

# 三维有序 SiC 空心球的制备及表征

王浩<sup>1</sup>, 李效东<sup>1</sup>, 肖加余<sup>1</sup>, 金东杓<sup>2</sup>

(1. 国防科学技术大学 CFC 重点实验室, 长沙 410073; 2. 忠南大学精细化工与化学工程系, 韩国大田 305-764)

**摘要** 以三维有序多孔碳为模板, 以聚甲基硅烷(PMS)为前驱体, 经过前驱体的渗入、交联和陶瓷转化以及多孔碳模板的烧除, 制备了长程三维有序 SiC 空心球. 所制备的 SiC 空心球的外径(135~896 nm)、球壳厚度(14~79 nm)、BET 比表面积(50.8~5.0 m<sup>2</sup>/g)及微孔体积(0.265~0.038 cm<sup>3</sup>/g)受不同孔径的多孔碳模板(150~1 000 nm)或不同前驱体浓度的控制. 所制备的 SiC 空心球以 hcp 结构排列成长程三维有序序列.

**关键词** 三维有序; SiC 空心球序列; 陶瓷前驱体转化技术; SiC 陶瓷

**中图分类号** O613; TB383; TQ174.75 **文献标识码** A **文章编号** 0251-0790(2006)06-1007-05

三维有序空心球序列即为三维有序排列的纳米空心球. 该体系中存在两种孔: 纳米球的空心部分及球与球的间隙(球隙孔). 作为多孔材料, 有序空心球序列由于其独特功能而受到了很大关注. 例如, 它可以用作微型反应器的存储和释放器件<sup>[1]</sup>, 药物、染料和化妆品的装载和缓释工具<sup>[2,3]</sup>, 生物活性大分子的保护器<sup>[1~3]</sup>, 还可以用于催化剂、废物的分离以及材料的填充<sup>[2,3]</sup>等领域. 此外, 特殊组成的空心球还呈现出很好的光学、磁学或电学性能等, 从而大大拓展了它的应用空间<sup>[4]</sup>.

目前已经成功地制备出了一系列组成不同的纳米空心球(主要是氧化物和金属空心球等), 采用的方法有喷嘴反应器法(Nozzle Reactor Approach)<sup>[5~7]</sup>、乳液/相分离技术(Emulsion/phase Separation Technique)<sup>[8~10]</sup>、乳液界面聚合法(Emulsion/interfacial Polymerization Strategy)<sup>[11~13]</sup>、自组装工艺(Self-assembly Process)<sup>[14~16]</sup>、气溶胶裂解法(Aerosol Pyrolysis Method)<sup>[17]</sup>、原位诱导生长法<sup>[18]</sup>及模板法(Templated method)<sup>[19~23]</sup>, 其中模板法由于制备过程相对简单且容易控制而最受重视.

目前制备空心球所采用的模板主要有聚合物纳米球<sup>[19]</sup>、液晶<sup>[20]</sup>、表面活性剂胶囊<sup>[21]</sup>、聚合物微胶束<sup>[22]</sup>和乳液的液滴<sup>[23]</sup>等. 但这些模板的热稳定性均较差, 最高也只能承受 90 °C 左右的温度, 温度高于 90 °C 则开始变形或分解. 通过上述模板制备的纳米空心球由于绝大部分连接并不紧密而无法实现稳定的有序排列, 从而极大地限制了其在光学等领域里的应用. 目前, 除文献[24]外, 还没有利用模板技术和前驱体转化技术制备有序非氧化物陶瓷空心球的报道. 鉴于此, 本文在成功地制备出三维有序球形孔纳米多孔 SiC 陶瓷的基础上<sup>[25]</sup>, 以有序的氧化硅凝胶小球为原始模板, 制备了三维有序球形孔纳米多孔碳, 并以多孔碳为模板成功地制备出了三维有序 SiC 空心球. 由于 SiC 陶瓷的性能优良, 将使得所制备的三维有序 SiC 空心球在高温、高压及腐蚀等领域出有更加广阔的应用前景.

