

06.4;06.5;13.3

## Плазмохимический способ модификации карбида кремния для получения частиц с управляемой морфологией поверхности

© Т.А. Шалыгина<sup>1,2</sup>, М.С. Руденко<sup>1</sup>, И.В. Немцев<sup>2-4</sup>, В.А. Парфенов<sup>5</sup>, С.Ю. Воронина<sup>1</sup><sup>1</sup> Сибирский государственный университет науки и технологий им. акад. М.Ф. Решетнёва, Красноярск, Россия<sup>2</sup> Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия<sup>3</sup> Федеральный исследовательский центр „Красноярский научный центр СО РАН“, Красноярск, Россия<sup>4</sup> Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск, Россия<sup>5</sup> Институт химии и химической технологии СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск, Россия

E-mail: leonova.ta@inbox.ru

Поступило в Редакцию 1 октября 2021 г.

В окончательной редакции 2 ноября 2021 г.

Принято к публикации 8 ноября 2021 г.

Представлен плазмохимический способ модификации частиц карбида кремния, позволяющий получить частицы с управляемой морфологией поверхности. Изменяющимся параметром обработки частиц являлось соотношение объемных долей плазмообразующего (Ar) и дополнительного (H) газов. Показано, что при соотношении Ar/H = 100/0 наблюдается образование углеродной оболочки, при соотношениях Ar/H, равных 91/9 и 84/16, частицы характеризуются углеродной оболочкой, декорированной кремниевыми наночастицами или нитевидными нанокристаллами соответственно. Модифицированные частицы проанализированы с помощью сканирующей электронной микроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния.

**Ключевые слова:** карбид кремния, плазмохимия, морфология поверхности, наночастицы, нитевидные нанокристаллы, углеродная оболочка, ядро–оболочка.

