

Nanopowder silicon carbide and carbon/silicon carbide composites prepared by the aerosol-assisted synthesis

Nanoproszkowy węgiel krzemu oraz nanokompozyty węgiel/węgiel krzemu otrzymane metodą syntezy aerozolowej

DOI: dx.medra.org/10.12916/przemchem.2014.2020

The liq. $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$ and $(\text{OSiMe}_2)_n$ siloxanes (optionally, in EtOH solns.) and $\text{MeSi}(\text{OMe})_3$, $\text{Si}(\text{OMe})_4$, $\text{Si}(\text{OEt})_4$ and $\text{MeSi}(\text{OEt})_3$ organosilanes were aerosolized and pyrolyzed as mists at 1200°C under Ar to afford raw powders of spheroidal particle morphol. The raw powders were then pyrolyzed in bulk at 1650°C under Ar resulting in pure SiC, composite C/SiC or oxycarbide SiO_xC_y nanopowders analyzed then for composition, morphol., and crystallinity.

Przedstawiono wyniki prac zrealizowanych w ramach badań nad otrzymywaniem metodą aerozolową czystego nanokrystalicznego węgla krzemu SiC, nanomateriałów kompozytowych w układzie węgiel/węgiel krzemu C/SiC oraz materiałów amorficznych typu tlenowęglik krzemu SiO_xC_y . Prekursorami do ich otrzymania były łatwo dostępne ciekłe związki krzemooorganiczne, zawierające tlen – siloksany $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$ i $(\text{OSiMe}_2)_n$ (ten drugi również w formie mieszaniny z alkoholem etylowym) oraz organosilany $\text{MeSi}(\text{OMe})_3$, $\text{Si}(\text{OMe})_4$, $\text{Si}(\text{OEt})_4$ i $\text{MeSi}(\text{OEt})_3$ (Me = $-\text{CH}_3$, Et = $-\text{C}_2\text{H}_5$). W pierwszym etapie, prekursor w formie mgły aerozolowej w atmosferze argonu podlegał w reaktorze rurowym w temp. 1200°C pirolitycznemu

rozkładowi do surowego produktu proszkowego o sferoidalnej morfologii ziaren. W celu dokończenia pożądanych przemian chemicznych i uzyskania produktu końcowego surowy proszek pirolizowany był dodatkowo w temp. 1650°C w atmosferze argonu. Produkty analizowano, wykorzystując dyfrakcję rentgenowską XRD dla proszków, spektroskopię w podczerwieni FT-IR, magnetyczny rezonans jądrowy ^{29}Si MAS NMR oraz skaningową mikroskopię elektronową SEM.

Węgiel krzemu SiC należy do materiałów syntetycznych nie występujących w przyrodzie. Jego korzystne właściwości mechaniczne, szczególnie duża twardość, są cechami, dzięki którym znajduje on szerokie zastosowanie w technice, w tym np. jako materiał na elementy hamulców lub składnik materiałów tnących i ciernych¹⁻³). Nie mniej atrakcyjne są właściwości półprzewodnikowe SiC, zwłaszcza jego form nanostrukturalnych znajdujących coraz częściej zastosowanie w mikroelektronice, optoelektronice czy inżynierii biomedycznej⁴⁻⁷).

Wysoka odporność chemiczna i termiczna SiC są podstawą jego zastosowań m.in. w systemach pozyskiwania energii słonecznej w formie elementów wypełnienia odbiorników objętościowych (*volume receivers*)^{8,9}). W takich systemach porowaty materiał najpierw nagrzewa się skupionym przy użyciu heliostatów promieniowaniem



Dr inż. Cezary CZOSNEK w roku 1989 ukończył studia na Wydziale Energetyki i Paliw Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie. Jest adiunktem w Katedrze Technologii Paliw tego Wydziału. Specjalność – synteza nanomateriałów proszkowych na bazie węgla i węgla krzemu SiC do zastosowań w energetyce, ceramice i w reakcjach katalitycznych.

* Autor do korespondencji:

Wydział Energetyki i Paliw, AGH Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie, al. A. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków; tel.: (12) 617-25-78, fax: (12) 634-26-02, e-mail: czosnek@agh.edu.pl



Prof. dr hab. Jerzy F. JANIK w roku 1974 ukończył studia na Wydziale Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego. W 1987 r. uzyskał stopień doktora nauk chemicznych (University of New Mexico, USA), a w 1994 r. stopień doktora habilitowanego w dyscyplinie technologia chemiczna (Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki AGH w Krakowie). W 2006 r. uzyskał tytuł naukowy profesora. Od początku swojej kariery naukowej związany jest z Wydziałem Energetyki i Paliw AGH. Specjalność – opracowywanie nowych układów prekursorów chemicznych do syntezy nietlenkowych nanomateriałów proszkowych prostych, domieszkowanych i kompozytowych oraz utylizacja odpadów węglonowych.

