

聚二甲基硅氧烷裂解法碳化硅纳米线的制备及表征

丁丽娟, 曾凡, 姜敏, 欧国松, 孔文龙, 陈建军

(浙江理工大学材料与纺织学院, 杭州 310018)

摘 要:以聚二甲基硅氧烷和金属硅粉为反应原料,在专用管式炉中成功实现了碳化硅纳米线的生长制备。利用X射线衍射仪、扫描电子显微镜、傅里叶变换红外光谱仪和透射电子显微镜对制备的产物进行性能表征,并对影响碳化硅纳米线生长的因素进行探究讨论。研究结果显示:所获得的浅绿色纤维产物为闪锌矿结构单晶碳化硅纳米线,纳米线直径约30 nm,长度可达几厘米。在此反应体系中,聚二甲基硅氧烷注射速率和高温保温时间对纳米线的生长有着重要作用,在聚二甲基硅氧烷注射速率为0.4~0.5 mL/min,高温保温时间为2.0 h的条件下,能成功实现优质碳化硅纳米线的制备。

关键词:碳化硅;纳米线;聚二甲基硅氧烷;闪锌矿结构

中图分类号: TN304.2

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2017)06-0817-06

0 引 言

碳化硅材料作为第三代宽禁带半导体材料,具有抗氧化、耐高温、耐腐蚀、热导率高、电子饱和迁移率高等一系列优异性能,在陶瓷材料、耐磨器件等方面应用广泛。一维碳化硅纳米材料以其碳化硅固有的优异性能及独特光学、电学性能,引起不同研究领域专家们的广泛兴趣^[1]。一维碳化硅纳米材料在构造高强度复合材料、纳米电子器件、光子器件、光敏传感器件等领域具有广阔的应用前景^[2-4]。随着研究的不断深入,研究者们已能成功制备出不同结构的一维碳化硅纳米材料。目前,发展比较成熟的碳化硅纳米线制备方法主要包括:基于气相生长机理的激光烧蚀法、简单热蒸发法、电弧放电法、化学气相沉积法、碳热还原法等,基于液相生长机理的溶剂热合成法、水热法等,模板生长法,溶胶-凝胶法,裂解先驱体法等^[5-9]。Huczko等^[10]选用Si作为脱氟试剂,通过聚四氟乙烯的自燃烧反应生成包裹了无定型SiO₂壳层的β-SiC一维单晶;Lu等^[11]采用SiCl₄和CCl₄为反应介质,在金属钠的还原作用下,于

400 °C高压釜中制备出直径为10~40 nm,长度为几微米的碳化硅纳米棒;Li等^[12]采用有序纳米多孔氧化铝为模板,在1230 °C温度下制备出直径为30~60 nm,长度约为8 μm的大面积高取向立方晶型碳化硅纳米线阵列。

聚二甲基硅氧烷[Si(CH₃)₂-O]_n具有良好的化学稳定性,无毒无味,是应用最为广泛的有机硅材料。它是先驱体转化陶瓷法中常用的聚合物先驱体,其分子结构中既具有“有机基团”又含有“无机结构”^[13]。利用聚二甲基硅氧烷先驱体高温裂解,可实现有机聚合物到无机陶瓷材料的转变。薛胤昌等^[14]以聚二甲基硅氧烷为原料,利用二氧化碳激光扫描,在非平衡状态下快速制备出硅氧碳陶瓷涂层。本文以聚二甲基硅氧烷和金属硅粉为反应原料,在专用管式炉中进行聚二甲基硅氧烷裂解法碳化硅纳米线的制备研究。聚二甲基硅氧烷是硅源、碳源的统一体,具备实现碳化硅纳米线生长的原料条件。相比于其他碳化硅纳米线制备方法,聚二甲基硅氧烷裂解法具有工艺简单、制备成本低、制备过程无毒害等优点。同时液态的聚二甲基硅氧烷可通过外部

