

介孔模板限域法制备 SiC 纳米颗粒

张勇^{1,2}, 陈之战¹, 施尔畏¹, 严成锋¹, 刘学超^{1,2}

(1. 中国科学院 上海硅酸盐研究所, 上海 200050; 2. 中国科学院 研究生院, 北京 100049)

摘要: 以 SBA-15 介孔二氧化硅为模板, 以蔗糖为碳源制备了 SiC 纳米颗粒. 研究了制备温度、升温速率和反应时间对 SiC 产物的影响. 相对较低的制备温度、较快的升温速率、较短的保温时间, 能充分发挥介孔模板的限域作用, 可制备出尺寸小、分布均匀的 SiC 纳米颗粒. 相对较高的制备温度、较慢的升温速率、较长的保温时间, 介孔模板的限域作用减弱, 产物中出现更多的 SiC 纳米线, 生成的 SiC 颗粒也会明显长大.

关键词: SBA-15 模板; 碳化硅; 纳米颗粒

中图分类号: TQ174

文献标识码: A

Synthesis of SiC Nanoparticles by Template Confined Method

ZHANG Yong^{1,2}, CHEN Zhi-Zhan¹, SHI Er-Wei¹, YAN Cheng-Feng¹, LIU Xue-Chao^{1,2}

(1. Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China;

2. Graduate University of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: A template confined method was selected to synthesize silicon carbide (SiC) nanoparticles (NPs), where ordered mesoporous silica molecular sieve SBA-15 was chosen as the template and sucrose as the carbon source. Experimental results show that the carbothermal reduction temperature and heating rate are the key parameters on synthesizing SiC NPs. Lower temperature, higher heating rate and shorter reaction time are beneficial to SiC NPs formation, whereas higher temperature, lower heating rate and longer reaction time lead to the formation of SiC nanowires. SiC NPs are obtained at carbothermal reduction temperature of 1400°C and 75°C/min heating rate. The unique property of SiC NP provides new opportunities for the exploitation of SiC materials. It might substitute the traditional material to work in the rigorous environments.

Key words: SBA-15 template; silicon carbide; nanoparticles

纳米 SiC 材料在众多领域有应用价值. SiC 的硬度仅次于金刚石和碳化硼, 可以直接用作磨料应用在耐磨材料领域. SiC 具有耐高温、抗氧化、耐腐蚀和比重小等特点, 纳米 SiC 多孔陶瓷成为替代传统氧化铝催化剂载体的理想材料, 特别适合高温高压或酸性腐蚀环境条件. SiC 纳米粒子在一定条件下可以发射较强的蓝光, 当其尺寸小到一定程度时, 将发生间接带隙向直接带隙的转变, 一旦形成直接带隙, 则其发光效率将发生大幅度变化, 可用于制备超高亮度发光二极管和短波半导体激光器. SiC 在其它领域如高温结构陶瓷、颗粒增韧、热交换、微波吸收等方面也有着广阔的应用前景.

制备高比表面积 SiC 纳米粒子的方法很多, 包括化学气相沉积法^[1]、激光诱导法^[2]、碳热还原法^[3-6]、

仿生法^[7-10]、微波法^[11]、高能球磨法^[12]、介孔材料模板法等, 其中介孔材料模板法的研究非常活跃. Parmentier 等^[13]利用 MCM-48 (一种具有三维网状结构和可通性较高的孔道介孔材料, 其空间群为 Ia3d 立方相)、Yang 等^[14]利用 SBA-15 (一种具有一维孔道结构的六角相介孔材料) 为模板, 在孔道中填入无定形碳, 通过碳热还原反应, 制备出具有较高比表面积的 SiC 纳米材料, 前者得到了 SiC 的纳米粒子, 后者得到了 SiC 纳米晶须或纳米空心管. Krawiec 等^[15]采用 MCM-48 和 SBA-15 介孔材料为模板, 采用化学气相沉积法, 将氯硅烷前驱物沉积在介孔孔道内, 再通过热解反应, 得到了 SiC 纳米粒子和介孔材料的混合体. 尽管上述方法制备了一些 SiC 纳米颗粒, 但是在尺寸、颗粒均匀度控制方面都有待提高, 特别是介孔

模板的限域作用与制备条件的关系还较模糊. 本工作通过改进介孔材料模板法, 系统研究了制备工艺条件与 SiC 颗粒大小、结晶形态的关系, 对模板在 SiC 合成中的作用进行阐述, 以制备出颗粒度更小、更均匀的 SiC 纳米颗粒.