DOI: 10.21883/PJTF.2022.04.52078.19042

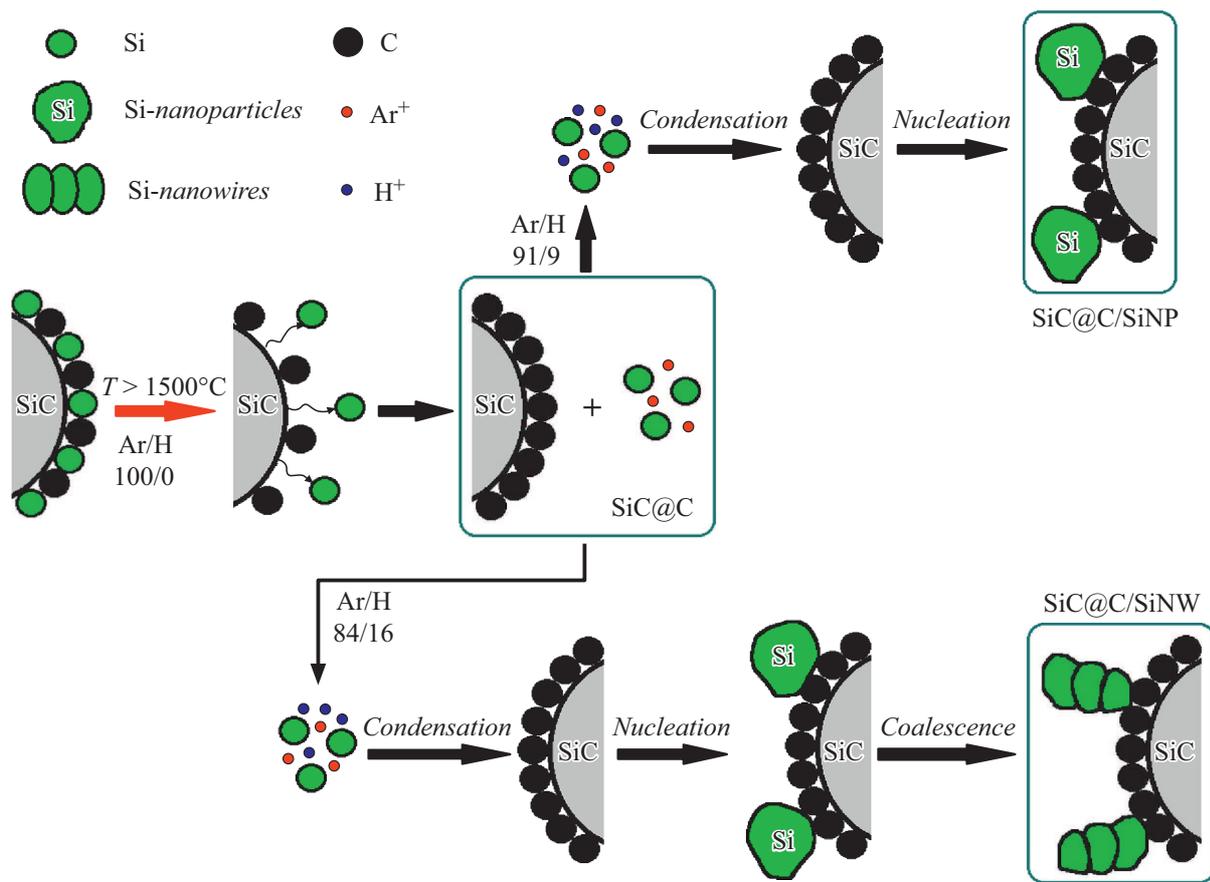
Карбид кремния (SiC) обладает уникальным набором физико-химических свойств, включая низкую плотность, высокую твердость и прочность, химическую стойкость в окислительных средах и термостойкость [1]. SiC все чаще рассматривают в качестве дисперсного наполнителя для полимерных композиционных материалов (ПКМ) [2]. Благодаря наполнению полимерной матрицы частицами SiC происходит заметное увеличение теплопроводности [3], модуля упругости [4], термостойкости и др. Кроме того, авторы работы [5] изготовили композит на основе поливинилового спирта и полиакриловой кислоты с наночастицами SiC, проявляющий эффект памяти формы. Уникальность добавления частиц SiC заключалась в появлении возможности инициирования эффекта памяти формы бесконтактным способом, а именно под действием микроволнового излучения.

При разработке дисперсно-наполненных ПКМ с новыми функциональными свойствами необходимо обеспечить и высокие физико-механические характеристики, которые во многом зависят от межфазного взаимодействия полимера с поверхностью наполнителя. Для улучшения межфазного взаимодействия применяются различные методы функционализации поверхности наполнителя [6]. Как известно, SiC химически инертен и проведение химической модификации его поверхности сильно ограничено. Авторы работы [7] опубликовали результаты компьютерного моделирования структуры

дисперсно-наполненных полимерных композитов, которые показали, что наряду с каким-либо взаимодействием полимерных цепей с поверхностью дисперсного наполнителя важно учитывать и морфологию (рельеф) этой поверхности. Они нашли, что плотность полимера в граничных слоях и количество свободного объема в межфазной области сильно различаются в зависимости от того, имеет ли частица гладкую поверхность или щетинообразный рельеф. Таким образом, путем изменения морфологии поверхности частиц наполнителя появляется возможность управления конечными свойствами ПКМ.

В настоящей работе предложен способ плазмохимической модификации частиц карбида кремния, позволяющий получить частицы с управляемой морфологией поверхности. В качестве объектов исследования выступали частицы SiC (фракция F800), характеризующиеся размером частиц от 6 до 8  $\mu\text{m}$  согласно ГОСТ 26327–84 (СТ СЭВ 4169–83).

Модификация частиц осуществлялась с помощью плазмотрона F4 комплекса плазменного напыления. Между вольфрамовым катодом и медным водоохлаждаемым анодом (соплом) возбуждалась электрическая дуга, нагревающая рабочий газ, в результате чего он истекал из сопла в виде плазменной струи. Порошок SiC подавался в плазменную струю потоком транспортирующего газа ( $Q_{\text{Ar}} = 51/\text{min}$ ) по специальному ин-



**Рис. 1.** Схематическое изображение процессов, протекающих в плазмохимическом реакторе при модификации частиц SiC (цветной вариант рисунка представлен в электронной версии статьи).

