

## 碳化硅纳米管的制备及表征

陶德良<sup>\*,1</sup> 谢征芳<sup>2</sup> 何农跃<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> 湖南工业大学绿色包装与生物纳米技术应用湖南省重点实验室, 株洲 412008)

(<sup>2</sup> 国防科学技术大学航天与材料工程学院新型陶瓷纤维及其复合材料国防科技重点实验室, 长沙 410073)

关键词: 碳化硅纳米管; 化学气相沉积; 表征

中图分类号: O613.7; O611.4

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2006)05-0945-04

## Synthesis and Characterization of Silicon Carbide Nanotubes

TAO De-Liang<sup>\*,1</sup> XIE Zheng-Fang<sup>2</sup> HE Nong-Yue<sup>1</sup>

(*Key Laboratory of Green Packaging and Biological Nanotechnology of Hunan Province,  
Hunan University of Technology, Zhuzhou, Hunan 412008*)

(*State Key Lab of Advanced Ceramic Fibers & Composites, College of Aerospace & Materials Engineering,  
National University of Defense Technology, Changsha 410073*)

**Abstract:** Silicon carbide nanotubes (SiCNTs) were prepared by chemical vapor deposition (CVD). Methyltrichlorosilane (MTS) was selected as the SiC gaseous source and, ferrocene and thiophene as the catalyst and the cocatalyst, respectively. The influences of pyrolysis temperature, the content of catalyst and the cocatalyst, and the mole ratio between H<sub>2</sub> and MTS, on the shape of the pyrolysis products were investigated, respectively. The products were characterized by SEM, EDX, XRD and HRTEM, respectively. Novel type of multi-walled SiCNTs, with 30~80 nm and 15~20 nm outer and inner diameters, respectively, were observed.

**Key words:** silicon carbide nanotubes; chemical vapor deposition; characterization

作为准一维材料的碳纳米管, 由于其独特的纳米结构, 具有优异的力学、电学、光学特性, 被誉为 21 世纪的“梦幻”材料, 自发现以来, 一直受到世界各国科学家的广泛关注。然而, 由于碳本身的化学性质, 决定了碳纳米管不能在高温、恶劣的环境下应用。此外, 由于碳纳米管由化学稳定性高的石墨烯片层结构组成, 导致对其进行表面或管内的化学修饰比较困难。

SiC 具有高硬度、耐腐蚀、良好的高温抗氧化性能、半导体特性和双层结构<sup>[1]</sup>(表面的 Si 原子较易进行功能化改性)。SiC 纳米管 (Silicon carbide nan-

otubes, SiCNTs)潜在具有除碳纳米管的大部分特性和应用外, 还可能潜在应用于高温恶劣环境下的纳米电子器件、催化、吸附、储能材料、隐身、复合材料等领域。因此, 对 SiCNTs 的研究应运而生。

国外对 SiCNTs 仅有少量的报导, 研究重点在制备方法和制备工艺上。其制备方法主要有碳纳米管化学转化法、模板法等。Sun<sup>[2]</sup>等人采用碳纳米管化学转化法制备了多壁 SiC 纳米管。Gautam<sup>[3]</sup>以单壁碳纳米管为模板, 制备了 SiC 纳米材料, 其中包括碳涂层 SiC 纳米棒、SiCNTs 和 SiC 纳米微晶等。目前国内尚未发现与 SiC 纳米管有关的研究报导。

收稿日期: 2005-11-28。收修改稿日期: 2006-03-06。

国家自然科学基金(No.60571032; 90406016)资助项目。

\*通讯联系人。E-mail: taodliang@126.com; Tel: 0733-2182107; Fax: 0733-2182097

第一作者: 陶德良, 男, 25 岁, 硕士; 研究方向: 生物纳米医药材料。

本文在借鉴 CVD 法制备碳纳米管的基础上<sup>[4-10]</sup>,首次以 CVD 法制备出了 SiCNTs。以 MTS 为气源化合物,二茂铁为催化剂,噻吩为助催化剂。研究了裂解温度、催化剂及助催化剂浓度、 $H_2$  与 MTS 的配比等因素对裂解产物的影响,分别采用 SEM、EDX、XRD、HRTEM 对产物的组成、形貌进行了表征。

