

碳热还原制备不同形貌的碳化硅纳米线

郝雅娟^{1,2} 靳国强¹ 郭向云^{*,1}

(¹ 中国科学院山西煤炭化学研究所, 煤转化重点实验室, 太原 030001)

(² 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要: 以酚醛树脂为碳源, 正硅酸乙酯为硅源, 硝酸铜和表面活性剂为调控剂, 通过溶胶-凝胶和碳热还原反应制备了不同形貌的碳化硅纳米线。采用 X 射线衍射、扫描电子显微镜、透射电子显微镜和 X 射线散射能谱对所制备的碳化硅纳米线进行表征。结果表明, 通过此方法所制备的碳化硅纳米线均为立方结构的 β -SiC, 分别具有直线状、竹节状和链珠状、分枝状等不同形貌。金属催化剂和表面活性剂对碳化硅纳米线的结构和形貌变化有重要影响。

关键词: 碳化硅纳米线; 溶胶-凝胶; 碳热还原; 硝酸铜; 表面活性剂

中图分类号: O613.71; O613.72

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2006)10-1833-05

Synthesis of Silicon Carbide Nanowires with Different Morphologies by Carbothermal Reduction

HAO Ya-Juan^{1,2} JIN Guo-Qiang¹ GUO Xiang-Yun^{*,1}

(¹State Key Laboratory of Coal Conversion, Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001)

(²Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039)

Abstract: Tetraethoxysilane (TEOS) and phenolic resin were employed as silica and carbon sources, respectively, and lanthanum nitrate and cetyltrimethyl ammonium bromide (CTAB) as additives to prepare silicon carbide nanowires. XRD, SEM, TEM and EDX were used to characterize the SiC nanowires. The results show that the nanowires prepared by the carbothermal reduction method are β -SiC while their morphologies could be linear, bamboo-like, beaded or branched depending on the metal catalyst and surfactant employed in the sol-gel process.

Key words: SiC nanowires; sol-gel; carbothermal reduction; lanthanum nitrate; surfactant

随着纳米科技的不断发展, 准一维纳米材料(包括纳米管、纳米线、纳米带、纳米弹簧、同轴纳米电缆等) 在介观领域和纳米器件研制方面显示出愈来愈重要的作用。例如, 它们可用作扫描隧道显微镜的针尖、各种传感器、微电极和超大集成电路中的连线、光导纤维、微型钻头以及纳米复合材料的增强剂等等。因此, 准一维纳米材料的制备、结构与性能研究已成为近年来纳米科学的主要研究方向之一^[1]。

碳化硅(SiC)是一种宽禁带(2.3 eV)半导体材料, 具有一系列优异性能, 如抗氧化、耐化学腐蚀、热传导率高、热稳定性强等。而一维碳化硅纳米材料则以其独特的光、电及机械等物理性能引起各国研究者的极大兴趣。作为重要的功能材料, 一维碳化硅纳米材料在高温、高频、大功率的半导体器件以及纳米尺度的电子及光电子领域具有巨大的潜在应用价值。此外, 由于它具有非常高的强度和韧性, 还可广泛用于陶瓷、金属及聚合物基体复合材料的增

收稿日期: 2006-05-16。收修改稿日期: 2006-08-20。

国家自然科学基金资助项目(No.20471067)。

*通讯联系人。E-mail: xyguo@sxicc.ac.cn

第一作者: 郝雅娟, 女, 34 岁, 博士研究生, 研究方向: 碳化硅纳米材料。

强剂^[23]。

目前,研究者已采用各种不同方法制备出形貌各异的准一维碳化硅纳米材料。例如,戴宏杰等^[4]在真空管中加热碳纳米管与 SiO 或 SiI₂ 的混合物分别在 1100~1200 °C 和 1300~1400 °C 下反应制备了碳化硅纳米线。孟国文等^[5]采用氩气保护下碳热还原含碳的二氧化硅凝胶在 1650 °C 和 1800 °C 分别得到了无二氧化硅包裹和有二氧化硅包裹的碳化硅纳米线。Zhang Daqing 等^[6]利用等离子化学气相沉积制备了碳化硅纳米弹簧。魏剑等^[7]以 SiO₂ 和石墨粉为原料,在无催化剂的条件下,用化学气相沉积法得到了项链状的碳化硅纳米线。不同结构和形貌的碳化硅具有不同的用途。例如,理论计算和实验结果均表明碳化硅纳米线的弹性和强度比块状碳化硅和碳化硅晶须高很多,是各种复合材料的理想增强剂^[8]。同轴纳米电缆在未来纳米结构器件中具有潜在应用价值^[9]。准一维螺旋纳米结构在手性催化剂,磁性光束发生器,电磁波吸收器或滤波器,以及纳米装置的器件等方面也有很好的应用前景。此外,当用于复合材料时,螺旋状纳米线可能与嵌入的基体结合得更牢固^[10]。

