

Wykorzystanie prekursorów krzemoorganicznych w metodzie aerozolowej do otrzymywania materiałów nanoproszkowych na osnowie SiC

Cezary Czosnek,^{1*} Jerzy F. Janik,¹ Stanisława Kluska²

Akademia Górniczo-Hutnicza, ¹Wydział Paliw i Energii, ²Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, Al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków
E-mail: czosnek@agh.edu.pl

Streszczenie

Węgiel krzemu z uwagi na swoje korzystne właściwości znajduje zastosowanie między innymi jako składnik materiałów kompozytowych z węglem, gdzie poprawiając właściwości tego ostatniego wiedzie do tzw. uszlachetnionych materiałów węglowych. Jednym z atrakcyjnych sposobów otrzymywania kompozytów C/SiC jest termiczny rozkład prekursorów krzemoorganicznych. Jeśli prekursory te są ciekłe bądź rozpuszczalne w rozpuszczalnikach organicznych, do tego celu z powodzeniem może być wykorzystana metoda aerozolowa. W pracy przedstawiono wyniki dotychczasowych badań nad otrzymywaniem kompozytowych materiałów C/SiC metodą aerozolową w oparciu o wybrane ciekłe prekursory krzemoorganiczne, ulegające łatwo aerozolowaniu.

Zalety metody aerozolowej:

- nieskomplikowana aparatura oraz zautomatyzowanie procesu;
- otrzymywanie produktów o szerokim spektrum właściwości:
 - można otrzymywać zarówno proszki o morfologii sferycznej w postaci pustych sfer jak również materiały o dużej gęstości,
 - możliwość otrzymywania materiałów wieloskładnikowych o różnej wielkości cząstek,
 - możliwość kształtowania sferycznej morfologii produktów;
- prowadzenie procesu w różnych atmosferach gazowych i zróżnicowanych temperaturach.

