

一种链珠状 SiO₂ 纳米线的制备及分析

马洪兵, 白 华, 薛 晨, 陶鹏飞, 徐群峰, 江 南

(中国科学院 海洋新材料与应用技术重点实验室, 浙江省海洋材料与防护技术重点实验室, 中国科学院 宁波材料技术与工程研究所, 宁波 315201)

摘 要: 实验通过硅粉和氯化钙盐高温处理, 以熔融 CaCl₂ 高温下产生的蒸气作为特殊的蒸发载体, 在 1300℃ 条件下通过热蒸发法在石墨基板表面获得了具有草坪状排列的特殊形状的纳米线。系列测试分析表明, 该纳米线的直径为 50~400 nm, 长度约为几个微米, 且为面心立方结构。另外, 系统分析显示传统的纳米线生长模型如气-液-固(VLS)生长机制不能很好地解释该二氧化硅纳米线在石墨纸上的生长过程, 本文提出的一种增强的气-液-固生长机制, 可以很好地解释上述纳米线的生长过程。

关 键 词: 二氧化硅; 热蒸发; 草坪; 生长机制

中图分类号: O643; TB383 文献标识码: A

Synthesis and Analysis of a New Silica Nanowire Periodically Wrapped by Nano-spheres

MA Hong-Bing, BAI Hua, XUE Chen, TAO Peng-Fei, XU Qun-Feng, JIANG Nan

(Key Laboratory of Marine New Materials and Related Technologies, Zhejiang Key Laboratory of Marine Materials and Protection Technologies, Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China)

Abstract: Lawn-like nanowire arrays silica nanowires were grown on graphite substrate by thermal evaporation of silicon powders using vapor from melted CaCl₂ as carrier at 1300℃. A series of analysis technique were employed to investigate the as-grown nanowires. The results show that the as-grown silica nanowires are in length of several micron-meters with the diameter ranging from 50–400 nm, which is identified to be face-centered cubic structure. Systematic analyses reveal that the growth models such as classic vapor-liquid-solid(VLS) model are not applicable to explain the growth of silica nanowire periodically wrapped by nano-spheres. Hereby, an extended VLS model is proposed which can perfectly interpret the silica nanowires' growth on graphite surface.

Key words: silica nanowire; thermal evaporation; lawn-like; growth mechanism

二氧化硅以其来源广泛、热稳定性好、热膨胀系数小、机械强度高和化学稳定性好等特点, 而成为一种常用的无机掺杂材料。自 Nakamura 等^[1]首次报道氧化硅纳米管以来, 氧化硅纳米管特殊的蓝光光致发光性能^[2-3], 引起了广泛关注。Chang 等^[4]以二苯甲烷为原料, 利用模板法制备了 SiO₂ 纳米线;

Peng 等^[5]在氧化气氛中热蒸发硅粉得到了非晶 SiO₂ 纳米线; Ni 等^[6]利用 SiO 热蒸发合成了直径约为 100 nm 的非晶 SiO₂ 纳米线; Zhuo 等^[7]以 Si 粉和溅射 Cu 薄膜的 Si 片为原料, 在 1100℃ 制备的 SiO₂ 纳米线, 符合气体-液体-固体(VLS)生长机制; Chen 等^[8]提出氧化铁辅助生长的气固相方法, 利用特质

收稿日期: 2015-10-20; 收到修改稿日期: 2015-12-07

基金项目: 宁波市自然科学基金(2014A610009) Natural Science Foundation of Ningbo, China (2014A610009)

作者简介: 马洪兵(1990-), 男, 助理工程师. E-mail: mahongbing@nimte.ac.cn

通讯作者: 江 南, 研究员. E-mail: jiangnan@nimte.ac.cn

双孔径介孔硅(BMS)小球作为硅源,制备单晶氧化硅纳米线;米刚等^[9]利用液固相水热法,以硅溶胶为硅源,在加入三价铁盐的乙二醇水溶液中成功制备了 SiO₂ 纳米线。

