

有序多孔磁性碳化硅陶瓷的制备

陈志彦^{1,2} 王 军² 李效东² 王 浩²

(1 中南林业科技大学材料科学与工程学院,长沙 410004)

(2 国防科技大学新型陶瓷纤维及其复合材料重点实验室,长沙 410073)

摘 要 采用聚二甲基硅烷(PDMS)和二茂铁合成了聚铁碳硅烷(PFCS)。以有序氧化硅凝胶小球为模板、PFCS作先驱体,经过先驱体的渗入、不融化、陶瓷转化和除去模板,制得氮气吸附法(BET)比表面积为703.46 m²/g的有序多孔含铁碳化硅 SiC(Fe)磁性陶瓷。

关键词 有序多孔 SiC(Fe)陶瓷,聚铁碳硅烷,磁性能

Preparation of Magnetic Ordered-Porous SiC Ceramic

Chen Zhiyan^{1,2} Wang Jun² Li Xiaodong² Wang Hao²

(1 School of Materials Science and Engineering, Central South University of Forestry Technology, Changsha 410004)

(2 Key Lab. of New Ceramic Fibers and Composites, National University of Defense Technology, Changsha 410073)

Abstract A polyferrocarbosilane(PFCS) was synthesized from polydimethylsilane (PDMS) and ferrocene. The ordered-porous Fe-containing SiC ceramic with BET specific surface area of 703.46 m²/g was prepared. The preparing process included the formation of silica template, PFCS precursor infiltration into the template, curing of the precursor, pyrolysis of the cured preceramic polymer and etching of the silica template. The ceramic showed some magnetic properties.

Key words Ordered-porous SiC(Fe) ceramic, Polyferrocarbosilane, Magnetic properties

0 引言

先驱体法制备的 SiC 是一类广泛应用的高性能陶瓷材料,通过此技术可以制备 SiC 陶瓷纤维、陶瓷基复合材料、陶瓷涂层、陶瓷薄膜等。有序多孔材料由于具有均一的孔形、孔径以及孔的有序性排列等而被广泛应用于选择性吸附、分离、催化及吸波(声)等领域。目前,已通过多种技术(如模板技术、自组装技术和纳米刻蚀技术等)制备了一系列组成不同的有序多孔材料(如氧化物陶瓷等)。其中模板技术由于制备工艺相对简单且产物中孔的形状、结构和形态等易于控制而最受青睐^[1]。

本文结合先驱体转化技术和模板技术,以三维有序氧化硅凝胶小球为模板,以聚铁碳硅烷(PFCS)为先驱体,制备出了有序多孔含铁碳化硅 SiC(Fe)陶瓷,将多孔材料的材质扩展到非氧化物 SiC 陶瓷。

1 试验

1.1 原料

聚二甲基硅烷(PDMS),深圳固加有限公司,纯度98%;二茂铁,湖南湘中化工经销,纯度99%;四乙氧基硅烷,正硅酸乙脂,TEOS, Aldrich 生产,纯度98%。

1.2 有序多孔 SiC(Fe)陶瓷的制备

PDMS 在惰性气体保护下高温裂解制得液态的聚硅烷(LPS)。LPS 与二茂铁的反应在自行研制的设备中进行。温度逐渐升高,温度恒定后经保温即制得聚铁碳硅烷的粗料,粗料用二甲苯溶解、过滤、减压蒸馏制得产品 PFCS。

根据一步法,以四乙氧基硅烷为起始原料,以无水乙醇和蒸馏水为混合溶剂,在氨水的催化作用下,通过水解和缩聚反应合成单分散性的二氧化硅纳米球。用四氢呋喃溶解 PFCS,将二氧化硅纳米球放入溶液中、静置;四氢呋喃挥发、PFCS 沉积在二氧化硅纳米球上;空气不融化处理 PFCS;1 200 ~ 1 400℃ 烧

