

WSTĘP

Potencjał zastosowań nanomateriałów proszkowych C/SiC tkwi, z jednej strony, w korzystnych i dość dobrze opisanych właściwościach węgla krzemowego, a z drugiej strony, w nie do końca jeszcze poznanych właściwościach materiałów o rozmiarach krystalitów w zakresie nanometrowym. Takie materiały mogą znaleźć zastosowanie w szeregu dziedzin, począwszy od ceramiki, poprzez mikroelektronikę, ochronę środowiska, energetykę, reakcje katalityczne w przemyśle chemicznym, aż po medycynę.

Jedną ze specyficznych metod otrzymywania materiałów nanometrowych jest metoda aerozolowa, w której z mgły aerozolowej odpowiednio dobranego prekursora ciekłego (bądź jego roztworu) na drodze konwersji termochemicznej otrzymywany jest produkt proszkowy, charakteryzujący się zwykle sferyczną morfologią cząstek. W zależności od zastosowanego układu prekursorów ciekłych możliwe jest otrzymanie produktu o pożądanym składzie fazowym/chemicznym.

W pracy przedstawiono wyniki badań nad otrzymywaniem metodą aerozolowej nanoproshkowych materiałów kompozytowych C/SiC z metylotrimetoksylanu, metylotrietoksylanu i polidimetylosiloksanu. Produkty scharakteryzowano głównie w oparciu o badania XRD, SEM oraz FT-IR i porównano z wcześniej prezentowanymi wynikami, dotyczącymi innych prekursorów krzemooorganicznych.

PREKURSORY

Krzemooorganiczne związki ciekłe lub ich roztwory 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,
polidimetylosiloksan $[-O-Si(CH_3)_2-]_n$ – PDMS
metylotrimetoksylan $(CH_3)_3Si(OCH_3)_3$ – MTMS,
trietoksymetylosilan $(CH_3)_3Si(OC_2H_5)_3$ – TEMS.