1 实验

以制备的 SBA-15 为模板, 蔗糖为碳源制备 SiC 纳米粒子. 具体工艺如下^[16]: 将 1.25 g 蔗糖溶解于 5 g 去离子水中, 加入 0.14 g (浓度为 98% 的) H_2SO_4 , 再将 1 g SBA-15 加入溶液中, 搅拌后放入烘箱, 在 100℃ 下处理 6 h, 使溶液中的水分完全蒸发, 然后再升温到 160℃, 继续处理 6 h, 进行预碳化; 在预碳化产物中加入由 0.75 g 蔗糖、0.08 g H_2SO_4 及 5.0 g 去离子水混合而成的溶液, 重复上述 100℃ 和 160℃ 的处理过程; 在 Ar 气氛保护下, 分别采用快速升温 (75℃/min) 和慢速升温 (3℃/min) 的方式煅烧样品 1 h; 得到的所有样品在浓度为 40% 的 HF 溶液中浸泡 72 h, 清洗残余的氧化硅分子筛, 然后放入电炉中, 在空气中加热到 700℃ 并保温 2 h 去除未反应的碳. 在 1350、1400、1450 和 1500℃ 快速升温条件下制备的样品分别标记为 1350F、1400F、1450F 和 1500F, 在 1400 和 1500℃ 慢速升温条件下制备的样品分别标记为 1400S 和 1500S. 所用试剂均为国产分析纯或化学纯.

采用日本 Rigaku 公司的 D/Max 2550V 型 X 射线衍射仪 ($Cu K_{\alpha}$, $\lambda = 0.15418 nm$) 对样品进行 XRD 测试, 工作电压和电流分别为 40 kV 和 100 mA. 样品的高分辨率透射电镜照片 (TEM) 在 JEOL-2100F 型透射电镜上完成, 工作电压为 200 keV. 采用 Micromeritics Tristar 3000 型比表面仪对样品进行 N_2 吸附/解吸曲线测定, 测试温度为 -196℃.

2 结果和讨论

2.1 物相和显微结构变化

图 1 给出了以 SBA-15 为模板, 采用快速升温方式在不同温度下制备样品的 XRD 图谱. 当温度小于 1350℃ 时, SBA-15 与碳源没有发生反应, 没有 SiC 的衍射峰出现. 当升高至 1400℃ 时, 在 35.6°、60.0° 和 71.8° 出现了衍射峰, 分别对应 3C-SiC 的 (111)、(220) 和 (311) 晶面衍射, 同时在小角度附近存在波包, 表明产物中有少量未反应的 SBA-15. 随着煅烧温度的升高, 波包逐渐变小, 当温度为 1500℃ 时, 波包基本消失, 产物中几乎不存在残余的 SBA-15. 利用 Scherrer's 方程, 从衍射峰半宽高可估算出样品中 SiC 粒子的粒径, 1400F 样品中 SiC 粒子的粒径约为 12 nm.

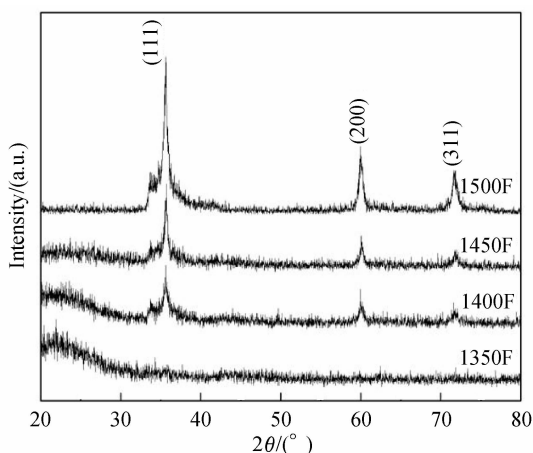


图1 以 SBA-15 为模板, 采用快速升温方式制备的 SiC 纳米粒子的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of SiC nanoparticles synthesized at 1350℃, 1400℃, 1450℃ and 1500℃, respectively, by using SBA-15 as templates with rapid temperature heating