前期研究虽然取得了较大进展,但大部分工艺的产率较低,形貌和生长过程控制困难,反应条件苛刻,工艺复杂^[10-15],生产成本较高^[16],难以实现工业化。并且合成过程中大都有催化剂的参与,产物多含有杂质,不利于纳米材料的大规模可控制备。本工作将探索和开发一种简单、廉价、无催化剂的 SiO₂ 纳米线制备工艺,通过硅粉和氯化钙盐高温处理,以熔融 CaCl₂ 高温下产生的蒸气作为特殊的蒸发载体,通过热蒸发法在石墨表面制备二氧化硅纳米线。

1 实验方法

1.1 实验过程

二氧化硅纳米线制备方法如下:将硅粉和氯化钙盐均匀混合,放入石墨坩埚的底部。在石墨坩埚的顶部内侧平行放置一张干净的石墨纸作为二氧化硅纳米线的沉积基板,然后盖好石墨盖。装样完毕后,把坩埚放入高温真空碳管烧结炉中(上海晨鑫电炉设备有限公司制造),烧结时将真空抽到 100 Pa 左右,以 8℃/min 的升温速率升温至 1300℃,保温半小时,再以 5℃/min 的降温速率降温至 800℃后,冷却到室温。最后取出石墨纸,可以观察到石墨纸上沉积了黄色物质。

1.2 表征

通过 X 射线衍射仪(XRD, D8 Advance)测定黄色物质的组成,并通过场发射扫描电子显微镜(FESEM, FEI Quanta FEG 250)观察合成产物的形貌

和成分,采用透射电子显微镜(TEM, JEM2100, OXFORD 能谱仪)表征生成物的微观结构。用 X 射线光电子能谱(XPS, AXIS ULTRA DLD)和拉曼光谱仪(Renishaw in Via Reflex)等手段进一步确定物质的化学组成。

2 结果和讨论

2.1 SiO₂ 纳米线的相结构和形貌

石墨纸上沉积的淡黄色的物质的 XRD 分析结果,如图 1 所示。由图 1 可知,在 $2\theta=26.37^\circ$ 处出现的明显的衍射峰,对应 SiO₂ 的(120)晶面; $2\theta=54.64^\circ$ 处衍射峰对应 SiO₂ 的(220)晶面; $2\theta=28.543^\circ$ 处小的衍射峰对应硅的(111)晶面。由此结果可以初步判断,反应生成物主要为二氧化硅晶体和少量硅物质。

在扫描电子显微镜下观察石墨纸上沉积的黄色物质,结果如图 2 所示。从图 2(a)中可以看到在石墨纸上面生长了很多纳米线,具有草坪状生长排列的特征。图 2(b)为纳米线的放大形貌,纳米线平均

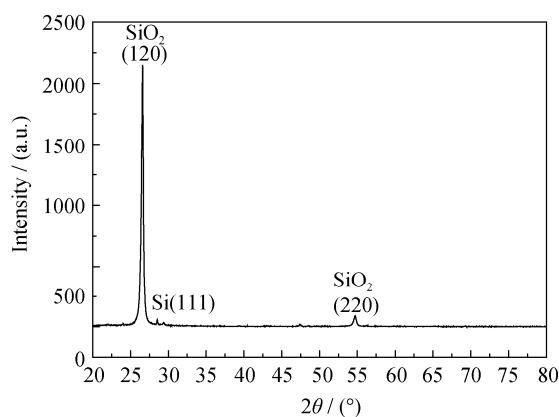


图 1 反应产物的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD pattern of the product