本工作分别以酚醛树脂和正硅酸乙酯为碳源和硅源,并添加金属催化剂和表面活性剂,采用溶胶-凝胶方法得到了碳化硅先驱体凝胶,再经碳热还原,制备出直线状、竹节状和链珠状等不同形貌的碳化硅纳米线。

1 实验部分

1.1 不同形貌碳化硅纳米线的制备

直线状碳化硅纳米线的制备方法如下:称取 16 g 的酚醛树脂,溶于 40 mL 无水乙醇中,然后在磁力搅拌器搅拌下滴加 50 mL 正硅酸乙酯,碳原子与硅原子的物质的量比为 C:Si=3:1。混合均匀后,加入 1 mL 浓盐酸以促进正硅酸乙酯水解,形成碳-硅二元溶胶。24 h 后再加入 3 mL,35.8% 的交联剂六次甲基四胺。待溶胶凝固后,在 110 °C 下干燥 12 h 得到干凝胶。然后将此干凝胶放入氧化铝管式高温炉的高温区中,在氩气(流量为 50 mL·min⁻¹)保护下,先以 10 °C·min⁻¹ 的升温速率升温至 1000 °C,再以 2 °C·min⁻¹ 的升温速率将炉温升至 1300 °C,恒温 5 h。最后在氩气气氛下,冷却至室温。将反应后的样品取出,先在空气中 700 °C 下灼烧 3 h,除去未反应的碳,然后依次用硝酸和氢氟酸洗去反应中生成的氧

化铜和未反应的二氧化硅等杂质,再经洗涤、过滤、干燥,最终得到浅绿色碳化硅样品。

竹节状与链珠状碳化硅纳米线的制备大致同上,所不同的是在溶胶制备过程中,竹节状碳化硅需要加入硝酸铜($n_C:n_{Si}:n_{La}=3:1:0.014$)^[11];而链珠状碳化硅需要在加入硝酸铜的同时,再加入少量的表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵(CTAB), $n_C:n_{Si}:n_{La}:n_{CTAB}=3:1:0.014:0.07$ 。

1.2 材料表征

样品的粉末 X 射线衍射(XRD)采用日本理学 Rigaku D/Max-rB 型 X 射线衍射仪,Cu K α 靶(40 kV,100 mA, $\lambda=0.15406$ nm)。用 LEO-438VP 型扫描电子显微镜(SEM)和 JEOL2010 型高分辨透射电子显微镜(HRTEM)表征碳化硅纳米材料的形貌与结构(加速电压为 200 kV)。

2 结果与讨论

2.1 XRD 表征

图 1 中 a,b,c 分别对应直线状、竹节状和链珠状 3 种样品的粉末 X 射线衍射(XRD)图。从图中可以看出,它们均具有较明显的衍射峰,5 个衍射峰分别对应于立方结构 β -SiC 的(111)、(200)、(220)、(311)和(222)晶面。在 2θ 为 33.6° 处 3 个样品都有 1 个较小的衍射峰,这可能是由于堆积缺陷所致^[12]。除此之外,没有检测到其它物质的衍射峰。从 3 种样品衍射峰的强度来看,直线状碳化硅的衍射峰最强,其次为竹节状碳化硅,链珠状碳化硅的衍射峰最弱,由于在测试中所用样品的量基本相同,因此可以初步认为在这 3 种结构中,直线状碳化硅的晶体结构最完整,链珠状碳化硅的晶体中结构缺陷最多。从