## 1 实验部分

### 1.1 三维有序多孔碳的制备

三维有序多孔碳是以有序氧化硅凝胶小球为模板、以酚醛树脂为前驱体制备的, 其制备工艺如图 1 所示. 首先, 将质量分数为 40% 的酚醛树脂溶液(Phenolic resin, PR, CB-8057, Kangnam Chemical Co., Korea, 溶剂为四氢呋喃)渗入到三维有序氧化硅凝胶小球模板中(有序氧化硅凝胶小球模板的制备过程参见文献[25]方法), 并通过减压蒸馏除去溶剂. 然后, 在干燥的燥氩气保护下, 将氧化硅凝胶

收稿日期: 2005-06-27.

基金项目: 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: M1040000006-04J0000-06110)和国防科学技术大学博士创新基金(2001~2003年)资助.

联系人简介: 王浩(1974年出生), 男, 博士, 讲师, 主要从事先驱体陶瓷材料研究. E-mail: whlucky2002@hotmail.com

小球模板/酚醛树脂转移至石英炉中,并按一定的升温速度加热至 750 °C,将模板中的酚醛树脂热分解碳化.最后采用质量分数为 48% 的 HF 刻蚀除去氧化硅凝胶小球,制备出三维有序多孔碳.

### 1.2 三维有序 SiC 空心球序列的制备

三维有序 SiC 空心球序列的制备机理见图 1.将质量分数为 25% 的 PMS 溶液(溶剂为 THF, PMS 的合成见参考文献[25]方法)渗入到多孔碳模板中,通过减压蒸馏除去溶剂后,在干燥氩气保护下,将多孔碳模板/PMS 转移至石英炉中,按一定升温速度加热至 1 250 °C,将模板中的 PMS 热分解转化为 SiC 陶瓷.采用空气烧蚀法在 650 °C 的空气中烧去多孔碳模板,制备出三维有序 SiC 空心球序列.

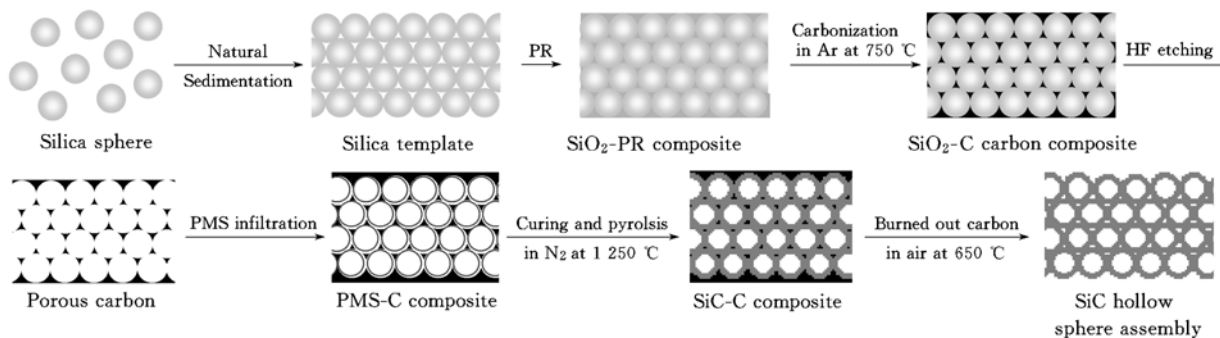


Fig. 1 The synthesis strategy of SiC hollow spheres

### 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 SiC 陶瓷空心球序列的形态.在进行扫描电镜观察前,对样品进行喷金处理,而在进行透射电镜观察前,首先将预观察样品研磨后分散于丙酮溶剂中,然后将混有样品的丙酮滴加在导电的透射电子显微镜样品载片上,自然挥发掉丙酮后即可进行 TEM 分析.采用 X 射线衍射(XRD, Cu K $\alpha$ , Siemens D5000)检测材料的结构和组成,并用 BET 比表面积和孔体积测定仪(BET ASAP 2400, Micromeritics, N<sub>2</sub>)对 SiC 空心球序列的吸附性能和孔径分布情况进行了表征.采用热重分析(TGA, TA Instrument 2950)对 SiC 空心球的热性能进行表征,升温速率为 10 °C/min.

