

文章编号: 1000-324X(2006)04-0797-06

## 化学镀制备 Ni 包覆纳米 SiC 核壳颗粒及其介电响应

邹桂真<sup>1</sup>, 曹茂盛<sup>1,2</sup>, 张 亮<sup>1</sup>, 金海波<sup>1</sup>, 宿 辉<sup>2</sup>, 王正平<sup>2</sup>

(1. 北京理工大学材料科学与工程学院, 北京 100081; 2. 哈尔滨工程大学材料科学与工程系, 哈尔滨 150001)

**摘 要:** 采用简单的化学镀方法, 在相对低的温度下制备了具有核-壳结构的 SiC-Ni 纳米复合颗粒. XRD 和 TEM 分析结果表明, 纳米 Ni 晶吸附在 SiC 颗粒表面, 可以形成一层连续且致密的 Ni 包覆层. 基于化学镀和催化理论, 初步分析了化学镀核壳结构形成机理. 利用波导法研究了纳米 SiC 颗粒和复合颗粒在 8~12GHz 的微波介电特性. 研究表明, 复合颗粒的介电常数实部 ( $\epsilon'$ ) 和介电损耗角正切值 ( $\tan\delta = \epsilon''/\epsilon'$ ) 都明显增强, 并给出相应的理论模型.

**关 键 词:** 化学镀; SiC; SiC-Ni 核壳结构; 介电性能

**中图分类号:** TB333 **文献标识码:** A

### 1 引言

近年来, 纳米隐身材料已经成为材料科学领域研究的热点之一<sup>[1~6]</sup>. 在众多的雷达波吸波剂中, SiC 具有耐高温、相对密度小、韧性好、强度大、电阻率高等特点, 同时吸波性能好, 能减弱发动机红外信号, 使其成为一种国内外重点研究的雷达波吸波剂<sup>[7~12]</sup>. SiC 还可以与其他材料制作成复合材料, 进而改善其导电性能, 提高材料的吸收效率. SiC 复合材料因其性能的优势, 能够较全面地满足军事上对雷达吸波剂性能日益增长的需求. 而要合成 SiC 复合材料则需要解决不同相之间的分散性和界面润湿性的问题, 这成为制作复合材料的关键技术. 研究发现, 将某种物质涂覆在 SiC 颗粒表面对其进行改性制成核壳复合粒子, 可以改善 SiC 与基体间的界面润湿性以及化学相容性, 实现不同相微粒之间的均匀分散, 充分发挥不同相粒子的优异特性. 相应的复合材料具有比强度高、耐磨损、热膨胀系数小、成本低等优异性能<sup>[13,14]</sup>. 这些复合材料广泛地应用于航空、航天、汽车、化工、电子等诸多领域.

目前, 制备核壳复合颗粒技术已经受到学术界的广泛关注. 已有核壳复合颗粒的制备方法有: 自组合法<sup>[15]</sup>、声化学法<sup>[16]</sup>、气相沉积聚合法<sup>[17]</sup>、非均相沉淀法<sup>[18,19]</sup>、非均匀成核法<sup>[20]</sup>等. 陈玉金和曹茂盛等人<sup>[21]</sup>曾尝试利用化学镀方法在碳化硅纳米颗粒上沉积金属镍颗粒, 但并没有实现镍包覆碳化硅核壳结构. 本文中, 通过对其工艺进行改进, 采用化学镀的方法, 利用控制氧化还原和控制沉积等机制将金属镍纳米小粒子均匀包覆在纳米 SiC 颗粒表面, 制备了纳米 SiC-Ni 的核壳复合颗粒. 测试结果表明, 与裸露 SiC 纳米颗粒相

收稿日期: 2005-07-04, 收到修改稿日期: 2005-08-31

基金项目: 科技部 863 资助课题 (2002AA305509); 国家自然科学基金 (50572010); 教育部博士基金 (2004007021); 黑龙江省自然科学基金 (E2004-20)

作者简介: 邹桂真 (1979-), 女, 硕士. 通讯联系人: 曹茂盛. E-mail: caomaosheng@bit.edu.cn

比,核壳复合颗粒的介电性能明显增强.