图 2 给出了以 SBA-15 为模板制备 SiC 纳米粒子各个实验阶段的 TEM 照片. 图 2(a) 是 SBA-15 模板照片, 模板孔道之间的平均厚度约为 5.0 nm, 平均孔径约为 6.6 nm. 图 2(b) 是在浓度为 40% HF 溶液中清洗 72 h 后样品的照片, 样品也具有有序排列的管状孔道结构, 孔道结构与 SBA-15 基本一致, 但孔壁的成分由 SiO_2 变成了 SiC/C 的混合物, 从图 2(b) 插图的局部放大图看出孔道之间的厚度约为 6~7 nm、孔径约为 2 nm, 远远小于 SBA-15 模板的孔径. 图 2(c) 是样品经 700℃ 空气中 2 h 退火处理后的照片, 样品原有的线状形貌基本消失, 形成了许多个互有关联的 SiC 粒子. 图 2(c) 中的插图是 SiC 粒子的选区电子衍射, 观察到 SiC (111)、(220) 和 (311) 晶面所对应的衍射环. 图 2(d) 是图 2(c) 局部区域的高分辨 TEM 照片. 测量图中的原子面间距约为 $0.252 \pm 0.01 nm$, 为 3C-SiC (111) 面的面间距. 图中用白圈画出了 A、B、C、D 四个典型区域, 尽管这四个区域几乎在同一个方向上, 但是可以分辨出每一个区域的结晶条纹的取向是不同的, 每个箭头都代表了圈中小晶粒的晶面方向, 这说明这四个区域是四个相互独立的 SiC 纳米粒子. 通过统计几十个这样的粒子, 计算出 SiC 的平均粒径约为 7~8 nm.

图 3 为制备 SiC 纳米粒子各个实验阶段的 N_2 吸附等温回线和相应的孔径分布曲线. SBA-15 模板的 BET 比表面积和孔容分别为 $870 m^2/g$ 和 $1.13 cm^3/g$. 与 SBA-15 模板相比, 清洗后 1400F 样品的比表面积和孔容分别下降了 39.4% 和 39.8%, 为 $527 m^2/g$ 和 $0.68 cm^3/g$. 虽然有所降低, 单样品的 N_2 吸附等温回线仍具有 H1 型退滞环, 存在一定的介孔结构, 这与

