

文章编号: 1000-324X(2003)03-0575-05

## 非均相沉淀制备 Cu 包裹纳米 SiC 复合粉体颗粒

张 锐<sup>1,2</sup>, 高 濂<sup>1</sup>, 郭景坤<sup>1</sup>

(1. 中国科学院上海硅酸盐研究所高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室, 上海 200050; 2. 郑州大学材料工程学院, 河南 450002)

**摘 要:** 选用工业生产的立方相 SiC 纳米颗粒, 尺寸约 120nm. 利用置换反应原理制得纳米 Cu 微晶. 采用非均相沉淀方法将 Cu 包裹到纳米 SiC 颗粒表面, 形成相分布均匀的复合颗粒. 纳米 Cu 微晶吸附在 SiC 颗粒周围形成粗糙表面. 复合粉体颗粒表面被一层连续、致密的 Cu<sub>2</sub>O 层所包裹. Cu<sub>2</sub>O 的存在是纳米 Cu 微晶颗粒自发氧化的结果.

**关 键 词:** 包裹; Cu; SiC; 非均相沉淀

**中图分类号:** TB 333 **文献标识码:** A

### 1 引言

纳米材料以其特殊的性能<sup>[1~4]</sup>越来越成为材料科学领域研究的热点之一. 而解决不同相之间的分散均匀性则是纳米复合材料研究的关键性技术<sup>[5]</sup>. 其中采用包裹方法首先制备出纳米复合粉体是一种有效、可行的方法<sup>[6~8]</sup>. 铜基复合材料具有优良的导热性能、导电性能, 可以应用于微电子学领域. Cu/SiC 复合粉体可以用于制备具有较高强度和较高耐磨性的摩擦材料而应用于汽车、航空航天领域; 同时, Cu 包裹的 SiC 复合粉体颗粒可以用于增强其它金属基体, 如 Fe、Al 等<sup>[9,10]</sup>. 通常采用电镀的方法将 Cu 吸附还原在片状、板状、纤维状或较大颗粒尺寸的 SiC 基体上<sup>[11]</sup>. 而在纳米 SiC 颗粒表面均匀包裹 Cu 至今还没有公开报道, 其中的原因在于如何控制 Cu 的结晶形态、防止大尺寸 Cu 颗粒出现并将较小 Cu 颗粒均匀、稳定的沿纳米 SiC 颗粒表面紧密、连续排列等因素是难以解决的技术关键. 如果采用 sol-Gel 制备前驱体的方法可能在一定程度上解决这些难点, 即首先制备 Cu 的氧化物(或氢氧化物)包裹的 SiC 复合粉体颗粒, 然后再经过高温煅烧还原得到 Cu/SiC 的包裹复合粉体. 这种方法也是比较普遍采用的一种制备金属/陶瓷包裹复合粉体的工艺. 化学气相沉积或物理气相沉积也是通常选用的方法. 但是, 这几种方法的缺陷也十分明显, 即: 工艺复杂, 成本高, 无法实现大量粉料的包裹实验, 从而影响后续纳米块体材料性能研究所需的原料供应.

本研究通过工艺改进, 采用一种非均相沉淀的方法, 利用置换反应的原理将 Cu 均匀的包裹在纳米 SiC 颗粒表面, 制备的纳米 Cu/SiC 复合粉体具有很好的相分散均匀性. 与本项

收稿日期: 2002-05-15, 收到修改稿日期: 2002-05-29

基金项目: 国家自然科学基金(50072041)(50220160675)

作者简介: 张 锐(1967-), 男, 博士研究生, 副教授. 通讯联系人: 高 濂. E-mail: liangaoc@online.sh.cn

目组曾采用的歧化反应方法获得的纳米 Cu/SiC 复合粉体<sup>[12]</sup>相比, 工艺更加简单, 成本更低. 所采用的两种方法都能获得大量的包裹纳米粉体颗粒.

