

文章编号: 1000-324X(2007)03-0418-05

碳毡中 SiC 纳米线的制备

袁 峰, 王红洁, 金志浩

(西安交通大学 金属材料强度国家重点实验室, 西安 710049)

摘 要: 采用国产炭素墨水与少量硅微粉混合的液体充分浸渍聚丙烯腈 (PAN) 基碳毡并烘干后, 在 1450°C、真空条件下与硅微粉的气相产物发生碳热还原等反应, 在碳毡内部制备出大量 SiC 纳米线. 此纳米线多有弯曲形貌, 其线径范围为 25~150nm, 可测轴向线长达 15 μ m 以上. 另有大量 SiC 的膜、纳米团絮、纳米颗粒等结构体存在. 对烧结试样做了 XRD、SEM、TEM 的表征, 初步研究了其组成结构、微观形貌及纳米线的生长机理.

关 键 词: 炭素墨水; SiC 纳米线; 制备

中图分类号: TN304 **文献标识码:** A

Fabrication of SiC Nano-Threads within Carbon Felt

YUAN Feng, WANG Hong-Jie, JIN Zhi-Hao

(State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: Carbolec ink mixed with a few tiny silicon powders was adopted to fully immerse polyacrylonitrile (PAN) based carbon felt then dried it, and as the result of such reactions as carbon thermal reduction *etc.*, with gaseous outcomes generated from tiny silicon powders at 1450°C in vacuum, abundant SiC nano-threads were fabricated within the inner space of the carbon felt. There exist many SiC nano-threads with tortuous pattern, their diameters are within the range of 25nm to 150nm, and detectable lengths of them can be more than 15 μ m. There also exist various SiC structures such as membranes, nano-blowballs, nano-particles, and so on. Characterizations for the sintered sample of XRD, SEM, and TEM analyses were carried out, and components, microstructures of the sample as well as growth mechanisms of the nano-threads were preliminarily studied.

Key words carbolec ink; SiC nano-threads; fabrication

1 引言

鉴于纳米物质特殊的物理、化学性能呈现出表面效应、小尺寸效应、宏观量子隧道效应等新功能, 科学界对其充满了研究热情^[1,2].

SiC 具有较高的强度及硬度、较低的密度、较高的热传导率、较低的热膨胀系数、较大的半导体带宽、较高的临界电场值、高温下良好的抗氧化及耐化学腐蚀性能等. SiC 纳米线也具有特殊的性能: 理论计算及实验结果都表明其弹性模量及拉伸强度远高于 SiC 晶须及块体结构, 其特殊的光学性

能及电学的场发射性能也引起科研者的关注^[3], 在结构或功能材料等领域得到了运用. 有文献指出: 经表面改性、掺杂或异形截面的 SiC、碳毡纤维具有一定的电磁吸波性能^[4,5], 另纳米吸波介质具有频带宽、兼容性好、质量小、厚度薄、电磁波吸收率高等优点^[6-8]. 故碳毡内纤维致密包裹有 SiC 膜层及富含 SiC 纳米线等结构体的材料有望成为具有较宽服役温度的电磁吸波材料之雏形.

国内外 SiC 纳米线的合成方法较多, 例如: 利用碳纳米管与一氧化硅气相 (或硅及碘的混合物)

收稿日期: 2006-05-19, 收到修改稿日期: 2006-07-17

基金项目: 国家自然科学基金 (90305001); 新世纪优秀人才支持计划 (NCET-05-0838); 陕西省工业攻关计划 (2005K06-G22)

作者简介: 袁 峰 (1973-), 男, 博士研究生. 通讯联系人: 王红洁. E-mail: hjwang@mail.xjtu.edu.cn

的反应; 利用硅酸镁 (或硅及钠的混合物) 与四氯化碳的反应; 利用纳米碳颗粒与溶胶 - 凝胶法所得氧化硅干凝胶的碳热还原反应; 利用在硅片上化学气相沉降二甲基三氯硅烷为碳源的反应; 利用 SiC 棒作为阳极的电弧放电反应等^[3,9,10], 它们仍处于研究与完善阶段. 本工作在碳毡内制备 SiC 陶瓷纳米线, 此工艺成本低廉、操作简易、产率较高, 所得试样重量轻、完好保留碳毡外形、碳毡内富含 SiC 各维纳米结构体. 利用高温真空下硅微粉产生的气相物质与纳米碳黑颗粒在碳毡内部反应制得大量 SiC 纳米线, 初步研究了其组成结构、微观形貌及生长机理.

