

ISSN 1561-8323 (Print)
ISSN 2524-2431 (Online)

УДК 621.762.244
<https://doi.org/10.29235/1561-8323-2020-64-1-111-115>

Поступило в редакцию 16.10.2019
Received 16.10.2019

В. И. Саверченко¹, Ю. А. Ходыко¹, Н. Н. Черенда²

¹*Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова Национальной академии наук Беларуси,
Минск, Республика Беларусь*

²*Белорусский государственный университет, Минск, Республика Беларусь*

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ КАРБИДА КРЕМНИЯ РАСПЫЛИТЕЛЬНЫМ ПИРОЛИЗОМ ИЗ ФЕМТОЛИТРОВЫХ КАПЕЛЬ ХЛОТРИМЕТИЛСИЛАНА

(Представлено академиком О. Г. Пенязьковым)

Аннотация. Впервые получены наночастицы карбида кремния при распылительном пиролизе микрокапель хлортриметилсилана в потоке аргона. Показано, что при увеличении температуры стенок реактора до 1100 °С степень чистоты образца из наночастиц увеличивается, при этом их средний размер составляет 6–40 нм.

Ключевые слова: карбид кремния, распылительный пиролиз, аэрозольный реактор, термофорез

Для цитирования: Саверченко, В. И. Получение наночастиц карбида кремния распылительным пиролизом из фемтолитровых капель хлортриметилсилана / В. И. Саверченко, Ю. А. Ходыко, Н. Н. Черенда // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2020. – Т. 64, № 1. – С. 111–115. <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2020-64-1-111-115>

Viktor I. Saverchenko¹, Yuliya A. Khodyko¹, Nicolay N. Cherenda²

¹*A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus*

²*Belarusian State University, Minsk, Republic of Belarus*

PRODUCTION OF SILICON CARBIDE NANOPARTICLES BY SPRAY PYROLYSIS FROM FEMTOLITER DROPLETS OF CHLOROTRIMETHYLSILANE

(Communicated by Academician Oleg G. Penyazkov)

Abstract. For the first time, silicon carbide nanoparticles were obtained by spray pyrolysis of chlorotrimethylsilane droplets in an aerosol reactor with argon flow. It was shown that with an increase in the reactor wall temperature to 1100 °C, the sample purity degree grows, and the average size of the nanoparticles is 6–40 nm.

Keywords: silicon carbide, spray pyrolysis, aerosol reactor, thermophoresis

For citation: Saverchenko V. I., Khodyko Yu. A., Cherenda N. N. Production of silicon carbide nanoparticles by spray pyrolysis from femtoliter droplets of chlorotrimethylsilane. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2020, vol. 64, no. 1, pp. 111–115 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2020-64-1-111-115>

Введение. Карбид кремния (SiC) является уникальным материалом, благодаря сочетанию его теплофизических, механических и физико-химических свойств, которые достигают исключительных значений при уменьшении размеров частиц SiC до наномасштабов. Большой интерес представляет применение такого карбида кремния не только в металлургической промышленности [1], но и в электротехнике [2], космической технике, в частности, при производстве оптических зеркал [3], а также в ядерной энергетике.

Синтезировать микро- и наноструктуры SiC можно различными методами, требующими больших затрат энергии и времени [4–6]. Наиболее энергоэффективным и быстродействующим процессом является метод распылительного пиролиза. Как правило, этим методом получают наночастицы оксидов металлов различной природы [7; 8].

В настоящей работе представлены экспериментальные результаты по получению карбида кремния из фемтолитровых капель хлортриметилсилана методом распылительного пиролиза.