## 2 实验过程

选用工业生产的纳米立方相 SiC 颗粒, 平均粒度约 120nm; Cu 由置换反应原理制得. 即采用还原剂将 Cu 从相应的盐溶液中置换出来. 析出的 Cu 颗粒在重力作用下沉降到纳米 SiC 颗粒表面, 从而形成包裹复合粉体. 复合粉体的配比设计为: 75vol%~25vol%SiC. 主要工艺过程包括: 制备含有纳米 SiC 粉料的悬浊液, pH 值控制在 2~3 之间, 超声分散 15min; 制备 CuSO<sub>4</sub> 饱和溶液; 将 SiC 悬浊液注入 CuSO<sub>4</sub> 溶液中, 超声分散 10min, 进行磁力搅拌; 分批加入还原金属粉末, 所选用的还原金属包括铝粉、铁粉和锌粉, 强力磁搅拌 30min; 悬浊液经抽滤、水洗后, 在 85°C 下干燥 2h, 从而获得包裹的复合粉体. 包裹复合粉体的相组成通过 XRD 分析获得; 包裹前后 SiC 颗粒的形貌变化由场发射扫描电子显微镜 (SEM)(JEOL JSM-6700F) 观察; 包裹颗粒表面成分由俄歇扫描电子显微镜 (AES)(Microlab 310-F) 检测; 包裹颗粒的结构状况由透射电子显微镜 (TEM)(JEOL JEM2010) 观察; 包裹粉体的元素分布由 EDS 测定; 包裹粉体颗粒表面的具体成分通过测定相应的 Zeta 电位 (Zeta Plus Brookhaven) 来进一步确定.

## 3 实验结果和讨论

包裹复合粉体的 XRD 图谱如图 1 所示.

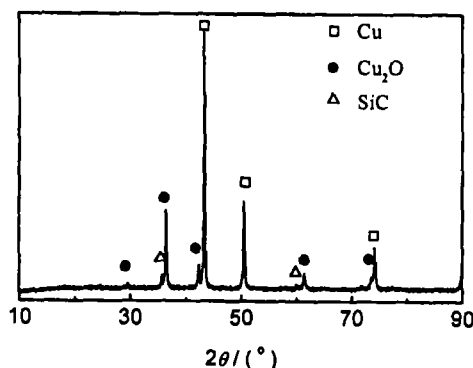


图 1 Cu 包裹纳米 SiC 复合粉体的 XRD 图谱  
Fig. 1 XRD patterns of Cu coated nano SiC composite powders

显然, 图 2(b) 中 Cu 包裹后的 SiC 复合粉体的形貌与原始 SiC 粉体产生了明显的差异. 原始粉料中, 颗粒表面相对很光滑, 颗粒形状不规则, 棱角分明; 而包裹后的颗粒表面粗糙, 形状接近于球形, 没有明显的棱角; 况且, 颗粒表面可以明显看出连续分布的吸附小颗粒, 尺寸在 50nm 左右, 均匀的粘结分布在 SiC 颗粒表面. 根据图 1 的成分分析, 可以断定, 包裹后的复合粉体颗粒表面的主要物质是 Cu. 同时, 由于 Cu 颗粒属于纳米尺度, 因此具有很高的活性和反应能力, 在低温下就能被自发氧化成 Cu<sub>2</sub>O.

对复合粉体进行俄歇能谱分析, 确认了图 2(b) 中, SiC 颗粒表面的吸附物质的组成元

图中结果显示, 研究所得到的复合粉体中的主要成分为: Cu, SiC 和 Cu<sub>2</sub>O. 其中 Cu 是存在的主要物质. 这说明该非均相沉淀方法可以获得 Cu 和 SiC 的复合粉体. 然而, 由于实验过程中一直在低于 100°C 下进行, 一般来说, 这么低的温度下, Cu 是不可能被氧化成 Cu<sub>2</sub>O<sup>[13]</sup>. 而实际过程中确实出现了 Cu<sub>2</sub>O. 这种异常变化可能与析出的 Cu 颗粒结构、性能有关. 结合有关纳米材料的特殊性能, Cu 的氧化说明其自身具有很高的表面活性和比表面积, 即可能具有非常小的颗粒尺寸. 这一假设可以通过图 2 中的扫描电子显微镜照片而验证.

素分别是 Cu, Si, C 和 O, 如图 3 所示. 其中 Cu 的含量很高.