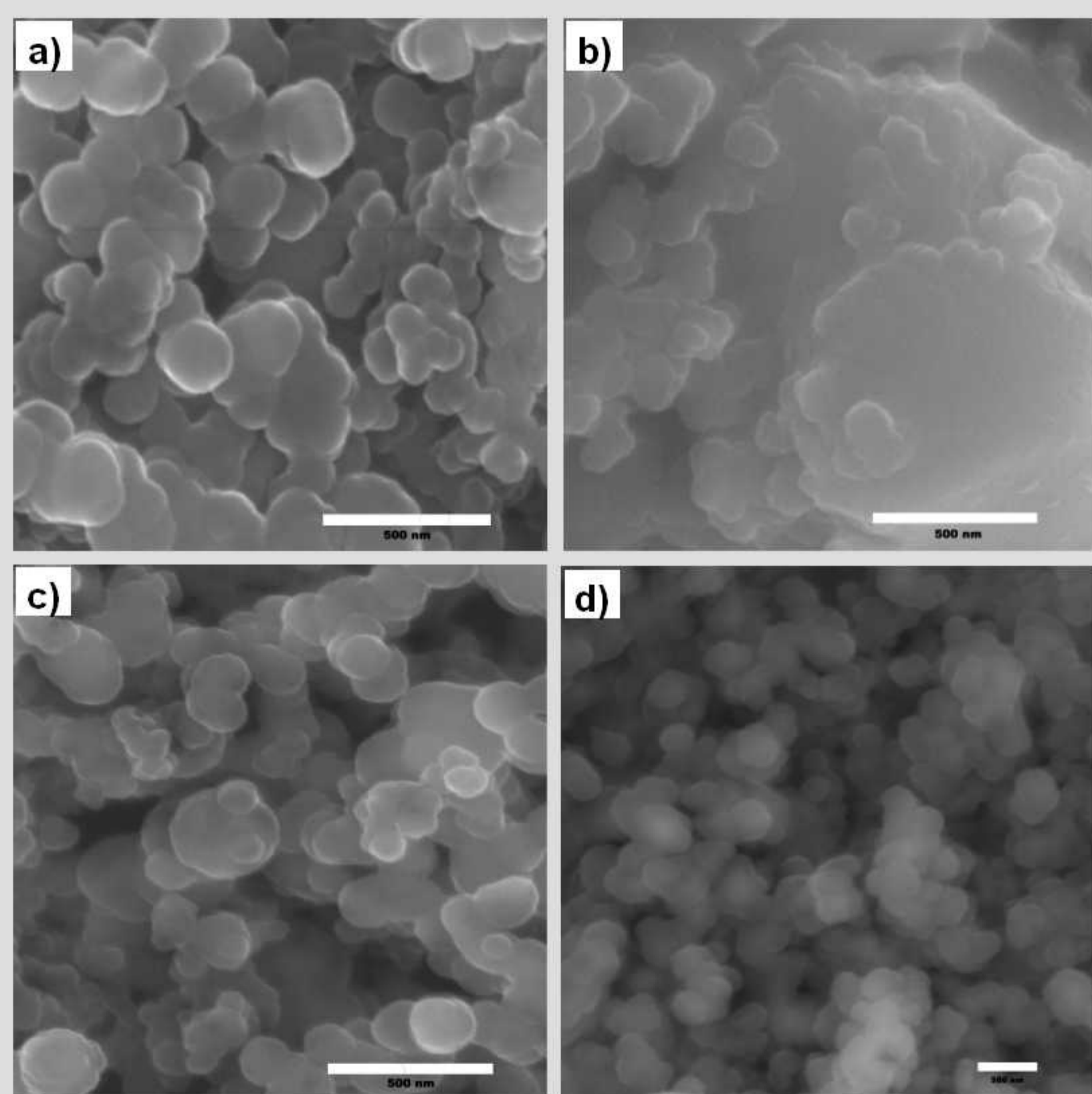
SYNTEZA PROSZKÓW

Etap pierwszy – generacja proszków surowych:

wytworzony w generatorze w temperaturze otoczenia aerozol transportowany był w strumieniu obojętnego gazu (Ar) do rurowego reaktora ceramicznego, nagrzanego do odpowiedniej temperatury, a uzyskane produkty proszkowe zbierano na filtrze u wylotu reaktora.

Etap drugi – dodatkowa piroliza:

surowe proszki z pierwszego etapu poddano dodatkowej pirolizie w temp. 1650 °C/Ar celem dokończenia przemian chemicznych, co w badanych układach połączone jest zwykle z usunięciem resztek związanego tlenu na drodze karbotermicznej redukcji z udziałem nadmiarowego węgla.



Typowe obrazy SEM proszków po drugim etapie konwersji.

Proszki z EtOH/PDMS (a) i z HMDS (c) wykazują duże podobieństwa morfologii - obserwuje się znaczną ilość cząstek zaglomerowanych. W przypadku proszku z TMOS (b) obserwuje się fazę o nieregularnych kształtach, wskazującą na stąpienie/upłynnienie układu przed resolidacją. Cząstki w proszku z PDMS (d) są w mniejszym stopniu zaglomerowane niż a) i c). Sferoidalny kształt cząstek uzyskany w 1-szym etapie syntezy zostaje zachowany dla większości produktów.