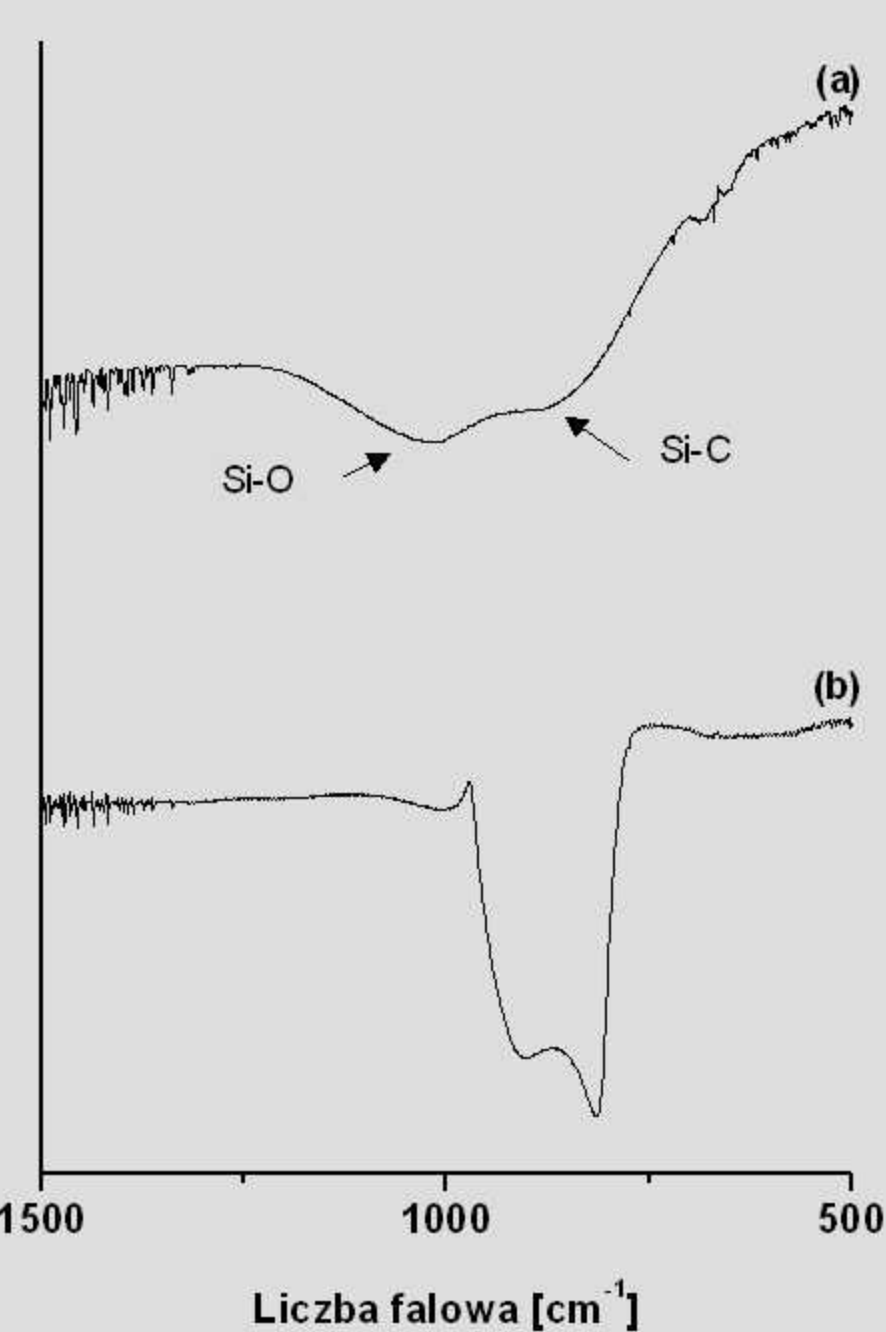
Prekursory

Krzemoorganiczne związki ciekłe lub ich roztwory o niskiej lepkości, dające się łatwo aerozolować (heksametylodisiloksan $[(CH_3)_3Si]_2O$ - HMDS, tetrametoksylan $Si(OCH_3)_4$ - TMOS, etanolowy roztwór polidimetylosiloksanu $[-O-Si(CH_3)_2-]_n$ - EtOH/PDMS