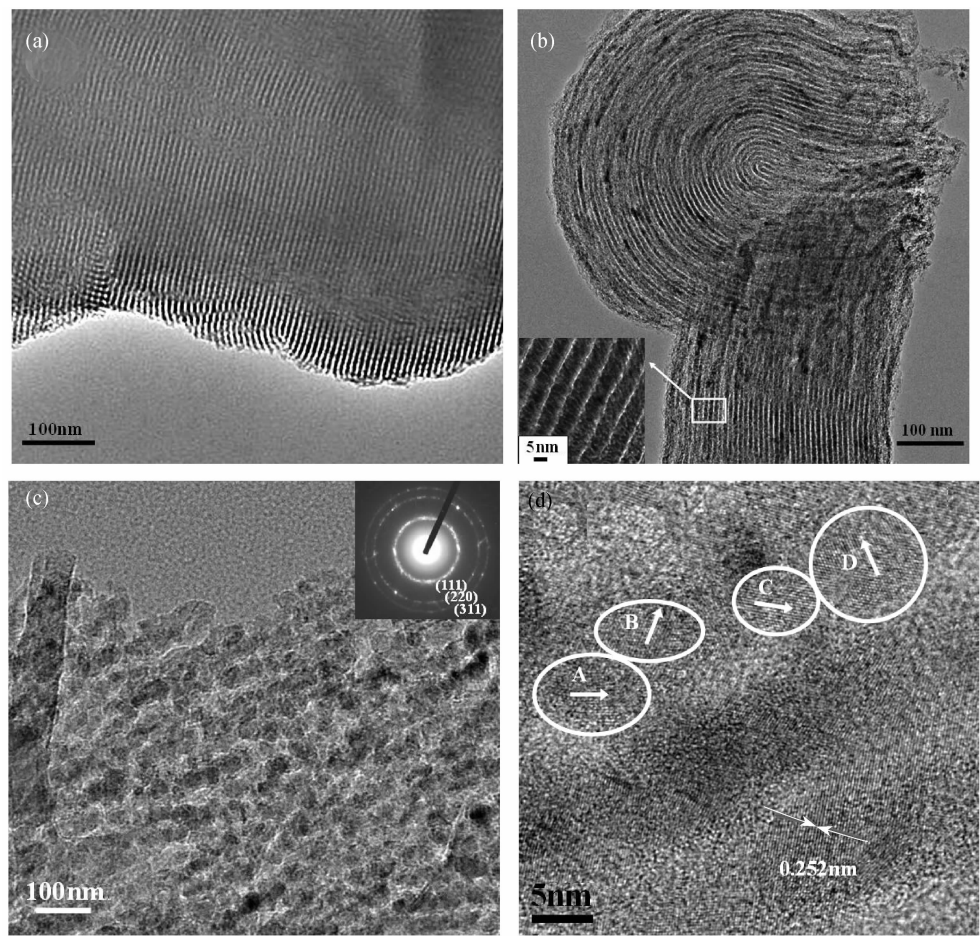


图 2 (a) SBA-15 模板的 TEM 照片,(b) HF 溶液清洗 72h 后 1400F 样品的 TEM 照片,(c) 1400F 样品空气中
去碳处理后的 TEM 照片和 SAED 照片,(d) 局部区域 SiC 纳米颗粒的 HRTEM 照片

Fig.2 TEM images of SBA-15 (a), the HF-washed 1400F sample (b) and the inset is the magnification image, 1400F sample
after calcination at 700℃ for 2h (c) and the right inset is its ED pattern, HRTEM image of SiC nanoparticles (d)

TEM 观测的结果一致. 图 3(b)插图为样品的孔径分布曲线,孔径值约为4.8nm,与 SBA-15 模板的孔径值相当(图 3(a)插图). 根据文献报道^[17],制备的碳介孔材料的孔径值大于所用 SBA-15 模板的孔径值,然而在实验中这两者是相当的,这也可作为在 Ar 气氛保护下快速升温至 1400℃ 过程中孔道内的碳与孔道壁 SiO₂ 发生反应的直接证据. 图 3(c)是经 700℃ 去碳处理后样品的 N₂ 吸附等温回线,BET 比表面积为 126m²/g. 假设 SiC 粒子是球状,取其密度 3.2g/cm³,利用粒径估算公式,估算出 SiC 粒径约为 14nm,这与根据谢乐公式计算的值(12nm)相当,但均比 TEM 观测到的值(7~8nm)要大,说明 SiC 纳米颗粒之间存在轻微的团聚.

2.2 制备条件对 SiC 形态的影响

为了评价温度的影响,对 1500F 样品进行了检测,图 4(a)是 TEM 照片. 与图 2(c)相比,当制备温度从 1400℃ 升高至 1500℃,主要产物从 SiC 纳米粒子变成了 SiC 纳米线. 图 4(b)是 SiC 纳米线的 HRTEM 照

片,可以看出同方向的晶面贯穿整个线体,晶面间距为 0.252 nm. 图 4(c)是选区电子衍射图,与 1400F 选区电子衍射图不同,1500F 样品为单晶衍射光斑. 从图 3(d)样品的 N₂ 吸附等温回线得到的 BET 比表面积下降到 58m²/g,较样品 1400F 的 BET 比表面积下降了 30%. 如前所述,当制备温度为 1350℃ 时,模板与碳源不发生反应,当制备温度为 1500℃ 时,得到了结晶良好的 SiC 纳米线,因此制备温度是决定能否制备 SiC 纳米颗粒的一个重要因素. 制备温度越高,产物中纳米线的含量就越大.

