

碳纤维表面原位 SiC 纳米纤维的合成与生长

代吉祥 张兆甫 王永昌 王首豪 沙建军*

(大连理工大学,工业装备结构分析国家重点实验室,大连 116024)

摘要: 基于化学气相反应法,以高纯 Si 和 SiO₂ 为反应源材料,在碳纤维表面原位生长 β -SiC 纳米纤维。采用 XRD、SEM 和 TEM 等分析测试手段对 SiC 纳米纤维进行了表征分析,研究了不同反应温度和时间对生成 β -SiC 纳米纤维微观形貌和结构的影响,并探讨了 β -SiC 纳米纤维的生长机制。研究表明:采取化学气相反应法能够制备高质量、高纯度的 β -SiC 纳米纤维,纳米纤维的直径约为 100~300 nm。随着反应温度的提高和时间的延长,纳米纤维的产额增加,且微观组织形貌发生了变化。结合制备过程和纳米纤维微观结构的观察分析,表明气-固(VS)机制是 SiC 纳米纤维生长的主要机理。

关键词: SiC 纳米纤维; 碳纤维; 化学气相反应法; 气固机制

中图分类号: O613.72 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4861(2015)12-2379-06

DOI: 10.11862/CJIC.2015.309

In situ Growth of SiC Nanofibers on Carbon Fibers

DAI Ji-Xiang ZHANG Zhao-Fu WANG Yong-Chang WANG Shou-Hao SHA Jian-Jun*

(State Key Laboratory of Structural Analyses for Industrial Equipment, Dalian University of Technology, Dalian, Liaoning 116024, China)

Abstract: SiC nanofibers were synthesized on the carbon fiber fabrics by chemical vapor reactions. The morphology, microstructure and crystallinity of SiC nanofibers were characterized by X-ray diffractometer (XRD), field emission scanning electron microscopy (FE-SEM) with energy dispersive spectrometer (EDS) and transmission electron microscopy (TEM), respectively. Results indicated that the large quantity of SiC nanofibers can be synthesized on the carbon fibers. The different morphologies were observed for the SiC nanofibers synthesized at different temperatures, but the diameters was almost same, which is about 100~300 nm. Based on the synthesis process and the characterization results, the vapor-solid (VS) reaction process are dominant mechanism for the growth of SiC nanofibers.

Key words: SiC nanofibers; carbon fiber; chemical vapor reactions; vapor-solid mechanism

碳化硅(SiC)纳米纤维是一种具有高度取向的单晶纤维,晶体结构与金刚石相类似,晶内成分均一,化学杂质少,无晶粒边界且缺陷少,因此具有如下特性及应用领域:(1)良好的电化学稳定性,在高频、大功率和高密度集成电子器件等方面具有巨大的应用潜力;(2)高熔点、高比强度、高弹性模量、低热膨胀系数,优异的力学性能和高温抗氧化能力,可作为高温复合材料的补强增韧体^[1-5]。

当前, SiC 纳米纤维的生长机制主要分为三类:气-液-固(Vapor-Liquid-Solid:VLS)生长机制、溶液-液-固(Solution-Liquid-Solid:SLS)生长机制、气-固(Vapor-Solid:VS)生长机制。其中 VLS 生长机制大多属于催化反应生长法,合成纳米纤维的源材料以气态原子的形式存在,并以液态金属催化剂作为气相反应物的活性点,在催化剂表面进行沉积扩散、析出、形核并生长为一维纳米纤维^[6]。SLS 生长机制是

收稿日期:2015-07-13。收修改稿日期:2015-08-25。

教育部新世纪人才计划(No.NCET-11-0052);高等学校博士学科点专项科研基金博导类(No.2013004110013)资助项目。

*通讯联系人。E-mail:jjsha@dlut.edu.cn

采用熔点较低的金属做催化剂,利用目标产物的金属化合物先驱体分解来获得纳米纤维^[7]。VS 生长机制则不同于上述两种生长机制,其不需要金属催化剂作为生长动力源,仅是在高温区利用蒸发、化学还原或气相反应产生气体,然后通过惰性气流将生成的气体传输到低温区形核,并生长出纳米纤维^[8-11]。