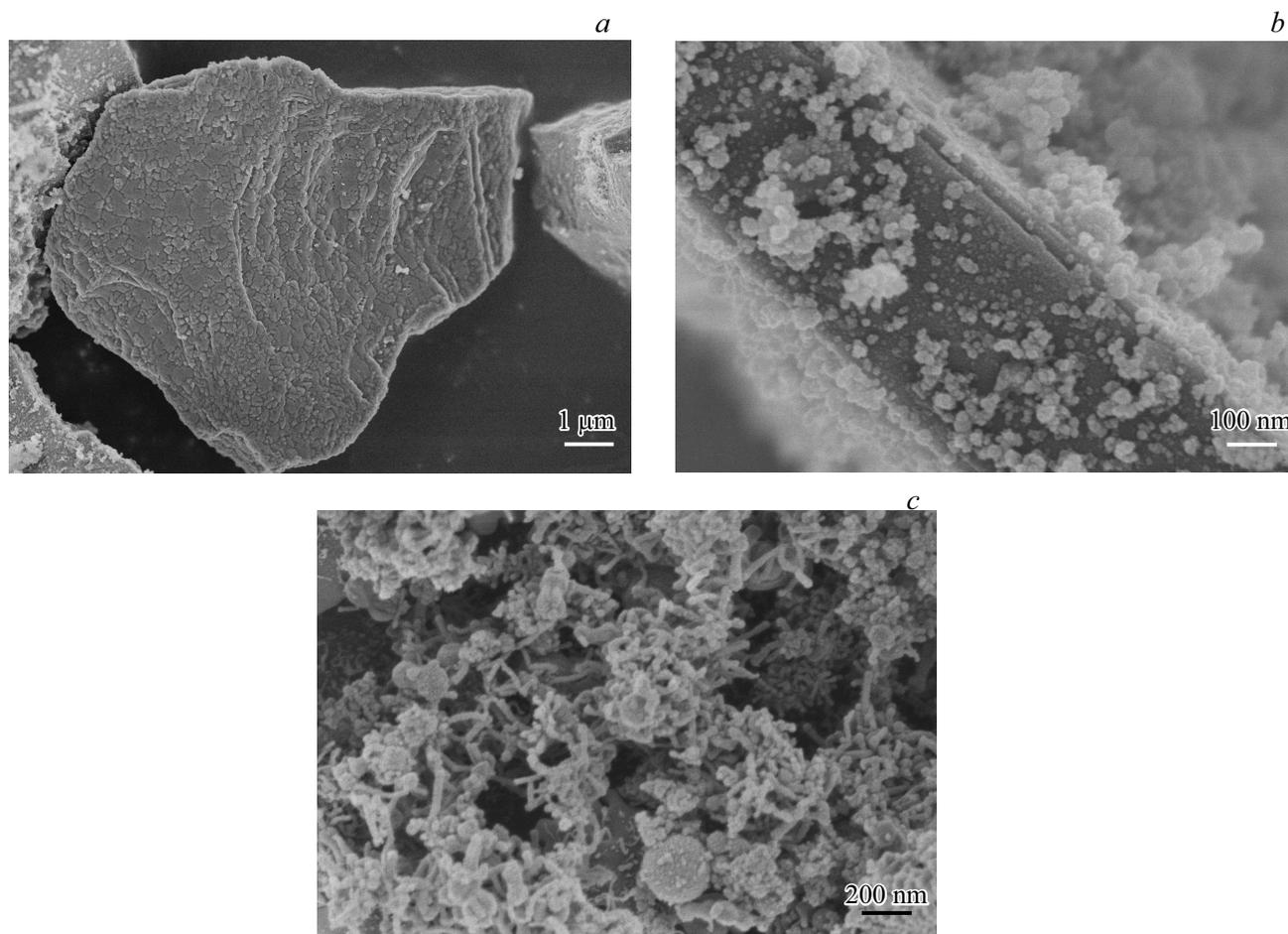
жектуру, расположенному на срезе сопла. Мощность дуги определялась силой тока (500 А) и напряжением, которое в свою очередь определялось видом и расходом плазмообразующего газа ( $Q_{Ar} = 30 \text{ l/min}$ ).

