

三维有序多孔SiC陶瓷的制备及表征*

王 浩** 李效东

(国防科学技术大学 CFC 重点实验室, 长沙 410073)

于富成 金东杓***

(忠南大学精细化工与化学工程系, 韩国大田 305-764)

摘要 采用三维有序氧化硅凝胶小球为模板, 以聚甲基硅烷(PMS)为先驱体, 经过先驱体的渗入、陶瓷转化和模板的去除, 制备了长程三维有序球形孔多孔 SiC 陶瓷. 研究表明: 所制备的多孔陶瓷中球形孔的孔径(84~658 nm)、BET 比表面积(299.44~584.64 m²/g)和微孔体积(0.25~0.64 cm³/g)受氧化硅凝胶小球的粒径(112~700 nm)控制, 且该多孔陶瓷体系中存在 3 种孔, 即球形孔、“窗口”和小孔(2~5 nm). 其中球形孔以 *hcp* 结构有序排列、“窗口”使球形孔三维贯通、小孔的存在使该多孔陶瓷体系具有极高的 BET 比表面积和微孔体积.

关键词 三维有序多孔材料 模板技术 先驱体转化技术 SiC 陶瓷

三维有序多孔材料与普通无序多孔材料相比具有很多优良特性, 如孔径的高度一致性和极高的通透性等. 目前已有的三维有序大孔(3DOM)材料主要有氧化硅等氧化物陶瓷^[1~4]、碳^[5]和聚合物^[6,7]等, 但上述多孔材料都存在明显不足, 如多孔碳抗氧化性能差、非氧化物陶瓷的抗腐蚀性能低、聚合物的热稳定性较差等, 这就很大程度上限制了其应用范围^[4,8,9]. 用非氧化物陶瓷(如 SiC 等)制备 3DOM 多孔材料将极大地提高此类材料的性能并扩大其应用领域.

根据 IUPAC 的定义, 多孔材料按孔径大小^[10]可分为: 微孔(micropore, 孔径 2 nm)、中孔(mesopore, 孔径在 2~50 nm 之间)和大孔(macropore, 孔径 > 50 nm)材料. 有序多孔材料经历了从微孔-中孔-大孔的发展过程. 最初, 有序、贯通性的

收稿日期: 2005-01-21; 接受日期: 2005-08-23

* 国家自然科学基金(批准号: 59972042)、韩国国家重点实验室项目(批准号: M104000006-04J0000-06110)、国防科学技术大学博士创新基金(2001~2004 年)资助项目

** whlucky2002@hotmail.com

*** dpkim@cnu.ac.kr

微孔多孔材料(如沸石和分子筛)主要用于气体或有机小分子等的吸附和分离等领域;随着高分子和生物高分子研究的飞速发展,中孔材料应运而生.一直到 20 世纪 90 年代中期,材料界普遍认为大孔材料对分子不具备尺寸选择性,对其研究很少.不过,近年来人们意识到 3DOM 多孔材料具有非常优良的通透性,作为吸附、分离材料有其独特的性能.而且,大孔的空间允许对孔壁进行多种化学改性,使大孔材料具有独特的表面性能,因此 3DOM 多孔材料逐渐受到了重视.除了吸附和分离等基础领域以外,3DOM 多孔材料的功能性应用也成了近年来的研究重点.由于该多孔材料的孔径与可见光波长相当,呈现出特殊的光学性能,因此是很好的光子声子晶体材料^[11].此外,3DOM 多孔材料在高效催化剂的载体^[12]、色谱^[13]、燃料电池^[14]、水的净化^[15]及光电设备^[16]等领域里也具有非常广泛的应用前景,因此目前 3DOM 多孔材料已成为研究的热点.

本论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 PMS 为先驱体,制备出了 3DOM 多孔 SiC 陶瓷,从而将 3DOM 多孔材料的材质扩展到了非氧化物碳化硅陶瓷.由于 SiC 陶瓷具有的耐高温、抗氧化及耐腐蚀等性能,所制备的多孔 SiC 陶瓷将具有更加广泛的应用前景.