2 实验

所用兰州化纤厂产的 PAN 基碳毡其纤维间距离为 150 μm 以上 (图 1); 所用西安炭素厂产的华山牌炭素墨水其炭黑颗粒粒径范围为 40~60nm, 有团聚现象 (图 2); 所用浙江开化元通硅业有限公司产的高纯硅微粉粒径为 325 目 (硅含量 >99%).

用 100mL 炭素墨水与 5g 硅微粉的混合液体充分浸渍碳毡试样并低温烘干, 悬置在硅微粉上约

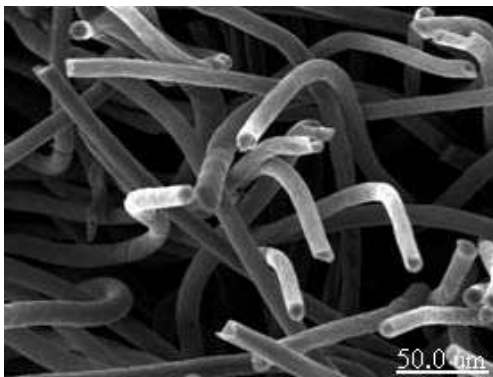


图 1 初始 PAN 基碳毡纤维的 SEM 照片

Fig. 1 SEM image of original carbon felt's fibers

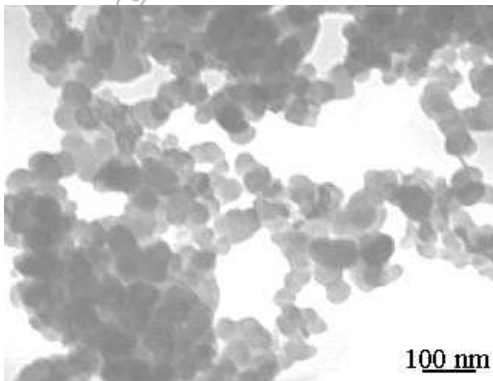


图 2 华山牌炭素墨水中炭黑颗粒的 TEM 照片

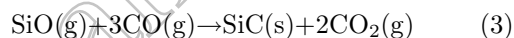
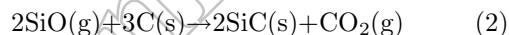
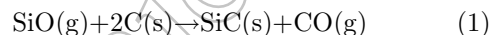
Fig. 2 TEM image of carbon particles within Chinese Huashan carboric ink

5mm 处, 于真空中 1450 $^{\circ}\text{C}$ 烧结 30min 后随炉冷却. 烧结试样的 XRD 曲线测试用 RIGAKU D/MAX-2400 型 X 射线衍射仪; SEM 图像用 QUANTA200 扫描电镜; TEM 图像用 JEM-200cx 透射电镜.

3 分析与表征

3.1 反应原理

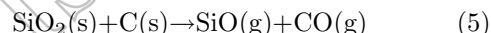
在 1450 $^{\circ}\text{C}$ 、真空中, 硅微粉为熔化状态, 烧结区充满一氧化硅、气态硅原子等活性气态物质, 其与均匀弥散在碳毡内的纳米炭黑颗粒主要发生碳热还原反应^[11]:



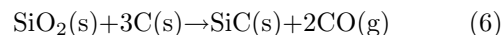
此三反应大量放热, 使其吉布斯自由能为负数, 反应进行顺利. 其中, 一氧化硅气相来自高温时硅与其表面自然氧化物二氧化硅的反应^[9]:



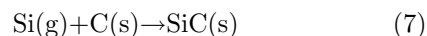
及碳毡内硅微粉外表面的二氧化硅与炭黑颗粒的反应^[12]:



另 (5) 式中的反应物也可按碳热还原模式产生少量的 SiC:



另应有很少量的原位合成反应:



其中气态硅为真空中熔化硅表面活跃的硅原子蒸气. 如上反应多以纳米炭黑颗粒为 SiC 生长的核心 (反应式 (1)、(2)、(6)、(7)), 依准一维材料的公认观点, 此晶核的纳米尺寸决定了其后生长的 SiC 径向尺寸亦为纳米级别^[13], 即碳毡内众多弥散分布的纳米炭黑颗粒决定了烧结试样中大量 SiC 纳米线存在的可能性. (3) 式中弥漫的气相反应物则有助于 SiC 的膜、纳米团絮等结构体的生成: 当两种气态物质在微观空间内相遇进行极少量的分子间结合, 此极易生成纳米结构产物, 在稍大的空间内则因反应气相的弥漫特性及其适当的浓度, 极短时间内可有较多的纳米结构产物生成, 它们将漫连成二维膜状形态, 并逐渐增厚, 直到适当的反应条件, 如: 反应物的气相分压、温度场等任意某因素被干扰使反应停止. 对纳米团絮的解释, 其道理相似, 属反应物相对缺乏所致.

3.2 烧结试样的 XRD 表征

图 3 为烧结试样 XRD 图谱, 其主要成分为碳

和 SiC 晶体, 后者占总量的 55% 以上, 另有极少量的二氧化硅晶体存在, 其由少量气相一氧化硅在约 900°C 时, 气相反应所得并保留下来^[12], 反应为:



因 (8) 式的反应物皆为气相, 故此二氧化硅产物形貌极可能是混同于 SiC 膜、团絮结构的形貌, 因其含量很少, 故不再强调. 文献 [14, 15] 指出图中“▲”

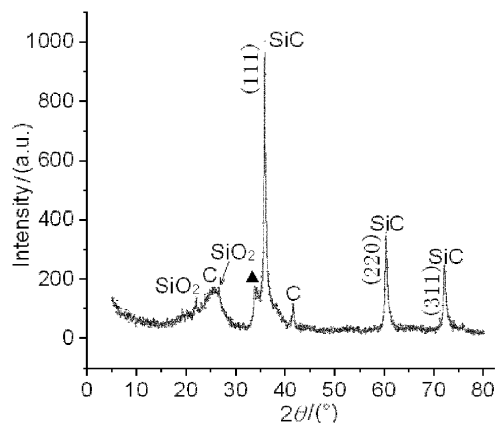


图 3 烧结试样的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD pattern of the sintered sample

处 SiC 衍射峰的存在是因 SiC 纳米线生长中产生的堆垛层错所致, 此点符合于本文纳米线生长机理初探中的相关分析.

3.3 烧结试样的 SEM 表征

图 4 为烧结试样的扫描电镜照片. (a) 是试样断面处的形貌. (b) 是 SiC 的多维结构体共存现象, (c) 是自由弯曲形式存在的 SiC 纳米线, (d) 是 SiC 纳米颗粒物堆集于 SiC 纳米线交结处. 可见, (a) 中包裹有致密 SiC 结构体的碳毡纤维及其空间处大量的 SiC 纳米结构体堆积. (b) 中有大量自由生长的 SiC 纳米线及 SiC 膜等的结构体, 彼此纠缠生长, 其纳米线径向尺寸分布约在 25~150nm 范围 (参考透射电镜各图), 其可测轴向长度达 15μm 以上, 实际线长应大于此值, 此膜结构的形成应是气相反应物在一定空间内结合的产物, 并逐步加厚. (c) 中纳米线的形貌应与其生长中常见的孪晶现象有关, 这有助于降低纳米线生长中所需的能量, 成为一种适合的生长模式^[12]. (d) 中的纳米颗粒属于气相反应产物的可能性较大, 即应是按 (3) 和 (8) 式的反应所得之物, 但因反应区温度条件不适宜