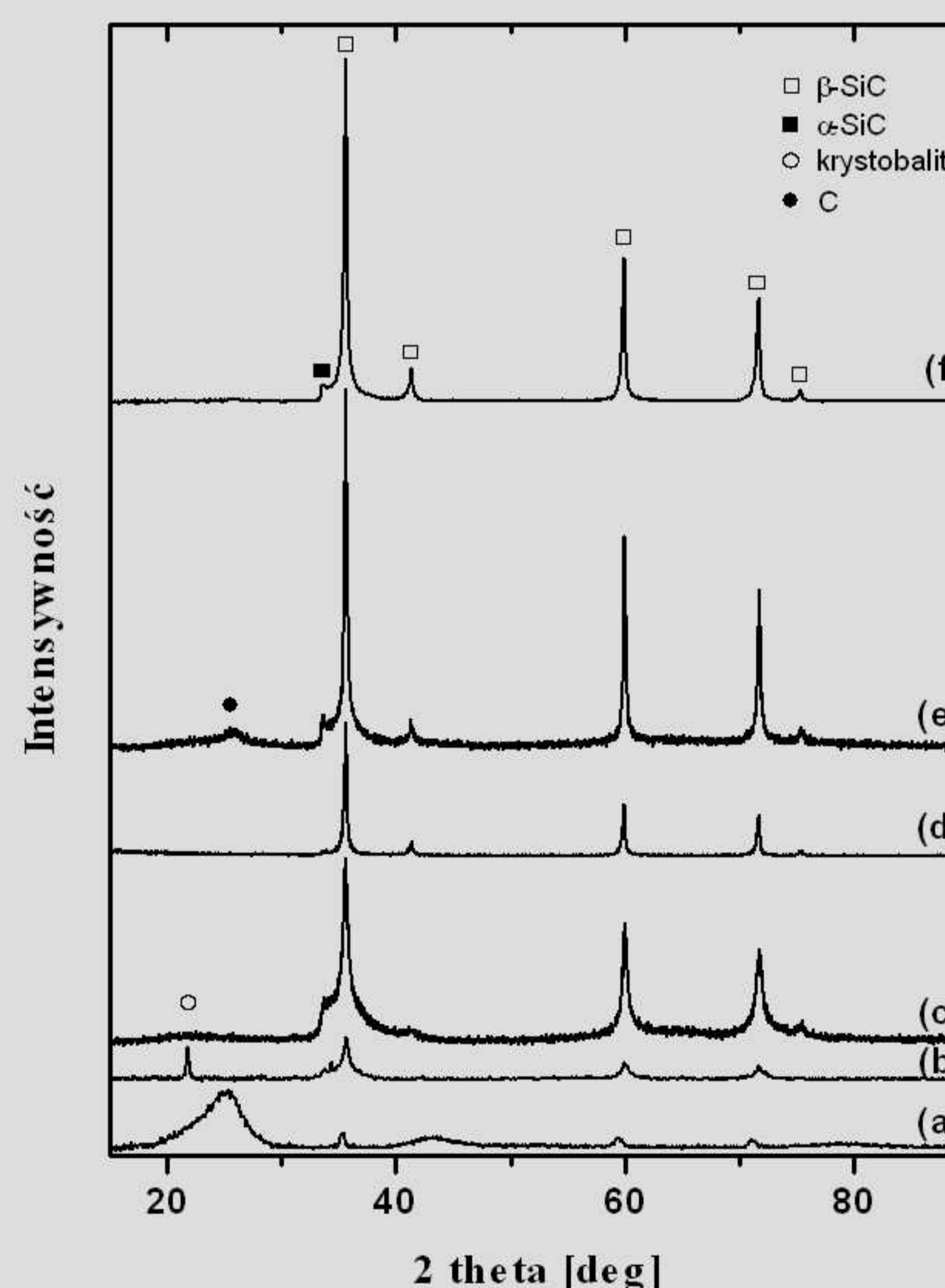
WNIOSKI

Dwuetaapowa metoda syntezy aerozolowej okazała się przydatna do otrzymywania różnych nanokompozytów proszkowych zawierających C, SiC i niekiedy również SiO_2 , zarówno używając czystych, ciekłych prekursorów krzemooorganicznych jak też ich alkoholowych roztworów. Proszki składały się głównie z cząstek kulistych.

Po końcowej pirolizie w 1650 °C w atmosferze argonu otrzymano (i) z etanolowego roztworu polidimetylosiloksanu - kompozyt C/SiC, (ii) z tetrametoksylanu - kompozyt złożony z SiC i nie w pełni przereagowanej krzemionki, (iii) z metylotrimetoksylanu, heksametylodisiloksanu oraz polidimetylosiloksanu - czysty SiC, (iv) natomiast z trietoksymetylosilanu - SiC oraz słabo uporządkowany krystalicznie nadmiarowy węgiel. Główną fazą krystaliczną w otrzymanych produktach był regularny polityp β -SiC.

