

Dangling Bonds–Assisted Synthesis of Branching Type Micro/Nano-SiO₂

Yan-hong Ding¹, Yuan-hong Tang², Yang Yang³

College of Material Science and Engineering, Central South University^{1,3}, Changsha, China, 410083

College of Mechanical Engineering, Hunan University of Technology¹, Zhuzhou, China, 412008

College of Material Science and Engineering, Hunan University², Changsha, China, 410082

Email: dyh2004@126.com

Abstract: Branching type micro/nano-SiO₂ with centipede-like structure has been synthesized via a hydrothermal method without any catalyst. Sample surface morphology, microstructure and composition have been characterized and analyzed by scanning electron microscope (SEM), high-resolution transmission electron microscope (HRTEM), energy-dispersive spectroscopy (EDS), and selective area electron diffraction (SAED). The results show that the samples exhibit centipede-like morphology, the centipede's feet are looked like Ox horn-like and tree-like shape whose average growth rate and average characteristic length of are different in all directions. The diameter of these Ox horns and trees with branching type is getting smaller and smaller from root to tip, ranging 5nm-120nm. The micro/nano-SiO₂ with centipede-like structure is amorphous. Combining with the experimental results, the dangling bonds-assisted growth mechanism is proposed and discussed.

Keywords: centipede-like SiO₂; branching type; growth mechanism

悬键辅助制备枝化型微/纳米 SiO₂

丁燕鸿¹, 唐元洪², 杨扬³

中南大学材料与工程学院^{1,3}, 长沙, 中国, 410083

湖南工业大学机械工程学院¹, 株洲, 中国, 412008

湖南大学材料与工程学院², 长沙, 中国, 410082

Email: dyh2004@126.com

摘要: 未使用任何催化剂, 采用水热法制备枝化型微/纳米SiO₂。利用SEM、HRTEM、SAED和EDS对样品的形貌、微观结构和成分进行了表征和分析。结果表明, 样品的形貌为蜈蚣形状, 其脚生长成牛角状和树枝状, 它们的各向平均生长速率和各向平均特征长度各不相同, 这些具有枝化型结构的牛角和树枝从根部到尖端直径由大变小, 即为5nm-120nm, 微/纳米SiO₂的结构为非晶态。结合实验结果提出了Si-悬键辅助生长机理并加以探讨。

关键词: 蜈蚣状SiO₂; 枝化型; 生长机理;

1. 引言

随着制备技术和检测技术的发展, 特别是纳米技术的迅速发展, 不同结构SiO₂的许多潜在的特殊功能为研究者所发现, 这些发现赋予了SiO₂材料更多新的用途, 也预示着SiO₂作为纳米功能材料具有潜在应用前景。SiO₂优异性能强烈依赖于其结构形貌, 人们对SiO₂结构差异和性能不同的研究深受关注。技术含量高、附加值高的SiO₂产品的制备, 关键在于合理控制SiO₂的结构形态。SiO₂产品的商业价格根据其结构形态的不同却相差很大, 其范围为3000元/吨至600万元/吨。因此, 研究者为了挖掘不同结构形态的SiO₂材料

的特殊功能, 开发了特殊形貌、薄膜化、表面改性化、高分散化、非晶化、掺杂、有机-无机复合化等相应的特殊的工艺技术。高比面积的多种功能SiO₂材料制备技术、先进的制备加工应用技术及综合技术的集成一直是研究者所追求的创新。如氧化硅纳米线的光致荧光性能, 在高分辨近场光学扫描显微镜、低维度的光波导、纳米光电子器件等方面具有潜在的应用价值^[1]。X型、Y型和树型的纳米氧化硅将可作为功能纳米光电器件的构建块^[2]。所以SiO₂材料的结构和性能成为光电材料和纳米电子器件开发应用的重要研究课题。