基于上述生长机制,合成一维 SiC 纳米纤维的工艺方法主要包括激光烧蚀法、化学气相浸渗法(Cheical Vapor Infiltration:CVI)和化学气相沉积法(Cheical Vapor Deposition:CVD)等^[12-15]。在这些合成工艺中,均存在着设备复杂、时间过长以及产量较低等缺点,特别是这些方法都是基于 VLS 生长机制,需要催化剂的辅助才能形核生长,所以其产物中含有金属杂质,这些问题制约了高纯一维 SiC 纳米纤维的制备及其本征性能的研究。

近些年发展的基于 VS 机理的工艺方法,不需要催化剂的辅助作用,就可以合成 SiC 纳米纤维。Wang 等^[16]以 SiO 和石墨为原料,在 1 500 °C 的温度下制备出了 SiC/SiO 纳米线。Wei 等^[17]以 Si、SiO₂ 和木炭粉末为原料,采用微波加热的方法,制备出直线型和类珍珠型的一维 SiC/SiO₂ 纳米纤维。Wu 等^[18]以硅和活性炭为原料,制备出形貌各异的具有核壳结构的一维 SiC/SiO₂ 纳米纤维。上述工艺方法中所用的碳源材料主要为石墨粉、木炭粉和活性炭等。但是目前,在碳纤维表面原位合成 SiC 纳米纤维的工艺方法还鲜有报道。

因此,本文利用化学气相反应法,以 SiO₂ 和 Si 为反应源材料,在没有催化剂辅助的条件下,在碳纤维表面制备出大量的高纯 SiC 纳米纤维,并对 SiC 纳米纤维的微观组织结构和生长机理进行了测试、观察和分析。

1 实验部分

1.1 实验方法

采用化学气相反应法在碳纤维表面原位生长 SiC 纳米纤维。反应源材料主要组分为高纯 Si 和 SiO₂ 的混合粉,该混合粉经高能球磨 24 h 后,放置于石墨坩埚底部,然后将 T300 碳纤维布放在反应源材料上方,最后将石墨坩埚置于管式炉中。

管式炉在加热之前先抽真空,然后充入 3×10⁴ Pa 高纯氩气(纯度:99.99%),并控制氩气的流量为 15~20 mL·min⁻¹。以 10 °C·min⁻¹ 加热到目标温度,保温一定的时间后自然冷却。根据不同的反应温度