## 2 结果与讨论

### 2.1 三维有序多孔碳的形态结构

图 2 是以有序氧化硅凝胶小球为原始模板、以酚醛树脂为前驱体制备的具有代表性的球形孔多孔碳的扫描电镜照片.由图 2 可以很清楚地看出,所制备的多孔碳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 150 ~ 1 000 nm 之间的多孔碳.且不同孔径的多孔碳孔形规则,孔径一致,孔壁均匀,排列整齐,呈长程有序结构(*hcp*).这种有序结构在大范围内存在,其数量级可达到厘米.此外,从图 2 还可以看出,所制备的不同孔径的多孔碳中,每个半球孔壁上都有 3 个小的“窗口”,其直径为 20 ~ 80 nm 不等,“窗口”的产生是由于原始模板中氧化硅凝胶小球的紧密堆积造成的<sup>[23]</sup>.这些小的“窗口”不仅增大了材料的比表面积和孔体积,而且在孔与孔之间

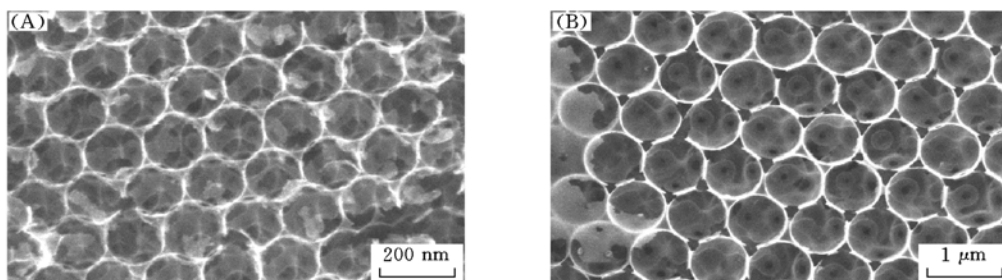
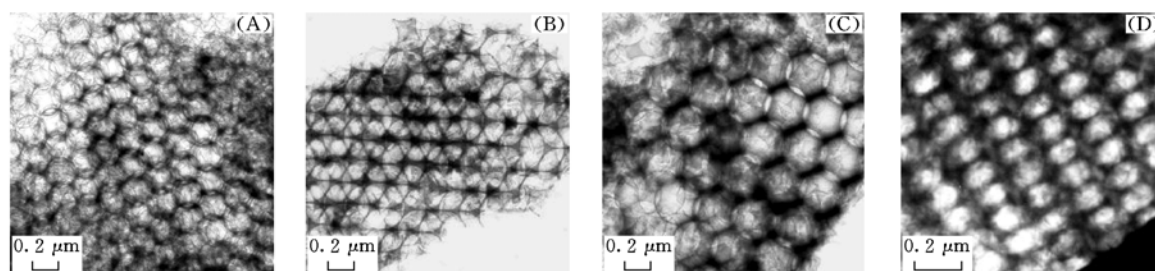


Fig. 2 The representative SEM images of the three-dimensionally ordered phenolic resin-derived porous carbon from silica colloidal crystal templates with the pore sizes of 152 nm(A) and 750 nm(B)

架起了一座桥梁,使孔与孔之间三维贯通.这种贯通性是制备 SiC 空心球序列的重要条件.