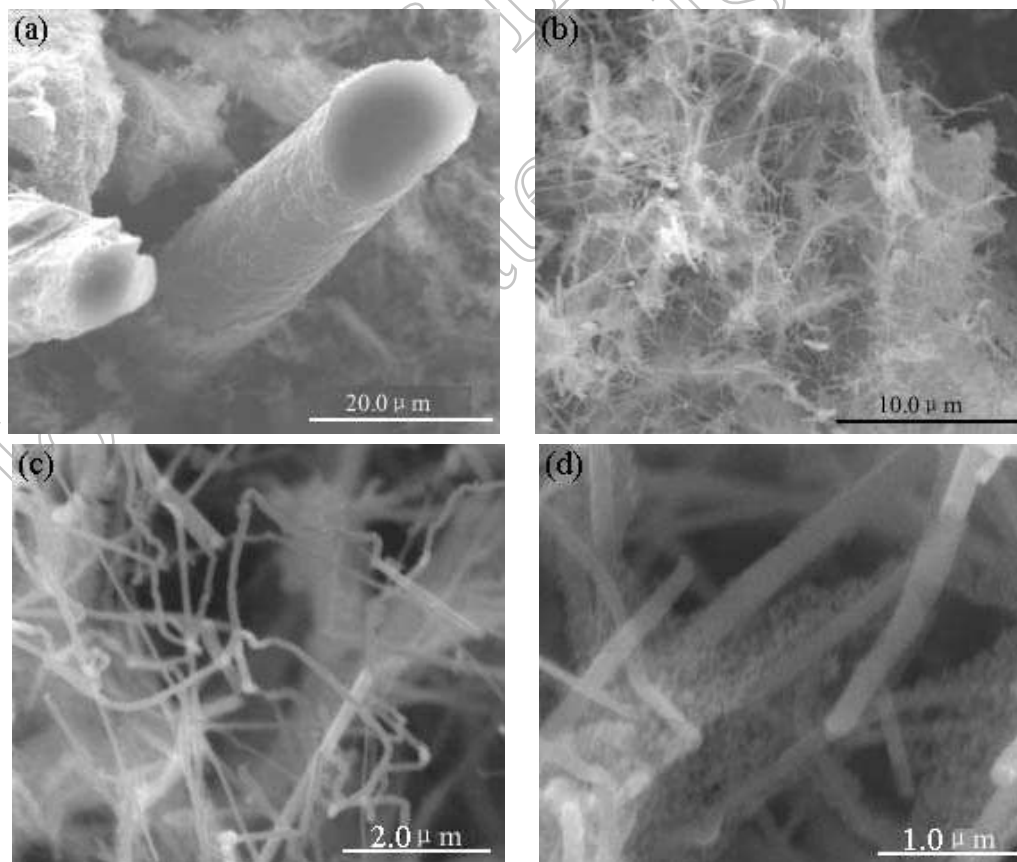


图 4 烧结试样的 SEM 照片

Fig. 4 SEM images of the sintered sample

- (a) Fracture morphology of the sample; (b) Coexistence of one dimensional and two dimensional SiC structures; (c) Image of tortuous SiC nano-threads; (d) Coexistence of SiC nano-threads and nano-particles

