

热蒸发工艺中碳源微观结构对 SiC 晶须生长的影响

朱 辉^{1,2} 李轩科^{1,2,3*} 董志军^{1,2} 丛 野^{1,2} 袁观明^{1,2} 崔正威^{1,2} 李艳军^{1,2}

(1. 武汉科技大学煤转化与新型炭材料湖北省重点实验室, 武汉 430081;

2. 武汉科技大学耐火材料和冶金国家重点实验室, 武汉 430081;

3. 湖南大学先进炭材料研究中心, 长沙 410082)

摘 要 通过高温热蒸发硅粉工艺, 以鳞片石墨、膨胀鳞片石墨、纳米炭黑和微米炭黑为碳源制备 SiC 晶须, 研究了碳源结构对 SiC 晶须生长的影响。采用 X 射线衍射、扫描电镜和透射电镜等手段对不同碳源和制得样品的微观形貌和结构进行表征。结果表明: SiC 晶须更容易在膨胀鳞片石墨和纳米炭黑表面生长, 碳源具有乱层堆垛石墨结构和合适的晶粒尺寸是 SiC 晶须生长的决定性因素。

关键词 SiC 晶须, 碳源结构, 乱层堆垛石墨, 晶粒尺寸

Influence of carbon source microstructure on the growth of SiC whisker via thermal evaporation

Zhu Hui^{1,2} Li Xuanke^{1,2,3} Dong Zhijun^{1,2} Cong Ye^{1,2}
Yuan Guanming^{1,2} Cui Zhengwei^{1,2} Li Yanjun^{1,2}

(1. The State Key Laboratory of Refractories and Metallurgy, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081; 2. Hubei Province Key Laboratory of Coal Conversion and New Materials, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081; 3. The Research Center for Advanced Carbon Materials, Hunan University, Changsha 410082)

Abstract Using graphite flake, expanded graphite flake, nanosized pyrolytic carbon black and micro-sized thermal carbon black as carbon sources, SiC whiskers were prepared by thermal evaporation of silicon powders at high temperature and the effect of carbon source microstructure on the growth of SiC whiskers was investigated. The morphology and microstructure of different carbon sources and the as-obtained product were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy and transmission electron microscopy. The results showed that SiC whiskers was prefer to grow on the surface of expanded graphite flake and nanosized pyrolytic carbon black. The critical factors for promoting the formation of SiC whiskers were that the carbon sources should possess turbostratically stacked graphite structure and appropriate grain size.

Key words SiC whisker, carbon source microstructure, turbostratically stacked graphite, grain size

SiC 晶须是一种高定向生长的单晶纳米纤维, 具有低密度、高强度、高模量、耐高温和高导热等特性, 且兼具优异的光学和电学性能, 因此受到科学工作者的广泛关注。基于上述特性, SiC 晶须在增强复合材料、光电子纳米器件、超级电容器、锂离子电池、吸波材料和光催化等领域表现出巨大而广泛的应用前景^[1-2]。

随着 SiC 晶须应用领域和应用需求的不断增加, SiC 晶须的大量制备是一个亟待解决的难题, 这也激发了大量科研工作者对 SiC 晶须制备方法和制

备工艺的研究热情。化学气相沉积^[3]、碳热还原^[4-5]、溶胶-凝胶法^[6]、纳米炭管限制生长法^[7]和热蒸发法^[8]等工艺相继被开发应用, 以期实现高质量 SiC 晶须的大规模制备。其中, 热蒸发工艺因具有过程简单、制备周期短和对设备要求低等优点, 被广泛应用于制备 SiC 晶须。目前, 活性炭^[9]、树脂碳^[10]和碳纤维^[11]等分别被用作碳源, 通过热蒸发硅单质与之反应制备 SiC 晶须, 制备工艺和制得 SiC 晶须的形貌及性能一直是大家关注的重点, 而忽视了碳结构对 SiC 晶须生长的影响。自 Zhou