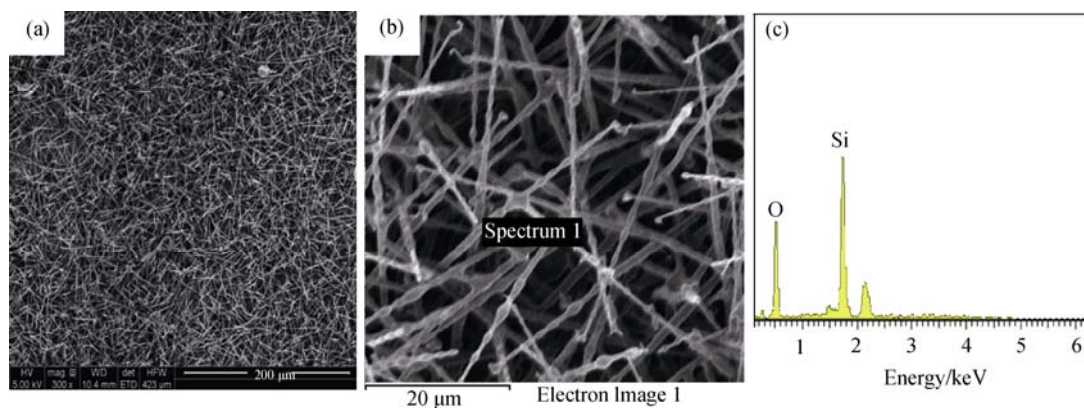


图 2 石墨纸表面沉积物的 SEM 照片(a, b)及 EDS 分析结果(c)

Fig. 2 SEM images of the product deposited on graphite paper

(a) Lawn-like nanowires (300×); (b) Bead-like nanowires (2400×); (c) EDS pattern of "1 area" in (b)

长度可以达到 20 μm, 较少弯曲生长。对生长的纳米线进行能谱分析, 可以发现纳米线含 Si 和 O 两种元素, Si 和 O 的比例接近 1:2(图 2(c))。二氧化硅纳米线还具有链珠状的形貌, 且球珠的尺寸比二氧化硅纳米线的直径大。球珠周期性地生长在二氧化硅纳米线上, 增加了纳米线的比表面积, 这有利于 SiO₂ 纳米线的应用。

对纳米线链珠状结构进行了透射电镜分析, 结果如图 3 所示。从图 3(a)可知, 链珠以间隔形式排列, 球珠直径大约为 1 μm 左右。为了进一步分析纳米线成分, 对图 3(a)中 A 点进行选区衍射, 结果如图 3(b)所示, 衍射图案与面心立方结构的 SiO₂ 的电子衍射花样一致, 衍射光斑点对应 SiO₂ 的(202)和(220)面, 晶面间距与 SiO₂ 单晶一致。由此可确认, 沉积的纳米线为单晶 SiO₂ 纳米线。为了确认元素组成, 对纳米线的 A 点进行能谱分析, 结果如图 3(c)所示。结果显示纳米线主要由 Si 和 O 元素组成, 其余元素由实验过程中的载气带入, 对于盐杂质使用热水进行清洗即可去除。

对黄色产物进行拉曼光谱测试, 结果如图(4)所示, 在 511 和 940 cm⁻¹ 处出现的两个明显的拉曼峰, 其中, 峰位 940 cm⁻¹ 对应 SiO₂ 的 Raman 特征峰^[17], 峰位 511 cm⁻¹ 对应 Si 的 Raman 特征峰。

SiO₂ 纳米线对应的 XPS 图谱如图 5 所示, 图 5(a)图中可以确定产物含 O、Si、C 三种元素, (b、c、d)图分别对应 Si2p、Cl1s、O1s 的高斯-罗伦兹拟合图谱曲线。图 5(d)中 532 eV 处峰位对应 Si-O 键; 图 5(c)中 284.6 和 285.17 eV 处峰位对应无定型 C-C 键和 C-O 键; 图 5(b)中 99.3 和 103.98 eV 处峰位分别对应 Si-Si 和 Si-O 键。

分别对表面生长有 SiO₂ 纳米线的石墨片和相同温度处理的石墨片进行比表面积测试, 结果如图 6 所示。根据 BET 方程:

$$\frac{1}{V \cdot (P_0/P - 1)} = \frac{1}{c \cdot V_m} + \frac{c-1}{V_m c} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (1)$$