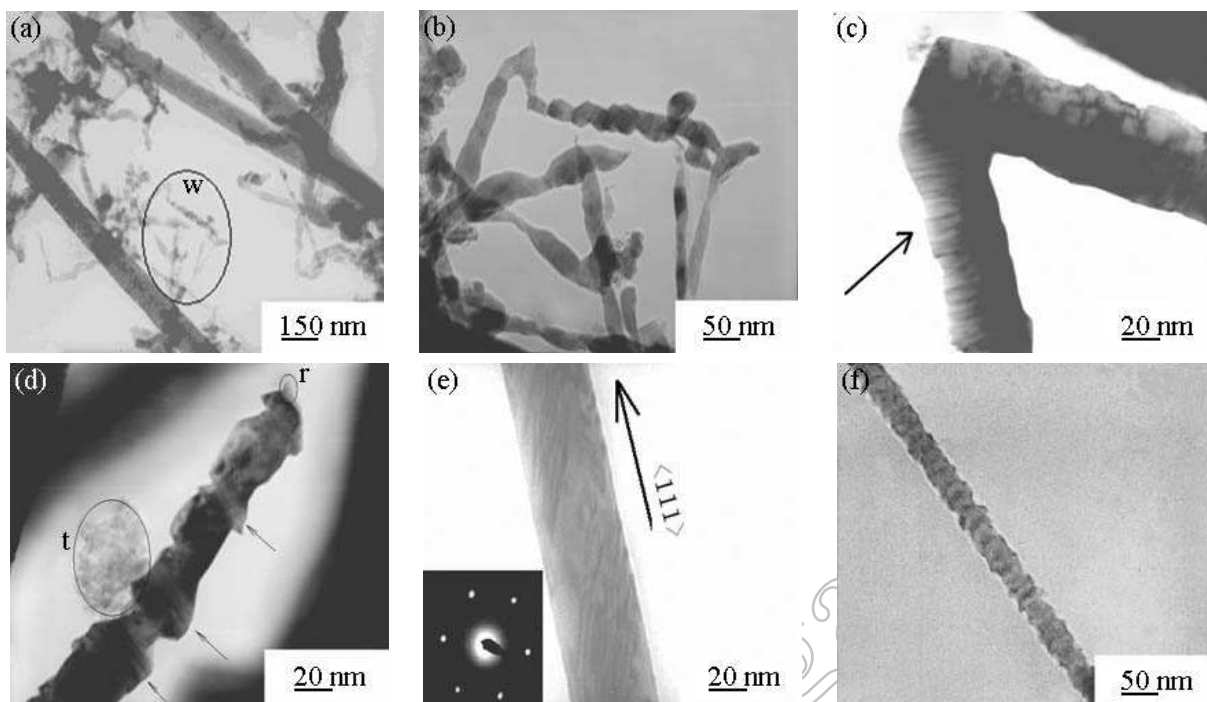


图 5 烧结试样的 TEM 照片

Fig. 5 TEM images of the sintered sample

(a) Thin and tortuous SiC nano threads twist with thick and straight SiC nano-threads; (b) Tortuous SiC nano-threads; (c) Compact micro twin of one tortuous SiC nano-thread; (d) One "bamboo-like" SiC nano-thread; (e) One straight single crystal SiC nano-thread and its diffraction pattern; (f) One straight SiC nano-thread owning "bunch of beads" character

或反应物提供不足, 令此气相反应产物难以漫连成膜状或较大的团絮状。

3.4 烧结试样的 TEM 表征

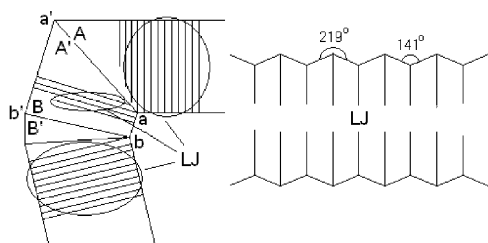
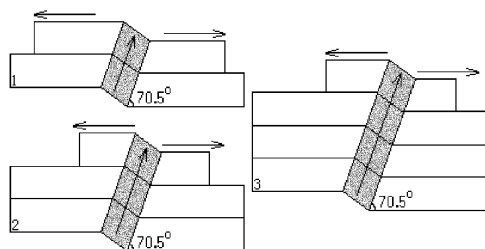
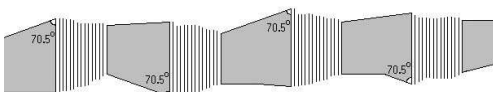
图 5 是烧结试样的透射电镜照片。(a) 是众多径向尺寸约为 25nm 弯曲生长形貌的纳米线与几根径向尺寸约 150nm 的直向纳米线彼此缠结, 其 "w" 处的放大为 (b), 是众多弯曲形貌的纳米线。(c) 是一根弯曲的纳米线, 箭头所指可见明显的纳米线生长中密排孪晶的现象, 其纳米线径向尺寸约 55nm。(d) 是一根 "竹节" 状纳米线, 箭头所指处可见密排孪晶, 其上附着有纳米团絮, 其纳米线径向尺寸约 35nm。(e) 是一根具有层错痕迹的单晶纳米线, 其最优生长面 (111) 按 $\langle 111 \rangle$ 方向生长, 此纳米线径约 50nm, 左下角是其晶体衍射点阵图。(f) 是一根具有密排 "串珠" 状特征的直向纳米线, 此 "串珠" 形貌应是密排孪晶, 其纳米线径约 30nm。