1 试验方法

1.1 三维有序氧化硅凝胶小球模板的制备

氧化硅凝胶小球是采用溶胶凝胶法制备的^[17].首先,将无水乙醇(ETOH, 99.9%, Aldrich)与蒸馏水以一定比例混和,并加入适量氨水(25.0%~28.0%, Oriental Chem Ind),搅拌均匀后,将四乙氧基硅烷(TEOS, 98%, Aldrich)滴加到体系中,室温反应时间为 6 h,即可制备单分散性的氧化硅凝胶小球.通过调节溶剂比例、氨水用量和原料的配比可对小球的粒径进行调节.其次,将制备的凝胶小球分离净化后重新分散在无水乙醇中,并采用自然沉积技术使小球通过自组装过程整齐排列,制备出三维有序的氧化硅凝胶小球模板^[5].最后将模板分别在 110 和 550 °C 下干燥和无机化,时间分别为 6 和 0.5 h.

1.2 3DOM 多孔 SiC 陶瓷的制备

3DOM 多孔 SiC 陶瓷的制备工艺简图如图 1 所示.首先将 30% 的 PMS 溶液(溶剂为四氢呋喃, PMS 的合成见参考文献[18])渗入到三维有序的氧化硅凝胶小球模板中,并通过减压蒸馏除去溶剂.其次,在干燥氩气保护下,将模板/PMS 转移至石英炉中,并按一定的升温制度加热至 1400 °C,将模板中的 PMS 热分解转化为 SiC 陶瓷(PMS 热分解转化为 SiC 陶瓷的简单反应方程式如下: $\text{PMS} \rightarrow \text{SiC} + \text{Si} + \text{CH}_3(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$).最后采用 48% 的 HF 刻蚀法除去氧化硅凝胶小球模板,制备出 3DOM 多孔 SiC 陶瓷.

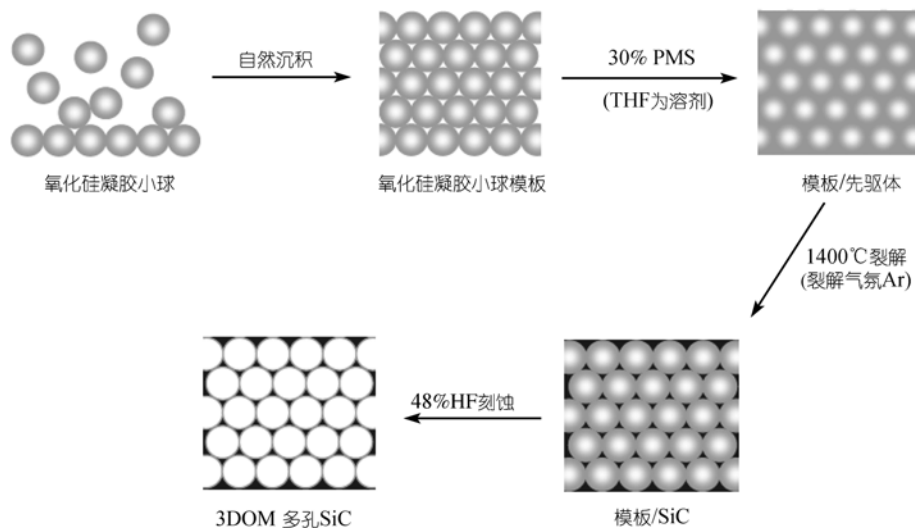


图 1 三维有序多孔 SiC 陶瓷的制备工艺简图

1.3 分析表征

采用扫描电子显微镜(SEM, LEO1455VP)和透射电子显微镜(TEM, EM912 Omega)观察了多孔陶瓷的孔形态, 采用红外光谱(Nicolet-36, 扫描范围: $400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$)和X-射线衍射(XRD, Cu-K α , Siemens D5000)检测了材料的结构和组成, 并用BET比表面积和孔体积测定仪(BET ASAP 2400, Micromeritics, N₂)对多孔SiC的BET比表面积、微孔体积和孔径分布情况进行了表征。

2 结果与讨论

2.1 三维有序氧化硅凝胶小球模板

单分散性的氧化硅凝胶小球是采用溶胶凝胶法制备的, 整个过程包括水解和缩聚两个过程. 在氧化硅凝胶小球形成的过程中, 各组分的浓度、反应时间及反应温度等都对微小球的直径及其分散性产生很大影响. 体系中各组分的浓度对氧化硅凝胶小球粒径的影响如图 2 所示. 可以看出, 在其他条件一定时(反应混合物总量为 1000 ml, TEOS 为 10 ml), 氧化硅凝胶小球的粒径随着水量增多先增大后减小; 同时随着氨水加入量的增多, 小球的粒径增大. 实验还发现当氨水的量达到一定值后, 氨水量的继续增大对凝胶小球粒径没有太大影响.