式(1)中: V 为吸附气体单位体积(cm³/g); V_m 为单层吸附量(cm³/g); P 为吸附质蒸气压强(mmHg); P_0 为吸附质平面饱和蒸气压强(mmHg); c 为常数, 以

$\frac{1}{V \cdot (P_0/P - 1)}$ 与 $\frac{P}{P_0}$ 关系作图, 直线拟合方程为

$$y = A + Bx, B = (c-1)/(c \cdot V_m).$$

根据表面积方程:

$$S = a \cdot n_m \cdot N_A \quad (2)$$

式(2)中: a 为 N₂ 在 77 K, 液态六方密堆积的氮分子截面积(16.2 × 10⁻²⁰); n_m 为单层吸附量(mol/g); N_A 为 Avogadro 常数(6.022 × 10²³)。根据公式(1)、(2)可以得到 V_m 和 S , 由图 6(a)得到 $V_m = 4.2813$ cm³/g, 计算得到比表面积为 18.6375 m²/g; 由图 6(b)中得到 $V_m = 4.2813$ cm³/g, 计算得到比表面积为 7.1260 m²/g, 两组数据显示, 表面生长有 SiO₂ 纳米线的石墨片的 BET 比表面积吸附量和相同温度处理的石墨片 BET 数据相比大幅提高, 且提高倍率接近 2.6 倍。

2.2 SiO₂ 纳米线的生长机理

氧化硅纳米线的生长机制主要有 VLS(vapor-liquid-solid)机制^[18-19]和模板法机制^[20-21], 其中 VLS 机制存在两个过程: 一是气液系统中气态原子沉积于液态溶液中; 二是在液固系统的液固界面处, 固体从过饱和的液态溶体状态析出, 其典型特征是纳米头部存在小液滴形状^[22]; 模板法机制

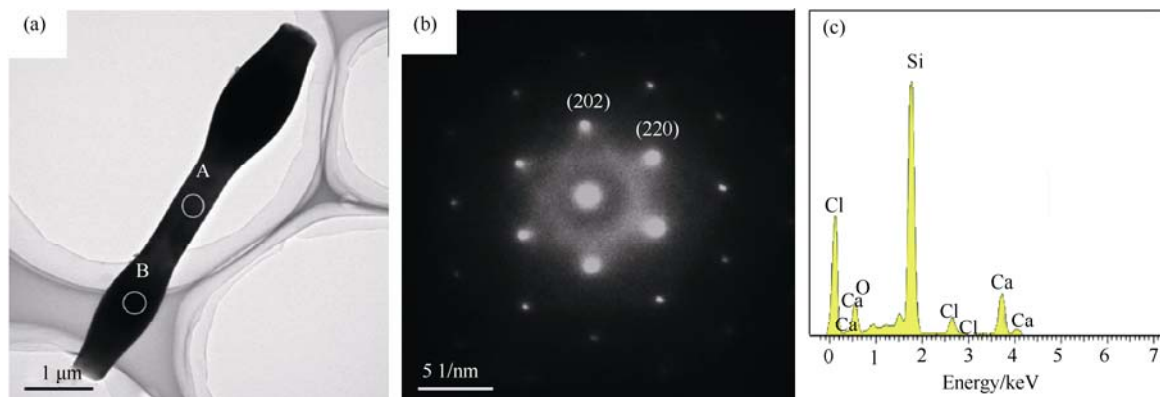


图 3 SiO₂ 纳米线的 TEM 照片(a, b)及 EDS 分析结果(c)

Fig. 3 TEM images of SiO₂ nanowires

(a) Morphology of the bead-like of single nanowires; (b) Diffraction pattern of A spot in (a); (c) EDS pattern of A spot in (a)