基金项目: 国家自然科学基金(51372177)

作者简介: 朱辉(1989-), 男, 博士研究生, 主要研究方向为新型炭材料。

联系人: 李轩科(1963-), 男, 博士, 教授, 博士研究生导师, 主要研究方向为新型炭材料。

等^[12]首次提出碳织构可能影响 SiC 晶须生长以来, Li 等^[13]认为气-固(VS)机制中 SiC 晶须的成核为异质外延成核过程,碳源结构控制了 SiC 晶核的形成和 SiC 晶须的生长;Wu 等^[14]认为碳源中结构缺陷处的碳原子具有更高的反应活性,为 SiC 晶核的形成提供了活性位点。然而,上述研究中均未就碳结构对 SiC 晶须生长的影响进行系统的研究。

本研究为了探究碳结构对 SiC 晶须生长的影响,以硅粉为硅源,以纳米炭黑、微米炭黑、鳞片石墨和膨胀鳞片石墨为碳源,通过热蒸发硅粉与不同碳源直接反应生长 SiC 晶须。采用 X 射线衍射、扫描电镜和透射电镜等手段对不同碳源晶相组成、微观形貌和结构进行表征,系统研究了碳源微观结构对 SiC 晶须生长的影响,为 SiC 晶须的大量制备提供了合适的碳源。

1 实验部分

1.1 原料

硅粉(粒度为 300 目,纯度为 99.99%),北京中金研新材料有限公司;纳米炭黑,淄博华光化工有限公司;微米炭黑,摩根新材料有限公司;鳞片石墨,山东青岛石墨股份有限公司;膨胀鳞片石墨,实验室自制。

1.2 样品的制备

将上述碳源与硅源按摩尔比 C:Si=4:1称量并研磨混合均匀,装入石墨坩埚中加盖密封;然后将装有样品的石墨坩埚放入立式高温炭化炉中,在高纯氩气氛围中加热至 1500℃,反应 1h。反应完成后,冷却至室温即得到所需样品。

1.3 表征

采用转靶 X 射线粉末衍射仪(XRD, X'Pert MPD Pro 型, Philips 公司)对试样相组成进行表征,阳极 Cu 靶 K α 辐射线($\lambda=1.54056\text{\AA}$)为辐射源,测试电压为 40kV,管电流为 30mA;根据 XRD 分析数据,采用谢乐公式和公式 $La_{(002)}=9.5/(d_{002}-0.3354)$ 分别计算不同碳源的晶体参数 $Lc_{(002)}$ 和 $La_{(002)}$;采用扫描电子显微镜(SEM, VEGA3 型, TESCAN 公司)观察试样微观形貌,工作电压为 30kV;采用透射电子显微镜(TEM, JEM-2100 型)研究碳源和所制 SiC 晶须的微观结构,工作电压为 200kV。

2 结果与讨论

2.1 碳源的形貌与结构分析

2.1.1 XRD 分析

图 1 为碳源的 XRD 谱图。由图可知,26°和 54°

附近出现的衍射峰为石墨的(002)和(004)晶面衍射峰;鳞片石墨(002)晶面衍射峰的相对强度明显强于膨胀鳞片石墨、纳米炭黑和微米炭黑,且峰型尖锐,对称性好,表明鳞片石墨内部石墨微晶发育完善,具有较大的微晶尺寸。鳞片石墨经过膨化处理后其(002)晶面衍射峰相对强度显著下降,衍射峰半峰宽变大,表明其内部原有的完美石墨结构遭到破坏,石墨微晶结晶度下降,晶粒尺寸也将减小;与鳞片石墨和膨胀鳞片石墨相比,纳米炭黑和微米炭黑在 24°和 43°附近出现宽泛的(002)和(100)晶面衍射峰,表明纳米炭黑和微米炭黑内部主要由无定形碳组成,其内部石墨微晶发育不完善,结晶度较低,具有较小的微晶尺寸,其晶体参数见表 1。