和保温时间,分别将获得的样品标记为 S1(1 420 °C/20 min);S2(1 460 °C/20 min);S3(1 460 °C/60 min)。

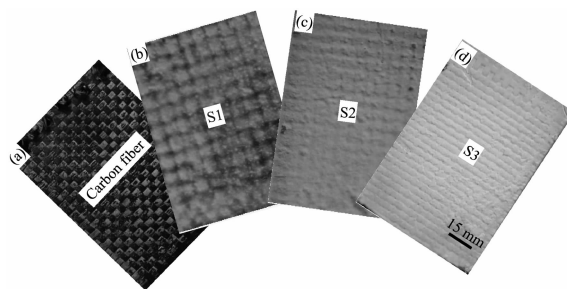
1.2 表征

采用 X 射线衍射仪(XRD;PANalytical)测试反应生成物的相成分,X 射线源采用 Cu K α , 波长为 0.154 18 nm 管电压 40 kV,管电流 30 mA,扫描范围 20°~80°,扫描速度 2°·min⁻¹。在带有能谱仪(EDS)的场发射扫描电子显微镜(FESEM:QUANTA 450)下观察生成物的形貌和成分。利用透射电子显微镜(HRTEM;FEI-Tecnai F30)研究其晶体结构和生长特性,最高加速电压是 200 kV。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为不同样品的宏观形貌。可以看见,与图 1(a)中的原始碳纤维布相比,经过高温反应后,所有样品表面均覆盖着一层须状物,且反应条件不同,须状物疏密程度也有较大差异。由图 1(b)观察可知,S1 样品中须状物较为稀疏且为淡绿色。而当反应温度上升,S2 样品中须状物产量明显提高,且其分布也变得较为均匀,如图 1(c)所示。在此温度下随着反应时间的加长,S3 样品中须状物更加均匀地分散在纤维布表面,且颜色变为深绿(图 1(d))。



(a) Carbon fiber; (b) Specimen S1; (c) Specimen S2; (d) Specimen S3

图 1 不同样品的宏观形貌

Fig.1 Images for the different specimens

将上述所有样品做 XRD 物相分析,结果如图 2 所示。可以看出,未经反应的碳纤维,其衍射峰主要是(002)的石墨峰;S1 样品出现了 SiC 的衍射峰,主要为(111)衍射峰,但峰强较弱。表明经此温度反应后生成了 SiC 晶体,但其含量较少。当反应温度升高到 1 460 °C 时,且保温时间为 20 min 时,S2 样品中 SiC 的 3 个峰的轮廓明显变得清晰,峰变得尖锐且强度提高,除了(111)主衍射峰外,也观察到了(220)和(311)衍射峰,表明在此反应条件下,生成了

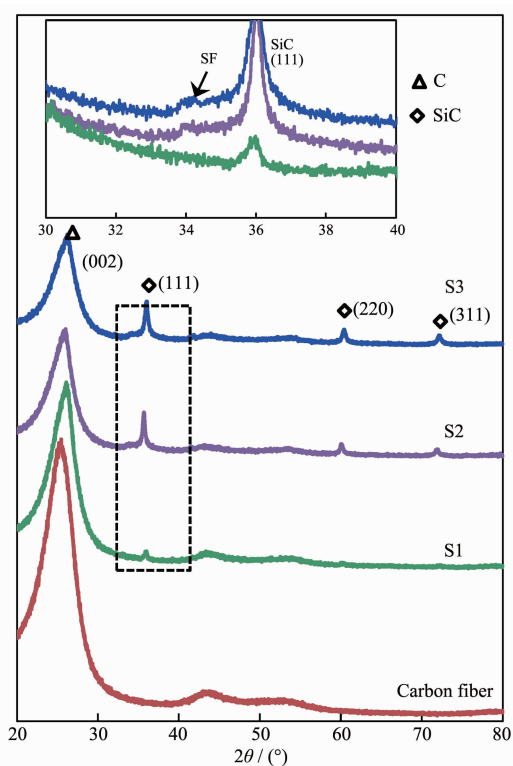


图 2 不同样品的 XRD 衍射图

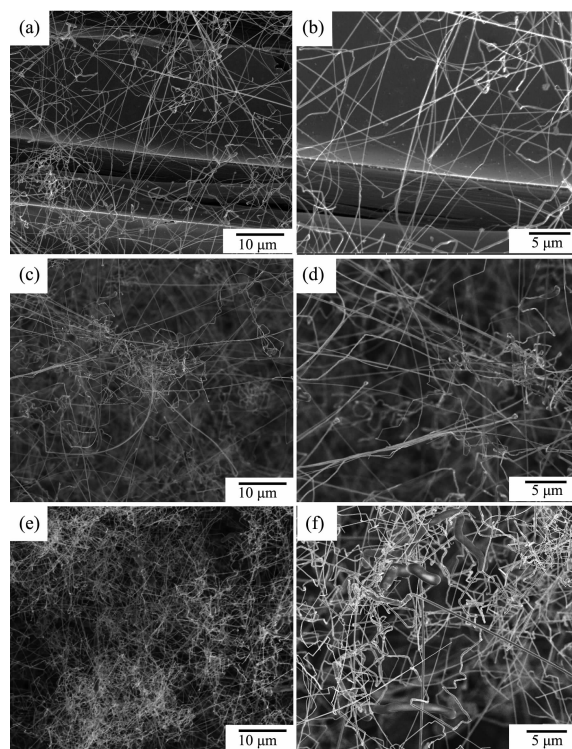
Fig.2 XRD patterns of the different specimens