słonecznym, a następnie oddaje ciepło przepływającemu przez medium. Ze względu na dobre przewodnictwo cieplne oraz odporność na uszkodzenia radiacyjne SiC znajduje zastosowanie w energetyce jądrowej jako materiał do wytwarzania wielowarstwowych pokryć mikroksułek zawierających paliwo jądrowe (TRISO)¹⁰⁻¹³. Takie rozwiązanie zwiększa bezpieczeństwo pracy reaktora jądrowego, gdyż ścianki mikroksułek wzmocnione SiC zapobiegają uwalnianiu produktów rozszczepiania paliwa. Węgiel krzemu rozważany jest także jako nośnik katalizatorów w różnych reakcjach katalitycznych. Na przykład, wyniki badań autorów pracy¹⁴) wykazały, że SiC może znaleźć zastosowanie jako nośnik platyny w katalizatorze do ogniw paliwowych wykorzystujących etanol. Autorzy pracy¹⁵) dowodzą możliwości zastosowania SiC jako nośnika w katalitycznej reakcji otrzymywania metanu z tlenku węgla(II) i wodoru. Zaletą jest tu wysokie przewodnictwo cieplne SiC, co w przypadku reakcji egzotermicznych stawia ten materiał ponad klasycznymi nośnikami katalizatorów, mającymi gorszą przewodność cieplną. Badania możliwości zastosowania SiC jako nośnika dla kobaltu, będącego katalizatorem w syntezie Fischera i Tropscha, potwierdziły jego użyteczność w tym procesie w temperaturach wyższych niż zapewniały to dotychczas stosowane nośniki¹⁶). Ponadto użycie układu Co/SiC sprzyjało otrzymywaniu węglowodorów o wyższych masach cząsteczkowych niż przy stosowaniu układu Co/Al₂O₃. Z kolei badania SiC domieszkowanego azotem jako nośnika dla niklu w katalitycznym procesie częściowego utleniania metanu do gazu syntezowego wykazały wysoką odporność tego materiału na deaktywację depozytem węglowym¹⁷).

Metoda syntezy aerozolowej jest metodą dość prostą aparaturowo, umożliwiającą znaczne zautomatyzowanie procesu. Pozwala ona na uzyskanie proszków o sferoidalnej morfologii ziaren w ciągłym reżimie pracy reaktora. Otrzymywane proszki mogą przyjmować postać zarówno indywidualnych cząstek o morfologii sferoidalnej, także o kształcie sferoid pustych w środku, ale również agregatów takich cząstek o bardziej złożonych kształtach. Dla otrzymania metodą aerozolową produktów typu C/SiC lub też czystego SiC z ciekłych prekursorów krzemooorganicznych, zwłaszcza zawierających w swoim składzie tlen, wymagane jest zwykle przeprowadzenie procesu w dwóch etapach. W pierwszym etapie z ciekłego prekursora w postaci mgły wytwarzane są proszki surowe, najczęściej zawierające w swoim składzie układy szkliste/amorficzne typu tlenowęgla krzemu SiO_xC_y, wolny nadmiarowy węgiel, a czasem także krzem lub krzemionkę¹⁸⁻²¹). W drugim etapie, w dodatkowym procesie pirolizy wysokotemperaturowej następuje dokończenie oczekiwanych przemian termochemicznych, połączonych z usunięciem z układu tlenu poprzez karbotermiczną redukcję i utworzenie lotnych tlenków węgla oraz stałego SiC. Drugi etap pirolizy, oprócz zmian w składzie chemicznym, może mieć wpływ na morfologię produktu. Zmiany te są konsekwencją przebiegu specyficznych reakcji termochemicznych, których pierwotnym źródłem jest wyjściowy skład chemiczny prekursorów, w przybliżony sposób określany stosunkiem pierwiastków C:Si:O. Mniejszy natomiast wpływ na morfologię produktu końcowego wydaje się mieć rozkład wielkości kropelek mgły prekursorów, wynikający z zastosowania w pierwszym etapie różnych generatorów aerozolu (polidispersyjnego lub monodispersyjnego).

Stosując metodę syntezy aerozolowej, przeprowadzono badania nad otrzymywaniem nanoproszkowych form SiC, kompozytowych układów C/SiC oraz SiO_xC_y przy wykorzystaniu łatwo dostępnych krzemooorganicznych prekursorów (siloksanów i organosilanów) zawierających w swoim składzie tlen.