收稿日期:2008-08-15;修回日期:2008-12-08

基金项目:中南林业科技大学青年创新科学基金(2008028B)资助

作者简介:陈志彦,1970年出生,博士,副教授,主要从事碳化硅陶瓷的研究。E-mail:spchen@163.com

成 PFCS 转化成含铁碳化硅 SiC(Fe) 陶瓷;再用氢氟酸刻蚀除去二氧化硅,洗涤、干燥,即制成多孔磁性 SiC(Fe)陶瓷。

1.3 组成结构和性能表征

元素分析:Si 的测量是通过灼烧、碱熔、酸脱水、重量法称量 SiO₂ 计算得到;C 是采用红外碳硫分析仪测定;Fe 是通过化学法处理,然后采用 202 型原子吸收分光光度计测定。FT-IR 采用 Nicolet-360 E. S. P 型红外光谱仪进行测定。X 射线衍射分析:采用 D8 advance 型 X 射线衍射仪,Cu 靶,波长 0.154 nm。SEM 分析:采用日立公司 X-650 型扫描电镜。比表面积的测定采用 NOVA-1000 Ver. 5.01 仪,氮气吸附法(BET 法)。磁性能测量采用 TM-VSM 2050HGC,精度:±1×10⁻⁵ emu。

2 结果与讨论

2.1 PFCS 的组成、结构分析

PFCS 各元素的含量见表 1。

表 1 PFCS 的元素组成

Tab. 1 Chemical compositions of PFCS

编号	% (质量分数)				
	Si	C	O	Fe	C/Si(原子分数)
PFCS-0	50.2	40.4	1.24	0	1.88
PFCS-1	48.7	42.3	1.25	0.25	2.03
PFCS-2	48.2	42.3	2.07	0.57	2.05
PFCS-3	48.0	42.3	2.46	0.82	2.06

表 1 中 PFCS-0 为通常的聚碳硅烷 PCS,其单元结构为—(CH₃)SiH—CH₂—,C/Si 比实际上为 1.88,这与有关报道非常接近^[2]。其原因是在 PFCS-0 合成时,部分 Si—CH₃之间脱 CH₄,部分 Si—H 与 Si—CH₃间脱 H₂形成新的 Si—CH₂—Si,引起 C 和 H 减少,同时产生部分链枝化甚至交联。加入二茂铁以后,PFCS 的 C/Si 比均稍大于 2,而且此比值随二茂铁含量增加而变大。显然,二茂铁的引入必然在体系中带入碳,但因为二茂铁含量毕竟很少,其引入的碳不足以导致 C/Si 比相对于 PFCS-0 发生这么大的增加。简单的计算可以对此进行验证。假设二茂铁完全以简单混合的方式引入体系(实际上不可避免地有部分二茂铁以升华等形式被消耗),其造成 C 的增加和 Si 的相对减少的趋势如图 1 中的计算虚线所示。从图 1 可以看出,随着二茂铁添加量的增加,C/Si 原子比计算值都(<2.0)均小于实验值(>2.0)。这说明 PFCS 相对于 PFCS-0 是“富碳”的。造成的原因:一是由于二茂铁的交联作用使 PFCS 在较低的

温度下合成就能达到所需要的分子量和软化点,从而避免了高温合成时 PDMS 断裂产生更多的 CH₄,使碳的含量增加;二是由于二茂铁的催化作用使 PDMS 更多的发生 Kumada 裂解重排,而较少发生 Si—CH₃键的断裂产生更多的 CH₄使 C 的含量减少;三是在引入铁的同时引进了富余的 C。图 2 为 PCS 和 PFCS-10 的 FT-IR 光谱图。