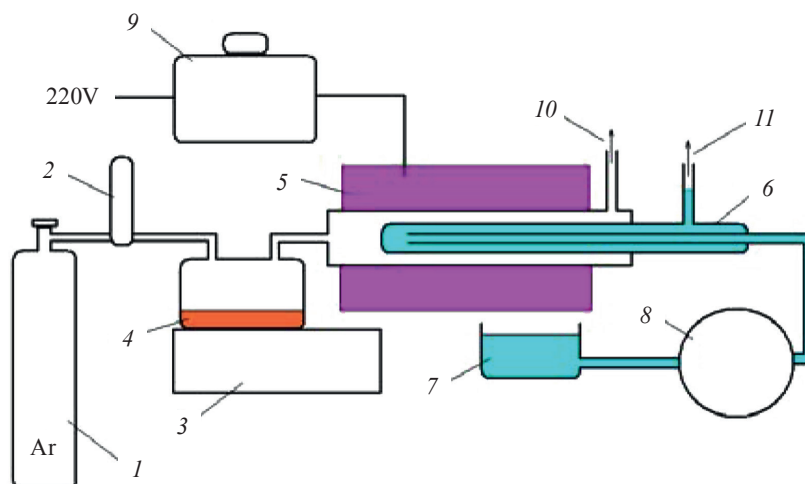


Рис. 1. Схема установки по распылительному пиролизу: 1 – баллон с аргонem; 2 – ротаметр; 3 – генератор микрокапель; 4 – раствор; 5 – высокотемпературный реактор; 6 – ловушка; 7 – резервуар с водой; 8 – насос; 9 – ЛАТР; 10 – выхлоп; 11 – слив воды

Fig. 1. Sketch of the spray pyrolysis setup: 1 – vessel; 2 – ratemeter; 3 – spray generator; 4 – solution; 5 – high temperature reactor; 6 – trap; 7 – water tank; 8 – pump; 9 – autotransformer; 10 – exhaust; 11 – water outlet

Материалы и методы исследования. Для проведения экспериментов по распылительному пиролизу был разработан и изготовлен аэрозольный реактор, схематически представленный на рис. 1.

В качестве газа-носителя использовался Ar, который через ротаметр с расходом 2 л/мин подавался в генератор микрокапель, где смешивался с микронными каплями хлортриметилсилана 98 %-ной чистоты производства Sigma-Aldrich. Микронные капли потоком аргона доставлялись в высокотемпературный реактор диаметром 0,012 м, температура стенок которого поддерживалась постоянной. В высокотемпературном реакторе капли стремительно испарялись с выделением газообразного HCl и образованием наночастиц SiC. Далее образованные частицы под действием термофореза осаждались на холодильник, который имел диаметр 0,008 м и размещался внутри реактора на расстоянии 0,3 м от его входа. В ходе эксперимента регистрировался уровень рН выхлопа, который сохранялся на отметке «0», что свидетельствует о высокой кислотности газа. В течение 8 мин работы из 15 мл было собрано порядка 35 мг наночастиц.

В разработанной установке по распылительному пиролизу осаждение образованных наночастиц происходило под действием термофоретической силы. Холодная ловушка обеспечивала в цилиндрическом зазоре реактора выраженный градиент температуры.

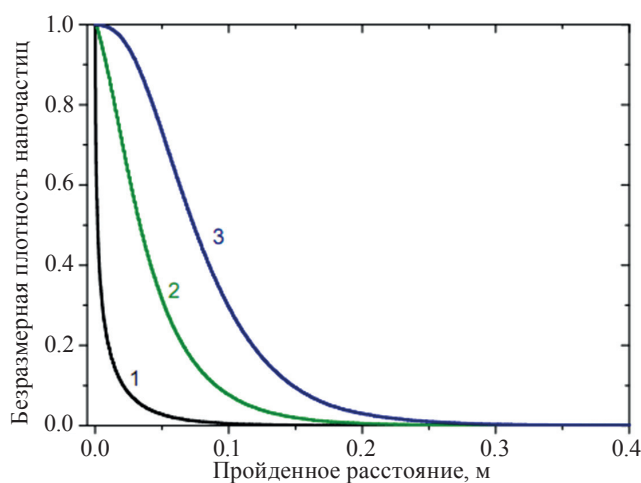


Рис. 2. Осаждение наночастиц в неизотермическом потоке: 1 – $0,1(R_2 - R_1)$, 2 – $0,3(R_2 - R_1)$, 3 – $0,5(R_2 - R_1)$