收稿日期: 2017-02-13 网络出版日期: 2017-04-25

基金项目: 国家自然科学基金项目(51572243)

作者简介: 丁丽娟(1991-),女,江苏阜宁人,硕士研究生,主要从事碳化硅纳米材料方面的研究。

通信作者: 陈建军, E-mail: chen@zstu.edu.cn

注射方式参与反应,这个特点可为今后实现碳化硅纳米线连续制备提供一定的实验基础,具有重要的指导意义。

1 实验部分

1.1 实验原料

聚二甲基硅氧烷(道康宁公司,工业级,100 CS);金属硅粉(浙江开化元通硅业有限公司,工业级,98.5%);石墨纸(青岛南墅宏达石墨制品有限公司,厚度0.5 mm);高纯工业氩气(杭州电化集团气体有限公司,99.9%)。

1.2 实验过程

碳化硅纳米线的生长制备在专用管式炉中进行,在右侧炉门处加入注射管设计,外接有一根中空钢管伸入管式炉加热高温区。碳化硅纳米线生长反应装置是由专用管式炉、数字注射泵、载气输送装置组成。

利用数字注射泵控制液态聚二甲基硅氧烷的注射速率,利用气体流量计控制工业氩气的注入速度。为便于产物的观察与收集且不引入其他元素,选择在专用管式炉内壁铺设一层石墨纸。根据管式炉加热丝分布特点,设计6 g金属硅粉均匀铺设于炉管中部60 cm范围内。封紧两侧炉门,抽真空充入高纯氩气排尽炉内空气并形成氩气保护气氛。设定管式炉升温程序,至1500℃保温一段时间,在保温阶段开始时注入聚二甲基硅氧烷原料且一直注射至保温阶段结束。氩气作为载气以低注射速率注入反应体系,氩气流动输送裂解产物至高温段参与反应。为保证管式炉工作安全,通过左侧放气阀的开放控制体系气压不高于安全值。研究影响碳化硅纳米线生长的因素,设定聚二甲基硅氧烷注射速率在0.2~1.0 mL/min,设定管式炉在1500℃下保温0.5~4.0 h。反应结束后,待管式炉内温度降至室温,开炉即可得纤维产物。

1.3 产物性能表征

产物物相分析:采用德国Brucker-D8-Discover型X射线衍射仪对样品进行物相分析,分析条件为:选用Cu靶-K α 射线($\lambda=0.154$ nm)作为测试光源,设定2°/min的扫描速度,0.02°步长,10°~80°扫描范围。