图 3 是具有不同孔径的三维有序多孔碳的透射电镜照片.图 3 中黑灰色部分为多孔碳的构架,灰白色部分为球形孔.可以看出,不同孔径的多孔碳中,球形孔在微观上均呈长程有序排列,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 $[110]$ 面、 $[111]$ 面和 $[211]$ 面,这也从另一侧面证明了多孔碳的三维有序性.此外,所制备的多孔碳均具有较高的 BET 比表面积( $93.7 \sim 298.6 \text{ m}^2/\text{g}$ ),并随孔径的减小而增大,这种高的吸附性能是制备 SiC 空心球的另一个重要条件.

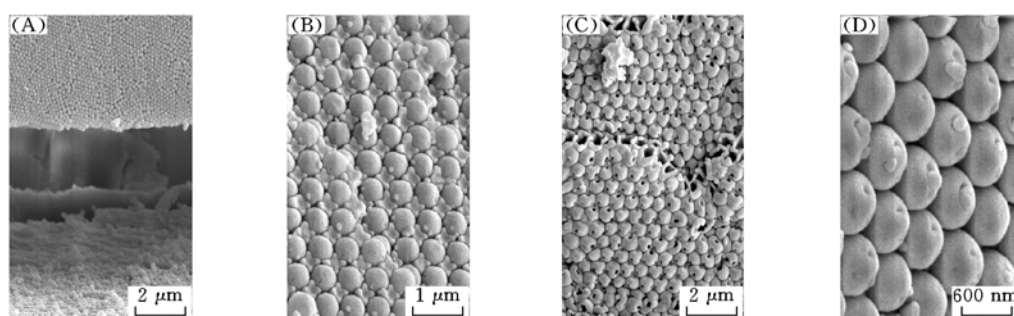


**Fig. 3** The representative TEM images of the three-dimensionally ordered phenolic resin-derived porous carbon from silica colloidal crystal templates with different the pore sizes and or planes

(A) 152 nm,  $[110]$  plane; (B) 250 nm,  $[111]$  plane; (C) 250 nm,  $[110]$  plane; (D) 550 nm,  $[211]$  plane.

## 2.2 三维有序 SiC 空心球序列

图 4 是以多孔碳为模板、以 PMS 为前驱体制备的一系列直径不同的 SiC 空心球序列的扫描电镜照片.由图 4 可以明显看出,所制备的 SiC 球在大范围内高度有序,球的直径较为单一.从图 4(B, C)可以看出,所制备的 SiC 球具有空心结构,并且壳的结构比较致密,壁厚较为均匀,对应的透射电镜照片(如图 5)进一步证实了空心球结构的存在.综合以上分析可知,由于多孔碳的高吸附性,使 SiC 陶瓷前驱体 PMS 实现了在多孔碳模板中的薄膜吸附,最后通过陶瓷转化和碳模板的烧除,形成了 SiC 空心球序列.此外,由于多孔碳模板的三维贯通性,使这些空心球并非相互孤立地简单堆积在一起,而是通过小球表面上一些形如图 4(D)中所示的“触角”相互连接在一起.“触角”主要是由多孔碳模板中“窗口”处渗入的前驱体裂解后形成的.其断裂后,在球壳上留下小孔洞(如图 4 C).正是由于这些“触角”的存在,使 SiC 空心球之间更加牢固地连结在一起,形成三维有序的稳定结构.



**Fig. 4** The representative SEM images of the three-dimensionally ordered SiC hollow spheres with the sphere diameters of 135 nm(A), 500 nm(B), 574 nm(C) and 640 nm(D)