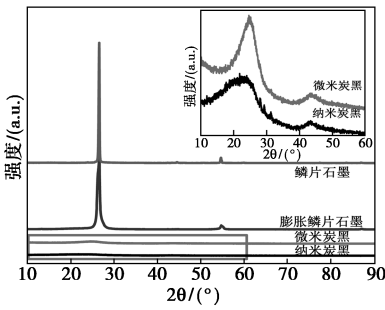


图 1 碳源的 XRD 谱图(插图为局部放大图)

表 1 碳源的微晶参数

样品名称	$2\theta_{002}/(^{\circ})$	d_{002}/nm	$Lc_{(002)}/\text{nm}$	$La_{(002)}/\text{nm}$
纳米炭黑	23.3739	0.3802	0.88	2.1
微米炭黑	24.6623	0.3606	1.43	3.7
膨胀鳞片石墨	26.3912	0.3374	12.9	46.7
鳞片石墨	26.4922	0.3362	42.6	123.3

2.1.2 SEM 分析

图 2 为碳源的 SEM 图。由图 2(a)和图 2(b)可知,鳞片石墨表面光滑平整,石墨片层之间结合紧密,无明显剥离;相比之下,膨胀鳞片石墨为疏松多孔的石墨蠕虫,石墨片层发生严重剥离,形成大量孔洞,这是因为在膨胀鳞片石墨制备时插层化合物的形成和高温气化分解过程破坏了鳞片石墨的 C—C 键,增大了石墨片层间距,从而破坏了鳞片石墨中石墨微晶原有的排列。由图 2(c)和图 2(d)可知,纳米炭黑和微米炭黑均由团聚的球形颗粒组成。纳米炭黑颗粒尺寸约为 30~50nm,其中心和边缘密度差异明显,表明纳米炭黑具有空壳球形结构[图 2(c)中插图];而微米炭黑颗粒尺寸约为 100~200nm,TEM 图中颗粒整体亮暗衬度一致,表明微米炭黑为实心球结构[图 2(d)中插图]。

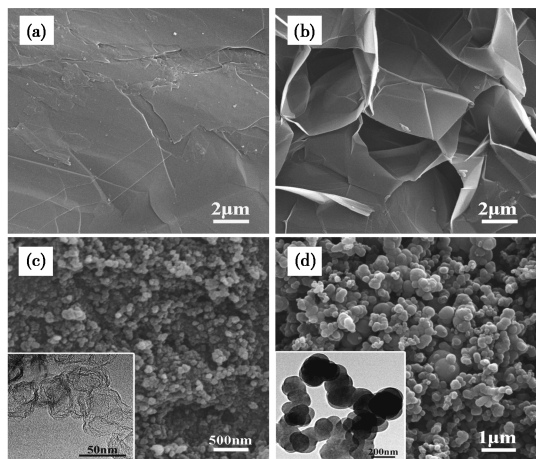


图 2 碳源的 SEM 图

[(a) 鳞片石墨; (b) 膨胀鳞片石墨; (c) 纳米炭黑; (d) 微米炭黑]

2.1.3 TEM 分析

图 3 为碳源典型的高分辨 TEM 图。从图 3(a) 和图 3(b) 可知, 鳞片石墨的石墨烯片层排布高度有序, 且具有较大的石墨微晶堆垛高度 ($L_{c(002)}$) 和微晶平面尺寸 ($L_{a(002)}$), 表明鳞片石墨内部石墨微晶发育完善, 具有较大的晶粒尺寸; 经膨化处理后, 鳞片石墨内部石墨烯片层由长程有序转变为短程有序, 呈现为乱层堆垛结构, 微晶石墨堆垛高度和微晶平面尺寸均显著下降, 石墨烯片层间距也由 0.337 nm 增至 0.346 nm, 表明鳞片石墨经过膨化处理后鳞片石墨内部原有的完美微晶堆垛结构被破坏, 结构缺陷明显增加, 石墨微晶尺寸显著减小, 这与晶体结构、微晶参数和微观形貌分析结果相一致。从图 3(c) 和图 3(d) 可知, 纳米炭黑和微米炭黑均为乱层堆垛石墨结构, 从局部放大插图中可以测量出石墨烯片层间距约为 0.35 nm。此外, 纳米炭黑内部石墨微晶呈带状排布并形成非闭合空心球, 石墨微晶排布部分短程有序[图 3(c)]; 而微米炭黑内部

