留大量 SiO₂,说明碳热还原反应的转化率很低。



(a) S1



(b) S2

图 1 试样的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD pattern of the sample

Y₂Si₂O₇的形成归因于高温下 Y₂O₃和 SiO₂形成的低熔点液相在冷却过程中的析晶。S2 试样含有大量的 Si₂N₂O 以及少量的单质铁和 Y₂Si₂O₇,未发现 SiO₂或 C 的衍射峰,说明碳热还原反应充分进行, SiO₂几乎完全转化为 Si₂N₂O。比较 S1 和 S2 的化学组成可以发现,S2 比 S1 多了一种添加剂:Fe₂O₃。正是由于 Fe₂O₃的加入,加速了碳热还原反应的进行,显著提高了 SiO₂的转化率,使得 S2 试样中没有 SiO₂残留。

2.2 Fe₂O₃对碳热还原氮化合成 Si₂N₂O 的催化机理

图 2 是 S1 配方的 TG 曲线。可以发现,在 700℃之前失重约为 3.5%,并有一个宽的放热峰,这主要是 PVA 的分解失重及水分蒸发。从 1 000℃开始缓慢增重,1 100℃开始,增重明显加快,直到 1 500℃,增重约 5%,这是由于在 1 268、1 356 和 1 428℃时先后发生 Si 粉氮化、SiO 的还原氮化和 SiO₂与 Si₃N₄固溶的反应,但从图中没有发现明显的 C 失重的证据,说明 S1 粉料在 1 500℃之前碳热还原反应没有发生或者进行的很微弱。

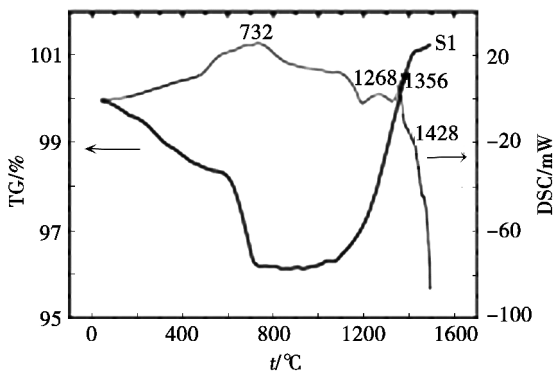


图 2 S1 粉料的 TG 分析曲线

Fig. 2 TG of the powder mixture S1

从图 3 可以看出,从 1 000~1 300℃,样品缓慢失重,失重约为 2%,并伴随一个吸热峰,这主要是 Fe₂O₃发生还原反应。从 1 300~1 400℃,样品剧烈

失重,这个过程失重达 14%,这主要是发生了 C 还原 SiO_2 的吸热反应,如此大比例的失重说明碳热还原反应剧烈发生。从 1 400 ~ 1 500℃,样品失重速率减慢,这个过程失重约为 1%。从 1 000 ~ 1 500℃,材料总失重高达 17%,这是 C 的失重所引起的。说明 S2 粉料在 1 300℃ 时发生碳热还原反应,1 400℃ 时反应减慢。S2 粉料与 S1 的区别仅仅是 S2 多加了少量 Fe_2O_3 ,因此, Fe_2O_3 的加入促使碳热还原反应在较低的温度下开始剧烈进行。