近几年研究者对 SiO_2 形貌的控制技术和机理的研究开展了大量的工作,按照设计要求制备了许多不同形貌以及特殊排列方式的 SiO_2 。如利用低分子量凝胶剂的自组装制备出单螺旋和双螺旋的介孔纳米二氧化硅纤维^[3]、介孔螺旋的二氧化硅束^[4]和盘绕的介孔二氧化硅带^[5]。Hu等^[6]用激光烧蚀Ge靶,热蒸发 SiO 粉末,在不同的温区得到羽毛状、画笔状、竹子状等不同形貌 SiO_x 的纳米结构。Pan等^[7]用Ga作为催化剂,在氧化铝衬底上收集到了三明治状(Ga球/ Si 多面体/ SiO_2 纳米线)纳米结构。有 SiO_2 纳米花^[8]、 SiO_2 纳米画笔和 SiO_2 纳米管^[9]、束状的 SiO_2 纳米线^[10]、树状和蝌蚪状纳米结构 SiO_2 ^[11]、以及以锡作为催化剂制备了 SiO_2 纳米灯笼^[12]、有序大孔 SiO_2 微球^[13]、交叉结构 SiO_2 纳米线^[2](包括X型,Y型,树型等)等等。在众多不同形貌(球、线、管、棒、带、枝化型等)的 SiO_2 材料中,枝化型结构由于具有独特的形貌,拥有某些奇异的性能,如高分散、高的比表面积和相互贯穿的传输通道,在催化剂载体和光学器件等领域有潜在应用。枝化型结构材料将有可能成为纳米光学器件的二维或三维的网络构建块^[14-16]。然而,在制备枝化型纳米 SiO_2 的方法中,绝大多数都采用了低熔金属催化剂^[6-12],这些催化剂为枝化型 SiO_2 的形核和生长提供了一个固/液界面。但也影响枝化型 SiO_2 的形态、结构和性能,局限了其应用范围。本文采用水热法没有加任何催化剂制备了枝化型非晶态微/纳米 SiO_2 (包括蜈蚣状、牛角状和树枝状),对其形貌进行表征分析,提出一种新的悬键辅助生长的成形机理。这对研究控制 SiO_2 的特殊形貌的制备和可控聚合、拓展 SiO_2 材料的应用等都很有实际意义,这些枝化型 SiO_2 将可作为催化剂载体、有机-无机复合功能材料和在未来的纳米级互连综合光学器件等的构建块。

2. 实验部分

2.1 制备方法

原材料采用 SiO 粉末和蒸馏水,主要设备为GCF-1L型高压反应釜。具体的实验过程为:(1)为了将釜体内的残留物清洗干净,首先用馏水将反应釜釜体反复清洗几次,再用无水乙醇清洗一次。(2)将2.4克 SiO 粉末和50ml蒸馏水的混合物注入容量为1000ml的釜体内并加盖密封。(3)将反应釜加热至温度为470℃、压力为15MPa,并在此条件下保温保压13个小时,磁力搅拌器搅拌速度为200r/min。(4)关闭加热电源让反应釜自然冷却至室温。(5)从反应釜

顶部上表面收集到大量白色粉末,白色粉末在空气中自然烘干用于各种检测。

2.2 表征方法

主要检测设备:JEOL公司的JEM-3010型高分辨透射电子显微镜(HRTEM,点分辨率为0.17nm,加速电压为300kV),配带选区电子衍射分析(SAED)设备和JEOL公司的JSM-6700F场发射扫描电子显微镜(SEM),二者附带的能谱仪用于样品的化学成份分析。试样制备:将少量白色粉末在KQ-100E型超声波中均匀分散在蒸馏水中,滴少许分散液到高分辨铜微栅上,干燥后制得HRTEM电镜样品,用作 SiO_2 的形貌、直径分布、微结构和结晶程度的观察与分析。把自然干燥后的 SiO_2 分散在导电胶上再将导电胶固定在铜片上,制得SEM电镜样品,用于形貌和直径分布的观察分析。

3. 结果与讨论

实验结束后,在反应釜顶部上表面收集到大量 SiO_2 白色粉末,其生成机制是气相沉积法。在高温高压条件下,一氧化硅粉末被蒸发后形成气态并发生歧化分解反应: $\text{SiO}(\text{g}) \rightarrow \text{Si}(\text{g}) + \text{SiO}_2(\text{g})$ 。 SiO_2 气化并形成纳米粒子或团簇,气态 SiO_2 撞击釜体顶部表面,纳米粒子或团簇被“淬火”后淀积在釜体顶部表面。这一结果依赖两个条件:一是气态离子对流驱动力。蒸馏水在高温高压条件下电离成气态 H^+ 和 OH^- 离子^[19],水的热扩散速度远高于其在常温常压是的值,因此,水热溶液具有较常温常压下同种溶液更大的对流驱动力,这种对流驱动力使存在气相中 H^+ 、 OH^- 、 SiO 、 SiO_2 和 Si 等五种物质相互撞击,把气态 SiO_2 推到釜体顶部表面。二是釜体顶部表面温度较低。由于在反应釜内垂直方向存在温度梯度,釜体顶部温度比底部的低。当气态 SiO_2 沉积在釜体顶部表面上时,其热能在能迁移到晶态位形之前被釜体顶部表面取走,气态 SiO_2 被“淬火”成为非晶态 SiO_2 。 SiO_2 为非晶态结构从图4(b)和(d)可以得到证实。