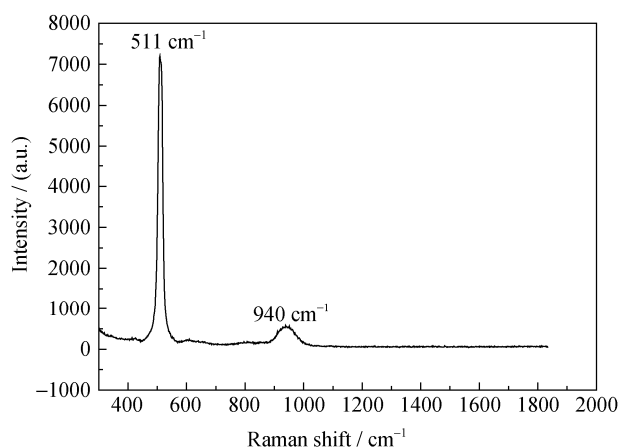
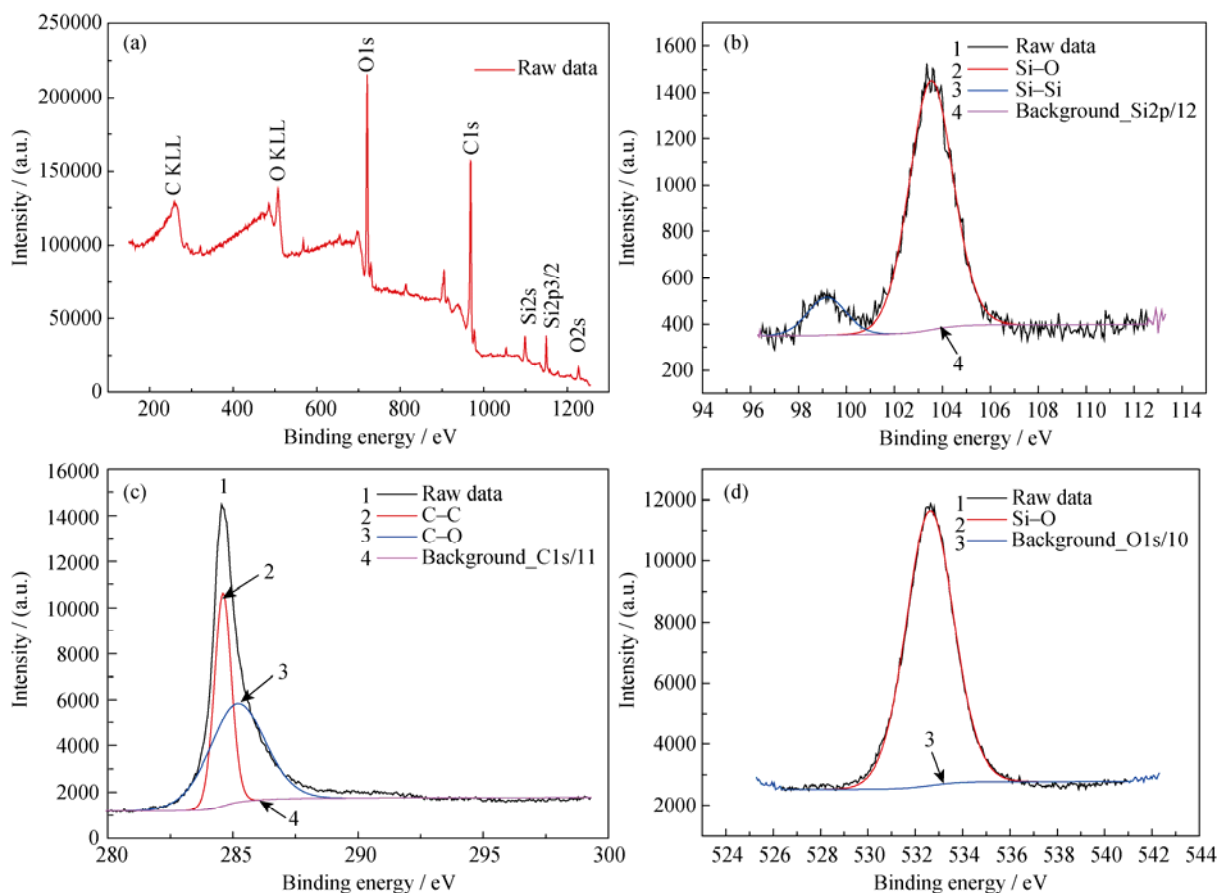
图 4 SiO_2 纳米线的拉曼光谱图