Część doświadczalna

Materiały

Zastosowano heksametylodisiloksan [(CH₃)₂Si]₂O (HMDS) o czystości 98,5% firmy Sigma-Aldrich, polidimetylosiloksan [-O-Si(CH₃)₂-]_n (PDMS) o nazwie handlowej olej metylosilikonowy

OM10 o czystości b.d. firmy Silikony Polskie, metylotrimetoksylan CH₃Si(OCH₃)₃ (MTMOS) o czystości 98% firmy Fluka, tetrametoksylan Si(OCH₃)₄ (TMOS) o czystości 98% firmy Fluka, etanol (EtOH) o czystości 99,8% firmy DAN-POL, tetraetoksylan Si(OC₂H₅)₄ (TEOS) o czystości 98% firmy Fluka i trietoksymetylosilan CH₃Si(OC₂H₅)₃ (TEOMS) o czystości 99% firmy Sigma-Aldrich. Jako gaz ochronny stosowano argon o czystości 99,999% firmy Air Liquide Polska.

Metodyka badań

Schemat zestawu aparaturowego wykorzystywanego w metodzie aerozolowej przedstawiono na rys. 1, a bliższe szczegóły dotyczące tego zestawu można znaleźć w opublikowanych pracach²²⁻²⁵). Zestaw składał się z generatora aerozolu, reaktora ceramicznego, umieszczonego w trzystrefowym piecu elektrycznym, oraz filtra do wychwytywania cząstek stałych opuszczających reaktor. Porowaty wkład filtra zapewniał przepływ gazów poreakcyjnych, a zatrzymywał wszystkie stałe cząstki wytworzone w reaktorze. W zależności od potrzeb, wynikających z podatności prekursorów do wytwarzania mgły aerozolowej, stosowano polidispersyjny lub monodispersyjny generator aerozolu; ten drugi wykorzystano w przypadku HMDS. Medium transportowym dla aerozolu, a następnie dla powstałych cząstek stałych był Ar, przepływający z prędkością 3 L/min, który jednocześnie pełnił funkcję gazu ochronnego, zapewniającego pirolizę bez dostępu powietrza. Było to o tyle istotne, że użyte prekursory zawierały w swoim składzie pewną ilość chemicznie związanego tlenu, który należało usunąć z produktów w kolejnym etapie pirolizy wysokotemperaturowej. W badaniach zastosowano ciekłe prekursory krzemooorganiczne, których właściwości pozwalały na wytworzenie mgły aerozolowej. W przypadku PDMS o stosunkowo wysokiej lepkości i niekorzystnie niskim stosunku C:O dodano do niego pewną ilość EtOH. Chodziło, z jednej strony, o obniżenie lepkości układu prekursorowego, a z drugiej, o zapewnienie tego, by ilość węgla w układzie była większa niż potrzebna zarówno do usunięcia tlenu w postaci tlenków węgla, jak też do utworzenia SiC.

Metody analityczne

Otrzymane produkty badano za pomocą standardowych technik analizy instrumentalnej. Badania dyfrakcji rentgenowskiej dla proszków wykonano przy użyciu dyfraktometru X'Pert Pro firmy Panalytical, z anodą Cu ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). Pomiary spektroskopowe w podczerwieni FT-IR wykonano za pomocą aparatu Nicolet 380 firmy Thermo Electron Corporation metodą pastylki w KBr w zakresie liczb falowych od 4000 cm⁻¹ do 400 cm⁻¹. Do badań magnetycznego rezonansu jądrowego ciał stałych dla krzemu, ²⁹Si MAS NMR, użyto spektrometru APOLLO firmy Tecmag z sondą CP/MAS typu HP-WB firmy Bruker. Obrazy mikroskopowe SEM dla proszków otrzymano, stosując mikroskop firmy Hitachi model S-4700.