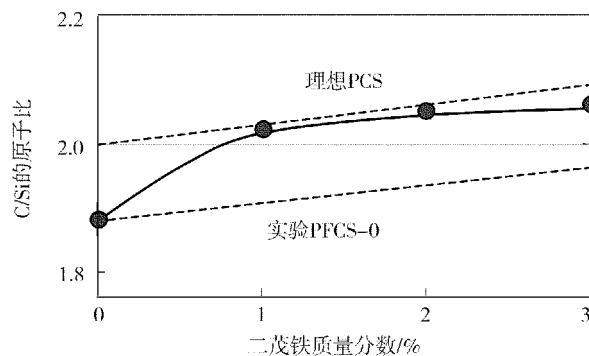


图 1 PFCS 中 C/Si 原子比与二茂铁量的关系

Fig. 1 Atomic ratio of C/Si of PFCS vs ferrocene in feed

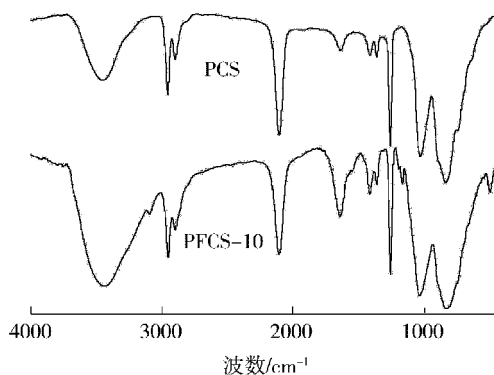
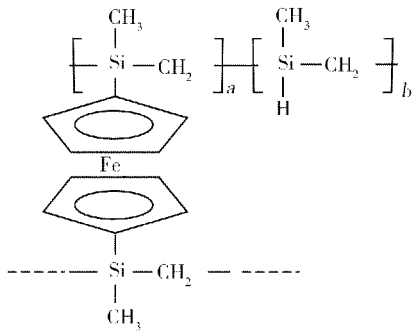


图 2 PCS 和 PFCS-10 的 FT-IR 光谱图

Fig. 2 FT-IR spectra of PCS and PFCS-10

从图 1 中可以看出,当二茂铁的投料比为 10% 时所合成出的 PFCS-10 与 PCS 的主要吸收峰相同,如:2 950、2 900 cm⁻¹ 处为饱和 C—H 伸缩振动;2 100 cm⁻¹ 为 Si—H 伸缩振动;1 400 cm⁻¹ 为 Si—CH₃ 中 C—H 的变形振动;1 360 cm⁻¹ 为 Si—CH₂—Si 中 C—H 的面外振动;1 260 cm⁻¹ 则为 Si—CH₃ 中 CH₃ 的变形振动;1 020 cm⁻¹ 为 Si—CH₂—Si 中 Si—C—Si 的伸缩振动;830 cm⁻¹ 为 Si—C 伸缩振动^[3]。表明 PCS 与 PFCS 含有相同的 C—H、Si—H、Si—CH₂—Si、Si—CH₃ 等结构基团,具有相似的结构。此外,在 PFCS-10 的 IR 图上出现了 η⁵-C_p 特征吸收峰如 3 088、1 106 及 490 cm⁻¹ 等等^[4],说明二茂铁在合成过程中没有发生分解,其在 PFCS 中的主要存在状态可能为:



2.2 有序多孔 SiC(Fe)陶瓷的 XRD 分析

从图 3 可见, Si—Fe—C—O 的 β -SiC 衍射峰 $\{2\theta = 35.68^\circ (111), 2\theta = 60.14^\circ (220), 2\theta = 71.90^\circ (311)\}$, 很明显比 Si—C—O 纤维的要尖锐得多, 并且随着铁含量的增加, 其衍射峰变得越来越尖锐, 根据它们的面 $\{2\theta = 35.68^\circ (111)\}$ 计算他们的晶粒尺寸分别为: 1.9、3.1、3.6、4.5 nm, 说明铁的引入明显地促进 β -SiC 晶粒的增长。

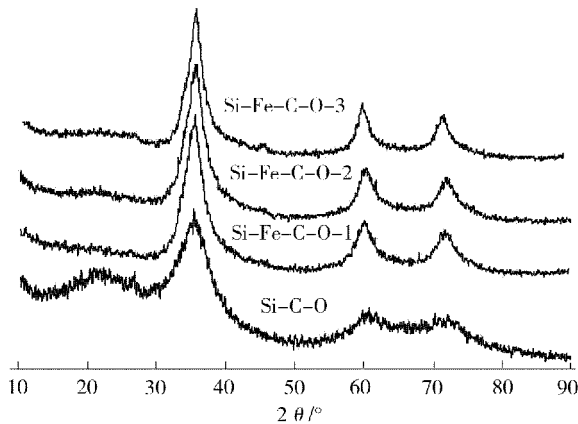


图 3 有序多孔 Si—C—O 和 Si—Fe—C—O 陶瓷的 XRD 图

Fig. 3 XRD patterns of ordered-porous Si—C—O and Si—Fe—C—O ceramics

对于 Fe、Co 和 Ni 等金属促进 β -SiC 结晶的原因, 王军^[5]认为是在热烧成过程中与 Si 反应生成了相应的金属间化合物, 这些金属间化合物在高温下呈液态, Si、C 原子溶解于其中发生反应生成 β -SiC。Narciso-romero^[6]认为是金属液滴对于 SiC 晶粒的生长具有催化作用。在本研究中, 由于引入的二茂铁的量比较少, 很难形成大颗粒的金属间化合物和金属液滴, 因而促进 β -SiC 结晶的原因可能是液态的金属间化合物有利于 Si、C 原子向 β -SiC 晶核运动而促进晶粒的增长; 另一个原因是促进无定型态 $\text{SiC}_x\text{O}_{4-x}$ 分解生成 SiC、游离 C 和 CO 等。