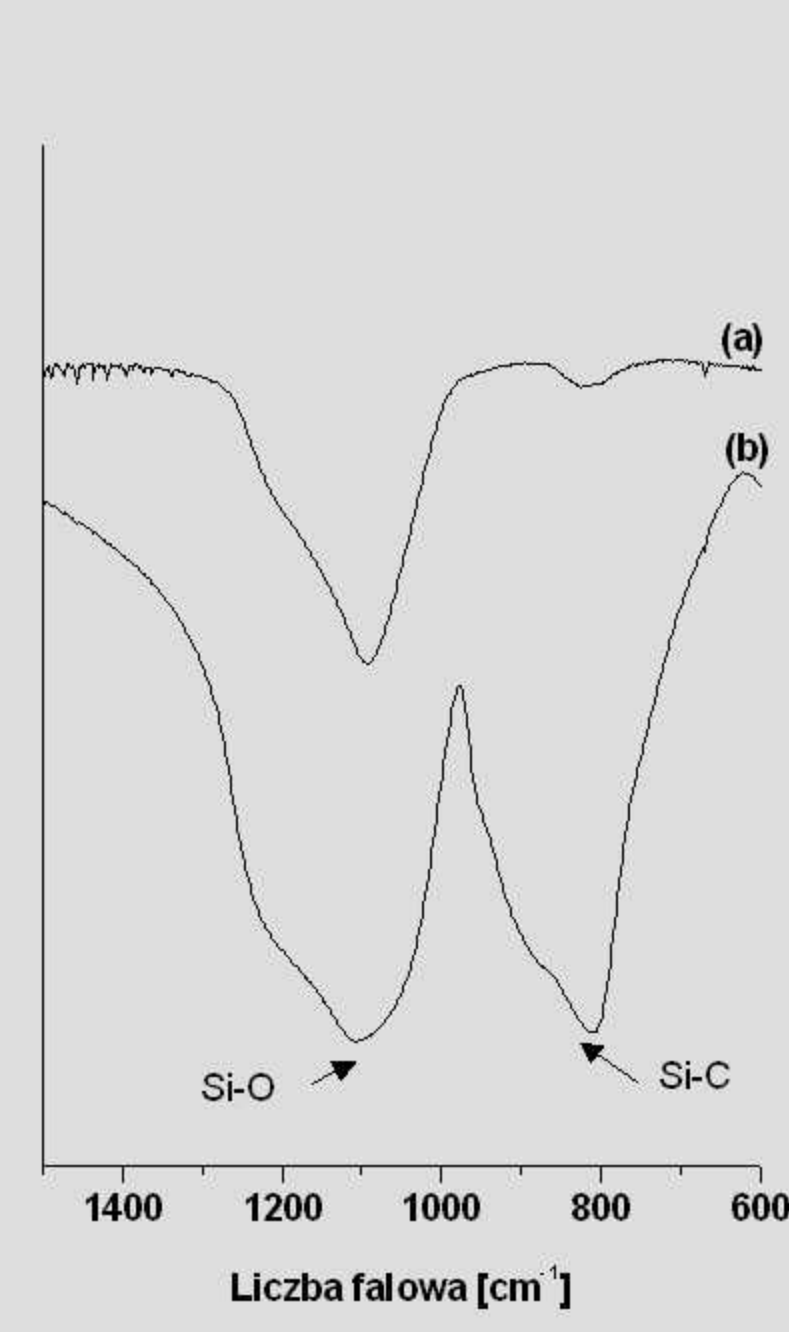
Otrzymywanie

Etap pierwszy – generacja proszków surowych: wytworzony w generatorze w temperaturze otoczenia aerosol transportowany jest w strumieniu obojętnego gazu (Ar) do rurowego reaktora ceramicznego, nagrzanego do odpowiedniej temperatury, a uzyskane produkty proszkowe są zbierane na filtrze u wylotu reaktora.