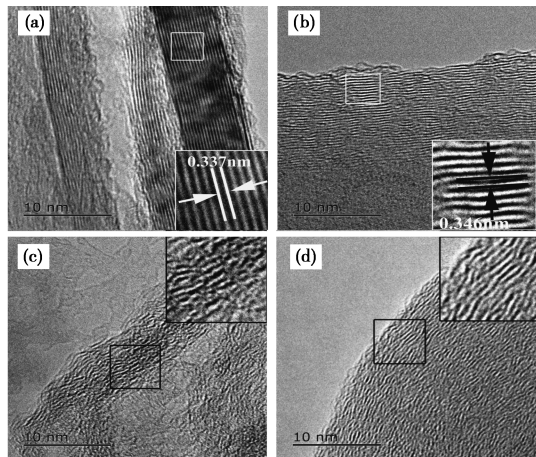


图 3 不同碳源的 TEM 图

[(a) 鳞片石墨; (b) 膨胀鳞片石墨; (c) 纳米炭黑; (d) 微米炭黑]

石墨微晶呈弯曲排布, 形成洋葱状结构。

2.2 产物的微观形貌和结构分析

2.2.1 SEM 分析

图 4 为 4 种碳源与硅粉 1500℃ 反应 1 h 制得样品的 SEM 图。从图 4(a) 和图 4(d) 中可以看出, 鳞片石墨和微米炭黑表面有少量晶须生长, 碳源基本保持原有形貌; 相比之下, 膨胀鳞片石墨和纳米炭黑与硅蒸汽反应形成大量晶须。本研究虽然未对制得样品中的晶须含量进行测定, 但通过 SEM 可以发现不同碳源对晶须的生长存在显著影响。为了确定制得晶须的组成及微观结构, 对膨胀鳞片石墨与硅反应制得的样品进行了 TEM 及高分辨 TEM (HRTEM) 分析, 结果见图 5。由图 5(a) 可知, 反应制得的晶须均为直线型, 直径约为 30~50 nm。由图 5(b) 可知, 纳米纤维层间距为 0.251 nm (右上角插图), 对应 β -SiC 的 (111) 晶面层间距; 其对应的选区电子衍射 (SAED) 谱图 (左下角插图) 中衍射斑点也与 β -SiC (ICDD 29-1129) 相匹配。结合 HRTEM 图和 SAED 谱图分析可知, 反应制得的晶须为 β -SiC 晶须。通过上述对不同碳源制得样品的微观形貌和结构分析可以推断, 碳源结构对 SiC 晶须的生长具有较大影响。

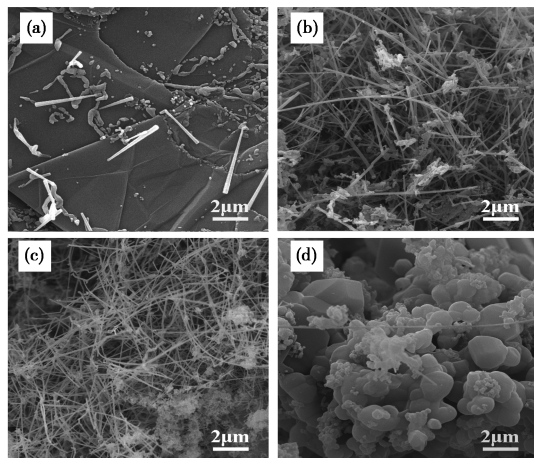


图 4 硅粉与不同碳源反应制得样品的 SEM 图

[(a) 鳞片石墨; (b) 膨胀鳞片石墨; (c) 纳米炭黑; (d) 微米炭黑]