2.3 有序多孔 SiC(Fe)陶瓷的 SEM 分析

从图 4 可以看出: 有序多孔 SiC(Fe)陶瓷的孔排列比较整齐, 孔形规则, 大小均匀, 孔径约为 0.3 μm 。

用 BET 法测量其比表面积为 $703.46 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

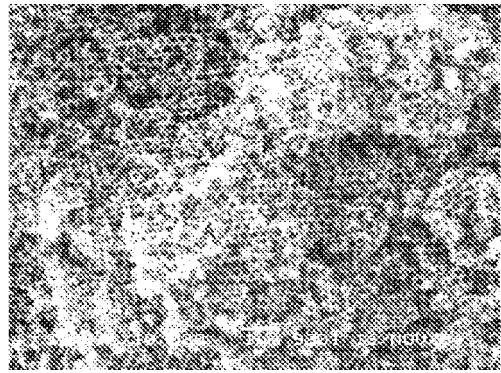
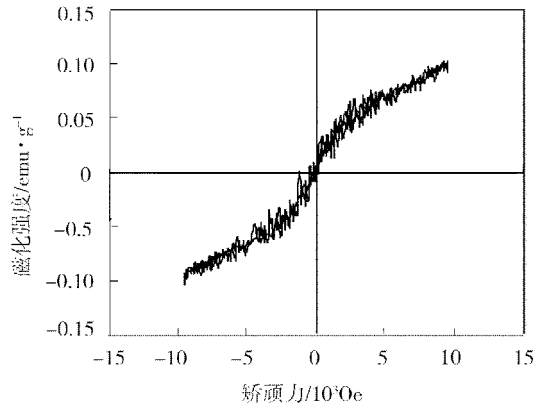


图 4 有序多孔 SiC(Fe)的 SEM 照片

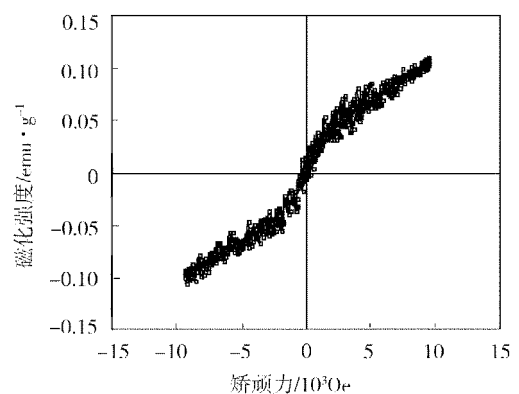
Fig. 4 SEM photographs of ordered-porous SiC(Fe) ceramic

2.4 有序多孔 SiC(Fe)陶瓷的磁性能

图 5 是有序多孔 Si—Fe—C—O—2 和 Si—Fe—C—O—3 陶瓷的磁滞回线。



(a) Si—Fe—C—O—2



(b) Si—Fe—C—O—3

图 5 有序多孔 Si—Fe—C—O—2 和 Si—Fe—C—O—3 陶瓷的磁滞回线

Fig. 5 Magnetic hysteresis loops of ordered-porous Si—Fe—C—O—2 and Si—Fe—C—O—3 ceramics

Si—Fe—C—O—2 的相对饱和磁化强度为 0.096

emu/g,矫顽力为 139 Oe, Si—Fe—C—O—3 的相对饱和磁化强度为 0.109 emu/g,矫顽力为 154 Oe。Fe₃Si 具有软磁性,β-SiC、无定型态 SiC_xO_{4-x} 和游离碳都是非磁性的,因而 Si—Fe—C—O 陶瓷在烧成过程中生成的 Fe₃Si 是有序多孔陶瓷具有微弱磁性的原因。