微观形貌分析:采用日本HITACHI公司S-4800型场发射扫描电子显微镜对样品进行微观形貌表征。

红外分子振动光谱分析:采用德国Bruker

Optics公司Tensor 27型傅里叶变换红外光谱(FT-IR)对样品进行表征,分析条件为:KBr压片法,400~4000 cm⁻¹测试波段。

微结构及电子衍射分析:采用日本JEOL JEM-2010 HR型透射电子显微镜对样品进行微结构及选区电子衍射分析。

2 分析与讨论

2.1 产物性能表征

按上述实验过程进行实验,控制聚二甲基硅氧烷注射速率为0.5 mL/min,高温保温时间为2.0 h,待管式炉内温度降至室温,开炉即可获得密实的浅绿色纤维产物。

利用X射线衍射仪(XRD)对浅绿色纤维产物进行物相定性分析,产物的X射线衍射图如图1所示。

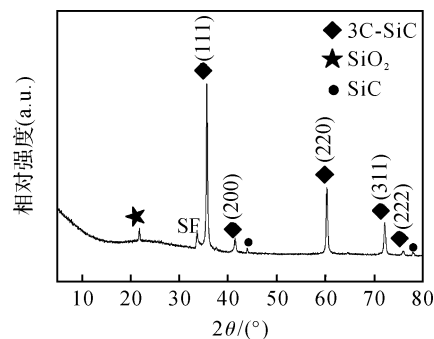


图1 产物X射线衍射图

由图1分析可知,样品在20°~30°处出现无定形SiO₂的宽衍射峰,衍射峰强度较低。在22.0°出现SiO₂(JCPDS Card NO. 29-0085)特征衍射峰,衍射峰强度较低。在35.7°、41.6°、60.0°、71.9°和75.6°处分别出现3C-SiC(JCPDS Card NO. 29-1129)(111)、(200)、(220)、(311)和(222)晶面对应的特征衍射峰,衍射峰强度高而且峰形尖锐。在44.0°、77.6°处分别出现SiC(JCPDS Card NO. 49-1623)(200)、(311)晶面对应的特征衍射峰,衍射峰强度低。这表明浅绿色纤维产物主要是由闪锌矿结构单晶碳化硅组成,其中含有少量SiO₂结晶相和无定形SiO₂。结合相关文献[15]可知,在33.6°处出现的小衍射峰是来源于碳化硅纳米线中存在的堆垛层错(SF)。

利用场发射扫描电子显微镜(SEM)对产物进行微观形貌分析,产物扫描电镜图如图2所示,图2(a)、图2(b)分别是5.0 K倍和10.0 K倍碳化硅纳米线的扫描电镜图。

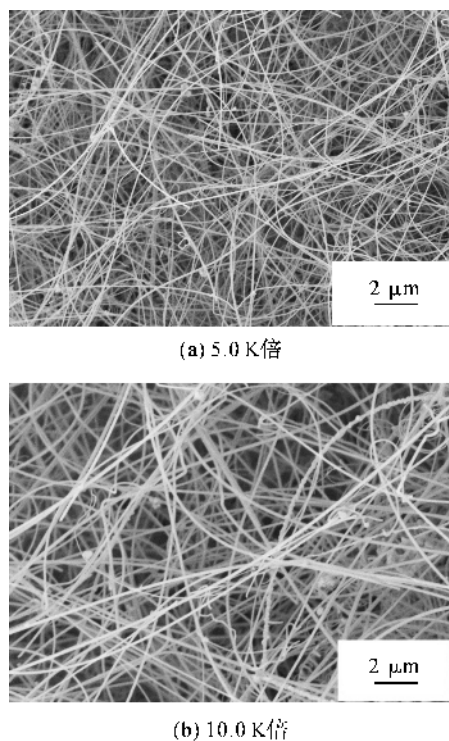


图 2 碳化硅纳米线扫描电镜图

由图 2 可知,产物为表面光滑的碳化硅纳米线,纳米线纯净无杂质附着,直径均匀,约为 30 nm。结合产物 X 射线衍射分析结果可知,纤维产物为高长径比闪锌矿结构碳化硅纳米线,纯度高且直径均匀。

利用傅里叶变换红外(FT-IR)光谱对碳化硅纳米线产物进行红外分子振动光谱测试分析,使用溴化钾(KBr)压片法进行测试,将烘干的碳化硅纳米线产物与 KBr 以质量比为 1 : 50 的比例混合研磨,研磨均匀后压片。获得的碳化硅纳米线傅里叶红外光谱图如图 3 所示。