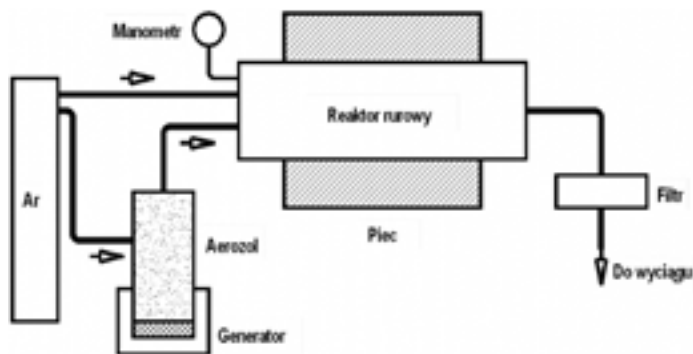


Fig. 1. Aerosol-assisted synthesis of raw powders

Rys. 1. Schemat aparatury do otrzymywania surowych proszków metodą aerozolową

Dyskusja wyników

Wysoce zautomatyzowana metoda syntezy aerozolowej charakteryzuje się stosunkowo dużą sprawnością procesową, zdefiniowaną jako stopień uzysku mieszaniny produktów zawierających krzem w stosunku do ilości wprowadzonego krzemu w postaci prekursora krzemooorganicznego. Praktycznie cała ilość krzemu wprowadzona z prekursorem pozostaje w reaktorze i na filtrze wyjściowym w postaci produktów stałych. W związku z różnorodnością ścieżek reakcyjnych i możliwych produktów dla wielu użytych w badaniach prekursorów, określanie wydajności poszczególnych reakcji chemicznych jest na tym etapie badań celem drugorzędym. Biorąc pod uwagę sprawność procesową, warto wspomnieć, że specyfiką syntezy aerozolowej jest początkowe pokrywanie części wylotowej reaktora warstwą produktu surowego, co można zaliczyć do bieżących strat materiałowych (do odzyskania po zakończeniu cyklu produkcyjnego). Po określonym czasie warstewka ta już nie pogrubia się i całość transportowanego w argonie proszku osadza się na filtrze. Przy krótkich cyklach wytwarzania produktów w ilościach od kilku do kilkunastu gramów szacuje się tak zdefiniowaną sprawność na 70–80%, która będzie coraz wyższa wraz z kontynuacją procesu.

Na rys. 2 przedstawiono przykładowe obrazy mikroskopowe SEM dla surowych proszków z pierwszego etapu syntezy, uzyskanych

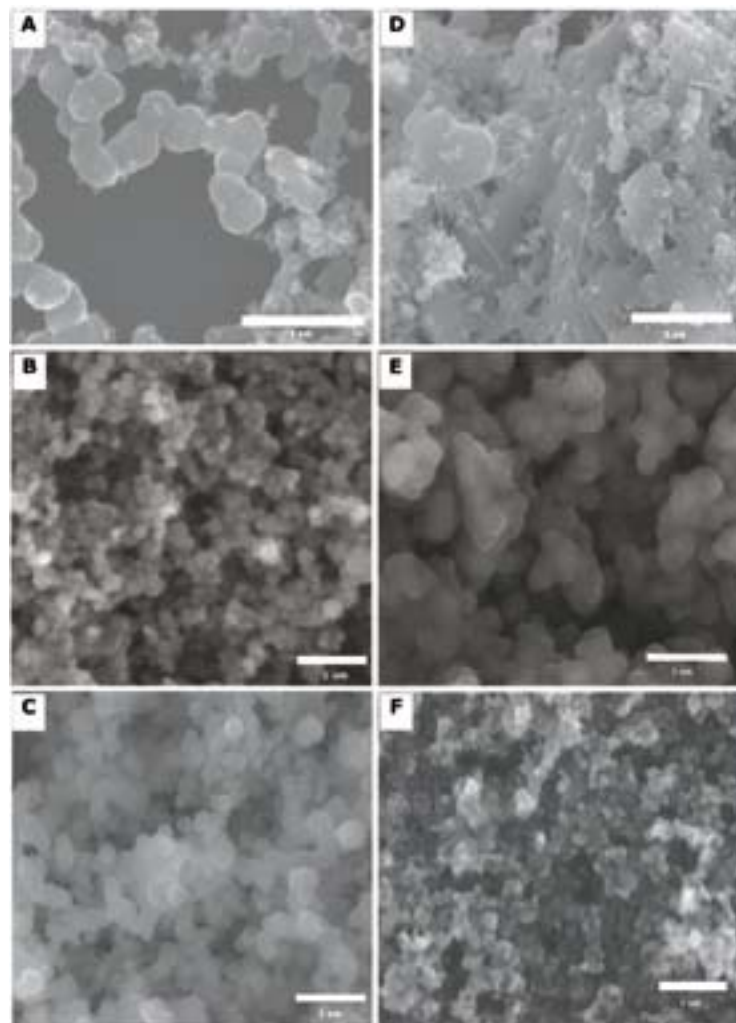


Fig. 2. SEM images of powders prepared with the aerosol-assisted synthesis method; A, B, and C – raw powders from, respectively, tetramethoxysilane (TMOS), polydimethylsiloxane (PDMS), and hexamethyldisiloxane (HMDS); D, E, and F – final products after an additional pyrolysis at 1650°C under Ar of the raw powders, respectively

Rys. 2. Obrazy mikroskopowe SEM dla proszków wytworzonych metodą syntezy aerozolowej; fotografie A, B oraz C dotyczą proszków surowych, otrzymanych odpowiednio z TMOS, PDMS i HMDS; fotografie D, E oraz F są, kolejno, dla proszków z tych samych prekursorów po dodatkowej pirolizie w temp. 1650°C w atmosferze argonu

z trzech prekursorów różniących się stosunkiem C:Si:O, tj. TMOS, PDMS i HMDS (fotografie A–C) oraz dla produktów otrzymanych po ich dodatkowej pirolizie w temp. 1650°C (fotografie D–F). Wartości C:Si:O zawarto w tabeli 1. Analiza fotografii prowadzi do wniosku, że wszystkie proszki surowe wykazywały znaczne podobieństwo morfologiczne. Jednakże w przypadku użycia generatora polidispersyjnego rozmiary cząstek proszków mieściły się w nieco szerszym zakresie wielkości, niż zaobserwowano to dla proszków otrzymanych z użyciem generatora monodispersyjnego (rys. 2).