Fig. 4 Raman spectrum of silica nanowires

通过其空间限制作用和模板剂的调整作用对合成材料的大小、形貌、结构和排布等进行控制。模板法通常是以孔径为纳米级到微米级的多孔材料作为模板,结合电化学法、沉淀法、溶胶-凝胶法和气相沉淀法等技术使物质原子或离子沉淀在模板的孔壁上,形成所需的纳米结构。以 Fan 等^[23]研究为例,

用尺寸为纳米级的垂直硅纳米线为模板,通过氧化-刻蚀法制备了氧化硅纳米管。上述两种机制都不能很好地解释本实验中 SiO_2 纳米线的生长,因此我们提出一种增强的 VLS 机制,其生长机理如图 7 所示。当升温过程中,混料中的硅粉表面形成硅的蒸气,氯化钙液相表面也会形成蒸气,在不断抽真空的过程中,硅粉表面和氯化钙液相表面的蒸气态物质会不断脱离物质表面,由于液相氯化钙形成的蒸气较多,会形成一种事实上的“载气”,把更多的硅蒸气运输到石墨坩埚上端,和上方的石墨基体发生反应,为后续的纳米线形核打下基础。随着温度的不断升高,在硅蒸气向上移动的过程中,与低真空环境中的氧气进行反应,生成了氧化硅蒸气,该蒸气吸附在上述反应后的石墨基体上,不断形核。随着反应的进行,形核不断长大得到纳米线。当反应时间短时,所蒸发得到的硅蒸气不能全部参与反应,最后在降温过程中以硅颗粒形式附着在纳米线附近。由于石墨形态的碳与硅蒸气在 1300°C 下还没达到足够的活性,因此石墨纸