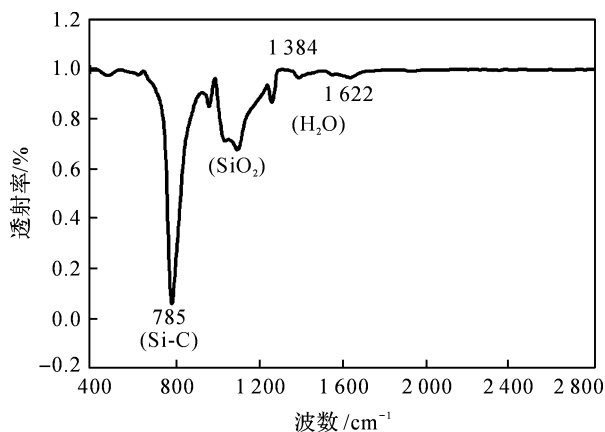
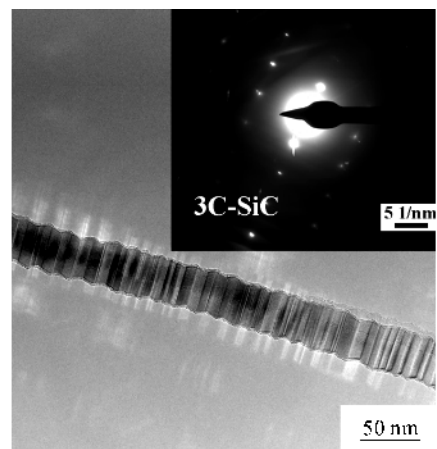


图 3 碳化硅纳米线傅里叶红外光谱图

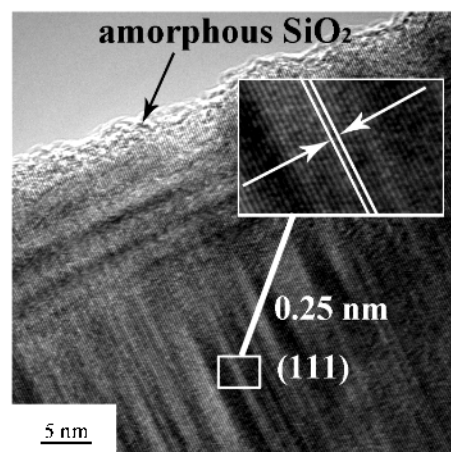
由图 3 分析可知,位于 785 cm^{-1} 处有一个尖锐的吸收峰,这个吸收峰归属于 Si—C 键的伸缩振动,相比于碳化硅体单晶存在 25 cm^{-1} 的红移,这可能

是由纳米材料的表面效应或量子限域效应^[16-18]引起的。位于 1000 cm^{-1} 与 1200 cm^{-1} 之间的吸收峰对应于 SiO_2 的特征吸收峰^[19]。位于 1384 cm^{-1} 和 1622 cm^{-1} 的弱吸收峰则分别对应于水分子中 O—H 键的振动吸收峰和水分子的变形振动吸收峰^[19]。

利用透射电子显微镜(TEM)对碳化硅纳米线进行微结构及电子衍射分析,将纳米线在乙醇中分散至悬浊液,再将分散液滴到微栅铜网上进行透射电子显微测试。获得碳化硅纳米线透射电镜图及选区电子衍射图如图 4 所示,图 4(a)为单根碳化硅纳米线透射电镜图及选区电子衍射图谱,图 4(b)为单根碳化硅纳米线高分辨透射电镜图。



(a) 单根碳化硅纳米线TEM图及选区电子衍射图



(b) 单根碳化硅纳米线HRTEM图

图 4 碳化硅纳米线透射电镜图及电子衍射图

由图 4(a)单根碳化硅纳米线透射电镜图分析可知,碳化硅纳米线直径均匀,约为 30 nm,与扫描电子显微图所反映的结果一致;由选区电子衍射图谱分析可知,图谱衍射花样呈清晰的点状,表明碳化硅纳米线结晶度比较高。对衍射斑点进行标定分析,鉴定样品物相为闪锌矿结构碳化硅单晶。从图

4(b)单根碳化硅纳米线高分辨透射电镜图可以观察到清晰的明暗晶格条纹,测量出相邻条纹间距为0.25 nm,与闪锌矿结构碳化硅晶体(111)晶面对应晶面间距相同,在纳米线表面可以观察到纳米线表面包覆的无定形 SiO_2 的厚度约为2 nm,再次验证了前面的表征结果。