Występowanie lokalnych zlepień oraz agregacji cząstek proszków surowych było niezależne od typu generatora i miało inne podłoże. Przyczyną tego mogła być zbyt duża liczba kropli na jednostkową objętość mgły wchodzącej do reaktora, prowadząca do koalescencji, ale i takie specyficzne cechy produktów przejściowych i końcowych w podwyższonych temperaturach procesu, jak lepkość i plastyczność, które sprzyjały agregacji.

Proszki poddane dodatkowej pirolizie w temp. 1650°C niekiedy zachowywały ukształtowaną w pierwszym etapie morfologię sferoidalną, chociaż pojawiały się także kształty regularne cząstek, prawdopodobnie związane z porządkowaniem się struktury krystalicznej, głównie SiC (rys. 2E i 2F).

Po drugim etapie pirolizy wysokotemperaturowej zaobserwowano wpływ składu pierwiastkowego/rodzaju prekursora na morfologię uzyskiwanego produktu. Szczególnie widoczna była rola węgla, głównie stosunku atomowego C:O. Na przykład, w TMOS rozszerzony stosunek C:Si:O wynosił 4:1:4, zatem nawet teoretyczna zawartość pierwiastka C była zbyt niska, aby, zakładając np. tworzenie się CO, otrzymać z tego prekursora proszek kompozytowy C/SiC pozbawiony tlenu. Obecność tlenu w tym produkcie potwierdziły wyniki badań XRD (rys. 3D), na podstawie których stwierdzono występowanie krystalicznej fazy SiO₂. Z obecnością SiO₂ i jej miękniemieniem można było także wiązać zmiany morfologiczne produktu po dodatkowej pirolizie w temp. 1650°C (rys. 2D). Widać tam, że morfologia sferoidalna proszku surowego uległa całkowitej destrukcji. Wystąpiły duże obszary, które wyraźnie uległy nadtopieniu podczas pirolizy wysokotemperaturowej. Dodatkowo w proszku wystąpiły także struktury włoskowate (*whiskers*). Obecność takich struktur wskazała na to, że procesy tworzenia i krystalizacji produktu podczas dodatkowej pirolizy zachodziły w pewnym zakresie z udziałem fazy gazowej, dowodząc tym samym złożoności przemian.

Śród zbędnych metodą dyfrakcji rentgenowskiej końcowych nanoproszków, jedynie proszek z TMOS posiadał pewną ilość krystalicznej krzemionki (rys. 3). Wszystkie pozostałe proszki zawierały głównie regularny polityp β -SiC. W przypadku proszku z układu EtOH/PDMS (rys. 3E), proszku z TEOS (rys. 3F) oraz proszku z TEOMS (rys. 3G) dodatkowo występował w ich składzie wolny, słabo uporządkowany węgiel, tworząc układy kompozytowe z SiC. Wyniki badań rentgenowskich wykorzystano do wyznaczenia ze wzoru Scherrera średnich rozmiarów krystalitów fazy β -SiC (tabela 2). We wszystkich przypadkach mieściły się one w dolnym zakresie nanometriowym, przy czym dla proszków z TMOS i z układu EtOH/PDMS były to rozmiary poniżej 10 nm. Prawdopodobnie przyczyną zahamowania krystalizacji SiC w przypadku TMOS było równoległe powstawanie i krystalizacja krzemionki, związane z wystąpieniem swobodnego efektu rozcieńczającego w stosunku do krystalitów SiC. W przypadku proszku z układu EtOH/PDMS takim czynnikiem rozcieńczającym i jednocześnie hamującym

Table 1. C:Si:O atomic ratios in the organosilicon precursors used to prepare the powders shown in Fig. 2

Tabela 1. Stosunek atomowy C:Si:O w prekursorach krzemooorganicznych użytych do wytworzenia proszków, których obrazy SEM pokazano na rys. 2