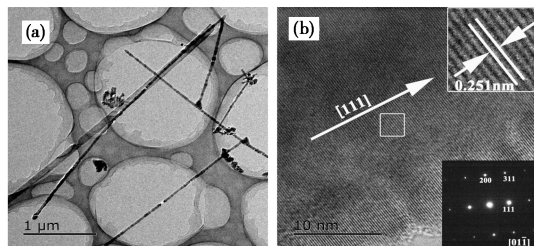


图 5 SiC 晶须的 TEM(a) 和 HRTEM(b) 图

2.3 碳源结构对 SiC 晶须生长的影响

在 SiC 晶须制备过程中, 并未有催化剂的参与,

所制样品顶端也无催化剂熔球出现,因此本研究中 SiC 晶须的生长过程遵循 VS 机制。在高温下,硅单质通过热蒸发形成硅蒸汽,并扩散至碳源表面与之反应形成初始的 SiC 晶核。随后,固相碳源中活性碳原子和硅蒸汽中的活性硅原子扩散到 SiC 晶核最稳定的(111)晶面,实现 SiC 晶须的定向生长。采用不同结构炭材料为碳源制备 SiC 晶须时, SiC 晶须在不同炭材料表面呈现不同的生长行为,且具有明显结构缺陷的微米炭黑仍不能为 SiC 晶核的形成提供活性位点,表明碳源中结构缺陷不是影响 SiC 晶须成核的唯一因素。

基于不同碳源表面 SiC 晶须的选择性生长行为,笔者推测本研究中 SiC 晶须形成和生长行为可能为异质外延成核生长。立方相 SiC 的(200)晶面层间距为 0.217nm,与理想石墨的(100)晶面层间距 0.213nm 相近,具有较小的失配度,为 SiC 晶须在炭材料表面的异质外延成核生长提供了可能性。当鳞片石墨作为碳源时,其内部微晶发育完善,结晶度较高,(002)晶面层间距接近于理想石墨。由 XRD 谱图中(002)晶面尖锐的衍射峰可以推断其(100)晶面衍射峰较尖锐,层间距 d_{100} 主要集中在 0.213nm,与 SiC(200)晶面完美匹配的晶面较少。此外,鳞片石墨晶粒尺寸较大,在外延成核时将形成较大的 SiC 晶核,从而在生长界面产生较大内应力,该应力远远超过界面过渡层的承受范围,这将不利于 SiC 晶须的外延成核生长^[15];而当碳源具有乱层堆垛石墨结构时,其(100)晶面衍射峰表现为宽泛峰,这意味着其(100)晶面层间距 d_{100} 有较大部分大于 0.213nm,更加接近于 0.217nm 或者等于 0.217nm,具有更低的晶格失配度,更加有利于 SiC 晶须的异质外延成核生长。因此,膨胀鳞片石墨具有适合的(100)晶面层间距 d_{100} 和晶粒尺寸从而促进了 SiC 晶须的生长。微米炭黑同样具有乱层堆垛石墨结构,但其石墨微晶呈现为弯曲结构。从几何角度分析,这种弯曲结构导致石墨微晶平面尺寸较小,较小的石墨微晶尺寸限制了 SiC 晶须的外延成核生长^[16]。而纳米炭黑内部部分石墨微晶呈带状排布,局部短程有序,具有合适的晶粒尺寸,从而为 SiC 晶核的形成提供合适的成核位点。