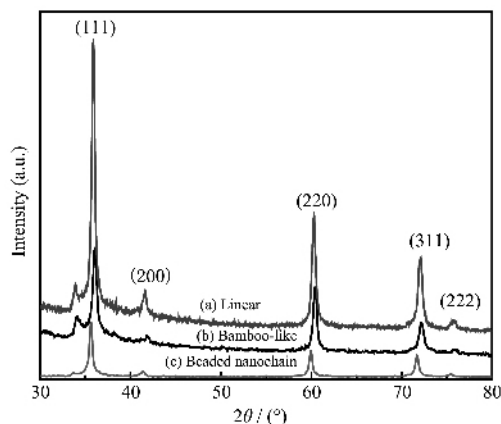


图 1 SiC 纳米线的 X 射线衍射图

Fig.1 XRD patterns of SiC nanowires

图中还可看到,链珠状碳化硅的衍射峰与另外两种样品相比明显向小角度位移,这可能与晶体结构中的堆积缺陷较多,从而引起晶格常数变化有关。

2.2 SEM 和 TEM 表征

扫描电镜 (SEM) 可以显示样品表面的整体形貌。图 2(a~c)分别为 3 种样品的扫描电镜照片。图 2a 为直线状碳化硅的 SEM 照片,可以看到样品主要由直的和弯曲的纳米线组成。这些纳米线表面光滑,长度大多为几十微米,直径为 50~70 nm。图 2b 为竹节状碳化硅的 SEM 照片,从图中看出纳米线较直,直径明显增大,约为 100 nm,长度亦为几十微米。而链珠状结构碳化硅(图 2c)则非常直,并且能够看到其表面不光滑,具有明显的珠状突起,长度在几到十几微米之间,直径约为 150 nm。

透射电镜(TEM)结果进一步证实了 3 种碳化硅纳米线的形貌。图 3(a~c)分别为 3 种样品的 TEM 和 SAED 图。从图中可以清晰看到,3 种碳化硅纳米

线分别呈直线状、竹节状和链珠状结构。直线状碳化硅(图 3a)表面较光滑,直径约为 50 nm。其 SAED 图由规则分布的衍射点组成,这些点对应于立方结构的碳化硅,说明此样品为碳化硅单晶,且具有较好的晶体结构。竹节状碳化硅(图 3b)具有非常明显的“结-杆”结构,并呈周期性变化,直径为 100 nm 左右。竹节状碳化硅的“杆”部分较为光滑,竹节的“结”部位则较粗糙,而且结部位的直径稍大于杆部分。图中的 SAED 分别对应着杆(a)和结(b),可以看到杆处的 SAED 为规则分布的衍射点,说明它为单晶结构,并且亦对应着立方结构的碳化硅。而结处显示为无规则的线性排列,表明存在有结构缺陷。链珠状碳化硅具有明显的“珠-线”结构,珠直径约为 200 nm,线的直径则较细,大约为 50 nm,而且相邻两个珠之间的距离几乎相同,具有较好的周期性。而它们相对应的 SAED(线(a)和珠(b))表明线和珠的部位均存在有结构缺陷,也就是说此样品中的晶体