В качестве изменяющегося параметра при плазмохимической модификации было выбрано соотношение объемных долей плазмообразующего (аргона) и дополнительного (водорода) газов (Ar/H), которые подавались через осевое отверстие вольфрамового электрода. Порошок SiC подавался с помощью устройства подачи пробы с транспортирующим газом (Ar) на срез плазменной струи, сгенерированной плазмотроном. Проходя через область плазмы, порошок нагревался и с потоком плазмообразующего и дополнительного газов (Ar/H) попадал в реактор, где конденсировался на водоохлаждаемых стенках реактора в виде дисперсного порошка.

Поскольку водород обладает значительно большей теплопроводностью (в 10 раз), добавление его в плазмохимический реактор способствует ускорению протекающих в нем процессов. Основным процессом, который протекает даже в отсутствие водорода в реакторе (Ar/H = 100/0), при этом является сублимация атомов кремния с поверхности частиц SiC. Этот процесс можно описать следующим образом.

Попадая в горячую область плазменного потока, поверхность частицы SiC нагревается до температуры свыше 1500°C, происходит разрыв связи, в которой участвует атом кремния в плоскости (0001) с ненасыщенной валентностью. Он испаряется и формирует область разрыва верхнего слоя (лунку) [8]. В то же время атом углерода стремится к образованию связи с одним из ближайших углеродных атомов. В области разрушения верхнего слоя SiC (лунки) постепенно формируется единственный компактный кластер (островок) из нескольких графеновых ячеек. Этот процесс продолжается до тех пор, пока частица не попадет в холодную область плазменного потока и ее поверхность не остынет.

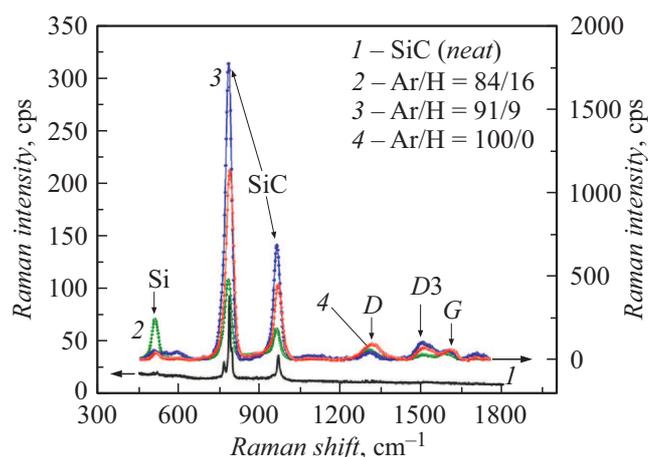
При добавлении до 9 vol.% водорода в реактор (Ar/H = 91/9) эти процессы ускоряются и сублимирующиеся атомы кремния, находящиеся все еще в горячей области плазмы, конденсируются на более „холодной“ углеродной оболочке ближайшей частицы. Далее происходит процесс нуклеации и рост кремниевых наноструктур, причем их размер зависит от времени нахождения частиц в высокотемпературной области плазмы. Увеличение времени нахождения частиц в данной области происходит за счет добавления водорода в реактор



**Рис. 2.** СЭМ-изображения модифицированных частиц SiC при различном соотношении плазмообразующего и дополнительного газов Ar/H: *a* — 100/0, *b* — 91/9, *c* — 84/16.

до 16 vol.% (Ar/H = 84/16). Непрерывное поступление атомов Si к зародышам порождает дальнейший их рост в 1D-структуры (рис. 1). Добавление водорода свыше 16 vol.% приводит к обратному процессу — сублимации атомов кремния с поверхности уже сформировавшихся кремниевых нитевидных нанокристаллов (ННК). По этой причине частицы SiC, модифицированные при соотношении Ar/H, равном 77/23 и 72/28, далее рассматриваться не будут.