Fig. 2. Nanoparticle precipitation in unisothermal flux: 1 – $0.1(R_2 - R_1)$, 2 – $0.3(R_2 - R_1)$, 3 – $0.5(R_2 - R_1)$

Для описания изменения числовой плотности наночастиц в процессе их осаждения использовалось уравнение Смолуховского [9]. На рис. 2 показаны результаты численного расчета осаждения наночастиц радиусом 15 нм из газового потока со скоростью 0,5 м/с в реакторе с температурой стенки 850 °С. Видно, что на пути 0,2 м происходит полное осаждение наночастиц. Результаты численного расчета были подтверждены измеренной длиной осажденных наночастиц на подложке, которая в эксперименте составила 0,15 м.

Полученные образцы анализировались на рентгеновском дифрактометре Rigaku Ultima IV. Было обнаружено, что в результате распылительного пиролиза из хлортриметилсилана в реакторе с температурой стенки 850 °С образуются α - и β -фазы SiC, однако помимо этих компонент зафиксировано значительное количество SiO₂, что является следствием неполного разложения промежуточной фазы. На рис. 3 показаны результаты рентгенофазового анализа (РФА) для α -фазы SiC.

Важно отметить, что при увеличении температуры стенки до 1100 °С, следов SiO₂ в порошке из наночастиц не обнаружено (рис. 4), при этом помимо α - и β -фазы SiC обнаружены и другие модификации карбида кремния (РФА образца производился на металлической подложке алюминия).