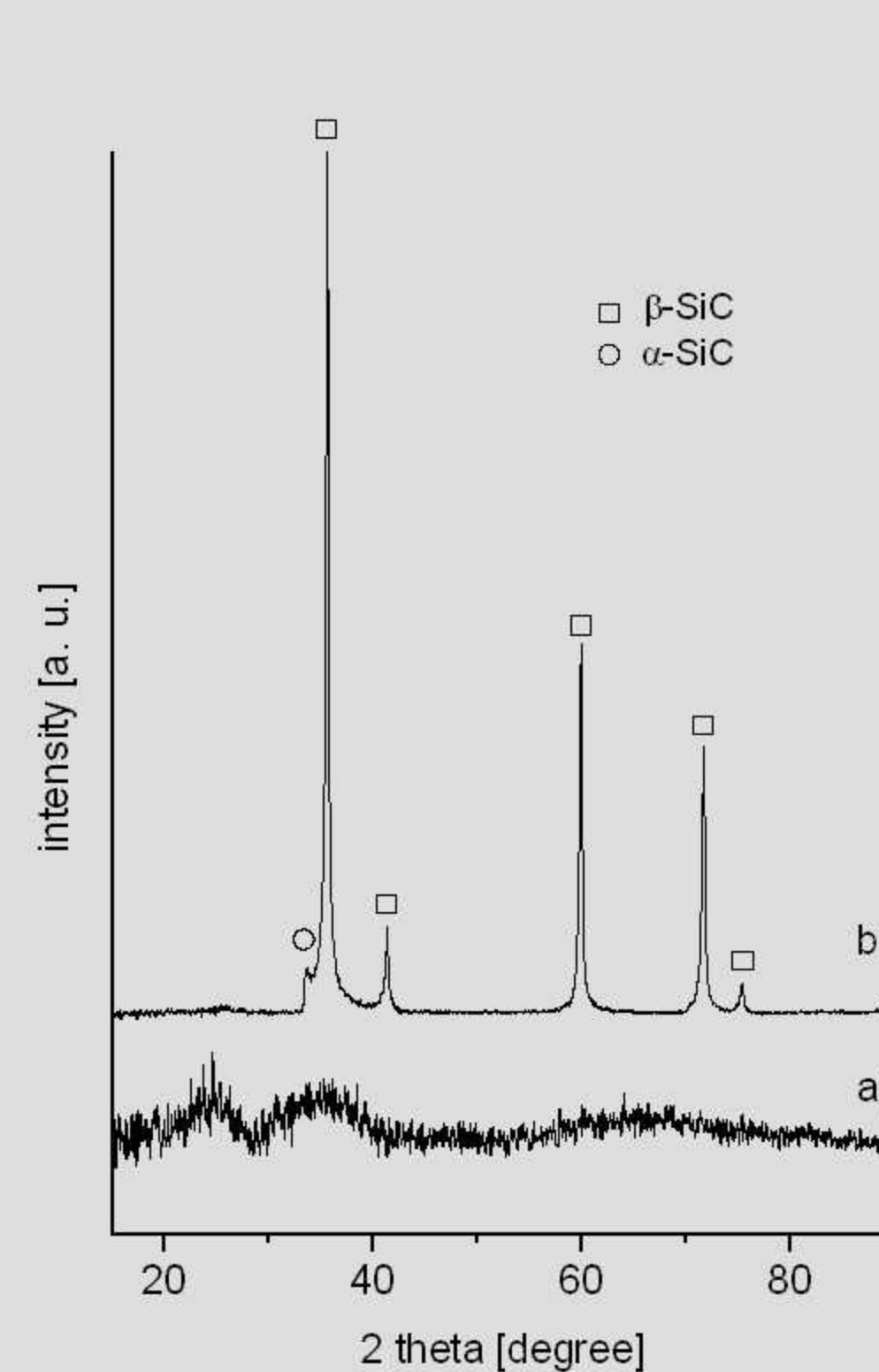
Etap drugi – dodatkowa piroliza: surowy proszek z pierwszego etapu poddawany jest często dodatkowej pirolizie celem dokończenia przemian chemicznych, co w badanych układach połączone jest zwykle z usunięciem resztek tlenu z układu na drodze karbotermicznej redukcji.