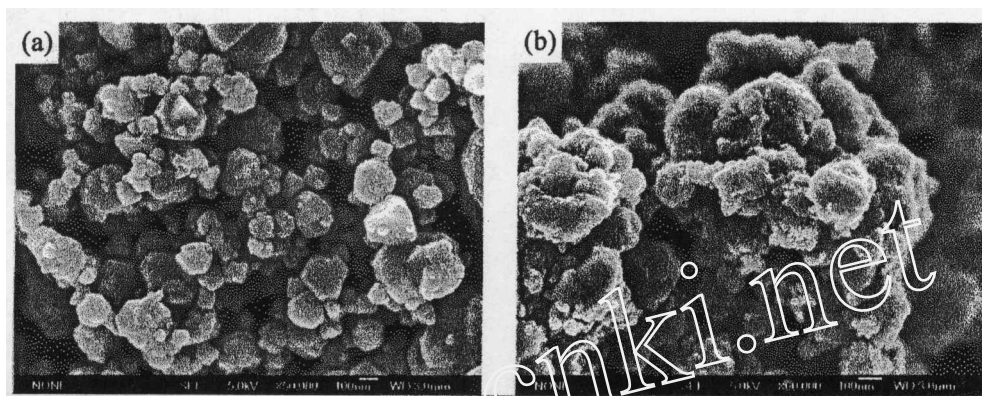


图 2 纳米粉料的 SEM 形貌照片

Fig. 2 Morphologies of nano powders by SEM

(a): Original SiC powders; (b): Cu coated SiC composite powders

图 3 中的 5 条曲线分别对应于 5 个不同的区域, 所选区域的尺寸约为  $2\mu\text{m} \times 2.5\mu\text{m}$ . 从各条曲线中对应的各元素分布状况可以看出, 不同检测区域中, 包裹复合颗粒所显示出的 Cu, SiC 和  $\text{Cu}_2\text{O}$  对应的峰强度基本相同, 这种结果说明了 Cu 和 SiC 两相的分布是非常均匀的, 也就是说, 这种 Cu 包裹 SiC 的复合粉体的包裹效果是理想的.

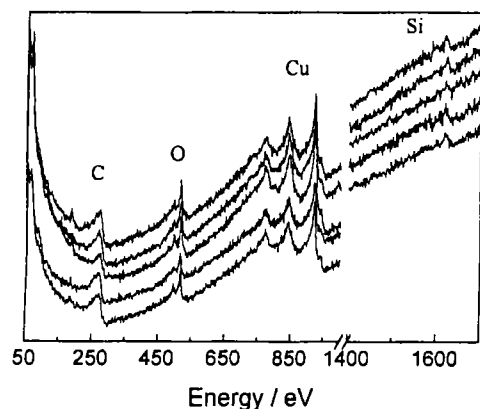


图 3 复合粉体的 AES 分析谱线

Fig. 3 AES analysis of the coated composite particles

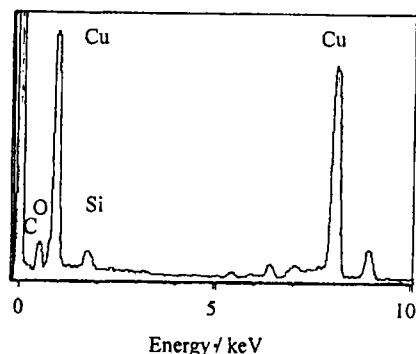


图 4 包裹复合粉体的 EDS 分析谱线

Fig. 4 EDS analysis of the coated composite particles

在进行俄歇表面分析确定样品表面成分的基础上, 对包裹颗粒进行 EDS 分析, 结果如图 4 所示. 可以看出, 复合粉体的元素组成同样主要包含 Cu, Si, C 和 O, 由于包裹效果好, 其中的 C 峰强度很弱. AES 结果说明 Cu 和 SiC 在纳米尺度上相分布的均匀性; 而 EDS 结果则说明两相在微米尺度上分散是均匀的. 两种检测结果都说明该非均相沉淀方法可以将 Cu 包裹到纳米 SiC 颗粒表面.

为了更好的说明包裹效果, 即 SiC 颗粒表面被包裹的完整性, 对复合粉体的表面电势进行检测, 结果如图 5 所示. Zeta 电位与颗粒表面的成分有关, 直接反映了颗粒表面的组

成成分. 不同的成分对应的等电点 pH 值不同.

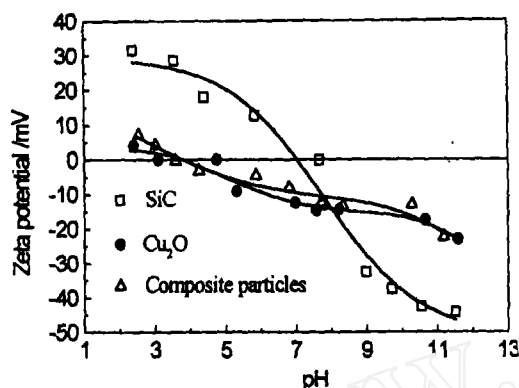


图 5 不同样品颗粒的 Zeta 电位随 pH 值变化  
Fig. 5 Changes in Zeta potential of different particles with pH