2.2 碳化硅纳米线生长因素研究讨论

研究聚二甲基硅氧烷注射速率和高温保温时间对碳化硅纳米线生长的影响。控制高温保温时间为2.0 h,注射速率分别为0.2、0.4、0.5、0.6、1.0 mL/min,碳化硅纳米线生长宏观数码照及扫描电镜图如图5所示。

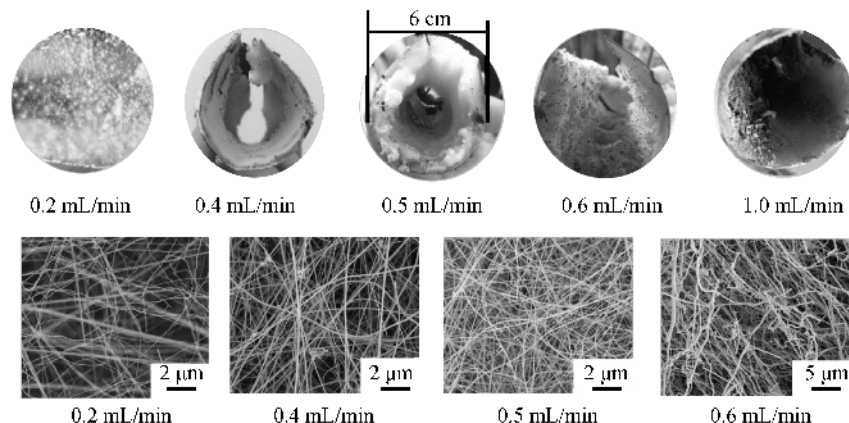


图5 不同注射速率下碳化硅纳米线生长宏观数码照及扫描电镜图

由图5可知,聚二甲基硅氧烷注射速率对碳化硅纳米线生长具有重要影响。聚二甲基硅氧烷注射速率过低时,纤维产物生长稀薄。注射速率过高时,纤维产物质地不均。当注射速率为0.4~0.6 mL/min时,纤维产物生长密实,长度可达几厘米。其中,当聚二甲基硅氧烷的注射速率为0.5 mL/min时,纤维产物生长最为厚实浓密,呈干净的浅绿色。从产物扫描电镜图中可以观察到,注射速率为0.2、0.4、0.5 mL/min时,单根纳米线直径均匀,纳米线之间直径相差无几。注射速率为0.6 mL/min时,单根纳米线直径粗细不均,纳米线之间直径也粗细不等。分析其可能原因,注射速率过低时,在聚二甲

基硅氧烷发生裂解和金属硅粉组成的反应体系中,碳质、硅质原料含量不足以支持碳化硅纳米线的有效生长。注射速率过高时,聚二甲基硅氧烷裂解程度不充分,裂解不完全,体系中硅质、碳质组分纷杂,纳米线生长环境不稳定,导致纳米线生长直径粗细不等、质地不均。因而在此反应体系中,聚二甲基硅氧烷注射速率适宜维持在0.4~0.5 mL/min。

为探究高温保温时间对碳化硅纳米线生长的影响,控制聚二甲基硅氧烷注射速率为0.5 mL/min,设定高温保温时间分别为0.5、1.0、2.0、4.0 h。碳化硅纳米线生长宏观数码照及扫描电镜图如图6所示。