Визуализация морфологических особенностей порошка осуществлялась с использованием сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) высокого разрешения FE-SEM S-5500 (Hitachi Ltd., Tokyo, Japan) при ускоряющем напряжении 3 kV и токе пучка 20 nA. На микрофотографиях образцов, полученных при соотношениях Ar/H = 91/9 и 84/16, видны сформировавшиеся на поверхности модифицированных частиц SiC наноструктуры в виде наночастиц или ННК соответственно (рис. 2). При этом диаметр наночастиц составляет от 30 до 60 nm, ННК характеризуются диаметром около 50 nm и длиной около 300–400 nm.



**Рис. 3.** Спектры комбинационного рассеяния модифицированных частиц SiC.

На рис. 3 представлены спектры комбинационного рассеяния, полученные при комнатной температуре с помощью спектрометра Bruker RFS 100/S. В качестве ис-

Значения насыпной плотности порошков и удельной площади поверхности частиц SiC

Параметр	Образец			
	SiC	SiC при Ar/H = 100/0	SiC при Ar/H = 91/9	SiC при Ar/H = 84/16
Насыпная плотность $\rho_p$ , g/cm <sup>3</sup>	1.261	0.682	0.589	0.479
Удельная площадь поверхности $S_{\text{ВЕТ}}$ , m <sup>2</sup> /g	3	15	38.8	45

точника света для возбуждения рамановского рассеяния применялся непрерывный Nd:YAG-лазер с возбуждающей линией 1.064  $\mu\text{m}$ . Спектры были записаны в диапазоне 2–1800  $\text{cm}^{-1}$  (рабочее спектральное разрешение 2  $\text{cm}^{-1}$ ). В спектре исходных микрочастиц SiC присутствуют основные моды поперечных акустических и оптических ветвей, характеризующих структуру политипа 6H-SiC. После обработки микрочастиц основные пики сохраняются, однако можно заметить появление пиков D и G при 1320 и 1600  $\text{cm}^{-1}$ , которые обусловлены присутствием упорядоченного углерода, при этом наличие дополнительного пика „дефектов“ D3 ( $\sim 1510 \text{cm}^{-1}$ ) может указывать на наличие в молекулярной структуре внутрислоевых и межслоевых дефектов. Кроме того, у образцов, полученных при соотношениях Ar/H = 91/9 и 84/16, можно заметить появление интенсивного пика при 508  $\text{cm}^{-1}$ , который относится к колебанию Si-фононов, находящихся на границе раздела поверхности Si-нанокристалла и оксидного слоя SiO<sub>2</sub> [9].

Насыпная плотность ( $\rho_p$ ) порошков модифицированных частиц SiC определялась согласно ГОСТ 19440–94. Из таблицы видно, что при увеличении содержания водорода в плазмохимическом реакторе значения насыпной плотности образцов существенно снижаются. Так, при соотношении Ar/H = 84/16  $\rho_p$  уменьшилась более чем в 2.5 раза по сравнению с  $\rho_p$  немодифицированных частиц SiC.

Измерение текстурных параметров образцов исследуемых материалов выполнено с помощью ASAP-2420 (Micromeritics, USA). Предварительно материалы были подвергнуты дегазации поверхности при температуре 250°C в течение 8 h при давлении не более 20  $\mu\text{m}$  ртутного столба. Затем материал известной массы был подвергнут газоадсорбционному измерению при температуре 77 K с регистрацией изотермы адсорбции в диапазоне относительных давлений  $P/P_0 = 0.005–0.995$ . Подача аналитического газа (азота) осуществлялась в режиме дозирования малых порций. Обработка результатов измерений осуществлялась с помощью моделей ВЕТ (Брунауэра–Эммета–Теллера), ВJH (Баррета–Джойнера–Халенды),  $t$ -plot ( $t$ -метод де Бура) и  $\alpha$ -S. Результаты показали увеличение значения удельной площади поверхности ( $S_{\text{ВЕТ}}$ ) с увеличением содержания водорода в реакторе. Максимальным значением  $S_{\text{ВЕТ}}$  обладают частицы SiC при Ar/H = 84/16, оно в 15