## 2 实验过程

实验中使用的 SiC 纳米颗粒是激光诱导法制备的,主要为  $\beta$ -SiC, 平均粒度约为 20nm. 为了提高金属镍粒子的沉积效率, 获得 SiC-Ni 的核壳结构, 需要对  $\beta$ -SiC 纳米颗粒进行前处理, 并控制电镀过程.

### 2.1 纳米 SiC 的前处理

将一定量的 SiC 纳米颗粒加入到含有 10%HF 和 10%HCl 的亲水性溶液中. 超声分散 5min, 过滤后用蒸馏水清洗数次至滤液呈中性. 然后再放入  $\text{SnCl}_2$  敏化液中超声处理 5min. 敏化后的 SiC 颗粒用蒸馏水多次清洗后放入  $\text{PdCl}_2$  活化液中进行活化处理, 同时超声分散 25min. 过滤后将 SiC 纳米颗粒用蒸馏水清洗至滤液呈中性, 室温下干燥.

### 2.2 化学镀镍

镀液成分为: 0.25mol/L  $\text{NiCl}_2$ , 0.09mol/L  $\text{NiSO}_4$ , 0.084mol/L  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ , 1.84mol/L  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 0.09mol/L  $\text{Na}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$  以及少量的分散剂及稳定剂. 将镀液温度升到 50°C, 加入前处理后的 SiC 纳米颗粒, 施镀过程中用氨水调整镀液的 pH 值, 控制在 9.0 左右. 同时, 间歇搅拌以防止粒子团聚并有利于纳米镍颗粒均匀沉积在 SiC 纳米颗粒表面. 施镀完毕后用滤纸滤出 SiC 纳米颗粒, 并进行清洗、干燥处理.

### 2.3 颗粒的表征和性能测试

测试 SiC 纳米颗粒施镀后得到的核壳复合颗粒. 应用 XRD(XRD-PHILIPS APD-10, Co-K $\alpha$ ) 分析相结构; 高分辨透射电镜 (HR-TEM, JEM-2010F) 观测形态结构; EDS(Gatan GIF 678) 测定元素分布; 网络分析仪 (HP 8722ES) 测试介电常数, 测试方法为同轴波导法.

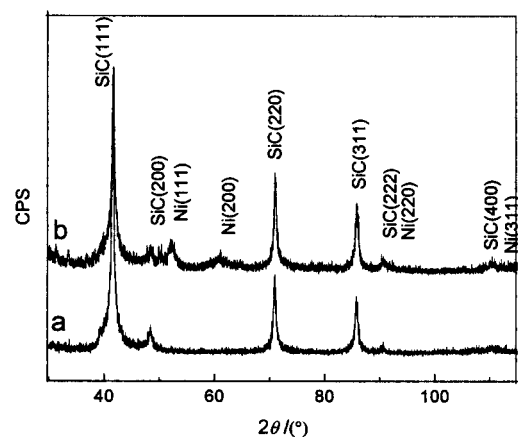


图 1 纳米 SiC 和 SiC-Ni 核壳复合颗粒的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of  $\beta$ -SiC<sub>p</sub> and SiC-Ni core-shell

## 3 结果和讨论

### 3.1 SiC-Ni 纳米复合颗粒

图 1a 是 SiC 纳米原粉的 XRD 图谱. 除了 SiC 的衍射峰外, 没有观察到其他的衍射峰, 这表明 SiC 纳米粉末比较纯, 没有其他杂质存在. 图 1b 为施镀后核壳复合颗粒的 XRD 图谱. 除了 SiC 的衍射峰外, 还可以观察到镍的衍射峰, 可以判断复合粉体中的镍是面心立方晶体, 这一结论可以通过图 2 中镍的晶格像得到进一步验证. 进一步观察, 发现镍的衍射峰宽化, 这表明核壳复合颗粒中镍颗粒尺寸比较小.