图1(a)和(b)为超临界水热条件下制备的蜈蚣状 SiO_2 的具有代表性的SEM图。由图可见,蜈蚣形状有大有小,将其分为身躯和脚两部分,身躯的长为3 μm -22 μm ,径向尺寸大小不一,约为0.5 μm -2 μm 。脚的形状有的象牛角状,有的象树枝状,长为20nm-8 μm ,直径从根部到尖端由大变小,即为5nm-120nm。脚的生长方向是不确定的,脚的数量特别多,牛角和树枝的各向平均生长速率和各向平均特征

长度各不相同, 具有各向异性及枝化型结构。脚的表面形貌非常光滑, 没有任何金属催化剂颗粒。Chen^[16]制备的树枝状和蝌蚪状纳米结构 SiO_2 , 借助了催化剂薄膜, 其枝是从 Si 纳米棒的端部长出来的, 并且枝的数量较少, 支化度不高。为了进一步确定制备的白色粉末确实是 SiO_2 而没有其它元素, 本实验对身躯部分在 SEM 上进行化学元素分析, 如图 2 (a) 所示, 除了来自导电胶上少量 C 以外, 其余都是 Si 和 O 元素。图 2 (b) 为牛角状和树枝状在 HRTEM 上的 EDS 图, 可以

看到, 两个高峰是 Si 和 O, Cu 元素是来自铜微栅。通过这两个能谱分析说明身躯和脚都是相同的物质即 SiO_2 。

采用 HRTEM 进一步来表征脚的形貌和结构。从图 4 (a) 和镶嵌 (c) 更清楚看到, 牛角和树枝从根部到尖端直径由大变小, 两枝的夹角约为 60° 。图 4 (b) 所示, 牛角和树枝 SiO_2 是典型的无定形结构, 即为非晶态, 这个与选区电子衍射的结果图 4 镶嵌 (d) 是完全一致的, SAED 图是由圆的晕和弥散环组成, 没有表征晶

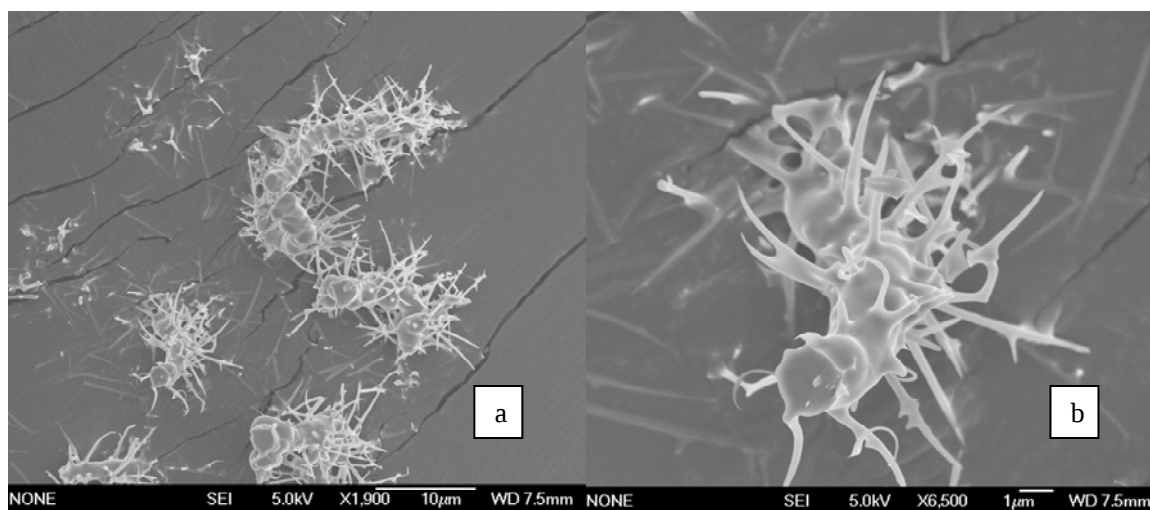


Figure 1. (a) and (b) Typical SEM image of centipede-like SiO_2 .