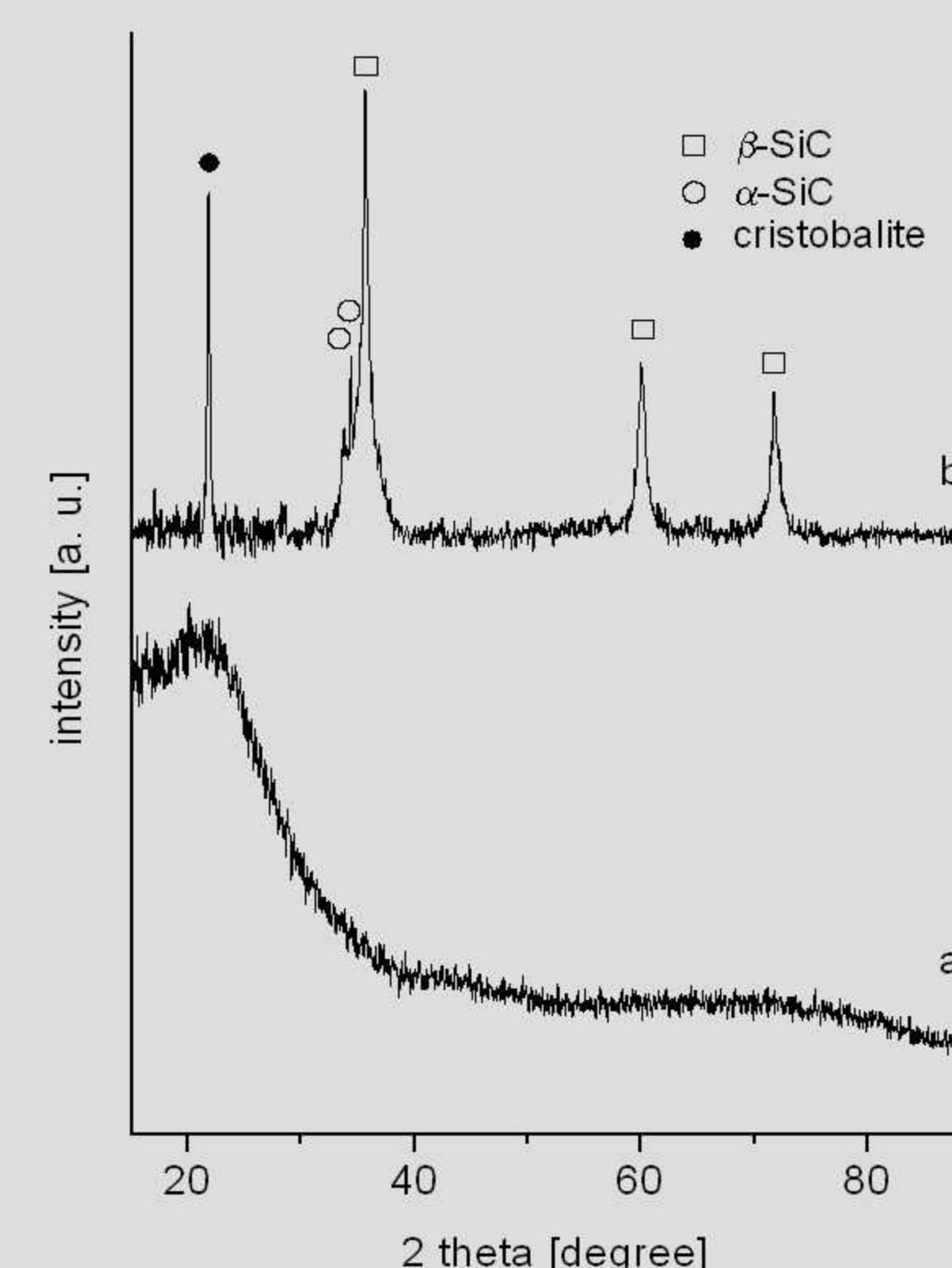
Widma FT-IR dla proszków uzyskanych z HMDS: (a) dla proszku surowego, (b) dla proszku po pirolizie w temp. 1650 °C. Kształt widma (a) wskazuje na obecność w surowym proszku połączeń typu SiO_xC_y .