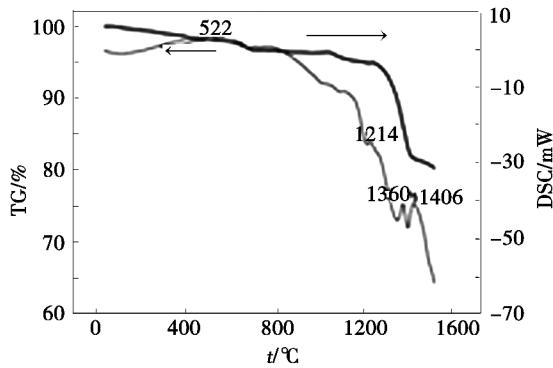


图 3 S2 粉料的 TG 分析曲线

Fig. 3 Thermogravimetry-differential thermal analysis of powder mixture of S2

图 4 是做完 TG 后的 S2 粉料的 XRD 图谱。可以看出,其物相组成为 SiC 、 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 、 FeSi 以及大量玻璃相。 SiC 和 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 为碳热还原反应的产物, $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 是 Y_2O_3 和 SiO_2 形成的低熔点液相在冷却过程中析出的晶界相。由于热失重分析的升温速率很快,且没有保温阶段,可以认为 S2 粉料热分析结束后处于反应未完成阶段,即反应的中间阶段。 FeSi 可以认为是 Fe 催化碳热还原反应的中间产物。当反应完全后 Fe 应该以单质 Fe 的形式存在于样品中。比较图 4 和图 1 中 S2 的 XRD 图谱可以发现,碳热还原反应完全后材料中非晶相消失,而 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 的峰强显著增大,因此,可以认为非晶相是碳热还原反应的中间相。A. W. Weimer 等^[23] 研究发现,非晶 Si-O-C 相是碳热还原反应的中间相,本实验中的非晶相也应该是 SiOC 。

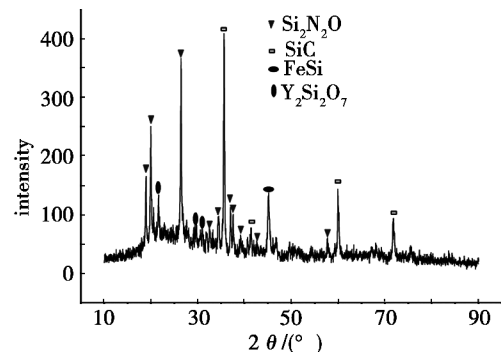
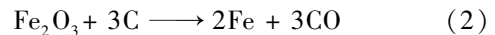
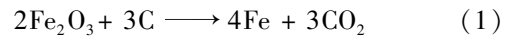


图 4 TG 后的 S2 粉料的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD pattern of the powder mixture of S2 after TG

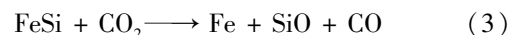
Fe_2O_3 在强还原气氛下将被还原为铁单质,在流动气氛下,C 将以 CO_2 和 CO 的形式排出。其反应为:



根据 Fe_2O_3 在起始原料中所占的百分比,可以算出,若 C 以 CO_2 形式排出,失重为 1.8%,若 C 以 CO 形式排出,失重为 2.3%。因此,将 Fe_2O_3 完全还原为铁单质失重将介于 1.8% ~ 2.3%。因此,失重曲线上 1 000 ~ 1 300℃ 的缓慢失重应该为 C 还原 Fe_2O_3 所致。而且失重 2% 也与计算结果相吻合。

W. S. Jung 等^[20] 认为,铁的化合物在强还原性气氛下被还原成纳米颗粒的单质铁,该纳米颗粒的单质铁的熔点比块体铁的熔点(1 536℃)低得多,因此在 1 200 ~ 1 500℃ 以液相的形式存在。S. A. Siddiqi 等^[13] 认为 Si 在 Fe 液相中的浓度不随温度的升高而显著变化,可以当作含 Si 22wt%,这样 Fe-Si 液相的形成温度约为 1 300℃。形成的 Fe-Si 液相将溶解大量的 SiO_2 和 C,促使 SiO_2 和 C 在较低温度下形成 Si-OC 中间相。随后 SiOC 中间相发生相分离以及碳热还原反应^[24-25],这与失重曲线相吻合。因此, Fe_2O_3 的加入促进了碳热还原反应在较低温度下开始进行。