4 SiC 纳米线生长机理初探

图 5(b) 中纳米线的小角度波折形貌可能是由于反应微观处气相氛围过饱和度的振荡式波动变化所致^[12], 此过饱和度将影响纳米线侧面的晶向生长, 进而影响和纳米线生长方向垂直的横截面

的径向尺寸, 当过饱和度较小时, 此径向尺寸应较细小, 反之则较粗大, 即反映为纳米线整体形貌的波折, 其中明显的大角度弯曲形貌的解释类同图 5(c)。图 5(c) 中弯曲纳米线及其密排孪晶现象的生长机理如图 6 所示。由图 6 左侧可见: 数个较大区域内的孪晶过渡改变了纳米线生长的方向, 造成大的弯曲形貌。例如: A 和 A' 及 B 和 B' 分别是以 aa' 面及 bb' 面为镜面对称的孪晶区域, 其它部分仍可存有小的孪晶, 通过数个易产生的低能量孪晶区域改变了纳米线的生长方向。图中 "LJ" 代表纳米线的密排孪晶, 其应沿纳米线轴向常见,

"LJ" 的侧面放大结构为图 6 右侧: 纳米线最优生长晶面 (111) 以低能量的孪晶自我重复模式轴向生长, 孪晶间距致密, 而与此生长晶面成 70.5° 角的其它 {111} 系晶面作为次择优生长的侧面长大, 故纳米线的侧面出现近似 219° 、 141° 的轮廓, 图中此侧面长大不显著, 但仍可影响此处径向尺寸略有变化。图 5(d) 中 "竹节" 状纳米线的形成应为螺位错增殖生长机制, 其生长的尽头始终是螺位错出现的位置, 而此处应呈锐尖的几何形状^[13], 同图中 "r" 处所示一致, 其生长方向是随螺位错增殖的轴向而长大。图中 "t" 处应是两种气相反应物形成的纳米团絮状结构, 其微观尺寸应为几个纳

图 6 弯曲状 SiC 纳米线生长机理^[16]Fig. 6 Growth mechanism of tortuous SiC nanothread^[16]图 7 SiC 纳米线 {111} 系晶面的侧面生长机理^[16]Fig. 7 Growth mechanism of {111} side crystal faces of SiC nano-thread^[16]图 8 “竹节”形貌的 SiC 纳米线生长机理^[12]Fig. 8 Growth mechanism of “bamboo-like” SiC nano-thread^[12]