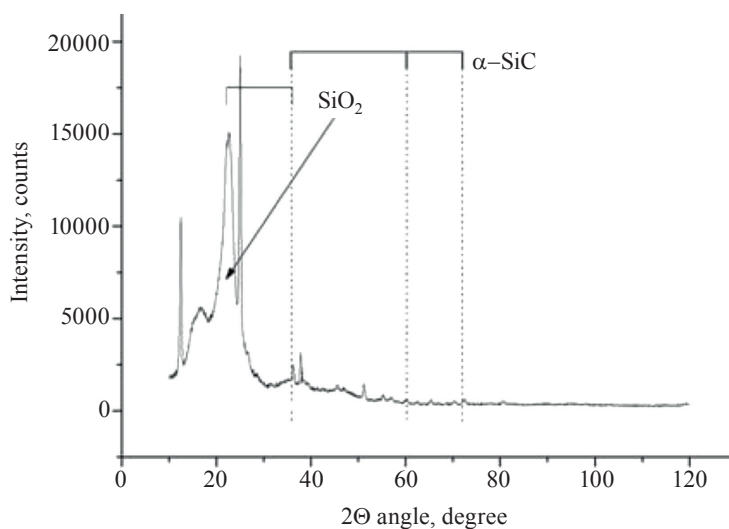


Рис. 3. РФА образца, полученного при температуре 850 °С

Fig. 3. X-ray diffraction distribution view of the sample obtained at 850 °C

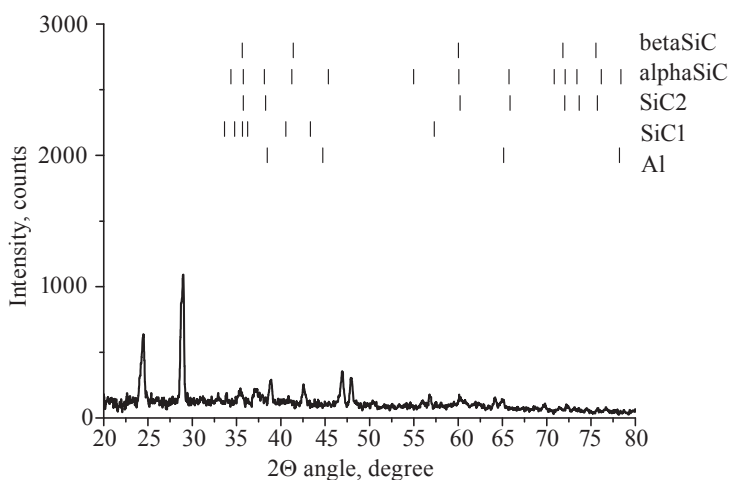


Рис. 4. РФА порошка, полученного при температуре 1100 °С

Fig. 4. X-ray diffraction distribution view of the sample obtained at 1100 °C

Обратим внимание, что обработка рентгенофазовых диаграмм в программе High Score Plus по методу Шеррера показала, что размер частиц порошка находится в пределах от 6 до 40 нм.

Заключение. Впервые методом распылительного пиролиза получен карбид кремния из раствора хлортриметилсилана в атмосфере аргона. Разработан и изготовлен аэрозольный реактор для получения нанопорошков методом распылительного пиролиза. Для улавливания наночастиц из потока использован термофорез. Показано, что при увеличении температуры стенки реактора от 1100 °С и выше степень чистоты продукта значительно увеличивается.

Благодарности. Авторы выражают глубокую благодарность д-ру физ.-мат. наук С. П. Фисенко за плодотворные дискуссии, академику А. В. Бильдюкевичу и академику О. Г. Пенязкову за поддержку, канд. техн. наук А. А. Хорту за помощь.

Acknowledgments. Authors thanks to professor S. P. Fisenko for discussion, academician A. V. Bildukevich, academician O. G. Penyazkov and A. A. Chort for assistance.

Список использованных источников

1. Применение техногенных отходов металлургических предприятий для производства карбида кремния / О. А. Полях [и др.] // Изв. высших учебных заведений. Черная металлургия. – 2014. – Т. 57, № 8. – С. 5–12.
2. Фотоэлектрические характеристики структур карбид кремния–кремний, выращенных методом замещения атомов в кристаллической решетке кремния / А. С. Гращенко [и др.] // Физика и техника полупроводников. – 2017. – Т. 51, вып. 5. – С. 651–658.
3. Высокотеплопроводная карбидокремниевая керамика для крупногабаритной космической оптики / П. С. Гринчук [и др.] // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2019. – Т. 63, № 2. – С. 223–234. <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2020-63-2-223-234>
4. Najafi, A. Improvement of SiC nanopowder synthesis by sol-gel method via TEOS/resin phenolic precursors / A. Najafi, F. Golestani-Fard, H. R. Rezaie // J. of Sol-Gel Science and Technology. – 2015. – Vol. 75, N 2. – P. 255–263. <https://doi.org/10.1007/s10971-015-3695-3>
5. Плазмохимический синтез нанодисперсного карбида кремния / В. И. Торбов [и др.] // Альтернативная энергетика и экология. – 2008. – № 9. – С. 93–98.
6. Синтез карбида кремния в электротермическом реакторе с кипящим слоем углеродных частиц / В. А. Бородуля [и др.] // Горение и плазмохимия. – 2015. – Т. 13, № 2. – С. 92–102.
7. Wang, W. N. Preparation of nanoparticles by spray routes / W. N. Wang, W. Lenggoro, K. Okuyama // Encyclopedia Nanoscience and Nanotechnology / ed. H. S. Nalwa. – American Scientific Publ., 2011. – P. 435–458.
8. Nanoparticles formation via low pressure spray pyrolysis – physical fundamentals and puzzle / S. P. Fisenko [et al.] // Advances in nanotechnology / eds. Z. Bartul, J. Trenor. – New York, 2015. – Vol. 14. – P. 163–184.
9. Fisenko, S. P. Thermophoresis and brownian diffusion of nanoparticles in a nonisothermal gas flow / S. P. Fisenko, Yu. A. Khodyko // Brownian motion: theory, modelling and applications / eds. R. C. Earnshaw, E. M. Riley. – Nova Science Publ., 2011. – Ch. 10.