SiC 空心球的外径和球壳厚度可以通过调节多孔碳模板中孔的大小和前驱体 PMS 的浓度来控制.由表 1 可知,随着多孔碳模板孔径的增大,对应 SiC 空心球的外径和球壳厚度也随之增大.以质量分数为 25% 的 PMS 溶液为前驱体,可以制备出外径和球壳厚度分别在  $135 \sim 896 \text{ nm}$  和  $14 \sim 79 \text{ nm}$  范围内的 SiC 空心球,相应的收缩率为  $9\% \sim 12\%$  (收缩率 =  $1 - \text{球的外径} / \text{多孔碳模板的孔径}$ ),明显小于由氧化硅凝胶小球模板制备的球形多孔 SiC 陶瓷的收缩率( $25\% \sim 30\%$ )<sup>[25]</sup>.这主要是因为多孔碳模板(与氧化硅凝胶小球模板相比)具有更好的高温热稳定性,在惰性气氛下基本不发生大的高温形变,而且能够保持一定的机械性能,在前驱体的陶瓷化过程中起到很好的支撑作用.此外,所制备的三维

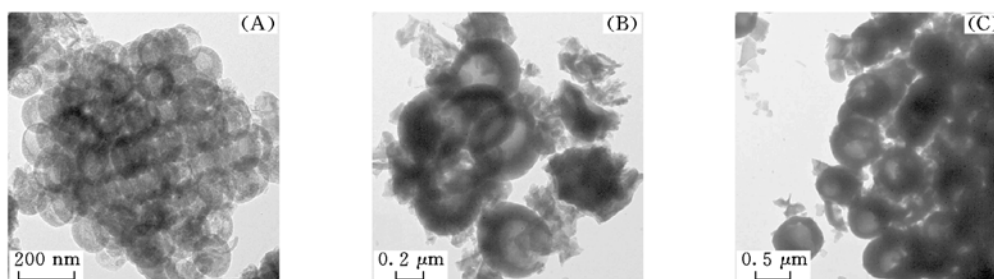


Fig. 5 The representative TEM images of the three-dimensionally ordered SiC hollow sphere assemblies with the sphere diameters of about 135 nm(A), 500 nm(B) and 574 nm(C)

有序 SiC 空心球序列中存在两种孔, 一种是小球的空心部分, 另一种则是碳模板骨架被烧去以后留下的碳骨架球形隙孔, 其氮气等温吸附特性如表 1 所示. 可以看出, SiC 空心球序列的 BET 比表面积和微孔体积都随空心球直径的减小而增大, 这主要是由于多孔碳模板的孔径越小, 其孔壁就越薄, 形成的 SiC 空心球的内径及球隙孔也就越小, 所以 BET 比表面积和微孔体积就越大.

Table 1 The characteristics of the achieved SiC hollow sphere assemblies

Pore size of porous carbon/nm	Outer diameter/nm (Shrinkage, %)	Wall thickness/nm	BET specific surface area/ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	Total pore volume/ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )
152	135(10.0)	14	50.8	0.265
348	317(9.4)	20	25.3	0.105
654	574(11.7)	50	10.8	0.061
996	896(10.4)	79	5.0	0.038

前驱体 PMS 的浓度对 SiC 空心球的形态有很大影响. 对于同一孔径的多孔碳模板而言, 前驱体的浓度越高, 对应空心球的球壳越厚. 当以孔径为 654 nm 的多孔碳为模板, 前驱体的质量分数分别为 15%, 25%, 50% 和 65% 时, 对应的 SiC 空心球球壳的厚度分别为 12.6, 50.0, 58.2 和 92.4 nm. 实验还发现, 当前驱体的质量分数小于 15% 时, 制备出的空心球球壳很薄甚至不连续, 易于破损, 而当前驱体的质量分数大于 70% 时, 则因其粘度过高而不能在多孔碳模板中有效渗入, 因此制备 SiC 空心球序列的有效前驱体的质量分数为 15% ~ 70%.

图 6 是外径为 317 nm 的 SiC 空心球序列的氮气吸附脱附等温特性曲线及其孔径分布曲线(所用的模板是孔径为 348 nm 的多孔碳). 由图 6 可以看出, 吸附等温线表现出 II 类吸附特征<sup>[25]</sup>. 对应的孔径分布曲线中, 中心位置在 20 nm 左右的孔径分布宽峰与模板中多孔碳的孔壁厚度基本一致(孔径为 348 nm 的多孔碳, 其孔壁厚度约为 20 nm), 这进一步表明三维有序 SiC 空心球序列中存在球隙孔. 此外, 所得 SiC 空心球具有很高的热稳定性, 在空气中加热到 1 000 °C 未发现失重或增重现象.