H. Hyuga 等^[26] 研究了 ZrO_2 对 Si 粉直接氮化的影响,发现添加 ZrO_2 后 Si 粉氮化的开始温度降低了,氮化率提高了。由于 Zr 的硅化物的熔点比 Fe 高,很难用类似形成 Fe-Si 液相的机理去解释。因此,他们认为反应过程中形成的 ZrSi_2 和 ZrN 对促进 Si 氮化有着重要的作用。在本文中,反应过程中形成的 FeSi 应该也对碳热还原氮化具有重要的影响。 FeSi 可能经过反应式(3)而转化为铁单质,同时产生 SiO 和 CO 气体。据报道, SiO 的生成速率直接决定了整个碳热还原反应过程的速率^[23],铁通过提高 SiO 的生成速率从而加快碳热还原反应的速率。而 Fe 单质又继续与 Si 形成 Fe-Si 液相,Fe-Si 继续与 CO_2 反应,从而不断促进碳热还原反应的进行。这里的 Si 既可以是实验中加入的,也可以是 SiO 被 C 还原而来。 SiO 被 C 还原成 Si 后被 Fe-Si 液相收集,在 Fe-Si 液相中 Si 的反应活性相当低,从而使 SiO 被 C 还原成 Si 的反应得以进行^[13]。催化结束,铁以单质铁的形式存在于材料中。



Fe_2O_3 催化碳热还原反应的机理可以归纳为两方面的作用。一方面, Fe_2O_3 被 C 还原为纳米铁单质,在 1 300℃ 左右纳米铁单质与 Si 粉形成 Fe-Si 液相,溶解 SiO_2 和 C 颗粒,促使 SiOC 中间相在较低温度下形成,从而显著降低碳热还原反应的开始温度。另一方面,Fe-Si 液相中的 CO_2 与 FeSi 反应,通过形成 SiO 和 CO 而加速碳热还原反应的进行,而形成的 Fe 单质又可以继续与 Si 形成 Fe-Si 液相,从而不断催化

碳热还原反应的进行。

3 结论

(1) 采用碳热还原氮化 SiO_2 的方法在 $1\ 500^\circ\text{C}$ 反应 4 h 制备了 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 。 Fe_2O_3 对 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 的合成具有显著的催化作用, 加入少量 Fe_2O_3 可以使 SiO_2 的转化率达到 100%。

(2) Fe_2O_3 的催化作用来源于两方面。一方面被 C 还原的纳米铁单质, 在 $1\ 300^\circ\text{C}$ 左右与 Si 粉形成 Fe-Si 液相, 溶解 SiO_2 和 C 颗粒, 在较低温度下形成 Si-OC 中间相, 降低碳热还原反应的开始温度; 另一方面, FeSi 与 CO_2 反应, 形成 SiO 和 CO 来加速碳热还原反应的进行, 而被还原的 Fe 单质又继续形成 Fe-Si 液相, 不断催化碳热还原反应的进行。

参考文献

[1] Leal-Cruz A L, Pech-Canul M I, Lara-Curzio E, et al. Selective synthesis and characterization of HYSYCVD- $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2009, 114(1): 376-381

[2] Tong Q F, Wang J Y, Li Z P, et al. Low-temperature synthesis/densification and properties of $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ prepared with Li_2O additive [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2007, 27(16): 4767-4772

[3] Ohashi M, Kanzaki S, Tabata H. Effect of additives on some properties of silicon oxynitride ceramics [J]. *Journal of Materials Science*, 1991, 26(10): 2608-2614

[4] Radwan M, Kashiwagi T, Miyamoto Y. New synthesis route for $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ceramics based on desert sand [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2003, 23(13): 2337-2341

[5] Pradeilles N, Record M C, Marin-Ayral R M. A modified SHS method for $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ elaboration [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2006, 26(13): 2489-2495

[6] Yang J F, Shan S Y, Janssen R, et al. Synthesis of fibrous beta- Si_3N_4 structured porous ceramics using carbothermal nitridation of silica [J]. *Acta Materialia*, 2005, 53(10): 2981-2990