图 3(a)和 3(b)分别是氧化硅凝胶小球模板的红外光谱图和 X 射线衍射谱图. 可以看出, 所制备的纳米球模板基本实现了无机化, 体系中的组分主要为无定形态的二氧化硅. 图 4 为不同粒径氧化硅凝胶小球模板的扫描电子显微镜照片. 可以看出, 制备出的凝胶小球都有很好的均匀性, 形状规则, 粒径分布集中. 此外,

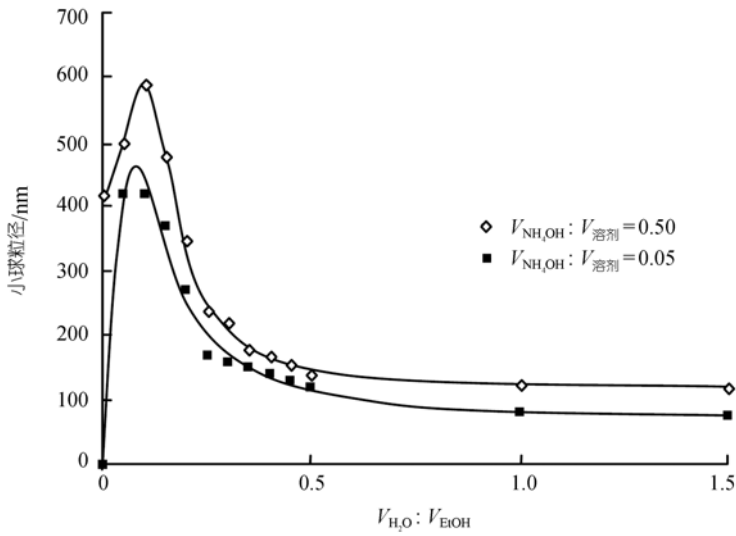


图 2 体系中各组分的浓度对氧化硅凝胶小球粒径的影响

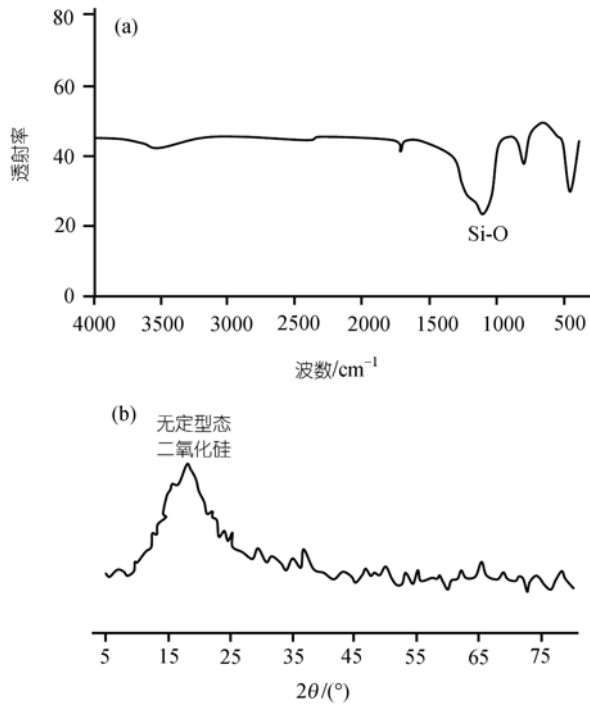


图 3 70 nm 氧化硅凝胶小球模板的红外光谱图(a)及 XRD 曲线(b)