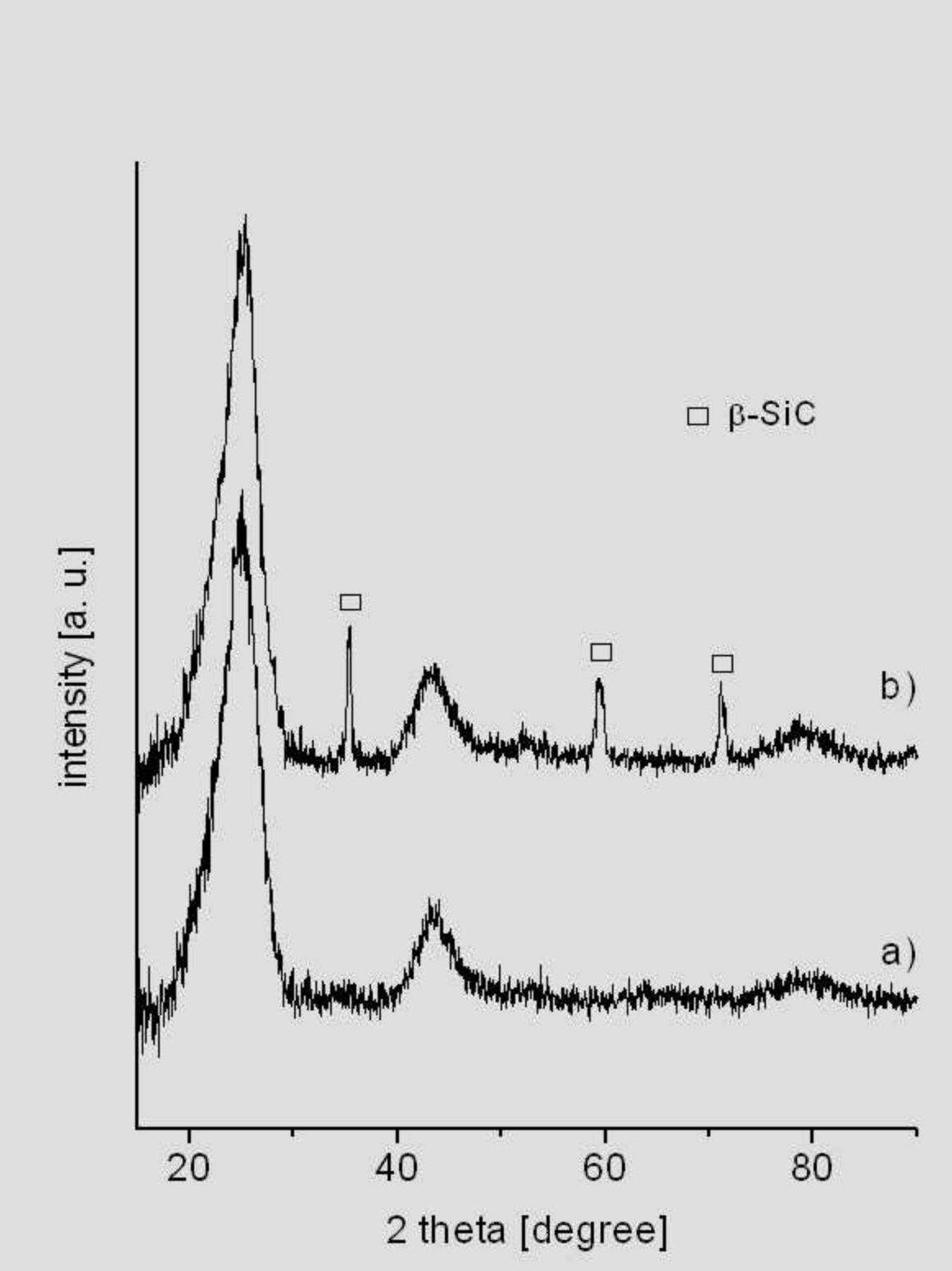
Widma FT-IR dla proszków uzyskanych z TMOS: (a) dla proszku surowego, (b) dla proszku po pirolizie w temp. 1650 °C. Kształt widma (b) wskazuje na obecność, obok SiC, także krzemionki.