图 5 SiO_2 纳米线的 XPS 图谱Fig. 5 XPS spectra of SiO_2 nanowires

(a) Full spectra; (b) Si2p; (c) C1s; (d) O1s

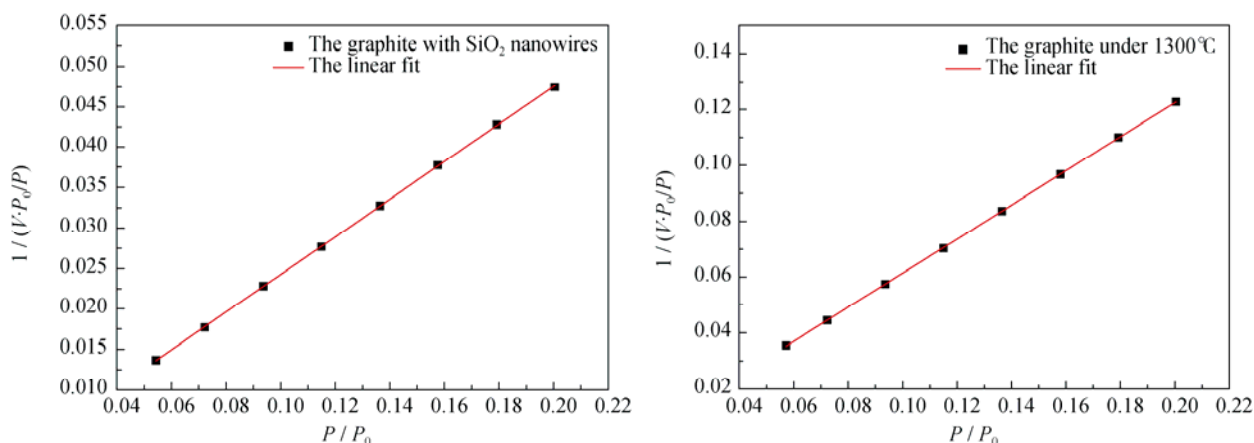


图6 (a)生长 SiO₂ 纳米线石墨片和(b)1300℃真空热处理石墨片 BET 曲线比表面积拟合直线

Fig. 6 BET fitting line of (a) graphite flake with SiO₂ nanowires grown on the surface, (b) the graphite flake heat-treated at 1300℃

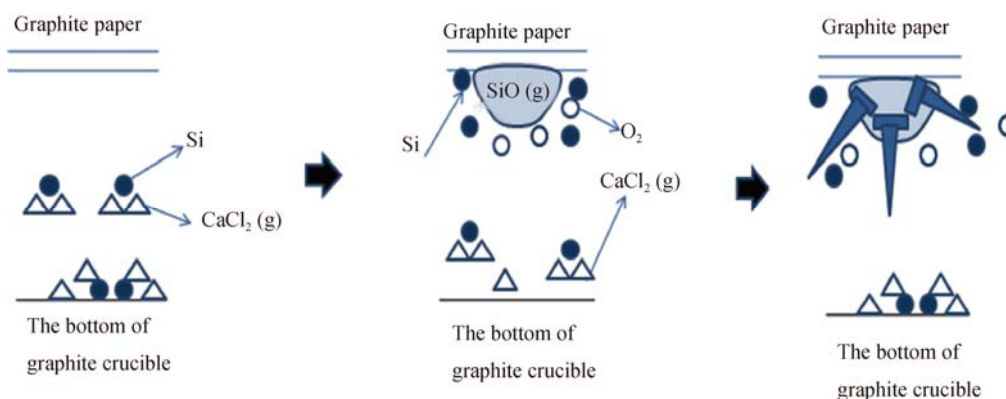


图7 二氧化硅纳米线的生长机理示意图

Fig. 7 Schematic description for the growth of silica nanowires on the graphite surface

表面沉积的物质中没有发现生成碳化硅。又由于硅蒸气中氧不足使得最终得到的氧化硅纳米线无法等径无限生长, 生成的氧化硅纳米线直径不断减小, 而末端形成针尖形状; 又由于结构中存在缺陷, 最后以链珠状的形式出现。随着反应时间的进行, 空间的氧也在不断地消耗, 对应的纳米线头部也会越来越小, 如图2所示。

3 结论

1) 采用热蒸发的方法, 在 1300℃保温半小时, 通过反应生长得到具有链珠状的单晶二氧化硅纳米线, 纳米线生长呈“草坪状”排列。

2) 反应生成的 SiO₂ 纳米线具有良好的晶体形貌, 纳米线长 20 μm 左右, 且链珠状的纳米线具备更大的比表面积。

3) 提出了增强的 VLS 机制解释了链珠状的单晶二氧化硅纳米线的生长机理。

参考文献:

- [1] NAKAMURA H, MATSUI Y. Silica gel nanotubes obtained by the sol-gel method. *Journal of the American Chemical Society*, 1995, **117**(9): 2651–2652.
- [2] CHEN Z, WANG Y X, HE H P, *et al.* Mechanism of intense blue Photoluminescence in silica wires. *Solid State Communication*, 2005, **135**(4): 247–250.
- [3] KAR S, CHANDHURI S. Catalytic and non-catalytic growth of amorphous silica nanowires and their photoluminescence properties. *Solid State Communications*, 2005, **133**(3): 151–155.
- [4] CHANG X L, WANG L, YANG Y, *et al.* Bis-(4-stearoylamino-phenyl) methane assemblies in organic solvents and used as templates for preparation of SiO₂ nanowires. *Mater. Chem. Phys.*, 2006, **99**(1): 61–65.
- [5] PENG X S, WANG X F, ZHANG J. Blue-light emission from amorphous SiO_x nanoropes. *Appl. Phys. A*, 2002, **74**(6): 831–833.
- [6] NI Z F, YING P Z, LUO Y, *et al.* Preparation and characterization of amorphous silicon oxide nanowires. *Journal of China University*