раз больше значения  $S_{\text{ВЕТ}}$  исходных частиц SiC. Это подтверждает тот факт, что плазмохимическая обработка частиц SiC позволяет получить частицы с высококоразвитой поверхностью, обусловленной ее сложным рельефом.

Таким образом, впервые был предложен плазмохимический способ модификации частиц SiC, позволяющий получить частицы с управляемой морфологией поверхности. Было показано, что образование углеродной оболочки происходит даже в отсутствие водорода в реакторе. На основании результатов сканирующей электронной микроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния было установлено, что добавление 9 и 16 vol.% водорода в реактор приводит к декорированию углеродной оболочки кремниевыми наночастицами или нитевидными нанокристаллами соответственно. Модифицированные частицы SiC характеризуются высококоразвитой поверхностью, их удельная площадь в 15 раз выше значения  $S_{\text{ВЕТ}}$  для исходных частиц SiC. Модифицированные частицы SiC могут выступать в качестве наполнителя для ПКМ.

## Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России на выполнение коллективом научной лаборатории „Интеллектуальные материалы и структуры“ проекта „Разработка многофункциональных интеллектуальных материалов и структур на основе модифицированных полимерных композиционных материалов, способных функционировать в экстремальных условиях“ (номер темы FEFE-2020-0015).

## Благодарности

Авторы выражают особую благодарность Красноярскому региональному центру коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН за предоставленное оборудование для обеспечения выполнения этого проекта.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] *Properties and applications of silicon carbide*, ed by R. Gerhardt (InTech, 2011).
- [2] K.B. Bommegowda, N.M. Renukappa, J.S. Rajan, in *Techno-societal 2020* (Springer, Cham, 2021), p. 637. DOI: 10.1007/978-3-030-69925-3\_62
- [3] Y. Huang, J. Hu, Y. Yao, X. Zeng, J. Sun, G. Pan, R. Sun, J.-B. Xu, C.-P. Wong, *Adv. Mater. Interfaces*, **4** (17), 1700446 (2017). DOI: 10.1002/admi.201700446
- [4] D. Athith, P. Kittali, B. Yogesha, *Mater. Today: Proc.*, **46** (Pt 18), 9107 (2021). DOI: 10.1016/j.matpr.2021.05.399
- [5] H. Du, Zh. Ren, Y. Xu, *Iran. Polymer J.*, **27**, 621 (2018). DOI: 10.1007/s13726-018-0638-1
- [6] H. Ma, B. Gao, M. Wang, Z. Yuan, J. Shen, J. Zhao, Y. Feng, *J. Mater. Sci.*, **56** (2), 1064 (2021). DOI: 10.1007/s10853-020-05279-x
- [7] J. Feng, S.R. Venna, D.P. Hopkinson, *Polymer*, **103**, 189 (2016). DOI: 10.1016/j.polymer.2016.09.059
- [8] Н.И. Алексеев, А.А. Кальнин, Д.Д. Карманов, В.В. Лучинин, С.А. Тарасов, Н.А. Чарыков, *ЖФХ*, **87** (10), 1761 (2013). [N.I. Alekseev, A.A. Kal'nin, D.D. Karmanov, V.V. Luchinin, S.A. Tarasov, N.A. Charykov, *Russ. J. Phys. Chem. A*, **87** (10), 1739 (2013). DOI: 10.1134/S0036024413090033].
- [9] M.M. Islam, I. Abdellaoui, Ch. Moslah, T. Sakurai, M. Ksibi, S. Hamzaoui, K. Akimoto, *Thin Solid Films*, **654**, 1 (2018). DOI: 10.1016/j.tsf.2018.03.072