Prekursor	Stosunek C:Si:O
TMOS	4:1:4
PDMS	2:0,9:0,8
HMDS	6:2:1

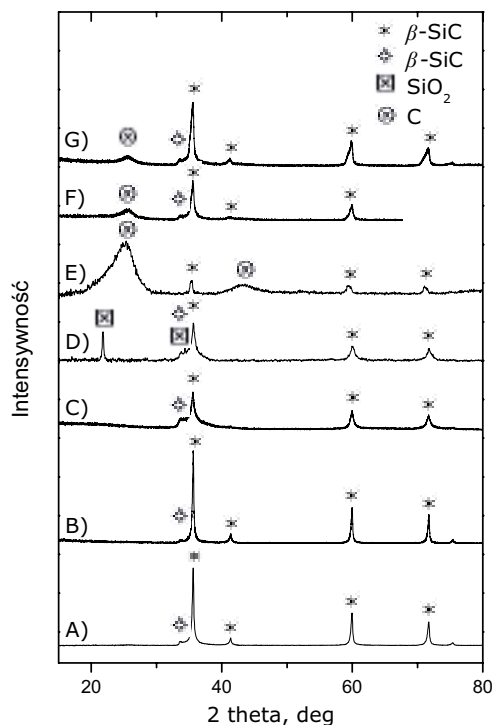


Fig. 3. XRD patterns for the final products after an additional pyrolysis at 1650°C under Ar of raw powders from the precursors: A – hexamethyldisiloxane (HMDS), B – polydimethylsiloxane (PDMS), C – methyltrimethoxysilane (MTMOS), D – tetramethoxysilane (TMOS), E – ethyl alcohol/polydimethylsiloxane (EtOH/PDMS), F – tetraethoxysilane (TEOS), G – triethoxymethylsilane (TEOMS)

Rys. 3. Dyfraktogramy XRD dla produktów po dodatkowej pirolizie w temp. 1650°C w atmosferze Ar surowych proszków otrzymanych z: A – HMDS, B – PDMS, C – MTMOS, D – TMOS, E – EtOH/PDMS, F – TEOS, G – TEOMS

krystalizację SiC był tworzący się z EtOH nadmiarowy węgiel pirolityczny. Dyfraktogram dla proszku z tego ostatniego układu (rys. 3E) zawierał silne i względnie szerokie refleksy dyfrakcyjne przy kątach 2 theta ok. 26° i 44°, które są charakterystyczne dla turbostratycznej fazy C, zawierającej niewielkie pakiety słabo uporządkowanych warstw grafenowych.

Warto zwrócić uwagę, że rozmiary cząstek rzędu kilku dziesiątych mikrometra (kilkuset nanometrów) na obrazach SEM (rys. 2) dotyczą sferoidalnych aglomeratów produktu. Aglomeraty te składają się z krystalitów o rozmiarach w zakresie nanometrowym, możliwych do wyznaczenia z danych dyfrakcji rentgenowskiej XRD, lecz zwykle nierozróżnialnych jako obiekty morfologiczne przy standardowych powiększeniach mikroskopii SEM.

Należy też w tym miejscu podkreślić niebanalny problem detekcji małych ilości wolnego węgla w heterogenicznych proszkach tego typu. Typowa analiza spaleniowa niesie niebezpieczeństwo utlenienia, w dodatku do węgla, również bardzo reaktywnych nanocząstek SiC. Jeśli zaś wolny węgiel jest zaokludowany w amorficznym SiO_xC_y , to w ogóle jest niedostępny analizie. Z kolei standardowa analiza SEM/EDX wykrywając węgiel w analizowanym obszarze, nie różnicuje jego źródła, co w przypadku produktów wymieszanych na poziomie nanometrowym, zawierających wolny węgiel oraz

Table 2. Average crystallite sizes of cubic β -SiC in the nanopowders after an additional pyrolysis at 1650°C under Ar

Tabela 2. Średnie rozmiary krystalitów regularnego politypu β -SiC w nanoproszkach otrzymanych po dodatkowej pirolizie w temp. 1650°C w atmosferze argonu

Prekursor	Średni rozmiar krystalitów, nm
HMDS	32
PDMS	24
MTMOS	16
TMOS	9
EtOH/PDMS	9
TEOS	10
TEOMS	17

węgiel związany z SiC lub SiO_xC_y , czyni ją mało użyteczną. Wysoce selektywna powierzchniowo spektroskopia fotoelektronów XPS w tym względzie też nie dostarcza wiarygodnych wyników. Zapewne wykorzystanie spektroskopii Ramana byłoby najodpowiedniejsze, chociaż w tym przypadku ograniczeniem może być względnie niska czułość metody. Ostatecznie w badaniach, jeśli chodzi o ustalenie występowania wolnego węgla, oparto się zgrubnie na wynikach XRD. Na podstawie nagromadzonych obserwacji można było stwierdzić, że po dodatkowej pirolizie w temp. 1650°C wolny węgiel był wystarczająco wykrywalny, by powodować dyfrakcję promieni rentgenowskich. Tak więc czułość metody XRD, oszacowana tutaj na poziomie zawartości węgla ok. 1–2%, stanowiła o dokładności jego detekcji w tych badaniach.