化学镀镍前后的 SiC 形貌如图 2 所示. 显然, 图 2(b) 中镍包覆后的 SiC 复合粉体的形貌与原始 SiC 粉体存在明显的差异. 从图 2(a) SiC 原粉的 HRTEM 可以看出, SiC 颗粒是类球形的, 平均直径大约为 18~22nm. 而且, 由于纳米颗粒具有较高的表面能, 可以观察到颗粒间发生了明显的团聚, 从其左下角的 EDS 谱看出, 化学镀镍颗粒的元素组成主要包含 Si

和 C. 此外, 还有微量的氧, 可能是由于纳米 SiC 的表面活性比较高, 裸露在空气中, 表面被氧化的结果. 而图 2(b) 中包覆后的颗粒分散性比包覆前明显改善, 核壳处不同的衬度表明是不同的物质. 右上方和左上方的晶格像分别对应于核的 a 点和壳的 b 点, 根据它们不同的晶面间距可以判断核壳的主要成分分别是 SiC 和镍. 而左下角的 EDS 谱分析则证明了复合粉体中所包含的主要元素是 Si、C、O、Ni. 两种测试结果显示纳米 SiC 颗粒表面被均匀包覆了一层镍颗粒层, 形成了 SiC-Ni 核壳复合颗粒. 其中壳的厚度大约为 2nm.

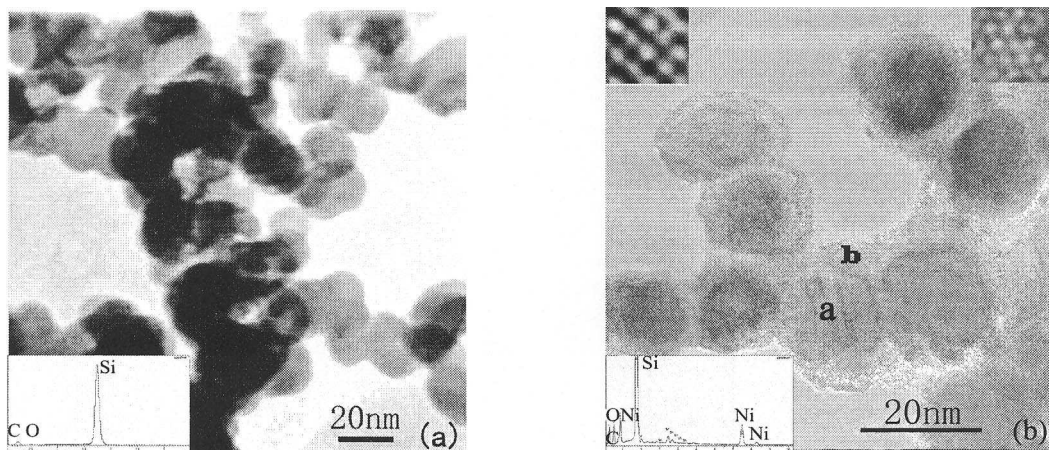


图 2 纳米  $\beta$ -SiC 颗粒 (a) 和 SiC-Ni 核壳复合颗粒 (b) 的 HRTEM 照片

Fig. 2 HRTEM images of  $\beta$ -SiC<sub>P</sub> (a) and SiC-Ni core-shell (b)

### 3.2 SiC-Ni 纳米核壳颗粒形成机理

图 3 描绘了核壳结构的形成机理. 纳米 SiC 颗粒由于具有较高的表面能和比表面, 其表面在空气中容易被氧化, 形成一层 SiO<sub>2</sub> 薄层. 因此, 需要利用 HF 亲水溶液除去表面的 SiO<sub>2</sub> 层, 反应方程式如下:

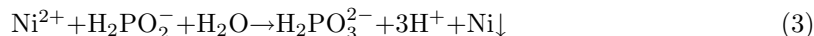


生成的 SiF<sub>4</sub> 提高了 SiC 颗粒与水溶液的界面润湿性, 使 SiC 表面均匀分布一层水溶液, 使得敏化处理中 Sn<sup>2+</sup> 均匀吸附在 SiC 颗粒表面. 这是活化处理中在 SiC 表面形成均匀的 Pd-Sn 催化核的关键. 活化处理是在 PdCl<sub>2</sub> 的水溶液中进行的, Pd<sup>2+</sup> 与 Sn<sup>2+</sup> 反应在 SiC 表面形成均匀的 Pd-Sn 催化核, 反应式如 (2) 所示:



为化学镀镍过程中镍颗粒沉积到 SiC 颗粒表面, 形成了均匀的镍壳提供了条件.

众所周知, 化学镀镍反应是一个自催化还原反应, 其方程式为:



将经过前处理的 SiC 纳米颗粒加入镀液中, 镀液中的镍离子在溶液与 SiC 的界面处被还原成金属镍颗粒, 这些纳米镍颗粒拥有较高的表面能易于团聚, 但是由于溶液中镍离子的浓度远远高于 H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub><sup>-</sup> 的浓度, 被还原出来的镍颗粒会选择性地吸附溶液中多余的镍离子, 而使镍颗粒带正电, 使镍颗粒间不能团聚形成较大的颗粒. 当这些镍颗粒与 SiC 颗粒相遇时, 镍颗粒上的一部分镍离子就会与 SiC 颗粒表面的 Pd-Sn 催化核反应, 反应方程式如 (4). 而未反应镍离子仍吸附在镍颗粒的表面, 所以, 镍颗粒仍然是正电性的.



有文献报道: 当 pH 为 9.0 时, SiC 的  $\zeta$  电位小于零<sup>[22]</sup>. 所以在本实验中, 当 Ni 颗粒上的镍离子与 SiC 颗粒表面的 Pd-Sn 催化核反应后, 裸露的 SiC 纳米颗粒是负电性的. 因此, 带有正电荷的镍颗粒很容易沉积到 SiC 颗粒的表面, 形成一层镍颗粒层. 然后用蒸馏水多次清洗, 得到 SiC-Ni 核壳复合颗粒.

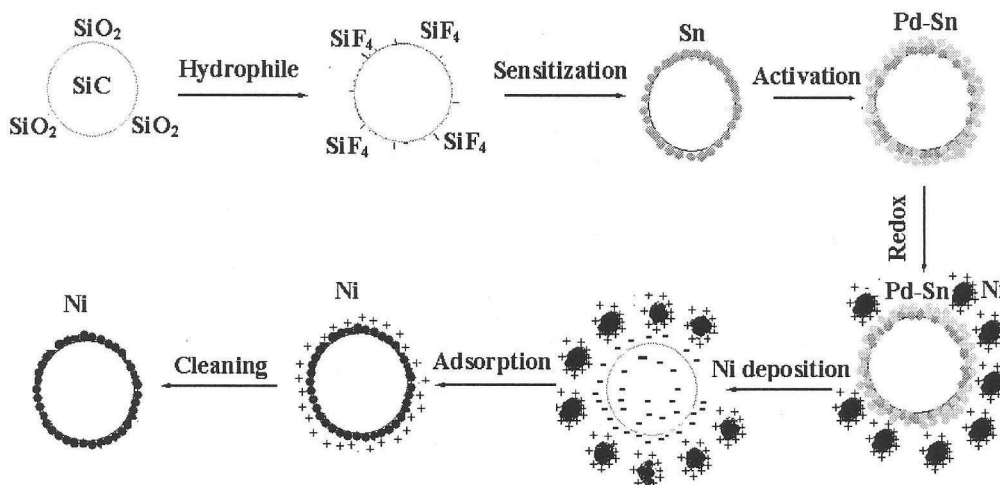


图 3 SiC-Ni 核壳复合颗粒形成机理

Fig. 3 Mechanism of core-shell of  $\beta$ -SiCp by electroless plating

### 3.3 SiC-Ni 纳米核壳颗粒的介电增强

由于 SiC 颗粒和 SiC-Ni 核壳复合颗粒为纳米态, 比表面积大, 很难压实, 无法准确测量纯纳米 SiC 颗粒和纯纳米 SiC-Ni 核壳复合颗粒的微波介电常数. 本文研究了两种纳米颗粒在石蜡中的介电特性.