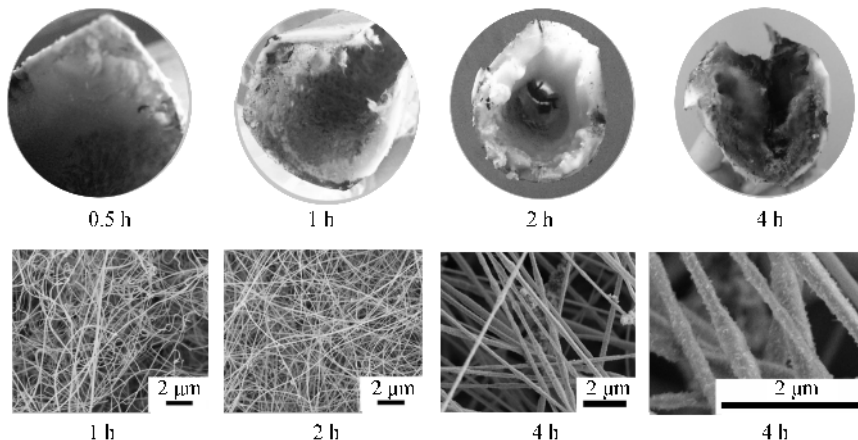


图6 不同高温保温时间碳化硅纳米线生长宏观数码照及扫描电镜图

由图6可知,控制聚二甲基硅氧烷注射速率为0.5 mL/min,高温保温时间分别为0.5、1.0、2.0、

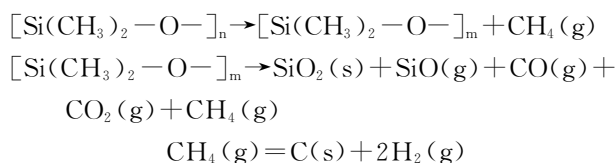
4.0 h,宏观可见碳化硅纳米线生长量上的变化。随着高温保温时间的延长,碳化硅纳米线宏观上更加

浓密。高温保温时间为 4.0 h 时,碳化硅纳米线生长也较厚实,但肉眼可见纤维产物中含有黑色附着物,纤维产物也呈墨色。从产物扫描电镜图中可以观察到,高温保温时间为 1.0、2.0 h 时,纳米线表面光滑纯净,纳米线直径均匀。高温保温时间为 4.0 h 时,纳米线表面有颗粒附着,纳米线间隙有团块状附着物。结合原料裂解特点,分析纳米线呈墨色的原因,可能是高温保温时间过长时,裂解产物不断增加,体系中碳的相对含量不断升高。当碳含量过高时,体系中碳组分在形成碳化硅的同时,部分碳沉积在碳化硅纳米线表面,部分碳团聚成团块状附着在纳米线之间。因而在此反应体系中,控制聚二甲基硅氧烷注射速率为 0.5 mL/min 时,高温保温时间适宜维持在 2.0 h 附近。

2.3 碳化硅纳米线生长机理研究

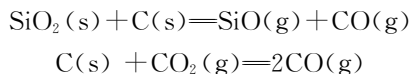
聚二甲基硅氧烷裂解, $[\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-]_n$ 先裂解形成六甲基环三硅氧烷 (D_3) 等低分子有机硅碎片 $[\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-]_m$, 同时释放出大量 CH_4 等低分子碳氢化合物^[20]。在持续高温环境下,有机硅碎片与低分子碳氢化合物分子结构中 $\text{Si}-\text{C}$ 、 $\text{Si}-\text{O}$ 、 $\text{C}-\text{H}$ 键发生断裂和重组,继续裂解形成大量硅质、碳质颗粒,并生成 $\text{H}_2(\text{g})$ 、 $\text{SiO}(\text{g})$ 、 $\text{SiO}_2(\text{s})$ 、 $\text{CO}(\text{g})$ 、 $\text{CO}_2(\text{g})$ 等组分。

聚二甲基硅氧烷裂解,生成大量碳质、硅质原料可以表示为:

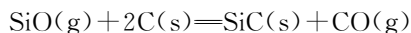


结合课题组前期相关碳热还原法碳化硅纳米线生长机理研究^[21],碳化硅纳米线生长过程主要包括中间反应物 $\text{SiO}(\text{g})$ 及 $\text{CO}(\text{g})$ 的生成, SiC 晶核产生和纳米线生长三个主要步骤。

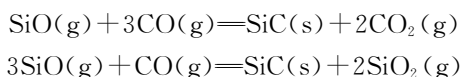
中间反应物 $\text{SiO}(\text{g})$ 、 $\text{CO}(\text{g})$ 生成:



SiC 晶核产生:



碳化硅纳米线持续生长:



综合来说,聚二甲基硅氧烷裂解法碳化硅纳米线的生长机理是有机物裂解过程与碳热还原生长碳化硅纳米线过程的结合。具体包括:聚二甲基硅氧

烷裂解,生成大量碳质、硅质原料;在碳质、硅质原料与金属硅粉共同组成的碳热还原反应体系中,裂解产生的 $\text{SiO}_2(\text{s})$ 与 $\text{C}(\text{s})$ 生成大量中间反应物 $\text{SiO}(\text{g})$ 和 $\text{CO}(\text{g})$,同时,金属硅粉 $\text{Si}(\text{s})$ 与裂解产生的 $\text{SiO}_2(\text{s})$ 反应生成 $\text{SiO}(\text{g})$ 。接着中间反应物 $\text{SiO}(\text{g})$ 与 $\text{C}(\text{s})$ 反应生成 SiC 晶核,同时体系中金属硅粉 $\text{Si}(\text{s})$ 也会直接与 $\text{C}(\text{s})$ 反应生成部分 SiC 晶核。中间反应物 $\text{SiO}(\text{g})$ 和 $\text{CO}(\text{g})$ 大量生成 $\text{SiC}(\text{s})$,在碳化硅晶核上实现了碳化硅纳米线的生长。其中,碳化硅纳米线是沿着 $[111]$ 方向不断生长的,这从高倍透射电镜图和选取电子衍射图中可以分析得出。结合文献^[22]可知,对于闪锌矿结构的碳化硅纳米线,晶体沿 $[111]$ 方向生长能量最低。生长过程中能量最低原则是一维纳米材料生长的根本动力。

3 结 论

以聚二甲基硅氧烷和金属硅粉为反应原料,在专用管式炉中可成功实现碳化硅纳米线的生长制备。各项性能表征结果证实,制得的纤维产物为表面光滑、直径均匀、约为 30 nm 的高长径比闪锌矿结构碳化硅纳米线,在纳米线表面覆有厚度约为 2 nm 的 SiO_2 包覆层。通过分析可知,聚二甲基硅氧烷注射速度和高温保温时间对碳化硅纳米线的生长具有重要影响。影响碳化硅纳米线生长的其他因素值得进一步讨论,同时在碳化硅纳米线生长机理方面也有待进一步深入探究。

参考文献:

- [1] 郝雅娟,靳国强,郭向云. 碳热还原制备不同形貌的碳化硅纳米线[J]. 无机化学学报, 2006, 22(10): 1833-1837.
- [2] WONG E W, SHEEHAN P E, LIEBER C M. Nanobeam mechanics: elasticity, strength, and toughness of nanorods and nanotubes[J]. Science, 1997, 277(5334): 1971-1975.
- [3] HAN X D, ZHENG K, ZHANG Y F, et al. Low-temperature in situ large-strain plasticity of silicon nanowires[J]. Advanced Materials, 2007, 19(16): 2112-2118.
- [4] XI G C, LIU Y K, LIU X Y, et al. Mg-catalyzed autoclave synthesis of aligned silicon carbide nanostructures[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2006, 110(29): 14172-14178.
- [5] SHI W S, ZHENG Y F, PENG H Y, et al. Laser ablation synthesis and optical characterization of silicon carbide nanowires[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2000, 83(12): 3228-3230.

