

SiC 纤维的化学气相生长与表征

谢征芳¹, 陶德良², 王 军¹, 肖加余¹

- (1. 国防科技大学新型陶瓷纤维及其复合材料国防科技重点实验室, 长沙 410073;
2. 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)

摘要 以一甲基三氯硅烷为气源化合物, 二茂铁为催化剂, 噻吩为催化助剂, 用化学气相生长法直接制备 SiC 纤维. 研究了裂解温度、催化剂及助剂浓度及 H₂ 与 MTS 的配比等因素对裂解产物形态的影响. 分别采用 SEM, EDX 和 XRD 对产物的组成和形貌进行了表征. 结果表明, 产物由单一的 β -SiC 组成. 通过改变反应条件, 无需高、低压气氛及激光辅助, 即可以获得直径为 20 nm ~ 1.5 μ m、长度从 10 μ m 至数毫米的高长径比 SiC 纤维.

关键词 碳化硅纤维; 化学气相生长; 表征

中图分类号 O614

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2006)09-1604-04

碳化硅(SiC)纤维作为一种新型陶瓷纤维, 与碳纤维和氧化物纤维相比, 在抗拉强度、抗蠕变性能、耐高温、抗氧化性以及陶瓷基体良好相容性方面表现优异. 同时 SiC 纤维集结构-隐身-防热多功能于一身, 是一种非常理想的无机增强纤维, 在航天、航空、兵器、船舶和核工业等一些高技术领域具有广泛的应用前景^[1~3].

SiC 纤维的制备方法主要有化学气相沉积法(CVD)、超细微粉烧结法、活性碳纤维转化法、有机先驱体转化法. 其中, 化学气相沉积法和有机先驱体转化法制备 SiC 纤维已经实现产业化. 但采用这两种方法制备的 SiC 纤维的直径都较大, 柔韧性差, 难以编织, 因而不利于复杂复合材料预制件的制备. 此外, 两种方法制备的 SiC 纤维的成本都较高, 极大地限制了 SiC 纤维的实际应用^[4~6].

化学气相生长(CVG)碳纤维是将载气(如 H₂)和含碳低分子化合物(如乙炔、苯)通入高温炉中裂解, 在催化剂的作用下制备碳纤维的技术. 该法具有原料(气源化合物)和催化剂种类多样、工艺流程短、合成温度低、反应过程易于控制、工艺设备简单、成本低等优点^[7~9]. 因此, 采用 CVG 法制备 SiC 纤维逐渐受到材料科学家的关注. Wallenberger 等^[10,11]以 SiH₄和 C₂H₄为原料, 在 120 kPa 的气压下采用激光辅助化学气相沉积法(LCVD)制备了生长速度为 20 ~ 75 μ m/s、直径为 30 ~ 136 μ m 的多晶或无定形 SiC 纤维. Yang 等^[12~14]采用原位化学气相生长法制备了直径为 20 ~ 100 nm、长度超过 10 μ m 的 SiC 纳米线. 此外, 还有人以碳纳米管为原料, 采用化学转化法制备 SiC 纳米材料.

本文在常压下以一甲基三氯硅烷(MTS)为气源化合物, 二茂铁为催化剂, 噻吩为助催化剂, 无需高、低压气氛及激光辅助, 采用 CVG 法直接制备 SiC 纤维. 研究了裂解温度、催化剂及助剂浓度、H₂与 MTS 的配比等因素对裂解产物形态的影响, 采用 X 射线衍射仪(XRD)、X 射线色散能量谱仪(EDX)和扫描电子显微镜(SEM)对产物的组成和形貌进行了表征.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

一甲基三氯硅烷(MTS, 一级品, 江西星辰化工新材料股份有限公司), 二茂铁(分析纯, 湖南湘中化学试剂开发中心), 噻吩(分析纯, Switzerland), 无水乙醇(分析纯, 湖南师范大学化学试剂厂).

采用日本电子公司 JEOL JSM-5600LV 扫描电子显微镜分析产物形貌, 用其附件 EDX 分析产物的

收稿日期: 2005-11-28.