[7] Shan S Y, Yang J F, Gao J Q, et al. Porous silicon nitride ceramics prepared by reduction-nitridation of silica [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2005, 88(9): 2594-2596

[8] Chae S H, Kim Y W, Song I H, et al. Porosity control of porous silicon carbide ceramics [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2009, 29(13): 2867-2872

[9] Shan S Y, Jia Q M, Jiang L H, et al. Microstructure control and mechanical properties of porous silicon nitride ceramics [J]. *Ceramics International*, 2009, 35(8): 3371-3374

[10] Shan S Y, Yang J F, Lu Y, et al. Effects of carbon source on microstructural evolution and sintering behavior of porous silicon nitride ceramics [J]. *Scripta Materialia*, 2007, 56(3): 193-196

[11] Koc R, Kaza S. Synthesis of α - Si_3N_4 from carbon coated silica by carbothermal reduction and nitridation [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 1998, 18(10): 1471-1477

[12] Rahman I A. The formation of different Si_3N_4 phases in

the presence of V_2O_5 During carbothermal reduction of untreated and acid treated rice husk [J]. *Ceramics International*, 1998, 24(4): 293-297

[13] Siddiqi S A, Hendry A. The influence of iron on the preparation of silicon nitride from silica [J]. *Journal of Materials Science*, 1985, 20(9): 3230-3238

[14] Bandyopadhyay S, Mukerji J. Reaction sequences in the synthesis of silicon nitride from quartz [J]. *Ceramics International*, 1991, 17(3): 171-179

[15] Kokmeijer E, Scholte C, Blomer F, et al. The influence of process parameters and starting composition on the carbothermal production of sialon [J]. *Journal of Materials Science*, 1990, 25(2): 1261-1267

[16] J X. A new synthesis method of α -silicon nitride powder-reductive combustion synthesis from silicon and silicon dioxide [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2009, 192(12): 3095-3097

[17] Guo X Z, Zhang L J, Yan L Q, et al. Preparation of silicon carbide using bamboo charcoal as carbon source [J]. *Materials Letters*, 2010, 64(3): 331-333

[18] Silva P C, Figueiredo J L. Production of SiC and Si_3N_4 whiskers in C + SiO_2 solid mixtures [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2001, 72(3): 326-331

[19] Hashishin T, Iwanaga H, Yamamoto Y. Effect of impurities on silicon nitride whiskers synthesized from silica-containing natural substances [J]. *J. Mater. Res.*, 2003, 18(12): 2760-2764

[20] Jung W S, Joo H U. Catalytic growth of aluminum nitride whiskers by a modified carbothermal reduction and nitridation method [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2005, 285(4): 566-571

[21] Pavarajarn V, Kimura S. Catalytic effects of metals on direct nitridation of silicon [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2001, 84(8): 1669-1674

[22] Boyer S M, Moulson A L. A mechanism for the nitridation of Fe-contaminated silicon [J]. *Journal of Materials Science*, 1978, 13(8): 1637-1646

[23] Weimer A W, Eisman G A, Susnitzky D W, et al. Mechanism and kinetics of the carbothermal nitridation synthesis of α -silicon nitride [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1997, 80(11): 2853-2863

[24] Soraru G D, Modena S, Guadagnino E, et al. Chemical durability of silicon oxycarbide glasses [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2002, 85(6): 1529-1536

[25] Ionescu E, Linck C, Fasel C, et al. Polymer-derived Si-OC/ ZrO_2 ceramic nanocomposites with excellent high-temperature stability [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2010, 93(1): 241-250

[26] Hyuga H, Yoshida K, Kondo N, et al. Nitridation enhancing effect of ZrO_2 on silicon powder [J]. *Materials Letters*, 2008, 62(20): 3475-3477

(编辑 吴坚)