为了研究升温速率对产物的影响,对样品 1400S 和 1500S 也进行了 TEM 检测. 从图 5 中看出,不管是较低温度(1400℃)还是较高温度(1500℃),主要产物都是 SiC 纳米线,在 1500℃ 制备的纳米线的尺寸有所增大. 反复实验表明,当制备温度为 1400℃、升温速率低于 50℃/min 时,主要产物为 SiC 纳米线,而不是 SiC 纳米颗粒.

为了研究反应时间对产物的影响,设计了如下对

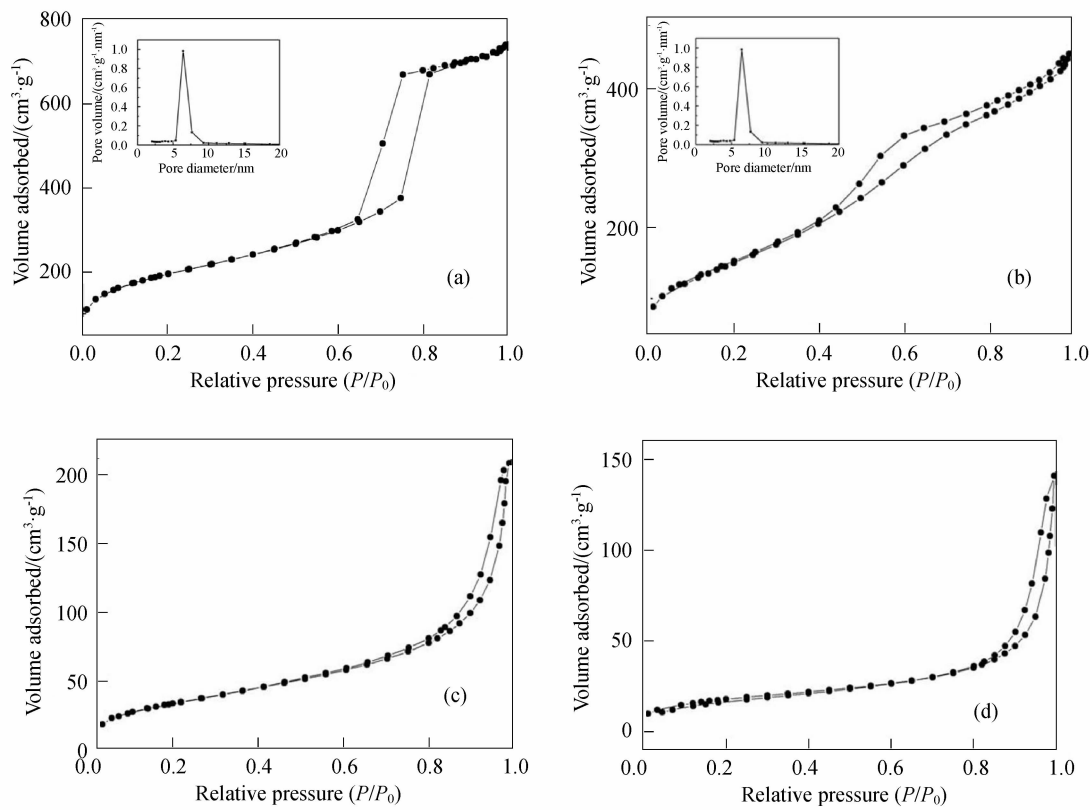


图3 SBA-15 (a); 经 HF 溶液清洗后的 1400F 样品 (b) 的 N_2 吸附等温回线和孔径分布曲线; 经 700℃ 去碳处理后的 1400F 样品 (c); 经 HF 溶液清洗后并经 700℃ 去碳处理后的 1500F 样品 (d) 的 N_2 吸附等温回线
Fig. 3 N_2 adsorption isotherms and corresponding pore sizes distribution curves of SBA-15 template (a) and the HF-washed 1400F sample (b) N_2 adsorption isotherms of the 1400F sample (c) and 1500F sample (d) after the two-step purification