图 4 描述了 SiC 颗粒与 SiC-Ni 核壳复合颗粒在石蜡中的介电常数实部和介电损耗随频率的变化曲线. 两种纳米颗粒在石蜡中的重量掺入比均是 30%. 结果显示: 在 X 波段 (8~12GHz), SiC-Ni 核壳复合颗粒的介电常数实部比 SiC 颗粒明显增强, 而且在整个 X 波段增强的幅度基本相同; 而 SiC-Ni 核壳复合颗粒的介电损耗比 SiC 颗粒明显提高, 而且基本上是均匀增强.

按照电介质物理学的理论分析, 电导率是 SiC-Ni 核壳复合颗粒介电增强的一个重要原因, C.Leon 等<sup>[23]</sup>报道了介电常数的实部随电导率的增加而增加. 半导体 SiC 纳米颗粒的表面包覆了一层导体镍颗粒, 从而较大程度上提高了其表面电导率, 因而使 SiC-Ni 核壳复合颗粒介电常数明显增强. 因此, 考虑介电损耗如果仅仅从电导率方面, 其应该遵循下面的公式

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\sigma}{2\pi f \epsilon' \epsilon_0} \quad (5)$$

$\sigma$  是电导率,  $\epsilon_0$  是真空介电常数. 电导率升高, 介电损耗增强. 从上面的讨论可以推断, SiC-Ni 核壳复合颗粒的电导率比 SiC 颗粒的明显增强, 所以 SiC-Ni 核壳复合颗粒的介电损耗增大.

从另一方面分析, 高频电磁波在颗粒内传播时不能完全透入到颗粒内部, 仅集中在表面很薄的一层内, 其厚度表示趋肤深度. 趋肤深度与填料颗粒的粒径、电导率有关, 且存在频散效应, 对涡流损耗影响很大. SiC-Ni 核壳复合颗粒与裸露的 SiC 颗粒相比, 其粒径及

表面电导都发生了变化, 从而改变了高频电磁波在颗粒内的趋肤深度, 使 SiC-Ni 核壳复合颗粒的介电性能增强.

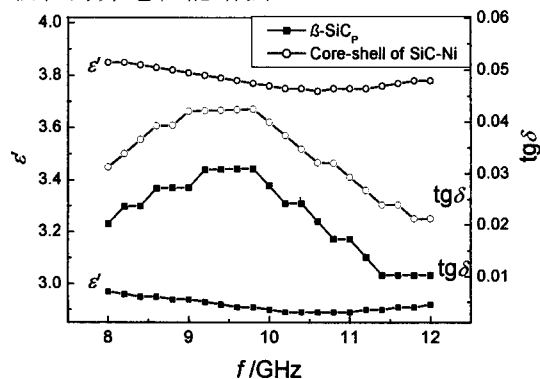


图4  $\beta$ -SiC<sub>P</sub> 和  $\beta$ -SiC-Ni 的介电常数和介电损耗随频率的变化

Fig. 4 Permittivity and dielectric loss of  $\beta$ -SiC<sub>P</sub> and  $\beta$ -SiC-Ni core-shell vs frequencies