联系人简介: 谢征芳(1972 年出生), 男, 博士, 副教授, 从事 SiC 纤维及其复合材料研究. E-mail: xiezhengfang@163.com

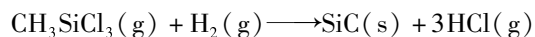
元素组成. 采用德国 Bruker axs D8 ADVANCE X 射线衍射仪测 XRD 谱.

1.2 实验过程

将纯净的石墨片用蒸馏水清洗, 然后浸泡在二茂铁和噻吩的无水乙醇溶液中, 24 h 后取出晾干. 将其放入反应炉中, 通 N_2 气排空后改通 H_2 气, 按设定的升温程序升温, 达到预设温度 (900 ~ 1 100 $^{\circ}C$) 后, 用 H_2 作载气把 MTS 带入热解炉, 调节 H_2 与 MTS 的流量, 预设温度反应一定时间后, 再改通 N_2 气保护, 降温, 即得产物, 采用硝酸氧化法进行纯化处理.

2 结果与讨论

一甲基三氯硅烷 (MTS) 在 H_2 气氛中, 高温下将发生如下的分解反应^[15]:



在 CVG 法碳纤维制备过程中, 产物形态主要由催化剂及其浓度、反应温度、气源化合物浓度等因素决定^[7~9]. 本文研究了以上三种因素对 CVG 法制备 SiC 纤维形貌的影响.

2.1 反应温度的影响

当 $n(H_2)/n(MTS) = 4.5$, 反应时间为 1 h, 二茂铁浓度为 0.5 g/100 mL, 噻吩浓度为 0.5 mL/100 mL (简记为 0.5 + 0.5) 时, 分别考察了 900, 1 000 和 1 100 $^{\circ}C$ 的反应温度对产物形态的影响. 产物的 SEM 照片如图 1 所示.

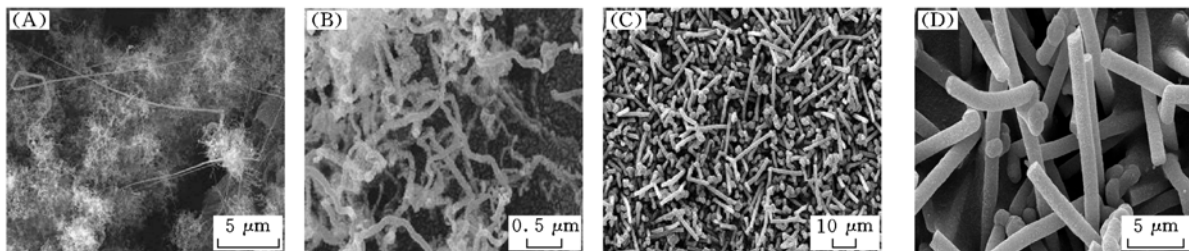


Fig. 1 SEM photos of the products synthesized at different temperatures

(A) 900 $^{\circ}C$ (5 000 \times); (B) 1 000 $^{\circ}C$ (30 000 \times); (C) 1 100 $^{\circ}C$ (1 000 \times); (D) 1 100 $^{\circ}C$ (5 000 \times).

从图 1 可见, 随着反应温度的升高, 产物的直径逐渐变大. 当裂解温度为 900 $^{\circ}C$ 时, 生成大量絮状产物, 直径约为 20 ~ 50 nm, 具有较大的长度/直径比. 当反应温度为 1 000 $^{\circ}C$ 时, 产物直径约为 60 ~ 80 nm, 长度可达数毫米, 得到具有较大长度/直径比的纤维产物. 当反应温度为 1 100 $^{\circ}C$ 时, 得到大量直径约为 1 ~ 1.5 μm , 长度约为 15 ~ 20 μm 纤维产物. 从图 1 (D) 还可以看到, 产物形貌各异, 既有直纤维状产物, 又有弯曲、支化的纤维产物.