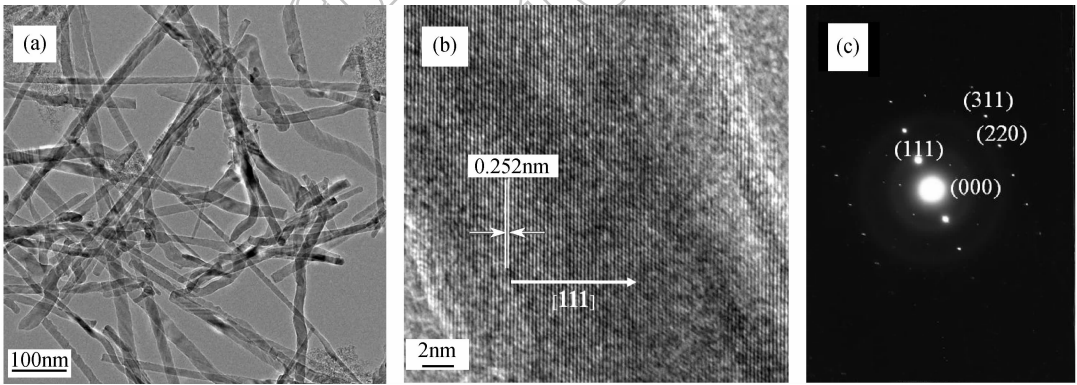


图4 1500F 样品的 TEM (a)、HRTEM (b) 和 SAED (c) 照片
Fig. 4 TEM (a) and HRTEM (b) images of 1500F sample, (c) the SAED pattern of SiC nano-wires

比实验:制备温度和升温速率分别控制为 1400℃ 和 75℃/min,当温度达到 1400℃ 后,一个实验的保温时间设为 4h,另一个实验的保温时间设为 1h. 图 5(c) 给出了保温 4h 所得产物的 TEM 照片,与图 2(c) 所示保温 1h 所得产物的 TEM 照片相比,前者纳米线的含量明显增加,而且粒子粒径也明显增大,约为数十纳米。

2.3 介孔模板限域法制备 SiC 纳米颗粒的形成机理

以 SBA-15 为模板、蔗糖为碳源,在高温条件下, SiO_2 与 C 发生反应生成 SiC,整个反应如(1)式所示:

$$\text{SiO}_2 + 3\text{C} = \text{SiC} + 2\text{CO} \quad (1)$$

SBA-15 模板为反应(1)提供了一个特殊的微环境. 当蔗糖以液态方式灌入模板的孔道内时,液态蔗糖会牢牢地吸附在 SiO_2 孔道壁上. 在一定的温度下,孔道中的蔗糖发生碳化,生成无定形碳后也与孔道壁紧密结合. 正是由于这种紧密接触,SBA-15 模板的整体热稳定性有所提高^[18,19],不至于在较低温度下就塌陷. 模