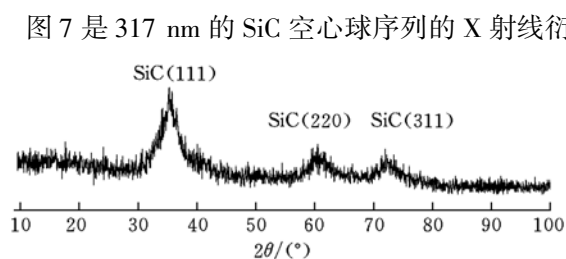


Fig. 7 XRD pattern of the SiC hollow sphere with sphere size of about 317 nm

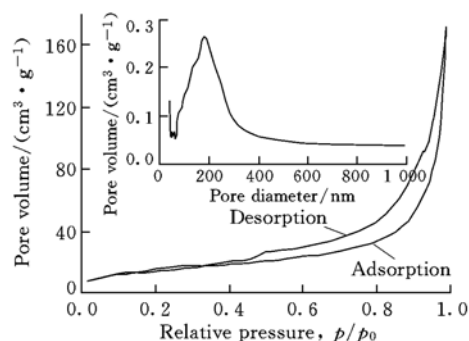


Fig. 6  $\text{N}_2$  adsorption and desorption isotherms of the 317 nm SiC hollow sphere

Inset: the corresponding pore size distribution curve calculated from the adsorption branch of the nitrogen isotherm by the BJH method.

图 7 是 317 nm 的 SiC 空心球序列的 X 射线衍射曲线. 由图 7 可以看出, 该陶瓷体系主要由  $\beta$ -SiC 晶体组成, 图 7 中  $2\theta$  值位于  $36.5^\circ$ ,  $61^\circ$  和  $73^\circ$  的衍射峰分别归属于  $\beta$ -SiC(111),  $\beta$ -SiC(220) 和  $\beta$ -SiC(311)<sup>[26,27]</sup>. 此外,  $2\theta$  角在  $20^\circ$  左右处没有出现归属于无定形碳的衍射宽峰, 说明在制备 SiC 空心球的过程中, 用空气烧蚀法可以完全除去多孔碳模板, 这也从另一个侧面说明多孔碳模板及对应的 SiC 空心球的三维有序性及连续性.