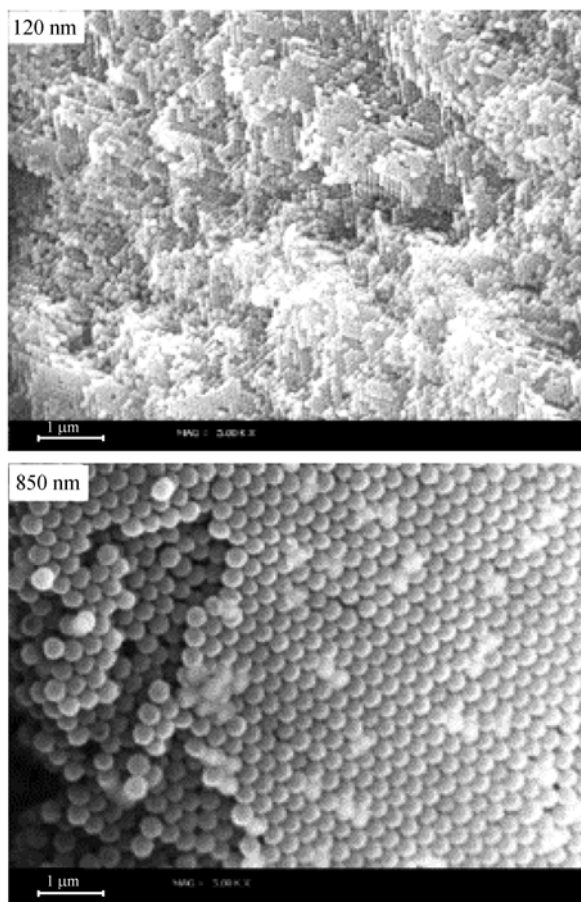


图 4 三维有序氧化硅凝胶小球模板的扫描电子显微镜照片

这些纳米球通过自然沉积技术整齐有序地排列在一起, 形成三维有序凝胶小球模板. 有序结构的形成一方面是由于凝胶小球表面含有大量羟基, 当小球分散到乙醇溶剂中后会吸附溶剂中的氢离子, 使小球表面带上相同的正电荷而互相排斥, 趋于分散, 另外, 由于小球自身的重量迫使其沉降, 因此在排斥力与重力的相互作用下, 小球就会以最稳定的堆积方式排列在一起, 形成三维有序的模板.

2.2 三维有序多孔 SiC 陶瓷

图 5 是以有序氧化硅凝胶小球为模板、以 PMS 为先驱体制备的不同孔径球形孔纳米多孔 SiC 陶瓷的扫描电子显微镜照片. 可以很清楚地看出, 所制备的 3DOM 多孔 SiC 陶瓷都含有大量的形状规则的球形孔, 且通过控制模板中氧化硅凝胶小球的直径, 可以制备出孔径在 65 ~ 660 nm 之间的多孔陶瓷(如表 1). 对于每一孔径的 SiC 多孔陶瓷, 孔形规则、孔径一致、孔壁均匀, 且这些孔整齐排列,

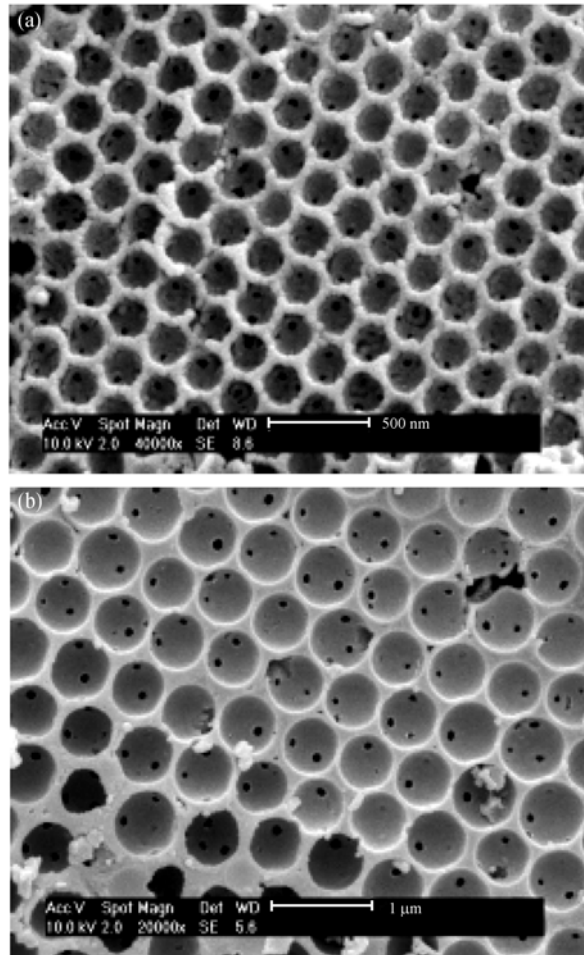


图 5 以氧化硅有序凝胶小球为模板、以 PMS 为先驱体制备的 3DOM 多孔 SiC 陶瓷的扫描电子显微镜照片
(a) 200 nm, (b) 660 nm

表 1 3DOM 多孔 SiC 陶瓷中孔的特征及相关性能

氧化硅凝胶小球直径/nm	多孔 SiC 孔径/nm	BET 比表面积/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	微孔体积/ $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	孔壁厚度/nm
112	85	584.64	0.68	15 ± 6
192	135	457.28	0.46	25 ± 12
300	220	387.05	0.35	30 ± 15
500	475	362.32	0.26	30 ± 15
700	660	299.42	0.25	60 ± 35