图 1. (a) 和 (b) 典型的蜈蚣型 SiO_2 SEM 图

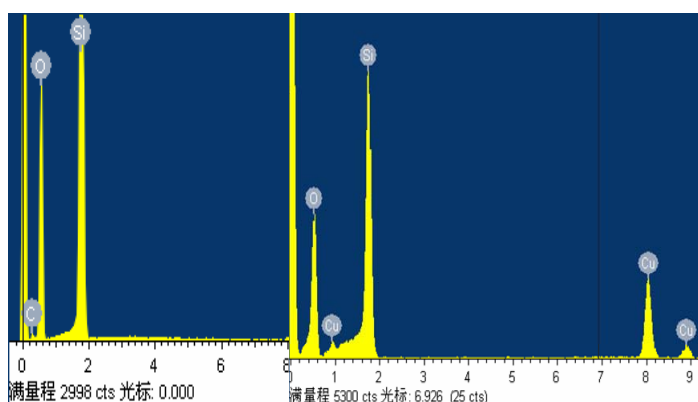


Figure 2. (a), (b) EDS map of bodies and feet of centipede-like SiO_2

图 2. (a)、(b) 蜈蚣状 SiO_2 的身躯和脚 EDS 图

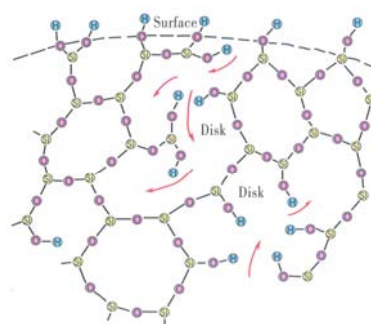


Figure 3. structure model of Amorphous SiO_2

图 3. 非晶 SiO_2 的结构模型

体态的任何斑点和亮环。Lin^[2]制备出 X 型、Y 型和树枝型非晶态纳米氧化硅, 其直径一样大, 比较均匀, 将可用作纳米器件的集成光学的基本组成部分。而本实验得到的牛角和树枝的径向尺寸从根部到尖端是由

大变小, 构成一定锥度, 其形貌属于枝化型结构, 支化程度较高。具有的高比表面积和相互贯穿的传输通道的性能, 将用于未来纳米光器件的集成更有优势, 特别作为催化剂载体有潜在的应用价值。

为什么SiO₂的形貌会生长成蜈蚣状呢？本实验提出了Si-悬键辅助生长机理，生长过程分以下三步来探讨：

第一步，在存在H⁺、OH⁻、SiO、Si SiO₂五种气相

物质的反应系统中，产生大量的Si-悬键。悬键通过以下三种途径而得到。（1）在高温高压条件下，一氧化硅粉末被蒸发后形成气态并发生歧化分解反应：

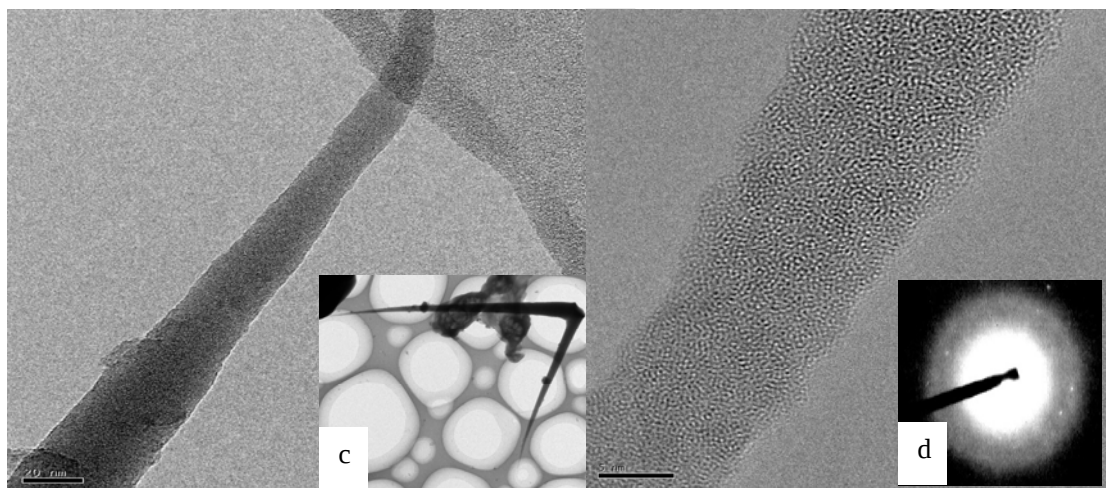
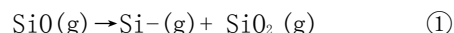
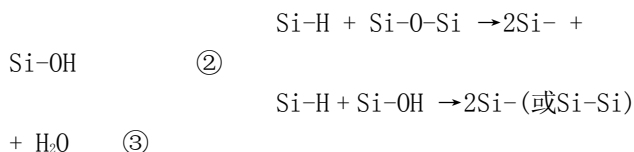