3 结论

通过热蒸发硅粉在鳞片石墨、膨胀鳞片石墨、纳米炭黑和微米炭黑表面制备 SiC 晶须。结果表明:碳源结构对 SiC 晶须的生长具有较大影响, SiC 晶

须更容易在膨胀鳞片石墨和纳米炭黑表面生长。 SiC 晶须的生长行为为异质外延成核生长,碳源中的结构缺陷不是影响 SiC 晶须生长的唯一决定性因素,当碳源具有乱层堆垛石墨结构以及合适的层间距 d_{100} 和晶粒尺寸时,能够促进 SiC 晶须的形成和生长。

参考文献

- [1] Liu X F, Liu H L, Huang C Z, et al. High temperature mechanical properties of Al_2O_3 -based ceramic tool material toughened by SiC whiskers and nanoparticles[J]. Ceram Int, 2017, 43(1): 1160-1165.
- [2] Wu R B, Zhou K, Yue C Y, et al. Recent progress in synthesis, properties and potential applications of SiC nanomaterials[J]. Prog Mater Sci, 2015, 72: 1-60.
- [3] Men J, Liu Y S, Luo R, et al. Growth of SiC nanowires by low pressure chemical vapor infiltration using different catalysts[J]. J Eur Ceram Soc, 2016, 36(15): 3615-3625.
- [4] 袁观明, 李保六, 李轩科, 等. 碳化硅纳米线的制备及表征[J]. 化工新型材料, 2015, 43(11): 98-101.
- [5] 谢定方, 杭志喜, 李传宗. 稻壳制备哑铃状碳化硅晶须仿生模型[J]. 化工新型材料, 2014, 42(5): 150-152.
- [6] Xin L P, Shi Q, Chen J J, et al. Morphological evolution of one-dimensional SiC nanomaterials controlled by sol-gel carbothermal reduction[J]. Mater Charact, 2012, 65(1): 55-61.
- [7] Tang C C, Fan S S, Dang H Y, et al. Growth of SiC nanorods prepared by carbon nanotubes-confined reaction[J]. J Cryst Growth, 2000, 210(4): 595-599.
- [8] Chen J J, Pan Y, Wu R B. Growth mechanism of twinned SiC nanowires synthesized by a simple thermal evaporation method[J]. Physica E, 2010, 42(9): 2335-2340.
- [9] Wei J, Li K Z, Li H J, et al. Photoluminescence performance of SiC nanowires, whiskers and agglomerated nanoparticles synthesized from activated carbon[J]. Physica E, 2009, 41(8): 1616-1620.
- [10] Zhao H S, Shi L M, Li Z Q, et al. Silicon carbide nanowires synthesized with phenolic resin and silicon powders[J]. Physica E, 2009, 41(4): 753-756.
- [11] Chen J J, Wu R B, Yang G Y, et al. Synthesis and photoluminescence of needle-shaped 3C-SiC nanowires on the substrate of PAN carbon fiber[J]. J Alloys Compd, 2008, 456(1-2): 320-323.
- [12] Zhou D, Seraphin S. Production of silicon carbide whiskers from carbon pyrolytic clusters[J]. Chem Phys Lett, 1994, 222(3): 233-238.
- [13] Li Y W, Wang Q H, Fan H B, et al. Synthesis of silicon carbide whiskers using reactive graphite as template[J]. Ceram Int, 2014, 40(1): 1481-1488.
- [14] Wu Y J, Qin W, Yang Z X, et al. Preparation of high-quality β -SiC nanowhiskers by using carbon fibres as carbon source[J]. J Mater Sci, 2004, 39: 5563-5565.
- [15] Tu C H, Chen W, Fang H C, et al. Heteroepitaxial nucleation and growth of graphene pyrolytic walls on silicon[J]. Carbon, 2013, 54: 234-240.
- [16] Zhu H, Li X K, Han F, et al. The effect of pitch-based carbon fiber microstructure and composition on the formation and growth of SiC whiskers via reaction of such fibers with silicon sources[J]. Carbon, 2016, 99: 174-185.