## 1 实验部分

### 1.1 样品制备

选取纯净石墨片,经切割、磨平后,在按一定比例配制的二茂铁与噻吩的混合催化剂溶液中浸泡 5 h,取出自然晾干,将其放入反应炉中,通  $N_2$  排空后改通  $H_2$ ,给反应炉升温,达预设温度后用  $H_2$  作载气把 MTS 带入热解炉,调节  $H_2$  与 MTS 的流量,反应 1 h 后,改通  $N_2$  保护下降温,即得产物。若要得到纯净的纳米管,可采用硝酸氧化法或混酸氧化法进行纯

化处理。

### 1.2 样品表征

于基板上刮取少许样品,附着在粘有导电胶的样品台上,即可用 SEM(JEOL JSM-5600LV)进行产物形貌分析,并用 SEM 的附件 EDS 进行元素组成分析;于基板上刮取少许样品于承载舟中,即可用 XRD(Bruker axs D8 ADVANCE)进行产物品相结构分析;于基板上刮取少许样品分散在乙醇中,用滴管滴取在铜网上,即可用 HRTEM(Tecnai G<sup>2</sup> 20)观察产物的形态。

## 2 结果与讨论

### 2.1 裂解温度

当  $n_{H_2}/n_{MTS}=4.5$ ,反应时间为 1 h,二茂铁+噻吩浓度为 0.5 g/100 mL+0.5 mL/100 mL (简记为 0.5+0.5,下同)时,分别研究了 3 个温度点 900 °C、1 000 °C、1 100 °C 对产物形态的影响。SEM 照片如图 1 所示。

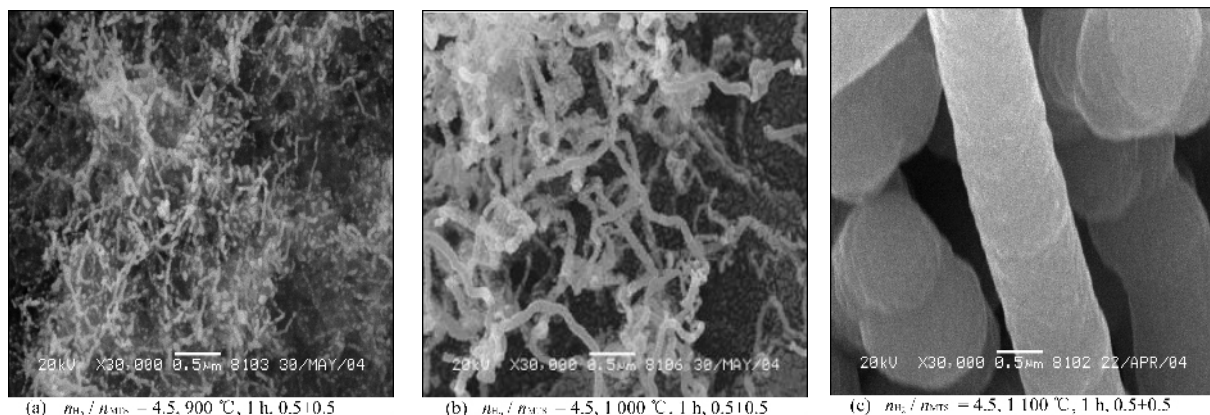


图 1 不同反应温度下产物的 SEM 照片

Fig.1 SEM photos of the products synthesized at different temperatures

从上述 SEM 的照片可看出,随着裂解温度的升高,产物的直径逐渐变大。当裂解温度为 900 °C 时,产物为絮状,直径约为 30~50 nm,具有较大的长径比。当裂解温度为 1 000 °C 时,产物直径约为 60~80 nm,具有较大的长径比。当裂解温度为 1 100 °C 时,得到大量晶须状的产物,直径约为 1~1.5  $\mu m$ ,长度约为 15~20  $\mu m$ 。