呈长程有序结构. 这种有序结构在很大尺寸范围内存在, 其数量级可达到厘米. 这也从另一个侧面说明所合成的氧化硅凝胶小球模板的长程有序性和均匀性. 另外, 从图中还可以看出, 所制备的不同孔径的 SiC 多孔陶瓷中, 每个半球孔壁上都有 3 个小的“窗口”, “窗口”的直径为 20 ~ 80 nm 不等, 其大小与氧化硅凝胶小球的粒径大小密切相关. 这些小“窗口”的产生是由于氧化硅凝胶小球的紧密堆积造成的. 氧化硅凝胶小球通过自然沉积整齐排列成三维长程有序结构, 类似于晶体学中的六角密堆积结构(*hcp*). 这样在同一层内, 每个球周围都排列 6 个配体小球, 而在该层外, 相邻两层中各排列有 3 个配体小球, 因此每个球都有 12 个小球配体, 即在每一个球上都形成 12 个接触面, 使小球与配体小球之间相互接触、紧密堆积成三维长程有序的稳定结构. 这些接触面的存在使得凝胶小球在先驱体浸润的过程中不能完全被包覆, 而只是球与球之间的间隙被先驱体填充, 因此当模板除去以后, 在每个球形孔壁上形成 12 个小的“窗口”, 这些小的“窗口”不仅增大了孔的表面积和体积, 更重要的是在孔与孔之间架起了一座桥梁, 使孔与孔之间三维连通, 而不是相互隔绝, 这对于提高多孔材料的比表面积及孔体积等起到非常重要的作用.

图 6 是不同孔径的 3DOM 多孔 SiC 陶瓷的透射电子显微镜照片. 每个图中黑灰色部分为多孔 SiC 陶瓷的构架, 灰白色部分为球形孔. 可以看出, 不同孔径的 SiC 多孔陶瓷中, 球形孔在微观上呈长程有序结构, 孔形规则、孔径一致、壁厚均匀, 并且孔与孔之间相互连通, 形成三维贯通的孔型结构. 不同方向的透射电镜照片归属于 *hcp* 结构的不同晶面, 如[111]面、[100]面、[110]面和[211]面, 这也从另一侧面证明了模板的三维有序性. 另外, 从图中可以看出, 孔壁厚度大约在 10 ~ 85 nm 之间, 这取决于氧化硅凝胶小球的紧密堆积程度(如表 1 所示)及所用先驱体的性质(如黏度、分子量及浓度等). 实验发现, 对于直径为 500 nm 的氧化硅凝胶小球有序模板, 当使用的 PMS 先驱体浓度低于 8% 时, 基本不能形成完整的球形孔结构, 孔壁大量破损. 这主要是因为浓度过低时, 先驱体只能在模板小球的表面形成一层先驱体薄膜, 且浓度越低, 薄膜的厚度越小, 这样在先驱体高温裂解转化为陶瓷的过程中, 由于膜太薄而不足以抵抗裂解过程中由于激烈反应而造成的收缩应力, 致使膜破损, 孔形遭到破坏. 因此在球形孔多孔 SiC 陶瓷的制备过程中, 应选择浓度高于 8% 的先驱体溶液. 从所有的透射电子显微镜照片以及相关的扫描电子显微镜照片, 没有发现氧化硅凝胶小球的残留, 说明模板已被完全去除. 这也从另一个侧面说明了氧化硅凝胶小球有序模板的连续性 & 多孔 SiC 陶瓷中孔的三维贯通性.

以不同粒径的氧化硅凝胶小球为模板、以 PMS 为先驱体制备出的一系列 3DOM 多孔 SiC 陶瓷, 其孔的基本特征(如孔径和壁厚等)及相关的孔性能(如 BET 比表面积和微孔体积(氮气为吸附质)等)如表 1 所示. 可以看出, 多孔 SiC 陶瓷中