米, 气相反应物在局部范围内分子间接触反应并扩散漫连成团聚状, 此纳米线上覆盖有少许类似絮状物, 可知其生长中周围有气相弥漫, 此纳米线的“竹节”形貌吻合于相关文献中的分析^[12,16]. 其箭头所指处是纳米线的密排孪晶生长阶段, 由生长面 (111) 上原子的堆垛层错自我重复出现所致, 此现象所需能量较低, 易形成及重复; 纳米线在调整其生长方向中 (例如由 [111] 方向调整到 [110] 方向生长) 可在与原生长面成 70.5° 角的其他 {111} 系晶面上出现新的形核及其作为侧面长大, 此生长模式采取低能耗的延续原生长面晶格排列的双向同时长大. 由图 7 可见: 深色方格指 {111} 系晶面上的新形核, 其箭头表示连续新形核的出现, 左右方向箭头则表示新晶核延续原晶格排列长大, 此模式不存在密排孪晶, 缺陷较少. 侧面的显著生长迫使纳米线轴向生长面与侧面的晶格彼此协调, 令其径向尺寸产生明显变化, 类似前述, 反应微观处气相氛围过饱和度小时, 径向尺寸细小, 反之则粗大. 上述两种生长模式贯穿整个纳米线的形核及长大, 彼此交替出现. 由图 8 可见: 深色部分是 {111} 系晶面作为侧面显著生长的阶段, 竖纹部分则是密排孪晶生长阶段. 直向生长且直径几乎不

变的纳米线, 例如图 5(e) 中的纳米线, 可能因缺乏较大或较多的孪晶及晶体侧面和生长横截面晶格间彼此协调作用微弱所致. 由图 5(f) 的特殊形貌中可见类似图 6 右侧的“LJ”形貌, 其主要应是明显的密排孪晶生长现象及纳米线四周微观处气相氛围的振荡式波动所致.

5 结论

1. 利用真空、高温下硅微粉的气相产物与富含弥散纳米炭黑颗粒及硅微粉颗粒的 PAN 基碳毡反应可在其内部制备出大量 SiC 纳米线及 SiC 膜、SiC 纳米团絮、SiC 纳米颗粒等结构体.

2. 此 SiC 各维结构体中有大量自由弯曲及直向的 SiC 纳米线, 有的呈现出“竹节”状或“串珠”状的特殊形貌, 其线径大小范围是 $25\sim 150\text{nm}$, 可测线长为 $15\mu\text{m}$ 以上.

3. 此 SiC 纳米线中, 多见有以低能耗堆垛层错所致的密排孪晶自我重复模式及伴以 {111} 系晶面的侧面长大模式交替出现的方式进行生长.

参考文献

- [1] 高仁喜, 王杰, 田胜军, 等. 湿法冶金, 2003, **22** (2): 57-65.
- [2] 张立德. 世界科技研究与发展, 2002, **24** (6): 18-22.
- [3] Li H J, Li Z J, Meng A L, et al. *J. Alloys and Compounds*, 2003, **352**: 279-282.
- [4] 赵东林, 沈曾民. 宇航材料工艺, 2001, **1**: 4-9.
- [5] 王海泉, 陈秀琴. 材料导报, 2003, **17**: 170-173.
- [6] 李世涛, 乔学亮, 陈建国. 宇航学报, 2006, **27** (2): 317-322.
- [7] 黄涛, 黄英, 贺金瑞. 玻璃钢/复合材料, 2003, **1**: 37-40.
- [8] 梁彤祥, 赵宏生, 张岳 (LIANG Tong-Xiang, et al). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2006, **21** (3): 659-663.
- [9] Choi Heon-Jin, Seong Han-Kyu, Lee Jung-Chul, et al. *J. Cryst. Growth*, 2004, **269**: 472-478.
- [10] Meng G W, Zhang L D, Qin Y, et al. *NanoStructured Mater.*, 1999, **12**: 1003-1006.
- [11] Zhou W M, Yang Z X, Zhu F, et al. *Physica.*, 2006, **E** (31): 9-12.
- [12] Wang L, Wada H, Allard L F. *J. Mater. Res.*, 1992, **7** (1): 148-163.
- [13] 叶恒强, 王元明. 透射电子显微学进展, 第 1 版. 北京: 科学出版社, 2003. 546-548.
- [14] 吴艳军, 张亚非, 杨忠学, 等 (WU Yan-Jun, et al). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2005, **20** (3): 740-743.
- [15] Liang C H, Meng G W, Zhang L D, et al. *Chem. Phys. Lett.*, 2000, **329**: 323-328.
- [16] McMahon G, Carpenter G J C, Malis T F. *J. Mater. Sci.*, 1991, **26**: 5655-5663.