较多的 SiC 晶体。在此温度下经过 60 min 保温获得的 S3 样品中, SiC 的 3 个衍射峰继续增强。通过计算 SiC 的几个主峰的晶格参数为 0.435 6 nm, 非常接近于 β -SiC 的理论点阵参数 0.435 9 nm, 由此可知生成的 SiC 晶体结构为 β -SiC^[6-11]。

进一步, 由插图中观察发现, S1 样品中 β -SiC 的(111)峰前面较为光滑, 而 S2 和 S3 样品中(111)峰前面出现了突起的小峰(SF), 这可能是由于堆垛层错(Stacking Faults)的出现所引起的, 而堆垛层错在 SiC 晶体的生长中是比较常见的现象^[19-20]。

2.2 微观形貌

图 3 为碳纤维布的 FE-SEM 微观形貌, 其形貌为纳米尺度的 SiC 纤维附着在 C 纤维表面。可以看出, 对于不同的反应条件, 均能够获得具有不同产量和微观形貌的 SiC 纳米纤维。从图 3(a~b)可发现, S1 样品中纳米纤维整体分布较为稀疏, 纤维表面比较光滑, 大部分呈直线状态, 同时具有较大长径比, 统计分析发现其直径约为 192 nm (标准偏差 Std. Dev: 0.058)。当反应温度升高, S2 样品中纳米纤维分布变密, 呈簇状, 如图 3(c~d)所示, 同时出现曲折型纤维, 这些纤维的直径减小, 约为 147 nm (Std. Dev: 0.025)。图 3(e~f)显示 S3 样品中纳米纤维随反应时



(a~b) Specimen S1; (c~d) Specimen S2; (e~f) Specimen S3

图 3 不同样品的 FE-SEM 微观形貌

Fig.3 FE-SEM micrographs of different specimens

间的延长而增多, 并且曲折型纳米纤维成为主要类型, 同时纤维直径约为 170 nm (Std. Dev: 0.045)。

为进一步分析不同反应条件对 SiC 纳米纤维产额的影响, 采取质量差法计算了不同样品的质量增加率, 从而可以估算出 SiC 纳米纤维的生成量。图 4 为不同样品的质量增加率, 可以看出, 随着反应温度的升高和时间的延长, 样品质量增加率变大。S1 样品质量增加约为 4.56%, 而 S3 样品质量增加为 12.37%, 相比于样品 S1, 增加了 171.27%。表明 S3 样品中 SiC 纳米纤维的产量最多, 这一计算