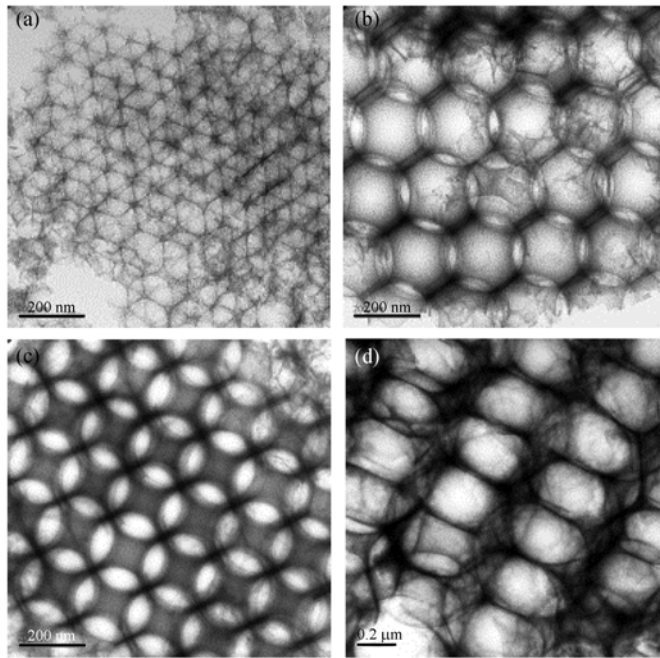


图 6 以氧化硅有序凝胶小球为模板、以 PMS 为先驱体制备的一系列 3DOM 多孔 SiC 陶瓷的透射电子显微镜照片

(a) 135 nm, [111]面; (b) 220 nm, [110]面; (c) 220 nm, [100]面; (d) 660 nm, [211]面

球形孔的直径和孔壁厚随着氧化硅凝胶小球直径的减小而减小, 孔径随模板变化是模板法制备多孔材料的特性. 此外, 氧化硅凝胶小球的粒径越小, 其堆积紧密程度越高, 球与球之间的空隙越小. 所以最终形成的孔壁越薄, 而孔径越小, 其 BET 比表面积和微孔体积越大. 但其 BET 比表面积和微孔体积却分别达到了 $299.42 \sim 584.64 \text{ m}^2/\text{g}$ 和 $0.25 \sim 0.68 \text{ cm}^3/\text{g}$. 据文献报道, 应用类似的方法, 以苯乙烯微小球为模板合成的大孔多孔材料(如大孔氧化物陶瓷等), 其 BET 比表面积只有几个到几十个平方米每克^[19]; 而报道的中孔多孔碳材料, 其 BET 比表面积也仅有一千多个平方米每克^[20]; 另外 Schmidt^[21]采用发泡法, 以聚硅氧烷为先驱体合成的多孔 SiOC 陶瓷, 其 BET 比表面积约为 $400 \text{ m}^2/\text{g}$, 但是其裂解温度仅为 600°C , 当裂解温度升高到 1000°C 时, BET 比表面积则降至 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 左右; Kruk^[22]采用溶胶凝胶法制备的氧化物多孔陶瓷, 虽然 BET 比表面积和本论文制备的多孔 SiC 陶瓷相当, 但是当温度升到 500°C 时, 就引起了孔构架的塌陷破坏, 最终导致比表面积的大幅度降低. 由此可以预测本论文制备的球形孔 SiC 多孔陶瓷(孔径大于 50 nm , 裂解温度在 1000°C 以上), 其大孔的孔壁上应该存在着中孔或微孔, 因为多孔材料中大孔的存在对材料 BET 比表面积贡献是非常有限的.

图 7(a)和 7(b)分别是球形孔径为 135 和 220 nm 的 3DOM 多孔 SiC 陶瓷的孔

径分布曲线. 可以看出, 每一孔径分布曲线都出现两个峰, 其中小孔范围内的峰较为尖锐. 由此可知, 球形孔 SiC 有序多孔陶瓷中都含有两种 100 nm 以下的孔, 分别归属于小孔和“窗口”. 其中小孔的孔径基本相当, 都在 2~5 nm 左右, 而“窗口”的孔径却随着多孔 SiC 球形孔径的增大而增大. 小孔的产生主要是由于在陶瓷先驱体的高温裂解过程中, 模板中的氧化硅会渗入到 SiC 陶瓷基体中, 最后经过 HF 刻蚀留下的. “窗口”的形成主要是因为模板小球的相互紧密堆积造成的, 其孔径随着多孔 SiC 球形孔径的增大而增大主要是因为模板中氧化硅凝胶小球的粒径越大, 相互之间的接触面积就越大, 从而扩大了“窗口”的孔径. 综上所述可知, 3DOM 多孔 SiC 陶瓷中存在 3 种孔: 小孔、“窗口”和球形大孔, 小孔的存在使此材料具有极高的比表面积, “窗口”使得此多孔材料实现了三维有序地相互贯通.