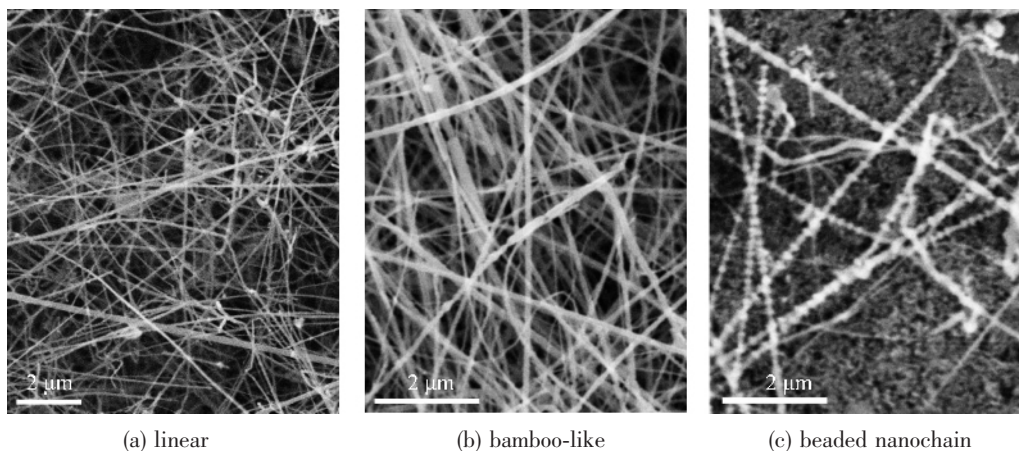


图 2 SiC 纳米线的扫描电镜照片

Fig.2 SEM images of SiC nanowires

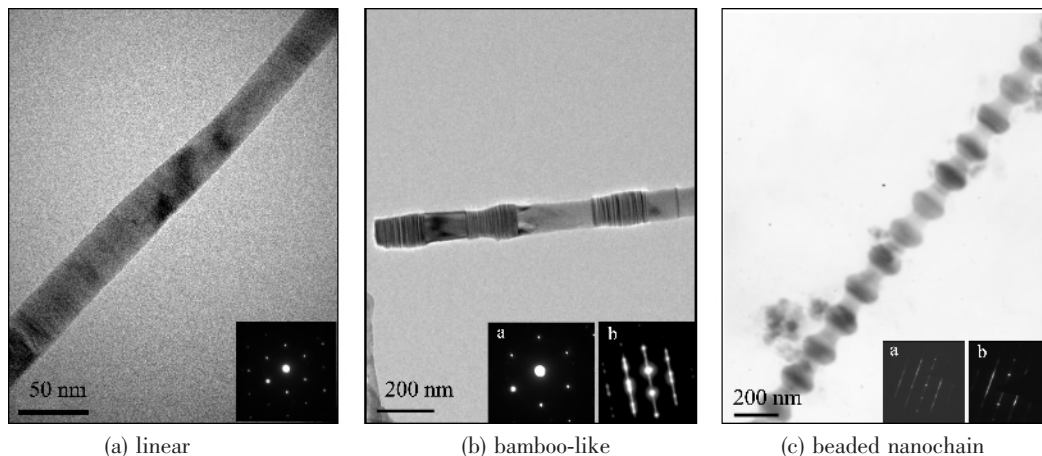


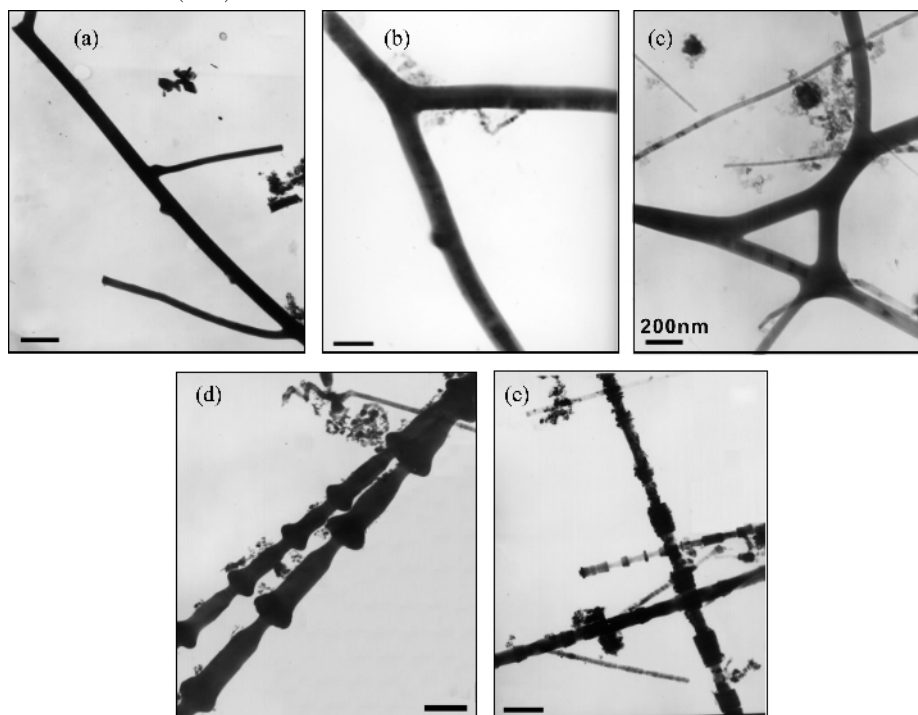
图 3 SiC 纳米线的透射电镜和选区电子衍射照片

Fig.3 TEM and SAED images of SiC nanowires

结构缺陷密度较大,这一结果与 XRD 分析结果相一致。

此外,在溶胶制备阶段通过改变金属催化剂和表面活性剂的用量,还可以得到一些形貌特异的碳化硅。如图 4 所示,在制备竹节状碳化硅过程中,增加催化剂用量,则可得到图 4(a~c)3 种结构的碳化