对图 1 (C) 所示的样品进行 EDX 分析, 产物的 EDX 谱如图 2 所示. 对图 1 (C) 所示的样品进行 XRD 分析. 为消除基板的影响, 同样将基板进行 XRD 分析, 两图的差减图见图 3.

图 2 表明, 产物仅由碳和硅两种元素组成, Si 与 C 的原子个数比约为 52.2:47.8, 接近化学计量比 1:1. 在图 3 中, 36.5 $^{\circ}$, 60 $^{\circ}$ 和 72 $^{\circ}$ 处出现 3 个典型的衍射峰, 分别对应于立方 SiC 的 (111), (220) 和 (311) 面, 表明产物由单一的立方 SiC, 即 β -SiC 组成.

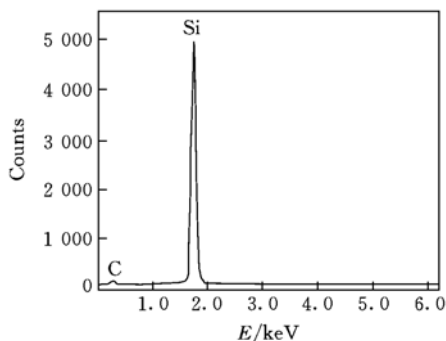


Fig. 2 EDX curve of the sample in Fig. 1 (C)

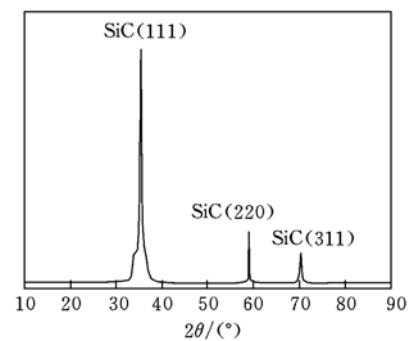


Fig. 3 XRD pattern of the sample in Fig. 1 (C)

2.2 催化剂的影响

在 MTS 的裂解过程中,如果在反应体系中未添加催化剂、无高、低压气氛或激光辅助时,产物基本为 SiC 颗粒,均匀沉积在芯材或基材的表面^[15].当裂解过程中含有催化剂时,情况发生了变化.固定 $n(\text{H}_2)/n(\text{MTS}) = 4.5$,裂解温度为 $1\ 000\ ^\circ\text{C}$,反应时间为 $1\ \text{h}$,分别研究了二茂铁与噻吩浓度对产物形态的影响,裂解产物的 SEM 照片如图 4 所示.

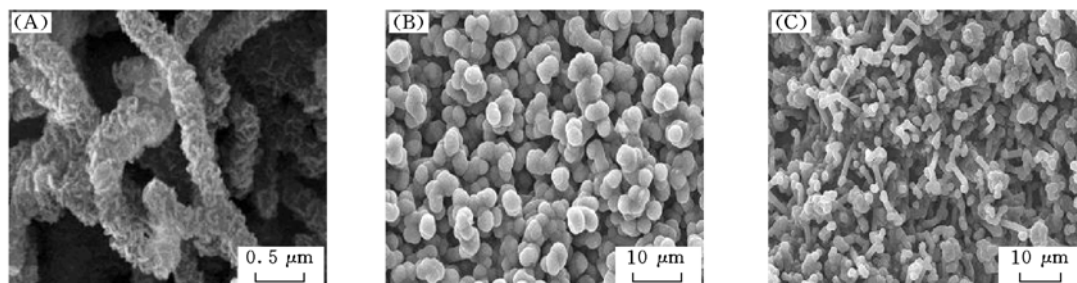


Fig. 4 Influence of the contents of catalyst and cocatalyst on the morphologies of the products

The content of ferrocene(g/100 mL) and thiophene(mL/100 mL) are $0.6 + 0$ (A), $0 + 0.6$ (B), and $1.0 + 1.0$ (C), respectively.