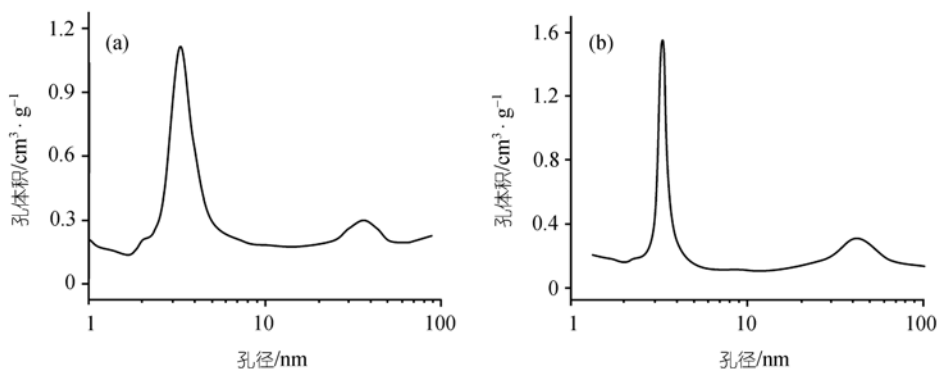


图 7 3DOM 多孔 SiC 陶瓷的孔径分布曲线
(a) 球形孔径为 135 nm, (b) 球形孔径为 220 nm

图 8 是以 500 nm 氧化硅有序凝胶小球为模板制备的 3DOM 多孔 SiC 陶瓷的 X 射线衍射图谱. 可以看出, 陶瓷体系主要由 β -SiC 晶体组成, 图中 2θ 值位于 36.5° , 61° 和 73° 的衍射峰分别归属于 β -SiC (111), β -SiC(220) 和 β -SiC(311)^[23,24]. 此外 2θ 角在 18° 左右处没有出现归属于无定形态 SiO_2 的衍射宽峰^[25,26], 说明在制备多孔陶瓷的过程中, 用 HF 可以完全刻蚀掉氧化硅模板, 同时也说明模板及对应的多孔陶瓷的三维有序及贯通性.

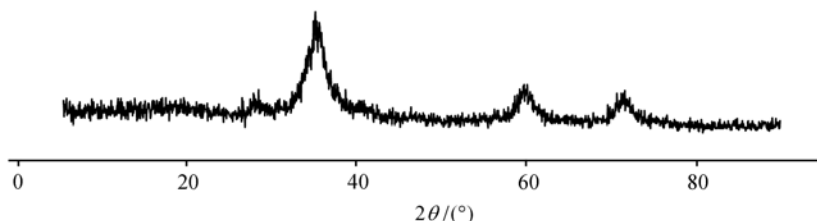


图 8 以 500 nm 氧化硅有序凝胶小球为模板制备的 3DOM 多孔 SiC 陶瓷的 X 射线衍射图谱

3 结论

论文采用溶胶-凝胶技术合成了一系列粒径均匀的氧化硅凝胶小球, 并采用自然沉积技术将小球排列为三维有序的模板. 同时, 采用模板技术, 以有序的凝胶小球为模板、以PMS为陶瓷先驱体, 制备了三维有序贯通的球形孔多孔SiC陶瓷. 该多孔陶瓷中球形孔的孔径、BET比表面积和微孔体积可通过氧化硅凝胶小球的粒径来裁减. 由于SiC陶瓷具有的耐高温、抗氧化及耐腐蚀等特性, 使得所制备的多孔陶瓷在相关领域里的催化及功能化应用等具有非常广泛的应用前景.