Po pirolizie w 1650 °C, Ar, produkt powstały z HMDS zawiera głównie nanokrystaliczny węgiel krzemu β -SiC i nieznaczną ilość α -SiC (a – produkt surowy; b – produkt po pirolizie).



Nanokrystaliczny β -SiC, małe ilości α -SiC i krystalit SiO_2 występują w produkcie pirolizy w 1650 °C, Ar, z TMOS (a – produkt surowy; b – produkt po pirolizie).



Nanokrystaliczny β -SiC i słabo uporządkowany węgiel są obecne w produkcie pirolizy w 1650 °C, Ar, z układu EtOH/PDMS (a – produkt surowy; b – produkt po pirolizie).

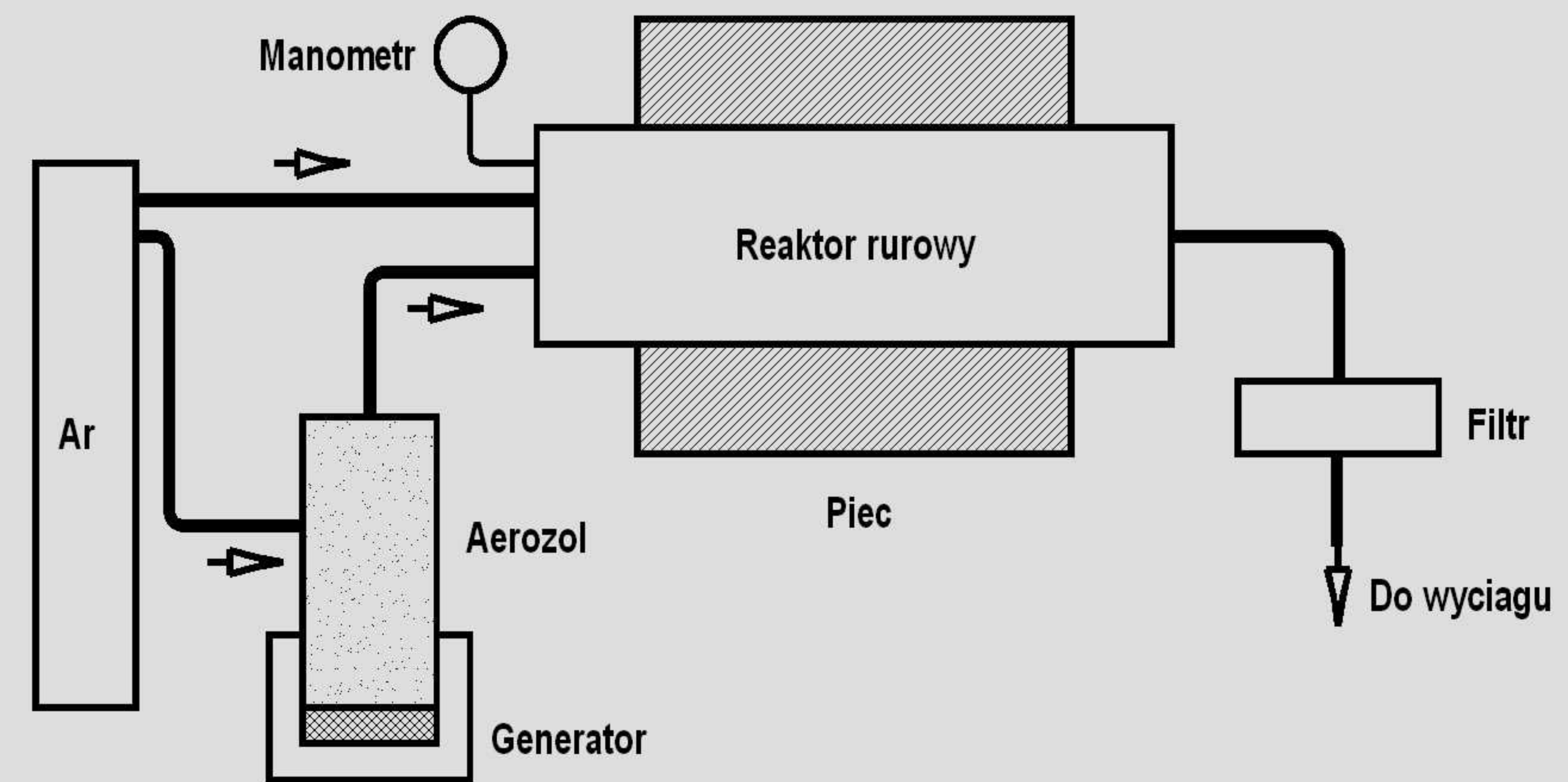
Wnioski

Dwuetaapowa metoda syntezy aerozolowej okazała się przydatna do otrzymywania różnych materiałów proszkowych na osnowie C modyfikowanych nano-SiC, zarówno używając czystych, ciekłych prekursorów krzemoorganicznych jak też ich roztworów.

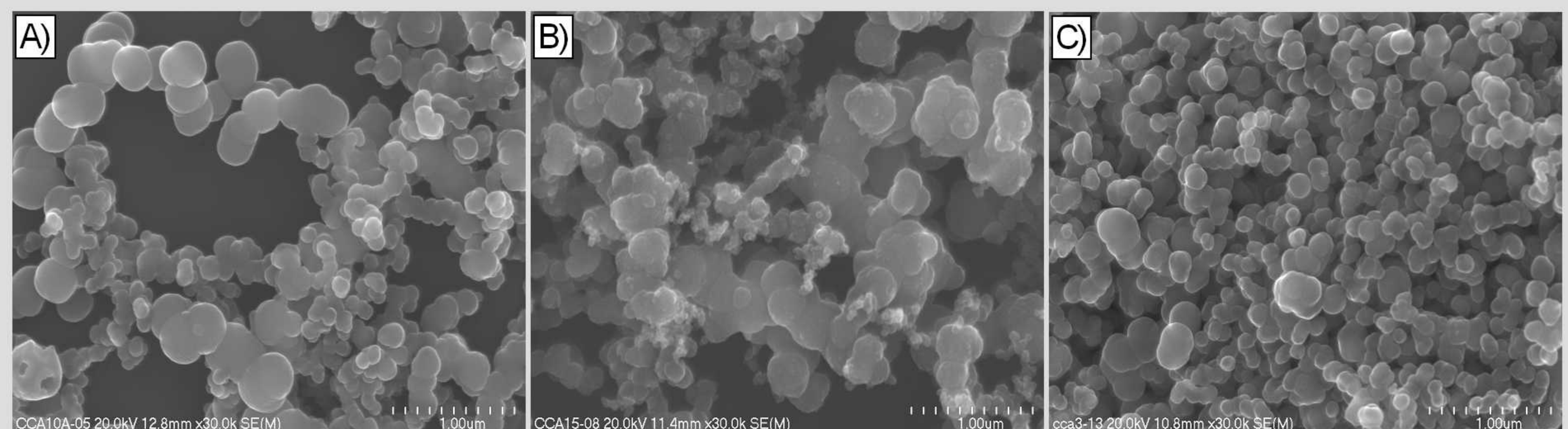
Po końcowej pirolizie w 1650 °C w atmosferze argonu czysty SiC otrzymano z heksametylodisiloksanu, układ kompozytowy nie w pełni przereagowanej krzemionki i SiC uzyskano z tetrametoksylanu, natomiast układ kompozytowy C/SiC powstał z etanolowego roztworu polidimetylosiloksanu.