图 4(A), (B) 和(C)分别是仅含二茂铁($0.6\ \text{g}/100\ \text{mL}$, 简记为 $0.6 + 0$)和仅含噻吩($0.6\ \text{mL}/100\ \text{mL}$, 简记为 $0 + 0.6$)及同时含二茂铁($1.0\ \text{g}/100\ \text{mL}$)和含噻吩($1.0\ \text{mL}/100\ \text{mL}$)时(简记为 $1.0 + 1.0$)产物的 SEM 照片.从图 4 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 $150\ \text{nm}$,长度约为 $4 \sim 6\ \mu\text{m}$,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 $250\ \text{nm}$ 的颗粒,基本得不到纤维状产物.当石墨基板上既含二茂铁又含噻吩时,得到直径约为 $60 \sim 80\ \text{nm}$ 的纤维状产物[图 1(B)].当催化剂及其助剂的浓度增加时,产物为短纤维与颗粒的混合物,直径约为 $1 \sim 1.5\ \mu\text{m}$ [图 4(C)].因此,要获得高质量的纤维状产物,催化剂及其浓度是关键因素之一.必须有二茂铁与噻吩共同作用,要获得纳米级产物,二茂铁与噻吩的浓度须分别为 $0.5\ \text{g}/100\ \text{mL}$ 和 $0.5\ \text{mL}/100\ \text{mL}$ 左右.

2.3 H_2 与 MTS 配比的影响

固定裂解温度为 $1\ 000\ ^\circ\text{C}$,二茂铁和噻吩的浓度分别为 $0.5\ \text{g}/100\ \text{mL}$ 和 $0.5\ \text{mL}/100\ \text{mL}$,反应时间为 $1\ \text{h}$,研究了 $n(\text{H}_2)/n(\text{MTS}) = 3.0, 4.5, 6.5$ 三种情况下产物形态的变化,裂解产物的 SEM 照片如图 5 所示.当 $n(\text{H}_2)/n(\text{MTS}) = 3.0$ 时,产物基本为直径 $1 \sim 1.5\ \mu\text{m}$ 的类“蚕体”结构,长度约为 $3 \sim 6\ \mu\text{m}$.当 $n(\text{H}_2)/n(\text{MTS}) = 4.5$ 时,得到直径约为 $60 \sim 80\ \text{nm}$ 的纤维状产物[图 1(B)].当 $n(\text{H}_2)/n(\text{MTS}) = 6.5$ 时,裂解产物基本为直径 $60 \sim 80\ \text{nm}$ 的相互缠绕的具有很大长径比的纤维状产物.此时产率较低,产物较少.

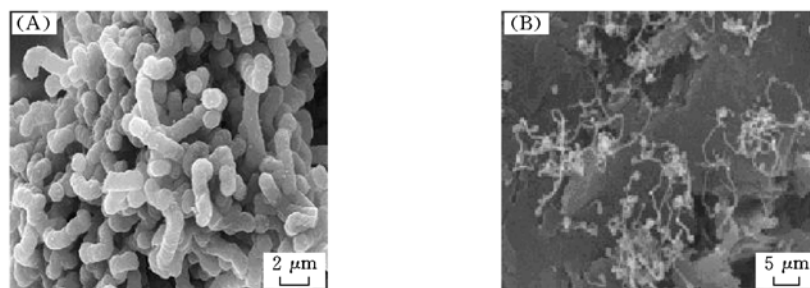


Fig. 5 SEM photos of the products synthesized at different molar ratios of H_2 to MTS

$n(\text{H}_2)/n(\text{MTS})$: (A) 3.0; (B) 6.5.