硅,它们分别为枝杈形,Y 形和环形结构。而在制备链珠状碳化硅时,改变催化剂和表面活性剂的量,则会得到如图 4d 和图 4e 两种结构的碳化硅。图 4d 具有类似于链珠状碳化硅的结构,但是两个相邻珠之间的距离增加了。图 4e 的结构与竹节状的相似,只是结的部分更加突出了。



(a) branched; (b) Y; (c) cycle; (d) beaded; (e) bamboo-like

图 4 几种特殊 SiC 纳米结构的 TEM 照片

Fig.4 TEM images of SiC nanowires with novel morphologies

2.3 生长机理

在本工作中,不同结构碳化硅纳米线的制备过程基本相同,不同的是在溶胶-凝胶过程中加入不同添加剂硝酸镧和 CTAB。添加剂的存在,改变了溶胶体系的微观结构,而前驱体结构的变化直接影响到最终碳化硅产物的结构。由此可见,添加剂对碳化硅纳米线的结构和形貌具有重要的影响。

一般认为,在不含添加剂凝胶样品的碳热还原过程中,由于没有催化剂的存在,因而纳米线的形成遵循 VS 机理^[3]。SiO₂ 首先与 C 反应,生成气相的 SiO,然后气相 SiO 再与 C 反应形成碳化硅晶核。在流动的 Ar 气的作用下,SiC 在成核处沿着最优的取向生长,最后生成了直线状的碳化硅纳米线。然而,若制备过程中有金属催化剂存在,则纳米线的生成遵循气-液-固(VLS)机理。VLS 机理最早是 Wagner 和 Ellis^[14]在解释晶须的定向生长时提出的,现在常用来解释一维纳米结构的催化生长。其主要内容是

由反应物裂解或蒸发而得到的气相分子在一定温度下,与作为催化剂的熔融态金属形成固溶体。当固溶体中反应物的浓度达到过饱和时,所需材料从催化剂中以晶须或纳米线的形式析出,由于气相分子不断地进入液态合金中溶解、析出,从而使晶须或纳米线不断延长。

对于竹节状和链珠状以及具有分枝结构的碳化硅,由于在制备过程中均添加了金属催化剂,因此可初步认为它们的形成也遵循 VLS 机理。我们对碳热还原后的未经除碳和酸洗的竹节状碳化硅样品进行扫描电镜观察(图 5),可以看到在纳米线的顶端有球形液滴(如图中箭头所示),EDX 分析表明,此球形液滴中包含 C、Si、O 和 La。因此认为此竹节状碳化硅纳米线的生长亦遵循传统的 VLS 机理。在竹节状碳化硅纳米线生长过程中 La₂O₃ 可能与 SiO₂ 反应形成共熔体,此共熔体在 1300 °C 反应温度下呈液态存在,这就给气相反应物之间的相互反应提

供了有利生长点。竹节状结构的出现,可能是由于金属钨形成的液相催化剂具有独特的性质,即对反应物的吸收速率明显大于碳化硅的析出速率。液相催化剂中的 C 和 Si 原子达到过饱和状态后,碳化硅纳米线开始从球形液滴中析出,由于 C 和 Si 原子的吸收速率大于其形成碳化硅的析出速率,结果导致液相催化剂中 C 和 Si 原子极度过饱和,当达到某一阈值后,碳化硅析出速率加快,快速析出的碳化硅来不及进行结构重排,继而导致很多结构缺陷的出现,形成了竹节状碳化硅结的部分。当碳化硅大量析出后,溶液中 C 和 Si 原子又恢复到原来的浓度,纳米线开始匀速生长,如此周期性的循环生长,就形成了竹节状碳化硅纳米线。