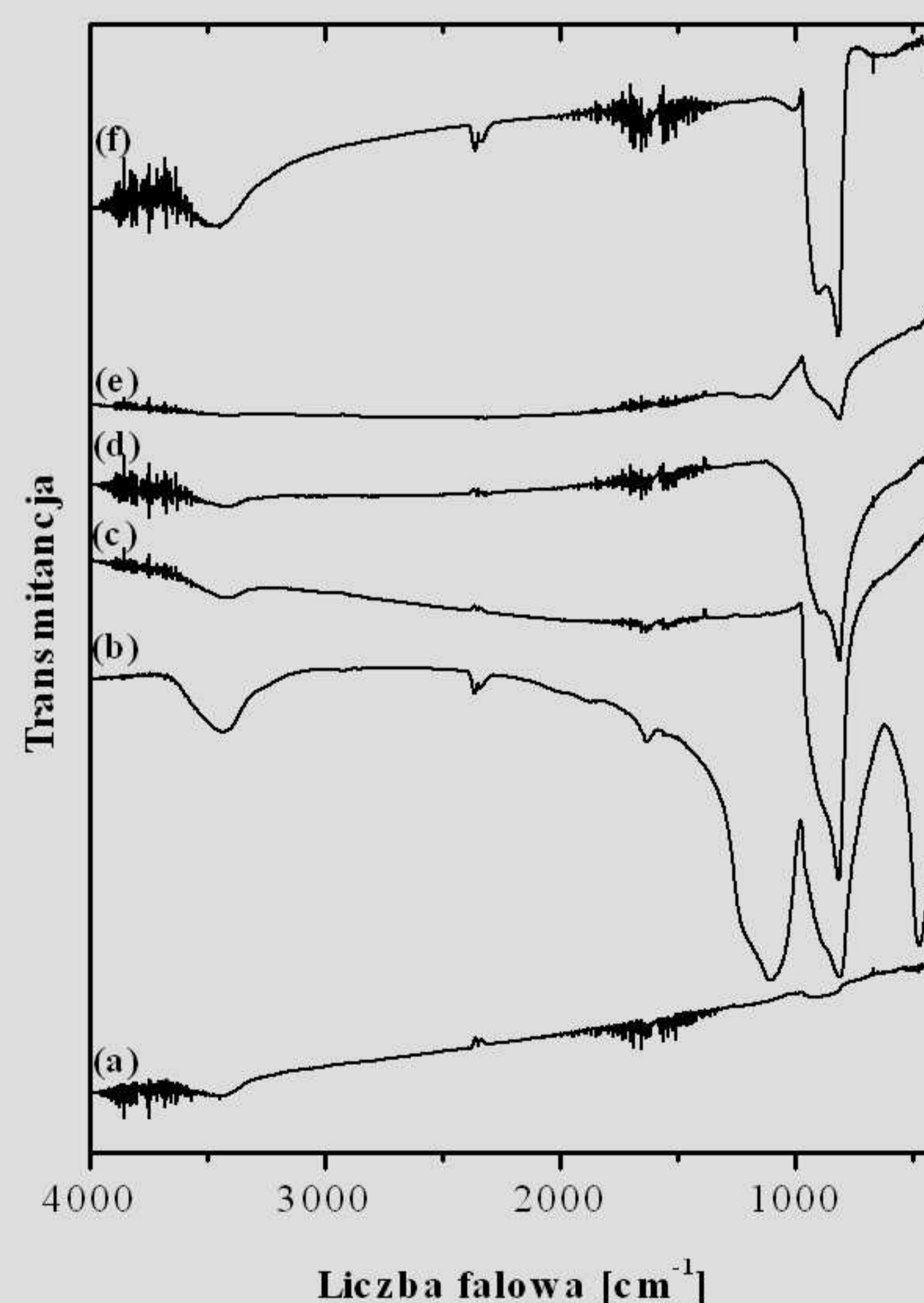
Zastosowanie czystych prekursorów krzemooorganicznych o względnie dużym stosunku O/Si jak w przypadku tetrametoksylanu (4/1), prowadzi do występowania w produktach oprócz SiC także i SiO_2 . Dlatego też konieczne jest wtedy zastosowanie dodatkowego źródła węgla w postaci odpowiedniego rozpuszczalnika organicznego użytego podczas pierwszego etapu syntezy.

WYNIKI BADAŃ



Wyniki badań dyfrakcyjnych XRD dla proszków finalnych:

- a) EtOH/PDMS (węgiel krzemowy i słabo uporządkowany krystalicznie nadmiarowy węgiel)
- b) TMOS (węgiel krzemowy i nie w pełni przereagowana krzemionka)
- c) MTMS (węgiel krzemowy)
- d) PDMS (węgiel krzemowy)
- e) TEMS (węgiel krzemowy i słabo uporządkowany krystalicznie nadmiarowy węgiel)
- f) HMDS (węgiel krzemowy)



Wyniki badań FT-IR dla proszków finalnych:

- a) EtOH/PDMS (absorpcja promieniowania IR przy ok. 850 cm^{-1} potwierdza obecność wiązań Si-C)
- b) TMOS (pasmo absorpcyjne przy ok. 1100 cm^{-1} wskazuje na obecność także krzemionki obok węgla krzemowego)
- c) MTMS, d) PDMS, f) HMDS (pasmo absorpcyjne charakterystyczne dla wiązań Si-C)
- e) TEMS (pasma absorpcyjne przy ok. 850 i 1100 cm^{-1} wskazują na obecność zarówno węgla krzemowego jak i krzemionki)