- ty of Mining & Technology, 2007, **17**(4): 587–589.
- [7] ZHUO B S, LI Y G, TENG S Y, *et al.* Fabrication and characterization of Au/SiO_x nano-composite films. *Applied Surface Science*, 2010, **256**(10): 3305–3308.
- [8] CHEN P, XIE S H, REN N, *et al.* Iron-assisted vapor-phase hydrothermal method: a low-temperature approach to synthesize blue light emissive SiO₂ nanowires with single-crystal structure of P_{21212} . *Journal of The American Chemical Society*, 2006, **128**(5): 1470–1471.
- [9] MI GANG, CHEN PING, REN NAN, *et al.* Hydrothermal synthesis of silicon oxide nanowires in solid-liquid phase system. *Chemical Journal of Chinese Universities-Chinese*, 2008, **29**(12): 2511–2515.
- [10] SATISHKUMAR B C, GOVINDARAJ A, VOGL E M, *et al.* Oxide nanotubes prepared using carbon nanotubes as templates. *Journal of Materials Research*, 1997, **12**(3): 604–606.
- [11] FAN R, WU Y, LI D, *et al.* Fabrication of silica nanotubes from vertical silicon nanowire array. *Journal of the American Chemical Society*, 2003, **125**(18): 5254–5255.
- [12] ZHANG M, BANDO Y, WADA K, *et al.* Synthesis of nanotubes and nanowires of silicon oxide. *Journal of Materials Science Letters*, 1999, **18**(23): 1911–1913.
- [13] YUAN Y J, HENTZE H P, ARNOLD W M, *et al.* Fabrication of nano-structured silica using a triblock copolymer template. *Nano Letters*, 2002, **2**(12): 1359–1361.
- [14] LIU K, FENG Q, YANG Y. Preparation and characterization of amorphous silica nanowires from natural chrysotile. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2007, **353**(16/17): 1534–1539.
- [15] KONG L B, LI M K, LV M, *et al.* Branched platinum nanowires prepared by using template method. *Chemical Journal of Chinese Universities-Chinese*, 2003, **24**(3): 513–515.
- [16] MORALES A M, LIEBER C M. A laser ablation method for the synthesis of crystalline semiconductor nanowires. *Science*, 1998, **279**(5348): 208–211.
- [17] 丁燕鸿. 微/纳米二氧化硅形貌结构调控及其复合材料研究. 湖南: 中南大学博士学位论文, 2012.
- [18] FANG X S, YE C H, XIE T, *et al.* Synthesis and characterization of ultr-long silica nanowires. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 2005, **80**(2): 423–425.
- [19] HU W B, SHI B A, DAN Y M, *et al.* A new method for the preparation of SiO₂ nanowires. *Science In China*, 2002, **32**(2): 164–167.
- [20] OBARE S, JANA N R, MURPHY C J. Preparation of polystyrene-and silica-coated gold nanorods and their use as templates for the synthesis of hollow nanotubes. *Nano Letters*, 2001, **1**(11): 601–603.
- [21] JUNG J H, SHINKAI S, SHIMIZU T. Organic supra-molecular architectures and their Sol-Gel transcription to silica nanotubes. *The Chemical Record*, 2003, **3**(4): 212–224.
- [22] SUN S H, MENG G W, ZHANG M G, *et al.* Preparation and characterization of oriented silica nanowires. *Solid State Communications*, 2003, **128**(8): 287–290.
- [23] FAN R, WU Y, LI D, *et al.* Fabrication of silica nanotubes from vertical silicon nanowire template. *Journal of the American Chemical Society*, 2003, **125**(18): 5254–5255.