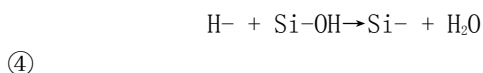
Figure 4. (a), (c) HRTEM image of Ox horn-like and tree-like SiO₂
(b), (d) HRTEM image of Ox horn-like SiO₂ and corresponding SAED

图4. (a)、(c) 牛角状和树枝状SiO₂的HRTEM图，(b)、(d) 牛角状SiO₂的HRTEM图和相应的选区电子衍射图

（2）非晶SiO₂结构模型是连续无规网模型^[17]，如图3所示，Si原子被-O键所联结，以Si-O-Si形式存在，还有大量的Si以Si-OH键存在，Yaroslavsky等^[18]通过红外光谱首次证实了二氧化硅表面存在着Si-OH。而实际上用水热法制备的SiO₂中，由于蒸馏水在超临界水热条件下电离成气态H⁺和OH⁻离子^[19]，还存在大量的Si-H键。Si-H将与存在于附近的Si-O-Si、Si-OH键发生作用，形成许多Si-悬键，也可能存在弱键（例如弱Si-Si键），易于断开形成悬键Si-：



（3）在高温高压条件下蒸馏水被电离存在许多剩余H⁺离子，引起反应④，引入悬键。



通过以上①-④反应产生大量的Si-悬键，为蜈蚣状枝化型微/纳米SiO₂的成型提供了结合活性能。

第二步，身躯状生成。升温阶段是身躯状生成阶段，随着反应系统温度的升高，气态H⁺、OH⁻、SiO和SiO₂

的浓度增加，气态离子对流驱动力也增大，Si-悬键数量也大幅度增加，这就加速SiO₂成型速度。由于反应釜中存在大量的Si-悬键，SiO₂表面也存在许多Si-悬键，且活性较高。当继续生成的子单元纳米SiO₂粒子与悬键Si-结合时，就自发地结合热力学上稳定、结构上确定的能量最低状态，形成新的身躯或沉积在SiO₂表面使身躯长大。随着新的SiO₂粒子不断沉积，在有Si-悬键的地方，非晶SiO₂的结构形态就不断扩大，也不断产生新的身躯状。身躯朝各个方向平均生长速率和各向平均特征长度几乎相等，朝各个方向的对称性增加。所以身躯的径向尺寸相差不大。

第三步，脚状生成。保温-冷却阶段主要是脚状生成阶段，随着保温和冷却的进行，气态的浓度和对流驱动力慢慢减小，Si-悬键数量也大幅度减少。从SEM图表明，在身躯上最初长出小芽，出现纳米须，继而沿着一定方向长成牛角状和树枝状SiO₂纳米须。大的枝状纳米须进一步生长的同时小的枝芽也长大。由于在牛角和树枝尖端存在SiO₂液滴，具有很高的活性，这些液滴是Si-悬键很理想的吸附位，因而牛角和树枝沿轴向长长的速度较快，轴向生长速度远大于径向生长速度。随着温度及压力的降低，脚朝各个方向生长

的对称性减弱。这个结论可以从牛角状和树枝状SEM、HRTEM形貌图得到证实。显然,在非均匀非对称生长中,虽然存在着一个主生长轴即身躯,但周围脚的生长具有不确定性,因而在形态上显得更为复杂多变,呈现为枝化型结构,这些枝化型结构在纳米光电器件中有潜在的应用价值。

4. 结论

(1) 采用超临界水热法,在未使用任何金属催化剂的条件下制备了蜈蚣状微/纳米SiO₂,其脚呈牛角状和树枝状,属枝化型结构。牛角和树枝的各向平均生长速率和各向平均特征长度各不相同,具有各向异性性质。(2) HRTEM、SAED和EDS分析结果表明蜈蚣状微/纳米SiO₂的结构为无定形非晶态。(3) 提出了Si-悬键辅助生长机理,在超临界水热条件下,大量的Si-悬键为蜈蚣状枝化型微/纳米SiO₂的成型提供了结合活性能。(4) 枝化型微/纳米SiO₂材料被期望拥有的特殊性能,将可应用于有机-无机复合功能材料和功能纳米光电子器件中。