随着反应温度的升高,一方面,裂解产生的 SiC 颗粒由于扩散加快而加速团聚,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.活性粒子生长的速度逐渐小于团聚的速度,造成产物沿径向生长,导致直径变长.催化剂及其浓度主要影响催化剂粒径的大小,气源化合物浓度则主要影响裂解产生的

SiC 颗粒及浓度的大小, 与反应温度具有相似的影响效果。

以上研究表明, 在 CVG 法制备 SiC 纤维过程中, 产物形貌取决于反应温度、催化剂及其浓度、气源化合物浓度等反应条件。例如, 要想获得高长径比的直径小于 100 nm 的 SiC 纳米纤维, 反应温度应以 1 000 °C 左右为宜, 二茂铁和噻吩的浓度应分别低于 0.5 g/100 mL 和 0.5 mL/100 mL, $n(\text{H}_2)/n(\text{MTS})$ 大于 4.5。

参 考 文 献

- [1] Wong E. W. , Sheehan P. E. , Lieber C. M. . Science[J], 1997, **177**(26): 1971—1975
- [2] Cooke T. F. . J. Am. Ceram. Soc. [J], 1991, **74**(12): 2959—2978
- [3] FENG Chun-Xiang(冯春祥), SONG Yong-Cai(宋永才). Hi-Tech Fiber & Appl. (高科技纤维与应用)[J], 2003, **28**: 15—19
- [4] CHU Zeng-Yong(楚增勇), FENG Chun-Xiang(冯春祥), SONG Yong-Cai(宋永才) *et al.* . J. Inorg. Mater. (无机材料学报)[J], 2002, **17**(2): 193—201
- [5] Yajima S. , Hayashi J. , Omori M. *et al.* . Nature[J], 1976, **261**: 683—685
- [6] Richard M. L. , Florence B. . Chem. Mater. [J], 1993, **5**: 260—279
- [7] Tibbetts G. G. . Appl. Phys. Lett. [J], 1983, **42**(8): 666—668
- [8] Endo M. . Chem. Tech. [J], 1988, **18**(9): 568—576
- [9] FAN Yue-Ying(范月英), CHENG Hui-Ming(成会明), SU Ge(苏 革) *et al.* . New Carbon Materials(新型碳材料)[J], 1999, **14**(2): 14—20
- [10] Wallenberger F. T. . Ceram. International[J], 1997, **23**(2): 119—126
- [11] Wallenberger F. T. , Nordine P. C. , Boman M. . Comp. Sci. & Tech. [J], 1994, **51**(2): 193—212
- [12] Yang W. , Araki H. , Hu Q. L. *et al.* . J. Cryst. Growth[J], 2004, **264**(1—3): 278—283
- [13] Yang W. , Araki H. , Thaveethavorn S. *et al.* . Mater. Sci. Forum, The Fifth Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing [C], Switzerland: Trans. Tech. Publications, 2005: 475—479(II): 1009—1012
- [14] Yang W. , Araki H. , Kohyama A. *et al.* . J. Am. Ceram. Soc. [J], 2004, **87**(4): 733—735
- [15] LIU Rong-Jun(刘荣军), ZHOU Xin-Gui(周新贵), ZHANG Chang-Rui(张长瑞). Aerospace Mater. & Tech. (宇航材料工艺)[J], 2002, **5**: 42—44

Synthesis and Characterization of Silicon Carbide Fibers by Chemical Vapor Growth

XIE Zheng-Fang^{1*}, TAO De-Liang², WANG Jun¹, XIAO Jia-Yu¹

(1. State Key Lab of Advanced Ceramic Fibers & Composites, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China;

2. Key Laboratory of Green Packaging and Nanotechnology of Hunan Province, Hunan Polytechnic University, Zhuzhou 412008, China)

Abstract Silicon carbide(SiC) fibers were directly synthesized by chemical vapor growth(CVG). 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 contents of catalyst and the cocatalyst, and the molar ratio of H₂ to MTS on the morphologies of the pyrolysis products were investigated, respectively. The products were identified by X-ray diffraction(XRD), scanning electron microscopy(SEM) coupled with energy-dispersive X-ray(EDX), respectively. The results show that, the products are composed of β -SiC. The growing of SiC fibers suggests a conditions-dependent process. SiC fibers with different diameters (20 nm—1.5 μm) and length(10 μm to several micrometers), therefore, can be synthesized directly by CVG under various conditions without the help of laser, high or reduced pressure.

Keywords Silicon carbide(SiC) fiber; Chemical vapor growth(CVG); Characterization

(Ed.: M, G)