3 结论

PDMS 与二茂铁合成出 PFCS。以有序氧化硅凝胶小球为模板、PFCS 作先驱体,经过先驱体的渗入、陶瓷转化和除去模板,可制得孔大小均匀、孔径约为 0.3 μm、BET 比表面积为 703.46 m²/g 的有序多孔磁性碳化硅陶瓷。Fe 能够促进 β-SiC 的形成和生长。

参考文献

1 王浩,李效东,金东杓. 三维有序多孔图案化 SiC 陶瓷的制备. 物理化学学报,2006;22(5):528~531

2 Yajima S,Hasegama Y,Hayashi J et al. Synthesis of continuous silicon carbide fiber with high tensile strength and high Young's modulus,part 1 synthesis of polycarbosilane as precursor. J. Mater. Sci.,1978;13:2569~2576

3 Hasegawa Y,Iimura M,Yajima S. Synthesis of continuous silicon carbide fiber(Part 2). J. Mater. Sci.,1980;15:720~728

4 余智,周锡庚,白志平等. 用透射积分法研究的穆斯堡尔谱学——一个在聚二茂铁研究中的应用. 无机化学学报,1997;13(1):38~42

5 王军,宋永才,冯春祥. 聚碳硅烷/纳米铁粉的热裂解. 材料研究学报,1998;12(2):195~198

6 Narciso-romero F J,Rodriguez-reinoso F. Synthesis of SiC from rice husks catalysed by iron,cobalt or nickel. J. Mater. Sci.,1996;31:779~784

(编辑 吴坚)

(上接第 36 页)

明两者的界面结合很好,这主要是由于碳纳米管表面的氨基与环氧基团发生化学反应而使得两者的相容性大大提高,从而提高了复合材料的力学性能。

4 结论

(1)经过酸氧化、酰胺化及胺化处理后,红外谱图显示 MWNT 表面接枝了一定数量的氨基基团,拉曼光谱分析表明处理过程对 MWNT 的内部结构有一定程度的破坏。

(2)环氧树脂/碳纳米管复合材料的力学性能测试表明 MWNT 的加入可以起到增强、增韧树脂基体的作用,使材料的抗拉强度和冲击强度提高,其中 TETA-MWNT 的改性效果比原始 MWNT 更好,在添加量为 0.75% 时,抗拉强度提高了 70%,冲击强度提高了 61%。

(3)复合材料断面的 FESEM 表明胺化处理大大提高了碳纳米管在环氧树脂中的分散均匀性和碳纳米管与树脂的结合强度,提高了两者之间的相容性,从而提高了复合材料的抗拉强度和冲击强度。

参考文献

1 袁观明,李轩科,张铭金等. 碳纳米管对环氧树脂力学性能的影响. 宇航材料工艺,2005;35(2):38~42

2 Kumar R S, Alagar M. Studies on mechanical, thermal and morphology of diglycidylether-terminated polydimethylsiloxane-modified epoxy-bismaleimide matrices. Journal of Applied Polymer Science, 2006;101(1):668~674

3 曲忠先,焦剑,王雪荣等. 环氧树脂基纳米复合材料的研究进展. 粘接,2005;26(3):43~45

4 Shen Jianfeng, Huang Weishi, Wu Liping et al. Study on amino-functionalized multiwalled carbon nanotubes. Materials Science and Engineering A, 2007;464:151~156

5 Andrew R, Weisenberger M C. Carbon nanotube polymer composites. Current Opinion in Solid State and Materials Science, 2004;8(1):31~37

6 Ramanathan T, Fisher F T, Ruoff R S et al. Amino-functionalized carbon nanotubes for binding to polymers and biological systems. Chemical Materials, 2005;17(6):1290~1295

7 Florian H G, Jacek N, Zbigniew R et al. Surface modified multi-walled carbon nanotubes in CNT/epoxy-composites. Chemical Physic Letters, 2003;370(5):820~824

8 陈宪宏,林明,陈振华. 多壁碳纳米管功能化及其增韧环氧树脂的研究. 材料导报,2007;21:121~124

9 Gojny F H, Wichmann M H G, Kopke U et al. Carbon nanotube-reinforced epoxy-composites: enhanced stiffness and fracture toughness at low nanotube content. Composites Science and Technology, 2004;64(15):2363~2371

10 Sandler J, Shaffer M S P, Prasse T et al. Development of a dispersion process for carbon nanotubes in an epoxy matrix and the resulting electrical properties. Polymer, 1999;40(21):5967~5971

(编辑 李洪泉)