随着裂解温度的升高,一方面裂解产生的 SiC 颗粒由于扩散加快而加剧团聚,另一方面催化剂颗粒的团聚也在加剧。裂解温度过高,由于分解反应过于剧烈,活性粒子迅速沉积下来并将催化剂颗粒包覆住,使之不能参加反应,生长的速度逐渐小于团聚的速度,造成产物沿径向生长,导致直径变粗。因此,

在以上条件下,要想获得直径小于 100 nm 的产物,裂解温度以 1 000 °C 左右为宜。

### 2.2 二茂铁与噻吩浓度的影响

当  $n_{H_2}/n_{MTS}=4.5$ ,裂解温度为 1 000 °C,反应时间为 1 h,分别研究了二茂铁与噻吩配比对产物形态的影响,裂解产物的 SEM 照片如图 2 所示。

从图 2 可以看出,当石墨基板上仅含二茂铁时,可以形成纤维状产物,其直径约为 150 nm,长度约为 4~6  $\mu m$ ,但表面较为粗糙。当石墨基板上仅含噻吩时,产物全部是大小约为 250 nm 颗粒,基本不能得到纤维状产物。当催化剂及其助剂的浓度为 0.5+0.5 时,产物形貌如图 1(b)所示,得到直径约为 60~80 nm 的纤维状产物。当催化剂及其助剂的浓度增

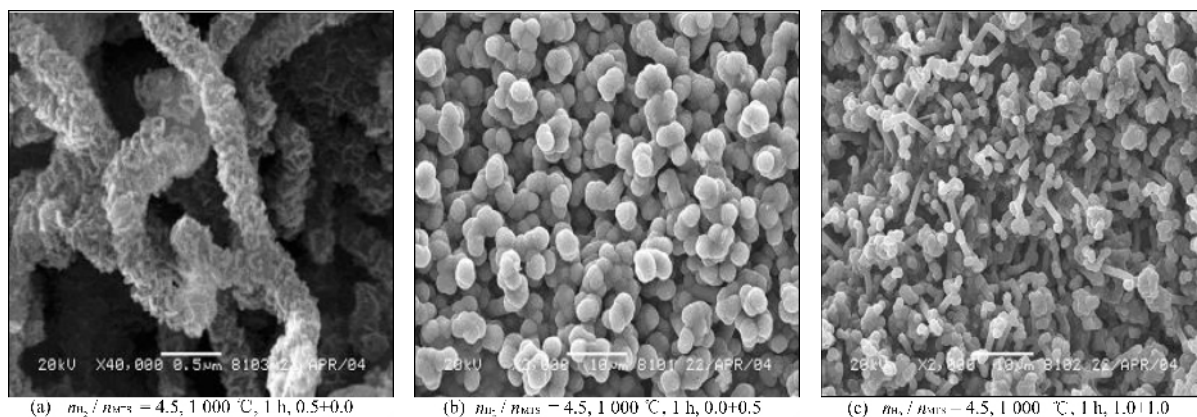


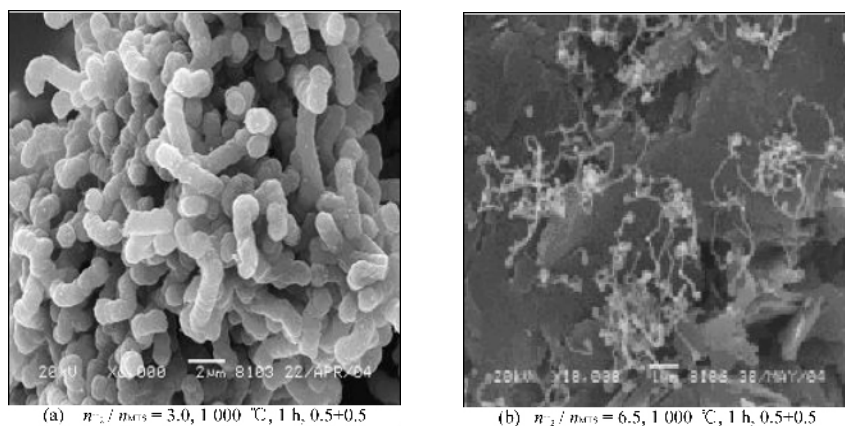
图2 不同催化剂配比下产物的SEM照片

Fig.2 Influence of content of catalyst and cocatalyst on the shape of the products