## 参 考 文 献

- [ 1 ] Caruso F. . Chem. Euo. J. [J], 2000, **6**: 413—419
- [ 2 ] Cochran J. K. . Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. [J], 1998, **3**: 474—479
- [ 3 ] Huang H. , Remsen E. E. , Kowalewski T. *et al.* . J. Am. Chem. Soc. [J], 1999, **121**: 3805—3806
- [ 4 ] Caruso F. . Adv. Mater. [J], 2001, **13**: 11—12
- [ 5 ] Bruinsma P. J. , Kim A. Y. , Liu J. *et al.* . Chem. Mater. [J], 1997, **9**: 2507—2512
- [ 6 ] Lu Y. , Fan H. , Stump A. *et al.* . Nature[J], 1999, **398**: 223—226
- [ 7 ] Iida M. , Sasaki T. , Watanabe M. . Chem. Mater. [J], 1998, **10**: 3780—3782
- [ 8 ] Schacht S. , Huo Q. , Voigt-Martin I. G. *et al.* . Science[J], 1996, **273**: 768—771
- [ 9 ] Pekarek K. J. , Jacob J. S. , Mathiowitz E. . Nature[J], 1994, **367**: 258—260
- [ 10 ] Liu J. G. , Wilcox D. L. J. Mater. Res. [J], 1995, **10**: 84—94
- [ 11 ] Hotz J. , Meier W. . Langmuir[J], 1998, **14**: 1031—1036
- [ 12 ] Thurmond K. B. , Kowalewski T. , Wooley K. L. . J. Am. Chem. Soc. [J], 1997, **119**: 6656—6665
- [ 13 ] Okubo M. , Konishi Y. , Minami H. . Colloid Polym. Sci. [J], 1998, **276**: 638—642
- [ 14 ] Discher B. M. , Won Y. Y. , Ege D. S. *et al.* . Science[J], 1999, **284**: 1143—1146
- [ 15 ] Zhao M. , Sun L. , Crooks R. M. . J. Am. Chem. Soc. [J], 1998, **120**: 4877—4878
- [ 16 ] Jenekhe S. A. , Chen X. L. . Science[J], 1998, **279**: 1903—1907
- [ 17 ] Tartaj P. , González-Carreño T. , Serna C. . J. Adv. Mater. [J], 2004, **16**: 529—533
- [ 18 ] GAN Zhi-Ping(甘治平), GUAN Jian-Guo(官建国). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J], 2005, **26**(11): 1986—1989
- [ 19 ] Radtchenko I. L. , Sukhorukov G. B. , Gaponik N. *et al.* . Adv. Mater. [J], 2001, **13**: 1684—1687
- [ 20 ] Braun P. V. , Stupp S. I. . Mater. Res. Bull. [J], 1999, **34**: 463—469
- [ 21 ] Hubert D. H. W. , Jung M. , German A. L. . Adv. Mater. [J], 2000, **12**: 1291—1294
- [ 22 ] Liu T. , Xie Y. , Chu B. . Langmuir[J], 2000, **16**: 9015—9022
- [ 23 ] Walsh D. , Lebeau B. , Mann S. . Adv. Mater. [J], 1999, **11**: 324—328
- [ 24 ] Wang H. , Yu J. S. , Li X. D. *et al.* . Chem. Commun. [J], 2004, (20): 2352—2353
- [ 25 ] Wang H. , Li X. D. , Yu J. S. *et al.* . J. Mater. Chem. [J], 2004, **14**: 1383—1386
- [ 26 ] Wang H. , Li X. D. , Peng P. *et al.* . Korea J. Chem. Eng. [J], 2003, **20**(3): 587—591
- [ 27 ] Soraru G. D. , Babonneau F. , Mackenzie J. D. . J. Mater. Sci. [J], 1990, **25**: 3886—3893

## Preparation and Characterization of Three-dimensionally Ordered SiC Hollow Spheres

WANG Hao<sup>1\*</sup>, LI Xiao-Dong<sup>1</sup>, XIAO Jia-Yu<sup>1</sup>, KIM Dong-Pyo<sup>2</sup>

(1. CFC Key Lab of National University of Defense Technology, Changsha, China, 410073;

2. Department of Fine Chemical Engineering and Chemistry, Chungnam National University, Taejon, 305-764 South Korea)

**Abstract** Three-dimensionally long range ordered SiC hollow spheres were prepared for the first time by infiltrating polymethylsilane(PMS) into three-dimensionally ordered sacrificial porous carbon templates produced from the ordered silica spheres as the original templates, curing and pyrolysis of PMS, and the removal of the porous carbon templates. It was found that the outer diameter(135—896 nm), the wall thickness(14—79 nm), BET specific surface area(50.8—5.0 m<sup>2</sup>/g) and micropore volume(0.265—0.038 cm<sup>3</sup>/g) of the achieved SiC hollow spheres can be tailored by utilizing carbon templates with different pore sizes or PMS solutions with different concentrations. In addition, the produced SiC hollow spheres were packed as a *hcp* structure to be a long range ordered assembly.

**Keywords** Three-dimensionally ordered material; Hollow sphere; Pre ceramic polymer conversion technique; SiC ceramic

(Ed.: M, G)