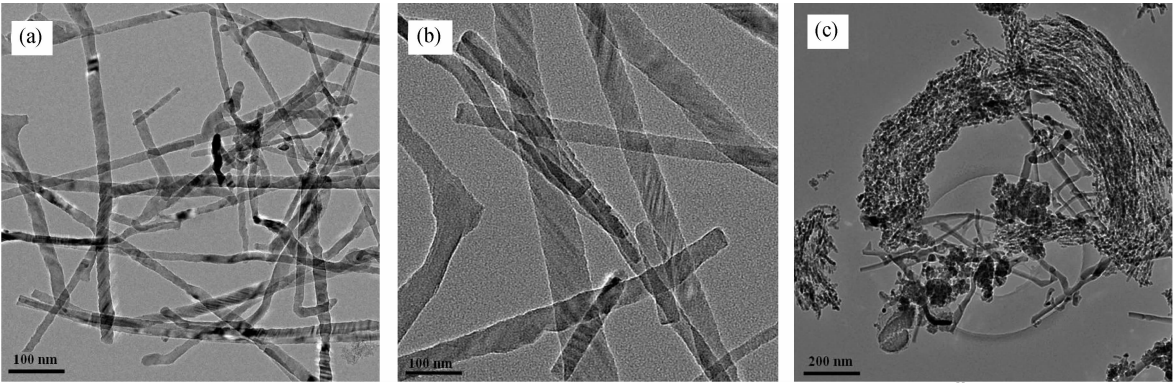


图 5 (a) 1400S 样品的 TEM 照片, (b) 1500S 样品的 TEM 照片, (c) 1400℃ 下反应 4h 样品的 TEM 照片

Fig. 5 TEM images of 1400S sample (a) and 1500S sample (b). (c) TEM image of sample synthesized at 1400℃ for 4h

板的每一个孔道就像一个特殊的“反应试管”,一方面这些“试管”由 SiO_2 构成,本身就是反应所需要的硅源,“试管”壁又吸附着大量活性很高的无定形 C,为反应(1)提供了物质条件;另一方面,“试管”间相互独立,又把反应(1)有效地限制在一个微小的纳米空间里进行,正是由于“试管”的限域作用,限制了 SiC 粒子在短时间内不能迅速长大. 当制备温度较低时 ($<1400^\circ\text{C}$),“试管”的限域作用明显,易得到 SiC 纳米颗粒. 当制备温度较高时 ($>1500^\circ\text{C}$),模板中的 SiO_2 将发生升华,气相中的 Si 也成为反应的硅源,这在一定程度上削弱了“试管”的限域作用. 同时随着反应的进行,“试管”内壁的硅不断消耗使得“试管”内径不断增大,其限域作用也不断减弱,因此得到的 SiC 纳米粒子的粒径略大于模板的孔径. 一旦模板的限域作用消失,产物则主要以 SiC 纳米线为主了. 较慢的升温速率为 SiO_2 升华成气态物相提供了足够的时间,“试管”在达到制备温度前就部分/全部被破坏,失去了模板的限域作用. 因此快速升温是保证“试管”发挥足够限域作用的另一重要

因素. 保温时间过长,模板管壁的 SiO_2 大量升华,导致孔道内径增大乃至崩溃,孔道逐渐失去限域作用. 由于生成的 SiC 纳米粒子表面活性较大,较长的保温时间使得纳米粒子聚集并发生晶粒二次生长,导致产物粒径增大,因此合适的保温时间也是制备尺寸更小、分布更均匀 SiC 纳米颗粒的一个重要参数. 综合以上分析,图 6 给出了模板限域法制备 SiC 纳米材料示意图,相对较低的制备温度、较快的升温速率、较短的保温时间,使得模板孔道对反应的限域作用显著,得到尺寸小、分布均匀的 SiC 纳米颗粒. 反之,相对较高的制备温度、较慢的升温速率、较长的保温时间,模板孔道对反应的限域作用减弱,产物中出现更多的 SiC 纳米线,生成的 SiC 颗粒也会明显长大.