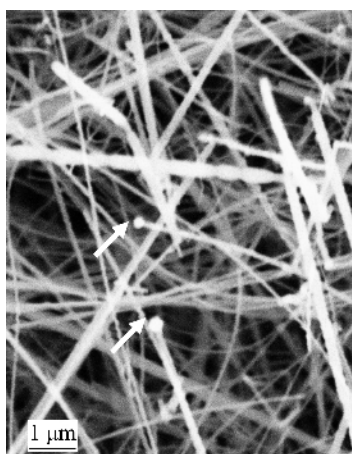


图 5 未经处理的 SiC 纳米线的扫描电镜照片

Fig.5 SEM image of untreated bamboo-like SiC nanowires

我们所制备的珠状碳化硅纳米链的线和珠的部位均为 β -碳化硅,并且电镜观察结果显示链和珠是一体的,它们之间没有界线,不是由分立的两部分组成的。它的结构及生长过程与白朔^[15,16]等所制备的哑铃形碳化硅以及魏剑^[7]等所制备的项链状碳化硅不同,其生长机理类似于竹节状碳化硅纳米线。表面活性剂的使用,可以在溶胶中形成胶团,使溶胶体系发生自组,从而导致凝胶结构的变化。这种结构变化可能有利于钨液相催化剂的周期性收缩,最终导致链珠状碳化硅纳米链的形成,详细情况还在进一步的深入研究和探索中。

对于分枝结构的碳化硅,在凝胶制备过程中由于增加了金属催化剂的用量,带有金属液滴的纳米线可能增加,当带有金属液滴的纳米线在生长中遇到另一根线时,两根纳米线会融合在一起,从而形成分枝结构^[17]。

3 结 论

采用酚醛树脂和正硅酸乙酯为碳源和硅源,添加合适的金属盐助剂和表面活性剂,通过溶胶-凝胶过程制备出不同组成的 SiC 前驱体干凝胶,然后经碳热还原制备出不同形貌的纳米 SiC。结果表明:

(1) 通过改变前驱体的组成,可以生成具有直线状、竹节状、链珠状和分枝状等不同形貌的碳化硅纳米线。

(2) 金属催化剂硝酸钨和表面活性剂对碳化硅纳米线的结构有重要影响。

(3) 竹节状、链珠状等特殊形貌碳化硅纳米线的生成遵循 VLS 机理。

参考文献:

- [1] Xia Y A, Yang P D, Sun Y G, et al. *Adv. Mater.*, **2003**,**15**(5): 353~389
- [2] Hu, J Q, Lu Q Y, Tang K B, et al. *Phys. Chem. B*, **2000**,**104**(22):5251~5254
- [3] Pan Z W, Lai H L, Frederick C K Au, et al. *Adv. Mater.*, **2000**,**12**(16):1186~1190
- [4] Dai H J, Wong E W, Lu Y Z, et al. *Nature*, **1995**,**375**(29): 769~771
- [5] Zhang D Q, Alkhateeb A, Han H M, et al. *Nano Lett.*, **2003**,**3**(7):983~987
- [6] Zhang L D, Meng G W, Phillipp F. *Mater. Sci. Engin. A*, **2000**, **286**:34~38
- [7] Wei J, Li Z K, Li H J, et al. *Mater. Chem. Phys.*, **2005**,**95**: 140~144.
- [8] Wong E W, Sheehan P E, Lieber C M. *Science*, **1995**,**277**(26): 1971~1975
- [9] Fisher A, Schroter B, Richter W. *Appl. Phys. Lett.*, **1995**,**66**(23):3182~3184
- [10] Yang Z X, Wu Y J, Zhu F, et al. *Physica E*, **2005**,**25**(4):395~398
- [11] Hao Y J, Jin G Q, Han X D, et al. *Mater. Lett.*, **2006**,**60**: 1334~1337
- [12] Pujar V V, Cawley J D. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1995**,**78**(3):774~782
- [13] CAO Mao-Sheng(曹茂盛), CAO Chuan-Bao(曹传宝), XU Jia-Qiang (徐甲强). *Nano-materials* (纳米材料学). Harbin: Harbin Engineering University Press, **2002**.73
- [14] Wagner R S, Ellis W C. *Appl. Phys. Lett.*, **1964**,**4**(5):89~90
- [15] BAI Shuo(白朔), CHENG Hui-Ming(成会明), SU Ge (苏革), et al. *Cailiao Yanjiu Xuebao(Chinese J. Mater. Res.)*, **2002**,**16**(2):136~140
- [16] BAI Shuo(白朔), CHENG Hui-Ming(成会明), SU Ge(苏革). et al. *Cailiao Yanjiu Xuebao(Chinese J. Mater. Res.)*, **2000**,**14**(5):469~474
- [17] Zhu Y Q, Hu W B, Hsu W K, et al. *J. Mater. Chem.*, **1999**,**9**: 3173~3178