Dodatkowym potwierdzeniem dla wyników XRD, wskazujących na obecność tlenu (w postaci SiO_2) w proszku końcowym otrzymanym z TMOS, były wyniki badań magnetycznego rezonansu jądrowego dla krzemu²⁶⁾ oraz wyniki badań spektroskopowych w podczerwieni FT-IR, te drugie przedstawione na rys. 4. Widmo otrzymane dla proszku końcowego (rys. 4D) zawierało pasmo absorpcyjne przy ok. 820 cm^{-1} , odpowiadające drganiom wiązań Si–C (podobnie jak w przypadku wszystkich pozostałych proszków) oraz silne pasmo absorpcyjne dla drgań rozciągających wiązań Si–O przy ok. 1100 cm^{-1} . Wyniki badań w podczerwieni FT-IR pozwoliły na wykrycie grup tlenowych typu Si–O jeszcze w jednym przypadku, a mianowicie w proszku końcowym otrzymanym z MTMOS (rys. 4C). Stosunek C:Si:O w tym prekursorze wynosił 4:1:3, zatem prekursor jedynie teoretycznie zawierał minimalną ilość pierwiastka C, aby utworzyć SiC oraz usunąć tlen w formie gazowego CO. Z kolei wyniki badań w podczerwieni dla lotnych produktów rozkładu prekursorów w pierwszym etapie syntezy²⁶⁾ wykazały obecność kilku lekkich węglowodorów. Zatem część

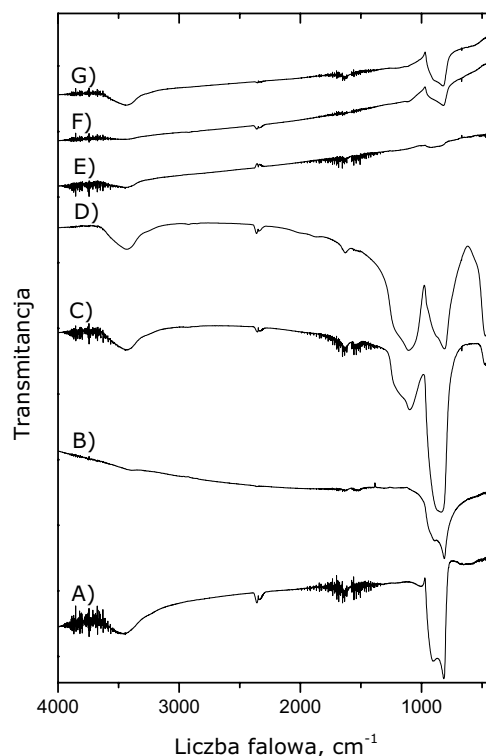


Fig. 4. FT-IR spectra for the final products after an additional pyrolysis at 1650°C under Ar of raw powders from the precursors: A – hexamethyldisiloxane (HMDS), B – polydimethylsiloxane (PDMS), C – methyltrimethoxysilane (MTMOS), D – tetramethoxysilane (TMOS), E – ethyl alcohol/polydimethylsiloxane (EtOH/PDMS), F – tetraethoxysilane (TEOS), G – triethoxymethylsilane (TEOMS)

Rys. 4. Widma w podczerwieni FT-IR dla produktów po dodatkowej pirolizie w temp. 1650°C w atmosferze Ar surowych proszków otrzymanych z: A – HMDS, B – PDMS, C – MTMOS, D – TMOS, E – (EtOH/PDMS), F – TEOS, G – TEOMS

pierwiastka C, zawartego w prekursorze, została utracona w takiej formie z tworzącego się produktu, co w efekcie powodowało pozostanie pewnej ilości tlenu w proszku końcowym.

Wnioski

Wykorzystując dwuetapową metodę syntezy aerozolowej, ze wszystkich użytych prekursorów krzemooorganicznych zawierających w swoim składzie tlen, otrzymano produkty proszkowe, często o sferoidalnej morfologii zaglomerowanych ziaren. Jedynym bądź głównym ich składnikiem był regularny polityp węgla krzemu β -SiC o rozmiarach krystalitów w dolnym zakresie nanometrowym. Te z układów prekursorowych, które zawierały więcej pierwiastka C, niż wynikałoby to z teoretycznego zapotrzebowania dla ich karbotermicznej redukcji i utworzenia SiC, umożliwiły otrzymanie nanoproszków kompozytowych z nadmiarowym węglem C/SiC lub, w określonych okolicznościach, czystego SiC. W przypadku prekursorów o względnym niedoborze pierwiastka C, w produktach obserwowano także krzemionkę SiO₂; w skrajnych sytuacjach widoczne było związane z tym nadtapianie cząstek produktu końcowego. W podsumowaniu można stwierdzić, że metoda aerozolowa w dogodny i elastyczny sposób umożliwia otrzymywanie czystego β -SiC oraz całej gamy nanoproszkowych kompozytów na bazie β -SiC z łatwo dostępnych ciekłych związków krzemooorganicznych.

Badania finansowane były w ramach pracy statutowej AGH, nr 11.11.210.213.

Serdecznie podziękowania dla mgr inż. Barbary Trybalskiej z Wydziału Inżynierii Materiałowej i Ceramiki AGH za wykonanie mikrofotografii SEM, prof. dr. hab. inż. Mirosława M. Bućko z tego samego Wydziału za badania dyfrakcji rentgenowskiej XRD oraz dr. Zbigniewa Olejniczaka z Instytutu Fizyki Jądrowej PAN w Krakowie za badania magnetycznego rezonansu jądrowego ²⁹Si MAS NMR.