Główną fazą węgla krzemu w otrzymanych produktach był regularny polityp β -SiC.

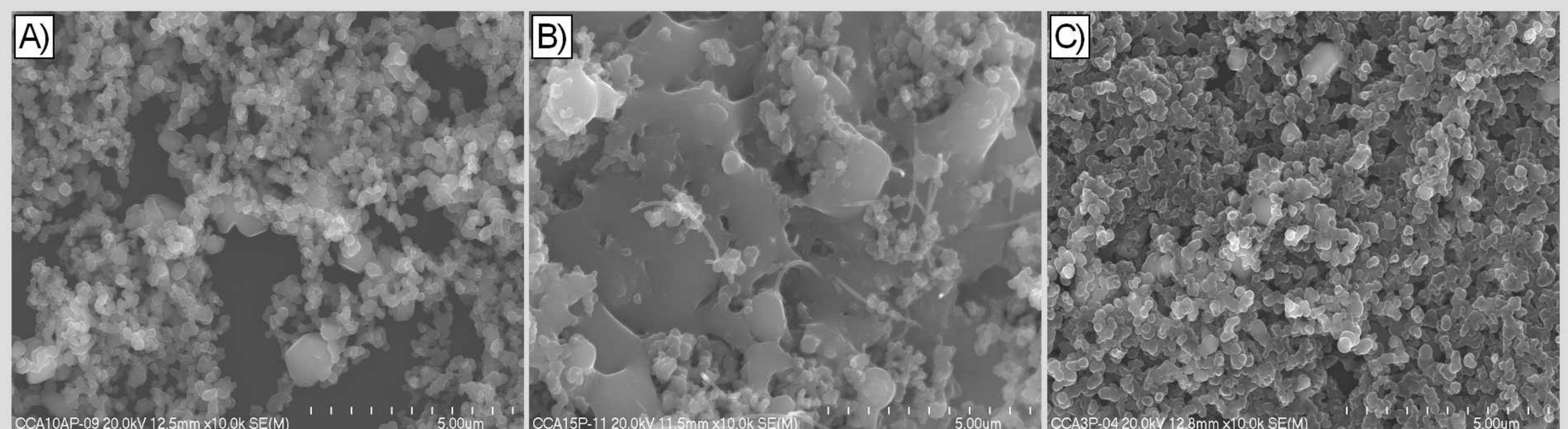
Otrzymane proszki składały się głównie z cząstek kulistych – a więc o morfologii ukształtowanej w pierwszym etapie syntezy aerozolowej w temp. 1200 °C; taka morfologia uległa nieznacznym tylko zmianom podczas dodatkowej pirolizy w temp. 1650 °C w atmosferze argonu.



Schemat aparatury do wytwarzania proszków metodą aerozolową



Surowe proszki o morfologii sferycznej typowe dla metody aerozolowej, zwłaszcza w przypadku HMDS (A) i roztworu EtOH/PDMS (C); dla TMOS cząstki są częściowo zaglomerowane (B).



Po pirolizie w 1650 °C w atm. argonu wyjściowa sferyczna morfologia cząstek zostaje zachowana w przypadku HMDS (A) i układu EtOH/PDMS (C); pojawiają się jednak stosunkowo duże krystality o dobrze rozwiniętych ścianach. W przypadku TMOS można zaobserwować obecność fazy o nieregularnych kształtach, wskazującą na częściowe upłynięcie/mięknienie składnika(ów) przed resolidacją (B).