References

1. Polyakh O. A., Rudneva V. V., Yakushevich N. F., Galevskii G. V., Anikin A. E. Silicon-carbide production from steel-plant wastes. *Steel in Translation*, 2014, vol. 44, no. 8, pp. 565–572. <https://doi.org/10.3103/s0967091214080105>
2. Grashchenko A. S., Feoktistov N. A., Osipov A. V., Kukushkin S. A., Kalinina E. V. Photoelectric characteristics of silicon carbide–silicon structures grown by the atomic substitution method in a silicon crystal lattice. *Semiconductors*, 2017, vol. 51, no. 5, pp. 621–627. <https://doi.org/10.1134/s1063782617050086>
3. Grinchuk P. S., Abuhimd H., Akulich A. V., Kiyashko M. V., Solovei D. V., Stepkin M. O., Toropov V. V., Shashkov M. D., Khort A. A., Liakh M. Yu. High thermal conductivity silicon-carbide ceramics for large-size space optics. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2019, vol. 63, no. 2, pp. 223–234 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2020-63-2-223-234>
4. Najafi A., Golestani-Fard F., Rezaie H. R. Improvement of SiC nanopowder synthesis by sol-gel method via TEOS/resin phenolic precursors. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2015, vol. 75, no. 2, p. 255–263. <https://doi.org/10.1007/s10971-015-3695-3>
5. Torbov V. I., Balikhin I. L., Berestenko V. I., Torbova O. D., Grebtsova O. M., Gurov S. V., Kurkin E. N. Plasma-chemical synthesis of nanodispersed silicon carbide. *Alternativnaya Energetika i Ekologiya = Alternative Energy and Ecology*, 2008, no. 9, pp. 93–98 (in Russian).
6. Borodulya V. A., Vinogradov L. M., Grebenkov A. J., Mihailov A. A. Silicon Carbide Synthesis in electrochemical reactor with fluidized bed of carbon nanoparticles. *Gorenie i Plazmokhimiya [Combustion and Plasma Chemistry]*, 2015, vol. 13, no. 2, pp. 92–102 (in Russian).
7. Wang W. N., Lenggoro W., Okuyama K. Preparation of nanoparticles by spray routes. Nalwa H. S. (ed.) *Encyclopedia Nanoscience and Nanotechnology*. American Scientific Publishers, 2011, p. 435–458.

8. Fisenko S. P., Khodyko Yu. A., Saverchenko V. I., Penyazkov O. G. Nanoparticles formation via low pressure spray pyrolysis – physical fundamentals and puzzle. Bartul Z., Trenor J. (eds.) *Advances in nanotechnology*. New York, 2015, vol. 14, pp. 163–184.

9. Fisenko S. P., Khodyko Yu. A. Thermophoresis and brownian diffusion of nanoparticles in a nonisothermal gas flow. Earnshaw R. C., Riley E. M. (eds.) *Brownian motion: theory, modelling and applications*. Nova Science Publishers, 2011, ch. 10.

Информация об авторах

Саверченко Виктор Иванович – канд. физ.-мат. наук, науч. сотрудник. Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси (ул. П. Бровки, 15, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: wellura@gmail.com.

Ходыко Юлия Андреевна – канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотрудник. Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси (ул. П. Бровки, 15, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: Julia@hmti.ac.by.

Черенда Николай Николаевич – канд. физ.-мат. наук, доцент. Белорусский государственный университет (пр. Независимости, 4, 220030, Минск, Республика Беларусь). E-mail: ncherenda@yahoo.com.

Information about the authors

Saverchenko Viktor I. – Ph. D. (Physics and Mathematics), Researcher. A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Sciences of Belarus (15, P. Brovka Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: wellura@gmail.com.

Khodyko Yuliya A. – Ph. D. (Physics and Mathematics), Chief researcher. A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Sciences of Belarus (15, P. Brovka Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: Julia@hmti.ac.by.

Cherenda Nicolay N. – Ph. D. (Physics and Mathematics), Associate professor. Belarusian State University (4, Nezavisimosti Ave., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: ncherenda@yahoo.com.