参 考 文 献

- 1 Velev O D, Jede T A, Lobo R F, et al. Microstructured porous silica via colloidal crystallization. *Nature*, 1997, 387: 447~448[DOI]
- 2 Velev O D, Jede T A, Lobo R F, et al. Microstructured porous silica obtained via colloidal crystal templates. *Chem Mater*, 1998, 10: 3597~3602[DOI]
- 3 Stein A, Schrodner R C. Colloidal crystal templating of three-dimensionally ordered macroporous solids: materials for photonics and beyond. *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, 2001, 5(6): 553~564[DOI]
- 4 Yan H, Blanford C F, Holland B T, et al. General synthesis of periodic macroporous solids by templated salt precipitation and chemical conversion. *Chem Mater*, 2000, 12: 1134~1141[DOI]
- 5 Yu J S, Yoon S B, Chai G S. Ordered uniform porous carbon by carbonization of sugars. *Carbon*, 2001, 39: 1421~1425[DOI]
- 6 Bartlett P N, Birkin P R, Ghanem M A, et al. Electrochemical syntheses of highly ordered macroporous conducting polymers grown around self-assembled colloidal templates. *J Mater Chem*, 2001, 11(3): 849~853[DOI]
- 7 Yi D K, Kim D Y. Novel approach to the fabrication of macroporous polymers and their use as a template for crystalline titania nanorings. *Nano Lett*, 2003, 3(2): 207~211[DOI]
- 8 Yang P D, Rizvi A H, Messer B, et al. Patterning porous oxides within microchannel networks. *Adv Mater*, 2001, 13(6): 427~431[DOI]
- 9 Jun S N, Joo S H, Ryoo R, et al. Synthesis of new nanoporous carbon with hexagonally ordered mesostructure. *J Am Ceram Soc*, 2000, 122: 10712~10713
- 10 Sing K S W, Everett R H, Haul R H, et al. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure Appl Chem*, 1985, 57(4): 603~620
- 11 Beck J S, Vartuli J C, Roth W J. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. *J Am Chem Soc*, 1992, 114(24): 10834~10843[DOI]
- 12 Wang H, Zheng S Y, Li X D, et al. Preparation of three-dimensional ordered macroporous SiCN ceramic using sacrificing template method. *Microporous Mesoporous Mater*, 2005, 80: 357~362[DOI]
- 13 Chen C Y, Xiao S Q, Davis M E. Studies on ordered mesoporous materials III. Comparison of MCM-41 to mesoporous materials derived from kanemite. *Microporous Mater*, 1995, 4(1): 1~20[DOI]
- 14 Yanagisawa T, Shimizu T, Kuroda K, et al. The preparation of alkyltrimethylammoniumkanemite complexes and their conversion to microporous materials. *Bull Chem Soc Jpn*, 1990, 63: 988~992
- 15 Huo Q, Leon R, Petroff P M, et al. Mesostructure design with gemini surfactants: supercage formation in a 3-D hexagonal array. *Science*, 1995, 268: 1324~1327
- 16 Sakamoto Y, Kaneda M, Teraski O, et al. Direct imaging of the pores and cages of three-dimensional mesoporous materials. *Nature*, 2000, 408: 449~453[DOI]

- 17 Osseo-Asare K, Arriagada F J. Preparation of SiO₂ nanoparticles in a non-ionic reverse micellar system. *Colloids and Surfaces*, 1990, 50: 321~339[DOI]
- 18 Wang H, Li X D, Kim T S, et al. Inorganic polymer-derived tubular SiC arrays from sacrificial alumina templates. *Appl Phys Lett*, 2005, 86: 1~3
- 19 Holland B T, Blandford C F, Do T, et al. Synthesis of highly ordered three-dimensional macroporous structures of amorphous or crystalline inorganic oxides, phosphates and hybrid composites. *Chem Mater*, 1999, 11: 795~805[DOI]
- 20 Ryoo R, Joo S H, Kruk M, et al. Ordered Mesoporous carbons. *Adv Mater*, 2001, 13: 677~681[DOI]
- 21 Schmidt H, Koch D, Grathwohl G. Micro-/macro- porous ceramics from preceramic precursors. *J Am Ceram Soc*, 2001, 84(10): 2252~2255
- 22 Ryoo R, Ko, C H, Kruk M, et al. Block-copolymer-templated ordered mesoporous silica: array of uniform pores or mesopore-micropore network. *J Phys Chem B*, 2000, 104: 11465~11471[DOI]
- 23 Wang H, Li X D, Peng P, et al. Thermostatic pyrolysis process of cured polycarbosilane fiber. *Korea J Chem Eng*, 2003, 20(3): 587~591
- 24 Oraru G D, Babonneau F, Mackenzie J D. Structural evolutions from polycarbosilane to SiC ceramic. *J Mater Sci*, 1990, 25: 3886~3893[DOI]
- 25 Khalil K M S, Elsamahy A A, Elanany M S. Formation and characterization of high surface area thermally stabilized titania/silica composite materials via hydrolysis of titanium(IV) tetra-isopropoxide in sols of spherical silica particles. *J Colloid and Interface Sci*, 2002, 249(2): 359~365[DOI]
- 26 Herdianita N R, Rodgers K A, Browne P R L. Routine instrumental procedures to characterise the mineralogy of modern and ancient silica sinters. *Geothermics*, 2000, 29: 65~81[DOI]