Otrzymano: 13-10-2014

LITERATURA

1. M. Flinders, D. Ray, A. Anderson, R.A. Cutler, *J. Am. Ceram. Soc.* 2005, **88**, 2217.
2. K. Ding, Y. Fu, H. Sua, Y. Chen, X. Yu, G. Ding, *J. Mater. Process. Technol.* 2014, **214**, 2900.
3. Y. Liu, C. Hu, W. Feng, J. Men, L. Cheng, L. Zhang, *J. Eur. Ceram. Soc.* 2014, **34**, 3489.
4. L.A. Valentín, J. Betancourt, L.F. Fonseca, M.T. Pettes, L. Shi, M. Soszyński, A. Huczko, *J. Appl. Phys.* 2013, **114**, 184301.
5. J.Y. Fan, X.L. Wu, P.K. Chu, *Prog. Mater. Sci.* 2006, **51**, 983.
6. N.G. Wright, A.B. Horsfall, K. Vassilevski, *Mater. Today* 2008, **11**, 16.
7. S.J. Pearton, F. Ren, Y.L. Wang, B.H. Chu, K.H. Chen, C.Y. Chang, W. Lim, J. Lin, D.P. Norton, *Prog. Mater. Sci.* 2010, **55**, 1.
8. Praca zbiorowa, *Handbook of energy efficiency and renewable energy*, (red. F. Kreith i D.Y. Goswami), CRC Press, Boca Raton (FL, USA), 2007.
9. A.L. Ávila-Marín, *Solar. Energy* 2011, **85**, 891.
10. K.A. Terrani, L.L. Snead, J.C. Gehin, *J. Nucl. Mater.* 2012, **427**, 209.
11. K. Yueh, K.A. Terrani, *J. Nucl. Mater.* 2014, **448**, 380.
12. Y. Lee, N.Z. Cho, *Ann. Nucl. Energy* 2014, **71**, 254.
13. L.L. Snead, K.A. Terrani, Y. Katoh, C. Silva, K.J. Leonard, A.G. Perez-Bergquist, *J. Nucl. Mater.* 2014, **448**, 389.
14. L. Fang, X.P. Huang, F.J. Vidal-Iglesias, Y.P. Liu, X.L. Wang, *Electrochem. Commun.* 2011, **13**, 1309.
15. Y. Yu, G.Q. Jin, Y.Y. Wang, X.Y. Guo, *Fuel Process. Technol.* 2011, **92**, 2293.
16. A.R. De la Osa, A. De Lucas, A. Romero, J.L. Valverde, P. Sánchez, *Catal. Today* 2011, **176**, 298.
17. R. Shang, Y. Wang, G. Jin, X.Y. Guo, *Catal. Commun.* 2009, **10**, 1502.
18. M. Sitarz, C. Czosnek, P. Jeleń, M. Odziomek, Z. Olejniczak, M. Kozanecki, J.F. Janik, *Spectrochim. Acta A* 2013, **112**, 440.
19. C. Czosnek, B. Handke, J.F. Janik, Mat. 53 Zjazdu PTChem i SITPChem, Gliwice, 14–18 września 2010 r.
20. C. Czosnek, M.M. Bućko, J.F. Janik, Mat. 55 Zjazdu PTChem i SITPChem, Białystok, 16–20 września 2012 r.
21. C. Czosnek, M.M. Bućko, Z. Olejniczak, K. Pieczara, J.F. Janik, Mat. Konf. „E-MRS 2013 Fall Meeting”, Warszawa, 16–20 września 2013 r.
22. J.F. Janik, M. Drygaś, C. Czosnek, M. Kamińska, M. Palczewska, R.T. Paine, *J. Phys. Chem. Solids* 2004, **65**, 639.
23. M. Drygaś, C. Czosnek, R.T. Paine, J.F. Janik, *Mater. Res. Bull.* 2005, **40**, 1136.
24. C. Czosnek, J.F. Janik, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2008, **8**, 907.
25. C. Czosnek, J.F. Janik, S. Kluska, *Mater. Sci.-Poland* 2008, **26**, 309.
26. C. Czosnek, Z. Olejniczak, J.F. Janik, praca niepublikowana.

UWAGA

Oferta dla członków

Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego

Członkom Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego oferujemy specjalną, ulgową prenumeratę wersji papierowej naszego czasopisma w 2015 r. w cenie 120,- zł brutto. Oferta dotyczy tylko osób fizycznych. Zamówienia zawierające numer legitymacji członkowskiej SITPChem lub skan legitymacji prosimy kierować na adres: przemyslchemiczny@sigma-not.pl lub kolportaz@sigma-not.pl.