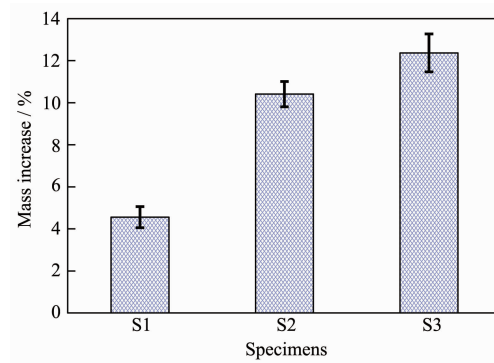


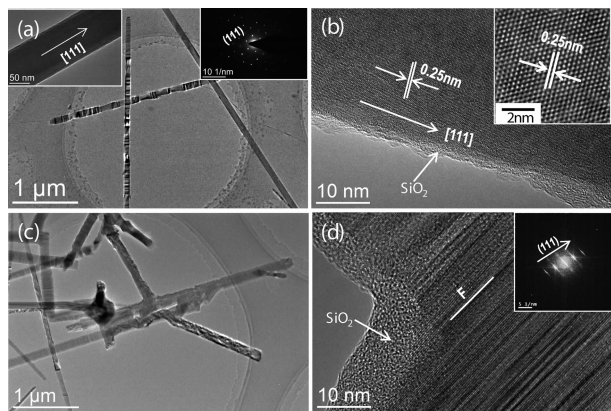
图 4 不同样品的质量增加率

Fig.4 Mass increase after the growth of SiC nanofibers on the carbon fibers

结果与宏观形貌(图 1)以及微观形貌(图 3)的观察结论一致。

图 5 为在透射电子显微镜 (TEM) 下观察到的 SiC 纳米纤维形貌,由图 5(a)可看出,S1 样品中直线型纳米纤维具有较大的长径比,同时由高倍图像观察可见,其直径约为 180 nm(图 5(a)左上插图)。同时纳米纤维所对应的选区电子衍射(SEAD)图像(图 5(a)右上插图)表明,SiC 纳米纤维为单晶结构。图 5(b)为纳米纤维所对应的高分辨率 TEM 照片,由图中快速傅氏变换(Fast Fourier Transformation:FFT)图像可观察到,相邻的晶面间距为 0.25 nm,该间距对应于 β -SiC 的(111)面的晶面间距,由此表明 SiC 纳米纤维沿[111]晶向生长。这是由于在立方结构的 SiC 中,密排面{111}的界面能最低,因此 SiC 纳米纤维总是优先沿着[111]方向生长,从而保持生长最低的能量需求^[8-11]。

图 5(c)为 S3 样品中纳米纤维的典型形貌。与图(a~b)中 S1 样品对比观察,可以看出 S3 中纳米纤维直径并没有显著的变化,而是呈现了一个具有复杂曲折的微观组织形貌。这主要是由于生长过程中微观缺陷(如位错、孪晶等)产生所导致。图 5(d)显示了曲折部位的典型 HR-TEM 图像,可以看出,在 SiC 纳米纤维弯曲部位有大量的黑色褶皱区,在该褶皱区形成了大量的堆垛层错(标记为 F)和孪晶,这些堆垛层错和孪晶的存在导致了大量的面缺陷。这些面缺陷主要是由于在反应过程中,纳米纤维的生长动力学条件发生了变化或失稳,引起 C-Si 原子面的排列混乱而形成的。FFT 图像(图 5(d)插图)发现,存在衍射斑点和一些衍射条纹。这些衍射条纹可能是由[111]方向的大量堆垛层错和孪晶所引起的。另



(a~b) Specimen S1; (c~d) Specimen S3

图 5 SiC 纳米纤维的 TEM 照片

Fig.5 Typical TEM images of individual SiC nanofiber

外,由图 5(b)和(d)可以看出,在 SiC 纳米纤维的外层,均包裹着一层薄的无定型 SiO₂,从而使得纳米纤维呈 SiC-SiO₂ 壳状结构。

2.3 生长机理

由 SiC 纳米纤维的 VLS 和 SLS 生长机制可知,金属催化剂作为源动力,在 SiC 的形核与生长过程中有着极其重要的作用^[6-7]。而在本研究过程中,无金属催化剂作用,这与微观组织形貌的观察结论是一致的(图 5),因此纳米纤维的生长应该受 VS 生长机制控制。

在高温时,反应源材料 Si-SiO₂ 颗粒将发生反应,生成 SiO 气体:



同时由于炉腔中有残余氧的存在,还可能发生下述反应:

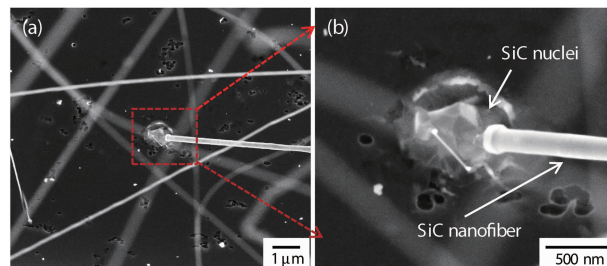


反应(1~3)获得的蒸汽在碳纤维附近会形成局部高蒸汽压,当其达到过饱和度时,气态的 SiO 分子与碳纤维表面被高温活化的碳原子相遇,按照下列反应生成细小的 SiC 纳米颗粒:



这些 SiC 纳米颗粒就作为进一步生长的晶核,促进一维 SiC 纳米纤维的生长。图 6 显示了 S1 样品中附着在碳纤维表面的 SiC 细小晶核以及纳米纤维。图中这些 SiC 晶核是反应(1~3)所形成的蒸汽流经碳纤维表面时,遇到纤维表面的活性碳原子,通过反应(4)发生形核而生成的。

随着反应时间的延长,不断生长的 SiC 纳米纤维的尖端将远离碳纤维表面的活性碳源,此时, SiC 纳米纤维的生长不再依赖于反应(4),而是由下述反应促进:



(a) Low magnification SEM image; (b) High magnification SEM image

图 6 SiC 纳米晶核以及纳米纤维

Fig.6 SiC nuclei and SiC nanofiber on carbon fiber surface



根据晶体生长动力学理论,当 SiO 气体和 CO 蒸汽在局部形成过饱和时, SiC 纳米纤维将沿着一个固定的轴向生长,这可以认为是 Si 和 C 原子在 SiC 纳米纤维尖端的表面扩散活化能要比其自扩散活化能低,所以 SiC 晶体首先沿尖端形成,并沿着尖端一维生长^[21]。

反应(5)表明, SiC 纳米纤维的生长,强烈依赖于 SiO 和 CO 气体饱和度。根据经典的气相形核理论,气相成核时,新相的形成与系统的过饱和度 σ 有关^[21]。其中系统的过饱和度可由下式表述:

$$\sigma = C/C' - 1 \quad (6)$$

其中 σ 为气体的过饱和度; C 为反应气氛决定的实际蒸汽压; C' 为生成反应的平衡蒸汽压。在 1 420 °C 时, Si 的蒸发浓度低,从而使得纳米纤维生长表面的气体过饱和度较低,在低饱和度下,生成的 SiC 纳米纤维较少。另一方面,低饱和度反应环境中, SiC 纳米纤维的生长动力主要来源于螺旋位错,而正是紧密排列的螺旋位错,使得纳米纤维产生光滑推进的表面^[22-23],形成如图 3(a~b)所示的微观组织形貌。

当温度升高时, Si 的蒸发速度较快,导致短时间内反应气体浓度增高,气体的过饱和度 σ 提高,从而晶体的形核率提高, SiC 纳米纤维产量增加(图 4)。同时在此过程中,原子不能够及时实现规则堆垛,从而形成含缺陷的有序结构。由于堆垛层错能很低,在快速堆垛过程中,很容易通过引入堆垛层错,来实现这种高密度面缺陷的低能亚稳定结构。正是这种堆垛层错的引入,引起了 XRD 衍射图中 SF 峰的出现(图 2)。同时在反应过程中,当局部的条件发生波动,纳米纤维生长动力学条件发生变化,破坏了原有的平衡态,从而引起 SiC 生长方向的改变,形成较为复杂的微观组织结构(图 5(c~d))。

另一方面,由图 5(b)和(d)可知,纳米纤维呈 SiC-SiO₂ 壳状结构。这是由于 SiO 与 CO 还存在下述反应:



同时有研究指出^[24-25],正是由于该 SiO₂ 包裹层的存在,才抑制了纳米线的径向生长,形成较大直径比的纳米纤维。

3 结 论

(1) 采用化学气相反应法,以高纯 Si-SiO₂ 为反

应源材料,在不同的温度和时间下,在碳纤维表面原位生长了直径约为 100~300 nm 的高纯 β -SiC 纳米纤维。

(2) 随着反应温度的提高, β -SiC 纳米纤维产额提高,大部分纤维呈直线型,同时随着反应时间的延长,纳米纤维产额进一步增高,同时曲折型纤维增多。

(3) 采用化学气相反应在碳纤维表面原位生长 β -SiC 纳米纤维,该纳米纤维的生长与环境氛围反应气体浓度紧密相关,主要受 VS 生长机制控制。

参考文献:

- [1] Seong H K, Choi H J, Lee S K, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2004**,**85**(7):1256-1258
- [2] Yan B H, Zhou G, Duan W H, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2006**,**89**(2):023104(3Pages)
- [3] Shim H W, Kupperts J D, Huang H. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **2008**,**8**(8):3999-4002
- [4] Yang W, Araki H, Tang C C, et al. *Adv. Mater.*, **2005**,**17**(12):1519-1523
- [5] MA Xiao-Jian(马小健), SUN Chang-Hui(孙常慧), QIAN Yi-Tai(钱逸泰). *Chinese. J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2013**,**29**(11):2276-2282
- [6] Wagner R S, Ellis W C. *Appl. Phys. Lett.*, **1964**,**4**(5):89-90
- [7] Trentler T J, Hickmen K M, Geol S C, et al. *Science*, **1995**,**270**(5243):1791-1794
- [8] Niu J J, Wang J N. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2007**,**2007**(25):4006-4010
- [9] Fu Q G, Li H J, Shi X H, et al. *Mater. Chem. Phys.*, **2006**,**100**(1):108-111
- [10] Li Z J, Li H J, Chen X L, et al. *Appl. Phys. A: Mater.*, **2003**,**76**(4):637-640
- [11] HAO Ya-Juan(郝雅娟), JIN Guo-Qiang(靳国强), GUO Xiang-Yun(郭向云). *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2006**,**22**(10):1833-1837
- [12] Gundiah G, Madhav G V, Govindaraj A, et al. *J. Mater. Chem.*, **2002**,**12**(5):1606-1611
- [13] Ye H, Titchenal N, Gogotsi Y, et al. *Adv. Mater.*, **2005**,**17**(12):1531-1535
- [14] Senthil K, Yong K. *Mater. Chem. Phys.*, **2008**,**112**(1):88-93
- [15] ZHANG Yong(张勇), CHENG Zhi-Zhan(陈之战), SHI Er-Wei(施尔畏), et al. *J. Inorg. Mater.*(无机材料学报), **2009**,**24**(2):285-290
- [16] Wang Z L, Dai Z R, Gao R P, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2000**,**77**(21):3349-3351

- [17]Wei G D, Qin W P, Zheng K Z, et al. *Crys. Growth Des.*, **2009**,**9**(3):1431-1435
- [18]Wu R B, Zha B L, Wang L Y, et al. *Phys. Status Solidi A*, **2012**,**209**(3):553-558
- [19]Lu Q Y, Hu J Q, Tang K B, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **1999**, **75**(4):507-509
- [20]Wu R B, Li B S, Gao M X, et al. *Nanotechnology*, **2008**,**19** (33):335-602
- [21]Xia Y N, Yang P D, Sun Y G, et al. *Adv. Mater.*, **2003**,**15** (5):353-361
- [22]Brenner S S, Sears G W. *Acta Metall. Sinica*, **1956**,**4**(3):268 -270
- [23]Oding I A, Koptev I M. *Met. Sci. Heat Treat.*, **1961**,**3**(7): 291-294
- [24]Shi W S, Peng H Y, Zheng Y F, et al. *Adv. Mater.*, **2000**,**12** (18):1343-1345
- [25]Zhang R Q, Lifshitz Y, Lee S T. *Adv. Mater.*, **2003**,**15**(7/8): 635-640