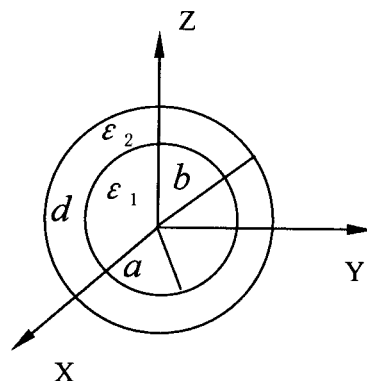


图5 SiC-Ni 核壳模型

Fig. 5 Geometry of SiC-Ni core-shell

为了进一步研究这种介电增强的物理本质, 引入了 SiC-Ni 核壳复合颗粒的模型图, 如图5所示. 按照文献 [24], 给出了这种核壳结构的介电常数的理论计算式:

$$\varepsilon_{\text{eff}} = \varepsilon_2 \left[ 1 + \frac{f_1(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)}{\varepsilon_2 + (1 - f_1)(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)} \right] = \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{(1 - f_1)\varepsilon_1 + f_1 \varepsilon_2} \quad (6)$$

其中  $f_1 = a^3/b^3 = a^3/(a+d)^3$ ,  $\varepsilon_1$ ,  $\varepsilon_2$ ,  $\varepsilon_{\text{eff}}$  分别是核、壳和核壳结构的介电常数,  $a$ ,  $b$  分别是核壳结构的内径与外径,  $d$  是壳的厚度. 由于导体 Ni 的介电常数 ( $\varepsilon_2$ ) 比半导体 SiC 的介电常数 ( $\varepsilon_1$ ) 大, 由公式 (6) 可知  $\varepsilon_{\text{eff}} > \varepsilon_1$ . 即 SiC-Ni 核壳复合颗粒的介电常数比核 SiC 大, 这与我们测试的 SiC-Ni 核壳复合颗粒介电常数增强的结果一致. 此外, 因为  $f_1 = a^3/b^3 = a^3/(a+d)^3$ , 所以核壳结构的介电常数还与核壳复合颗粒的尺寸和壳的厚度有关 [25].

## 4 结论

利用简单的化学镀方法, 制备了具有核壳结构的 SiC-Ni 纳米复合颗粒. XRD 和 TEM 的结果显示: SiC 纳米颗粒被一层均匀的镍层包覆, 其平均厚度约为 2nm. 在 SiC 纳米颗粒表面形成一层均匀的 Pd-Sn 催化核是核壳结构形成的关键. 测量了 SiC 原粉和 SiC-Ni 核壳复合颗粒在石蜡中的介电常数和介电损耗, 结果表明, SiC-Ni 复合颗粒的介电性能比 SiC 原粉的明显增强, 介电常数增加约 24%, 而介电损耗角正切值增加了大约 33%. 这种介电增加的物理本质在于, 包覆 SiC 纳米颗粒的镍壳明显提高了颗粒的电导率, 从而引起了复合颗粒介电性能的增强. 这与核壳结构的介电增强的模型推导相吻合.

## 参考文献

- [1] Che R C, Peng L M, Duan X F, et al. *Adv. Mater.*, 2004, **16**: 401-404.
- [2] Wadhawan A, Garrett D, Perez J M. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, **83**: 2683-2685.
- [3] Wu Y H, Kong L B. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **84**: 4956-4958.
- [4] Watts P C P, Ponnampalam D R, Hsu W K, et al. *Chem. Phys. Lett.*, 2003, **378**: 609-614.
- [5] Gueorguiev G K, Pacheco J M, Tomanek D. *Phys. Rev. Lett.*, 2004, **92**: 215501-215505.