加至1.0+1.0时,产物为短纤维与颗粒的混合物,直径约为1~1.5  $\mu\text{m}$ 。其催化机理可参照CVD法制备碳纳米管。因此,要获得高质量的纤维状产物,必须有二茂铁与噻吩共同作用,要获得纳米级产物,二茂铁+噻吩的浓度须在0.5+0.5左右。

### 2.3 $\text{H}_2$ 与 MTS 配比

当裂解温度为1000  $^{\circ}\text{C}$ ,二茂铁+噻吩浓度为0.5+0.5,反应时间为1 h,研究了 $n_{\text{H}_2}/n_{\text{MTS}}$ 分别为3.0、4.5、6.5时, $\text{H}_2$ 与MTS比对产物形态的影响,裂解产物的SEM照片如图3所示。

图3 不同 $\text{H}_2/\text{MTS}$ 配比下产物的SEM照片Fig.3 SEM photos of the products synthesized at different mole ratio of  $\text{H}_2/\text{MTS}$ 

从上述SEM的照片可以看出,当 $n_{\text{H}_2}/n_{\text{MTS}}=3.0$ 时,产物基本为直径1~1.5  $\mu\text{m}$ 的类“蚕体”结构,长度约为3~6  $\mu\text{m}$ 。当 $n_{\text{H}_2}/n_{\text{MTS}}=4.5$ 时,产物形貌如图1(b)所示,得到直径约为60~80 nm的纤维状产物。当 $n_{\text{H}_2}/n_{\text{MTS}}=6.5$ 时,裂解产物基本为直径60~80 nm的相互缠结的具有长径比很大的纤维状产物。此时产率较低,产物较少。

这是因为,MTS裂解为SiC后,存在团聚和生长两种可能。当 $n_{\text{H}_2}/n_{\text{MTS}}$ 配比比较低时,即MTS浓度比较大,裂解产物SiC浓度大,此时团聚的速度远大于生长的速度,产物的形态为颗粒。当 $n_{\text{H}_2}/n_{\text{MTS}}$ 配比逐渐升高,则MTS浓度逐渐降低,团聚和生长同时进

行,表现为颗粒和晶须并存。当 $n_{\text{H}_2}/n_{\text{MTS}}$ 配比再提高时,团聚和生长速度基本相当,但由于MTS浓度依然很高,遂出现类“蚕体”结构。当 $n_{\text{H}_2}/n_{\text{MTS}}$ 配比再继续提高时,MTS浓度进一步降低,可以看到直径进一步降低,此时生长占主导地位。因此,要获得纳米管, $n_{\text{H}_2}/n_{\text{MTS}}$ 需大于4.5。