5. 致谢

感谢国家973项目(项目号码:2006CB933000)株洲兴隆化工实业有限公司对这项研究工作的支持。

References (参考文献)

- [1] Yu D P, Hang Q L, Ding Y, et al. Amorphous silica nanowires : Intensive blue light emitters[J]. Appl Phys Lett ,1998 ,73 (21) :3076
- [2] L W Lin, Y H Tang1 and C S Chen. Self-assembled silicon oxide nanojunctions. Nanotechnology, 2009 20: 175601
- [3] Yang Y, SuzukiM, Owa S, et al. Control of helical silica nanostructures using a chiral surfactant[J]. J Mater Chem, 2006, 16:1644 - 1650
- [4] Yang Y, SuzukiM, Fukui H, et al. Preparation of helical mesoporous silica and hybrid silica nanofibers using hydrogelator[J].Chem Mater, 2006, 18: 1324 - 1329
- [5] Yang Y, SuzukiM, Owa S, et al. Preparation of helical nanostructures using chiral cationic surfactant [J]. Chem Commun,2005, 4462 - 4464
- [6] Hu, J. Q.; Jiang, Y.; Meng, X. M.; Lee, C. S.; Lee, S. T. Temperature-dependent growth of germanium oxide and silicon oxide based nanostructures, aligned silicon oxide nanowire assemblies, and silicon oxide microtubes, Small,2005, 1: 429
- [7] Pan, Z. W.; Dai, S.; Beach, D. B.; Lowndes, D. H. Liquid Gallium Ball/Crystalline Silicon Polyhedrons/Aligned Silicon Oxide Nanowires Sandwich Structure: An Interesting Nanowire Growth Route. Appl. Phys. Lett., 2003, 83(15): 3159
- [8] Zhu, Y. Q.; Hu, W. B.; Hsu, W. K.; Terrones, M.; Grobert et al., A Simple Route to Silicon-Based Nanostructures, Adv. Mater.,1999, 11: 844
- [9] Wang, Z. L.; Gao, R. P.; Gole, J. L.; Stout, J. D. Silica Nanotubes and Nanofiber Arrays, Adv. Mater., 2000, 12: 1938
- [10] Sun, S. H.; Meng, G. W.; Zhang, M. G.; Tian, Y. T.; Xie, T.; Zhang, L. D. Preparation and characterization of oriented silica nanowires, Solid State Commun., 2003, 128: 287
- [11] Chen, Y. J.; Li, J. B.; Dai, J. H. Chem. Si and SiO_x nanostructures formed via thermal evaporation, Phys. Lett., 2001, 344: 450-456
- [12] Zou Xing-Quan, Wu Ping, LI Qiang, Xiao Tan. Synthesis and characterization of the amorphous SiO₂ nano-lantern, Acta Phys.Chim. Sin., 2007, 23(3): 322-326
邹兴权, 吴萍, 李强, 等, 非晶SiO₂纳米灯笼的制备和表征物, 理化学学报, 2007, 23(3): 322- 326
- [13] Wei Lei, Zhou Ai-jun, Jiang Xue-liang, Yang Fan, Study on Preparation of Ordered Macroporous SiO₂ Balls, Chemistry & Bioengineering, 2009, 26 (6): 24-26
韦磊, 周爱军, 江学良, 杨帆, 有序大孔二氧化硅微球的制备研究, 化学与生物工程, 2009, 26 (6): 24-26
- [14] Hu J, Odom T W and Lieber C M. Chemistry and physics in one dimension: synthesis and properties of nanowires and nanotubes., Acc. Chem. Res. 1999 , 32 435-45
- [15] Nguyen P, Ng H T and Meyyappan M. Growth of individual vertical germanium nanowires, Adv. Mater. 2005, 17 549-53
- [16] Ting J M, Li T P and Chang C C. Carbon nanotubes with 2D and 3D multiple junctions Carbon, 2004, 42: 2997-3002
- [17] R.Zallen, The Physics of Amorphous Solids, John Wiley & Sons, New York, 1983
- [18] Zhuravlev L T. The surface chemistry of amorphous silica Zhuravlev model[J], Colloids and Surfaces A: physicochemical and Engineering Aspects, 2000, 173:1-38
- [19] Rabenau A. The role of hydrothermal synthesis in preparative chemistry[J], Angew Chem English Ed, 1985, 24(12): 1026-1040