- [6] 吴旭峰, 凌一鸣. 电弧放电制备碳化硅纳米棒[J]. 硅酸盐学报, 2006, 34(10): 1283-1286.
- [7] ZHOU X T, WANG N, AU F C K, et al. Growth and emission properties of β -SiC nanorods [J]. Materials Science & Engineering A, 2000, 286(1): 119-124.
- [8] LEE J S, BYEUN Y K, LEE S H, et al. In situ growth of SiC nanowires by carbothermal reduction using a mixture of low-purity SiO_2 , and carbon[J]. Journal of Alloys & Compounds, 2008, 456(1-2): 257-263.
- [9] PAN Z, LAI H L, AU F C K, et al. Oriented silicon carbide nanowires: synthesis and field emission properties [J]. Advanced Materials, 2000, 12(16): 1186-1190.
- [10] HUCZKO A, DABROWSKA A, SOSZYŃSKI M, et al. Ultrafast self-catalytic growth of silicon carbide nanowires[J]. Journal of Materials Research, 2011, 26(24): 3065-3071.
- [11] LU Q Y, HU J Q, TANG K B, et al. Growth of SiC nanorods at low temperature [J]. Applied Physics Letters, 1999, 75(4): 507-509.
- [12] LI Z J, ZHANG J L, MENG A L, et al. Large-area highly-oriented SiC nanowire arrays: synthesis, Raman, and photoluminescence properties[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2006, 110(45): 22382-22386.
- [13] 吴宏博, 丁新静, 于敬晖, 等. 有机硅树脂的种类、性能及应用[J]. 纤维复合材料, 2006, 23(2): 55-59.
- [14] 薛胤昌, 乔玉林, 刘军, 等. 激光裂解液态聚二甲基硅氧烷制备硅氧碳陶瓷涂层[J]. 硅酸盐学报, 2016, 44(10): 1482-1487.
- [15] SEO W S, KOUMOTO K, ARIA S. Morphology and stacking faults of β -silicon carbide whisker synthesized by carbothermal reduction[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2004, 83(10): 2584-2592.
- [16] SUN J J, LI J B, SUN G L, et al. Dielectric and infrared properties of silicon carbide nanopowders[J]. Ceramics International, 2002, 28(7): 741-745.
- [17] MENG G W, CUI Z, ZHANG L D, et al. Growth and characterization of nanostructured β -SiC via carbothermal reduction of SiO_2 , xerogels containing carbon nanoparticles[J]. Journal of Crystal Growth, 2000, 209(4): 801-806.
- [18] 李公义. 碳化硅和氮化硅超长纳米线的制备与性能研究[D]. 长沙: 国防科学技术大学, 2010, 54-57.
- [19] MENG G W, ZHANG L D, QIN Y, et al. Formation of β -SiC nanorods with amorphous SiO_2 wrapping layers[J]. Journal of Materials Science Letters, 1999, 18(15): 1255-1257.
- [20] 钟发春, 傅依备, 赵小东, 等. 交联聚硅氧烷的热降解行为[J]. 宇航材料工艺, 2003, 33(1): 29-32.
- [21] 辛利鹏. 碳化硅一维纳米结构的制备与性能研究[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2012, 39-44.
- [22] 郑善亮. 一维 SiC 纳米材料微结构与生长机理的研究[D]. 北京: 北京工业大学, 2007, 22-30.

Preparation and Characterization of Silicon Carbide Nanowires by Polydimethylsiloxane Pyrolysis

DING Lijuan, ZENG Fan, JIANG Min, OU Guosong, KONG Wenlong, CHEN Jianjun

(College of Materials and Textiles, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: The fabrication of silicon carbide nanowires was researched by using polydimethylsiloxane and silicon powder as the raw materials in the special tube furnace. X-ray diffractometer (XRD), scanning electron microscope (SEM), Fourier-transform infrared spectrometer (FT-IR) and transmission electron microscopy (TEM) were used to characterize the product, and the factors influencing silicon carbide nanowire growth were investigated. The results reveal that the light green diver product is single crystal 3C-SiC nanowires with zinc blende structure; the diameter is about 30 nm, and the length can reach few centimeters. In this reaction system, the injection rate of polydimethylsiloxane and the holding time at high temperature play a vital role in the growth of nanowires. SiC nanowires could be synthesized well when the injection rate is 0.4~0.5 mL/min and the holding time at high temperature is 2.0 h.

Key words: silicon carbide; nanowires; polydimethylsiloxane; zinc blende structure.

(责任编辑: 唐志荣)