3 结论

选用 SBA-15 为模板,以蔗糖为碳源,通过加保护气氛的高温反应,加上必要的后处理工序,制备

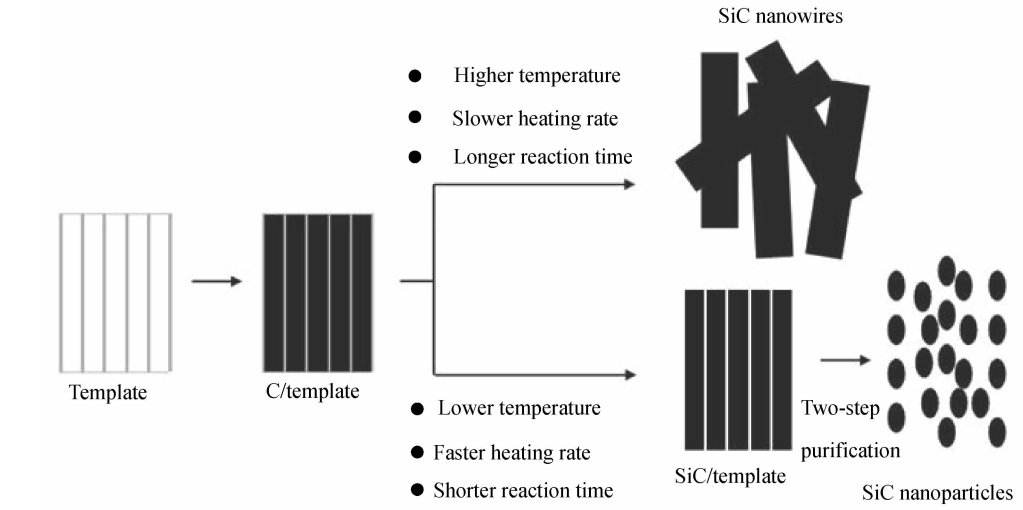


图 6 介孔模板限域法制备 SiC 纳米材料示意图

Fig. 6 Schematics of the synthesis procedure of SiC nanomaterials

出具有高比表面积且分布均匀的 SiC 纳米颗粒, 粒径约为 7~8nm. 对制备过程中模板孔道对反应的限域作用, 影响产物几何形态、物理参数的主要因素等基本问题进行了研究. 为了获得尺寸小、分布均匀的 SiC 纳米颗粒, 应尽可能增大模板的限域作用, 通过对制备温度、升温速率、保温时间等工艺条件精确控制, 尽可能保持反应在 SiO_2 构成的“试管”微环境中进行.

参考文献:

- [1] 梁 博, 黄政仁, 江东亮, 等 (LIANG Bo, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 1996, **11**(3): 441-447.
- [2] 线全刚, 梁 勇, 杨 柯, 等. 沈阳工业大学学报, 2003, **25**(2): 170-172.
- [3] Vix-Guterl C, Ehrburger P. *Carbon*, 1997, **35** (10-11): 1587-1592.
- [4] Vix-Guterl C, McEnaney B, Ehrburger P. *Journal of the European Ceramic Society*, 1999, **19**(4): 427-432.
- [5] Jin G Q, Guo X. *Mesopor. Mater.*, 2003, **60**(1-3): 207-212.
- [6] Jin G Q, Liang P, Guo X Y. *J. Mater. Sci. Lett.*, 2003, **22**(10): 767-770.
- [7] Greil P. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2001, **21**(2): 105-118.
- [8] Esposito L, Sciti D, Piancastelli A, *et al.* *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2004, **24**(2): 533-540.
- [9] Vogli E, Mukerji J, Hoffman C, *et al.* *J. Am. Ceram. Soc.*, 2001, **84**(6): 1236-1240.
- [10] Ledoux M J, Hantzer S, Huu C P, *et al.* *J. Catal.*, 1988, **114** (1): 176-185.
- [11] 戴长虹, 杨静漪, 蔺玉胜. 青岛化工学院学报, 1999, **20**(1): 25-29.
- [12] 杨晓云, 黄震威, 吴玉琨, 等. 金属学报, 2000, **36**(7): 684-688.
- [13] Parmentier J, Patarin J, Dentzer J, *et al.* *Ceram. Int.*, 2002, **28** (1): 1-7.
- [14] Yang Z, Xia Y, Mokaya R. *Chem. Mater.*, 2004, **16**(20): 3877-3884.
- [15] Krawiec P, Weidenthaler C, Kaskel S. *Chem. Mater.*, 2004, **16** (15): 2869-2880.
- [16] Jun S, Joo S H, Ryoo R, *et al.* *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122** (43): 10712-10713.
- [17] Ryoo R, Joo S H, Jun S. *J. Phys. Chem. B.*, 1999, **103**(37): 7743-7746.
- [18] Li W Z, Xie S S, Qian L X, *et al.* *Science*, 1996, **274**(5293): 1701-1703.
- [19] Zhang F, Yan Y, Yang H, *et al.* *J. Phys. Chem. B.*, 2005, **109** (18): 8723-8732.