### 2.4 产物表征

#### 2.4.1 EDX 分析

将图1(b)所示的样品进行EDX分析,发现产物仅有碳和硅两种元素组成,Si、C原子个数比约为52.19:47.81,接近SiC化学计量比。

#### 2.4.2 XRD 分析

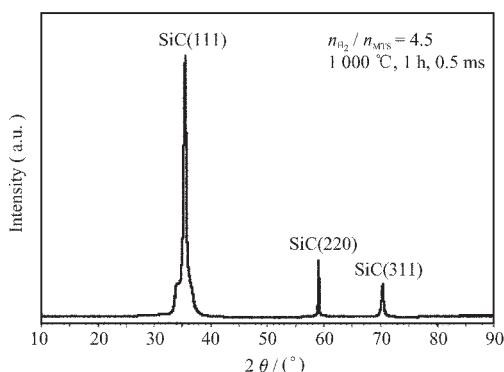


图 4 产物的 XRD 图

Fig.4 XRD patterns of the products

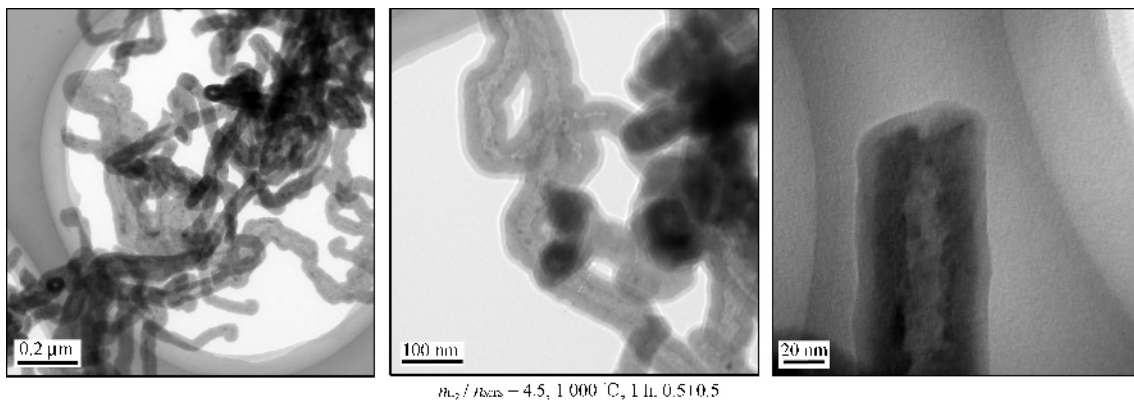


图 5 产物的 HRTEM 照片

Fig.5 HRTEM photos of the products

### 3 结 论

综上所述,以 MTS 为气源化合物,首次以 CVD 法制备出了 SiCNTs, 较佳的制备工艺是裂解温度 900~1100 °C,裂解时间 1 h,二茂铁和噻吩的浓度低于 0.5+0.5,  $n_{\text{H}_2}/n_{\text{MTS}}$  大于 4.5。在此工艺条件下,可制备得到内径为 15~20 nm、外径为 30~80 nm 的 SiCNTs。EDX、XRD 分析表明,产物为近化学计量比的立方 SiC。

#### 参考文献:

- [1] FENG Chun-Xiang(冯春祥), SONG Yong-Cai(宋永才). *Gaokeji Xianwei Yu Yingyong(Hi-Tech. Fiber & Appl.)*, **2003**,28(1):15~19
- [2] Sun X H, Li C P, Wong W K, et al. *J. Am. Chem. Soc.*,

将图 1(b)所示的样品进行 XRD 分析,如图 4 所示。

在图中,  $2\theta=36.5^\circ$ 、 $60^\circ$ 、 $72^\circ$  出现 3 个典型的衍射峰,分别对应于立方 SiC 的(111)、(220)、(311)晶面衍射峰,说明裂解产物的成分是立方 SiC。

#### 2.4.3 HRTEM 分析

将图 1(b)所示的样品进行 HRTEM 分析,产物的 HRTEM 照片如图 5 所示。

由图 5 可以看出,产物为长径比较大的管状物,其内径约 19 nm,外径约 75 nm。根据 EDX 及 XRD 分析知产物成分为 SiC,因此,此产物为 SiC 纳米管。

**2002**,124(48):1446~1447

- [3] Gautam G, Madhav G V, Govindaraj A, et al. *J. Mater. Chem.*, **2002**,5:1606~1611
- [4] CHENG Hui-Ming(成会明). *Synthesis, Structure, Properties and Application of Carbon Nanotubes*(纳米碳管——制备、结构、物性及应用). Beijing: Chemical Industry Press, **2002**.
- [5] Ebbesen T W, Ajayan P M. *Nature.*, **1992**,485:220~222
- [6] Li W Z, Xie S S, Qian L X. *Science.*, **1996**,274:1701~1703
- [7] LU De-Yi(吕德义), XU Zhu-De(徐铸德), XU Li-Ping(徐丽萍), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2002**,5:775~780
- [8] Lee C J, Park J, Huh Y, Lee J Y. *Chem. Phys. Lett.*, **2001**, **343**(1~2):33~38
- [9] Sun L F, Pan J M, Chang B H. *Appl. Phys. Lett.*, **1999**,74 (5):644~646
- [10] Lee C J, Lyu S C, Kim H W, et al. *Chem. Phys. Lett.*, **2002**, **359**(1~2):109~114