- [6] Chen Y J, Cao M S, Wang T H, *et al. Appl. Phys. Lett.*, 2004, **84**: 3367–3369.
- [7] Zhao D L, Zhao H S, Zhou W C. *Physica E*, 2001, **9**: 679–685.
- [8] Imholt T J, Dyke C A, Hasslacher B, *et al. Chem. Mater.*, 2003, **15**: 3969–3794.
- [9] Zhang B, Li J B, Sun J J, *et al. J. Eur. Ceram. Soc.*, 2002, **22**: 93–99.
- [10] Microwave processing of ceramics – an overview. 3rd edition, edited by W. H. Sutton, R. L. Beatty, M. F. Iskander and W. H. Sutton. Materials Research Society, San Francisco, 1992.
- [11] Morkoc H, Strite S, Guo G B. *J. Appl. Phys.*, 1994, **76**: 1363–1398.
- [12] Krstic V D. *Am J. Ceram. Soc.*, 1992, **75**: 170–175.
- [13] Bardal A. *J. Mater. Sci.*, 1993, **28 (10)**: 2699–2703.
- [14] Chen C K, Feng H M, Lin H C. *Thin Solid Films.*, 2002, **416**: 31–37.
- [15] Hou Y C, Chen Y S, Amro N A, *et al. Chem. Commun.*, 2000, **12**: 1831–1832.
- [16] Mizukoshi Y, Fujimoto T, Nagata Y, *et al. J. Phys. Chem., B* 2000, **104**: 6028–6032.
- [17] Jang J S, Lim B K. *Ange. Chem. Int. Edit.*, 2003, **42**: 5600–5603.
- [18] 张 锐, 王海龙, 高 濂, 等 (ZHANG Rui, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2005, **20 (2)**: 294–498.
- [19] 张 锐, 高 濂, 郭景坤 (ZHANG Rui, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2003, **18 (3)**: 575–579.
- [20] 张巨先, 侯耀永, 高陇桥, 等 (ZHANG Ju-Xian, *et al.*). 硅酸盐学报 (Journal of the Chinese Ceramic Society), 1998, **26 (6)**: 762–767.
- [21] Chen Y J, Cao M S, Xu Q, *et al. Surf. Coat. Tech.*, 2003, **172**: 90–94.
- [22] Grosiean A, Rezrazi M, Tachez M. *Surf. Coat. Technol.*, 1997, **96**: 300–304.
- [23] Leon C, Rivera A, Varez A, *et al. J. Phys. Rev. Lett.*, 2001, **86**: 1279–1281.
- [24] Rao Y, Qgitani S, Koh P, *et al. Electronic Components and Technology Conference*. 2000. 183–187.
- [25] Shim J, Kim H T. *Electro. Lett.*, 1998, **34**: 1833–1834.

## Preparation and Dielectric Enhancement of Nickel-coated $\beta$ -SiC Nanoparticles

ZOU Gui-Zhen<sup>1</sup>, CAO Mao-Sheng<sup>1,2</sup>, ZHANG Liang<sup>1</sup>, JIN Hai-Bo<sup>1</sup>,  
XU Hui<sup>2</sup>, WANG Zheng-Ping<sup>2</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China; 2. Department of Materials Science and Engineering, Harbin Engineering University, Harbin 150001, China)

**Abstract:** A nanoscale core-shell structure of  $\beta$ -SiC<sub>P</sub>-Ni was prepared at lower temperature by a simple and convenient electroless plating approach. The core-shell nanoparticles were characterized by means of XRD and TEM. The results show that  $\beta$ -SiC nanoparticles ( $\beta$ -SiC<sub>P</sub>) are coated by a uniform and continuous nickel shell. The mechanism based on the theory of electroless plating and palladium catalysis was discussed in details about core-shell structure of  $\beta$ -SiC<sub>P</sub>-Ni. Dielectric permittivities of the original silicon carbide nanoparticles ( $\beta$ -SiC<sub>P</sub>) and nickel-coated  $\beta$ -SiC<sub>P</sub> in paraffin wax were measured respectively in the GHz frequency range from 8 to 12GHz. The real part and dielectric loss tangent of the nickel-coated  $\beta$ -SiC<sub>P</sub> were significantly enhanced. The origin of the enhancement was discussed in theory, and also explained by discussing the change of surface electrical conduction behavior of  $\beta$ -SiC<sub>P</sub> and nickel-coated  $\beta$ -SiC<sub>P</sub>.

**Key words** electroless plating; SiC; core-shell structure of silicon carbide and nickel; dielectric property