图 5 中给出了原始的纳米 SiC 颗粒、Cu<sub>2</sub>O 颗粒和复合粉体颗粒三种不同的 Zeta 电位随 pH 值变化曲线. 其中, 纳米 SiC 粉体的等电点对应的 pH 值约为 7.8, Cu<sub>2</sub>O 的等电点在 pH=3.5. 对于后者, Zeta 电位随 pH 值变化的趋势较为平缓, 表面吸附电势较弱. 而复合粉体的等电点基本上和 Cu<sub>2</sub>O 的等电点重合, 表面电势变化也偏离了 SiC 颗粒, 基本上和 Cu<sub>2</sub>O 一致. 这种测试结果说明, 原始的纳米 SiC 颗粒经过非均相沉淀包裹后, 表面已经被纳米 Cu 微晶颗粒所包裹, 由于 Cu 的自发氧化而在复合粉体表面形成一种连续、致密的 Cu<sub>2</sub>O 层.

以上结果都说明该非均相沉淀法包裹工艺可以获得包裹效果优良的 Cu/SiC 复合粉体颗粒.

#### 4 结论

利用置换反应原理, 采用非均相沉淀方法可以将 Cu 包裹到纳米 SiC 颗粒表面, 形成相分布均匀的复合颗粒. 纳米 Cu 微晶吸附在 SiC 颗粒周围形成粗糙表面. 复合粉体颗粒表面被一层连续、致密的 Cu<sub>2</sub>O 层所包裹. Cu<sub>2</sub>O 的存在是纳米 Cu 微晶颗粒自发氧化的结果.

#### 参考文献

- [1] McFadden S X, Mishra R S, Valiev R Z, et al. *Nature*, 1999, **398**: 684-686.
- [2] Gleiter H. *Nanostructured Mater.*, 1992, **1**: 1-19.
- [3] Veprek S, Reiprich S, Li S Z. *Appl. Phys. Lett.*, 1995, **66** (20): 2640-2642.
- [4] Krasilnikov N A, Raab G I. *Mater. Sci. Forum*, 1999, **294-296**: 701-706.
- [5] Messing G L, Zhang S C, Jayanthi G V. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1993, **76** (11): 2707-2726.
- [6] Lu Jinshan, Gao Lian, Sun Jing, et al. *Mater. Sci. Eng., A*, 2000, **293**: 223-228.
- [7] Juarez-Islas J A, Campillo B, Perez R. *J. Mater. Sci.*, 1998, **33**: 259-263.
- [8] Oberle R R, Scanlon M R, Cammarata R C, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 1995, **66** (1): 19-21.
- [9] Davidson A M, Regener D. *Compos. Sci. Technol.*, 2000, **60** (6): 865-869.
- [10] Terry B S, Chinyamakobvu O S. *J. Mater. Sci.*, 1993, **28** (14): 6779-6784.
- [11] Buelens C, Celis J P, Roos J R. *J. Appl. Electrochem.*, 1983, **13**: 541-548.
- [12] 张锐, 高濂, 郭景坤 (ZHANG Rui, et al). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2002, **17** (5): 1059-1062.
- [13] Lee W, Yang H J, Reucroft P J, et al. *Thin Solid Films*, 2001, **392**: 122-127.

## Preparation of Cu Coated Nano SiC Composite Particles by Heterogeneous Precipitation Process

ZHANG Rui<sup>1,2</sup>, GAO Lian<sup>1</sup>, GUO Jing-Kun<sup>1</sup>

(1. State Key Lab of High Performance Ceramics and Superfine Microstructure, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China; 2. Department of Materials science and Engineering, Zhengzhou University, Henan 450002, China)

**Abstract:** Nano SiC particles in cubic structure were commercially available. The average diameter was about 120nm. A heterogeneous precipitation process was regulated under 100°C. Nano Cu crystallites were attained based on cementation reaction. The coating of Cu on SiC was characterized by several analysis methods to assess the coating quality as well as the phase distribution between Cu and SiC. Rough surface of the adherent nano Cu crystallites is formed on the coated composite particles. A surface layer composed of Cu<sub>2</sub>O entrapped outside the coated composite particles. It is the spontaneous oxidation of the nano Cu crystallites that leads to the existence of Cu<sub>2</sub>O.

**Key words** coating; Cu; SiC; heterogeneous precipitation